

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة محمد البشير الابراهيمي-برج بوعريريج

UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ BOU ARRERIDJ



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

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

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Intitulé

**Etude thermique et structurale et RFC
des Géomembranes HDPE exposées au vieillissement
Hydrolytique à haute température**

Présenté par :

LAMARI Amani

LAIFAOUI Roua

Promotion : Juin 2023

Jury de soutenance :

Président	: MEKHALIF Tahar,	MCA,	Univ-BBA
Encadreur	: HAMMA Amel,	MCA,	Univ-BBA
Co-Encadreur	: BENBELKHIR Ibtihal,	Master	Unité ALGM-BBA
Examineur	: TABABOUCHET Mohamed Yacine	MAA	Univ-BBA

Dédicace

Je souhaite dédier ce mémoire à mes parents, qui ont été ma source de soutien inébranlable et d'inspiration constante. Leur amour, leur encouragement et leurs sacrifices ont été les piliers de ma réussite.

À mon grand frère Abdennour et sa famille, notamment ma nièce Farah, qui ont toujours été présents pour moi avec leur soutien et leurs encouragements.

À mon frère Issam et ma sœur Rym, qui ont partagé avec moi les hauts et les bas de ce parcours académique.

Et enfin, à mes ami(e)s, qui ont été là pour moi à chaque étape, me soutenant et me motivant.

Merci du fond du cœur pour votre présence et votre soutien constants.

LAMARI Amani

Dédicace

Je dédie ce travail à mes chers parents, pour leur amour inconditionnel, leur soutien constant et leurs sacrifices qui ont fait de moi la personne que je suis aujourd'hui.

À mon cher mari, pour la patience et le soutien dont il a fait preuve pendant toute la durée de ce travail et à qui je voudrais exprimer mes affections et mes gratitudes.

À mes sœurs et mon frère, pour leur amour inconditionnel, leur soutien indéfectible et leur présence précieuse tout au long de ma vie.

À mon amie Hadjer pour ses encouragements, ses conseils précieux et sa présence réconfortante dans les moments de doute.

LAIFAOUI Roua

REMERCIEMENTS

Nous tenons tout d'abord à exprimer notre profonde gratitude envers Allah, le Tout-Puissant, pour sa bénédiction, son soutien infaillible et sa guidance précieuse tout au long de ce parcours académique.

Nous souhaitons également adresser nos sincères remerciements à Madame Hamma Amel, notre encadrante, pour sa précieuse orientation, son expertise inestimable et son dévouement exemplaire. Sa contribution exceptionnelle et son encadrement attentif ont été essentiels à la réussite de ce mémoire. Sa disponibilité et son soutien constant ont été une source d'inspiration et de motivation tout au long de ce parcours académique.

Nos remerciements vont également à l'entreprise ALGM pour leur générosité en fournissant les échantillons nécessaires à cette étude. Leur collaboration active et leur contribution essentielle ont enrichi notre travail et ont permis d'approfondir notre compréhension dans ce domaine spécifique.

Enfin, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude envers les membres du jury pour avoir consacré leur temps précieux, partagé leur expertise et évalué attentivement notre mémoire. Leurs commentaires constructifs et leurs suggestions ont grandement enrichi notre réflexion et nous ont aidés à améliorer la qualité de notre travail.

Nous sommes également profondément reconnaissants envers nos familles, nos amis et tous ceux qui nous ont soutenus durant cette aventure académique. Leur soutien indéfectible, leurs encouragements constants et leurs précieux conseils ont été une source d'inspiration et de motivation tout au long de ce processus.

TABLE DES MATIÈRES

Liste Des Tableaux	
Liste Des Figures	
Liste Des Schémas	
Liste Des Abréviations	
Introduction Générale	1
Références Bibliographiques	3
CHAPITRE I	
GÉNÉRALITÉS SUR La GÉOMEMBRANE Polyéthylène	
I.1. INTRODUCTION	5
I.2. LES CONSTITUANTS DES GÉOMEMBRANES POLYÉTHYLÈNE	
I.2.1 La fraction majoritaire	
I.2.1.1 La résine polyéthylène	6
I.2.1.2 Les types de polyéthylène	
I.2.1.2.1 Polyéthylène basse densité (PEBD)	7
I.2.1.2.2 Polyéthylène haute densité (PEHD)	8
I.2.1.2.3 Polyéthylène moyenne densité (PEMD)	8
I.2.1.2.4 Polyéthylène linéaire basse densité (PELBD)	9
I.2.2. La fraction minoritaire	
I.2.2.1 Les stabilisants	10
a. Le noir de fourneau	11
b. Le noir d'acétylène	11
c. Le noir de fumé	11
d. Le noir thermique	11
e. Le noir au tunnel	11
I.2.2.2 Les antioxydants	11
I.3 Vieillissement de la géomembrane	13
I.3.1 Vieillissement hydrolytique du polyéthylène	13
I.3.2 Vieillissement thermo-oxydatif du polyéthylène	14
I.3.3 Vieillissement thermique du polyéthylène	16

Références Bibliographiques	18
-----------------------------	----

CHAPITRE II

PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX ET TECHNIQUES D'ANALYSE

II.1. Matériaux utilisés	25
II.2 Le vieillissement accéléré dans un bain hydrolytique	26
II.3 Technique de caractérisations	26
II.4. Analyse structurale	
II.4.1 Analyse structurale chimique par FTIR-ATR	27
II.5 Analyse thermique	
II.5.1 Mesure de point de ramollissement Vicat	27
II.5.2 Analyse thermique par ATG/DTG	28
II.5.3 Détermination des propriétés thermiques DSC	28
II.6 Evaluation de la durabilité	
II.6.1 Détermination du temps d'induction oxydatif par DSC	29
II.6.2 Résistance à la fissuration par NCTL (Notched Constant Tensile Load)	30
Références Bibliographiques	31

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Etude de structure chimique et stabilité thermique du masterbatch	
III.1.1 Structure chimique par FTIR-ATR	32
III.1.2 Stabilité thermique par ATG/DTG des masterbatch	34
III.2 Evolution des propriétés après vieillissement des géomembranes	
III.2.1 Analyse de la structure chimique FTIR-ATR	37
III.2.2 Evolution du propriétés thermique de fusion et de cristallisation	42
III.2.3 Evolution du point de ramollissement Vicat	44
III.2.4 Résistance à la fissuration sous contrainte NCTL	46
III.2.5 Temps d'induction oxydatif (TIO)	47
.Références Bibliographique	49
CONCLUSION GENERALE	52
RESUME	54

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1 : Propriétés du polyéthylène et les masterbatch utilisés dans l'étude telles quelles sont donnés par les fiches techniques.

Tableau III.1 : Analyse ATG/DTG des masterbatch A, S et C (sans la matrice polymère).

Tableau III.2 : Analyse DSC avant et après vieillissement des différentes géomembranes.

Tableau III.3 : Valeurs du point de ramollissement Vicat des diverses formulations de géomembranes avant et après vieillis pendant 6 et 12 mois dans un milieu hydrolytique à $T= 80^{\circ}\text{C}$.

Tableau III.4 : Résistance à la fissuration.

Tableau III.5 : Temps d'induction oxydatif.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Polymérisation du polyéthylène.

Figure I.2 : Vue microstructurale de la structure semi cristalline du polyéthylène.

Figure I.3 : Représentation schématique du polyéthylène basse densité PEBD.

Figure I.4: Représentation schématique du polyéthylène haute densité PEHD.

Figure I.5 : Représentation schématique du polyéthylène moyenne densité PEMD.

Figure I.6: Représentation schématique du polyéthylène linéaire basse densité PELBD.

Figure I.7 : Structure moléculaire pour quatre types des molécules antioxydantes.

Figure II.1 : Vue d'ensemble de l'appareil de mesure HDT-VICAT.

Figure II.2 : Thermogramme d'analyse DSC.

Figure II.3 : Méthode de détermination du temps d'induction oxydatif par DSC.

Figure II.4 : Equipement du test NCTL.

Figure II.5 : Eprouvette du test NCTL.

Figure III.1 : Analyse FTIR-ATR des masterbatch A, S et C (sans la matrice polymère).

Figure III.2 : Analyse ATG/DTG des masterbatch A, S et C (sans la matrice polymère).

LISTE DES SCHEMAS

Schéma I.1: Schéma représentatif du mécanisme de thermo-oxydation du polyéthylène.

Schéma III.1: Réaction des phosphites avec les hydroperoxydes.

Schéma III.2: Réaction d'hydrolyse des phosphites.

LISTE DES ABREVIATION

- ALGM-BBA** : Algérienne Géomembrane MECHERI de Bordj Bou Arreridj .
- RFC** : Résistance à la fissuration sous contrainte
- FTIR-ATR** : Fourier Transform Infrared Attenuated Total Reflection.
- ATG / DTG** : Analyse thermogravimétrique / la dérivée de la thermogravimétrie
- DSC** : Differential Scanning Calorimetry
- NCTL** : Notched Constant Tensile Load
- TIO**: Temps d'induction oxydatif
- MFI** : Melt flow Index
- UV** : Ultra-Violet
- AO** : Antioxydant
- PE** : Polyéthylène
- PP**: Polypropylène
- PVC** : Polyvinyl chloride
- PEBD** : Polyéthylène basse densité
- PEMD**: Polyéthylène moyenne densité
- PEHD** : polyéthylène haute densité
- PELBD** : Polyéthylène linéaire basse densité
- GM-PEHD** : Géomembrane a base du polyéthylène haute densité.
- GM-A** : Géomembrane à base du masterbatch A
- GM-S** : Géomembrane à base du masterbatch S
- GM-C** : Géomembrane à base du masterbatch C
- MPa**: Méga Pascal
- MD**: Machinal direction
- TD** : Transversal direction
- Tfs** : Température de fissuration
- BHT** : Butylhydroxytoluène
- BHA**: Butylhydroxyamisole

HALS : Hindered Amine Light Stabilizers

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les géomembrane en polyéthylène haute densité (GM-PEHD) sont largement utilisées dans diverses applications industrielles, notamment comme barrière imperméable pour les réservoirs de stockage, les décharges, les bassins de rétention et les revêtements des canaux [1]. Cependant au fil du temps, ces géomembranes sont exposées à des conditions environnementales sévères, telles que les températures élevées et des milieux d'agressivité et de composition variable [2]. Ces facteurs peuvent entraîner des modifications de la structure moléculaire, de la cristallinité et des autres propriétés des géomembranes polyéthylène, compromettant ainsi leurs performances à long terme [3]. Cependant, les géomembranes présentent des compositions différentes d'additifs (antioxydants/stabilisants), ce qui affectent différemment le processus de dégradation thermique ou thermo-oxydatif de celle-ci [4] et delà les propriétés à l'échelle micro et/ou macromoléculaire d'où les performances à long terme [5]. La connaissance du comportement de ces géomembranes à long terme lorsqu'elles sont soumises aux divers environnements devient donc une nécessité.

C'est dans ce contexte que se situe notre travail qui a pour objectif principal analyser les effets du vieillissement hydrolytique à haute température (80°C) sur trois géomembranes polyéthylène à différents masterbatch.

Pour atteindre cet objectif, nous avons réalisé une série d'analyse pour la caractérisation des divers changements induits par le vieillissement.

Les modifications structurales seront évaluées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR). Cette technique permet de détecter les éventuels changements des groupements fonctionnels et des liaisons chimiques dues au vieillissement hydrolytique [6,7].

Cette dernière est effectuée, aussi, afin d'identifier certains groupements fonctionnels présents dans les antioxydants et stabilisants présents dans les masterbatches utilisés. En outre, nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques (ATG/DTG) pour étudier la stabilité thermique de ces antioxydants et stabilisant dans

le masterbatch, de plus évaluer leur résistance à la dégradation thermique et d'identifier des températures de dégradation significatives [8].

Ensuite, nous avons effectué la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour étudier l'influence du vieillissement sur les températures de transition de phase de ces matériaux. Cette analyse nous a permis, également, d'évaluer la cristallinité et les enthalpies accompagnant les changements de phase des échantillons vieillis et non vieillis [9].

Le point de ramollissement Vicat des géomembranes PEHD a été aussi mesuré afin d'évaluer leur aptitude à résister aux températures élevées. Cette mesure nous fournit des informations sur la capacité du matériau à maintenir son intégrité structurale sous des conditions de température élevées [10].

Parallèlement, nous avons mesuré le temps d'induction oxydatif (TIO) des géomembranes PEHD par DSC, afin d'évaluer leur stabilité à l'oxydation. Cette mesure nous donne des informations sur la résistance du matériau, avant et après vieillissement, à la dégradation oxydative [11,12].

Enfin, nous avons effectué des tests de résistance à la fissuration sous contrainte (NCTL). Cette méthode nous permet de déterminer la résistance du matériau à la fissuration sous l'effet d'une contrainte appliquée permanente, simulant ainsi les conditions de service réelles auxquelles les géomembranes peuvent être soumises, ce qui nous renseigne sur sa durabilité [1,13].

Ainsi, ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

- **Le premier chapitre** présente des généralités sur la géomembrane polyéthylène ainsi que sur le vieillissement.
- **Le deuxième chapitre** est consacré à la description des matériaux utilisés ainsi que les techniques de caractérisation.
- Dans **le troisième chapitre** sont regroupés l'ensemble des résultats obtenus avec leurs discussions.
- **Enfin**, ce manuscrit se termine par une conclusion générale donnant une synthèse des résultats obtenus et quelques perspectives.

Références Bibliographique

- [1] Koerner, R.M. (2012). "Designing with Geosynthetics" (6e édition). Chapitre 7 : Les géomembranes en HDPE et leur performance à long terme. Xlibris Corporation.
- [2] Giroud, J.P., Bonaparte, R., and McDowell, G.R. (2005). "Long-term performance of HDPE geomembranes: A synthesis of typical field behavior." *Geosynthetics International*, 12(2), 71-107.
- [3] Landva, A.O., and DiMillio, A.M. (1997). "Long-term durability of high-density polyethylene geomembranes." *Geotechnical Fabrics Report*, 15(1), 23-29.
- [4] Pons, C., Farcas, F., Kallel, D., Richaud, E., Fayolle, B. (May 2012). "Influence du vieillissement sur la perte des antioxydants de films et de géomembranes en PE dans les ISDND: ageing influence on antioxidants depletion of PE geomembranes used in municipal solid waste landfills." IFSTTAR, Marne-La-Vallée, France; PIMM, Arts et Métiers ParisTech, Paris, France.
- [5] L. Douminge « Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence »
- [6] Di Emidio, G., Bucci, T., Vannini, M., & Santucci, S. (2015). "Durability assessment of HDPE geomembranes by FTIR spectroscopy." *Geosynthetics International*, 22(1), 40-51.
- [7] Huang, Y., Yang, Y., & Duan, H. (2014). "Ageing mechanism and degradation behaviour of HDPE geomembrane in simulated hydrolytic environment." *Journal of Materials Science*, 49(9), 3313-3325.
- [8] Santucci, S., Di Emidio, G., Di Mascio, P., & Piga, L. (2005). "Ageing of polyolefin geomembranes exposed to different types of leachate." *Polymer Testing*, 24(8), 966-972.(ASTM E1131-08(2013), Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry.)
- [9] An, X., Hao, T., & Zhao, Y. (2015). "Aging assessment of high-density polyethylene (HDPE) geomembrane by DSC and FTIR." *Journal of Polymers and the Environment*, 23(2), 278-285.
- [10] Rowe, R.K., Brachman, R.W.I., & Shah, R. (2016). *Geotechnical and Geoenvironmental Engineering Handbook*. CRC Press, chapter 3.

[11] Taha, R., Badri, M., & Krifa, M. (2015). Aging assessment of HDPE geomembranes using accelerated laboratory tests. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 27(1), 04014157.

