

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العلي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة محمد البشير الإبراهيمي - برج بوعريريج
UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ BOUARRERIDJ



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière
Mémoire Présenté en vue de l'Obtention du Diplôme de Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Intitulé

ÉTUDE DU VIEILLISSEMENT HYDROLYTIQUE DE GÉOMEMBRANES POLYETHYLÈNES

Présenté par :

BENCHENOUF HADJER

BENSALEM LATIFA

Promotion : 2022/2023

Jury de soutenance :

Président	: A. HELLATI	MCA	Université Bordj Bou Arreridj
Encadreur	: A. HAMMA	MCB	Université Bordj Bou Arreridj
Co-Encadreur	: S. MERAZKIA	Ingénieur	ALGM Bordj Bou Arreridj
Examineur 1	: Y. TABABOUCHET	MAA	Université Bordj Bou Arreridj

Dédicace

On dit souvent que le trajet est aussi important que la destination, on a entamé nos études supérieures à cœur vaillant rien d'impossible à conscience tranquille tout est accessible ; Quand il y a la soif d'apprendre Tout vient à point à qui sait attendre,

Aujourd'hui, marque la fin ce cycle et le départ d'un autre, En Souhaitant que le fruit de nos efforts fournis Jour et nuit, nous mène vers le bonheur fleuri et en Espérant des lendemains épiques et Un avenir glorieux et magique.

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents et tout ma famille qui vous avez donné sans reprendre, Puisse ce travail témoigner de mon profond amour et vous honorez. Puisse ALLAH, vous préservez et vous accordez santé, longue vie et bonheur.

Mes frères, mes sœurs et tous les membres de ma famille

Et bien sûr à tous nos collègues de la filière chimie et plus particulièrement ceux de la spécialité chimie des matériaux 2022/2023.

Leur présence dans les moments les plus délicats de cette vie. Je vous souhaite un avenir glorieux et joyeux ; Puisse ce travail être une source d'inspiration et de motivation.

Pour leur contribution, je remercie également toutes les personnes qui se sont rendues disponibles pour me faire part de leur témoignage. Grâce à eux, j'ai pu avoir une base de travail solide sur laquelle

BENCHENOUF HADJER

Dédicace

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman RAFIKA.

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 ABDELHAMID.

A mon cher fiancé, ZAKARIA

A MES sœurs MERIEM AYA NAZIHÀ et la petite YAMINA 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, ISMAIL et NAZIH,

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 2022

A tous les professeurs du département SM

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

BENSALEM LATIFA

Remerciement

Ce travail a été réalisé en collaboration entre l'usine Géomembrane ALGEM a Bordj Bou Arreridj et Laboratoire chimie des matériaux l'Université Mohammed El Bachir El-Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj.

S'il faut beaucoup de motivation, de rigueur et d'enthousiasme pour mener à bien ce mémoire, alors, ce travail de recherche a eu besoin de la contribution de plusieurs personnes, que je tiens à remercier

Mon encadreur, Mme. Amal HAMMA pour tous ses précieux conseils, pour son écoute active, sa disponibilité. En effet, Commencer et finir la totalité du mémoire en si peu de temps, n'a pas été une tâche facile, et je n'aurais pas tant réussi si je n'avais pas reçu ses conseils, ainsi que sa force de persuasion.

Pour terminer, nous voulions remercier tous les membres de nos familles pour leur soutien inconditionnel pendant toutes ces années d'étude.

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES	5
LISTE DES TABLEAUX	8
LISTE DES FIGURES	9
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I:	4
GÉNÉRALITES SUR LES GEOMEMBRANE POLYETHYLENES	4
I.2.1. Phase macromoléculaire	5
I.2.2.1 Polyéthylène basse densité (PEBD)	6
I.2.2.2 Polyéthylène haut densité (PEHD) :	7
I.2.2.3. Polyéthylène à densité moyenne (PEMD)	7
I.3 Phase dispersée (Stabilisant/antioxydant).....	9
CHAPITRE II	
LA DURABILITE DES GEOMEMBRANES POLYETHYLENE	17
II.1. INTRODUCTION	17
II.2. FACTEURS AFFECTANT LA DURABILITÉ DES GÉOMEMBRANES	17
II.2.1. FACTEUR INTERNE	18
II.2.1.1. Structure morphologique	18
II.2.1.2. Additifs (Antioxydants/ Stabilisants)	19
II.2.2. FACTEUR EXTERNE	19
II.2.2.1. Présence / absence d'Oxygène.....	19
II.2.2.2. Température	20

II.2.2.3. Rayonnement (UV...)	20
II.2.2.4. Milieu (présence de liquide, solutions, agents chimique)	21
II.2.2.5. Agents biologiques	21
II.3.1. En absence d'oxygène	22
II.3.1. En présence d'oxygène	23
II.4. MECANISME D'ACTION DES Antioxydants	25
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	26
CHAPITRE III	31
PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX ET TECHNIQUES D'ANALYSE	31
III.1. MATERIAUX UTILISE	31
III.3. EXPOSITION AU VIEILLISSEMENT HYDROLYTIQUE	32
III.3.1. Essai De Traction Mécanique	33
III.3.2. Essais De Dureté Shore D	35
III.3.5. Densité.....	37
<i>Références bibliographiques</i>	38
CHAPITRE IV	39
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	39
IV.1 PROPRIETES MECANIQUES	39
IV.1.1. Module d'Young	39
IV.1.2. Contrainte à la rupture.....	41
IV.1.3. Allongement à la rupture.....	42
IV.1.4 .Contrainte au seuil	43
IV.1.5 Allongement au seuil	44

Table des Matières

IV.1.3. Dureté Shore D.....	45
IV 2. Indice de fluidité	47
IV.3. Densité	48
Référence Bibliographiques.....	49
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	51

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1:</i> propriété chimique de diverses qualités de polyéthylène	8
<i>Tableau 2:</i> Les divers' procédés chimiques industriels produisant les différents types de noir de carbone	10
<i>Tableau 3</i> Quelques propriétés physiques et mécanique du PE ₁ , PE ₂ et A.	31
<i>Tableau 4:</i> évolution de la densité des formulations A,S et C en fonction de temps d'immersion.	48

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Structure de polyéthylène 5

Figure 2 : Schéma de la microstructure des principaux types de polyéthylène qui présente les ramifications 6

Figure 3:Hiérarchie structurale de différents types de noir de carbone[23]. 10

Figure 4 : Immersion des géomembranes dans le bain thermostat..... 32

Figure 5:Éprouvettes de traction mécanique 33

Figure 6: Instrument de mesure de la dureté Shore D. 35

Figure 7 : Vue d'ensemble de l'appareil de mesure de l'MI. 36

Figure 8: balance hydrostatique..... 37

Figure 9:Evolution du Module d'Young en traction des formulations A, S et C en fonction du temps d'immersion..... 41

Figure 10: Evolution de la contrainte à la rupture des formulations A, S et C en fonction du temps d'immersion..... 42

Figure 11: Evolution du l'allongement à la rupture des formulations A, S et C en fonction du temps d'immersion..... 43

Figure 12:Evolution de la contrainte au seuil des formulations A, S et C en fonction du temps d'immersion..... 44

Figure 13: Evolution du l'allègement au seuil des formulations de géomembrane A, S et C en fonction du temps d'immersion. 45

Figure 14 : Evolution du la dureté Shore D des formulations de géomembrane A,S et C en fonction du temps d'immersion 46

Figure 15: Évolution du L'indice de fluidité de géomembrane A, S et C en fonction de temps d'immersion 48

LISTE DES ABREVIATIONS

ALGM-BBA : Algérienne Géomembrane MECHERI de Bordj Bou Arreridj

ASTM: American Society for Testing and Materials

PVC : Polychlorure de Vinyle Plastifié

PEBD : Polyéthylène Basse Densité

PEBDL : Polyéthylène Basse Densité Linéaire

PEHD : Polyéthylène Haute Densité

PEMD : Polyéthylène Moyenne Densité

EPDM : Ethylène-Propylène-Diène Monomère

EPR : Ethylène Propylène Rubber

CPE : Polyéthylène Chloré

PP-f : Polypropylène Flexible

CSPE :, polyéthylène chlorosulfoné

PE: Polyéthylène

GMs: géomembranes

UV: Ultraviolets

AO: antioxydant

NC: noir de carbone

TIO:*dioxyde de titane*

MPA: méga Pascal

HAL: Antioxydant phénolique à encombrement stérique

HPPS: Stabilisant de processus au phosphite à encombrement stérique

HALS: Stabilisant à base d'amine à encombrement stérique à haut et faible poids moléculaires

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La protection de l'environnement et de ressources aquatiques est de loin devenue une préoccupation cruciale. Les deux ont en commun le principe d'étanchéifiassions des structures utilisées dans les divers domaines s'y attachant à savoir, les centres d'enfouissement technique, les barrages, les digues et les réservoirs de stockage d'eau [1]. D'autres ouvrages nécessitent, également, d'assurer l'étanchéité de ses constructions, comme par exemple, pour la construction des routes, des tunnels ou encore des voies ferrées [2]. Dans tous ces domaines, une famille de matériau avec cette particularité d'étanchéifiassions fait son apparition. C'est la famille des géomembranes [2, 3].

Les géomembranes sont, en effet, des matériaux utilisant les polymères ou les bitumes comme des matrices de base avec plusieurs additifs [3]. Leurs propriétés dépendent de celle de la matrice et des divers additifs ajoutés (antioxydant, noir de carbone...) [4]. Actuellement, les géomembranes en polyéthylène ont envahi les diverses applications [1, 3]. Et ceci, en raison des caractéristiques particulières qu'elles offrent dont la flexibilité, la résistance chimique et leur durabilité à côté de l'étanchéifiassions [2, 5].

La durabilité des géomembranes devient une notion importante à prendre en compte lors la fabrication de ces matériaux. Elle est en étroite relation avec les propriétés de celle-ci, obtenu lors de la fabrication et donc de la formulation utilisée [4]. C'est là que la connaissance du comportement de ces matériaux à long terme un challenge, en particulier, puisqu'elles sont exposées à des contraintes environnementales sévères (exposition aux UV, a des hautes températures aux produits chimiques, etc...), qui induisent en général une modification de la structure chimique du matériau [4,6]. Cette dernière se traduit par une altération des propriétés fonctionnelles des géomembranes, on parle d'un vieillissement de la géomembrane [7, 8].

Il existe des tests de laboratoires qui permettent l'accélération de leur vieillissement pour le suivi de l'altération de la structure ainsi que des propriétés. Ces tests s'effectuent dans divers milieu à des conditions accéléré et parfois extrêmes et les comportements des géomembranes peut être différents [7-10].

C'est dans ce contexte que rentre notre étude, qui a pour objectif, l'évaluation des performances de plusieurs géomembranes polyéthylènes sujettes à un vieillissement hydrolytique à une température de 80°C.

Pour ce faire, le mémoire est réparti comme suit:

- **Le premier chapitre** est consacré à des généralités sur les géomembranes polyéthylène.
- **Le deuxième chapitre** présente les divers facteurs qui affectent la durabilité des géomembrane en polyéthylène, ainsi que le mécanisme de leur dégradation.
- **Le troisième chapitre** est consacré à la présentation du matériel utilisé et à la description de la méthodologie expérimentale suivie dans cette étude.
- **Le quatrième chapitre** illustre les résultats expérimentaux significatifs et leurs discussions

Enfinon termine par une conclusion et certaines perspectives d'étude.

Références bibliographique

- [1] **S. LAMBERT**, « Les Géomembrane », Ingénieries - E A T, IRSTEA édition 1997, p : 27-40.
- [2] **José Ricardo Carneiro, Paulo Joaquim Almeida, M. Lurdes Lopes**,«Resistance of Polyethylene Geonets against Thermo-Oxidation,» Materials Science Forum Volumes 730-732, 11,2012, pp. 480-485.
- [3] **Dennis B. Malpass**, « Introduction To Industrial Polyethylene Properties, Catalysts, Processes »J Scrivener Wiley Scrivener Publication 06.2010
- [4] **J.P.GIROUD**, «Introduction aux géomembranes»,Techniques De L'ingénieur L'éditeur Technique Et Scientifique De Référence,10 août 2015.
- [5] **L. Zhang¹, A. Bouazza², R. K. Rowe³ and J. Scheirs**, « Effect of welding parameters on properties of HDPE géomembrane seams », Geosynthetics International, 2017, 24, No. 4.
- [6] **X .COLLIN**, Modélisation Cinétique de la Thermo oxydation de Matériaux Polymères et Composites à Hautes Performances Thermo mécaniques», Thèse ENSAM, (2001)
- [7] **Geoffrey pritchard** » ,Reinforced plastics durability» ,CRC Press Boca Raton Boston New York Washington, DC., Wood head Publishing Ltd Cambridge England 1999.
- [8] **J. P. Benetton**, « Durabilité des Géomembranes. Vieillessement Physico-chimique et Endommagement Mécaniques» , rapport sur la durabilité des géosynthétiques, laboratoire central des ponts et chaussées, Paris, (2008).
- [9] **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
- [10] **Todusetiring**, « polyolefin oxidation», rates and products, Acta Polymerica P: 39 (1988).

