

N° d'ordre : 2374

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité Chimie Organique et Macromoléculaire

par

ORLANE GUIOT – HACQUARD

RETICULATION SOUS FAISCEAU D'ELECTRONS DE FILMS DE POLYETHYLENE BI – ORIENTES

Soutenance prévue le 23 Novembre 1998 devant la commission d'examen

Membres du jury :

G. Geuskens

J. Verdu

B. Fillon

J. Pabiot

X. Coqueret

L. Tighzert

rapporteur

rapporteur

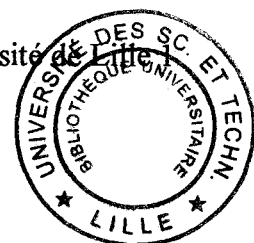
examineur

examineur

co-directeur de thèse

co-directrice de thèse

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire – U.R.A. C.N.R.S. 351 – Université de Lille



Petite mouche,
Ma main étourdie
A balayé
Tes jeux d'été.

Ne suis-je pas
Comme toi mouche ?
Ou n'es-tu pas comme moi homme ?

Car je danse,
Je bois, je chante
En attendant qu'aveugle
Une main broie mes ailes.

William BLAKE,
« La Mouche », tomes 1 à 3
Songs of Experience

A Brigitte Defoort,

A Sébastien Hacquard,

Remerciements :

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université de Lille 1. Il a été financé par le Ministère de la Recherche et de la Technologie.

Je tiens à remercier M. Xavier Coqueret, Directeur du Laboratoire, de m'avoir accueillie dans son laboratoire et d'avoir été co-directeur de cette thèse. Merci également à Mme Lan Tighzert , co-directrice de ce travail.

Je remercie également Messieurs J. Verdu et G. Geuskens, qui ont accepté de juger ce document et Messieurs B. Fillon et J. Pabiot, qui ont accepté d'être membres de mon jury.

Et pour finir, une pensée affectueuse à toutes les personnes que j'ai côtoyées pendant ces trois années. Je ne vous oublierai pas et j'espère avoir l'occasion de vous revoir.

Table des Matières

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
I.1) LE POLYETHYLENE :	6
I.1.1) Histoire du polyéthylène :	6
I.1.2) Structure chimique du polyéthylène :	7
I.1.3) Propriétés physiques et applications industrielles :	10
I.2) INTERACTION RAYONNEMENTS IONISANTS / POLYMERES :	12
I.2.1) Présentation des différents rayonnements :	12
I.2.2) Présentation du bombardement électronique :	13
I.2.2.1) Dose de rayonnement :	13
I.2.2.2) Débit de dose :	13
I.2.2.3) Pénétration des électrons:	13
I.2.2.4) Rendement radiochimique :	14
I.2.2.5) Présentation de l'accélérateur d'électrons :	14
I.2.3) Irradiation des polymères :	16
I.2.3.1) Cas du polyéthylène :	18
I.2.4) Propriétés du polyéthylène réticulé :	22
I.2.5) Applications industrielles du polyéthylène réticulé :	23
I.2.6) Méthodes d'analyse :	24
I.2.6.1) Analyse microstructurale et moléculaire :	24
I.2.6.2) Analyse macroscopique :	25
I.2.6.2.1) Taux de gel :	25
I.2.6.2.2) Taux de cristallinité :	25
I.2.6.2.3) Propriétés mécaniques :	25
I.3) EXTRUSION - SOUFFLAGE DE GAINES :	26
I.3.1) Aspect économique :	26
I.3.2) Aspect technique :	26
I.3.2.1) Principe de l'extrusion - soufflage :	26
I.3.2.2) Définition des paramètres de mise en œuvre :	28
CHAPITRE II : RADIORETICULATION ET ETUDE DES FILMS	31
II.1) CARACTERISATION DES PRODUITS DE DEPART :	32
II.2) FABRICATION DES FILMS :	34
II.3) DOSIMETRIE ET CONDITIONS D'IRRADIATION :	35
II.3.1) Dosimétrie :	35
II.3.2) Conditions d'irradiation :	37

II.4) ANALYSE DES FILMS IRRADIÉS.....	38
II.5) CARACTÉRISATION DU RÉSEAU FORMÉ :	38
II.5.1) <i>Mesure du taux de gel</i> :	38
II.5.2) <i>Détermination des rendements radiolytiques de réticulation et de dégradation</i> :	41
II.5.2.1) <i>Films irradiés sous air</i> :	43
II.5.2.2) <i>Films irradiés sous azote</i> :	47
II.5.3) <i>Détermination de la masse moléculaire entre nœuds de réticulation</i> :	51
II.6) ANALYSE DES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES DUES À L'IRRADIATION : ...	53
II.6.1) <i>Analyse spectroscopique infrarouge</i> :	53
II.6.1.1) <i>Evolution des groupes carbonyles</i> :	56
II.6.1.2) <i>Evolution des insaturations de type vinylidène, vinyle et trans-vinylène</i> :	60
II.6.1.2.1) <i>Evolution des groupes vinylidènes</i> :	60
II.6.1.2.2) <i>Evolution des groupes vinyles</i> :	63
II.6.1.2.3) <i>Evolution des groupes trans-vinylènes</i> :	65
II.7) MODIFICATION DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES :	68
II.7.1) <i>Taux de cristallinité</i> :	68
II.7.1.1) <i>Analyse spectroscopique infrarouge</i> :	68
II.7.1.2) <i>Analyse calorimétrique</i> :	70
II.7.1.2.1) <i>Méthode d'analyse</i> :	70
II.7.1.2.2) <i>Etude des films non irradiés</i> :	71
II.7.1.2.3) <i>Etude des films irradiés</i> :	73
II.8) MODIFICATION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES :	76
II.8.1) <i>Essais de traction</i> :	76
II.8.1.1) <i>Technique d'analyse</i> :	78
II.8.1.2) <i>Propriétés élastiques</i> :	79
II.8.1.3) <i>Propriétés à la rupture</i> :	82
II.8.1.3.1) <i>Essais en température</i> :	85
II.8.2) <i>Analyse mécanique dynamique</i> :	91
II.8.3) <i>Rétractabilité</i> :	95
II.8.3.1) <i>Approche rhéologique</i> :	96
II.8.3.2) <i>Mesures de rétraction</i> :	98
II.8.3.2.1) <i>Etude des films non irradiés</i> :	99
II.8.3.2.2) <i>Etude des films irradiés</i> :	103
CHAPITRE III : VIEILLISSEMENT DES FILMS IRRADIÉS.....	109
III.1) <i>CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT RETENUES</i> :	111
III.2) <i>MÉCANISME DE VIEILLISSEMENT THERMIQUE DU POLYÉTHYLÈNE</i> :	111
III.2.1) <i>En l'absence d'oxygène</i> :	111
III.2.2) <i>En présence d'oxygène</i> :	112

III.2.3) <i>Le vieillissement thermique en tant que phénomène Arrhénien</i> :	115
III.2.3.1) <i>Loi d'Arrhénius</i> :	115
III.3) MÉCANISME DE VIEILLISSEMENT PHOTOCHEMIE DU POLYÉTHYLÈNE :	117
III.4) CINÉTIQUE D'OXYDATION :	122
III.5) COMPARAISON VIEILLISSEMENT PHOTOCHEMIE / VIEILLISSEMENT	
THERMOCHEMIE :	123
III.6) RÉSULTATS :	123
III.6.1) <i>Vieillissement thermique en étuve</i> :	123
III.6.2) <i>Vieillissement photochimique en enceinte Q-UV</i> :	124
III.6.2.1) <i>Appareillage</i> :	124
III.6.3) <i>Analyse des échantillons vieillis</i> :	125
III.6.3.1) <i>Changement de couleur</i> :	125
III.6.3.2) <i>Spectroscopie infrarouge</i> :	126
III.6.3.2.1) <i>Domaine de vibration des hydroxyles</i> :	128
III.6.3.2.2) <i>Domaine de vibration des carbonyles</i> :	128
III.6.3.2.2.1) <i>Prévision de la durée de vie des films irradiés</i> :	135
III.6.3.2.3) <i>Domaine de vibration des insaturations</i> :	138
III.6.3.2.3.1) <i>Evolution des groupes vinyliènes</i> :	138
III.6.3.2.3.2) <i>Evolution des groupes vinyles</i> :	141
III.6.3.2.3.3) <i>Evolution des groupes trans-vinylènes</i> :	146
III.6.4) <i>Cristallinité</i> :	150
III.6.4.1) <i>Effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques</i> :	153
CONCLUSION	159
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	162
ANNEXES	168
ANNEXE A : <i>Caractérisation des deux polyéthylènes étudiés</i>	169
ANNEXE B : <i>Méthodes de détermination de la masse moléculaire entre nœuds de réticulation</i>	177

INTRODUCTION

L'utilisation du bombardement électronique, souvent abrégé par EB pour Electron Beam, est apparu dans le domaine des polymères il y a une soixantaine d'années. Avec le développement il y a trente ans d'appareillages industriels spécifiquement conçus pour délivrer un rayonnement bien contrôlé, les applications ont connu un essor important. Les domaines d'activité exploitant cette nouvelle technologie sont nombreux.

On peut distinguer trois grands types de situations mettant en jeu les polymères et le rayonnement ionisant :

- le matériau est synthétisé ou préparé par un procédé radiatif,
- le matériau est utilisé dans une atmosphère radiative,
- le matériau est synthétisé par un procédé radiatif et utilisé en ambiance nucléaire.

Le facteur principal déterminant les conditions d'application du bombardement électronique est l'énergie que l'accélérateur est capable de fournir aux électrons. De cette énergie dépend la profondeur de pénétration des électrons dans la matière et donc l'épaisseur de matériau pouvant être traitée.

Il y a cinq ans, le Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Lille s'est équipé d'un accélérateur d'électrons de moyenne énergie, capable de traiter de façon uniforme des épaisseurs de matériaux de l'ordre de 100 μm , afin de développer un nouveau thème de recherche : l'interaction entre les rayonnements ionisants et la matière, en l'occurrence le faisceau d'électrons et les polymères.

Les applications accessibles grâce à cet appareil concernent donc essentiellement le secteur des films minces. On peut, par exemple, citer la polymérisation réticulante d'encres ou le séchage de revêtements.

Deux thèses ont déjà été soutenues dans ce domaine. La première s'intéressait à la polymérisation sous faisceau d'électrons de monomères acryliques. La seconde traitait des phénomènes de réticulation / dégradation lors de l'irradiation sous EB de copolymères acryliques et méthacryliques. Deux types d'applications fondamentales n'avaient donc

encore jamais été abordés au laboratoire : la radioréticulation des grands thermoplastiques industriels et le greffage des polymères sous faisceau d'électrons.

Cette nouvelle thèse a pour objectif d'appréhender dans toute sa complexité le problème de la réticulation sous bombardement électronique des thermoplastiques.

Nous avons choisi d'étudier l'un des thermoplastiques le plus répandu industriellement : le polyéthylène. La littérature concernant la radioréticulation du polyéthylène est abondante. Elle nous a permis de mettre en place au laboratoire les méthodes d'analyse nécessaires à l'étude des effets du traitement sous EB sur les thermoplastiques.

Notre sujet puise son originalité dans le procédé de mise en forme des films : l'extrusion-soufflage de gaines. En effet, les effets de l'irradiation sur les matériaux bi-orientés ont été peu étudiés. Pourtant, le soufflage de gaine est le procédé de fabrication de films qui a la plus grande importance économique, les films de polyéthylène basse densité représentant environ 70 % de la production totale.

Afin de pouvoir mener à bien cette étude, qui est davantage du domaine de la science des matériaux que de la chimie des polymères, une étroite collaboration avec le Laboratoire de Technologie des Polymères et Composites de l'Ecole des Mines de Douai a été nécessaire.

La maîtrise des propriétés physiques et mécaniques des films en fonction de la nature et des conditions du traitement réalisé nous a semblé constituer un objectif majeur nécessitant une bonne compréhension des mécanismes réactionnels et de leurs effets sur la morphologie du polymère.

L'irradiation entraînant l'évolution des propriétés du matériau tant sur le plan chimique, que mécanique ou morphologique, une telle étude ne pouvait pas être dissociée de l'aspect vieillissement.

Deux approches ont été envisagées :

- l'approche mécanistique qui porte sur la description des processus conduisant à l'évolution des propriétés du matériau. Notons que peu d'études ont porté sur l'utilisation des essais mécaniques comme moyen permettant de lier les mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins et leur caractère anisotrope aux changements morphologiques et structuraux inhérents au vieillissement,
- l'approche phénoménologique et comparative qui est basée sur la comparaison de l'évolution des propriétés retenues comme représentatives de l'état de vieillissement du matériau. C'est cette dernière approche que nous avons décidé de favoriser. Des essais de photovieillissement accéléré et de vieillissement thermique ont été mis en place afin de mettre en évidence l'effet des différents facteurs de vieillissement et de confirmer les mécanismes de dégradation.

Cette étude s'articule donc autour de deux axes principaux :

- la radioréticulation par bombardement électronique de films de polyéthylène basse densité (PEbd) obtenus par extrusion-soufflage : évolution des propriétés chimiques, physiques, mécaniques et morphologiques,
- le vieillissement de ces mêmes films : évolution des propriétés chimiques et mécaniques.

Après un premier chapitre consacré à l'analyse des données bibliographiques dans lesquelles ce travail prend ses racines, l'ensemble des résultats liés à l'évolution des propriétés chimiques, physiques, mécaniques et morphologiques des films consécutive à l'irradiation est présenté dans le chapitre 2. Le chapitre 3 est, quant à lui, consacré à l'étude du vieillissement des films irradiés.

CHAPITRE I :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1) LE POLYETHYLENE :

Les polymères appartenant à la famille du polyéthylène sont constitués pour l'essentiel d'un nombre variable d'enchaînement de groupes méthyléniques. On les représente par la formule : $[\text{CH}_2]_n$. Hormis la longueur de la chaîne principale, ces matériaux présentent des différences structurales telles que, par exemple, la proportion et la longueur des chaînes latérales alkyles, le taux et le type de doubles liaisons. Ces différences dépendent des procédés de synthèse et de transformation du polyéthylène.

1.1.1) Histoire du polyéthylène :

Vers 1898 un chimiste allemand, Hans Von Pechman, synthétise, par décomposition du diazométhane dans l'éther, une poudre de polyméthylène. En 1933, le groupe britannique ICI développe un programme de recherche concernant les procédés hautes pressions. Au cours de ces travaux, un mélange d'éthylène et de benzaldéhyde prend fortuitement en masse pour former un solide blanc cireux. Il s'agit de la première génération du polymère d'éthylène : le PE haute pression, ou basse densité radicalaire. Sa fabrication nécessite des pressions comprises entre 500 et 3 000 bars et des températures élevées, de 100 à 300 °C. Le procédé est dit en autoclave et fait intervenir une petite quantité d'oxygène utilisé comme catalyseur. Ces polyéthylènes sont extrêmement ramifiés. Ils possèdent des branchements courts éthyle-butyle et des branchements longs qui peuvent atteindre une taille comparable à celle de la chaîne principale ¹. Certains auteurs ² ont trouvé des longueurs de chaînes de 200 à 300 carbones. La taille de ces branches croît avec la masse moléculaire moyenne en nombre \overline{M}_n .

Au début des années 1950, de nouveaux procédés se développent grâce à l'utilisation de nouveaux systèmes catalytiques. Il s'agit tout d'abord du procédé basse pression développé par Hogan et Banks de Phillips Petroleum, employant un catalyseur à base d'oxyde de chrome supporté sur silice, alumine ou combinaison des deux. Parallèlement, au sein du Max Planck Institut (Mülheim, Allemagne), Karl Ziegler, en collaboration avec Giulio Natta de l'Institut Polytechnique (Milan, Italie), met au point un catalyseur constitué de complexes organo-métalliques de titane et d'aluminium. Dans les deux cas, la polymérisation a lieu sous des pressions plus faibles, entre 20 et 100 bars, et à

des températures plus basses, entre 90 et 160 °C. La seconde génération de polyéthylène est née : le polyéthylène haute densité ou basse pression.

En 1987, Union Carbide annonce la polymérisation d'un PEbd à basse pression selon un procédé dit en phase gazeuse. Celui-ci met en jeu un réacteur à lit fluidisé et fait intervenir comme comonomère une oléfine supérieure, le butène. Il s'agit donc d'une copolymérisation éthylène - butène obtenue par voie ionique (catalyseur Ziegler - Natta). Le polyéthylène basse densité linéaire vient de voir le jour.

Enfin, dans les années 90, les métallocènes font leur apparition. Il s'agit d'un nouveau système catalytique adapté à différents procédés. Ces catalyseurs sont dit monosites. Ceci signifie qu'ils présentent dans leur structure un seul type de site actif. Cette caractéristique se traduit, au niveau du polymère, par des propriétés homogènes, améliorées et parfois même nouvelles, car inaccessibles avec les catalyseurs classiques.

I.1.2) Structure chimique du polyéthylène :

Les polymères semi-cristallins sont en général caractérisés par une structure microcristalline dispersée dans une phase amorphe. Trois échelles d'organisation moléculaire peuvent être distinguées :

- la maille cristalline, de l'ordre d'une vingtaine d'angströms, qui caractérise la conformation de la chaîne et l'empaquetage des chaînes voisines,
- la texture, due à l'organisation en lamelles cristallines des chaînes, lamelles dont l'épaisseur est de l'ordre de 100 angströms,
- la morphologie, qui est un arrangement à l'échelle du micron de ces lamelles dans des éléments plus complexes (sphérolites, fibrilles, ...).

Alors que la maille cristalline ne peut pas être modifiée, la texture et la morphologie peuvent varier, grâce à des traitements physiques et mécaniques.

La figure I.1 représente la chaîne de polyéthylène placée dans sa conformation d'énergie la plus basse.

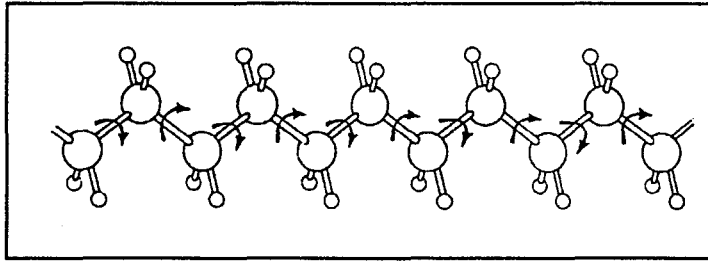


Figure I.1: Conformation zig-zag planaire de la molécule de polyéthylène

Dans cette conformation zig-zag, tous les atomes caténaux sont coplanaires et forment entre eux des angles de valence de $109,5^\circ$. La distance C-C est de $0,154 \text{ nm}$. Les atomes d'hydrogène sont disposés les uns au-dessus des autres. L'empilement est relativement compact. Pour le polyéthylène, la forme cristalline la plus stable est la forme orthorhombique³ (Figure I.2).

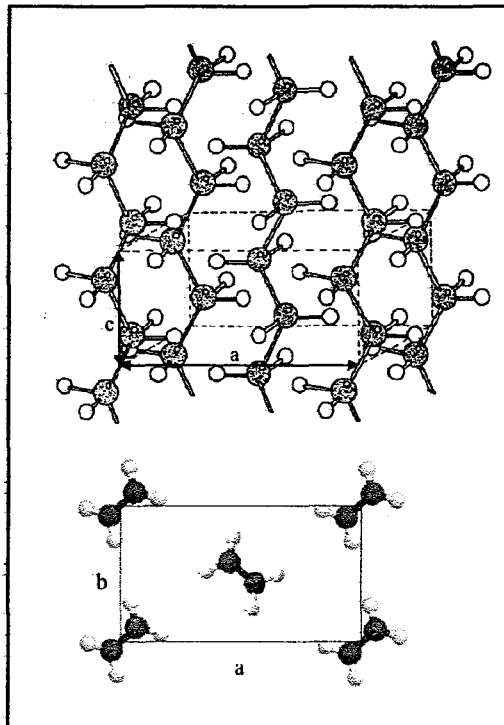


Figure I.2 : Maille orthorhombique du polyéthylène
 $a = 7,41 \text{ \AA}$, $b = 4,94 \text{ \AA}$, $c = 2,55 \text{ \AA}$

La phase cristalline du polyéthylène est constituée de lamelles dans lesquelles les chaînes moléculaires sont repliées perpendiculairement aux plans lamellaires. Comme le montre la figure I.3, les lamelles cristallines sont reliées entre elles par des molécules liens passant à travers la phase amorphe.^{4, 5, 6, 7, 8}

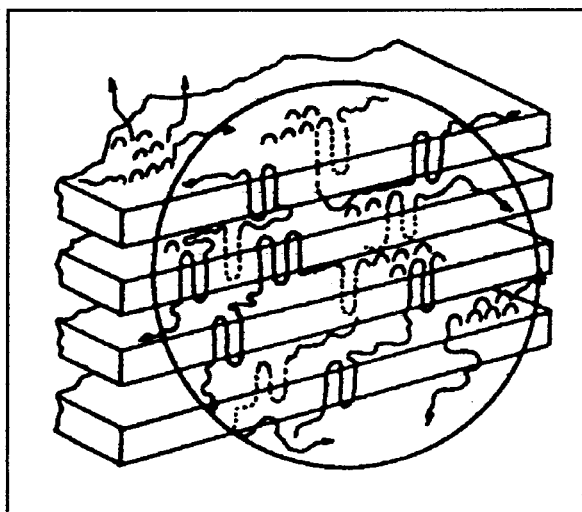


Figure I.3 : Représentation schématique de l'organisation en lamelle des chaînes moléculaires

La cristallisation sphérolitique est le mode de cristallisation habituellement observé pour les polymères cristallisés à partir de l'état surfondu. La figure I.4 présente la croissance d'un sphérolite.

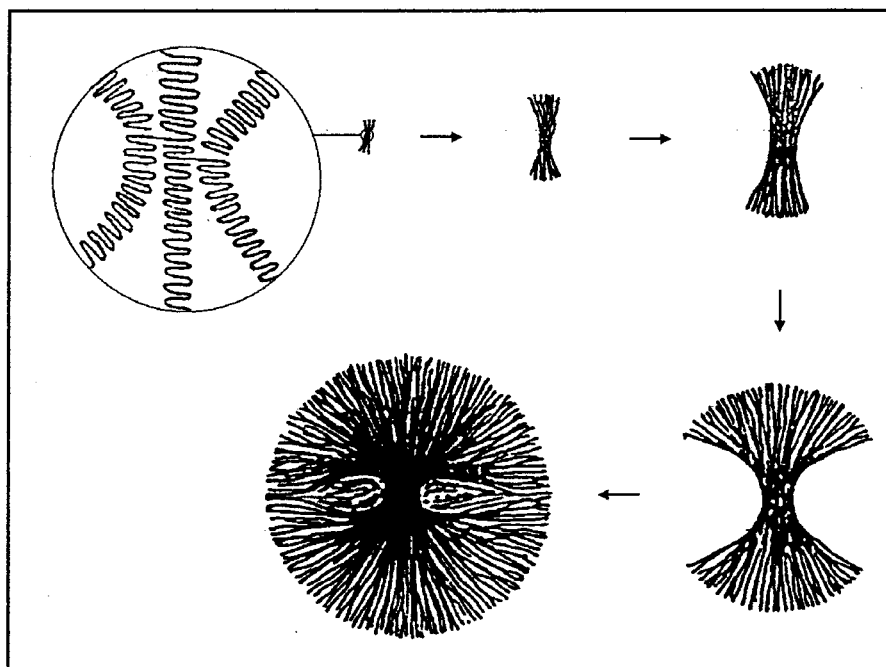


Figure I.4 : Croissance d'un sphérolite

L'axe des chaînes est perpendiculaire au rayon du sphérolite ; l'axe b est donc parallèle à ce même rayon. Le remplissage d'un volume sphérique par des fines lamelles

allongées et vrillées entraîne une structure complexe des sphérolites et, obligatoirement, la présence de nombreux défauts.

Le polyéthylène est un polymère qui cristallise facilement en raison de la grande souplesse et de la régularité de sa chaîne macromoléculaire qui ne présente aucune restriction de tacticité.

Lors de l'étirage sous contrainte du polymère, et sous certaines conditions, des structures de type shish-kebab (Figure I.5) peuvent apparaître : des longs filaments parallèle à la direction d'étirement sont d'abord formés. Puis des lamelles, dont le plan est orthogonal à la direction d'étirement, croissent sur ces filaments.

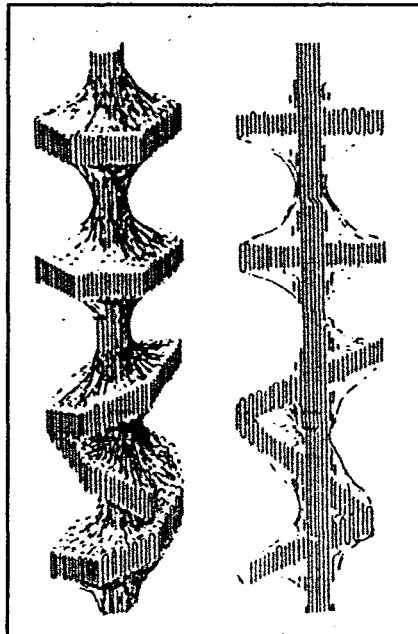


Figure I.5 : Structure en « shish-kebab » du polyéthylène

I.1.3) Propriétés physiques et applications industrielles :

Entre les deux classes extrêmes de polyéthylène, soit le basse densité et le haute densité, il existe des différences sensibles de propriétés (Tableau I.1).

	Polyéthylène basse densité	Polyéthylène haute densité
Masse volumique (g/cm ³)	0,91 – 0,94	0,95 – 0,97
Cristallinité (%)	40 - 60	70 - 90
T _f (°C)	105 - 115	130 - 140
Contrainte à la rupture (MPa)	7 - 20	10 - 40
Allongement à la rupture (%)	400 - 800	200 - 400
Module de Young (MPa)	100 - 250	200 – 400

Tableau I.1 : Principales différences de propriétés existant entre le PEbd et le PEhd⁹

Premier plastique produit au monde en volume, avec une croissance de 3 à 5 % par an, le marché du polyéthylène devrait dépasser en l'an 2 000 les 50 milliards de dollars US pour une production mondiale d'environ 50 millions de tonnes.¹⁰

Les applications industrielles du polyéthylène sont multiples :

- applications du PEbd : emballages sous forme de gaine ou de film, films rétractables ou étirables, films pour le BTP et l'agriculture, produits ménagers, tuyaux, gainage de câbles, jouets souples,
- applications du PEhd : caisses de manutention, flacons, bidons d'huile, films minces, isolation de câbles, articles de sport.

La figure I.6 récapitule les différents types d'application du polyéthylène en fonction de sa densité et de son indice de fluidité.

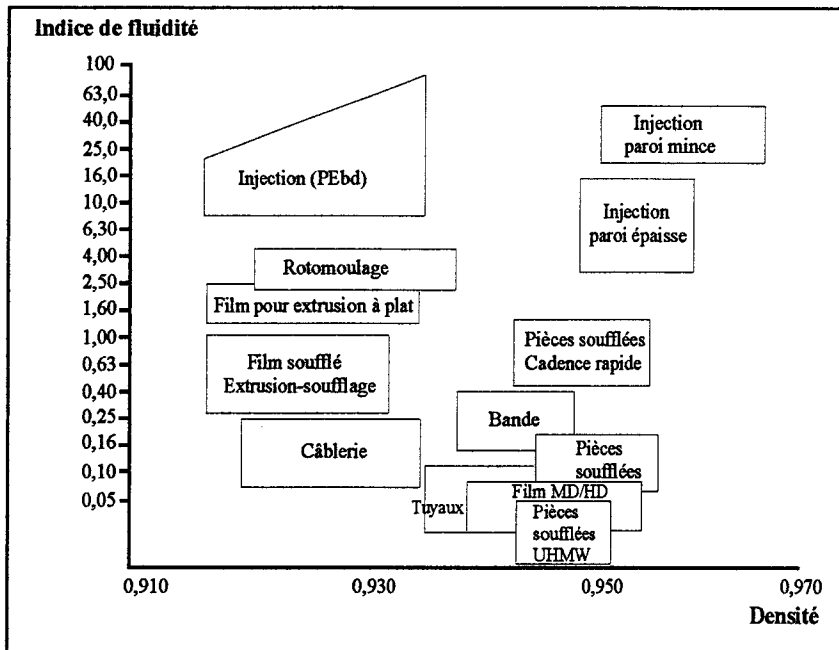


Figure 1.6 : Différents types d'application du polyéthylène en fonction de sa densité et de son indice de fluidité

1.2) INTERACTION RAYONNEMENTS IONISANTS / POLYMERES :

1.2.1) Présentation des différents rayonnements :

On appelle rayonnement ionisant les faisceaux de particules ou de photons qui possèdent suffisamment d'énergie pour produire l'ionisation de la matière qui les absorbe, c'est à dire une énergie supérieure à 10 eV. Les rayonnements utilisés dans les applications industrielles ont une énergie inférieure à 10 MeV, aussi ils ne causent pas de changement dans la structure nucléaire de la matière, et ne peuvent donc pas induire une quelconque radioactivité dans le matériau irradié.

Il existe deux types de rayonnements ionisants :

- les photons (rayons X, rayons gamma), utilisés pour le traitement de produits denses ou volumineux, nécessitant un grand pouvoir de pénétration,
- les particules (électrons, protons, particules alpha ou bêta, ions lourds), pour lesquelles les transferts d'énergie linéaire sont plus efficaces, ce qui permet des cadences de production très élevées.

I.2.2) Présentation du bombardement électronique :

Dans un premier temps, nous allons définir les principaux paramètres d'irradiation :

- paramètres concernant directement la machine : la dose de rayonnement, le débit de dose, la pénétration des électrons,
- paramètre caractéristique de l'interaction rayonnement/matière : le rendement radiochimique.

Ensuite, nous présenterons l'accélérateur d'électrons que nous avons utilisé.

I.2.2.1) Dose de rayonnement :

Le terme « dose » est utilisé pour quantifier l'énergie reçue par une substance donnée placée dans un champ radiatif. La dose est donc la quantité d'énergie absorbée par unité de masse de matière. Elle s'exprime en Gy (unité SI) ou en Rad.

$$1 \text{ Gy} = 100 \text{ Rad} = 1 \text{ J/kg}$$

I.2.2.2) Débit de dose :

On appelle « débit de dose » la dose absorbée par unité de temps. Le débit de dose s'écrit :

$$D_{\text{Gy.s}^{-1}} = \frac{dD_{\text{Gy}}}{dt_s}$$

Il s'exprime en Gy.s^{-1} et est proportionnel à l'intensité du faisceau.

I.2.2.3) Pénétration des électrons:

L'énergie cinétique acquise par un électron soumis à une tension accélératrice de 1 kVolt vaut par définition 1 KiloElectronVolt (keV). Les électrons perdent leur énergie au fur et à mesure qu'ils pénètrent dans la matière. Pour les énergies supérieures à 20 keV, la profondeur atteinte est alors directement proportionnelle à la tension d'accélération des

électrons et inversement proportionnelle à la densité du matériau irradié. La figure I.7 présente les courbes de dépôt d'énergie dans la profondeur de la matière selon la tension d'accélération des électrons pour un matériau de densité l'unité.

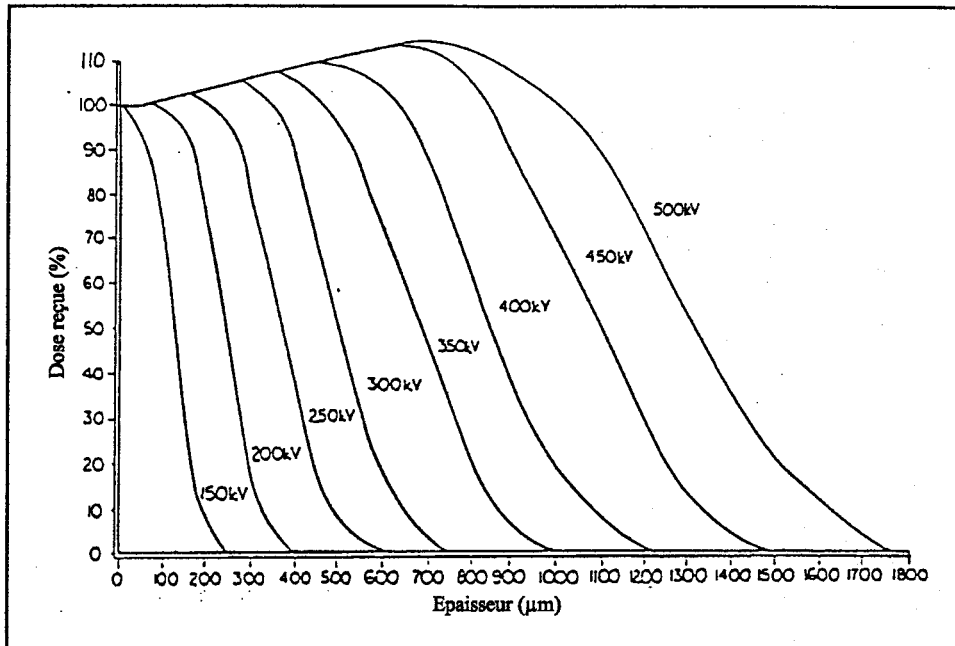


Figure I.7 : Courbes de dépôt d'énergie dans la matière selon la tension d'accélération des électrons pour un matériau de densité l'unité

I.2.2.4) Rendement radiochimique :

Le facteur G (G value ou rendement radiochimique) représente le nombre de réactions du même type survenues pour 100 eV absorbés¹¹. Par exemple, on parlera de G réticulation - noté G(X) - ou de G scission - noté G(S) - qui sont respectivement le nombre de sites de réticulation ou de coupure de chaînes pour 100 eV absorbés.

I.2.2.5) Présentation de l'accélérateur d'électrons :

Le bombardement électronique est apparu vers 1925. Mais il n'est développé à grande échelle que depuis quelques dizaines d'années. Plusieurs machines sont maintenant commercialisées, produisant des faisceaux très intenses, d'énergie comprise entre 0,05 et 10 MeV.

Il existe deux grands types d'accélérateurs d'électrons : les appareils à faisceau pulsé, ou « scanné » (balayage de la surface de travail), et les modèles à cathode linéaire (faisceau homogène d'électrons en rideau).

Au laboratoire, nous disposons d'un modèle à cathode linéaire : le CB 150 Electrocurtain® de la société Energy Sciences Inc. Cet appareil permet de soumettre l'échantillon à un faisceau d'électrons en rideau d'intensité contrôlée. La dose appliquée est alors directement proportionnelle à la vitesse de défilement de l'échantillon sous le faisceau. La figure I.8 présente le procédé d'irradiation d'un film par cet accélérateur.

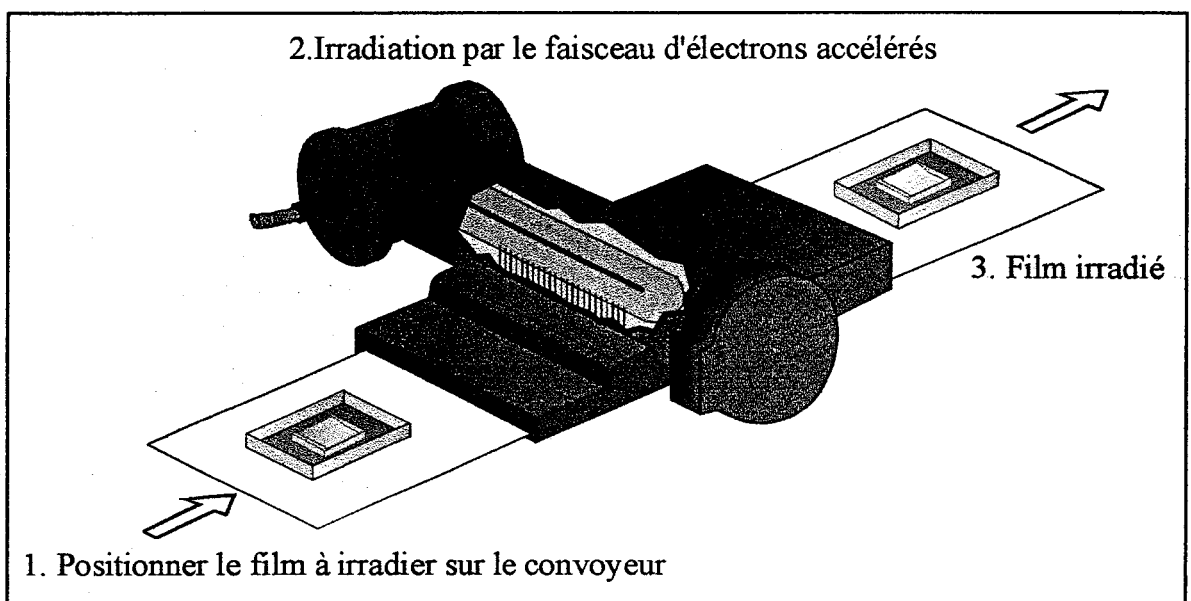


Figure I.8 : Irradiation d'un film par un accélérateur d'électrons à cathode linéaire

L'appareil se compose de cinq sous-systèmes : la source d'électrons est un filament linéaire enfermé dans une enceinte cylindrique sous vide poussé. Les électrons sont accélérés sous haute tension (175 kV) et traversent une fenêtre métallique (titane ou aluminium, choisis pour leur faible densité) sous forme d'un rideau de longueur et de largeur parfaitement définies pour venir frapper l'échantillon. Le convoyeur a une vitesse de défilement réglable de 6 à 60 m/min. L'irradiation se fait soit sous air, soit sous atmosphère inerte, en général l'azote, dans un tunnel protégé par de feuilles de plomb, ce qui réduit suffisamment les fuites de rayonnement (essentiellement des rayons X) pour ne pas nécessiter d'équipement spécial tant pour le local où la machine est installée que pour le manipulateur.

Le CB150 Electrocurtain® permet un dépôt d'énergie uniforme dans la matière sur une profondeur de 100 µm. Il délivre des doses comprises 0,6 et 200 kGy par passe. Le débit de dose peut aller de 10 à 400 kGy.s⁻¹.

L'équation suivante permet de calculer la dose déposée en fonction des paramètres de la machine :

$$D_{\text{kGy}} = K \times \frac{I_{\text{mA}}}{Vc_{\text{m/min}}}$$

avec $K = 207,5 \text{ kGy.m.min}^{-1}.\text{mA}^{-1}$, constante de l'appareil

I : intensité du faisceau d'électrons

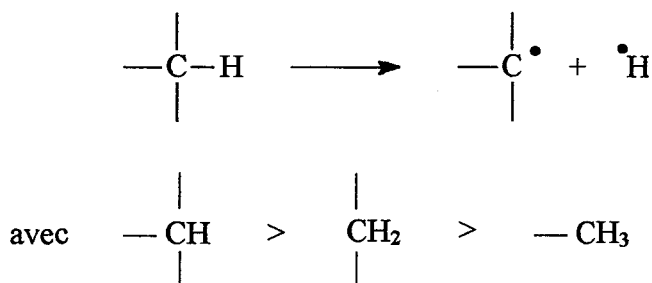
Vc : vitesse du convoyeur.

La dose s'ajuste donc par modulation du courant émis par la cathode ou par modification de la vitesse du convoyeur.

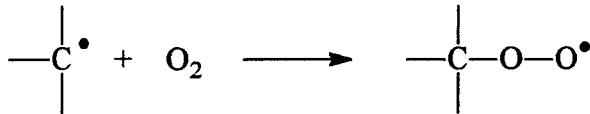
I.2.3) Irradiation des polymères :

La radiochimie des polymères a fait l'objet d'études très détaillées et les premiers ouvrages de synthèses apparaissent dans les années 50¹¹.

L'acte primaire d'amorçage le plus important est la coupure d'une liaison C-H, conduisant à la formation de radicaux libres ; l'hydrogène fixé sur un carbone tertiaire est plus labile que ceux fixés sur un carbone secondaire, qui sont eux-mêmes plus labiles que ceux fixés sur un carbone primaire :



Les étapes suivantes résultent de la réaction de ces radicaux libres. Les mécanismes sont profondément différents selon qu'il existe ou non de l'oxygène dissous au sein du matériau. En effet, en l'absence d'oxygène dissous, les radicaux libres donneront essentiellement lieu à des réticulations et des coupures de chaînes ^{11, 13}. Alors qu'en présence d'oxygène dissous, les radicaux réagiront très rapidement avec l'oxygène pour former des radicaux peroxydes :



En milieu anaérobie, les radicaux libres vont donc essentiellement donner lieu à des réticulations et des coupures de chaînes. Ces deux types de réactions sont en compétition, mais à des vitesses et des efficacités différentes, suivant la nature du polymère. Dans la plupart des cas, l'une d'entre elles est prédominante. Le tableau I.2, établi par Charlesby ¹², donne le classement de divers polymères dans l'une des deux catégories.

Polymères subissant des coupures de chaînes	Polymères subissant des réticulations
Polyisobutylène	Polyéthylène
Poly(α -méthylstyrène)	Polyéthylène chloré
Polychlorure de vinylidène	Polyéthylène chlorosulfoné
Polyfluorure de vinyle	Polypropylène
Polychlorotrifluoroéthylène	Polybutadiène
Polytétrafluoroéthylène	Polystyrène
Polyacrylonitrile	Polychlorure de vinyle
Polyméthacrylate de méthyle	Polychloroprène
Polyméthacrylamide	Caoutchouc naturel
Polyméthacrylonitrile	Polyamides
Polyoxyméthylène	Polyesters
Polysulfure de propylène	Polyuréthanes
Polysulfure d'éthylène	Polysulfones
Cellulose	Polyacrylates
Polyalanine	Polyacrylamides

Tableau I.2 : Classement de quelques polymères en fonction de leur comportement lors de l'irradiation en milieu anaérobie

L'évolution générale des caractéristiques mécaniques du polymère découle des modifications subies au niveau moléculaire. Le tableau I.3 schématise les principales tendances.

Caractéristiques	Réticulation	Dégradation
Contrainte à la rupture	↑↑	↓↓
Allongement à la rupture	↓↓	↓↓
Module élastique	↔ ou ↑↑	↔ ou ↓↓
Dureté	↑↑	↓↓

Tableau I.3 : Influence de la réticulation et de la dégradation sur les caractéristiques mécaniques

1.2.3.1) Cas du polyéthylène :

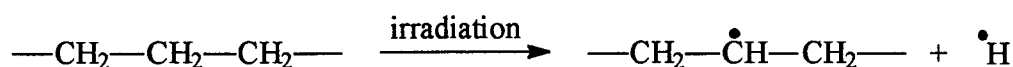
L'intérêt industriel de la réticulation du polyéthylène est connu depuis le début des années 1950 : des chercheurs, tels que Charlesby¹³ ont découvert l'effet mémoire à la base des matériaux thermorétractables. Depuis, d'autres avantages de la réticulation ont été clairement mis en évidence. On peut citer l'amélioration de la résistance au fluage ou une meilleure stabilité dimensionnelle à chaud, puisque des objets en polyéthylène réticulé peuvent conserver leur forme jusqu'à 160°C, c'est à dire 20 à 40°C au dessus de la température de fusion d'un polyéthylène linéaire.