[12] Mao, X., Ren, T., & Yang, G. (2019). Long-term oxidative stability of HDPE geomembranes exposed to different accelerated aging conditions. *Polymer Testing*, 79, 106004.

[13] Rowe, R.K., Brachman, R.W.I., & Shah, R. (2016). *Geotechnical and Geoenvironmental Engineering Handbook*. CRC Press. chapter 14.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LA GEOMEMBRANE POLYETHYLENE

I.1. INTRODUCTION

La géomembrane est un matériau synthétique utilisé dans diverses applications géotechniques et environnementales. Il s'agit d'un film mince et flexible, généralement fabriqué à partir de polymères synthétiques tels que d'autres polymères et le polyéthylène qui est le plus utilisé [1]. Elle est utilisée pour créer une barrière imperméable dans des applications telles que l'étanchéité des bassins de rétention, des réservoirs d'eau, des décharges ainsi que les lagunes de traitement des eaux usées. Elle est conçue pour empêcher la migration des liquides ou des gaz à travers le sol et assurer l'étanchéité de ces structures [2].

Les géomembranes sont choisies en fonction des propriétés spécifiques requises pour chaque application, notamment la résistance à la déchirure, la résistance aux produits chimiques, la flexibilité, la durabilité et la résistance aux UV. Elles sont généralement installées en couches multiples avec des géotextiles et d'autres matériaux géosynthétiques pour renforcer l'intégrité de la structure et assurer une performance optimale [3].

I.2. CONSTITUANTS DES GÉOMEMBRANES POLYÉTHYLÈNE

Les géomembranes sont formées d'une fraction majoritaire constitué de polymère et d'une fraction minoritaire de mélange maître (masterbatch) regroupant le noir de carbone et des antioxydants (AO) et stabilisant qui apportent des propriétés spécifiques et une protection du [4].

I .2. 1. La fraction Majoritaire

La fraction majoritaire d'une géomembrane se réfère à la composante principale ou dominante de la géomembrane, c'est-à-dire le matériau qui constitue la plus grande proportion du matériau. Dans la plupart des cas, la fraction majoritaire d'une géomembrane est constituée d'un polymère spécifique, tel que le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP) ou le chlorure de polyvinyle (PVC) [5].

Dans le cas des géomembranes polyéthylènes, la matrice est un polyéthylène dont la fraction peut atteindre les 97%, les 3% restant sont composés d'un masterbatch de noir de carbone et d'un mélange antioxydant/stabilisant (0,5%) [6].

I.2.1.1. La résine polyéthylène

En effet, le polyéthylène est une polyoléfine obtenue par polymérisation par polyaddition du monomère éthylène C_2H_4 menant à des macromolécules polyéthylènes (Figure I.1) [7].

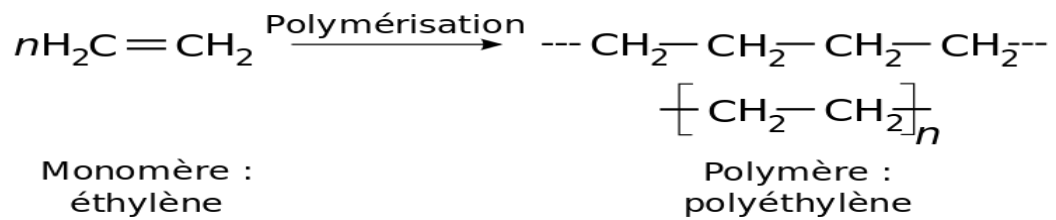


Figure I.1 : polymérisation d'éthylène [8].

Les chaînes de polyéthylène peuvent être de différentes longueurs comportant jusqu'à 50000 atomes de carbone. Cette longueur est en fonction du processus de fabrication et des caractéristiques désirées du matériau final [9,10].

Le polyéthylène peut exister sous différentes structures, notamment une structure linéaire et une structure ramifiée. La structure linéaire est constituée de chaînes polymères principales linéaires. Cette linéarité permet aux chaînes polymères de s'aligner régulièrement, créant ainsi une structure cristalline lorsqu'elle se solidifie. [11].

En revanche, la structure ramifiée du polyéthylène est caractérisée par la présence de groupes latéraux (ramifications) le long de la chaîne principale. Ces groupes latéraux sont généralement de petites chaînes alkyles, tels que le méthyle, l'éthyle,.... etc, et/ou les branches α -oléfines, couramment utilisées tel que : le butène-1, l'hexène-1 et l'octène-1. L'ajout de ces comonomères d' α -oléfines ou chaîne des alkyles est effectuée pendant la polymérisation du polyéthylène [12,13]. Les ramifications introduisent une certaine irrégularité dans la structure du polyéthylène et

permettent de créer des points d'enchevêtrement. En conséquent, ceci réduit leur organisation d'où une densité plus basse par rapport au polyéthylène linéaire [14].

Tous les polyéthylènes sont des polymères semi cristallin. Ceci signifie que leur morphologie cristalline contient à la fois des régions cristallines et des régions amorphes [15]. La région cristalline prend la forme de lamelles où les chaînes du polyéthylène sont empilées de manière régulière et compacte (Figure I.2-a). Dans la phase amorphe (Figure I.2-c), les chaînes macromoléculaires ou les segments de chaînes sont désordonnés. Les lamelles cristallines sont connectées à travers la phase amorphe par des fragments de molécules, improprement appelés molécules de liaison [16].

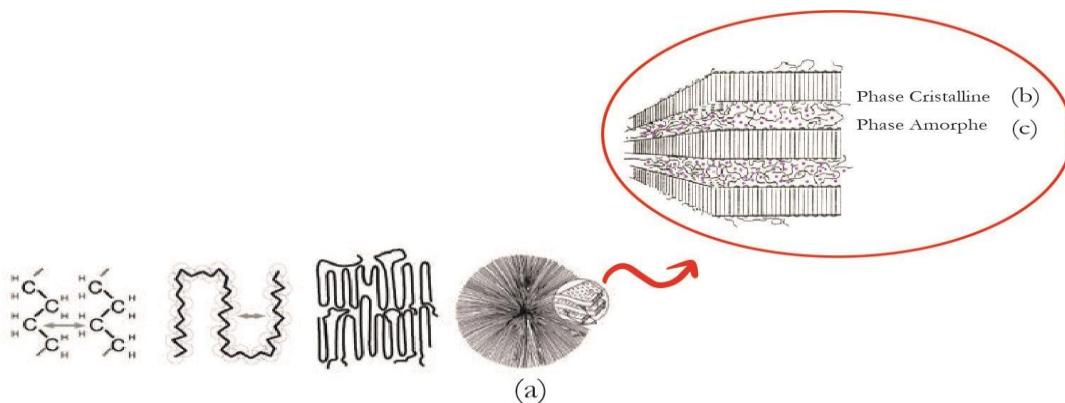


Figure I.2: Vue microstructurale de la structure semi cristalline du polyéthylène[17,11] .

Dans la pratique, la proportion de la structure linéaire et ramifiée du polyéthylène peut être contrôlée par les conditions de polymérisation et les catalyseurs utilisés lors de sa fabrication. Cela permet de produire des grades de polyéthylène avec des propriétés spécifiques affectées par son état de cristallisation est sa densité afin de l'adapter à différentes applications industrielles et commerciales [18].

I.2.2.2 Les types de polyéthylène

On peut distinguer plusieurs types de polyéthylène, à savoir :

I. 2.2.2.1. Le polyéthylène basse densité (PEBD) : Il est obtenu par polymérisation radicalaire de l'éthylène (ou éthène) à l'aide du catalyseur Ziegler Natta et à base du chrome supporté, en opérant sous très haute pression (1800 à 3000 bar) à environ 200 °C [19]. Il possède une structure moléculaire plus ramifiée [20].

Le PEBD présente une densité comprise entre 0,910-0,915 g/cm³ et une cristallinité de « 45-56% », parmi tous les polyéthylène. Il présente aussi une ténacité assez importante, flexibilité et résistance aux produits chimiques et aux intempéries [21]. Ce polymère est utilisé pour la fabrication de films (sac plastiques, emballage ...) ou de flacons souples et les géomembranes pour l'étanchéité des bassins [22].

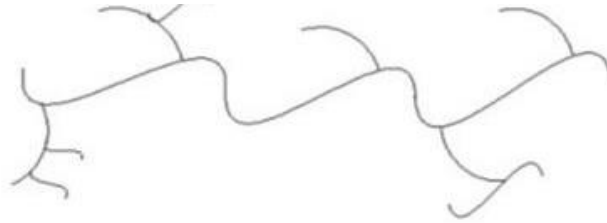


Figure I.3: Représentation schématique du polyéthylène basse densité “PEBD”

1.2.2.2 Polyéthylène haute densité (PEHD) : Il est obtenu par polymérisation de l'éthylène à des pressions relativement faibles à l'aide des catalyseurs de type Ziegler-Natta ou du chrome supporté (PHILIPS) [23]. Il possède une structure plus linéaire et très peu de branches avec une plus grande densité que le PEBD, qui se situe, généralement, entre 0,941 et 0,967 g/cm³ [21]. Le PEHD présente aussi un taux de cristallinité très élevé d'environ 62 à 80% par rapport au [24]. Contrairement au précédent, le PEHD offre une bonne résistance chimique et une rigidité accrue. En raison de ses propriétés, on le retrouve dans des applications telles que les réservoirs de stockage et les tuyaux [19]. Toutefois, le polyéthylène à haute densité ne constitue pas un candidat adéquat pour les géomembranes en raison de sa sensibilité à la fissuration sous contrainte.



Figure I.4: Représentation schématique du polyéthylène haute densité “PEHD”

1.2.2.3 Polyéthylène moyenne densité (PEMD) : Le polyéthylène à densité moyenne est produit par copolymérisation d'éthylène avec des α -oléfinés à l'aide de catalyseur type Ziegler-Natta[25]. Le PEMD présente une structure linéaire avec de courtes ramifications. Sa densité se situe entre 0,930 à 0,940g/cm³[21]. Contrairement

au PEHD, il a une meilleure résistance à la fissuration alors que sa diffusion aux liquides/gaz est moindre que celle du PEBD et sa résistance aux UVs est plus importante [24]. Grâce à ces qualités on les retrouve dans des applications les revêtements et l'étanchéification [18].

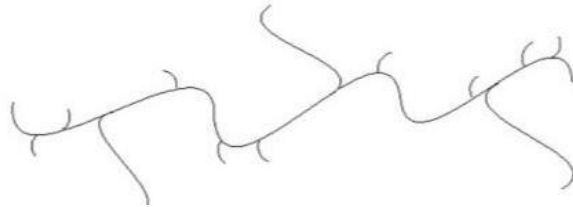


Figure I.5: Représentation schématique du polyéthylène moyen densité “PEMD”

1.2.2.2.4 Polyéthylène linéaire basse densité (PELBD) : Il est produit par une copolymérisation de l'éthylène et du α -oléfines en utilisant des catalyseurs de type métallocène, qui permettent de contrôler la distribution de la taille des chaînes polymères et qui favorisent une structure linéaire plus étroite. Il présente une densité légèrement plus élevée que le PEBD, généralement comprise entre 0,915 et 0,930 g/cm³. Les branches α -oléfines dans le PELBD lui confèrent une certaine flexibilité et une capacité d'emballage moléculaire améliorée, tout en maintenant une certaine résistance mécanique et une résistance aux chocs améliorée par rapport au PEBD. Ses propriétés en font un matériau polyvalent pour de nombreuses applications nécessitant un équilibre entre rigidité et flexibilité comme il est couramment utilisé dans les applications d'emballage, les films agricoles, tubes flexibles et les domaines des géomembranes parce qu'il a une bonne résistance [25].



Figure I.6: Représentation schématique du polyéthylène linéaire basse densité “PELBD”

I.2.2. La fraction minoritaire

Afin d'apporter une résistance thermique et aux UV des géomembranes polyéthylène, des additifs tels que des agents antioxydants et des stabilisants sont introduits sous forme d'un mélange maître. Ces additifs sont inclus dans la matrice lors du processus de fabrication. Ils ne sont pas liés chimiquement à la matrice mais sont dispersés dans la phase polyéthylène [26].

I.2.2.1 Les stabilisants :

Lors de son utilisation, le polyéthylène est sensible aux conditions extérieures de l'environnement (haute température, la présence d'oxygène,). Ceci génère la formation de radicaux libres. Pour éviter la possibilité de leur formation ou empêcher la progression des réactions de dégradation, la matrice polymère est mélangée à une fraction de stabilisants [27,28]. Ces derniers peuvent jouer le rôle principal d'absorber d'UVs, de réfléchissants ou encore d'interférants pour empêcher la réaction des radicaux libres. En effet, les benzophénones et les triazines sont parmi les stabilisants qui absorbent les rayons UVs et dissipent l'énergie sous forme de chaleur alors que les benzotriazoles agissent en formant une couche protectrice sur la surface du matériau réfléchissant ainsi les rayons UVs [29,30].

Les stabilisants de la lumière, tels que les amines à empêchement stérique et les phénols interfèrent avec les réactions des radicaux libres qui ont été générés par l'exposition du polymère aux UV ou à haute température. Ces stabilisants UV arrêtent les réactions qui causeront d'autres dommages au polymère. Les absorbeurs UV sont souvent utilisés en combinaison avec les stabilisateurs de lumière. Parmi ces derniers, on y trouve des charges tels que le noir de carbone, le dioxyde de titane TiO_2 ou le mélange des deux. [31].

Le noir de carbone est constitué de particules « élémentaires » de forme majoritairement sphérique (nodules). Ces nodules se trouvent généralement sous la forme d'une structure primaire appelée « agrégats », de taille de l'ordre d'une centaine de nanomètres [32]. En fonction des matières premières utilisées pour sa fabrication, des conditions de combustion et de décomposition thermique, il existe plusieurs types de noir de carbone :

- a. **Le noir de fourneau** (diamètre moyen des particules primaires : de 10 à 80 nm), obtenu par combustion incomplète de résidus pétroliers lourds, est la forme la plus commercialisée (95 %) [33].
- b. **Le noir d'acétylène** (diamètre moyen des particules primaires : de 35 à 70 nm) [34], obtenu par craquage de l'acétylène à des températures de plus de 2000 °C, est l'un des noirs de carbone les plus purs ; il possède un caractère conducteur marqué [35].
- c. **Le noir de fumé** (diamètre moyen des particules primaires : de 50 à 100 nm)[33], obtenu par combustion incomplète d'hydrocarbures de goudron, possède des qualités exceptionnelles de renforcement des pneumatiques en caout-chouc [36].
- d. **Le noir thermique** (diamètre moyen des particules primaires : de 150 à 500 nm), obtenu par décomposition thermique de gaz naturel présente les particules les moins fines (de 150 à 500 nm) et la surface spécifique la plus faible (de 6 à 15 m²/g) [33].
- e. **Le noir au tunnel** (diamètre moyen des particules primaires : de 10 à 30 nm)[37] , produit par combustion incomplète de gaz naturels, n'est pratiquement plus fabriqué actuellement (sauf en Allemagne) [38].

En effet, pour avoir une meilleure protection dans les géomembranes, on utilise le noir de tunnel à cause des faibles dimensions de ces particules [39].

Le noir de carbone est souvent utilisé dans les géomembranes comme un absorbeur UV. L'ajout de noir de carbone à la géomembrane aide à absorber les rayons UV , qui peuvent provoquer une dégradation et réduire la durée de vie de la membrane [40] . Le noir de carbone améliore également les propriétés mécaniques de la géomembrane, telles que la résistance à la déchirure, la résistance à la perforation et la résistance à la traction, ce qui la rend plus durable et résistante aux dommages lors de l'installation et de l'utilisation [41].

I.2.2.2 Les antioxydants :

Les antioxydants sont souvent utilisés pour retarder l'oxydation de la matrice polymère, pendant la transformation des géomembranes ou durant son utilisation. La fabrication de la géomembrane nécessite une température très élevée (200 à 220°C),

alors l'ajout des antioxydants lors de la fabrication est très important pour éviter la dégradation de polyéthylène [42].

