



# Thèse de Doctorat

# Mathias ALZERRECA

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de Docteur de l'Université de Nantes sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans

École doctorale : Matières, Molécules, Matériaux en Pays de la Loire

Discipline : Mécanique des solides, des matériaux, des structures et des surfaces Spécialité : Sciences des Matériaux

Unité de recherche : Institut des Matériaux de Nantes (UMR 6502) AQUASIM - Centre Scientifique et Technique du Bâtiment de Nantes

Soutenue le 13 Novembre 2015

Thèse N° :

# Etude de l'endommagement et de la durée de vie d'ouvrages enterrés fabriqués en polyoléfines recyclées

#### JURY

Rapporteurs :	M. Stéphane BRUZAUD, Professeur, Université de Bretagne-Sud M. Sébastien TOUZAIN, Professeur, Université de la Rochelle
Invité(s) :	M. Dominique ORDITZ, Ingénieur, Centre Scientifique et Technique du Bâtiment M. Philippe HUMEAU, Docteur, Centre Scientifique et Technique du Bâtiment M. Eric Le Gal La Salle, Professeur, ICAM Nantes
Directeur de Thèse :	M. Guy Louarn, Professeur, Université de Nantes
Co-encadrant de Thèse :	M. Olivier CORREC, Docteur, Centre Scientifique et Technique du Bâtiment

## Remerciements

Je voudrais remercier en premier lieu Sébastien Touzain, Stéphane Bruzaud, Éric Le Gal La Salle et Philippe Humeau membres du jury de m'avoir fait l'honneur d'évaluer ce travail. Je vous remercie pour vos remarques pertinentes lors de soutenance.

J'adresse mes remerciements à Jean Michel Axès, directeur du CSTB Nantes, et Guy Ouvrard, directeur de l'Institut des Matériaux de Nantes, pour leur accueil et les moyens mis à disposition pour la réalisation de ce travail.

Je remercie énormément mon directeur de thèse, Guy Louarn, de m'avoir accordé sa confiance, partagé son savoir généreusement et pour sa grande disponibilité tout au long de ces trois années passées ensembles. La réussite de ce travail est aussi la vôtre!!!

Je remercie mes encadrants du CSTB, Olivier Correc et Dominique Orditz, pour leur ouverture d'esprit, leurs conseils avisés et leur patience tout au long de ce travail. Merci de m'avoir fait découvrir le monde surprenant de la normalisation et de la réglementation dans le domaine de l'eau.

Je tiens à remercier les industriels partenaires de ce travail pour avoir fourni les différents matériaux étudiés.

Je remercie très chaleureusement l'ensemble du personnel du CSTB Nantes pour leur disponibilité et leur volonté de partager leur savoir-faire. Je remercie particulièrement Patrice et Marc pour leur aide inconditionnelle. Merci à Olivier, Marina, Catherine, Mickaël, Daniel et Patrick de m'avoir conseillé, tant appris sur les essais mécaniques et supporté au labo Méca ...

J'exprime toute mon amitié et gratitude aux personnes ayant partagé le même bureau durant ces trois années. Merci Gwénaëlle, Chen, Julie, Pierre-Luc, Loïc, Xavier, Océane, Selim et Alexandre de votre bonne humeur à toute épreuve.

Je remercie également Michael Paris, Dimitri Deneele et Olivier Boyron pour leur grande aide et disponibilité respective pour la RMN du solide, la µ-XRF et la CES.

Je voudrais remercier Cécile pour la relecture du manuscrit.

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien inconditionnel de ma belle-famille et ma famille et je vous en remercie énormément.

Enfin, je ne saurai terminer sans remercier Ludivine qui a su faire preuve d'une grande patience tout au long de ces trois années et la relecture de ce travail. Merci pour ton soutien sans faille, ton amour et ton sourire. Je n'ai pas assez de mots pour exprimer ce que je ressens pour toi...

## Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	17
CHAPITRE I : LES POLYOLEFINES DANS LES RESEAUX D'ASSAINISSE	MENT 21
1. CONTEXTE DE L'ETUDE : LES RESEAUX D'ASSAINISSEMENT	21
1.1 Nature des effluents véhiculés, des composants et des materiaux cons réseaux d'assainissement	tituant les 22
1.2 Conception des ouvrages	23
1.1.1 Niveaux de contrainte subie par une canalisation en fonction de la j d'enfouissement	profondeur 24
1.1.2 Niveaux de contrainte subis par un regard	25
1.1.3 Niveaux de contrainte subie par une Structure Alvéolaire Ultra Légère	25
1.3 Entretien des réseaux d'assainissement	25
1.4 Facteurs de vieillisssment des réseaux d'assainissement	26
1.5 Conclusion	28
2. Les polyolefines	28
2.1 Le polyéthylène (PE)	28
1.1.4 Généralités	
1.1.5 Polymérisation des polyéthylènes	29
1.1.6 Structure moléculaire et masses molaires	
1.1.7 Propriétés mécaniques	
1.1.8 Propriétés chimiques	
1.1.9 Résistance aux agents biologiques	
2.2 Le polypropylene (PP)	35
2.3 Conclusion	36
3. PROCEDES DE FABRICATION DES COMPOSANTS DES RESEAUX D'ASSAINISSEMEN	т36
3.1 Extrusion	37
3.2 Injection	
5	

	3.3 Extrusion - soufflage	39
	3.4 Rotomoulage	
	3.5 Impact des procédes de fabrication sur la matière	40
4.	4. VIEILLISSEMENT DES MATERIAUX CONSTITUANT LES COMPOSANTS DES F	RESEAUX
	D'ASSAINISSEMENT	41
	4.1 Phénomènes physiques	42
	4.2 Phénomènes chimiques	43
	4.2.1 Mécanochimiques	
	4.2.2 Radiochimiques	
	4.2.3 Photochimiques	44
	4.2.4 Hydrolyse	44
	4.2.5 Thermochimique : cas de la thermo-oxydation	45
5.	5. ANALYSE DU CYCLE DE VIE (ACV) ET COUT DU CYCLE DE VIE (LCC)	46
	5.1 Principe	46
	5.2 Analyse du cycle de vie (ACV)	47
	5.2.1 Le système et ses frontières	47
	5.2.2 Inventaire	48
	5.2.3 Evaluation des impacts	49
	5.2.4 Interprétation de l'ACV	51
	5.3 Potentiel de réchauffement global (PRG)	51
	5.4 Cout du cycle de vie	53
	5.5 Analyse integrale entre l'Analyse du Cycle de Vie (Life Cycle Assessme	nt) et le
	Cout du Cycle de Vie (Life Cycle Cost)	55
6.	5. Les polymeres recycles	57
	6.1 Procédé de Régéneration	59
	6.2 Traçabilité des matières	62
	6.3 Matieres recyclées et composants d'assainissement	62
	6.4 Conclusion	63

7. PROJET DE THESE : LES ENJEUX	64
8. RÉFÉRENCES	66
CHAPITRE II : MATERIAUX, PROCEDE DE MISE EN FORME ET TE	CHNIQUES
DE CARACTERISATION	71
1. MATERIAUX ETUDIES	71
2. MISE EN FORME DES MATIERES	73
2.1 Eprouvettes haltères	73
2.2 Eprouvettes pour essais de résistance aux contraintes circonferentielle	es - essai "nol
ring"	75
2.3 Poudre cryobroyée pour les études de RMN du solide	76
3. TECHNIQUES D'ANALYSE	77
3.1 Analyses thermiques	77
3.1.1 Analyse enthalpique différentielle	77
3.1.1.1 Température de fusion et taux de cristallinité	77
3.1.1.2 Temps d'induction à l'oxydation	79
3.1.2 Analyse thermogravimétrique	
3.2 Indice de fluidité à chaud	80
3.3 Résonance magnétique nucléaire à l'état solide	
3.4 Chromatographie d'exclusion stérique	82
3.5 Analyse par micro fluorescence à rayons X (µ-XRF)	83
3.6 Spectroscopie Infrarouge en mode ATR	84
3.7 Microscopie electronique à balayage (MEB) et analyse EDS	86
4. Essais mecaniques	86
4.1 Traction uniaxiale	86
4.2 Traction en contrainte circonférentielle	86

4.1 Essais de fatigue, fluage et relaxation	88
4.1.1 Essais de fluage	
4.1.2 Relaxation	89
4.1.3 Essais de fatigue	90
5. ETUDE DU VIELLISSEMENT	93
5.1 Vieillissement acceléré au contact de l'eau	93
5.2 Vieillissement au contact de l'air	94
6. RÉFÉRENCES	95
CHAPITRE III : ETUDE COMPARATIVE DES PEHD VIERGES ET REGENERE	ES A
L'ETAT INITIAL	97
1. ETUDES DES PROPRIETES MECANIQUES	98
1.1 Caractéristiques en traction uniaxiale	98
1.2 Caractéristiques en fatigue et en fluage	102
1.2.1 Comportement en fluage	103
1.2.2 Comportement en fatigue	104
1.2.3 Interprétation – modèle viscoélastique	108
1.2.4 Modélisation de la relaxation	114
2. ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES MATIERES	116
2.1 Contaminants inorganiques	116
2.2 Dimension et distribution des charges inorganiques	121
2.3 Dosage des noirs de carbone	124
2.4 Contamination par le polypropylène	125
2.5 Les antioxydants	127
2.6 Distribution des masses molaires et ramifications	129
2.7 Propriétés physiques	132
2.7.1 Taux de cristallinité	132
2.7.2 Indice de fluidité à chaud	132
3. LIEN ENTRE PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET COMPORTEMENT MECANIQUE 8	133

4. CONCLUSIONS	136
5. References	139
CHAPITRE IV : ETUDE DU VIEILLISSEMENT DES PEHD RECYCLES	143
1. VIEILLISSEMENT ACCELERE DES POLYMERES	143
2. SUIVI DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES AU COURS DU VIEILLISSEMENT	148
2.1 Impact du milieu d'exposition	148
2.2 Impact de la température	152
2.3 Taux de cristallinité	156
2.4 Sectroscopie infrarouge et RMN du solide	159
3. SUIVI DES PROPRIETES MECANIQUES AU COURS DU VIEILLISSEMENT	161
3.1 Propriétés en traction uniaxiale	162
3.1.1 Allongement à rupture	162
3.1.2 Allongement au seuil d'écoulement	164
3.1.3 Contrainte au seuil d'écoulement	165
3.1.4 Module élastique	167
3.1.5 Evolution de la résistance au fluage	168
3.2 Etude de la résistance des tubes soumis aux contraintes circonferentielles	170
3.2.1 Comparaison de l'essai « nol ring » et de résistance à la pression interne à long terme	171
3.2.2 Résultats des essais de résistance en contrainte circonférentielle	175
4. CONCLUSIONS	178
5. References	180
CHAPITRE V : POTENTIEL D'UN BANC D'ESSAIS DE FLUAGE POUR L'ETUI	ЭE
DE PEHD RECYCLES	185
1. MISE EN PLACE DU BANC D'ESSAIS	185
1.1 Principe du banc d'essais	185

	1.2 Système d'acquisition des données	186
	1.3 Choix des matériaux	187
	1.4 Protocole et conditions d'utilisation du banc de fluage sur les matériaux	189
	1.5 Traitement des données	189
2.	RESULTATS	.191
	2.1 Comportement au fluage	.191
	2.2 Propriétés physico-chimiques	195
3.	Conclusion	197
4.	References	. 197
С	ONCLUSION ET PERSPECTIVES	. 199

#### Liste des tableaux

Tableau 2 - Propriétés mécaniques (moyennes) des PE les plus répandus (Carrega Tableau 4 - Contraintes et simplifications généralement prises en compte lors d'une ACV d'un réseau d'eau potable ou d'eaux usées (Fei Du et al. (2013))......48 Tableau 5 - Comparaison de la contribution au réchauffement global de deux systèmes Tableau 6 - Aspects économiques considérant les données de la phase d'inventaire ..... 53 Tableau 7 - Estimation de l'équivalent GES total par km de tube (30.5 cm de diamètre) posé à 3 m de profondeur d'après Fei Du et al. (2013)......55 Tableau 8 - Liste des matières fournies par les industriels partenaires et informations communiquées par ces derniers (MFI=: g/10min (190°C, 5kg selon ISO 1133; T<sub>f</sub>= 124-Tableau 9 - Principales bandes d'absorption IR du PE et leurs attributions (Gulmine et Tableau 10 - Conditions d'exposition des échantillons en PEHD ......94 Tableau 11 - Dénomination et caractéristiques mécaniques des échantillons en PEHD étudiés (Les données fournies dans ce tableau sont des moyennes issues de 5 essais Tableau 12 - Paramètres calculés à partir du modèle de burgers, déterminés lors de l'ajustement des courbes calculées et des points expérimentaux mesurés sur le PEHD-A et D......112 Tableau 13 - Analyses quantitatives des contaminants ou des charges résiduelles 

 Tableau 14 - Caractéristiques thermiques et structurales des PEHD

 131

Tableau 15 - Chronologie des différents prélèvements, et nombre d'éprouvettes haltères étudiées lors de chaque prélèvement .....147 Tableau 16 - Exemples de quelques antioxydants commerciaux avec leurs propriétés...154 Tableau 18 - Vitesses moyennes de perte de TIO au cours du vieillissement......156 Tableau 19 - Récapitulatif des résultats de l'essai en contrainte circonférentielle à l'état initial ......175 Tableau 20 - Récapitulatif des taux de fluage des différentes matières à 80°C sous......195 Tableau 21 - Evolution du taux de cristallinité après l'essai de fluage sur le banc d'essais Tableau 22 - Evolution du taux de cristallinité au cours des essais de vieillissements accélérés effectués à 80°C dans l'eau .....196 Tableau 24 - Evolution du TIO au cours des essais de vieillissements accélérés effectués 

## Liste des Figures

Figure 1 - Schéma d'un réseau d'assainissement (documentation Rehau)
Figure 2 - Exemple de niveau de contrainte subie par une canalisation
Figure 3 - Exemple de curage de canalisation <sup>7</sup>
Figure 4 - Distribution des masses molaires et des comonomères dans un polyéthylène
PEHD issu d'une synthèse type « Ziegler-Natta » bimodale
Figure 5 - Les différentes parties d'une ligne d'extrusion de tube (Puissant, S. (2009))37
Figure 6 - Schéma illustrant le procédé d'injection d'un thermoplastique (Source :
http://www.rutlandplastics.co.uk/moulding_process.shtml)38
Figure 7 - Schéma de principe du rotomoulage (Source : dag-kayak.com)
Figure 8 - Principaux facteurs pouvant engendrer une dégradation des polymères 42
Figure 9 - Organigramme détaillé de l'analyse ACV: la ligne pointillée entourant la figure
montre les limites du système; les entrées comprennent les matériaux et la
consommation d'énergie pour divers procédés. Les sorties peuvent être soit directement
monétisées ou analysées en terme de dommages puis monétisées en se basant sur les
dommages estimés sur l'environnement et la santé humaine
Figure 10 - Phase d'évaluation des impacts environnementaux pour le PEHD vierge et
recyclé (Simões <i>et al</i> (2013))
Figure 11 - Phase d'évaluation des impacts environnementaux sous forme de score.
(Simões <i>et al</i> (2013))
Figure 12 - Comparaison des principales étapes du cycle de vie pour les deux systèmes de
fin de vie. (Craighill <i>et al</i> (1996))52
Figure 13 - Comparaison des coûts externes (CE) et internes (CI) pour le PEHD vierge et
le PEHD recyclé (Simões <i>et al.</i> (2013)54
Figure 14 - Coûts externes dus aux émissions de gaz à effets de serre selon des deux
systèmes : PEHD vierge ou PEHD recyclé dans le cas de la fabrication d'un produit
d'aménagement routier. (Simões <i>et al.</i> (2013))54
Figure 15 - Critères environnementaux en fonction du total des coûts cumulé (Simões <i>et</i>
<i>al</i> (2013)
Figure 16 - a) Evolution du traitement des matières plastiques post-consommation entre
2006 - 2012
Figure 17 - Schéma de principe d'un incinérateur
Figure 18 - Schema du procédé de la régénération des déchets ménagers
Figure 19 - Régénération de PEHD issu de la collecte de 100 kg de flacons (Information
Paprec)
Figure 20 - Volume des plastiques collectes et valorises, issus des dechets menagers, par
rapport a la quantité produite (Information Eco-Emballages)
Figure 21 - Gauche: photo du moule d'injection utilise pour la realisation de nos
eprouvettes nalteres ;
Figure 22 - Exemple de cycle observe lors de l'injection des eprouvettes halteres
Figure 23 - Gauche: photo de 2 tubes realises par moulage par injection; Droite:
eprouvenes a essai « inoi ring » issues des tudes injectes en matiere D
rigure 24 - Schema de principe et photo des outiliages mises en place pour la realisation
u epiouvenes u essai unes « inoi ring »
Figure 25 - Foudre obtenu apres cryobroyage a l'INIMINI
Figure 20 - Courbe typique obtenue lors de la determination du TIO a 200°C

Figure 27 - Schéma de principe du plastomère d'extrusion utilisé pour la détermination
du MFI des résines de PE 81
Figure 28 - Spectre $\mu$ -XRF de la matière « B ». En insert, une cartographie du Fer présent
à la surface analysée (1,43 x 1,08 mm)
Figure 29 - Spectres ATR d'un PEHD injectés. Les zones d'intérêt sont reportées avec les
crochets bleus sur la figure
Figure 30 - Outillage en cours d'essai et courbes contrainte/déformations obtenues lors de l'essai « Nol Ring» sur deux éprouvettes en matière « A » non vieillie (vierge)
(interest (interest) (interest of the interest of the interest of the interest (interest)
Figure 31 - Outillage réalisé pour l'essai de résistance aux contraintes circonférentielles :
1: étriers, 2: demi-cylindres, 3: goupilles, 4: éprouvette, 5: vue globale du montage
(Photo CSTB)
Figure 32 - Courbe de fluage typique présentant les trois stades du fluage. (Essai sous
charge constante)
Figure 33 - Presse hydraulique utilisée pour les essais de fatigue et de fluage
Figure 34 - Schéma représentant le principe d'un correcteur PID de la machine de
fatigue-fluage
Figure 35 - Courbes expérimentales (consigne et déplacement du vérin) observées lors du
réglage de la boucle d'asservissement. Lors de cette opération, les paramètres PID
étaient ajustés afin de minimiser l'écart entre les 2 courbes, sans ajouter de bruit de fond.
Figure 36 - Courbes expérimentales du déplacement du vérin (allongement de
l'éprouvette) observées lors d'un essai de fatigue à forces imposées. Sur la courbe est
reportée la ligne des crêtes, celles utilisées dans la présentation des résultats
Figure 37 - Disposition des échantillons dans les étuves ventilées
Figure 38 - Principales sollicitations mécaniques appliquées aux tubes d'assainissement
au cours de sa vie : charges statiques verticales du remblai, laterales, poussee
hydrostatique Charges dynamiques : charge roulante, charges de chantier
Figure 59 - Exemple de contraintes appliquées sur un tube en fonction de la profondeur
STRDE (CSTB Nantes)
Figure 40 - Courbes contrainte-déformation réalisées à (1) 50 mm/min jusqu'à la runture
et (2) 1 mm/min pour a) PEHD-A, b) PEHD-B, c) PEHD-C and d) PEHD-D,
Figure 41 - Description des essais de fatigue (chargement sinusoïdale) et de fluage
(charge constante) utilisés dans cette étude
Figure 42 - Courbes de fluage des différents PEHD (échelle linéaire), mesurés sur des
éprouvettes haltères injectées : a) PEHD-A, b) PEHD-B, c) PEHD-C, d) PEHD-D et d)
PEHD-E104
Figure 43 - Déformation au fluage des différents PEHD (échelle log) : a) PEHD-A, b)
PEHD-B, c) PEHD-C, d) PEHD-D et d) PEHD-E104
Figure 44 - Essais de fatigue réalisés sur les PEHD A et D. Les courbes représentent les
déplacements de la traverse (étude des crêtes) en fonction du nombre de cycles de
fatigue. Les essais étaient réalisés à force imposée, sinusoïdale de fréquence de 2 Hz à
26°C
Figure 45 - 1) Deplacement de la traverse en fonction du nombre de cycles de fatigue
realises. Les essais à force imposée utilisent une charge sinusoïdale de 2 à 18,5 MPa avec
une irequence de 2 Hz a 26°C. 2) Amplitude de la contrainte cyclique en fonction du
nomore de cycles à rupture pour 4 PEHD étudies à 20°C. à) PEHD-A, b) PEHD-B, c)
гепи-сега) гепи-и

Figure 46 - Représentation du modèle de Maxwell ......108 Figure 47 - Représentation du modèle de Voigt-Kelvin.....109 Figure 48 - Comparaison des modèles de Maxwell et Voigt......110 Figure 49 - Représentation du modèle de Burgers ......110 Figure 50 - Association de la représentation du modèle de Burgers à la courbe de fluage Figure 51 - Courbes de compliance au fluage obtenues sur les éprouvettes haltères en PEHD-A en fonction de la contrainte initiale fixée. Les courbes simulées en trait continu représentent le meilleur ajustement réalisé avec le modèle de Burgers, les paramètres étant donnés dans le Tableau 12.....112 Figure 52 - 1) Courbes de compliance au fluage obtenues sur les éprouvettes haltères en PEHD A, B, C, D et E pour une contrainte initiale fixée de 5 MPa (200 N). 2) Coefficients de fluage calculés à partir du modèle de Burgers et déterminés après ajustement des courbes expérimentales obtenues pour l'ensemble des matières PEHD, et pour différents niveaux de contraintes (à 26°C).....113 Figure 53 - Courbes de relaxation mesurées sur des éprouvettes réalisées en PEHD-A. En pointillé, les courbes simulées et en insert les valeurs calculées des modules relaxés et des pourcentages de relaxation......115 Figure 54 - Modules relaxés déterminés sur l'ensemble des PEHD étudiés, pour 3 niveaux d'allongement (2, 4 et 6 mm). .....115 Figure 55 - Images MEB de zones représentatives de trois PEHD recyclés étudiés dans Figure 56 – Gauche : Spectres µ-XRF de a) PEHD-A, b) PEHD-B, c) PEHD-C et d) PEHD-D. Droite : Spectre XPS utilisé pour analyse quantitative de c) PEHD-C et d) PEHD-D......119 Figure 57 - Analyse EDX, Image MEB (électrons rétrodiffusés) et cartographies chimique (Oxygène, Titane et Calcium) mesurée sur une zone représentative du PEHD-C......121 Figure 58 - Analyse EDX, Image MEB (électrons rétrodiffusés) et cartographies chimique (Oxygène Ka, Titane Ka et Calcium Ka) obtenues sur une zone représentative du PEHD-E......121 Figure 59 - Cartographies chimiques de fluorescence X (µ-XRF), obtenues sur une éprouvette haltère de PEHD-C. Zone analysée : 89.8 x 5.22 mm......122 Figure 60 - Cartographies chimiques de fluorescence X (µ-XRF), obtenues sur une éprouvette haltère de PEHD-C. Zone analysée était de 1.43x1.08 mm ......123 Figure 61 - Cartographies chimiques de fluorescence X (µ-XRF), obtenues sur une éprouvette haltère de PEHD-B. .....123 Figure 62 - Image MEB et analyse EDX (électrons rétrodiffusés) d'une inclusion d'aluminium dans le PEHD-E.....124 Figure 63 - Analyse thermogravimétrique menée sur la matière PEHD vierge (type A).125 Figure 64 - Analyses calorimétriques (DSC) menées sur les matières PEHD-A, PEHD-D et PEHD-E et mise en évidence du pic de fusion des particules de polypropylènes incluses dans les PEHD post-consommation.....127 Figure 65 - Spectres larges d'absorption infrarouge (ATR-FTIR) enregistrés sur les matières PEHD A, B, C et D. On y observe les bandes caractéristiques du polyéthylène (Tableau 9)......128 Figure 66 - Spectres d'absorption infrarouge (ATR-FTIR) enregistrés sur les matières 

Figure 67 - 1) Distribution normalisée de masses molaires mesurée sur les PEHD issus d'éprouvettes haltères injectées : a) PEHD-A vierge bimodal, b) PEHD-B mélange de vierge et recyclé c) PEHD-C recyclé, d) PEHD-D régénéré. 2) masses molaires moyenne en masse mesurées sur les différents PEHD vierge and recyclés. ......130 Figure 68 - Spectre RMN du solide <sup>13</sup>C en CPMAS a) PEHD-A, b) PEHD-C c) PEHD-D. CH, β-CH2 indexés à partir de (Fan *et al.* 2009).....132 Figure 69 - Résumé des conditions expérimentales utilisées lors du vieillissement accéléré des PEHD vierge et recyclés.....146 Figure 70 - Photos de deux des étuves lors du chargement initial (à gauche) et lors de l'ajout des éprouvettes « Nol ring » (à droite).....146 Figure 71 - Vue général du programme mis en place pour l'étude en vieillissement accéléré......148 Figure 72 - Exemple de détermination du TIO sur le PEHD-A à l'état initial......149 Figure 73 - Evolution du temps d'induction à l'oxydation (TIO) pour les différents PEHD vierge et recyclés à 80°C dans l'air.....150 Figure 74 - Evolution du TIO à 80°C dans l'eau.....151 Figure 75 - Evolution du TIO et de l'allongement à la rupture à 85°C de PEHD stabilisés Figure 77 - Evolution du TIO dans l'eau ......155 Figure 78 - Exemple de détermination du taux de cristallinité (PEHD-A exposé 367 jours Figure 79 - Evolution du taux de cristallinité dans l'air à 80°C ......157 Figure 80 - Evolution du taux de cristallinité dans l'eau à 80°C......158 Figure 81 - Evolution du spectre d'absorption infrarouge du PEHD « A » avant et après thermo-oxydation à 130°C pendant 3 jours ......159 Figure 82 - Evolution du spectre d'absorption infrarouge du PEHD A, B, C et D après 367 jours dans de l'eau à 80°C.....160 Figure 83 - Evolution du spectre RMN<sup>13</sup>C du PEHD-A au cours du vieillissement......161 Figure 84 - Allongement à la rupture au cours du vieillissement à 80°C dans l'air......163 Figure 85 - Allongement à la rupture au cours du vieillissement à 80°C dans l'eau ......163 Figure 86 - Allongement au seuil au cours du vieillissement à 80°C dans l'air ......164 Figure 87 - Allongement au seuil au cours du vieillissement à 80°C dans l'eau ......165 Figure 88 - Evolution de la contrainte au seuil au cours du vieillissement à 80°C à l'air.166 Figure 89 - Evolution de la contrainte au seuil au cours du vieillissement à 80°C dans l'eau......166 Figure 90 - Evolution du module élastique au cours du vieillissement à 80°C dans l'air 167 Figure 91 - Evolution du module élastique au cours du vieillissement à 80°C dans l'eau Figure 92 - Evolution de la compliance au fluage des différents PEHD avant et après viellissement : a) PEHD-A ; b) PEHD-B; c) PEHD-C ; d) PEHD-D ......169 Figure 93 - Evolution de la compliance au fluage des différents PEHD avant et après viellissement : a) PEHD-A ; b) PEHD-B ; c) PEHD-C ; d) PEHD-D .....169 Figure 94 - Schéma de principe de l'essai "Nol Ring"......171 Figure 95 - Principe du calcul de mécanique par les méthodes des éléments finis : définition de la géométrie, définition des matériaux et des conditions aux limites, discrétisation en sous-domaine, résolution et post-traitement......172 Figure 96 - Contrainte de Von Mises calculée dans la paroi d'un tube de PE (E =500 MPa, v = 0,3) soumis à une pression interne de 10 bars, à 20°C (diamètre interne : 90 mm Figure 97 - Calcul de la contrainte de Von Mises au sein de la paroi d'un tube en PE (E=500 MPa, v = 0,3) de diamètre 100 mm soumis à une force d'étirement de 500 N. ...174 Figure 98 - Distribution de la contrainte de Von Mises calculée dans la paroi d'un tube de PE (E =500 MPa, v = 0,3) soumis à un essai Nol ring (Force 500 N, à 20°C). En trait continu, la contrainte calculée précédemment dans la paroi d'un tube soumis à la Figure 99 - Courbes contrainte/déformation des matières A et D en contrainte circonférentielle à l'état initial (éprouvettes avec gorges)......176 Figure 100 - Evolution de la contrainte au 1er seuil à l'écoulement à des matières Figure 101 - Evolution de l'allongement à la rupture des matières exposées à 80°C ......177 Figure 102 - Schéma simplifié de la thermoxydation d'une polyoléfine (PH). Formation de radicaux, de fonctions peroxydes et acides en fin de chaîne, et mécanisme de propagation et de rupture de chaîne (Verdu, 2002)......178 Figure 103 - Schéma de principe du vieillissement physique d'un polymère par perte des additifs et antioxydants par diffusion dans le matériau, puis évaporation et/ou exsudation en surface, ou extraction en milieu liquide (Verdu (1984)) ......179 Figure 104 - Schéma du principe de fonctionnement du banc d'essais de fluage ......186 Figure 105 - Essai de capture avec webcam......187 Figure 107 - Propagation de fissures au sein du bac en plexiglass du banc d'essai de fluage entre l'état initial (A) et après 8 jours à 80°C (B)......188 Figure 108 - Photos du banc d'essais de fluage en cours d'utilisation (gauche) et photo Figure 110 - Exemple de traitement des données du banc d'essais de fluage (Matière A) Figure 111 - Résultats de l'essai de fluage pour la matière A à 80°C sous 4,9 MPa ......192 Figure 112 - Résultats de l'essai de fluage pour la matière B à 80°C sous 4,9 MPa......193 Figure 113 - Résultats de l'essai de fluage pour la matière C à 80°C sous 4,9 MPa......193 Figure 114 - Résultats de l'essai de fluage pour la matière D à 80°C sous 4,9 MPa ......194 Figure 115 - Résultats de l'essai de fluage pour la matière E à 80°C sous 4,9 MPa......194

Les matériaux polymères sont omniprésents dans notre quotidien en raison de leur faible coût, de leur facilité de mise en œuvre et de leur compétitivité. Ils sont le plus souvent utilisés pour la confection de produits à faible durée de vie (flacons, emballages,...), ce qui génère un flux croissant de déchets et n'est pas sans conséquences sur l'environnement.

En effet, si l'impact des déchets sur l'environnement a longtemps été ignoré, les mentalités et le contexte règlementaire ont aujourd'hui évolué notamment par la publication de la loi de programmation relative à la mise en œuvre du Grenelle de l'environnement (Loi n° 2009-967 du 3 août 2009 de programmation relative à la mise en œuvre du Grenelle de l'environnement) dont l'objectif est de porter le taux de recyclage des déchets ménagers et assimilés à 45 % en 2015 contre 24 % en 2004. Un taux de 75 % pour 2012 a été fixé pour les déchets d'emballages ménagers et les déchets banals des entreprises hors bâtiment et travaux publics, agriculture, industries agro-alimentaires et activités spécifiques.

Parallèlement, l'état français vient de publier un document intitulé « stratégie nationale de la recherche - France Europe 2020 » disponible sur le site du Ministère de l'éducation Nationale, de l'enseignement supérieur et de la recherche. Ce document définit les orientations prioritaires de recherche devant permettre d'assurer à la France une place parmi les premières puissances de recherche mondiale et de mobiliser les énergies sur les défis scientifiques, technologiques et environnementaux du XXIème siècle. Le « renouveau industriel » est un des 10 défis identifiés dans lequel s'inscrit l'orientation « Usine verte et citoyenne » où l'un des objectifs des recherches devra viser à concevoir des systèmes industriels intégrés de gestion de l'énergie, des matières premières et des risques. Ces systèmes devront s'inscrire dans une logique d'économie circulaire et d'écoconception, en prévoyant l'économie des matières premières et le recyclage en vue d'un autre usage.

Dans le secteur du bâtiment, les fabricants ont anticipé cette démarche. Ainsi les industriels introduisent depuis quelques années ou sont tentés d'introduire des matières régénérées (postconsommation et post-industriel) dans leur production sans toujours pouvoir justifier avec précision des propriétés à long terme des matériaux et des produits. Citons, à titre d'exemple l'utilisation de polyéthylènes haute-densité (PEHD) provenant du tri et recyclage des bouteilles de lait, d'emballages de produits lessiviels ou des bouchons divers. Ces matières recyclées (PEHD) proviennent donc de produits conçus pour une faible durée de vie et leur réutilisation dans la fabrication de composants destinés à la réalisation de réseaux d'assainissement (tubes, raccords, regards...) dont la durée de vie attendue est de 50 ans minimum n'est pas sans soulever des interrogations. En effet les produits à durée de vie courte sont généralement conçus sur la base de critères prenant en compte les seules exigences liées aux procédés, au coût et au marketing. La durée de vie de la matière constituant ces produits n'est pas à priori en adéquation avec l'usage qui en est fait. La réutilisation de ces matières présente donc un intérêt écologique et économique évident mais soulève le problème de la vérification de la compatibilité de celles-ci avec les propriétés nécessaires pour une utilisation dans un contexte différent.

Ainsi pour tenter de répondre aux incertitudes qui entourent l'utilisation de matières recyclées (industrielles ou post-consommation) dans la fabrication d'objet à longue durée de vie pour le bâtiment, et plus particulièrement dans le contexte de l'assainissement, le CSTB en collaboration avec l'IMN a engagé un programme de recherche dans lequel s'intègre ce travail de thèse. Ce travail s'est alors inscrit dans une démarche visant à (i) caractériser les matières recyclées et leurs limites (mécaniques et endommagement) vis-à-vis du cahier des charges applicable à tous les matériaux et matériels utilisés dans les réseaux d'assainissement, (ii) définir une méthodologie spécifique en vue de l'estimation de la durée de vie de ces matières (iii) établir des pistes de recommandations quant à l'usage de matières recyclées pour la réalisation d'ouvrages d'assainissement enterrés.

Le travail présenté est structuré comme suit :

Dans un premier temps, le chapitre 1 introduit le contexte de l'étude, avec une description d'un réseau d'assainissement et de ses contraintes. Il s'agit ici de donner au lecteur les principales informations nécessaires à la compréhension du travail, sans chercher à être exhaustif sur ce sujet très vaste. Les polyoléfines, et plus particulièrement le PEHD vierge et régénéré sont ensuite présentées, à travers des méthodes de synthèse et des propriétés en relation avec l'application

visée. Les notions de tri et de recyclage sont alors abordées et leur mise en pratique est illustrée sur le modèle d'une usine de recyclage. Enfin, nous ne pouvions finir ce chapitre sans évoquer l'analyse du cycle de vie (ACV) et du coût du cycle de vie (CCV). Bien que ces analyses n'aient pas fait l'objet de ce travail, nous avons tenu néanmoins à replacer et justifier nos recherches dans un contexte plus large, d'écoconception et d'économie circulaire. Pour ce faire, nous présentons quelques résultats issus de travaux publiés en 2013 dans la revue Journal of Environmental Engineering, revue de l'ASCE (American Society of Civil Engineers) mais aussi issus de travaux publiés de laboratoires Européens dans la revue Journal of Environmental Management (Elsevier).

Le deuxième chapitre décrit les techniques d'expérimentation et leurs conditions opératoires. Ce chapitre comprend quatre sous parties, la première décrit les matériaux étudiés et les conditions de mise en œuvre, la seconde décrit les analyses thermiques, rhéologiques et physico-chimiques déployées, la troisième partie présente les essais mécaniques à court et long termes, en particulier l'essai de résistance aux contraintes circonférentielles qui a nécessité la réalisation d'un outillage spécifique et enfin la dernière partie décrit les conditions opératoires du vieillissement accéléré.

Dans le chapitre 3, la caractérisation la plus complète possible des différents matériaux vierges, recyclés et régénérés est présentée, de la structure moléculaire à l'évaluation des propriétés physiques essentielles. Le rôle de chaque paramètre est évalué afin d'interpréter les mécanismes d'endommagement et leurs évolutions selon l'origine des PEHD recyclés ou non, en particulier lors d'essai de fluage, relaxation, et fatigue. Le modèle rhéologique simple dit de Burgers est appliqué pour quantifier ces évolutions et ainsi permettre de les interpréter en termes de temps de relaxation, module retardé et viscoélasticité.

Dans le quatrième chapitre, le vieillissement des différents polyéthylènes est étudié. Le protocole de vieillissement accéléré est justifié et détaillé. Durant 365 jours, environ 1000 éprouvettes ont été vieillies dans deux environnements différents et à des températures différentes. Il s'agit ici d'examiner l'évolution des propriétés mécaniques et physico-chimiques observées dans le chapitre 3 sur des échantillons placés dans des conditions accélérant leur vieillissement. Les évolutions du comportement des différents PEHD sont alors comparées et les tendances analysées et interprétées selon les mécanismes bien connus de vieillissement chimique et physique.

Enfin, le chapitre 5 présente le développement, la mise en place et les premiers résultats obtenus sur un banc de fluage conçu spécifiquement pour cette étude. En effet, ce banc permet de tester des éprouvettes haltères en matière thermoplastique soumises à une force constante, en présence d'eau et à une température donnée. Bien qu'étant exploratoire, ce travail a permis d'établir un classement entre les différents PEHD et les résultats obtenus sont comparés à des essais réalisés sur des éprouvettes ayant subi des vieillissements accélérés.

Les travaux s'achèvent par une conclusion générale qui présente un bilan des travaux réalisés durant cette recherche. Ce bilan est suivi de perspectives et recommandations retenues pour l'optimisation des matières recyclées en vue de leur utilisation dans le domaine des réseaux d'assainissement.

## **CHAPITRE I**

## LES POLYOLEFINES DANS LES RESEAUX D'ASSAINISSEMENT

#### 1. CONTEXTE DE L'ETUDE : LES RESEAUX D'ASSAINISSEMENT

Un réseau d'assainissement a pour fonction d'évacuer des effluents collectés et permettre leur traitement avant de les rejeter dans un milieu récepteur sans dommage pour l'environnement.

Les réseaux d'assainissement constituent un patrimoine pour l'état et les collectivités publiques ou privées. On peut estimer celui-ci à plus de 906000 km de canalisations pour l'eau potable et 395000 km pour les eaux usées et pluviales. Le montant cumulé des marchés publics et privés consacrés chaque année à ces travaux est supérieur à 1,5 Mds€. (Source : « *L'eau : un enjeu majeur pour lequel il faut avoir les bons tuyaux ! »*— 30/05/2012 - http://www.enerzine.com)

Les dysfonctionnements observés au niveau des réseaux conduisent bien souvent à des pertes financières directes ou masquées qui pénalisent à la fois fabricants de composants, poseurs, maîtres d'œuvre et maîtres d'ouvrage. La remise en état de ces réseaux constitue une charge très importante pour la collectivité : à ce jour, 1,5 Mds€ sont consacrés chaque année à la rénovation et réhabilitation des réseaux, ces investissements devraient se maintenir jusqu'en 2015. On conçoit alors que le choix des matériaux constituants les réseaux et leur capacité à assurer leur fonction dans le long terme sont des points très surveillés.