Les deux voies principales de réticulation sont :

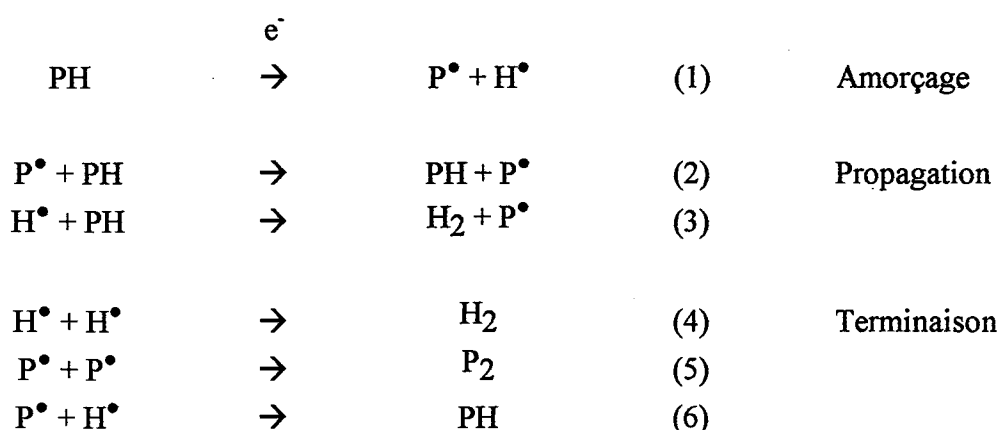
- la voie thermochimique (utilisation de peroxydes, de composés azo ou silane),
- la voie radiochimique (rayons gamma ou EB).

Les avantages de la réticulation par bombardement électronique sont multiples : faible consommation d'énergie (la réticulation par EB se fait à température ambiante), chimie non polluante (on n'utilise ni solvant, ni amorceur), équipement compact, manipulations précises et reproductibles, etc.

Le mécanisme de la réticulation radiochimique du polyéthylène est schématisé de la façon suivante :



Il s'agit en fait d'une réaction en chaîne, comportant les étapes classiques d'amorçage, de propagation et de terminaison :



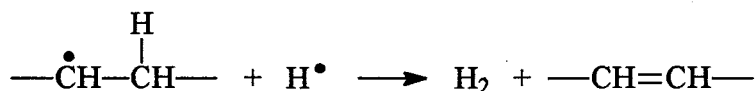
Des réactions de dismutation des radicaux P[•] conduisent à la formation de doubles liaisons qui peuvent ensuite participer à des réticulations par addition de radicaux P[•] ^{14, 15, 16}. Le site radicalaire P[•] peut sauter un grand nombre de fois d'une macromolécule à l'autre avant de rencontrer un autre radical P[•] et donner lieu à la terminaison par combinaison (5) qui est à l'origine de la réticulation. Un tel mécanisme implique une certaine mobilité des macroradicaux. Cette mobilité n'étant possible que dans la phase amorphe à l'état caoutchoutique, la réticulation aura donc lieu essentiellement dans cette phase ^{17, 18, 19}. Ceci a été confirmé par des essais de DMTA ¹⁹ : le pic de relaxation γ, associé à la phase amorphe diminue après réticulation par bombardement électronique.

La réticulation va d'abord se traduire par une augmentation de la masse moléculaire moyenne et du taux de ramification. Lorsqu'il y a en moyenne un pont par chaîne initiale,

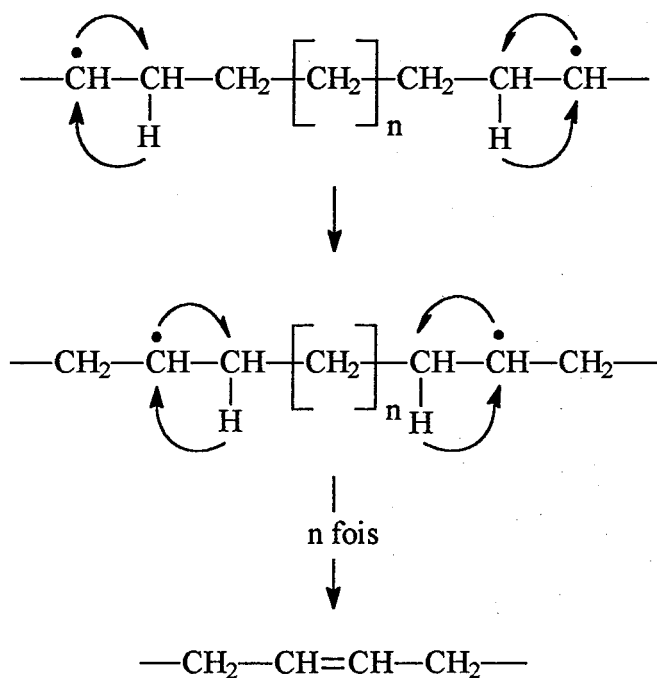
la masse moléculaire moyenne en masse \overline{M}_w devient infinie et l'on arrive au point de gel au-delà duquel le polyéthylène perd son caractère thermoplastique. La "dose de gel" peut varier avec la nature du polyéthylène et les conditions d'irradiation, mais elle est généralement de l'ordre de 50 kGy.

L'irradiation du polyéthylène provoque, en plus de la réticulation souhaitée, des réactions parasites telles que des coupures de chaîne^{20, 21} et la formation d'insaturations, essentiellement trans-vinylènes, avec dégagement d'hydrogène.²²

La formation des liaisons trans-vinylènes est due soit à l'arrachement d'un hydrogène de la chaîne principale par un radical H^\bullet ¹¹ :



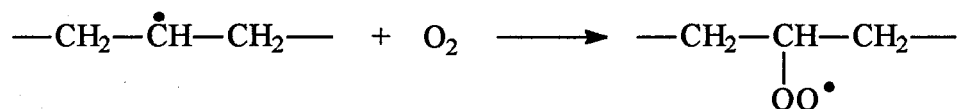
soit à la recombinaison de deux radicaux P^\bullet suite à leur déplacement de site en site le long d'une même chaîne macromoléculaire¹¹ :



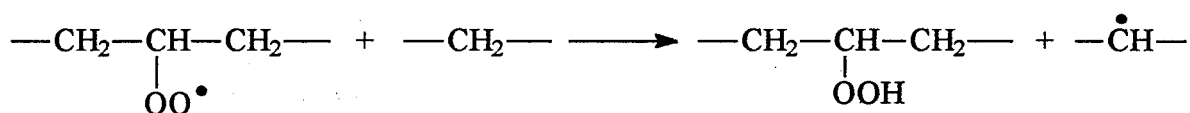
D'une manière générale, la formation d'insaturations de type trans-vinylène augmente linéairement avec la dose d'irradiation jusqu'à une dose limite.^{15, 23, 24, 25}

L'oxygène réagit rapidement avec les radicaux formés lors de l'irradiation, aussi joue-t-il un rôle d'inhibiteur de la réticulation.

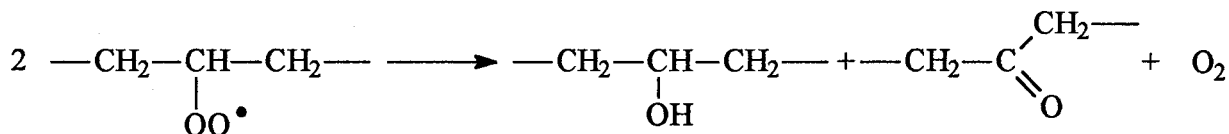
Lorsque les radicaux libres réagissent avec l'oxygène, on obtient des radicaux peroxydes :



Ces radicaux peuvent soit réagir avec la chaîne hydrocarbonée pour donner des hydroperoxydes :

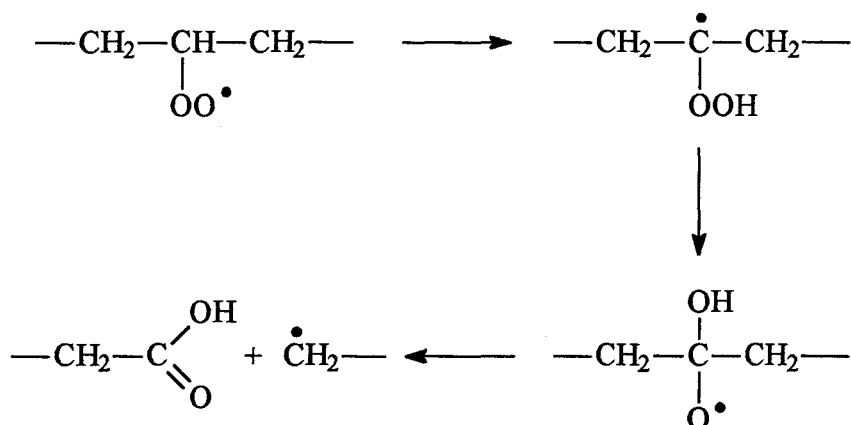


soit, par réaction bimoléculaire, conduire à la formation de cétones et d'alcools secondaires²⁶ :

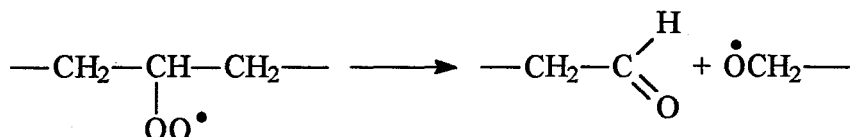


soit conduire à des coupures de chaînes selon les schémas suivants :

- réarrangement du radical peroxyde en trois étapes ²⁷:



- réarrangement du radical peroxyde en une étape ¹¹:



Les groupes carbonyles sous forme de cétones sont les produits majoritaires lors de l'oxydation par radiolyse du polyéthylène ²⁸.

I.2.4) Propriétés du polyéthylène réticulé :

L'irradiation provoque des changements importants dans la structure de la molécule de polyéthylène, tels que ramifications et insaturations. Les propriétés chimiques et mécaniques du polyéthylène réticulé ne sont donc pas les mêmes que celles du polyéthylène non réticulé.

D'un point de vue chimique, la réticulation amène une amélioration de la résistance aux solvants et aux températures élevées.

D'un point de vue mécanique, la réticulation apporte une augmentation de la résistance à la rupture, de la dureté, du module de Young et une diminution de l'allongement à la rupture. En ce qui concerne le module de Young – appelé aussi module d'élasticité – il est nécessaire d'apporter quelques précisions. La réticulation a pour effet

direct d'augmenter le module de Young. Mais à température ambiante, le module d'élasticité du polyéthylène est essentiellement déterminé par le module de la phase cristalline et l'irradiation peut provoquer une chute du taux de cristallinité. Aussi, la variation du module de Young lors de l'irradiation dépend de l'importance de ces deux phénomènes concomitants.

I.2.5) Applications industrielles du polyéthylène réticulé :

Actuellement, les applications industrielles du polyéthylène réticulé sont multiples : films ou gaines à mémoire de forme, tubes à résistance thermique améliorée, câbles électriques, mousses, films complexes multicouches pour emballage alimentaire, etc.

Détaillons, pour certaines de ces applications, l'apport de l'irradiation.

Câblerie électrique : Le polyéthylène est un isolant électrique d'excellente qualité dont les propriétés sont conservées après irradiation à des doses comprises entre 100 et 300 kGy. Fabriquer des câbles en polyéthylène réticulé permet d'élever leur température d'utilisation en service continu et d'augmenter leur résistance à des montées accidentelles en température dues à des courts circuits.

Mousses : Grâce à l'irradiation, il est plus facile de fabriquer des mousses de polyéthylène. En effet, le porogène se décompose à des températures élevées, températures auxquelles le polyéthylène non irradié coule. La réticulation créée par l'irradiation permet d'éviter ce brusque écoulement.

Ces mousses sont utilisées pour l'isolation thermique, l'emballage et la confection de sièges.

Matériaux thermorétractables : Les matériaux thermorétractables sont l'exemple type de produits nouveaux qu'il aurait été impossible de concevoir par les techniques classiques. Le principe en est le suivant : on applique au polyéthylène réticulé une contrainte de mise en forme à une température supérieure à la température de fusion. Puis, on refroidit le

matériau sous contrainte. Il conservera alors sa nouvelle forme après suppression de la contrainte de déformation. Un nouveau chauffage à une température supérieure à la température de fusion sera nécessaire pour que le polymère revienne à sa forme antérieure.

Ces produits sont largement utilisés dans le secteur de l'emballage de produits alimentaires. Ils ont également trouvé de nombreuses applications dans d'autres secteurs industriels tels que la protection de connexions électriques et électroniques.

I.2.6) Méthodes d'analyse :

La compréhension des mécanismes élémentaires est une étape indispensable pour élaborer un modèle permettant de prédire l'évolution des propriétés du matériau, en particulier les propriétés mécaniques.

Nous pouvons distinguer deux démarches expérimentales distinctes. La première est locale et s'attache à déterminer les modifications moléculaires, en particulier les produits d'oxydation et l'évolution du squelette hydrocarboné ; la seconde est globale et se préoccupe des caractéristiques physico-chimiques moyennes de l'échantillon. Les modifications structurales, principalement la réticulation et les coupures de chaînes, influencent de manière très importante les propriétés macroscopiques.

I.2.6.1) Analyse microstructurale et moléculaire :

L'absorption infrarouge est une technique analytique classique, largement utilisée depuis une cinquantaine d'années. C'est une méthode pratique car elle nécessite peu de temps d'exécution une fois la mise au point effectuée. Elle nous permettra donc de suivre l'évolution au niveau moléculaire des échantillons irradiés. L'évolution des doubles liaisons de type vinylidène, vinyle et trans vinylène, ainsi que l'apparition de produits d'oxydation, notamment les cétones, seront particulièrement observées. L'évolution de ces groupements dans le temps sera également étudiée afin d'apprécier la durée de vie du matériau irradié. Ce sera l'objet du chapitre 3.

I.2.6.2) Analyse macroscopique :

I.2.6.2.1) Taux de gel :

Au-delà d'une certaine dose absorbée, une fraction du polymère irradié est convertie en un gel insoluble. A partir de cette dose critique, la proportion de gel augmente avec la dose. Sa mesure permet de quantifier les changements induits dans le polyéthylène lors de l'irradiation. L'application de l'équation de Charlesby-Pinner ²⁹ aux données expérimentales permet alors d'accéder aux taux de coupure de chaînes et de réticulation.

I.2.6.2.2) Taux de cristallinité :

Le degré de cristallinité des polymères semi-cristallins gouverne les propriétés physico-chimiques du matériau final. Il est donc intéressant de suivre l'évolution du taux de cristallinité lors de l'irradiation. Différentes méthodes permettent de le mesurer : mesure du volume spécifique, colonne à gradient de densité, analyse calorimétrique différentielle ou encore les méthodes spectroscopiques : infrarouge, rayons X, R.M.N. solide à large bande.

I.2.6.2.3) Propriétés mécaniques :

Un des atouts majeurs des polymères dans les applications industrielles est leur performance mécanique. Dans une certaine mesure, l'irradiation peut permettre d'améliorer ces performances.

L'utilisation des polymères est généralement limitée à de faibles déformations dans le domaine élastique. Nous suivrons donc l'évolution du module de Young après irradiation. Certaines applications nécessitent tout de même de connaître le comportement du polymère aux grandes déformations. L'évolution des propriétés mécaniques à la rupture du polymère irradié sera donc également suivie.

I.3) EXTRUSION - SOUFFLAGE DE GAINES :

I.3.1) Aspect économique :

Le soufflage de gaines, l'extrusion de films à plat et la coulée sont les trois grands procédés de fabrication de films. Le soufflage de gaines est de loin le procédé qui a la plus grande importance économique.

Les premiers films extrudés - soufflés ont vu le jour à la fin des années 1930. Depuis, ce procédé de fabrication a connu une croissance considérable. Les films de polyéthylène basse densité représentent environ 70 % de la production. Les performances remarquables de ces produits sont à l'origine d'applications de plus en plus nombreuses. Citons, par exemple, les films pour l'emballage (petite ou moyenne sacherie, sacs grande contenance, films rétractables) ou les films complexes multicouches pour les industries agroalimentaire et pharmaceutique. Leurs propriétés remarquables sont essentiellement dues à la structure orientée des films.

I.3.2) Aspect technique :

Le procédé d'extrusion – soufflage est une technique de mise en œuvre permettant d'obtenir des films sous la forme de gaine dont l'épaisseur peut varier de 10 à 300 μm et dont le périmètre peut varier de quelques centimètres à plus de 15 mètres suivant la machine.

I.3.2.1) Principe de l'extrusion - soufflage :

Une ligne classique d'extrusion – soufflage comprend quatre postes principaux (Figure I.9) : l'extrudeuse, l'ensemble souffleuse / filière / anneau de soufflage, le poste de tirage et l'enrouleur ³⁰.

L'extrudeuse assure la plastification de la matière, son homogénéisation et son transport jusqu'à la filière. La filière est chargée de mettre en forme le polymère. Elle est

constituée de deux parties principales : le corps et le poinçon. La matière fondue dans le fourreau de l'extrudeuse se répartit dans l'espace compris entre le poinçon et le corps de la filière pour finalement en sortir sous forme de gaine. En effet, au niveau de la sortie et du centre de la filière, il existe une ouverture par laquelle de l'air comprimé est soufflé dans la gaine. La gaine est ensuite refroidie en sortie de filière grâce à un souffle d'air réparti sur sa surface par un anneau de soufflage. A l'extrémité de la bulle opposée à la filière, le système de tirage entraîne la gaine et la met à plat. Il est constitué de deux rouleaux pinceurs complétés par des panneaux en V de mise à plat. En fermant ainsi la bulle, ces panneaux empêchent l'air de s'échapper et le volume d'air emprisonné dans la bulle reste constant pendant la production. Une fois mise à plat, la gaine est tirée jusqu'au poste d'enroulage où elle est bobinée.

La filière annulaire ne permet pas d'obtenir une bonne régularité d'épaisseur : les variations sont de l'ordre de $\pm 10\%$. Par contre, on peut facilement changer, sur une même installation, l'épaisseur et la largeur du film à plat, ce qui donne au procédé une grande souplesse. De plus, l'investissement pour une ligne de soufflage de gaine est plus faible que pour une ligne d'extrusion de film à plat. Ce sont ces qualités qui ont assuré la croissance et la popularité de ce procédé.

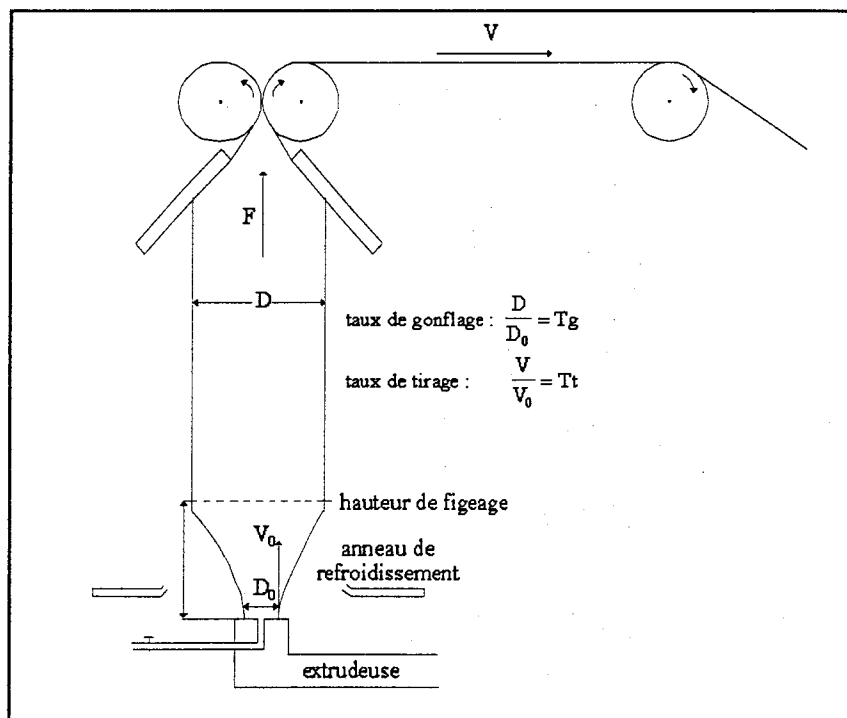


Figure I.9 : Ligne d'extrusion-soufflage de gaines

I.3.2.2) Définition des paramètres de mise en œuvre :

Lors de ce procédé de mise en forme, les films sont étirés selon deux directions perpendiculaires :

- d'une part, la gaine est étirée suivant la direction d'extrusion – que l'on appellera direction longitudinale – par le système de tirage,
- d'autre part, le gonflement de la gaine étire le film dans la direction perpendiculaire à la direction d'extrusion. Cette direction sera appelée direction transverse.

En conséquence, deux paramètres caractérisent la bi-orientation : le taux de tirage et le taux de gonflage.

Le taux de tirage est représentatif de l'étirage longitudinal :

$$T_t = \frac{\text{Vitesse de tirage du film}}{\text{Vitesse de la matière à la sortie de la filière}} = \frac{V}{V_0}$$

Le taux de gonflage est représentatif de l'étirage transversal :

$$T_g = \frac{\text{Diamètre du film gonflé}}{\text{Diamètre de la filière}} = \frac{D}{D_0}$$

Le taux de tirage, le taux de gonflage et l'épaisseur du film constituent un système à deux degrés de liberté puisque le choix de deux de ces trois variables fixe la valeur de la troisième. En pratique, on choisit le taux de gonflage et l'épaisseur. Le débit de l'extrudeuse étant fixé, il suffit alors de jouer sur la vitesse de tirage pour obtenir le film désiré.

La hauteur de figeage, hauteur à laquelle la matière commence à cristalliser, est également un paramètre accessible au transformateur. Pour la faire varier, il joue sur le débit d'air dans l'anneau de refroidissement.

Donc, dans le soufflage de gaine, il y a étirage longitudinal, étirage transversal et refroidissement du polymère fondu, ce qui provoque sa cristallisation sous bi-étirage. Les phénomènes sont donc complexes. L'étude théorique est difficile. C'est pourquoi notre approche sera essentiellement expérimentale.

EN RESUME ...

Cette étude bibliographique nous a permis de bien cerner l'état des connaissances fondamentales déjà acquises dans ce domaine. Les méthodes d'analyses et de caractérisation des films sont bien définies.

Les films de polyéthylène basse densité sur lesquels nous allons travailler sont réalisés au Laboratoire de Technologie des Polymères et Composites de l'Ecole des Mines de Douai.

Il nous a paru intéressant de réaliser les irradiations soit en atmosphère inerte, sous azote, soit sous air, donc en présence d'oxygène.

Pour chaque film irradié, nous avons réalisé l'étude systématique suivante :

- détermination du taux de gel,
- suivi des modifications chimiques,
- suivi des modifications physiques,
- suivi de l'évolution des propriétés mécaniques.

Nos résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

**CHAPITRE II :
RADIORETICULATION ET
ETUDE DES FILMS**

Dans une première partie, nous avons regroupé toutes les données relatives à l'étude expérimentale, c'est à dire :

- la technique de fabrication des films,
- les conditions d'irradiation,
- les méthodes expérimentales de caractérisation physico-chimique.

La seconde partie de ce chapitre est consacrée à l'analyse des films irradiés.

II.1) CARACTERISATION DES PRODUITS DE DEPART :

La matière première utilisée pour la fabrication des films est un polyéthylène radicalaire basse densité non stabilisé, fourni par la société Enichem. Deux grades, différant essentiellement par leur indice de fluidité, nous ont été livrés sous forme de granulés. Les caractéristiques données par le fournisseur sont résumées dans le tableau II.1.

	Riblène FL30	Riblène FC20
Masse volumique (g/cm ³)	0,924	0,922
Indice de fluidité * (g/10 min)	2,2	0,27
Température de fusion (°C)	113	113
\overline{M}_n (g/mol)	20 500	20 600
\overline{M}_w (g/mol)	103 000	99 000

Tableau II.1 : Caractéristiques données par le fournisseur

* Norme ASTM 1238 à 190°C sous 2,16 Kg

Il nous a semblé utile de vérifier ces données et de caractériser plus précisément la structure chimique de nos deux produits. Les méthodes de caractérisation utilisées sont présentées dans l'annexe A. Les principaux résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau II.2.

	Riblène FL30	Riblène FC20
Indice de fluidité * (g/10 min)	1,72	0,20
$[\eta]$ (cm ³ /g)	126	144
M_v (g/mol)	53 000	64 500
\overline{M}_n (g/mol)	10 500	14 000
\overline{M}_w (g/mol)	92 000	168 000
Taux de cristallinité (%)	35,6	34,6
Température de fusion (°C)	112,5	110,5
Nombre de CH ₃ / 1000 CH ₂	24	26

Tableau II.2 : Caractéristiques déterminées au cours de cette étude

* Norme ASTM 1238 à 190°C sous 2,16 Kg

Les différences observées entre les caractéristiques données par le fournisseur et nos propres résultats sont discutées dans l'annexe A.

D'après le fournisseur, nos films ne contiennent pas de stabilisant.

Les principaux stabilisants utilisés dans le cas du polyéthylène sont soit des antioxydants (phénols encombrés, amines ou thioesters pour les antioxydants conventionnels, HALS (Hindered Amine Light Stabilizers) pour les antioxydants redox), soit des anti-UV (hydroxybenzophénones ou triazines).³¹

Les essais d'extraction que nous avons réalisés n'ont pas permis de mettre en évidence ces substances.

II.2) FABRICATION DES FILMS :

Les films ont été réalisés au Laboratoire de Technologie des Polymères et Composites de l'Ecole des Mines de Douai. L'extrudeuse utilisée dans la ligne d'extrusion-soufflage est une monovis de la marque Samafor. Son fourreau a un diamètre de 65 mm. Il est divisé en trois zone de chauffe (Figure II.1). La vis est définie par un rapport L/D égal à 20. Une pièce de liaison en acier inoxydable régulée en température par deux résistances chauffantes a été ajoutée entre le corps de l'extrudeuse et l'ensemble filière/souffleuse. La filière utilisée est de conception Extrudex. Elle présente un diamètre de 100 mm et un entrefer de 0,9 mm.

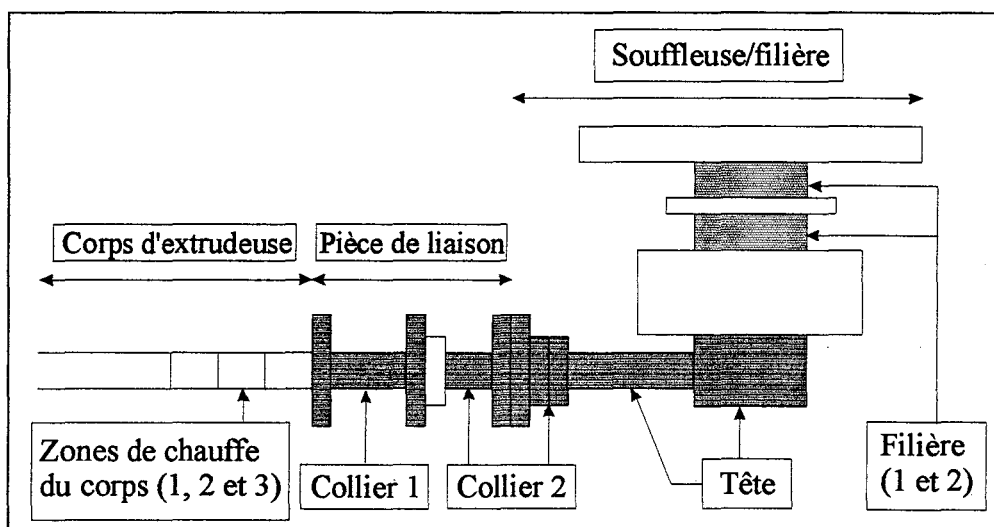


Figure II.1 : Zone de chauffe de la ligne d'extrusion-soufflage de gaines

Les températures de transformation des deux grades sont indiquées pour chaque zone de chauffe dans le tableau II.3.

	Corps			Collier		Tête	Filière	
	1	2	3	1	2		1	2
FL30	150	160	170	170	170	170	170	170
FC20	180	190	200	210	210	210	210	210

Tableau II.3 : Température (en°C) de chaque zone de chauffe

Nous avons travaillé sur quatre films différant par le grade de polyéthylène utilisé et par les conditions de mise en œuvre. Les caractéristiques principales de ces films sont présentées dans le tableau II.4. Pour un grade donné, les conditions générales de mise en œuvre (température, vitesse de vis, ...) sont constantes. Toutefois des problèmes d'instabilité de la bulle ont imposé de légères variations dans les conditions de mise en œuvre du film B2 (variation de la hauteur de la ligne de cristallisation). Il a été décidé de réaliser des films d'épaisseur constante : 70 μm à deux taux de gonflage différents. La vitesse de tirage a donc été ajustée de façon à obtenir les films de l'épaisseur désirée.

Nom commercial	Notation
Riblène FL30	A
Riblène FC20	B

Tableau II.4a : Dénomination des deux grades de polyéthylène

Film	Matériau	Taux de gonflage	Taux de tirage
A1	A	3,2	8,3
A2	A	1,4	20,2
B1	B	3,2	7,4
B2	B	1,4	19,2

Tableau II.4b : Principaux paramètres de mise en œuvre des quatre type de films

II.3) DOSIMETRIE ET CONDITIONS D'IRRADIATION :

II.3.1) Dosimétrie :

Afin de contrôler l'homogénéité de l'irradiation, des films de triacétate de cellulose (CTA de Nissin High Voltage Co) ont été placés sur toute la surface de la cassette sur laquelle nous positionnons les échantillons à irradier.

Les rayonnements ionisants modifient les propriétés optiques (apparition de chromophores) de certains matériau, comme le CTA. On peut alors déterminer par spectrophotométrie UV (spectrophotomètre Uvikon 930) la différence d'absorbance à

279,5 nm entre un film irradié de CTA et un film témoin non irradié. On calcule la dose reçue par le film en utilisant la formule suivante, donnée par le fournisseur des dosimètres :

$$D(\text{kGy}) = \frac{\Delta DO}{K} \times \frac{0,125}{e} \times f$$

ΔDO représente l'augmentation de l'absorbance du film à 279,5 nm

K est une constante égale à $0,0063 \text{ kGy}^{-1}$

e est l'épaisseur du film en mm

f est un coefficient de correction de l'absorbance, dont les variations sont connues en fonction du temps après irradiation ; il vaut 1 lorsque les mesures sont effectuées entre 1 et 3 heures après l'irradiation.

Conformément aux recommandations du fournisseur, les mesures d'absorbance doivent être effectuées au moins 20 minutes après l'irradiation (Figure II.2).

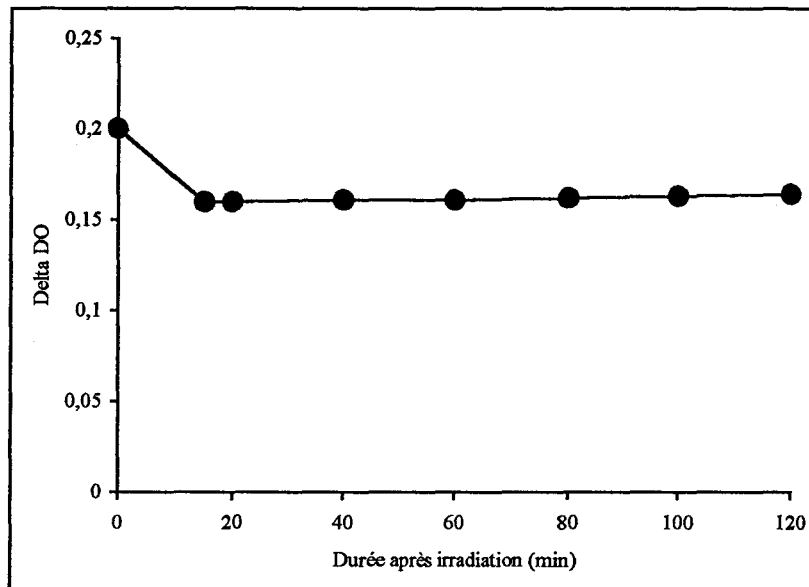


Figure II.2: Evolution dans le temps de l'absorbance d'un film de CTA traité par bombardement électronique

Les films de CTA ont été irradiés à une dose de 100 kGy – dose calculée à partir des paramètres machine. La figure II.3 présente la distribution des doses dans la cassette.

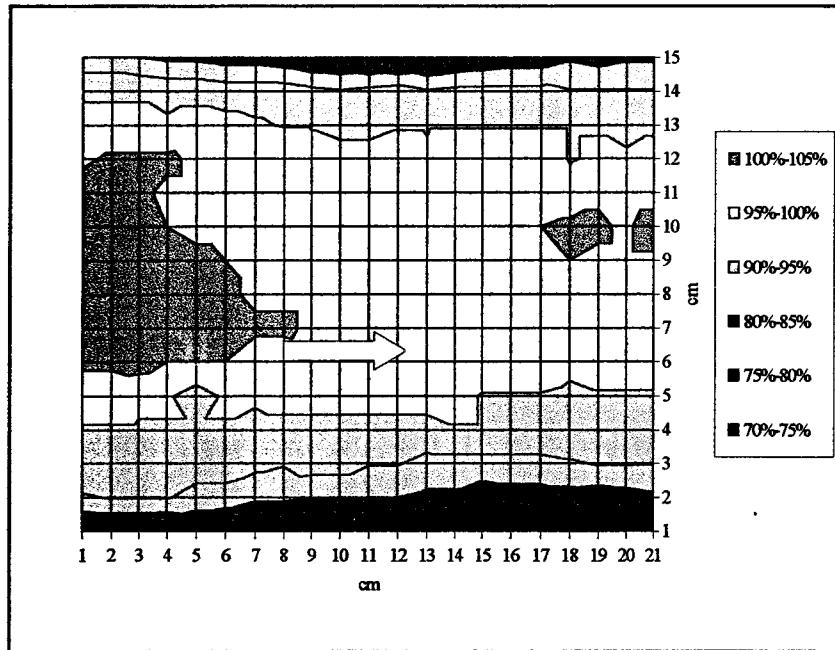


Figure II.3 : Distribution de la dose dans la cassette

On constate que la distribution de dose n'est pas uniforme sur la surface de la cassette. Les échantillons placés sur les bords de la cassette reçoivent une dose beaucoup plus faible – environ 20% inférieure – que celle reçue par les échantillons placés au centre de la cassette. Ce phénomène peut s'expliquer par un effet des bords de la cassette qui interceptent une partie du rayonnement électronique.

Pour toutes les irradiations suivantes, nos échantillons seront placés au centre de la cassette.

II.3.2) Conditions d'irradiation :

Les quatre films précédemment décrits ont été irradiés soit sous atmosphère inerte (azote, avec moins de 180 ppm d'oxygène), soit sous air, donc en présence d'oxygène.

Les doses d'irradiation ont varié entre 20 et 2 000 kGy. Le débit de dose est contrôlé par l'intensité de travail, qui a été maintenue constante à 2,4 mA. Toutes les irradiations ont été réalisées à température ambiante.

II.4) ANALYSE DES FILMS IRRADIES

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la nature du réseau formé lors de l'irradiation. Pour chaque échantillon, nous avons quantifié le taux de réticulation par mesures de fraction de gel. L'application de l'équation de Charlesby-Pinner à ces données expérimentales permet d'accéder aux rendements radiolytiques de réticulation et de dégradation. Cependant, si l'on veut pouvoir appliquer en toute rigueur cette équation, le système doit répondre à un certain nombre d'hypothèses contraignantes. Nous verrons dans quelle mesure nos produits y satisfont. Nous avons ensuite, grâce à l'équation de Flory-Rehner, calculé la masse moléculaire moyenne entre nœuds de réticulation. Les réseaux formés lors du traitement EB sont donc parfaitement définis.

Nous nous sommes ensuite appliqués à suivre, par spectroscopie infrarouge, les modifications chimiques consécutives au traitement. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'évolution du squelette hydrocarboné et à l'apparition de produits d'oxydation.

Notre attention s'est ensuite portée sur l'évolution des propriétés physiques, telles le taux de cristallinité et la température de fusion du matériau. Enfin, nous nous sommes attachés aux modifications des propriétés mécaniques. Différentes mesures ont été réalisées : essais de traction uniaxiale, analyse vicoélastique et tests de rétractabilité.

II.5) CARACTERISATION DU RESEAU FORME :

II.5.1) Mesure du taux de gel :

Au-delà d'une certaine dose absorbée, une fraction du polymère irradié est convertie en un réseau tridimensionnel permanent, insoluble et infusible. Le taux de gel se détermine par extraction durant 48 heures de la partie non réticulée, le sol, à l'aide d'un Soxhlet contenant du p-xylène à ébullition (solvant du polyéthylène). Les échantillons sont ensuite séchés jusqu'à obtention d'une masse constante.

Le taux de gel est le rapport, en pourcentage, de la masse sèche M_s après extraction sur la masse initiale M_o :

$$G\% = \frac{M_s}{M_o} \times 100$$

La figure II.4 présente, pour les quatre films irradiés soit sous air, soit sous azote le taux de gel en fonction de la dose appliquée.

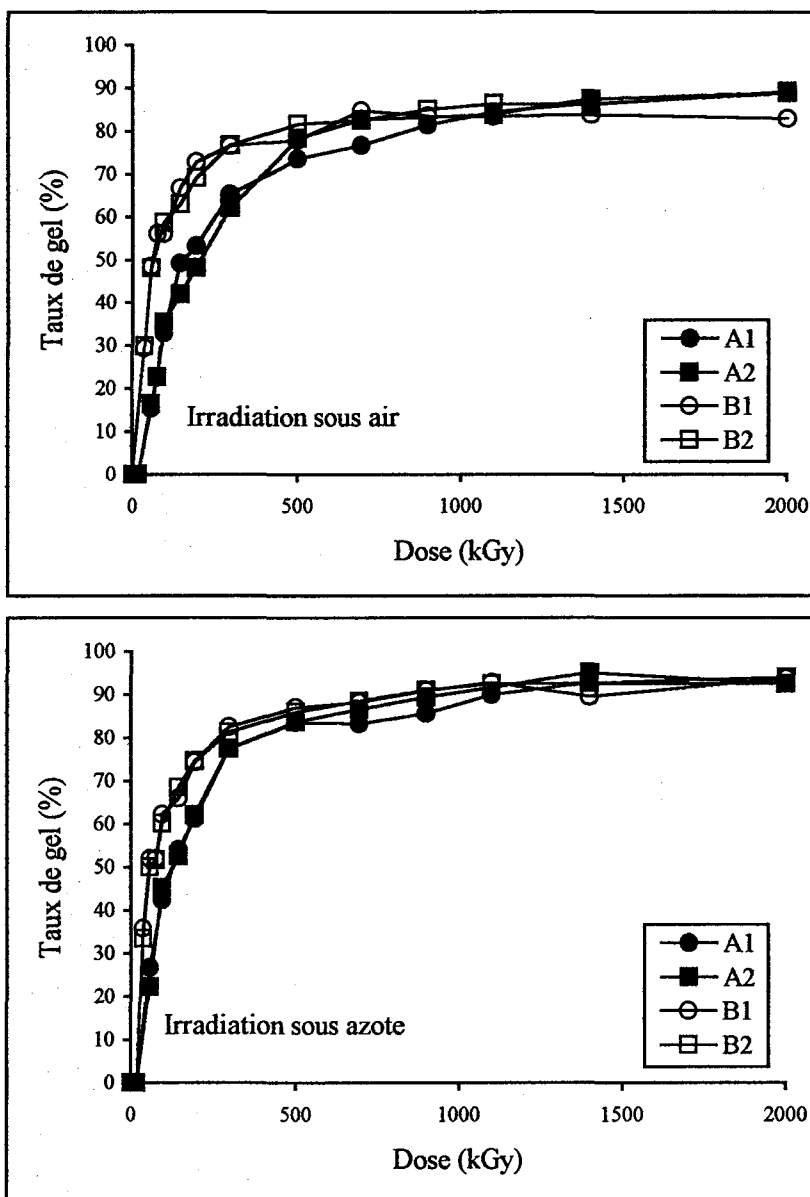


Figure II.4 : Taux de gel des films irradiés sous air ou sous azote

On constate que les échantillons A1 et A2 présentent la même sensibilité vis à vis de l'irradiation. Il en est de même pour les échantillons B1 et B2. Les conditions de mise en œuvre n'influent donc pas sur le taux de réticulation global. Pour des doses inférieures à 500 kGy, la réticulation se fait essentiellement dans la phase amorphe^{32, 33}. Les films B étant moins cristallins que les A, on pouvait s'attendre à ce que leur taux de réticulation soit plus élevé. En revanche, pour les fortes doses, il est connu que les parties cristallines peuvent participer à la réticulation.^{17, 20} C'est pourquoi les différences entre les deux grades de polyéthylène s'estompent au fur et à mesure que la dose augmente. Aux alentours de 1000 kGy, le taux de gel atteint un palier commun aux deux échantillons. A ces doses-là, les phénomènes de dégradation qui sont en compétition avec les réactions de réticulation dès les faibles doses se révèlent. Aussi, le taux de gel n'atteint jamais la valeur de 100 %, quelle que soit la dose appliquée.

L'allure des courbes de taux de gel des films irradiés sous air est identique à celle des films irradiés sous azote. Par contre, à dose égale, les valeurs de taux de gel sont moindres (Figure II.5).

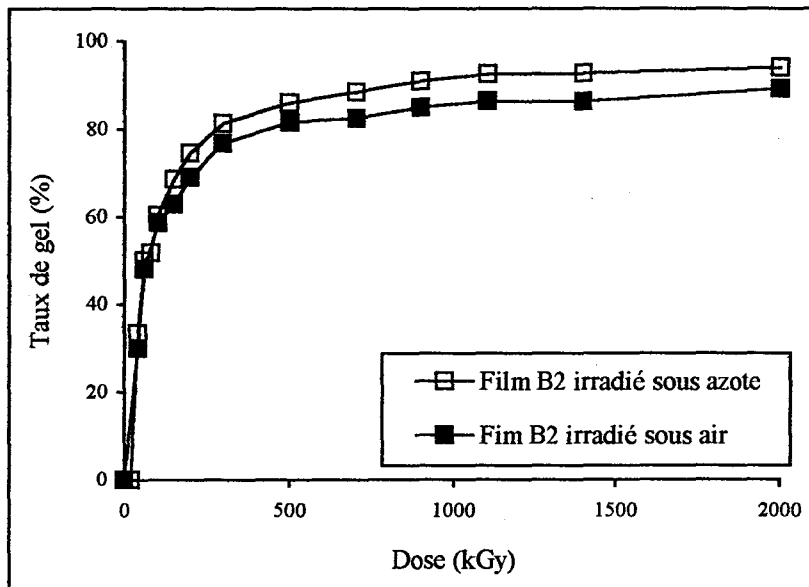


Figure II.5 : Comparaison des taux de gel des films irradiés sous azote ou sous air

Avant d'aller plus loin dans la discussion, précisons dans quel but nous avons réalisés des irradiations sous azote.

Il est clair que l'oxygène joue un rôle pendant l'irradiation. Il n'est cependant pas possible (temps de traitement trop long) de saturer les films en azote. Par ailleurs, d'un point de vue industriel, les irradiations sous EB de polyéthylène ont lieu sous air.

Aussi avons nous estimé qu'une baisse significative de la teneur en oxygène des films avant irradiation suffirait à mettre en évidence le rôle de l'oxygène durant l'irradiation. Pour cela, nous avons, avant chaque irradiation, laissé les films sous azote pendant 30 secondes dans le sas de la machine. Une simulation numérique a été réalisée au laboratoire à partir du modèle Fickien de la diffusion et en utilisant les valeurs de la solubilité et du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le polyéthylène basse densité.¹⁰⁸ Dans ces conditions, on peut estimer que la concentration totale en oxygène dans les films a diminué de 50% après un temps d'attente dans le sas de 30 secondes sous courant d'azote pur. Il aurait fallu plus de 10 minutes d'attente dans le sas pour que la concentration totale en oxygène dans les films soit inférieure à 5% de la concentration initiale.

Pour les films irradiés sous air, il y a compétition entre les réactions de réticulation et les réactions de formation de radicaux peroxydes. Cette compétition existe, mais dans de plus faibles proportions, pour les films irradiés sous azote. Les analyses spectroscopiques infrarouges (§ II.4.2) montrent bien que les films irradiés sous air sont plus sensibles à l'oxydation que les films irradiés sous azote.

Toutefois, il est également possible, pour les échantillons irradiés sous air, qu'il y ait, pendant l'extraction, des ruptures au niveau des ponts peroxydes, ceci à cause de la température élevée à laquelle les essais ont lieu. Nous sous-estimerions alors la valeur du taux de gel.