CHAPITRE I

GÉNÉRALITES SUR LES GEOMEMBRANES POLYETHYLENES

I.1. IMPORTANCE ET APPLICATION DES GEOMEMBRANES

Les géomembranes sont apparues depuis des dizaines d'années. Avec le développement existant dans le monde, et depuis plus de 45 ans. Elles sont utilisées avec succès pour réaliser l'étanchéification des terrains et sols ou en général, des ouvrages de génie civil, de construction [1]. En effet, on les trouve dans différents types de chantiers et d'ouvrages comme dans les centres de stockage des déchets solides industriels ou ménagers, utilisées aussi comme doublures imperméables pour les tunnels, sous les autoroutes, étangs des fermes, couvertures et sous-sols des bâtiments, réservoirs d'eau surélevés ou enterrés, canaux d'adduction et d'irrigation, piscines et plages artificielles [2].

La norme ASTM D4439-00, les définit comme étant : « une membrane essentiellement imperméable utilisée avec des fondations, du sol, de la terre rocheuse ou tout autres matériaux liés au génie géotechnique en tant que partie intégrante d'un projet, structure ou système » [3].

L'utilisation des géomembranes suscite une importance majeure afin d'assurer la protection des sols et des ressources aquatiques, protections contre les facteurs polluants comme le lixiviat issu des centres d'enfouissement technique et dans le stockage de liqueurs de mine et effluents liquides industriels contaminés [1, 4]. Ces géomembranes ne sont pas utilisées, seulement, dans ces applications, mais on les trouve, également, dans la construction de nombreux ouvrages de rétention d'eau tels que les digues, les barrages et les réservoirs [5]. D'autres applications de construction des voies ferrées, des tunnels, utilisent aussi les géomembranes afin d'éviter les infiltrations de l'eau [2]. L'agriculture, l'aquaculture [6].

La diversification des applications a conduit au fil des années au développement de nombreux types de géomembranes dont celles en chlorure de polyvinyle (PVC), qui apparaît en 1960, ensuite le polyéthylène haut densité PEHD en 1980. Depuis 1990, on assiste à l'apparition des géomembranes élastomère d'éthylène propylène (EPDM), du polyéthylène chloré (CPE), polyéthylène chlorosulfoné (CSPE), du polypropylène flexible (f-PP), 1995 [4,7].

I.2. LES GEOMEMBRANES POLYETHYLENES

Les géomembranes sont toujours constituées d'une phase macromoléculaire de base (phase continue polymérique) mélangé avec une phase dispersée à base de noir de carbone [8]. Et des additifs (antioxydants et stabilisants). Les additifs sont souvent présents à de très faibles concentrations (0,1 à 3 %) [9]. Dont la fonction est d'améliorer les performances du constituant de base, lors du processus de fabrication ou pendant son utilisation. Ces additifs peuvent être des agents de procès, des plastifiants, des stabilisants, des anti-UV, des antioxydants [10].

I.2.1. Phase macromoléculaire

La géomembrane polyéthylène comme son nom l'indique est composé de polyéthylène comme phase continue. Ce dernier, est une polyoléfine synthétisée à partir de l'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) par polyaddition [11]. Sa structure est représenté sur la Figure 1. Où « n » donne le degré de polymérisation, c'est-à-dire le nombre du motif répétitif d'éthylène, qui peut atteindre pour les polyéthylènes *7250000 [12]. Ceci implique des poids moléculaire variant de 1400 à plus de 3500000 UMA [13].

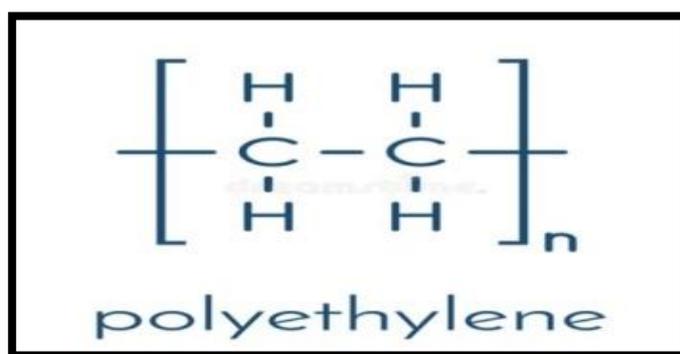


Figure 1: Structure de polyéthylène

Les polyéthylènes peuvent avoir des structures ramifiées, avec un degré différent et leur longueur, également [14]. Ceci résulte en une variété du squelette polyéthylène, linéaire ou ramifié (**Figure 2**).

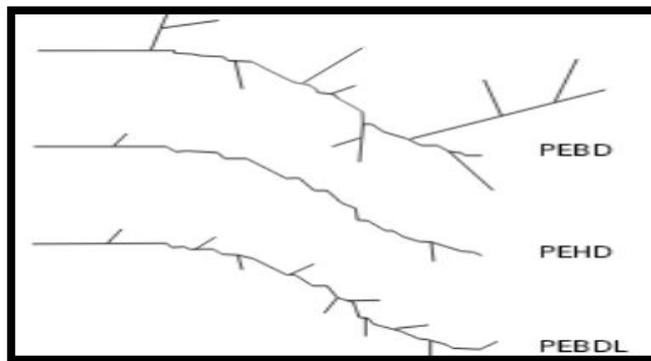


Figure 2 : Schéma de la microstructure des principaux types de polyéthylène qui présente les ramifications

Toutefois, les conditions de synthèse : température (40, 60, 70, 80°C), pression (haute, basse), catalyseur (Ziegler natta, Phillips, catalyse métallo cène, peroxydes organiques), oléfine (éthylène) permettent de fixer le nombre, la longueur et l'existence des ramifications donnant ainsi une multitude de polyéthylènes de cristallinité différentes donc de variables densités [11,15]. En effet, on peut classer les polyéthylènes comme suit :

I.2.2.1. Polyéthylène basse densité(PEBD)

Le polyéthylène à basse densité a été le premier des polyéthylènes à être développé (1933). Il est produit par polymérisation radicalaire de l'éthylène initiée par des peroxydes organiques ou d'autres réactifs à très haute pression 120 à 300 MPa et la température varie de 130 à 350 °C. Sa densité est généralement de 0,915-0,930 g/cm³ [12,14].

Le PEBD est très ramifié avec de longues ramifications et contient une fraction amorphe relativement élevée (40 à 50 %). Il est semi-rigide et translucide. Il présente aussi une ténacité, flexibilité et résistance aux produits chimiques et aux intempéries. Sa faible absorption d'eau et résistant aux solvants organiques à température ambiante sont des qualités qui leurs permettent une large utilisation dans les emballages alimentaires [14]. Puisque est le plus facile à transformer des principaux types de polyéthylène et est souvent mélangé avec du polyéthylène linéaire basse densité pour améliorer son aptitude au traitement [4].

Le polyéthylène basse densité linéaire polyéthylène basse densité linéaire est produit par copolymérisation d'éthylène avec α -oléfines (Butène-1, hexène-1 et octène-1) [14]. Résultant en des

chaînes latérales à courtes longueurs des groupes éthyle. Sa polymérisation nécessite l'utilisation des catalyseurs type Ziegler-Natta et à base du chrome supporté. Sa densité est généralement de 0,915 à 0,930 g/cm³. La présence de courtes ramifications améliore d'avantage la résistance et la rigidité de ces matériaux par rapport au polyéthylène basse densité [16].

I.2.2.2. Polyéthylène haut densité (PEHD) :

Il est produit par polymérisation de l'éthylène en utilisant des catalyseurs de Ziegler-Natta ou de chrome supporté ("Phillips"). basse pression (<50 bars)[17]. La densité est généralement 0,94-0,97 g/cm³. De petites quantités (< 1 %) de comonomies α -oléfiniques sont utilisées pour introduire de faibles concentrations de courte ramification, principalement pour améliorer l'aptitude au traitement mais aussi pour améliorer la ténacité et sa résistance à la fissuration sous contrainte environnementale [14].

Le PEHD présente une rigidité et cristallinité plus importante que le PEBDL ce qui le rend plus utilisable dans les tuyaux extrudés pour la distribution d'eau potable et de gaz. Sa grande résistance chimique et sa faible diffusion aux gaz et liquides lui permet un large usage dans les emballages tels que les bouteilles d'eau de javel, de shampoing, de détergent. Les géomembranes est l'une des applications importantes du PEHD, cependant, ces matériaux, présentent plus de susceptibilité aux fissurations sous contrainte [16].

I.2.2.3. Polyéthylène à densité moyenne(PEMD)

Le Polyéthylène à densité moyenne est produit par copolymérisation d'éthylène avec des α -oléfiniques à l'aide de Ziegler-Natta, supporté catalyseurs au chrome ou à site unique avec slurry processus Le PEMD ne peut pas être produit gratuitement polymérisation radicalaire. Le MDPE a une structure linéaire similaire au PEBDL, mais la teneur en comonomie est plus faible. La densité est généralement de 0,930 à 0,940 g/cm³[14]. Densité moyenne il a une densité entre de PEBD et de PEHD Le PEMD est utilisé dans les applications de géo membrane et de tuyauterie[16]. Le Polyéthylène à et a donc un profil l de propriété quelque part entre ces deux matériaux. Il a une bonne résistance aux chocs, a une meilleure résistance à la fissuration que le HDPE, [16]. Mais sa dureté et sa rigidité sont inférieures à PEHD Il est utilisé pour les tuyaux et raccords de gaz, les sacs, les films rétractables, les films d'emballage, les sacs de transport et fermetures à vis [18]. Et ce types est utilise dans élaboration

des géo membranes polyéthylène avec des additif w le noir du carbone pour donner un géo membrane a haute densité avec des performance pour appliquer dans le domaine.

Tableau 1: propriété chimique de diverses qualités de polyéthylène

Propriété	PEHD	PEBD	PEMD	PEBDL
Densité(g/cm³)	0,940-0,970	0.915-0.930	0,930 - 0,940	0.915-0.930
Xc (%)	60-80	40- 55	Environ 50	Environ 40
Ramification	Absent	Longues et courts distribués irrégulièrement	Absent	Courts
Flexibility	–	Flexible	Faibleflexibilité	Fléxible
Rigidité	Rigide	semi-rigide	Rigid	Faiblerigidité
Résistance a la fissuration	Bonne résistance à la fissuration	résistance à la fissuration	résistance à la fissuration	résistance à la fissuration
Module de young (MPa)	0,5-1,1	0,13-0,3	–	0,266-0,525

I.3. Phase dispersée (Stabilisant/antioxydant)

Dans les GMs deux principales charges sont dispersées à savoir le NC et/ou le TiO₂. Ils sont utilisés pour contrôler la température de surface des GMs ou agissent comme stabilisateurs UV. Concrètement, le NC absorbe la majeure partie du rayonnement UV qui frappe la géomembrane et les convertissent en chaleur alors que le dioxyde de titane réfléchit presque tous les rayonnements [19]. Avec l'ajout du NC, la GMs se teinte en noire, alors que l'ajout de l'OT permet d'avoir une couleur blanche. Par contre, le mélange des deux résulte en des GMs en nuances de gris [20]. Pour les géomembranes exposées, la présence de ces pigments minimise leur photo-dégradation [21]. Les pigments de noir de carbone se présentent sous différentes tailles. Les noirs de carbone les plus chers sont ceux de taille plus faible (c'est-à-dire 10–22 nm) tandis que les noirs de carbone moins chers sont plus grossiers (100–500 nm).