#### CHAPITRE I : LES POLYOLEFINES DANS LES RESEAUX D'ASSAINISSEMENT

#### 1.1 NATURE DES EFFLUENTS VEHICULES, DES COMPOSANTS ET DES MATERIAUX CONSTITUANT LES RESEAUX D'ASSAINISSEMENT

Un réseau d'assainissement dit « gravitaire » est un ensemble de composants ayant des fonctions bien définies. Ces principaux composants sont illustrés **Figure 1** :

- Les tubes ou tuyaux qui permettent de véhiculer les effluents,
- Les regards ou boîtes d'inspection qui permettent l'accès et l'entretien du réseau,
- Des pièces de raccordement entre les composants principaux,
- Des structures modulaires à taux de vide important, permettant la réalisation de bassins enterrés en vue d'un stockage temporaire, pour réguler les flux d'eaux pluviales (Structures Alvéolaires Ultras Légères).



1: Canalisation2: Cuve de stockage eaux pluviales3: Regard et Canalisations transport gravitaire4: Rétention d'eau

#### Figure 1 - Schéma d'un réseau d'assainissement (documentation Rehau)

Ces composants sont fabriqués en fonte ductile, acier, béton, grès, mais aussi en polymères thermoplastiques tels qu'en polyéthylène haute-densité, en polypropylène, en polychlorure de vinyle (PVC) ou en composites polyester renforcé fibre de verre (PRV).

Pour bien appréhender le vieillissement des réseaux d'assainissement, il est important de connaitre la nature des matériaux le constituant, mais aussi des effluents transportés. Plusieurs types d'effluents sont couramment considérés :

- Les eaux usées domestiques : elles proviennent des cuisines, buanderies, lavabos, salles de bain, toilettes et installations similaires.
- Les eaux résiduaires industrielles : elles proviennent de toute activité industrielle ou commerciale.
- Les eaux pluviales : eaux de précipitation non infiltrées dans le sol et rejetée depuis le sol ou les surfaces extérieures des bâtiments dans les réseaux d'évacuation et d'assainissement. Ces dernières ont longtemps été considérées comme peu polluées mais en réalité elles véhiculent les pollutions rejetées notamment sur les chaussées et trottoirs.

La nature des effluents transportés peut avoir une incidence sur le vieillissement de certains composants de l'ouvrage d'assainissement.

#### 1.2 CONCEPTION DES OUVRAGES

Les ouvrages sont conçus pour une durée de vie minimale de 50 ans. Afin de justifier la tenue de l'ouvrage, les composants constituant les réseaux d'assainissement doivent répondre aux prescriptions du Cahier des Clauses Techniques Générales (fascicule n °70, 2012). D'autre part, la plupart de ces produits font l'objet de normes européennes qui définissent les caractéristiques d'aptitude à l'emploi des produits ainsi que les conditions d'essais à respecter pour vérifier ces caractéristiques.

Ainsi, la conception mécanique d'un ouvrage devra prendre en compte à la fois les propriétés des composants qui le constituent, les charges qui lui seront appliquées ainsi que des coefficients de sécurité selon un modèle définit dans le fascicule 70. Par exemple, pour éviter une ovalisation excessive, une rupture ou le flambement de la canalisation les paramètres suivants doivent être pris en compte :

- caractéristiques mécaniques et géométriques des tubes,
- conditions de mise en œuvre : Nature du sol, profondeur, largeur de tranchée, qualité du compactage...
- charges appliquées : poussée des terres, charges roulantes, nappe phréatique, charges fixes.

## 1.1.1 NIVEAUX DE CONTRAINTE SUBIE PAR UNE CANALISATION EN FONCTION DE LA PROFONDEUR D'ENFOUISSEMENT

Pour illustrer notre dernier propos, la **Figure 2**, illustre les contraintes appliquées à une canalisation en fonction de la profondeur, du diamètre et des conditions de mise en œuvre. Ces calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel STRPE au CSTB. Ce logiciel, conçu sur la base du Fascicule 70, permet de dimensionner mécaniquement les réseaux d'assainissement. Les courbes A et B illustrent des conditions de mise en œuvre sévères (présence de nappe phréatique, de charges roulantes et un sol ayant une forte tendance à la déformation) alors que les courbes C et D illustrent des conditions plus favorables (absence de nappe phréatique, de charges roulantes et un sol ayant une forte).

Le niveau de contrainte augmente avec la profondeur (densité et hauteur de remblai). Le minimum autour de 2 m d'enfouissement est lié à la diffusion des charges de surface dans le sol.



Il faut néanmoins souligner que le Fascicule 70 ne tient pas compte des phénomènes de relaxation au sein de la matière constituant les ouvrages.

#### CHAPITRE I : LES POLYOLEFINES DANS LES RESEAUX D'ASSAINISSEMENT

#### 1.1.2 NIVEAUX DE CONTRAINTE SUBIS PAR UN REGARD

Les études réalisées dans le cadre de l'évaluation des regards montrent un niveau de contraintes compris entre 5 et 10 MPa en fonction de la profondeur.

Ces études réalisées par le CSTB au moyen de calculs par éléments finis prennent en compte :

- La géométrie du composant,
- Les caractéristiques de la matière à court et long terme.
- Les conditions de charge et facteur de sécurité tels que définis dans le Fascicule 70.

#### 1.1.3 NIVEAUX DE CONTRAINTE SUBIE PAR UNE STRUCTURE ALVEOLAIRE ULTRA LEGERE

De manière similaire aux canalisations et regards, les Structures Alvéolaires Ultra Légères sont conçues par les fabricants sur la base de calculs par éléments finis prenant en compte les mêmes paramètres.

Les niveaux de contraintes lors de la conception de ces produits sont de l'ordre de la moitié de la contrainte admissible par le matériau soit pour le polypropylène une valeur de l'ordre de 15 MPa.

#### 1.3 ENTRETIEN DES RÉSEAUX D'ASSAINISSEMENT

Un réseau d'assainissement doit faire l'objet d'opérations d'entretien afin de lui permettre d'assurer sa fonction sur la durée de vie de l'ouvrage. Certaines de ces opérations, comme le curage, peuvent solliciter mécaniquement les composants constituant le réseau. En effet, une buse est introduite dans la canalisation à entretenir ou déboucher et un jet à une pression allant jusqu'à 400 bars est appliquée (**Figure 3**).



Figure 3 - Exemple de curage de canalisation<sup>1, 2</sup>

#### 1.4 FACTEURS DE VIEILLISSSMENT DES RESEAUX D'ASSAINISSEMENT

Comme nous l'avons indiqué en guise d'introduction, la durabilité des infrastructures d'assainissement est un enjeu économique clé pour les maîtres d'ouvrages et gestionnaires de réseaux d'assainissement. Il convient de distinguer la durabilité de l'ouvrage de la durabilité du matériau.

#### La durabilité de l'ouvrage va ainsi dépendre de différents facteurs :

- La prise en compte de données d'entrée : Une étude préalable doit permettre de définir les conditions de réalisation de l'ouvrage ainsi que la nature des charges qui lui seront appliquées. Le contexte technique de l'ouvrage doit être transparent pour l'ensemble des acteurs.
- La qualité des produits : La durabilité de l'ouvrage repose sur la conformité des produits aux hypothèses prises en compte lors de la phase de dimensionnement. Cette garantie doit pouvoir être apportée par le fabricant qui doit mettre en œuvre les moyens nécessaires pour obtenir la constance de la qualité des produits qu'il fournit.
- La qualité de la mise en œuvre: La portance du sol qui enrobe une canalisation dépend de la nature du sol et du niveau de compactage de celui-ci. Or, les performances mécaniques de la canalisation sont choisies en fonction des conditions de mise en

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup><u>http://www.assainissement-france.fr/curage-canalisation.php</u>

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>http://www.hydrocaze-power.fr/entretien-de-canalisation.php

œuvre prévues lors de l'étude préalable. L'inadéquation des conditions de mise en œuvre avec le choix des performances du produit aboutira à des niveaux de sollicitations préjudiciables sur le plan de la durabilité de l'ouvrage. Le respect de la qualité de la mise en œuvre est du ressort de l'entreprise qui réalise les travaux.

- Le respect des conditions de charge prises en compte lors de la conception de l'ouvrage et l'évolution des attentes du maître d'ouvrage : Si les niveaux de sollicitations mécaniques ne sont plus ceux qui ont été retenus lors de la construction de l'ouvrage et sont dépassés, alors l'ouvrage "vieillira" prématurément. Ou si la nature des effluents évolue dans un sens plus défavorable alors le choix du matériau initial peut s'avérer inadéquat.
- Les conditions d'entretien : Un ouvrage entretenu fait l'objet d'inspections visuelles permettant de constater et diagnostiquer toute altération susceptible de s'aggraver dans le temps et donc réduire la durée de vie de l'ouvrage.

Mais la durabilité de l'ouvrage va aussi dépendre de la durabilité des matériaux. En effet, les matériaux seront soumis à des processus de vieillissement propres liés à l'environnement dans lequel ils sont mis en œuvre :

- dégradations mécaniques (niveau de charge, abrasion, fluage, fatigue, curages),
- dégradations chimiques (oxydation, corrosion...)
- vieillissement physique (perte des additifs par diffusions,...)

La connaissance de leurs performances mécaniques et physico-chimiques à court et long terme, leurs processus de dégradation (oxydation, hydrolyse, diffusion des stabilisants et antioxydants,...) sont les points à connaitre pour déterminer l'aptitude à l'emploi des matériaux.

#### 1.5 CONCLUSION

Un réseau d'assainissement est un ouvrage enterré soumis à des contraintes mécaniques et physico-chimiques diverses et complexes. Sa mise œuvre fait appel à des composants multiples et à des corps de métiers différents. Par ailleurs, l'ensemble des acteurs intervenant au niveau des réseaux agit dans un contexte normatif, règlementaire et technique en constante évolution. Les choix techniques initiaux tel que les conditions de mise en œuvre, le respect des conditions d'usage initialement prévues pour l'ouvrage mais aussi **le choix des matériaux et la connaissance de leur comportement à long terme** sont autant de paramètres fondamentaux qu'il convient de prendre en compte pour obtenir la pérennité souhaitée de l'ouvrage.

#### 2. LES POLYOLEFINES

Dans ce travail de recherche nous nous intéresserons aux composants en polymère thermoplastiques, et plus particulièrement au cas d'une polyoléfine, le polyéthylène. Cependant, aujourd'hui l'utilisation de polyoléfines recyclées pour la fabrication de tubes constituant un ouvrage d'assainissement est exclue par les normes. Cette exclusion est principalement due à un manque de connaissances sur la durée de vie des polyéthylènes recyclées. Ainsi, l'enjeu de ce travail portera essentiellement sur l'évaluation et la compréhension des propriétés d'usage à long terme des polyéthylènes haute densité recyclés. Ce travail passera par une étude du comportement mécanique et physico-chimique des polyéthylènes vierges et recyclés utilisés en assainissement et de leur comportement en fonction d'un cycle de vieillissement accéléré.

#### 2.1 LE POLYÉTHYLÈNE (PE)

#### 1.1.4 GENERALITES

Le Polyéthylène (PE) est un matériau thermoplastique semi-cristallin, de formule moléculaire :

Il s'agit du polymère de synthèse le plus important de par sa production mondiale annuelle (96,4 millions de tonnes dans le monde en 2011 dont 21,2 millions de tonnes en Europe). Dans la famille des polyéthylènes cinq produits différents par leur structure moléculaire sont dénombrés:

- Elastomère amorphe (polymérisation ionique)
- PE basse densité (PEBD) (polymérisation radicalaire)
- PE basse densité linéaire (PEBDL) (polymérisation ionique)
- PE moyenne densité (PEMD) (polymérisation ionique)
- PE haute densité (PEHD) (polymérisation ionique). N.B. : les tubes d'assainissement sont fabriqués en PEHD

Les polyéthylènes sont des matériaux biphasiques (phase élastomère amorphe et phase cristalline rigide) : les propriétés du matériau à l'état solide dépendront notamment de la proportion de ces deux phases (Carraga (2007)). D'un point de vue pratique, on caractérise le plus souvent les polyéthylènes par leur viscosité à l'état fondu qui informe sur leur masse molaire, ainsi que par leur densité qui traduit le taux de cristallinité. Un polyéthylène basse densité (PEbd) est un polymère fortement ramifié (longues chaînes transverses), ce qui limite le taux de cristallinité. Par contre, lorsqu'il n'y a pas ou peu de branchement, le polymère est appelé polyéthylène linéaire, ou polyéthylène haute densité (PEHD).

#### 1.1.5 POLYMERISATION DES POLYETHYLENES

Les polyéthylènes (PE) sont des polymères thermoplastiques produits à partir de l'éthylène gazeux, obtenu par craquage de gaz naturel ou de produits dérivés du pétrole. Par exemple, il peut être produit par déshydratation de l'éthanol (Fontanille *et al. (2010)*).

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$$

Sous de larges gammes de pressions, de températures et de catalyseurs (selon le type de PE), l'éthylène polymérise pour former de très longues chaînes de polymère. C'est en 1933 que la première polymérisation radicalaire de l'éthylène a été effectuée et il aura fallu attendre 1939 pour que ce procédé soit industrialisé. Depuis les méthodes à base de catalyseur de type Ziegler-Natta,

#### CHAPITRE I: LES POLYOLEFINES DANS LES RESEAUX D'ASSAINISSEMENT

Philips ou de type « métallocène » se sont développées, permettant la production de polyéthylènes très linéaires, régioréguliers, et particulièrement le PEHD ou Polyéthylène haute densité.

En effet, l'utilisation de différentes technologies de réacteurs, et/ou par l'introduction d'autres gaz tels que l'acétate de vinyle ou des oléfines (butène, hexène, octène) avec l'éthylène lors de sa polymérisation, il est alors possible de former de nombreux homopolymères et copolymères. Cette capacité à produire autant de variations de matériaux permet aux producteurs d'adapter les résines PE pour diverses applications, telles que les films d'emballage, films alimentaires rigides, conteneurs, bouteilles de lait et de produits lessiviels, jouets, etc. Le travail de thèse s'étant exclusivement porté sur les polyéthylènes nous présentons ici une rapide revue des trois catégories de résines PE, la manière dont elles sont produites et leurs propriétés clés.

Comme nous l'avons déjà indiqué précédemment, les différents polyéthylènes sont typiquement classés par leur indice de fluidité à chaud et leur densité. L'indice de fluidité à chaud fournit une indication générale sur la masse molaire moyenne d'un grade et son aptitude pour la mise en œuvre. En effet, une résine d'indice de fluidité faible sera la conséquence de faible masse molaire et sera potentiellement plus facile à transformer (viscosité moindre). Cependant, elle présentera généralement des propriétés physiques moindres. Concernant la densité, elle traduit quant à elle le taux de cristallinité du matériau. Ainsi plus la densité d'un PE sera grande, plus ses propriétés de rigidité seront fortes et plus sa résistance à l'impact sera faible par exemple.

Les procédés de polymérisation des PE varient de manière significative, ce qui entraînera une large gamme de propriétés physiques associés à ces polymères. De plus, dans tous les cas, les produits résultants sont pastillés à l'aide d'extrudeuses où des additifs tels que des antioxydants, stabilisants et autres adjuvants sont incorporés.

Le polyéthylène basse densité (PEBD) est produit dans des réacteurs (autoclaves ou tubulaires) fonctionnant à des pressions élevées (pouvant atteindre 3 000 bars). Le polymère résultant est hautement ramifié, ce qui entraîne sa faible densité (variant entre 0,915 à 0,935 g / cm<sup>3</sup>). Cette faible cristallinité du PEBD conduit à des matériaux souples et doux. Des monomères d'acétate de vinyle peuvent également être ajoutés pour augmenter la transparence et la souplesse du copolymère produit.

Le polyéthylène linéaire basse densité (PELBD) est typiquement synthétisé à l'aide de catalyseurs à base de métaux de transition dans un réacteur en phase gazeuse fonctionnant à

#### CHAPITRE I: LES POLYOLEFINES DANS LES RESEAUX D'ASSAINISSEMENT

faibles pressions. Des comonomères tels que le butène, l'hexène ou octène sont ajoutés pour former des chaînes linéaires de polymères avec des ramifications à chaînes courtes. Alors que le PEBD a des niveaux élevés de longues chaînes branchées, le PELBD présentera quant à lui un fort niveau de ramification à chaîne courte, contrôlé par le comonomère volontairement incorporé lors de la synthèse. Ainsi, même si les densités des PEBD et des PELBD sont similaires, le PELBD présentera des résistances améliorées à la déchirure, à l'impact et sera préféré pour la fabrication de films industriels par exemple.

Quant aux polyéthylènes « haute densité » encore appelé PEHD, trois voies de synthèse sont principalement développées industriellement. Les réactions de polymérisation sont menées dans des réacteurs fonctionnant à basse pression, catalysées soit par des systèmes à base d'oxyde de chrome (parfois nommé procédé Philips), soit par des composés organométalliques de type Ziegler-Natta, soit par des espèces dites métallocènes (zirconocènes par exemple) permettant alors d'obtenir des PE plus homogènes. La polymérisation peut s'effectuer en suspension continue (« slurry »). Ces technologies conduisent à des chaînes de polymère très linéaires présentant peu ou pas de ramification. La polymérisation de l'éthylène, sans comonomère produit le PEHD homopolymère. Le produit résultant présente la plus forte densité et le plus fort taux de cristallinité dans la famille des PE. Cependant, afin de contrôler les propriétés de mise en œuvre et les propriétés mécaniques des produits transformés, le butène, l'hexène et l'octène sont couramment utilisés comme comonomères pour diminuer la densité, jouant ainsi sur le taux de cristallinité et la taille des lamelles cristallines du polyéthylène final. Le **Tableau 1** résume quelques propriétés les plus répandues de PE.

Nature du PE	T <sub>fusion</sub> (°C)	Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	$\overline{M_{w}}_{(\text{g.mol}^{-1})}$	Mode de polymérisation		Cristallinité
PEBD	125	0,915 – 0,935	1-2.10 <sup>5</sup>	Radicalaire haute pression	Ethylène + acétate de vinyle	40%
PEBDL	130	0,915 – 0,945	-	Ionique	Ethylène + alpha- oléfines	60%
PEHD	135	0,945 – 0,970	1 10 <sup>5</sup>	Ionique	homopolymérisation	75%

Tableau 1 - Propriétés des PE les plus répandus sur le marché (Carrega (2007)

#### 1.1.6 STRUCTURE MOLECULAIRE ET MASSES MOLAIRES

Dans les PEHD, la distribution de masse molaire moyenne peut varier selon la technologie et le type de catalyseur utilisés lors de la production. Par exemple, les synthèses de type « Philips » (catalyseur à base de chrome) produisent des polymères avec une plus large distribution de masse molaire. Cette distribution plus large est avantageuse pour certaines applications telles que le moulage par soufflage en raison de sa meilleure tenue à l'état fondu. Au contraire, les polymères issus de synthèses catalysées par des composés de type Ziegler-Natta présentent habituellement des distributions de masse molaire plus étroites, ce qui contribue à accroître la résistance à l'impact et à diminuer les effets de retrait et de déformation lors du moulage par injection. Quant à la catalyse métallocène, elle conduit à une distribution étroite et plus homogène des motifs comonmères (ramification de chaînes courtes) contrairement aux deux autres catalyses.

En raison de leur cristallinité et de leur densité plus élevées (0,940 à 0,965 g / cm<sup>3</sup>), les PEHD présentent généralement une plus grande rigidité, ce qui les rend plus aptes pour des applications dans l'emballage rigide. Transformés par moulage par soufflage, moulage par injection, et film, on les retrouve principalement dans la fabrication de bouteilles de détergent, de lait, lessives, seaux, conteneurs à paroi mince, sacs d'épicerie, sacs de fruits et légumes.

Aujourd'hui, les technologies multi-réacteurs, permettent d'adapter encore plus précisément les distributions de masse molaire des polymères produits. Ceci permet d'atteindre le meilleur compromis entre « processabilité » et propriétés physiques, par le contrôle de la largeur de la distribution des chaînes (polymolécularité), la valeur de la masse molaire moyenne et la distribution des comonomères. Par exemple, localiser préférentiellement les comonomères sur les chaînes les plus longues, tend à former plus facilement des molécules de liaison ce qui améliore significativement les propriétés de durabilité. De ce constat est issu l'avènement des copolymères bimodaux dont les distributions de masses molaires et du comonomère sont schématisées sur la **Figure 4**.



#### Figure 4 - Distribution des masses molaires et des comonomères dans un polyéthylène PEHD issu d'une synthèse type « Ziegler-Natta » bimodale

Ainsi les matériaux bimodaux possèdent de bonnes propriétés de mise en œuvre grâce à des faibles masses dépourvues de comonomère, ainsi que d'excellentes propriétés mécaniques à long terme du fait de l'incorporation de comonomères sur la partie des masses molaires les plus élevées. Nous reviendrons sur ces points dans la suite de ce travail.

#### 1.1.7 **PROPRIETES MECANIQUES**

A température ambiante, les polyéthylènes sont en dessous de leur température de fusion mais au-dessus de leur température vitreuse. Ceci confère à ce polymère semi-cristallin des propriétés particulières, conjuguant la rigidité des phases cristallines et la souplesse de la phase amorphe caoutchoutique. Ceci impacte fortement les propriétés mécaniques du matériau. Par exemple, la tenue au choc du matériau dépendra de son taux de cristallinité mais surtout de la présence des « molécules liens » dans la phase amorphe qui tendra à ralentir la propagation des fissures. La rigidité par contre sera renforcée par le taux de cristallinité, ainsi en traction, les PEBD seront plus souples que les PEHD (**Tableau 2**). Les propriétés mécaniques des polyéthylènes étant au cœur de ce travail, nous y reviendrons plus largement dans les chapitres suivants.

Nature du PE	Module d'élasticité (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PEBD	120 - 350	8 - 15	150 - 1000
PEBDL	150 - 350	8 - 26	300 - 1200
PEHD	800-1300	26 - 40	20 - 1000

Tableau 2 - Propriétés mécaniques (moyennes) des PE les plus répandus (Carrega (2007))

#### **1.1.8 PROPRIETES CHIMIQUES**

Sans chercher à être exhaustif dans le domaine, nous retiendrons qu'à des températures inférieures à 60°C, les polyéthylènes sont insolubles et possèdent une stabilité chimique élevée ce qui permet un usage dans le domaine alimentaire. Ils sont insensibles aux sels, aux acides et aux bases mais sont sujets à la fissuration sous contrainte en présence d'alcool, détergents et savons.

De plus, la structure paraffinique du PE lui confère un caractère hydrophobe ainsi qu'une inertie chimique (très peu sensible à l'hydrolyse). Du taux de ramification dépendra la résistance à la dégradation par oxydation : en effet les hydrogènes tertiaires sont plus sensibles à l'attaque de l'oxygène que les hydrogènes secondaires.

Par contre, les polyéthylènes sont sensibles à la dégradation thermique (thermo-oxydation) et aux ultra-violets. Ainsi, pour limiter l'impact de ces phénomènes lors de la mise en œuvre, des additifs (stabilisants, antioxydants) sont systématiquement ajoutés aux formulations industrielles (Carrega (2007)).

Signalons que la norme ISO/TR 10358 concernant les tubes et raccords en matières plastiques fournit une classification de la résistance chimique des polymères, plaçant le polyéthylène comme un des plus résistants vis-à-vis de nombreux agents chimiques.

#### 1.1.9 **RESISTANCE AUX AGENTS BIOLOGIQUES**

La norme FD ISO 11266 (Avril, 1997) définit la biodégradation comme étant la : « dégradation moléculaire d'une substance organique résultant des actions complexes d'organismes vivants ». Bien que le polyéthylène soit considéré comme inerte aux agents biologiques, il existe des microorganismes capables de le dégrader comme a pu le montrer Ali Shah *et al.* 2008. Les microorganismes capables de dégrader le polyéthylène sont entre autres: Brevibacillusborstelensis (Hadad *et al.* (2005)); Rhodococcusrubber (Sivan *et al.* (2006); Gilan *et al.* (2004); Penicillium simplicissimum YK (Yamada-Onodera *et al.* (2001)). Ils ne sont cependant pas présents en France et leur action reste faible compte tenu des conditions nécessaires à leur action. Dans le cadre de ce travail nous ne considèrerons pas ce type de dégradation.

#### 2.2 LE POLYPROPYLENE (PP)

Tout comme le polyéthylène, le polypropylène (PP) est un polymère de grande consommation dont la production annuelle dépasse les 20 millions de tonnes dans le monde (Carraga (2007)).



Le polypropylène est un thermoplastique semi-cristallin obtenu par polymérisation du propylène. Il existe 3 types de polypropylènes: isotactique, syndiotactique et atactique.

Les propriétés physiques du polypropylène sont liées à ses principaux paramètres caractéristiques : cristallinité, masse molaire et sa nature (homo/copolymère). Les tubes d'assainissement sont aussi fabriqués en PP copolymère.

Le PP est hydrophobe et s'oxyde plus facilement que le PE (action de l'oxygène sur les hydrogènes liés aux carbones ayant trois atomes de carbone voisins).

A des températures inférieures à 60°C, les polypropylènes sont insolubles et possèdent une stabilité chimique élevée ce qui permet un usage dans le domaine alimentaire. Ils sont insensibles aux sels, aux acides et aux bases et ont une excellente résistance à la fissuration sous contrainte en présence d'alcool, détergents et savons. Cependant, il s'oxyde en présence de cuivre et alliages de cuivre.

#### CHAPITRE I: LES POLYOLEFINES DANS LES RESEAUX D'ASSAINISSEMENT

Tout comme les polyéthylènes, les polypropylènes sont sensibles à la dégradation thermique et aux rayonnements ultraviolets. D'après la norme ISO/TR 10358 (Tubes et raccords en matières plastiques), le polypropylène possède une bonne résistance vis-à-vis des principaux agents chimiques tout en restant légèrement inférieur dans ce domaine aux polyéthylènes.

Bien que le polypropylène soit considéré comme inerte aux agents biologiques, il existe des microorganismes capables de le dégrader comme a pu le montrer Cacciari *et al.* (1993). Leurs travaux ont pu montrer que le polypropylène était dégradé par des microorganismes en observant une perte de masse ainsi que l'apparition de composés issus de la dégradation du polypropylène. Il faut cependant préciser que cette dégradation reste faible et lente.

#### 2.3 CONCLUSION

L'emploi de polyoléfines thermoplastiques dans l'assainissement date d'une quarantaine d'années. Comme il a pu être montré dans la publication d'A. Frank *et al.* (2009) le matériau conserve des bonnes propriétés même après 30 ans de service. Cependant, avec l'évolution constante des techniques et l'optimisation des procédés, la pression sociale, l'arrivée de matières recyclées est de plus en plus envisagée, alors que persistent de très fortes interrogations sur l'impact de la présence de contaminants, broyages mécaniques nécessaires à la reformulation et extrusions successives sur la matière. Répondre à ces interrogations, c'est un des objectifs de ce travail.

## 3. PROCEDES DE FABRICATION DES COMPOSANTS DES RESEAUX D'ASSAINISSEMENT

La mise en œuvre de la matière est la première étape de la vie des composants des réseaux d'assainissement. Les conditions vont varier d'un matériau à un autre et seront fonction des dimensions. Les matériaux subissent plusieurs transformations : extrusion, broyage mécanique et injection. Nous allons donc décrire ces principales opérations qui ont guidé les grades de polymères fournis par nos partenaires industriels, grades optimisés pour la mise en œuvre : indice fluidité à chaud (IFC) mais aussi concentration en antioxydants et stabilisants (TIO).
#### 3.1 EXTRUSION

La technique de mise en œuvre de produits longs (de section droite constante), tels que les tubes en polyéthylène, repose sur le procédé d'extrusion. Le principe est de fondre et plastifier des granulés de polymère par l'intermédiaire d'une extrudeuse avant de mettre la matière en forme à l'aide d'une tête d'extrusion (ou filière de conformation). La **Figure 5** représente les différentes parties d'une filière d'extrusion.



Figure 5 - Les différentes parties d'une ligne d'extrusion de tube (Puissant, S. (2009))

Dans le cas de polyoléfines, tel que le polyéthylène, l'extrudeuse est souvent monovis. C'est l'élément essentiel d'une ligne d'extrusion. Elle a pour fonction de convoyer, fondre, homogénéiser et mettre sous pression la matière pour la pousser dans la tête d'extrusion. Cette vis sans fin est en rotation à l'intérieur d'un fourreau régulé en température. Elle est subdivisée en tronçons de fonctionnalités différentes (voir **Figure 5**) :

- la zone d'alimentation qui sert à alimenter et compacter les granulés encore froids,
- la zone de plastification qui sert à plastifier (fondre) le polymère,
- la zone de pompage qui sert à générer la pression nécessaire pour le passage de la matière dans l'outillage de conformation,
- la zone de mélange pour introduire d'autres composants de manière homogène dans la matière (colorants, principes chimiquement actifs, stabilisants ou encore noir de carbone).

Lors du passage du polymère dans la tête d'extrusion, celui-ci voit sa morphologie fortement orientée dans le sens de l'extrusion. Le branchement en polyéthylène sera donc un matériau anisotrope dont les propriétés mécaniques devraient varier suivant le sens de sollicitation.

#### 3.2 INJECTION

Le procédé d'injection est utilisé dans l'industrie pour fabriquer des pièces en grande série ayant des géométries complexes (**Figure 6**). C'est le cas des raccords, SAUL et regards. Dans notre étude les éprouvettes d'essais mécaniques seront injectées sur une machine industrielle à l'IUT de Nantes.



Figure 6 - Schéma illustrant le procédé d'injection d'un thermoplastique (Source : http://www.rutlandplastics.co.uk/moulding\_process.shtml)

Un cycle d'injection est constitué de différentes étapes:

- une phase de remplissage de courte durée
- une phase de maintien en pression
- une phase de refroidissement complémentaire durant laquelle la matière utilisée lors du cycle suivant est préparée dans le système vis-fourreau
- ouverture du moule et éjection de la pièce

Les matières étudiées ayant été injectées, les conditions de mise en œuvre seront détaillées dans le chapitre 2.

#### 3.3 EXTRUSION - SOUFFLAGE

Les matériaux utilisés dans cette étude sont essentiellement destinés à une application d'extrusion et de moulage par injection, mais sont issus essentiellement du recyclage de bouteilles et bidons obtenus par extrusion ou injection soufflage. Nous rappelons ici brièvement le principe de ce procédé de mise en forme.

L'extrusion-soufflage comme l'injection-soufflage consiste en une séquence de processus cycliques visant à transformer les matériaux thermoplastiques en corps creux. Elle comprend trois étapes principales :

- Extrusion ou injection d'un tube de matière plastique à l'état fondu appelé une paraison
- Gonflage de la paraison à l'intérieur d'un moule fermé et refroidissement contre les parois du moule
- Éjection de la pièce solidifiée

Ici, la tête d'extrusion assure le transfert de la matière en fusion vers le poinçon filière qui ajuste la forme et l'épaisseur de la paraison.

Dans le cadre de ce projet, nous ne travaillerons pas directement sur des pièces extrudées et soufflées, mais sur des éprouvettes planes ou tubulaires moulées par injection à partir de granulés issus pour certains de pièces injectées ou extrudées-soufflées, puis broyées, éventuellement réextrudées.

#### 3.4 ROTOMOULAGE

Des éléments d'un réseau d'assainissement sont fabriqués par rotomoulage (cuve, microstation,...). Lors de ce procédé on introduit un polymère (principalement plastique en poudre) dans un moule métallique puis celui-ci est fermé. Ce moule est chauffé et tourne selon 2 axes de rotation. Le plastique tapisse alors l'intérieur du moule. Après refroidissement et démoulage, on obtient la pièce désirée (**Figure 7**).



#### Figure 7 - Schéma de principe du rotomoulage (Source : dag-kayak.com)

- Mise en place du moule
- Chargement de la matière première (polymères et additifs éventuels)
- Fermeture et verrouillage du moule
- Mise en rotation du moule sur 2 axes perpendiculaire
- L'ensemble, en rotation, est chauffé et cela entraine la fonte du polymère qui adhère aux parois.
- Une fois fondue, l'ensemble toujours en rotation peut être refroidi
- Après le refroidissement, le moule est ouvert et la pièce peut être sortie.

#### 3.5 IMPACT DES PROCEDES DE FABRICATION SUR LA MATIERE

Selon Kratochvilla *et al.* (2008), le procédé impactant le plus négativement les produits est l'extrusion. En effet, il a été montré sur des essais de résistance à la pression interne que des polyéthylènes injectés résistaient mieux que les mêmes polyéthylènes extrudés. La différence observée pourrait venir de la répartition cristalline au sein de la matière. Il est montré que les matières extrudées sont plus hétérogènes en cristallinité que celles ayant été injectées. De ce fait la répartition de ces défauts d'homogénéité n'est pas identique en fonction du procédé de fabrication utilisé. Des zones avec des défauts plus importants apparaissent et fragilisent le matériau à ces endroits.

Dans le même ordre d'idée, A. Frank *et al.* (2009) a montré que la cristallinité au sein même d'un tube en PE extrudé était différente sur l'épaisseur de ce dernier. Elle était plus importante à l'intérieur de la paroi qu'à l'extérieur (2 à 5%). Cette différence s'explique par le gradient de température lors du refroidissement du tube.

Dans le cadre de nos expériences, nous avons exclusivement utilisé des éprouvettes moulées par injection, à partir de granulés de matière vierge ou recyclée. Ceci nous a ainsi permis d'obtenir environ 1000 éprouvettes pour les études des propriétés mécaniques en fonction du vieillissement accéléré.

## 4. VIEILLISSEMENT DES MATERIAUX CONSTITUANT LES COMPOSANTS DES RESEAUX D'ASSAINISSEMENT

La durée de vie d'un polymère dépend fortement de l'interaction qu'il aura au cours de son utilisation (sa vie) avec différents facteurs environnants tels que la température, les produits chimiques, l'humidité, les contraintes mécaniques, etc. La superposition de tous ces facteurs en fait un critère difficile à apprécier et évaluer. En effet, la dégradation des composants constitutifs des réseaux par exemple, s'effectue à différents niveaux et par des phénomènes distincts. Ces dernières peuvent converger de manière synergique, causant alors la ruine prématurée du composant. Ainsi, la durée de vie sera définie comme la durée pendant laquelle le matériau ou l'ouvrage doit remplir la fonction pour laquelle il a été prévu.

Le vieillissement peut alors être qualifié comme l'ensemble des phénomènes physicochimiques induisant, sous l'effet d'une sollicitation, une évolution irréversible de la structure des macromolécules, de la composition et/ou de la morphologie du matériau. A une propriété du matériau peut lui être affectée un critère de fin de vie, valeur seuil au-delà de laquelle cette propriété n'est plus pérenne (Richaud *et al.* (2011)). Une des techniques pour étudier ce vieillissement est la mise en place de protocole de vieillissement accéléré, reproduisant la dégradation du matériau en un temps beaucoup plus court que ce qu'il faudrait attendre dans les conditions normales d'utilisation. Ces protocoles restent néanmoins parfois controversés, car ils imposent de faire l'hypothèse d'une relation simple entre température-temps (type loi d'Arrhenius pour ne citer que la plus simple), mais qu'il est parfois difficile à vérifier. Ceci est d'autant plus

difficile qu'aujourd'hui les matériaux polymères industriels que nous avons étudiés sont protégés par différents antioxydants et stabilisants. Leurs présences peuvent entrainer une quasi-totale inhibition des dégradations par oxydation et hydrolyse ce qui complique significativement les modèles standards de prédiction. La F**igure 8** permet d'illustrer les différents facteurs pouvant causer une dégradation des matériaux polymères.



Figure 8 - Principaux facteurs pouvant engendrer une dégradation des polymères

#### 4.1 PHÉNOMÈNES PHYSIQUES

Par vieillissement physique, on entend que les macromolécules ne sont pas altérées chimiquement. Le vieillissement physique peut s'accompagner, ou non, d'un transfert de masse. :

- D'un point de vue thermodynamique, la phase de refroidissement lors de la mise en œuvre du matériau joue un rôle sur la morphologie du polymère, celle-ci peut être figée dans son état qui n'est pas le plus stable. Si, à une température d'utilisation ou de stockage donnée, la mobilité moléculaire n'est pas négligeable alors la morphologie du matériau va évoluer jusqu'à ce que les molécules aient atteint leur équilibre thermodynamique (Verdu, J. et Fayolle, B. (2005))
- Les transferts de masse peuvent être de natures diverses : dans le cas de l'application aux matériaux polymères, la plastification, qui correspond à l'insertion de molécules dans le réseau macromoléculaire du polymère, est une technique fréquemment

rencontrée pour abaisser la température de transition vitreuse. Dans le cas inverse, on peut aussi assister à la perte d'additifs (colorants, antioxydants, stabilisants, plastifiants, charges...) qui peuvent migrer hors du polymère (évaporation, diffusion, consommation par des organismes vivants).

Dans la pratique, le recours à des tests de vieillissement sans transfert de masse peut avoir lieu, tel que le *stress-cracking* (fissuration sous contrainte dans un milieu tensio-actif) : la fissuration s'amorce *via* les tensions superficielles solide-liquide, les chaînes les plus courtes du polymère étant les plus sensibles.

#### 4.2 PHÉNOMÈNES CHIMIQUES

Le vieillissement chimique correspond aux phénomènes suscitant une modification chimique du matériau réagissant avec son environnement. Différents phénomènes conduisant à l'altération de la structure chimique des matériaux peuvent être cités, tels que, thermochimiques, mécanochimiques, radiochimiques, photochimiques ou l'hydrolyse (Verdu (2002)).Ces différents mécanismes induisent des changements structuraux de type coupures de chaîne, dépolymérisation ou réticulation (entre autres). Dans le cas de coupures de chaîne, nous assistons à la réduction de la taille des macromolécules, et donc par conséquent une diminution de la masse molaire moyenne et une fragilisation du matériau. Parmi les mécanismes évoqués ci-dessus nous nous intéresserons particulièrement aux phénomènes thermochimiques et notamment la thermooxydation.

#### 4.2.1 MECANOCHIMIQUES

Les phénomènes mécanochimiques d'endommagement ont lieu lorsqu'une contrainte mécanique est appliquée sur un polymère. La structure des polymères n'étant pas complètement homogène, il y a des régions ou les contraintes se concentrent. C'est dans ces régions que des ruptures de chaînes peuvent s'initier et ainsi amorcer le phénomène mécanochimique de dégradation (Porter, R. S. et Casale, A. (1985)). Ces phénomènes ne seront pas considérés lors de l'étude.

#### 4.2.2 RADIOCHIMIQUES

Les phénomènes radiochimiques d'endommagement des polymères ont lieu au cours d'une interaction entre le polymère et un rayonnement ionisant. En effet, en fonction du niveau de

radiation reçu par le polymère les dommages ne seront pas les mêmes. Ils induiront des changements de structure, augmentation de la cristallinité dans la phase amorphe, augmentation du module élastique, contrainte au seuil, etc. ((Colin *et al.* (2007) ; Khelidj *et al.* (2006) ; Wilski, H. (1987) ; Bhateja, S. K. *et al.* (1983)). Toutes ces modifications fragilisent les polyéthylènes et réduisent ainsi leur durée de vie. Ces phénomènes ne seront pas considérés lors de l'étude au vue de leur utilisation.