II.5.2) Détermination des rendements radiolytiques de réticulation et de dégradation :

Nous avons vu dans le chapitre 1 qu'à partir des mesures de taux de gel il était possible d'accéder aux taux de réticulation et de coupures de chaînes.

Pour décrire le comportement des homopolymères lors de l'irradiation et faciliter l'interprétation des résultats, un certain nombre de théories a été élaboré. Dans les années 1950, Charlesby et Stockmayer ³⁴ ont jeté les bases de la théorie statistique de la réticulation. Comportant un certain nombre d'hypothèses simplificatrices, cette théorie, qui suppose que les produits d'irradiation n'interfèrent pas avec la chimie amorcée par le rayonnement, a le mérite de décrire simplement le comportement d'un grand nombre de polymères. Toutefois, le formalisme de ces équations est tout de même relativement rebutant.

En 1959, Charlesby et Pinner ²⁹ ont développé une théorie simplifiée de la théorie statistique permettant d'obtenir facilement les valeurs de $G(X)$ et de $G(S)$. Ils ont établi l'équation suivante :

$$s + \sqrt{s} = \frac{G(S)}{2G(X)} + \frac{1}{D} \times \frac{k}{G(X)M_w}$$

avec : $k = 9,65 \cdot 10^6 \text{ kGy} \cdot \text{g/mol}$

s : fraction soluble = $1 - g$

Cependant, le système doit répondre à un certain nombre d'hypothèses contraignantes si l'on veut pouvoir appliquer en toute rigueur l'équation de Charlesby-Pinner. Ces hypothèses sont les suivantes :

- le polymère subit une réticulation et/ou une scission de chaînes,
- les chaînes sont initialement linéaires,
- Toutes les unités de répétition ont les mêmes probabilités de conduire soit à de la réticulation soit à de la dégradation,
- le nombre de nœuds de réticulation et de coupures de chaînes créés est très inférieur au nombre d'unités de répétition,
- le nombre de nœuds de réticulation et de coupures de chaînes est proportionnel à la dose d'irradiation,
- la cyclisation intramoléculaire pour des chaînes de longueur finie est négligeable,

- la distribution initiale des masses moléculaires est la distribution dite la plus probable ($I_p = 2$).

Lorsque toutes ces conditions sont remplies, le tracé de $s + \sqrt{s}$ en fonction de $1/D$ est une droite. L'ordonnée à l'origine nous permet d'accéder au rapport $\frac{G(S)}{G(X)}$, tandis que la valeur de la pente de la droite, lorsque l'on connaît la masse moléculaire moyenne en masse du polymère, permet de calculer la valeur de $G(X)$ et donc de déduire celle de $G(S)$.

Quand le tracé n'est pas linéaire, deux raisons sont en général invoquées : la distribution initiale n'est pas aléatoire et ne le devient pas, ou les taux de réticulation et/ou de coupures de chaînes ne sont pas proportionnels à la dose.

Cependant, même si la distribution initiale n'est pas aléatoire, la courbe $s + \sqrt{s}$ en fonction de $1/D$ peut tout de même être une droite pour des doses 10 fois supérieures à la dose de gel²⁹. Par contre, la dose de gel, qui s'obtient par extrapolation de la droite de Charlesby Pinner à $s + \sqrt{s} = 2$ (car g est alors très proche de 0), se détermine en prenant les points correspondant aux faibles doses.

Certains auteurs³⁵ utilisent en première approximation l'équation de Charlesby – Pinner sur des échantillons dont l'indice de polymolécularité ne vaut pas 2. Il faut alors savoir que la valeur obtenue pour $G(X)$ sera sous-estimée tandis que celle obtenue pour $G(S)$ sera surestimée.

II.5.2.1) Films irradiés sous air :

La figure II.6 présente l'allure générale du diagramme de Charlesby-Pinner pour les films irradiés sous air. Les doses d'irradiation sont comprises entre 20 et 2 000 kGy.

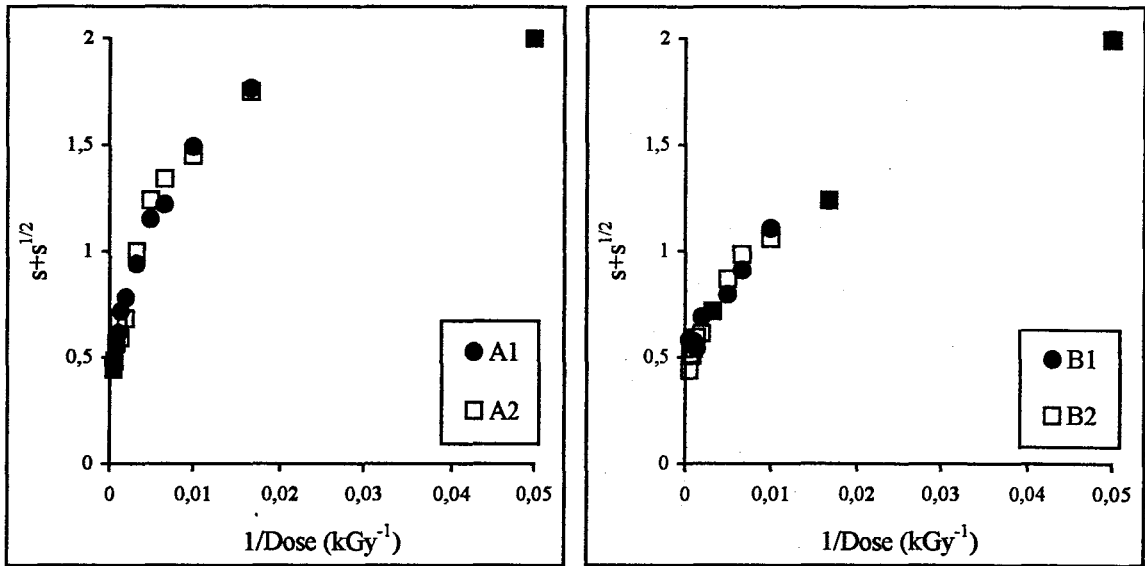


Figure II.6 : Diagramme de Charlesby – Pinner ; films irradiés sous air

Pour les doses inférieures à 200 kGy, le tracé n'est visiblement plus linéaire. Par contre, ces points nous permettent de déterminer la dose de gel (Figure II. 7).

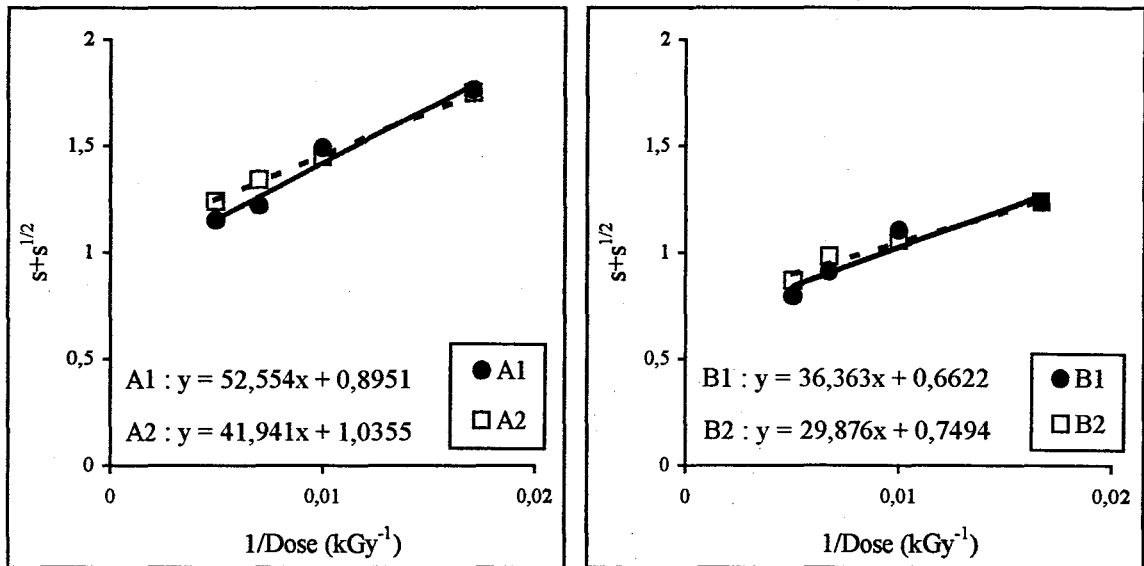


Figure II.7 : Détermination de la dose de gel par extrapolation de la droite de Charlesby-Pinner à $s+s^{1/2} = 2$ aux faibles doses

Les valeurs des doses de gel calculées à partir de l'équation de la droite de régression linéaire sont présentées dans le tableau II.5.

	A1	A2	B1	B2
Dgel (kGy)	48	43	27	24

Tableau II.5 : Valeur de la dose de gel calculée à partir de l'équation de Charlesby-Pinner

Ces valeurs sont cohérentes avec les mesures de taux de gel que nous avons réalisées. Nous rappelons les valeurs de ces mesures dans le tableau II.6.

G %	A1	A2	B1	B2
20 kGy	0	0	0	0
40 kGy	0	0	29,4	29
60 kGy	15,4	16,5	48,4	48,1

Tableau II.6 : Valeur du taux de gel des films A1, A2, B1 et B2 aux faibles doses

La dose de gel des films A est bien comprise entre 40 et 60 kGy, tandis que celle des films B vaut entre 20 et 40 kGy.

La figure II.8 présente le diagramme de Charlesby-Pinner pour les films irradiés sous air à des doses supérieures à 500 kGy

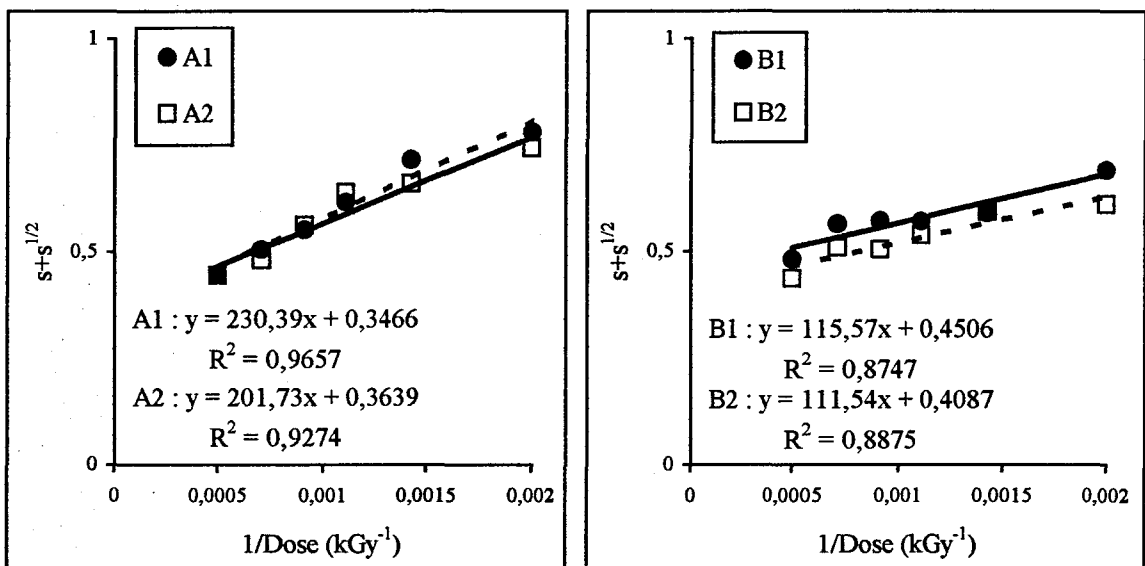


Figure II.8 : Diagramme de Charlesby-Pinner ; irradiation sous air de 500 à 2 000 kGy

L'indice de polymolécularité de nos échantillons étant voisin de 10, nous ne pouvions pas espérer obtenir des droites. De plus, les produits d'irradiation interfèrent avec la chimie amorcée par le rayonnement, puisque les insaturations formées peuvent participer

à la réticulation. L'hypothèse fondamentale de la théorie de Charlesby-Pinner n'est donc pas vérifiée.

Le tableau II.7 présente les valeurs de $G(X)$ et de $G(S)$ que nous avons déterminées à partir de l'équation de la droite de Charlesby-Pinner.

	A1	A2	B1	B2
G(X)	0.46	0.52	0.50 (?)	0.51 (?)
G(S)	0.32	0.38	0.45 (?)	0.42 (?)

Tableau II.7 : Rendements radiolytiques de réticulation et de dégradation des films irradiés sous air
(?) : quand le coefficient de régression linéaire est mauvais

Pour les films B, il nous faut émettre quelques réserves sur les valeurs des rendements radiolytiques de réticulation et de dégradation obtenus (valeurs accompagnées d'un point d'interrogation dans le tableau II.7). En effet, pour ces films, le coefficient de corrélation linéaire de la droite de Charlesby-Pinner est faible (inférieur à 0,9).

Lorsque l'on irradie sous air, le rendement de radioréticulation $G(X)$ vaut, en général, entre 0,6 et 1^{29, 14}. Pour les films irradiés sous atmosphère inerte, le rapport $G(S)/2G(X)$ est proche de 0,3. Comme il y a davantage de coupures de chaînes lorsque l'on irradie sous air¹¹, ce rapport doit être plus élevé que celui que l'on obtient lorsque l'on irradie sous azote. Il est généralement proche de 0,5¹¹.

Nos valeurs de $G(X)$ sont plus faibles que les valeurs que l'on trouve habituellement dans la littérature. Cela peut s'expliquer par le fait que plusieurs des hypothèses de Charlesby-Pinner ne sont pas respectées.

En ce qui concerne le rapport $G(S)/2G(X)$, nous trouvons des valeurs comprises entre 0,32 et 0,45. L'adéquation avec les données provenant de la littérature est correcte. Ne faisant pas intervenir les masses moléculaires moyennes du polymère, le rapport est alors moins sujet aux erreurs expérimentales dues à ce paramètre.

II.5.2.2) Films irradiés sous azote :

La figure II.9 présente le diagramme de Charlesby-Pinner pour les films irradiés sous azote. Les doses d'irradiation sont comprises entre 20 et 2 000 kGy.

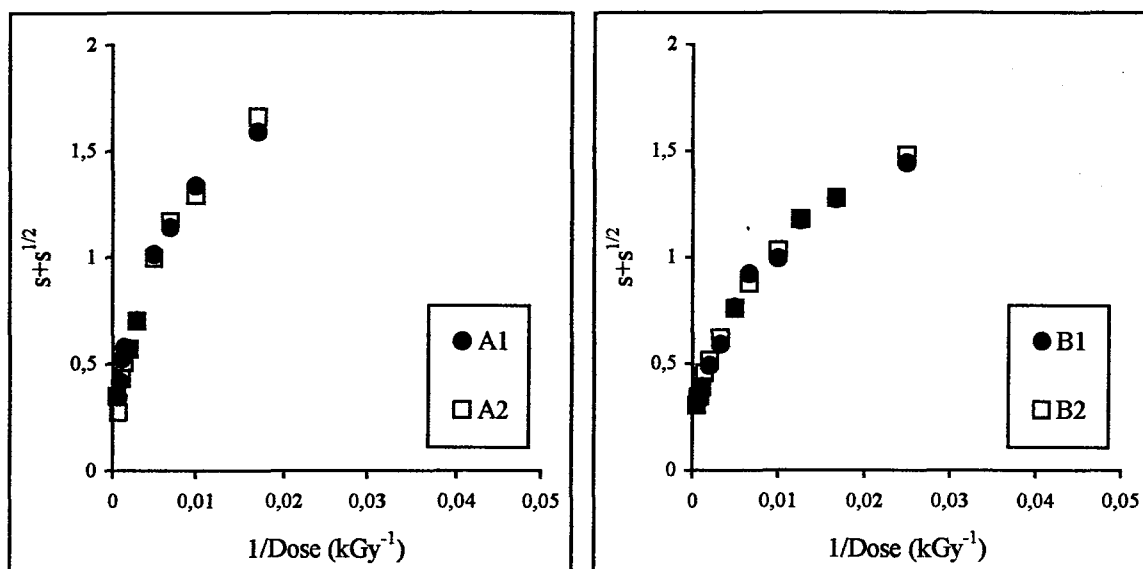


Figure II.9 : Diagramme de Charlesby – Pinner ; films irradiés sous azote

Comme pour les films irradiés sous air, nous avons calculé la dose de gel des films irradiés sous azote à partir des points aux faibles doses du diagramme de Charlesby-Pinner (Figure II.10).

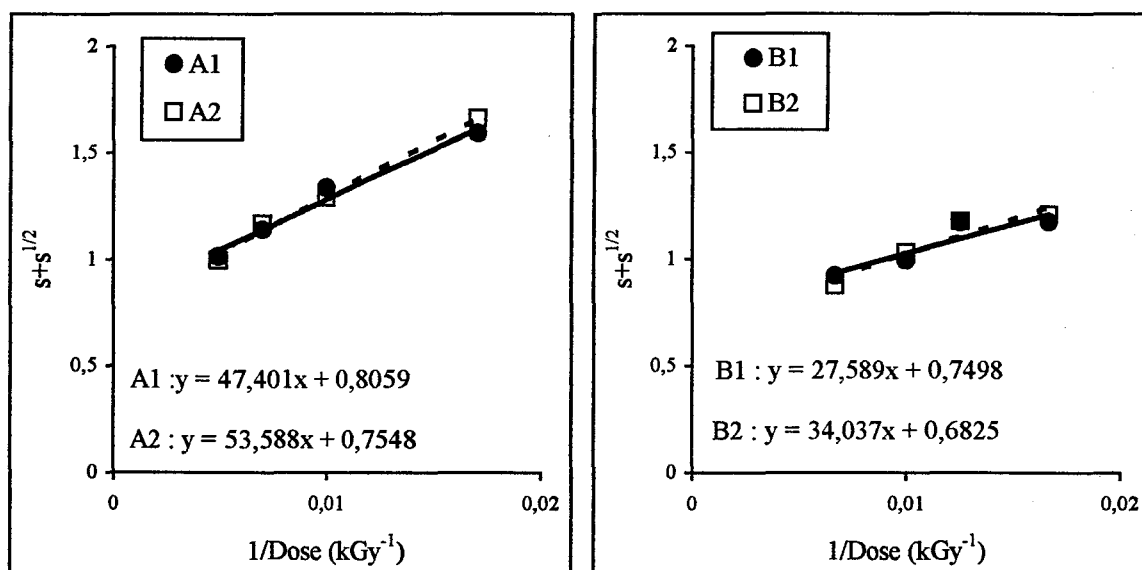


Figure II.10 : Détermination de la dose de gel par extrapolation de la droite de Charlesby-Pinner à $s+s^{1/2} = 2$ aux faibles doses

A partir des équations des droites de régression linéaire, on obtient les valeurs de dose de gel suivantes :

	A1	A2	B1	B2
Dgel (kGy)	40	43	22	26

Tableau II.8 : Valeurs de la dose de gel calculée à partir de l'équation de Charlesby-Pinner

Aux incertitudes de mesures près, estimée de l'ordre de 5 kGy, on peut considérer que la dose de gel des films A vaut 45 kGy et celle des films B vaut 25 kGy. Ces résultats sont donc en bonne corrélation avec les valeurs de taux de gel que nous avons mesurées. Nous rappelons ces valeurs dans le tableau II.9.

G %	A1	A2	B1	B2
20 kGy	0	0	0	0
40 kGy	0	0	36	34
60 kGy	26,7	22,2	52	50

Tableau II.9 : Valeurs du taux de gel des quatre films aux faibles doses

Nous remarquons que les doses de gel des films 1 irradiés sous air sont supérieures à celles des films 1 irradiés sous azote (Tableau II.10). Par contre, pour les films 2, soit la dose de gel n'est pas modifiée, soit elle augmente lors de l'irradiation sous azote.

	A1	A2	B1	B2
Dgel (kGy) Irradiation sous air	48 ±5	43 ±5	27 ±5	24 ±5
Dgel (kGy) Irradiation sous azote	40 ±5	43 ±5	22 ±5	26 ±5

Tableau II.10 : Récapitulatif des doses de gel des films irradiés soit sous air, soit sous azote

L'augmentation de la dose de gel, d'environ 20 %, des films 1 irradiés sous air peut s'expliquer par le fait qu'une partie des radicaux libres réagissent avec l'oxygène au lieu de réaliser des pontages inter-moléculaires.

Il semblerait que, pour les films 2, l'oxygène ne perturbe pas, à faibles doses, la réticulation.

Il a été montré par plusieurs auteurs ^{11, 36} que la dose de gel du polyéthylène irradié sous atmosphère inerte est inversement proportionnelle à la masse moléculaire moyenne en masse \overline{M}_w :

$$D_{gel} = k \times \frac{1}{\overline{M}_w}$$

Nous rappelons dans le tableau II.11 les valeurs de masses moléculaires moyennes en masse \overline{M}_w que nous avons déterminées (Annexe A).

	A	B
\overline{M}_w (g/mol)	92 000	168 000

Tableau II.11 : Masses moléculaires moyennes en masse des deux grades

Aux incertitudes de mesures près et pour les deux grades de polyéthylène étudiés, nous trouvons effectivement que la dose de gel est inversement proportionnelle à la masse moléculaire moyenne, avec comme valeur de la constante $k = 4.10^6$ kGy.g.mol⁻¹.

La figure II.11 présente le diagramme de Charlesby-Pinner pour les films irradiés sous azote à des doses supérieures à 500 kGy

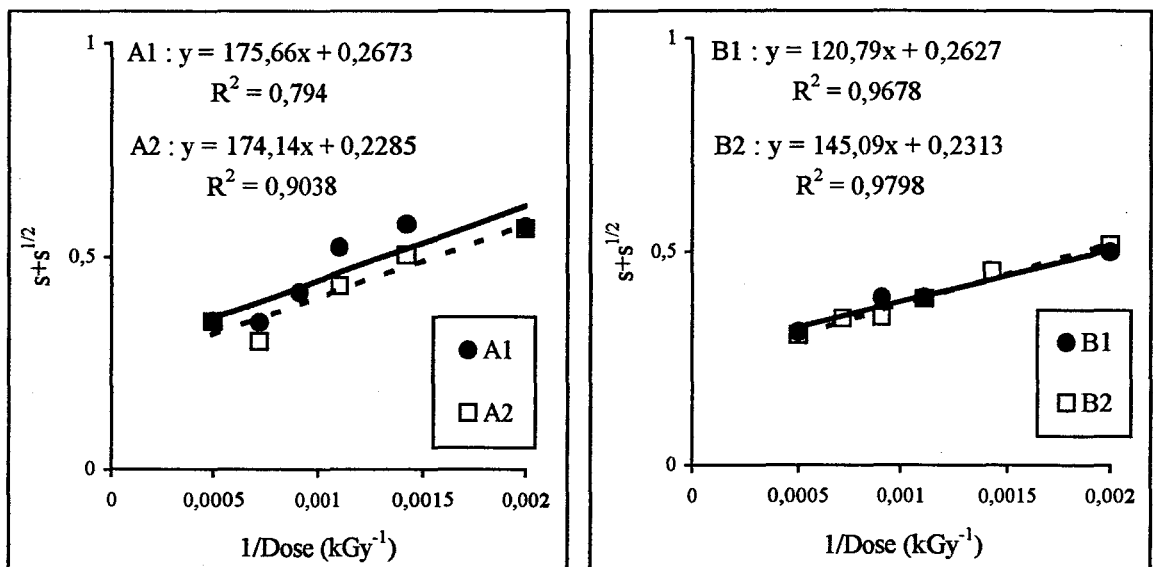


Figure II.11 : Diagramme de Charlesby – Pinner ; irradiation sous azote de 500 à 2 000 kGy

Nous remarquons que le coefficient de régression linéaire des films A tend davantage vers 1 lorsque ceux-ci sont irradiés sous air. Par contre, pour les films B, nous observons le phénomène inverse.

Les échantillons B sont plus ramifiés que les A et contiennent plus de groupes vinylidènes. Aussi, peut-on supposer qu'irradiés sous azote, ils subissent davantage de coupures de chaînes que les films A. Aux fortes doses, la distribution tendrait vers une distribution aléatoire, ce qui expliquerait que nous observons une meilleure linéarité sur les échantillons B. De plus, la masse moléculaire en nombre \overline{M}_n des échantillons B est supérieure à celle des échantillons A. Cela peut également expliquer que, pour les fortes doses, ils répondent davantage aux hypothèses de Charlesby-Pinner.¹¹

La dégradation des films est plus importante lorsqu'ils sont irradiés sous air. Il est alors possible que, pour les films A, les coupures de chaînes soient en nombre suffisant pour que la distribution devienne aléatoire à de plus faibles doses. Par contre, pour les films B, la concentration en produits d'oxydation deviendrait telle qu'ils interfèreraient avec la chimie amorcée par le rayonnement et mettraient ainsi en défaut l'hypothèse de base.

Le tableau II.12 présente les valeurs de G(X) et de G(S) que nous avons déterminées à partir de l'équation de la droite de Charlesby-Pinner.

	A1	A2	B1	B2
G(X)	0.6 (?)	0.6 (?)	0.48	0.40
G(S)	0.32 (?)	0.28 (?)	0.25	0.18

Tableau II.12 : Rendements radiolytiques de réticulation et de dégradation des films irradiés sous azote (?) : quand le coefficient de corrélation linéaire est mauvais

Le rendement de radioréticulation G(X) du polyéthylène irradié sous atmosphère inerte est théoriquement compris entre 1,4 et 4^{14, 15, 29, 37, 38}. En général, pour les polyéthylènes, le rapport G(S)/2G(X) est alors proche de 0,3.¹¹

Nos valeurs sont, une fois encore, plus faibles que les valeurs proposées dans la littérature. Cependant, la concentration en oxygène moléculaire dans les films n'a été réduite que de moitié lors d'une irradiation sous azote.

Pour les films A, le rendement de radioréticulation a augmenté de près de 15 %. Par contre, pour les films B, on peut considérer qu'il est stable.

En ce qui concerne le rendement radiolytique de dégradation, on remarque une augmentation de près de 100 % pour les films B, alors que celui des films A n'a été que faiblement modifié. Ce résultat est cohérent avec ce que nous observons sur la droite de Charlesby-Pinner (Figure II.7 et II.10) : les films A présentent une plus grande linéarité de la variation $s + \sqrt{s} = f(1/D)$ lorsqu'ils sont irradiés sous air, tandis que pour les films B la dégradation devient très importante ; si les produits d'oxydation interfèrent, les hypothèses de base ne sont plus si bien respectées et le coefficient de régression linéaire de la droite de Charlesby-Pinner diminue.

II.5.3) Détermination de la masse moléculaire entre nœuds de réticulation :

En raison de son incidence sur le comportement mécanique du polymère, la masse moléculaire moyenne entre deux nœuds de réticulation \overline{M}_c est un paramètre important.

En pesant les échantillons en sortie de Soxhlet (M_g), on peut déterminer cette masse moléculaire moyenne \overline{M}_c . En effet, d'après la théorie de Flory-Rehner ³⁹ (Annexe B), on a :

$$\overline{M}_c (\text{g/mol}) = \frac{V_o d \left(\frac{V_r}{2} - \sqrt[3]{V_r} \right)}{\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2}$$

$$\text{avec : } V_r = \frac{M_s d'}{(M_g - M_s)d + M_s d'}$$

et : $V_o = 122,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$, volume molaire du xylène

$\chi = 0,275$ ⁴⁰ (paramètre d'interaction polymère/solvant)

$d' = 0,866$, densité du p-xylène

d = densité de l'échantillon

M_g = masse de l'échantillon gonflé

M_s = masse de l'échantillon sec

La figure II.12 présente l'évolution de la masse moléculaire entre nœuds de réticulation en fonction de la dose appliquée. L'irradiation a eu lieu sous azote.

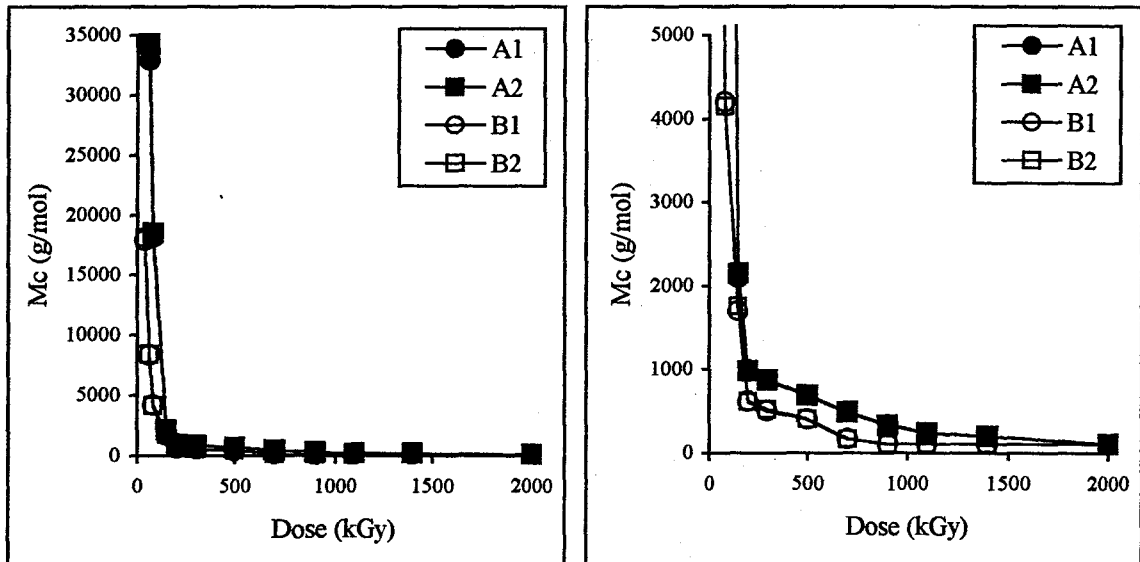


Figure II.12 : Evolution de la masse moléculaire moyenne entre nœuds en fonction de la dose appliquée
 a) vue d'ensemble b) zoom sur les fortes doses

On remarque une chute brutale de la masse moléculaire moyenne entre nœuds dès les faibles doses. De 60 à 80 kGy, elle est déjà divisée de moitié. Pour les doses inférieures ou égales à 900 kGy, le réseau des films B est plus dense que celui des films A. Cela est cohérent avec la différence de taux de gel que nous observons entre les deux films pour les doses inférieures à 500 kGy.

Les conditions de mise en œuvre n'influent donc ni sur le taux de gel, ni sur la densité du réseau de réticulation.

La masse moléculaire moyenne entre nœuds de réticulation se détermine également à partir des essais de traction uniaxiale. Aussi la discussion sera davantage approfondie dans ce paragraphe (paragraphe II.4.4.1.3).

II.6) ANALYSE DES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES DUES A L'IRRADIATION :

II.6.1) Analyse spectroscopique infrarouge :

L'analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier permet de distinguer les bandes d'absorption caractéristiques des principales fonctions chimiques présentes dans un produit et d'en déduire sa structure.

Chaque type de liaison absorbe dans une région bien définie et chaque groupe fonctionnel possède des fréquences de vibration caractéristiques. Les vibrations des atomes peuvent être classées en deux types :

- les vibrations de valence (stretching), qui concernent la longueur de la liaison interatomique,
- les vibrations de déformation (bending), relatives aux angles de valence.

Les bandes caractéristiques du polyéthylène sont présentées dans le tableau II.13.

Nombre d'ondes	Attribution
2 800 – 3 000 cm^{-1}	Vibration de valence symétrique et asymétrique de CH, CH ₂ et CH ₃
1 460 – 1 470 cm^{-1}	Vibration de déformation (cisaillement) de CH ₂
720 cm^{-1}	Vibration de déformation (balancement) de CH ₂

Tableau II.13 : Bandes d'absorption caractéristiques du polyéthylène en spectroscopie IRTF

Les spectres IR sont réalisés en transmission à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer FTIR 2000, entre 4000 et 450 cm^{-1} , avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les échantillons sont préalablement poncés afin d'éviter l'apparition de franges d'interférences dues à la planéité des films.

La figure II.13 présente les spectres IRTF des quatre films non irradiés. Nous les avons translattés suivant l'axe des ordonnées afin qu'ils ne se superposent pas.

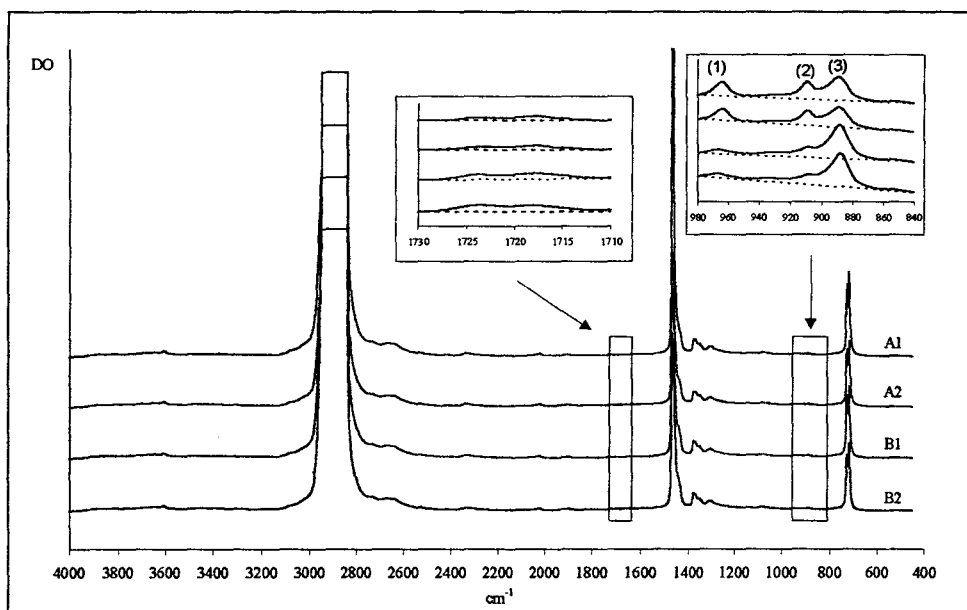


Figure II.13 : Spectres IRTF des quatre films non irradiés

Nous remarquons qu'ils sont chimiquement très proches. Les différences que nous pouvons observer se situent essentiellement au niveau de la quantité d'insaturations initialement présentes ((1) : insaturations de type trans-vinylène, (2) : insaturations de type vinyle, (3) : insaturations de type vinylidène).

Lorsque la loi de Beer-Lambert est satisfaite, on peut utiliser la spectroscopie IRTF pour faire de l'analyse quantitative :

$$DO = \log \frac{I_o}{I_t} = \mathcal{E} \times C \times e$$

avec : DO : densité optique (ou absorbance)

I_o : intensité incidente

I_t : intensité transmise

\mathcal{E} ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) : coefficient d'absorption molaire

C (mol.l^{-1}) : concentration de l'espèce à doser

e (cm) : épaisseur du film

L'absorbance est mesurée entre une ligne de base tangente au fond continu et le maximum de la bande d'absorption. Nous avons utilisé la méthode de l'étalon interne qui consiste à mesurer sur chaque spectre la densité de l'espèce à doser et celle d'une bande

qui ne varie pas au cours de l'irradiation. En reportant le rapport de ces deux absorbances, on s'affranchit des fluctuations dues à la variation d'épaisseur d'un échantillon à l'autre. La bande utilisée comme standard interne est celle située à 1369 cm^{-1} , caractéristique du groupe CH_3 .⁴¹

Etant donné que le coefficient d'absorption molaire des différentes insaturations varie énormément selon les auteurs, nous avons jugé préférable de comparer les absorbances, plutôt que les concentrations. D'autant plus que ces coefficients sont entre eux très proches les uns des autres. Par contre, en ce qui concerne les produits d'oxydation, ou plus précisément les cétones, il est indispensable d'avoir des données absolues.

Le coefficient d'absorption molaire des groupes CO peut varier, selon les auteurs, entre 300 et $1300\text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ^{42, 43}. Nous avons choisi de nous référer aux travaux de Zakrewski et al.⁴¹, qui se rapprochent le plus de nos conditions expérimentales.

Nous avons pris ϵ égal à $675\text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Le tableau II.14 donne les absorbances normalisées des groupes carbonyles sous forme de cétones et des différentes insaturations présentes dans les films non irradiés.

	A1	A2	B1	B2
Groupes cétoniques (1720 cm^{-1})	0,0145	0,0121	0,0197	0,0182
Groupes vinyliques (890 cm^{-1})	0,034	0,033	0,048	0,050
Groupes vinyles (910 cm^{-1})	0,026	0,025	0,004	0,004
Groupes trans-vinylènes (965 cm^{-1})	0,039	0,035	0,009	0,009

Tableau II.14 : Mesure des absorbances normalisées par rapport à l'intensité de la bande à 1369 cm^{-1} des groupes cétoniques et des différentes insaturations présentes dans les films de polyéthylène non irradiés.

Des cétones sous forme de trace (concentration inférieure à 8.10^{-4} mol/l) sont présentes dans les films non irradiés. Elles peuvent provenir du système d'amorçage ou résulter de l'oxydation du polymère lors de la mise en forme.

Les films A1/A2 et B1/B2 contiennent approximativement la même quantité d'insaturations. Les légères différences observées peuvent être imputées à la mise en forme des films ou aux incertitudes de mesures.

Nous remarquons qu'initialement le grade B, contrairement au grade A, contient très peu de groupements vinyles et trans-vinylènes. Par contre, en ce qui concerne les groupements vinylidènes, le grade B en contient 50% plus que le grade A.

La figure II.14 présente l'évolution des spectres IRTF du film A1 irradié sous azote. Les spectres des autres films ont la même allure. De même pour les films irradiés sous air. C'est pourquoi nous ne les présentons pas ici.

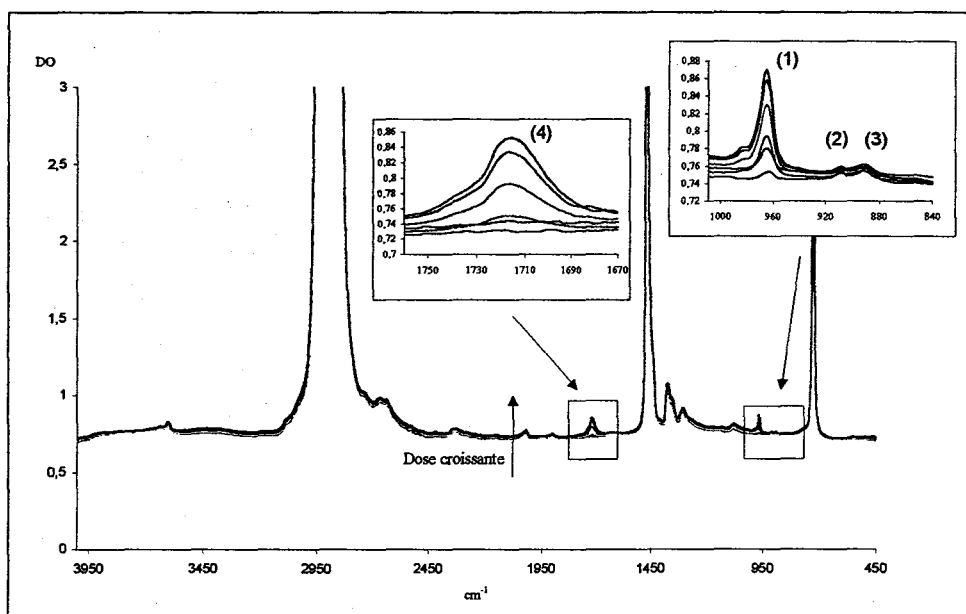


Figure II.14 : Spectres IRTF du film A1 irradié sous azote

(1) : insaturations de type trans-vinylène, (2) : insaturations de type vinyle, (3) : insaturations de type vinylidène, (4) : groupes carbonyles

II.6.1.1) Evolution des groupes carbonyles :

Dans cette étude, nous avons considéré que seuls les groupe carbonyles des cétones sont significatifs. Nous avons attribué à ceux-ci le maximum du pic d'absorption à 1720 cm^{-1} . En raison de l'épaule à 1740 cm^{-1} , caractéristique des esters, et des autres formes oxydées absorbant dans cette zone (les acides, par exemple), nos valeurs

d'absorbance, par conséquent, des carbonyles sous forme de cétones sont légèrement surestimés.

En présence d'oxygène, les radicaux primaires résultant du processus de radiolyse sont capables d'amorcer des réactions d'oxydation en chaîne. Nous avons tracé sur la figure II.15 l'évolution des groupements carbonyles en fonction de la dose pour les films irradiés soit sous azote, soit sous air.

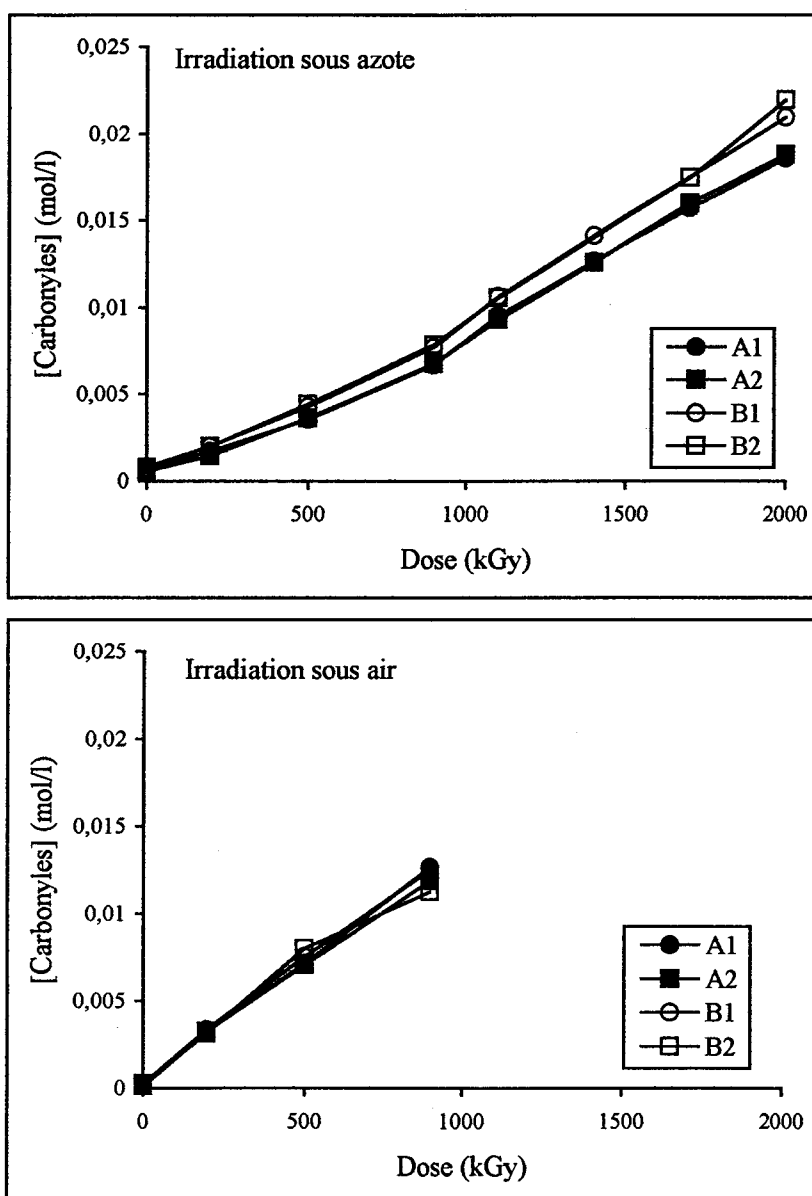


Figure II.15 : Variation de la concentration en groupements carbonyles en fonction de la dose

Lors de l'irradiation sous azote, les films B sont plus sensibles à l'oxydation que les films A.

Pour les films irradiés sous air, on n'observe pas de différence de sensibilité à l'oxydation entre les deux grades.

Etant donné que pour les films irradiés sous air l'oxydation est identique pour les quatre films, nous pouvons en déduire que la réactivité intrinsèque des films vis à vis de l'oxygène est la même.