Le noir de carbone est produit par différents procédés, à partir de dérivés d'hydrocarbure (goudron de houille, acétylène, gaz naturel, liquide aromatique), en présence ou absence d'oxygène, classés en deux catégories : procédés à combustion incomplète (procédés au noir de tunnel) et à décomposition thermique (procédé au Noir de fourneau, au noir de fumée, noir thermique, noir d'acétylène) [22]. Les divers procédés permettent d'obtenir plusieurs noirs de carbone dont la structure est montrée sur la **Figure 3**. Sa granulométrie varie de 10 nm jusqu'à 500 nm ainsi avec des puretés différentes. Le plus pure est le noir de tunnel (10_30 nm), après le noir de fourneau de diamètre (10_80 nm) puis le noir d'acétylène avec (35_70 nm). Deux catégories sont les moins pures, le noir de fumée (50_100 nm) et le noir thermique (150_500 nm) [23]. La concurrence sur les plastiques et le caoutchouc, le Marché oblige l'industrie du noir de carbone à s'améliorer, moderniser et développer. C'est pourquoi il y a sans cesse nécessité de l'élaboration du haut efficace, économique processus respectueux de l'environnement et découverte de nouvelles technologies de la production de noir de carbone de la meilleure qualité et pureté, le noir de carbone est utilisé dans l'industrie des plastiques (comme charge) et dans la production de peintures et encres [24].

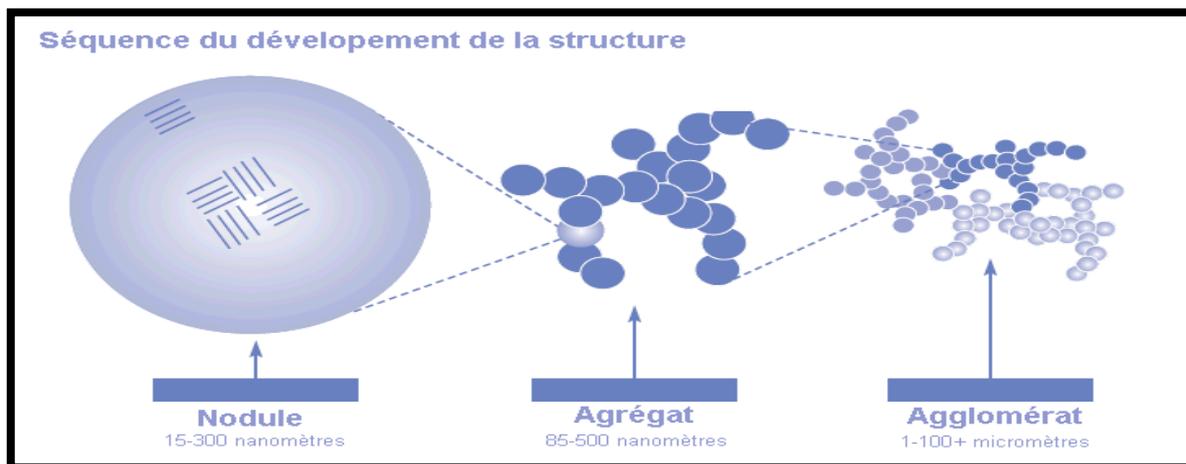


Figure 3: Hiérarchie structurale de différents types de noir de carbone [23].

Dans les géomembranes, le noir de carbone agit non seulement comme un filtre UV (absorbant la lumière UV nocive), mais remplit également une fonction de piégeage des radicaux en se liant aux radicaux libres nocifs. Néanmoins son efficacité maximale n’est atteinte que si sa granulométrie est fine de l’ordre de 10 nm et assure une dispersion de type. Ces caractéristiques sont remplies par le noir de fourneau [25]. Sa fraction peut aller de 2% jusqu’à 3,0 % .et doit être, généralement, conforme à la catégorie 3 et/ou inférieure telle que définie dans la norme ASTM D-1765[26]. Et dont les spécifications sont montrées dans le **Tableau 2**.

Tableau 2: Les divers’ procédés chimiques industriels produisant les différents types de noir de carbone

Procedé chimique	Types de noir de carbone	Diameter (nm)	Matière première de départ
Combustion incomplete	Noir de fume	50-100	Hydrocarbure de goudron
Combustion	Noir tunnel	10-30	Gaznaturel

incomplete			
Combustion incomplete	Noir de fourneau	10 -80	Gaz naturel Liquid aromatique
Décomposition thermique	Noir thermique	150 -500	Gaz naturel
Décomposition thermique	Noir d'acétylène	35 -70	Acetylene

En effet, il faut souligner que de plus grandes quantité en NC affectent négativement les propriétés mécaniques de la GM, en raison de la cristallinité élevée du produit fini qui laisse peu de volume libre pour accueillir d'autres additifs indispensables (antioxydant/ Stabilisant).Le rôle de ce dernier Pour stabiliser contre les UV, pigmenter ou encore rendre les polymères conducteurs, les particules de taille moyenne d'environ (10 à 150) nm sont choisies avec une surface spécifique de 25 à 1500 m²/g. En effet, l'adsorption des quanta UV augmente avec la réduction de la taille du noir de carbone et atteint son efficacité maximale à 20 nm. Elle est aussi améliorée par l'homogénéisation de la dispersion du noir de carbone en agrégats primaires[4 ,25].En plus de cette fraction en noir de carbone, des antioxydants ainsi que d'autres stabilisants sont rajoutés à la géo membranes, pour inhiber l'oxydation et prolonger la période d'induction .Il est évident que le polyéthylène est fabriqué à haute température (200 à 220°C)[4].Il faut des antioxydants/stabilisants qui fonctionnent à haute températures associées à sa fabrication ainsi que d'autres qui assurent la stabilité pendant le service. Par conséquent, les fabricants utilisent généralement une combinaison de deux ou plusieurs types d'antioxydants et de stabilisants pour assurer une stabilité globale [27].

Dans une géomembrane en polyoléfine, notamment, en polyéthylène, on y trouve des :

- Antioxydants phénoliques à encombrement stérique (HPA),

- Stabilisant de processus au phosphite à encombrement stérique (HPPS),
 - Stabilisant à base d'amine à encombrement stérique à haut poids moléculaires (HALS-HMW).
 - Stabilisant à base d'amine à encombrement stérique à faible poids moléculaire (HALS-LMW)
- [28].

LISTE DES REFERENCES

- [1] **A.SCUERO et G.VASCHETI**,«Geomembrane sealing systems for dams: ICOLD Bulletin 135, International Commission On Large Dams »,12.2017.
- [2] **Fernando Luiz, Lavoie, Marcelo Kobelnik, Clever Aparecido Valentin et Jefferson Lins da Silva**, «Durability of HDPE Géomembranes: an Overvie »,Université Brasille, Département de génie civil, Institue Maua de Technologie, 04/05/2020.
- [3] **R.Kerry Rowe, Henri**,«Durability of HDPE géomembranes »,P.Sangam Department of Civil Engineering, GeoEngineering Centre at Queen's-RMC, Queen's University, Kingston, Ont., Canada, 21 October 2001.
- [4] **J. Scheirs**, « A Guide to Polymeric Geomembranes », a practical approach, John Wiley & Sons, Australia, 2009.
- [5]**José Ricardo Carneiro, Paulo Joaquim Almeida, M. Lurdes Lopes**,««Resistance of Polyethylene Geonets against Thermo-Oxidation,» Materials Science Forum Volumes 730-732, 11,2012, pp. 480-485.
- [6] **C. Tarnowski et S. Baldauf**,«Ageing Resistance Of HdpeGeomembrane Evaluation Of Long Terme Behavior Under Consideration Of Project Experiences » Gmph,Hamburg Germany
- [7] **S. LAMBERT**, « Les Géomembrane », Ingénieries - E A T, IRSTEA édition 1997, p : 27-40.
- [8] **J.P.GIROUD**, «Introduction aux géomembranes»,Techniques De L'ingénieur L'éditeur Technique Et Scientifique De Référence,10 août 2015.

- [9] **Geoffrey Pritchard** «Reinforced plastics Durability» Edited Cambridge England, Woodhead Publication 11/26/98
- [10] **A. Ewais, R. Kerry Rowe, N.D.Arnepalli, R. W. I. Brachman**, «Service Life Of A High-Density Polyethylene Geomembrane Under Simulated Landfill Conditions At 85 C »November 2014
Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering , Vol 140,11.2014
DOI:[10.1061/\(ASCE\)GT.1943-5606.0001164](https://doi.org/10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0001164)
- [11] **Michael Tolinski**« Additives For Polyolefins»Getting The Most Out Of Polypropylene, Polyethylene And Tpo Second Edition, 13.03. 2015.
- [12] **Yury V. Kissin**,«Polyethylene End-Use Properties And Their Physical Meaning», The State University Of New Jersey, Department Of Chemistry And Chemical Biology, Hanser Publications Usa, 2013.
- [13] **Andrew J, Peacock**, « Hand Book Of Polyethylene (2000) Structure Propriété And Application»Exxon Chemical Company Baytown Texas New York Basel 2000, page 16.
- [14] **Dennis B. Malpass**, « Introduction To Industrial Polyethylene Properties, Catalysts, Processes »J ScrivenerWiley Scrivener Publication 06.2010.
- [15] **Steven M. Kurtz**, « Uhmwpe Biomaterials Handbook Ultra-High Molecular Weight Polyethylene In Total Joint Replacement And Medical Devices »3^{ème} Edition, 2015.
- [16] **Vasile Mihaela Pascu**, « Practical Guide To Polyethylene» Rapra Technology Limited Rapra Technology Limited,2005.
- [17] **Fabienne Farcas** «Une Evaluation De La Durabilité Des Géomembranes En Polyéthylène Haute Densité (Pehd) Dans Les Installations De Stockage De Déchets Non Dangereux (Isdnd) »Mars 2013

[18] **Mark A. Spalding et Ananda M. Chatterjee**, «Handbook Of Industrial Polyethylene And Technology Definitive Guide To Manufacturing, Properties, Processing, Applications And Markets »

[19] **R. Kerry Rowe**, « Antioxidant Depletion From A High Density Polyethylene Géomembrane Under Simulated Landfill Conditions»

[20] **Tapan Gupta** «Carbon The Black, The Gray And The Transparent» Springer International Publishing Ag 2018

[21] **Shadha Khalid Jebur**, «Carbon Black Production, Analyzing And Characterization» (2018). Masters Theses 7869.

[22] Ébauche D'évaluation Prealable Pour Le Defi Concernant Le Noir De Carbone », Environnement Canada, Numero De Registre Du Chemical Abstracts Service, 1333-86-4, (2011).

[23] International Carbon Black Association; « Carbon Black User's Guide, Safety, Health, & Environmental Information,Icba, (2004).

[24] **T. Zielinski***, **J. Kijenski**, «Plasma Carbon Black—The New Active Additive For Plastics» Industrial Chemistry Research Institute, Rydygiera 8, 01-793 Warsaw, Poland

[25] **W.Müller**, « Hdpe Géomembranes InGeotechnics», Berlin Heidelberg New York, (2007).

[26] Guide D'utilisateur De Noir De Carbon «Association Internationale Du Noir Du Carbon »

[27] **Kirk-Othmer**, «Antioxydants, Polymères» Encyclopedia Of Chemical Technology. Copyright John Wiley & Sons, Inc.

[28] Influence Du Vieillissement Sur La Perte Des Antioxydants Fluides De Geomembrane En PE Dans Isdn

CHAPITRE II

LA DURABILITE DES GEOMEMBRANESPOLYETHYLENE

II.1. INTRODUCTION

Les géomembranes en polyéthylène sont des matériaux à base polyéthylène. Une telle macromolécule est caractérisée par une structure chimique, poids macromoléculaire moyen et une distribution de celui-ci. Ceci détermine la structure cristalline du matériau et sa densité [1]. Ces propriétés affectent automatiquement le comportement mécanique (au choc, en traction, la dureté) ainsi que la rhéologie (indice de fluidité, viscosité, ...) de la matrice, de ce fait de la géomembrane. Cependant, cette structure peut être altérer sous l'effet de plusieurs facteurs tels que les rayons UV, présence d'oxygène, variation de températures, présence de fluide comme l'eau, des acides, bases, du lixiviat, des hydrocarbures, etc. En conséquence, certaines propriétés du polyéthylène seront affectées [2]. De ce fait, les performances générales sur le terrain des géomembranes (Résistance à la traction, à la perforation, résistance à la diffusion des fluides, résistance à la compression, résistance à la fissuration sous contrainte, résistance à la propagation rapide des fissures, résistance chimique, résistance aux UV, résistance au gel, résistance à la pression,...) seront, également, affectées.[3].