#### 4.2.3 **PHOTOCHIMIQUES**

Les phénomènes photochimiques d'endommagement des polymères se produisent lorsqu'un ou des photons sont absorbés par le polymère en présence d'oxygène. Cette absorption dépendra de l'état structural du polymère et de la présence de contaminants absorbants. Lorsque le phénomène se produit, il induit la formation de radicaux qui eux engendreront des coupures de chaînes en réagissant avec leur environnement immédiat. Ce phénomène se produit à la surface du polymère et son impact dépend de l'épaisseur de ce dernier. Il peut être limité par l'ajout d'absorbeurs UV, pigments et noir de carbone (Gardette, M. *et al.* (2013). ; Ammala, A. *et al.* (2011) ; Corrales, T. *et al.* (2002) ; Xingzhou, H. (1997)). Les composants étudiés ici n'étant pas exposés aux UV durant leur utilisation, ce phénomène ne sera pas considéré, même si il n'est pas exclu que ses composants puissent être stockés à l'extérieur (exposés aux UV) avant leur mise en service.

#### 4.2.4 HYDROLYSE

Le phénomène d'hydrolyse consiste en la décomposition d'une matière par l'eau au travers les ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  issus de sa dissociation. Dans le cas du matériau étudié, ici le polyéthylène, ce sont les additifs présents en son sein qui sont susceptibles de s'hydrolyser. C'est le cas des antioxydants phénoliques comme l'Irganox 1010 et l'Hostanox O3 étudiés par Nagy *et al.* (2003). Ces derniers ont étudié la perte de ces antioxydants contenus dans des films en PE placés à 80°C dans l'eau. Ils ont constaté que la perte de l'Irganox 1010 par rapport à l'Hostanox O3 était plus importante et ont expliqué cette différence par l'hydrolyse de la fonction ester présente dans l'Irganox 1010.

#### 4.2.5 THERMOCHIMIQUE : CAS DE LA THERMO-OXYDATION

Dans le contexte des ouvrages d'assainissement enterrés, les polyéthylènes constituant les composants des réseaux sont soumis aux phénomènes thermochimiques de dégradation. Plus particulièrement à la thermo-oxydation en milieu aérobie et anaérobie du fait des eaux usées et pluviales présentes (ce phénomène existe aussi dans les réseaux sous pression). La présence d'oxygène dans le milieu environnant va générer de réactions d'oxydation conduisant à des coupures de chaînes moléculaires (Fayolle *et al.* (2007)) causant la fragilisation des matériaux (Bonhomme *et al.* (2003)). Les réactions d'oxydation du polyéthylène sont décrites dans le **Tableau 3**.

			5 1 5 5 ( 8 <i>)</i> (	//
<u>Initiation</u>				
Δ				
$PE \rightarrow 2PE^{c}$	)			(a)
Propagatio	<u>n</u>			
PE° +	$O_2$	$\rightarrow$	PEO <sub>2</sub> °	(b)
PEO <sub>2</sub> ° +	PEH	$\rightarrow$	PEOOH + PE°	(c)
PEO <sub>2</sub> ° +	PEOC	)H →	PEOOH + °PEOOH	(d)
<u>Ramificatio</u>	on de cha	<u>tîne</u>		
PEOOH	$\rightarrow$ PE	О° +	°OH (décomposition hydroxyde unimoléculaire)	(e)
PEOOH	+ PE	Н →	$PEO^{\circ} + H_2O + PE^{\circ}$	(f)
2PEOOH	$\rightarrow$ PE	O° +	$H_2O$ + $PEO_2^{\circ}$ (décomposition hydroxyde bimoléculaire)	(g)
2PEOOH	$\rightarrow$ PE	O° +	H <sub>2</sub> O + °PEOOH	(h)
⁰РЕООН	→ PE	=0 +	°OH	(i)
PEO <sup>o</sup>	+ PE	н →	PEOH + PE°	(j)
100				(k)
Ч	+ PE	$H \rightarrow$	$H_2O + PE^2$	
<u>Terminaison</u>				
PEO <sub>2</sub> °	+ PE	$O_2^{\circ} \rightarrow$	$PEO^{\circ} + EO^{\circ} + O_2$	(1)

Tableau 3 - Mécanisme d'oxydation du polyéthylène (Gugumus, F. (2005))

D'après Gugumus, F. (2005), sous l'effet d'une élévation de température, le polymère se décompose pour former deux radicaux alkyles (éq a). Ces derniers réagissent vivement avec l'oxygène pour former des radicaux peroxyles (éq b).

Le plus souvent, les hydroperoxydes (ROOH) sont considérés comme produits d'oxydation primaire : ils sont formés pendant la réaction de propagation impliquant les radicaux peroxyles, arrachant les atomes d'hydrogène du polymère (éq c). On peut assister à une décomposition hydroxyde unimoléculaire ou bimoléculaire (éq e et g), cependant la réaction unimoléculaire peut être négligée en dessous de 300°C (Gugumus (2002)). La réaction bimoléculaire est quant à elle favorisée par l'augmentation de la concentration en hydroperoxydes du polymère. L'arrachage d'hydrogène par les radicaux alkoxy (R-O°) (éq j) peut être considéré comme la principale source des groupes alcools sur les polyoléfines oxydées et bien d'autres polymères.

# 5. ANALYSE DU CYCLE DE VIE (ACV) ET COUT DU CYCLE DE VIE (LCC)

#### 5.1 PRINCIPE

Afin d'aider les entreprises, collectivités locales et les politiques dans leurs choix industriels et stratégiques, des méthodes quantitatives ont été mises en place afin d'évaluer les impacts environnementaux générés par un produit manufacturé tout au long de sa vie. Une de ces méthodes est l'analyse de cycle de vie. Concernant les tubes d'assainissement et le PEHD, plusieurs études de ce type sont disponibles dans la littérature. Il nous a semblé intéressant d'en faire une synthèse, compte tenu des objectifs de notre travail. Rappelons en effet que l'objectif principal de notre travail est de comparer ou prévoir les performances mécaniques à long termes des PEHD recyclés et vierges utilisés dans la réalisation des réseaux d'assainissement. Si les critères économiques et environnementaux sortent du travail de thèse, il est néanmoins important de vérifier par les études d'ACV si le PEHD recyclé présente un intérêt vis-à-vis de l'environnement du PEHD vierge.

L'analyse du cycle de vie (ACV en français ou LCA pour *life cycle assessment* en anglais) est une méthode qui évalue les aspects environnementaux et les impacts potentiels sur

l'environnement sur l'ensemble du cycle de vie d'un produit. Cette méthode est normalisée à travers le monde selon la NF EN ISO 14040.

Un autre outil intéressant est le « coût du cycle de vie » ou LCC pour *life cycle cost*. Il se construit de la même manière que l'ACV, comprenant les mêmes étapes. Ici le but est de pouvoir comparer l'ensemble des coûts associés au cycle de vie. Dans la publication "*Environmental and economic assessment of a road safety product made with virgin and recycled PEHD: A comparative study*", (Simões *et al.* (2013)), les auteurs comparent les deux systèmes. Il faut alors prendre en compte les coûts des matières premières, de la production (l'entreprise qui formule le PEHD), de la distribution (on entend par là le transport, la vente...), de l'utilisation et de la fin de vie (recyclage, incinération, enfouissement...). Dans la suite de ce chapitre nous proposons un résumé des principales conclusions des articles de Simões *et al* (2013), Craighill *et al* (1996) et Fei Du *et al* (2013) au regard de notre propre problématique.

#### 5.2 ANALYSE DU CYCLE DE VIE (ACV)

Une étude d'ACV se décompose en quatre étapes :

#### 5.2.1 LE SYSTEME ET SES FRONTIERES

Elle consiste à définir les objectifs, la portée du système et ses frontières. Dans notre cas il s'agit d'étudier l'impact de tubes d'assainissement en PEHD, en partant des matières premières, sa fabrication, ses transport et installation et enfin son utilisation.

Le **Tableau 4** et la **Figure 9** ci-dessous définissent ce cadre. Dans le tableau on retrouve les paramètres importants pris en compte et les approximations généralement faites dans les analyses appliquées aux tubes enterrés.

Phase de l'ACV	Inclus dans l'analyse	Exclus de l'analyse
Production	Matériaux et énergie spécifique,	Production et entretien des machines
	acquisition de matières premières,	nécessaires à la phase de production
	production de tubes	
Transport	Distance de transport,	Production et entretien des véhicules
	consommation de carburant,	de transport
	types de véhicule	
Installation	Consommation de carburant pour	Production et entretien des de
	les excavations de tranchées	excavatrices, énergie des matériaux de
		remblayage
Utilisation	Pertes par frottement durant	Pression délivrée
	l'écoulement de l'eau	
Récupération/	Aucun - les conduites sont	Tout. Pas de récupération
élimination	abandonnées sur place	

Tableau 4 - Contraintes et simplifications généralement prises en compte lors d'une ACV d'un réseau d'eau potable ou d'eaux usées (Fei Du *et al.* (2013))

#### 5.2.2 INVENTAIRE

La seconde étape est la phase dite d'inventaire du cycle de vie (ICV ou LCI en anglais). Les données sont collectées et quantifiées. Par exemple, l'ensemble des flux entrants tels que les matériaux et la quantité d'énergie utilisée sont répertoriés autant que les flux sortant du système (émissions et déchets).



Figure 9 - Organigramme détaillé de l'analyse ACV: la ligne pointillée entourant la figure montre les limites du système; les entrées comprennent les matériaux et la consommation d'énergie pour divers procédés. Les sorties peuvent être soit directement monétisées ou analysées en terme de dommages puis monétisées en se basant sur les dommages estimés sur l'environnement et la santé humaine.

Dans notre cas, il est important de comprendre les flux qui entrent et qui sortent. Le cycle de vie des tubes gravitaires passe par l'extraction de la matière première, par les processus de fabrication et de reformulation, par la distribution, par l'utilisation et par le traitement en fin de vie. La globalité des produits secondaires, comme les additifs, qui entrent dans la formulation du produit final est prise en compte. A côté des flux entrants, les flux sortants comme les gaz sont aussi comptabilisés.

#### 5.2.3 EVALUATION DES IMPACTS

La troisième étape est la phase d'évaluation de l'impact. C'est durant cette étape que les effets environnementaux sont assignés à différentes catégories d'impact pour obtenir des valeurs indicatives spécifiques. L'objectif est de fournir des informations complémentaires pour permettre l'évaluation des résultats de l'étape précédente. Diverses catégories d'impacts environnementaux sont hiérarchisées selon la méthode choisie. Ces catégories sont ensuite combinées pour former trois ensembles de dommages : les ressources, la qualité des écosystèmes et la santé humaine.

Ainsi, après avoir répertorié l'ensemble des flux, les différents effets environnementaux sont traités. Par exemple, les impacts des transports sont nombreux puisqu'on y observe le transport de la matière première, celui des salariés, des consommateurs et la distribution des matériaux récupérés aux fabricants dans le cas du PEHD recyclé. Les différentes étapes de transports contribuent fortement aux impacts environnementaux et sociaux, impliquant les émissions de gaz et les pertes humaines sur les accidents de la route.

Comme le font observer les différents auteurs et en particulier Fei Du *et al.* (2013) et Simões *et al.* (2013), il existe une multitude d'impacts. Les chercheurs ont utilisé différentes méthodes pour calculer l'impact des effets environnementaux, comme par exemple l'EI-99 et le CML 2000. La méthode dite EI-99 utilise une approche axée sur les dommages. Le développement de la méthodologie Eco-indicateur 99 commence avec la conception de la grille de pondération. Traditionnellement, pour les émissions et l'extraction des ressources, plusieurs catégories d'impacts différents sont répertoriées, comme l'acidification, la couche d'ozone, l'écotoxicité et l'extraction des ressources.

A titre d'exemple, nous présentons **Figure 10** la comparaison des impacts environnementaux évalués entre PEHD vierge et recyclé extraite de la publication de Simões *et al.* (2013). Signalons que si l'analyse n'a pas été menée sur des tubes mais sur un équipement routier réalisé en PEHD, un parallèle peut néanmoins être aisément fait.



Figure 10 - Phase d'évaluation des impacts environnementaux pour le PEHD vierge et recyclé (Simões *et al* (2013)).

En pointillé les impacts du PEHD vierge et en trait continu le PEHD recyclé. Comme on peut le constater, les impacts du PEHD recyclé sont globalement plus importants que pour le PEHD vierge. Seules les catégories d'impacts « ressources fossiles » et « particules organiques volatiles » sont plus conséquentes pour le PEHD vierge. Pour autant, il est nécessaire de pondérer ces impacts les uns par rapports aux autres. Des groupes d'experts ont proposé des pondérations selon les conséquences sur l'environnement et sur l'homme. Il a alors été introduit des facteurs pondérant pour hiérarchiser les deux systèmes (**Figure 11**). De ce fait, le PEHD recyclé apparaît plus viable que le non-recyclé (son score global est de 0.812 pour le vierge et 0.599 pour le recyclé). Le PEHD recyclé possède donc globalement plus d'avantages car la catégorie la plus « impactante » est « fossile » et elle est inférieure de 82% par rapport au PEHD vierge.



Figure 11 - Phase d'évaluation des impacts environnementaux sous forme de score. (Simões *et al* (2013))

#### 5.2.4 INTERPRETATION DE L'ACV

La dernière étape est celle de l'interprétation. A cette étape sur laquelle nous reviendrons par la suite, les résultats obtenus sont évalués, d'où des conclusions sont extraites en tenant compte des limites et des incertitudes. De ce travail, des décisions seront prises, cohérente à la définition des objectifs et du champ de l'étude.

#### 5.3 POTENTIEL DE RECHAUFFEMENT GLOBAL (PRG)

Le potentiel de réchauffement global (PRG) est un moyen qui permet de comparer des analyses en ramenant les impacts environnementaux à la production des différents gaz à effet de serre (GES). C'est un indice de comparaison qui quantifie un gaz à effet de serre par rapport au dioxyde de carbone sur une période choisie.

Pour illustrer cette approche nous nous sommes appuyés sur l'article intitulé «*Life cycle assessment and economic evaluation of recycling: a case study* » rédigé par Amelia L. Craighill et Jane C. Powell. Il s'agit d'une analyse de cycle de vie standard avec les quatre étapes bien distinctes. Les auteurs ont alors cherché à estimer les différentes catégories d'impacts en comparant le recyclage du PEHD par rapport à l'enfouissement ou l'incinération. La **Figure 12** résume les étapes prises en compte dans le calcul.





On observe à travers cette étude que pour le système qui recycle le matériau, l'équivalent en  $CO_2$  est plus faible. Lors de l'élimination des déchets standards, l'équivalent en  $CO_2$  était ainsi évalué de 159,50 Kg/t et de seulement 31,22 Kg/t pour le recyclage du PEHD.

Tableau 5 - Comparaison de la contribution au réchauffement global de deux systèmespour le PEHD

Matériaux	Elimination des déchets, CO2 eq	Recyclage, CO2 eq
PEHD	159,5 kg/t	31,22 kg/t

#### 5.4 COUT DU CYCLE DE VIE

Enfin, le LCC pour *life cycle cost*, fonctionne de la même manière que l'ACV. Il comporte les mêmes étapes. Concernant la phase d'inventaire, il faut identifier l'ensemble des aspects économiques et les répertorier dans un tableau (**Tableau 6**).

Aspects			
économique	Données		
Coûts internes	R&D	Matière première	
	cout de développement, études	PEHD vierge ou recyclé,	
	de marché	transport des matériaux	
	Production	Traitement de fin de vie	
	énergie, machine, transports,	Enfouissement, recyclage	
	marketing		
	Distribution et Utilisation		
Coûts externes	Emissions		
	$CO_2$ eq		
	SO <sub>2</sub>		
	NO <sub>x</sub>		
	particules < 2,5 $\mu$ m		

Tableau 6 - Aspects économiques considérant les données de la phase d'inventaire

On distingue les coûts externes et internes. Les coûts internes correspondent aux différentes étapes allant de la recherche et développement au traitement en fin de vie de l'objet. Pour quantifier l'émission de  $CO_2$  équivalent, on peut utiliser « *Intergovernmental Panel on Climate Change* » (IPCC). C'est une base de données mondiale. En ce qui concerne les émissions de  $SO_2$ , NO<sub>x</sub> et les petites particules, ces émissions sont cataloguées comme ayant des impacts sur la respiration et sur les maladies cardiovasculaires, ce qui entraine une mort prématurée. Dans l'étude, les dégâts que génèrent les émissions ne sont pas explicitement détaillés et dans le coût des produits, cependant ils ne doivent pas être négligés pour la prise de décision.

Sur la **Figure 13**, les coûts cumulés des deux systèmes (matière recyclée ou matière vierge) sont représentés. On observe que les coûts internes (CI) sont nettement différents entre le PEHD recyclé et le PEHD vierge. Le coût de l'extraction de la matière première est beaucoup plus faible pour un PEHD recyclé du fait qu'il n'y a pas besoin d'en extraire autant. Cependant, le

traitement en fin de vie d'un PEHD recyclé coûte légèrement plus qu'un PEHD vierge. Mais cette différence est relativement faible par rapport à l'extraction qu'elle devient négligeable.



Figure 13 - Comparaison des coûts externes (CE) et internes (CI) pour le PEHD vierge et le PEHD recyclé (Simões *et al.* (2013)

Sur la **Figure 14**, sont représentés les coûts externes. On remarque qu'ils sont sensiblement les mêmes, en dépit d'un prix plus important sur les émissions de  $CO_2$  équivalent pour le PEHD recyclé. Mais ce coût plus élevé est compensé par un coût plus faible sur les émissions de NOx.



Figure 14 - Coûts externes dus aux émissions de gaz à effets de serre selon des deux systèmes : PEHD vierge ou PEHD recyclé dans le cas de la fabrication d'un produit d'aménagement routier. (Simões *et al.* (2013))

En conclusion de cette étude, le coût d'un produit réalisé en PEHD recyclé serait significativement plus faible (d'environ 29%) que pour un PEHD vierge sur l'ensemble du cycle de vie.

Concernant le coût équivalent  $CO_2$ , une estimation calculée sur la base d'un km de tube d'assainissement de 12 inch (30.5cm) de diamètre posé à 3 m de profondeur est présentée **Tableau 7**. De cette étude (Fei Du *et al.* (2013)), il apparait que la phase de production est la plus critique en termes de production de GES. Si dans cette étude le PEHD recyclé n'avait pas été prise en compte dans la comparaison, en se basant sur les autres études décrites précédemment, on peut sans risque prévoir que les tubes réalisés en PEHD recyclé auront un équivalent GES bien plus favorable que le PEHD vierge (du point de vue écologique et économique).

Tableau 7 - Estimation de l'équivalent GES total par km de tube (30.5 cm de diamètre) posé à 3 m de profondeur d'après Fei Du *et al.* (2013)

Tube PEHD (12 in.)	Total GES 10 <sup>3</sup> kg CO <sub>2</sub> /km	Production 10 <sup>3</sup> kg CO <sub>2</sub> /km	Installation 10 <sup>3</sup> kg CO <sub>2</sub> /km	Transport 10 <sup>3</sup> kg CO <sub>2</sub> /km	Coût équ. total à 25 \$/tonne CO <sub>2</sub>
	218	215	2.81	0.17	5 450 \$

Note : le coût éq. est calculé en utilisant une taxe de 25 MT de CO<sub>2</sub> équivalent

Cependant, il y a une grosse disparité des prix. Entre 2005 et 2010, les prix du carbone varièrent de 10 euros/tonne de  $CO_2$  à près de 30 euros/tonne  $CO_2$ . Cette variation des prix peut être impacté par le prix de l'énergie, les conditions climatiques, les facteurs institutionnels, les politiques. Le changement de coût des émissions de carbone n'aura cependant qu'un léger impact puisque l'ensemble des coûts externes (pris en compte de cette étude) constitue moins de 1/10 du coût total.

## 5.5 ANALYSE INTEGRALE ENTRE L'ANALYSE DU CYCLE DE VIE (LIFE CYCLE ASSESSMENT) ET LE COUT DU CYCLE DE VIE (LIFE CYCLE COST)

Dans cette dernière partie, nous allons aborder à partir de la **Figure 15**, la comparaison entre nos deux systèmes en PEHD (vierge ou recyclé) en fonction du coût total (interne et externe) et des deux impacts environnementaux.



Figure 15 - Critères environnementaux en fonction du total des coûts cumulé (Simões et al (2013)

- La Figure 15a) représente l'impact « Fossil fuels » en fonction du coût cumulé. On observe que le PEHD vierge a un impact plus important que le recyclé pour l'extraction des matières premières. Son coût est aussi plus élevé. Ensuite, l'impact semble identique et de même pour les coûts.
- La Figure 15b) montre quant à elle l'impact sur la santé et sur l'environnement des composés volatiles inorganiques (« Respiratory inorganic ») en fonction du coût cumulé. Ici c'est le PEHD recyclé qui possède un impact environnemental supérieur lors de la phase de « production matière première » mais son coût est moindre. Ensuite, on observe une allure des courbes identiques.
- Enfin, la Figure 15c) indique les scores globaux qu'obtiennent les deux systèmes.

Les résultats montrent qu'il faut prendre avec précaution les données. Le PEHD recyclé peut être meilleur dans une catégorie, comme « Fossil fuels » en terme de coût de pollution, mais plus impactant écologiquement avec la catégorie « Respiratory Inorganic ». Cependant, en prenant en compte le score, donc en comparant l'ensemble des impacts, on s'aperçoit que le PEHD recyclé est écologiquement et économiquement plus performant que le PEHD vierge. On est donc bien dans une stratégie « gagnant – gagnant » sur l'ensemble des études publiées récemment.

#### 6. LES POLYMERES RECYCLES

Le plastique est devenu incontournable dans notre société. Près de 60 000 industries emploient directement 1,5 millions de personnes en Europe avec un chiffre d'affaire estimé en 2013 à 320 milliards d'euros. Malgré les crises économiques, la production de plastique ne cesse d'augmenter, passant à 299 millions de tonnes en 2013, soit une hausse de 3,9% par rapport à 2012 par exemple.

Les secteurs d'activité dépendant des matières plastiques ne cessent d'augmenter (transports, énergie, santé, bâtiment...). Parmi les plastiques, le PEHD (utilisé à 12,1% en 2013), se situe à la troisième place, derrière le PP et le PEBD. On le retrouve essentiellement dans le secteur de l'emballage et en plus faibles proportions dans la construction. Cette activité génère alors une très grande quantité de déchets plastiques qu'il faut gérer ou digérer...

Toutes matières confondues, en 2012 le recyclage des plastiques s'établissait en Europe autour de 26% alors que 36% de ces matériaux étaient récupérés et en partie valorisés lors de leur combustion dans des centres d'incinération (**Figure 16**). Malheureusement, 38% des plastiques étaient encore envoyés dans les décharges.



Figure 16 - a) Evolution du traitement des matières plastiques post-consommation entre 2006 - 2012

b) Objectif européen zéro plastiques en décharge pour 2025 (PlasticsEurope. "An analysis of European plastics production, demand and waste data" (2014))

Grâce à la prise de conscience collective et une volonté politique européenne affichée, les plastiques mis en décharges ont diminué entre 2006 et 2012 de 26% alors que le recyclage a bondi de 40% comme le montre le graphique de la **Figure 16**. L'objectif est aujourd'hui d'arriver à l'horizon 2025 à la fin de la mise en décharges pour les plastiques. Pour cela, il existe deux solutions :

- L'incinération et la valorisation énergétique des matières plastiques en fin de vie
- Le recyclage, scénario dans lequel s'inscrit ce travail de thèse et sur lequel nous reviendrons plus largement dans la suite de ce rapport.

L'incinération, ou la valorisation énergétique, est le résultat de la transformation d'un déchet en énergie thermique utilisée pour la production de chaleur et d'électricité. Le principe est simple, après collecte, les déchets plastiques sont brulés dans un incinérateur. Ce système permet de diminuer drastiquement le volume et la masse des déchets (**Figure 17**).



Figure 17 - Schéma de principe d'un incinérateur

Les déchets résiduels produits lors de l'étape d'incinération sont :

• Les gaz de combustion, filtrés et relâchés dans l'atmosphère

- Les résidus d'épuration des fumées. Ces résidus (cendres) sont destinés aux centres de stockage de déchets dangereux.
- Les imbrûlés ou mâchefers. Ces déchets peuvent être valorisés en technique routière.

Par la suite, nous allons nous intéresser plus particulièrement au recyclage des matières plastiques.

#### 6.1 PROCÉDÉ DE RÉGÉNERATION

Dans ce projet de thèse, il s'agit de comparer et d'évaluer les matières recyclées pour la fabrication de produits participant à un ouvrage d'assainissement (tubes, regards, SAUL). Suite à des échanges avec les partenaires industriels au début du projet, le choix s'est porté sur le polyéthylène haute densité. Deux types de matières recyclées ont alors été étudiés comme cela sera précisé dans le chapitre 2 : i) des matières recyclées industrielles (chute de production), issues d'une première mise en œuvre, puis broyées mécaniquement, reformulées par extrusion puis remises dans le processus de fabrication. Le second type de polyéthylène était issu de matière dite post-consommation, principalement du tri (collecte sélective) puis broyage de bouteilles de lessives, adoucissants et de lait. Nous allons donc préciser quelques points importants à connaître sur l'origine de ces matières.

Il est intéressant de rappeler que les normes NF EN 13476-2 (Septembre 2007) et NF EN 13476-3 (Mars 2009) définissent une typologie des différentes matières employées pour la fabrication des tubes d'assainissement :

- Matière vierge : matière sous forme de granulés ou de poudre qui n'a pas été soumise à une utilisation ou un traitement autre que celui exigé pour sa fabrication et à laquelle aucune matière rebroyée ou régénérée n'a été ajoutée.
- Matière rebroyée interne : matière préparée à partir de tubes et de raccords inutilisés et rejetés, y compris les chutes de production des tubes et raccords, qui est réutilisée dans une usine d'un fabricant après avoir été préalablement mise en œuvre par le même fabricant selon un processus tel que le moulage ou l'extrusion et dont la formulation complète est connue.
- Matière rebroyée externe: matière se présentant sous l'une des formes suivantes :

- matière provenant de tubes ou de raccords inutilisés et rejetés, ou de chutes de production, qui seront réutilisés et qui à l'origine ont été mis en œuvre par un autre fabricant;
- matière provenant de la production de produits thermoplastiques inutilisés autres que des tubes et des raccords, indépendamment de leur lieu de fabrication.
- Matière régénérée : est la matière se présentant sous l'une des formes suivantes :
  - matière provenant de tubes ou de raccords usagés qui ont été nettoyés et broyés ou micronisés;
  - matière provenant de produits thermoplastiques usagés autres que des tubes et des raccords qui ont été nettoyés et broyés ou micronisés. Actuellement, ce type de matières concerne principalement les corps creux rigides fabriqués en PE (bouteilles de lait, produits lessiviels, etc.), PET (bouteilles de boissons gazeuses, eaux minérales), PP (bouchons de bouteilles, gobelets).

Sur la **Figure 18** nous présentons les principales étapes du procédé de régénération de matières plastiques, dont des PEHD issus de flacons de la collecte sélective et de chute de production. La matière régénérée est alors utilisée pour la fabrication de tubes d'assainissement, gaines et bacs de collecte.



La collecte s'effectue par le citoyen. Un premier tri sélectif repose sur une démarche éco-citoyenne

Les déchets sont triés manuellement et magnétiquement. Puis envoyé dans des centre de régénération.

Les produits sont broyés mécaniquement pour atteindre une granulométrie de l'ordre de quelques millimètres.

les broyats sont lavés pour extraire papiers, impuretés (métaux, PET, PVC) puis stockés sous forme de palettes en silo.

Le broyat lavé est fondu puis tamisé (maille millimétrique), des additifs sont ajoutés (antioxydants, colorants,...) puis extrudé pour obtenir des granulés régénérés.







Figure 18 - Schéma du procédé de la régénération des déchets ménagers

La Figure 19 ci-dessous présente en particulier la proportion de PEHD recyclé obtenue pour 100 kg de flacons collectés.



Figure 19 - Régénération de PEHD issu de la collecte de 100 kg de flacons (Information Paprec)

La création **d'Eco-Emballages** a permis de recycler près de 37 millions de tonnes d'emballages ménagers depuis sa création en 1992. En 2000, 46% des déchets d'emballages ménagers ont été recyclés, contre 63% en 2009 (2,97 millions de tonnes de déchets ménagers recyclés contre un gisement de 4,70 millions de tonnes (**Figure 20**).



Figure 20 - Volume des plastiques collectés et valorisés, issus des déchets ménagers, par rapport à la quantité produite (Information Eco-Emballages)

#### 6.2 TRAÇABILITÉ DES MATIÈRES

Aujourd'hui, la norme NF EN 15343:2008 propose les modes opératoires exigés pour assurer la traçabilité des matières plastiques recyclées. Cela passe par une première étape de vérification de la matière reçue effectuée conformément à la norme NF EN 15347. Des spécifications portent sur le procédé de production des recyclats (enregistrement des variables du procédé, essais de contrôle qualité, identification des lots de production). En outre, le recycleur doit aussi communiquer les caractéristiques du lot de recyclats selon la norme appropriée (NF EN 15344 pour le PE, NF EN 15345 pour le PP). Tous les modes opératoires d'enregistrement et d'identification doivent être documentés pour assurer à l'acheteur que le niveau de traçabilité est optimal pour l'application prévue.

#### 6.3 MATIERES RECYCLEES ET COMPOSANTS D'ASSAINISSEMENT

Concernant les composants d'assainissement, la norme NF EN 13476-2 (2007) définit les caractéristiques des différentes matières constituant les systèmes de canalisations à parois structurées en poly(chlorure de vinyle) non plastifié (PVC-U), polypropylène (PP) et polyéthylène

(PE) pour les tubes et raccords avec une surface interne et externe lisse. Signalons que lorsque la surface interne est lisse et la surface externe profilée, alors c'est la norme NF EN 13476-3 (2009) qui sera à considérer.

Cependant, les normes actuelles portant sur les tubes excluent l'utilisation des matières régénérées externes pour cette application lorsque les composants sont fabriqués en PE ou PP. Cette exclusion est due à un manque de connaissances sur la durée de vie des matières recyclées.

Concernant les regards et boîtes de branchement, les normes NF EN 13598-1 et NF EN 13598-2 (Avril 2011) autorisent l'usage de matières non vierges recyclées sous certaines conditions qui figurent notamment dans la spécification technique XP CEN/TS 14541 (Mai 2014).

A ce jour, il n'existe pas de normes portant sur les propriétés à long terme des Structures Alvéolaires Ultra-Légères destinées à la réalisation de bassins de stockage ou d'infiltration d'eaux pluviales. Des travaux sont menés au niveau européen en vue de définir la qualité des matières employées pour permettre de justifier de la durabilité des ouvrages.

#### 6.4 CONCLUSION

Aujourd'hui le gisement de matières plastiques recyclées est important et de qualité.

Si le tri sélectif s'est fortement amélioré, il convient de noter que la séparation des différents matériaux n'est jamais parfaite et qu'il subsiste aujourd'hui un taux de contamination résiduel de la matière triée. Ce taux de contamination peut présenter un impact défavorable sur la durabilité de la matière recyclée. Par exemple, Brachet *et al.* (2008) ont étudié l'impact de la présence de polypropylène vierge dans du polypropylène recyclé. Ils expliquent qu'un faible taux (5%) de polymère recyclé dans la matrice vierge, fait baisser les propriétés de résistance au vieillissement du matériau. Cet effet, peut néanmoins être compensé par l'ajout de stabilisants d'après Pospisil. J *et al.* (1998).

La fourniture de matières régénérées doit donc répondre à différentes exigences :

- L'origine des matières doit être maîtrisée. En effet, le fabricant de composant doit, pour des raisons de maîtrise du procédé, avoir à disposition une matière dont les caractéristiques rhéologiques sont les plus constantes possibles. Pour améliorer la constance de ces caractéristiques, le régénérateur peut séparer les lots de matière et reconstituer des mélanges en vue de respecter au mieux le cahier des charges du fabricant de composant.
- L'usage de matières régénérées doit s'accompagner de contrôles à une fréquence adaptée tant pour le régénérateur que pour le fabricant.

Notons que l'usage d'une source unique de matières post-fabrication permet de réduire la variabilité des caractéristiques du produit final obtenu.

Certains fabricants produisent des tubes d'assainissement fabriqués à partir de matières régénérées depuis plus de 20 ans avec un coût de production plus faible qu'avec des matières vierges. Ces tubes sont utilisés pour la réalisation de réseaux d'eaux pluviales, parfois en contradiction avec les règles de l'art (Fascicule 70) qui ne font pas de distinction entre les différents types de réseaux. Indiscutablement, les progrès réalisés au niveau du tri et des techniques de régénération ainsi que la prise en compte de l'impact environnemental des produits de ces matières sont des facteurs incitant au développement de ces matières.

#### 7. PROJET DE THESE : LES ENJEUX

L'analyse de cycle de vie et les études sur le coût du cycle de vie nous ont permis de cerner l'importance et l'intérêt environnemental et économique d'utiliser les PEHD comme matériau dans le bâtiment et en particulier dans les réseaux d'assainissement. Pour autant nous avons aussi mis en évidence qu'il ne fallait pas parler du polyéthylène mais « des » polyéthylènes tant les propriétés d'usage et à long terme étaient sensibles aux variations de leur structure macromoléculaire, à l'organisation cristalline, aux molécules liens de la phase amorphe, etc. Nous y reviendrons largement dans la suite de ce travail. La question qui demeure donc aujourd'hui est de savoir au-delà de l'intérêt environnemental et économique, si les PEHD recyclés et régénérés conservent leurs performances mécaniques et physico-chimiques pour une utilisation pendant 50 ans dans un réseau enterré d'assainissement ? Car c'est bien là que l'économie sera concrétisée, si les matières régénérées sont en mesure d'assurer leur fonction tout au long de la vie du produit.

Les objectifs de ce travail de recherche vont ainsi se focaliser sur :

- l'évolution des propriétés macroscopiques d'éprouvettes en PEHD vierge et recyclé, et d'interprétation de ces évolutions au regard des modifications microscopiques engendrées par la régénération.

- l'évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques des matières issues de résines vierges et recyclées, soumises à des conditions de vieillissement accéléré.

- le rôle des contaminants

- l'impact des opérations de nettoyage et recyclage sur les propriétés intrinsèques du polymère et des composants mis en œuvre.

Cela permettra d'estimer le comportement à long terme des matières recyclées et proposer des recommandations quant à leur utilisation dans le domaine d'emploi considéré.

#### 8. RÉFÉRENCES

Ammala, A., Bateman, S., Dean, K., Petinakis, E., Sangwan, P., Wong, S. and Leong, K. H. (2011). An overview of degradable and biodegradable polyolefins. *Progress in Polymer Science*, *36*(8), 1015-1049.

Bhateja, S. K., Andrews, E. H., and Young, R. J. (1983). Radiation-induced crystallinity changes in linear polyethylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 21*(4), 523-536.

Bonhomme, S., Cuer, A., Delort, A. M., Lemaire, J., Sancelme, M., and Scott, G. (2003). Environmental biodegradation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, *81*(3), 441-452.

Cacciari, I., Quatrini, P., Zirletta, G., Mincione, E., Vinciguerra, V., Lupattelli, P., and Sermanni, G. G. (1993). Isotactic polypropylene biodegradation by a microbial community: physicochemical characterization of metabolites produced. *Applied and environmental microbiology 59*(11): 3695-3700.

Carrega, M. (2007). Matériaux polymères, Dunod.

Colin, X., Monchy-Leroy, C., Audouin, L., andVerdu, J. (2007). Lifetime prediction of polyethylene in nuclear plants. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam *Interactions with Materials and Atoms*, *265*(1), 251-255.

Corrales, T., Catalina, F., Peinado, C., Allen, N. S., and Fontan, E. (2002). Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 147(3), 213-224.

Craighill A. l. and Powell J. C.. (1996) Lifecycle assessment and economic evaluation of recycling: a case study, Resources, *Conservation and Recycling* 17:75-96

Fayolle, B., Colin, X., Audouin, L., andVerdu, J. (2007). Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene. *Polymer degradation and stability*, *92*(2), 231-238.

FD ISO 11266, Qualité du sol - Lignes directrices relatives aux essais en laboratoire pour la biodégradation de produits chimiques organiques dans le sol sous conditions aérobies (Avril, 1997)

Fei Du, Woods, G. J., Kang, D., Lansey, K. E., and Arnold, R. G. (2012). Life cycle analysis for water and wastewater pipe materials. *Journal of Environmental Engineering*.

Fontanille M., Gnanou Y., 2010, Chimie et Physico-Chimie des Polymères 2è édition, DUNOD

Frank, A., Pinter, G., and Lang, R. W (2009). Prediction of the remaining lifetime of polyethylene pipes after up to 30 years in use. *Polymer Testing 28*(7): 737-745.

Gardette, M., Perthue, A., Gardette, J. L., Janecska, T., Földes, E., Pukánszky, B., andTherias, S. (2013). Photo-and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polymer Degradation and Stability*, *98*(11), 2383-2390.

Gugumus F. (2005).Physico chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer. Part 10 : mechanisms and formal kinetics of hydroxyl group formation, *Polymer Degradation and Stability* 87, pp. 245-256

Gugumus, F. (2002).Re-examination of the thermal oxidation reactions of polymers 2.Thermal oxidation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 76(2): 329-340.

Hadad, D., Geresh, S., and Sivan, A. (2005). Biodegradation of polyethylene by the thermophilic bacterium Brevibacillus borstelensis. *Journal of applied microbiology*, *98*(5), 1093-1100.

ISO/TR 10358, Tubes et raccords en matières plastiques. Tableau de classification de la résistance chimique. (Juin, 1993)

Journal Officiel, Marché public des travaux – Cahier des Clauses Techniques Générales – Fascicule n°70 – Ouvrages d'assainissement, Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie, Juin 2012

Khelidj, N., X. Colin, *et al.* (2006). Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part II. Low temperature thermal oxidation. *Polymer Degradation and Stability 91*(7): 1598-1605.

Kratochvilla, T. R. and H. Dragaun (2008). Morphological considerations on slow crack growth in polyethylene pipes under different production conditions. *Proc., Plastics Pipes Conf. XIV*.

