

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière



جامعة محمد البشير الإبراهيمي «برج بوعريش»

كلية العلوم والتكنولوجيا

قسم علوم المادة

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDE

PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE MASTER

Filière : Chimie

Option : Chimie des matériaux

THÈME

INFLUENCE DE DIVERSES MATRICES POLYETHYLENES SUR LES PROPRIÉTÉS D'UNE GEOMEMBRANE PE

Préparé par :

FAR Manel

CHETIOUI Sara

Soutenu le 07/09/2021

Devant le jury :

Président: Khelladi Mohamed Rheda

Encadreur: HAMMA Amel

Co-Encadreur: BEZZA Abdesalam

Examineur: BOUABDALLAH Mounira

Pr Université de BBA

Dr Université de BBA

Dr ALGM de BBA

Dr Université de BBA

Année Universitaire 2020-2021

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à tous ceux qui m'ont un
jour aimée et qui ont cru en moi*

*A mon cher père Aneur qui m'a toujours encouragée
et qui a tout fait pour me voir réussir, il a toujours été la source de ma
force, que Dieu le protège*

*Au meilleure Mère du monde ma chère maman, je suis là, grâce à
Dieu, et grâce à vous, je te souhaite bonne santé et bonheur*

A tous mes frères et toutes mes sœurs

Toute la famille Far et Azzi

*A tous mes amis et à tous ceux qui j'ai rencontré pendant mes années
d'école*

A mes amis de la promo Chimie des matériaux 2021

A tous les professeurs du département SM

*A mon amie et binôme Chetioui Sara, je lui souhaite plus de succès et
d'excellence comme je lui souhaite santé et bonheur continus*

Far Manel

Dédicace

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman Oum El noune que j'adore.

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde, à mon père Djamel.

A mon cher mari, Nabil Benmabrouk et leur famille, pour tout l'encouragement, le respect et l'amour que tu m'as offert, Je te dédis ce travail, qui n'aurait pas pu être achevé sans ton éternel soutien et optimisme. Tu es un modèle d'honnêteté, de loyauté et de force de caractère. J'espère te combler et te rendre toujours heureux.

A Mon future enfant, Dans quelques mois, inchaallah, tu seras parmi nous Puisse dieu te protéger, te procurer santé et longue vie.

A mon chère sœur Soumia et son mari Achref et leur fils Taim Abd El Rahim, pour leurs encouragements permanents, et leurs soutien moral ; Je souhaite beaucoup de succès, de prospérité et une vie pleine de joie et de bonheur.

A mes chers frères, Chouaib et Haithem , pour leur appui et leur encouragement.

A mon chère amie et mon binôme Manel , En souvenir des moments heureux passés ensemble, avec mes vœux sincères de réussite, bonheur, santé et de prospérité.

A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer.

Chetioui Sara

REMERCIEMENTS

Nos vifs remerciements à Mme **HAMMA Amel**, pour son aide, sa patience et ses encouragements qu'elle n'a cessé nous communiquer. Nous tenons particulièrement à remercier:

- Tous les enseignants de la Faculté des Sciences et de la Technologie en particulier ceux qui ont contribué à notre formation Master Chimie des Matériaux
- **Dr Khelladi Mohamed Rheda** d'avoir accepté de présider le jury.
- **Dr BOUABDALLAH Mounira** pour avoir accepté de juger ce travail.

Nos remerciements vont au PDG de la société Géo-Membrane, Mr **MECHRI BILAL**, pour nous avoir acceptés de travailler sur ses produits et aussi de nous avoir permis d'accéder au laboratoire de la société. Nos remerciements pour vos encouragements et votre soutien aux étudiants et à la recherche en générale.

Au personnel du laboratoire de la société Géomembrane, Mr **MERAZGIA Salim** ainsi que Mr **A/SBEZZA**, qui nous ont aidés, particulièrement, pour effectuer la caractérisation de nos échantillons. Et bien sûr, pour leur sympathie et leur gentillesse inconditionnelle. C'était vraiment un séjour inoubliable au sein de ce laboratoire.

Nous tenons à exprimer toute notre gratitude au directeur de l'unité de recherche des matériaux émergents de l'Université FERHAT ABBAS de Sétif, le Pr **M.HAMIDOUCHE**, pour avoir accepté de nous accueillir au sein de l'unité de recherche et de nous avoir offert tous les moyens disponibles.

Merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR LES GÉOMEMBRANES

I.1. INTRODUCTION 2

I.2. LES GENERALITE SUR LES GEOMEMBRANES 3

 I.2.1. Historique 3

 I.2.2. Diffinition 4

 I.2.3. TYPES DES GEOMEMBRANES..... 4

 I.2.4. Application Des Géomembranes 9

I.3. CONSTITUANTS DES GEOMEMBRANES PE 10

 I.3.1. Matrice De Base 10

 I.3.2. Noir De Carbone 11

 I.3.3. Antioxydants Stabilisants UV 14

I.4.ELABORATION DES GEOMEMBRANES PE 15

 I.4.1. Production Des Géomembranes Par Extrusion Cast 15

I.5. PERFORMANCES DES GMS 16

I.6. DURABILITE DES GMS 20

 I.6.1. Risistance A La Fissuration Sous Contrainte 21

 I.6.2. Oxydation Thermique..... 21

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 24

CHAPITRE II

SYNTHESE DES PE_s

II.1. VOIES DE SYNTHESE DES POLYMERE 26

 II.1.1. Polycondensation 26

 II.1.2. Polymerisation En Chaîne 26

II.2. CATALYSEURS COMMUN DANS LA POLYMERISATION EN CHAINE DES PE_s..... 27

 II.2.1. Catalyseur Type Ziegler Natta 27

 II.2.2. Catalyseur A Base De Cheome 30

II.2.3. Alkyl Métallique	30
II.2.4. Catalyseur A Mono Site	31
II.3. DIFFERENTS TYPES DES PE _s ET LEUR PROPRIETES	32
II.3.1. Polyéthylène Haute Densité (PEHD)	32
II.3.2. Polyéthylène Base Densité (PEBD)	33
II.3.3. Polyéthylène Base Densité Linéaire (PEBDL)	34
II.3.4. Polyéthylène Très Base Densité Linéaire (PETBDL)	35
II.3.5. Polyéthylène Haute A Ultra Haute Poide Moléculaire (PEHD-UHPM).....	36
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	38

CHAPITRE III

PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX ET TECHNIQUES D'ANALYSE

III.1. MATÉRIAUX UTILISÉS	40
III.1.1. Les Géomembranes.....	40
III.2. PROCÉDÉS D'ÉLABORATION DE LA GÉOMEMBRANE	41
III.3. TECHNIQUE DE CARACTÉRISATION	42
III.3.1. Caractérisation Des Propriétés Mécaniques	42
III.3.1.1. Essais De Traction	42
III.3.1.2. Essais De Poinçonnement PIN.....	44
III.3.1.3. Essais De Dureté Shore D	45
III.3.2. Analyse Rhéologique	46
III.3.2.1. Mesure De L'indice De Fluidité En Masse (MFI)	46
III.3.3. Densité	47
III.3.4. Température De Ramollissement Vicat	48
III.3.5. Diffraction Des Rayon X (DRX)	49
III.3.6. Résistance A La Fissuration Sous Contrainte (NCTL)	50

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. PROPRIETES MECANIQUES	51
IV.1.1. Propriétés Mécaniques En Traction.....	51

Table des Matières

IV.1.2. Essais De Poinçonnement PIN	58
IV.1.3. Essais Dureté Shore D	59
IV.2. ANALYSE RHEOLOGIQUE.....	59
IV.3. DENSITÉ.....	62
IV.4. TEMPÉRATURE DE RAMOLLISSEMENT VICAT	62
IV.5. ANALYSE DIFFRACTION DES RAYON X (DRX)	63
IV.6. RESISTANCE A LA FISSURATION SOUS CONTRAINTE (NCTL)	65
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	67
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	69
Résumé

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : <i>Antioxydants typiques et Stabilisants amine encombrée typiques pour géomembranes en polyoléfine</i>	15
Tableau I.2 : <i>Valeurs typiques de % de cristallinité pour divers polymères de géomembrane</i>	18
Tableau I.3 : <i>Énergies de liaison moléculaires typiquement rencontrées dans les polymères utilisés pour la fabrication de géosynthétiques</i>	22
Tableau II.1 : <i>Evolution du catalyseur Ziegler-Natta pour la polymérisation</i>	29
Tableau II.2 : <i>les propriétés (physique, thermique et mécanique) de différentes types PEs</i>	37
Tableau III.1 : <i>Propriétés des polyéthylènes utilisés dans l'étude telles quelles sont données par les fiches techniques</i>	40
Tableau III.2 : <i>Propriétés du master batch utilisé dans l'étude telles quelles sont donnée par sa fiche technique</i>	41
Tableau IV.1 : <i>Les valeurs de la dureté Shore D</i>	59
Tableau IV.2 : <i>Évolution de l'Indice de fluidité des diverses formulations de GMs PE déterminé à a)-2.16 kg et b)-21.6 kg</i>	62
Tableau IV.3 : <i>Les valeurs de la densité</i>	62
Tableau IV.4 : <i>Cristallinité et paramètre des cristaux obtenus par la DRX</i>	65
Tableau IV.5 : <i>Temps de rupture pour les différentes formulations de GMs étudiées</i>	66

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Développement des géomembranes à l'échelle mondiale.	4
Figure I.2 : Différentes structures du noir de carbone.	13
Figure I.3 : Procédé D'Extrusion Cast.	16
Figure I.4 : Les différentes étapes de la dégradation par Thermo-oxydation du polyéthylène.	23
Figure II.1 : Représentation schématique de polyéthylène haute densité (PEHD).	33
Figure II.2 : Représentation schématique de polyéthylène basse densité (PEBD).	34
Figure II.3 : Représentation schématique de polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL).	35
Figure II.4 : Représentation schématique de polyéthylène très basse densité linéaire (PETBDL).	36
Figure III.1 : Éprouvettes de traction mécanique.	42
Figure III.2 : La machine de traction mécanique.	43
Figure III.3 : Éprouvette du test de poinçonnement PIN.	44
Figure III.4 : Dispositif de poinçonnement PIN.	45
Figure III.5 : Instrument de mesure de la dureté Shore D.	46
Figure III.6 : Vue d'ensemble de l'appareil de mesure de l'MIF.	47
Figure III.7 : balance hydrostatique.	48
Figure III.8 : Vue d'ensemble de l'appareil de mesure HDT-VICAT.	48
Figure III.9 : Schéma du principe d'un diffractomètre.	50
Figure III.10 : Équipement du test NCTL.	50
Figure III.11 : Éprouvette du test de NCTL.	50
Figure IV.1 : Allure des courbes de traction des formulations de GMs découpées dans le sens : a)- transversal et b)- longitudinal	52
Figure IV.2-a et 2-b : Présente l'évolution du Module d'Young en traction de la géomembrane pris dans le sens: a-transversal, b-longitudinal.	54
Figure IV.3-a et 3-b : Évolution de: a-contrainte et b-allongement à la rupture des GMs découpée dans le sens Transversale.	55
Figure IV.4-a et 4-b : Évolution de: a-contrainte et b-allongement à la rupture	

<i>des GMs découpée dans le sens longitudinal.</i>	56
Figure IV.5-a et 5-b : <i>Évolution de: a-contrainte et b-allongement au seuil d'écoulement de GMs sens transversale.</i>	57
Figure IV.6-a et 6-b : <i>Évolution de: a-contrainte et b-allongement au seuil d'écoulement des GMs sens longitudinale.</i>	58
Figure IV.7 : <i>Évolution du PIN des différentes GMs.</i>	59
Figure IV.8-a et 8-b : <i>Évolution de l'IF des géomembranes à a)-2.16kg et b)-21.6kg.</i>	61
Figure IV.9 : <i>Évolution de Point de ramollissement Vicat sur les différentes formulations de la géomembrane PE.</i>	63
Figure IV.10 : <i>Diffractogrammes des différentes formulations de géomembranes</i>	64
Figure IV.11 : <i>Maille orthorhombique du polyéthylène</i>	65

LISTE DES ABREVIATIONS

- ALGM-BBA** : Algérienne Géomembrane MECHERI de Bordj Bou Arreridj
- BLI** : Bases De Lewis Dite Internes
- BLE** : Bases De Lewis Dite Externes
- CMD**: Cross Machine Direction (le sens transversal)
- DRX** : Diffractométrie à Rayons X
- EPDM** : Éthylène-Propylène-Diène Monomère
- GMBs** : Géomembranes Bitumineuses
- GMs** : Géomembranes
- HALS-HMW** : Stabilisant aminé encombré (de poids moléculaire élevé)
- HALS-LMW** : Stabilisant aminé encombré (de faible poids moléculaire)
- HPA**: Hindered Phenolic Antioxidant (Antioxydants Phénoliques à Encombrement Stérique)
- HPPS**: Hindered Phosphate Processing Stabilizer (Stabilisants phosphites à encombrement stériques)
- ICI** : Compagnie Britannique Imperial Chemical Industries
- IF** : L'Indice De Fluidité
- KN** : Kilo Newton
- MAO** : Méthylaluminoxane
- MD** : Machine Direction (le sens longitudinal)
- Mn** : Poids Moléculaire En Nombre
- MPa** : Méga Pascal
- Mw** : Poids Moléculaire En Poids
- NC** : Noire de Carbone
- NCTL** : Notched Constant Tensile Load
- PE** : Polyéthylène
- PEBD** : Polyéthylène Basse Densité
- PEBDL** : Polyéthylène Basse Densité Linéaire
- PECS** : Polyéthylène Chlorosulfoné
- PECS-R** : Polyéthylène Chlorosulfoné Renforcées

PEHD : Polyéthylène **H**aute **D**ensité

PEHPM : Polyéthylène A **H**aut **P**oids **M**oléculaire

PEMD : Polyéthylène **M**oyenne **D**ensité

PEL : Polyéthylène **L**inéaire

PETBD : Polyéthylènes A **T**rès **B**asse **D**ensité

PEUHPM : Polyéthylènes **U**ltra **H**aut **P**oids **M**oléculaire

PP : Polypropylène

PP-f : Polypropylène **f**lexible

PPi : Polypropylène **I**sotactique

PVC : Polychlorure de **V**inyle

PVC-P : Polychlorure de **V**inyle **P**lastifié

TIO : Temps d'induction **O**xydative

UV : Ultraviolet

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La protection de l'environnement, et tout particulièrement de la ressource en eau, nécessite souvent la mise en œuvre d'étanchéités fiables pour différentes sortes d'ouvrages. Qu'il s'agisse d'ouvrages de stockage d'eau ou de déchets, cette étanchéité est de plus en plus fréquemment assurée par des produits simples, communément appelé: géomembranes. Pourtant, derrière cette apparente simplicité, les géomembranes sont des produits très techniques possédant des caractéristiques particulières, que ni le prescripteur, ni l'utilisateur ne doivent ignorer [1].

La fabrication des géomembranes commence par la production des matières premières, qui comprennent la résine polymère, et divers additifs. Ces matières premières (c'est-à-dire la "formulation") sont ensuite transformées en feuilles de différentes largeurs et épaisseurs par des procédés de fabrication. La formulation peut être un plastique (par exemple PVC, PEHD, PEBD, PEBDL...), un caoutchouc (par exemple EPDM) ou une combinaison des deux. Différents types de ces formulations affectent les propriétés fonctionnelles (propriétés mécaniques, rhéologique, physique, thermique...)des géomembrane à des degrés divers. Le polyéthylène est l'un des polymères à bas prix, le plus utilisé dans le domaine des géomembranes, en particulier, en Algérie. Cependant, celui-ci comporte différents grades dont les propriétés sont plus au moins variables. Malheureusement, ceci peut affecter certaines propriétés finales et fonctionnelles de la géomembrane. A cet effet, la connaissance de la variation de ces propriétés et l'influence de facteur tel que : masse moléculaire, sa distribution, densité, cristallinité, etc., sur celles-ci est primordiale. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre étude qui a pour objectif d'évaluer l'effet des différentes matrices polyéthylènes sur les propriétés des géomembrane [2].

Pour ce faire, le mémoire est réparti comme suit:

- **Le premier chapitre** présente des généralités sur les géomembranes en particulier à base de polyéthylène.
- **Le deuxième chapitre** est consacré aux différentes voies de polymérisation ainsi que les catalyseurs communs utilisés dans la polymérisation des différents types des polyéthylènes.

- **Le troisième chapitre** comporte la présentation des matériaux utilisés, et le procédé d'élaboration de la géomembrane, et traitera les techniques de caractérisation utilisés dans ce travail.
- Dans **le dernier chapitre** sont regroupés l'ensemble des résultats avec leurs discussions.
- **Enfin**, Nous clôturons ce mémoire par une conclusion générale donnant une synthèse des résultats obtenus.

CHAPITRE I

LES GEOMEMBRANES A BASE DE POLYETHYLENE

I.1. INTRODUCTION

Depuis les années 1990, l'utilisation des géomembranes a considérablement augmenté pour différentes considérations. La première est en relation avec l'importance donnée à la préservation de l'environnement, des effets indésirables des infiltrations des polluants ou du lixiviat, ainsi que le traitement des lixiviats en tas dans les centres d'enfouissements techniques ou de stockage des déchets. La seconde est exigée par la nécessité absolue de préserver les ressources aquatiques de surface, notamment dans les barrages ou bassin de rétention d'eau ou pendant son adduction [2].

Ces dernières années, l'impact de la pollution environnement sur les espèces aquatiques ainsi de la réglementation rigoureuse appliquée à la pêche, à pousser les aquaculteurs à l'élevage de certaines espèces (poissons, crevettes.....) dans les bassins. Le dimensionnement et l'aménagement de ces derniers, fait recours à l'utilisation de ce type de géomembrane pour l'étanchéification de ces bassins [3].

Bien que les géomembranes constituent une barrière efficace contre les infiltrations, des problèmes de performances peuvent subsister. Par exemple un mauvais soudage de la géomembrane peut conduire à l'infiltration des liquides. Une instabilité de la couverture du sol, utilisée avant de déposer la géomembrane, peut provoquer sa perforation suite à la présence d'objet pointu. Une connexion défectueuse avec des structures adjacentes et une incompatibilité de la contrainte aux piliers, peut également causer un défaut [4].

Les géomembranes comme on vient de le citer, sont vulnérables aux dommages liés à l'installation et à ce qu'elle contient, ou en d'autre terme, à son application. En effet, les conditions d'application et toute contrainte environnementale comme : la

charge appliquée, la composition du milieu, la température, les intempéries, etc. En plus des effets synergiques de ces différents paramètres peuvent limiter leur durée de vie utile. Si elles ne sont pas couvertes, elles ont généralement une durée de vie utile comprise entre 10 et 20 ans. Si elles sont couvertes, leurs performances sont considérablement améliorées, mais elles peuvent ne pas durer indéfiniment en raison de problèmes liés à la dégradation due à l'oxydation et aux dommages post-installation dus à la pénétration des racines ou aux animaux fouisseurs [5].

I.2. GÉNÉRALITÉS SUR LES GÉOMEMBRANES

I.2.1. Historique

L'apparition des revêtements modernes, qui dans le contexte des géosynthétiques sont appelés géomembranes, est intrinsèquement liée au développement et à la croissance de l'industrie des polymères. Au départ, le polychlorure de vinyle était le premier polymère utilisé pour la fabrication des géomembranes. Il a vu le jour en 1930 comme revêtements de piscine [6].

A la fin des années 1930, on assiste au développement de barrières anti-infiltration en polyéthylène basse densité. Cependant, le développement des matériaux synthétiques thermodurcissables a pris le dessus vers 1940 où on assiste à la fabrication des réservoirs d'eau potable revêtus avec une couche en caoutchouc butylique ou encore des revêtements de canalisation d'eau en 1950 [6].

Depuis, une multitude d'activités dans le monde entier s'enchaînent, en conséquence au développement des matériaux polymères. Des installations de revêtement de canal en polychlorure de vinyle (PVC) ont été réalisées au Canada, en Russie, à Taïwan et en Europe tout au long des années 1960 et 1970. Le polyéthylène chlorosulfoné (PECS) a été développé aux États-Unis et en Europe et a créé un impact majeur. Les revêtements en polyéthylène (PE) ont été développés en Allemagne de l'Ouest et se sont répandus dans toute l'Europe, l'Afrique, l'Australie et l'Amérique du Nord comme le montre la figure 1. L'Afrique du Sud a également été impliquée dans le développement des revêtements en PE qu'elle a exporté en Amérique du Nord [6].