Le suivi de l'évolution de ces performances au cours de l'utilisation de la géomembrane, ainsi que la connaissance de leur comportement, à l'égard des divers facteurs présent dans le milieu d'utilisation (rayon UV, présence d'oxygène, haute température, agression des agents biologiques et chimiques...), renseigne sur leur durabilité à long terme [4].

II.2. FACTEURS AFFECTANT LA DURABILITÉ DES GÉOMEMBRANES

Les géomembranes, en général, ou particulièrement à base de polyéthylène ont envahi plusieurs d'application, à savoir : la construction d'ouvrages hydrauliques (canaux, barrages, bassins de rétention d'eau...), les ouvrages routiers (tunnel), les bassins ou réservoirs de stockage pour l'industrie chimique, minière et pétrolière, bassins de traitement des eaux. On les trouve,

également dans le domaine agricole, par exemple, pour le stockage de lisiers et de boues agricoles ou encore de déjections animales [5].

En effet, l'utilisation des géomembranes dans tous ces domaines implique que ces matériaux sont sujets à diverses sollicitations (mécanique, chimique, ou encore biologique) qui peuvent agir soit séparément soit en combinaison sur la structure, ainsi sur les propriétés fonctionnelles. Ces facteurs sont dit externes. Cependant, les géomembranes en polyéthylène, présentent un mélange de plusieurs constituants (résine polyéthylène, Noir de carbone et d'autres additifs tels que des antioxydants et des stabilisants) qui peuvent, néanmoins, affectés les performances de celle-ci Ces facteurs sont reliés à la composition et la nature des constituants utilisés, se sont des facteurs internes. Dans ce qui suit, une présentation des l'ensemble de ces facteurs est donnée [6].

II.2.1. FACTEUR INTERNE

II.2.1.1. Structure morphologique

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 [7].

Le rôle de la cristallinité est très important pour expliquer le comportement des géomembranes polymères. Ce degré à 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].

II.2.1.2. Additifs (Antioxydants/ Stabilisants)

Les géomembranes synthétiques ne peuvent pas être fabriquées à partir d'un seul matériau. A cet effet, des additifs sont introduits pour l'améliorer et les stabiliser contre les rayons UV. Par conséquent le maintien des propriétés fonctionnelles des géomembranes à long terme est assuré. La quantité de ces additifs ainsi que leur proportion joue un rôle important dans cela. Par exemple, le noir de carbone en proportion inférieure à 3 % est largement suffisant pour atteindre cet objectif, lorsqu'on est en face de particules à faible dimension [33]. En effet, l'absorption des rayonnements UV est d'autant plus importante que le volume de noir de carbone diminue [9].

En plus de ça, on y trouve des antioxydants dont l'efficacité est variable de l'un à l'autre suivant sa nature et sa composition qui reste souvent inférieure à 1%. Parfois, un mélange de plusieurs permet d'obtenir un effet synergique et d'améliorer d'avantage leurs efficacité [16, 17].

II.2.2. FACTEUR EXTERNE

II.2.2.1. Présence / absence d'Oxygène

La présence ou l'absence d'oxygène est un facteur majeur dans le phénomène d'oxydation des polymères. En fait, l'oxygène avec sa structure moléculaire peut être introduit dans le polyéthylène à basse et moyenne densité. L'oxydation du polyéthylène est d'autant plus importante que la quantité d'oxygène est augmentée. L'oxygène se diffuse dans le polyéthylène et provoque des changements dans sa structure. Cependant, le phénomène d'oxydation ne se produit qu'à la surface des films épais, pour les autres (d'épaisseur plus faible), ce phénomène se produit en profondeur et affecte même les propriétés mécaniques et rhéologiques.[13].

La présence de l'oxygène en quantité abondante augmente aussi la vitesse d'oxydation, et induit à la formation de produits d'oxydation tel que : les carbonyles, les acides, les alcools, les esters, etc.[14]. L'oxydation est grandement favorisée par la présence de métaux de transition tels que le cuivre, le manganèse et le fer. Ces minéraux décomposent les hydroxydes par des réactions d'oxydoréduction et produisent plus de radicaux libres.[10].

II.2.2.2. Température

Les géomembranes peuvent être exposées à des températures supérieures à la normale avant l'installation, pendant l'installation et pendant le service, si les matériaux sont exposés à la lumière du soleil avant l'installation, ils peuvent se coincer ou coller ensemble ou des géomembranes non renforcées peuvent se dégrader et une diminution globale du poids moléculaire sera observée [15].

D'autre part, on assiste à une accélération de la décomposition et de l'oxydation qui entraîne des modifications des propriétés physiques, chimiques et mécaniques des GMs à long terme. Pour cette raison il est recommandé d'éviter des températures élevées autant que possible ou d'utiliser des mélanges antioxydant plus efficace [16,17].

Dans le cas d'une exposition à des températures élevées, le mode de décomposition des hydroperoxydes est aussi affecté. Le temps d'induction sera fortement réduit pour la décomposition unimoléculaire qu'en pour le mode biomoléculaire[15].

II.2.2.3. Rayonnement (UV...)

L'exposition à l'énergie lumineuse du soleil est également l'un des initiateurs de la réaction de décomposition. En fait, le rayonnement Solaire comporte 3 rayonnements : UV-A (400-315 nm) qui endommagent le polymère, UV-B (315-280 nm) qui endommage gravement les polymères et UV-C (280-100 nm) qui n'est présent que dans l'espace extra-atmosphérique mais également endommage fortement les polymères[18].L'énergie UV à courte longueur d'onde (300 nm)est plus intense vers les matériaux polymères et peut rompre les liaisons covalentes qui constituent le squelette du polymère tel que le PE car leur énergie est approximatives de 75 kJ/mol à 138 kJ/mol, et celle de rupture de la liaison C-H est 350 kJ.mol⁻¹[19].

Les longueurs d'onde les plus courtes du rayonnement ultraviolet présentes dans l'atmosphère terrestre sont suffisantes pour produire cette dégradation [13].

En plus, la présence de groupement chromophore (alcoolé, hydroperoxydes, cétones) favorise la rupture de certaines liaisons. Tant que les dommages de détérioration sont généralement limités à la couche superficielle exposée au rayonnement UV (profondeur

d'environ 150 μm), les performances du polymère sont maintenues. Alors que si les dommages deviennent de plus en plus important, on constate la variation des performances des matériaux [10].

II.2.2.4. Milieu (présence de liquide, solutions, agents chimique)

Dans certaines conditions, notamment lorsque les géomembranes sont immergées dans des solvants ou dans des solutions aqueuses telles que les lixiviats des centres d'enfouissement technique, les additifs peuvent être partiellement ou complètement extraits ou modifiés chimiquement dans les géomembranes [20]. En effet, en plus de la consommation chimique d'antioxydants pendant le processus d'oxydation, on assiste à la perte de ces constituants. Ceci peut se faire via des phénomènes physiques tels que la diffusion, l'évaporation, l'extraction par solvant [10, 11]. En générale, l'évaporation est mise en place lorsque le polymère est en milieu gazeux, alors que l'extraction est possible par des solvants lorsque le polymère est en milieu liquide [12, 17].

II.2.2.5. Agents biologiques

Même si leurs effets ne touchent pas directement la structure, néanmoins, les performances mécaniques le sont. Les dommages peuvent être causés par des rongeurs et des insectes, ou encore des animaux vertébrés qui trouvent des points d'attaque à la surface des géomembranes plus au moins minces et moins dure. D'autres effets biophysiques, comme l'explosion et le gonflement des animaux, peut aussi entraîner des fissurations et la formation de trous dans la géomembranes. En plus des dommages causés par ces animaux, la pression des touffes de croissance des racines des plantes constitue un autre facteur en démangeant[5].

Effets biochimiques primaires où les substances sont directement incluses dans le métabolisme des organismes vivants par hydrolyse enzymatique [22,26].

Les micro-organismes perdent de l'Antioxydant. Dans des conditions anaérobies, lorsque le processus de biodégradation du polyéthylène oxydé ; Les principaux micro-organismes responsables de l'attaque du polyéthylène oxydé ont été identifiés (Rhodococcus ruber, Aspergillus Niger, Pseudomonas et Nocardia Asteroides). Dans les modes consistant en Des souches bactériennes pures et bien connues dans deux milieux complexes, le compost et la terre [23].

II.3. MECANISME DE DEGRADATION DUPOLYETHYLENE

II.3.1. En absence d'oxygène

Le polyéthylène (PE) est décomposé en atmosphère inerte par rupture aléatoire De la chaîne principale conduisant à la formation d'une large gamme d'alcanes et d'alcènes.

Le mécanisme de dégradation du polyéthylène a été suggéré par Bockhorn et coll. (SCH). La première étape correspond à la scission aléatoire de la chaîne macromoléculaire provoquant la formation de radicaux primaires suivant la réaction (1) La rupture en position β de ces radicaux engendre la formation d'éthylène (2)

A faible température, un transfert intramoléculaire d'atomes d'hydrogène réaction (3) se produit. Une nouvelle rupture en position β a lieu pour mener à la formation d'espèces plus stables (alcènes ou diènes) (4), la réaction (4') menant à des radicaux linéaires saturés et des chaînes de polymères se terminant par des doubles liaisons [12,14].

A plus haute température, des coupures dans la chaîne de polymère conduisent à un nombre élevé de radicaux primaires réagissant avec des alcanes qui favorisent ainsi la réaction (5). Les radicaux secondaires ainsi formés peuvent à leur tour subir des réactions de rupture en β de l'étape de propagation. L'étape de terminaison va se produire si une recombinaison des radicaux arrive (6)[25].

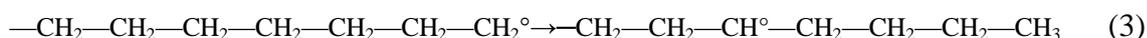
Initiation



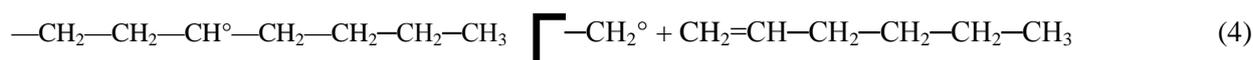
Propagation



Transfert d'hydrogène intramoléculaire



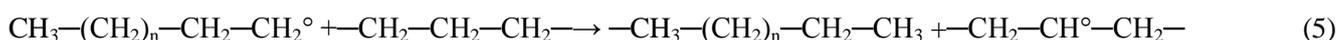
Rupture en β



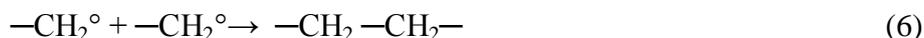
Alcènes / diènes



Transfert d'hydrogène intermoléculaire



Alcanes

Terminaison : Combinaison de radicaux**Schéma 1** : Mécanisme de dégradation du PE sous atmosphère inerte**II.3.1. En présence d'oxygène**

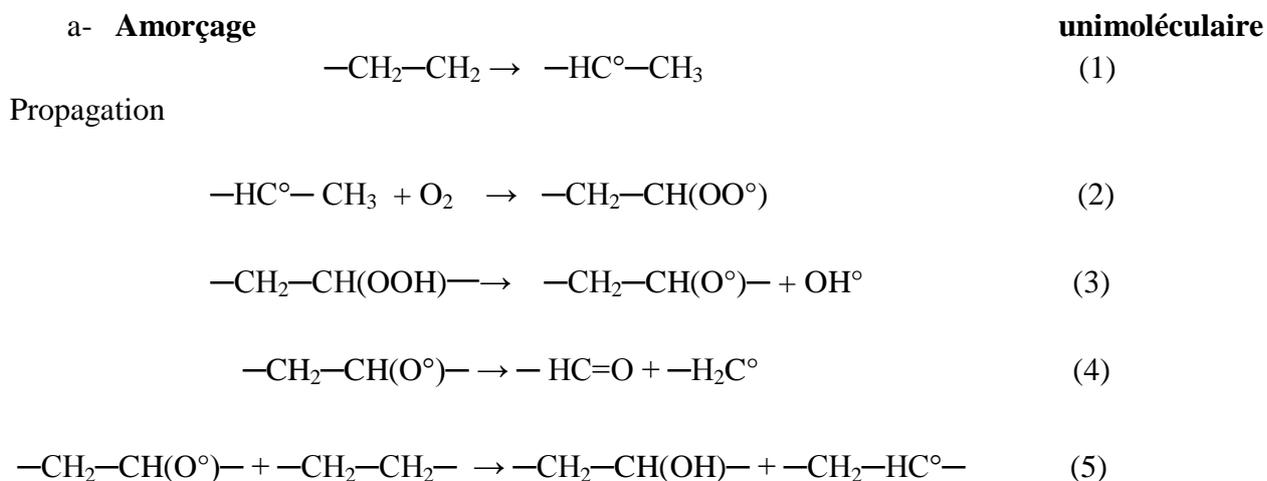
Contrairement au cas précédent, la décomposition thermo-oxydative du polyéthylène se fait en présence d'oxygène. De nombreux auteurs s'accordent sur le fait que la formation des radicaux libres à partir d'une chaîne carbonée PH, s'amorce sous l'effet de T, des rayonnements UV, gamma, etc., [12]. Suivant la réaction (1) du schéma 2. L'oxygène présent réagit ensuite avec le radical formé conduisant ainsi à la formation des hydroperoxydes (POOH) suivant la réaction (2) du schéma 2. Cependant, les hydroperoxydes sont des produits très instables et très réactifs vu la faible énergie de la liaison O-O ($150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), en comparaison à celle de la liaison C-C ($350 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), et C-H ($390 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ceci résulte en la décomposition de ces hydroperoxydes par voie soit mono- ou bi-moléculaire [26,27].