Comme le montre la figure II.16, les films irradiés sous azote contiennent approximativement 40 % moins de groupes carbonyles que ceux qui ont été irradiés sous air.

Les différences observées pourraient s'expliquer par une différence de coefficient de diffusion de l'azote dans les films selon leur grade. En effet, les films B à l'état fondu sont plus visqueux que les A (indice de fluidité plus faible). Cette différence nous conduit à estimer que les mobilités moléculaires sont très différentes dans la phase amorphe et à température ambiante. Aussi il resterait une plus grande quantité d'oxygène au sein des films B.

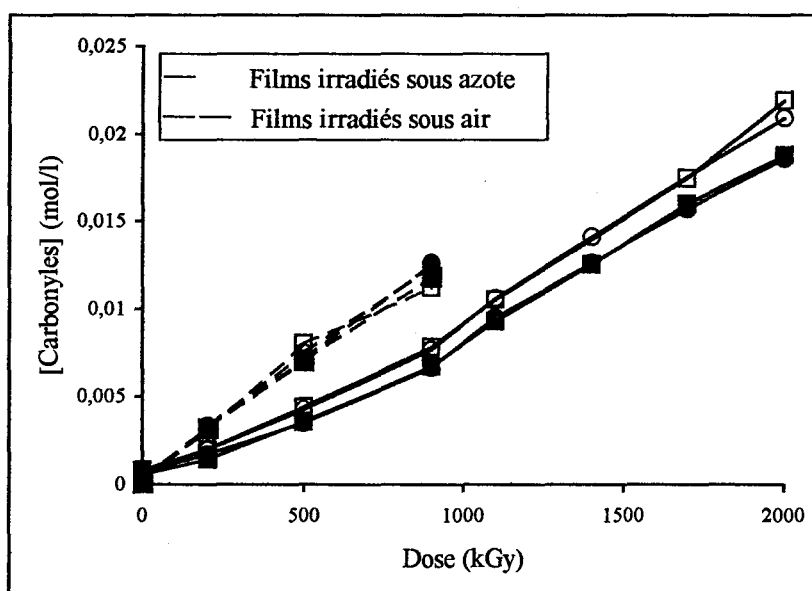
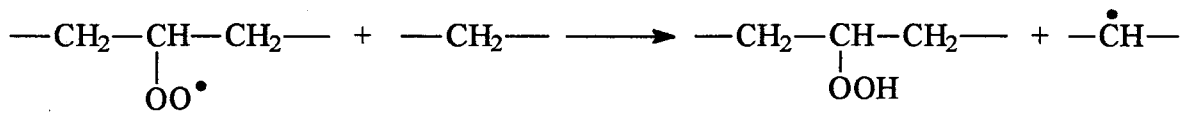
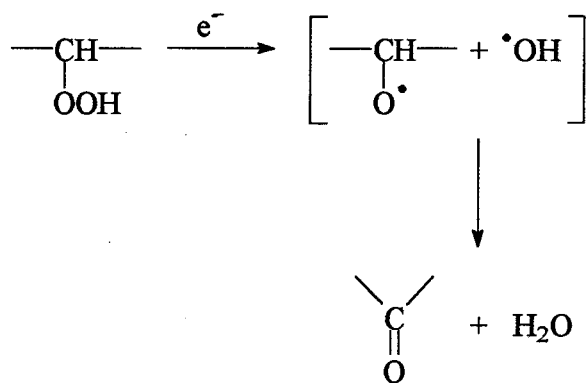


Figure II.16 : Variation de la concentration en groupements carbonyles en fonction de la dose



En radiochimie, la contribution d'une liaison est en première approximation proportionnelle à sa concentration. Il est possible que pour des doses supérieures à 900 kGy, la concentration en hydroperoxyde soit telle qu'ils puissent être transformés par le rayonnement selon le schéma suivant (réaction radicalaire dans la cage) :



A partir de 900 kGy, les cétones seraient donc formées non seulement par réactions bimoléculaires des radicaux peroxydes ou par réarrangement de ces mêmes radicaux, mais également par réaction radicalaire dans la cage après décomposition d'un hydroperoxyde par le rayonnement.

II.6.1.2) Evolution des insaturations de type vinylidène, vinyle et trans-vinylène :

II.6.1.2.1) Evolution des groupes vinylidènes :

La figure II.17 présente l'évolution des groupes vinylidènes lors de l'irradiation des films sous azote ou sous air.

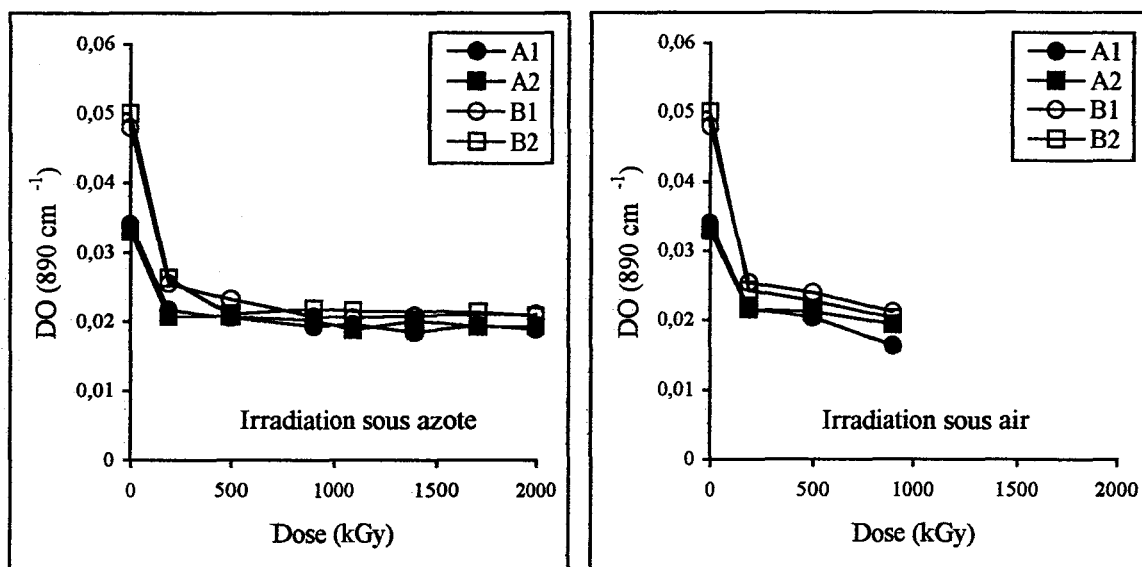


Figure II.17 : Suivi IRTF de l'évolution des groupes vinylidènes dans les films irradiés sous azote ou sous air

Sous azote comme sous air, la valeur de l'absorbance de la bande généralement attribuée aux groupes vinylidènes diminue jusqu'à atteindre une concentration limite, commune aux quatre films. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce palier commun :

- nous sommes en présence de deux types d'insaturations vinylidènes, dont l'une est insensible à l'irradiation. Il pourrait s'agir, par exemple, de groupes vinylidènes piégés dans la phase cristalline, donc non réactifs,
- il ne s'agit pas de l'absorbance des groupes vinylidènes mais d'un résiduel d'absorption.

Nous ne voyons pas pour quelles raisons des vinylidènes piégés dans la phase cristalline absorberaient à la même longueur d'onde. Et même si tel était le cas, pour quelle raison la valeur limite serait-elle la même pour les quatre films ? De plus, nous pouvons penser que les vinylidènes, qui constituent des défauts de structure, et donc les segments de chaîne qui les portent s'intégreraient moins bien à la phase cristalline.

Aussi, nous préférons l'hypothèse du résiduel d'absorption. Nous considérons qu'à dose infinie, la concentration en groupements vinylidènes est nulle et nous retranchons à toutes nos valeurs la valeur de l'absorbance à dose infinie (Figure II.18).

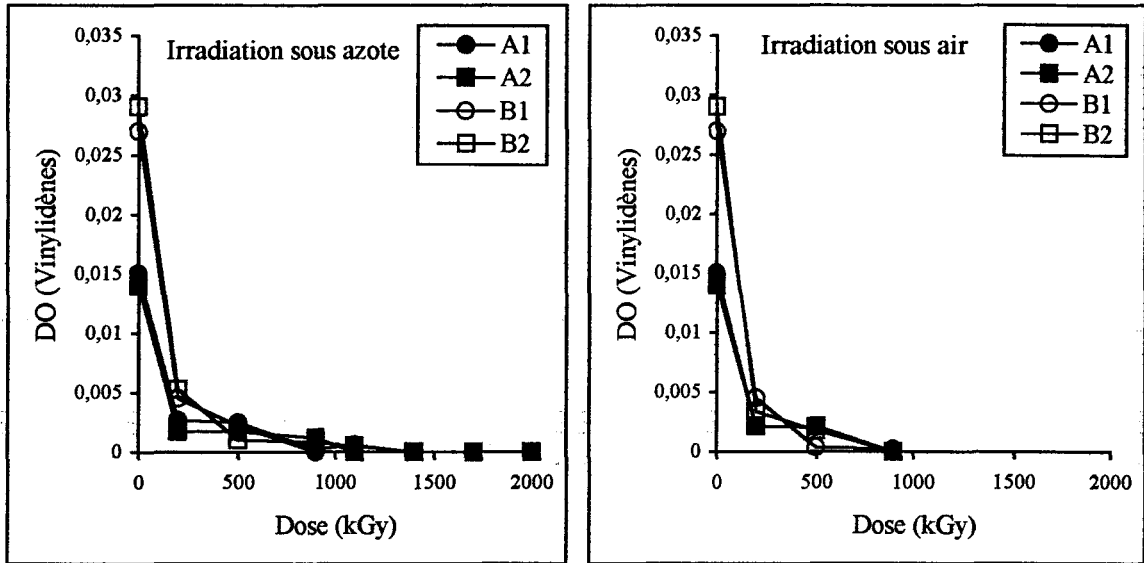


Figure II.18 : Absorbance corrigée des groupes vinyliènes

Pour les doses supérieures ou égales à 900 kGy, tous les groupements vinyliènes présents dans le polyéthylène ont réagi avec les radicaux alkyles créés lors de l'irradiation.

Comme le montre la figure II.19, l'évolution des groupes vinyliènes au sein des films d'un même grade est la même qu'ils soient irradiés sous air ou sous azote.

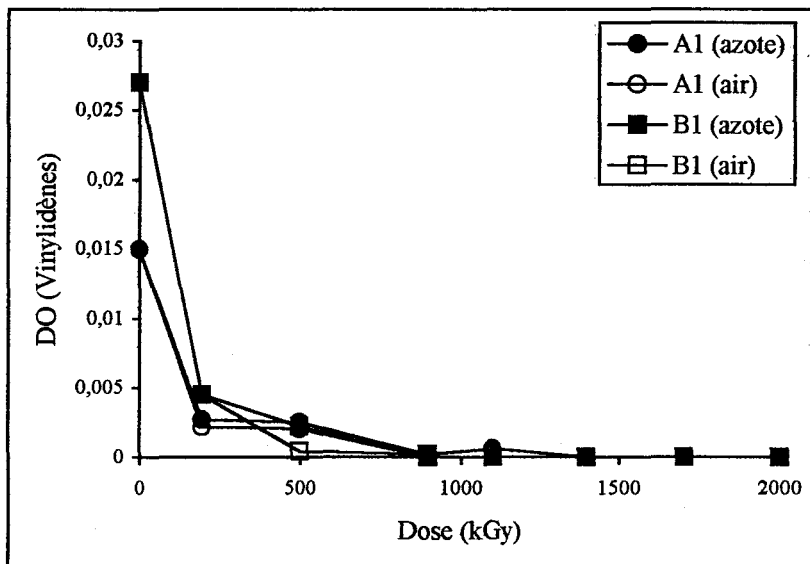


Figure II.19 : Comparaison de l'évolution des groupes vinyliènes lors de l'irradiation sous azote ou sous air

II.6.1.2.2) Evolution des groupes vinyles :

La figure II.20 présente l'évolution plus complexe des groupes vinyles lors de l'irradiation des films sous azote ou sous air.

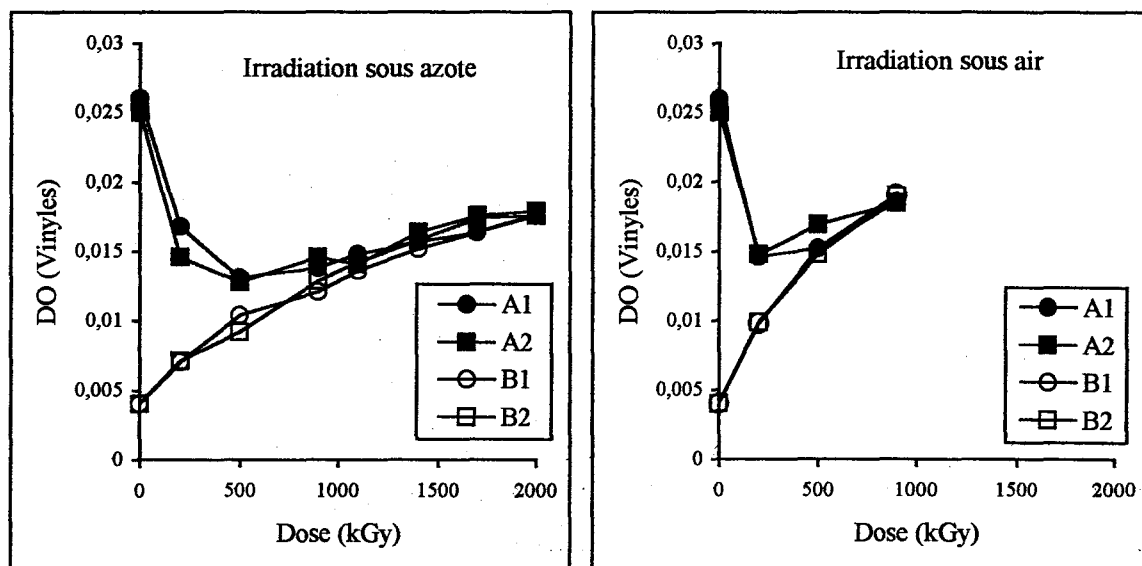
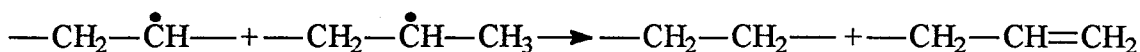


Figure II.20 : Suivi IRTF de l'évolution des groupes vinyles dans les films irradiés sous azote ou sous air

Le profil observé suggère qu'il se produit deux phénomènes opposés concomitants. D'une part, les radicaux alkyles, par dismutation, créent des groupes vinyles :



D'autre part, ces radicaux réagissent avec ces mêmes groupes vinyles (réticulation du polymère) :



Qualitativement, ce phénomène peut se représenter de la façon suivante :

$$\frac{d[=]}{dD} = f_{[=]}^+(D) + f_{[=]}^-(D),$$

où f^+ et f^- sont des fonctions croissante et décroissante de la dose.

A partir d'une certaine dose, une évolution monotone se produira. Selon que la concentration initiale en groupes vinyles est très supérieure ou non aux valeurs atteintes aux plus fortes doses expérimentées, nous serons soit dans le cas A soit dans le cas B (Figure II.21).

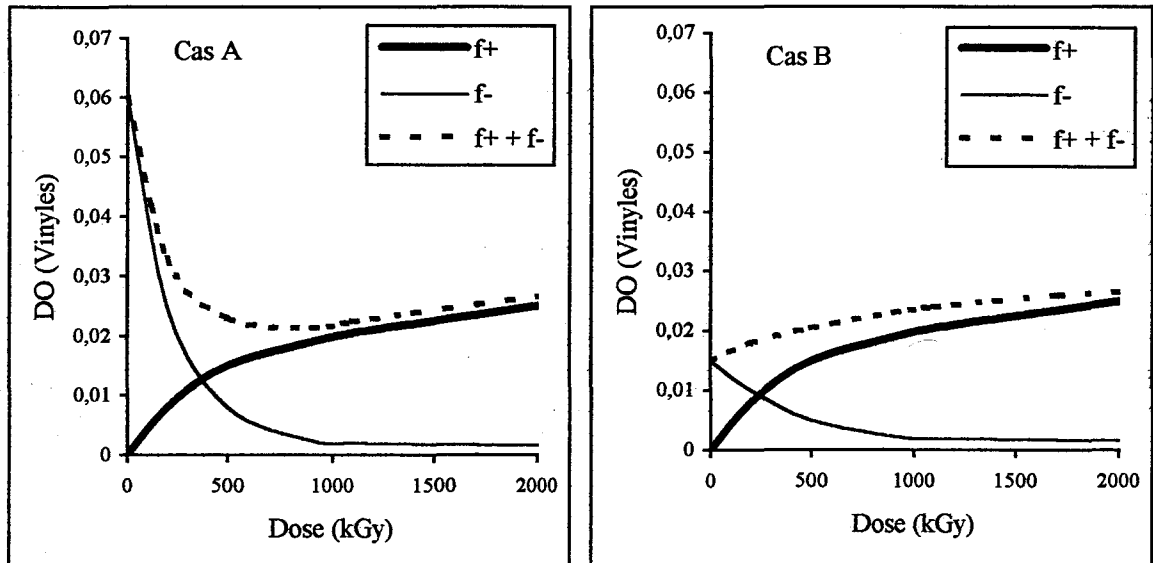


Figure II.21 : Combinaison de deux équations cinétiques afin de simuler le phénomène observé

Donc, la combinaison des deux évolutions décrites précédemment permet bien de simuler le type de courbes que l'on a obtenu expérimentalement.

Les profils expérimentaux observés tendent à montrer que la contribution positive $f_{[=]}^+(D)$ est plus forte lorsque l'irradiation a lieu sous air que lorsqu'elle a lieu sous azote (Figure II.22).

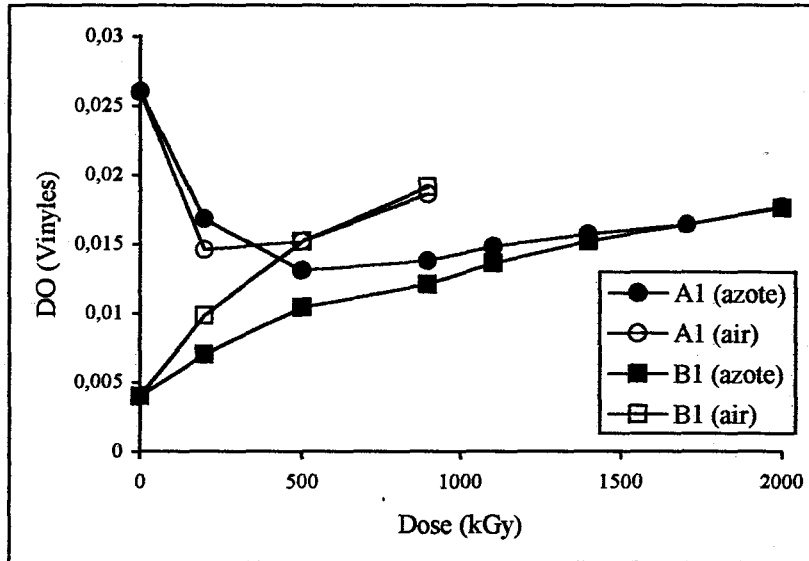


Figure II.22 : Comparaison de l'évolution des groupes vinyloxy lors de l'irradiation sous azote ou sous air

En présence d'oxygène, il est possible qu'un des deux radicaux alkyles se transforme en peroxyde au détriment de la réticulation. Le second radical se recombinerait alors, par arrachement d'hydrogène, pour aboutir à une insaturation de type vinyle.

II.6.1.2.3) Evolution des groupes trans-vinylènes :

La figure II.23 présente l'évolution des groupes trans-vinylènes lors de l'irradiation des films sous azote ou sous air.

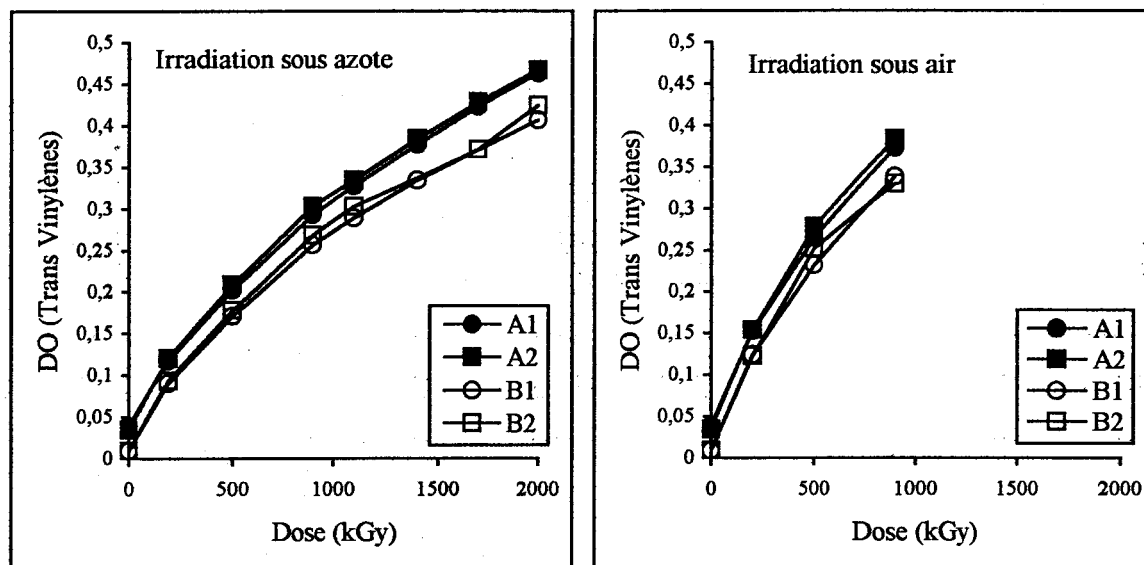


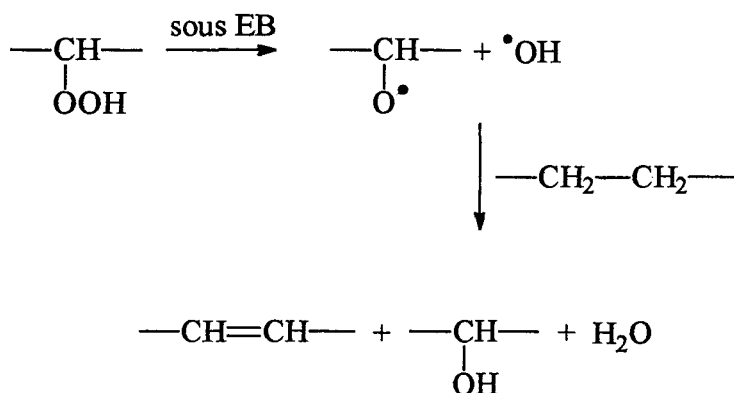
Figure II.23 : Suivi IRTF de l'évolution des groupes trans vinylène dans les films irradiés sous azote ou sous air

Nous remarquons qu'il se crée davantage de doubles liaisons de type trans-vinylène dans les films A que dans les films B.

Ces doubles liaisons sont créées soit :

- par arrachement d'un hydrogène de la chaîne principale par un radical H^{\bullet} ¹¹. Ce mécanisme particulier ne peut intervenir à partir de radicaux libres portés par un carbone tertiaire. Cela peut expliquer que dans le système le plus ramifié - les films B - , il y ait moins d'insaturations de type trans-vinylène que dans les films A,
- par réarrangement des radicaux alkyles P^{\bullet} ¹¹. Il s'agit alors d'une réaction intramoléculaire. Il est possible que dans le système le plus ramifié - les films B - , les sites radicalaires P^{\bullet} soient limités dans leur déplacement de site en site le long de la molécule. En effet, le radical y étant plus stable, les carbones tertiaires peuvent être considérés comme des pièges.

A partir de 900 kGy, il se crée davantage de liaisons trans-vinylènes dans les films A que dans les B. Aux fortes doses, les insaturations de type trans-vinylène pourraient également provenir de la décomposition des hydroperoxydes :



Cette réaction permettrait d'expliquer que l'on mesure à la fois plus d'insaturations de type trans-vinylène et moins de groupements cétoniques dans les films A que dans les films B.

La figure II.24 compare l'évolution des groupes trans-vinylènes lors de l'irradiation sous azote ou sous air.

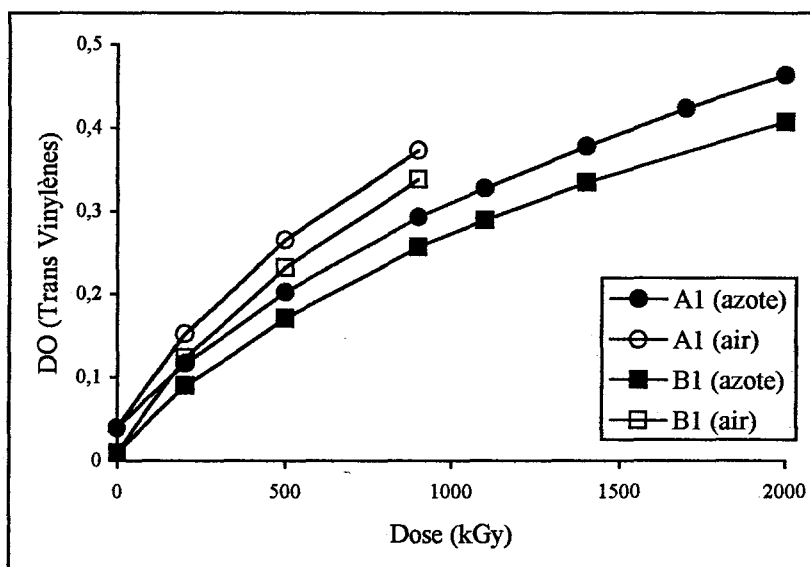


Figure II.24 : Comparaison de l'évolution des groupes trans-vinylènes lors de l'irradiation sous azote ou sous air

Nous remarquons qu'il se forme davantage de doubles liaisons de type trans-vinylène lorsque l'irradiation a eu lieu sous air. Cela est cohérent avec le mécanisme présenté plus haut, qui met en jeu un intermédiaire oxydé in situ. Ce mécanisme peut

également intervenir pour les films irradiés sous azote, puisqu'il reste de l'oxygène dissous dans les films.

II.7) MODIFICATION DES PROPRIETES PHYSIQUES :

II.7.1) Taux de cristallinité :

II.7.1.1) Analyse spectroscopique infrarouge :

Il est possible de calculer le taux de cristallinité X% d'un polymère par spectroscopie infrarouge. Pour cela, un étalonnage interne à partir de deux pics, l'un caractéristique de l'état cristallin et l'autre de la phase amorphe, doit être réalisé.

Pour le polyéthylène, le pic à 1894 cm⁻¹ est lié à l'existence d'une phase cristalline ; les séquences amorphes sont caractérisées par un pic à 1303 cm⁻¹. L'étalonnage, réalisé par Miller et Willis ⁴⁴, nous donne l'équation suivante :

$$X\% = 100 \times \frac{16,4 \times A_{1894}}{16,4 \times A_{1894} + 6,1 \times A_{1303}}$$

Le tableau II.15 rassemble les taux de cristallinité déterminés par cette méthode

	A1	A2	B1	B2
X %	37,8	37,8	34,6	36

Tableau II.15 : Taux de cristallinité des quatre films obtenu par spectrophotométrie IRTF

Les films A sont plus cristallins que les films B. En Résonance Magnétique Nucléaire (Annexe A), nous avons vu que le grade B possédait plus de ramifications que le grade A. Ce sont ces nombreuses ramifications qui gênent l'arrangement ordonné des macromolécules, et donc diminuent la cristallinité.

Nous pouvons remarquer que les films A1 et A2 ont le même taux de cristallinité. Il n'en est pas de même des films B1 et B2. Les essais de RMN ont montré que l'échantillon A contenait essentiellement des branches courtes de type éthyle, tandis que l'échantillon B possédait de longues ramifications. Le temps de relaxation du grade A est donc plus court

que celui du grade B. C'est pourquoi A est moins sensible aux effets d'orientation moléculaire imposée par les conditions de mise en œuvre des films. Par contre, pour le grade B, le film le plus étiré, c'est à dire B2, est effectivement le film qui est un peu plus cristallin.

La figure II.25 représente l'évolution du taux de cristallinité des films lors de l'irradiation sous azote.

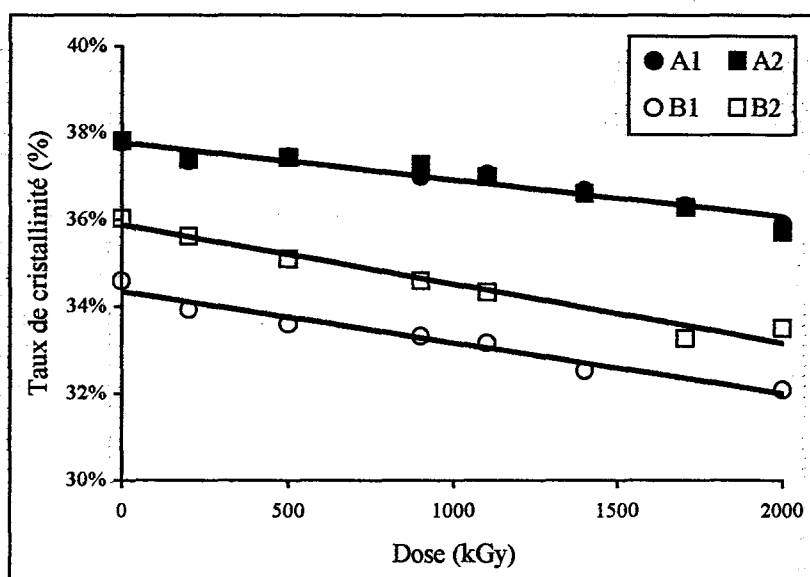


Figure II.25 : Evolution du taux de cristallinité des films irradiés sous azote mesurée par spectrophotométrie IRTF

Nous obtenons une relation linéaire entre l'augmentation de la dose et la diminution du taux de cristallinité. Pour les plus fortes doses (supérieure à 1 000 kGy), la chute du taux de cristallinité est proche des 10 %. Bien que la réticulation ait essentiellement lieu dans la phase amorphe, aux fortes doses, le cristal peut être affecté, voire détruit.^{20, 45} D'après Ward et son équipe⁴⁶, le taux de cristallinité reste constant jusqu'à la dose de gel. Ensuite il diminue de façon significative, suite à une distorsion des cristallites.

II.7.1.2) Analyse calorimétrique :

II.7.1.2.1) Méthode d'analyse :

L'analyse calorimétrique est utilisée pour caractériser l'état physique d'un polymère. Cette méthode repose sur l'hypothèse que les régions cristallines et amorphes sont deux phases distinctes, ayant chacune leurs propres caractéristiques thermophysiques, indépendante du taux de cristallinité de l'échantillon. Elle permet de mesurer, en fonction de la température, l'apport de chaleur ΔQ nécessaire pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température.

La fusion des cristallites se traduit par un pic endothermique qui permet de localiser avec une bonne précision la température de fusion du polymère. La mesure de cette surface nous donne accès à la valeur de l'enthalpie de fusion du polymère, ce qui nous permet de calculer son taux de cristallinité par la formule suivante :

$$X\% = \frac{\Delta H}{\Delta H_{f\infty}} \times 100$$

avec $\Delta H_{f\infty}$: enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin (en J/g).

Cette valeur est légèrement différente selon les auteurs et s'échelonne entre 275⁴⁷ et 291⁴⁸ J/g. Nous avons choisi de prendre la valeur moyenne, c'est à dire 287 J/g⁴⁹.

Un pic long et étroit dans la zone de fusion indique un taux de cristallinité élevé et une phase cristalline composée de cristallites de même taille, tandis qu'un pic large caractérise un matériau ayant une structure cristalline imparfaite. Il a été souligné⁵⁰ que le polyéthylène basse densité, par rapport au polyéthylène haute densité, a un point de fusion plus bas et un domaine de fusion plus large, résultant de la grande distribution de tailles des cristallites. Cette position plus basse du pic de fusion est due à la structure ramifiée du PEbd et à la présence de cristallites plus petits⁵¹.

Les thermogrammes ont été réalisés à l'aide d'un calorimètre DSC7 de Perkin-Elmer. Le résultat dépend sensiblement de la vitesse de montée en température. Une montée trop rapide affecte la résolution de l'appareil (retard entre le four et l'échantillon), une montée trop faible peut être considérée comme un recuit, le taux de cristallinité pourra alors augmenter au cours de l'enregistrement. Nous avons choisi une montée en température de 10°C/min.

II.7.1.2.2) Etude des films non irradiés :

La figure II.26 présente les thermogrammes des quatre films étudiés. Le tableau II.16 rassemble les principales grandeurs obtenues.

	A1	A2	B1	B2
Tf (°C)	112,6	112,3	108,4	109,9
X%	42,3	42,3	33,4	35,6

Tableau II.16 : Propriétés thermiques des 4 films déterminées par analyse calorimétrique

De même qu'en spectrophotométrie IRTF, il ressort de l'analyse calorimétrique que les films A sont plus cristallins que les films B. La différence de cristallinité entre les films B1 et B2 est également observée.

La température de fusion des films A est légèrement supérieure à celle des films B. Ceci s'explique par la différence de taille des cristallites existant entre les différents films.

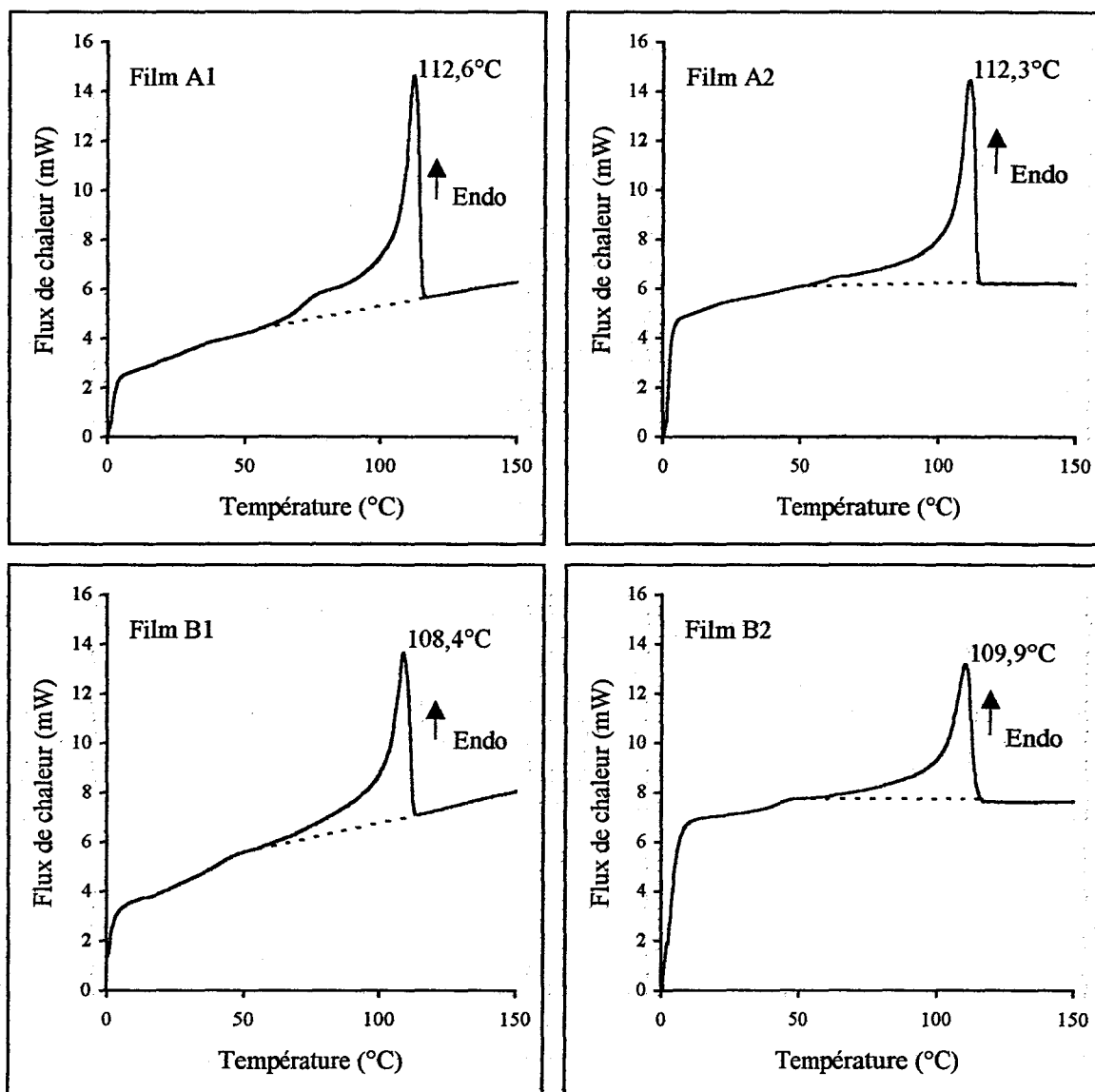


Figure II.26 : Thermogramme DSC des quatre films

On remarque sur la figure II.26 qu'aux alentours de 50°C pour les films B et 70°C pour les films A apparaît une transition dont l'origine n'est pas entièrement expliquée.

Cette transition peut être due à la relaxation des contraintes résiduelles associées au processus de fabrication. En effet, si l'on réalise juste après la première montée en température jusqu'à 150°C un rapide refroidissement dans l'enceinte de l'appareil, et que l'on refait une deuxième montée en température dans les mêmes conditions d'essai, cette transition n'apparaît plus sur la plupart des thermogrammes (Figure II.27).

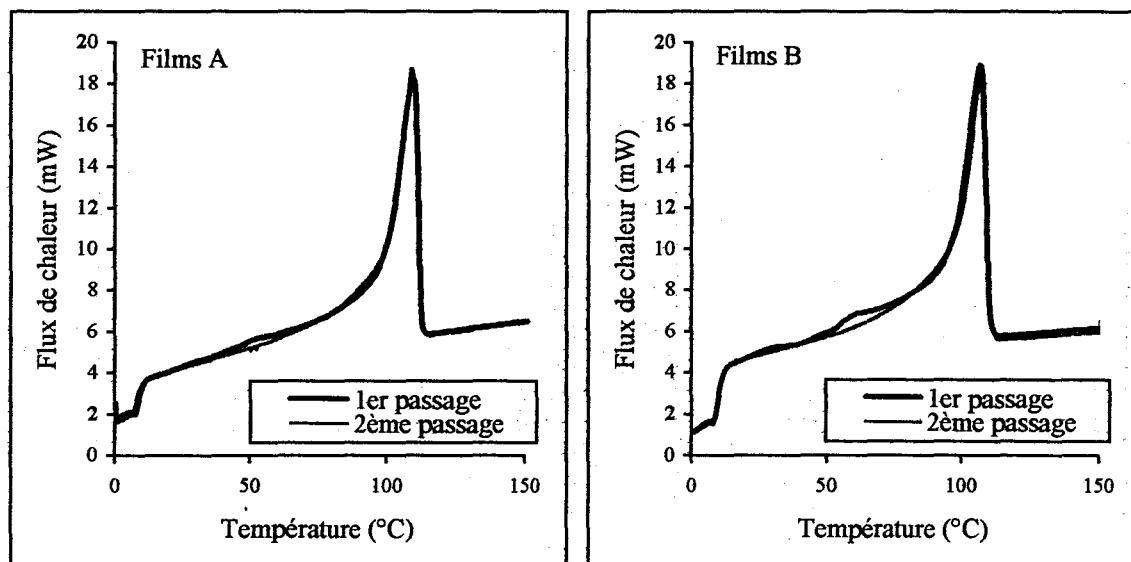


Figure II.27 : Analyse calorimétrique : deux montées consécutives en température sur le même échantillon

Toutefois, pour le polyéthylène, l'apparition de deux pics en DSC peut être due à la désorientation des régions cristallines, puis à la fusion réelle des cristallites^{50, 52}.

Il ne nous a pas été possible de trancher entre ces deux hypothèses.

II.7.1.2.3) Etude des films irradiés :

Nous avons voulu étudier les effets de l'irradiation sur la morphologie. Les quatre films ont donc été irradiés sous azote à différentes doses comprises entre 20 et 900 kGy. La figure II.28 présente les thermogrammes obtenus pour les films A1 et B1 aux doses de 200, 500 et 900 kGy. L'allure des thermogrammes des films A2 et B2 est similaire. C'est pourquoi nous n'avons pas jugé utile de les présenter.

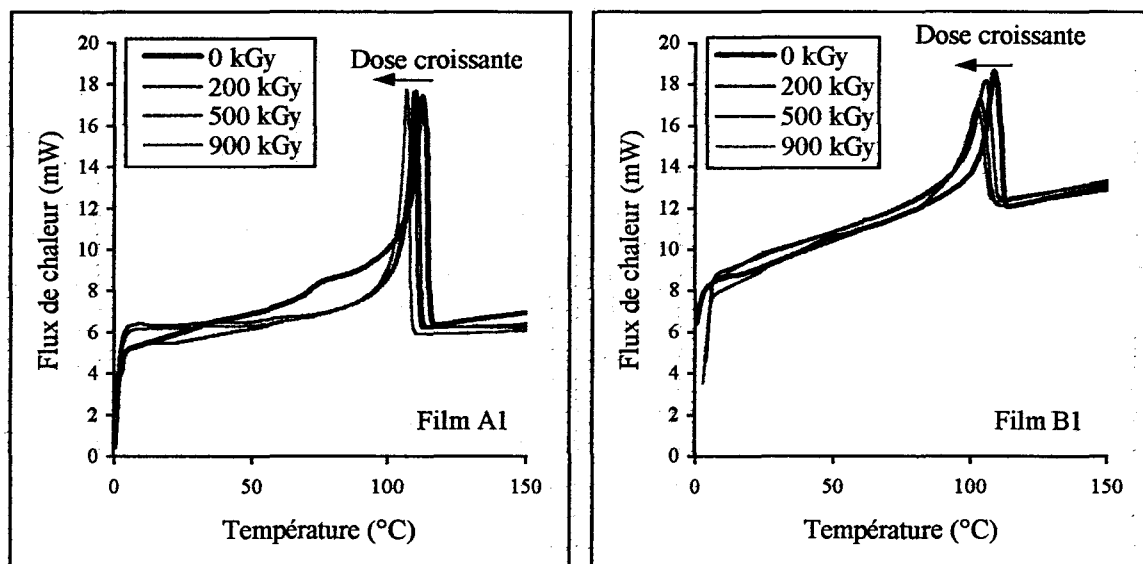


Figure II.28 : Suivi par analyse calorimétrique de la morphologie des films lors de l'irradiation

Nous observons une chute de l'enthalpie de fusion et de la température de fusion, liée à la diminution du taux de cristallinité et de l'épaisseur des lamelles cristallines.

Nous remarquons que le pic de fusion devient de plus en plus étroit lors de l'irradiation : les cristallites sont de tailles plus régulières. Etant donné que la température de fusion diminue, on peut également en déduire qu'ils sont de taille inférieure à ceux présents dans les films non irradiés.

La figure II.29 représente la diminution du taux de cristallinité en fonction de la dose.

Les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge et par analyse calorimétriques sont cohérents.

Par contre, les mesures sont plus imprécises et plus longues à obtenir par analyse calorimétrique. De plus, ce sont des essais destructifs. Aussi, par la suite, les mesures de cristallinité ont été faites par spectroscopie infrarouge.