On distingue deux types des antioxydants : les antioxydants primaires et les antioxydants secondaires.

Les antioxydants primaires sont les composés donneurs d'atome d'hydrogène capables de capter les radicaux libres, dans le but d'entraver la propagation de l'oxydation. Ce sont le plus souvent des phénols encombrés, des amines aromatiques ou des amines encombrées [43] ,(antioxydant 1010 Pentaerythritol tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate)),antioxydant 300 (4,4'-Thio-bis(6-tert-butyl-m-methyl phénol)) [44].

Tandis que les antioxydants secondaires sont classés dans la catégorie des réducteurs d'hydroperoxydes (phosphites, sulfures, phosphines), ces derniers étant des amorces secondaires de l'oxydation. A cette fin, sont également employés des thiocarbamates de zinc [18] (antioxydant 330 (1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzen) ,antioxydant 245 (éthylènebis (oxyéthylène) bis-(3- (5-tert-butyl-4-hydroxy-m-tolyl)-propionate)))La structure moléculaire de quatre des molécules antioxydantes sont représentées sur la Figure.I.7.

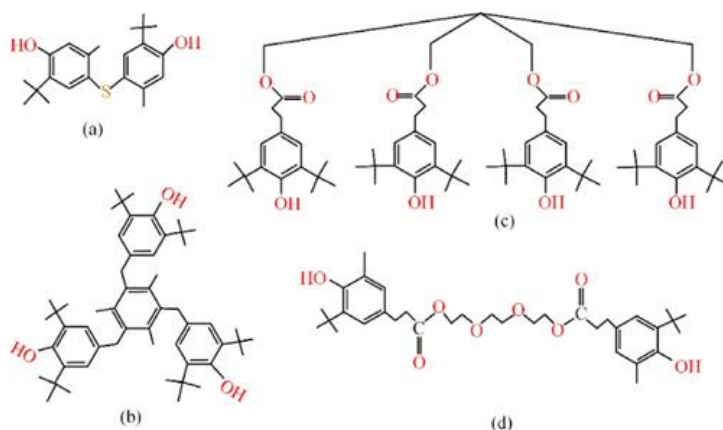


Figure I.7: Structure moléculaire pour quatre types de molécules antioxydantes,

(a) Irganox 300, (b)Ethanox 330, (c)Irganox 1010, (d) Irganox 245 [45].

En effet l'efficacité des antioxydants utilisés dans le polyéthylène dépend de divers facteurs tels que : leur type, leur concentration, leur stabilité thermique ainsi que leur effet synergique ou antagoniste avec les autres additifs. La présence ou l'absence

d'oxygène en plus des autres conditions environnementales telles que la température, l'humidité et l'exposition aux UV.... Etc, peuvent également l'affecter [46].

I.3. Vieillissement de la géomembrane

Le vieillissement d'une géomembrane provoque des changements de la structure physique et/ou chimique au cours du temps. Il en résulte une modification des propriétés mécaniques et physico-chimiques [47]

On parle d'un vieillissement physique lorsqu'il y a un transfert de masse, par l'absorption de solvants ou par la migration des additifs. En effet, ce transfert peut induire à l'ensemble des changements de la morphologie amorphe et cristalline du matériau sans rupture des liaisons covalentes [48]. Tandis que le vieillissement chimique provoque des changements dans la structure chimique des constituants. Généralement, ce type de vieillissement est souvent accompagné par des coupures de chaînes et une diminution de la masse moléculaire du polyéthylène [49]. Ces deux types de vieillissement sont souvent rencontrés au cours des différents modes d'exposition dans divers milieux sujettent à des températures, radiations, rayonnement UV ou encore un milieu liquide. Communément, et pour chaque milieu on évoque une dégradation thermo-chimique, radiochimique, photochimique ou hydrolytique. Dans le cadre de cette étude, c'est plus particulièrement le vieillissement thermique, le vieillissement thermo-oxydatif qui nous intéresse et dans un milieu hydrolytique.

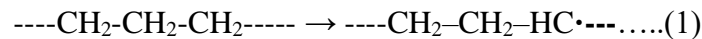
I.3.1 Vieillissement Hydrolytique du Polyéthylène

Le vieillissement hydrolytique du polyéthylène est un processus de dégradation du matériau causé par l'interaction avec l'eau ou l'humidité. Il peut entraîner des altérations chimiques et structurales du polyéthylène [50]. Ce vieillissement peut également avoir un impact sur la perte des stabilisants. En présence d'eau, les stabilisants peuvent se dissoudre ou se diffuser hors du polyéthylène, ce qui réduit leur efficacité et compromet la durabilité du matériau [51].

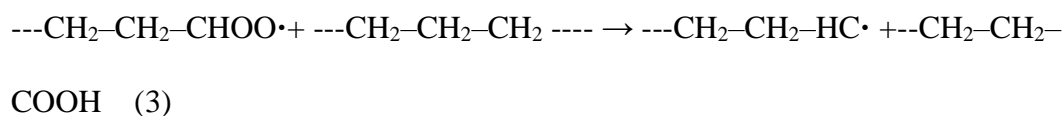
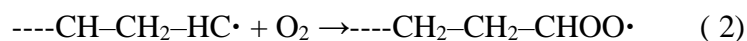
I.3.2 Vieillessement Thermo-oxydative du Polyéthylène

La décomposition thermo-oxydative du polyéthylène est un processus chimique complexe qui se produit lorsque le matériau est soumis à des températures élevées en présence d'oxygène. Ce processus peut entraîner la dégradation du polyéthylène et la perte de ses propriétés physiques et mécaniques à long terme [52]. L'oxydation peut devenir cyclique (i.e. auto-oxydation) en présence de la molécule d'oxygène en raison d'un mécanisme intrinsèque qui alimente continuellement ce processus d'oxydation [40]. L'auto-oxydation comporte plusieurs étapes, notamment l'initiation, la propagation, et la phase de terminaison [53].

L'étape d'initiation du mécanisme d'auto-oxydation est généralement amorcée lorsque les chaînes polyéthylènes forment des radicaux libres par prélèvement d'un hydrogène labile, comme le montre la réaction 1 [40]. Cela peut se produire sous l'effet de la lumière ou de la chaleur, pendant la fabrication ou durant la période du service de la géomembrane donc du polyéthylène [54]

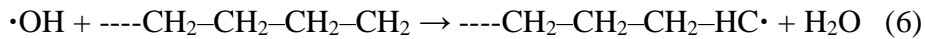
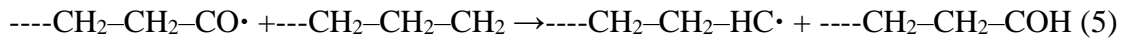


Dans l'étape de propagation, le radical libre ($R\cdot$) formé au cours de l'initiation, réagit avec une molécule d'oxygène (O_2) pour former un radical peroxy ($ROO\cdot$), suivant la réaction (2). Le radical peroxy extrait à son tour un atome d'hydrogène d'une autre chaîne polymère pour former un hydroperoxyde ($ROOH$), suivant la réaction (3) [55].

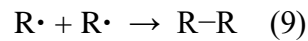
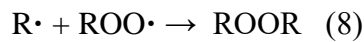


Ensuite en propagation, les hydroperoxydes se décomposent en deux nouveaux radicaux libres, ($RO\cdot$) et ($\cdot OH$), suivant la réaction (4). Ces radicaux ont, également, la capacité d'extraire les hydrogènes labiles des autres chaînes polymères, comme le montre la réaction (5 et 6). Étant donné que chaque radical initiateur peut produire deux nouveaux radicaux libres comme le montre les réactions (5,6)





Enfin, les réactions de terminaison consistent en la désactivation des radicaux libres résiduels en produits inactifs. Les réactions de propagation s'arrêtent lorsque les radicaux générés réagissent entre eux pour donner des espèces stables, insensibles à l'oxydation [56].



Le schéma I.1 regroupe l'ensemble de ces étapes.

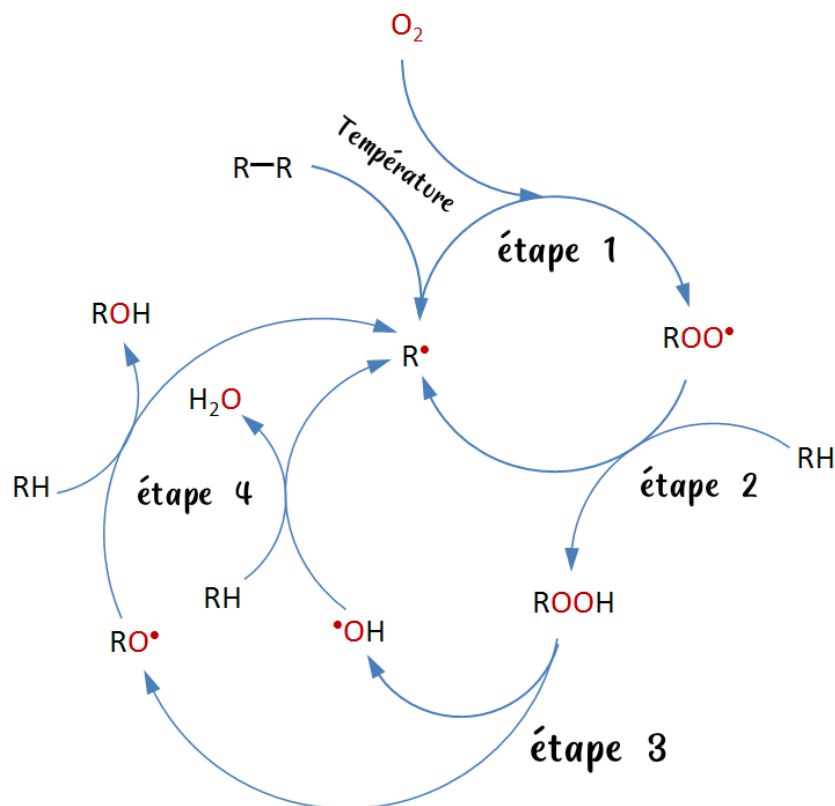
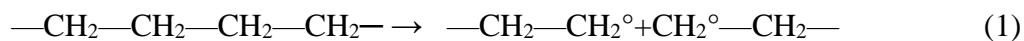


Schéma I.1: schéma représentatif du mécanisme de thermo-oxydation du polyéthylène

I.3.3 Vieillessement Thermique du Polyéthylène

La dégradation thermique du polyéthylène se produit lorsque les liaisons moléculaires se rompent sous l'effet de la chaleur. Cette dégradation est induite par la présence des radicaux libres [57]. Les mécanismes principaux de dégradation thermique comprennent la rupture de chaîne, la β -scission en extrémité de chaîne, l'élimination de groupes latéraux, ainsi que l'abstraction d'hydrogène ou le transfert de chaîne [58].

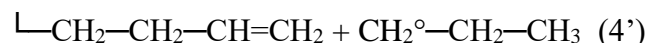
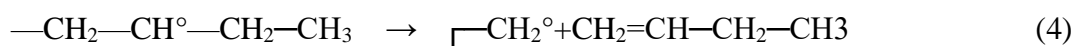
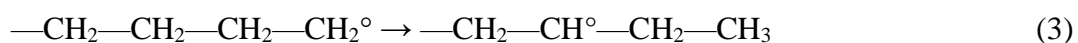
Lors de la fission thermique, la chaîne polyéthylène subit une rupture aléatoire, ce qui entraîne la formation de macro-radicaux. Cette rupture des chaînes et la formation de radicaux libres entraînent une diminution rapide de la masse moléculaire du polyéthylène [59].



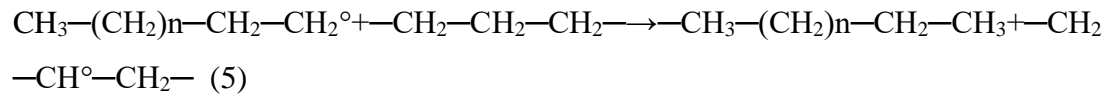
Les macro-radicaux subissent ensuite une rupture en position β , conduisant à la formation d'éthylène, suivant la réaction (2)



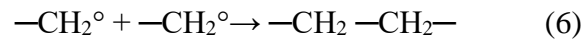
À basse température, un transfert intramoléculaire d'atomes d'hydrogène se produit (réaction 3). Une nouvelle rupture en position β se produit, conduisant à la formation d'espèces plus stables telles que des alcènes ou des diènes (4), tandis que la réaction (4') forme des radicaux linéaires saturés et des chaînes de polymères se terminant par des doubles liaisons [60,61].



À des températures plus élevées, des coupures dans la chaîne de polymère entraînent la formation d'un grand nombre de radicaux primaires qui réagissent avec des alcanes, favorisant ainsi la réaction (5).



Les radicaux secondaires ainsi formés peuvent subir à leur tour des réactions de rupture en position β lors de l'étape de propagation. L'étape de terminaison se produit si une recombinaison des radicaux se produit (6) [62 ,63].



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Lavoie, F.L., Kobelnik, M., Valentin, C.A., Tirelli, É.F.S., Lopes, M.L., & da Silva, J.L. (2021). "Laboratory Study of the Ultraviolet Radiation Effect on an HDPE Geomembrane." *Membranes*, 11(390).
- [2] Lambert, S. (1997). "Les géomembranes." *Ingénieries - E A T*, IRSTEA édition, pp. 27-40.
- [3] Kiersnowska, A., Fabianowski, W., & Koda, E. (2020, August 20). "The Influence of the Accelerated Aging Conditions on the Properties of Polyolefin Geogrids Used for Landfill Slope Reinforcement." *Polymers*, 12(p1874).
- [4] Hsuan & Koerner, 1995a, 1998; Scheirs, 2000; Müller, 2007; Scheirs, 2009; Koerner, 2012.
- [5] BARTOLOMEO, P. (2003). Vers une prévision de la durée de vie des polymères géosynthétiques Principes de base – État de l’art. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Article 243.
- [6] Hsuan Y.G. & Koerner R.M. (1995), Long term durability of HDPE geomembrane: Part of depletion of antioxidant. GRI Report, 16-3.
- [7] Jean-Pierre Mercier, Philippe Godard, *Chimie organique - Une initiation*, PPUR, 1995, p. 240-241.
- [8] AGNELLI, J.A.M. (2002) – Técnicas de Caracterização Utilizadas em Materiais Poliméricos, Apostila, DEMA, UFSCar, São Carlos, 200 p.
- [9] Mercier, J.P., & Godard, P. (1995). *Chimie organique - Une initiation*. PPUR. (pp. 240-241).
- [10] Mark, A.C., & Spalding, A. (2017). *Industrial Polyethylene and Technology*. Wiley Scrivene.
- [11] Douminge, L. (2010). "Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence." PhD thesis, Université de la Rochelle.

[12] Journal of Polymer Research, Vol. 6, No. 4, 219-229, October 1999. "Molecular Weight Dependence of Melt Crystallization Behavior and Crystal Morphology of Low Molecular Weight Linear Polyethylene Fraction."

[13] Chaffraix, V. (2002). "Étude de l'extrusion du polyéthylène téréphtalate et de ses mélanges non compatibilisés avec le polyéthylène haute densité." Mécanique [physics.med-ph], Ecole nationale supérieure des mines, Paris.

[14] Glossaire des termes de base en science des polymères (Recommandations 1996), traduction de la Commission Enseignement du GFP, 2004.

[15] Hedesiu, I.C., et al. (2007). "Temperature and Annealing Effect on the Phase Composition of HDPE."

[16] Fischer, E. W.; Lorentz, R.; Kolloid Z. Z. Polym., 189, 1963, p. 97.

[17] Aressy (2013). "Etude et modélisation de la cristallisation du Polylactide (PLA) en vue de l'optimisation du procédé de rotomoulage." Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers..