La décomposition par voie mono-moléculaire conduit à la formation soit des aldéhydes et une nouvelle radicale réaction (3) ou des alcools secondaires et aussi un nouveau radical [14,27].

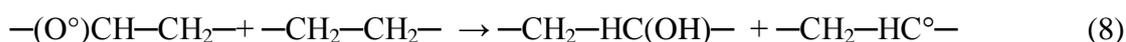
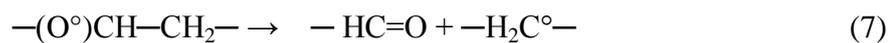
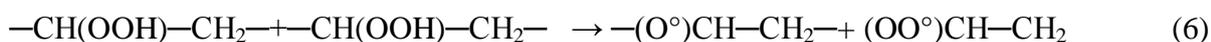
Par contre, la décomposition par voie bi-moléculaire fait intervenir deux hydroperoxydes intermoléculaires conduisant, initialement, à la formation de radicaux peroxy et alkoxy suivant la réaction (4,7) du schéma 2[28].

Dans l'étape de propagation, certains auteurs suggèrent, également, la formation des hydroperoxydes à partir d'un radical pyroxylé en arrachant un hydrogène labile d'une chaîne carbonée intacte, suivant la réaction (5,8) du schéma 2[20].

Enfin, concernant l'étape de terminaison, selon l'étude menée par Bolland et Gee et confirmé par d'autres auteurs plus tard[6], la terminaison s'effectue suivant les trois réactions 9, 10, 11 du schéma 2, en faisant intervenir différents radicaux. La combinaison de ces derniers engendre une inactivité des produits [19].



b-Amorçage biomoléculaire :



Termination

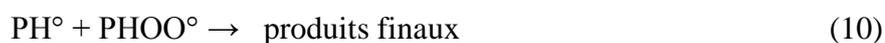




Schéma 2 : Mécanisme de thermo-oxydation du polyéthylène.

II.4. MECANISME D’ACTION DES ANTIOXYDANTS

Les polyoléfines, y compris le polyéthylène (PE), subissent une dégradation oxydative, qui peut se produire à n'importe quelle étape du cycle de vie du polymère [19]. Ce processus hétérogène peut être interrompu en ajoutant deux types d'antioxydants primaire ou secondaire [4]. Le schéma 3 illustre le mécanisme d'oxydation impliquant ces deux types d'antioxydants et intervenant durant le cycle I ou II.

Pendant le cycle I, une réaction en chaîne se produit formant un radical alkoxyde ou peroxydes. L'antioxydant primaire réagit avec ces radicaux pour empêcher l'aboutissement de la réaction en chaîne représenté par « e » et « b » sur le schéma 3. Il peut réagir aussi avec l'oxygène pour empêcher la formation carrément du radical POO° (point « a » schéma3)[29]. Contrairement aux antioxydants primaires, les antioxydants secondaires empêchent la décomposition des hydroperoxydes (point c du schéma 3). Ils permettent aussi de réagir avec les radicaux issus de la réaction 5 et 8 du schéma 2 pour empêcher la progression des réactions de propagation [32].

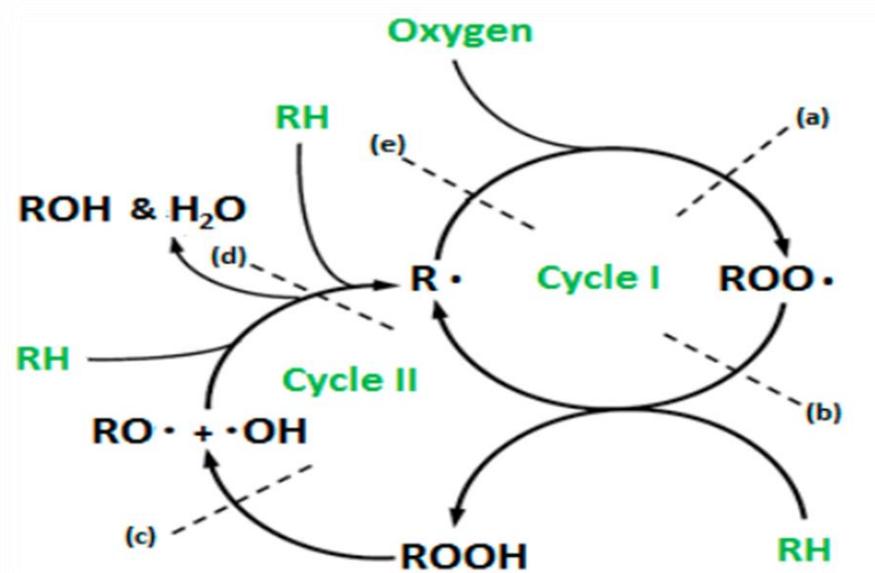


Schéma3:L'oxydation cycle de polyéthylène

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. S. R. Kerry Rowe, "Durability of HDPE Geomembrane Seams Immersed in Brine for Three Years, Queen's Univ., Kingston, ON, Canada," *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 12.15, 2017.
- [2] R. K. R. Y. G. H. ., R. A. F. B. Abdelaal, "Effect of high temperatures on the physical and mechanical properties of HDPE geomembranes in air," *ICE Virtual Library*, Published Online: September 01, 2015 Volume 22 Issue 3, 6. 2015, .
- [3] S. Lambert., "Les géomembranes. Ingénieries eau-agriculture-territoires, Lavoisier; IRSTEA; CEMAGREF, 1997".
- [4] Fernando Luiz Lavoiea,b, Marcelo Kobelnikb, Clever Aparecido Valentinb et Jefferson Lins da Silvab, "DURABILITY OF HDPE GEOMEMBRANES: AN OVERVIEW W universite brasile," *Department de Engenharia Civil, Institue Mauá de Tecnologia*, , 04/05/2020.
- [5] Y. G. H. a. G. R. K. Robert M. Koerner, "Geomembrane Lifetime Prediction: Unexposed and Exposed Conditions, Geosynthetic Institute 475 Kedron Avenue Folsom," 1, 3, 2006.
- [6] D. L. I. D. S. D. D. N. D. C. Pons, "Durabilité des géomembranes en polyéthylène haute densité utilisées dans les installations de stockage de déchets non dangereux," l'Université Paris-Est, 2012..
- [7] Sh.Jafarzadeh, ",Crystallinity in geomembranes,," 2020.
- [8] J. Scheirs, " A Guide to Polymeric Geomembranes , a practical approach, John," 8, 2009.

- [9] 9.-. A. T. R. POLYMERIZATION.
- [10] B. Guichard, " Renforcement thermomécanique et amélioration des propriétés barrière aux essences du HDPE par des approches (nano)composites," <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02086849> Apr 2019 , Avr 2019 .
- [11] R. M. Matar, "Exploration de nouvelles voies pour l'ignifugation des polymères.," Université de Lorraine, 2016. Français..
- [12] D. M. D. Cruz, " APPROCHE MULTI-ECHELLE DU VIEILLISSEMENT THERMO-OXYDATIF DU POLYETHYLENE UTILISE DANS LES APPLICATIONS DE GENIE CIVIL ET BTP l'Université Paris-Est," 10 juillet 2015.
- [13] "Durability of HDPE géomembranes R.Kerry Rowe, Henri P.Sangam Department of Civil Engineering, GeoEngineering Centre at Queen's-RMC, Queen's University, Kingston, Ont., Canada," 21 October 2001;.
- [14] L.Achimsky., "Etude cinétique de la thermo-oxydation du polypropylène. PhD thesis,Pierre et Marie Curie," 1996.
- [15] F. FARCAS, " Durabilité des Géosynthétiques dans les installations de stockage des déchets Décembre 2009 – Mars 2013".
- [16] A. C. M. e. P. B. N. K. Jha, "Flame-retardant additives for polypropylene. J Macromol Sci Chem," *Journal of Macromolecular Science, Part C* , vol. Volume 24, , 1984 Publisher online: 13 Dec 2006.
- [17] Fady B. Abdelaal ,Kerry Rowe, Effect of high temperatures on antioxidant depletion from different HDPE geomembranes, Mai 2014.

- [18] J. G. Zornberg, "CONSIDERATIONS ABOUT WEATHERING EXPOSURE AND UV DEGRADATION OF POLYMERIC GEOMEMBRANES, University de Texas Civil Engineering Department".
- [19] C. Devilliers, " Dégradation chimique du PE et influence sur le comportement, l'endommagement et la rupture en fluage : application à la durabilité des canalisations sous pression ,," 25 Jun 2012 Paris.
- [20] "L. Audouin, A. Achimsky, et J. Verdu. Kinetic Modeling of Low-Temperature Oxidation of Hydrocarbon Polymers, pages 727–763. Marcel Dekker, 2000".
- [21] J. Bolland, ". Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. i. the thermal oxidation of ethyllinoleate. Proceedings of the Royal Society of London.Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1946".
- [22] "acceptance of stay cable systems using prestressing steels, bulletin 30, 02,2005".
- [23] T. e. M. Mahlous, "Effets du rayonnement gamma sur les propriétés mécaniques du polyéthylène et du polypropylène," Centre de Recherche Nucléaire d'Alger,, 11 mai 2008.
- [24] <http://www.cfg.asso.fr/les-geosynthetiques>.
- [25] R. K. R. Y. G. H. a. R. A. F. B. Abdelaal, "Effect of high temperatures on the physical and mechanical properties of HDPE geomembranes in air," vol. Volume 22 Issue 3, September 01, 2015.
- [26] Carlsson J, Lacoste ,D.J.Caelsson, "Polyéthylène hydroperoxide Decomposition Products".Institute for Environmental Chemistry , Ntional Research Coucil of Canada ,ottawa, Canada .

- [27] J. L. a. D. J. CARWON, "Gamma-, Photo-, and Thermally-Initiated Oxidation of linear low Density Polyethylene: A Quantitative Comparison of Oxidation Products," *Division of Chemistry, National Research Council of Canada*, , 15 Mars 1993.
- [28] S. J. e. Z. O. R. Setnescu, "Chemiluminescence study on the oxidation of several polyolefins–i. thermalinduced degradation of additive-free polyolefins. Polymer Degradation and Stability," *Gunma University, Faculty of Engineering, Kiryu, Gunma 376, Japan*, 27 8 1998.
- [29] S. B. Gulec, T. B. Edil et C. H. Benson, "Effect of acidic mine drainage on the polymer properties of an HDPE geomembrane," pp. pp. 60-72, 2/04/2004.
- [30] Agnieszka Kiersnowska ,Wojciech Fabianowski et Eugeniusz Koda , "The Influence of the Accelerated Aging Conditions on the Properties of Polyolefin Geogrids Used for Landfill Slope Reinforcement," *Faculty of Chemistry, Warsaw University of Technology, Poland*, 20/08/ 2020.
- [31] F. FARCAS, Durabilité des Géosynthétiques dans les installations de stockage des déchets, Décembre 2009 – Mars 2013.
- [32]AGNIESZKA KIERSNOWSKA. "The Influence of the Accelerated Aging Conditions on the Properties of Polyolefin Geogrids Used for Landfill Slope ReinforcementWarsaw University of Life Sciences"—SGGW. February 2019
- [33]F.B. ABDELAAL, Long-term performance of a HDPE géomembrane stabilized with HALS in chlorinatedwater". Queen'sUniversity, Kingston, ON, Canada, K7L 3N

CHAPITRE III

PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX ET TECHNIQUES D'ANALYSE

III.1. MATERIAUX UTILISÉS

Les géomembranes utilisées dans cette étude est une géomembrane commerciale, offerte, gracieusement, par la société Algérienne des Géomembranes de BBA. Elles sont constituées de 95 % d'un mélange de polyéthylène à moyenne densité (PEMD) et du polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) et 5 % de master batch. Le pourcentage en master batch est choisi de telle sorte à avoir une géomembrane à 2% en noir de carbone. Dans cette étude, on a utilisé trois différents masters batch notés A, S et C. Pour différencier entre les formulations des géomembranes, on les note A, S et C, suivant le master batch utilisé.