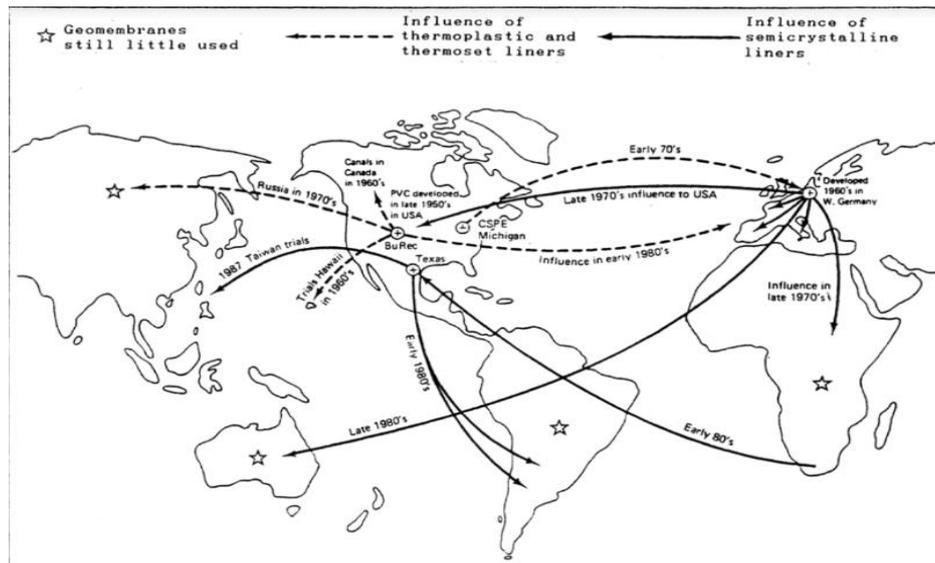


Figure I.1: Développement des géomembranes à l'échelle mondiale [6].

Aujourd'hui, les géomembranes ont, pratiquement, envahi le monde entier à la fois par leur disponibilité et leur applicabilité. Elles constituent l'un des éléments principaux d'une structure géosynthétique et une catégorie majeure à part entière. Dans certaines applications, telles que les centres d'enfouissement techniques, elles sont le principal centre d'attention. Dans de tels cas, les autres géosynthétiques tels que les géotextiles et les géogrilles sont auxiliaires au bon fonctionnement et à long terme de la géomembrane [6].

I.2.2. Définition D'une Géomembrane

Selon la norme Afnor NF P 84 500 [1], une géomembrane est un « produit adapté au génie civil, mince, souple, continu, étanche au liquide même sous les sollicitations en service ». Elles font partie de la famille des géosynthétiques (géogrilles, géotextiles et géomembranes) [7]. En effet, une géomembrane, contrairement aux géogrilles ou aux géotextiles sont utilisés pour le seul but d'étanchéification de la structure [7]. Elles sont manufacturées, avec une épaisseur qui varie de 0.75 mm à 2 mm et conditionnées en rouleau de largeur supérieure à 1,5 m [1].

I.2.3. Différents Types Des Géomembrane

Deux grandes familles de géomembranes se distinguent, suivant leur composition. Celles fabriquées à partir de bitumes, qui furent les premières géomembranes produites et celles fabriquées à partir de polymères synthétiques.

I.2.3.1. Géomembranes Bitumineuses (GMB)

Le bitume est un résidu goudronneux issu de la distillation du pétrole brut et bien connu pour pavage des routes et imperméabilisation. C'est un hydrocarbure épais et très visqueux. Des bitumes modernes, moins visqueux et plus flexibles, ont été développés. Ceux-ci peuvent être utilisés comme membranes souples. Il existe deux types de revêtements en bitume flexible, ceux qui sont préfabriqués et le bitume pulvérisé sur place. Le bitume utilisé dans les GMBs est d'une qualité spéciale qui offre une plus grande gamme de résistance chimique et de flexibilité par rapport au bitume traditionnel.

I.2.3.2. Géomembranes Polymériques

La plupart des géomembranes utilisées aujourd'hui sont des géomembranes polymériques, c'est-à-dire des géomembranes dont le constituant étanche est à base de polymère synthétique et plus précisément des thermoplastiques [1]. Les plus utilisées sont à base de polyéthylène (PE), principalement, du polyéthylène moyenne densité (PEMD) ou du polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL), du polypropylène (PP), du polychlorure de vinyle (PVC) ou encore du polyéthylène chlorosulfoné (PECS) [1].

I.2.3.2.1. Géomembranes Thermoplastiques

A)- Les Géomembranes A Base De Polyéthylène

Il existe plusieurs résines polyéthylènes fabriqué à très basse densité (PETBD), à basse densité (PEBD), en moyenne densité (PEMD), haute densité (PEHD) et aussi du linéaire basse densité (PEBDL). Cependant, seul quelques-unes sont adaptées à l'utilisation dans les géomembranes. Leur mode de fabrication diffère, ce qui influe sur leur cristallinité et par conséquent sur leur densité et leurs propriétés [1, 8].

La densité des géomembranes en polyéthylène s'étend de 0.85 à 0.96 g/cm³. La masse moléculaire moyenne, sa distribution ainsi que la cristallinité (entre autre la densité) du polyéthylène sont les trois plus importants critères à prendre en considération et déterminant la durabilité et les performances de fin de vie des résines polyéthylènes utilisées dans les géomembranes entre autre le PEHD ou précisément le PEMD et le PEBDL [8].

Le polyéthylène haute densité homopolymère -dont la densité excède 0.96 g/cm³- ne présente pas une résine souhaitable pour la fabrication des géomembranes. Ceci en raison de son faible branchement qui favorise sa cristallisation donc l'augmentation de sa densité. En conséquent, ce polymère devient très susceptible à la fissuration sous contrainte environnemenntale. Par contre le copolymère du polyéthylène haute densité - dont la densité est inférieure à 0.96 g/cm³- est largement utilisé pour la fabrication des géomembranes. En effet, sa densité est contrôlée par la fréquence et la longueur des branches latérales qui à leur tour sont déterminées par le type et le niveau du comonomère. Ces branchements latéraux empêchent le tassement des chaînes macromoléculaires les unes contre les autres, ce qui permet d'obtenir une structure plus ouverte et donc d'obtenir une densité plus faible. Les comonomères typiques utilisés sont les α -oléfines (1-butène, 1-hexène et 1-octène). Les copolymères d'hexène et d'octène sont plus résistants et plus flexibles ; cependant, les copolymères de butène sont typiquement moins chers [8].

Il est important de souligner que les géomembranes PEHD sont en fait fabriquées à partir d'une résine de polyéthylène d'une densité de 0,932 à 0,940 g/cm³ qui entre dans la catégorie du PEMD telle que définie dans la norme ASTM D-883. Avec l'ajout du noir de carbone, la densité finale de la géomembrane est comprise entre 0,941 et 0,950 g/cm³ ce qui correspond à la catégorie du PEHD. Pour cette raison, la nomenclature « PEHD » est utilisée pour décrire la plupart des géomembranes en polyéthylène.

Les GMs PEHD présentent une résistance à la déchirure et à la perforation, aux produits chimiques tels que les acides, les huiles et les solvants. Cependant, étant semi-cristallines, elles peuvent être très rigides, notamment par temps froid, et être difficiles à installer dans certaines places présentant des courbures. La

formation de plis est très fréquente dans ce type de géomembrane en raison de leur coefficient de dilatation élevé. En plus de ça, elles sont sensibles à la fissuration sous contrainte [5].

Les géomembranes linéaires en polyéthylène basse densité (PEBDL) ont été introduites pour remédier aux principaux défauts des GMs PEHD. Cependant, le degré de résistance à l'exposition aux produits chimiques et aux UV du PEBDL est inférieur à celui du PEHD. Les géomembranes PEBDL sont environ 15 % à 20 % cristallines contre 40 à 50 % de cristallinité dans le cas des géomembranes PEHD. En conséquence, les PEBDL ne possèdent pas la résistance chimique ou la résistance à la traction de ce dernier [8].

Les GMs PEBDL présente une densité qui varie de 0.91 à 0.94 g/cm³ [9]. Le point de fusion des polyéthylènes dépend fortement de la masse volumique et donc de la cristallinité. Celui des géomembranes PEBDL est plus faible que le point de fusion du PEHD. Il est de l'ordre de 115 à 125°C. Les géomembranes PEBDL sont également plus résistante à la perforation par rapport au PEHD et plus flexible (un quart de la rigidité du HDPE) [8].

B)- Les GMS A Base De Polypropylène Flexible (PP-f)

Le polypropylène flexible est un matériau thermoplastique appartenant à la famille des polyoléfines regroupant le PE et le PP. On parle de polypropylène flexible car il comporte un élastomère thermoplastique (élastomère d'éthylène-propylène) qui permet de donner à la structure moléculaire du PP une grande élasticité et une grande souplesse. Ces élastomères ne sont pas les seuls additifs à la résine PP. On trouve également du noir de carbone et des stabilisants thermiques comme toute autre géomembrane [10].

La famille de géomembrane PP-F présente une densité comprise entre 0,89 et 0,91 g/cm³. Son allongement à la rupture est supérieur à 600 % selon la norme NFP 84-501. Il a une forte dilatation thermique à haute température ce qui peut gêner la pose et le soudage de ces GMs. A basse température, un rétrécissement est observé ce qui peut provoquer une tension et des contraintes dans la géomembrane et conduire, par conséquence, à sa rupture en cas de mise en charge [10].

C)- Les Géomembranes A Base De Polychlorure De Vinyle Plastifié (PVC-p)

Les géomembranes en PVC sont fabriquées à partir de mélanges de PVC rigide (tel que celui utilisé dans les tuyaux en PVC) et d'agents plastifiants. Ces plastifiants sont des huiles (des hydrocarbures) qui vont lubrifier la structure moléculaire du PVC et la rendre souple. En l'absence de plastifiants, le PVC est un matériau rigide et cassant [1,10]. Les plastifiants sont utilisés en quantités allant jusqu'à 40 % pour créer des géomembranes flexibles en PVC dont la résine est à plus de 50% en poids [8]. Au fil du temps, la géomembrane perd ses plastifiants entraînant, ainsi, sa fragilisation, un retrait et même un éclatement dans les membranes non renforcées [11]. Les plastifiants ne sont pas les seuls additifs de la géomembrane PVC. On trouve également des additifs tels que des antioxydants, des anti-UV, des colorants, des charges minérales [12].

Les géomembranes en PVC présentent de bonnes propriétés de résistance à la traction, à l'allongement, à la perforation et à l'abrasion. Cependant leur résistance chimique est limitée en raison de la perte de leurs plastifiants, surtout en présence de solvants basiques ou acides et d'hydrocarbures. Leur formulation chimique a une grande influence sur leur résistance, notamment face aux UV [1]. Les géomembranes PVC peuvent être facilement soudées par soudage au solvant, adhésifs et méthodes thermiques ou diélectriques. Elles étaient très utilisées dans plusieurs applications telles que les bassins de retenue d'eau, les tunnels, les canaux d'irrigation, les canaux d'acheminement d'eau aux centrales électriques, les décharges municipales, la réhabilitation des barrages et plusieurs autres telles que les applications reliées aux bassins de retenue des eaux de traitement de certains effluents industriels, aux couvertures des cellules d'enfouissement des déchets domestiques, aux étangs paysagés, aux cellules de pisciculture, aux canaux d'irrigation [10].

D)- Les GMs A Base De Polyéthylène Chlorosulfoné (PECS)

Les géomembranes PECS sont des caoutchoucs thermoplastiques et constituent une classe relativement nouvelle de géomembranes. Elles sont disponibles dans un certain nombre de versions renforcées (PECS-R). Leur durabilité à long terme est principalement liée aux revêtements flottants des 25 dernières années et leur

réparation peut être plus difficile en raison de la réticulation ou de la vulcanisation du caoutchouc thermoplastique avec le temps [3].

Les géomembranes PECS présentent une gamme impressionnante de propriétés qui les rendent bien adaptées comme géomembranes dans les applications exposées et agressives. Elles résistent à la fissuration sous contrainte environnementale et à une large gamme de produits chimiques organiques et inorganiques [8]. Elles conservent leur flexibilité dans des conditions de gel/dégel [8]. Cependant, elles durcissent au fil du temps, augmentant ainsi la résistance à la traction du revêtement, leur résistance aux UV et aux intempéries [13], mais leurs capacités à accepter des réparations diminuent avec l'âge [8].

I.2.3.2.2. Géomembranes Élastomères

Le principal polymère élastomère utilisé comme résine de base pour la fabrication des géomembranes très souples est l'éthylène-propylène-diène-monomère (EPDM) [1].

L'EPDM est un terpolymère, c'est-à-dire un copolymère formé à partir de trois monomères : éthylène (45 à 80%), diène (2 à 15%), propylène (pourcentage complémentaire). Ces géomembranes peuvent mieux résister à la déformation que de nombreuses autres. Leur résistance et leur élasticité ne sont pas sérieusement affectées par les changements de températures et les propriétés physiques sont pratiquement inchangées au cours des décennies de service sans devenir cassantes, se fissurer ou rétrécir. La durée de vie prévue du revêtement exposé est de 25 à 40 ans. La géomembrane EPDM, en raison de sa nature caoutchouteuse, présente d'excellentes caractéristiques d'allongement et ne nécessite pas de couverture de sol. Elle possède une haute résistance à la traction et une excellente résistance aux perforations, aux rayons UV et aux attaques microbiennes. Et son coefficient de dilatation est faible [8].

I.2.4. Applications Des Géomembranes

Aujourd'hui, on utilise plusieurs centaines de millions de mètres carrés de géomembranes par an dans le monde. Ces géomembranes sont utilisées couramment dans une variété d'ouvrages [7].

- Étanchéité des fonds et des couvertures des centres de stockage de déchets domestiques, industriels et spéciaux.
- Étanchéité de bassins de stockage d'hydrocarbures, de boues industrielles et d'eaux polluées.
- Étanchéité d'ouvrages hydrauliques.
- Étanchéité de bassins et d'ouvrages routiers.
- Étanchéité de bassins de stockage pour l'industrie chimique et pétrolière.
- Étanchéité de stockage des résidus d'usine de traitement de minerais.
- Stockage de lisiers et de boues agricoles.
- Stockage des déjections animales
- Étanchéité de canaux et de rivières.
- Étanchéité de barrages.
- Étanchéité de réservoirs.

I.3. CONSTITUANTS DES GEOMEMBRANES PE

Il est nécessaire de sélectionner la bonne combinaison d'additifs pour protéger la géomembrane, tels que du noir de carbone de qualité supérieure et des additifs et stabilisants antioxydants pour assurer une longue durée de vie même dans des conditions exposées. Les mesures liées à la formulation telles que les valeurs du TIO (Temps d'induction oxydative) et pour différentes géomembranes en polyéthylène varient largement. Démontrant ainsi qu'il existe de grandes différences de durabilité entre les géomembranes de différents fabricants [8].

I.3.1. Matrice De Base

La matrice est l'élément majoritaire dans une géomembrane qui lie et maintient les charges additionnées. Elle répartie les efforts (résistance à la compression ou à la flexion) et assure la protection chimique des charges [10]. Dans le domaine du génie civil ou environnemental, les polyéthylènes sont couramment utilisés non seulement pour la fabrication de géomembranes mais aussi pour d'autres produits géosynthétiques.

Le polyéthylène (PE) est une polyoléfine issue de la polymérisation de l'éthylène ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$). Les méthodes industrielles de synthèse de l'éthylène peuvent conduire à des structures moléculaires comportant, soit des segments de chaînes

ramifiés à une chaîne principale (polyéthylène basse densité PEBD), à une structure très linéaire avec très peu de ramifications (polyéthylène haute densité PEHD) ou à une structure linéaire avec de courtes ramifications (polyéthylène basse densité linéaire PEBDL).

Les propriétés du produit fini sont entre autres influencées par les paramètres suivants [10]:

♦ **La longueur des chaînes moléculaires** qui dépend du degré de polymérisation. Typiquement, le degré de polymérisation des résines utilisées en industrie est très élevé et mène à des masses moléculaires moyennes supérieures à 200 000 g/mol.

♦ **La distribution du poids moléculaire** : c'est-à-dire la distribution des longueurs de chaînes dans le mélange des chaînes du polymère.

♦ **Le taux de cristallinité** utilisé pour caractériser cette propriété, dépend de l'aptitude des chaînes à former des cristaux. On peut en outre souligner que les polyéthylènes sont des polymères à structure semi-cristalline, c'est à dire que la résine est constituée :

- d'une fraction amorphe, pour laquelle les chaînes de polymère n'ont pas d'orientation spécifique.
- d'une fraction cristalline qui est constituée de chaînes organisées en groupes compacts et orientés.

Cette caractéristique est essentiellement influencée par la structure moléculaire de la résine (longueurs des chaînes, distribution de poids moléculaire, linéarité des chaînes, etc.), mais aussi par le processus de fabrication et notamment la vitesse de refroidissement imposée lors de la mise en forme du produit.

I.3.2. Noir De Carbone

Les pigments sont utilisés dans les géomembranes pour fournir la couleur permettant de contrôler la température de surface de la géomembrane, mais plus important encore, ils agissent comme stabilisateurs UV. Les géomembranes les plus fréquemment trouvées sont soit noires, beiges ou grises. Le noir de carbone et le dioxyde de titane sont les deux principaux pigments utilisés dans ces géomembranes. Le noir de carbone est un excellent écran UV. Il permet d'absorber la plupart des

rayons UV qui frappent la géomembrane en les convertissant en chaleur. Le dioxyde de titane, quant à lui, réfléchit presque tous les rayonnements UV. Ceci fait que ces deux pigments offrent une excellente protection contre les rayonnements UV pour les géomembranes. Ces dernières peuvent être exposées pendant des années avec un minimum de photo-dégradation lors de l'utilisation d'un mélange stabilisant adéquat [8].

Le noir de carbone est, en règle générale, produit par combustion imparfaite d'hydrocarbures (huile minérale, charbon bitumineux, huile de goudron, gaz naturel, etc....) [14]. Suivant le procédé et la matière première utilisés, on distingue différents types [15]:

➤ **Le noir de fourneau** : obtenu par combustion incomplète de gaz naturel ou de résidus pétroliers lourds, est la forme la plus commercialisée (95 %).

➤ **Le noir d'acétylène** : obtenu par craquage de l'acétylène des températures de plus de 2000 °C, est un des noirs de carbone les plus purs, il possède un caractère conducteur marqué, et il présente une très forte agrégation.

➤ **Le noir de fumée** : obtenu par combustion incomplète d'hydrocarbures de goudron, possède des qualités exceptionnelles de renforcement du pneumatique en caoutchouc.

➤ **Le noir thermique** : obtenu par chauffage d'une chambre réfractaire suivi d'une injection de gaz naturel qui génère la formation de carbone et d'hydrogène. Il présente les particules les moins fines (de 150 à 500 nm) et la surface spécifique la plus faible (de 6 à 15 m²/g).

➤ **Le noir tunnel** : produit par combustion incomplète de gaz naturel vers la fin du 19^{ème} siècle, n'est pratiquement plus fabriqué actuellement. C'était la forme la plus commercialisée au début du 20^{ème} pour le caoutchouc et les pigments (sa production est actuellement interrompue sauf en Allemagne), Ses particularités : granulométrie très fine (inférieur à 30nm), faible degré d'agrégation, taux élevé de substances volatiles (environ 5%).

Le noir de carbone de diverses propriétés peut être produit. Certaines propriétés de base sont utilisées pour caractériser le noir de carbone (**Figure I.2**) à savoir [8]:

- La taille moyenne des particules : elle donne la taille des structures sphériques constituées de plusieurs empilements de couches de graphite.
- La taille et structure des agrégats : c'est-à-dire le degré d'agglomération des particules primaires formant de plus grandes structures ressemblant à un grappier de raisin, qui forment le squelette principal des agrégats de noir de carbone,
- Superficie et propriétés chimiques de la surface du noir de carbone : donne les groupements contenant l'oxygène à la surface des particules et les substances physiquement adsorbées), ainsi que la capacité d'adsorption d'humidité.

La taille des particules du noir de carbone utilisées pour la pigmentation, la stabilisation UV ou l'amélioration de la conductivité est d'environ 10 à 100 nm et leur surface d'environ 25 à 1500 m²/g [14]. Les pigments de noir de carbone sont disponibles en différentes tailles de particules. Les noirs de carbone les plus chers ont une taille de particule moyenne plus petite (c'est-à-dire 18-22 nm) tandis que les noirs de carbone moins chers sont d'environ 60 à 150 nm [8]. Le noir de carbone à grain fin est le mieux adapté à la stabilisation UV atteignant un maximum à 20 nm. Car l'absorption des quantités UV augmente avec la réduction de la taille des particules primaires et empêcher la dégradation ultraviolette des géomembranes polymères [14].