NF EN 13476-2, Systèmes de canalisations en plastiques pour les branchements et les collecteurs d'assainissements sans pression enterrés - Systèmes de canalisation à parois structurées en poly(chlorure de vinyle) non plastifié (PVC-U), polypropylène (PP) et polyéthylène (PE) - Partie 2 : spécifications pour les tubes et raccords avec une surface interne et externe lisse et le système, de Type A (Septembre 2007)

NF EN 13476-3, Systèmes de canalisations en plastique pour les branchements et les collecteurs d'assainissements sans pression enterrés - Systèmes de canalisation à parois structurées en poly(chlorure de vinyle) non plastifié (PVC-U), polypropylène (PP) et polyéthylène (PE) - Partie 3 : spécifications pour les tubes et raccords avec une surface interne lisse et une surface externe profilée et le système, de Type B (Mars 2009)

NF EN 13598-1, Systèmes de canalisations en plastique pour les branchements et les collecteurs d'assainissement enterrés sans pression - Poly(chlorure de vinyle) non plastifié (PVC-U), polypropylène (PP) et polyéthylène (PE) - Partie 1 : spécifications pour raccords auxiliaires y compris les boîtes de branchement (Avril 2011)

NF EN 13598-2, Systèmes de canalisations en plastiques pour les branchements et les collecteurs d'assainissement enterrés sans pression - Poly(chlorure de vinyle) non plastifié (PVC-U), polypropylène (PP) et polyéthylène (PE) - Partie 2 : spécifications relatives aux regards et aux boîtes d'inspection et de branchement dans les zones de circulation et dans les réseaux enterrés profondément (Tirage 2) (Février 2010)

NF EN 15343, Plastiques - Plastiques recyclés - Traçabilité du recyclage des plastiques et évaluation de la conformité et de la teneur en produits recyclés (Février 2008)

NF EN 15344, Plastiques - Plastiques recyclés - Caractérisation des recyclats de polyéthylène (PE) (Février 2008)

NF EN 15345, Plastiques - Plastiques recyclés - Caractérisation des recyclats de polypropylène (PP) (Février 2008)

NF EN 15347, Plastiques - Plastiques recyclés - Caractérisation des déchets de plastiques (Février 2008)

NF EN ISO 14040, Management environnemental - Analyse du cycle de vie - Principes et cadre (Octobre 2006)

Orr, I. G., Hadar, Y., and Sivan, A. (2004). Colonization, biofilm formation and biodegradation of polyethylene by a strain of Rhodococcus ruber. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 65(1), 97-104.

PlasticsEurope. (2014). An analysis of European plastics production, demand and waste data

Porter, R. S., and Casale, A. (1985). Recent studies of polymer reactions caused by stress. *Polymer Engineering and Science*, *25*(3), 129-156.

Pospisil, J., Horák, Z., Kruliš, Z., and Nešpůrek, S. (1998). The origin and role of structural inhomogeneities and impurities in material recycling of plastics. *Macromolecular Symposia 135*(1): 247-263.

Puissant, S. (2009). Lignes d'extrusion de tubes: Étapes de fabrication. Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites, (AM3642).

Richaud, E. (2013). Kinetic modelling of phenols consumption during polyethylene thermal oxidation. *European Polymer Journal, 49*(8), 2223-2232.

Richaud, E., Fayolle, B., and Verdu, J. (2011). Polypropylene stabilization by hindered phenols-Kinetic aspects. *Polymer Degradation and Stability*, *96*(1), 1-11.

Simões, C. L., Pinto, L. M. C., and Bernardo, C. A. (2013). Environmental and economic assessment of a road safety product made with virgin and recycled PEHD: a comparative study. *Journal of environmental management, 114*, 209-215.

Sivan, A., Szanto, M., and Pavlov, V. (2006). Biofilm development of the polyethylene-degrading bacterium Rhodococcus ruber. *Applied microbiology and biotechnology*, *72*(2), 346-352.

Verdu, J. (2002). Différents types de vieillissement chimique des plastiques. Ed. Techniques Ingénieur.

Verdu, J., et Fayolle, B. (2005). Vieillissement physique des matériaux polymères. *Techniques de l'Ingénieur*.

Wilski, H. (1987). The radiation induced degradation of polymers. International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry, 29(1), 1-14.

Xingzhou, H. (1997). Wavelength sensitivity of photo-oxidation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 55(2), 131-134.

XP CEN/TS 14541, Tubes et raccords en plastique - Caractéristiques pour l'utilisation de matières non vierges en PVC-U, PP et PE (Mai 2014)

Yamada-Onodera, K., Mukumoto, H., Katsuyaya, Y., Saiganji, A., and Tani, Y. (2001).Degradation of polyethylene by a fungus, Penicillium simplicissimum YK. *Polymer Degradation and Stability* 72(2): 323-327.

### **CHAPITRE II**

## MATERIAUX, PROCEDE DE MISE EN FORME ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Dans ce chapitre, seront présentés les différents matériaux étudiés, la mise en forme des matières, ainsi que les conditions d'exposition permettant un vieillissement accéléré rendant l'étude compatible avec la durée d'une thèse. Dans un premier temps, nous décrirons les outils nous permettant d'accéder à une caractérisation physico-chimique des polymères étudiés. Ensuite nous aborderons les techniques de détermination des propriétés mécaniques instantanées en fonction du temps. Nous préciserons enfin les différentes techniques et le plan d'analyses utilisés pour caractériser et suivre l'évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques des PEHD au fur et à mesure de leur vieillissement.

#### 1. MATERIAUX ETUDIES

Les matériaux étudiés sont des polyéthylènes haute densité, fournis par des fabricants de tubes et composants de réseaux d'assainissement. Ils présentent des formulations industrielles dont certains éléments ne nous ont pas été communiqués, tel que les types d'additifs et d'antioxydant utilisés, ou les formulations de mélange quand c'était le cas, donnant à l'étude une difficulté supplémentaire. Finalement 5 grades de PEHD ont été retenus, dont l'origine est décrite ci-dessous :

• <u>Matière A</u>: PEHD vierge formulée pour extrusion. Il s'agissait d'un polyéthylène de classe PE100, très largement utilisé dans la fabrication de tubes sous pression pour l'alimentation d'eau potable. Comme nous le verrons pas la suite, ce polyéthylène dit de troisième génération est le mélange d'un homopolymère de polyéthylène linéaire, et d'un

#### CHAPITRE II : MATERIAUX, PROCEDE DE MISE EN FORME ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

copolymère statistique d'éthylène et de  $\alpha$ -oléfines (comonomères), présentant ainsi un profil de masse molaire bimodal.

- <u>Matière B</u>: matière formulée constituée d'une fraction supérieure à 80% de matière vierge, la seconde fraction étant du PEHD recyclé interne. Signalons que nous n'avons pas pu obtenir plus d'informations sur les grades des polymères PEHD mélangés dans cette matière. Le fabricant l'utilise dans la fabrication de tubes d'assainissement ne subissant pas de pression interne.
- <u>Matière C</u> : matière recyclée interne
- <u>Matière D</u>: matière régénérée et stabilisée issue de déchets post-consommation. Le fabricant nous a indiqué que cette résine était utilisée régulièrement dans la fabrication de tubes d'assainissement dont certains sont posés et toujours en usage depuis 15 ans. Signalons que cette matière présentait une forte odeur de produit lessiviel, ce qui ne laissait aucun doute sur son origine.
- <u>Matière E</u>: matière régénérée non stabilisée issue de déchets post-consommation. Il s'agissait d'une matière à bas coût. La matière proche du grade D par son origine, n'avait pas été tamisée, ni même stabilisée. Elle n'avait pas subi l'étape dite de « *compoundage* », décrite Figure 18 du chapitre 1.

Le Tableau 8 récapitule les données communiquées sur les matières fournies par les industriels.
Tableau 8 - Liste des matières fournies par les industriels partenaires et informations communiquées par ces derniers (MFI= : g/10min (190°C, 5kg selon ISO 1133;  $T_f$ = 124-128°C selon ISO 11357-3).

Matière A	Matière B	Matière C	Matière D	Matière E	
Vierge PE100	Mélange vierge et recyclée	Recyclée interne	Régénérée post- consommation	Régénérée sans antioxydant	
TIO > 20 min	TIO > 20 min	TIO > 20 min	TIO > 20 min	TIO < 20 min	
Densité : 0,959	Densité : 0,938	Densité : 0,964			
MFI= 0,3	MFI=0,56	MFI=1,11	MFI= 1,6	MFI= 1,5	
$T_f = 124-128^{\circ}C$					
Cendres : 2,25%					

## 2. MISE EN FORME DES MATIERES

## 2.1 EPROUVETTES HALTÈRES

Pour mener à bien notre travail, et tout particulièrement pour les essais mécaniques, nous avons estimé nécessaire d'obtenir environ 1500 éprouvettes en PEHD (**Figure 21**). Le procédé de moulage par injection nous permettait un approvisionnement rapide dès le début des travaux de thèse. Ces matières ont été injectées pour la réalisation d'éprouvettes haltères au moyen d'une presse à injecter de marque DK Technologies Series NGH dont la force de fermeture est de 110T (IUT de Nantes).



# Figure 21 - Gauche : photo du moule d'injection utilisé pour la réalisation de nos éprouvettes haltères ;

## Droite : exemple d'éprouvettes injectées (PEHD-B) haltères.

Les éprouvettes haltères respectent les dimensions recommandées par la norme NF EN ISO 527-2 (2012). Lors de l'injection des éprouvettes, la matière était à 185°C (zone de plastification) et le moule d'injection à 25°C. Le cycle d'injection indicatif des matières est indiqué sur la **Figure 22** ci-dessous.



Figure 22 - Exemple de cycle observé lors de l'injection des éprouvettes haltères.

## 2.2 EPROUVETTES POUR ESSAIS DE RESISTANCE AUX CONTRAINTES CIRCONFERENTIELLES - ESSAI "NOL RING"

Parallèlement, les matières A et D ont été injectées sous forme de tubes de diamètre 29 mm et de longueur de 102 mm (2 mm d'épaisseur de paroi, **Figure 23**). La durée du cycle utilisé pour l'injection des tubes était de 28s. Elle fut réalisée sur une presse JETMASTER ayant une capacité de 98t par la société CEMI (44620, La Montagne). Les différents paramètres lors du moulage par injection des tubes sont les suivants :

- Durée totale du cycle : 28s,
- Température du fourreau : de 150 à 180°C,
- Phase de remplissage: 1.9s,
- Phase de maintien en pression : 30 bars pendant 1.5s,
- Phase de refroidissement : 22s,
- Ouverture du moule et éjection de la pièce.

On notera que ces conditions d'injection diffèrent légèrement de celles ajustées lors de l'injection des éprouvettes haltères, pour tenir compte de la différence d'épaisseur des 2 types de géométrie.



Figure 23 - Gauche : photo de 2 tubes réalisés par moulage par injection ; Droite : éprouvettes d'essai « Nol ring » issues des tubes injectés en matière D

Sur la Figure 24, le schéma de principe de l'outillage réalisé durant la thèse pour la réalisation d'éprouvette d'essai « Nol ring » (détermination des propriétés mécaniques circonférentielles) est présenté. Ce dispositif a été dimensionné pour s'adapter sur la machine d'essais mécaniques disponible au CSTB, en accord avec les recommandations issues de la norme

XP T 54-986. L'outillage a été réalisé conformément aux dimensions des tubes injectés. Pour la découpe des éprouvettes, le fraisage des tubes aux dimensions requises et la réalisation des gorges, un dispositif de fixation sur un tablier d'une fraiseuse et un noyau placé à l'intérieur du tube ont été réalisés. Des fraises de 12 mm de diamètre sont recommandées pour tronçonner les tubes et des fraises de 6,5 mm de diamètre pour la réalisation des gorges. Les fraises utilisées sont conçues pour travailler le polyéthylène. L'usinage des gorges a été réalisé à l'aide d'une fraise hélicoïdale de 6.5 mm de diamètre, à trois dents. La vitesse de la fraise était de 1200 tours/minute.



## Figure 24 - Schéma de principe et photo des outillages mises en place pour la réalisation d'éprouvettes d'essai dites « Nol ring »

Signalons que plus de 40 tubes ont été injectés, pour permettre la réalisation de plus de 100 éprouvettes d'essai « Nol ring ».

#### 2.3 POUDRE CRYOBROYEE POUR LES ETUDES DE RMN DU SOLIDE

Afin de mener les expérimentations par RMN du solide, et après plusieurs tentatives infructueuses, nous avons réduit les différents matériaux en poudre. D'une part la masse de poudre dans le rotor était mieux répartie, d'autre part, pour les études de vieillissement accéléré nous espérions obtenir plus de signal et ainsi réduire les temps d'acquisition en travaillant sur une surface développée plus grande. Les matières A, C et D ont donc été cryobroyées à l'Institut des Matériaux, Molécules, Matière du Mans (IMMM) sur un appareil de type cryomill 6770 de chez

SPEX. Les granulés étaient préalablement refroidis dans de l'azote liquide durant 2 min, puis le cryobroyage était mené durant 5 min. La **Figure 25** montre la poudre de PEHD ainsi obtenue.



Figure 25 - Poudre obtenu après cryobroyage à l'IMMM

## 3. TECHNIQUES D'ANALYSE

Afin de suivre l'évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques des PE étudiés, les techniques d'analyse suivantes ont été employées.

#### 3.1 ANALYSES THERMIQUES

#### 3.1.1 ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE

Les AED (Analyses Enthalpiques Différentielles ou Differential Scanning Calorimetry (DSC)) sont utilisées en routine pour l'étude des polymères semi-cristallins. Ces analyses permettent d'accéder à divers paramètres tels que la température de transition vitreuse, la température de fusion, le taux de cristallinité et le temps d'induction à l'oxydation. Les analyses sont réalisées au moyen d'une DSC Q200 de TA Instruments étalonnée avec de l'indium ayant une pureté de 99.999 %.

#### 3.1.1.1 Température de fusion et taux de cristallinité

Le principe du calorimètre est de mesurer le flux de chaleur nécessaire au maintien d'un matériau à la même température que celle d'un échantillon de référence inerte. L'enregistrement

d'un signal proportionnel à la différence de flux de chaleur entre ces deux matériaux permet de déterminer l'enthalpie de fusion. Celle-ci est caractéristique de la phase cristalline présente dans l'échantillon.

Durant les mesures réalisées, un échantillon ayant une masse de 13±2 mg est introduit dans un creuset en aluminium recouvert d'un couvercle en aluminium non hermétique. L'échantillon suit le cycle thermique suivant :

- Isotherme pendant 3 min
- Rampe de température de 10°C/min jusqu'à -40°C
- Rampe de température de 5°C/min jusqu'à 180°C
- Rampe de température de 5°C/min jusqu'à -40°C
- Rampe de température de 5°C/min jusqu'à 180°C
- Rampe de température de 20°C/min jusqu'à 30°C

La mesure ainsi effectuée permet de déterminer la température de fusion (extremum du pic endothermique) et le taux de cristallinité par intégration du pic de l'enthalpie de fusion. Cette technique nous permettra de caractériser la morphologie du polymère étudié :

- La température de fusion permettra d'estimer la taille des cristaux et la masse molaire du matériau. Ainsi, une température de fusion élevée implique généralement de gros cristaux issus d'une masse molaire élevée et d'un degré d'enchevêtrement faible.
- Le taux de cristallinité sera déterminé par le rapport de l'enthalpie de fusion du polymère (ΔH<sub>f</sub>) et l'enthalpie de fusion du même polymère à l'état théorique de 100% cristallin (ΔH<sup>0</sup><sub>f</sub>) selon la formule :

$$Xc = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}$$

La valeur de  $\Delta H_f^0$  utilisée dans ce travail fut fixée à 293 J/g pour le PEHD (Porter, R. S., 1980).

Chaque mesure est reproduite 3 fois et les valeurs données dans ce document sont les moyennes des 3 essais. Signalons enfin que par intégration des aires des pics de fusion du polyéthylène autour de 130°C et celui du polypropylène autour de 160°C, il nous a été possible de déterminer le taux de polypropylène présent comme contaminant dans les matières régénérées.

#### 3.1.1.2 Temps d'induction à l'oxydation

Le temps d'induction à l'oxydation (TIO) représente la durée nécessaire pour amorcer l'oxydation du polyéthylène sous dioxygène pur à température constante (**Figure 26**). Dans le cas de polymères stabilisés (antioxydants, anti-UV, charges, etc.), le TIO correspondra à la durée d'activité des antioxydants et des stabilisants. Cette mesure est particulièrement importante car elle est utilisée industriellement pour la qualification des produits à longue durée de vie.

Ces analyses ont été menées sur des échantillons de PEHD ayant une masse d'environ 13 mg dans un creuset en aluminium ouvert. La cellule d'analyse thermique est portée de 50 à 200°C sous un flux de diazote (50mL/min) avec une rampe en température de 20°C/min. La température de 200°C atteinte, elle est maintenue pendant 3 minutes puis un changement de gaz est fait et un flux de dioxygène (50mL/min) est appliqué. Le début de l'oxydation de l'échantillon a été déterminé en traçant une tangente à la ligne de base isotherme et la pente la plus importante du pic exothermique (NF EN 728). Les essais sont répétés trois fois pour la reproductibilité.



Figure 26 - Courbe typique obtenue lors de la détermination du TIO à 200°C

Comme pour les mesures de taux de cristallinité, chaque mesure d'TIO est la moyenne obtenue lors de 3 essais consécutifs.

#### 3.1.2 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées avec une ATG Q2000 de chez TA Instruments. L'analyse consiste à mesurer les pertes de masse en conditions dynamiques (rampe de température) ou en conditions isothermes (température constante), sous atmosphère inerte ou oxydante. Son principe de fonctionnement est basé sur une microbalance qui permet de mesurer la masse de l'échantillon durant l'essai en fonction de la température et du temps. En traçant la dérivée de la courbe obtenue au cours de l'analyse on peut accéder au nombre de processus de dégradation ayant lieu et à quelle température ces derniers ont lieu.

Ces analyses nous ont permis de déterminer le taux de cendres d'un échantillon (taux de matière inorganique) et de mesurer les températures de décomposition de nos polymères. Le programme utilisé sous azote dans ce cas était :

- Maintien de la température à 30°C
- Rampe en température à 20°C/min jusqu'à 600°C
- Isotherme à 600°C pendant 3min
- Changement de gaz :  $N_2 \rightarrow O_2$
- Isotherme à 600°C pendant 3 min

Toutes les mesures fournies dans ce document ont été reproduites 3 fois.

## 3.2 INDICE DE FLUIDITÉ À CHAUD

Cet indice, très utilisé dans l'industrie des matières plastiques et particulièrement pour les polyoléfines, donne une indication quant à la processabilité/transformation du plastique. La mesure de l'indice de fluidité à chaud ou le Melt Flow Index (MFI) est un test qui mesure l'écoulement d'une résine à travers une filière (**Figure 27**). Plus précisément, c'est le taux de polymère fondu qui est extrudé par la filière capillaire (2.1 mm de diamètre) durant un temps donné, poussé par une charge identifiée (**Figure 27**). L'unité est le gramme par 10 minutes. Dans notre travail, la masse spécifique pour tester les résines polyéthylènes était de 5 kg. Mais on rencontre aussi des essais réalisés avec des masses de 2.16 kg.



#### Figure 27 - Schéma de principe du plastomère d'extrusion utilisé pour la détermination du MFI des résines de PE

La mesure du MFI est aussi un indicateur de la distribution des masses molaires de la résine. Sa valeur pour un polymère donné évolue comme inversement proportionnel à la masse molaire du polymère. Dans ce travail, les indices de fluidité à chaud sont mesurés au moyen d'un plastomère d'extrusion de DYNISCO Polymer Test. Les essais, réalisés suivant la norme NF EN ISO 1133 : 2005, sont menés à 190°C avec 5kg de charge nominale. Tous les essais sont répétés trois fois. L'indice de fluidité à chaud correspond à la moyenne calculée sur les trois échantillons, de la masse en grammes de polymère, ayant traversé une filière durant 10min. Il est calculé par la formule suivante :

$$MFI(T, m_{nom}) = \frac{m \cdot t_{ref}}{t}$$

Où T a été fixé dans notre travail à 190°C et  $m_{nom}$  à 5kg. La masse moyenne en grammes mesurée des extrudas *m*, alors que *t* est l'intervalle de temps entre deux coupes, en secondes et t<sub>ref</sub> = 600, pour permettre de passer des g/s en g/10min.

#### 3.3 RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE A L'ETAT SOLIDE

L'étude par RMN du solide réalisée dans ce travail a permis d'étudier la composition des mélanges (polyéthylène/polypropylène) et de vérifier la présence de comonomères dans les résines étudiées. Les spectres RMN quantitatifs du <sup>13</sup>C se sont révélés suffisamment résolus pour permettre l'évaluation de la concentration en monomères. En effet, à partir des concentrations en

 $-CH_{3}$  ou de carbones tertiaires, il est possible aussi d'accéder à la concentration des motifs hexyles ou butyles, donc à la concentration en comonomère, et d'avoir une indication sur le taux de ramification.

Ces spectres ont été réalisés à l'Institut des Matériaux de Nantes avec la collaboration de Michael Paris. Les spectres ont été acquis sur un spectromètre Bruker Avance III 500MHz en utilisant une sonde CP-MAS (Cross-Polarization and Magic Angle Spinning) 4mm. La fréquence MAS a été fixée à 14 kHz et un découplage <sup>1</sup>H d'amplitude de champ radiofréquence (RF) de 88 kHz a été utilisé. Les spectres {<sup>1</sup>H} -<sup>13</sup>C CP-MAS ont été acquis avec un temps de contact de 2 ms et un temps de recyclage <sup>1</sup>H de 3s. Les spectres quantitatifs du <sup>13</sup>C ont été obtenus avec une unique excitation  $\pi/4$  (champ RF de 56 kHz) et un temps de recyclage de <sup>13</sup>C de 240s. Les spectres ont été référencés par rapport au tétraméthylsilane en utilisant la raie à 29,5 ppm de l'adamantane comme référence secondaire.

## 3.4 CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STÉRIQUE

La chromatographie d'exclusion stérique (CES) permet de séparer les macromolécules en fonction de leur taille et ainsi de déterminer la distribution des masses molaires et de caractériser la masse la plus probable et la masse moyenne.

Les polymères hautement cristallins tels que le polyéthylène ne sont solubles qu'à des températures élevées dans des solvants chlorés. En effet, une température élevée est nécessaire pour briser la structure cristalline ordonnée, un refroidissement de la matière entrainerait la recristallisation et la précipitation du polymère dans la solution. Ainsi, la température élevée est requise tout au long de l'analyse pour assurer que les échantillons restent en solution. Cela impose plusieurs exigences à l'instrument d'analyse pour les polyoléfines, en particulier de fonctionner avec le 1,2,4-trichlorobenzène (TCB) comme solvant à des températures comprises entre 135 à 170 ° C (en fonction de la masse molaire et de la cristallinité) pour assurer une bonne dissolution du polymère.

Les analyses ont été effectuées en utilisant un système Viscotek (de Malvern Instruments) équipé d'une combinaison de trois colonnes (Polefin 300 mm x 8 mm de diamètre venant de Polymer Standards Service avec une porosité de 1 000 A, 100 000 A et 1 000 000 A). Les

échantillons ont été dissous dans la phase mobile à une concentration de 5 mg.mL<sup>-1</sup>. 200mL d'échantillon ont été élués dans le 1,2,4-trichlorobenzène en utilisant un débit de 1 mL.min<sup>-1</sup> à 150 °C. La phase mobile a été stabilisée avec du 2,6-di (tert-butyl) -4-méthylphénol (200 mg.L<sup>-1</sup>). La détection en ligne a été réalisée avec un détecteur différentiel d'indice de réfraction et un détecteur de viscosimètre pour la mesure absolue de la masse molaire par étalonnage universel. Le logiciel OmniSEC a été utilisé pour les calculs. Ces analyses donnent accès aux masses molaires moyennes ainsi qu'à la distribution des masses molaires. On détermine couramment les trois premiers moments de la distribution, à savoir :

- la masse molaire moyenne en nombre Mn,
- la masse molaire moyenne en masse Mw,
- la masse molaire moyenne en z Mz.

On détermine aussi les indices de polydispersité Ip = Mw/Mn. Ainsi, les informations recueillies permettent d'avoir une idée sur la structure du polyéthylène. Les analyses ont été effectuées en collaboration avec Olivier Boyron du CNRS à Lyon.

#### 3.5 ANALYSE PAR MICRO FLUORESCENCE A RAYONS X (µ-XRF)

La micro-fluorescence à rayons X nous a permis d'accéder à une analyse élémentaire quantitative des métaux présents à l'état de trace dans l'échantillon sur une profondeur de 50  $\mu$ m environ. Les analyses ne sont pas destructives. Le principe de mesure consiste à bombarder une zone de l'échantillon avec des rayons X, lorsque ces derniers rencontrent l'échantillon, ils sont réémis sous forme d'énergie et notamment des rayons X. Les rayons X réémis sont analysés et classés par énergie. Ils sont caractéristiques des éléments qu'ils ont rencontrés comme l'illustre la **Figure 28**. Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre M4 Tornado de chez Bruker, Fonctionnant à 50keV/300  $\mu$ A. Le faisceau produit par une source au Rh (Zr) était focalisé à l'aide d'un capillaire de 25  $\mu$ m et l'ensemble des analyses ont été menées sous un vide primaire. Deux tailles de zone cartographiée ont été choisies : 89.8 x 5.22 mm et 1.43 x 1.08 mm selon l'information recherchée. L'ensemble des mesures a été mené en collaboration avec Dimitri Deneele de l'IFSTARR Nantes.



Figure 28 - Spectre µ-XRF de la matière « B ». En insert, une cartographie du Fer présent à la surface analysée (1,43 x 1,08 mm)

#### 3.6 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE EN MODE ATR

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourrier (FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) consiste à mesurer l'absorption d'un rayonnement infrarouge compris entre 400 et 4000 cm<sup>-1</sup> (2 500 et 25 000 nm) par l'échantillon à analyser. Le diagramme d'absorption obtenu présente des bandes dites d'absorption, caractéristiques du matériau étudié. Ce spectre est parfois qualifié d'empreinte digitale du matériau. Il est aussi possible d'identifier indépendamment les groupements chimiques par une analyse fine des bandes d'absorption, dites aussi bandes vibrationnelles. Au cours de cette étude, cette technique sera utilisée principalement pour i) suivre la dégradation des matériaux, notamment en suivant la formation de pics d'absorption entre 1600 et 1800 cm<sup>-1</sup>, ii) caractériser la présence des antioxydants et iii) confirmer la présence de polypropylène résiduel dans les résines régénérées.

Les spectres infrarouges ont été acquis sur un spectromètre Thermo FTIR Nicolet Nexus 6700 R (utilisation d'un cristal/prisme en diamant synthétique). Un « blanc » est réalisé de 4000 cm<sup>-1</sup> à 400 cm<sup>-1</sup> avec 32 scans. L'analyse des échantillons est réalisée dans les mêmes conditions. L'analyse en mode réflexion totale atténuée (ATR : Attenuated Total Reflection) est utilisée ici car les échantillons sont trop épais et opaques pour utiliser le mode transmission. Les résultats obtenus témoigneront de phénomènes de surface (profondeur de pénétration du faisceau IR de 2 à 5 microns seulement).

Le spectre présenté **Figure 29** présente la signature caractéristique des PEHD. L'attribution des principales bandes de l'homopolymère (polyéthylène linéaire) est rappelée dans le **Tableau 9**, et les zones d'intérêt dans notre travail sont indiquées sur la figure.



Figure 29 - Spectres ATR d'un PEHD injectés. Les zones d'intérêt sont reportées avec les crochets bleus sur la figure.

Tableau 9 - Principales bandes d'absorption IR du PE et leurs attributions (	Gulmine <i>et</i>
<i>al.</i> 2002)	

Nombre d'onde (cm-1)	Attribution
2919	Elongation de valence ( <i>stretching</i> ) asymétrique de CH <sub>2</sub>
2851	Elongation de valence symétrique de CH2
1473 et 1463	Déformation angulaire ( <i>bending</i> ) de CH <sub>2</sub>
1377	Déformation CH3 (fin de chaîne, ramification)
1366 et 1351	Déformation de balancement ( <i>wagging</i> ) de CH <sub>2</sub>
1306 1304	Déformation de torsion de CH2
720	Déformation de rotation ( <i>rocking</i> ) de CH2

#### 3.7 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) ET ANALYSE EDS

Dans cette étude, l'appareil utilise est un microscope électronique à balayage de type JEOL, JSM 5800LV fonctionnant sous une tension d'accélération du faisceau d'électrons de 15 KV et muni d'un détecteur d'électrons secondaires, ainsi que d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés. Le spectromètre en dispersion d'énergie (EDX) pour l'analyse chimique est un SAMx SDD d'une résolution de 123eV. Les analyses ont été réalisées à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes.

#### 4. ESSAIS MECANIQUES

#### 4.1 TRACTION UNIAXIALE

Les essais de traction uniaxiale ont été effectués sur une presse MTS ayant une capacité de 100kN. Un capteur de 2kN, de marque FGP Instrumentation a été utilisé lors des essais. La longueur entre les repères est de 75mm et la vitesse d'essai est de 1mm/min jusqu'à 0,3% de déformation puis elle passe à 50mm/min jusqu'à rupture. Les échantillons sont préparés selon la norme NF EN ISO 527-2 (2012). Les valeurs moyennes de module d'élasticité, de contrainte au seuil ainsi que de l'allongement au seuil et à rupture sont mesurées à partir de cinq échantillons pour chaque grade et pour chaque temps de vieillissement.

#### 4.2 TRACTION EN CONTRAINTE CIRCONFÉRENTIELLE

A la lecture de la bibliographie, il est apparu important de mettre au point l'essai en contrainte circonférentielle, essai dit « Nol ring » afin de l'évaluer comme moyen de caractérisation des matières recyclées dans la fabrication de tubes d'assainissement. En effet cet essai permet de tester la résistance des anneaux de tubes soumis à une contrainte circonférentielle analogue à celle engendrée par l'essai de résistance à la pression hydrostatique comme nous le montrerons dans le chapitre 3, à l'aide de modélisation par éléments finis. Parallèlement, Sanchez *et al.* (2006) ont montré que des essais effectués dans le sens longitudinal et circonférentiell aboutissaient à un résultat similaire au niveau de la contrainte au seuil d'écoulement. De la même manière, ils ont comparé les essais de traction circonférentielle à des essais de montée en pression rapide. Le calcul des pressions à rupture obtenus à partir des essais de traction circonférentielle (au premier seuil et à rupture) aboutit au même résultat que les essais de montée rapide en

pression. Le lien entre les deux essais étant ainsi effectué, il fut décidé dans le cadre de la thèse, de mettre en place cet essai au sein du laboratoire mécanique du CSTB -Nantes.

Cette méthode d'essai a été mise en place au CSTB de Nantes lors de ce travail de thèse. La réalisation de l'outillage (**Figure 31**) et le protocole de préparation des échantillons et des expériences ont suivi les préconisations de la norme expérimentale XP T 54-986(2013). La **Figure 30** illustre un essai « Nol ring » ainsi qu'un exemple de courbe obtenue.



Figure 30 - Outillage en cours d'essai et courbes contrainte/déformations obtenues lors de l'essai « *Nol Ring* » sur deux éprouvettes en matière « A » non vieillie (vierge) (éprouvette avec gorges)



Figure 31 - Outillage réalisé pour l'essai de résistance aux contraintes circonférentielles : 1 : étriers, 2 : demi-cylindres, 3 : goupilles, 4 : éprouvette, 5 : vue globale du montage (Photo CSTB)

Les gorges sont réalisées selon la génératrice de plus faible épaisseur repérée au préalable. Lors d'un essai, avant l'acquisition des données, une pré-charge est appliquée à l'échantillon. L'acquisition commence quand la force mesurée par le capteur est de 3N. La vitesse de la traverse passe alors à 12,5 mm/min.

#### 4.1 ESSAIS DE FATIGUE, FLUAGE ET RELAXATION

#### 4.1.1 ESSAIS DE FLUAGE

Le fluage est un phénomène physique qui provoque la déformation irréversible d'un matériau soumis sous une charge constante inférieure à la limite élastique du matériau pendant une certaine durée. La grandeur utilisée pour caractériser le fluage est la complaisance J(t), rapport entre la déformation  $\varepsilon(t)$  et la contrainte appliquée  $\sigma_{appl}$ . Les résultats s'expriment sous forme de graphiques représentant la complaisance pour différentes contraintes. Ils ont été enregistrés sur des éprouvettes haltères moulées par injection.

La vitesse initiale de charge est 30 mm/min pour que le niveau de force pour chaque expérience soit atteint en moins de 5 s sans dépassement de contrainte. Le déplacement des mors est utilisé pour mesurer la déformation et la section initiale est utilisée pour déterminer la contrainte.

Lors de nos essais de fluage, 3 phases ont généralement été observées (Figure 32). La première phase associée à la première partie de la courbe correspond à une décroissance de la vitesse de déformation avec le temps. C'est la mise en charge. En pratique, il n'était pas toujours simple de réaliser un essai à contrainte constante et nous avons systématiquement éliminé les premières secondes lors du traitement de nos essais.

La seconde partie de la courbe correspond au fluage stationnaire. Lors de cette étape la vitesse de déformation était constante. La vitesse de déformation est appelée vitesse de déformation minimale et correspond au paramètre de dimensionnement le plus important que l'on puisse conclure de la courbe de fluage.

La troisième partie de la courbe apparaît lorsque la réduction de la section de l'éprouvette devient effective (apparition de striction et de la formation de vides internes à l'éprouvette (craquelures et fissures). La déformation augmente de façon exponentielle à ce moment allant jusqu'à la rupture.



Figure 32 - Courbe de fluage typique présentant les trois stades du fluage. (Essai sous charge constante)

Signalons que les courbes seront traitées dans la suite du travail à l'aide de modèles rhéologiques classiques (modèle de Burgers, ...) que nous détaillerons dans le chapitre 3.

#### 4.1.2 RELAXATION

La relaxation est un phénomène mécanique à long terme. Elle touche tous les matériaux et est liée à la viscoélasticité linéaire. L'essai de relaxation consiste à appliquer une déformation constante, en traction uniaxiale, et à mesurer l'évolution de la contrainte au cours du temps. En particulier, cette méthode de test a été mise en place dans le but d'évaluer la faculté des matériaux à relaxer une contrainte interne suite à la mise en place d'un tube par exemple.

Comme dans le cas du fluage, les essais sont réalisés sur des éprouvettes haltères. La déformation est atteinte en moins de 10s, et dans l'hypothèse d'une déformation uniforme, la section initiale est utilisée pour déterminer la contrainte. Nous avons choisi 3 valeurs de déformation, l'une de manière arbitraire à 2.5 %, 5% (loin du seuil) et 7.5 %. Cette dernière,

proche du seuil d'écoulement, n'entraîne toutefois pas systématiquement de striction pendant la durée de l'essai.

La perte de contrainte ou de tension au cours du temps est alors mesurée et divisée par la contrainte initiale. On multiplie ensuite ce rapport par 100. On ne peut pas dépasser les 100%.

D'une façon générale, on désigne sous le nom de « perte de tension », la différence entre l'effort exercé lors de la mise en tension et l'effort qui s'exerce après un instant donné.

On distinguera alors deux sortes de pertes :

• Les pertes instantanées (lors de la mise sous tension)

• Les pertes différées (dans un temps plus ou moins long après la mise sous tension)

#### 4.1.3 ESSAIS DE FATIGUE

La fatigue est une détérioration des matériaux par l'effet de sollicitations répétées. L'étude de ce phénomène est d'une grande importance car la contrainte de rupture en fatigue est très inférieure à la contrainte à rupture en traction par exemple. Elle peut même être inférieure à la limite élastique pour certains matériaux. Pour étudier la durée de vie en fatigue, on distingue deux types d'essais. Les essais de fatigue sur des matériaux entaillés et les essais de fatigue sur des matériaux non entaillés.

Les essais ont été réalisés sur des matériaux non entaillés. La ruine du matériau est précédé par l'amorçage de fissures, la propagation de ces fissures et enfin la rupture finale. Il existe différents paramètres de sollicitations périodiques. Dans nos études, nous avons exclusivement travaillé en fatigue uniaxiale ondulée. L'éprouvette était alors soumise à une sollicitation en traction avec une contrainte toujours positive qui variait de manière cyclique, sinusoïdale et de fréquence de 2Hz (**Figure 35**).

Les essais de fatigue à force imposée ont été réalisés par une machine de traction hydraulique à commande numérique de Tema Concept (Figure 33).



Figure 33 - Presse hydraulique utilisée pour les essais de fatigue et de fluage.

Les niveaux de sollicitation étaient pilotés au travers une boucle d'asservissement qui tente d'imposer une égalité entre la réponse du capteur et la consigne fixée (**Figure 34**). Différents niveaux de contrainte ont été testés 750, 780, 840 et 900 N afin de trouver un bon compromis entre la durée d'essai et le temps qui nous était disponible sur la machine d'essais.

Le réglage de la boucle d'asservissement était donc l'étape importante du protocole de mesure, afin que la force sinusoïdale appliquée sur l'échantillon reproduise le plus précisément possible la consigne programmée (**Figure 35**). Pour cela nous avons dû régler la boucle P.I.D (proportionnel intégral dérive), qui est un organe de contrôle qui va vérifier à chaque cycle si la consigne suit ce qui lui a été demandé. La réponse de la boucle d'asservissement (P.I.D.) est réglable en fonction de la nature de l'éprouvette et du mode de sollicitation recherché. Signalons que malgré un bon réglage des P.I.D., la charge n'atteint pas immédiatement sa valeur constante,

mais augmente progressivement pendant environ 4 s après le début de l'essai (**Figure 36**). Avec ces réglages nous obtenons un faible écart entre la consigne et la valeur réelle de la contrainte.



Figure 34 - Schéma représentant le principe d'un correcteur PID de la machine de fatigue-fluage.



Figure 35 - Courbes expérimentales (consigne et déplacement du vérin) observées lors du réglage de la boucle d'asservissement. Lors de cette opération, les paramètres PID étaient ajustés afin de minimiser l'écart entre les 2 courbes, sans ajouter de bruit de fond.



Figure 36 - Courbes expérimentales du déplacement du vérin (allongement de l'éprouvette) observées lors d'un essai de fatigue à forces imposées. Sur la courbe est reportée la ligne des crêtes, celles utilisées dans la présentation des résultats.

L'étude de fatigue à déplacement imposé a aussi été envisagée mais rapidement abandonnée. En effet, les essais de fatigue à déplacement imposé sur des polymères thermoplastiques tels que ceux étudiés ici font que les éprouvettes se retrouvent rapidement en compression (flambement). Ce phénomène s'explique facilement si l'on tient compte du fluage et des propriétés visco-élastiques du matériau. Cette méthode a donc été écartée au profit des essais de fatigue à force imposée.

## 5. ETUDE DU VIELLISSEMENT

Concernant les études de vieillissement accéléré, nous avons fait le choix qui sera justifié au chapitre 4 de les mener dans 2 environnements différents et à 2 températures différentes. Ceci nous a amené à utiliser plusieurs étuves durant toute la durée de l'étude.

## 5.1 VIEILLISSEMENT ACCELERE AU CONTACT DE L'EAU

Les échantillons ont été introduits dans des flacons contenant de l'eau distillée et adoucie. Dans cette eau, l'oxygène dissout a été neutralisé par l'ajout en excès de sulfite de sodium (150

mg/L). Les éprouvettes sont alors placées dans des étuves ventilées à 50°C et 80°C ( $\pm$  1°C) pour des temps de séjour allant de 11 jours à 367 jours (**Tableau 10** et **Figure 37**).