Quelques propriétés des polyéthylènes utilisés ainsi que des masters batch telle quelles sont données par les fiches techniques sont regroupé dans le tableau 3.

Tableau 3 : Quelques propriétés physiques et mécanique du PE₁, PE₂ et A.

Propriété	A	S	C	PEMD	PEBDL
Densité (g .m ⁻³)	1.17	1.15	1.15	0.938	0.931
Taux de noir de carbone %	40	40	40	/	/
Matrice de transport	PEBDL	PE	PE	/	/
Antioxydant	Présent	Présent	Présent	/	/
Anti-UV	Présent	Présent	/	/	/
MFI ^(190°C, 2.16 kg) (g/10 min)	/	/	/	0.12	0.2
MFI ^(190°C, 21.6 kg) (g/10 min)	/	/	/	13	20
T _{fus} (°C)	/	/	/	129	127
Γ _{upture} (MD/TD) (MPa)	/	/	/	65/50	50/40
Γ _{upture} (MD/TD) (%)	/	/	/	400/650	400/700
E (MPa)	/	/	/	550/650	300/400

III.2. ÉLABORATION DES GÉOMEMBRANES

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 des filtres 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 calendres afin de refroidir le produit, ajuster l'épaisseur et tirer la feuille de la géomembrane formée d'épaisseur désirée (1.5 mm).

III.3. EXPOSITION AU VIEILLISSEMENT HYDROLYTIQUE

Le vieillissement hydrolytique des trois types de géomembranes étudiées, à savoir A, C et S, a été réalisé dans des bains thermostatés à agitation, marque « LAUDA ECO GOLD », contenant de l'eau distillée et fonctionnant à la température de 80°C suivant ce qui est décrit dans la norme ISO 175 [1]. Des éprouvettes ont été découpées, suspendues par des tiges en bois et immergées complètement dans les bains (**Figure 4**) pendant mois. Des prélèvements réguliers à 4, 8, 10 et 12 mois ont été réalisés pour la caractérisation et comparé aux échantillons avant immersion.



Figure 4 : Immersion des géomembranes dans le bain thermostaté.

III.3.1. Essai De Traction Mécanique

La mesure des propriétés mécaniques en traction des échantillons avant et après vieillissement est réalisée à la température ambiante sur des échantillons découpés suivant le sens transversale sous forme d'haltères de 6 mm de largeur et 11.5mm de longueur (**Figure 5**), selon la norme EN ISO 527-3[2]. Les tests ont été effectués sur une machine de traction, équipé d'une charge d'1kN(**Figure 6**).

La vitesse de déformation est fixée à 100mm/min toute la durée du test pour chaque formulation, un minimum de 5 échantillons ont été testés et la moyenne des résultats obtenus est prise.

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 :

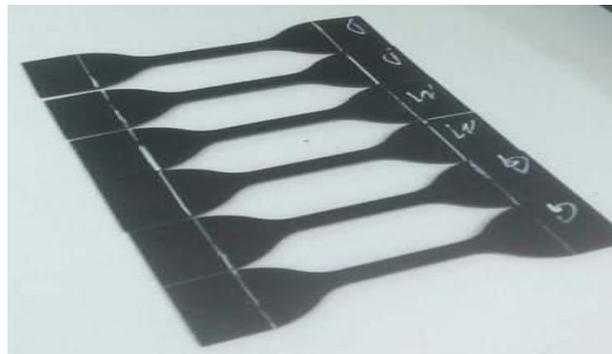


Figure 5:Éprouvettes de traction mécanique

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 l'équation suivante :

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

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

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

Contrainte à la rupture : C'est la charge de traction supportée par l'éprouvette à l'instant de sa rupture par unité de surface, l'équation suivante :

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

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

S: Section initial (m^2).

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 :

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

$\Delta l = l - l_0$: 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, l'équation suivant :

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

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 ultérieure :

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

$\Delta l = l - l_0$: 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 Dureté Shore D

Les mesures de la dureté Shore D, des échantillons immergé et sans immersion, 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 6: Instrument de mesure de la dureté Shore D.

III.3.3. Mesure de l'Indice de fluidité en masse (IF)

Afin d'étudier l'effet du vieillissement sur le comportement à l'état fondu des diverses géomembranes, 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 113[3].

L'appareil en question montré sur la **Figure 7**, 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 (IF), exprimé en grammes par 10 min, est donné par l'équation suivant, et la moyenne des 5 tests est prise.

$$IF(g/10 \text{ min}) = \frac{600 * m}{t}$$

Sachant :

« 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.

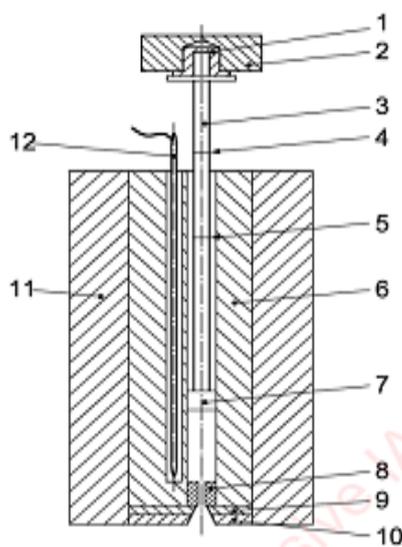


Figure 7 : Vue d'ensemble de l'appareil de mesure de l'MI.

01-Isolant thermique.

02- Poids amovible.

03- Piston.

04- Repère supérieur.

07- Tête du piston.

08- Filière.

09- Plaque soutenant la filière.

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 8**). Cette balance permet de déterminer la masse de l'échantillon dans l'air et dans un liquide auxiliaire (éthanol) dont la densité est connue. La densité de l'échantillon est déterminée suivant la relation ci-dessous, en triplicata et la moyenne des trois mesures est prise.

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

P : est la densité de l'échantillon.

ρ_{air} : est la masse volumique de l'air qui est égale à 0.0012 g/cm^3 .

ρ_{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.

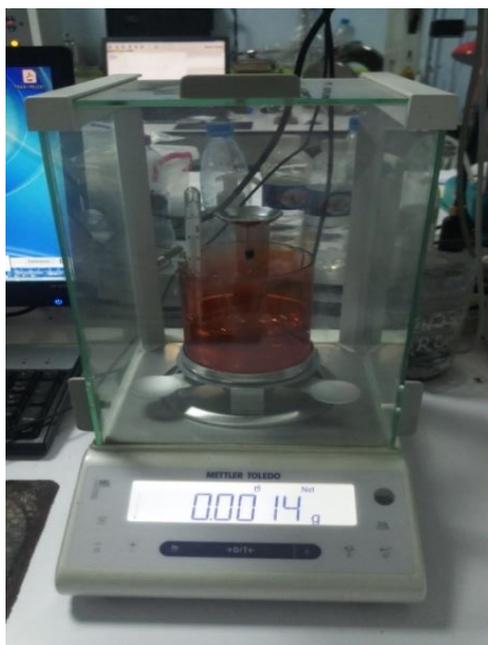


Figure 8: balance hydrostatique.

Références bibliographiques

- [1] *ISO 175*, in *Plastics – Methods of Test for the Determination of the Effects of Immersion in Liquid Chemicals*. 2010, International Organisation for Standardization.
- [2] *NF EN ISO 527-3*, in *Plastics - Determination of Tensile Properties. Part 3: Test Conditions for films and sheets*. 1995, French Standardization Agency.
- [3] *ISO 1133-1*, in *Plastics — Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics — Part 1: Standard method* 2011, International Organization for Standardization.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans cette section, tous les résultats obtenus lors de la caractérisation, des échantillons des trois géomembranes ayant subi un vieillissement hydrolytique à 80 °C, par le test mécanique de traction, physique (densité), rhéologique (IF) et par micro dureté (dureté Shore D), seront présentés et discutés. On va tout d'abord commencer l'évolution du module d'Young, contrainte et déformation à la rupture puis au seuil. On continuera par l'évolution des valeurs de la dureté Shore D, de la densité et enfin de l'indice de fluidité.

IV.1 PROPRIETES MECANIQUES

IV.1.1. Module d'Young:

La **Figure 9**, présente l'évolution du Module d'Young des formulations de géomembranes A, C et S, en fonction du temps d'immersion dans le bain hydrolytique à 80°C.

D'après la figure 9, on constate une augmentation des valeurs du module d'Young après 4 mois d'exposition au vieillissement hydrolytique, pour les formulations A, S et C. L'augmentation enregistrée est de 21% pour la formulation S et 15% pour A, alors que C enregistre une augmentation de 10% seulement.

Au-delà de cette période, les valeurs diminuent de nouveau jusqu' à 10 mois d'exposition pour toutes les formulations avant d'observer à nouveau un rehaussement à 12 mois. Pour illustration, à 10 mois, une réduction des valeurs du module des formulations « S », « C » et « A », respectivement, de 7, 10 et 18% est obtenue.

Au bout de 12 mois, les valeurs du module ont enregistrées une réduction de 6 à 7 % pour la formulation C et A alors que la formulation S observe une augmentation de plus de 6 %.

Il est a noté que le comportement de ces trois géomembranes est différents à courtes ou à longues périodes d'immersion.

L'augmentation des valeurs du module d'Young pour les quatre premier mois d'immersion des géomembranes peut être expliquée, par une augmentation de la rigidité du polyéthylène. Celle-ci peut être la conséquence d'une augmentation de la cristallinité du polymère

[1]. Ou une rigidification causé par une réticulation des chaines [2]. La formulation S est la plus affectée au cours de cette période, alors que C'était affecté moins.

En effet, plusieurs auteurs ont constaté une augmentation du module suite à une augmentation de la cristallinité et une réorganisation des chaines, lorsque des géomembranes ont été exposé dans divers milieux [3].

Pour de longues périodes d'immersion, la diminution notable des valeurs du module d'Young, peut être provoquée par une augmentation de la ductilité des géomembranes, probablement suite à la mise en place du phénomène de plastification des chaines macromoléculaires. En effet, l'immersion des GMs dans l'eau provoque son intrusion à l'intérieur de la structure macromoléculaire. D'après S.MARAIS [4]. L'eau se regroupe pour former des amas, ce qui va entraîner une réduction des liaisons secondaires intermoléculaires type Van Der Waals. Ainsi la cohésion intermoléculaire diminue d'où la diminution de la rigidité des géomembranes immergées à une longue durée [5].

Cependant, la quantité introduite de l'eau dans les structures ainsi que la grosseur des amas dépendent de la composition de la résine et aussi du volume libre de la structure [6].

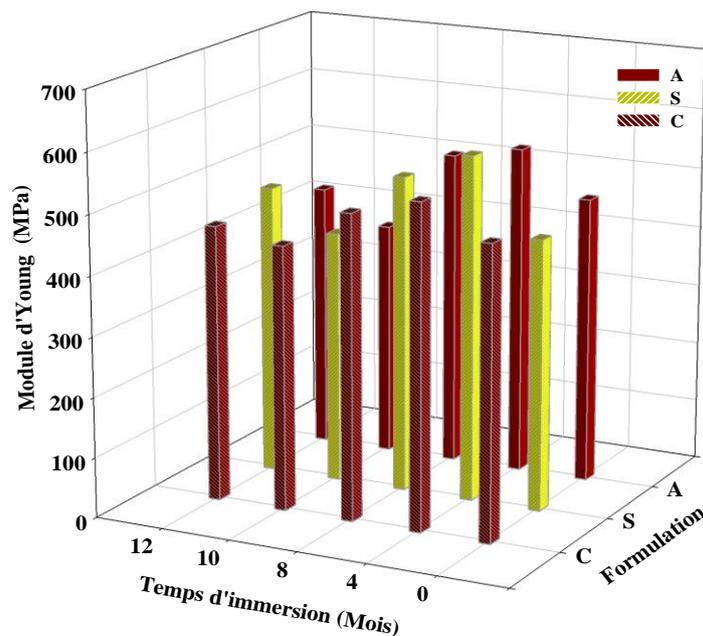


Figure 9: Evolution du Module d'Young en traction des formulations A, S et C en fonction du temps d'immersion.