L'incorporation du noir de carbone au polyéthylène peut changer radicalement sa conductivité. Selon ses propriétés, un réseau d'agrégats peut se former avec une concentration d'environ 8 % en poids et plus en noir de carbone, ce qui permettra le transport des électrons. Du polyéthylène, considéré comme non conducteur avec une résistance spécifique supérieure à 10¹⁵ Ω. Cm), se convertit en matériau conducteur avec une résistance spécifique d'environ 100 Ω. Cm. Par Co-extrusion, il est également possible de fabriquer des géomembranes constituées d'une couche conductrice et d'une couche isolante.

Les performances des géomembranes, notamment, en terme de durabilité à long terme, sont affectées non seulement par les propriétés du polymère de base, de celles du noir de carbone et des autres additifs, mais également, par le procédé de fabrication et ses paramètres [14].

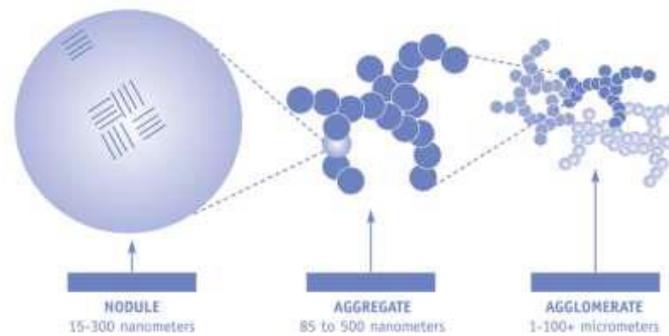


Figure I.2: Différentes structures du noir de carbone [16].

I.3.3. Antioxydants Stabilisants UV

Des antioxydants et des stabilisants sont ajoutés aux matériaux polymères pour inhiber l'oxydation et prolonger la période d'induction jusqu'au début de la dégradation. Étant donné que les géosynthétiques entre autre les géomembranes sont fabriqués à des températures élevées (200 à 220 °C), des antioxydants associées à la fabrication sont nécessaires pour éviter la dégradation du polymère. Durant leur service, et comme les températures sont plus basses, une combinaison de deux ou plusieurs types d'antioxydants et de stabilisants est également introduite pour assurer la stabilité à long terme [8].

Pour les géomembrane polyoléfine, un mélange stabilisant peut comprendre au moins trois différents antioxydants et / ou stabilisant de la famille des :

- Antioxydants phénoliques à encombrement stérique (HPA).
- Stabilisants phosphites à encombrement stériques (HPPS).
- Stabilisants amine à encombrement stérique à haut poids moléculaire (HALS-HMW).
- Stabilisant amine à encombrement stérique à faible poids moléculaire (HALS-LMW).

Les HALS sont les stabilisants de choix pour les géomembranes en polyoléfine car ils présentent une fonction stabilisante multi-action (stabilisation thermique et photo). Les HALS sont capables de décomposer les précurseurs de radicaux, de piéger les radicaux libres et peuvent potentiellement inhiber les états excités. Ceci, au même temps que la régénération des espèces actives [8].

Tableau I.1: Antioxydants typiques et Stabilisants amine encombrée typiques pour géomembranes en polyoléfine [8].

Antioxydants	Commentaire
Irganox 1010 (Ciba) « HPA »	GMs PE et PP-f
Irganox 1076 (Ciba) « HPA »	GMs PE, PP-f
Hostanox 03 (Clariant) « HPA »	Plus performant que Irganox 1010, faible migration des polyoléfines et une extraction d'eau beaucoup plus faible que les types 1010, adsorption plus faible sur les charges.
Irganox B225 (Ciba)	Mélange synergique 1:1 d'Irgafos 168 (HPPS) et d'Irganox 1010 (HPA).
Irganox B215 (Ciba)	Mélange synergique 2:1 d'Irgafos 168 (HPPS) et d'Irganox 1010 (HPA).
Tinuvin 783 (Ciba) « HALS »	Mélange 1:1 d'un HALS performant (Chimassorb 944) et d'un HALS HMW tertiaire (Tinuvin 622)
Hostavin N-30 (Clariant) « HALS-HMW »	Antioxydant thermique et stabilisateur UV à faible basicité, offre une permanence à long terme
Uvinul 4050H (BASF) « HALS-LMW »	Stabilisant UV à contact alimentaire confère une activité élevée lors d'une exposition à l'extérieur.
Uvasil 2007 (Great LakesChemical)	Mélange synergique de HALS-LMW et de HALS-HMW qui se traduirait par une large distribution de la mobilité des stabilisants au sein d'une matrice de polyoléfine.

I.4. ÉLABORATION DES GEOMEMBRANES POLYETHYLENE

Plusieurs techniques sont utilisées pour la fabrication des géomembranes, entre autre, le calandrage, l'extrusion soufflage ou encore l'extrusion cast [8]. On s'intéressera plus en détail à cette dernière qui est utilisé dans le cas de l'élaboration des GMs en PE.

I.4.1. Production De Géomembranes Par Extrusion Cast

La production de géomembranes par extrusion cast se pratique pour toutes les géomembranes polyoléfines telle que les GMs en polyéthylène ou en polypropylène ou encore les géomembranes à base de PVC [17]. Dans cette technique, la résine

polymère de base sous forme de granulés est pré-mélangée avec le mélange maître (master batch), contenant les additifs, dans les proportions désirées. Ce pré-mélange est ensuite acheminé vers une extrudeuse où les matériaux sont chauffés, intimement mélangés et cisailés à l'aide d'une vis spéciale à filet conique. La masse fondue est à la fois mélangée de manière distributive pour assurer une répartition et une dispersion homogènes des additifs. La masse fondue est ensuite forcée à travers une filière plate, dont la largeur atteint les 7 mètres. Cette dernière permet une répartition uniforme de la matière fondue sur toute sa largeur [8]. A la sortie de la filière, on obtient une feuille plate uniforme qui va se refroidir sur une série de rouleaux refroidisseurs (Figure I.3).

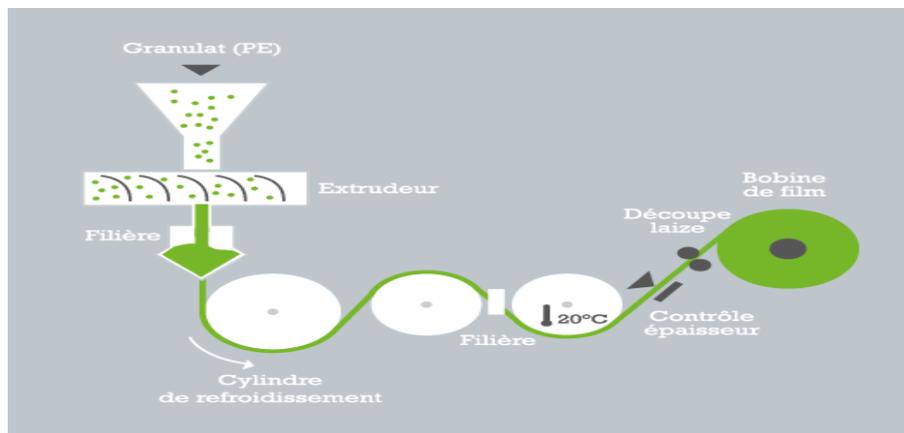


Figure I.3: Procédé D'Extrusion Cast

I.5. PERFORMANCES DES GEOMEMBRANES

I.5.1. Physique

I.5.1.1. Densité

La connaissance de la densité d'une géomembrane permet de connaître la surface couverte par 1 kilogramme de matériau pour une épaisseur donnée. En effet, pour une GM telle que le PP-f dont la densité est la plus faible, ceci indique que le PP-f couvrira une superficie plus importante de 5% et de 41% par rapport au respectivement, PEHD ou CSM.

La connaissance de la densité de la GM, également, délimite préférentiellement les domaines d'applications. Pour les géomembranes de faible densité, à savoir PP-f,

PEBDL et PEHD, celle-ci est inférieure à 1,0 (c.-à-d. la densité de l'eau). Elles ont donc tendance à flotter sur l'eau. Cela peut être bénéfique ou non suivant le domaine d'application de cette géomembrane [8].

Par exemple, une géomembrane PP-f avec une faible densité servira mieux comme couvercles flottants ou rideaux chicanes. Pour les géomembranes dont la densité est supérieure à 1 comme les géomembranes PVC ou CSM, les applications d'immersion sont plus adaptées. Pendant la mise en place aussi, les GMs à haute densité sont plus difficiles à manipuler que les GMs à faible densité.

I.5.1.2. Cristallinité

En plus de la structure chimique, les propriétés des polymères dépendent beaucoup de la morphologie du polymère en particulier de la cristallinité. Ce terme fait référence à la présence de régions cristallines où les chaînes polymères s'entassent efficacement dans des régions denses imperméables à la fois à l'oxygène et aux produits chimiques. Par conséquent, le polyéthylène hautement cristallin a une excellente résistance chimique et une stabilité à l'oxydation [18]. Le degré de cristallinité et la structure cristalline dépendent de l'histoire thermique. Un refroidissement rapide donne un produit dur et clair car il supprime la formation de cristaux, tandis que le recuit ou le refroidissement lent conduit à un produit plutôt fragile et trouble [19].

Le rôle de la cristallinité est très important pour expliquer le comportement des géomembranes polymères. La quantité de cristallinité des matériaux de géomembrane varie de zéro dans le cas du PVC à 55 à 65 % pour le PEHD (voir le **Tableau I.2**). Le degré de cristallinité a un effet prononcé sur les performances de la géomembrane, en particulier mécaniques et sa résistance chimique. Les molécules étroitement tassées dans les cristallites de PEHD, par exemple, créent des régions denses avec une cohésion intermoléculaire élevée et ces zones sont résistantes à la pénétration de produits chimiques, de gaz et de vapeurs. En revanche, l'absence totale de cristallinité des géomembranes PVC les rend sensibles à la perméation et à la solvataion par de petites molécules de solvant [8].

Tableau I.2 : Valeurs typiques de % de cristallinité pour divers polymères de géomembrane [8].

Polymère	Degré de cristallinité (%)	Polymère	Degré de cristallinité (%)
PEHD	55	PETBD	10
PEMD	40	PP-F	5
PEBDL	15	PECS	1-2
		PVC	0

Le HDPE est semi-cristallin, mais l'introduction d'un comonomère alcène (par exemple, du butène ou de l'hexène) dans la chaîne du polymère donne des ramifications latérales qui réduisent la cristallinité. En conséquence, des répercussions dramatiques sur les performances du polymère parviennent. Ces dernières sont significatives avec des ramifications latérales de la longueur de l'hexène, et deviennent moins. C'est en manipulant cette ramification latérale que différents grades de polyéthylène variant en cristallinité sont produites. Le plus grand nombre de régions cristallines est ce qui différencie le PEHD de ses cousins à plus faible densité tels que le PEBDL, PEMD, PEBD et PETBD. Cette microstructure semi-cristalline de PEHD confère une excellente résistance chimique et une résistance élevée, mais elle rend également le PEHD sensible à la fissuration sous contrainte environnementale (ESC). Le PP-f, PECS et le PVC en raison de leur faible cristallinité sont plus flexibles et insensibles à la fissuration sous contrainte. Les chaînes de polymère avec des ramifications latérales (par exemple PEBDL) ou des groupes pendants irréguliers (par exemple pour le PVC ou le PECS) ne peuvent pas s'assembler assez régulièrement pour former des cristallites. C'est la raison pour laquelle le PEBDL et le PETBD, qui ont un nombre contrôlé de ramifications latérales, ont des cristallinités beaucoup plus faibles que le PEHD [18]. Une augmentation du degré de cristallinité conduit à une augmentation de la rigidité et de la résistance à la traction à la limite d'élasticité, de la dureté et à une réduction de la diffusion et de la perméabilité. Cependant, l'augmentation de la cristallinité signifie également une réduction du nombre de molécules « liantes » dans les régions amorphes qui sont sensibles aux attaques chimiques (par ex. oxydation) et l'arrachement de la chaîne de liaison des

crystallites (c'est-à-dire fissuration sous contrainte) [8]. Par contre, une faible cristallinité offre une bonne aptitude au traitement, une meilleure transparence, traitement par fusion économique et bonne capacité de thermoformage [19].

Dans les polymères semi-cristallins, les antioxydants résident dans les régions amorphes qui sont fortuitement les mêmes régions où l'oxygène peut se diffuser et provoquer l'oxydation. En revanche, les cristallites sont trop denses pour que l'oxygène ou l'antioxydant diffusent. Les polymères plus amorphes sont plus sujettes à la dégradation oxydative car l'oxygène peut diffuser plus librement dans toute leur structure et il y a un plus grand volume de polymère qui doit être protégé par l'antioxydant [8].

I.5.2. Mécanique

I.5.2.1. Résistance en Traction et rigidité

On exploite les essais de traction pour donner les valeurs de résistance et de déformation à la rupture et au seuil d'écoulement. Une grande importance est généralement accordée à la résistance à la rupture qui ne peut-être considérer comme une valeur fondamentale de dimensionnement, mais plutôt comme une caractéristique représentative d'un état extrême de déformation ne correspondant pas aux conditions normales et optimales d'utilisation [1].

I.5.2.2. Résistance à la perforation

Lors de l'installation, la géomembrane peut être perforée par des outils, des machines, des agrégats ou des saillies dans le sol de fondation. Lors de la mise en place de la couverture de sol, des chutes de pierres ou la pression de l'équipement peuvent perforer la géomembrane et une fois recouverte, les trous ne sont plus visibles. Pendant la durée de vie de l'installation, la géomembrane peut être sujette à un affaissement progressif et un perçage formant éventuellement des trous. Tandis que les géomembranes non couvertes sont toujours soumises aux agressions de rongeurs, mouvement d'animaux, à l'action de la grêle, à des débris flottants ou à la chute d'agrégats. Tout ceci constitue une vraie menace pour l'intégrité de la fonction d'étanchéification de la géomembrane et sa perdurance à long terme. L'évaluation de la résistance à la perforation estimée par la mesure de la force maximale de

perforation, devient dans ce cas plus qu'une nécessité. Plus cette force est importante et mieux est pour la géomembrane [7].

I.5.2.3. Déchirement

Des données sur la résistance à la déchirure sont nécessaires, surtout lorsque la géomembrane est posée sur des pentes ou une surface inclinée. Le renforcement améliore cette résistance à mesure que l'épaisseur de la géomembrane augmente. Dans ces cas, la déchirure pendant l'installation devient moins problématique, et les contraintes de déchirure liées à la conception deviennent des valeurs critiques. Celles-ci sont importantes pendant la manipulation et l'installation de la géomembrane [20].

I.5.3. Rhéologique

L'indice de fluidité (IF) est l'un des paramètres facilement accessible à l'état fondu des géomembranes. Il est possible d'estimer d'autres paramètres rhéologiques, en utilisant des moyens plus complexes, entre autre la viscosité, les modules de pertes et de conservation, etc. Certains de ces paramètres permettent de renseigner sur le poids moléculaires, sa distribution, et la présence ou non de ramifications sur les chaînes principales, ainsi que sur la déformation visco-élastique des polymères [21]. La connaissance de l'IF pour la géomembrane est important pour la mise au point des conditions de sa processabilité. En plus, il permet de donner des indications sur sa dégradation. En effet, un polymère en état d'oxydation produit soit des chaînes de polymères plus petites et ce changement dans la taille moléculaire se reflète comme une augmentation de la valeur de l'IF. Soit, une formation de réseau di ou tridimensionnel, induisant à une masse moléculaire plus élevée, ce qui est reflété par une valeur de l'IF plus faible [8].

I.6. DURABILITE DE GMS

Parallèlement à la fissuration sous contrainte, la dégradation oxydative peut également altérer l'intégrité et les performances des géomembranes en polyoléfine. On admet que la dégradation oxydative des géomembranes polyéthylène n'est pas un facteur pertinent pour les applications géotechniques normales, dans lesquelles des durées de vie d'environ 30 à 50 ans sont attendues et des réparations sont possibles. Cependant, cela peut devenir pertinent lorsque les géomembranes font partie intégrante des structures de bâtiments, tel

que les centres d'enfouissement technique, qui doivent fonctionner sur des durées de vie extrêmement longues (> 100 ans) [21].

I.6.1. Résistance à La Fissuration Sous Contrainte

La fissuration sous contrainte consiste en la rupture fragile d'un échantillon de matériau mis sous tension, en présence d'un agent chimique accélérateur. Ce mode de rupture diffère du fluage dans le fait que bien que la contrainte soit appliquée sur une surface relativement importante, la déformation se produit sur une petite section et conduit à plus longue échéance à une rupture complète du matériau [12].

De plus, le niveau de contrainte associé à une rupture du matériau est généralement inférieur à la moitié de la résistance au seuil d'écoulement du matériau. A l'échelle moléculaire, ce type de rupture se produit dans la phase amorphe du polymère. En effet, du fait de la structure semi-cristalline du polyéthylène, un certain nombre de molécules de la phase amorphe établissent une liaison entre deux éléments cristallins voisins l'un de l'autre. Cette liaison est assurée par l'enchevêtrement de molécules les unes au travers des autres. Lorsque mis sous contrainte en présence d'un agent lubrifiant, les molécules de liaison se trouvent étirées jusqu'à ne plus pouvoir assurer la liaison entre les deux lamelles cristallines qu'elles maintenaient ensemble, ce qui provoque une rupture par fissuration sous contrainte. Une des caractéristiques de la rupture par fissuration sous contrainte est qu'elle laisse une surface de rupture relativement lisse au toucher, dans la mesure où les éléments cristallins du polyéthylène n'ont pas été affectés [10].

I.6.2. Oxydation Thermique

L'oxydation thermique du polyéthylène est initiée par l'énergie provenant d'une température élevée. Elle implique l'altération des liaisons moléculaires au sein des chaînes de polymère. Une liaison moléculaire est caractérisée par une énergie de liaison, qui est dépendante du type d'élément impliqué dans cette liaison (par exemple carbone – carbone, carbone – hydrogène, etc.), ainsi que des autres liaisons moléculaires avoisinantes. Plus l'énergie de liaison est élevée, plus la liaison est stable. Le **Tableau I.3** propose des valeurs d'énergie de liaison impliquées dans la stabilité de différents polymères utilisés couramment dans les géosynthétiques.

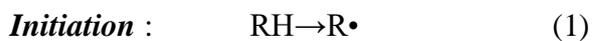
L'énergie procurée par la chaleur induit une vibration à l'échelle de la molécule. La probabilité de dissociation augmente au fur et à mesure que l'énergie de vibration augmente et se rapproche de l'énergie de liaison. Cette éventuelle rupture d'une liaison peut mener à la fragmentation de la chaîne moléculaire et à la formation de radicaux libres, qui peuvent alors réagir avec les liaisons environnantes et propager la dégradation [12].

Tableau I.3 : *Énergies de liaison moléculaires typiquement rencontrées dans les polymères utilisés pour la fabrication de géo synthétiques [12].*

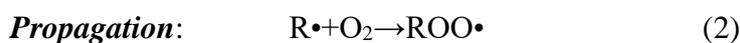
N°	Type de Liaison	Energie de Liaison (Kcal/mol)
1	C=O	174
2	C-C (aromatique)	124
3	C-H (méthane)	102
4	C-Cl (chlorure de méthyle)	84
5	RO-OR (hydro peroxyde)	36

La dégradation thermique se produit normalement à l'étape de la mise en forme du produit où la résine est portée à des températures élevées. Les modifications de structures ainsi causées affectent non seulement les propriétés finales de la résine, mais sensibilisent également cette dernière à d'autres types de dégradation susceptibles de survenir ultérieurement, comme la photo-oxydation. En présence d'oxygène, la dégradation thermique conduit à la thermo-oxydation. De façon générale, le mécanisme de réaction accepté implique trois étapes de réactions en chaîne, soit des réactions d'initiation, de propagation et de terminaison [10]:

- La réaction d'initiation peut être causée par l'oxygène, le cisaillement, la chaleur, les résidus de catalyseurs ou toute combinaison de ces facteurs. Cette réaction cause la rupture d'une liaison chimique est la formation d'un radical libre suivant la réaction 1.



- Le radical libre ainsi formé réagit rapidement avec l'oxygène dissous dans le polymère et forme un radical peroxyde très réactif (réaction 2) qui arrache facilement un hydrogène d'une chaîne voisine pour former un hydro-peroxyde et un autre radical libre (Réaction 3).



En plus du radical libre $R\cdot$ régénéré par la réaction 3, les hydro-péroxydes formés par cette réaction se décomposent facilement en radicaux libres sous l'action de la chaleur ou des radiations. Leur durée de vie dans les conditions de mise en forme est très courte et ils se décomposent en radicaux $RO\cdot$ et $\cdot OH$. Ces deux radicaux peuvent attaquer d'autres chaînes et accélérer la vitesse de dégradation (cycle d'auto-oxydation). Les réactions de propagation se poursuivent jusqu'à ce que les radicaux soient neutralisés, soit par couplage entre eux, soit par l'action d'un antioxydant.