Tableau 10 - Conditions d'exposition des échantillons en PEHD

Type d'échantillon	Durée d'exposition (j)	Température (°C)
Eprouvette haltère	11, 34, 62, 112, 202, 367	50°C et 80°C
Poudre cryobroyée	11, 112, 365	50°C et 80°C
Eprouvette « Nol Ring »	11, 112, 365	80°C

## 5.2 VIEILLISSEMENT AU CONTACT DE L'AIR

Les échantillons sont suspendus aux grilles des étuves ventilées repartis de manière régulière. Ils sont placés dans des étuves ventilées à 50°C et 80°C ( $\pm$  1°C) pour des durées de séjour de 11 jours à 367 jours (**Tableau 10** et **Figure 37**).



Figure 37 - Disposition des échantillons dans les étuves ventilées

## 6. RÉFÉRENCES

Gulmine, J. V., Janissek, P. R., Heise, H. M., and Akcelrud, L. (2002). Polyethylene characterization by FTIR. *Polymer Testing*, *21*(5), 557-563.

NF EN 728, Systèmes de canalisations et de gaines en plastique - Tubes et raccords en polyoléfine - Détermination du temps d'induction à l'oxydation. (Avril 1997)

NF EN ISO 1133, Plastiques - Détermination de l'indice de fluidité à chaud des thermoplastiques, en masse (MFR) et en volume (MVR) (Novembre 2005)

NF EN ISO 11357-3, Plastiques - Analyse calorimétrique différentielle (DSC) - Partie 3 : Détermination de la température et de l'enthalpie de fusion et de cristallisation (Mars 2013)

NF EN ISO 527-2, Plastiques - Détermination des propriétés en traction - Partie 2 : conditions d'essai des plastiques pour moulage et extrusion (Avril 2012)

Porter, R. S. (1980). Macromolecular physics, volume 3-crystal melting, Bernhard Wunderlich, Academic Press, New York, 363 pp.

Sanchez. M., Rozental-Evesque. M.,Bruzek, C-E., Vincelot. T., Louis. S., Doucet. S., (2006). Mise au point et développement d'un nouvel essai de caractérisation de l'endommagement des tubes en polyéthylène. *Matériaux 2006*, Poster.

XP T54-986, Tubes en polyéthylène pour le transport d'eau sous pression - Détermination des propriétés circonférentielles en traction d'un tube (Juillet 2013)

# CHAPITRE III

# ETUDE COMPARATIVE DES PEHD VIERGES ET REGENERES A L'ETAT INITIAL

La compréhension des mécanismes macroscopiques de déformation et de vieillissement des PEHD recyclés, quelle que soit la sollicitation, passe par l'investigation physico-chimique de ces mécanismes à l'échelle microscopique. La mise en relation entre ces propriétés et l'origine des matières est donc essentielle. Si de nombreuses études ont abordé ces paramètres de façon indépendante, en particulier ceux relatifs à la recyclabilité des PEHD d'un point de vue macroscopique, peu les ont intégrés simultanément pour une compréhension globale du problème. A titre d'exemple, il est bien connu aujourd'hui que des PEHD de microstructures très proches peuvent présenter des comportements à long terme assez différents. Il s'agit alors dans notre étude d'intégrer tous les facteurs multi-échelles de ces matériaux semi-cristallins pour contribuer aux meilleures prises de décision ou recommandation quant à leur usage dans les réseaux d'assainissement, en s'appuyant sur une compréhension approfondie de l'origine des possibles défaillances.

Ainsi avant d'imaginer un « guide » de recommandations pour l'usage des matières recyclées en PEHD au sein d'un réseau d'assainissement, il est nécessaire de fournir un effort particulier de compréhension des relations microstructures/propriétés mécaniques. Ainsi dans ce chapitre seront présentées les différentes propriétés des PEHD étudiés. Avant de s'intéresser aux évolutions des propriétés au cours du vieillissement accéléré qui sera le thème du chapitre 4, nous avons tenté de caractériser les différentes matières à l'issue de la mise en œuvre. Nous présentons

dans un premier temps une cartographie la plus précise des différentes résines afin de comprendre leurs propriétés mécaniques initiales. Pour ce faire, nous nous sommes appuyés sur des techniques de caractérisation microstructurale de type analyses thermiques, microscopiques et spectroscopiques. Il s'agissait ici de faire le lien entre le profil type de différents PEHD recyclés et vierges afin de les comparer entres eux au vue de leurs propriétés mécaniques (fluage, fatigue et relaxation) respectives. Nous nous intéresserons tout particulièrement à l'étude de la distribution des masses molaires dont on connaît la sensibilité à l'architecture moléculaire et les conséquences sur la topologie moléculaire dans l'état solide, et la présence de contaminants et additifs divers.

## **1. ETUDES DES PROPRIETES MECANIQUES**

Les réponses mécaniques d'un tube en PE peuvent varier en fonction de la résine de polyéthylène à partir de laquelle il est fabriqué. Par exemple, la masse molaire, la distribution de masse molaire, le degré de ramification (densité) mais également le type et la quantité des additifs ou des défauts qui sont présents à l'intérieur sont autant de facteurs influents (Bohm *et al.* 1992, Hubert *et al.* 2001, Hubert *et al.* 2002, Kurelec *et al.* 2005, Krishnaswamy *et al.* 2005, Zanasi *et al.* 2009). En conséquence, les principales propriétés mécaniques de résines PEHD vierges, recyclées et régénérées ont été caractérisées dans cette partie. L'interprétation des différences de comportement à court et à long terme sera alors proposée sous la lumière des propriétés physicochimiques, structurales et de la présence et nature des contaminants.

#### 1.1 CARACTÉRISTIQUES EN TRACTION UNIAXIALE

Comme l'indique la **Figure 38**, au cours de leur vie, les tubes devront résister à des charges à court terme (lors de la mise en place du réseau) et à long terme (minimum 50 ans). A titre d'exemple, la **Figure 39** présente une simulation de sollicitations mécaniques induites dans un tube selon son diamètre, la profondeur d'enfouissement et l'environnement. En particulier on peut noter un niveau de contraintes moyen autour de 3 à 4 MPa, pouvant néanmoins atteindre 7 MPa.



Figure 38 - Principales sollicitations mécaniques appliquées aux tubes d'assainissement au cours de sa vie : charges statiques verticales du remblai, latérales, poussée hydrostatique... Charges dynamiques : charge roulante, charges de chantier



Figure 39 - Exemple de contraintes appliquées sur un tube en fonction de la profondeur d'enfouissement et de la nature de l'environnement. Modélisation réalisée sur le logiciel STRPE (CSTB Nantes)

Il convient de souligner ici que les caractéristiques mécaniques instantanées (propriétés à court terme) et celles dépendantes du temps telles que le fluage ou la fatigue n'impliquent pas les mêmes mécanismes d'endommagement. Ces mécanismes sont si différents que les propriétés à court terme sont généralement proscrites pour prédire la performance à long terme. En effet, sous des charges de courte durée, le polyéthylène se comporte d'une manière élastique puis

ductile. Ainsi, la résistance ultime à court terme se caractérise par un allongement ductile (striction et étirage à froid), puis intervient la rupture dans la zone allongée. Ces caractéristiques viscoélastiques des polymères semi-cristallins traduisent principalement la capacité des chaînes présentes dans les zones amorphes à se mouvoir et à se désenchevêtrer. En revanche, et même si les mouvements moléculaires décrits précédemment sont également impliqués, la résistance ultime à long terme est principalement caractérisée par la formation de craquelures puis de fissures qui se développent lentement à travers la paroi du tube (Sperling, 2005).

Quatre exemples de courbes contrainte-déformation sont présentés dans la Figure 40 (essais réalisés à 23 ± 2°C). Ces courbes sont caractéristiques du comportement de chaque PEHD étudié à des niveaux de déformation faibles (1 mm/min) et élevés (50 mm/min). Les échantillons de PEHD avaient un comportement ductile à température ambiante, et ont présenté une striction suivie par une rupture pour des allongements relativement longs. Comme indiqué dans le Tableau 11, on remarque que l'allongement à la rupture, la limite élastique et la résistance à la traction variaient significativement selon l'origine du polymère (vierge, recyclé et régénéré). Par exemple, en ce qui concerne la résistance à la traction, la valeur du matériau vierge était d'environ 30 MPa alors qu'elle n'était que de 26 MPa pour le PEHD B et C et de 24 MPa pour les PEHD-régénérés post-consommations. En ce qui concerne le module d'Young, en suivant la norme ISO 527, le module d'élasticité a été évalué en tant que valeur sécante entre les déformations à 0,05 et 0,25%, et pour une vitesse de traverse de 1 mm/min. Les valeurs sont comprises entre 459 et 935 MPa. Cependant, un comportement non linéaire prononcé peut être remarqué. Ce problème est communément rencontré dans de nombreuses matières thermoplastiques, en particulier pour les semi-cristallins, avec une réponse viscoélastique prononcée. Par exemple, la vitesse d'allongement à laquelle l'essai mécanique est effectué a eu un effet significatif sur les propriétés de traction (Beijer et al. 2000, Reis et al. 2014). On peut citer le module de Young mesuré sur les courbes de traction à 50 mm/min était significativement plus élevé, de l'ordre de 1250 MPa soit plus de 40% supérieur à la mesure réalisée selon la norme ISO. De même, on notera que l'allongement total à rupture varie de 13 à 81%, en fonction de l'origine du PEHD, mais que ces valeurs évoluent fortement selon la vitesse d'allongement et la température du laboratoire. Les mesures ayant été réalisées exactement dans les mêmes conditions (stockage des éprouvettes, salle climatisée,...), elles sont parfaitement comparables, mais elles restent difficiles à confronter avec les résultats de la littérature.

Tableau 11 - Dénomination et caractéristiques mécaniques des échantillons en PEHD
étudiés (Les données fournies dans ce tableau sont des moyennes issues de 5 essais
minimums)

Description PEHD	Nom	Module de Young (MPa)	Contrainte au seuil (MPa)	Allongement à rupture (%)	Allongement au seuil (%)
PE100 vierge	PEHD, A	750 (± 23)	30,5 (± 0,7)	13 (± 1)	9,1 (± 0,2)
vierge + recyclé	PEHD, B	935 (± 40)	26,7 (± 0,2)	22 (± 1)	9,1 (± 0,2)
recyclé	PEHD, C	870 (± 34)	$26,7 (\pm 0,3)$	23 (± 3)	9,6 (± 0,3)
régénéré post-conso.	PEHD, D	670 (± 49)	24,8 (± 0,2)	76 (± 16)	10,5 (± 0,1)
régénéré sans additifs	PEHD, E	459 (± 13)	24,1 (± 0,32)	81 (± 26)	10,7 (± 0,3)



Figure 40 - Courbes contrainte-déformation réalisées à (1) 50 mm/min jusqu'à la rupture et (2) 1 mm/min pour a) PEHD-A, b) PEHD-B, c) PEHD-C and d) PEHD-D.

Ainsi, il a été possible d'observer que le recyclage de la matière a réduit la résistance à la traction, mais augmente les propriétés plastiques des PEHD. Ces comportements peuvent être

expliqués en considérant les variations de masses molaires et leur distribution et le taux de cristallinité, comme nous le verrons par la suite.

#### 1.2 CARACTERISTIQUES EN FATIGUE ET EN FLUAGE

D'une manière générale, un matériau soumis à une force extérieure présentera une déformation. Cette déformation sera qualifiée de réversible si elle disparaît lorsque la sollicitation est supprimée. Cette propriété de réversibilité est encore appelée l'élasticité. Tout matériau solide possède une limite de déformation en dessous de laquelle on le considèrera comme élastique. La relation la plus simple pour caractériser le comportement élastique d'un matériau entre contrainte ( $\sigma$ ) et déformation ( $\varepsilon$ ) est la loi de Hooke :  $\sigma = E \cdot \varepsilon$ .

Dans le cas de matériaux viscoélastiques tels que les polymères à des températures supérieures à leur transition vitreuse et en particulier le PEHD, cette analyse n'est plus suffisante car la réponse du matériau à la sollicitation ne sera ni linéaire, ni instantanée. De fait, ce comportement en partie visqueux des PEHD à température ambiante est caractérisé par la vitesse avec laquelle ils se déforment dans des conditions définies. Il s'établit alors une relation entre contraintes ( $\sigma$ ) et vitesse de déformation d $\varepsilon$ /dt définie par la loi de Newton  $\sigma = \eta \cdot (d\varepsilon/dt)$  où  $\eta$  représente la viscosité du matériau.

Selon la température et le temps d'application de la charge, le PEHD présentera une gamme de comportement qui ira du solide élastique au solide viscoélastique, voire liquide visqueux. Ce comportement peut être mis en évidence par des essais simples : la relaxation et le fluage.

Dans le polyéthylène, la résistance sous contrainte dépend également de la grandeur de la charge et de la durée durant laquelle la charge est appliquée. Par exemple, au cours d'expériences de fluage et de fatigue, l'allongement se produit par des mouvements moléculaires (chaînes linéaires sous contrainte), associés à la formation et à la croissance de craquelures, puis de fissures (Sperling, 2005). Dans ce travail, les expériences de fluage ont été réalisées de la manière suivante (**Figure 41**) : une contrainte constante est appliquée à un échantillon et les déformations engendrées sont enregistrées en fonction du temps. Les essais de fluage sont rapportés comme la complaisance en fonction du temps, D(t):



 $D(t) = \frac{\varepsilon(t, \sigma_0)}{\sigma_0}$  (éq. 1)

Figure 41 - Description des essais de fatigue (chargement sinusoïdale) et de fluage (charge constante) utilisés dans cette étude.

#### **1.2.1 COMPORTEMENT EN FLUAGE**

Les courbes de fluage des différents PEHD sous une charge constante de 800N (contrainte initiale de 20 MPa) sont présentées sur les **Figures 42 et 43**. Dans ces essais de fluage conventionnels, la variation de la longueur de l'éprouvette a été mesurée sous charge constante en fonction du temps de l'essai. La réduction de la section lors de l'allongement de l'échantillon a pour conséquence une augmentation de la contrainte interne que nous n'avons pas prise en compte (Nitta *et al.* 2010). On notera sur la **Figure 42** que les deux PEHD recyclés ont présenté un fluage nettement plus important en comparaison avec la matière A vierge. Il ressort aussi clairement de ces résultats que la résistance au fluage des PEHD régénérés post-consommation était moindre que celles présentées par les PEHD recyclés post-industriels. Cette observation est cohérente avec l'évolution de l'allongement à la rupture mesurée lors des essais de traction sur les différents PEHD. Ici, en plus des mouvements moléculaires sous charge, la présence de contaminants, surtout pour le PEHD régénéré post-consommation sera également à prendre en considération. Nous reviendrons plus en détail dans la suite du chapitre sur ces résultats, en particulier en s'appuyant sur un modèle rhéologique simple (modèle de Burgers).



Figure 42 - Courbes de fluage des différents PEHD (échelle linéaire), mesurés sur des éprouvettes haltères injectées : a) PEHD-A, b) PEHD-B, c) PEHD-C, d) PEHD-D et d) PEHD-E.



Figure 43 - Déformation au fluage des différents PEHD (échelle log) : a) PEHD-A, b) PEHD-B, c) PEHD-C, d) PEHD-D et d) PEHD-E.

#### **1.2.2** COMPORTEMENT EN FATIGUE

La comparaison des processus de fatigue sur le PEHD a aussi été étudiée. En effet, pendant le service, ces matériaux sont soumis à des fluctuations de charges cycliques. Il est donc

important d'analyser leur résistance à la propagation de fissures sous charges cycliques. Il convient de souligner ici que les effets de la fréquence de test et de la température sur la vitesse de croissance des craquelures et fissures générées par la fatigue sont complexes. En effet, les variations sur la formation et la croissance des craquelures puis fissures en fonction de la fréquence de sollicitation peuvent être dues à de nombreux facteurs comme le taux de chargement (et la vitesse de déformation), les effets de fluage indissociable et les échauffements locaux (Hertzberg *et al.* 1975, Parsons *et al.* 2000 et Khan, 2012). Comme compromis, dans cette étude comparative, des paramètres ont dû être fixés (**Figure 42**) : la température était de 26°C, le rapport R, défini comme le rapport de la contrainte minimum à la contrainte maximale dans le cycle fatigue de chargement était fixé à 0.1, avec une intensité maximale de charge constante de 700, 760, 840 et 900 N (17,5 ; 19 ; 21 et 22,5 MPa respectivement) et une fréquence de chargement de 2 Hz.

Ainsi les augmentations du déplacement de la traverse présentées sur la **Figures 44**, sont associées aux dommages graduels formés pour soulager la concentration des contraintes à la pointe de la fissure. Ces variations de déplacement maximum (représentation des crêtes, (voir chapitre 2)) de la traverse lors des essais de fatigue ont été obtenues pour les PEHD A et D. Si ces séries de mesure ont été réalisées à des niveaux de contraintes relativement élevés par rapport aux niveaux attendus en service, les résultats nous permettent de déterminer un nombre de cycles avant rupture et ainsi de classer les différents matériaux entre eux. En particulier, la comparaison entre le PEHD-A (PE100) et un PEHD D (post consommation) est sans ambigüité comme on pouvait s'y attendre. A titre d'exemple, pour un niveau haut de 21 MPa, la rupture pour le PEHD A n'intervient en moyenne qu'au bout de 5000 cycles, alors que dans les mêmes conditions, l'éprouvette en PEHD D casse seulement au bout de 500 cycles.



Figure 44 - Essais de fatigue réalisés sur les PEHD A et D. Les courbes représentent les déplacements de la traverse (étude des crêtes) en fonction du nombre de cycles de fatigue. Les essais étaient réalisés à force imposée, sinusoïdale de fréquence de 2 Hz à 26°C.

Il faut souligner ici que le caractère progressif par « paliers », qui résulte de la formation séquentielle des zones de dommages de craquelures, n'a pas été observé (Hertzberg *et al.* 1975, Parsons *et al.* 2000). Une explication possible est de considérer la croissance des zones endommagées comme due à la superposition des effets de la fatigue et du fluage (Parsons *et al.* 2000). En effet, il est probable que dans nos conditions expérimentales fixées lors des essais de fatigue, la contribution du fluage n'était pas négligeable. Le défaut se produit par la formation successive de vides dans l'échantillon et leur coalescence.

La Figure 45-1 présente en échelle logarithmique les allongements des éprouvettes en PEHD A, B, C et D en fonction du nombre de cycles pour une contrainte maximale de 18,5

MPa. Les expériences sur les PEHD régénérés post-consommations ont été arrêtées après la rupture autour de 13 000 cycles (2 heures), tandis que les échantillons en PEHD vierges ne se sont pas rompus après 315 000 cycles lorsque le test a été stoppé (44 heures). Ce dernier résultat était pleinement en accord avec le grade de PE100, un polyéthylène bimodal de troisième génération, où les propriétés mécaniques et la résistance à ralentir la croissance rapide des fissures ont été optimisées. Concernant le PEHD-B et le PEHD-C, la rupture a été observée respectivement pour environ 30 000 et 80 000 cycles. Ces résultats mettent en évidence les performances réduites aux essais de fatigue des polymères recyclés. Ces résultats sont encore présentés sur la **Figure 45-2**, où a été tracée la grandeur de la contrainte cyclique par rapport au nombre de cycles à rupture.



Figure 45 - 1) Déplacement de la traverse en fonction du nombre de cycles de fatigue réalisés. Les essais à force imposée utilisent une charge sinusoïdale de 2 à 18,5 MPa avec

## une fréquence de 2 Hz à 26°C. 2) Amplitude de la contrainte cyclique en fonction du nombre de cycles à rupture pour 4 PEHD étudiés à 26°C. a) PEHD-A, b) PEHD-B, c) PEHD-C et d) PEHD-D.

#### 1.2.3 INTERPRETATION – MODELE VISCOELASTIQUE

La réponse viscoélastique des polymères à une sollicitation donnée en fonction du temps peut être modélisée avec succès suivant différents modèles rhéologiques. Ces modèles constituent une représentation des propriétés mécaniques d'un corps à l'aide de combinaisons d'éléments simples. Ces éléments sont au nombre de trois : le ressort, l'amortisseur et le patin. Le ressort représente le comportement purement élastique et instantané. L'amortisseur, contrairement au ressort, ne peut réagir rapidement. Il est habituellement représenté par un piston rempli d'un liquide visqueux. Le comportement des polymères est généralement modélisé par une combinaison de ces deux éléments. Le plus simple des modèles courants est le modèle de Maxwell (**Figure 46**) composé d'un ressort et d'un amortisseur montés en série.

$$\begin{array}{c} \eta_M & E_M \\ \bullet & \bullet \\ \end{array}$$

Figure 46 - Représentation du modèle de Maxwell

Considérant la contrainte totale ( $\sigma$ ) appliquée au système et sa déformation ( $\varepsilon$ ), on obtient l'équation différentielle caractéristique du comportement du matériau :

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right) = \left(\frac{d\sigma}{dt}\right) \cdot \frac{1}{E_M} + \frac{\sigma}{\eta_M}$$
 (éq. 2)

Dans le cadre d'un essai de relaxation, pour lequel la déformation est imposée, il vient en posant  $d\varepsilon/dt = 0$ :

$$E(t) = E_{M} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$
 (éq. 3)

Où la constante  $\tau$ , encore appelée temps de relaxation est définie comme  $\tau = \eta_M / E_M$ . Pour un essai de fluage, durant lequel la contrainte est maintenue constante, la résolution de l'équation 2 permet de déterminer la complaisance de fluage D(t) en fonction du temps comme :
$$D(t) = \frac{1}{E_M} + \frac{t}{\eta_M}$$
(éq. 4)

La réponse viscoélastique d'un polymère peut aussi être représentée par le modèle de Voigt (ou Voigt-Kelvin, **Figure 47**), composé d'un ressort et d'un amortisseur montés en parallèle :



Figure 47 - Représentation du modèle de Voigt-Kelvin

L'équation différentielle représentant le comportement de ce système s'écrit alors simplement :

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right) = \frac{\sigma}{\eta_V} - \frac{E_M \cdot \varepsilon}{\eta_V}$$
(éq. 5)

Pour une déformation imposée (essai de relaxation), il vient immédiatement que le module de relaxation se réduit à l'expression  $E(t) = E_M$  alors que pour une contrainte fixe imposée (essai de fluage) la complaisance de fluage D(t) s'écrit :

$$D(t) = \frac{1}{E_{\nu}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]$$
 (éq. 6)

La comparaison des deux modèles, Maxwell et Voigt, lors d'un essai de fluage est représentée **Figure 48**. Dans le cas du modèle de Maxwell, la vitesse de déformation est constante dès les premiers moments de l'essai. En revanche, pour le modèle de Voigt, nous remarquons que pour un temps suffisamment long, la déformation n'évolue plus et s'établit à une valeur constante. Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, la réponse viscoélastique de nos polymères est en fait plus complexe que celle obtenue par les deux modèles précédents. Ils impliquent en particulier que toutes les chaînes macromoléculaires se réarrangent de la même manière et dans le même temps ce qui ne correspond pas à la réalité. Ces modèles ne peuvent

donc pas donner une bonne approximation du comportement des PEHD que nous avons étudiés.



Figure 48 - Comparaison des modèles de Maxwell et Voigt

De nombreux modèles plus sophistiqués sont proposés dans la littérature, en combinant un plus grand nombre d'éléments simples. En particulier en combinant en série les éléments du modèle de Voigt et celui de Maxwell, on obtient un ensemble nommé modèle de Burgers (**Figure 49**). Ce modèle est bien connu et permet de reproduire qualitativement le comportement en fluage d'un polymère thermoplastique tel que le PEHD. En effet, ce modèle présente une élasticité instantanée suivie par une phase d'élasticité retardée et par une déformation irréversible.



Figure 49 - Représentation du modèle de Burgers

La déformation totale dans ce modèle est alors la somme des déformations des modèles de Maxwell et de Voigt :  $\varepsilon(Burgers) = \varepsilon(Maxwell) + \varepsilon(Voigt)$  alors que la contrainte est la même :  $\sigma(Burgers) = \sigma(Maxwell) + \sigma(Voigt)$ . Il vient alors que la compliance de fluage peut s'écrire selon l'équation 6 :

$$D(t) = \frac{1}{E_M} + \frac{t}{\eta_M} + \frac{1}{E_V} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{E_V}{\eta_V} \cdot t\right) \right]$$
(éq.7)

On définit alors le temps caractéristique ou le temps de relaxation  $\tau_{Burgers} = (\eta_V / E_V)$  qui caractérise le temps retardé pour le développement et la récupération de la « visco-déformation » réversible.

En développant l'expression 7, on reconnaît alors les trois composantes de la compliance au fluage (équation 8 et **Figure 50**) : (1) la compliance instantanée (élastique), (2) la composante due au fluage et (3) la composante correspondant à la déformation recouvrable :



remps

#### Figure 50 - Association de la représentation du modèle de Burgers à la courbe de fluage

A partir de cet exemple de courbe, on peut associer, à chaque portion, une partie du modèle rhéologique (**Figure 50**). Nous pouvons fixer les constantes du modèle par analogie avec quelques mesures, nous avons ainsi la possibilité de connaître, par un simple calcul, la valeur de la déformation pour un temps donné.

La **Figure 51** présente les courbes de compliance au fluage D(t), courbes mesurées sur le PEHD-A pour différents niveaux de contraintes initiales fixées. On notera une augmentation de la déformation des éprouvettes en fonction du niveau de sollicitation conformément à ce que l'on peut attendre pour un polymère semi-cristallin. Ces courbes ont été simulées à l'aide du modèle de Burgers. La superposition des points expérimentaux et du comportement simulé montre un bon accord. Les paramètres ajustés sont rapportés dans le **Tableau 12**.



Figure 51 - Courbes de compliance au fluage obtenues sur les éprouvettes haltères en PEHD-A en fonction de la contrainte initiale fixée. Les courbes simulées en trait continu représentent le meilleur ajustement réalisé avec le modèle de Burgers, les paramètres étant donnés dans le Tableau 12

Ct D.								
PEHD type A								
Contrainte imposée	MPa	2,5	3,75	5	10	15	20	
Module instantanée	GPa	0,439	0,435	0,408	0,358	0,331	3	
Fluage $(1/\eta_{M})$	$GPa^{-1} \cdot s^{-1} \left( \times 10^{-3} \right)$	0,23	0,25	0,29	0,48	0,46	1,68	
Tps de relax. $( au_{\scriptscriptstyle Burgers})$	Sec.	71	94	126	149	146	-	
PEHD type D								
Contrainte imposée	MPa	2,5	3,75	5	10	15	20	
Module instantanée	GPa	0 <b>,</b> 274	0,261	0,254	0,208	0,179	6	
Fluage $(1/\eta_{_M})$	$GPa^{-1} \cdot s^{-1} \left( \times 10^{-3} \right)$	1,9	2,3	2,2	2,7	8,6	77,8	
Tps de relax. $( au_{Burgers})$	Sec.	85	107	109	186	200	438	

Tableau 12 - Paramètres calculés à partir du modèle de burgers, déterminés lors de l'ajustement des courbes calculées et des points expérimentaux mesurés sur le PEHD-A et D.

Afin de comparer les différents PEHD, nous présentons **Figure 52** les courbes de compliance au fluage obtenues pour une contrainte de 5 MPa, enregistrées durant 20 minutes environ. On retrouve le classement de la **Figure 42**, pour des courbes obtenues à 18,5 MPa de contrainte. Les essais ont été interrompus avant rupture, car pour 5 MPa, à 26°C, la rupture n'est pas accessible dans des temps raisonnables. Les courbes ont été ajustées avec le modèle de Burgers et les coefficients de fluage (correspondant à la pente de la courbe de compliance dans la phase linéaire) sont regroupés sur le graphe de la **Figure 52**. Cette présentation fait clairement apparaître la faiblesse des PEHD régénérés à partir de produit post-consommation par rapport au 3 autres PEHD. L'objectif de la suite du travail sera de déterminer les raisons microscopiques et structurales pouvant justifier de telles différences.



Figure 52 - 1) Courbes de compliance au fluage obtenues sur les éprouvettes haltères en PEHD A, B, C, D et E pour une contrainte initiale fixée de 5 MPa (200 N). 2)
Coefficients de fluage calculés à partir du modèle de Burgers et déterminés après ajustement des courbes expérimentales obtenues pour l'ensemble des matières PEHD, et pour différents niveaux de contraintes (à 26°C)

#### 1.2.4 MODELISATION DE LA RELAXATION

D'un point de vue moléculaire, le fluage et la relaxation sont deux phénomènes proches. Ainsi, les paramètres influant sur le fluage seront du même ordre que pour la relaxation. Nous ferons donc l'économie de quelques courbes de relaxation. Le modèle mécanique qui représente la relaxation est le modèle de Maxwell.

$$E(t) = E_{relax} + E_0 \exp(-t/\tau)$$
 (éq. 9)

Nous avons choisi 3 valeurs de déformation, l'une de manière arbitraire à 2,5% (loin du seuil) et deux autres à 5 et 7,5%. Cette dernière, proche du seuil d'écoulement, n'entraîne toutefois pas de striction pendant la durée de l'essai.

Les résultats sont exprimés par le taux de relaxation de contrainte :

$$\%(relaxation) = \frac{\sigma_{init} - \sigma_{final}}{\sigma_{init}} \times 100$$
 (éq. 10)

La Figure 53 présente les résultats de relaxation mesurés sur des éprouvettes haltères réalisées en matière PEHD-A. Les essais ont été réalisés à 26°C et stoppés après 20 minutes environ. En pointillé les ajustements réalisés avec l'équation 9. Les modules relaxés ont été estimés à partir des paramètres d'ajustement. Le taux de relaxation est lui calculé selon l'équation 10.



Figure 53 - Courbes de relaxation mesurées sur des éprouvettes réalisées en PEHD-A. En pointillé, les courbes simulées et en insert les valeurs calculées des modules relaxés et des pourcentages de relaxation.

Les valeurs des modules relaxés selon les différentes matières étudiées sont regroupées dans le graphe **Figure 54**. On notera que ces modules diminuent significativement pour les matières recyclées et régénérées, ce qui va dans le sens des observations déjà réalisées sur le comportement en fluage et en fatigue. Nous reviendrons à la fin de ce chapitre pour tenter d'en donner les origines.



Figure 54 - Modules relaxés déterminés sur l'ensemble des PEHD étudiés, pour 3 niveaux d'allongement (2, 4 et 6 mm).

# 2. ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES MATIERES

Les performances mécaniques des plastiques régénérés ou recyclés sont visiblement plus faibles que les performances des plastiques réalisés à partir de matière vierge. Ce point bien connu est une conséquence probable des réactions de dégradation des chaînes macromoléculaires lors de leur vie précédente, des étapes de broyage, de reformulation et de mise en forme. C'est aussi une conséquence des inévitables contaminations introduites dans les matériaux, créant alors des défauts ou singularités au sein de la matière. Par exemple, en raison du contact avec l'oxygène et d'autres substances chimiques, des modifications de la structure moléculaire du polymère peuvent se produire. Ainsi, dans le cas du PEHD régénéré, une concentration plus élevée en groupes peroxydes et hydroperoxydes présents peuvent modifier sensiblement la stabilité et la durée de vie du polymère. De même, le recyclage se traduit souvent par des modifications de la masse molaire moyenne et de sa distribution en raison de la réticulation ou des scissions de chaînes. Ceci peut alors changer la densité des molécules liens et impacter la tenue mécanique à long terme. Enfin, il est aujourd'hui bien connu que des défauts de surface ou la présence de particules solides (catalyseur résiduel ou charges minérales) peuvent initier des fissures à partir de la surface du matériau et par consequent diminuer de façon drastique la tenue au fluage par exemple (Hamouda et al. 2001). Ainsi, pour mieux interpréter les observations macroscopiques présentées dans la première partie de ce chapitre, nous avons mené une étude approfondie de la structure et de la microstructure de nos différents polymères. Le dernier point de ce chapitre s'attachera alors à faire le lien entre les deux parties précédentes, et permettra de comprendre les propriétés d'usage de nos PEHD.

#### 2.1 CONTAMINANTS INORGANIQUES

Une des premières observations que l'on peut faire en regardant par microscopie électronique à balayage (MEB) des surfaces fraichement créées dans nos éprouvettes est l'importante quantité d'intrus ! Pour illustrer cette affirmation, nous présentons Figure 55, 3 images prises au hasard sur 3 de nos PEHD étudiés. Sur l'image de gauche et du centre, prise par imagerie en électrons rétrodiffusés, on note une multitude de grains blancs, caractéristiques d'oxydes métalliques, distribués plus ou moins régulièrement et de taille variable. On retiendra

par exemple que le PEHD-C contient significativement plus de microparticules que le PEHD-B. Ce résultat sera confirmé par les études de micro-fluorescence X, présentées dans la suite. On notera aussi la présence dans le PEHD-E (photo de droite, en électron secondaire, **Figure 55**) de très grosses particules de forme non sphérique, noyées dans la matrice polymère. On comprend de suite que nos matériaux industriels sont des mélanges complexes qu'il faut caractériser.



Figure 55 - Images MEB de zones représentatives de trois PEHD recyclés étudiés dans notre travail.

Ainsi, afin de caractériser la quantité, le type et la répartition des résidus métalliques, d'oxydes métalliques ou autres impuretés inorganiques présentes dans les PEHD recyclés, la spectroscopie par micro-fluorescence des rayons X, la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X (SEM / EDX) ont été mobilisées. L'XPS, dont la limite de détection varie de 0,01 à 0,5 % at., nous a néanmoins permis d'obtenir des mesures semi-quantitatives sur les éléments les plus présents, et en particulier nous avons pu déterminer le rapport Carbone/Ca et Carbone/Ti, ce que les spectroscopies électroniques ne permettaient pas. Ces mesures présentées **Figure 56** ont été menées dans une zone de 300 x700 microns. Parallèlement, les quantifications mesurées par  $\mu$ -XRF (**Figure 56**), nous ont permis de déterminer des quantités moyennes des résidus métalliques, des oxydes métalliques et de les identifier.



Figure 56 – Gauche : Spectres μ-XRF de a) PEHD-A, b) PEHD-B, c) PEHD-C et d) PEHD-D. Droite : Spectre XPS utilisé pour analyse quantitative de c) PEHD-C et d) PEHD-D.

Les différents éléments chimiques inorganiques ont été estimés en partie par million (ppm) pour chaque matière étudiée. Ces quantifications sont rapportées dans le **Tableau 13**. On peut y noter sans grande surprise que les éléments Ti et Ca sont les principaux contaminants métalliques. D'une part, il est bien connu que le PEHD est synthétisé selon les procédés Ziegler, Philips et à base de métallocènes introduisant des catalyseurs contenant différents éléments métalliques dont le titane. Cependant le taux élevé de titane trouvé, autour de 5000 ppm dans le PEHD régénéré, ne peut pas s'expliquer uniquement par la présence des résidus catalytiques mais provient très probablement de charges résiduelles et de pigments tels que l'oxyde de titane, souvent utilisé pour conférer une couleur blanche aux thermoplastiques. Pour s'en convaincre, nous avons reporté **Figures 57 et 58** l'analyse EDX menée sur la surface fraichement rompue (après séjour de l'éprouvette dans les mêmes zones (particules micrométriques voire nanométriques incorporées dans les polymères).

Code	$\mathrm{PP}^{\mathrm{a})}$	NC <sup>b)</sup>			Métal (	ppm <sup>c)</sup> )	
échant.	wt%	wt‰	Ti	Ca	Fe	Zn	Traces (<2 ppm)
PEHD-A	<0,1	1,9	-	36	3		Ti, K
PEHD-B	<0,1	3,3	130	125	47	29	Si, Cu, P, S, Cu,
PEHD-C	<0,1	1.0	4100	2500	100	64	Si, P, S, Cu
PEHD-D	2-3	0.9	5400	1100	78		Zn, Cu, Si, S, Al
PEHD-E	2-3	0.9	7530	1990	85	66	Cu, Si, (Al :75 ppm)

Tableau 13 - Analyses quantitatives des contaminants ou des charges résiduelles mesurées dans le PEHD

a) Quantité de polypropylène déterminées par RMN du solide ( $^{13}C$ ); b) Noirs de Carbone, quantification obtenue par analyse thermogravimétrique (ATG sous atmosphère contrôlé); c) Partie par million.

De même, la présence de carbonate de calcium, voire de silice, était prévisible car ces composés sont couramment utilisés comme additifs dans les thermoplastiques. Enfin, il peut être observé que d'autres métaux sont présents en diverses quantités, par exemple le fer et le zinc. Concernant la quantité de particules métalliques, signalons que l'observation des surfaces propres par microscopie électronique à balayage en mode « électrons rétrodiffusés » nous a aussi fourni des informations concordantes comme le montre la **Figure 55**. On y observe la surface de deux PEHD, matière B et matière C. Un simple examen de l'image permet de confirmer que le PEHD-B contenait significativement moins de particules micrométriques d'oxydes métalliques (TiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>,...) que le PEHD-C. Ce que les analyses  $\mu$ -XRF et EDX ont permis de confirmer et quantifier (**Tableau 13**).



Figure 57 - Analyse EDX, Image MEB (électrons rétrodiffusés) et cartographies chimique (Oxygène, Titane et Calcium) mesurée sur une zone représentative du PEHD-



Figure 58 - Analyse EDX, Image MEB (électrons rétrodiffusés) et cartographies chimique (Oxygène Ka, Titane Ka et Calcium Ka) obtenues sur une zone représentative du PEHD-E.

#### 2.2 DIMENSION ET DISTRIBUTION DES CHARGES INORGANIQUES

La plupart des études d'endommagement des matières thermoplastiques soumises à des contraintes mécaniques mettent en évidence le rôle parfois bénéfique, parfois destructeur des microparticules et nanoparticules dans la formation et la propagation des craquelures et fissures à

l'origine de la ruine de ces matériaux (Tjong, 2006, Zare *et al.* 2014). Au-delà de leur nature physico-chimique, et de leur quantité, nous avons souhaité avoir une représentation de la répartition et de la taille moyenne de ces inclusions volontaires et involontaires.

La spectroscopie de fluorescence X nous a alors permis de cartographier de très grandes surfaces, avec une très bonne sensibilité à la présence de métaux et d'oxydes métalliques. La **Figure 59** présente à titre d'exemple l'étude réalisée sur une éprouvette haltère réalisée en PEHD-C. La zone analysée était de 89.8 x 5.22 mm. Sur cette première étude, on note la répartition homogène des principaux métaux présents (Titane, Calcium et Silicium). Le Fer, quant à lui, semble présent sous forme de particules de grandes dimensions.



# Figure 59 - Cartographies chimiques de fluorescence X (μ-XRF), obtenues sur une éprouvette haltère de PEHD-C. Zone analysée : 89.8 x 5.22 mm

Afin d'obtenir une meilleure résolution, la zone d'analyse fut réduite à une zone de 1.43 x 1.08 mm. Les résultats sont présentés **Figures 60 et 61**. On peut en déduire que les oxydes de titane sont extrêmement bien répartis dans les deux matériaux, à la différence du  $CaCO_3$  qui

apparait sous forme de gros agrégats dans les deux matières. Il en est de même pour les oxydes de Fer et de Silicium.