[18] Lavoie, F.L., Kobelnik, M., Valentin, C.A., & Lins da Silva, J. (2020, May 4). "Durability of HDPE Geomembranes: An Overview." Quim. Nova, 43(05).

[19] Vasile, C., & Pascu, M. (2005). Practical Guide to Polyethylene. Rapra Technology Limited, UK..

[20] S, Füzesséry . Polyéthylène basse densité, Techniques de l'ingénieur, A 3310,1-34.

[21] Malpass, D.B. (2010). "Introduction To Industrial Polyethylene: Properties, Catalysts, Processes." Wiley Scrivener Publication.

[22] Dommagnet, C. (2013). "Polymérisation radicalaire contrôlée : le défi de l'éthylène." Chimie organique. PEHD thesis, Université Claude Bernard - Lyon I..

[23] Farcas, F. (2013). "Une Évaluation De La Durabilité Des Géomembranes En Polyéthylène Haute Densité (PEHD) Dans Les Installations De Stockage De Déchets Non Dangereux (ISDND)." March 2013.

- [24] T.E. NOWLIN (2014) , Business and Technology of the Global Polyethylene Industry:An In-depth Look at the History, Technology, Catalysts, and Modern Commercial Manufacture of Polyethylene and Its Products, Wiley-Scrive edition.
- [25] Lavoie, J.F.L., Kobelnik, M., Valentin, C.A., Tirelli, E.D.S., Lopes, M.D.L., Silva, J.L.D. (2021). "Laboratory Study of the Ultraviolet Radiation Effect on an HDPE Geomembrane." Membranes.
- [26] A.J. Peacock, (2001), Handbook of Polyethylene : Structure, Properties and Applications.
- [27] Hsuan, Y.G., Koerner, R.M. (1998). "Antioxidant Depletion Lifetime in High-Density Polyethylene Geomembranes." Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 124, 532–541.
- [28] Ewais, A., Rowe, R.K., Arnepalli, N.D., Brachman, R.W.I. (2014, November). "Service Life of a High-Density Polyethylene Geomembrane Under Simulated Landfill Conditions at 85°C." Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 140(11).
- [29] J. SCHEIRS, A Guide to Polymeric Geomembranes A John Wiley and Sons ed., United Kingdom, 2009.
- [30] Seaman Corporation, Weathering: Degradation of Geomembranes,may 2012, 1000 Venture Blvd. • Wooster, Ohio 44691 • (330) 262-1111 ext.3003.
- [31] Mousavi-Fakhrabadi, S.H., Ahmadi, S., Arabi, H. (Year). "Mixing of hindered amine-grafted polyolefin elastomers with LDPE to enhance its long-term weathering and photo-stability." Polymer Processing, Iran Polymer Research Center, Iran Polymer and Petrochemical Institute (IPPI), PO BOX: 14965-115, Pajouhesh Blvd., Tehran, Karaj, Iran.
- [32] Gottfried W.Ehrenstein ,Fabienne Montagne,Matériaux polymères structure,propriétés et application, Hermès science publications (2 octobre 2000) ,(article Weathering: Degradation of Geomembranes,may 2012.

- [33] BEN HASSINE Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid.
- [34] Jebur, S.K. "Carbon black production analyzing and characterization." Thèse de doctorat, Missouri University of Science and Technology, 2018.
- [35] C. D, ZAPPIELO, D. M, W.N.L.D. SANTOS, D.L.F.D. SILVA, L. H.DALLANTONIA, F.M.D. OLIVERIA, D. N.CLAUSEN, C.R.T. .TARLEY, Solid Phase Extraction to On-Line Preconcentrate Trace Cadmium Using Chemically Modified Nano-Carbon Black with 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane J. Braz. Chem. Soc., 27 (2016) 1715-1726.
- [36] Nicolas Probst, Frédéric Fabry, Eusebiu Grivei et Thomas M. Gruenberger une nouvelle génération du noir de carbone.
- [37] T. Gupta(2018), Carbon,The Black, the Gray and the Transparent Springer International Publishing.
- [38] T. Zielinski*, J. Kijenski, «Plasma Carbon Black—The New Active Additive For Plastics» Industrial Chemistry Research Institute, Rydygiera (p8, 01-793) Warsaw, Poland.
- [39] Ébauche d'Evaluation Préalable Pour le Défi Concernant le Noir de Carbone», Environnement Canada, Numéro de registre du Chemical Abstracts Service,1333- 86-4 (2011).
- [40] T.S.INGOLD,(1994) The Geotextiles And Geomembranes Manual, Elsevier Advanced Technology ed., Oxford,UK.
- [41] W.W.MÜLLER; (2007), « HDPE Géomembranes in Geotechnics », federal institute for materials research and testing (BAM), 12205 Berlin, Germany.
- [42] ITHRI SABER et ILYES TEKAL;(2017), «Caractérisation d'une Géomembrane Soudée Utiliser pour l'Etanchéité d'une Station d'Épuration des Eaux Usées Mémoire de Fin d'Études Université» Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou.

[43] R.K.R.a. al, , (2010), Antioxidant Depletion from a High Density Polyethylene Geomembrane under Simulated Landfill Conditions, GEOTECHNICAL AND GEOENVIRONMENTAL ENGINEERING.

[44] Philip M. Parker Ph.D, Hindered Amine Light Stabilizers appelés HALS ou HAS. June 9, 2022

[45] Vulic, Ivan; Vitarelli, Giacomo; Zenner, John M. (January 002). Structure property relationships: phenolic antioxidants with high efficiency and low colour contribution Polymer Degradation and Stability. 78 (1): 27–34.

[46] The 3rd International Conference on Power Engineering (ICPE 2022), Science and Engineering Institute, China Chapter, December 09–11, Sanya, Hainan Province, China”Effect of hindered phenolic antioxidants on crosslinking characteristics of low-density polyethylene initiated by peroxide” Jiakai Lia, Zhicheng Sia, Shihang Wanga, Shengtao Lia, Hong Zhou, Jiajun Liub 2022.

[47] D.L.I.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.

[48] Verdu, J. (1984). vieillissement des plastique Association française de normalisation.

[49] Carlsson, D. J; Wiles. D .M. (1985). Degradation Encyclopedia of Polymers Science and Engineering 4: 630-697.

[50] Li, L., Peng, Z., Huang, Y., & Wang, F. (2015). Aging behavior and mechanical properties of high-density polyethylene geomembranes exposed to hydrolytic degradation. Journal of Applied Polymer Science, 132(7), 41485.

[51] Zafar, M. F., Ali, N., & Rehman, M. (2019). Effect of hydrolytic aging on the mechanical properties of polyethylene pipes. Journal of Applied Polymer Science, 136(14), 47392

[52] K. Mead, et al. (1982). Accelerated aging of nylon 66 and Kevlar 29 in elevated temperature, elevated humidity, smog, and ozone Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development 21(2): 158-163.

[53] D. M. D. Cruz, approche multi-échelle du vieillissement thermo oxydatif du polyéthylène utilisé dans les applications de génie civil et BTP l'université Paris-est, 10 juillet 2015.

[54] Scheirs, J. (2000). Compositional and Failure Analysis of Polymers: A Practical Approach, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK.

[55] Al-Malaika, S. (2004). Perspectives in stabilisation of polyolefins. Advances in Polymer Science, 169, 121–150.

[56] L. Audouin, A. Achimsky, et J. Verdu. Kinetic Modeling of Low-Temperature Oxidation of Hydrocarbon Polymers, pages 727–763. Marcel Dekker 2000.

[57] J. Bolland, G. Gee, Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins., Transactions of the Faraday Society. 42 (1946) 236–243).

[58] Kholodovych, V.; Welsh, W.J. Thermal-Oxidative Stability and Degradation of Polymers. In Physical Properties of Polymers Handbook; Mark, J.E., Ed.; Springer:New York, NY, USA, 2007; p 927–938.

[59] Hawkins, W.L. Polymer Degradation and Stabilization; Polymers Properties and Applications; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1984.

[60] Ueno, T.; Nakashima, E.; Takeda, K. Quantitative analysis of random scission and chain-end scission in the thermal degradation of polyethylene. Polym Degrad.Stab. 2010, 95, 1862–1869.

[61] D. M. D. Cruz, "Approche multi-échelle du vieillissement thermo-oxydatif du polyéthylène utilisé dans les applications de génie civil et BTP", Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 10 juillet 2015.

[62] L.Achimsky, "Etude cinétique de la thermo-oxydation du polypropylène. PhD thesis, Pierre et Marie Curie," 1996.

[63] 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.

CHAPITRE II
PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX
ET TECHNIQUES D'ANALYSE

II.1. MATÉRIAUX UTILISÉS

Les géomembranes utilisées dans ce travail ont été récupérées en 2020 de l'unité ALGM à BBA. Les Échantillons ont été offerts gracieusement par l'unité. Ces géomembranes ont été élaborées par le procédé d'extrusion cast.

Pour cette étude on a travaillé sur 3 différentes formulations. Ces dernières présentent la même matrice majoritaire constituée de polyéthylène moyen densité (PEMD) et de polyéthylène basse densité linéaire(PEBDL), avec un pourcentage de 95%. Trois divers masterbatch ont été étudiés, à savoir: A, S et C. Ils proviennent de différents fournisseurs et présentent des antioxydants et de stabilisants de compositions et de nature variables avec pratiquement le même pourcentage en noir de carbone.

L'essentiel des propriétés des matériaux utilisés telles qu'elles sont données par la fiche technique, est résumé dans le Tableau II.1, rapporté dans le travail[1].

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

Propriétés	Masterbatch			PEMD	PEBDL
	A	S	C		
Densité(g/m ³)	1,17	1,15	1,15	0,938	0,931
Taux de NC%	40	40	40	/	/
Matrice de transport	PEBDL	PE	PE	/	/
Antioxydant	Présent	Présent	Présent	/	/
Anti UV	Présent	Présent	/	/	/
MFI(190°C,2,16Kg) (g/10min)	/	/	/	0,12	0,2
MFI(190°C,216Kg) (g/10min)	/	/	/	13	20
Tfis (°C)	/	/	/	129	127
Rupture(MD/TD)(%)	/	/	/	400/650	400/700
E(Mpa)	/	/	/	550/650	300/400

II.2. LE VIEILLISSEMENT ACCÉLÉRÉ DANS UN BAIN HYDROLYTIQUE

Les échantillons de géomembranes étudiés ont été soumis à un vieillissement accéléré dans un milieu hydrolytique, en présence d'eau distillée, à une température de 80°C. Ce vieillissement a été réalisé au cours de l'année 2021-2022 [1]. Le vieillissement hydrolytique des trois types de géomembranes étudiées, A, S et C, a été réalisé dans des bains thermostatés à agitation de la marque "LAUDA ECO GOLD" contenant de l'eau distillée, fonctionnant à une température de 80°C. Des éprouvettes découpées ont été suspendues à l'aide de tiges en bois puis complètement immergées dans les bains pendant une période de 12 mois. Des prélèvements réguliers à 6 et 12 mois ont été effectués pour effectuer la caractérisation des échantillons. Ces échantillons ont ensuite été comparés à la référence avant immersion. La caractérisation réalisée dans ce travail constitue une prolongation de l'étude réalisée par [1].

II.3. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Les techniques de caractérisation utilisées dans cette partie ont été réalisées dans plusieurs laboratoires.

Cette étude s'intéresse à une analyse de la structure chimique par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier avec réflectance totale atténuée FTIR-ATR, à la fois des masterbatchs et des géomembranes. Une analyse des propriétés thermiques des géomembranes vieillis est faite par

l'analyse enthalpique différentielle à balayage DSC et par détermination du point de ramollissement Vicat. La stabilité thermique des mastersbatches est faite par l'analyse thermogravimétrique et sa dérivée ATG/DTG. Une étude de la durabilité des échantillons vieillis et non est faite par le suivi de la résistance à la fissuration sous contrainte par le test NCTL et la détermination du temps d'induction oxydatif.

II.4. ANALYSE STRUCTURALE

II.4.1. Analyse de la structure chimique par FTIR-ATR

Afin d'identifier et de comparer les groupements caractéristiques existants dans les divers mastersbatch étudié, mais également pour pouvoir suivre l'évolution de la structure chimiques induites par le vieillissement hydrolytique de la géomembrane dans un bain thermostatique à 80°C, la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier avec atténuation transmittance reflectance a été réalisé. Cette technique d'analyse constitue un outil simple et rapide.

Les mesures sont réalisées en utilisant un spectrophotomètre Perkin Elmer® Spectrum One FTIR-ATR. Un balayage des nombres d'ondes de 4000 à 500 cm^{-1} a été effectué avec une résolution spectrale de 2 cm^{-1} et 40 enregistrements pour chaque spectre. L'équipement opère en mode absorbance. On s'intéressera plus particulièrement aux bandes suivantes :

- Bande large, entre 3700 et 3100 cm^{-1} , caractéristique des vibrations de valence de la liaison hydroxyle -OH (hydroperoxydes POOH vers 3400 cm^{-1} , eau, alcools, acides carboxyliques, . . .).

- Bande entre 1800 et 1650 cm^{-1} , liée aux vibrations des fonctions carbonyles C=O (aldéhydes, cétones, acides, esters, lactones, . . .).

- Les insaturations vinyliques à 1640 et 909 cm^{-1}

II.5. ANALYSE THERMIQUE

II.5.1. Mesure du point 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. Le test est conduit sur les échantillons de géomembranes avant et après vieillissement. Au cours de cet essai, on augmente la température à une vitesse de 120°C/h en appliquant une charge de 10 N sur l'aiguille qui pénètre l'échantillon. La température de ramollissement est enregistrée lorsque cette aiguille est enfoncée d'un millimètre dans l'échantillon. Trois échantillons ont été testés pour chaque prélèvement.



Figure II.1 : Vue d'ensemble de l'appareil de mesure HDT-VICAT.

II.5.2. Analyse thermique par ATG /DTG :

La stabilité thermique des masters batch a été étudiée par l'analyse thermogravimétrique et sa dérivée (ATG/DTG). L'appareillage est muni d'une thermobalance Mettler TG50 couplée à un système d'analyse thermique Mettler TC10A. Le poids de l'échantillon est pris environ 15 mg. Les échantillons ont été chauffés de 30°C à 600°C à une vitesse de chauffe de 20°C/min. Afin d'éviter toute dégradation durant le déroulement du test, on a maintenu une atmosphère inerte grâce à l'injection de l'azote avec un débit de 100 ml/min. L'analyse a permis d'enregistrer le thermogramme donnant la perte en masse en fonction de la température ainsi que sa dérivée première. A partir de ces thermogrammes, les températures de décomposition et les pertes en masse sont relevées.

II.5.3 Détermination des propriétés thermiques par DSC :

Les propriétés thermiques ont été effectuées par une analyse enthalpique différentielle sur des échantillons de géomembranes avant et après vieillissement. Le dispositif est un calorimètre différentiel à balayage de type DSC 200 F3 de NETZSCH instrument.

Pour se faire, 4 cycles ont été réalisés dans une atmosphère inerte, à savoir, deux cycles de chauffage et deux cycles de refroidissement. Pour le premier cycle, on effectue une montée de température à partir de 25°C jusqu'à 200°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. Ensuite, on effectue un refroidissement de 200°C jusqu'à 25°C avec une vitesse de refroidissement de 10°C/min. Le second cycle de chauffage et de refroidissement va être effectué dans les mêmes conditions que le premier [3].

Les températures diffusion et de cristallisation ont été déterminées au maximum, respectivement, des pics endothermiques et exothermiques. Et les enthalpies de fusion et de cristallisation sont données par le calcul des surfaces respectives.