Essentiellement, la thermo-oxydation débute avec une période d'induction pendant laquelle aucun changement significatif des propriétés du matériau n'est généralement observé.

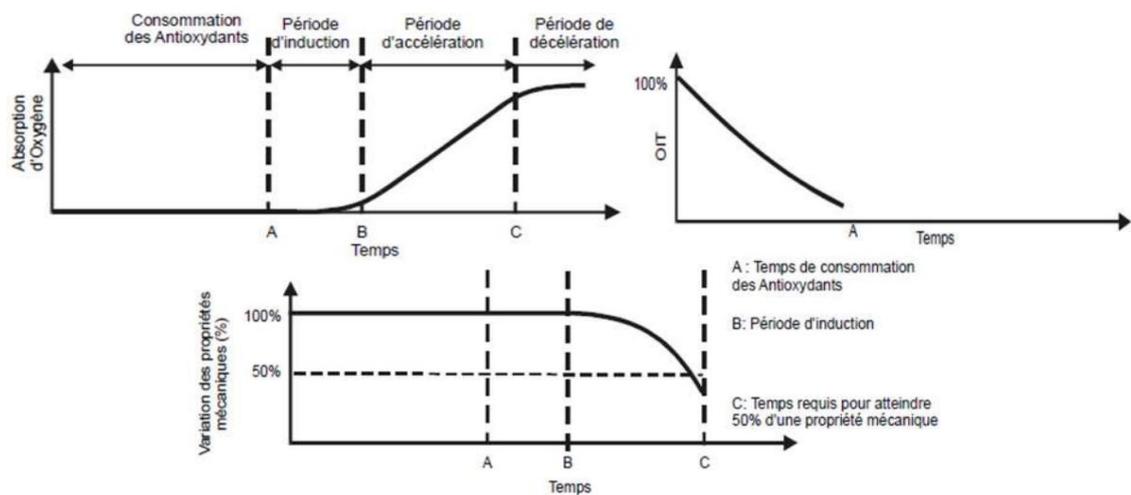


Figure I.4: Les différentes étapes de la dégradation par Thermo-oxydation du polyéthylène [10].

Puis, au fur et à mesure que l'oxydation de matériau se produit, cette première étape est suivie d'une période dite d'accélération, pendant laquelle le polymère réagit relativement rapidement avec l'oxygène. Cette période correspond aussi au moment où les propriétés mécaniques du matériau commencent à diminuer.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **S. LAMBERT**, « Les Géomembrane », Ingénieries - E A T, IRSTEA édition (1997), p : 27-40.
- [2] **Latreche Soufiane**, « Techniques de diminution du débit de fuite des barrages par les géomembrane », Mémoire Master Université de Mohamed khider – Biskra, 2019.
- [3] **J-P. Benneton, H. Girard**, 5es Rencontres Géosynthétiques Francophones 2003/2004.
- [4] **J-louis Mahuet**, Rencontres Géosynthétiques 2011.
- [5] **D.Wittwer, P.E, J.Hall, P.E, M.Gobla, P.E, L.Stone, P.G, Th A.Luebke, P.E**, Revision Number DS-13(20)-16.1, (2018), 20-43.
- [6] **A.Rollin, et J-M.Rigo (ed.)**, « Geomembranes Identification and Performance Testing », CRC Press, 1990.
- [7] **J-P. GIROUD**, « Introduction aux géomembranes », 2015.
- [8] **J. Scheirs**, « A Guide to Polymeric Geomembranes », a practical approach, John Wiley & Sons, 2009.
- [9] **S. FUZESSERY**; « Polyéthylène Basse Densité », Techniques de l'ingénieur, A 3310, P : 1-34.
- [10] **ITHRI SABER et ILYES TEKLAL**, « Caractérisation d'une Géo-membrane Soudée Utiliser pour l'Etanchéité d'une Station d'Épuration des Eaux Usées», Mémoire Master, Université Mouloud MAMMERY Tizi-Ouzou, 2017.
- [11] **J. P. GIROUD, et L. G. TISINGER**, The influence of plasticizers on the performance of PVC geomembranes. Proceedings of Geosynthetic Liner Systems: Innovation, Concerns, and Design, IFAI, St. Paul, MN, 1993, p. 169-196.
- [12] **Aghiles BELLABIOD et belkacem HADJ-ALI**, « Caractérisation d'une Géo-membrane PEHD : l'application à l'Etanchéité d'un bassin d'une Station d'Épuration des Eaux Usées », Mémoire Master, Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou, 2017.
- [13] **M. Schoenbeck**, Performance of Chlorosulfonated Polyethylene Geomembranes after Long Term Weathering Exposure, in Staff, C. E. (Ed.), The Foundation and Growth of the Geomembrane Industry in the United States, International Conference on Geomembranes, Denver, CO, USA, pp. 5–8 (1984).
- [14] **W W. Müller**, « HDPE Geomembranes in Geotechnics », Berlin: Springer, 2007.

- [15] « Ébauche d'Évaluation Préalable Pour le Défi Concernant le Noir de Carbone », Environnement Canada, Numéro de registre du Chemical Abstracts Service,1333-86-4,(2011).
- [16] **C. PONS**, « Durabilité Des Géomembranes En Polyéthylène Haute Densité Utilisées Dans les Installations de Stockage de Déchets Non Dangereux », Mémoire l'Université Paris-Est P : 13.
- [17] **J-P.GIROUD**, « Production des géomembranes Composition et production des géomembranes», 2015.
- [18] **Sh. Jafarzadeh**, Crystallinity in geomembranes, Publication 2020.
- [19] **C.Vasile, M.Pascu**, « Practical Guide to Polyethylene », iSmithers Rapra Publishing, 2005.
- [20] **A.SCUERO et G.VASCHETI**, « dispositif d'étanchéité par géo-membranes pour les barrages », Nathalie Schauner2010.
- [21] **M A. Spalding et A M. Chatterjee** (ed.), « Handbook of Industrial Polyethylene and Technology »: Definitive guide to manufacturing, properties, processing, applications and markets set. John Wiley & Sons, 2017.

CHAPITRE II

SYNTHESE DES POLYETHYLENES

II.1. VOIES DE SYNTHÈSE DES POLYMÈRES

Les polymères sont des matériaux qu'on retrouve dans un grand nombre et variables applications telles que les emballages, le bâtiment et la construction, le transport, les équipements électriques et électroniques, l'agriculture, ainsi que dans les secteurs médical et sportif. Il existe deux voies de synthèse des polymères à savoir : par réaction en chaîne (polyaddition) et par polycondensation.

II.1.1 La Polycondensation

C'est une réaction de polymérisation par étape où on a libération d'un sous-produit de la réaction (souvent de l'eau). Elle se déroule entre des monomères contenant aux minimums deux groupements fonctionnels réactifs telle que la montre le Schéma réactionnel N1 [1].

II.1.2. Polymérisation En Chaîne (polyaddition)

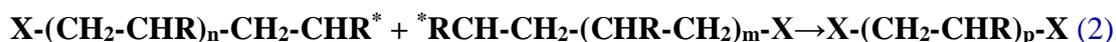
Une polymérisation en chaîne ou polyaddition comporte trois étapes principales. La première est l'étape d'initiation où le centre actif réagit avec le monomère pour initier la réaction comme c'est montré par la réaction 1.

La deuxième étape est l'étape de propagation ou la réaction d'addition du centre actif avec le monomère, le centre actif est régénérée à chaque étape, permettant la réaction continuer (réaction 1).



Avec $m = n + 1$.

La troisième et dernière étape est la terminaison de la chaîne en croissance par une terminaison bimoléculaire ou une réaction de transfert (réaction 2).



Où $p = n + m + 2$.

températures comprises entre 80 et 95 °C et à la pression d'éthylène de 0,7 à 1,5 MPa [4].

Depuis les découvertes initiales de Ziegler et de Natta, de nombreuses évolutions ont eu lieu afin d'améliorer les performances des catalyseurs (voir le **Tableau II.1**). En effet, la première génération de catalyseurs avait de faibles stéréospécificités en polymérisation du propylène et surtout une faible activité. Il était donc nécessaire d'effectuer des lavages du polymère afin d'éliminer les résidus métalliques issus du catalyseur et la partie atactique dans le cas du polypropylène [10].

Différentes améliorations ont suivi notamment la dilution à l'état solide du TiCl_3 dans AlCl_3 par Esso [11]. L'ajout d'un donneur d'électron, une base de Lewis, a accru l'activité et la stéréospécificité pour la synthèse de polypropylène donnant lieu aux catalyseurs de deuxième génération (toujours en présence d'un alkyl aluminium) [12]. Les étapes de lavages du polymère ont été supprimées à l'arrivée du catalyseur Ziegler-Natta supporté, troisième génération de catalyseur. Le TiCl_3 est remplacé par le TiCl_4 qui est imprégné sur une surface de MgCl_2 par épitaxie, donnant des espèces catalytiques très similaires au TiCl_3 en plus grand nombre et, par conséquent, accroissant l'activité en polymérisation de l'éthylène [13,14]. Ce fort gain d'activité entraîna la synthèse de nouveaux polymères tels que des copolymères d'éthylène et des α -oléfines (PEBDL). Ce système $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{AlR}_3$ ne permettant pas d'obtenir une bonne stéréospécificité en polymérisation du propylène, il était nécessaire d'associer ce système $\text{TiCl}_4/\text{support}$ avec également des bases de Lewis dite internes (BLI) forçant l'orientation de la chaîne en croissance sur le site actif. La première utilisée fut le benzoate d'éthyle puis les bases de Lewis bidentates telles que les phtalates. Toutefois, ces dernières réduisent l'activité de manière conséquente. La quatrième génération de catalyseur fut décrite par l'ajout d'une deuxième base de Lewis dite externe (BLE) qui augmentait leur activité et encore la stéréospécificité du polypropylène. La cinquième génération est une simplification du système en substituant le couple BLI/BLE par une seule base de Lewis interne, généralement les composés 1,3-diéthers ne réduisant pas l'activité ou l'isospécificité du pré-catalyseur [15].

Enfin, une sixième génération peut être considérée : les métallocènes à base de zirconium, monosites et moléculaires, solubles et étant active par le méthylaluminoxane (MAO), ils conduisent à des activités très élevées en polymérisation de l'éthylène. Cette catalyse homogène induit un seul et même centre actif qui conduit à un seul et même type de chaîne contrairement à la catalyse Ziegler-Natta hétérogène qui a une pluralité de centres actifs et donc des chaînes de polymère de composition différente [4].

Au niveau industriel, la catalyse de type Ziegler-Natta est utilisée pour la fabrication par polymérisation du polyéthylène haute densité (PEHD), du polyéthylène moyenne densité, du polyéthylène à basse densité linéaire (PEBDL), du polyéthylène à très basse densité (PETBD), et aussi le polypropylène isotactique (PPi) [16].

Tableau II.1 : Évolution de la catalyse Ziegler-Natta pour la polymérisation

	Génération					
	1	2	3	4	5	6
Améliorations	Procédés à basse pression (PEHD, PP, EPDM)	Augmentation de la stéréosélectivité	Augmentation de l'activité + procédé en phase gaz	Contrôle de la morphologie et de la sélectivité	Actif et sélectif sans base de Lewis externe	activités très élevée en polymérisation de l'éthylène
Modifications	Système Ziegler : $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ Système Natta : $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$	Ajout d'une base de Lewis	Dépôt sur support MgCl_2	Ajout de 2 bases de Lewis	Une seule base de Lewis (1,3-diéthers)	Ajout d'une métallocènes à base de zirconium

II.2.2. Catalyseur Phillips

Il est, aussi, un catalyseur hétérogène constitué d'un oxyde de chrome dispersé à la surface d'un support minéral de type silice ou silice-alumine (zéolithe) [17]. Il est utilisé pour produire environ la moitié du polyéthylène du monde [18]. En 1953, Robert Banks et John Paul Hogan, tous deux chez Phillips Petroleum, ont déposé les premiers brevets sur ce catalyseur. Quatre ans plus tard, le procédé a été commercialisé [19].

Le catalyseur Phillips à base de chrome était le catalyseur préféré pour la fabrication de PEHD et PEBDL en raison de son activité catalytique relativement plus élevée. Mais plus important encore, le PEHD et le PEBDL fabriqué avec ce catalyseur possédait une meilleure résistance mécanique et propriétés physiques très recherchées pour le marché du moulage par soufflage. Le PEBDL et le PEHD produits avec le catalyseur Ziegler à base de Ti n'ont pas été en mesure de produire une qualité de polyéthylène qui pourrait rivaliser avec le PEHD fourni par le catalyseur Phillips en particulier pour ce marché [20].

II.2.3. Catalyseur À Base d'Alkyl Métallique

Les alkyles métalliques, définis comme des composés organométalliques contenant au moins une liaison σ carbone-métal, sont essentiels à la performance des catalyseurs de Ziegler-Natta, sont intimement impliqués dans le mécanisme de polymérisation de Ziegler-Natta. La plupart des alkyles métalliques couramment utilisés avec les catalyseurs de polyéthylène industriels s'enflamment spontanément lorsqu'ils sont exposés à l'air et sont explosivement réactifs avec l'eau. Les alkyles métalliques sont également utilisés avec des catalyseurs au chrome sélectionnés et avec pratiquement tous les catalyseurs à site unique. Pour l'industrie du polyéthylène, les types les plus importants sont les alkyles d'aluminium et les alkyles de magnésium. Les catalyseurs Ziegler-Natta modernes utilisent des alkyles d'aluminium principalement comme cocatalyseurs, tandis que les alkyles de magnésium sont utilisés presque exclusivement comme matières premières pour la production de catalyseurs supportés [4].

II.2.3.1. Les Catalyseurs Alkyles d'Aluminium

Les alkyles d'aluminium sont produits commercialement depuis 1959 en utilisant une technologie initialement autorisée par Karl Ziegler. Les alkyles d'Aluminium les plus connus sont le triméthylaluminium (qui est produit par un processus coûteux en plusieurs étapes), l'Iodure de diéthylaluminium (qui nécessite de l'iode coûteux), le triéthylaluminium (TEAL) est l'alkyle d'aluminium le plus important et vendu dans le monde, et l'alkyles d'aluminium chlorés, tels que le chlorure de diéthylaluminium (Le DEAC) [4].

II.2.3.2. Les Catalyseurs Alkyles De Magnésium

À la fin des années 1960, on a découvert que les composés inorganiques de magnésium, en particulier $MgCl_2$, constituent d'excellents supports pour les catalyseurs Ziegler-Natta. Les alkyles de magnésium les plus connus sont les halogénures d'alkyl magnésium. Ces réactifs ont été découverts par Victor Grignard en 1905 et sont plus connus sous le nom de réactifs de Grignard [4].

II.2.4. Catalyseur Métallocènes (Mono Site)

En 1980, le professeur Walter Kaminsky et ses collègues de l'Université de Hambourg ont signalé le développement d'une nouvelle classe de catalyseurs à site unique pour la polymérisation de l'éthylène [20]. Ces catalyseurs sont utilisés soit sous une forme soluble, soit sur supports inertes. Le composant est un complexe métallocène de zirconium ou de titane Le deuxième composant, appelé co-catalyseur, est un composé organoaluminique spécial -le méthylalumoxane- (généralement abrégé en MAO) [9]. Ils présentent une activité élevée pour la polymérisation de l'éthylène après avoir été activés au méthylaluminoxane $[Al(CH_3)O]_n$ [21]. Les pré-catalyseurs de type métallocènes sont des catalyseurs homogènes initiateurs à site unique, contrairement aux initiateurs multi sites de type Ziegler Natta et de Philips à base de chrome, car chaque atome métallique possède le même environnement de coordination [22].

L'utilisation de catalyseurs métallocène dans la production du polyéthylène, impliquait la polymérisation de l'éthylène en présence d'autres α -oléfines telles que le

1-butène et le 1-hexène [20]. Ce type de polyéthylène présentait une grande uniformité et une distribution de poids moléculaire très étroite dont le rapport des poids moléculaires en poids et en nombre (M_w/M_n) est de 2 [20]. Les catalyseurs à métallocènes sont, principalement, utilisés pour la synthèse de résines PEHD et PEBDL [9].

II.3. LES DIFFERENTES TYPES DES POLYETHYLENES ET LEUR PROPRIETES

Le polyéthylène fut découvert en 1933 par Reginald Gibson et Eric Fawcett qui travaillaient pour la compagnie britannique Imperial Chemical Industries (ICI) [23]. Bien qu'il soit maintenant connu depuis près de 80 ans, il demeure un sujet de recherche très actuel. Il est le polymère produit dans le monde avec pratiquement le plus grand tonnage d'environ 84 millions de tonnes métriques [7]. Ce polymère appartient à la famille des polyoléfines. On trouve dans le commerce plusieurs polyéthylènes avec des poids moléculaires et une cristallinité (densité) variable. Ils comprennent également divers degré et longueur de ramification. En conséquent, la densité s'étend de $0,87 \text{ g/cm}^3$ et $0,97 \text{ g/cm}^3$. Typiquement, plus la densité du polymère est élevée, plus le degré de cristallinité est élevé et plus le polymère est rigide et dur [24]. Les principaux types de polyéthylène sont présentés ci-dessous et leurs propriétés dépendent du catalyseur utilisé.

II.3.1 Polyéthylène Haute Densité (PEHD)

Le polyéthylène haute densité est le grade qui se rapproche le plus de la structure idéale du polyéthylène. C'est un polymère linéaire avec seulement quelques ramifications (**Figure II.1**). Les ramifications, lui permettent de s'organiser sous forme de cristaux plus gros et plus uniformes que ceux du PEBD [3,24]. Le nombre de ramifications résiduelles peut varier entre 0 (non détectable) et 7 ramifications par 1000 carbones [25]. En raison de son très faible niveau de ramification, le polyéthylène haute densité est parfois appelé polyéthylène linéaire (PEL) (beaucoup plus faible que le PEBD). Ce qui se traduit par un degré de cristallinité beaucoup plus élevé, généralement compris entre 70 % et 80 % [24] avec une densité élevée ($0,942\text{-}0,965 \text{ g/cm}^3$) [25]. Et des points de fusions qui varient entre ($125\text{-}132^\circ\text{C}$) [23]. Ce

polymère est synthétisé par polymérisation catalytique de l'éthylène à basses pressions (<10 MPa) et à des températures inférieures à 200°C et ceci en utilisant un catalyseur de type Ziegler-Natta ou Phillips [25,26].

Le PEHD est beaucoup plus dense, plus rigide et moins perméable que les autres types de polyéthylène à l'exception du polyéthylène à haut poids moléculaire (PEHPM) et ultra haut poids moléculaire (PEUHPM) [24]. Il a également une résistance à la traction élevée, quatre fois supérieure à celle du polyéthylène basse densité (PEBD) et une résistance à la compression aussi grande. Le poids moléculaire extrêmement élevé du PEHD associé à son très faible coefficient de frottement lui confère une résistance à l'abrasion. Grace à sa cristallinité, il présente une bonne résistance chimique aux produits corrosifs (à l'exception des acides oxydants forts à des températures élevées). Certains hydrocarbures ne provoquent qu'un léger gonflement superficiel à température modérée. L'humidité et l'eau (y compris l'eau salée) n'ont aucun effet sur le PEHD. En plus de son innocuité, il peut être utilisé dans des applications d'immersion en eau douce et en eau salée. Par contre le PEHD a une résistance aux chocs plus faible que celle du PEBD en particulier à basses températures. Et son retrait est plus élevé que le PEBD [23].

Ses nombreux avantages font qu'il est utilisé dans de variables domaines d'application où une résistance élevée, une rigidité et/ou une résistance chimique élevée sont requises [24]. Comme les produits des emballages de produits chimiques, des tuyaux, les fils de revêtement et d'isolation des câbles.

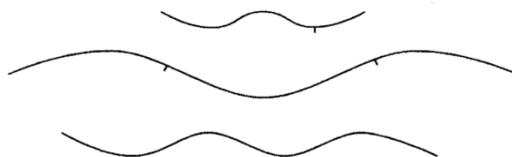


Figure II.1 : Représentation schématique de polyéthylène haute densité (PEHD) [27].

II.3.2 Polyéthylène Basse Densité (PEBD)

Le polyéthylène à basse densité est semi-rigide. C'est le premier polyéthylène à être développé. Le PEBD est un polyéthylène fortement ramifié (**Figure II.2**) (de 20 à

30 ramifications pour 1000 carbone). Les ramifications sont situées aléatoirement le long de la chaîne polymérique et peuvent aussi être ramifiées. La présence de telles ramifications empêche le polymère de cristalliser (le degré de cristallinité est en généralement compris entre 40 % et 55 %) [24, 25]. Sa densité est donc relativement faible ($0,910-0,925\text{g/cm}^3$) et son point de fusion est inférieur à $115\text{ }^\circ\text{C}$ ($98-115^\circ\text{C}$) [25]. Ce type de polyéthylène est synthétisée par polymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression à environ 200°C [28].