Figure 60 - Cartographies chimiques de fluorescence X (µ-XRF), obtenues sur une éprouvette haltère de PEHD-C. Zone analysée était de 1.43x1.08 mm



Figure 61 - Cartographies chimiques de fluorescence X (µ-XRF), obtenues sur une éprouvette haltère de PEHD-B.

Enfin, sur la matière E, matière peu ou pas filtrée et non stabilisée, nous avons pu observer des inclusions d'aluminium de taille sub-millimétrique, tout à fait détectable à l'œil nu. L'analyse EDX nous a néanmoins permis de confirmer qu'il s'agissait bien d'aluminium, provenant probablement des opercules de bouteilles de lait (**Figure 62**).



Figure 62 - Image MEB et analyse EDX (électrons rétrodiffusés) d'une inclusion d'aluminium dans le PEHD-E.

Ainsi, la grande variété de pigments, charges et inclusions retrouvées dans les résines recyclées sont autant d'interrogations sur leur rôle respectif dans la perte des performances mécaniques de nos matériaux. Les images MEB (**Figure 55**) ont néanmoins montré les distributions caractéristiques de particules d'oxyde de titane et de carbonate de calcium dont la taille se situe entre 0,2 à 2 µm. Pour autant beaucoup d'autres particules résident dans ces matières et cette première analyse physico-chimique présage des difficultés d'interprétation et de compréhension des propriétés des PEHD recyclés en raison de la complexité de ces matières composites (Cruz *et al.* 2003).

#### 2.3 DOSAGE DES NOIRS DE CARBONE

Une quantité de noirs de carbone est nécessairement présente dans nos résines. En effet, elles sont vouées à être transformées en tubes d'assainissement, par convention de couleur noire. D'autre part, il s'agit aussi de masquer la couleur des mélanges de matières recyclées, et de renforcer la rigidité des PEHD ainsi régénérés. A l'aide de mesures de thermogravimétrie (ATG), il nous a été possible d'estimer le pourcentage de noirs de carbone introduit dans chaque résine. A titre d'exemple, la **Figure 63** présente la perte de masse mesurée lors d'un essai d'ATG sous

atmosphère contrôlée. La première perte de masse correspond à la pyrolyse du PEHD et des antioxydants organiques, la seconde perte de masse sous flux d'oxygène est associée à la pyrolyse des noirs de carbone. Enfin la masse restante est attribuée aux contaminants et additifs inorganiques. Ainsi dans l'exemple **Figure 63**, la quantité de PEHD a été estimée autour de 98,1 % en masse, 1,9% de noirs de carbone.



Figure 63 - Analyse thermogravimétrique menée sur la matière PEHD vierge (type A)

D'après le **Tableau 13**, on notera que les pourcentages en masse de noirs de carbone sont presque identiques pour les échantillons de PEHD vierge, PEHD-C et PEHD-D mais significativement plus élevés pour l'échantillon de PEHD-B. Même si la composition réelle de ce dernier échantillon est inconnue (PEHD-B), sur la base de la quantité de contaminants inorganiques présents, nous avons estimé que la résine devait probablement contenir environ 5 à 10% de PEHD recyclés. Il est donc raisonnable de penser qu'une teneur plus élevée en noirs de carbone a été ajoutée pour améliorer les propriétés mécaniques du mélange.

#### 2.4 CONTAMINATION PAR LE POLYPROPYLÈNE

Il est fréquent que dans les flux de déchets post-consommation, des mélanges composés de PEHD avec une partie plus ou moins importante de polypropylène soient retrouvés. Ces deux polymères sont régulièrement utilisés ensemble pour la fabrication de produits (corps en PEHD, bouchon en PP par exemple) et malgré les récents progrès de tri automatique des déchets, ils ne

peuvent pas être totalement séparés l'un de l'autre. Des analyses microscopiques et calorimétriques ont par ailleurs montrées que le PE et PP ne sont pas miscibles. Ainsi, ce mélange hétérogène existe en tant que mélange diphasique dans lequel une dispersion hétérogène de PP est plus ou moins bien distribuée dans la matrice continue de PE (Bertin *et al.* 2002). La faible résistance de l'interface entre les deux phases permet alors d'expliquer la perte de propriétés mécaniques des mélanges PE/PP (Rachtanapun *et al.* 2004).

Aujourd'hui, la spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est de plus en plus utilisée pour la caractérisation des matières plastiques recyclées, car elle permet l'identification et le dosage de mélanges de polymères. Par exemple, l'analyse par IRTF peut être utilisée pour estimer les taux de PP dans les mélanges de PEHD vierges et recyclés (Camacho *et al.* 2001). Cependant, dans les mélanges PEHD/PP où les concentrations de PP sont en dessous de 2% en masse, les intensités des bandes caractéristiques sont faibles, conduisant à une quantification imprécise voire inexacte. En outre, la présence d'additifs, d'antioxydants, des stabilisants et du noir de carbone dans les tubes en PE peut réduire la sensibilité de cette technique et rend difficile l'obtention des informations à partir de telles mesures.

Nous nous sommes donc appuyés sur des mesures par DSC et par RMN du solide (<sup>13</sup>C) pour déterminer le taux de polypropylène. Les deux techniques ont fourni des valeurs proches, comprises dans l'incertitude de mesure et reportées dans le **Tableau 13**. A titre d'exemple, nous présentons **Figure 64** les thermogrammes obtenus sur les matières PEHD A, D et E. On note la présence d'un pic endothermique autour de 160°C, caractéristique de la fusion des lamelles cristallines de polypropylène. Un calcul approximatif nous conduit à proposer une valeur comprise entre 2 et 3 % de PP dans les résines D et E. Cette valeur a été confirmée par RMN du solide comme nous l'évoquerons ultérieurement.



Figure 64 - Analyses calorimétriques (DSC) menées sur les matières PEHD-A, PEHD-D et PEHD-E et mise en évidence du pic de fusion des particules de polypropylènes incluses dans les PEHD post-consommation.

#### 2.5 LES ANTIOXYDANTS

Les industriels ayant fourni les matières n'ont pas souhaité communiquer les formulations précises de leur résine, pour des raisons de confidentialité et de secret industriel. Ils ont néanmoins concédé que leurs résines étaient protégées par des stabilisants thermiques et des antioxydants afin d'assurer aux produits finis un TIO supérieur à 20 minutes imposé par les normes et garantissant une durée de vie au moins égale à 50 ans (excepté la matière E).

Les spectres ATR-FTIR ont été enregistrés. Sur le spectre large, il est peu aisé de voir des différences entre les 5 résines (**Figure 65**). Néanmoins un agrandissement des pieds de bandes permet de faire apparaitre de nouveaux pics dans les régions 1600-1800 et 3200-3600 cm<sup>-1</sup>, non attribuables au polyéthylène. Ces bandes sont caractéristiques de fonctions esters et hydroxyles. Sans pouvoir démontrer avec précision l'origine de ces bandes, il apparait très probable qu'elles soient la signature de la présence d'antioxydants couramment utilisés dans les polyoléfines (type Irganox et Irgafos, de type phénols encombrés et phosphites organiques (**Figure 66**)). De nouvelles bandes sont observables, caractéristiques du polypropylène résiduel, et des additifs organiques, tels que les antioxydants et stabilisants thermiques. Sans pouvoir aller plus loin dans l'analyse, on peut néanmoins conclure que les différentes résines n'ont pas été stabilisées avec les

mêmes produits, et que, hormis la matière E, les autres résines sont fortement chargées en antioxydants.



Figure 65 - Spectres larges d'absorption infrarouge (ATR-FTIR) enregistrés sur les matières PEHD A, B, C et D. On y observe les bandes caractéristiques du polyéthylène (Tableau 9).



Figure 66 - Spectres d'absorption infrarouge (ATR-FTIR) enregistrés sur les matières PEHD A, B, C et D.

#### 2.6 DISTRIBUTION DES MASSES MOLAIRES ET RAMIFICATIONS

Des différences dans la distribution de masses molaires ainsi que la présence de fractions ramifiées peuvent conduire à des performances mécaniques des matériaux très différentes. Par exemple, l'incorporation pendant la polymérisation du comonomère dans les chaînes plus longues conduit à une augmentation drastique des performances mécaniques à long terme et une diminution de la compliance au fluage (Sperling, 2005, Nitta *et al.*, 2010, Alt *et al.* 2001).

Ces distributions de masses molaires peuvent être décrites d'un certain nombre de façons, et une manière commune est l'utilisation des moments de masses molaires  $M_n$  et  $M_w$  qui sont respectivement la masse molaire moyenne en nombre et en masse. Une autre façon consiste à comparer les propriétés rhéologiques des résines, comme l'indice de fluidité à chaud (IFC).

Les distributions de masses molaires issues de chromatographie d'exclusion stérique (CES) des différents PEHD sont présentées dans la **Figure 67**. La résine PEHD-A présente deux contributions clairement identifiables. En raison de la synthèse en réacteur tandem, le caractère bimodal de la distribution en masse molaire du PEHD-A se distingue par comparaison avec les distributions quasi-unimodales des autres PEHD (voir le **Tableau 14**). En second lieu, on pourra aussi noter que la répartition des masses molaires du PEHD-D est plus étroite par comparaison avec le PEHD-B et PEHD-C.



Figure 67 - 1) Distribution normalisée de masses molaires mesurée sur les PEHD issus d'éprouvettes haltères injectées : a) PEHD-A vierge bimodal, b) PEHD-B mélange de vierge et recyclé c) PEHD-C recyclé, d) PEHD-D régénéré. 2) masses molaires moyenne en masse mesurées sur les différents PEHD vierge and recyclés.

Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre I, les distributions des masses molaires et la distribution des comonomères en fonction de la longueur de chaîne sont des paramètres importants de l'architecture moléculaire permettant d'adapter les propriétés mécaniques à long terme. En effet, il est admis que les molécules liens intercristallines et les boucles de chaînes enchevêtrées jouent un rôle déterminant dans les phases amorphes caoutchoutiques entre les cristallites du PE. De plus, elles sont plus nombreuses pour les polymères à longues chaînes contenant des ramifications courtes. Cependant, l'augmentation de la masse molaire réduit la processabilité et la copolymérisation aléatoire réduit la contrainte mécanique au seuil. Par conséquent, une fraction de chaînes d'homopolymères présentant des masses molaires plus

faibles est généralement nécessaire pour augmenter le taux de cristallinité et pour diminuer la viscosité à chaud de la résine.

Description Dénomination	Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	Ip	TIO (min)	Xc (% massique)	IFC <sup>a)</sup> (g/10min)
PEHD Vierge PEHD-A	22,2	165	7,5	125	57,6 (±0,4)	0,30
PEHD Vierge + Recyclé (80/20) PEHD-B	24,8	131	5,2	33	54,7 (±1,5)	1,10
PEHD Recyclé PEHD-C	25,2	150	6,1	107	55,9 (±1,8))	0,56
PEHD Régénéré PEHD-D	24,3	125	5,2	70	55,6 (±1,4)	1,60
PEHD Régénéré sans additifs PEHD-E	-	-	_	15	51,2 (±0,5)	1,50

Tableau 14 - Caractéristiques thermiques et structurales des PEHD

<sup>a)</sup>IFC= g/10min (190°C, 5kg)

Une technique très puissante pour caractériser et révéler des changements dans la structure moléculaire du PEHD (branchements, doubles liaisons, etc.) et la présence de contaminants organiques est la spectroscopie par RMN (<sup>1</sup>H- et <sup>13</sup>C- à l'état solide). Sur la **Figure 68**, des spectres réalisés par <sup>13</sup>C-CPMAS à l'état solide du PEHD-A, PEHD-C et le PEHD-D sont présentés. Nous pouvons clairement observer des bandes caractéristiques de la présence de polypropylène dans le PEHD post-consommation (PEHD-D). Donc, à partir des spectres Magic Angle Spining, qui étaient quantitatifs dans ce cas, l'estimation de la quantité de PP dans le PEHD a pu être menée comme indiqué dans le **Tableau 13**. Il est intéressant de noter que le rapport de cristallinité a également été évalué à partir des spectres <sup>13</sup>C-MAS à l'état solide, les résultats confirment les mesures par DSC. En outre, la ramification de courtes chaînes sont clairement apparues dans les spectres de PEHD-A, en accord avec ce grade de haute performance (Nitta *et al.* 2010, Alt *et al.* 2001, Rojas de Gáscue *et al.* 2002, Galland *et al.* 1999).



Figure 68 - Spectre RMN du solide <sup>13</sup>C en CPMAS a) PEHD-A, b) PEHD-C c) PEHD-D. CH, β-CH2 indexés à partir de (Fan *et al.* 2009).

#### 2.7 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

#### 2.7.1 TAUX DE CRISTALLINITE

Le taux de cristallinité indique la quantité de polymère dans la phase cristalline. La cristallinité du polymère va influencer les propriétés physiques et mécaniques telles que la limite d'élasticité, le module élastique et la densité (Sperling, 2005). Le taux de cristallinité, qui figure dans le **Tableau 14** à partir de mesure par DSC, est mesuré en déterminant le rapport de l'aire du pic de fusion mesurée sur l'échantillon de PEHD et de l'enthalpie de fusion du polyéthylène à l'état 100% cristallin (293 J/g). Il convient de souligner ici que les valeurs obtenues étaient en accord avec les valeurs déterminées à partir des expériences RMN <sup>13</sup>C à l'état solide. Ce taux de cristallinité dépend de l'histoire thermomécanique du matériau, de sa distribution de masses molaires et de la présence ou non de comonomères. Dans cette étude, le taux de cristallinité variait autour de 55% en masse, avec une valeur légèrement inférieure pour le PEHD-E. Cette différence peut être attribuée à la plus grande quantité de contaminants présents dans cette résine (voir **Tableau 13**).

#### 2.7.2 INDICE DE FLUIDITE A CHAUD

L'indice de fluidité à chaud ou IFC est un indice utile pour évaluer les changements dans la masse molaire du polymère. En général, le recyclage provoque des changements dans la masse molaire du polymère en raison de la réticulation ou de la scission de chaînes. Comme présentés

dans le **Tableau 14**, les résultats des IFC étaient sans surprise, inversement corrélés aux masses molaires en masse  $M_w$  des différents PEHD.

# 3. LIEN ENTRE PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET COMPORTEMENT MECANIQUE

Afin d'expliquer les propriétés mécaniques des PEHD, il est important de considérer ces polymères thermoplastiques semi-cristallins comme des alliages de lamelles cristallines "dures" dispersées dans une phase amorphe "molle". Ces différentes régions sont reliées entre elles par les molécules liens, macromolécules compatibles entre les deux phases. Un second point important à rappeler ici, est que dans les régions amorphes, les macromolécules ont une plus haute mobilité locale, qui reste toutefois limitée par les nombreux enchevêtrements, nœuds et boucles.

Ainsi, concernant le module de Young et la limite élastique présentés dans le **Tableau 11**, ils sont principalement pilotés par la "phase dure" du polymère, soit le taux de cristallinité. Dans ce travail, les cinq PEHD étudiés ont présenté presque le même degré de cristallinité aux incertitudes de mesure près, autour de 55%. Cependant le module varie de 459 à 935 MPa, et la limite élastique de 24,1 à 30,5 MPa. Ces variations inattendues des performances mécaniques au regard du taux de cristallinité sont probablement dues en partie aux différents taux de charges et noirs de carbone contenus dans la résine. Par exemple, le PEHD-B tout en présentant le plus faible taux de cristallinité et un module de Young plus élevé, présente une teneur en noirs de carbone plus de deux fois supérieure aux autres PEHD étudiés.

La masse molaire moyenne, sa distribution et la teneur en comonomère sont deux autres paramètres de première importance qui doivent être considérés pour comprendre les propriétés mécaniques à long terme. Par exemple, la densité d'un PEHD est directement corrélée au taux de cristallinité, qui dépend en partie de la teneur en comonomère et de la densité de ramification à chaînes longues. Intéressons-nous alors aux propriétés macromoléculaires de la matière A ; les spectres RMN attestent de la présence de ramifications à chaînes courtes alors que les données de chromatographie d'exclusion stérique montrent une distribution bimodale en masse molaire. En effet, comme le montrent les spectres RMN de la **Figure 68**, le PEHD-A est un copolymère d'éthylène et de comonomère d' $\alpha$ -oléfine linéaire. Les signaux de RMN <sup>13</sup>C à 39,5 ppm (carbone

ramifié), 24 ppm et 15 ppm (groupe méthyle) témoignent de la présence de ramifications courtes présentes dans la chaîne. Cette indexation des pics observés sur les spectres RMN <sup>13</sup>C est confirmée par les attributions habituelles des structures chimiques du PE ramifié (Galland *et al.* 1999). Ainsi, dans le PEHD-A, PEHD dit de troisième génération, divers monomères sont volontairement ajoutés lors de la synthèse, favorisant l'apparition de molécules liens entre lamelles cristallines et améliorant ainsi la résistance à long terme du produit final comme nous le montrons dans la première partie de ce chapitre. Cette fraction de copolymères statistiques de haut poids molaire diminue les propriétés rhéologiques, l'aptitude à la transformation (processabilité) et le taux de cristallinité de la résine. Alors pour contrebalancer ces effets indésirables, des homopolymères linéaires plus courts sont ajoutés. Ainsi, la synthèse de polyéthylène bimodal permet de produire des matériaux présentant une plus grande rigidité, dureté et surtout une meilleure résistance à long terme, sans perte de processabilité par rapport aux résines unimodales.

Concernant les polyéthylènes recyclés produits à partir de déchets post-industriels et de déchets post-consommation, il est à noter que les distributions de masses molaires étaient unimodales ou presque unimodales avec des masses moyennes  $M_{\rm w}$  inférieures au PEHD vierge (A) (**Tableau 14**). En conséquence, les propriétés de résistance au fluage et à la fatigue de ces PEHD recyclés étaient significativement et très logiquement plus faibles que pour le PEHD-A (voir Figures 42 et 45-1). Il est fort probable que les matières de base issues du tri avant recyclage provenaient de produits à courte durée de vie tel que des bouteilles de lait par exemple. Bouteilles pour lesquelles la présence en nombre de chaînes à fortes masses molaires et les molécules liens ne sont pas une nécessité. De plus, les processus de recyclage sont connus pour générer soit des scissions de chaînes, soit des ramifications et de la réticulation, à partir de différentes réactions impliquant des radicaux libres. Il est généralement admis que le PEHD présente une tendance plus élevée à la réticulation que pour la réduction de la masse molaire. Cependant Rideal et Padget (1976), ont conclu que les deux phénomènes, scission de chaîne et réticulation sont simultanément influencés par les contraintes de cisaillement et de la température et donc des conditions fixées lors de la mise en œuvre. Si, dans ce travail, ces processus de scission et de réticulation associés à l'oxydation des chaînes lors du recyclage ne peuvent être exclus, la spectroscopie IRTF n'a cependant pas révélé la présence de produits d'oxydation spécifiques dans les échantillons. En effet, comme déjà mentionné ci-dessus, la présence d'additifs (superposition des bandes) et de noirs de carbone rend difficile l'obtention

d'informations fiables à partir de ces mesures. En outre, il convient de souligner que les matériaux étudiés ont été fortement protégés par l'ajout de quantités importantes d'antioxydants et stabilisants, comme l'atteste les valeurs élevées des TIO (**Tableau 14**). Il est donc probable que les faibles tenues au fluage de nos matières, recyclées et régénérées, sont principalement dues à la nature des granulats issus du tri de produits à faible durée de vie.

La présence de charges et de contaminants est le deuxième point important à aborder. Des travaux antérieurs présents dans la littérature suggèrent que certaines charges ajoutées au PEHD améliorent leurs propriétés mécaniques (Mijangos-Santiago et al. 1991). En effet, l'utilisation de particules inorganiques telles que l'oxyde de titane et le carbonate de calcium peuvent augmenter la rigidité, la ténacité et peuvent réduire la compliance au fluage de diverses matrices polymères. L'effet de renforcement induit par ces charges inorganiques peut être expliqué par la formation de cavités dans la matrice du polymère entourant ces particules inorganiques rigides. Celui-ci est soupçonné d'augmenter localement le taux de cisaillement et ainsi de dissiper l'énergie absorbée. En outre, il est estimé que les nanoparticules peuvent aussi restreindre le mouvement des chaînes de polymère, et influencer le transfert de contraintes à l'échelle nanométrique, avec des effets positifs sur la stabilité au fluage de la matière (Bondioli et al. 2009). Malheureusement, parfois, ces petites particules accélèrent les mécanismes d'endommagement, surtout lorsque leur nature et leur répartition ne sont pas totalement contrôlées (Khan, 2012). Par exemple, les images réalisées par microscopie électronique à balayage ont montré que les petites particules de charges inorganiques sont souvent présentes au fond des micro-vides. Ces observations ont suggéré que ces particules jouent un rôle important de concentrateurs de contraintes et favorisent la nucléation de micro-vides, puis la croissance de fissures et craquelures. Pour limiter cet effet indésirable sur la résistance à la fatigue et au fluage des PEHD, des auteurs ont montré qu'une compatibilisation par traitement des surfaces des particules pouvait améliorer les propriétés en diminuant l'effet de concentration de contraintes à proximité des particules (Beijer et al. 2000).

Ainsi, le développement de micro-vides dans les PEHD sous l'effet d'une sollicitation mécanique extérieure (lors d'un essai de fluage par exemple), est généralement considéré comme la phase d'initiation avant les étapes de propagation de fissures et de rupture. La rupture ultime provient de la propagation de la zone de déformation (craquelures), qui est formée à la pointe d'une fissure. Une telle zone de déformation est constituée de cavités microscopiques (vides), où un réseau inter-lié d'entités fibrillaires la traverse (craquelures). Ensuite, l'étape de propagation se

produit. Le mécanisme de propagation est généralement associé à l'étirage de fibrilles et à la croissance de la zone fibrillée. Ce processus (étirement de fibrilles) est piloté par des mécanismes de désenchevêtrement des molécules liens. Le désenchevêtrement des chaînes dans les polymères implique quelques caractéristiques moléculaires de base telles que les mouvements moléculaires des chaînes emmêlées. La capacité croissante des chaînes à glisser les unes par rapport aux autres est très dépendante de paramètres moléculaires et morphologiques comme la masse molaire, la distribution des masses molaires, la teneur en comonomère, ainsi que le taux de cristallinité (Kurelec *et al.* 2005). En effet, les enchevêtrements des moléculaires des chaînes et le comportement à l'allongement du polymère diminue. Ainsi, en raison de plus petite longueur de segments disponibles pour les étirements, la probabilité de glissement de la chaîne ainsi que l'allongement à la rupture diminue, comme observé sur la **Figure 40**. Ainsi, les présences de particules inorganiques pas ou peu compatibles, d'agrégats de polypropylène et de noirs de carbone, associées à une matrice contenant peu de chaînes liens conduisent à l'affaiblissement drastique des propriétés à long terme des PEHD recyclés et régénérés étudiés.

# 4. CONCLUSIONS

D'après les résultats obtenus, l'examen attentif fait apparaître de très fortes diminutions des propriétés mécaniques à long terme des matériaux recyclés et régénérés. Ce point est particulièrement préoccupant dans le contexte de notre étude, car la durée de vie des produits visés est un des paramètres clés du cahier des charges. En effet, bien que les exigences mécaniques sur les tubes d'assainissement soient plus faibles que celles imposées à des tubes pression d'eau potable, les performances à long terme restent une caractéristique importante qui exige une grande attention. Pour tenter de comprendre les raisons de ce phénomène, une étude microscopique a été menée, pour tenter de déterminer l'influence de la structure moléculaire des différents polymères, et l'influence des additifs, charges et contaminants présents.

Les expériences de fluorescence X et l'analyse thermogravimétrique se sont révélées être extrêmement sensibles à la teneur en contaminants. De la même manière, la chromatographie d'exclusion stérique à haute température associée à la mesure de l'indice de fluidité à chaud se sont avérées être deux outils déterminants pour l'évaluation de la distribution des masses

molaires. Enfin la RMN du solide nous a permis de compléter la cartographie, en fournissant des informations sur la présence de comonomères, et de polypropylène. L'ensemble de ces investigations a fait ressortir deux points critiques : la faible quantité de molécules liens au sein de la phase amorphe et la présence importante de nombreuses charges inorganiques et organiques qui à ce niveau peuvent être qualifiées de contaminants. Il parait difficile de quantifier l'effet de chaque paramètre indépendamment, mais on peut néanmoins noter une première diminution des propriétés entre la résine A et les résines B et C, principalement due à la diminution des masses molaires et du nombre de molécules liens. Ces résines contenaient des charges introduites de manière parfaitement contrôlée par le transformateur. La deuxième chute importante des propriétés mécaniques est ensuite observée entre les résines B et C et les résines D et E. Cette chute ne peut pas être attribuée en totalité à la diminution de la masse molaire moyenne, car la diminution n'est pas très importante au regard de la perte de la résistance au fluage par exemple. Par contre à la différence des matières B et C, les matières D et E sont issues de déchets postconsommation de faible durée de vie et contiennent un taux de microparticules totalement incontrôlées en taille, en répartition et en nature. Il fait peu de doute qu'ici la présence de ces contaminants est responsable de la perte des performances des matériaux.

Ainsi, cette étude met en évidence la complexité d'étudier ces matières. Les essais mécaniques à court terme, ainsi que la spectroscopie IRTF, la RMN du solide, les mesures de TIO, d'IFC et les données µ-XRF révèlent en première lecture la bonne qualité de ces matériaux en raison de l'efficacité des processus de tri actuels. Cependant, nous avons également mis en évidence l'importance des contaminants et de charges introduites sur les propriétés à long terme et cela pour de petites concentrations. En outre, il a été mis en évidence le manque de longues macromolécules assurant le lien entre phase amorphe et lamelles cristallines dans le PEHD régénéré, molécules liens bien connues pour leur rôle essentiel dans la résistance au fluage, à la fatigue et généralement pour assurer les propriétés à long terme.

Ainsi, à ce niveau d'investigation, il est possible de conclure que, dans le but d'améliorer les performances à la tenue mécanique à long terme des PEHD régénérés à partir de déchets postconsommation, deux voies principales d'amélioration doivent être envisagées: i) la diminution de la quantité de contaminants ou l'amélioration de leur compatibilité avec la résine de PEHD, et, ii) l'augmentation de la teneur en macromolécules liens par un tri plus précis et sélectif, en éliminant par exemple les PEHD issus de produits conçus pour des durées de vie courtes, ou par un ajout

externe de très longues chaînes de polyéthylène légèrement ramifiées (courtes ramification) pour contrôler la cristallinité, la taille des lamelles cristallines et finalement introduire les molécules liens manquantes.

#### 5. REFERENCES

Alt, F. P., Böhm, L. L., Enderle, H. F., and Berthold, J. (2001, January). Bimodal polyethylene– interplay of catalyst and process. In *Macromolecular Symposia* (Vol. 163, No. 1, pp. 135-144). WILEY-VCH Verlag GmbH.

Beijer, J. G. J., and Spoormaker, J. L. (2000). Modelling of creep behaviour in injection-moulded PEHD. *Polymer*, *41*(14), 5443-5449.

Bertin, S., and Robin, J. J. (2002). Study and characterization of virgin and recycled LDPE/PP blends. *European Polymer Journal*, 38(11), 2255-2264.

Bohm, L. L., Enderle, H. F., and Fleifßner, M. (1992). High-density polyethylene pipe resins. *Advanced Materials*, 4(3), 234-238.

Bondioli, F., Dorigato, A., Fabbri, P., Messori, M., and Pegoretti, A. (2009). Improving the creep stability of high-density polyethylene with acicular titania nanoparticles. *Journal of applied polymer science*, *112*(2), 1045-1055.

Camacho, W., and Karlsson, S. (2001). NIR, DSC, and FTIR as quantitative methods for compositional analysis of blends of polymers obtained from recycled mixed plastic waste. *Polymer Engineering and Science*, *41*(9), 1626-1635.

Cruz, S. A., and Zanin, M. (2003). Evaluation and identification of degradative processes in postconsumer recycled high-density polyethylene. *Polymer degradation and stability*, *80*(1), 31-37.

de Gáscue, B. R., Méndez, B., Manosalva, J. L., López, J., Santa Quiteria, V. R., and Müller, A. J. (2002). Experimental analysis of the grafting products of diethyl maleate onto linear and branched polyethylenes. *Polymer*, *43*(8), 2151-2159.

Fan, Y., Xue, Y., Nie, W., Xiangling, J. I., and Bo, S. (2009). Characterization of the microstructure of bimodal PEHD resin. *Polymer journal*, *41*(8), 622-628.

Galland, G. B., de Souza, R. F., Mauler, R. S., and Nunes, F. F. (1999). 13C NMR Determination of the composition of linear low-density polyethylene obtained with [η3-methallyl-nickel-diimine] PF6 complex. *Macromolecules*, *32*(5), 1620-1625.

Hamouda, H. B. H., Simoes-Betbeder, M., Grillon, F., Blouet, P., Billon, N., and Piques, R. (2001). Creep damage mechanisms in polyethylene gas pipes. *Polymer*, *42*(12), 5425-5437.

Hertzberg, R. W., Manson, J. A., and Skibo, M. (1975). Frequency sensitivity of fatigue processes in polymeric solids. *Polymer Engineering and Science*, *15*(4), 252-260.

Hubert, L., David, L., Seguela, R., Vigier, G., Corfias-Zuccalli, C., and Germain, Y. (2002).
Physical and mechanical properties of polyethylene for pipes in relation to molecular architecture.
II. Short-term creep of isotropic and drawn materials. *Journal of applied polymer science*, 84(12), 2308-2317..

Hubert, L., David, L., Seguela, R., Vigier, G., Degoulet, C., and Germain, Y. (2001). Physical and mechanical properties of polyethylene for pipes in relation to molecular architecture. I. Microstructure and crystallisation kinetics. *Polymer*, *42*(20), 8425-8434.

Khan, Z. (2012). Fracture Surface Analysis in PEHD Pipe Material Fatigued at Different Temperatures and Loading Frequencies. *Journal of materials engineering and performance*, 21(7), 1468-1473.

Krishnaswamy, R. K. (2005). Analysis of ductile and brittle failures from creep rupture testing of high-density polyethylene (PEHD) pipes. *Polymer*, *46*(25), 11664-11672.

Kurelec, L., Teeuwen, M., Schoffeleers, H., and Deblieck, R. (2005). Strain hardening modulus as a measure of environmental stress crack resistance of high density polyethylene. *Polymer*, *46*(17), 6369-6379.

Mijangos-Santiago, F., and Dealy, J. M. (1991). Effect of filler content and additives on the extrudate swell of polyethylene pipe resin. *Polymer Engineering and Science*, *31*(16), 1176-1181.

Nitta, K. H., and Maeda, H. (2010). Creep behavior of high density polyethylene under a constant true stress. *Polymer Testing*, *29*(1), 60-65.

Parsons, M., Stepanov, E. V., Hiltner, A., and Baer, E. (2000). Effect of strain rate on stepwise fatigue and creep slow crack growth in high density polyethylene. *Journal of materials science*, *35*(8), 1857-1866.

Rachtanapun, P., Selke, S. E., and Matuana, L. M. (2004). Relationship between cell morphology and impact strength of microcellular foamed high-density polyethylene/polypropylene blends. *Polymer engineering and science*, 44(8), 1551.

Reis, J. M. L., Pacheco, L. J., and da Costa Mattos, H. S. (2014). Temperature and variable strain rate sensitivity in recycled PEHD. *Polymer Testing*, *39*, 30-35.

Rideal, G. R., and Padget, J. C. (1976, January). The thermal-mechanical degradation of high density polyethylene. In *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia* (Vol. 57, No. 1, pp. 1-15). Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company.

Sperling, L H. (2005), Introduction to physical polymer science, chapter 11 (4th ed.) Published by John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

Tjong, S. C. (2006). Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. Materials *Science and Engineering:* R: *Reports*, 53(3), 73-197.

Zanasi, T., Fabbri, E., and Pilati, F. (2009). Qualification of pipe-grade PEHDs: Part I, development of a suitable accelerated ageing method. *Polymer Testing*, 28(1), 96-102.

Zare, Y., Daraei, A., Vatani, M., and Aghasafari, P. (2014). An analysis of interfacial adhesion in nanocomposites from recycled polymers. *Computational Materials Science*, *81*, 612-616.

# **CHAPITRE IV**

# ETUDE DU VIEILLISSEMENT DES PEHD RECYCLES

Dans ce chapitre sera étudié le vieillissement du point de vue physico-chimique et mécanique des différents PEHD vierge et recyclés. Les protocoles suivis pour le vieillissement des matières seront présentés. En effet, la maîtrise des conditions de vieillissement est primordiale afin de pouvoir expliquer les changements pouvant avoir lieu lors de l'exposition des échantillons.

# 1. VIEILLISSEMENT ACCELERE DES POLYMERES

Dans le contexte de cette étude, afin de rendre compatible notre travail sur le vieillissement des PEHD avec la durée du projet de thèse et comme d'autres l'ont fait (Hsuan, Y.G. *et al.* 1998, Rowe, R.K. *et al.* 2009), un protocole de vieillissement accéléré a été utilisé. En effet, les ouvrages d'assainissement et leurs composants sont construits pour servir durant 50 ans minimum. A cet effet, afin d'accélérer les phénomènes de vieillissement ayant cours durant leur vie, des températures supérieures à leurs températures d'utilisation sont employées afin de prédire leurs évolutions. Notre démarche est loin d'être originale, car elle est régulièrement mise en pratique pour évaluer le vieillissement à long terme des matières plastiques (Gugumus, F. (1997), Weon, J. I. (2010), Jelle, B. P., and Nilsen, T. N. (2011), Verdu, J., and Fayolle, B. (2013)). A partir de modèles mathématiques plus ou moins sophistiqués, il est alors possible de faire des projections sur le comportement dans les conditions réelles d'exposition et pour des durées importantes. Les modèles les plus utilisés à ce jour sont basés sur la loi d'Arrhenius, qui définit la vitesse de réaction d'un mécanisme lié à la température selon l'équation 1 :

#### CHAPITRE IV : ETUDE DU VIEILLISSEMENT DES PEHD RECYCLES

$$V(T) = Cste \times \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$$
 (éq. 1)

On peut alors définir le facteur d'accélération (FA) entre deux températures comme le rapport des vitesses (équation 2):

$$F\mathcal{A} = \frac{V(T_1)}{V(T_0)} = \exp\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$$
 (éq. 2)

Avec R la constante des gaz parfaits (8,314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>),  $T_1$  la température de l'essai (K),  $T_0$  la température de référence et  $E_a$  l'énergie d'activation apparente (kJ/mol). Dans le cas de l'étude de rupture, on peut alors calculer le temps moyen jusqu'à défaillance (*Mean Time To Failure*) par la formule suivante (équation 3):

$$MTTF(T_1) = FA \times MTTF(T_0)$$
 (éq. 3)

Par exemple, pour le PEHD, le critère de fragilisation est calculé généralement en utilisant une énergie d'activation comprise entre 50-110 kJ/mol. La norme ISO 9080, (*Plastics piping and ducting systems - Determination of the long-term hydrostatic strength of thermoplastics materials in pipe form by extrapolation*), probablement la plus connue et respectée dans le domaine des tubes pour le bâtiment, préconise d'utiliser la loi d'Arrhénius pour établir la relation temps-température avec  $E_a = 110 \text{ kJ} / \text{ mol}$  comme énergie **apparente** d'activation pour les **polyoléfines stabilisées**. La norme précise qu'il s'agit d'une valeur « prudente » pour l'énergie d'activation apparente.

Ainsi dans notre cas et pour une valeur dite prudente par la norme ISO 9080 de  $E_a = 110 \, kJ \,/\,mol$ , pour  $T_1 = 80^{\circ}C$  et  $T_0 = 15^{\circ}C$ , le facteur d'accélération sera de 4720. Ainsi, une rupture intervenant au bout de 240H (10 jours) à 80°C indiquerait qu'elle ne serait intervenue qu'au bout de 129 ans à 15°C. Dans le cas de polyoléfines non stabilisées, le même calcul avec une énergie d'activation de  $E_a = 50 \, kJ \,/\,mol$ , et pour les mêmes températures, le facteur d'accélération ne serait que de 46, et la rupture prévisible à 15°C n'interviendrait qu'au bout de 467 jours.

Signalons néanmoins que plusieurs auteurs remettent en cause la fiabilité de cette loi mathématique, qui ne peut prédire à elle seule la multitude de mécanismes réactionnels se
produisant simultanément et parfois de manière synergique au sein d'un polymère lors du vieillissement (Celina, M. (2005), Verdu, J., et Fayolle, B. (2013)). Pour autant, la quasi-totalité des normes actuelles concernant les polymères s'appuie sur la loi d'Arrhenius, et utilise une valeur sous-estimée de l'énergie apparente d'activation, qui serait alors sensée prendre en compte tous les phénomènes, dans des conditions strictes d'application du modèle.

Un second point important lors d'études de vieillissement accéléré, est de ne pas basculer dans des conditions expérimentales qui ne seraient plus représentatives du vieillissement que l'on cherche à modéliser. Par exemple, l'utilisation de températures trop élevées, peut déclencher des mécanismes d'oxydation et de dégradation qui n'ont aucune chance de se produire à température ambiante, même pour des temps très longs d'exposition. On peut alors être amené à prédire des comportements totalement erronés. Dans notre cas, pour éviter ce risque, les températures choisies pour accélérer le vieillissement ont été fixées à 50°C et 80°C. En effet, comme Khelidj, (2006) le fait remarquer dans son travail sur le vieillissement de câbles en PEHD, il y a un changement dans la cinétique de thermo-oxydation de ce polymère autour de 90°C. Souhaitant rester le plus fidèle aux conditions d'utilisation des composants des réseaux d'assainissement, nous avons fait le choix de rester 10°C en dessous de cette température. Les températures de 50°C et 80°C ont alors été appliquées dans deux enceintes ventilées et régulées à  $\pm$  1°C.

Enfin restait le choix de l'environnement pour le vieillissement. Comme nous l'avons indiqué au chapitre 1, plusieurs modes de vieillissement chimique existent, mais deux d'entre eux sont principalement attendus lors de la dégradation des tubes d'assainissement, à savoir l'oxydation et l'hydrolyse. Pour découpler les phénomènes et les étudier de manière indépendante, nous avons donc fait le choix de diviser en deux lots les éprouvettes, la moitié d'entre elle était maintenue à l'air libre, l'autre moitié étant immergée dans de l'eau préalablement désoxygénée à l'aide de sulfite de sodium (**Figure 69**). Ainsi nous pouvions espérer étudier les mécanismes d'oxydation et d'hydrolyse séparément. Il aurait été possible de tester le vieillissement des PEHD dans des eaux usées de synthèse. En effet, l'objectif du travail est d'aider les décideurs quant à l'utilisation des matières recyclées dans les réseaux d'assainissement. Cependant au vu de leur faible impact sur le vieillissement des matériaux utilisés dans les réseaux d'assainissement, leurs interactions ne sont pas prises en compte au cours de cette étude.