Le taux de cristallinité du polyéthylène dans la géomembrane Xc a été évalué par la relation (1) en tenant compte de la correction sur l'enthalpie de fusion [4,5].

$$X_c(\%) = (100 * \Delta H_f / (\%m. \Delta H_{100\%})) \dots \dots \dots (1)$$

Où :

%m: représente la fraction massique de la matrice polyéthylène dans la géomembrane.

ΔH_f : Enthalpie de fusion de la géomembrane testée.

$\Delta H_{100\%}$: Enthalpie de fusion du polyéthylène supposé cristallin à 100%. Cette valeur est prise égale à 293 J/g [6].

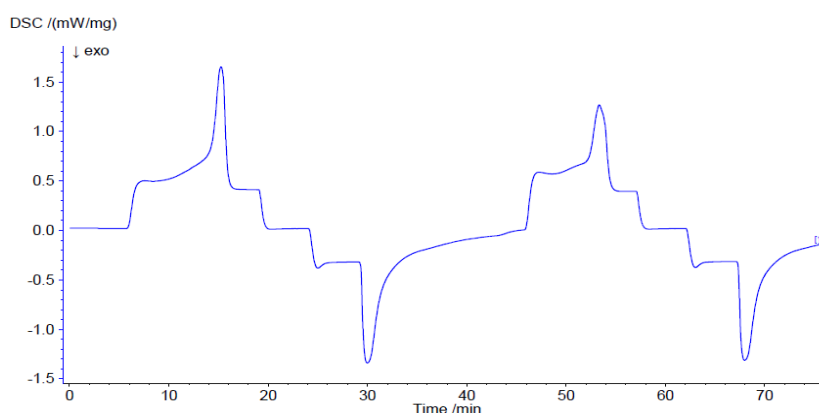


Figure II. 2 : Thermogramme d'une analyse DSC

II.6 EVALUATION DE LA DURABILITÉ

II.6.1. Détermination du temps d'induction oxydatif par DSC

La détermination du temps d'induction oxydatif (TIO) permet d'évaluer les pertes physiques et chimiques en antioxydants. Le test est réalisé sur un calorimètre différentiel à balayage de type DSC 200 F3 de NETZSCH instrument. Des échantillons d'environ 15 mg de géomembrane polyéthylène vieillis et non ont été placés dans des capsules en aluminium ouvertes avant d'être chauffés sous azote à 20°C/min de la température ambiante jusqu'à 200°C. Une fois la température de 200°C atteinte, le flux du nitrogène est maintenu pendant 5 min pour stabiliser la température. Ensuite, l'azote est remplacé par de l'oxygène avec un débit de 50 ml/min, en travaillant en isotherme, sous une pression de 35 kPa. Ces conditions sont maintenues pendant toute la durée nécessaire à l'oxydation de l'échantillon et la fin du test est atteinte lorsque le pic exothermique apparaît. Le temps d'induction oxydatif (TIO) est ensuite déterminé, à partir du thermogramme DSC obtenu, comme le montre la **figure II.3.**

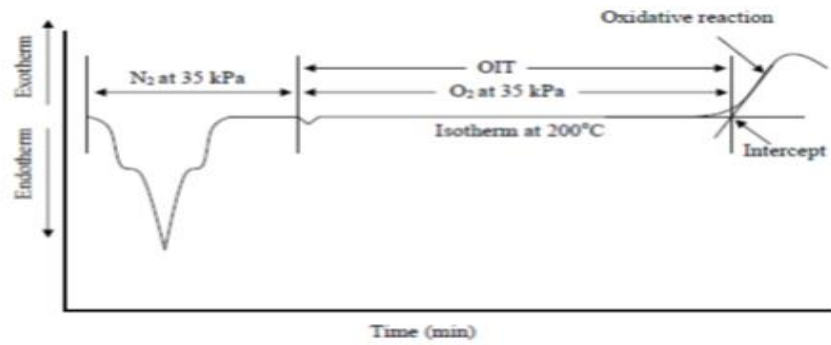


Figure II.3: Méthode de détermination du temps d'induction oxydatif par DSC [7].

II.6.2. Résistance à la fissuration sous contrainte par NCTL (Notched Constant Tensile Load):

Ce test est spécifique au géomembrane. Il est réalisé dans un équipement spécial comme le montre la **Figure II.4** sur des éprouvettes normalisées présentant une entaille de profondeur de 20% l'épaisseur de l'éprouvette (**Figure II.5**). 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% de 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.



Figure II.4: Équipement du test NCTL.



Figure II.5: Éprouvette du test de NCTL.

Références bibliographiques

- [1] BENSALÉM LATIFA, BENCHENOUF HADJER, étude du vieillissement hydrolytique de géomembrane polyéthylène, 2022/2023.
- [2] BENDERRADJI NESRINE, LOUCIF MOUNA, Effet du Vieillissement hydrolytique, à diverses températures sur le comportement d'une géomembrane polyéthylène.
- [3] La norme ISO 11357-3:2018 a été suivie dans cette procédure [Norme ISO 11357-3:2018. Plastiques — Analyse calorimétrique différentielle (DSC) — Partie 3: Détermination de la température et de l'enthalpie de fusion et de cristallisation
- [4] M.D.H.Beg, K.L.Pickering, « Reprocessing of wood fibre reinforced polypropylene composites: Part I Effects on physical and mechanical properties», Composites Part A, 39 (2008) 1091-1100.
- [5] H.S.Kima, S.Kima, H.J.Kima, H.S.Yang, (2006) ,«Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content», Thermochemica Acta (p181–188).
- [6] Brandrup, J., Immergut, E. H. and Grulke, E. A. (1999). Polymer Handbook, 4 Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA .
- [7] Hsuan, Y. G. and Koemer, R. M. (1998). Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes ASCE Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering. Vol 124, No. 6, pp 532-541.

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans cette partie nous allons exposer l'ensemble des résultats obtenus et leur interprétation. On va commencer par l'analyse de la structure chimique et la stabilité des masterbatches utilisés dans l'élaboration des formulations de géomembranes étudiées. En second lieu, sera abordée l'évolution des propriétés structurales des géomembranes vieilles, obtenue par FTIR-ATR. En troisième lieu, on abordera l'effet du vieillissement hydrolytique à température de 80°C sur les propriétés thermiques obtenues par DSC et Point de ramollissement Vicat. Une estimation de l'effet du vieillissement sur la durabilité des géomembranes sera examinée par l'analyse de la résistance à la fissuration sous contrainte NCTL ainsi que le temps d'induction oxydative TIO obtenu par analyse DSC.

III.1. ETUDE DE STRUCTURE CHIMIQUE et STABILITÉ THERMIQUE DU MASTERBATCH

III.1.1. Structure chimique par FTIR-ATR

Afin de déterminer les groupements caractéristiques existants dans les différents masterbatch A, S et C dans cette étude, une analyse par spectroscopie FTIR-ATR est réalisée. Les spectres obtenus sont présentés sur la **figure III.1**

D'après les spectres caractéristiques du masterbatch S et C, on constate la présence de bandes d'absorbance dans la région des hydroxyles ($3800-3000\text{ cm}^{-1}$). Celle-ci est très faible dans le spectre caractéristique du masterbatch A. Cette bande est large et le résultat de recouvrement de plusieurs pics caractéristiques de différents groupements. En effet, dans cette zone, on y trouve les vibrations d'élongation de la liaison O-H. En général, pour les alcools et phénols elle se situe entre $3550-3200\text{ cm}^{-1}$ (OH intermoléculaires) et $3650-3580\text{ cm}^{-1}$ (OH libre). Les vibrations de déformation vont se retrouver entre $1430-1330\text{ cm}^{-1}$ [1]. La bande située dans la zone $3500-3100\text{ cm}^{-1}$ est, également, associée aux vibrations d'étirement de la liaison N-H présente dans les groupements amine (secondaires ou primaires). Ces groupements présentent aussi des vibrations de déformation de la liaison N-H vers $1600-1500\text{ cm}^{-1}$. Les vibrations d'élongation de la liaison C-N du groupement amine se situent vers 1250 cm^{-1} . Vers $3500-3050\text{ cm}^{-1}$ se trouvent les vibrations d'élongation de N-H dans le groupement amide. Ce dernier présente des vibrations d'élongation de C=O vers $1680-1630\text{ cm}^{-1}$ et une déformation des N-H vers 1550 cm^{-1} [2]. Toutes ces vibrations indiquent la présence d'additifs tels que les antioxydants/stabilisants phénoliques et les amines à empêchement stériques [3,4].

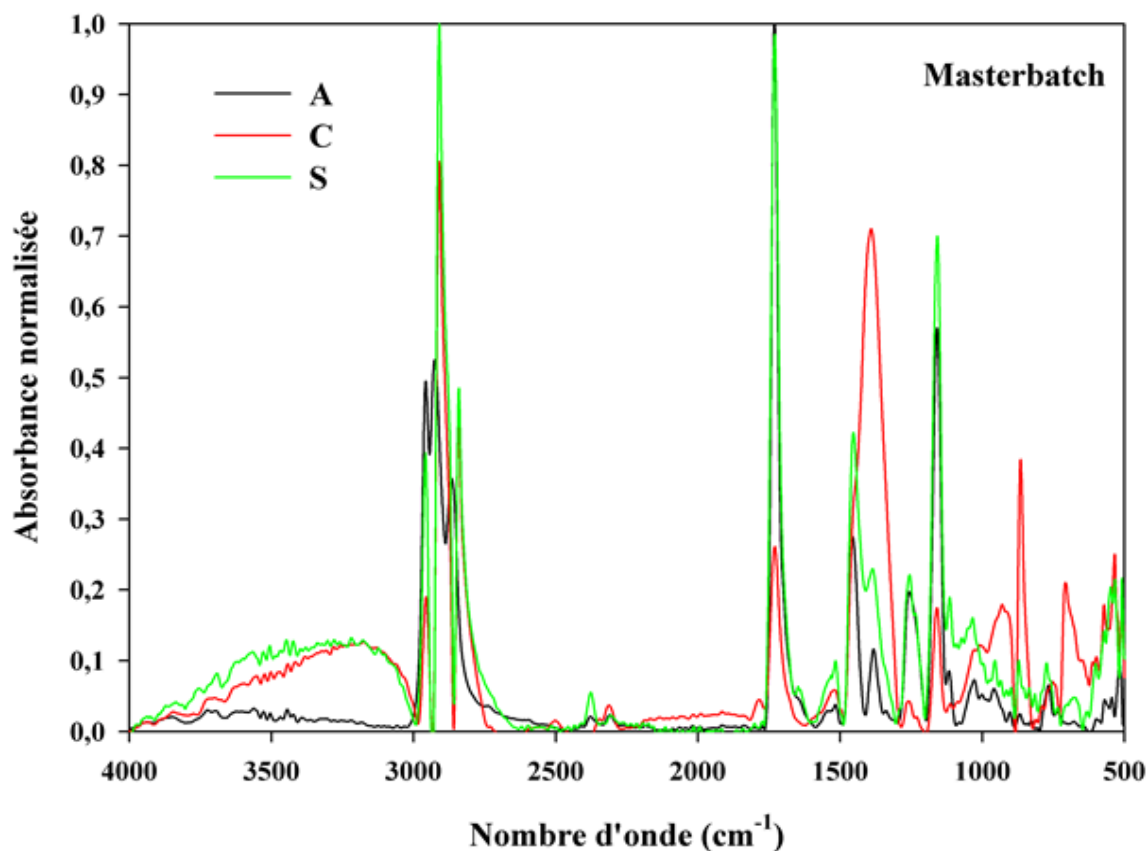


Figure III.1 : Analyse FTIR-ATR des Masterbatch A, S et C (sans la matrice polyéthylène).

Dans la région [3000-2700 cm^{-1}] et sur les trois spectres FTIR-ATR des masterbatchs, on observe les pics l'intensité des pic S et C plus élevé par rapport au pic de masterbatch A .c'est généralement, associés aux vibrations asymétriques et symétriques des C-H dans le méthylène $-\text{CH}_2-$ et méthyl $-\text{CH}_3$ des α -oléfines. Ce dernier est aussi présent dans certains antioxydants tel que les antioxydants alkylés comme le BHT (butylhydroxytoluène) et le BHA (butylhydroxyanisole) [5, 6].

Les bandes centrées aux allant tour de 2306 et 2372 cm^{-1} peuvent être assimilées à l'absorption des P-H des phosphines, présents dans les masterbatchs et dont le groupement substitué (R) n'est pas le même [8]. Ceci est conforté par la bande vers 1100-1200 cm^{-1} , qui est caractéristique des oxydes de phosphine ($\text{O}=\text{P}(\text{R})_3$) [7]. Ces bandes sont très prononcées dans le masterbatch "A" et "S".

Dans la plage de longueurs d'onde comprise entre 1800 et 1700 cm^{-1} , on observe sur les trois spectres un pic centré à 1724 cm^{-1} , avec une forte absorbance dans les spectres des masterbatchs A et S. Ce pic peut être attribué aux groupements carbonyles $\text{C}=\text{O}$. Ces derniers sont présents dans le noir de carbone comme impuretés de surface [8]. Ils sont aussi susceptibles de provenir d'additifs tels que les

benzophénones, les HALS et les antioxydants phénoliques, présents en fraction variable dans les masterbatch A, C et S [9]. Toujours dans le même intervalle, on y trouve une bande vers 1772cm^{-1} , prononcée dans le masterbatch C. Elle est assignée au groupement carbonyle des esters phénoliques des antioxydants phénoliques encombrés [7].

Dans la région ($1600-1100\text{ cm}^{-1}$), l'analyse des spectres FTIR-ATR indiquent la présence de diverses fonctionnalités chimiques dans les échantillons de masterbatch, qui peuvent être attribuées à des additifs spécifiques tels que les stabilisants UV et les antioxydants et dont la composition est différente du masterbatch A au S et au C.

D'après cette analyse, on peut, cependant, suggérer que le masterbatch C comporte une forte composition d'antioxydants phénoliques à empêchement stérique (ex: Irganox 1330) avec une fraction d'antioxydant aminique polycyclique (ex: Cyasorb UV 3525, UVabsorb HA88). Par contre, pour le masterbatch S, il est probable qu'il comporte des amines à empêchement stérique (ex: Tinuvin 770 et 292, Chimassorb 944, AO-1045,...) et des antioxydants à base de dérivée benzoquinone en plus de probablement une fraction de phosphite. Ces mêmes familles d'antioxydants peuvent, également, être présents dans le master batch A mais avec des fractions différentes. Dans la formulation de ce master batch A, il se peut que la fraction des phosphites (phosphine, phosphamide, ou encore des oxydes de phosphine) soit imposante comme on a pu le constater dans l'étude de la stabilité thermique qui va suivre.

La région ($1100-500\text{ cm}^{-1}$) est l'empreinte digitale. Elle est complexe et difficilement attribuable, en particulier, en absence totale d'information sur les additifs présents dans les masterbatches.

III.1.2. Stabilité thermique par ATG/DTG des Masters batch

La figure suivante montre les thermogrammes de l'analyse thermogravimétrique et sa dérivée, obtenues sur les trois échantillons de masterbatch, à savoir A, S et C. Sur le thermogramme du master batch A, on constate l'apparition de trois paliers alors qu'un seul est enregistré pour le master batch S et C. Cela suggère que les différents masterbatch peuvent contenir des additifs, entre autres des stabilisants et antioxydants de compositions chimiques différentes, ce qui a conduit à des mécanismes de dégradation thermique distincts. Les masterbatch S et C contiennent des composants plus stables, ce qui conduit à une dégradation plus uniforme avec celle de la matrice polyéthylène. Cependant, les deux premières étapes de dégradation du masterbatch A peuvent être liées à la volatilisation et décomposition des additifs présents dans ce masterbatch.

Pour le thermogramme ATG de A, le premier palier se situe entre 160 et 350°C. Il permet d'enregistrer une perte en masse de 4.5% ($100-95.5=4.5\%$).