Le polyéthylène présente une bonne ténacité et flexibilité par rapport au PEHD avec une résistance aux produits chimiques et aux intempéries. Son absorption d'eau est faible comme tous les polyéthylènes. Par contre il a une faible résistance à la traction. Ce polymère est utilisé pour la fabrication de films (sac plastiques, emballage ...) ou de flacons souples [3].

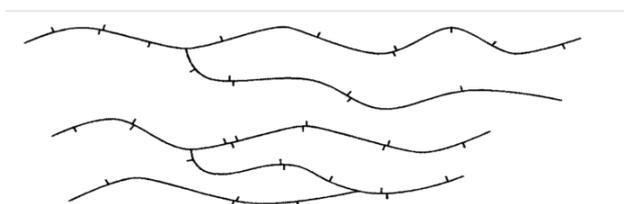


Figure II.2: Représentation schématique de polyéthylène basse densité (PEBD) [27].

II.3.3. Polyéthylène Basse Densité Linéaire (PEBDL)

Le Polyéthylène Basse Densité Linéaire est un polyéthylène de faible densité (de l'ordre de $0.910-0.925\text{ g/cm}^3$) possédant des ramifications courtes de longueur constante et réparties aléatoirement le long des chaînes principales (Figure II.3). Le nombre de ramification varie entre 10 et 40 par 1000 carbones [25]. Contrairement au PEBD, le nombre et longueur de ramifications sont moindres et la distribution du poids moléculaire est étroite. Par conséquent, sa cristallinité (semi-cristallin 35 à 60 %) et ses propriétés mécaniques sont plus élevées que celles du PEBD [29] et son point de fusion varie entre ($100-125^\circ\text{C}$) [23]. Ce type de polymère est préparé par copolymérisation catalytique de l'éthylène à basse pression avec une α -oléfine comme le propylène, le butène, l'hexène ou l'octène [30], en utilisant des catalyseurs de type Ziegler ou Phillips ou encore de type métallocène.

Le PEBDL a une ténacité et une grande résistance à la perforation par rapport au PEBD. Sa résistance aux chocs est élevée, associées à une bonne résistance chimique. Il exhibe aussi une meilleure résistance thermique, une résistance à la fissuration et des propriétés barrière à l'humidité. Il est plus souple que le PEHD (un quart de la rigidité du PEHD) [29]. Le PEBDL est utilisé dans la fabrication de films, de tuyaux flexibles, de câbles, de jouets, etc.

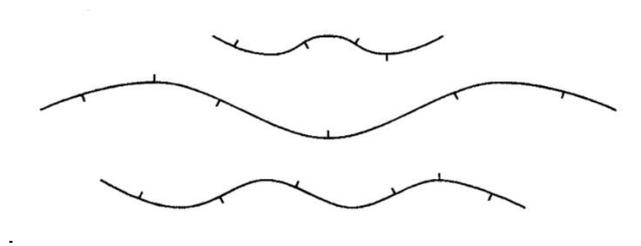


Figure II.3: Représentation schématique de polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) [27].

II.3.4. Polyéthylène Très Basse Densité Linéaire (PETBDL)

Le Polyéthylène Très Basse Densité Linéaire est une forme du polyéthylène linéaire à basse densité qui présente des ramifications de chaîne accrue (Figure II.4) [31]. Cette quantité élevée de ramification (40 à 150 ramifications par 1000 carbones) rend ce polymère principalement non cristallin, ce qui se traduit par une faible densité (0,890-0,915 g/cm³), une flexibilité plus élevée [25] avec un degré de cristallinité de 10 à 20 % [9] et un point de fusion variant entre (60-100°C) [23]. Il est produit par des techniques de polymérisation à basse pression utilisant des catalyseurs métallocènes. Le PETBDL à, également, de bonnes propriétés d'étanchéité et d'adhérence à chaud. Il est hautement transparent et plus résistant à la perforation.

Les principales applications incluent les films (multicouches) pour l'emballage alimentaire, y compris les sacs de glace, les films de congélation, ainsi que les emballages de remplissage et de scellage [24].



Figure II.4: Représentation schématique de polyéthylène très basse densité linéaire (PETBDL) [27].

II.3.5. Polyéthylène Haute Densité À Ultra Haut Poids Moléculaire (PEHD-UHPM)

Le Polyéthylène Haute Densité à Ultra Haut Poids Moléculaire a été synthétisé pour la première fois par Karl Ziegler au début des années 1950 et commercialisé en 1955 [23]. Il est constitué de chaînes très longues, contenant entre 100 000 à 250 000 unités monomères par molécule et parfois plus de 1000000, contre 700 et 1 800 unités pour le PEHD [24]. Sa densité varie entre 0,94 et 0,95 g/cm³. Il est produit par la polymérisation d'éthylène gazeux par catalyse Ziegler-Natta et les catalyseurs métallocènes [23]. Il en résulte un matériau très résistant, avec actuellement, la plus grande résistance aux chocs de tous les composés thermoplastiques [32]. Il est aussi résistant aux produits chimiques corrosifs, à l'exception des acides oxydants, et est résistant aux rayonnements UV. Sa résistance à la traction est élevée ainsi que sa résistance aux fissures sous contrainte environnementale. Comme tout PE, il a une faible absorption à l'humidité et a un très faible coefficient de frottement (est nettement plus faible que celui du nylon ou de l'acétal), il est aussi très résistant à l'abrasion (dans certaines formes, il est jusqu'à quinze fois plus résistantes à l'abrasion que l'acier).

Le **Tableau II.2** récapitule l'essentiel des propriétés des différents polyéthylènes.

Tableau II.2 : les propriétés (physique, thermique et mécanique) de différents types PEs [27, 23,3].

Propriétés	PEHD	PEBD	PEBDL	PETBDL	PEUHPM
$d(\text{g}/\text{cm}^3)$	0.942-0.965	0,910-0,925	0,910-0,925	0,890-0,915	0,94 - 0,95
Xc (%)	70 - 80	40 – 55	35 – 60	10-20	_____
Nbre _{ramification/} 1000 Carbones	0 – 7	20–30 (méthyl) ; 3–5 (n-butyl)	10 - 40	40 -150	_____
T _{fusion} (°C)	125–132	98–115	100–125	60-100	_____
Température de déformation thermique (°C à 0.45MPa)	80-90	40-44	55-80	_____	95
Module d'Young(MPa)	1100-1400	170-350	270-910	_____	300–600
Module de flexion (MPa à 23°C)	750-1575	245-335	280-1100	< 276	1000-1700
$\sigma_{\text{élastiquetraction}}$ (MPa)	18-31	9-19	8-19	<8	_____
σ_{traction} (MPa)	22-31	8-31	13-45	17-34.5	_____
$\epsilon_{\text{traction}}$ (%)	10-1500	100–650	100–950	100-600	200-500
Dureté Shore D	66-73	44-50	55-70	25-55	62-66

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **G. Bhat, V. Kandagor**, in *Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers*, 2014.
- [2] **Abdoulaye Seyni**, thèse doctorat université de Toulouse, génie des procédés et environnement, 2008 <http://oatao.univtoulouse.fr/7820/1/seyni.pdf>.
- [3] **C. DOMMANGET**, « Polymérisation radicalaire contrôlée: le défi de l'éthylène », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, 2013.
- [4] **D B. MALPASS**, « Introduction to industrial polyethylene: properties, catalysts, and processes », John Wiley & Sons, 2010.
- [5] **T E. Nowlin, R I. Mink, Y V. Kissin**, In *Transition Metal Polymerization Catalysts* Hohh,R , Mathers, R T (Eds) (2009) John Wiley& Sons, Hoboken, p 131.
- [6] **Y V. Kissin**, « Alkene Polymerization Reactions with Transition Metal Catalysts », (2008) Elsevier, Amsterdam.
- [7] **M A. SPALDING, et A M. CHATTERJEE (ed.)**, « Handbook of industrial polyethylene and technology: Definitive guide to manufacturing, properties, processing, applications and markets », John Wiley & Sons, 2017.
- [8] **M. HUMBERT**, « Réactivité et Spectroscopies pour caractériser l'effet des acides de Lewis en Catalyse de Polymérisation Ziegler-Natta », Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2019.
- [9] **Y V. kissin**, « Polyethylene end use properties and their physical meaning », hanser publication, Germany, 2013, e-book-isbn 978-1-56990-521-0.
- [10] **Th. SENNINGER**, « Catalyse de polymérisation, Ed. Techniques Ingénieur », (1998).
- [11] **R. Lieberman, C. Stewart**, « In Encyclopedia of Polymer Science and Technology », American Cancer Society, 2004.
- [12] **E. Moore, P. Jr**, « Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications », Hanser Gardner Publications: Munich; New York: Cincinnati, (1996).
- [13] **L.Barino, R. Scordamaglia**, « Macromolecular Theory and Simulations », (1998), 7-407.
- [14] **V.BUSICO, et R. CIPULLO**, « Microstructure of polypropylene », *Progress in Polymer Science*, (2001), vol. 26, no 3, p. 443-533.
- [15] **W. KAMINSKY (ed.)**, « Polyolefins: 50 years after ziegler and natta I: polyethylene and polypropylene », Springer, 2013.
- [16] **M. Carrega**, « Aide-mémoire - Matières plastiques », coll. « Aide-Mémoire », Dunod/L'Usine nouvelle, 2009, 2^e éd., 256 p.

- [17] **M P. Mcdaniel**, « A Review of the Phillips Supported Chromium Catalyst and Its Commercial Use for Ethylene Polymerization », *Advances in Catalysis*, 2010, Volume 53, p. 123.
- [18] **B M. Weckhuysen et R A. Schoonheydt**, « Olefin polymerization over supported chromium oxide catalysts », *Catalysis today*, 1999, vol. 51, no 2, p. 215-221.
- [19] **J.P. Hogan, R.L. Banks**, brevet américain 2, 825,721 de Phillips Petroleum Company, rempli en août 1954 et publié en mars 1958.
- [20] **Th E. NOWLIN**, « Business and Technology of the Global Polyethylene Industry: An In-depth Look at the History, Technology, Catalysts, and Modern Commercial Manufacture of Polyethylene and Its Products », John Wiley & Sons, 2014.
- [21] **H. Sinn et W. Kaminsky**, « Ziegler-Natta Catalysis, in *Advances in Organometallic Chemistry* », F.G.A. Stone and W. Robert, Editors. (1980), Academic Press, p.99-149.
- [22] **G. ODIAN**, « Principles of polymerization », John Wiley & Sons, (2004), Inc. p. 619-728.
- [23] **C. VASILE et M. PASCU**, « Practical guide to polyethylene », iSmithers Rapra Publishing, 2005.
- [24] **Polyolefins (polyalkenes)**, © 2015-2021 polymerdatabase.com.
- [25] **Laurence Piché**, « Synthèse Et Caractérisation De Nouveaux Catalyseurs À Base De Palladium Et De Ruthénium Pour La Polymérisation De L'éthylène Et Sa Copolymérisation Avec Des Monomères Polaires », Thèse De Doctorat En Chimie Université Du Québec À Montréal, 2011.
- [26] **C. PONS**, « Durabilité des géomembranes en polyéthylène haute densité utilisées dans les installations de stockage de déchets non dangereux », Thèse de doctorat. Paris Est, 2012.
- [27] **A J. PEACOCK**, « Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications », CRC press, 2000.
- [28] **COMITE FRANÇAIS DES GEOSYNTHETIQUES**, «Recommandations générales pour la réalisation d'étanchéités par géo-membranes », ÉDITION DE 2017.
- [29] **Medjdoub Noureddine**, « Etude des mélanges et des composites à base du système PLA/ (PEBD-PEBD-L): Caractérisations morphologique et thermo rhéologique et Etude de la biodégradation », Thèse de doctorat, université de Sétif, 2018.
- [30] **M. M, JEROME**; « Synthèse et Caractérisation de Silicates de Calcium Hydratés Hybrides », Thèse de Doctorat, Université de Paris URF scientifique d'Orsay, Paris, (2003).
- [31] **J. SCHEIRS**, « A guide to polymeric geomembranes », a practical approach, John Wiley & Sons, 2009.
- [32] **H.L, STEIN**, « Ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) », *Engineering materials handbook*, (1988), vol. 2, p. 167-171.

CHAPITRE III
PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX
ET TECHNIQUES D'ANALYSE

III.1. MATERIAUX UTILISES

Les géomembranes PEHD utilisée dans ce travail sont des géomembranes commercialisées par l'unité ALGM de BBA. Les Échantillons sont offerts gracieusement par l'unité.

Pour cette étude on a travaillé sur sept formulations de géomembranes avec différentes matrices polyéthylènes utilisé. Les formulations ont été notées : FB1350, FB1370, QTR400, QK307, Sabic, Lupolen et Rigidex.

Les géomembranes sont composée d'une fraction majoritaire (plus de 90%) de résine polyéthylène et une fraction de noir de carbone incorporé directement dans une formulation de master batch. Le même master batch est utilisé pour toutes les formulations dont les propriétés sont regroupées dans le **Tableau III.2**. Il est commercialisé par Ampacet Europe S.P.A.

L'essentiel des propriétés des matériaux utilisés telles quelles sont données par la fiche techniques, est résumé dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.1 : *Propriétés des polyéthylènes utilisés dans l'étude telles quelles sont données par les fiches techniques.*

Matériau	FB1350	FB1370	Sabic	Rigidex	Lupolen	Qk307	Q-TR400
Propriété							
Densité (g.cm⁻³)	0.935	0.938	0.938	0.938	0.937	0.937	0.938
MFI (190°C /21.6kg) (g/10min)	15	13	0.4 ^(2.16kg)	0.20 ^(2.16kg)	12.5	21.0	11
T_f (°C)	127	129	/	127	127	/	/
Vicat	/	113	/	121	121	/	/

(A50/10N) (°C)							
σ_R (MPa) MD/TD	57/48	65/50	18	50/48	/	20	20
ϵ_R (%) MD/TD	400/650	400/650	>600	>350	/	>800	>600
σ_S (MPa) TD	/	/	19	19	/	/	/
E (MPa) MD/TD	500/650	550/650	/	600	/	830	760
F _{pénétration} (N)	/	/	/	/	/	/	/
Antioxydant	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui

Tableau III.2 : Propriétés du master batch utilisé dans l'étude telles quelles sont données par sa fiche technique.

Master batch Ampacet

Propriété

Densité (g.cm ⁻³)	1,17	Antioxydant	Oui
Taux de Noir de carbone %	40	Anti UV	Oui

Matrice de transport

PEBDL

III.2. PROCÉDÉS D'ÉLABORATION DE LA GÉOMEMBRANE

La fabrication des Géomembrane utilisées dans ce travail est réalisée par le procédé d'extrusion Cast sur une ligne de production allemande « Khaune K125 ». Un pré-mélange formulé par un dosage gravimétrique est d'abord réalisé suivant les fractions désirées des différents constituants de la géomembrane à savoir la matrice principale et le master batch. Une fois le dosage est réalisé, le mélange est introduit dans la chambre de l'extrudeuse mono-vis avec un profil de température variant de 180°C à 210°C. La matière fondue passe par un mélangeur statique pour homogénéiser le mouvement de la matière à l'état fondu, puis traverse un filtre pour éliminer les impuretés.

À la sortie de l'extrudeuse, la matière est aplatie à travers une filière plate d'une largeur de 7m et puis insérée à travers une série de calandres afin de refroidir le produit, ajuster l'épaisseur et tirer la feuille de la géomembrane formée d'épaisseur désirée (1.5 mm).

III.3. TECHNIQUE DE CARACTÉRISATION

La partie expérimentale de ce travail a été réalisé dans deux laboratoires différents. Concernant les essais de traction, les mesures de la dureté Shore D, l'essai de poinçonnement, les mesures de la densité, de l'IF ainsi que le test NCTL ont été réalisées au niveau du laboratoire de la société- Algérienne Géo-membrane ALGM de Bordj Bou Arreridj. Alors que l'analyse par DRX et le point de ramollissement VICAT ont été réalisés au niveau de l'unité de recherche des matériaux émergents à l'université de Sétif.

III.3.1. Essai De Traction Mécanique

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

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

Les propriétés en traction (Module d'Young E , contrainte à la rupture σ_r et déformation à la rupture ϵ_r ainsi que la contrainte et déformation au seuil d'écoulement σ_s et ϵ_s) sont évaluées à partir des courbes contrainte-déformation comme suit :

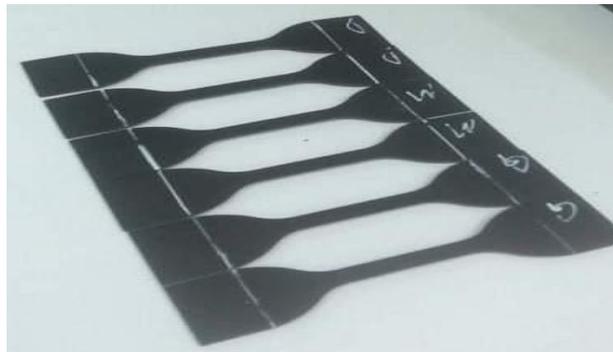


Figure III.1 : Éprouvettes de traction mécanique



Figure III.2 : La machine de traction mécanique.

- **Module d'élasticité :** C'est le rapport de la contrainte de traction à la déformation correspondante dans la limite de contrainte maximale qu'une matière peut supporter. Il représente un critère de rigidité, il s'exprime suivant l'équation (1).

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

Où :

E:Module d'élasticité (MPa).

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

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

Contrainte à la rupture : C'est la charge de traction supportée par l'éprouvette à l'instant de sa rupture par unité de surface, elle est donnée suivant l'équation (2) :

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

Où :

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

S: Section initial (m²).

- **Allongement à la rupture** : C'est l'augmentation de la distance entre les repères sur la partie calibrée de l'éprouvette produite par une charge de traction au moment de la rupture de l'éprouvette. Il est indiqué en pourcentage sous la forme suivante :

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

Où :

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

l_0 : Longueur initiale de l'éprouvette.

l : Longueur finale de l'éprouvette.

- **Contrainte au seuil** : C'est la charge de traction supportée par l'éprouvette au seuil d'écoulement par unité de surface, elle est donnée suivant l'équation (4) :

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

Où :

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

S : Section initiale (m^2).

- **Allongement au seuil** : Il est donné par l'équation (5) :

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

Où :

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

l_0 : Longueur initiale de l'éprouvette;

l : Longueur au seuil d'écoulement de l'éprouvette.

III.3.2. Essais De Poinçonnement (PIN)

La mesure de la force maximale de poinçonnement PIN est réalisée à la température ambiante suivant la norme ASTM D4833. Les éprouvettes sont sous forme de disque d'un diamètre moyen de 150 mm (**Figure III.3**). Le test a été effectué sur une machine de traction Zwick/Roell Z2 équipé d'une charge d'1KN comme le montre la **Figure III.4**.



Figure III.3 : Éprouvette du test de poinçonnement PIN.

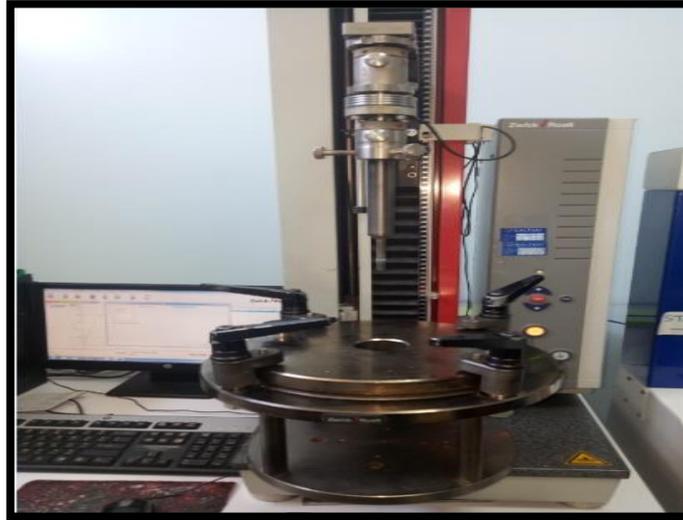


Figure III.4 : *Dispositif de poinçonnement PIN.*

Durant cet essai, un poinçon d'un diamètre de 0.8mm est amené au contact de l'éprouvette et enfonce au travers de celle-ci à une vitesse de 50 ± 5 mm/min. L'enregistrement de l'enfoncement commence à une pré-charge de 20 N.

Dans ce test, on s'intéresse à l'évaluation de la résistance maximale au poinçonnement « F_p » exprimée en KN.