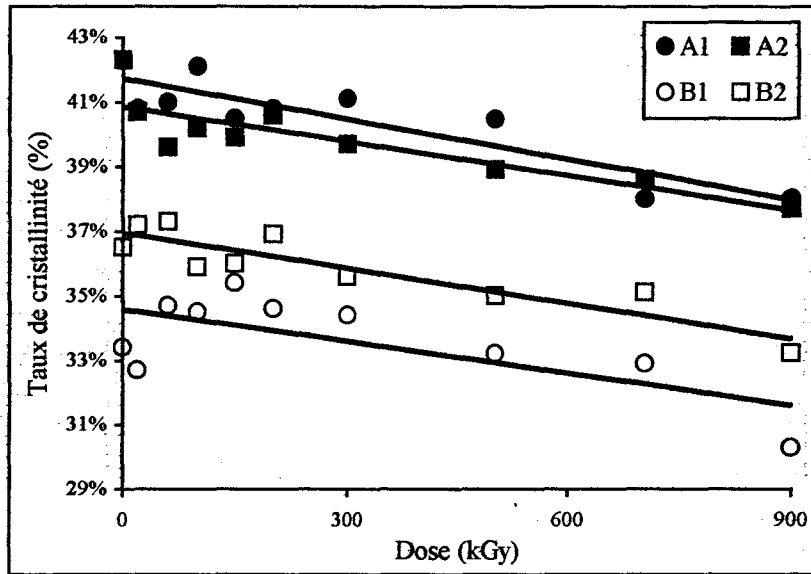


Figure II.29 : Evolution du taux de cristallinité des films irradiés sous azote mesurée par analyse calorimétrique

La figure II.30 représente l'évolution de la température de fusion en fonction de la dose.

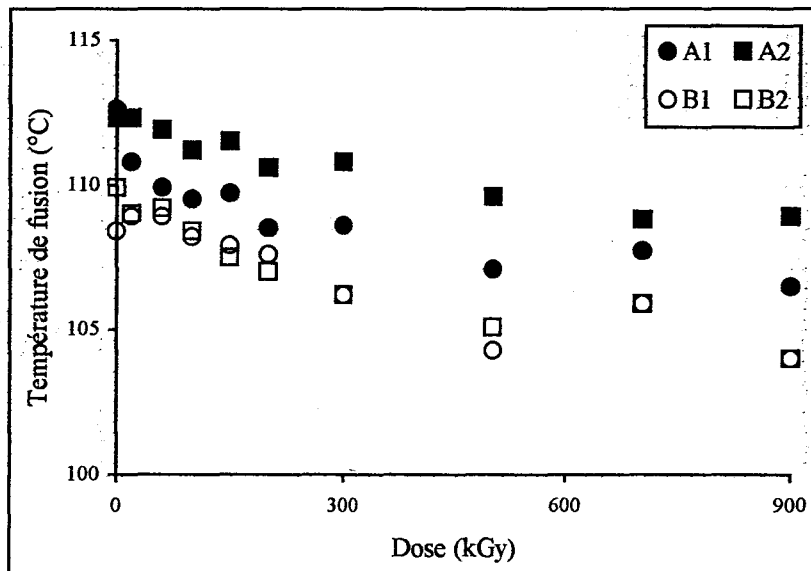


Figure II.30 : Evolution de la température de fusion des films irradiés sous azote mesurée par analyse calorimétrique

La température de fusion diminue avec la dose jusqu'à atteindre un palier. Grâce au phénomène de réticulation, l'irradiation augmente la tenue en température et non pas la température de fusion, vu qu'il y a modification de la morphologie cristalline.

Nous mettrons en évidence la meilleure tenue en température des films irradiés par des essais de traction uniaxiale et de rétractabilité.

II.8) MODIFICATION DES PROPRIETES MECANIQUES :

II.8.1) Essais de traction :

Les mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins en relation avec la structure et la morphologie du polymère ont été largement étudiés ^{53, 54, 55, 56, 57}.

Le polyéthylène est un matériau très ductile grâce à la mobilité élevée dans la phase amorphe et à sa morphologie en structure lamellaire ; nous avons vu dans la première partie de ce manuscrit que la région cristalline existait sous forme de minces feuillets dans lesquels il y avait orientation des chaînes moléculaires perpendiculairement à ces plans lamellaires, sous forme de replis plus ou moins réguliers selon les conditions de cristallisation. Les zones amorphes se trouvent entre les lamelles et sur la surface des lamelles ^{58, 59} (Figure I.3).

La réponse à la sollicitation est très complexe du fait de l'hétérogénéité structurale. La déformation des chaînes à l'échelle moléculaire n'est pas homogène. Elle dépend de la position des zones amorphes, mais aussi de l'orientation des lamelles par rapport à la direction de la contrainte. Cette orientation va induire l'anisotropie des propriétés mécaniques.

Une déformation perpendiculaire à la direction de soufflage est interprétée comme une facilité du dépliement des chaînes dans les lamelles, alors qu'une déformation dans le sens longitudinal implique une distorsion des lamelles ⁶⁰. Cette facilité de clivage des lamelles dans le sens transversal est due au fait que seules les forces de Van der Waals doivent être surmontées, alors que la rupture des lamelles dans la direction longitudinale nécessite la rupture des liaisons chimiques dans la chaîne ⁶¹. Dans la direction longitudinale, c'est la phase amorphe qui supporte la plus grande part de la déformation, alors que dans le sens transversal, c'est la phase cristalline.

Le processus de déformation peut se décomposer en quatre étapes :

1. Déformation élastique homogène. Tant que cette déformation reste faible (quelques %), les forces de rappel des liaisons secondaires assurent la réversibilité élastique. Le module de Young de la phase cristalline étant supérieur à celui de la phase amorphe, les propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins dépendent tout d'abord essentiellement des blocs cristallins et des molécules liens.

2. Lorsqu'on dépasse le domaine de réversibilité, la rupture des liaisons secondaires permet le glissement des blocs cristallins et une orientation de la phase amorphe. En poursuivant la traction, la striction prend naissance et la contrainte diminue. C'est le seuil d'écoulement. On assiste à la dislocation des blocs cristallins, les molécules se déroulent progressivement. Ce rapprochement des chaînes crée des zones cristallines fibrillaires.

3. La striction se stabilise. On assiste au cheminement des épaulements vers les extrémités de l'éprouvette. C'est la zone d'adoucissement

4. La dislocation des blocs cristallins est complète. On assiste au glissement des fibrilles et au réarrangement des molécules liens, augmentant ainsi le taux de cristallinité. La structure se rigidifie. La contrainte continue d'augmenter jusqu'à la rupture de l'échantillon.

La figure II.31 décrit l'évolution des sphérolites lors d'un essai de traction.

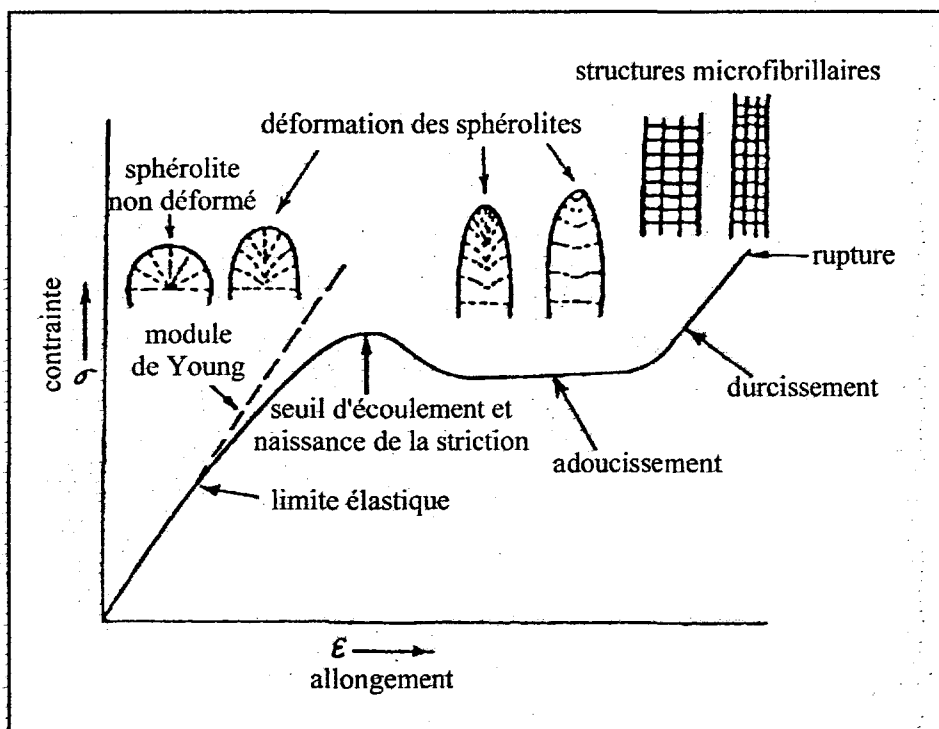


Figure II.31 : courbe contrainte-déformation pour le polyéthylène ; évolution des sphérolites

Cette figure présente le cas d'un système fortement cristallin ayant, bien entendu, cristallisé sous forme de sphérolites.

Il existe une interaction extrêmement compliquée entre la bi-orientation qui induit la cristallisation, et la cristallisation qui modifie le comportement rhéologique et donc la cinématique du bi-étirage. Aussi, la structure des films de polyéthylène obtenus par extrusion-soufflage est très complexe et pourrait ne pas être bien décrite par ce modèle.

II.8.1.1) Technique d'analyse :

Les essais de traction uniaxiale ont été réalisés sur une machine de traction Instron 4466, équipée d'un capteur de force de 1 000 N, par lot de 10 éprouvettes au minimum. Les vitesses de traction sont respectivement de 2 et 50 mm/min pour les mesures du module de Young et des propriétés à la rupture. Les éprouvettes sont de type H, de longueurs utiles 50 et 15 mm selon le type de mesure effectuée. Les résultats des essais où l'échantillon se rompt au niveau des mors sont rejetés. Les écarts-type σ_n correspondant à chaque groupe d'essais ont été calculés au moyen de la formule :

$$\sigma_n = \sqrt{\frac{\sum n_i x_i^2 - n \bar{x}^2}{n}}$$

où les x_i sont les différentes valeurs obtenues et n le nombre d'essais effectués.

Ces écarts sont toujours inférieurs à 5 % de la valeur moyenne pour le module de Young et de l'ordre de 10 % pour les caractéristiques à la rupture.

Pour une meilleure précision des mesures et une plus grande fiabilité, nous avons décidé de prendre le module de Young sécant à 1 % de déformation. Par contre, il faut savoir qu'il est alors légèrement sous estimé par rapport au module tangent.

II.8.1.2) Propriétés élastiques :

Le bi-étirage appliqué lors de la fabrication des films a induit une orientation particulière des macromolécules conduisant à la variation continue des propriétés mécaniques des films avec la direction de sollicitation. Le tracé de telles variations constituent de véritables spectres d'anisotropie. L'idée est donc d'appliquer aux films polymères bi-orientés la démarche habituellement suivie pour prévoir les propriétés mécaniques de matériaux composites⁶². Quelques hypothèses de calcul sont nécessaires : il faut supposer le matériau continu, homogène et orthotrope.

Bien qu'à l'échelle moléculaire, le polyéthylène n'est ni continu (la masse volumique n'est pas la même en tout point), ni homogène (différence de propriétés entre la phase amorphe et la phase cristalline), d'un point de vue macroscopique et en faisant appel au concept de moyenne statistique, on peut toutefois le considérer comme étant un matériau continu et homogène.

Le procédé de mise en œuvre des films par extrusion – soufflage fait subir au matériau un étirage suivant deux directions perpendiculaires. Nos films possèdent donc trois axes de symétrie orthogonaux (le troisième axe est dans l'épaisseur du film). Ils sont bien orthotropes.

Le calcul des spectres d'anisotropie s'effectue alors à partir de la relation suivante :

$$E(\theta) = \left[\frac{\cos^4(\theta)}{E_{0^\circ}} + \frac{\sin^4(\theta)}{E_{90^\circ}} + \cos^2\theta \sin^2\theta \left(\frac{4}{E_{45^\circ}} - \frac{1}{E_{0^\circ}} - \frac{1}{E_{90^\circ}} \right) \right]^{-1} \quad [3]$$

Dans un premier temps, nous avons validé ce modèle théorique en mesurant le module de Young à 0, 30, 45, 60 et 90° sur les films non irradiés (Figure II.32).

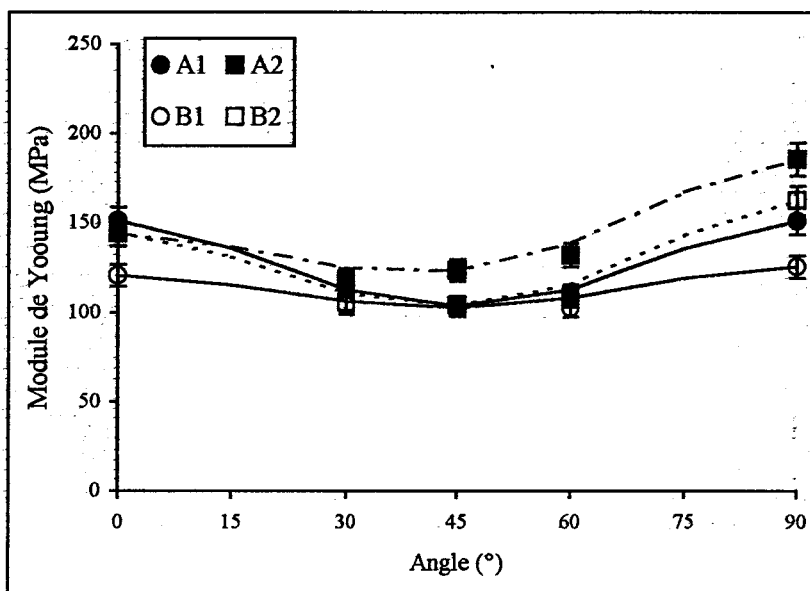
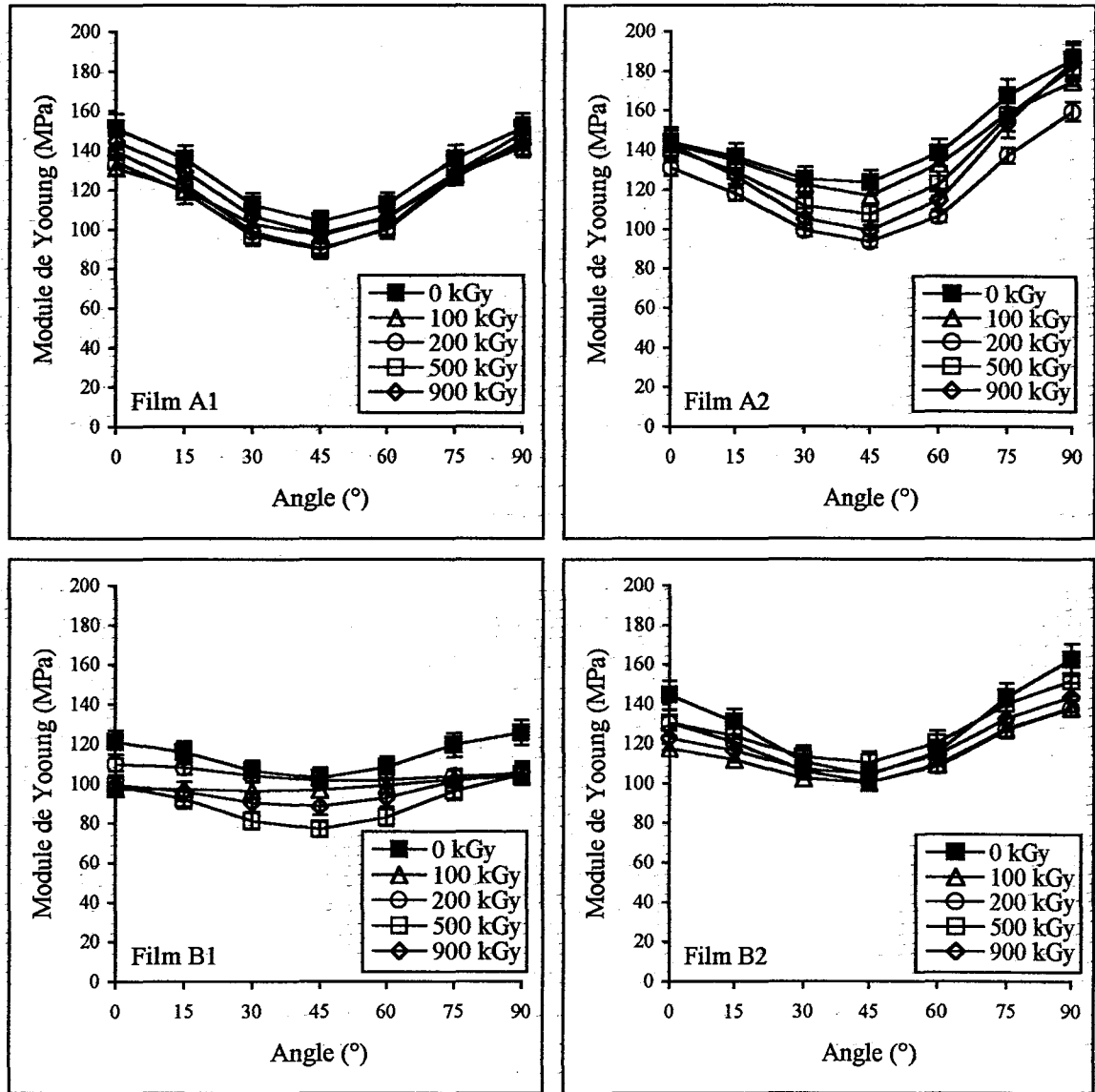


Figure II.32 : Spectres d'anisotropie des films non irradiés. Les points sont les points expérimentaux et les courbes sont les courbes théoriques

Les points expérimentaux concordent avec une bonne précision (écart inférieur à 5 %) avec la courbe théorique. Nous pouvons donc conclure que pour les conditions de mise en œuvre utilisées et pour ces références de polyéthylène, le modèle proposé est valable.

Il apparaît qu'à épaisseur constante, une augmentation du taux de gonflage tend à équilibrer le film. Pour des taux de tirage plus importants (les films 2), on remarque que le module à 90° est supérieur au module à 0°. Ce comportement pour le moins inattendu est spécifique au polyéthylène dont les mesures du module d'élasticité sont effectuées à température ambiante⁶³.

La figure II.33 présente l'évolution des spectres d'anisotropie en fonction de la dose. Les films ont été irradiés sous azote.



Figures II.33 : Spectres d'anisotropie du module de Young des films irradiés sous azote

Nous remarquons que le module de Young des films irradiés est plus faible que celui des films non irradiés. Etant donné l'écart - type existant sur les mesures, on ne peut pas déterminer s'il varie de façon uniforme en fonction de la dose. Cette décroissance du module de Young peut s'expliquer par la chute du taux de cristallinité lors de l'irradiation, chute qui a été discutée dans les paragraphes précédents.

II.8.1.3) Propriétés à la rupture :

Sur la figure II.34, nous avons reporté une courbe type contrainte – déformation à température ambiante suivant les directions longitudinale (0°) et transversale (90°). Nous remarquons bien que les plus grandes déformations sont obtenues avec de plus faibles contraintes dans la direction transversale.

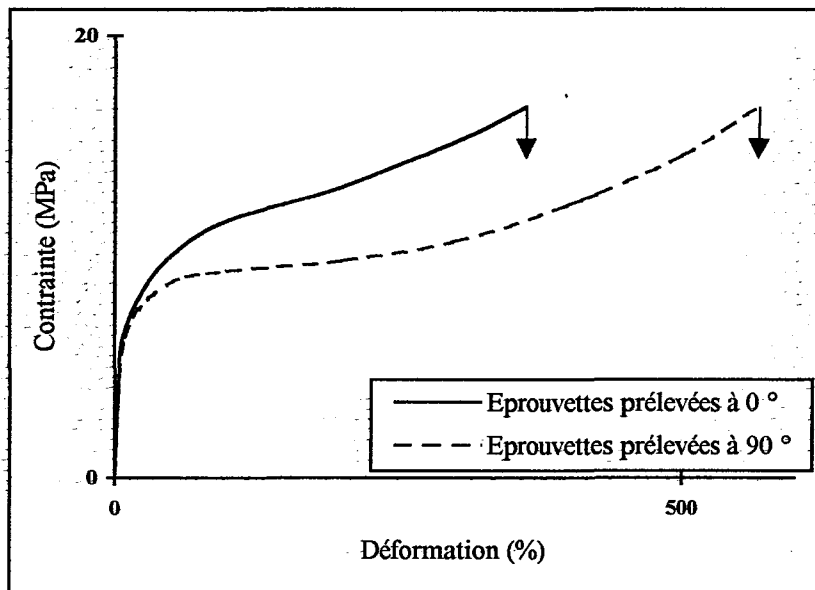


Figure II.34 : Courbe type contrainte-déformation du polyéthylène à 0° et 90°

Lors des essais de traction, nous n'avons pas observé de blanchiment des échantillons et les épaules étaient faiblement marquées. La striction est donc quasi absente de nos échantillons. Ceci est confirmé par l'allure de la courbe de traction : le seuil d'écoulement est en forme de « genou », et non pas de crochet, comme sur la figure II.31. Cette quasi absence de striction s'explique par le faible taux de cristallinité des films.

Le tableau II.17 récapitule les propriétés à la rupture des quatre films.

	A1		A2		B1		B2	
	0°	90°	0°	90°	0°	90°	0°	90°
Contrainte à la rupture (en MPa)	19	18	22	14	22	21	25	19
Allongement à la rupture (en %)	503	580	305	615	435	544	315	643

Tableau II.17 : Caractéristiques à la rupture des quatre films

D'un point de vue propriétés à la rupture, les films 1 sont plus équilibrés que les films 2.

Un étirage suivant une direction donnée entraîne une augmentation de la contrainte à la rupture et une diminution de l'allongement à la rupture suivant cette même direction.

Les films 2 ont un taux de tirage plus important que les films 1. Leur contrainte à la rupture à 0° est effectivement plus élevée que celle des films 1, tandis que leur allongement à la rupture à 0° est moindre.

De même, les films 1 ont un taux de gonflage plus important que celui des films 2. Nous remarquons que pour les propriétés à la rupture à 90°, ce sont les films 1 qui ont la plus grande contrainte à la rupture et le plus faible allongement.

La chute de la masse moléculaire en nombre va dans le sens de la fragilisation du polymère en augmentant les extrémités de chaînes et en diminuant le taux d'enchevêtrement⁶⁴. C'est pourquoi les films A ont des contraintes à la rupture inférieures à celles des films B. La rupture a lieu suivant un chemin de résistance minimale, telles les frontières entre les lamelles ou les régions du polymère où les matériaux de faibles masses moléculaires sont concentrés. Ces zones sont moins capables de résister à la croissance des fissures.⁵²

La figure II.35 présente l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de la dose pour des échantillons irradiés sous azote.

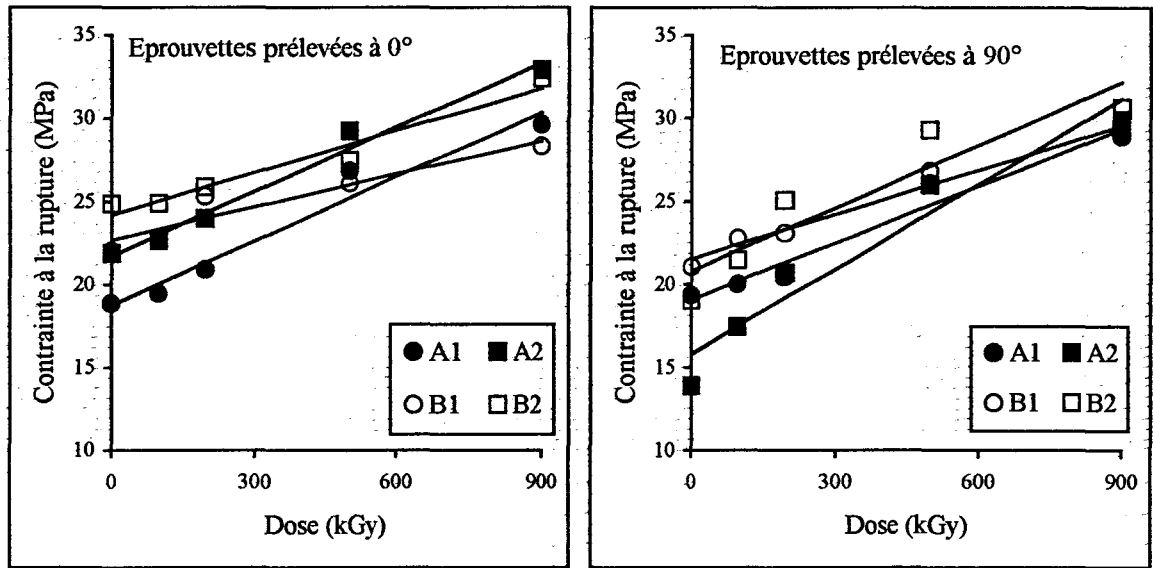


Figure II.35 : Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de la dose des films irradiés sous azote

Nous remarquons que la contrainte à la rupture augmente de façon linéaire avec la dose.

Par contre, l'allongement à la rupture diminue lors de l'irradiation (Figure II.36).

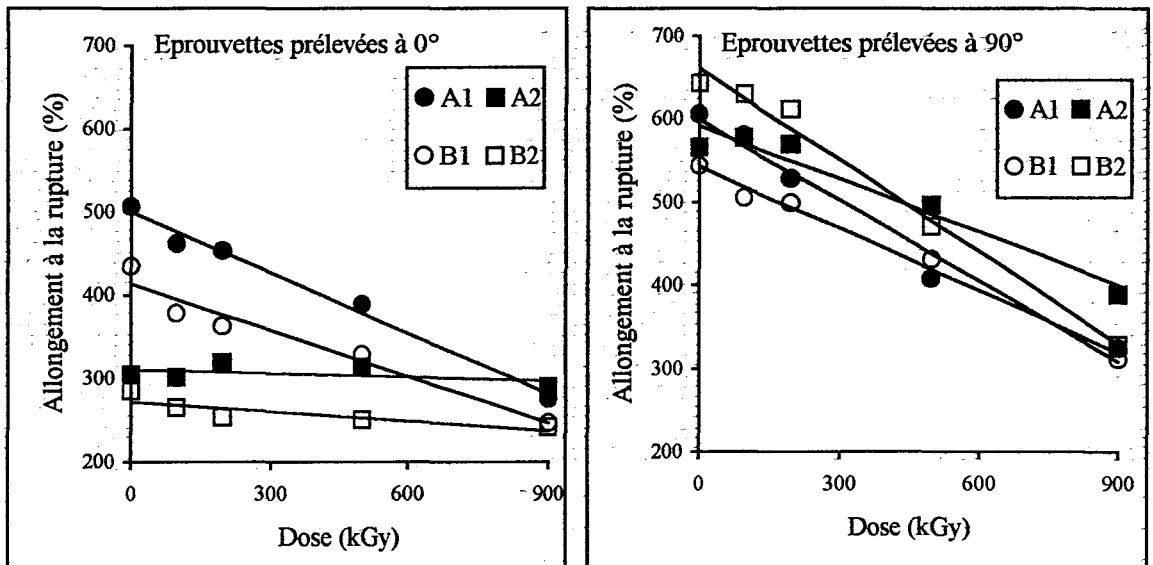


Figure II.36 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction de la dose des films irradiés sous azote

Dans les films de polyéthylène obtenus par soufflage de gaine, les défauts sont concentrés suivant la direction du soufflage. C'est pourquoi l'augmentation de la contrainte à la rupture lors de l'irradiation est moindre pour les échantillons prélevés à 90°. De même, l'allongement à la rupture à 90° diminue davantage lors de l'irradiation. Cela a pour effet d'équilibrer les films.

II.8.1.3.1) Essais en température :

Les essais de traction uniaxiale à température élevée sont effectués à l'aide de La machine Instron 4466, munie d'une enceinte chauffante. Trois températures d'essais ont été retenues : 50, 85 et 100°C.

La figure II.37 présente l'évolution de la courbe contrainte-déformation lors de la montée en température pour des échantillons non irradiés.

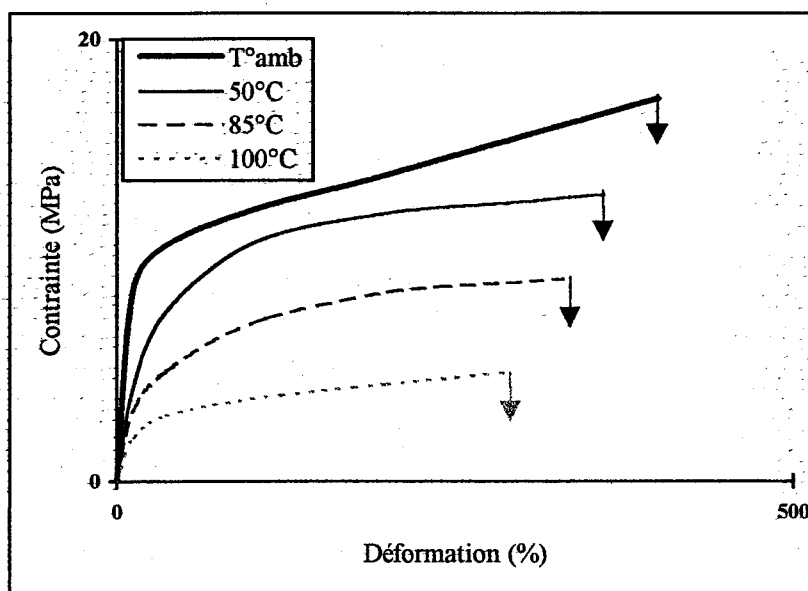


Figure II.37 : Influence de la température sur le comportement plastique du polyéthylène

Nous remarquons que la limite élastique ainsi que le durcissement diminuent progressivement lorsqu'on augmente la température de l'essai. De même, les propriétés à la rupture chutent lors de la montée en température.

Sur la figure II.38, on s'aperçoit que pour des essais réalisés à température élevée, l'irradiation augmente la résistance à la rupture des échantillons.

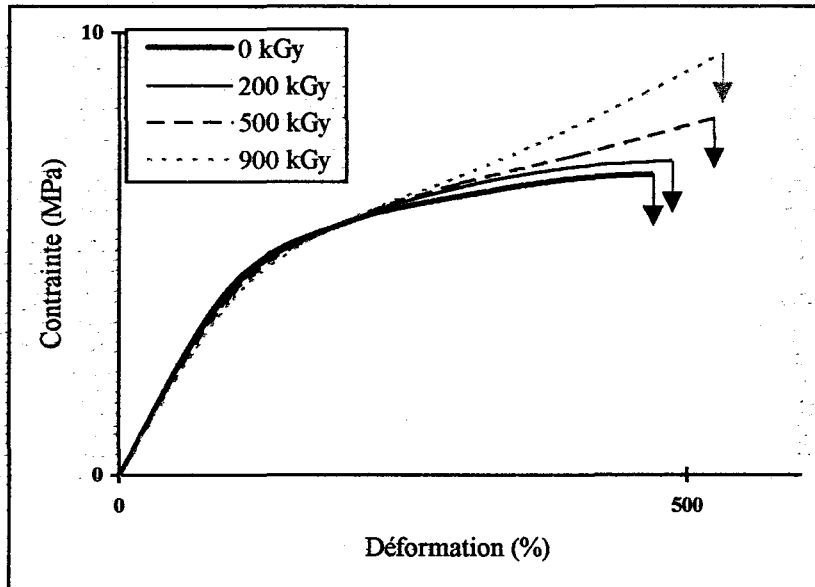


Figure II.38 : Influence de l'irradiation sur la courbe contrainte-déformation à 100°C du polyéthylène

La figure II.39 présente l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de la température pour les quatre films irradiés sous azote à des doses de 200, 500 et 900 kGy.

Comme nous pouvions nous y attendre, nous observons que la contrainte à la rupture diminue de façon linéaire avec la température. Plus la dose d'irradiation est forte, plus la contrainte à la rupture est élevée. Cependant, les effets de l'irradiation diminuent avec l'élévation de la température d'essais : à la température de 100°C, les valeurs des contraintes à la rupture sont quasiment identiques, que les échantillons aient été irradiés ou non.

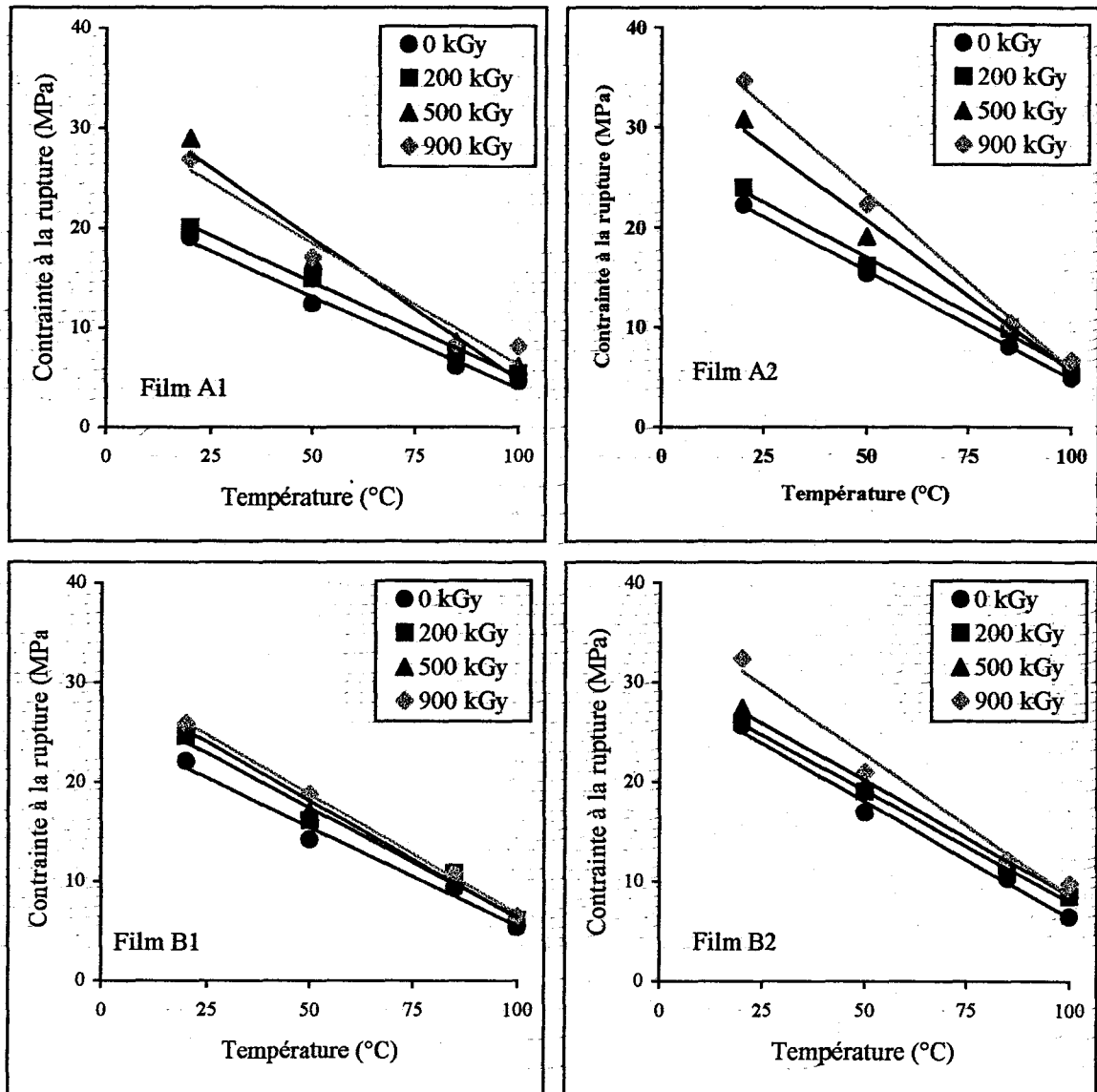


Figure II.39 : Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de la température d'essais pour les films irradiés sous azote

En ce qui concerne l'allongement à la rupture, il diminue sous l'effet de la température mais l'irradiation a pour effet de le stabiliser (Figure II.40).

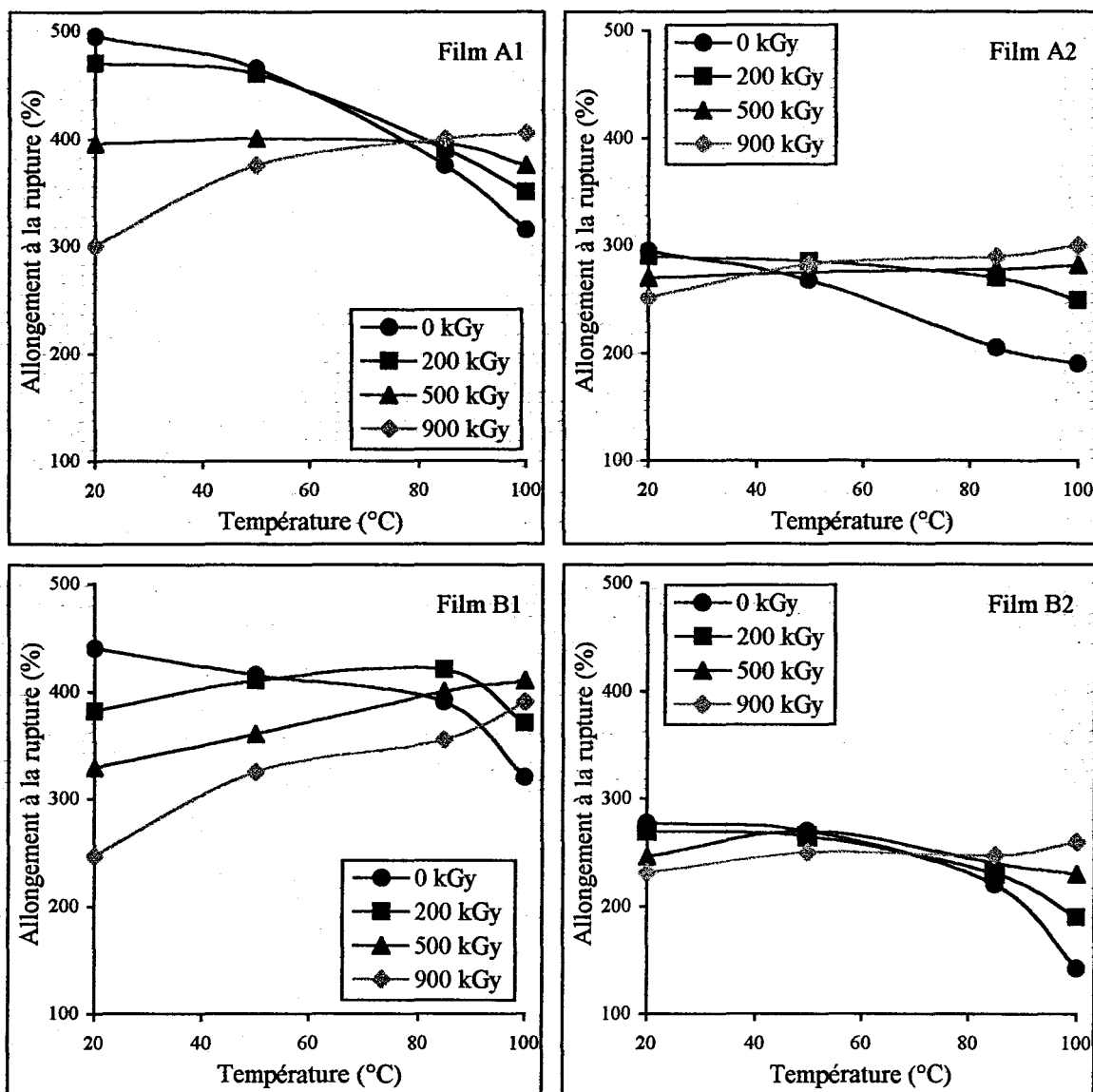


Figure II.40 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction de la température d'essais pour les films irradiés sous azote

Pour les températures les plus élevées, l'allongement le plus important est obtenu pour les échantillons qui ont reçu la plus forte dose.

Des essais de traction uniaxiale à température élevée permettent de déterminer la masse moléculaire moyenne entre nœuds de réticulation $\overline{M_c}$.

Dans le cas d'un réseau Gaussien idéal, la théorie de Flory⁶⁵ sur l'élasticité caoutchoutique (Annexe B) nous permet d'écrire ;

$$\sigma = \frac{3RT\rho}{M_c} \times (\lambda - \lambda^{-2})$$

avec : R : constante des gaz parfaits

ρ : masse volumique du polymère

λ : taux d'allongement

En traçant la courbe $\sigma = f(\lambda - \lambda^2)$, nous devons donc obtenir une droite dont la pente permet d'accéder à la valeur de la masse moléculaire entre nœuds de réticulation M_c (Figure II.41).

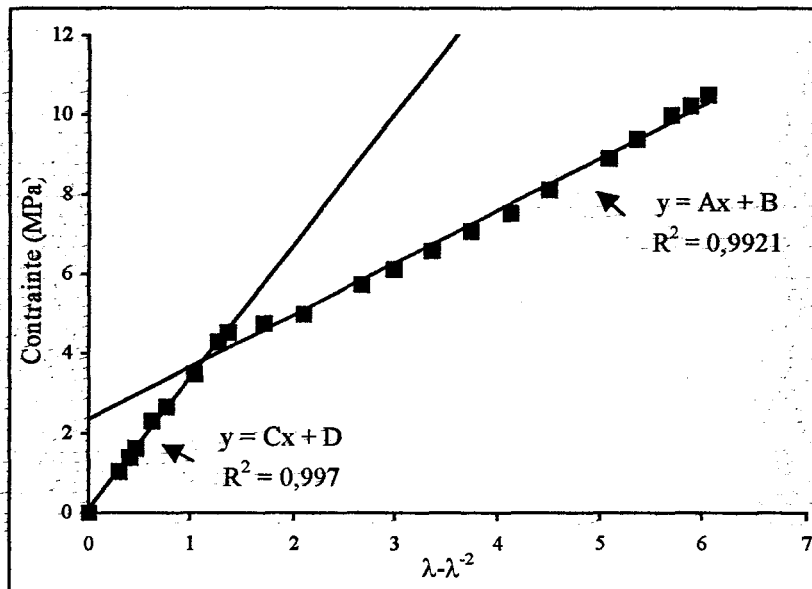


Figure II.41 : Courbe type $\sigma = f(\lambda - \lambda^2)$ du polyéthylène à 100°C

Aux fortes déformations, le comportement des films de polyéthylène n'est pas celui d'un caoutchouc idéal. Nous pouvons toutefois déterminer la masse moléculaire moyenne entre nœuds de réticulation dans la première partie rectiligne de la courbe.

Pour les quatre films irradiés sous azote, le coefficient de régression linéaire de cette partie est toujours supérieur à 0,98. La figure II.42 présente les valeurs de la masse moléculaire moyenne entre nœuds de réticulation que nous avons déterminées par cette méthode.

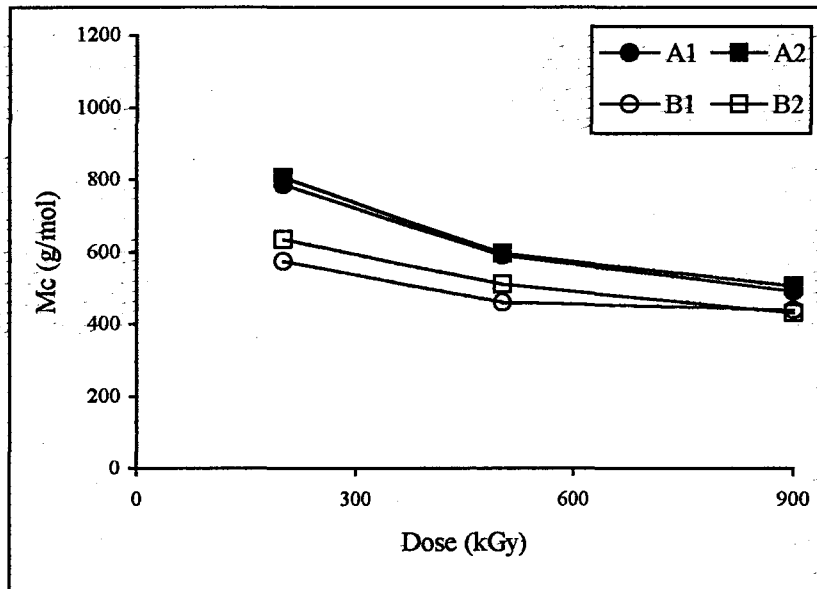


Figure II.42 : Détermination de la masse moléculaire moyenne entre nœuds de réticulation à l'aide de la théorie de l'élasticité caoutchoutique (Essais de traction réalisés à 100°C)

Nous remarquons que, pour les films A1 et A2, ces valeurs sont en assez bonne concordance avec les valeurs que nous avons déterminées par gonflement. La corrélation est moins bonne, mais toujours valable en tendance, pour les films B1 et B2.