Le second palier se trouve entre 350-420°C avec une perte de 3.9% ($95.5-91.6=3.9\%$). Entre 420-520 °C, on enregistre le troisième palier où la perte est de 51.1% ($91.6-40.5=51.1\%$). Pour le master batch S et C, la décomposition ne démarre qu'au-delà de 400°C et se termine pour les trois masters batch vers 520°C. En effet, au-delà de 400°C, c'est le polyéthylène qui se pyrolyse pour donner des hydrocarbures volatiles à faible poids moléculaire tels que le méthane (CH₄) et l'éthylène (C₂H₄), et aromatiques volatiles (par exemple, pentane, hexane, heptane), ainsi que des composés aromatiques tels que le benzène, comme il peut également générer des gaz toxiques tels que le monoxyde de carbone (CO) [10].

La littérature [11] rapporte que les additifs tel que les phosphites se décomposent et se volatilise avant même la décomposition du polyéthylène qui survient au-delà de 400°C. ceci explique les deux paliers enregistrés sur le thermogramme du master batch A. Dans le même travail, les auteurs suggèrent que dans les 10% de la perte en masse enregistrée au départ, une partie est effectivement associée à la perte des ramifications du groupement aromatiques des phosphites (volatilisation). Cependant, le groupement phosphoré reste dans la masse qui se décompose. [12] Rapporte, également, que certains phénols à empêchement stérique modifiés, enregistrent des températures de dégradation au-dessous de 200°C suite à la perte.

Dans les formulations S et C, la décomposition s'effectue en une seule étape car, probablement, ces masterbatch comportent des additifs aminiques ou/et phénoliques. Ces derniers, d'après la littérature, peuvent former des regroupements ou clusters avec une faible surface spécifique ce qui n'influence pas la décomposition pyrolytique du masterbatch [11].

A partir des thermogrammes ATG, 25% de pertes de masse est enregistrée à 473.7 °C pour A et S alors que pour C, cette valeur atteint 485.5°C. Le masterbatch C n'atteint pas 50% de pertes en masse alors que les deux autres masters batch (A et S) enregistrent des températures de 487°C.

Les thermogrammes DTG montrent par contre que, la température impliquant la vitesse maximale de décomposition pour les trois formulations de master batch est enregistrée vers 480°C. Cependant, le masterbatch A a enregistré deux autres maximums vers 310 et 380°C en raison de la perte supposée des additifs phosphites.

Dans le **tableau III.1**, sont résumées toutes les températures de décomposition ainsi que le pourcentage du résidu obtenu pour chaque master batch. Ces pourcentages de résidus indiquent la proportion de la matière qui reste après la décomposition thermique des échantillons à hautes températures. En effet, on a déduit des valeurs de résidu de 40.5% et de 39.31% pour, respectivement, A et S. Alors que cette valeur est de 68.94% pour le master batch C. Ces proportions de résidu sont relatives à la présence du noir de carbone dans le master batch et aux produits de décomposition thermique (cendres). On remarque que cette valeur est beaucoup plus élevée dans la masterbatch C en comparaison avec les masterbatch A et S. Ceci suggère une plus grande résistance à la dégradation du master batch C et une quantité de noir de carbone, probablement, plus importante dans cette formulation. L'ensemble des températures tirées de l'analyse ATG du master batch C, son pourcentage de résidu élevé ainsi que la température associée à la vitesse de dégradation maximale suggèrent une plus grande stabilité thermique de celui-ci.

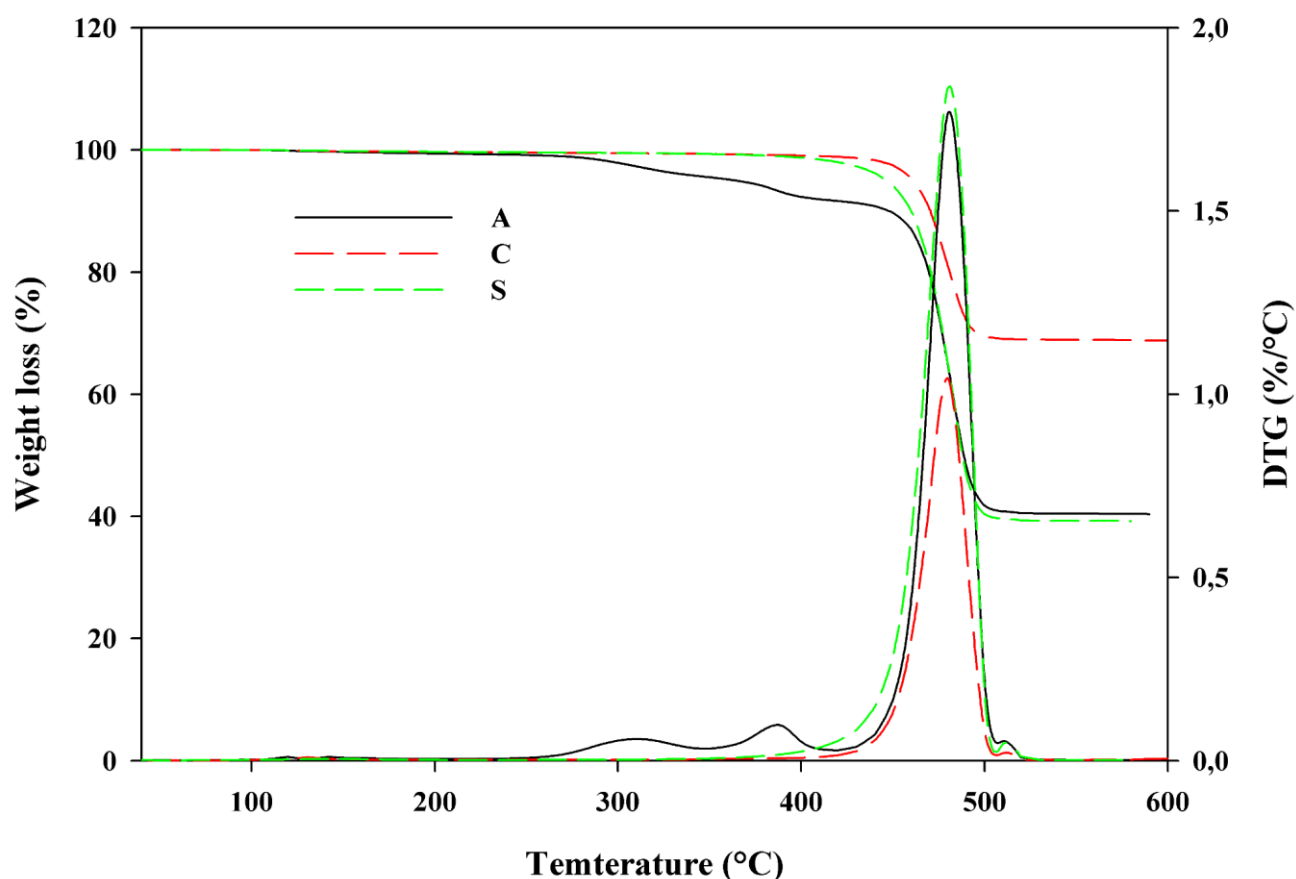


Figure III.2 : Analyse ATG/DTG des masterbatch A, S et C (sans la matrice polyéthylène).

Tableau III.1: Analyse ATG/DTG des masterbatch A, S et C (sans la matrice polyéthylène).

Master batch	Nombre palier	T _{2%} (°C)	T _{10%} (°C)	T _{25%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{max} (°C)	T _{fin} (°C)	Résidu à 520 °C (%)
A	3	280	450	473.7	487.9	310/ 380/ 480	520	40.5
S	1	410	460	473.7	486.7	480	520	39.31
C	1	440	470	485.5	/	480	520	68.94

III.2. EVOLUTION DES PROPRIÉTÉS APRÈS VIEILLISSEMENT DES GÉOMEMBRANES.

III.2.1 Analyse de la structure chimique par FTIR-ATR

La **Figure III.6** présente les spectre FTIR-ATR des trois masterbatch utilisés dans l'élaboration des diverses géomembranes GM-A, GM-S et GM-C, enregistrés entre 4000 et 500 cm⁻¹.

D'après les spectres infrarouges de la **figure III.3(a)**, on constate l'apparition d'une large bande qui se situe à 3370 cm⁻¹ après 6 mois de vieillissement de la géomembrane GM-A. Après 12 mois, cette bande devient plus intense. Ce pic peut être associée à l'absorption des groupement hydroxyle des alcools formés aux cours du du vieillissement et des hydroperoxydes. En effet, certains antioxydants/stabilisants interfèrent avec les hydroperoxydes formés au cours de l'exposition de la GM-PEHD. Par exemple, les antioxydants phosphites réagissent avec les hydroperoxydes formés pendant le vieillissement, suivant la réaction du **schéma III.1** donnant lieu à des produits tels que les alcools et les phosphates - dont l'absorbance est aux alentours de 1100-1200 cm⁻¹ [7].

**Schéma III.1 :** Réaction des phosphites avec les hydroperoxydes

On observe, également, une augmentation de l'intensité des pics à 2355 cm^{-1} et 2320 cm^{-1} , après 6 mois et 12 mois d'immersion de GM-A. Cela suggère une augmentation du nombre de liaisons P-H avec le vieillissement. D'après la littérature [13], certains antioxydants à base de phosphites (amine à empêchement stérique-phosphites ou simplement des phosphites) s'hydrolyse pour former d'autres composés entre autre des composés phénoliques à bas poids moléculaire et des acides phosphoriques ou phosphoreux comme le montre la réaction du **schéma III.2**.

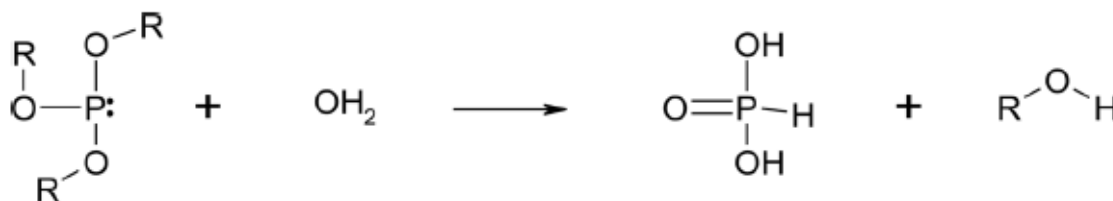


Schéma III.2: Réaction d'hydrolyse des phosphites

Sous l'effet de résidu de catalyseur et dépendamment de leur nature, il se trouve que ces produits acides restent piégés à l'intérieur du polymère [7]. Il est également possible que l'antioxydant lorsqu'il est associé à un autre type (HALS) s'hydrolyse en molécule plus active que la molécule de base [14].

Sur ce spectre aussi, on observe une intensification du pic à 1720 cm^{-1} par rapport à celui enregistré avant le vieillissement. Cependant, après 12 mois de vieillissement, cette intensité diminue par rapport à celle observée après 6 mois.

Ce pic est associé à la présence de groupements fonctionnels carbonyles (C=O). L'augmentation de l'intensité du pic centré à 1720 cm^{-1} après 6 mois de vieillissement peut indiquer une forte formation de cétone (1714 cm^{-1}), d'esters (1733 cm^{-1}) et d'aldéhydes (1753 cm^{-1}) dans la géomembrane A. Cela suggère que des réactions d'oxydation ont eu lieu à un stade avancé malgré la présence de stabilisant [15].

Cependant, après 12 mois de vieillissement, l'intensité du pic à 1720 cm^{-1} diminue par rapport à celle observée après 6 mois, de même pour les pics qui apparaissent entre $1400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, représentatifs des absorptions des aromatiques et des quinones. Cette diminution peut être aussi une indication de la perte des antioxydants actifs [15]. Ceci entraîne plus tard la formation davantage de produits d'oxydation.

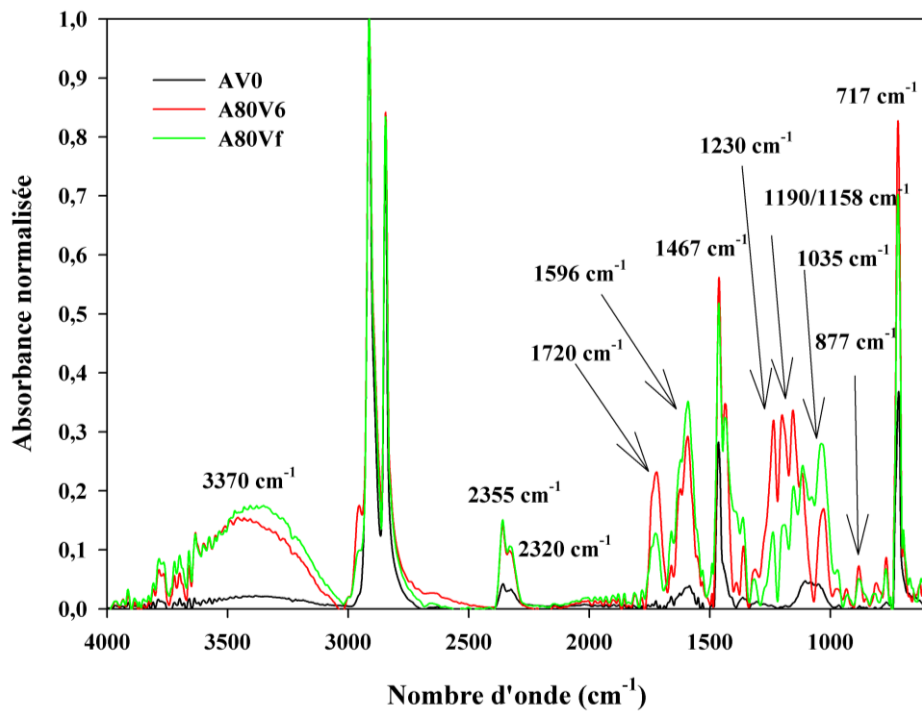
Après vieillissement, on constate aussi l'augmentation de l'intensité de la bande centrée à 1596 cm^{-1} . Cette bande est associée à la fois aux insaturés (C=C) et des quinones. D'après certains travaux [16], son augmentation est peut-être due à l'oxydation du groupement phénol qui engendre des quinones,

en conséquence à la réaction des antioxydants primaires avec les radicaux libres. Vers 1035 cm^{-1} , on observe l'augmentation de l'intensité du pic qui est caractéristique de la liaison S=O des sulfoxides. Celle-ci indique la présence d'un antioxydant actif (secondaire) de la famille des thioéthers. D'après les études [7] les AOs secondaires de cette famille décomposent les hydroperoxydes ce qui conduit à une forme sulfoxide plus active que l'initiale et des alcools. Elle peut indiquer aussi une dégradation du polyéthylène suite à la rupture des chaînes.