III.3.3. Essais De Dureté Shore D

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



Figure III.5 : Instrument de mesure de la dureté Shore D.

III.3.4. Mesure de l'Indice de fluidité en masse (IF)

Afin d'étudier l'effet des différentes matrices polyéthylènes sur le comportement rhéologiques de la géomembrane, des mesures de l'indice de fluidité des échantillons prélevés ont été faites à l'aide d'un appareil type BMF-001 suivant la norme ISO 1133. L'appareil en question montré sur la **Figure III.6**, est constitué principalement d'un cylindre de longueur 9,48 mm et d'une filière d'un diamètre de 0,4 mm. La matière est introduite à l'intérieur du cylindre à une $T=190^{\circ}\text{C}$ jusqu'à sa fusion totale. Ensuite une charge de 2,16kg ou 21,6 kg est placée sur un piston mobile et la masse qui s'écoule pendant un temps «t» est mesurée. Au minimum 5 coupes ont été réalisées pour chaque prélèvement la masse correspondante est notée «m».

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

$$MFI(g/10\ min) = \frac{600*m}{t} \quad (6)$$

Où :

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

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

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

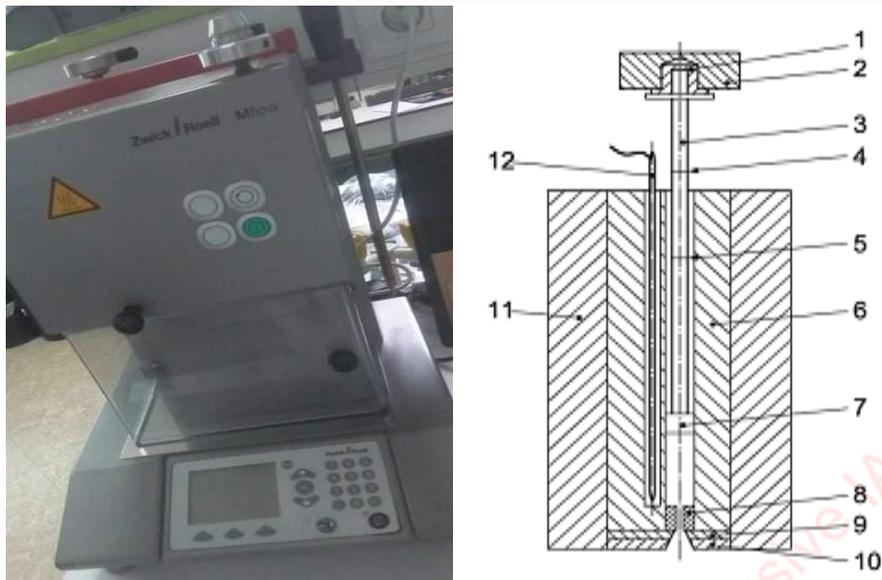


Figure III.6 : Vue d'ensemble de l'appareil de mesure de l'MIF.

- | | |
|------------------------------|---|
| 01- Isolant thermique | 07- Tête du piston. |
| 02- Poids amovible. | 08- Filière. |
| 03- Piston. | 09- Plaque soutenant la filière. |
| 04- Repère supérieur. | 10- Plaque isolante. |
| 05- Repère inférieur | 11- Isolant thermique. |
| 06- Cylindre. | 12- Capteur de température. |

III.3.5. Densité

La densité des échantillons est déterminée en utilisant une balance hydrostatique Mettler Toledo modèle ML (**Figure III.7**). Cette balance permet de déterminer la masse de l'échantillon dans l'air et dans un liquide auxiliaire comme l'eau dont la densité est connue. La densité de l'échantillon est déterminée en appliquant la relation suivante :

$$\rho = \frac{A}{A-B} (\rho_{air} - \rho_{liquide}) + \rho_{liquide} \quad (7)$$

Sachant que :

- « ρ » est la densité de l'échantillon.
- « P_{air} » est la masse volumique de l'air qui est égale à 0.0012 g/cm^3 .
- « $\rho_{liquide}$ » est la masse volumique du liquide auxiliaire utilisé.
- « A » est le poids de l'échantillon dans l'air.
- « B » est le poids de l'échantillon dans le liquide auxiliaire.



Figure III.7: *balance hydrostatique.*

III.3.6. Température de ramollissement VICAT:

Le point de ramollissement Vicat a été déterminé en utilisant une station d'essai HDT-Vicat modèle CEAST & HV6 (milan, Italie), en suivant la norme ASTM D1525-07A120.

Trois échantillons ont été testés pour chaque prélèvement. Au cours de cet essai, la température est élevée à une vitesse de 120°C/h en appliquant une charge de 10N sur l'aiguille qui pénètre l'échantillon. La température de ramollissement est enregistrée lorsque cette aiguille est enfoncée d'un millimètre dans l'échantillon.



Figure III.8 : *Vue d'ensemble de l'appareil de mesure HDT-VICAT.*

III.3.7. Diffractométrie à rayons X (DRX)

La caractérisation des différentes phases cristallines ainsi que la mesure du taux de cristallinité des géomembranes polyéthylènes des formulations étudiées, ont été réalisées par la diffraction des rayons X aux grands angles.

Les spectres ont été enregistrés en utilisant un appareil de type «PAN alytical Expert-Pro » équipé d'un tube à anticathode de cuivre et d'un monochromateur utilisant une raie $K\alpha_1$ de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha_1}=1.5406 \text{ \AA}$. Pour les mesures de la cristallinité, l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ compris entre 5 et 45° est mesurée en réflexion en utilisant un montage de Bragg-Brentano présenté sur la **Figure III.9**. Les pics de diffraction sont déterminés à partir de la loi de Bragg suivant l'équation (8).

$$n.\lambda = 2.d.\sin\theta \quad (8)$$

Où:

n est l'ordre de réflexion ;

λ est la longueur d'onde des rayons X ;

d est la distance entre deux plans cristallographiques ;

θ est le demi angle de déviation.

Le taux de cristallinité (X_c en %) est donné par le rapport de l'aire de la phase cristalline (A_{cr}) sur l'aire de la phase cristalline (A_{cr}) et amorphe (A_{am}) suivant l'équation (9) :

$$X_c(\%) = 100 * \frac{A_{cr}}{A_{cr} + A_{am}} \quad (9)$$

La taille des cristallites est déterminée en utilisant la relation de Scherrer (10) suivante :

$$L_{hkl} = \frac{K.\lambda}{\beta.\cos\theta} \quad (10)$$

Sachant que :

L_{hkl} est la taille des cristallites en \AA .

K est le facteur de forme des cristallites.

β est la largeur du pic de diffraction à mi-hauteur.

λ est la longueur d'onde de la raie de diffraction utilisée.

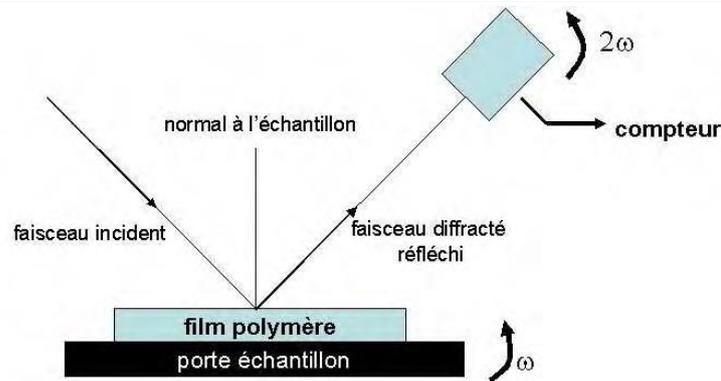


Figure III.9 : Schéma du principe d'un diffractomètre.

III.3.8. Test de résistance à la fissuration sous charge constante (Notched Constant Tensile Load NCTL)

Ce test est spécifique au géomembrane. Il est réalisé dans un équipement spécial comme le montre la **Figure III.10** sur des éprouvettes normalisées présentant une entaille de profondeur de 20% l'épaisseur de l'éprouvette (**Figure III.11**). Les échantillons sont immergés dans un bain contenant un tensioactif anionique (de l'Igepal CO 630) qui est un éthoxylate d'alkylphénol à 10% en volume et 90% d'eau distillée à 50°C. Ce milieu constitue un environnement très agressif pour la géomembrane. Les éprouvettes sont soumises à une contrainte permanente équivalente à 20% la contrainte nominale au seuil d'écoulement de l'échantillon jusqu'à leur rupture. Le test est réalisé suivant la norme NF EN 14576 sur un minimum de 5 éprouvettes pour chaque test. A la fin du test on enregistre le temps nécessaire pour la rupture des échantillons exprimés en heure qui renseigne sur la durabilité de la géomembrane. Les échantillons dont le temps excède 400 heures sont considérés comme résistants et leur durée de vie est de plus 25 ans [1].



Figure III.10: Équipement du test NCTL.

Figure III.11: Éprouvette du test de NCTL.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans cette partie on va exposer l'ensemble des résultats obtenus et leur interprétation. On va commencer par les résultats des tests mécaniques de traction (allure des courbes, module d'Young et contrainte de traction), le poinçonnement (PIN) et la dureté shore D. Puis on passera aux résultats du test rhéologique par IF et la détermination de la densité ainsi que le point de ramollissement Vicat. On abordera également la structure cristalline grâce à l'analyse par DRX et enfin on s'intéressera aux résultats du test accéléré NCTL.

IV.1 PROPRIETES MECANIKES

IV.1.1 Propriétés Mécaniques En Traction

a. Allure des courbes de traction

La **Figure IV.1-a et b** représente l'Allure des courbes de traction des échantillons découpés suivant le sens transversal (CMD) et longitudinal (MD).

Les courbes contrainte-déformation enregistrées présentent la même allure pour toutes les formulations étudiées (**Figure IV.1-a et 1-b**). Cette même allure indique un mécanisme de déformation similaire pour toutes les formulations de géomembranes étudiés et typique pour le polyéthylène, suivant les deux sens étudiés. Sur cette courbe contrainte-déformation, on peut distinguer plusieurs zones, à savoir :

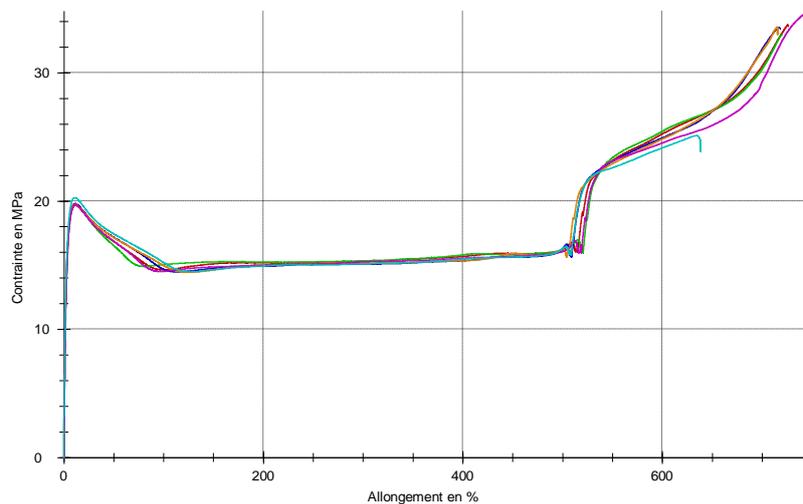
Une première zone allant du point d'application de la contrainte jusqu'au seuil et qui montre une évolution linéaire de la contrainte en fonction de la déformation. Cette évolution obéit à la loi de Hooke et indique un comportement élastique réversible des différentes GMs où les chaînes macromoléculaires du polyéthylène dans leur phase amorphe se déforment et s'allongent. Avant l'atteinte du seuil d'écoulement, des effets viscoélastiques interviennent ce qui induit à une déviation de la linéarité de la loi de Hooke [2, 3, 4].

- Une seconde zone commence après le point seuil où on constate une diminution de la contrainte appliquée en fonction de la déformation. Ceci traduit le démarrage du phénomène de striction. Celui-ci indique le début d'une déformation hétérogène des GMs

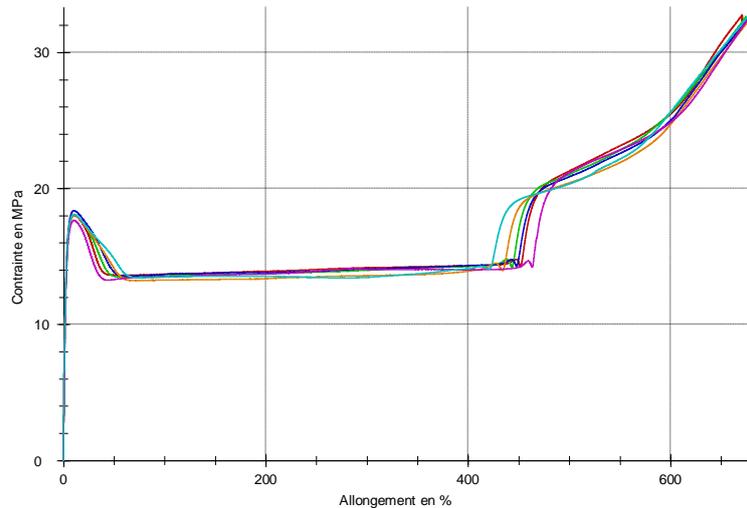
due à une distribution non uniforme de la contrainte. Cette déformation s'amorce sur un défaut existant sur l'éprouvette des échantillons des GMs testées. Le défaut en question peut être de différentes natures : une dislocation, une structure en bloc, des frontières inters cristallins dans le cristal, des structures globulaires ou fibrillaires ou encore des couches amorphes dans les polymères. La déformation se poursuit dans cette zone jusqu'au point du début d'apparition d'un plateau où la striction se stabilise [5, 6].

-Une fois la striction est stabilisée, on entame une troisième zone qui se traduit par un plateau. Ce dernier indique une propagation stable de la striction le long de la partie déformable des échantillons. Cette phase se traduit par une application d'une contrainte quasi-constante à l'échantillon le long de son taux de déformation naturel [6].

-A la fin du plateau, une dernière étape s'affiche qui s'achève au point de rupture des échantillons. Au cours de cette étape, la contrainte supportée par les échantillons augmente en fonction de la déformation qui redevient homogène. Dans cette étape, les chaînes macromoléculaires s'orientent dans le sens de l'étirement provoquant ainsi une formation d'une fraction fibrillaire ce qui cause un durcissement structural de la GMs et par conséquent une résistance plus importante à l'effort appliqué [6, 7].



(a)



(b)

Figure IV.1-a et –b : Allure des courbes de traction des formulations de GMs découpées dans le sens : a)- Machinal et b)- contre machinal.

b. Évaluation du Module élastique :

La **Figure IV.2-a et b** présente l'évolution du Module d'Young pour les sens, respectivement, transversal et longitudinal, des géomembranes élaborés en utilisant différentes matrices à savoir le FB1370, FB1350, QTR400, QK307, SABIC, LUPOLEN, et RIGIDEX K3820.

Suivant le sens transversal (**Figure IV.2-a**), on remarque que la valeur du module d'Young de la formulation QK307 est la plus importante, en comparaison aux autres formulations. Les deux formulations à base de FB1370 et du SABIC, présentent des valeurs légèrement moindres en considérant l'écart type. Le reste des formulations (Rigidex, Lupolen, QTR400 et FB1350) a enregistré des valeurs les plus faibles.

Suivant le sens longitudinal (**Figure IV.2-b**), d'une part, les valeurs du module sont plus faibles par rapport à celles enregistrées suivant le sens transversal. D'une autre part, on note la plus faible valeur dans le cas de la formulation QTR400 et Rigidex et la plus haute pour le Sabic avec des écarts types les plus faibles. Cependant, les autres formulations enregistrent des valeurs plus aux moins variables avec des écarts types, parfois, importants.

Puisque un module d'Young élevé indique un matériau plus rigide, et vice versa, on conclue que les formulations de géomembranes à base de QK307 et du Sabic présente une plus importante rigidité et la formulation QTR400 la plus faible et ceci suivant les

deux sens étudiés. Toutefois, les formulations FB1350, Lupolen et Rigidex ont aussi une faible rigidité mais qui reste un peu plus importante que celle du QTR400.

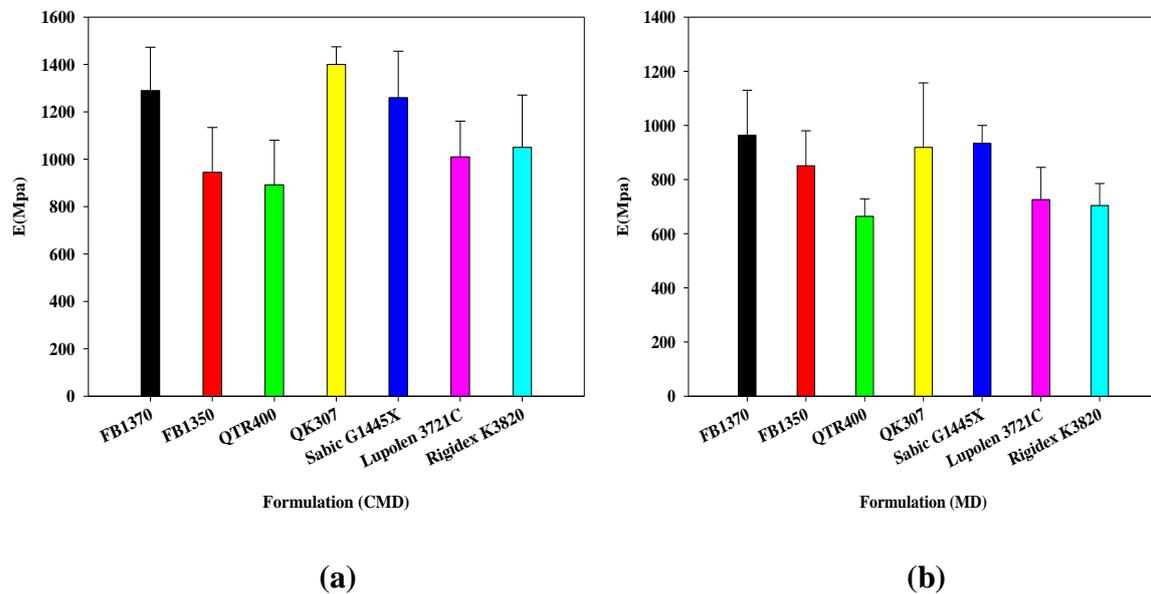


Figure IV.2-a et-b : Evolution du Module d'Young en traction de la géomembrane pris suivant le sens : a-transversal, b-longitudinal.

c. Contrainte et Allongement à la rupture :

La **Figure IV.3-a et-b**, illustre les valeurs de la contrainte et de l'allongement à la rupture des échantillons pris dans le sens transversale. Alors que les **Figures IV.4-a et-b** illustre l'évolution de la contrainte et de l'allongement à la rupture des échantillons pris dans le sens longitudinal.

À partir des résultats de la **Figure IV.3-a**, la contrainte à la rupture de la formulation à base de Rigidex a enregistré la plus grande valeur « 36.40MPa », légèrement supérieure à toutes les autres dont les valeurs sont, approximativement, identiques.

On parallèle, les formulations Rigidex et Sabic (**Figure IV.3-b**) enregistrent des valeurs de l'allongement à la rupture de l'ordre de « 900% ». Par contre, les formulations QTR400, QK307 et Lupolen présentent des allongements à la rupture 10% plus faible. Alors que les deux formulations FB1370 et FB1350 ont montré un allongement à la rupture le plus faible de l'ordre de « 750% ».

Nous savons que, plus la contrainte à la rupture est élevée, plus le matériau est résistant à la rupture. Et plus son allongement à la rupture est grand, le matériau est de plus en plus

ductile. Donc dans le sens transversal, la formulation Rigidex est la plus résistante à la rupture et la plus ductile. Alors que le FB1350 et FB1370 sont aussi résistantes mais avec une moindre ductilité.