IV.1.2. Contrainte à la rupture

La **Figure 10**, présente l'évolution la contrainte à la rupture des formulations de géomembranes A, C et S, en fonction du temps d'immersion dans le bain hydrolytique à 80°C.

D'après la **figure 10**, les valeurs de la contrainte de rupture, ont tendance à diminuer mais pas d'une manière linéaire, avec le l'augmentation de la période d'immersion au vieillissement hydrolytique à 80°C. Cette diminution est de 7.4 %, 4% et de 3.8% pour les formulations, respectivement, A, S et C. cependant, la diminution enregistrée pour la formulation A est toujours plus importante que celle observé pour les deux autres formulations C et S.

Cette réduction implique une perte de la résistance des géomembranes après leur vieillissement, qui peut être expliqué par une dégradation du polyéthylène. Malgré la présence d'un mélange antioxydant à l'intérieur des géomembranes, il est notable qu'un mécanisme de dégradation est mise en place dès les premiers temps d'immersion. Pour le polyéthylène celle-ci entraîne plusieurs mécanismes suivant l'environnement [7]. Comme on travaille à haute température et dans un milieu dont l'oxygène est à faible proportion [6]. Les réactions mise en jeu implique des transferts d'hydrogène dans les chaînes intermoléculaires (réaction 5 schéma 1,

Chapitre II). Des réactions de coupures de chaînes (réaction 4, 4' schéma 1, Chapitre II) se font en parallèles pour les radicaux libres formés de la précédente réaction [8,9]. De possibles réactions de recombinaison des chaînes peuvent être mises en jeu. Dans notre cas, les trois mélanges maitres utilisés pour la fabrication des GMs, présentent un comportement différent, ce qui implique une composition différente du mélange antioxydant les constituants. Ceci va certainement, affecter le mécanisme réactionnel mise en jeu et la prédominance de certaines réactions sur d'autres [10].

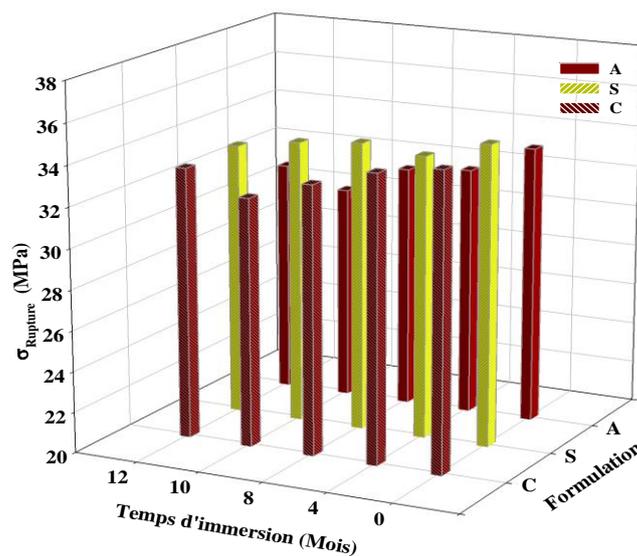


Figure 10: Evolution de la contrainte à la rupture des formulations A, S et C en fonction du temps d'immersion

IV.1.3. Allongement à la rupture:

La Figure 11, présente l'évolution de l'allongement à la rupture des formulations de géomembranes A, C et S, en fonction du temps d'immersion dans le bain hydrolytique à 80°C.

D'après la **figure 11**, on constate une diminution des valeurs de l'allongement à la rupture après 8 mois d'exposition au vieillissement hydrolytique, de la formulation S. Alors que les deux autres formulations observent une légère réduction de 1% contre 4 % pour la formulation S.

Après 12 mois, les valeurs de l'allongement à la rupture ont gardé le même seuil de réduction pour les formulations « A » et « S », alors que « C » enregistre une faible augmentation de 0.5%.

La diminution de l'allongement à la rupture confirme la réduction de la masse moléculaire du polyéthylène, particulièrement, dans la formulation A, ayant subi aussi une perte de sa résistance à la rupture.

Visiblement pour A, il y a présence des réactions de scissions en B, ce qui a fragilisé davantage la géomembrane, en parallèle aux réactions de recombinaison de recombinaison. Pour les deux autres formulations S et C, la possibilité de prépondérance des réactions de recombinaison sur la scission est plus probable.

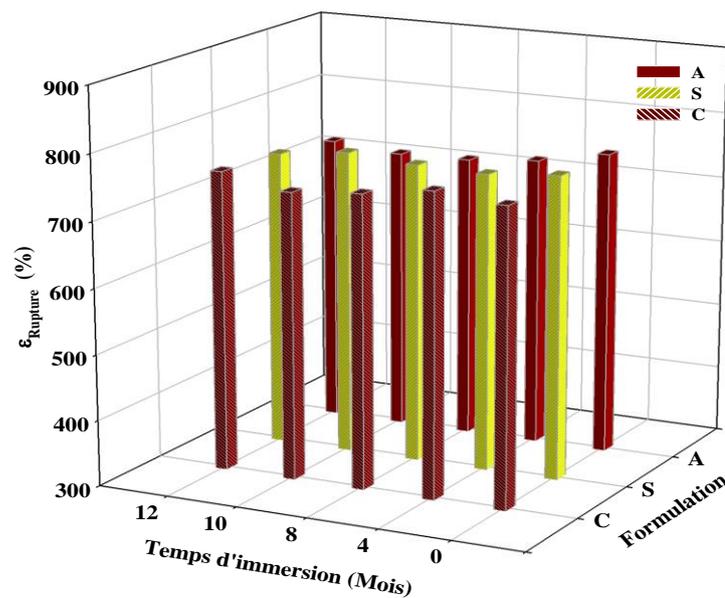


Figure 11: Evolution de l'allongement à la rupture des formulations A, S et C en fonction du temps d'immersion

IV.1.4 .Contrainte au seuil :

La Figure 12, présentes l'évolution de la contrainte au seuil d'écoulement, des formulations de géomembranes A, C et S, en fonction du temps d'immersion dans le bain hydrolytique à 80°C.

D'après la **figure 12,** on constate une diminution des valeurs de la contrainte au seuil, après 8 mois d'exposition au vieillissement hydrolytique de la formule S. Alors que les deux autres formules ont observé une légère augmentation de 3% par rapport à la formule S.

Après 12 mois, on constate les valeurs de contrainte au seuil une diminution brutale pour les formules "A" et "C", elles sont respectivement de 2%,1%, tandis que "S" enregistre une légère augmentation de 3%.

Les résultats obtenus confirment le phénomène de plastification qui s'installe dans les géomembranes avec le temps d'immersion.

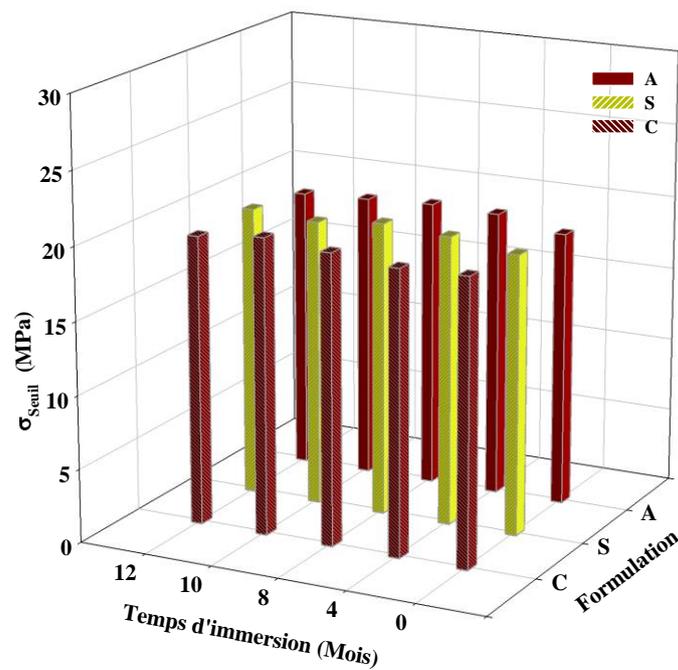


Figure 12: Evolution de la contrainte au seuil des formulations A, S et C en fonction du temps d'immersion

IV.1.5 Allongement au seuil:

La Figure 13, présentes l'évolution de l'allongement au seuil des formulations de géomembranes A, C et S, en fonction du temps d'immersion dans le bain hydrolytique à 80°C.

D'après la **figure 12**, et pour les faibles périodes d'immersion 4 mois, on a constaté une augmentation des valeurs de l'allongement au seuil pour les formulations A, S et C. L'augmentation enregistrée est de 15, 20 et 23%, pour respectivement, « S », « C » et « A ».

Au-delà de cette période, un quasi plateau est observé jusqu' à la fin de la période d'exposition, en particulier pour les formulations « C » et « S ». Pour la formulation « A », une augmentation de 27 % est plus importante qu'avant est enregistrée.

L'augmentation des valeurs de l'allongement au seuil observée, peut être expliquée par un effet de plastification de l'eau. Pour ces formulations, le phénomène s'effectue identiquement, et affecte la mobilité des chaînes dans la phase amorphe. Ceci augmente la pénétration de l'eau à l'intérieur du matériau avec le temps d'immersion, ce qui favorise un ramollissement de la matrice[11,12]. Avec l'avancée du temps d'immersion, les amas d'eau formé deviennent plus importants jusqu'à occuper tout l'espace libre dans la structure amorphe du PE.

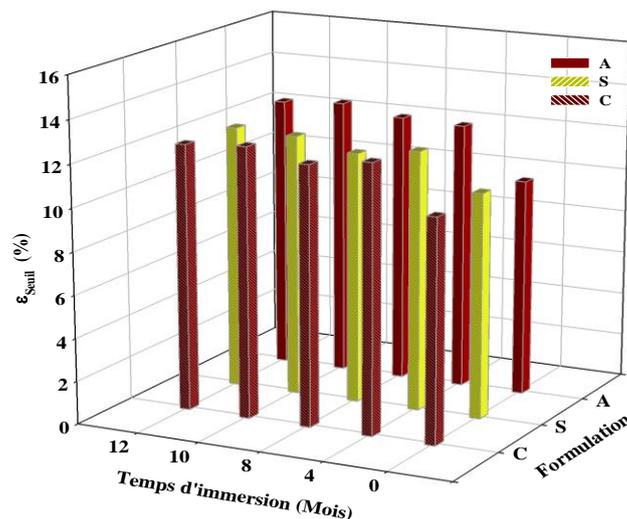


Figure 13: Evolution de l'allongement au seuil des formulations de géomembrane A, S et C en fonction du temps d'immersion.

IV.1.3. Dureté Shore D:

La **Figure 14**, présente l'évolution de la dureté Shore D des formulations des géomembranes A, S et C en fonction du temps d'immersion.

D'après la **figure 14**, on constate une augmentation des valeurs de la dureté après 4 mois d'exposition au vieillissement hydrolytique, pour les formulations A, S. L'augmentation enregistrée est de 6% pour la formulation S et 5% pour A, alors que C enregistre une diminution de 3%.

Au-delà de 4 mois d'immersion, les valeurs de la dureté shore D observe toujours une augmentation mais en suivant une allure irrégulière, pour toutes les formulations. Ces valeurs restent pour ces dernières dans le même ordre de grandeur. Alors qu'au début les valeurs enregistrées un écart important entre les trois formulations.

L'augmentation de la dureté après immersion des géomembranes peut être due à une augmentation de la cristallinité du polymère mais peu aussi indiqué un changement de la dispersion du noir de carbone dans la matrice après intrusion de l'eau [12].