Dans le tableau II.18, nous récapitulons les différentes valeurs obtenues par les deux méthodes.

	Mc par gonflement (g/mol)	Mc par élasticité (g/mol)
A1 200 kGy	1 000	795
A1 500 kGy	690	590
A1 900 kGy	335	490
A2 200 kGy	980	805
A2 500 kGy	690	595
A2 900 kGy	330	505
B1 200 kGy	625	575
B1 500 kGy	410	465
B1 900 kGy	110	440
B2 200 kGy	615	635
B2 500 kGy	400	510
B2 900 kGy	105	430

Tableau II.18 : masse moléculaire moyenne entre nœuds de réticulation déterminée par les deux méthodes

Pour les films ayant reçus une dose de 900 kGy, les valeurs de \overline{M}_c déterminées par mesure de gonflement sont très faibles. En fait, les conditions opératoires ne devaient pas optimales pour des systèmes fortement irradiés, le temps de gonflement étant court (30 minutes).

La différence entre les deux valeurs de \overline{M}_c peut être attribuée à :

- l'incertitude existant sur le coefficient d'interaction polymère/solvant (mesure de gonflement) et sur la pesée (évaporation du solvant lors de la pesée),
- le caractère non Gaussien du réseau (essais de traction) et le fait que dans le cas du polyéthylène, le terme enthalpique n'est pas négligeable par rapport au terme entropique⁶⁶. De plus, les essais ont été réalisés à une température légèrement inférieure à la température de fusion du polymère, alors qu'il aurait fallu les réaliser à une température légèrement supérieure. Il doit donc rester des enchevêtrements physiques, ce qui conduit à sous-estimer la valeur de \overline{M}_c .

II.8.2) Analyse mécanique dynamique :

Le polyéthylène présente 3 relaxations mécaniques principales usuellement notées α , β et γ . Elles sont respectivement observées dans les domaines de température suivants : (30°C, 120°C), (-30°C, 10°C) et (-150°C, -120°C). Ces transitions ont fait l'objet de nombreuses études. Cependant, leurs origines moléculaires et structurales ne sont pas encore bien élucidées.

La relaxation γ est généralement reliée à la phase amorphe^{63, 67}. En effet, l'intensité de cette relaxation décroît lorsque la cristallinité augmente. Certains auteurs⁶⁸ associent cette relaxation à la transition vitreuse du polyéthylène.

Ward⁶³ a mis en évidence l'influence des groupements latéraux sur l'amplitude de la relaxation β . En effet, alors qu'elle apparaît distinctement dans le cas des polyéthylènes ramifiés, elle est à peine décelable dans le cas des polyéthylènes linéaires. C'est pourquoi cette relaxation a été attribuée à la relaxation des branches latérales.

De nombreuses études ^{63, 68} ont montré que la relaxation α est associée à la phase cristalline du polyéthylène : son amplitude augmente avec la cristallinité, tandis qu'elle disparaît dans le cas d'un polyéthylène totalement amorphe.

Lors d'un essai d'analyse mécanique dynamique, l'échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale à fréquence et température contrôlées et un transducteur mesure simultanément la force de réaction du matériau. Les grandeurs accessibles à l'expérience sont le module élastique E' , le module de perte visqueuse E'' et le facteur de perte visqueuse $\tan \delta$, où δ est l'angle de déphasage entre la sollicitation imposée et la réponse du matériau.

Ces trois paramètres sont reliés par la relation suivante :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

L'appareil que nous avons utilisé est un viscoélasticimètre Rheometrics Solid Analyser RSA II. Cet appareil est limité en température à -110°C . Aussi, nous nous sommes contentés d'étudier les relaxations α et β .

Les essais ont été réalisés en mode traction sur films minces. Les échantillons parallélépipédiques sont prélevés dans le sens de tirage du film. La longueur utile est de 22 mm, la largeur utile est de 5 ou 6 mm et l'épaisseur varie entre 65 et 75 μm selon le film. Ces paramètres sont choisis de façon à ce que la réponse du matériau soit comprise entre les limites d'utilisation du transducteur de force.

Une force statique, supérieure de 10% à la force dynamique, est appliquée sur l'éprouvette afin d'éviter la mise en compression ou le flambage de l'échantillon pendant l'essai. L'amplitude de la déformation sinusoïdale est de 1 %. Les essais sont réalisés sur une plage de température comprise entre -100°C et 100°C , à une fréquence de sollicitation de 1 Hz.

La figure II.43 représente l'évolution du module élastique E' et du module de perte visqueuse E'' avec la température à une fréquence de sollicitation constante de 1 Hz pour les quatre films étudiés.

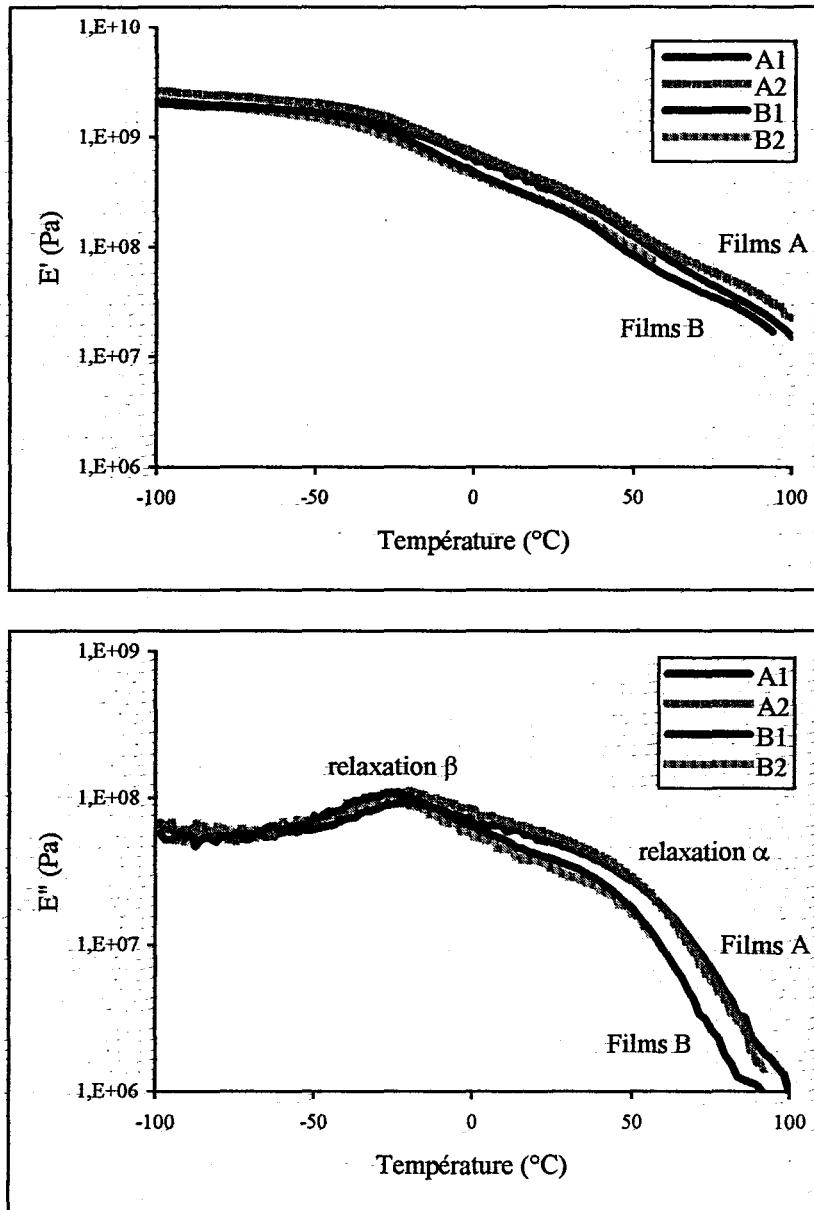


Figure II.43 : Module élastique E' et module de perte visqueuse E'' des différents films sollicités à 1Hz

La libération progressive des mobilités moléculaires est révélée par la décroissance du module élastique E' avec la température.

L'influence de la cristallinité sur la valeur du module élastique et sur l'amplitude des relaxations cristallines est mise en évidence : on remarque que le module élastique et l'amplitude de la relaxation α sont plus élevés pour les films les plus cristallins, c'est à dire les films A.

La relaxation β est clairement mise en évidence par la présence d'un maximum de E'' aux alentours de -25°C . L'amplitude de la relaxation, qui est proportionnelle aux taux de ramification de l'échantillon, est plus important pour les échantillons les plus ramifiés, les échantillons B que pour les A.

Les quatre films ont été irradiés sous azote à une dose de 500 kGy. La figure II.44 présente l'évolution due à l'irradiation des relaxations α et β .

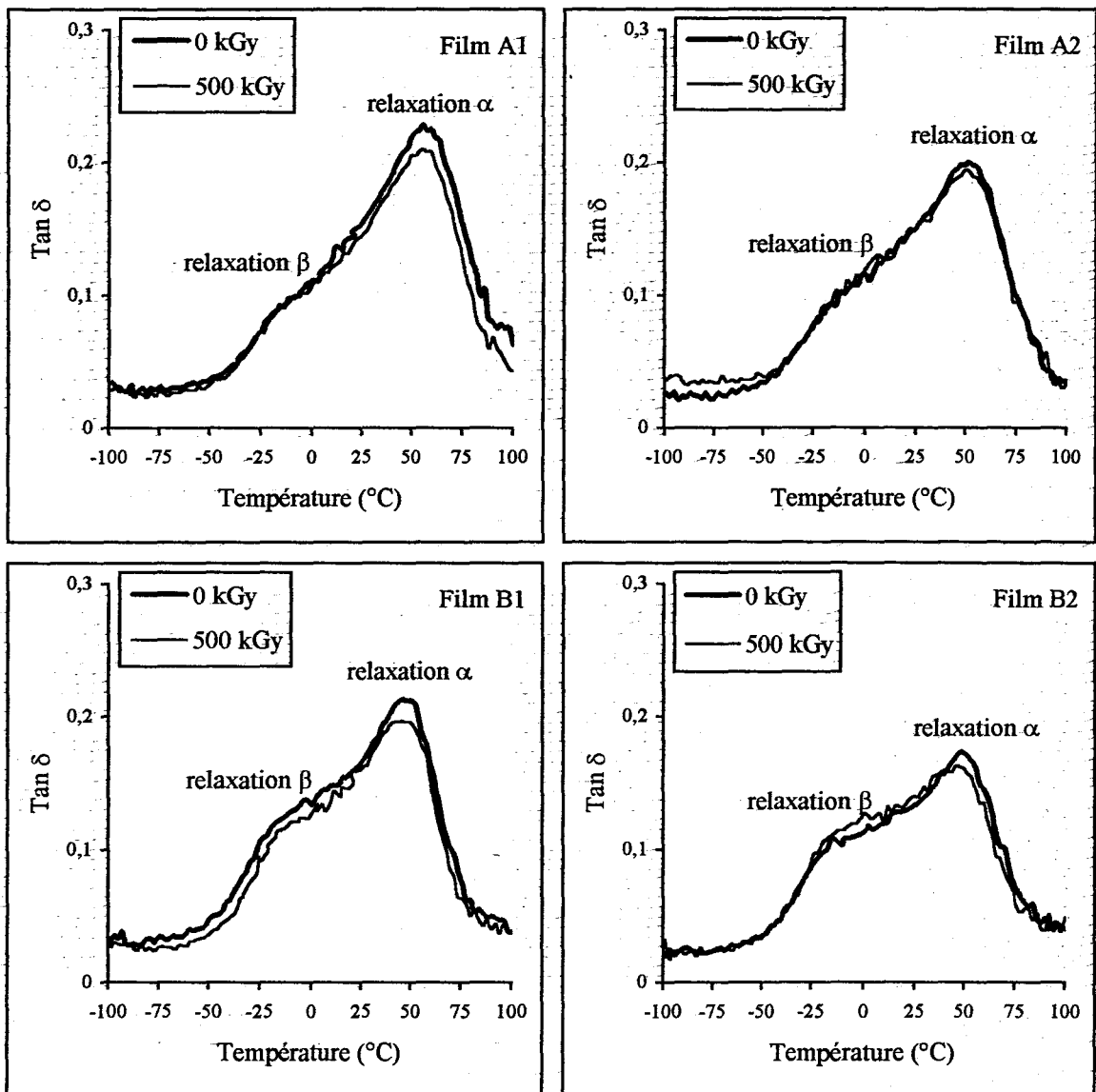


Figure II.44 : Facteur de perte visqueuse $\tan \delta$ des différents films irradiés sous azote à une dose de 500 kGy

La température de relaxation cristalline des films A est supérieure à celle des films B : elle vaut respectivement 56°C et 48°C. Les contraintes à la mobilité moléculaire dans les films B sont libérées à des températures plus faibles en raison de leur plus faible taux de cristallinité.

L'irradiation tend à diminuer la température de relaxation cristalline, ainsi que l'amplitude du pic. Cela s'explique par la chute du taux de cristallinité lors de l'irradiation.

En conclusion, on pourra retenir que les effets de l'irradiation sur les films de polyéthylène sont difficilement décelables par cette méthode.

II.8.3) Rétractabilité :

Un film rétractable est un film qui se rétracte lorsqu'on le chauffe pendant un temps très court au-dessus de sa température de fusion. Lorsque la rétraction est égale dans toutes les directions, on dit que le film est équilibré.

Etant donné que tous les procédés de fabrication de films comportent un étirage important du polymère, tous les films sont en fait plus ou moins rétractables. Au cours de l'étirage, les chaînes des macromolécules ont tendance à s'allonger suivant le sens d'étirage. L'énergie qui sert à mettre en forme le film sert donc, d'une part, à déformer le film et, d'autre part, à orienter ses constituants internes. Une partie de cette énergie est donc stockée sous forme entropique. Ce stockage d'énergie est éphémère, aussi, si on laissait reposer le film à l'état liquide, les chaînes étirées se remettent en configuration pelote. On arrive à stocker cette énergie entropique – c'est à dire à bloquer les chaînes dans une conformation étendue – en refroidissant rapidement le film. Une partie du polymère cristallise alors. Les chaînes de la phase amorphe sont ainsi bloquées en position plus ou moins étendue par les cristallites. Ces chaînes sont dans une position métastable. Lorsque l'on chauffe le film au-dessus de sa température de fusion, les points d'ancrage des chaînes étendues sont détruits, et l'équilibre métastable est rompu. Le film évolue alors vers un état

où son entropie est maximale. Les chaînes retrouvent leur configuration pelote, ce qui entraîne une rétraction globale du film.

II.8.3.1) Approche rhéologique :

Les phénomènes de rétraction font appel à un processus de mémorisation des déformations. La loi de comportement pouvant en rendre compte est donc une loi viscoélastique.

Menges et Prédöhl⁶⁹ ont repris un modèle rhéologique très simple, le modèle de Burgers, qui comporte un élément de Hooke, un élément de Kelvin-Voigt et un élément de Newton en série (Figure II.45). Le premier ressort, E_0 , rend compte de la réponse élastique instantanée. L'élément de Kelvin-Voigt rend compte de la réponse élastique différée. L'élément de Newton rend compte de la déformation visqueuse non réversible.

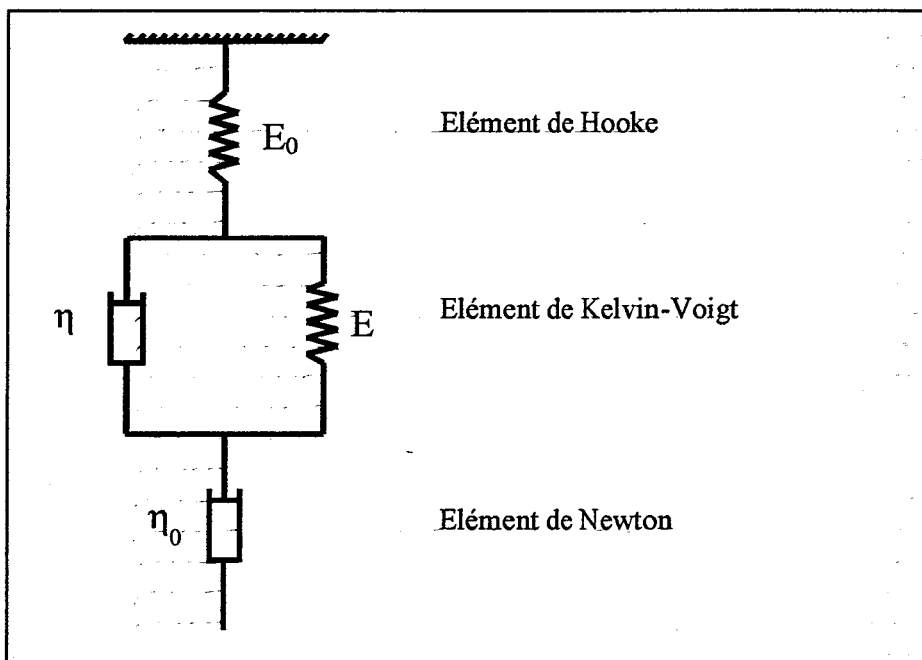


Figure II.45 : Modèle rhéologique proposé par Menges et Predhöl afin de rendre compte des phénomènes de rétraction

Si t_1 est le temps que met le polymère pour aller de la filière à la ligne de figeage, la déformation élastique mémorisée est égale à la déformation de l'élément de Kelvin-Voigt à l'instant t_1 :

$$\varepsilon_{KV} = e^{-\frac{t_1}{\tau}} \int_0^{t_1} \frac{1}{\eta} \times \sigma(t) \times e^{\frac{t}{\tau}} dt$$

avec $\sigma(t)$: valeur de la contrainte appliquée à l'instant t

$\tau = \eta/E$: temps de relaxation de l'élément de Kelvin-Voigt

η = viscosité de l'amortisseur de l'élément de Kelvin-Voigt

E = module du ressort de l'élément de Kelvin-Voigt

La déformation totale ε_t du film est donc égale à la somme des déformations des éléments de Kelvin-Voigt et de Newton :

$$\varepsilon_t = \varepsilon_{KV} + \varepsilon_N$$

$$\varepsilon_t = e^{-\frac{t_1}{\tau}} \int_0^{t_1} \frac{1}{\eta} \times \sigma(t) \times e^{\frac{t}{\tau}} dt + \int_0^{t_1} \frac{1}{\eta_0} \times \sigma(t) dt$$

avec : η_0 = viscosité de l'amortisseur de l'élément de Newton

Au cours d'un essai de rétraction, l'éprouvette est donc en mesure de se rétracter progressivement. La rétraction maximale correspond à la déformation ε_{KV} de l'élément de Kelvin-Voigt à l'instant t_1 .

Dans le cas d'une contrainte constante appliquée pendant le temps t_1 , le pourcentage de rétraction de l'éprouvette par rapport à la déformation totale (rendement de la rétraction) est donné par :

$$R\% = \frac{\varepsilon_{KV}}{\varepsilon_t} = \frac{\frac{\tau}{\eta} \times \left(1 - e^{-\frac{t_1}{\tau}}\right)}{\frac{\tau}{\eta} \times \left(1 - e^{-\frac{t_1}{\tau}}\right) + \frac{t_1}{\eta_0}}$$

Lorsque le temps t_1 d'application de la contrainte est grand devant le temps de relaxation, on a :

$$R\% = \frac{1}{1 + \frac{t_1}{\tau} \times \frac{\eta}{\eta_0}}$$

Cette formule simple montre que plus le temps t_1 d'application de la contrainte est long, plus le rendement de rétraction est faible. En soufflage de gaine, t_1 est relié à la hauteur de figeage. Donc plus la ligne de figeage est haute, plus le rendement de rétraction sera faible.

Cette formule montre également que le rendement de rétraction augmente avec $\tau\eta_0$. En conséquence, un polymère destiné à fabriquer des films rétractables doit avoir une viscosité et un temps de relaxation élevés.

II.8.3.2) Mesures de rétraction :

Nous avons mesuré la rétraction de nos quatre films en effectuant le test suivant : des éprouvettes de dimension $10 \times 1,5$ cm sont placées à plat dans une étuve à 130°C pendant 10 minutes.

Le pourcentage de rétraction est égal à :

$$R\% = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100$$

avec : L_0 : longueur initiale

L : longueur après rétraction.

II.8.3.2.1) Etude des films non irradiés :

Pour chaque film, 10 essais ont été réalisés sur des éprouvettes prélevées respectivement suivant la direction longitudinale (0°) et la direction transversale (90°). Les résultats sont présentés dans le tableau II.19.

	A1	A2	B1	B2
R% à 0°	54	76	52,5	78,3
R% à 90°	24,1	-23,1	28,5	-20,5

Tableau II.19 : résultats des essais de rétraction sur les films prélevés à 0 et 90°

Dans le procédé de soufflage de gaine, la déformation totale subie par la matière depuis la filière jusqu'aux rouleaux d'entraînement peut être facilement calculée. Dans le sens longitudinal, on a :

$$\varepsilon_L = \int_{V_0}^V \frac{dv}{v} = \ln \frac{V}{V_0} = \ln T_t$$

- avec : V : vitesse de tirage
- V₀ : vitesse en sortie de filière
- T_t : taux de tirage

Et dans le sens transversal, on a :

$$\varepsilon_T = \int_{R_0}^R \frac{dr}{r} = \ln \frac{R}{R_0} = \ln T_g$$

- avec : R : rayon de la bulle
- R₀ : rayon de la filière
- T_g : taux de gonflage

Les déformations totales transmises à la matière lors de la mise en œuvre s'obtiennent donc facilement à partir de deux paramètres de mise en forme : le taux de tirage T_t et le taux de gonflage T_g.

De même, la déformation totale subie par la matière pendant la rétraction est :

$$\varepsilon' = \int_{L_o}^L \frac{dl}{l} = \ln \frac{L}{L_o} = \ln \left(1 - \frac{L_o - L}{L_o} \right) = \ln(1 - R\%)$$

avec : L_o : longueur initiale

L : longueur après rétraction

$R\%$: pourcentage de rétraction

Cette formule permet donc d'exprimer simplement la déformation lors de la rétraction, dans le sens longitudinal ou transversal. Sergent⁷⁰ a proposé une représentation graphique du phénomène de rétraction (Figure II.46). On porte en abscisse les déformations transversales et en ordonnées les déformations longitudinales. L'éprouvette avant rétraction est représentée par un point A de coordonnées $(\ln T_g, \ln T_t)$. L'éprouvette après rétraction est représentée par un point B tel que le vecteur \overline{AB} ait pour composante $(\varepsilon'_T = \ln(1 - R_T\%), \varepsilon'_L = \ln(1 - R_L\%))$.

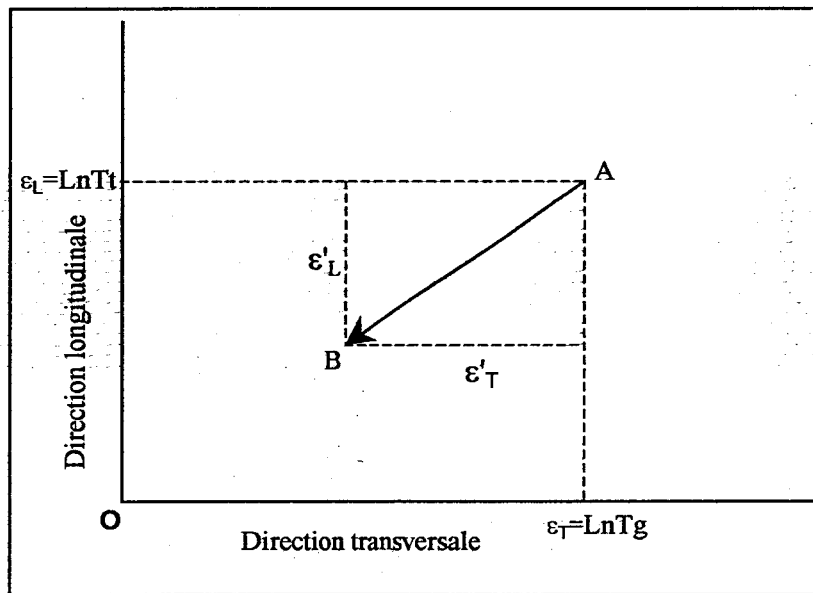


Figure II.46 : Représentation du chemin de rétraction d'après Sergent⁷⁰

Un film est parfaitement « élastique » si le point B est en O. Si le film ne se rétracte absolument pas, le point A et le point B sont confondus. Un film est équilibré (du point de vue de la rétraction) si le vecteur \overline{AB} est à 45° par rapport aux axes.

La figure II.47 représente la rétraction de nos 4 films.

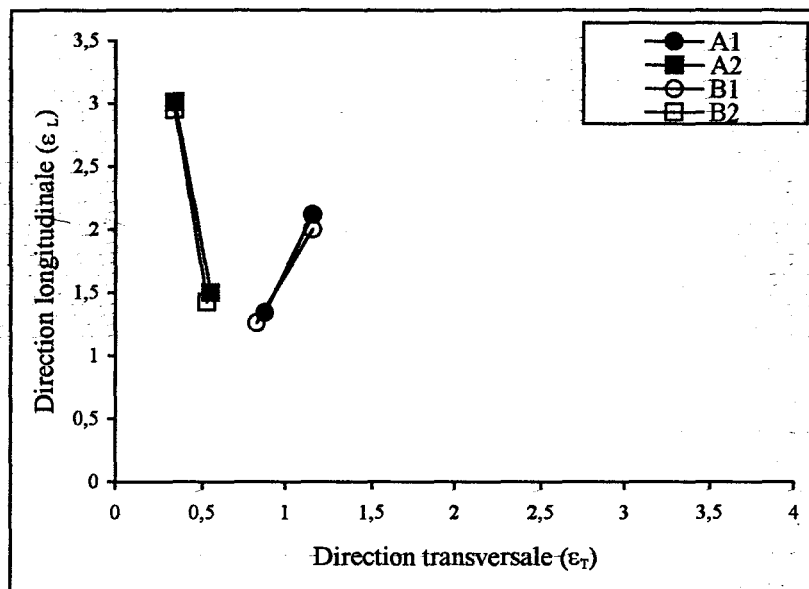


Figure II.47 : Résultats des essais de rétraction réalisés sur les 4 films

Pour nos quatre échantillons, la rétraction a lieu aussi bien dans la direction longitudinale que dans la direction transversale.

La quantité de rétraction, caractérisée par la longueur du segment (Figure II.47), est plus importante pour les films 2 que pour les films 1. Ce sont ceux qui ont le plus fort taux d'étirage.

Du point de vue de la rétraction, les films 1 sont davantage équilibrés que les films 2. On remarque que pour les films 2, la pente du chemin de rétraction est inversée. La rétraction s'effectue en conservant le volume, aussi une forte rétraction dans le sens longitudinal conduit à une élongation dans le sens transversal, élongation qui masque le retrait dans cette direction.

Ces essais de rétraction mettent en évidence l'influence du taux de tirage et du taux de gonflage sur la rétractabilité des films. Les deux grades de polyéthylène se comportent à priori de façon identique, malgré leur différence de fluidité. Le matériel utilisé n'étant pas adapté à ce type d'essai, nous ne pouvons pas avoir accès à la cinétique de rétraction, et donc caractériser le temps de réponse de nos produits, temps qui est, bien évidemment, beaucoup plus court que la durée de nos essais.

Il serait intéressant de voir s'il existe une relation directe reliant les déformations d'étirage et les déformations de retrait, et donc les propriétés de rétraction aux conditions de mise en œuvre. La figure II.48 représente l'ensemble des résultats expérimentaux dans un repère orthonormé avec en abscisse les déformations de retrait et en ordonnées les déformations d'étirage.

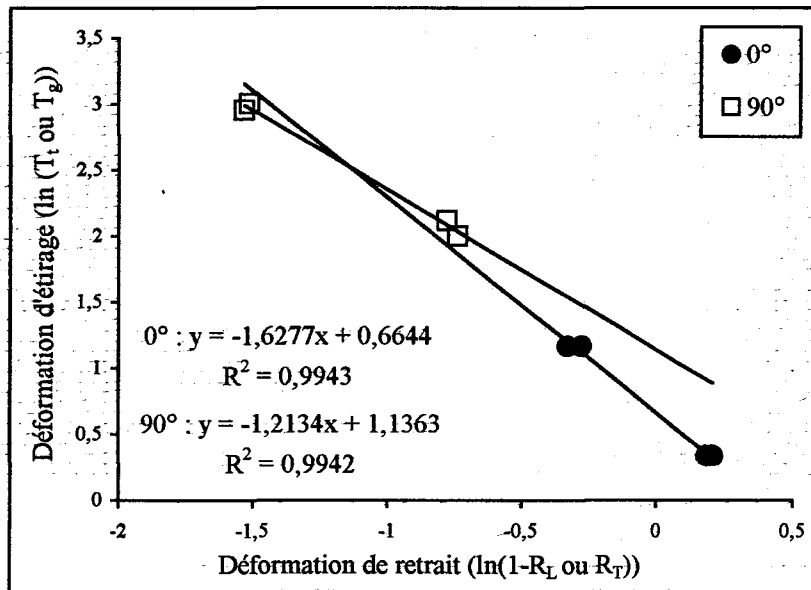


Figure II.48 : Corrélation entre déformation d'étirage et déformation de retrait

Que ce soit selon la direction longitudinale ou selon la direction transversale, il existe une bonne corrélation linéaire entre les déformations de retrait et les déformations d'étirage. Ainsi, la rétraction suivant une direction donnée (longitudinale ou transversale) est directement dépendante de la déformation suivant cette même déformation.

Cette corrélation permet d'écrire les relations suivantes :

$$\ln(T_L) = A \ln(1-R_L) + B$$

$$\ln(T_T) = C \ln(1-R_T) + D$$

avec A, B, C, D, constantes calculées par régression linéaire :

$$A = -1,63 \qquad B = 0,66$$

$$C = -1,21 \qquad D = 1,14$$

Ces expressions peuvent être très utiles pour choisir les conditions de mise en œuvre de films destinés à obtenir certaines propriétés de rétraction spécifique.

II.8.3.2.2) Etude des films irradiés :

Les quatre films ont été préalablement irradiés sous azote à 200, 500 et 900 kGy. Pour chaque film et chaque dose, 10 essais ont été réalisés sur des éprouvettes prélevées respectivement suivant la direction longitudinale (0°) et la direction transverse (90°). La figure II.49 présente l'évolution de la rétractabilité en fonction de la dose reçue.

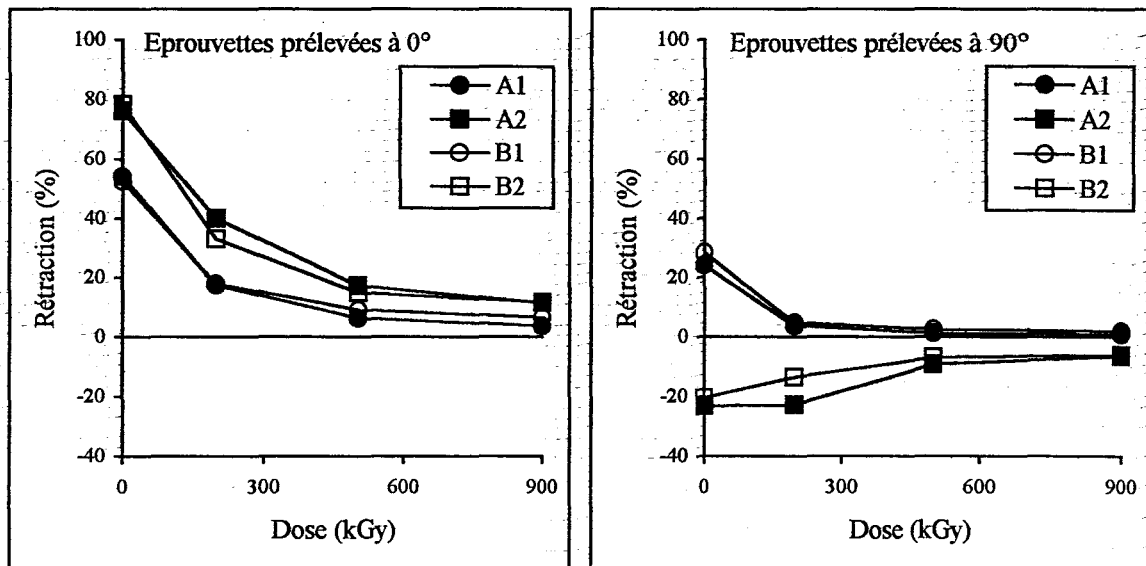


Figure II.49 : Evolution des propriétés de rétractabilité en fonction de la dose

Il apparaît clairement que les paramètres déterminants pour les propriétés de rétractabilité sont les conditions de mise en œuvre. L'influence du grade est négligeable.

Pour les éprouvettes prélevées à 90°, nous remarquons que les films 1 subissent bien une rétraction de plus en plus faible au fur et à mesure que la dose augmente, tandis que les films 2 sont en élévation. Cette élévation diminue également avec la dose. Etant donné qu'il y a conservation du volume, la forte rétraction dans le sens longitudinal conduit à une élévation qui masque la rétraction dans le sens transversal.

Traçons maintenant selon la représentation de Sergent l'évolution des propriétés de rétraction selon la dose (figure II.50).

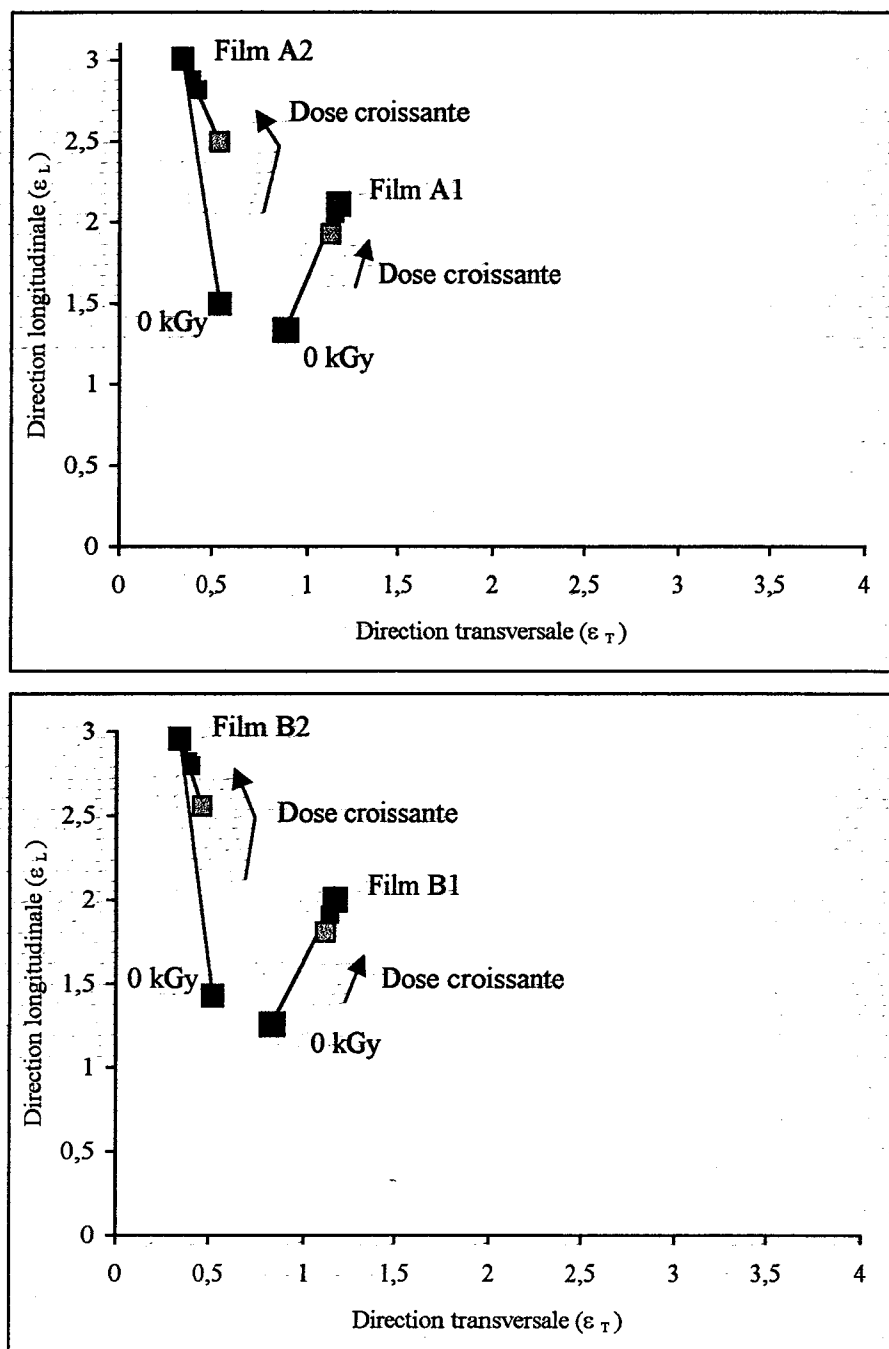


Figure II.50 : Evolution des propriétés de rétraction selon la dose reçue

Nous remarquons que la quantité de rétraction diminue de façon très sensible avec la dose. Il est intéressant de voir que l'irradiation a pour effet d'équilibrer les films d'un

point de vue des propriétés de rétraction : la pente du segment représentatif de la rétraction se rapproche de 45° .

EN RESUME ...

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence les changements importants de la structure de la molécule de polyéthylène engendrés par l'irradiation. Nous avons abordé différents aspects :

- l'aspect chimique
- l'aspect physico-chimique
- l'aspect mécanique

Dans une première partie, nous avons défini, grâce aux mesures de taux de gel, la nature du réseau formé.

Nous avons mis en évidence que les conditions de mise en œuvre n'influaient ni sur le taux de gel, ni sur la densité du réseau de réticulation. Par contre, le grade a une influence.

Pour des doses inférieures à 500 kGy, le taux de réticulation des films B est plus élevé d'environ 20 % que celui des films A. Puis le taux de gel atteint un palier, voisin de 90 %, commun aux deux échantillons.

De même, pour des doses inférieures à 500 kGy, le réseau des films B est plus dense que celui des films A. La différence s'estompe peu à peu, pour devenir nulle à des doses supérieures à 1 100 kGy .

D'un point de vue chimique, les deux grades sont très proches et peu de différences sont observées entre les quatre films. Nous pouvons tout de même noter que le grade B, contrairement au grade A, contient très peu de groupements vinyles et trans-vinylènes. Par contre, il contient 1,5 fois plus de groupements vinylidènes que le grade A. Seule l'irradiation sous azote permet de mettre en évidence une différence de sensibilité à l'oxydation entre les deux grades. Les films B s'oxydent alors un peu plus vite. Etant donné que lorsque l'on irradie sous air, l'oxydation est similaire, nous avons imputé cet écart à une vitesse de diffusion de l'azote différente au sein des deux grades. En ce qui concerne les insaturations, l'allure des courbes est la même, que l'on irradie sous air ou sous azote. Pour les deux grades, les groupes vinylidènes diminuent jusqu'à disparaître avec la dose. L'évolution des groupes vinyles est plus complexe. Selon la concentration

initiale en groupes vinyloxy, nous observons soit une augmentation, soit une diminution de ces groupes avec la dose. Puis, à partir de 900 kGy, une évolution monotone se produit, un palier est atteint. Quant aux groupes trans-vinylène, leur concentration augmente avec la dose. A partir de 900 kGy, cette accroissement devient linéaire.

Le taux de cristallinité diminue d'environ 5 % lors de l'irradiation. De même, la température de fusion diminue avec la dose jusqu'à atteindre un palier.

Le module de Young est peu affecté par l'irradiation. La faible, mais significative, décroissance observée s'explique par la chute du taux de cristallinité lors de l'irradiation. La contrainte à la rupture augmente avec la dose de façon linéaire de 20 à près de 100 % selon les films et la direction de mesure. L'augmentation est plus importante sur les éprouvettes prélevées à 90°. L'allongement à la rupture diminue avec la dose. Cette diminution est importante pour les films 1, les plus équilibrés, et faible pour les films 2.

Des essais de rétraction ont mis en évidence l'influence du taux de tirage et du taux de gonflage sur la rétractabilité des films ; nous avons vu qu'il existait une bonne corrélation linéaire entre les déformations d'étirage et les déformations de retrait. Du point de vue de la rétraction, les films 1 sont davantage équilibrés que les films 2. Pour les films 2, la forte rétraction dans le sens longitudinale camoufle la rétraction dans le sens transversal. Aussi, nous observons une élongation dans le sens transversal.

Pour les éprouvettes prélevées à 0°, l'irradiation a pour effet de diminuer la rétraction des films. Pour les éprouvettes prélevées à 90°, les films 1 subissent une rétraction de plus en plus faible au fur et à mesure que la dose augmente, tandis que les films 2 sont en élongation apparente.

Les mesures de taux de gel et le suivi spectroscopique des modifications chimiques sont de bonnes méthodes de caractérisation du polymère irradié.

Par contre, la détermination du module de Young n'apporte que peu d'informations sur les systèmes irradiés. Il en est de même des essais d'analyse mécanique dynamique.

D'un point de vue mécanique, ce sont les tests à la rupture qui permettent de mettre en évidence les effets du traitement ionisant. Les essais de rétraction ont également apporté des informations intéressantes.

Etant donné la nature du traitement (création de radicaux libres au sein des films) et ses conséquences, il s'avère maintenant indispensable de s'intéresser à l'aspect vieillissement des films de polyéthylène irradiés. Le chapitre 3 est donc consacré à ce problème.

CHAPITRE III :
VIEILLISSEMENT DES FILMS
IRRADIES

On appelle vieillissement toute altération lente et irréversible des propriétés d'un matériau, résultant de son instabilité propre ou des effets de l'environnement.

La compréhension des mécanismes de dégradation est de première importance puisqu'ils gouvernent l'évolution du matériau et sa durabilité. Toutefois, même lorsque les mécanismes ont été appréhendés, d'autres difficultés subsistent, en particulier l'analyse des relations de causalité entre les mécanismes de base et la variation des propriétés fonctionnelles.

L'étude des mécanismes élémentaires de dégradation a atteint un niveau élevé de développement. La première partie de ce chapitre est consacrée à un bref rappel des principaux mécanismes de vieillissement thermique et photochimique du polyéthylène.

Pour l'utilisateur, l'approche multidisciplinaire des phénomènes de vieillissement s'impose.

Le phénomène de vieillissement se traduit au plan microscopique par un changement de la structure du polymère et au plan macroscopique par une modification des propriétés d'usage.

Aussi, la seconde partie de ce chapitre est consacrée aux évolutions de la structure du polymère à l'échelle moléculaire. La spectroscopie infrarouge est utilisée afin d'identifier les vibrations caractéristiques de l'évolution de certaines espèces moléculaires lors du vieillissement et de confirmer les mécanismes de dégradation.

A l'échelle macroscopique, les caractéristiques à la rupture dans les essais de traction uniaxiale sont surtout utilisées comme grandeurs mesurables simples pouvant caractériser un état de vieillissement. Nos résultats sont présentés dans la dernière partie du chapitre.

En conclusion, nous tâcherons de mettre en évidence les relations existant entre les modifications chimiques et l'évolution des propriétés d'utilisation. Nous pourrons ainsi, après avoir mis en évidence les mécanismes prépondérants de dégradation, déterminer les gammes de dose qu'il serait raisonnable d'appliquer afin d'obtenir le meilleur compromis entre l'amélioration des propriétés mécaniques et la diminution de la durée de vie.