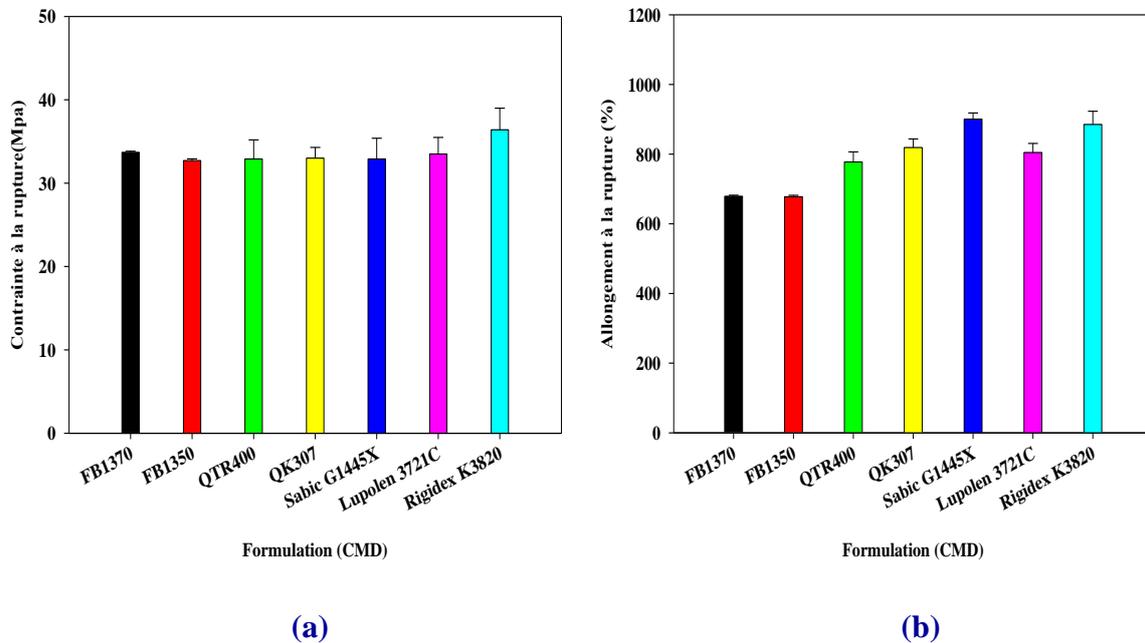


Figure IV.3- a et -b : Estimation de: a- contrainte et b-allongement à la rupture de la géomembrane PEHD découpée dans le sens transversal.

À partir des résultats de la **Figure IV.4-a**, on remarque que toutes les formulations enregistrent, approximativement, les mêmes valeurs de la contrainte à la rupture, en considérant les écarts types enregistrés, à l'exception de la formulation Rigidex dont la valeur est plus faible.

Par contre, l'allongement à la rupture des différentes formulations (**Figure IV.4-b**), a enregistré des valeurs plus faibles pour le FB1370 et le FB1350 et un peu plus importantes pour le reste des formulations (entre 750 et 800%) avec un meilleur allongement pour la géomembrane à base de Sabic.

Contrairement à ce qu'on a trouvé suivant le sens contre machinal, pour le sens machinal, il s'est avéré que la formulation Rigidex a moins de ductilité et faible résistance. Par contre le FB1370 et FB1350 est plus résistante en traction mais moins ductile. Cependant, le Sabic présente suivant le sens longitudinal, plus de ductilité et meilleure résistance.

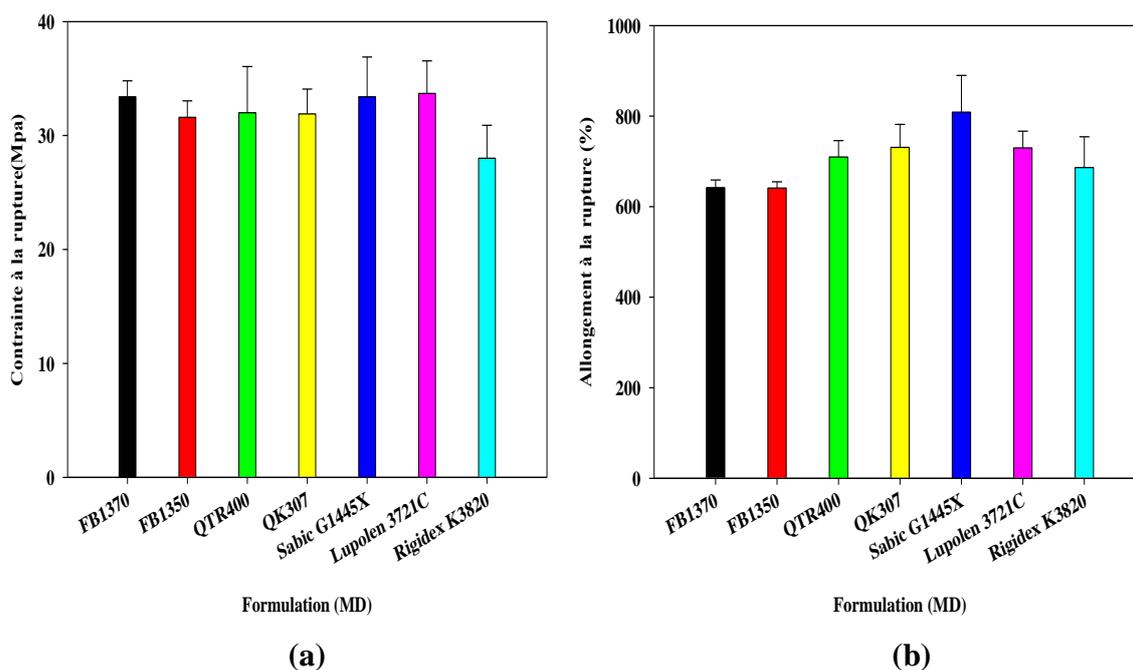


Figure IV.4-a et -b : Évolution de : a- contrainte et b-allongement à la rupture de la géomembrane PE découpée dans le sens longitudinal.

d. Contrainte et Allongement au seuil :

La **Figure IV.5-a et-b** illustre l'évolution de la contrainte et de l'allongement au seuil d'écoulement, des échantillons pris dans le sens transversal. Alors que la **Figure IV.6-a et-b** illustre, respectivement, l'évolution de la contrainte et de l'allongement au seuil, des échantillons pris dans le sens longitudinal.

D'après les résultats de la **Figure IV.5-a**, on remarque que la formulation Sabic présente la plus importante contrainte au seuil « 23.70MPa », avec une plus faible valeur enregistrée sur l'échantillon FB1350 «18MPa ». Le reste des formulations (Lupolen, Rigidex, KTR400, QK307 et le FB1370) montre une valeur quasiment similaire de l'ordre de 20 MPa.

Concernant l'allongement au seuil d'écoulement enregistré par les différentes formulations, les résultats (**Figure IV.5-b**) ont montré une valeur du même ordre, environ « 10% » pour toutes les formulations avec une très légère baisse pour le FB1370 et le Sabic.

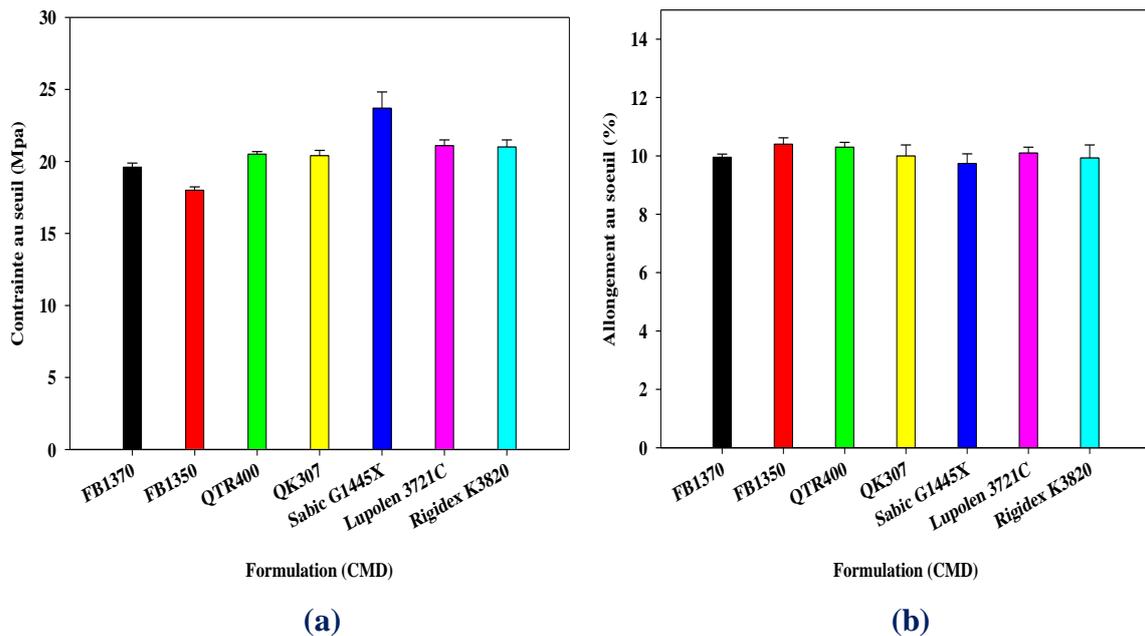


Figure IV.5-a et -b : Évolution de : a- contrainte et b-allongement au seuil d'écoulement de PEHD le sens transversale.

Concernant le sens longitudinal, les résultats illustrés sur la **Figure IV.6-a**, ont montré que le Sabic donnait une meilleure résistance au seuil d'écoulement « environ 22.2MPa », 12% plus que le QTR400, QK307, Lupolen, FB1370 et le Rigidex, et 20% plus que le FB1350 dont la valeur est de « 17.70MPa ».

On parallèle, à partir des résultats de la **Figure IV.6-b**, on remarque que les formulations Rigidex, Lupolen, QTR400, QK307 et FB1350 présentent des valeurs de l'allongement au seuil identiques et supérieures à celles des formulations à base de Sabic et du FB1370.

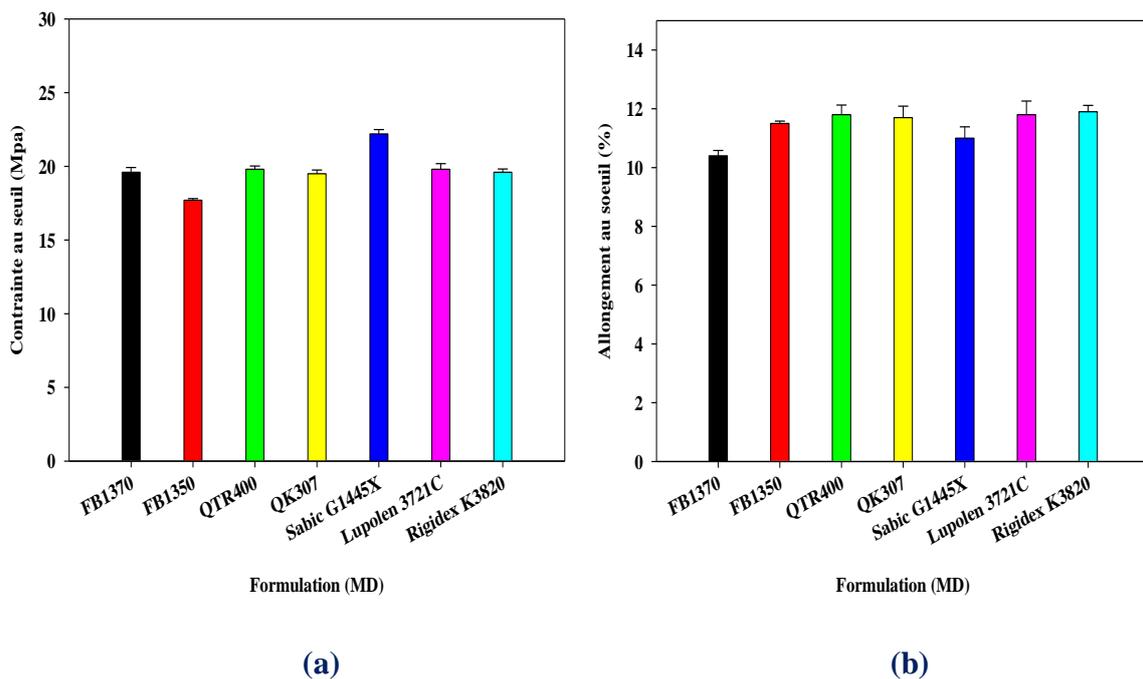


Figure IV.6-a et -b : Estimation de : a)- la contrainte et b)-l'allongement au seuil d'écoulement des diverses GMS suivant le sens longitudinal

IV.1.2. Essais de poinçonnement PIN

La **Figure IV.7** donne les valeurs de la force maximale de poinçonnement PIN des diverses formulations de géomembranes étudiées.

Comme on peut le constater, la formulation Sabic enregistre la valeur la plus élevée de la force maximale, estimée à «664N » mais avec un écart type significatif. Ensuite les GMs à base de Rigidex et du QTR400 présentent des valeurs très proches, au allant tour de « 620N ». Les formulations Lupolen et QK 307 ont exhibé des valeurs du même ordre que les précédentes en tenant compte de l'écart type enregistré. Néanmoins, les GMs à base de FB1350 et FB1370 montrent les plus faibles valeurs avec une plus homogène répartition des données.

En effet, une faible valeur de la force maximale donne une faible résistance à la perforation. Et d'après ces résultats le FB1370 et le FB1350 résiste moins à la perforation. Ceci est, probablement, lié à la cristallinité de la matrice polymère.

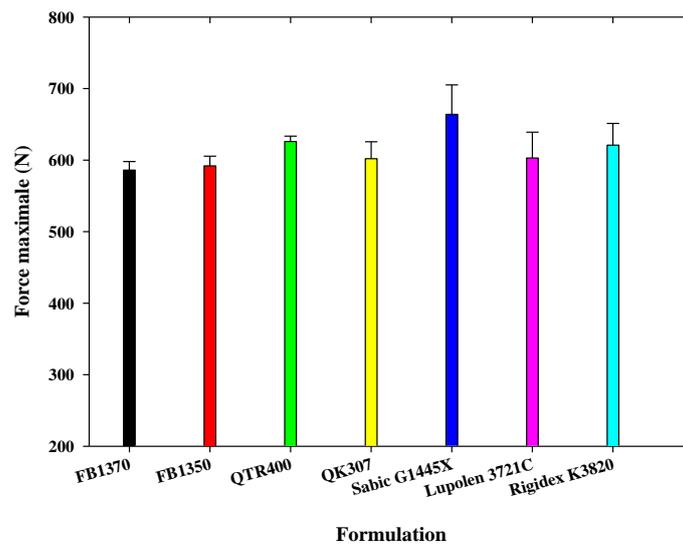


Figure IV.7 : Estimation du PIN des différentes GMs étudiées.

IV.1.3. Dureté Shore D :

Le **Tableau IV.1** présente les valeurs de la dureté Shore D des différentes formulations de géomembranes étudiées.

Comme on peut le constater, la formulation à base de FB1350 a une valeur de dureté plus grande que celles des autres formulations. Ceci indique que cette géomembrane est plus dure que le reste. D'une autre part, le FB1370a enregistré la plus faible valeur indiquant, contrairement à la précédente, une baisse de la dureté. Les GMs QTR400, QK307 ainsi que Lupolen ont enregistrées des valeurs quasiment identiques.

Tableau IV.1 : La dureté Shore D des diverses formulations de géomembranes étudiées.

	Formulation de géomembrane						
	FB1370	FB1350	QTR400	QK307	Sabic G1445X	Lupolen 3721C	Rigidex K3820
Dureté Shore D	51,295	55,655	55,20	55,14	53,62	55,30	54,95
Ecarte type	2,1177	0,5898	0,6291	1,3551	1,1492	1,6849	1,3253

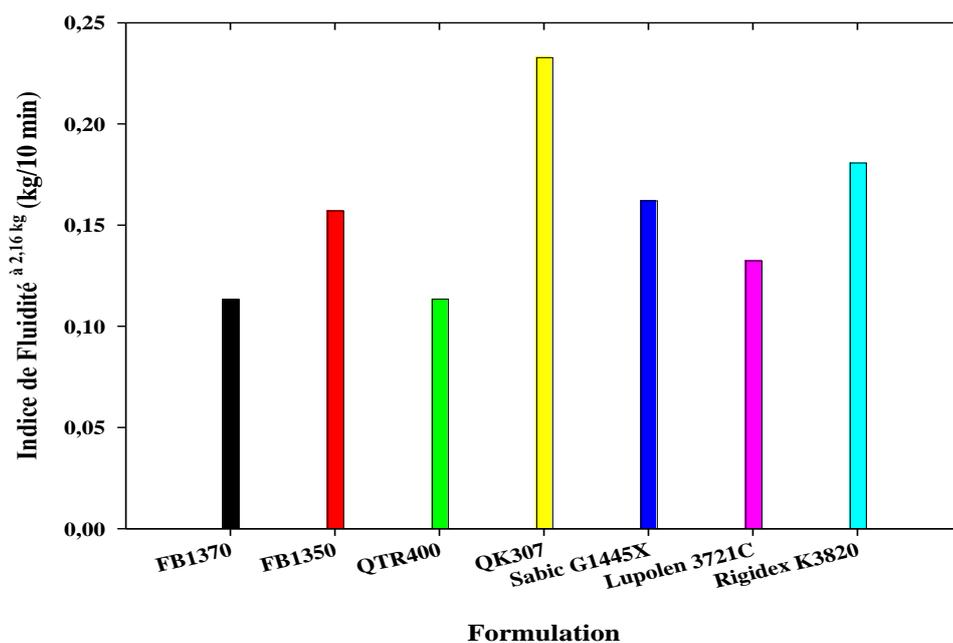
IV.2. ANALYSE RHEOLOGIQUE

IV.2.1. L'indice de fluidité en masse (IF)

L'indice de fluidité (IF) est le test le plus couramment utilisé dans l'industrie des polymères et parfois la seule information rhéologique utilisée [8]. Il est indicatif des caractéristiques d'écoulement et donc de la transformabilité du polymère à l'état fondu [9].

Par ailleurs, cette mesure renseigne sur la masse moléculaire moyenne de l'échantillon. En effet, l'indice de fluidité est inversement proportionnel à cette masse moléculaire moyenne. Une masse moléculaire élevée engendre un IF faible, par contre, moins les chaînes de polymères sont longues, plus cette grandeur est importante. Dans cette étude, nous avons utilisé deux poids pour réaliser cet essai à savoir le 2,16 et 21,6 kg. Les **Figures IV.8-a et b** illustrent les résultats de l'indice de fluidité des diverses géomembranes polyéthylène étudiées obtenues, respectivement, pour 2.16 et 21.6 kg.

D'après les résultats de la **Figure IV.8-a**, on constate que cinq formulations présentent de faibles indices de fluidité à 2,16 kg, ce qui est confirmé par les résultats de l'indice de fluidité à 21,6 kg (**Figure IV.8-b**). Il s'agit de la géomembrane contenant le FB1370, FB1350, QTR400, Lupolen et Sabic. Par contre pour les géomembranes contenant QK307 et Rigidex, on enregistre des valeurs plus élevées. Pour les cinq premières formulations, à l'état fondu, le glissement des chaînes les unes sur les autres est gêné, probablement, par le nombre d'enchevêtrement des chaînes macromoléculaires longues. Mais également par la présence de certaines ramifications, qui entre autre empêche le mouvement des chaînes macromoléculaires à l'état fondu. Par contre dans le cas des deux autres formulations, en particulier le QK307, la mobilité des chaînes est beaucoup plus facile. Ceci implique un nombre d'enchevêtrement moindre et une longueur des chaînes plus faible [10].



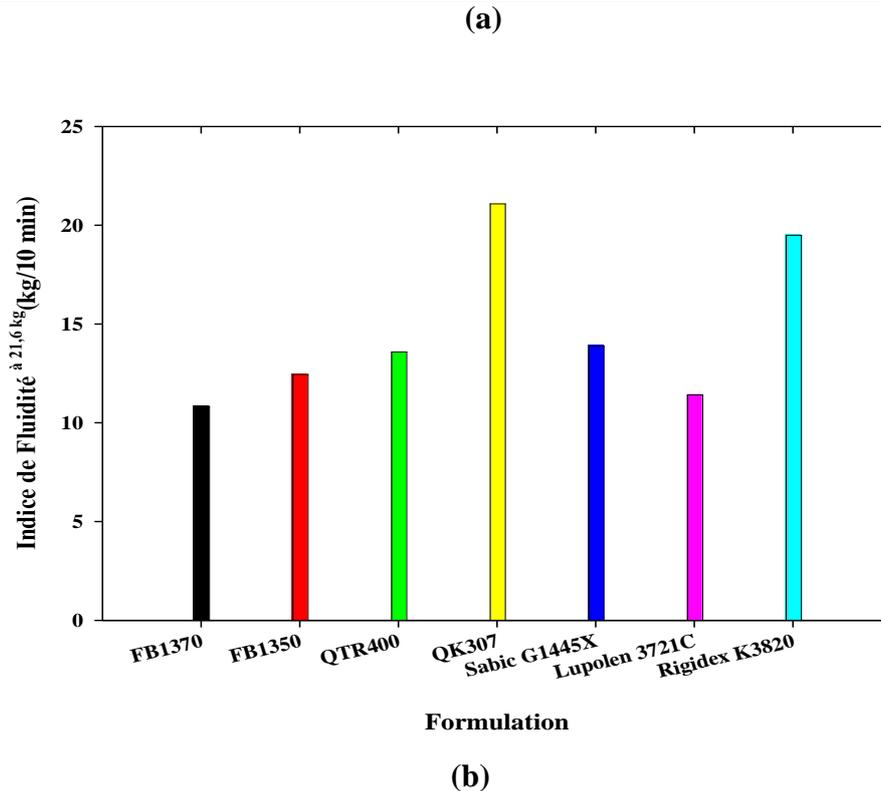


Figure IV.8-a et 8-b : Évolution de l'IF des diverses géomembranes PE à a)-2.16kg et b)-21.6kg.