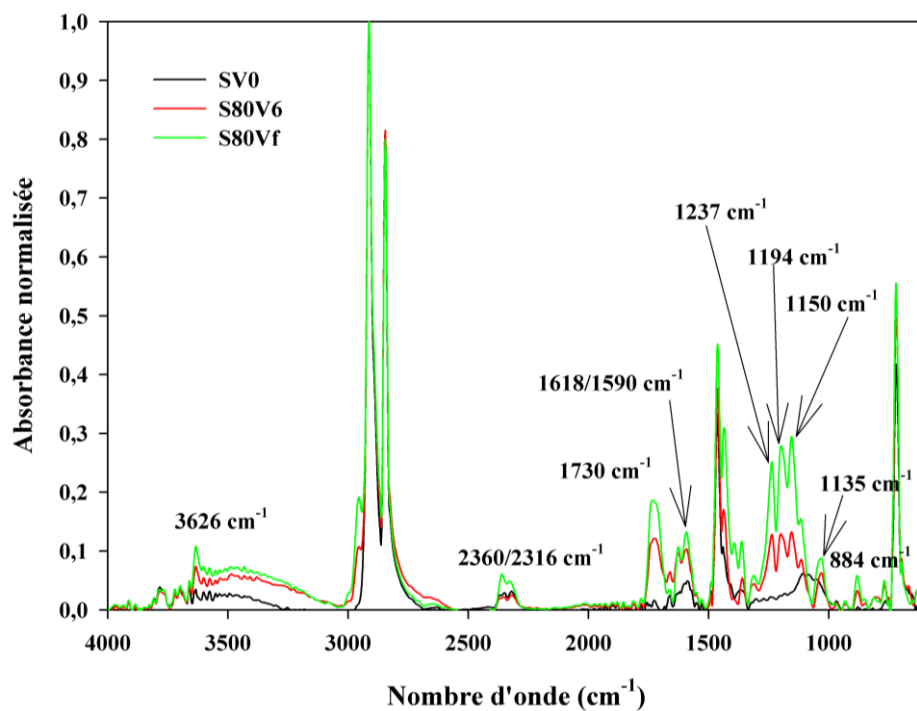
Sur la **figure III.3.(b)**, on constate qu'après exposition de GM-S au vieillissement hydrolytique à $T=80^{\circ}\text{C}$, plusieurs bandes qui évoluent en intensité avec le temps d'exposition. On cite la bande des hydroxyles, la bande qui se situe entre $2400\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$, la bande des carbonyles et la bande entre $1650\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ alors que la bande entre $1500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, qui regroupent plusieurs pics, diminue d'intensité après les premiers six mois d'exposition. On a également constaté la disparition du pic à 1655 cm^{-1} après 12 mois d'exposition. Ces changements dans l'intensité des pics indiquent une oxydation du polyéthylène avec une présence remarquable de groupements d'oxydation. Les changements sont aussi dus à l'action probable des antioxydants primaires tels que les amines aromatiques ou à empêchement stérique, qui réagissent avec les radicaux libres formés (alkyl, alkoxy ou encore peroxy), en leur donnant un H pour les neutraliser. Ceci diminue considérablement l'absorption des -N(H)_2 qui se situe vers 1655 cm^{-1} . Avec cette inhibition des radicaux l'AO change de structure en radical aminyl. Ce dernier se combine avec un autre pour donner des formes instables plus complexes (dont l'une comporte des oximes qui absorbent vers 1660 cm^{-1}) et la combinaison se fait à travers la création de liaisons C-C, C-N ou N-N [8]. En effet, les absorbances observées vers $1250\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques des vibrations d'élongation de la liaison C-N.

Concernant GM-C, les spectres FTIR-ATR **la figure III.3.(c)** montrent une diminution de l'intensité de la bande des hydroxyles et de la bande située entre $1670\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$. Ceci se fait, parallèlement, à la disparition du pic à 960 cm^{-1} et à 805 cm^{-1} . La diminution des intensités dans la zone des hydroxyles implique une consommation des antioxydants phénoliques et à empêchement stérique (AO primaire) et probablement d'autres antioxydants comportant ce groupement caractéristique (exemple du thiobisphenol). D'après la littérature [17], les phénols à empêchement stérique, au fur et à mesure de leur action pour capter les radicaux libres s'oxydent pour donner d'autres structures comme les quinones. Il y a, également, une possibilité de l'hydrolyse de certains phénols à empêchement stérique contenant la fonction ester engendrant ainsi des produits à faible poids et monocyclique. En plus de possible B-scission de chaîne qui s'effectue concernant d'autres antioxydants présents. C'est probablement ce qui a induit la disparition des deux pics cités auparavant et à fait diminuer l'intensité.

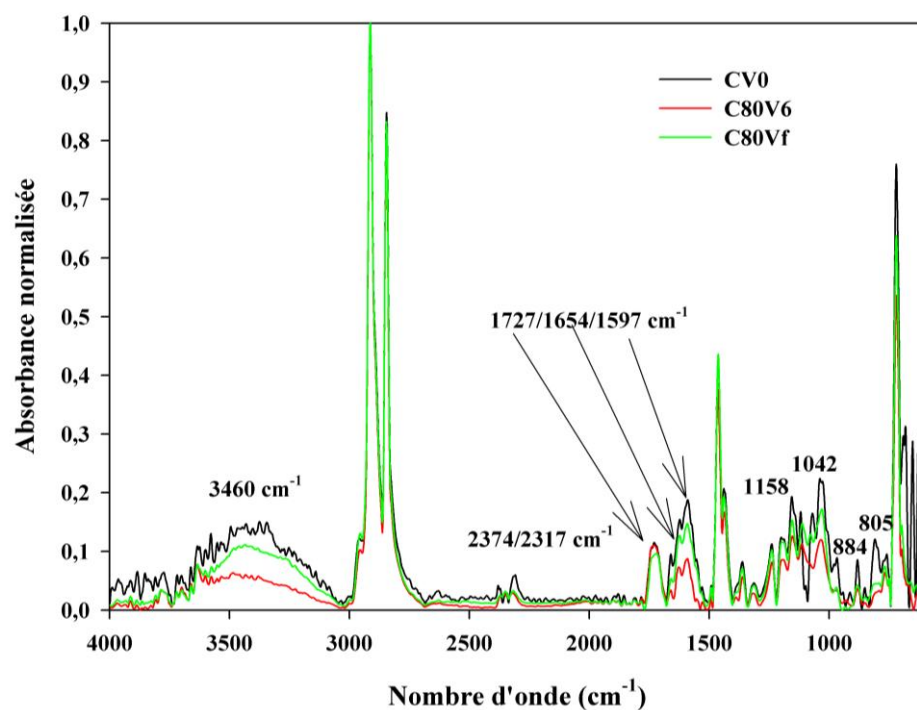
La complexité du mélange utilisé dans la stabilisation de la géomembrane, a joué un rôle dans la limitation de l'oxydation du polyéthylène dans la géomembrane GM-C alors que dans les deux autres, probablement, le processus d'oxydation est avancé ce qui est indiqué par la forte absorption des carbonyles. Outre cette absorption, on peut souligner que l'augmentation de ces absorptions peut être une indication de la migration des antioxydants de l'intérieur de la géomembrane vers l'extérieur. Ceci augmente au fur et à mesure leur quantité donc leur absorbance.



(a)



(b)



(c)

Figure III.3 : Spectres FTIR-ATR des géomembranes : a) GM-A, b) GM-S et GM-C, avant et après vieillissement hydrolytique à $T=80^{\circ}\text{C}$.

III.2.2 Evolution des propriétés thermiques de fusion et de cristallisation

Les résultats de l'analyse thermique par DSC, enregistrés sur les différentes formulations de géomembranes avant et après un vieillissement de 6 et 12 mois, dans un bain hydrolytique à $T=80^{\circ}\text{C}$, sont regroupés dans le **tableau III.2**.

D'après ces résultats, on constate qu'avec le vieillissement, la température de fusion de GM-A diminue au premier et second cycle. Alors qu'elle augmente pour les géomembranes GM-S et GM-C. En effet, on a enregistré une diminution d'environ $2,7^{\circ}\text{C}$, après 12 mois d'immersion pour GM-A. Tandis que les GM-S et GM-C ont montré une augmentation de, respectivement, " $1,6^{\circ}\text{C}$ " et " $0,6^{\circ}\text{C}$ ". Les variations des températures de fusion observées peuvent être le résultat de plusieurs facteurs liés à la dégradation du matériau. En effet, un mécanisme de dégradation du polymère est mis en place avec l'immersion de la géomembrane à haute température, dans le bain, ce qui altère sa structure moléculaire, en particulier pour GM-A, comme on a pu le constater par l'IRTF.

En parallèle, on a constaté une variation du taux de cristallinité des trois géomembranes après vieillissement. Par exemple, au premier cycle et après 12 mois de vieillissement, la cristallinité de GM-A et GM-C a augmenté de, respectivement 3 et 7 % alors que celle de GM-S diminue de près de 3%. Au second cycle, elle augmente toujours pour GM-A alors qu'elle diminue pour GM-C et reste quasiment invariable dans le cas de GM-S. L'augmentation du taux de cristallinité est en relation avec deux phénomènes qui se produisent qui sont la chimie-cristallisation et le recuit de même pour la température de fusion. D'après la littérature [18], des coupures de chaînes, se produisant essentiellement au sein de la phase amorphe, favoriseraient la libération de courts segments de chaînes. Ces segments, possédant une plus grande mobilité que les macromolécules initiales, auraient la capacité de migrer vers la surface de la phase cristalline et de participer à une cristallisation secondaire appelée également « chimicristallisation ». Ce phénomène intervient aussi sur l'épaississement des cristallines ce qui fait varier également la température et l'enthalpie de cristallisation. A haute température, les segments enchevêtrés dans la phase amorphe, ayant subi une coupure des molécules liens ou non, acquièrent une forte mobilité ce qui favorise, également, leur réorganisation soit sur les lamelles déjà existantes (lamelles secondaires) ou dans la phase amorphe (lamelles primaires). L'amorçage de ce phénomène pourrait se produire par germination au contact de défauts (groupements d'oxydation, résidu de catalyseur).

Dans le cas de la géomembrane GM-C, il se trouve qu'au second cycle de fusion, on a enregistré une diminution de l'enthalpie de fusion, après le vieillissement, contrairement au premier cycle. Ces

résultats évoluent de la même manière que la cristallinité. Ceci peut suggérer une possible modification structurelle du matériau ce qui a empêché la recristallisation [19].

Les résultats du tableau III.1 mettent, également, en évidence des variations significatives de l'enthalpie de cristallisation après vieillissement des géomembranes étudiées. Comme on peut le constater, une augmentation de la valeur des enthalpies de cristallisation est enregistrée pour GM-A et GM-C alors que pour GM-S, cette valeur diminue après vieillissement. L'augmentation est estimée à près de 5% pour les deux premières alors qu'elle diminue d'environ 13% dans le cas de GM-S. Ceci s'accompagne avec les changements de la température de cristallisation. Celle-ci, après vieillissement, augmente de 3 °C pour la géomembrane GM-A, diminue d'environ 4 °C pour GM-S et ne varie pas pour GM-C. La variation des valeurs de la température de cristallisation et son enthalpie peuvent être expliqués par la taille des cristaux formés qui augmente dans le cas de la GM-A, après vieillissement. Alors que celle-ci diminue pour la GM-S.

Figure III.2 : Analyse DSC des géomembranes A, S et C avant et après le vieillissement dans un bain hydrolytique à $T= 80^{\circ}\text{C}$

Formulation de géomembrane								
			GM-A	GM-S		GM-C		
Propriétés		Cycle	Temps d'immersion dans le bain hydrolytique (mois) à $T=80^{\circ}\text{C}$					
			0	12	0	12	0	12
Pic endothermique	<i>Température de fusion $T_f (^{\circ}\text{C})$</i>	1	132.5	129.8	130.2	131.8	131.8	132.4
		2	132.9	129.9	129.4	133.6	129.6	133.4
	<i>Enthalpie de fusion $H_f (\text{J/g})$</i>	1	128.9	136.5	143.3	136.1	130	146.1
		2	102.2	111.3	100.2	99.72	104	97.74
Taux de cristallinité (%)		1	46.31	49.04	51.48	48.89	46.7	52.49
		2	36.72	39.96	35.99	35.83	37.36	35.11
Pic exothermique	<i>Température de cristallisation $T_c (^{\circ}\text{C})$</i>	1	110.2	112.5	113	109.3	108.4	108.3
		2	110.3	113.1	113.2	109.4	108.5	108.5
	<i>Enthalpie de cristallisation $H_c (\text{J/g})$</i>	1	119	120.4	128.7	120.6	115.9	121.6
		2	115.1	120.4	125.2	109.1	112.7	118.6

III.2.3. Evolution du Point de ramollissement Vicat :

Le **tableau III.3** regroupe les résultats du point de ramollissement Vicat, enregistrés sur les différentes formulations de géomembranes GM-A, GM-S et GM-C, avant et après un vieillissement hydrolytique de 6 et 12 mois, à une température $T=80^{\circ}\text{C}$. D'après ce tableau, la valeur du point de ramollissement Vicat de la géomembrane GM-A avant vieillissement est de 110°C . Cette valeur est inférieure à celle enregistrée sur la géomembrane GM-S (112.6°C) et GM-C (112.8°C), contenant, respectivement, le masterbatch S et C. Ceci signifie que les géomembranes GM-S et GM-C présentent une meilleure stabilité à la déformation et une bonne résistance à la pénétration à hautes températures d'application. Elle a été expliquée par certains auteurs [20], par une augmentation de

la température de transition vitreuse, ou même par l'augmentation de la cristallinité du matériau. Elle peut, également, être la conséquence d'un effet renforçant du noir du carbone ce qui réduit la mobilité des chaînes macromoléculaires dans la phase amorphe et empêche ainsi, la déformation du polyéthylène[21]. D'après les valeurs du taux de cristallinité discuté précédemment, la cristallinité peut être la cause pour la GM-S, qui a enregistré une valeur de 56%. Par contre dans le cas de la GM-C, il est probable que la mobilité des chaînes a affecté le résultat. Celle-ci étant réduite par l'effet renforçant du noir de carbone ce qui a augmenté, également, la rigidité de la géomembrane, comme attesté par les résultats du module d'Young trouvé dans le travail [22]. Après vieillissement, on a remarqué que la valeur du point de ramollissement vicat de la géomembrane GM-A a augmenté de plus de 2,5 °C après les 6 ou 12 mois d'immersion. Cependant pour les autres géomembranes GM-S et GM-C, une baisse du point de ramollissement vicat est constaté.

Tableau III.3 : Valeurs du point de ramollissement Vicat des diverses formulations de géomembranes avant et après vieillissement pendant 6 et 12 mois dans un milieu hydrolytique à $T=80^{\circ}\text{C}$.

Formulation de Géomembrane	Temps d'immersion dans le bain hydrolytique (mois) à $T=80^{\circ}\text{C}$	Point de ramollissement Vicat ($^{\circ}\text{C}$)
GM-A	0	110
	6	113,5
	12	112,467
GM-S	0	112,6
	6	110,9
	12	112,7
GM-C	0	112,8
	6	112,1
	12	111,3

III.2.4. Résistance à la fissuration sous contrainte NCTL

Le **tableau III.4** regroupe les résultats obtenus du temps nécessaire à la fissuration sous contrainte des différentes formulations des géomembranes GM-A, GM-S et GM-C avant et après vieillissement hydrolytique à 80 °C pendant 12 mois.

Initialement et avant le vieillissement, toutes les formulations ont enregistré une valeur du temps de rupture qui dépasse les 1400 heures . Celle-ci exprime la durée nécessaire avant la fissuration puis rupture totale sous contrainte dans un environnement agressif à Température spécifique. Ce test a été interrompu au bout de 1400 h pour des raisons logistiques (l'équipement a été sollicité pour d'autres mesures), ce qui est, pratiquement, une durée de 2 mois de déroulement du test. On souligne que la norme appliquée dans le domaine des géomembranes, exige une valeur au-delà des 400 h pour une durabilité équivalente à 25 ans de service. Ceci a été enregistré pour toutes les formulations. Donc théoriquement, leur durée de vie dépasse largement la norme

Après vieillissement, on constate d'après les résultats du **tableau III.4**, que les formulations de géomembranes GM-A, GM-S et GM-C, enregistrent une diminution du temps de rupture par rapport à la valeur initiale estimée à plus de 1400 h. En prenant cette limite comme valeur initiale, on peut estimer le taux de diminution du temps de rupture de GM-A, GM-S et GM-C, respectivement, 45, 6.82 et 45.32 %. Il semble que les géomembranes comportant le masterbatch C et S présentent moins de résistance à la fissuration. Ceci peut être expliqué par une facilité de propagation des microfissures dans ces deux géomembranes, probablement, en raison de l'augmentation de la cristallinité.