Figure 69 - Résumé des conditions expérimentales utilisées lors du vieillissement accéléré des PEHD vierge et recyclés

Les éprouvettes haltères, séparées entre elles par un fil de nylon, ont été placées dans des flacons ou disposées sur des rails (**Figure 70**). Afin d'éviter les erreurs d'identification (toutes les matières étaient noires), des billes en verre colorées étaient attachées au même fil de nylon.



Figure 70 - Photos de deux des étuves lors du chargement initial (à gauche) et lors de l'ajout des éprouvettes « Nol ring » (à droite)

Ainsi, 24 flacons contenant chacun 20 éprouvettes haltères sont introduits dans les 2 étuves mises à disposition. Les dates des prélèvements, fixées sur la base d'une échelle logarithmique, ont été programmées afin de caractériser mécaniquement et physicochimiquement l'effet du vieillissement ayant eu lieu durant la période considérée. Chaque prélèvement correspondait à extraire 10 éprouvettes de chaque matière et pour chaque condition d'exposition (**Tableau 15**).

N° prélèvement	Nombre de jours	Nombre d'éprouvettes
1	11	160
2	34	120
3	62	120
4	112	160
5	202	120
6	365	160

Tableau 15 - Chronologie des différents prélèvements, et nombre d'éprouvettes haltères étudiées lors de chaque prélèvement

Dans les 7 jours qui suivent le prélèvement et après conditionnement selon la norme NF EN ISO 527-2, les analyses en traction uniaxiale sont réalisées (allongement à rupture, contrainte à rupture, allongement au seuil d'écoulement, contrainte au seuil d'écoulement, module de Young). Signalons que l'étude du fluage a été uniquement menée pour les éprouvettes ayant subies 365 jours de vieillissement. Ensuite, les éprouvettes cassées issues de ces essais sont conservées et utilisées immédiatement pour les caractérisations « matière » (temps d'induction à l'oxydation suivant la norme NF EN 728, taux de cristallinité et température de fusion, spectroscopie d'absorption infrarouge en mode ATR-FTIR).

Parallèlement à l'étude des éprouvettes haltères, des études exploratoires ont été menées à l'aide de l'essai Nol-Ring (norme XP T 54-986). Ceci a imposé la préparation d'échantillons spécifiques et des prélèvements supplémentaires (60 éprouvettes toutes conditions confondues) comme indiqué à la **Figure 71**.



Figure 71 - Vue général du programme mis en place pour l'étude en vieillissement accéléré.

# 2. SUIVI DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES AU COURS DU VIEILLISSEMENT

#### 2.1 IMPACT DU MILIEU D'EXPOSITION

En raison du contact avec l'oxygène et d'autres substances chimiques, des modifications dans la structure moléculaire peuvent se produire. Le PEHD recyclé est connu pour contenir une concentration plus élevée en groupes peroxydes et hydroperoxydes qui peuvent modifier sensiblement la stabilité et la durée de vie du polymère. De même, le recyclage se traduit souvent par des changements dans la masse molaire du polymère en raison de la réticulation ou la scission de chaînes. Enfin, il est aujourd'hui bien connu que des défauts de surface ou des particules solides de catalyseur résiduel ou charges minérales peuvent initier des fissures à partir de la surface du matériau et ainsi diminuer de façon drastique la déformation par fluage par exemple (Hamouda *et al.* 2001).

Mais un autre phénomène peut aussi se produire avec le temps, connu sous le nom de vieillissement physique. Sans être exhaustif, il peut s'agir de la perte de plastifiants et d'antioxydants, ou l'inverse, à savoir l'introduction de solvant par exemple, mais aussi de phénomènes de cristallisation ou de réorganisation structurale.

Dans ce travail, les PEHD fournis, hormis le PEHD-E, étaient des matières stabilisées. Comme nous l'avons indiqué au Chapitre 3, le temps d'induction à l'oxydation (TIO) était largement supérieur à 20 minutes, seuil à partir duquel il est considéré que le PEHD est suffisamment protégé (NF EN 13476-2). Nous avons donc commencé par regarder l'évolution du TIO (**Figure 72**) des différentes matières en fonction du temps de séjour dans les étuves. Les résultats sont donnés **Figure 73 et Figure 74**.



Figure 72 - Exemple de détermination du TIO sur le PEHD-A à l'état initial



Figure 73 - Evolution du temps d'induction à l'oxydation (TIO) pour les différents PEHD vierge et recyclés à 80°C dans l'air

La Figure 73 montre l'évolution du TIO pour les PEHD étudiés au cours de leur exposition à l'air et à 80°C. Il est à préciser que l'évolution concernant la matière E est à 202 jours et non 367 jours comme indiqué sur la figure. D'une manière générale on peut constater une diminution du TIO au fil des jours. Ces pertes du TIO sont principalement dues à la consommation progressive des antioxydants, processus de thermo-oxydation au contact de l'oxygène ambiant pour protéger le polymère. Une autre raison est probablement la perte par diffusion ou évaporation en surface des molécules d'antioxydant, comme discuté précédemment sous le terme de vieillissement physique (Dausseins, 2015). On notera que les diminutions de TIO ne sont pas toutes de même importance et varient en fonction des matières. Ainsi, il peut être souligné que le PEHD-A a perdu 40% de sa valeur initiale, le PEHD-B 70%, le PEHD-C 50%, le PEHD-D 26% et le PEHD-E 40% à 367 jours. Ces différences peuvent s'expliquer par la nature des antioxydants utilisés pour stabiliser les PEHD. Malgré notre demande d'informations sur ce sujet auprès des fournisseurs, la nature et composition de ces derniers ne nous ont pas été communiquées pour des raisons de secret industriel. Néanmoins, on peut noter que la matière B présente la plus forte diminution (70%) pouvant s'expliquer par le fait que cette dernière soit un mélange de matière vierge et recyclée interne ce qui peut avoir causé une répartition plus hétérogène des stabilisants dans la matrice.



Figure 74 - Evolution du TIO à 80°C dans l'eau

La Figure 74 illustre l'évolution du TIO dans l'eau à 80°C des échantillons étudiés. Comme évoqué précédemment, ces diminutions du TIO sont le témoin de la perte des antioxydants présents dans les PEHD par des processus chimiques et physiques. Comme le montre la Figure 74, le TIO baisse de manière plus importante en présence d'eau. Les pertes en TIO pour les matières A, B, C, D et E sont respectivement de 84%, 85%, 90%, 84% et 67% (Tableau 17). Ces différences peuvent s'expliquer par l'affinité plus importante des antioxydants pour l'eau car plus polaire que l'air. En effet, un phénomène de diffusion/extraction peut avoir lieu au niveau des interfaces PEHD-eau, les antioxydants ayant une polarité plus importante et donc étant attirés vers l'eau (Dausseins, 2015). De plus, ces phénomènes peuvent être favorisés par l'augmentation de la température et l'accroissement de la mobilité moléculaire. Il peut être noté que le PEHD-E exposé à l'air est celui qui perd le moins de TIO, sans doute par la différence dans la nature des antioxydants utilisés qui sont moins volatils que ceux des autres PEHD (Mallégol et al. 2001). Lors de leur exposition à l'air, la perte d'antioxydants s'effectue par évaporation et/ou réaction chimique avec l'oxygène et autres radicaux libres à la surface du PEHD (Luston, 1986). Par contre, au contact de l'eau, la dissolution des antioxydants et leurs réactions chimiques seront les principaux phénomènes de perte (Gandek et al. 1989). En comparant l'exposition à l'air et dans l'eau, cette dernière accélère la consommation des

antioxydants et va donc réduire le TIO. Ce résultat est conforme aux travaux de Sangam et Rowe (2002) qui ont mis en évidence que la perte d'antioxydants dans l'eau était 1,6 à 2,4 fois plus rapide que dans l'air pour des PEHD utilisés comme géomembrane. Comme l'illustre la **Figure 75**, cette perte se traduit ensuite par une modification des propriétés mécaniques (Rowe *et al.* (2009)). On peut noter en plus dans ce travail que la perte des performances mécaniques n'a été observée qu'après la perte totale d'antioxydants avec un TIO voisin de zéro, ce qui ne fut jamais le cas dans notre étude (au bout de 367 jours).



Figure 75 - Evolution du TIO et de l'allongement à la rupture à 85°C de PEHD stabilisés (Rowe et al. (2009))

Une légère différence existe si l'on compare l'évolution du TIO entre les matières A et D exposées à l'air. Le PEHD D accuse une perte d'antioxydants de 26% quand la matière A perd 40% sur la même période d'exposition et dans les mêmes conditions. Cette différence peut s'expliquer par la nature des stabilisants utilisés par les industriels. Dans le cas du PEHD A, ces derniers semblent avoir une affinité inférieure à ceux utilisés dans le PEHD D expliquant ainsi ce comportement. Par la suite, nous nous intéresserons à l'impact de la température sur l'évolution des propriétés chimiques.

#### 2.2 IMPACT DE LA TEMPÉRATURE

Les phénomènes de thermo-oxydation étant activés et accentués par l'augmentation de la température, son effet sera évoqué dans ce paragraphe. Lors des vieillissements accélérés mis en place au cours de cette étude, les échantillons de PEHD ont été placés à 80°C et 50°C afin d'évaluer l'impact de la température sur la dégradation des matériaux. La **Figure 76** montre l'évolution du TIO dans l'air à 50°C et 80°C pour les PEHD A, B, C et D. La baisse de TIO pour les différents PEHD est respectivement de 15%, 33%, 22% et 11% pour les échantillons exposés

à 50°C quand elle est de 40%, 70%, 50% et 26% pour ceux exposés à 80°C (**Tableau 3**). Les conditions d'exposition étant analogues, ayant pour seule différence la température d'exposition entre les séries d'échantillons identiques, la différence d'évolution dans le TIO ne peut venir que de la température.



Figure 76 - Evolution du TIO dans l'air

Ceci témoigne de la grande efficacité des stabilisants introduits dans les matrices de PE à des températures assez faibles. En effet, bien que les formulations des PEHD nous soient inconnues, les antioxydants pouvant être utilisés dans les PE peuvent être de différentes natures, agir à divers moments de la vie du PE et avoir des gammes de température d'actions différentes. La **Tableau 16** montre les températures d'action de divers antioxydants utilisés dans les PE. C'est cette dernière information qui va nous intéresser. Ainsi, les différences de comportement peuvent s'expliquer de par la nature différente des antioxydants pouvant être employés dans les PE étudiés.

Antioxydants				
Famille	Température d'efficacité*	Nom commercial	Masse molaire (g/mol)	Tf (°C)
		BHT	220	70
Phénols	150 - 350 °C	Irganox 1076	531	50
encombrés		Irganox 1081	358	85
		Irganox 1010	1177	115
Phosphites organiques	0 - 350 °C	Irgafos 168	646	182
Composés		<b>ע</b> רד וכו	514	42
organosoufrés	0 - 200 °C	DSTFDP	683	65
Amines encombrées (HALS)	0 - 150 °C	Tinuvin Chimassorb 944 Chimassorb 81	315 2000 326	140 110 48

Tableau 16	- Exemples de	auelaues	antioxydants	commerciaux	avec leurs	propriétés
I abicau 10	Exemples de	queiques	antioxydanto	commerciaux	avec leuis	proprietes

\*Hsuan et al. (1998)

Cette différence est d'autant plus notable que lorsque l'on compare les résultats des PEHD immergés dans l'eau, les disparités à 50°C sont beaucoup plus faibles que celles à 80°C (voir **Figure 77**). En effet, la variation du TIO des PE exposés dans l'eau à 50°C est de 20%, 42%, 36% et 10% respectivement pour les PEHD A, B, C et D (**Tableau 17**). Comme ont pu le remarquer différents auteurs (Colin *et al.* (2003), Kleidj (2006), Tireau (2011), Mkacher (2012)) il existe une température de transition dans la cinétique de thermo-oxydation du PEHD située autour de 90°C. Les vitesses moyennes de pertes de TIO sont indiquées dans le **Tableau 18**.



Figure 77 - Evolution du TIO dans l'eau

L'existence de cette température de transition dans le régime cinétique de dégradation des PEHD tend à appuyer l'emploi de la matière D à des températures inférieures à 50°C. Dans le cadre des réseaux d'assainissement, ces températures ne sont qu'exceptionnellement atteintes car la réglementation impose que la température d'eau rejetée soit de 30°C maximum sauf dérogations spéciales ou incidents. Dans ces conditions d'utilisation le PEHD D serait le plus apte à l'emploi si l'on regarde les évolutions du TIO.

TIO par rapport à T0 (%)	PEHD-A 367 jours	PEHD-B 367 jours	PEHD-C 367 jours	PEHD-D 367 jours	PEHD-E 202 jours
80°C AIR	- 40	- 70	- 50	- 26	- 40
80°C EAU	- 84	- 85	- 90	- 84	- 67
50°C AIR	- 15	- 33	- 22	- 11	ND*
50°C EAU	- 20	- 42	- 36	- 10	ND*

Tableau 17 - Evolution du TIO au cours du vieillissement

\*ND : Données non disponibles

Vitesse moyenne de perte de TIO (min.jours <sup>-1</sup> )	PEHD-A 367 jours	PEHD-B 367 jours	PEHD-C 367 jours	PEHD-D 367 jours	PEHD-E 202 jours
80°C AIR	0,136	0,064	0,147	0,048	0,029
80°C EAU	0,285	0,076	0,261	0,160	0,052
50°C AIR	0,053	0,030	0,064	0,022	ND*
50°C EAU	0,069	0,039	0,104	0,019	ND*

Tableau 18 - Vitesses moyennes de perte de TIO au cours du vieillissement

\*ND : Données non disponibles

#### 2.3 TAUX DE CRISTALLINITÉ

Le taux de cristallinité indique la quantité de polymère dans la phase cristalline. La cristallinité du polymère va influencer les propriétés physiques et mécaniques telles que la limite d'élasticité, le module élastique et la densité (Sperling, 2005). Le taux de cristallinité a été obtenu comme étant le rapport de l'aire du premier pic de fusion mesurée sur l'échantillon de PEHD par analyse thermique différentielle (AED) avec la chaleur de fusion du polyéthylène à l'état 100% cristallin (293 J/g) (**Figure 78**). Dans cette étude, la cristallinité varie autour de 55% en masse, avec une valeur légèrement inférieure pour le PEHD-E. Cette différence peut être probablement due à une plus grande quantité de charges minérales présentes dans cette résine. Comme illustré par les résultats des analyses thermogravimétriques présentés au chapitre précédent.



Figure 78 - Exemple de détermination du taux de cristallinité (PEHD-A exposé 367 jours à 80°C dans l'eau)



Figure 79 - Evolution du taux de cristallinité dans l'air à 80°C

Les Figures 79 et 80 montrent l'évolution du taux de cristallinité pour les échantillons de PEHD exposés à 80°C respectivement dans l'air et dans l'eau. Ces figures dévoilent une augmentation du taux de cristallinité au sein des PEHD dans les deux milieux d'exposition. L'augmentation du taux de cristallinité est légèrement plus importante pour les matières B, D et E exposées à l'air alors que pour les PEHD A et C, celle-ci est supérieure pour l'exposition dans l'eau. Cette différence de comportement pourrait s'expliquer par le fait que les matières B, D et E ayant subies plus de recyclages, le taux de scission de chaînes au sein du polymère est plus important et donc la présence de chaînes courtes. Ces courtes chaînes aux extrémités polaires ayant plus d'affinité pour un solvant polaire, comme l'eau, auront tendance à migrer vers ce dernier au lieu de cristalliser à la surface des cristallites lors des phénomènes de chimicristallisation décrits par Khelidj (2006) et Tireau (2011).



Figure 80 - Evolution du taux de cristallinité dans l'eau à 80°C

L'évolution du taux de cristallinité peut s'expliquer par les phénomènes de recuit et chimicristallisation décrits par Khelidj (2006) et Tireau (2011) dans leurs travaux. Un comportement similaire à l'évolution des TIO apparait sur les mesures du taux de cristallinité.

# 2.4 SECTROSCOPIE INFRAROUGE ET RMN DU SOLIDE

Afin de relier ces évolutions à des modifications chimiques des chaînes de polymère, nous avons tenté de suivre l'évolution des spectres infrarouge et de RMN du solide en fonction du temps de vieillissement. La **Figure 81** présente, à titre d'exemple, l'évolution du PEHD A suite à une thermo-oxydation à 130°C durant 3 jours (suroxydation). On y voit clairement apparaître les bandes caractéristiques de la structure oxydée, avec des bandes autour de 1170, 1720 et 3400 cm<sup>-1</sup> (Montes, 2011). Ces bandes sont respectivement attribuées aux vibrations de valence des liaisons C-O-C, C=O et OH (Montes, 2011).



Figure 81 - Evolution du spectre d'absorption infrarouge du PEHD « A » avant et après thermo-oxydation à 130°C pendant 3 jours

Nous avons alors réalisé les spectres d'absorption infrarouge des différents PEHD après 367 jours d'immersion dans de l'eau à 80°C ou simplement dans une étuve à 80°C. Comme on

peut le noter **Figure 82**, les spectres obtenus ne présentaient aucune différence majeure par rapport aux spectres réalisés sur ces mêmes polymères non vieillis. On remarque simplement la présence d'eau en surface, particulièrement visible sur l'échantillon A, avec une large bande autour de 1600 cm<sup>-1</sup>. Ce résultat confirme donc que les polymères étaient toujours protégés par les antioxydants, car comme l'indique les mesures de TIO, après 367 jours, les 5 polymères présentaient encore des valeurs de temps d'induction à l'oxydation non négligeables.



Figure 82 - Evolution du spectre d'absorption infrarouge du PEHD A, B, C et D après 367 jours dans de l'eau à 80°C.



Figure 83 - Evolution du spectre RMN <sup>13</sup>C du PEHD-A au cours du vieillissement

Le même résultat a été observé par RMN du solide à la **Figure 83**. En effet, tous les échantillons (poudre cryo-broyée) vieillis dans les mêmes conditions que les éprouvettes haltères ont été examinés par RMN et aucune différence sur les spectres n'a pu être décelée après 367 jours à 80°C, que ce soit dans l'eau ou dans l'air. Ces deux résultats tendent à prouver que les modifications que nous observerons sur les propriétés mécaniques des différents PEHD ne pourront être attribuées qu'au vieillissement physique (recristallisation, perte d'antioxydants et d'additifs par diffusion), et non à l'oxydation des chaînes de polymère.

# 3. SUIVI DES PROPRIETES MECANIQUES AU COURS DU VIEILLISSEMENT

Les propriétés mécaniques des tubes en PEHD peuvent varier en fonction du type de PE à partir duquel ils sont produits. La masse molaire, la distribution de masse molaire, la densité mais également le type et la quantité des additifs ou des défauts qui sont présents en sont les principales raisons (Bohm *et al.*, 1992, Hubert *et al.*, 2001, Hubert *et al.*, 2002, Kurelec *et al.*, 2005, Krishnaswamy *et al.*, 2005, Zanasi *et al.*, 2009). Sachant que ces paramètres peuvent évoluer au cours du temps, en particulier lors de vieillissements accélérés, nous avons suivi les principales propriétés mécaniques des PEHD au cours de nos études de vieillissement.

#### 3.1 PROPRIETES EN TRACTION UNIAXIALE

Pendant les vieillissements réalisés à 50°C et 80°C dans l'air et dans l'eau des prélèvements réguliers ont été effectués. Ces derniers ont permis de mesurer différents paramètres mécaniques dont les résultats sont présentés ici.

#### 3.1.1 ALLONGEMENT A RUPTURE

Les Figures 84 et 85 présentent l'évolution de l'allongement à la rupture des différents PEHD étudiés, placés à 80°C respectivement dans l'air et dans l'eau. Les essais sont réalisés avec une vitesse de travers de 50mm/min. Les résultats sur ces deux figures montrent différentes évolutions en fonction des matières et leur origine. Les PEHD D et E voient décroitre l'allongement à la rupture tout au long de leur exposition sans distinction en fonction de l'environnement. Pour le PEHD-A, ayant une distribution des masses molaires bimodale, l'allongement à la rupture reste constant quel que soit le milieu. Le PEHD-B, celui-ci augmente indépendamment du milieu. En ce qui concerne les PEHD-C, l'allongement à la rupture est stable lors de l'exposition à l'air alors que dans l'eau, il montre une augmentation puis une diminution. Les différences observées peuvent s'expliquer par de la distribution des masses molaires (PEHD A bimodal et les autres monomodaux), l'origine des matières (A : vierge, B : mélange de vierge et recyclée, C : recyclée et D/E : régénérée post-consommation), la présence de contaminants plus importante dans les matières D et E, la présence de charges et des stabilisants utilisés qui vont protéger plus ou moins efficacement en fonction des quantités utilisées comme discuté dans le chapitre précédent. Signalons que l'évolution de l'allongement à la rupture à 50°C dans l'air et dans l'eau est analogue à celle observée au cours de l'exposition à 80°C. Les faibles variations observées sur les matières montrent une fois de plus leur aptitude à résister dans des conditions défavorables.



Figure 84 - Allongement à la rupture au cours du vieillissement à 80°C dans l'air



Figure 85 - Allongement à la rupture au cours du vieillissement à 80°C dans l'eau

#### 3.1.2 Allongement au seuil d'ecoulement

L'allongement au seuil d'écoulement représente la limite de réversibilité en termes de déformation, que présente une matière au cours d'une sollicitation mécanique. Au-delà de cette limite, la matière ne pourra pas revenir à sa géométrie initiale. Les **Figures 86 et 87** montrent l'évolution de l'allongement au seuil d'écoulement à 80°C dans l'air et dans l'eau. Comme il peut être remarqué, ce paramètre augmente de manière régulière pour toutes les matières. Un parallèle peut être dessiné entre l'évolution de l'allongement au seuil d'écoulement au seuil d'écoulement et l'augmentation du taux de cristallinité observée dans la partie 2.3. L'évolution de l'allongement au seuil d'écoulement à 50°C dans l'air et dans l'eau est similaire à celle constatée à 80°C.



Figure 86 - Allongement au seuil au cours du vieillissement à 80°C dans l'air



Figure 87 - Allongement au seuil au cours du vieillissement à 80°C dans l'eau

#### 3.1.3 CONTRAINTE AU SEUIL D'ECOULEMENT

La contrainte au seuil d'écoulement représente la force, rapportée à la section de l'éprouvette testée, nécessaire à franchir pour que le matériau se déforme de manière définitive. Les **Figures 88 et 89** illustrent les résultats obtenus relatifs à l'évolution de la contrainte au seuil d'écoulement des PEHD exposés à 80°C dans l'air et dans l'eau. Ces figures indiquent que la contrainte au seuil d'écoulement augmente régulièrement au fur et à mesure de l'exposition en température. Cette dernière croît légèrement plus lorsque les PEHD sont exposés à 80°C qu'à 50°C. Le même parallèle peut être réalisé avec l'augmentation du taux de cristallinité, augmentant de manière plus importante lors de son exposition à 80°C qu'à 50°C.







Figure 89 - Evolution de la contrainte au seuil au cours du vieillissement à 80°C dans l'eau

#### 3.1.4 MODULE ELASTIQUE

Le module élastique est une constante qui, pour un matériau homogène isotrope, va lier la contrainte à la déformation de ce dernier. Il va caractériser la raideur du matériau, plus il est important et plus il faut appliquer une force importante pour avoir une déformation donnée. Dans le cas de cette étude, le module élastique varie de manière différente en fonction des matériaux. Comme le montre la **Figure 90** les PEHD A, B C et D subissent une diminution lors de l'exposition à 80°C à l'air alors que le module élastique du PEHD E augmente, témoignant d'une rigidification. Sur la **Figure 91**, les échantillons exposés à 80°C dans l'eau, les modules élastiques des PEHD B, C et D diminuent quand ceux des PEHD A et E augmentent. Dans les cas des expositions à 50°C, quel que soit le milieu d'exposition, le module élastique diminue. Ces résultats restent étonnants quand parallèlement le taux de cristallinité des échantillons (en surface) a augmenté de manière significative (de l'ordre de 5%).



Figure 90 - Evolution du module élastique au cours du vieillissement à 80°C dans l'air



Figure 91 - Evolution du module élastique au cours du vieillissement à 80°C dans l'eau

# 3.1.5 EVOLUTION DE LA RESISTANCE AU FLUAGE

Des mesures de résistance au fluage ont été menées sur les éprouvettes vieillies 367 jours. Les résultats sont présentés **Figure 92 et 93**. On notera que la résistance au fluage à court terme n'a pas été significativement affectée par les vieillissements accélérés. On remarquera simplement une légère augmentation reproductible du fluage pour la matière « A », comportement observé aussi pour les éprouvettes vieillies à 50°C. Il apparait donc de nouveau, que les matières étudiées, de par la présence importante d'antioxydants, présentent une très bonne stabilité dans le temps, et ceci malgré des températures assez élevées lors du vieillissement par rapport aux températures d'usage. Nous développerons ce point dans la conclusion du chapitre.



Figure 92 - Evolution de la compliance au fluage des différents PEHD avant et après viellissement : a) PEHD-A ; b) PEHD-B; c) PEHD-C ; d) PEHD-D

(80°C, 5MPa de contrainte initiale, dans l'air)



Figure 93 - Evolution de la compliance au fluage des différents PEHD avant et après viellissement : a) PEHD-A ; b) PEHD-B ; c) PEHD-C ; d) PEHD-D

(80°C, 5MPa de contrainte initiale, dans l'eau)

# 3.2 ETUDE DE LA RESISTANCE DES TUBES SOUMIS AUX CONTRAINTES CIRCONFERENTIELLES

Comme nous l'avons indiqué au début de ce chapitre, l'essai « référence » dans le domaine des tubes pour la distribution d'eau potable ou pour l'assainissement est l'essai de résistance à la pression interne. Il est décrit dans la norme : NF EN ISO 9080 (2012) qui s'intitule : *Systèmes de canalisations et de gaines en matières plastiques - Détermination de la résistance hydrostatique à long terme des matières thermoplastiques sous forme de tubes par extrapolation.* Cet essai est aujourd'hui reconnu et accepté par toute la communauté industrielle. Le principe consiste à déterminer le temps qu'un tube mettra pour se rompre, alors qu'il est maintenu sous pression, à une température donnée. Un traitement numérique des données permet d'obtenir des courbes d'extrapolation qui permettent alors d'estimer la durée de vie du produit. Son accès est de fait limité car les essais sont longs à mettre en œuvre, et le coût important. De plus cet essai est jugé exigeant pour qualifier des tubes en PE recyclé non soumis à la pression interne au cours de leur usage (écoulement gravitaire des eaux usées ou des eaux pluviales par exemple).

Ainsi, dans le but de diminuer les temps d'expérimentation, et de classer les matériaux en terme de durée de vie, il fut envisagé de mettre en place un test mécanique alternatif à l'essai de pression interne à long terme, au sein du CSTB de Nantes. L'objectif était de proposer un outil permettant d'exploiter et de comprendre les phénomènes de vieillissement dans les PEHD et permettant d'établir des prédictions en termes de durée de vie, à l'instar de l'essai de résistance à la pression interne. Il fut alors décidé d'utiliser un essai exerçant une contrainte circonférentielle au tube, de manière similaire à celle développée dans l'essai de résistance à la pression hydrostatique à long terme. Concrètement, il s'agissait de définir et d'évaluer un protocole d'essai de résistance aux contraintes circonférentielles (essai Nol ring), essai développé à partir d'un standard américain, l'ASTM D 2990 et qui consiste à effectuer une traction uniaxiale sur une section de tube entaillée comme illustré dans sur la **Figure 94** ci-dessous. Signalons que cet essai est aujourd'hui décrit avec précision dans la norme expérimentale XP T54-986 (Juillet 2013).



Figure 94 - Schéma de principe de l'essai "Nol Ring"

Ainsi l'essai « Nol-ring » suscite un intérêt croissant dans la communauté, de par sa simplicité et son faible coût. Cependant, il nécessite de travailler sur des éprouvettes vieillies préalablement et donc de mettre en place un programme de vieillissement accéléré avant la campagne d'essais.

# 3.2.1 Comparaison de l'essai « nol ring » et de resistance a la pression interne a long terme

Après la phase d'étude bibliographique sur l'essai « Nol ring », et parallèlement à la fabrication de l'outillage, nous avons cherché à comparer les 2 essais lors de sollicitations mécaniques. Pour ce faire nous avons développé une modélisation par la méthode des éléments finis, afin d'évaluer les champs de contraintes et de déformations subis par les matières lors des deux expérimentations.

En effet, la méthode des éléments finis (FEM : Finite Element Method) est une technique de calcul numérique performante qui permet de résoudre numériquement des équations aux dérivées partielles, équations qui apparaissent dans la description de nombreux phénomènes physiques tels que la mécanique, l'optique, la mécanique de fluide... Cette technique de calcul numérique, comme son nom l'indique, est basée sur une méthode d'approximation par éléments finis. La méthode consiste à résoudre les équations aux dérivées partielles en chaque nœud du maillage. A partir des valeurs calculées au niveau des nœuds, les solutions des équations sont interpolées dans chaque sous-domaine de manière approchée grâce à une fonction polynôme.

Ainsi la géométrie du système (ou domaine) d'étude est discrétisée en sous-domaines (mailles). Un exemple est exposé sur la Figure 95. La précision de la méthode dépend non

seulement de la forme des mailles, mais aussi de leurs dimensions ainsi que de la fonction polynôme choisie. Plus les sous-domaines sont petits et moins les exigences sur le degré de complexité de la fonction polynôme sont importantes pour obtenir un résultat précis.



Figure 95 - Principe du calcul de mécanique par les méthodes des éléments finis : définition de la géométrie, définition des matériaux et des conditions aux limites, discrétisation en sous-domaine, résolution et post-traitement

L'avantage de cette méthode numérique réside notamment dans le fait qu'il est possible d'ajuster la dimension des mailles en fonction de la géométrie locale du système. Ceci permet d'étudier des systèmes complexes avec des temps de calculs restreints. Finalement grâce à cet outil d'analyse numérique, nous avons accès à une cartographie des propriétés physiques telles que les champs de contraintes et de déformations pour la mécanique.

Pour la résolution des équations aux dérivées partielles (EDPs) et pour la discrétisation de l'espace (maillage), le logiciel Comsol Multiphysics 4.3a a été utilisé. Comsol Multiphysics dispose d'une base de données d'équations aux dérivées partielles et différents solveurs permettant de résoudre des problèmes multiphysiques en particulier en mécanique.

La première modélisation a consisté à déterminer la contrainte moyenne dans la paroi du tube. Selon la norme NF EN ISO 9080, le niveau moyen de contrainte au sein de la paroi d'un tube soumis à une pression interne se détermine selon l'expression suivante :

$$\sigma = \frac{P \cdot (D_{moyen} - e_{\min})}{20 \cdot e_{\min}}$$
 (éq. 4)

Pour un tube de diamètre extérieur 100 mm et d'épaisseur de paroi 10 mm, soumis à une pression interne de 10MPa, le calcul prédit une contrainte circonférentielle moyenne de 4,5 MPa.

La modélisation permet de confirmer cette valeur en la comparant à la contrainte de Von Mises, calculée par le logiciel selon l'expression suivante :

$$\sigma_{Von\,Misss} = \sqrt{\left[\frac{3}{2}\left(\left(\sigma_{xx} - p\right)^{2} + \left(\sigma_{yy} - p\right)^{2} + \left(\sigma_{zz} - p\right)^{2} + 2 \cdot \tau_{xy}^{2} + 2 \cdot \tau_{yz}^{2} + 2 \cdot \tau_{yz}^{2}\right)\right]}$$

$$p = \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zx}}{3}$$
(éq. 5)

Avec *p* la pression isostatique, et  $\sigma_{ij}$  les composantes du tenseur de contrainte.

On notera néanmoins sur la **Figure 96** que la modélisation prédit que la contrainte variera au sein de la paroi de 5,1 MPa sur la couche interne du tube à 3,5 MPa sur la face externe.



Figure 96 - Contrainte de Von Mises calculée dans la paroi d'un tube de PE (E =500 MPa, v = 0,3) soumis à une pression interne de 10 bars, à 20°C (diamètre interne : 90 mm; externe : 100 mm)

La Figure 97 présente la modélisation de l'essai Nol ring réalisée sur un tube équivalent au tube précédent, présentant néanmoins 2 gorges comme le préconise la norme. Le calcul fait apparaitre pour une force appliquée au niveau des goupilles de 500N, soit une contrainte moyenne de 2,5 MPa  $(500N/(2 \times 100mm^2))$  au niveau des gorges, une distribution de contraintes au niveau de la partie étirée du tube bien différente que celle déterminée lors de la modélisation de l'essai de pression interne. En particulier, on notera une zone de concentration de contrainte pouvant atteindre 7MPa. La Figure 98 compare la distribution de contrainte sur la surface du tube au

niveau de la gorge. On remarquera aussi une distribution très hétérogène de la contrainte au sein de la section étirée. Nous reviendrons sur ces résultats par la suite.



Figure 97 - Calcul de la contrainte de Von Mises au sein de la paroi d'un tube en PE (E=500 MPa, v = 0,3) de diamètre 100 mm soumis à une force d'étirement de 500 N.



Figure 98 - Distribution de la contrainte de Von Mises calculée dans la paroi d'un tube de PE (E =500 MPa, v = 0,3) soumis à un essai Nol ring (Force 500 N, à 20°C). En trait continu, la contrainte calculée précédemment dans la paroi d'un tube soumis à la pression interne.

Les caractéristiques en contrainte circonférentielle devaient donc permettre de faire un rapprochement avec les essais de pression interne réalisés traditionnellement sur les tubes. Compte tenu de l'aspect prospectif de ces essais, seules les matières A (PEHD- Vierge, PE100) et

D (PEHD régénérée stabilisée issu de déchets) ont été testées, après avoir été injectées sous forme de tubes puis conditionnées avec des gorges (cf. chapitre 2).

#### 3.2.2 RESULTATS DES ESSAIS DE RESISTANCE EN CONTRAINTE CIRCONFERENTIELLE

Les premières courbes, avant vieillissement sont présentées **Figure 99**. Les paramètres observés lors de cet essai sont la contrainte au premier seuil d'écoulement ainsi que l'allongement à la rupture. Ils sont présentés **Tableau 19**. On note une très faible discrimination entre les matières A et D, pente de la zone élastique très proche, limite au seuil et déformation au seuil quasi identique. L'essai ne s'avère donc pas très discriminant. En termes d'allongement avant rupture, on notera aussi une très grande dispersion dans les résultats, ne permettant pas là non plus d'être discriminant. A ce niveau, l'essai s'est donc avéré décevant par rapport aux attentes. La préparation des échantillons, pourtant suivie avec attention est probablement à l'origine de ces dispersions de résultats. La création de défauts lors de l'usinage des gorges, ou l'usinage des tubes auraient apporté des défauts de surface pouvant expliquer ces résultats. L'examen minutieux au microscope optique n'a pourtant rien révélé. Par contre, la concentration de contrainte mise en évidence par les calculs éléments finis pourrait être aussi la raison. Pour autant rien ne permet de confirmer cette hypothèse.

Matière	Contrainte au 1 <sup>er</sup> seuil d'écoulement (MPa)	Allongement à rupture (%)	
Α	26,5 (± 0,5)	457 (± 280)	
D	27,4 (±0,5)	416 (± 185)	

Tableau 19 - Récapitulatif des résultats de l'essai en contrainte circonférentielle à l'état initial



Figure 99 - Courbes contrainte/déformation des matières A et D en contrainte circonférentielle à l'état initial (éprouvettes avec gorges)

Malgré ces premiers résultats décevants, nous avons engagé l'étude sur les éprouvettes vieillies. Les résultats, issus de la moyenne de 5 essais minimum, sont présentés **Figure 97 et 98**.



Figure 100 - Evolution de la contrainte au 1er seuil à l'écoulement à des matières exposées 80°C 176

La Figure 100 permet d'observer une augmentation constante de la contrainte au 1<sup>er</sup> seuil d'écoulement quelque soient les matières et les conditions d'exposition subies. Cette augmentation peut s'expliquer par l'augmentation du taux de cristallinité du matériau à mesure de l'exposition dans un environnement à 80°C. Cette hausse peut s'expliquer par deux phénomènes, comme l'a expliqué Tireau (2011) étudiant un PE63 exposé à 100°C à l'air, un phénomène de recuit et un de chimicristallisation. Le recuit interviendrait dans les premières étapes du processus de thermo-oxydation jusqu'à 120h. Suivi jusqu'à 300h d'une phase de stabilisation du taux de cristallinité, dûe à une augmentation des enchevêtrements empêchant le recuit. Ce point est à rapprocher des études sur les éprouvettes haltères, et n'apporte pas vraiment d'information complémentaire.



Figure 101 - Evolution de l'allongement à la rupture des matières exposées à 80°C

La Figure 101 montre une diminution importante de l'allongement à la rupture des échantillons exposés à 80°C dans l'air et dans l'eau. Cette évolution peut être mise en parallèle avec les modifications physico-chimiques ayant eu lieu au sein du matériau. En effet, comme il a été vu précédemment, l'augmentation du taux de cristallinité induit une diminution de la phase amorphe dans le matériau. La diminution de celle-ci entraine un raccourcissement des distances entre les cristallites et donc de son aptitude à pouvoir se déformer sans se rompre.

Sur la base de ces résultats, il nous apparait donc difficile de considérer, même après d'éventuelles améliorations, l'essai Nol-Ring comme un candidat alternatif à l'essai de pression

interne. Au mieux cet essai fournit une information sur les propriétés mécaniques instantanées, avant ou après vieillissement et peut être comparé à des essais conventionnels. Il apparait par exemple que la contrainte mécanique au seuil est comparable à celle observée lors d'essai sur des éprouvettes haltères. Par contre, l'essai de résistance à la pression hydrostatique à long terme est souvent classé comme un essai de fluage, et comme nous l'avons évoqué au chapitre 3, les mécanismes d'endommagement lors d'essais à court ou long termes ne sont pas comparables. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes rapidement orientés vers la mise au point d'un nouvel essai de fluage, qui fera l'objet du chapitre 5.

# 4. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre nous avons étudié l'évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques des différents PEHD fournis. Malgré une quantité importante de stabilisants et antioxydants présente dans les PEHD nous avons pu observer des variations dans les propriétés des matériaux. Les analyses physico-chimiques ont rapidement écarté des processus de vieillissement chimique comme nous les avions imaginés au début de l'étude. En effet, nous nous attendions à observer des processus d'oxydation de chaînes, de coupure de chaînes, de diminution des masses molaires, perte des molécules liens, perte des propriétés au fluage et à la fatigue (**Figure 102**). Cela ne fut pas le cas dans nos conditions de température et de temps.