Le **Tableau IV.2** regroupe les résultats du rapport des indices de fluidité $IF_{21.6}$ et $IF_{2.16}$ des géomembranes étudiées. En effet ce paramètre permet de renseigner sur la distribution de la masse moléculaire des polymères [11].

D'après ces résultats, on distingue plusieurs classes :

- Une première avec un rapport compris entre 100-120,
- Une seconde avec un rapport entre 100 et 90,
- Une autre classe, dont le rapport est compris entre 80 et 90.
- Une dernière classe, dont le rapport est inférieur à 80.

La formulation à base de QTR400 ou Rigidex rentre dans la première catégorie avec un rapport le plus important supérieur à 100. Ce résultat indique, probablement, une plus importante distribution de la masse moléculaire pour ces deux polymères. La distribution la plus étroite est enregistrée avec le FB1350 et, moindre, avec le Sabic puis le Lupolen. Les formulations restantes (à base de FB1370 ou QK307) présente des rapports moyens entre 90-100, annonçant une distribution moyenne comprise entre celle des autres polymères.

Tableau IV.2 : Évolution de l'Indice de fluidité des diverses formulations de GMs PE déterminé à a)-2.16 kg et b)-21.6kg.

Formulation	FB1370	FB1350	QTR400	QK307	Sabic G1445X	Lupolen 3721C	Rigidex K3820
(IF _{21,6} /IF _{2,16})	95,59	79,35	119,66	90,59	85,78	86,28	107,867403

IV.3. DENSITÉ

Le **Tableau IV.3** présente les valeurs de la densité des différentes formulations de géomembranes.

Toutes les formulations présentent une densité qui se situe entre 0,948 et 0,9562g/cm³, typique des géomembranes polyéthylènes. Cependant, la densité enregistrée pour le Sabic est un peu plus importante en comparaison avec les autres formulations.

Tableau IV.3 : Les valeurs de la densité enregistrées pour les géomembranes étudiées.

Formulation	FB1370	FB1350	QTR400	QK307	Sabic G1445X	Lupolen 3721C	Rigidex K3820
Densité (g/cm ³)	0.9518	0.9480	0.9517	0.95070	0.9562	0.9512	0.9510
Ecart type	0.0013	0	0.0041	0.0006	0.0004	0.0008	0.0006

IV.4. TEMPÉRATURE DE RAMOLLISSEMENT VICAT :

Les résultats du point de ramollissement Vicat, enregistrés sur les différentes formulations de géomembrane PE, sont représentés sur la **Figure IV.9**.

D'après les résultats de la **Figure IV.9**, les géomembranes élaborées en utilisant la résine FB1370 et FB1350 présentaient les plus faibles points de ramollissement autour de 110°C. Alors que celle utilisant le QK307 présentait un point de ramollissement de 116°C suivi du Lupolen et QTR400 avec des points avoisinant les 118°C. Enfin les géomembranes en Rigidex et Sabic présentaient les températures de ramollissement les plus hautes avec des valeurs, respectivement, de 119°C et 121°C.

Ces résultats montrent que les deux dernières formulations de GMs présentent une meilleure stabilité et une bonne résistance à la déformation à haute température. Alors que le FB1370 et FB1350 sont les plus vulnérables à haute température.

La différence dans ces points de ramollissement peut être due à des températures de transition vitreuse variables des différents polyéthylènes utilisés. Une augmentation de la

température de transition vitreuse conduit à un point de ramollissement plus important [12]. Suivant certain auteur [13], un point de ramollissement important peut-être aussi la conséquence d'une augmentation de la cristallinité du matériau ce qui n'est pas forcément valable dans notre cas vu les valeurs de la cristallinité.

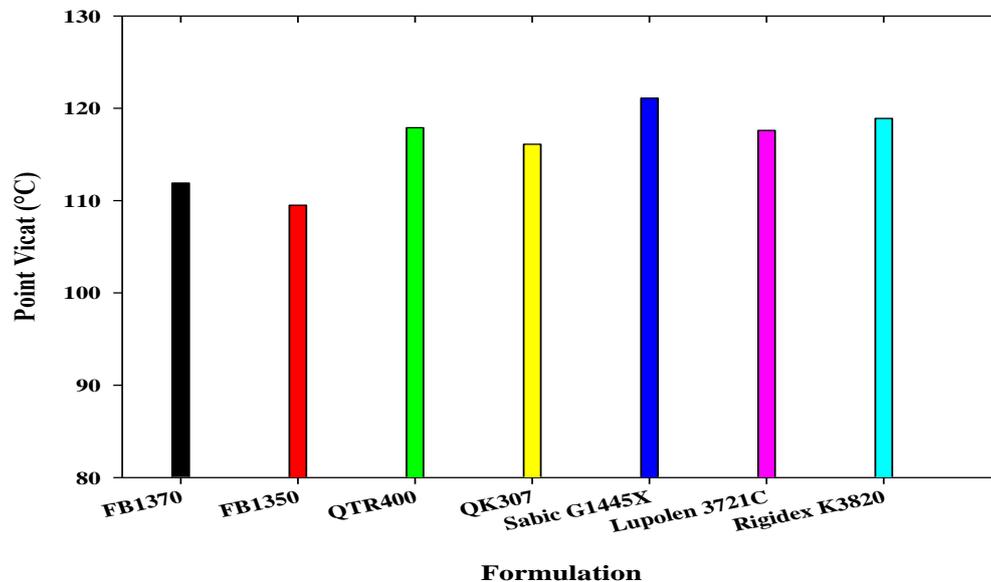


Figure IV.9: Point de ramollissement Vicat des différentes formulations de GMs.

IV.5. ANALYSE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE PAR DRX

La technique de diffraction des rayons X permet non seulement d'évaluer la cristallinité des différents polyéthylènes utilisés dans l'élaboration des géomembranes, mais également de définir la maille cristalline et la distance inter-réticulaire des plans cristallographiques de diffraction. Les diffractogrammes obtenus sur les différentes géomembranes sont représenté sur la **Figure IV.10**. Le **Tableau IV.4** regroupe les taux de cristallinité, les distances inter-réticulaires ainsi que la taille des cristallites.

D'après les résultats de la **Figure IV.10**, on constate que l'ensemble des polyéthylènes utilisés présente trois pics situé à environ 2θ égale à 21.1° , 24.1° et 36.4° . Ces pics correspondent, respectivement, aux plans cristallographiques (110), (200) et (020) caractéristique d'une maille orthorhombique. Cette dernière est représentée sur la **Figure IV.11**.

D'après les résultats du **Tableau IV.4**, la détermination de la distance inter-réticulaire ne montre aucune variation des valeurs de ce paramètre d'un polyéthylène à l'autre, pour les diverses formulations des géomembranes. Contrairement à ça, on enregistre différentes tailles des cristallites concernant les polyéthylènes utilisés.

L'évaluation du taux de cristallinité des géomembranes étudiés dont les résultats sont regroupés dans le tableau 1, a montré des taux plus importants pour les formulations utilisant le FB1350, Lupolen et le Sabic avec des pourcentages variant, respectivement, de 45 à pratiquement 49 %. Hors que les autres formulations enregistrent des taux plus faibles entre 39 et 43% et dans l'ordre croissant est comme suit : FB1370 < QTR400 < Rigidex < QK307.

Ces taux de cristallinité indiquent, probablement, des masses moléculaires et des longueurs des chaînes macromoléculaires différentes. Ainsi qu'un nombre d'enchevêtrement variant d'un polyéthylène à l'autre. En plus de ça, la présence de certaines ramifications peut influencer la cristallisation du polymère.

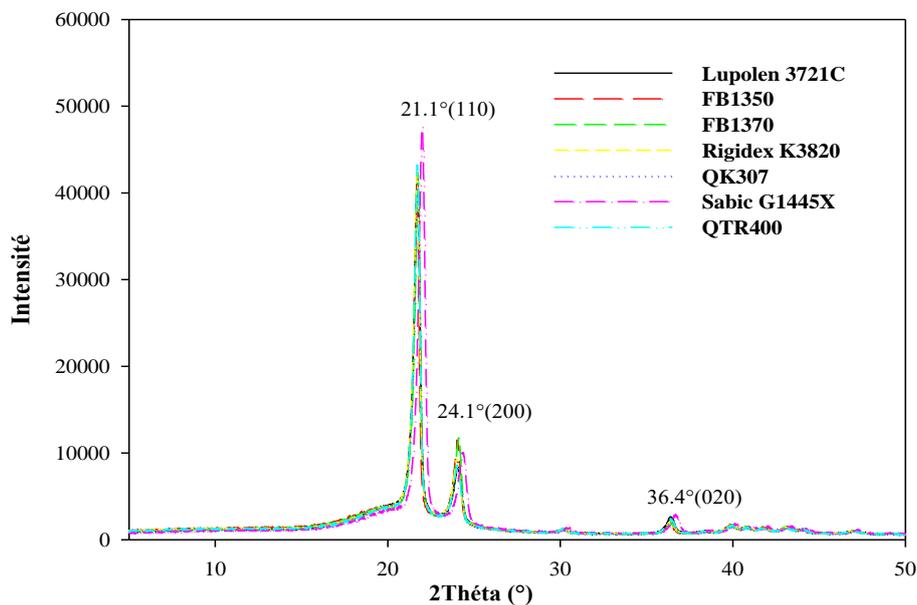


Figure IV.10 : *Diffractogrammes des différentes formulations de géomembranes.*

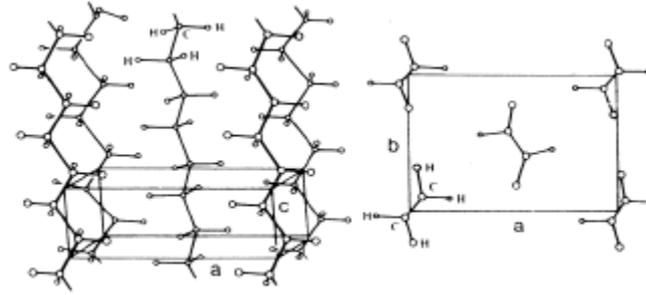


Figure 11 : Maille orthorhombique du polyéthylène [14]

Tableau VI.4 : Cristallinité et paramètres des cristaux obtenu par la DRX

Formulation	Cristallinité X _c (%)	Position du pic 2θ (°)	Distance inter-réticulaire d _{hkl} (Å°)	Taille des cristaux L _{hkl} (Å°)
FB1370	39.33	21.745	4.08	318
		24.105	3.67	410
		36.449	2.46	467
FB1350	45.78	21.688	4.09	318
		24.037	3.69	467
		36.417	2.46	169
QTR400	40.89	21.709	4.09	318
		24.035	3.70	376
		36.411	2.47	228
QK307	43.41	21.695	4.09	278
		24.018	3.69	766
		36.405	2.47	329
Sabic G1445X	48.63	21.991	4.04	233
		24.344	3.65	376
		36.673	2.45	288
Lupolen 3721C	46.91	21.715	4.09	278
		24.068	3.69	508
		36.395	2.46	228
Rigidex K3820	41.41	21.698	4.09	261
		24.006	3.69	766
		36.4	2.46	208

IV.6. RÉSISTANCE À LA FISSURATION SOUS CONTRAINTE (NCTL)

Le **Tableau IV.5** regroupe les résultats obtenus du test de résistance à la fissuration sous contrainte environnementale, des différentes formulations de géomembranes étudiées.

D'après ces résultats, on constate que la géomembrane élaborée en utilisant le Sabic enregistre un temps de rupture le plus bas et dont la valeur est très médiocre (14.2 ± 2.68 h).

Pour cette formulation, on a déjà observé une valeur de la densité plus élevée (0.9562 g/cm³) et également un taux de cristallinité très important (48.63%) ce qui explique ce résultat. D'un autre côté, les temps de rupture les plus importants sont enregistrés avec les formulations basées sur le FB1370, FB1350, QTR400 et le QK307. Ces temps dépassent largement la norme pour l'application des géomembranes qui est de 400 heures, en particulier, pour le FB1370 et FB1350. En effet, ces formulations présentent des taux de cristallinité assez faible en particulier le FB1370, avec une distribution de la masse moléculaire moyenne de moins en moins large.

Tableau IV.5: Temps de rupture pour les différentes formulations de GMs étudiées

Formulation	FB1370	FB1350	QTR400	QK307	Sabic G1445X	Lupolen 3721C	Rigidex K3820
Temps de rupture (h)	>1000	>1000	1235.2	865	14.2	323.4	474.6
Ecart type	/	/	62.34	247.54	2.68	68.43	34.98

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce mémoire était d'étudier l'effet des différents polyéthylènes sur les propriétés des géomembranes.

Plusieurs aspects ont été étudiés à savoir:

- L'aspect mécanique par :
 - Le test de traction mécanique pour évaluer le module d'Young, la contrainte et les allongements correspondants.
 - Le test de poinçonnement PIN pour évaluer la force maximale F.
 - Le test de dureté pour voir la dureté Shore D.
 - L'aspect rhéologiques par fluidimétrie pour évaluer l'IF.
 - L'aspect physique par la densimétrie pour évaluer la densité.
 - L'aspect thermique par HDT-Vicat pour évaluer le point de ramollissement Vicat.
 - L'aspect microstructural par DRX pour évaluer la structure cristalline et la cristallinité.

Les tests de traction mécanique ont montré la même allure des courbes contrainte - déformation, pour les différentes formulations qu'ils soient sollicités dans le sens longitudinal ou transversal.

Pour le module d'Young, les formulations QK307, SABIC et FB1370 présentaient une grande rigidité et ceci suivant les deux sens étudiés. La plus faible rigidité est enregistrée avec les QTR400.

Les échantillons à base de Rigidex, Lupolen et du FB1370 ont montré une résistance à la rupture importante, suivant le sens transversal. Par contre suivant le sens longitudinal, Rigidex présentait la plus faible résistance. D'un autre côté l'allongement à la rupture du Sabic est le plus important et le FB1370 et le FB1350 enregistrent le plus faible.

La formulation à base du Sabic a enregistré une meilleure contrainte au seuil d'écoulement, suivant les deux sens étudiés. Par ailleurs, l'allongement au seuil est du même ordre pour toutes les formulations.

L'évaluation de la résistance au poinçonnement, a montré que le SABIC présente une meilleure résistance à la perforation suivi du Rigidex et du QTR400. La dureté la plus faible est enregistrée avec la formulation à base du FB1370.

L'estimation de l'indice de fluidité a révélé des valeurs plus élevées pour les géomembranes à base de QK307 et du Rigidex. Par contre, les valeurs les plus faibles sont enregistrées avec la géomembrane contenant le FB1370.

Les résultats de la densité ont montré que la formulation à base du Sabic présentait une valeur plus importante que les autres. Cependant, la plus faible est enregistrée avec la formulation FB1350, tandis que le reste des formulations a montré des valeurs proches.

D'après le test HDT-Vicat, nous avons constaté que les deux formulations de GMs en Rigidex et Sabic présentaient la meilleure résistance à la déformation à haute température.

L'étude structurale par DRX a révélé la même structure cristalline pour les différentes géomembranes avec des taux de cristallinités les plus importants enregistrés avec les formulations Sabic, Lupolen, et FB1350. La formulation à base du FB1370 a enregistré la plus faible cristallinité.

Enfin, grâce aux résultats du test NCTL, nous avons observé que les géomembrane à base du FB1350, FB1370 et QTR400 présentaient des temps de rupture plus importants. Ces temps dépassaient, largement, les normes internationales pour l'application de ces géomembranes. Par contre le Sabic et Lupolen enregistrés les valeurs les plus basses et ne présentaient pas les spécifications requises. Cela est dû aux valeurs élevées de densité et de la cristallinité.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Agence Française de Normalisation AFNOR, Norme NF EN 13493, « Géomembranes, géosynthétiques ben tonétiques -Caractéristiques requises pour l'utilisation dans la construction des ouvrages de stockage et d'enfouissement de déchets solides », 2013
- [2] **H.H. Kausch, et al**, « crazing in semi crystalline thermoplastics », journal of macromolecular science, part b-physics, 1999, b38 (5-6), p. 803-815
- [3] **A. Peterlin**: « Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene », journal of materials science, **1971b**, 6(6), p. 490-508.
- [4] **Y. kissin** « Polyethylene end use properties and their physical meaning », hanser publication, Germany, 2013, e-book-isbn 978-1-56990-521-0.
- [5] **S.N. zhurkov and v.s. kuksenko**, « The micromechanics of polymer fracture », international journal of fracture, **1975**, 11(4), p. 629-639.
- [6] **Q. fu, y. men, and g. strobl**, « A molar mass induced transition in the yielding properties of linear polyethylene, polymer », **2003**, 44(6), p. 1941-1947
- [7] **J. cazenave**, « Thèse de doctorat sur le compromis rigidité/durabilité du polyéthylène haute densité en relation avec la structure de chaîne, la microstructure et la topologie moléculaire issues de la cristallisation. », institut national des sciences appliquées de Lyon, 2005
- [8] **C. W. macosko**; « Rheology : principles. measurement, and application », wiley-vch, new york, 1994.
- [9] **E.M. abdel-bary**; « handbook of plastic films », rapra technology, shrewsbury, 2003.
- [10] **LABED Abdellatif**. « Caractérisation Morphologique et Mécanique du Polyéthylène Semi Cristallin Extrudé » mémoire de Magister, Université d'Annaba, Algérie, 2012
- [11] **J.M. Munoz Gomez**, « Geomembrane stress cracking resistance den pending on the polymer used », DOI:10.1007/978-3-030-34242-5_6 , Materials Science, page 62-67, 2020
- [12] **H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, D. Schawaller**. « Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene ». Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 1999;48(2):93-10.
- [13] **Yu T, Li Y, Ren J**. « Preparation and properties of short natural fiber reinforced poly(lactic acid) composites ». Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2009;19:s651-s5.
- [14] **J.M. Haudin**, Caractérisation de la cristallinité des polymères, in M. Rinaudo (ed.), Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, Vol. 8, Structure des polymères et méthodes d'études, Groupe Français d'Études et d'Applications des Polymères, Strasbourg (1990) 387-432.

Résumé

L'industrie des géomembranes a connu un grand développement ces dernières années afin de répondre aux besoins des marchés. Les géomembrane PEHD est utilisée pour assurer l'étanchéité des différents ouvrages de génie civil. Ces géomembranes sont constituées de matières premières (d'une matrice de base) et d'autres additifs. La différence de ces matrices affecte les propriétés des géomembranes à des degrés divers. Pour cela, nous avons effectué plusieurs tests sur 7 formulations différentes de géomembranes afin de déterminer les propriétés caractéristiques les plus importantes telles que le module de Young, la contrainte à la rupture, la contrainte au seuil d'écoulement, la résistance à la perforation, l'indice de fluidité, la résistance à la déformation à haute température, les taux cristallinité, et aussi la résistance à la fissuration sous contrainte environnementale. Les résultats sont en accord avec les normes internationales.

الملخص

شهدت صناعة أغشية التبطين تطورًا كبيرًا في السنوات الأخيرة من أجل تلبية احتياجات الأسواق. يتم استخدام أغشية التبطين HDPE في مقاومة العديد من أعمال الهندسة المدنية. تتكون هذه الأغشية الأرضية من مواد خام (مصفوفة أساسية) ومواد مضافة أخرى. يؤثر الاختلاف في هذه المصفوفات على خصائص الأغشية الأرضية بدرجات متفاوتة. لهذا، أجرينا العديد من الاختبارات على 7 تركيبات مختلفة من الأغشية الأرضية من أجل تحديد أهم الخصائص المميزة مثل معامل يونغ، إجهاد الشد، إجهاد الخضوع، مقاومة الثقب، مؤشر الذوبان، مقاومة تشوه درجات الحرارة المرتفعة، معدلات التبلور، وأيضًا مقاومة تكسير الإجهاد البيئي. النتائج وفقا للمعايير الدولية

Abstract

The geomembrane industry has experienced a great development in recent years to meet the needs of the markets. HDPE geomembranes are used to ensure the waterproofing of various civil engineering structures. These geomembranes are made of raw materials (a base matrix) and other additives. The difference in these matrices affects the properties of the geomembranes to varying degrees. For this purpose, we performed several tests on 7 different geomembrane formulations in order to determine the most important characteristic properties such as Young's modulus, stress at break, yield stress, puncture resistance, flow index, high temperature strain resistance, crystallinity rates, and also environmental stress cracking resistance. The results are in agreement with international standards.