Tableau III.4 : Résistance à la fissuration sous contrainte

Formulation de Géomembrane	Temps (heures) avant vieillissement	Temps (heures) après vieillissement à 80 °C pendant 12 mois	Taux de réduction (%)
GM-A	>1400 heures	770	45
GM-S	>1400 heures	1304,5	6.82
GM-C	>1400 heures	765,5	45.32

III.2.5. Temps d'induction oxydatif :

Le **tableau III.5** regroupe les résultats obtenus du temps d'induction oxydatif (TIO) exprimé en min, des différentes formulations de géomembranes GM-A, GM-S et GM-C, avant et après 12 mois d'immersion dans un bain hydrolytique à 80°C.

Avant le vieillissement, on remarque que la géomembrane contenant le masterbatch A présente un temps d'induction oxydatif le plus important, estimé à 190 min. Alors que la géomembrane à base de masterbatch C, elle a enregistré un temps d'induction oxydatif de 130 min. En parallèle, le plus faible temps d'induction oxydatif (106 min) a été enregistré avec la géomembrane GM-S. En effet, pour ces géomembranes stabilisées, le TIO correspond au temps nécessaire à la disparition des fonctions stabilisantes [23]. Donc il est évident que la géomembrane à base du masterbatch "A" résiste plus longtemps que les deux autres, avant que l'amorçage de l'oxydation du polyéthylène se fasse. Ceci en raison, probablement, de la nature des stabilisants utilisés dans ce masterbatch qui empêchent l'oxydation du polyéthylène.

Après 12 mois de vieillissement, les trois géomembranes ont enregistré une diminution de la valeur du temps d'induction oxydatif. En effet, les géomembranes GM-A et GM-S ont enregistré la même valeur d'environ 10 min alors que la géomembrane GM-C présente un temps d'induction oxydatif de 7.5 min. Ces résultats montrent la diminution de la stabilité thermo-oxydative des

géomembranes de 94,74% pour GM-A contre, approximativement, 92% enregistré pour GM-C et GM-S. Ceci signifie une disparition des fonctions stabilisantes de GM-A plus rapidement que GM-C et GM-S. Cette diminution des stabilisants/antioxydants qui s'est mise en place peut s'expliquer par deux raisons. La première est qu'avec l'immersion des géomembranes dans le bain hydrolytique, le mélange stabilisants migrent vers le milieu ce qui empêche la protection de la matrice [24]. Il semble que les antioxydants et stabilisants contenues dans la formulation "A" se perdent un peu plus facilement dans le milieu d'immersion que les autres. La seconde raison est liée à la consommation du reste des fonctions stabilisantes au cours de l'exposition [25].

En reliant le temps d'induction oxydatif avec l'analyse FTIR, qu'on peut utiliser en complément du test TIO pour examiner les modifications chimiques qui se produisent pendant le processus d'oxydation [26]. Et on a étudié les modifications chimiques spécifiques qui se produisent pendant l'oxydation des géomembranes. On peut observer une augmentation de l'intensité des bandes d'absorption correspondantes aux groupes carbonyles ou hydroperoxydes, ce qui indiquerait une augmentation de l'oxydation. De même, une moindre intensité de ces bandes pourrait être associée à une faible oxydation ou à une résistance accrue à l'oxydation [27,28].

Tableau III.5: Valeurs du temps d'induction oxydatif par une analyse DSC

Formulation de Géomembrane	Temps d'immersion dans le bain hydrolytique (mois) à T=80°C	Temps d'induction Oxydatif TIO (min)	Taux de réduction
GM-A	0	190	94.74%
	12	10	
GM-S	0	130	92.31%
	12	10	
GM-C	0	106	92.92%
	12	7,5	

Références bibliographiques

- [1] Bernard HUMBERT, Jean-Yves MEVELLEC, Jérôme GRAUSEM, Manuel DOSSOT, Cédric CARTERET, Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge, Techniques de l'Ingénieur P2850, 2018
- [2] Seyed Hamid Mousavi-Fakhrabadi, Shervin Ahmadi, Hassan Arabi. Mixing of hindered amine-grafted polyolefin elastomers with LDPE to enhance its long-term weathering and photo-stability. *Polymer Degradation and Stability* 198 (2022).
- [3] Qiu, S., Hou, Y., Liang, J., Zhou, X., Zhou, Y., Wang, J., Zou, B., Xing, W., & Hu, Y. (2022, 15 janvier). Hindered phenolic antioxidant passivation of black phosphorus affords air stability and free radical quenching. *Journal of Colloid and Interface Science*.
- [4] Analytical evaluation of the performance of stabilization systems for polyolefinic materials. Part I: Interactions between hindered amine light stabilizers and phenolic antioxidants.
- [5] Wheeler, D. C. (1968). Determination of antioxidants in polymeric materials. *Talanta*, 15(12), 1315-1334.
- [6] Jiri Tochacek. Effect of secondary structure on physical behaviour and performance of hindered phenolic antioxidants in polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* 86 (2004) 385-389.
- [7] Norman S. Allen, Michele Edge, Sajid Hussain. Perspectives on yellowing in the degradation of polymer materials: inter-relationship of structure, mechanism and modes of stabilisation. *Polymer Degradation and Stability* 201 (2022) 109977.
- [8] J. M. O'REJLLYI and R. A. POSHER. FUNCTIONAL GROUPS IN CARBON BLACK BY FTIR SPECTROSCOPY. *Carbohydrate*, Vol 21, N 1, 47-51, 1983
- [9] P. Klemchuk, P., & Horng, P.-L. (s. d.). Transformation Products of Hindered Phenolic Antioxidants and Colour Development in Polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*, 34.
- [10] N.H.MArgossian (mai 1980).” La décomposition thermique des polymères”. L'actualité chimique .(journal)
- [11] *Applied Catalysis B: Environmental* 325 (2023) 122348. Impact of the presence of common polymer additives in thermal and catalytic polyethylene decomposition Ana Carolina Jerdy a, Tram Pham, Miguel ´Angel Gonzalez-Borja, Pascale Atallah, David Soules, Ron Abbott, Lance Lobban, Steven Crossley.

[12] Shuilai Qiu et al [Hindered phenolic antioxidant passivation of black phosphorus affords air stability and free radical quenching]

[13] Norman, S. A., Edge, M., & Hussain, S. (2022, 11 mai). Perspectives on yellowing in the degradation of polymer materials: inter-relationship of structure, mechanisms and modes of stabilisation. *Polymer Degradation and Stability*, 201(109977).

[14] I. Bauer, S. Körner, B. Pawelke, S. Al-Malaika, W.D. Habicher Hydroperoxide decomposing ability and hydrolytic stability of organic phosphites containing hindered amine moieties (HALS-Phosphites).

[15] Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence Ludovic Douminge, Université de La Rochelle, 2010 thèse.

[16] Bredacs, M., Kanatschnig, E., Frank, A., Oreski, G., Pinter, G., & Gergely, S. (2023, 23 mars). Identifying active and degraded phenolic antioxidants in aged PE with IR-microscopy. *Polymer Degradation and Stability*, 212(110345).

[17] R. Navarro, L. Audouin, J. Verdu, Reactions of antioxidants with molecular oxygen. Part III: influence of phenolic stabiliser structures on their oxidation in an inert matrix, *Polym. Degrad. Stab.* 96 (2011) 1389–1396, // Y. Wang, H. Ren, Y. Yan, S. He, S. Wu, Q. Zhao, Hindered phenolic antioxidants as heat-oxygen stabilizers for HDPE, *Polymers Polymer Compos.* 29 (2021) 1403–1411.

[18] thèse tireau//, jacque verdu vieillissement oxydant des polymères-aspect cinétique, mécaniques et ingénierie des matériaux édition lavoisier, 2012.

[10] Fossea, C., Bourdeta, A., Ernaulta, E., Espositoa, A., Delpouvea, N., Delbreilha, L., Thiyagarajanb, S., Knoopb, R.J.I., Dargenta, E. Determination of the equilibrium enthalpy of melting of two-phase semicrystalline polymers by fast scanning calorimetry. Normandie Univ, UNIROUEN Normandie, INSA Rouen, CNRS, Groupe de Physique des Matériaux, 76000 Rouen, France. Wageningen Food & Biobased Research, P.O. Box 17, 6700 AA Wageningen, The Netherlands.

[20] Bockhorn H, Hornung A, Hornung U, Schawaller D. « Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene». *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 1999;48(2):93-10.

[21] 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.

[22] BENSALÉM LATIFA, BENCHENOUF HADJER, étude du vieillissement hydrolytique de géomembrane polyéthylène, 2022/2023.

[23] Wissam Bannouf, Analyse et modélisation cinétique de la perte physique et de la consommation chimique d'un mélange phénol/HALS au cours du vieillissement radio-thermique d'une matrice EPDM.

[24] Cristina Bach, Evaluation de la migration des constituants de l'emballage en polyéthylène téréphtalate (PET) vers l'eau, des facteurs d'influence et du potentiel toxique des migrants.

[25] Anne Xu, Impact de la distribution des antioxydants sur la stabilisation des isolants PE de câbles électriques de centrale nucléaire.

[26] Gregorio-Jauregui, K.M., Frontana-Urbe, B.A. Chemical Oxidation of Polymers: A Review. *Polymers* 9, 111 (2017).

[27] Emadzadeh, D., et al. Oxidation of Polypropylene: FTIR Characterization of the Oxidized Species. *Polym. Degrad. Stab.* 72(2), 223-232 (2001).

[28] Taguet, A., et al. Oxidation of Polyolefins: FTIR Characterization of the Different Steps of the Oxidation Process. *Polym. Degrad. Stab.* 96(2), 235-244 (2011).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail a porté sur l'étude de l'influence du vieillissement hydrolytique, à température de 80°C, sur les propriétés structurale, thermique et la résistance à la fissuration de trois géomembranes PEHD, GM-A, GM-S et GM-C, dont les masterbatch A, S et C présentent des compositions différentes. Ces derniers ont, également fait l'objet d'une étude structurale par FTIR-ATR et de la stabilité thermique par ATG/DTG.

Au terme de cette étude, les conclusions suivantes sont tirées :

- Concernant les trois masterbatch, l'analyse FTIR-ATR, a montré la présence de groupements fonctionnels des antioxydants de la famille des phénoliques à empêchements stériques pour le masterbatch C en plus d'antioxydants aminiques polysubstitués de dérivé benzénique. Alors que le masterbatch S comprend des antioxydants de la famille des benzoquinone et des amines à empêchement stérique (HALS). Quant au master batch A, il est probable qu'il contient également des phosphites en plus des benzoquinones et des amines à empêchement stérique. L'analyse ATG/DTG des masterbatch nous a confirmé la stabilité thermique de S et C alors que A est le moins stable en raison de la présence des antioxydants phosphites.

- Après vieillissement des géomembranes, l'analyse FTIR-ATR a révélé des changements significatifs dans la structure chimique des géomembranes A, S et C. Les bandes observées sur GM-A et GM-S démontrent la présence des antioxydants et de stabilisants près de la surface mais également une possible oxydation, en particulier, pour GM-A.

De plus, le temps d'induction oxydatif a montré une diminution de sa valeur, après 12 mois de vieillissement pour toutes les géomembranes étudiées indiquant ainsi, une réduction de la stabilité thermo-oxydative de celle-ci en raison de la consommation du mélange stabilisant ou sa perte probable, en particulier, pour GM-A.

En outre, les résultats de l'analyse thermique par DSC révèlent des changements significatifs dans les propriétés thermiques des géomembranes étudiées, entre autres, la température de fusion et la cristallinité en raison de la mise en place du phénomène de chimicristallisation et recuit. La variation des propriétés de cristallisation démontre une modification de la taille des lamelles cristallines formées. Ces observations mettent en évidence l'influence de la composition sur les caractéristiques thermiques des géomembranes en PEHD.

La modification de la cristallinité des géomembranes vieillies a présenté un effet sur le point de ramollissement VICAT.

L'évaluation du temps de rupture des différentes formulations de géomembranes ont montré initialement une durabilité dépassant largement les exigences de la norme, indiquant une durée de vie importante. Cependant, après le vieillissement, une diminution significative du temps de rupture a été observée pour toutes les formulations, ce qui suggère une détérioration de leur résistance à la fissuration due aux changements de la morphologie cristalline des diverses géomembranes.

Ces résultats soulignent l'importance de sélectionner des additifs adaptés pour minimiser les effets de l'environnement d'exposition sur les propriétés des géomembranes et delà sur leur durabilité à long terme.

En guise de perspectives, on propose de continuer l'étude pour identifier la nature exacte du mélange stabilisant et de vérifier s'il y a un changement de la masse macromoléculaire des géomembranes.

Résumé

Cette étude examine l'impact du vieillissement hydrolytique à 80°C sur les propriétés de trois géomembranes en polyéthylène haute densité (PEHD) : GM-A, GM-S et GM-C, composées de différents masterbatches (A, S et C). L'analyse FTIR-ATR des masterbatches révèle la présence d'antioxydants et de stabilisants spécifiques dans chacun d'eux. Le vieillissement entraîne des changements significatifs dans la structure chimique de toutes les géomembranes, réduisant leur stabilité thermo-oxydative. Les analyses thermiques par DSC montrent également des modifications importantes des propriétés thermiques des géomembranes vieilles, affectant leur cristallinité et leur point de ramollissement VICAT. Le vieillissement entraîne une diminution significative du temps de rupture, indiquant une détérioration de leur résistance à la fissuration due aux changements de morphologie cristalline. Il est crucial de choisir des additifs appropriés pour minimiser les effets du vieillissement environnemental et assurer la durabilité à long terme des géomembranes. Des études supplémentaires sont recommandées pour identifier la composition précise du mélange stabilisant et vérifier les changements dans la masse macromoléculaire des géomembranes.

Abstract

This study examines the impact of hydrolytic aging at 80°C on the properties of three high-density polyethylene (HDPE) geomembranes: GM-A, GM-S, and GM-C, composed of different masterbatches (A, S, and C). FTIR-ATR analysis of the masterbatches reveals the presence of specific antioxidants and stabilizers in each of them. Aging results in significant changes in the chemical structure of all geomembranes, reducing their thermo-oxidative stability. Thermal analysis by DSC also shows significant modifications in the thermal properties of aged geomembranes, affecting their crystallinity and VICAT softening point. Aging leads to a significant decrease in the rupture time, indicating a deterioration in their crack resistance due to changes in crystalline morphology. It is crucial to choose appropriate additives to minimize the effects of environmental aging and ensure long-term durability of geomembranes. Further studies are recommended to identify the precise composition of the stabilizing blend and verify changes in the macromolecular mass of the geomembranes.

ملخص

تبحث هذه الدراسة في تأثير التقادم المائي عند 80 درجة مئوية على خصائص ثلاثة أغشية أرضية من متعدد إيثيلين عالي الكثافة (HDPE): GM-A و GM-S و GM-C، المكونة من أصباغ مختلفة (A و S و C). يكشف تحليل FTIR-ATR عن الماسستريباتش عن وجود مضادات أكسدة ومثبتات محددة في كل منها. تسبب الشيخوخة تغيرات كبيرة في التركيب الكيميائي لجميع أغشية التبطين، مما يقلل من استقرار الأكسدة الحرارية. تُظهر تحليلات DSC الحرارية أيضاً تغيرات كبيرة في الخصائص الحرارية للأغشية الأرضية القديمة، مما يؤثر على بلورتها ونقطة تليين VICAT. تؤدي الشيخوخة إلى انخفاض كبير في وقت الكسر، مما يشير إلى تدهور مقاومتها للتشقق بسبب التغيرات في شكل البلورات. من المهم اختيار الإضافات المناسبة لتقليل آثار الشيخوخة البيئية وضمان متانة الأغشية الأرضية على المدى الطويل. يوصى بإجراء مزيد من الدراسات لتحديد التركيب الدقيق لخليط التثبيت ولتحقق من التغيرات في الكتلة الجزيئية للأغشية الأرضية.