III.1) CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT RETENUES :

Le vieillissement naturel d'un film de polyéthylène se fait sur plusieurs années, aussi a-t-il fallu mettre en place des essais de vieillissement accéléré.

Dans un premier temps, nous avons réalisé un vieillissement thermique classique, en étuve ventilée à différentes températures, afin d'évaluer, en appliquant la loi d'Arrhénius, les tendances à la dégradation à long terme du matériau placé à température ambiante

Le vieillissement climatique influence les propriétés mécaniques et physiques du matériau. Il combine pour l'essentiel les effets de la lumière, de la température et de la pluie. Aussi, nous avons envisagé un vieillissement photochimique en enceinte Q-UV, pas tant dans le but de reproduire l'endommagement subi par un film en milieu naturel que pour mettre en évidence les effets des mécanismes importants dus au traitement EB sur la sensibilité des films.

III.2) MECANISME DE VIEILLISSEMENT THERMIQUE DU POLYETHYLENE :

Il faut distinguer le vieillissement thermique en l'absence d'oxygène de la thermooxydation.

III.2.1) En l'absence d'oxygène :

En l'absence d'oxygène, la cause première d'évolution du polymère est interne : c'est l'instabilité thermodynamique propre au matériau. En effet, la stabilité thermique des polymères est globalement corrélée à l'énergie de dissociation des liaisons qu'ils contiennent. Cependant, ce type de dégradation n'intervient qu'à des températures très élevées : de l'ordre de 400°C pour le polyéthylène.

III.2.2) En présence d'oxygène :

Le polyéthylène commercial comporte un certain nombre d'irrégularités structurales formées durant la polymérisation (réactions d'amorçage, transfert, terminaison), ou pendant les traitements thermomécaniques ultérieurs de mélangeage et de transformation.

Les principales irrégularités structurales sont les suivantes :

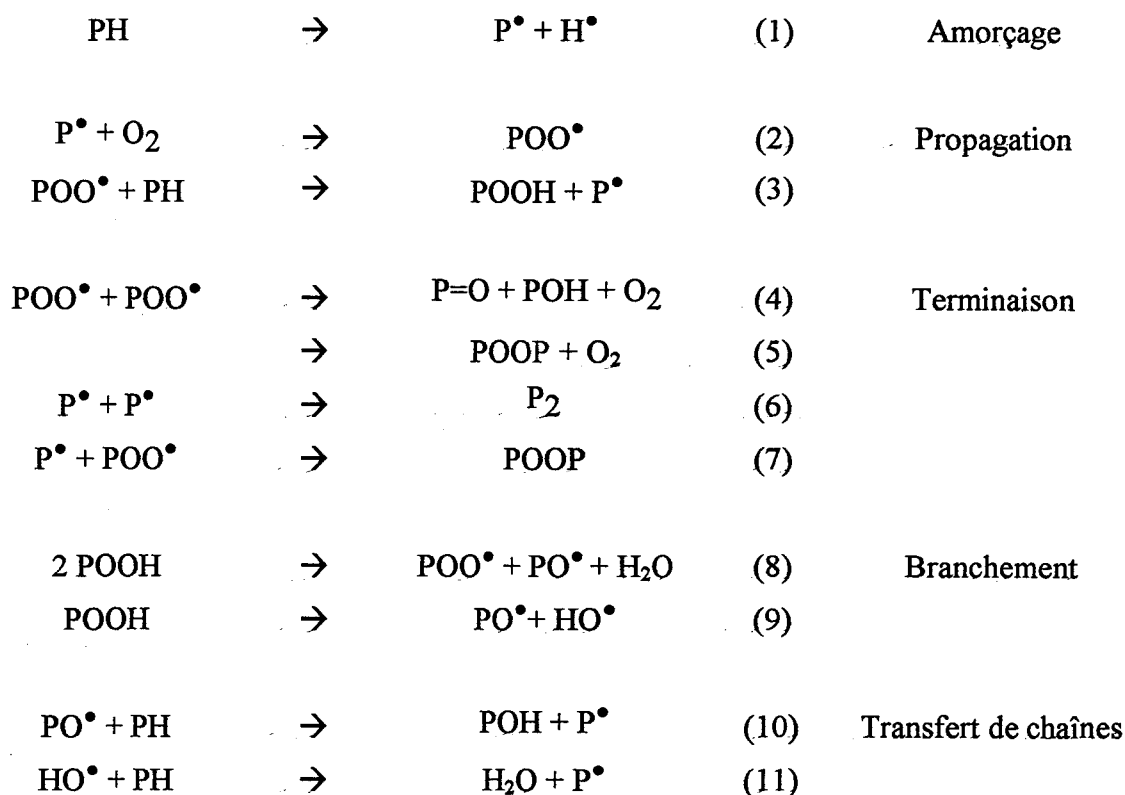
Insaturations de type transvinylène, vinylidène et vinyle (pics respectifs à 965, 890 et 910 cm^{-1}) : Ces insaturations résultent de la polymérisation. Généralement, les deux premiers types ont tendance à disparaître au cours de la dégradation, probablement par addition de radicaux libres. Le troisième type, par contre, résulte des coupures de chaînes et a tendance à s'accumuler.

Structures oxygénées : Elles peuvent provenir du système d'amorçage, mais pour l'essentiel elles résultent de l'oxydation du polymère lors des divers traitements postérieurs à la polymérisation. L'énergie de la liaison O-O étant de 140 kJ/mol contre 340 kJ/mol pour la liaison C-C, les hydroperoxydes jouent un rôle crucial dans les phénomènes de vieillissement thermique.

Points de ramification : L'énergie de dissociation de la liaison C-C diminue avec le taux de substitution des carbones.

Les groupes fonctionnels favorisant les ruptures des liaisons carbone-carbone sont les carbonyles, les vinyloxydes et les hydroperoxydes.

La dégradation thermo-oxydante du polyéthylène résulte d'un mécanisme de réactions en chaîne classique⁷¹, auquel il faut ajouter des étapes de branchement (au sens cinétique) et de transferts de chaînes, liés à la thermolyse des hydroperoxydes :



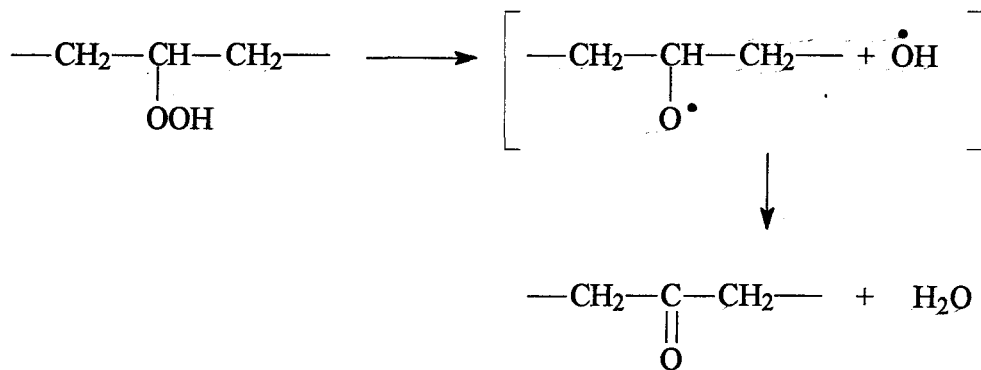
Notons que, dans le cas général, l'étape d'amorçage de la réaction de dégradation est due à la présence des irrégularités structurales ou des impuretés à l'état de trace.

Dans le cas particulier des polyoléfines exposées à un rayonnement ionisant, des intermédiaires clés dans les phénomènes de vieillissement, tels les radicaux alkyles ou hydroxyles, sont créés lors de l'irradiation.

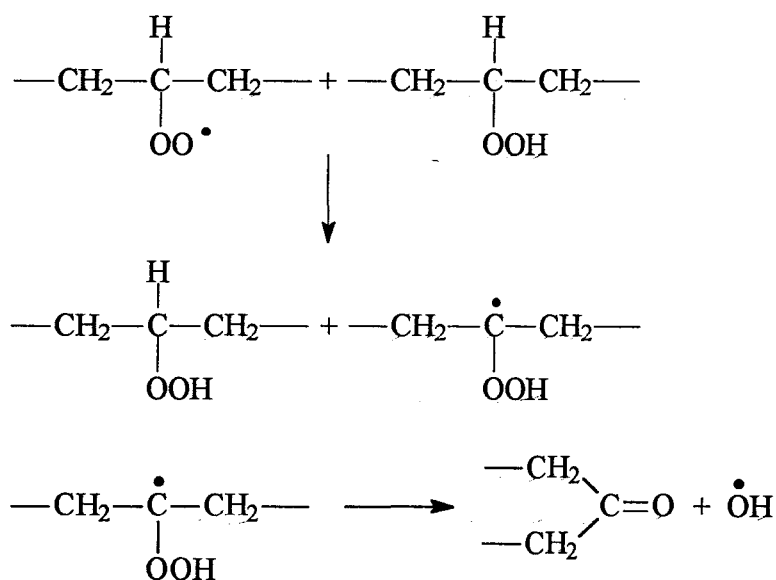
La plupart des radicaux responsables de l'oxydation sont engendrés par l'homolyse des hydroperoxydes présents dans le matériau ^{72,73}. Dans un premier temps (période d'induction), les hydroperoxydes s'accumulent (vitesse de formation > vitesse de décomposition) au sein du matériau jusqu'à une concentration limite (1,5 à 2 mol/kg) ^{74, 75, 64} au-delà de laquelle ils peuvent se décomposer mutuellement ⁷⁵. Cette réaction libère deux radicaux dans la chaîne d'oxydation et il y a accélération du processus de consommation d'oxygène. L'oxydation est alors auto-catalysée par la décomposition des hydroperoxydes ⁷⁶. C'est la période auto-accélérée.

Le nombre des produits d'oxydation du PE identifiés est inférieur au nombre réel, car certains produits sont volatils (eau, CO, CO₂, ...). Ces derniers peuvent néanmoins être piégés et analysés dans des dispositifs adaptés.

Les produits d'oxydation les plus abondants et les plus facilement détectables sont les aldéhydes, les cétones, les alcools et les acides. Cependant, il se forme essentiellement des cétones. Selon certains auteurs ²⁷, elles résulteraient de la décomposition des hydroperoxydes dans la cage, suivie d'une réaction radicalaire :



Mais ce schéma est contesté en raison de la grande mobilité du radical OH^\bullet . D'autres auteurs ²⁸ considèrent que les cétones sont formées lors des réactions de terminaison. Sachant qu'il se forme essentiellement des hydroperoxydes secondaires lors de la thermooxydation du PE, ils expliquent l'augmentation de la concentration en cétone par le mécanisme suivant :



III.2.3) Le vieillissement thermique en tant que phénomène Arrhénien :

Les essais de vieillissement thermique des matériaux polymères sont le plus souvent réalisés à haute température.

La méthode d'extrapolation la plus couramment utilisée pour prévoir le comportement des matériaux à long terme à température ambiante est basée sur la loi d'Arrhénius. Cette méthode a été fréquemment employée avec succès dans le domaine des polymères. Elle est donc devenue la méthode de référence. Il faut toutefois savoir qu'elle ne s'applique pas dans tous les cas. Lorsque le mécanisme de dégradation est complexe, et inclut différents processus d'énergies d'activation différentes, le comportement ne sera pas arrhénien.

Les conditions optimales pour minimiser cette incertitude sont :

- un temps d'exposition très long afin de limiter la portée des extrapolations,
- une gamme de température assez large pour déceler les effets non arrhéliens.

III.2.3.1) Loi d'Arrhénius :

En 1889, Arrhénius constata que les résultats expérimentaux étaient correctement représentés par la relation empirique :

$$\ln k = C_1 - \frac{C_2}{T}$$

k étant la constante de vitesse k d'une réaction élémentaire et T la température de la réaction ; C₁ et C₂ sont deux constantes de la réaction étudiée, C₂ étant toujours positive.

Cette relation ressemble à la relation de Van't Hoff sous forme intégrale :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta H_0}{RT^2} \quad \text{soit} \quad \ln k = C - \frac{\Delta H_0}{RT}$$

si ΔH_0 , enthalpie de la réaction dans des conditions bien définies, ne dépend pas de la température.

On peut donc poser, par analogie : $C_2 = \frac{E_a}{R}$, E_a étant, comme ΔH_0 , une grandeur représentant une énergie. Cette énergie a été appelée énergie d'activation. R est la constante des gaz parfaits.

L'équation d'Arrhénius s'écrit donc : $\ln k = C_1 - \frac{E_a}{RT}$

L'énergie d'activation E_a d'une réaction se calcule en traçant $\ln k$ en fonction de $1/T$. La pente de la droite ainsi obtenue vaut : $-E_a/R$. On peut également écrire :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

Cette relation traduit la loi d'Arrhénius sous forme différentielle : une seule constante y apparaît, l'énergie d'activation E_a qui est caractéristique de la réaction étudiée. C'est une constante positive dont la valeur peut être de l'ordre de quelques kilojoules à plusieurs dizaines de kilojoules.

On peut également écrire la loi d'Arrhénius sous la forme :

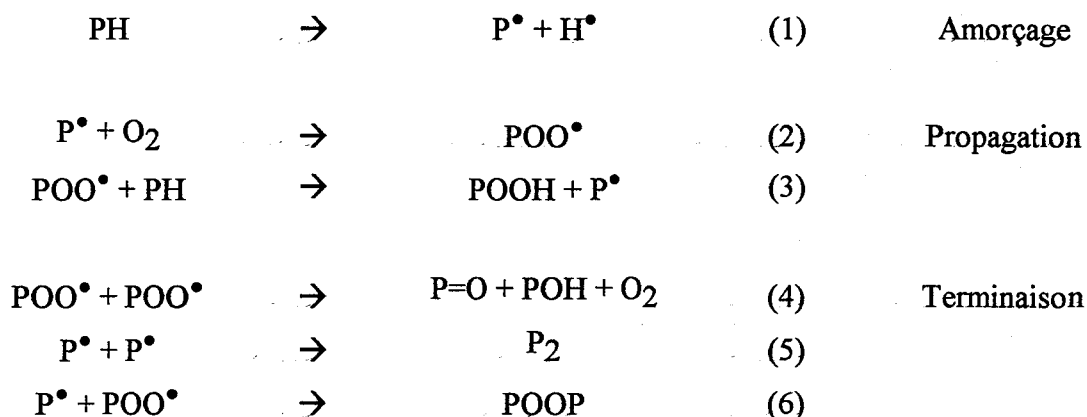
$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{avec} \quad \ln A = C_1$$

La constante A , également caractéristique de la réaction étudiée, s'appelle le facteur de fréquence.

III.3) MECANISME DE VIEILLISSEMENT PHOTOCHEMIQUE DU POLYETHYLENE :

Le vieillissement photochimique du polyéthylène se fait essentiellement selon un processus chimique par des réactions radicalaires dont l'amorçage (création de radicaux libres) nécessite la rupture de liaisons covalentes^{64, 77,78,79,80,81}.

La dégradation oxydante du PE est encore sujette à controverse et différents mécanismes ou réactions possibles ont été proposés^{82, 83}. Cependant, le schéma d'oxydation généralement retenu est celui proposé par Bolland⁸⁴. L'oxydation du matériau va inclure des étapes d'amorçage, de propagation (auto-oxydation) et de terminaison :



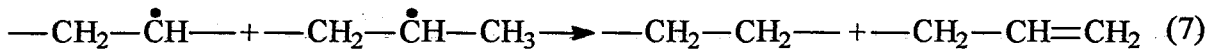
Ces radicaux vont suivre différents chemins réactionnels dépendant du taux d'oxygène et de la proximité de tel ou tel type de groupes réactifs.

Les radicaux libres alkyles, hydroxyles et alkoxyles attaquent les produits d'oxydation, en particulier les hydroperoxydes, pour donner des radicaux peroxydes, étape intermédiaire importante dans le schéma d'oxydation du polymère. La décomposition des hydroperoxydes va donner des cétones, groupements photochimiquement très actifs. Ces cétones se transforment, par action directe des UV, en intermédiaires qui fixeront à nouveau des molécules d'oxygène (réaction de Norrish I) ou en d'autres groupements cétoniques et en vinyles (réaction de Norrish II). En suivant le taux de formation des vinyles, il est possible de caractériser le degré d'avancement des réactions de coupures de chaînes.

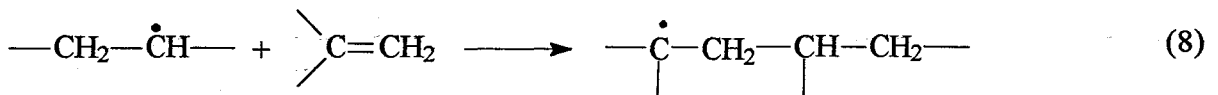
Les principaux produits identifiés dans le polyéthylène vieilli photochimiquement sont donc les carbonyles, les alcools, les vinyles, et en moindre importance les groupements trans vinyliques. D'autres produits, tels que les esters, les acides, les peresters sont également identifiés.^{64, 85, 86}

La réaction (2) de transformation des radicaux alkyles P[•] en radicaux peroxydes POO[•] est extrêmement rapide en présence d'oxygène.⁸³ De ce fait, c'est la réaction (3), formation des hydroperoxydes POOH avec arrachement d'un hydrogène sur la chaîne principale du polymère, qui gouverne la cinétique globale de l'oxydation du matériau.

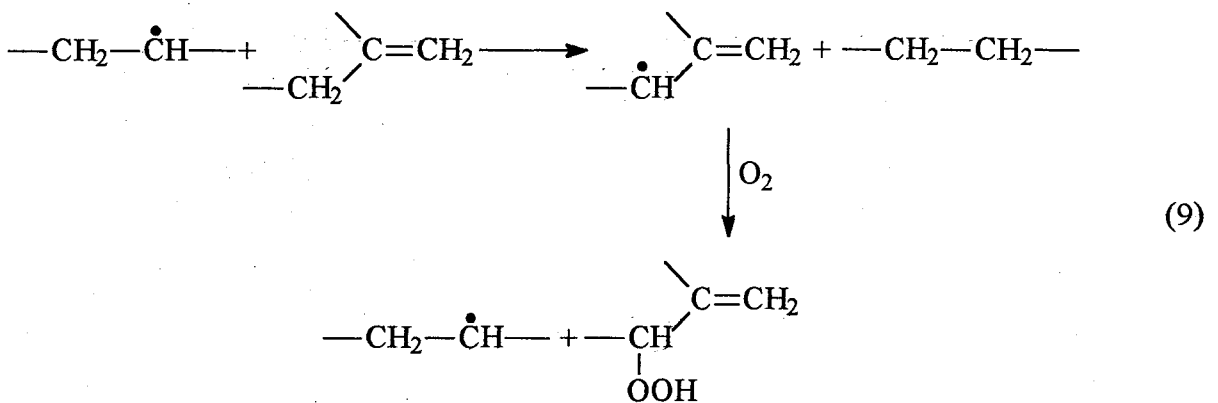
Les radicaux alkyles peuvent également réagir entre eux par dismutation⁸⁷. Il y a alors augmentation du nombre d'insaturations :



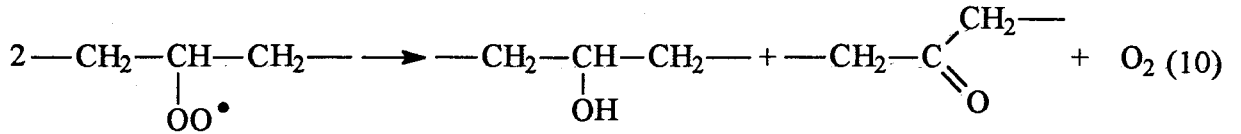
Ils peuvent aussi réagir avec les insaturations pour aboutir à une réaction de réticulation⁸⁵ :



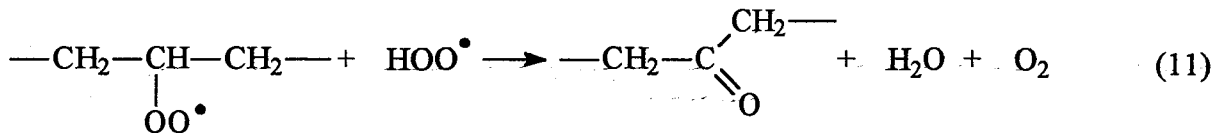
Lorsqu'ils réagissent avec un groupe vinyliène dans la chaîne, il y a formation d'hydroperoxydes⁷⁷:



Les radicaux peroxydes peuvent réagir avec la chaîne hydrocarbonée pour donner des hydroperoxydes en produisant un radical alkyle (réaction 3) ou bien par réaction bimoléculaire en donnant une cétone et un alcool secondaire POH (réaction 10) :



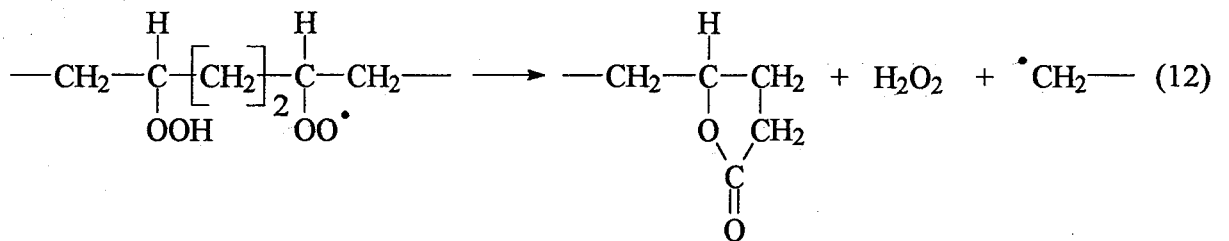
Cette réaction entre deux macroradicaux peroxydes est moins probable que celle entre un radical peroxyde et un radical hydroperoxyde ⁸⁸ :



Les réactions précédentes prévoient l'accumulation d'hydroperoxydes, d'alcools et de cétones mais n'expliquent ni les réactions de coupures de chaînes, responsables de la fragilisation du polymère, ni la formation d'autres groupements oxydés tels les esters, ni la formation de doubles liaisons dont on voit, sur les spectres infrarouges, les bandes d'absorption dans la région 900 - 1000.cm⁻¹.

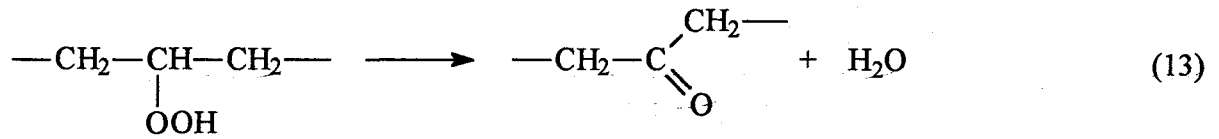
On a vu que les produits intermédiaires d'oxydation sont les différents radicaux et les hydroperoxydes.

Lorsqu'un radical peroxyde réagit avec un hydroperoxyde de la même chaîne macromoléculaire, on obtient une γ -lactone ^{82, 85} et il y a coupure de la chaîne principale :



Toutefois, cette réaction n'a lieu qu'en de faible proportion ⁸².

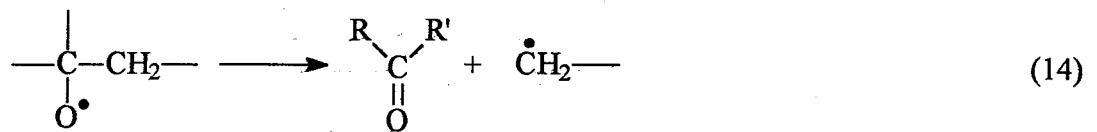
C'est la décomposition des hydroperoxydes, étape importante conduisant à la formation des cétones, qui est la source principale des réactions de coupures de chaînes (réaction 13) :



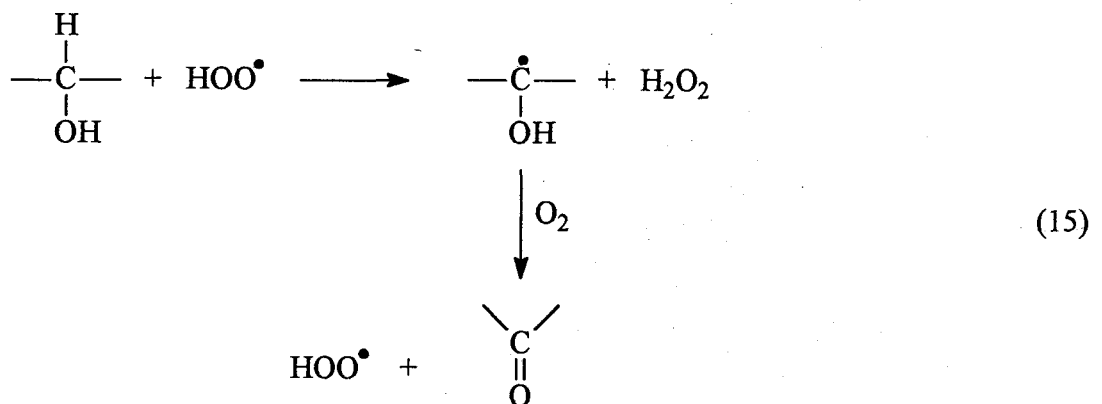
En vieillissement UV, les hydroperoxydes sont photolysés au fur et à mesure de leur formation. Par contre, nous avons vu qu'en vieillissement thermique ils pouvaient s'accumuler jusqu'à une concentration limite avant de se décomposer.

Plusieurs autres schémas conduisant à la formation de cétones ont également été proposés :

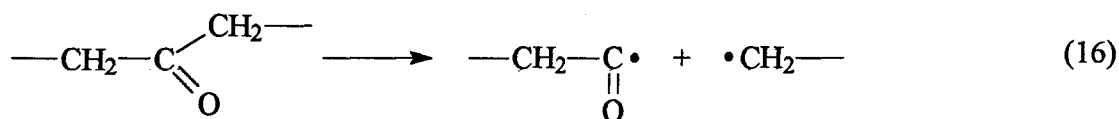
- Une réaction fréquemment citée⁶⁴ est la coupure β d'un radical alkoxyde PO^\bullet :



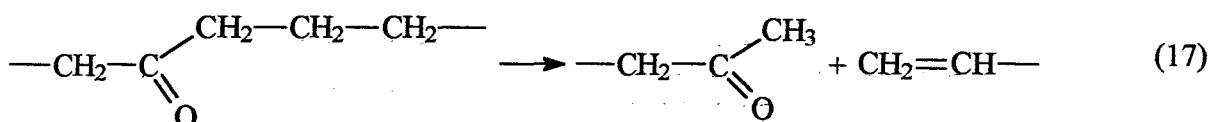
- Les réactions 10 et 11 sont aussi à l'origine de la formation de cétones.
- Les cétones peuvent également provenir de l'oxydation radicalaire d'alcool secondaire :



Les différents épaulements qui apparaissent sur les spectres IR des différents échantillons vieillis, dans le domaine de vibration compris entre 1700 et 1800 cm^{-1} sont attribués à plusieurs groupements chimiques dont la formation est une conséquence directe de la décomposition des cétones par la réaction de Norrish I ⁸⁹:

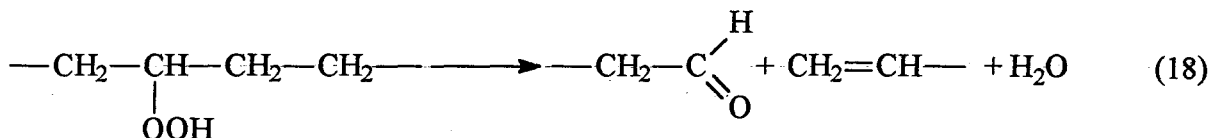


La formation des groupes vinyles (910 cm^{-1}) provient essentiellement de la photolyse des cétones via la réaction de Norrish II :

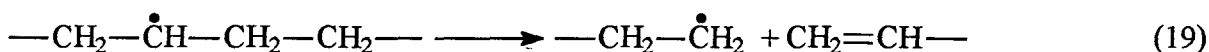


D'autres mécanismes sont proposés ^{79,82} :

- décomposition intramoléculaire d'un hydroperoxyde secondaire, qui donne un groupe aldéhyde et un groupe vinyle :

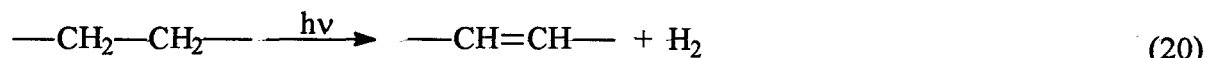


- scission d'un macroradical alkyle



Cependant, cette réaction n'est pas favorable. Elle conduit à considérer l'addition d'un macroradical sur un groupe vinyle comme une étape réversible.

La formation des groupes trans-vinylènes (965 cm^{-1}) peut être due à la réaction directe du rayonnement UV sur le polymère (réaction 20) ⁹⁰ ; mais ils peuvent également être le produit de la réaction de dismutation de deux radicaux alkyles (réaction 21). ⁸⁵



Nous venons donc de voir que lors du vieillissement photochimique, il y avait compétition entre les réactions de réticulation et de scission de chaînes.

Les réactions de réticulation améliorent les propriétés à la rupture. Elles peuvent avoir lieu suivant différents chemins :

- réaction de terminaison entre deux radicaux alkyles,
- réaction entre deux radicaux alkoxydes,
- réaction entre un groupement vinylidène et un radical alkyle ou un radical peroxyde.

Les réactions de coupures de chaînes sont responsables de la chute des propriétés mécaniques. Elles proviennent :

- de la photolyse des cétones,
- de la scission d'un macroradical alkyle,
- de la coupure en β d'un radical alkoxyde résultant de la décomposition des hydroperoxydes.

III.4) CINETIQUE D'OXYDATION :

Les cinétiques d'oxydation dépendent de plusieurs facteurs :

- de l'évolution de la morphologie au cours du vieillissement, qui influence la perméabilité au gaz,

- de la compétition entre les réactions d'accumulation et de consommation des produits d'oxydation,
- de l'épaisseur des films.

L'influence de la température sur la morphologie a été signalée par son effet sur la taille des cristallites et sur le nombre des molécules liens assurant la cohésion intercrystalline.^{90,91,92}

III.5) COMPARAISON VIEILLISSEMENT PHOTOCHEMIQUE / VIEILLISSEMENT THERMOCHEMIQUE :

La différence fondamentale entre le vieillissement photochimique et le vieillissement thermochimique se trouve au niveau de la non sélectivité des réactions thermochimiques, que nous pouvons opposer à la sélectivité liée à l'énergie d'absorption des molécules dans le cas du vieillissement photochimique. Les effets du vieillissement photochimique dépendent peu de l'énergie de liaison mais de la présence d'impuretés ou d'irrégularités structurales et de leurs bandes d'absorption.

Pour ces deux types de vieillissement, les carbonyles sous forme de cétones sont les produits majoritairement formés.

III.6) RESULTATS :

III.6.1) Vieillissement thermique en étuve :

Le vieillissement thermique est réalisé dans des étuves ventilées, donc en présence d'oxygène, à 3 températures : 50, 70 et 90°C.

III.6.2) Vieillessement photochimique en enceinte Q-UV :

La photodégradation du polyéthylène est due essentiellement à la fraction des rayons UV contenue dans le spectre solaire et dont les longueurs d'onde sont comprises entre 300 et 400 nm. Les radiations de courte longueur d'onde ($\lambda < 280$ nm) sont absorbées par la couche d'ozone qui entoure l'atmosphère.

La relation entre la longueur d'onde et l'énergie photonique (pour une mole de photons) est donnée par l'équation :

$$E = \frac{Nhc}{\lambda} = \frac{11,9 \cdot 10^4}{\lambda(\text{nm})} \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

avec : N : nombre d'Avogadro

h : constante de Planck

c : vitesse de la lumière dans le vide.

Nous sommes donc en présence de radiation dont l'énergie vaut entre 297 et 397 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

III.6.2.1) Appareillage :

Au laboratoire, nous disposons d'une enceinte de vieillissement accéléré de type Q-UV. C'est un appareil qui simule les effets de la lumière solaire à l'aide de lampes fluorescentes ultra-violettes et ceux de la pluie et de la rosée à l'aide d'humidité condensante. Les matériaux sont testés en les soumettant à des cycles alternatifs de lumière et d'humidité, à des températures contrôlées. En quelques jours ou semaines, l'enceinte Q-UV reproduit l'endommagement qui se produit en plusieurs mois ou années à l'extérieur. Néanmoins, les corrélations entre les effets naturels et les effets simulés sont difficiles.

Dans cet appareil, il est possible d'utiliser deux types de lampes :

- lampes à 313 nm ($E = 380 \text{ kJ.mol}^{-1}$),
- lampes à 340 nm ($E = 351 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Afin de simuler les conditions extérieures, nous avons choisi d'utiliser les lampes à 313 nm. Nous avons programmé un cycle de 4 heures à 50°C sous lumière UV à 313 nm, suivi d'un cycle de 4 heures d'humidité à 50°C.

III.6.3) Analyse des échantillons vieillis :

L'évolution des propriétés mécaniques, chimiques et morphologiques, caractéristique de la dégradation, est suivie au moyen d'essais physico-chimiques (spectroscopie infrarouge) et mécaniques (traction uniaxiale).

Nous rappelons que nos films ne contiennent pas de stabilisant (cf. chapitre 2).

III.6.3.1) Changement de couleur :

Pour les échantillons vieillis thermiquement, on remarque un changement de couleur progressif tout au long du vieillissement : de transparent, l'échantillon devient jaune clair, puis jaune, puis marron. Il se produit dès les premières semaines d'exposition, aux alentours de la fin de la période d'induction. Ce changement de couleur, dû à l'apparition de doubles liaisons conjuguées au sein des films de polyéthylène, est également noté dans la littérature.^{74, 93}

Pour les échantillons vieillis au Q-UV, on ne note pas de changement de couleur. Par contre, les échantillons deviennent très friables. Après 28 jours de ce type de vieillissement, les échantillons n'ont plus de tenue mécanique suffisante pour être manipulés.

III.6.3.2) Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques les plus utilisées dans l'étude du vieillissement des polymères. Elle permet de détecter à l'échelle moléculaire les produits de dégradation ainsi que leur évolution.

Dans le tableau III.1, nous avons reporté les principaux groupes fonctionnels qui évoluent au cours du vieillissement du polyéthylène.

Groupes	Dénomination	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)
R-(C=O)-R'	Carbonyle	1 800 – 1 680
RCH=CHR	Trans-Vinylène	965
RCH=CH ₂	Vinyle	910 et 990
R-(CR')=CH ₂	Vinylidène	890
-OH	Dans Hydropéroxyde ou Alcool	3 600 – 3 400

Tableau III.1 : Principaux groupes fonctionnels détectables en spectroscopie IRTF et évoluant lors du vieillissement du polyéthylène

Les spectres infrarouge ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer FTIR 2000, entre 4000 et 450 cm⁻¹. Tous les spectres ont été réalisés sur le même échantillon exposé à différents temps de vieillissement.

Les figures III.1 et III.2 présentent les spectres infrarouges type des films vieillis respectivement en étuve et en enceinte Q-UV.

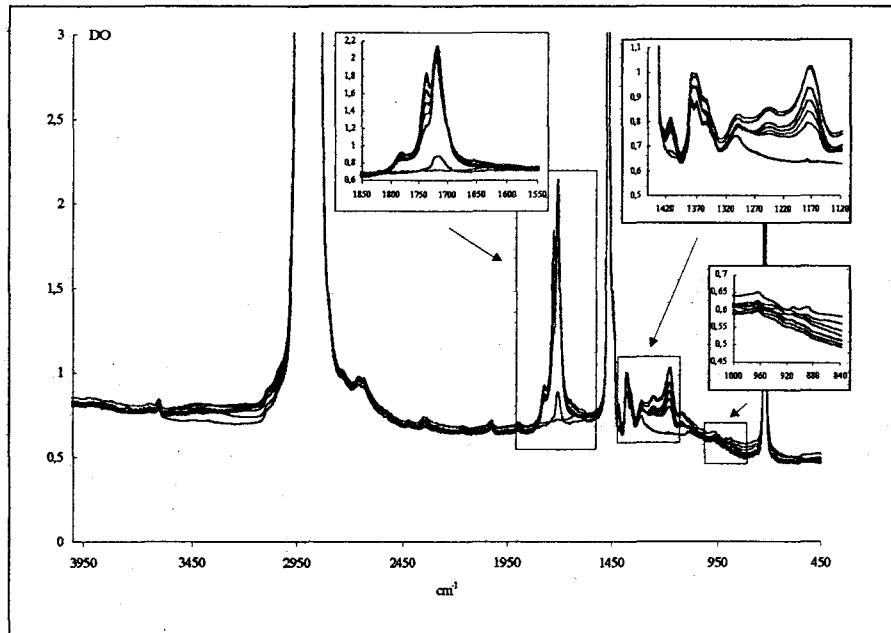


Figure III.1 : Spectres type des films vieillis en étuve à 90°C

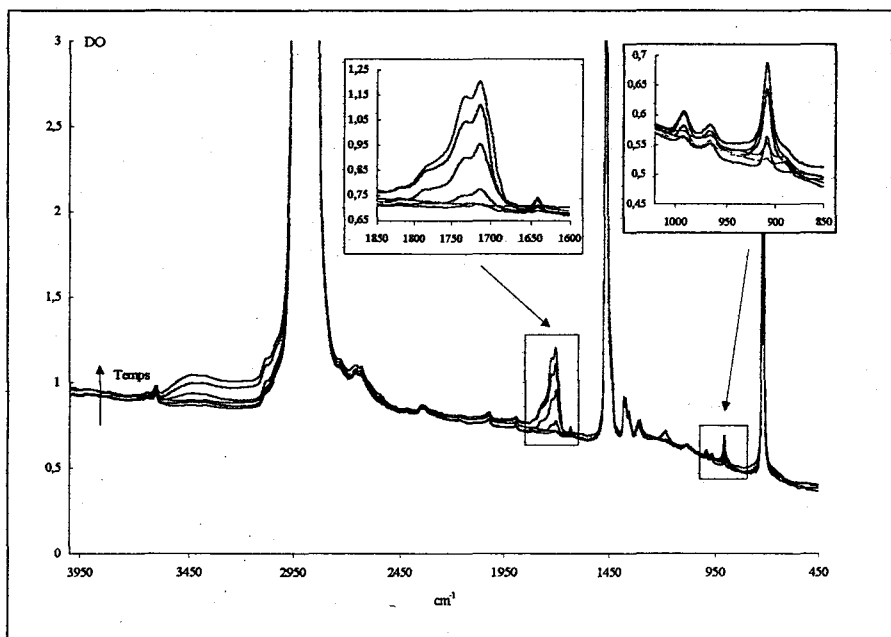


Figure III.2 : Spectres type des films vieillis en enceinte Q-UV

Après analyse des spectres des quatre films, nous constatons que pour les deux types de vieillissement étudiés les principales évolutions se situent entre 1700 et 1800 cm^{-1} (vibration des groupements carbonyles).

Pour le vieillissement thermique, pratiquement aucun changement n'est observé dans les régions $3400-3600\text{ cm}^{-1}$ (vibration des groupements hydroxyles) et $900-1000\text{ cm}^{-1}$ (vibration dans le domaine des insaturations).

Pour les films vieillis en enceinte Q-UV, nous notons l'apparition d'une large bande dans la région $3400-3600\text{ cm}^{-1}$, et des pics relativement étroits dans la zone $900-1000\text{ cm}^{-1}$.

III.6.3.2.1) Domaine de vibration des hydroxyles :

Dans la dernière semaine de vieillissement, avant dégradation totale du film et pour les films vieillis en enceinte Q-UV uniquement, il apparaît dans le domaine de valence des hydroxyles une large bande due à l'absorption des groupements OH.

En vieillissement photochimique, les hydroperoxydes sont photolysés au fur et à mesure de leur formation. On suppose donc qu'il s'agit soit des groupements hydroxyles appartenant aux fonctions alcools, soit des groupements hydroxyles appartenant aux molécules d'eau. En effet, le polyéthylène, qui est initialement hydrophobe, devient peu à peu hydrophile au fur et à mesure qu'il est oxydé (lors du vieillissement en enceinte Q-UV, il est en présence d'humidité condensante, donc d'eau pendant la moitié du temps).

III.6.3.2.2) Domaine de vibration des carbonyles :

Aussi bien pour le vieillissement thermique que pour le vieillissement photochimique, nous observons une forte augmentation de l'intensité des bandes à 1715 et 1735 cm^{-1} , dues respectivement aux groupes C=O sous forme de cétones et d'esters.

Pour les films vieillis en étuve, un pic à 1780 cm^{-1} , caractéristique des groupes lactones⁹⁴, apparaît dès les premières semaines de vieillissement. Ce pic est sous forme d'épaule pour les films vieillis en enceinte Q-UV. On observe également, pour les films vieillis en étuve, une augmentation de la bande à 1410 cm^{-1} due à la vibration de déformation d'un méthylène voisin d'un groupe CO.⁴¹

Pour les films vieillis photochimiquement uniquement, il apparaît un pic à 1640 cm^{-1} , caractéristique des cétones sous forme énolique.

Pour les deux types de vieillissement, on note également l'apparition d'une bande à 1180 cm^{-1} , qui permet de confirmer l'apparition d'esters⁹⁵.

Certains auteurs attribuent cette bande à la vibration de déformation $w(\text{CH}_2)$ dans la phase cristalline.⁹⁶ Cependant, dans notre cas, cette bande étant absente des spectres initiaux, on peut affirmer qu'elle est due à la vibration des esters apparus au sein des films.

On remarque que la cinétique d'oxydation, estimée par l'absorbance à 1715 cm^{-1} , n'est pas du tout la même selon le type de vieillissement considéré (Figure III.3).

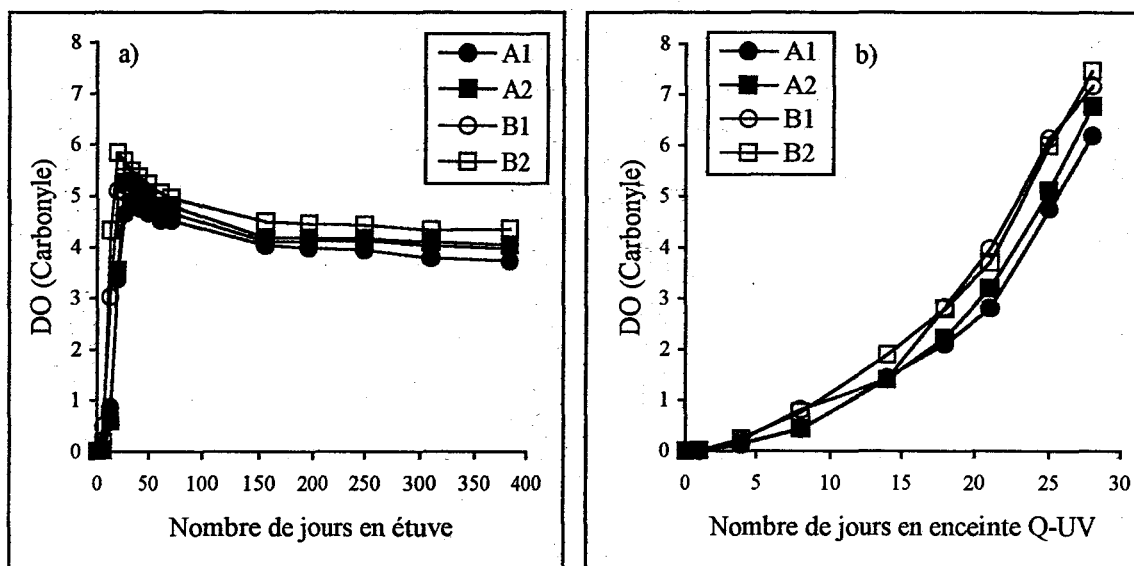


Figure III.3 : Variation de l'absorbance des groupements carbonyles (1715 cm^{-1}) pour les films non irradiés vieillissant a) en étuve à 90°C b) en enceinte Q-UV-

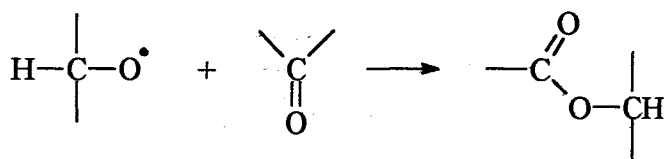
Nous pouvons noter que selon le type de vieillissement, les quatre films ont qualitativement le même comportement.