Figure 102 - Schéma simplifié de la thermoxydation d'une polyoléfine (PH). Formation de radicaux, de fonctions peroxydes et acides en fin de chaîne, et mécanisme de propagation et de rupture de chaîne (Verdu, 2002)

Par contre, le suivi du temps d'induction à l'oxydation (TIO) nous a permis de constater les pertes des stabilisants et autres antioxydants lors du vieillissement, et une recristallisation dans les premières 300h de vieillissement accéléré. Cette modification de cristallinité a permis d'expliquer les principales modifications des propriétés mécaniques au cours du temps. Si la perte des antioxydants était plus importante à 80°C dans l'eau sans oxygène que dans l'air, cela nous a guidés vers l'idée que la perte d'additifs se produisait à l'interface, comme cela a été très bien décrit dans la thèse de Mkacher (2012). Ce phénomène est alors dû à des mécanismes de diffusion, extraction et évaporation entre l'eau et l'air, et les stabilisants à la surface du PEHD (**Figure 103**).



Figure 103 - Schéma de principe du vieillissement physique d'un polymère par perte des additifs et antioxydants par diffusion dans le matériau, puis évaporation et/ou exsudation en surface, ou extraction en milieu liquide (Verdu (1984))

Dans nos conditions de travail, les pertes de TIO ont pu atteindre 90% de la valeur initiale sans atteindre zéro. De fait, les PEHD étudiés étaient toujours sous protection tout au long de notre étude. D'autre part, l'évolution du TIO entre 80°C et 50°C a permis d'observer une différence de cinétique dans l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux. Cependant la relative stabilité des propriétés mécaniques permet néanmoins de conclure que les matières vierges comme recyclées de notre étude ne subiront probablement pas de dégradations ou d'endommagements importants attribuables à des mécanismes de vieillissement dans les 50 ans à venir, et dans des conditions standards d'utilisation des tubes d'assainissement. La question qui se pose néanmoins est la capacité des matières à s'opposer au fluage et à l'endommagement par la fatigue. C'est toute la question qui nous a poussés à développer un nouveau montage d'essais en fluage, et qui sera l'objet du chapitre 5 de ce travail.

#### 5. **REFERENCES**

ASTM D 2990, Standard Test Methods for Tensile, Compressive, and Flexural Creep and Creep-Rupture of Plastics (Janvier 2009)

Bertin, S., and Robin, J. J. (2002). Study and characterization of virgin and recycled LDPE/PP blends. *European Polymer Journal, 38(11)*, 2255-2264

Bohm, L. L., Enderle, H. F., and Fleifßner, M. (1992). High-density polyethylene pipe resins. Advanced Materials, 4(3), 234-238.

Celina, M., Gillen, K. T., and Assink, R. A. (2005). Accelerated aging and lifetime prediction: review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes. *Polymer Degradation and Stability*, *90*(3), 395-404.

Colin, X., Fayolle, B., Audouin, L., and Verdu, J. (2003). About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics. *Polymer degradation and stability*, *80(1)*, 67-74.

Cruz, S. A., and Zanin, M. (2003). Evaluation and identification of degradative processes in postconsumer recycled high-density polyethylene. *Polymer degradation and stability*, *80(1)*, 31-37.

Dausseins, J. (2015). Étude du comportement à long terme d'accessoires en polyamide 66 utilisés dans les réseaux d'eau intérieurs, Thèse de doctorat, Ecole National Supérieure des Arts et Métiers

Gandek, T. P., Hatton, T. A., and Reid, R. C. (1989). Batch extraction with reaction: phenolic antioxidant migration from polyolefins to water. 1. Theory. *Industrial and engineering chemistry research*, 28(7), 1030-1036.

Gugumus, F. (1997). Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state: part 5. Kinetics of functional group formation in PE-HD and PE-LLD. *Polymer degradation and stability*, *55(1)*, 21-43.

Hamouda, H. B. H., Simoes-Betbeder, M., Grillon, F., Blouet, P., Billon, N., and Piques, R. (2001). Creep damage mechanisms in polyethylene gas pipes. *Polymer*, *42(12)*, 5425-5437.
Hsuan, Y. G., and Koerner, R. M. (1998). Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*.

Hubert, L., David, L., Seguela, R., Vigier, G., Corfias-Zuccalli, C., and Germain, Y. (2002).
Physical and mechanical properties of polyethylene for pipes in relation to molecular architecture.
II. Short-term creep of isotropic and drawn materials. *Journal of applied polymer science*, 84(12), 2308-2317.

Hubert, L., David, L., Seguela, R., Vigier, G., Degoulet, C., and Germain, Y. (2001). Physical and mechanical properties of polyethylene for pipes in relation to molecular architecture. I. Microstructure and crystallisation kinetics. *Polymer, 42(20)*, 8425-8434.

Jelle, B. P., and Nilsen, T. N. (2011). Comparison of accelerated climate ageing methods of polymer building materials by attenuated total reflectance Fourier transform infrared radiation spectroscopy. *Construction and Building Materials, 25(4)*, 2122-2132.

Khelidj N. (2006), Vieillissement d'isolants de câbles en polyéthylène en ambiance nucléaire, Thèse de Doctorat, Ecole National Supérieure des Arts et Métiers

Krishnaswamy, R. K. (2005). Analysis of ductile and brittle failures from creep rupture testing of high-density polyethylene (PEHD) pipes. *Polymer*, *46(25)*, 11664-11672.

Kurelec, L., Teeuwen, M., Schoffeleers, H., and Deblieck, R. (2005). Strain hardening modulus as a measure of environmental stress crack resistance of high density polyethylene. *Polymer, 46(17)*, 6369-6379.

Luston, J. (1986). Physical loss of stabilizers from polymers. Development in polymer stabilization-2. Chapter, 5, 185-240.

Mallegol, J., Carlsson, D. J., and Deschenes, L. (2001). A comparison of phenolic antioxidant performance in PEHD at 32–80 C. *Polymer degradation and stability*, *73(2)*, 259-267.

Mkacher. I. (2012), Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers

Montes, J. C. (2011). Impacts des stratégies d'exploitation de réseaux intérieurs sur la durabilité de canalisations d'eau chaude, Thèse de doctorat, Université de La Rochelle.

NF EN 13476-2, Systèmes de canalisations en plastiques pour les branchements et les collecteurs d'assainissements sans pression enterrés - Systèmes de canalisation à parois structurées en poly(chlorure de vinyle) non plastifié (PVC-U), polypropylène (PP) et polyéthylène (PE) - Partie 2 : spécifications pour les tubes et raccords avec une surface interne et externe lisse et le système, de Type A (Septembre 2007)

NF EN 728, Systèmes de canalisations et de gaines en plastique - Tubes et raccords en polyoléfine - Détermination du temps d'induction à l'oxydation. (Avril 1997)

NF EN ISO 527-2, Plastiques - Détermination des propriétés en traction - Partie 2 : conditions d'essai des plastiques pour moulage et extrusion (Avril 2012)

NF EN ISO 9080, Systèmes de canalisations et de gaines en matières plastiques - Détermination de la résistance hydrostatique à long terme des matières thermoplastiques sous forme de tubes par extrapolation (Décembre 2012)

Rachtanapun, P., Selke, S. E., and Matuana, L. M. (2004). Relationship between cell morphology and impact strength of microcellular foamed high-density polyethylene/polypropylene blends. *Polymer engineering and science*, 44(8), 1551.

Rowe, R. K., Rimal, S., and Sangam, H. (2009). Ageing of PEHD geomembrane exposed to air, water and leachate at different temperatures. *Geotextiles and Geomembranes*, 27(2), 137-151.

Sangam, H. P., and Rowe, R. K. (2002). Effects of exposure conditions on the depletion of antioxidants from high-density polyethylene (PEHD) geomembranes. *Canadian Geotechnical Journal*, 39(6), 1221-1230.

Sperling LH. (2005), Introduction to physical polymer science, chapter 11 (4th ed.) John Wiley and Sons

Tireau J. (2011), Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers

Verdu, J. (1984), Vieillissement physique des plastiques, dans Traité plastiques et composites, Techniques de l'ingénieur

Verdu, J. (2002), Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux, dans Traité plastiques et composites, *Techniques de l'ingénieur* 

Verdu, J., and Fayolle, B. (2013). Ageing and Durability of Organic Polymers. Organic Materials for Sustainable Construction, 131-178.

Weon, J. I. (2010). Effects of thermal ageing on mechanical and thermal behaviors of linear low density polyethylene pipe. *Polymer Degradation and Stability*, *95(1)*, 14-20.

XP-T54-986, Tubes en polyéthylène pour le transport d'eau sous pression - Détermination des propriétés circonférentielles en traction d'un tube (Juillet 2013)

Zanasi, T., Fabbri, E., and Pilati, F. (2009). Qualification of pipe-grade PEHDs: Part I, development of a suitable accelerated ageing method. *Polymer Testing*, 28(1), 96-102.

## **CHAPITRE V**

## POTENTIEL D'UN BANC D'ESSAIS DE FLUAGE POUR L'ETUDE DE PEHD RECYCLES

Ce chapitre traitera de la mise au point et l'étude des différents PEHD par le biais d'un banc de fluage. Ce banc permet de tester les différentes matières sous forme d'éprouvettes haltères dans l'eau, sous une sollicitation mécanique constante et en température. Les résultats des essais seront comparés aux essais de fluage réalisés sur des éprouvettes vieillies préalablement. Ce travail a un caractère exploratoire, car compte tenu de la date de lancement de la conception du banc d'essais, il n'était plus envisageable de programmer une étude complète sur nos PEHD. Néanmoins, le travail a permis d'effacer les premières erreurs de conception, d'effectuer quelques améliorations et d'enregistrer les premières courbes, comme nous allons le présenter.

## 1. MISE EN PLACE DU BANC D'ESSAIS

## 1.1 PRINCIPE DU BANC D'ESSAIS

L'idée à l'origine de ce banc d'essais était de pouvoir tester des matières de manière analogue aux essais de résistance à la pression hydrostatique, l'essai Nol ring s'étant avéré insuffisant par rapport à nos objectifs. Rappelons que l'essai de résistance à la pression interne permet de mesurer l'aptitude des matières thermoplastiques utilisées sous forme de tubes à résister à une contrainte constante, dans l'eau et en température. Cet essai est aussi bien employé pour qualifier les matières servant dans les réseaux d'eau sous pression que les réseaux gravitaires. Bien que ce type d'essais soit disponible au CSTB (Champ sur marne), sa mise en place nécessite des moyens techniques et humains importants, moyens non disponibles au cours de ce projet. D'où l'idée de développer un essai alternatif soumettant les PEHD à des sollicitations similaires

afin d'effectuer un premier tri, ou screening. Pour ce faire nous sommes partis dans l'idée d'utiliser des échantillons sous la forme d'éprouvettes haltères soumises à une charge en traction, sur cinq éprouvettes pour vérifier la répétabilité de l'expérience. Les éprouvettes sont fixées de part et d'autre à un support, la partie inférieure solidaire du châssis du banc et le support supérieur relié à une masse au travers d'un câble en acier et d'un système de poulies, afin d'exercer une sollicitation en traction. Le but étant de faire des extrapolations à partir d'essais réalisés à des températures plus élevées pour aboutir à une estimation du comportement de la matière à température d'utilisation. Un des premiers schémas de principe du banc d'essais réalisés se trouve à la **Figure 101.** Le principe de fonctionnement du banc ayant été validé, les plans et dessins du banc d'essais ont été réalisés en CAO par le CSTB Nantes (**Figure 104**).



Figure 104 - Schéma du principe de fonctionnement du banc d'essais de fluage (Schéma CSTB<sup>®</sup>)

## 1.2 SYSTÈME D'ACQUISITION DES DONNÉES

Une fois le principe du banc validé et la réalisation des plans effectuée, il restait à déterminer le moyen de collecter les mesures de déformation (allongement des éprouvettes) au cours du temps. A cette fin, dans un premier temps il avait été envisagé d'utiliser une « webcam » reliée à un ordinateur mais cette option fut vite abandonnée au vu de la faible qualité des images obtenues (**Figure 105**).



Figure 105 - Essai de capture avec webcam

La solution retenue fut alors l'utilisation d'un appareil photo numérique avec un intervallomètre (**Figure 106**). L'intervallomètre permet de prendre des photos à intervalle de temps défini à l'avance. Ce moyen permet ainsi d'effectuer des relevés de manière régulière dans le temps 24h sur 24h. Il a suffi de munir le banc d'un système d'éclairage indépendant pour que les photos soient prises dans les mêmes conditions durant le jour et la nuit.



Figure 106 - Essai de capture avec appareil photo numérique

La définition de l'appareil photo utilisé (12 Mpx) permettait d'avoir une résolution de 0,1 mm lors du relevé des mesures sur les éprouvettes.

## 1.3 CHOIX DES MATÉRIAUX

Travaillant en milieu humide et température élevée, tous les éléments constituant la structure du banc d'essais sont réalisés en acier inoxydable. Le récipient recevant la partie de la structure au contact de l'eau est réalisé dans un premier temps en plexiglass et après rupture de ce dernier en polycarbonate. En effet, les parois du premier bac ayant été reliées entre elles par

soudage, de multiples fissures se sont formées puis propagées sous l'effet de la température engendrant un niveau de fuite très important après quelques essais (Figure 107). La suite des mesures a nécessité la confection d'un nouveau bac cette fois ci en polycarbonate. Le polycarbonate étant un matériau plus ductile que le plexiglass, celui-ci a mieux résisté à la campagne d'essais réalisés. Afin de palier à l'évaporation de l'eau au cours des essais, des cubes en polystyrène sont disposés à la surface du bac et ainsi qu'une pompe permettant un appoint d'eau régulier. Dans la configuration retenue et réalisée, le banc d'essais peut fonctionner 2 semaines sans intervention d'un opérateur.



Figure 107 - Propagation de fissures au sein du bac en plexiglass du banc d'essai de fluage entre l'état initial (A) et après 8 jours à 80°C (B)

Une fois toutes ces étapes réalisées, le montage du banc a pu être effectué et les premiers essais de vérification lancés. Cette phase de mise en place ayant été réussie et ayant nécessité du temps, le protocole d'essai validé, les essais sur les PEHD ont été lancés.

## 1.4 PROTOCOLE ET CONDITIONS D'UTILISATION DU BANC DE FLUAGE SUR LES MATERIAUX

Afin de tester les différents PEHD, un protocole d'essai a été mis en place. Des repères sont dessinés sur la largeur des éprouvettes au moyen d'un feutre à peinture blanche résistante à l'eau. Les épaisseurs et largeurs moyennes des éprouvettes sont calculées au travers de mesures réalisées avant l'essai de fluage. Une fois les éprouvettes bien placées dans leurs supports respectifs et serrées dans ces derniers, celles-ci sont placées dans l'eau. La température de l'eau est maintenue à 80°C (± 1°C) au moyen d'un thermostat muni d'un agitateur. Une charge de 4,9 MPa est appliquée sur chacune des cinq éprouvettes. L'appareil photo a été positionné au préalable, les vérifications des réglages de position et de batterie effectuées. Les éprouvettes sont mises sous charge successivement en moins de 5 min et l'appareil photo est déclenché pour une première photo, puis 6 min après, au bout de 1h et toutes les 1h30 suivantes jusqu'à arrêt de l'essai ou rupture de toutes les éprouvettes. La durée maximale des essais réalisés a été de 31 jours. L'étape de mise sous charge des éprouvettes nécessite la présence de deux opérateurs de manière à appliquer une charge sans à-coup. L'un soulevant les masses et l'autre attachant la masse au câble relié aux éprouvettes. Le montage expérimental est présenté **Figure 108 gauche**.



Figure 108 - Photos du banc d'essais de fluage en cours d'utilisation (gauche) et photo obtenue par l'appareil utilisé pour relever les mesures (matière D)

## 1.5 TRAITEMENT DES DONNÉES

Une fois l'essai terminé, les photos sont récupérées et analysées (Figure 108 droite). Les distances entre les repères sont mesurées en pixels à l'aide d'un logiciel de traitement d'images

(GIMP version 2.6.11), puis converties en millimètres, regroupées au sein d'un tableur et les courbes de fluage sont tracées. Afin de diminuer le temps nécessaire au traitement des images extraites des essais, il a été décidé d'utiliser tous les points issus des 24 premières heures d'essai puis un relevé toutes les 24h jusqu'à la fin de l'essai. La **Figure 109** montre un exemple de courbe obtenue, ici pour le PEHD-C, pour un essai durant 31 jours à 80°C sous 4,9 MPa (section moyennes des éprouvettes = 40 mm<sup>2</sup>) de charge par éprouvette.



Figure 109 - Exemple de courbe de fluage obtenue avec le banc d'essai

Les points correspondant aux temps 168h, 336h, 504h, 600h et 696h sont ensuite tracés en fonction du logarithme du temps, ainsi que les courbes de tendances correspondantes (**Figure 110**). Ces dernières permettront d'accéder aux constantes permettant de calculer le taux de fluage extrapolé des matériaux à 2 ans dans ces conditions. En effet, une fois le tube mis en place dans le sol, il donnera lieu à une déformation initiale sous chargement constant puis avec le temps au phénomène de fluage sous cette même charge. Il est ainsi considéré pour le dimensionnement des ouvrages que cette déformation ne se poursuivra pas au-delà de 2 ans, compte tenu de la nature des thermoplastiques, d'où l'importance de pouvoir la calculer. Cette démarche est inspirée

de la norme NF EN ISO 9967 (2008) ayant trait à la détermination du taux de fluage sur des tubes en thermoplastique.



Figure 110 - Exemple de traitement des données du banc d'essais de fluage (Matière A)

## 2. RESULTATS

## 2.1 COMPORTEMENT AU FLUAGE

Des essais de fluage ont été menés sur les PEHD injectés sous forme d'éprouvettes haltères. Comme il peut être constaté aux **Figures 111 et 113** les PEHD A et C n'ont présenté aucune rupture lors des essais. Ce n'est pas le cas des autres matières. En effet, la **Figure 112** montre l'essai de fluage réalisé sur la matière B et l'on constate deux ruptures sur les cinq éprouvettes. Malgré ce résultat, nous avons calculé le taux de fluage de cette matière car les éprouvettes restantes ont dépassé les 700h d'essai. En ce qui concerne les essais effectués sur les PEHD-D et PEHD-E, présentés respectivement aux **Figures 114 et 115**, toutes les éprouvettes se sont rompues. Pour la matière D les ruptures sont intervenues avant les 200h d'essai alors que pour la matière E les ruptures ont eu lieu avant les 140h d'essai. Les seules différences entre ces deux matières étant la stabilisation et la présence plus importante de contaminants comme il a pu être décrit préalablement. La norme NE EN 13476-2, relative aux canalisations d'assainissement enterrées sans pression, recommande une résistance à la pression interne de 165h pour les PE

placés à 80°C sous une contrainte de 4 MPa. Dans notre étude, nous nous étions placés au-dessus des demandes de la norme dans le but de pouvoir comparer les matières entre elles. Bien que les résultats obtenus pour la matière D soient sous ces recommandations, il faut noter qu'une éprouvette dépasse les 165h demandées, ce qui est encourageant. Les ruptures observées sur la matière B peuvent provenir du mélange des deux types de PEHD différents utilisés dans cette résine.

Les résultats de ces essais sont regroupés dans le **Tableau 20**. Bien que les conditions dans lesquelles ces résultats ont été obtenus soient sévères, on peut classer les matières entre elles. A savoir que vis-à-vis du taux de fluage, le PEHD-A présente une meilleure résistance que le PEHD -C et ce dernier une meilleure résistance que le PEHD-B. Les conditions employées ici pour tester les matières sont à niveau élevé de sollicitations pour les matières recyclées et régénérées. Des conditions similaires sont néanmoins utilisées pour qualifier des thermoplastiques en vue de leur utilisation dans les réseaux gravitaires.



Figure 111 - Résultats de l'essai de fluage pour la matière A à 80°C sous 4,9 MPa



Figure 112 - Résultats de l'essai de fluage pour la matière B à 80°C sous 4,9 MPa



Figure 113 - Résultats de l'essai de fluage pour la matière C à 80°C sous 4,9 MPa



Figure 114 - Résultats de l'essai de fluage pour la matière D à 80°C sous 4,9 MPa



Figure 115 - Résultats de l'essai de fluage pour la matière E à 80°C sous 4,9 MPa

Matière	Taux de fluage à 2 ans		
Α	8,45		
В	18,51		
С	17,42		
D	/		
E	/		

## Tableau 20 - Récapitulatif des taux de fluage des différentes matières à 80°C sous 4,9 MPa

## 2.2 PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

A la fin des essais réalisés sur le banc d'essais, des analyses ont été effectuées pour caractériser les propriétés physico-chimiques des éprouvettes. Ainsi, des analyses thermiques et des mesures par IRTF-ATR ont été réalisées à la surface des éprouvettes, suivant les mêmes protocoles qu'au chapitre précédent. Les mesures par IRTF-ATR n'ont pas révélé la présence d'oxydation à la surface des différentes PEHD, en accord avec les résultats à 367 jours présentés au chapitre 4. Cependant, les analyses thermiques ont montré une augmentation rapide du taux de cristallinité comme on peut le voir **Tableau 21**. Ces augmentations sont plus importantes que celles constatées lors des essais de vieillissement accéléré dans l'eau bien que les durées d'exposition ne soient pas les mêmes (**Tableau 22**). Cette différence peut certainement venir de la sollicitation mécanique exercée en traction sur les matières au cours de l'essai. Sous l'effet de la charge et de la température, un phénomène de recristallisation à la surface des cristallites a lieu préférentiellement à la migration des courtes chaînes vers le milieu extérieur plus polaire.

Tableau 21 - Evolution	du taux de cristallinité	après l'essai de	fluage sur le l	oanc d'essais

Matière	А	В	С	D	E
Durée essai (j)	30	31	31	8	6
Xc (%) T0	57,6	54,7	55,9	55,6	51,2
Xc (%) Après essai	63,1	61,9	61,8	58,1	57,3

Xc 80°C Eau (%)	А	В	С	D	E
Oj	57,6	54,7	55,9	55,6	51,2
11j	59,4	58,0	58,2	57,0	53,7
112j	60,8	58,6	59,6	57,6	57,7
367j	64	61	63	59	59

Tableau 22 - Evolution du taux de cristallinité au cours des essais de vieillissements accélérés effectués à 80°C dans l'eau

En ce qui concerne les mesures de TIO menées sur les éprouvettes ayant subi les essais de fluage, les résultats sont indiqués dans le **Tableau 23**. Il peut être remarqué que les diminutions de TIO sont plus importantes pour les matières ayant subies l'essai de fluage durant 30 et 31 jours. Cependant si l'on compare ces résultats à ceux observés lors des essais de vieillissement dans l'eau à 80°C (**Tableau 24**), on remarque que les données de TIO pour les PEHD A et B après essai de fluage correspondent à 112j de vieillissement à 80°C dans l'eau. Pour le PEHD-C, le TIO après l'essai de fluage est même inférieur à la valeur du TIO à 112j dans l'essai de vieillissement accéléré. Pour ce qui est des PEDH-D et E, le TIO diminue très peu après l'essai de fluage qui a duré bien moins longtemps que pour les autres PEHD. Ces différentes pertes de TIO sont sans doute accentuées par la sollicitation mécanique exercée sur les matières au cours de l'essai.

Matière	А	В	С	D	E
Durée essai (j)	30	31	31	8	6
TIO (min) T0	125	33	107	70	15
TIO (min) Après essai	68	8	31	69	13

Tableau 23 - Evolution du TIO après l'essai de fluage sur le banc d'essais

# Tableau 24 - Evolution du TIO au cours des essais de vieillissements accélérés effectués à 80°C dans l'eau

TIO 80°C Eau (min)	А	В	С	D	E
Oj	125,0	33,0	107,0	70,0	15,0
11j	120,3	27,5	101,1	69,3	15,1
112j	67,3	9,9	41,6	48,1	6,2
367j	20	5	11	11	5

## 3. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons présenté la mise au point et l'utilisation d'un banc d'essais permettant de tester le comportement au fluage des matériaux thermoplastiques. Les essais réalisés, afin de comparer les matières vierges et recyclées entre elles, ont permis d'ouvrir la voie d'étude via cette méthode. Les premiers résultats bien qu'encourageants nécessitent d'être étoffés par d'autres essais réalisés à d'autres niveaux de contraintes et à différentes températures. Ceci permettra de pouvoir déterminer les limites d'emploi des matières recyclées par rapport aux autres PEHD et ainsi avoir une idée plus précise sur le comportement des matières recyclées et régénérées à long terme.

## 4. REFERENCES

NF EN ISO 9967, Tubes en matières thermoplastiques - Détermination du taux de fluage (Janvier 2008)

NF EN 13476-2, Systèmes de canalisations en plastiques pour les branchements et les collecteurs d'assainissements sans pression enterrés - Systèmes de canalisation à parois structurées en poly(chlorure de vinyle) non plastifié (PVC-U), polypropylène (PP) et polyéthylène (PE) - Partie 2 : spécifications pour les tubes et raccords avec une surface interne et externe lisse et le système, de Type A (Septembre 2007)

Dans un contexte de développement durable, de préservation de l'environnement, des ressources fossiles, le tout adossé à une réglementation en continuelle évolution, la valorisation des déchets issus de produits à courte durée de vie mais présentant une très faible biodégradabilité est devenu un sujet majeur de ce début du 21<sup>e</sup> siècle. Ainsi depuis plusieurs années, les industriels, fabricants des composants de réseaux d'assainissement, s'intéressent à l'utilisation de matières thermoplastiques recyclées comme matière première pour composants de réseaux. En effet, leur utilisation semble être un pari « gagnant-gagnant », avantageux du point de vue environnemental et économique. Cependant, la durée de vie en service des réseaux d'assainissement étant de 50 ans minimum, la question de la longévité des produits réalisés en matières recyclées se pose, en termes de tenue mécanique à long terme et plus généralement de leurs propriétés d'usage. En effet, les travaux de renouvellement et rénovation des réseaux ayant un coût important pour la collectivité, une meilleure gestion passe par une meilleure estimation de la durée de vie en service des ouvrages. C'est dans cette optique que cette étude a été lancée, tenter d'estimer les propriétés à long terme de polyoléfines recyclées vis-à-vis de résines vierges, afin d'émettre des recommandations quant à leur utilisation.

Pour ce faire, une étude bibliographique des différents facteurs ayant un impact sur l'endommagement des PEHD enterrés a été réalisée. Cette étude a montré qu'il pouvait y avoir des facteurs mécaniques, physiques et chimiques pouvant endommager de manière plus ou moins importante les PEHD. Les facteurs retenus au vu de leur importance sont listés par ordre d'importance :

- le facteur chimique, par l'oxydation des PEHD et l'influence du milieu de vieillissement

- le facteur physique, par l'impact de la température sur la perte par évaporation ou diffusion des antioxydants présents dans les PEHD
- le facteur mécanique, par les contraintes subies par les éléments en PEHD bien que réduites par la mise en œuvre des réseaux.

La mise en évidence de ces facteurs à travers cette première phase du projet a permis de mettre en place un protocole d'étude. Après avoir obtenu de deux industriels du secteur, plusieurs résines PEHD vierges et recyclées, 1500 éprouvettes environ ont été réalisées pour mener à bien la partie expérimentale de la thèse. Compte tenu du nombre d'essais prévisibles, essais mécaniques en particulier, le procédé de moulage par injection s'est alors imposé. Dans un premier temps, une comparaison des caractéristiques à l'état initial (après mise en œuvre par injection) des différentes matières, en fonction de leur origine et de leur vécu thermomécanique a été menée au travers différentes techniques expérimentales, tant d'un point de vue physicochimique que mécanique. Ces comparaisons ont permis d'observer des différences importantes de comportement entre les matières vierges et recyclées, et tout particulièrement pour les propriétés à long terme. Les causes responsables de l'affaiblissement des propriétés mécaniques à long terme des matières recyclées issues des déchets post-consommation ont alors été discutées. En particulier, concernant la tenue mécanique à la fatigue et au fluage, là où les chutes étaient les plus importantes, la discussion s'est appuyée autour du manque des molécules liens, des faibles masses molaires moyennes et de leur distribution, mais aussi de la présence importante de contaminants, additifs et charges résiduelles. Par contre, compte tenu du taux très élevé d'antioxydants et de stabilisants présents dans les matières fournies par les industriels, taux pouvant aller du simple au quadruple, l'oxydation n'a pas pu être observée clairement, à cause de nombreux recouvrements entre les signatures des antioxydants et des segments de chaînes de polymère oxydées.

Par la suite, une étude de vieillissement accéléré menée sur des éprouvettes injectées et sur de la poudre cryobroyée de PEHD exposées à l'air et dans de l'eau désoxygénée à 50°C et 80°C a été réalisée. Il s'agissait d'observer le comportement des différentes matières vis-à-vis de deux processus de dégradation chimique, l'hydrolyse et l'oxydation. La température maximale de 80°C fut choisie afin de s'assurer qu'aucun processus de suroxydation non représentatif des processus naturels s'opérant à température tempérée ne soit favorisé. Un suivi des propriétés mécaniques en traction uniaxiale et fluage a été réalisé ainsi que les propriétés physico-chimiques au travers des analyses thermiques, mesures par RMN du solide et IRTF. Le suivi des échantillons placés dans

des environnements accélérant leur vieillissement montre une diminution modérée de certaines propriétés mécaniques (modules élastique, allongement à la rupture) et une augmentation d'autres (allongement au seuil et contrainte au seuil) témoignant d'une évolution progressive et très lente des matières. En ce qui concerne les analyses chimiques, elles n'ont pas révélées (IRTF et RMN) la présence de fonctions chimiques témoignant de l'altération du polymère. Par contre, la diminution du temps d'induction à l'oxydation et l'augmentation du taux de cristallinité attestent des modifications induites par des phénomènes physiques de recuit et de recristallisation. L'impact du milieu d'exposition sur le temps d'induction à l'oxydation montre que des phénomènes de migration des antioxydants ont été déterminants dans les conditions de température et de durée (367 jours) de notre étude, mais aussi en tenant compte du taux élevé d'antioxydant présent dans les matières fournies. Sans surprise, il s'est avéré que les processus de vieillissement étaient thermiquement activés et plus importants dans l'eau que dans l'air (processus de diffusion, d'extraction et d'exsudation). Pour autant, à la fin de notre étude de vieillissement accéléré, le taux d'antioxydants permettait toujours de protéger nos PEHD. Ces résultats laissent penser que pour des températures d'usage, l'ensemble des matières étudiées ne devrait pas subir de dommages trop importants liés au vieillissement chimique et physique durant 50 ans. Au vu de ces résultats, la mise en place d'un nouvel essai d'étude des propriétés mécaniques de sections de tubes soumises à un champ de contraintes circonférentielles a aussi été mis en place (essai Nol ring). L'objectif de cet essai était de caractériser non seulement le vieillissement de la matière, mais aussi la matière composant un produit déjà mis en forme. Pour cet essai, réalisé sur des sections de tubes injectés, nous avons appliqué des niveaux de contraintes analogues à l'essai de résistance à la pression hydrostatique. En effet, ce dernier est la référence en ce qui concerne la qualification des matières pouvant être employées dans les réseaux d'assainissement. Ce nouvel essai n'a pas mis en évidence de différences significatives de comportement entre les tubes réalisés en matière vierge ou recyclée.

Suite à ce constat, dans la dernière partie de cette étude, il m'a été confié la définition, réalisation et mise en place d'un nouveau banc d'essais de fluage adapté à notre problématique. L'objectif était ici de pouvoir comparer des matières thermoplastiques les unes aux autres lorsque ces dernières étaient soumises à des conditions de température, de contraintes données et dans l'eau. La mise en place du banc d'essais a été menée à bien en surmontant les obstacles inhérents à la création d'un essai de qualification (réalisation de pièces sur mesure et adaptation de ces dernières, sécurisation de l'installation, mise en place du protocole d'essai, amélioration du

protocole, etc.). Les mesures réalisées sur ce banc d'essai ont permis de confirmer que la matière vierge et les matières recyclées internes présentaient une meilleure résistance au fluage que les matières régénérées issues des déchets post-consommation. Signalons que la matière régénérée PEHD « D » issue de déchets post-consommation a aussi présenté une résistance au fluage supérieure à 100 h dans des conditions de sollicitation élevée. Ces résultats encourageants devront donc se poursuive afin de s'assurer que les performances des matières régénérées soient compatibles pour une utilisation dans la fabrication d'éléments d'assainissement soumis à de faibles charges mécaniques.

En résumé, cette étude a permis de donner des éléments concernant le comportement à long terme de PEHD recyclés, autant d'un point de vue des propriétés mécaniques que physicochimiques. Il s'est avéré que les matières recyclées présentaient une diminution importante de la résistance au fluage par rapport aux matières vierges. Nous avons aussi montré que les matières recyclées ou non présentaient une très bonne résistance au vieillissement chimique, principalement due à la performance des antioxydants incorporés dans les formulations industrielles. Seul le vieillissement physique a pu être mis en évidence, vieillissement lié à la recristallisation et à la perte progressive par diffusion des antioxydants vers la surface. Ces éléments nous permettent aujourd'hui de dégager des axes de réflexion et perspectives de travail pour aller plus loin dans les estimations du comportement à long terme des PEHD recyclés :

- Poursuivre l'étude du vieillissement au-delà de 367 jours, afin d'atteindre la perte totale des antioxydants et ainsi étudier l'évolution des masses molaires au cours du vieillissement. L'existence d'une masse molaire critique en dessous de laquelle les propriétés mécaniques seront trop faibles pour une utilisation dans le domaine pourrait être établie.
- Déterminer la manière ou une méthode permettant d'augmenter le taux de molécules lien, soit à travers un processus de tri plus sélectif, soit par le mélange avec une résine de forte masse molaire, soit enfin d'envisager le recours à l'extrusion réactive.
- Déterminer la quantité critique admissible des contaminants en dessous de laquelle le matériau n'assurera plus les propriétés requises pour garantir l'utilisation de l'ouvrage (résistance au fluage).

- Etudier des stratégies de compatibilisation des charges minérales et du polypropylène avec la matrice PEHD, et leur impact sur les propriétés à long terme des matières recyclées post-consommation.
- Etudier l'évolution du taux de cristallinité et des masses molaires en fonction de l'épaisseur des échantillons, et ainsi cartographier plus précisément la diffusion et la consommation des antioxydants au sein du produit pour en comprendre leurs mécanismes d'action en fonction de leurs natures.
- Adapter le banc de fluage pour y étudier des éprouvettes en forme de section de tube,
   à l'instar de l'essai Nol ring, permettant ainsi de faire des essais à différentes températures et ainsi tracer des courbes maîtresses du comportement au fluage des matériaux recyclés.
- Etudier des échantillons issus d'ouvrages existants et utilisés depuis une vingtaine d'années soumis à des sollicitations chroniques ou pas (charges roulantes, etc.). Les paramètres étudiés pourraient être l'évolution du TIO, des propriétés en traction uniaxiale, du taux de fluage, du taux de cristallinité sur toute l'épaisseur de la paroi de l'élément, etc.

Loin d'avoir résolu la question de la valorisation en fin de vie des polyoléfines, ce travail a permis de mieux connaitre les PEHD recyclés en vue de leur réutilisation dans la fabrication d'ouvrages d'assainissement enterrés. Nous avons pu montrer à travers l'étude bibliographique qu'il y avait un intérêt économique et sociétal dans cette démarche, sous réserve que les performances techniques des PEHD soient compatibles. II reste du travail à réaliser pour comprendre complètement le comportement des matières recyclées, mais la démarche est tracée. Il faut encore réussir à maintenir la résistance au fluage des matières recyclées, ou, d'ici là, trouver un moyen de les associer avec une autre matière (par exemple, par co-extrusion) qui pourra les renforcer vis-à-vis de cette faiblesse. L'éco-organisme a pu constater une amélioration constante dans la collecte et le tri des déchets. Nul ne doute que les performances des matières recyclées vont encore s'améliorer dans les années à venir. Car transformer les déchets en ressource est un objectif que la plasturgie européenne est déterminée à atteindre pour améliorer l'efficacité des ressources de l'Europe, avec pour objectif en 2020 d'atteindre le zéro plastique dans les décharges. Comment ne pas percevoir cette évolution positive comme un signal fort à quelques

semaines de la « COP 21 » (21e Conférence des Nations unies sur les changements climatiques, Paris, novembre 2015).





# Thèse de Doctorat

## Mathias ALZERRECA

Etude de l'endommagement et de la durée de vie d'ouvrages enterrés fabriqués en polyoléfines recyclées

Study of recycled polyolefin underground structures damage and lifetime

#### Résumé

Les polyoléfines utilisées pour les matériaux de conditionnement, d'emballage et de construction, impliquent une grande production de déchets. En 2012, 45.9 millions de tonnes de plastique ont été produites en Europe, à partir desquelles 25,1 millions de tonnes de déchets et 9,6 millions de tonnes mises en décharge. Les tubes, regards et raccords utilisées dans les réseaux d'assainissement sont souvent fabriqués à partir de polyoléfines thermoplastiques. Cependant, de nos jours les matériaux recyclés, en particulier en provenance de matériaux post-consommation, ne sont pas utilisés conformément aux normes. Cette recommandation est due à un manque de connaissances sur les propriétés des thermoplastiques recyclés et leur comportement mécanique à long terme. Dans ce travail, une étude comparative de polyéthylènes haute densité (PEHD) vierges et recyclées a été réalisée à partir de PEHD fournis par des fabricants de tube. Un protocole d'étude a été mise en place afin d'évaluer les propriétés mécaniques et physico-chimiques à l'état initial et au travers de vieillissements accélérés menés sur les différents PEHD. Cette étude illustre l'impact des processus d'endommagement pouvant se produire lorsque les polymères post-consommation et post industriels sont recyclés ainsi que leur évolution au cours du vieillissement.

De ces résultats, une synthèse des performances des matériaux recyclés est menée et des pistes d'amélioration sont données. Ces informations devraient fournir des éléments pour estimer la résistance des tubes en matière recyclée et leur capacité à résister à différents types de contraintes pendant les 50 ans d'utilisation minimale dans les réseaux d'assainissement.

#### Mots clés

PEHD recyclé, tubes, propriétés mécaniques, durée de vie, endommagement, vieillissement

#### Abstract

Polyolefin used for conditioning, packaging and building materials, involves a great waste production. In 2012, 45.9 million tons of plastic were produced in Europe, from which 25.1 million tons of waste and 9.6 million tons where landfilled. Wastewater pipes, fittings and manhole bases are often thermoplastics polyolefin made. However, nowadays recycled materials, especially coming from post-consumer materials, are not used according to the standards. This recommendation is due to a lack of knowledge on these materials properties and their long-term mechanical behavior.

In this work, a comparative study of virgin and recycled high density polyethylene (HDPE), delivered by plastics pipes manufacturers is made. A study protocol has been set up to evaluate the mechanical properties and physicochemical at baseline and through accelerated aging conducted on various HDPE. This study illustrates the degradation processes impact that can occur when post-industrial and post-consumer polymers are recycled and their evolution during aging.

From these results, we will present a synthesis which provides insight into the recycled materials performances and give some clues to improve them. This information should provide data for estimating pipes resistance and their ability to withstand different constraints types during their 50 years' service lifetime as wastewater pipes.

#### **Key Words**

Recycled HDPE, pipes, mechanical properties, lifetime, damage, ageing