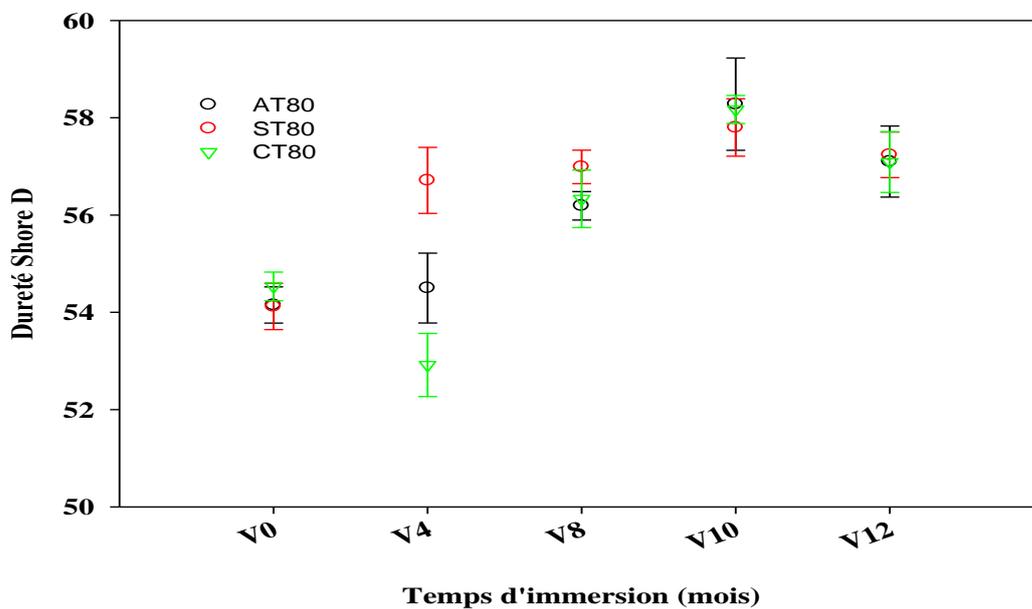


Figure 14 : Evolution de la dureté Shore D des formulations de géomembrane A,S et C en fonction du temps d'immersion

IV 2. Indice de fluidité

La **Figure 15**, présente l'évolution de l'indice de fluidité des formulations de géomembranes A, C et S, en fonction du temps d'immersion dans le bain hydrolytique à 80°C.

D'après la **figure 15**, une diminution de l'indice de fluidité est observée pour la formulation A, avec le temps d'immersion. La formulation S a aussi enregistrée une diminution au début de l'immersion. Alors que la formulation C, maintient pratiquement, les mêmes valeurs jusqu'à 12 mois, où on a observé une diminution.

La diminution de l'indice de fluidité implique une augmentation de la viscosité des géomembranes. Ceci est la conséquence d'une diminution de la mobilité des chaînes macromoléculaires et indique

Des changements dans le poids moléculaire du polymère (Schnabel 1981). En général, la réticulation ou au clivage de la chaîne entraîne une augmentation du poids moléculaire (Hsuan Guan 1998[10]). La formation de structures ramifiées bidimensionnel ou carrément un réseau tridimensionnel provoque aussi une diminution de la mobilité des chaînes.

Ces résultats confirme la domination des réactions de réticulation pour la formulation A, le long de la période de son exposition. Alors que pour la formulation S, les réactions de recombinaison prédominent au début avant que la scission prend le dessus. Pour la formulation C, il ya une concurrence entre les deux réactions.

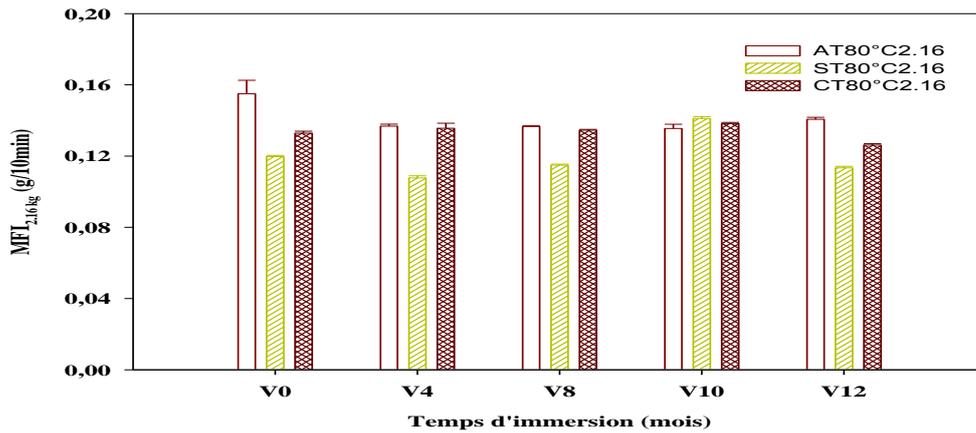


Figure 15: Évolution du L'indice de fluidité de géomembrane A,S et C en fonction de temps d'immersion

IV.3. Densité

Le **tableau 4**, présente l'évolution de la densité des formulations de géomembranes A, C et S, en fonction du temps d'immersion dans le bain hydrolytique à 80°C

D'après le **tableau 4**, le vieillissement n'a pas eu un effet notable sur les valeurs de la densité, pour les différentes formulations.

Tableau 4: évolution de la densité des formulations A, S et C en fonction de temps d'immersion.

Densité(g/cm ³)	V0	V4	V8	V10	V12
A	0,955	0,953	0,949	0,95	0,953
S	0,95	0,953	0,947	0,952	0,953
C	0,95	0,953	0,952	0,952	0,954

Référence Bibliographiques

- [1] **S. Rimal, R.K Rowe.**«Ageing of HDPE Géomembranes Used to Contain Landfill Leachate or Hydrocarbon Spills» .Queen's UniversityKingston, Ontario, Canada, 2009
- [2] **Islam, Mohammad,**«Long-Term Performance of HDPE Géomembranesas lantdfill Liners»02-02-2009
- [3] **S. Marais, Q. T. Nguyen, C. D. Vallencourt, M. Etayer, T. U. Nguyen, P. Schaezel,**«Perméation of Water through Polar and Nonpolar Polymers and Copolymers»: Determination of the Concentration-Dépendent Diffusion, Coefficient, Journal of Polymère Science: Part B: PolymèrePhysi, Vol. 38, 1998–2008 (2000).
- [4] **P. Sigwalt,**«Chimie macromoléculaire », Éditions Technip, Paris, 01/01/1967.
- [5] **Fernando Luiz Lavoiea,b,Marcelo Kobelnikb, Clever Aparecido Valentinb etJefferson Lins da Silvab,** «durability of hdpe geomembranes: an overvie w universite brasile», Université Brasile, Département de génie civil, Institue Maua de Tecnologia, 04/05/2020
- [6] **L.Achimsky,** « Etude cinétique de la thermo-oxydation du polypropylène. »PhD thesis,Pierre et Marie Curi 1996.
- [7] **Robert M. Koerner, Y. Grace Hsuan et George R.. F. B. Abdelaal,**«Effect of high temperatures on the physical and mechanical properties of HDPE geomembranes in air», vol. 22 Issue 3, 09, 01, 2015.
- [8] **N. K. Jha,A. C. Misra etP. Bajaj,** «Flame-retardant additives forpolypropylene. J Macromol Sci Chem, » Journal of Macromolecular Science, Part C , vol. 24, , 1984 Publisher online: 13 Dec 2006.
- [9] **Manuela Da Cruz,**«Approche Multi-Echelle Du Vieillissement Thermo-Oxydatif Du

Polyethylene Utilise Dans Les Applications De Genie Civil et BTP l'Université Paris-Est » 10 juillet 2015.

[10] **F.farcas**,« Durabilité des Géosynthétiques dans les installations de stockage des déchets»,Décembre 2009 ,puplication Mars 2013".

[11] **Fady B. Abdelaal ,Kerry Rowe**, « Effect of high temperatures on antioxidant depletion from different HDPE geomembranes, » Mai 2014.

[12] **Beth Gross, M. Z. Islam, Ronald Kerry Rowe**, «Degradation of exposed LLDPE and HDPE geomembranes: a review»,Geosyntec Consultants Inc, Publication spéciale sur la géotechnique, mars 2011.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de cette étude était l'évaluation de l'effet du vieillissement hydrolytique, sur les propriétés de trois formulations différentes de géomembranes polyéthylènes A, S et C, immergées dans un bain hydrolytique à une température de 80 °C.

Plusieurs propriétés ont été évaluées à savoir:

- Le module d'Young
- La contrainte et allongement à la rupture ainsi que celles au seuil d'écoulement.
- Les propriétés rhéologiques par la mesure de l'indice de fluidité.
- La densité et la dureté shore D.

Les résultats obtenus ont montré que :

- Le vieillissement hydrolytique a affecté la rigidité des trois formulations : A, S et C, ayant augmenté pour les faibles périodes d'exposition avant de décroître pour un temps d'immersion très important. Ceci a été expliqué par un changement de la cristallinité ou la réticulation des chaînes pour le premier, et la plastification pour le second. U

- Avec l'immersion à 80 °C, la résistance à la rupture de la formulation « A » a diminué considérablement par rapport aux formulations C et S. L'allongement à la rupture a été maintenu jusqu'aux périodes très longues d'immersion. Ce comportement est probablement affecté par la plastification.

- Un changement de la dispersion du noir de carbone peut être impliqué dans la modification de la dureté des géomembranes après vieillissement.

- La mesure de l'indice de fluidité a montré la présence des réactions de réticulation et de scissions de chaînes, en compétition, pour les trois formulations. La mise en place des divers mécanismes de dégradation implique une perte des antioxydants précoce, avec l'immersion dans un liquide et à autre température pour toutes ces formulations. Cependant, les réactions de réticulation régissent le mécanisme de dégradation pour la formulation A, le long de la période d'exposition. Alors que pour la formulation S, une la prédominance de la réticulation est visible pour les faibles périodes d'immersion, avant que les scissions de chaînes prennent le dessus pour les plus longues

périodes d'exposition. La formulation C a montré l'existence d'un équilibre entre ces deux mécanismes.

En guise de perspectives, il sera très intéressant d'approfondir cette étude pour :

- Identifier les antioxydants présents dans chaque formulations ;
- Déterminer l'évolution de la morphologie cristalline pour confirmer l'hypothèse de rigidification,
- Déterminer le taux de gel, pour confirmer les réactions de réticulation.
- Voir les changements sur la structure chimique par FTIR-ATR pour évaluer l'évolution de l'indice des vinylique.
- Evaluer la dispersion du noir de carbone avant et après immersion et déterminer son taux.

Résumé

Dans ce travail le suivi de l'évolution des propriétés mécanique de traction, de l'indice de fluidité, de la dureté et de la densité, de trois formulations différentes de géomembranes polyéthylènes A, S et C, immergées dans un bain hydrolytique à une température de 80 °C, a été réalisé.

Les résultats ont montrés un changement de la rigidité de toutes les formulations, de l'indice de fluidité et de la dureté des géomembranes. Un phénomène de plastification des chaines intervient en raison de la présence d'eau. La dégradation est mise en place après la perte précoce des antioxydants. Cependant, les réactions prédominantes (par réticulation ou scissions des chaines) régissant le mécanisme de dégradation pour les trois formulations A, S et C, sont différentes.

ملخص

في هذا العمل ، تطور الخواص الميكانيكية للشد ، دليل الذوبان ، قيم الصلابة والكثافة لثلاث تركيبات مختلفة من أغشية البولي إيثيلين الأرضية A و S و C المغمورة في حمام مائي عند درجة حرارة 80 درجة مئوية ، كانتم تنفيذها . أظهرت النتائج تغير في صلابة الأغشية الأرضية لجميع التركيبات وكذلك معامل الذوبان والصلابة بدرجات مختلفة . تحدث ظاهرة التلدين المتسلسل بسبب وجود الماء . يتم ضبط التحلل بعد الفقد المبكر لمضادات الأكسدة . ومع ذلك ، فإن التفاعلات السائدة (عن طريق الربط المتقاطع أو الانشطار المتسلسل) التي تحكم آلية التحلل للصيغ الثلاثة A و S و C مختلفة.

ABSTRACT

In this work, the evolution of the tensile mechanical properties, the melt index, the hardness and the density values, of three different formulations of polyethylene geomembranes A, S and C, immersed in a hydrolytic bath at a temperature of 80°C, was carried out.

Results showed change in geomembranes stiffness for all formulations as well as the melt index and the hardness at various extent. A chain plasticization phenomenon occurs due to the presence of water. The degradation is set up after the early loss of antioxidants. However, the predominant reactions (by cross-linking or chain scission) governing the degradation mechanism for the three formulations A, S and C are different.