Nous remarquons que les films B vieillissent plus vite que les films A. Le polyéthylène ramifié s'oxyde plus rapidement que son homologue plus linéaire, probablement à cause de la présence de sites CH tertiaire au niveau des ramifications.⁹⁷ Il n'est pas non plus certain que les deux grades de polyéthylène aient subi exactement les

mêmes transformations de mise en forme. Aussi, est-il possible qu'un grade soit davantage prédisposé à l'oxydation, indépendamment de sa structure chimique initiale.

Pour les films vieillis en étuve, on atteint un palier dès les premières semaines de vieillissement, alors que pour les films vieillis en enceinte Q-UV, le vieillissement est de type exponentiel.

Dès les premières semaines de vieillissement thermique, les cétones se transforment en ester selon la réaction suivante :



L'existence de ces deux réactions consécutives est compatible avec le palier que nous observons sur la figure III.3.

La formation au cours du temps de la bande à 1735 cm^{-1} , caractéristique des esters, au détriment de celle à 1715 cm^{-1} , caractéristique des cétones, apparaît nettement sur la figure III.4 et confirme cette hypothèse.

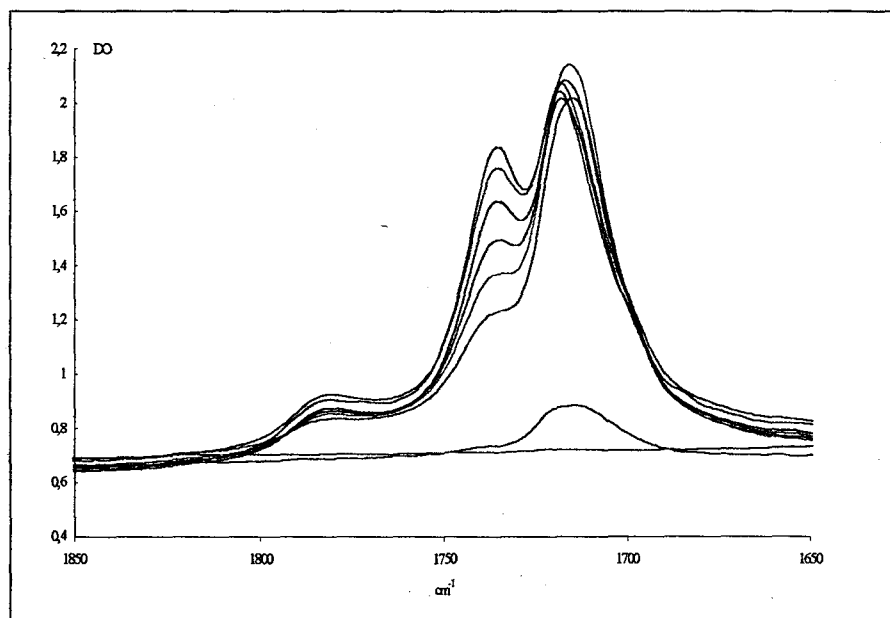


Figure III.4 : Suivi spectroscopique IRTF dans le temps des bandes à 1715 cm^{-1} et 1735 cm^{-1} , caractéristiques des cétones et des esters

La figure III.5 présente l'évolution des groupes carbonyles en fonction du temps de vieillissement en étuve à 90°C.

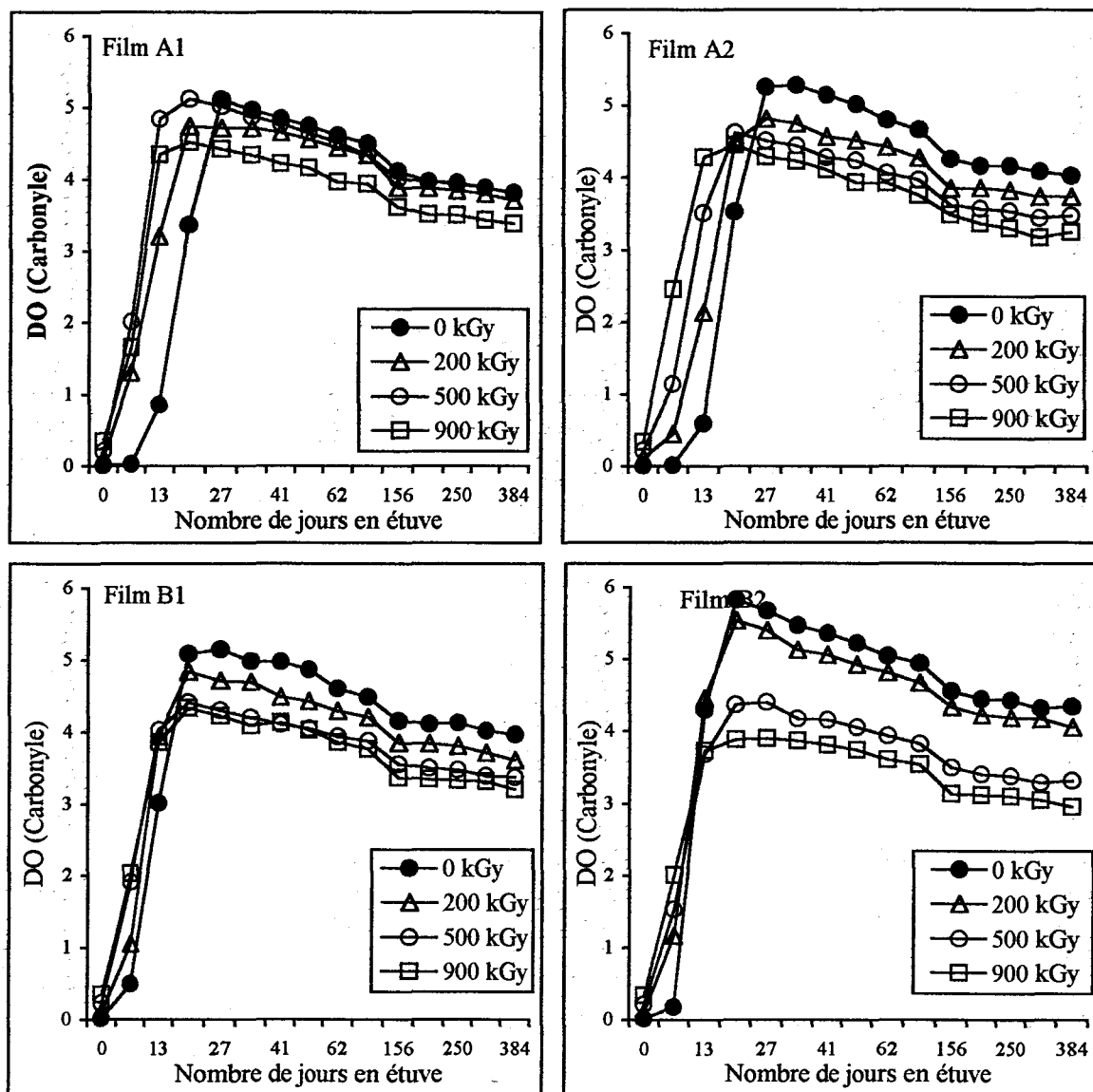


Figure III.5 : Variation de l'absorbance des groupements carbonyles pour les films irradiés sous azote vieilliss en étuve à 90°C

L'allure générale des courbes est la même pour les films irradiés que pour le témoin non irradié. Toutefois, pour les films irradiés sous azote vieilliss en étuve (Figure III.5), on constate que durant les trois premières semaines de vieillissement, ce sont les films irradiés qui s'oxydent le plus vite. Cela s'explique par le fait qu'il reste au sein des films des radicaux dus à l'irradiation ; plus la dose d'irradiation est forte, plus il reste de radicaux au sein du film. Ces radicaux sont, bien entendu, susceptibles de réagir avec l'oxygène.

Ensuite, le phénomène s'inverse : plus la dose d'irradiation est forte, moins la concentration en cétone au sein des films est importante.

On peut interpréter ce phénomène en considérant, dans un premier temps, la formation de carbonyles par la décomposition d'hydroperoxydes et le réarrangement de radicaux alkoxydes. Cette réaction conduit à accumuler dans le milieu des carbonyles et des radicaux libres. A partir d'une concentration seuil, une réaction mettant en jeu un carbonyle et un radical alkoxyde, telle la réaction décrite p.129, pourrait se produire.

Lors du vieillissement en enceinte Q-UV, les films irradiés vieillissent beaucoup plus vite que les non-irradiés (Figure III.6).

Cette sensibilité accrue des systèmes irradiés s'explique par l'accumulation, au sein des films, de structure photosensible (les carbonyles) absorbant le rayonnement UV. Il y a alors auto-accélération de l'oxydation.

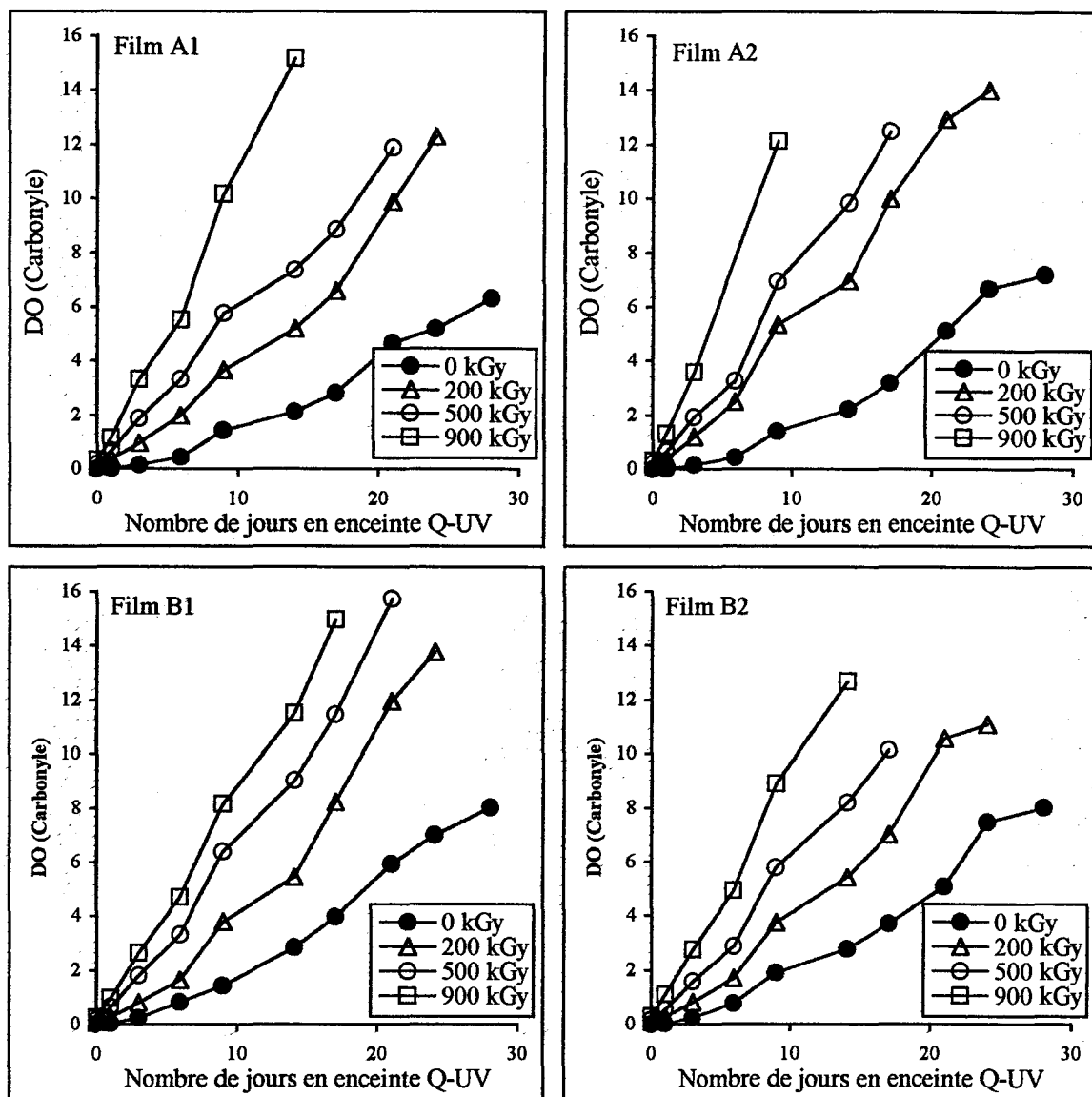


Figure III.6 : Variation de l'absorbance des groupements carbonyles pour les films irradiés sous azote vieilliss en enceinte Q-UV

L'analyse globale des effets de la réticulation sur l'oxydation est compliquée et a donné lieu à des interprétations contradictoires. Sur un polyéthylène réticulé par voie chimique, Latocha et ses collaborateurs⁹⁸ ont montré que l'oxydabilité augmentait avec le degré de réticulation. Cependant, la réticulation dans la phase amorphe diminue la mobilité des segments macromoléculaires, ce qui devrait se traduire par une diminution du coefficient de diffusion de l'oxygène⁹⁹.

Si l'on prend comme critère de durée de vie la durée de vieillissement avant la ruine totale du matériau, la durée de vie des matériaux irradiés n'est diminuée au maximum que de moitié par rapport à celle des films non irradiés.

Par contre, si l'on prend comme critère de durée de vie le moment où la concentration en [CO] vaut 1 mol/l, soit une absorbance de 5,4, la durée de vie des matériaux irradiés est alors divisée par approximativement 5 par rapport à celle des films non irradiés.

La pertinence du choix du critère de fin de vie apparaît clairement.

Toutefois, ces résultats sont à relativiser, les conditions de traitement étant particulièrement sévères et donc pas forcément représentatives d'un vieillissement naturel. De plus, ces résultats portent sur des films de polyéthylène non stabilisés. Or, pour une application industrielle, les films auraient été stabilisés.

On peut également remarquer que la formation des groupes carbonyles est moindre lors du vieillissement thermique que lors du vieillissement photochimique. Il sera intéressant de déterminer des corrélations entre l'évolution chimique et la variation des propriétés mécaniques : à même taux d'avancement des réactions chimiques, la dégradation mécanique est-elle identique ? Le type de vieillissement accéléré utilisé a-t-il une influence sur les propriétés macroscopiques ?

Les films irradiés sous air ont la même cinétique de vieillissement que les films irradiés sous azote : de type exponentiel pour les films vieillis au Q-UV et à palier pour les films vieillis à l'étuve. Aussi nous n'avons pas présenté les résultats obtenus. Notons tout de même qu'ils vieillissent un peu plus vite que les films irradiés sous azote. Par exemple, pour une dose de 900 kGy, la ruine totale du matériau se produit au bout de 14 jours, au lieu de 18 jours pour le même film irradié sous azote.

III.6.3.2.2.1) Prévision de la durée de vie des films irradiés :

La mise en œuvre de la loi d'Arrhénius pour prédire la durée de vie d'un matériau implique le choix d'une méthode de caractérisation du vieillissement, et la définition d'un critère de fin de vie. Nous avons décidé de caractériser le vieillissement par l'évolution du pic des groupes carbonyles sous forme de cétone suivi par spectroscopie IRTF, et de façon arbitraire, nous avons choisi comme critère de fin de vie le moment où la concentration en [CO] vaut 1 mol/l, ce qui correspond à une absorbance de 5,4.

D'un point de vue qualitatif, le comportement face à l'oxydation des quatre films est identique. Aussi, la figure III.7 présente l'évolution de l'absorbance des groupes carbonyles du film B2 vieillis en étuve ventilée à 50, 70 et 90°C.

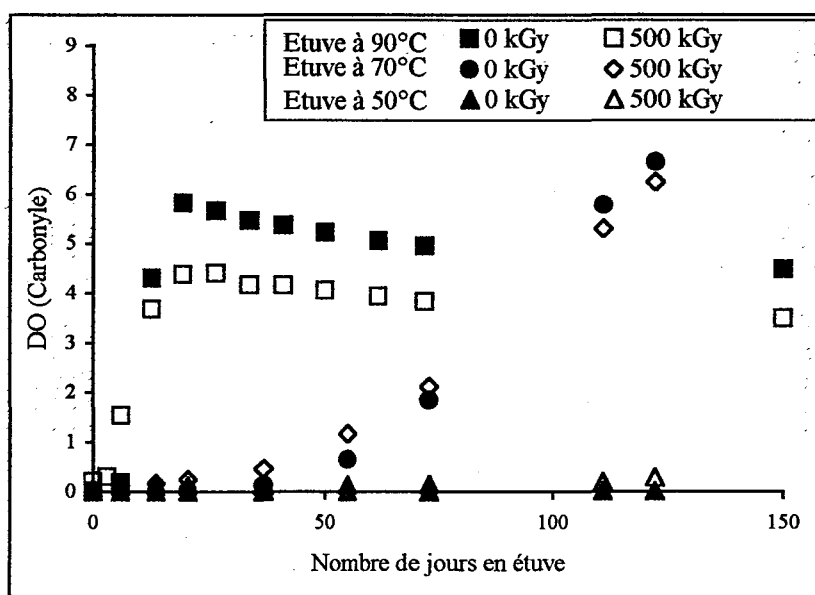


Figure III.7 : Evolution de l'absorbance des groupes carbonyles pour le film B2 vieilli en étuve à 50, 70 ou 90°C

L'évolution de la concentration en groupes carbonyles semble présenter trois étapes distinctes, comme représenté sur le schéma :

- la concentration est nulle ou en deça du seuil de détection (A),
- elle augmente très rapidement (B),
- elle se stabilise (C).

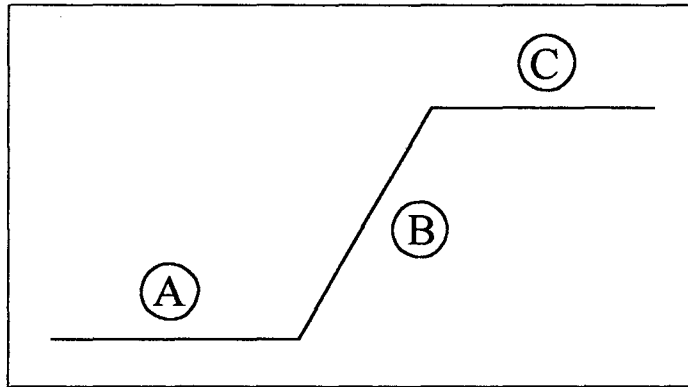


Figure III.7 bis : Représentation simplifiée des trois phases du processus analysé

Pendant la phase B, la concentration en carbonyles augmente rapidement et les courbes $[CO] = f(\text{temps})$ peuvent être assimilées à un segment de droite :

$$(V_{CO})_B = \frac{d[CO]}{dt} = \frac{1}{\epsilon l} \left(\frac{\Delta DO}{\Delta t} \right)$$

La figure III.8 présente les valeurs de l'absorbance des groupes carbonyles pendant la période B.

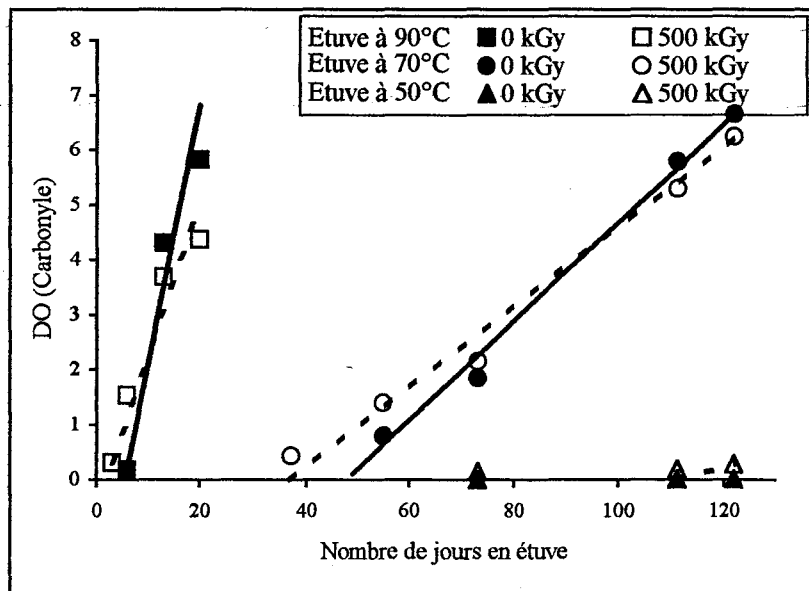


Figure III.8 : Evolution de l'absorbance des groupes carbonyles pour le film B2 vieilli en étuve à 50, 70 ou 90°C

Les essais de vieillissement en étuve à 50°C n'ont pas conduit à des changements d'absorbance mesurables. Pour les films non irradiés, les essais ne peuvent pas être

exploités. Pour les échantillons irradiés à 500 kGy, nous avons supposé une variation linéaire qui ne peut être vérifiée à ce stade, ne disposant que de deux points expérimentaux.

Le tableau III.2 regroupe les valeurs de $(v_{CO})_B$ obtenues pour les différentes températures d'exposition.

T (°C)		$V_{CO} \text{ (mol/l.s)} \times 10^6$
50	0 kGy	?
	500 kGy	0,04
70	0 kGy	0,19
	500 kGy	0,15
90	0 kGy	1
	500 kGy	0,6

Tableau III.2 : Valeurs de v_{CO} en fonction de la température de vieillissement

En assimilant $(v_{CO})_B$ à la constante du phénomène qui pourrait avoir un ordre 0 sur le domaine de temps considéré, la droite $\ln (v_{CO})_B = f(1/T)$ nous permet de déterminer l'énergie d'activation apparente du processus (Figure III.9).

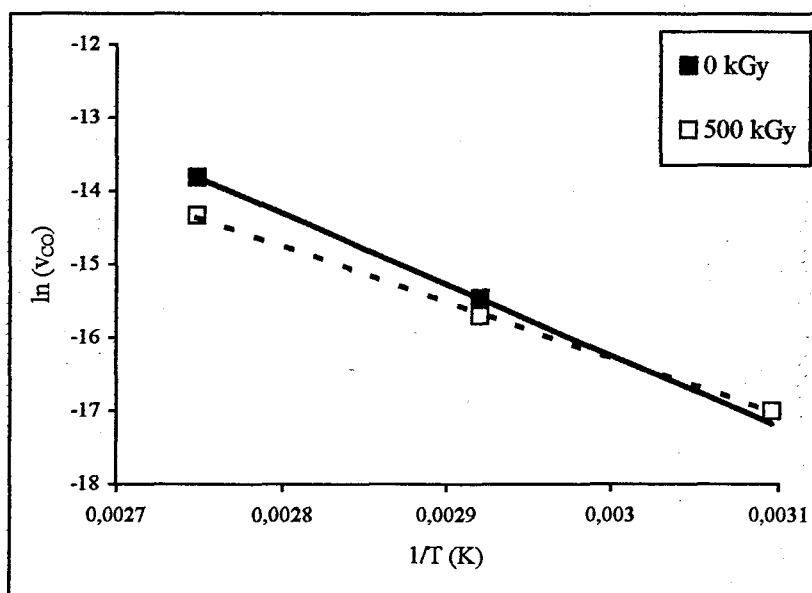


Figure III.9 : Variation de v_{CO} en fonction de la température

L'énergie d'activation du processus serait de 81 kJ/mol pour les films non irradiés et de 67 kJ/mol pour les films irradiés.

A l'aide de l'équation de la droite d'Arrhénius, il est possible de déterminer la vitesse d'apparition des groupes carbonyles au sein des films utilisés à température ambiante. Nous pouvons alors connaître le temps nécessaire pour atteindre une concentration donnée en [CO].

Si le même régime est conservé, une concentration de 1 mol/l en groupes carbonyles au sein des films utilisés à température ambiante est atteinte au bout de 20 ans pour les films non irradiés et de 11 ans pour les films irradiés sous azote à une dose de 500 kGy.

D'après ces critères et avec les données cinétiques utilisées, la durée de vie du matériau ne serait diminuée que de moitié par l'irradiation.

III.6.3.2.3) Domaine de vibration des insaturations :

III.6.3.2.3.1) Evolution des groupes vinyliènes :

Sur la figure III.10, nous avons reporté les variations d'absorbances des groupes vinyliènes en fonction du temps pour les deux types de vieillissement étudiés.

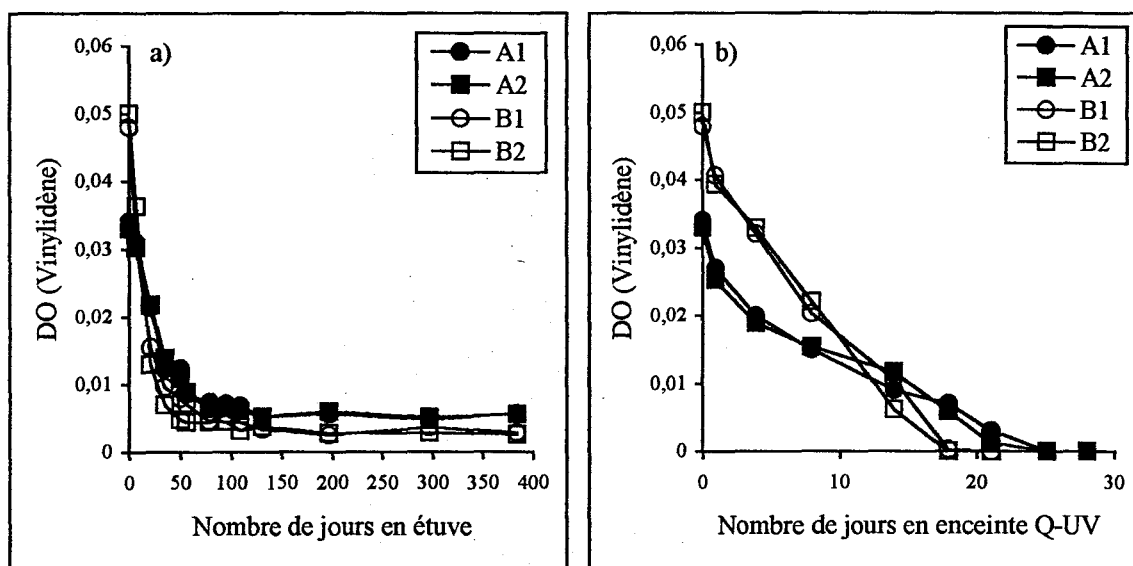


Figure III.10 : Variation de l'absorbance des groupements vinyliènes pour les films non irradiés vieillissant a) en étuve à 90°C b) en enceinte Q-UV

La bande à 890 cm^{-1} , caractéristique des groupes vinyldènes, est présente dans les échantillons de départ et diminue au fur et à mesure du vieillissement, qu'il soit thermo ou photochimique.

La figure III.11 présente les variations de l'absorbance des groupes vinyldènes pour les films irradiés vieillis en étuve à 90°C .

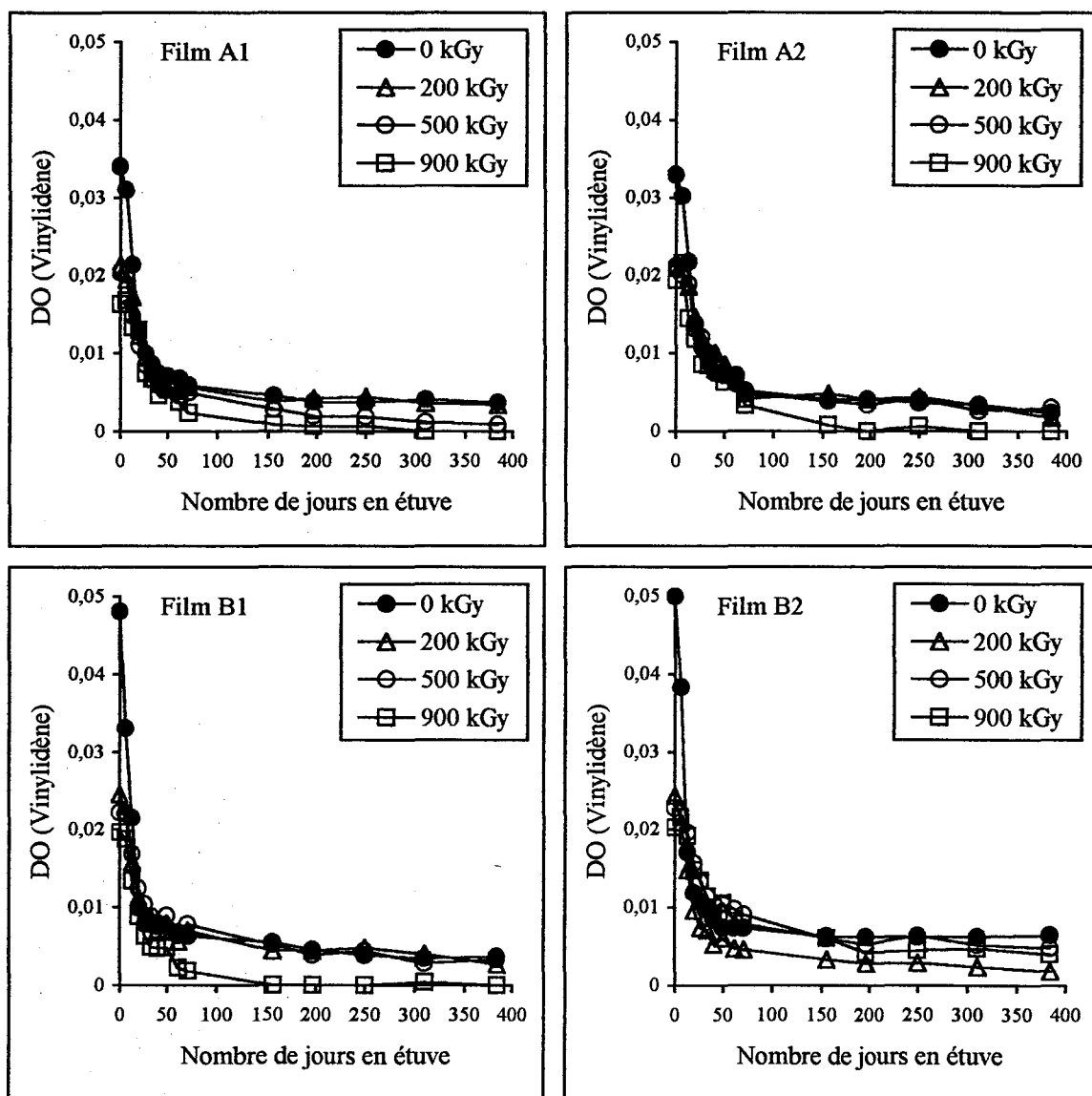


Figure III.11 : Variation de l'absorbance des groupements vinyldènes pour les films irradiés sous azote vieillis en étuve à 90°C

La figure III.12 présente les variations de l'absorbance des groupes vinyldènes pour les films irradiés vieilliss en enceinte Q-UV.

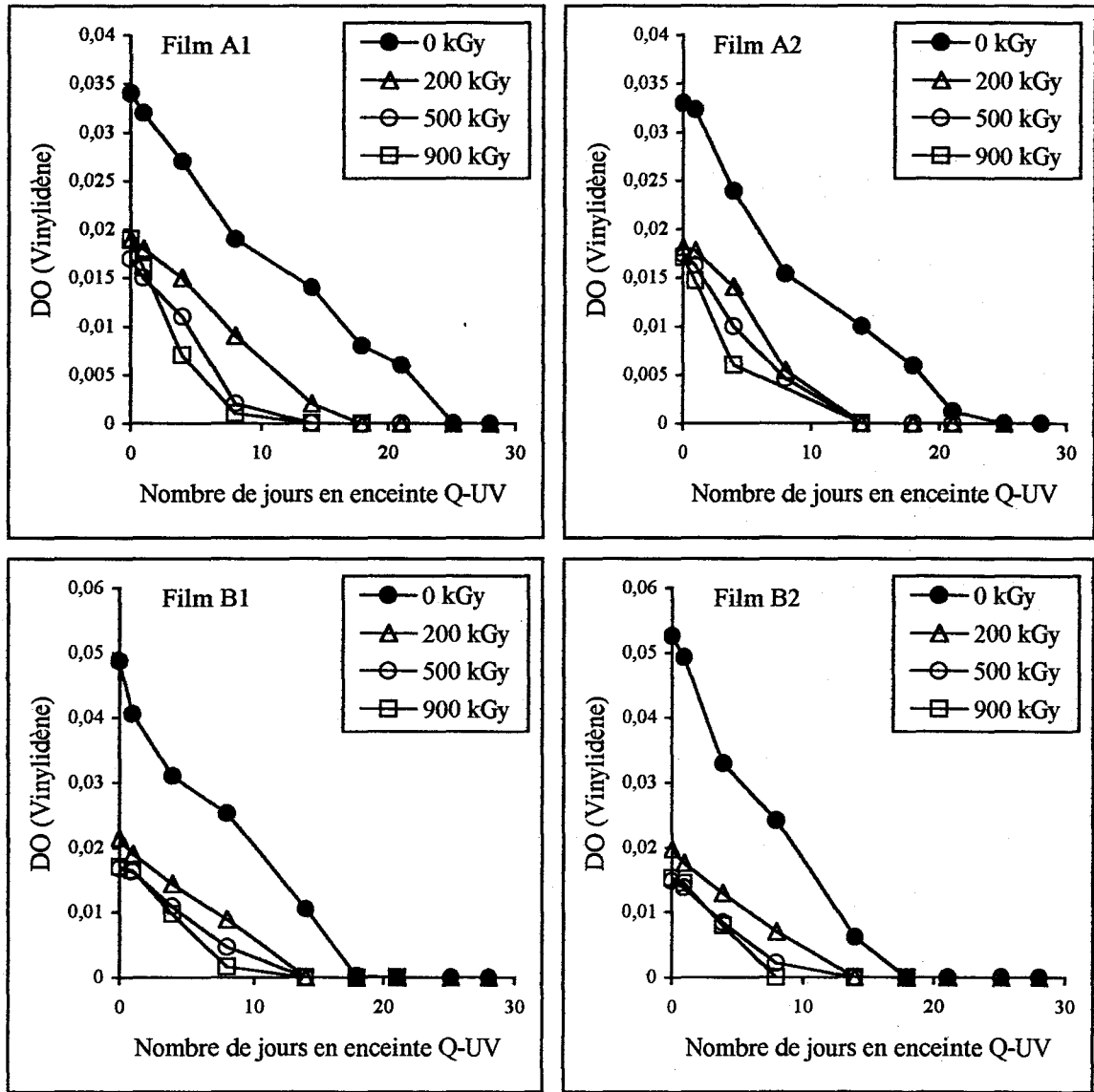


Figure III.12 : Variation de l'absorbance des groupements vinyldènes pour les films irradiés sous azote vieilliss en enceinte Q-UV

Pour les deux types de vieillissement étudiés, nous remarquons que la disparition des groupes vinyldènes est plus rapide au sein des films irradiés. Cela s'explique par le double fait que lors de l'irradiation, des groupes vinyldènes ont été consommés et qu'il y a davantage de radicaux susceptibles de réagir avec les groupes vinyldènes dans les films irradiés.

La disparition de la bande à 890 cm^{-1} est totale ; nous n'observons plus de résiduel d'absorption. La fonction responsable de ce résiduel doit donc être oxydée en même temps que les groupes vinyliques réagissent avec les radicaux.

III.6.3.2.3.2) Evolution des groupes vinyles :

Sur la figure III.13, nous avons reporté les variations d'absorbances des groupes vinyles en fonction du temps pour les deux types de vieillissement étudiés.

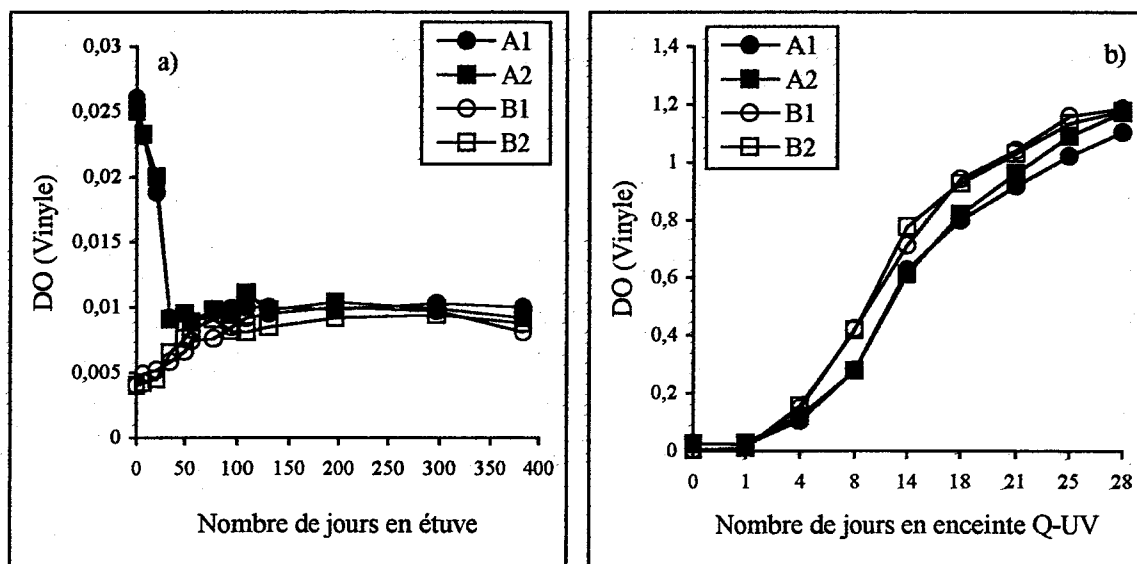


Figure III.13 : Variation de l'absorbance des groupements vinyles pour les films non irradiés vieillissant a) en étuve à 90°C b) en enceinte Q-UV

La bande à 910 cm^{-1} caractéristique des groupes vinyles, présente dans les échantillons de départ mais d'intensité plus faible que celle des groupements vinyliques, évolue peu (grade B) ou diminue de façon significative (grade A) lors du vieillissement en étuve.

Nous remarquons que pour les films vieillissant en étuve la variation des groupes vinyles est similaire à celle obtenue immédiatement après l'irradiation (cf. Chapitre II).

Le vieillissement thermique peut être considéré comme un prolongement du traitement radiochimique.

Pour les films vieillis en enceinte Q-UV, cette bande évolue rapidement dès le début du vieillissement. Les groupes vinyles proviennent essentiellement de la photolyse des cétones (réaction de Norrish II). Il est donc normal qu'ils n'apparaissent que dans le cas du vieillissement photochimique.

La figures III.14 présente les variations de l'absorbance des groupes vinyles pour les films irradiés sous azote et vieillis en étuve à 90°C.

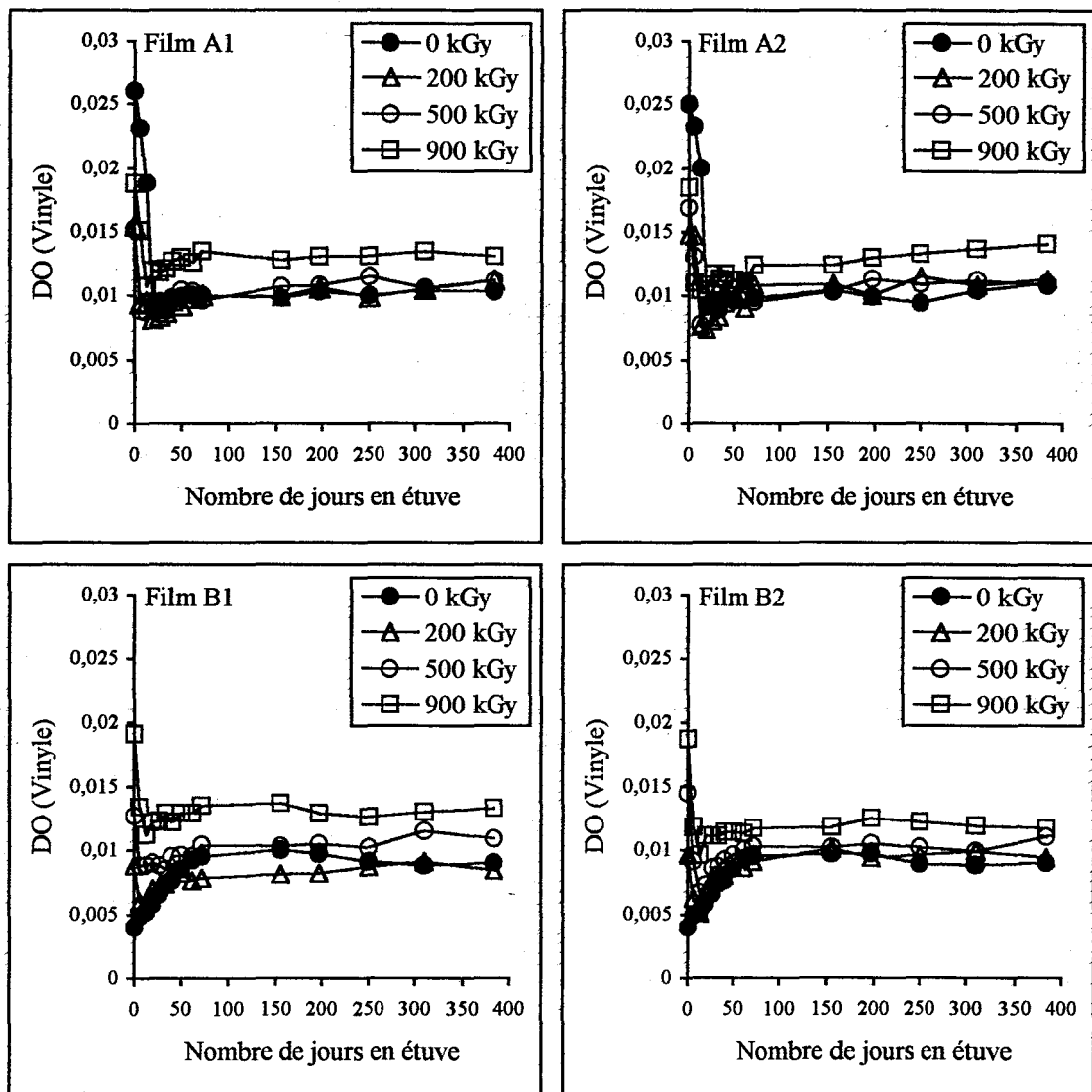
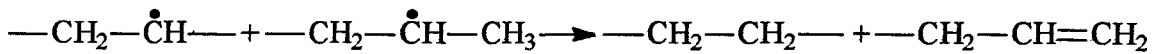


Figure III.14 : Variation de l'absorbance des groupements vinylyes pour les films irradiés sous azote vieillis en étuve à 90°C

Nous avons vu, dans le chapitre II, que deux réactions concomitantes sont à l'origine de l'évolution des groupes vinylyes au sein des films irradiés :

D'une part, les radicaux alkyles, par dismutation, créent des groupes vinyles :



D'autre part, ces radicaux réagissent avec ces mêmes groupes vinyles (réticulation du polymère) :



En ce qui concerne le vieillissement thermique, nous remarquons que le palier est atteint pour une absorbance, et donc une concentration, plus élevée pour les films irradiés. Comme il y a initialement plus de radicaux au sein des films irradiés, la réaction de dismutation des radicaux alkyles a lieu en de plus forte proportion au sein de ces mêmes films. Davantage de groupes vinyles sont créés.

La figures III.15 présente les variations de l'absorbance des groupes vinyles pour les films irradiés sous azote et vieillis en en enceinte Q-UV.

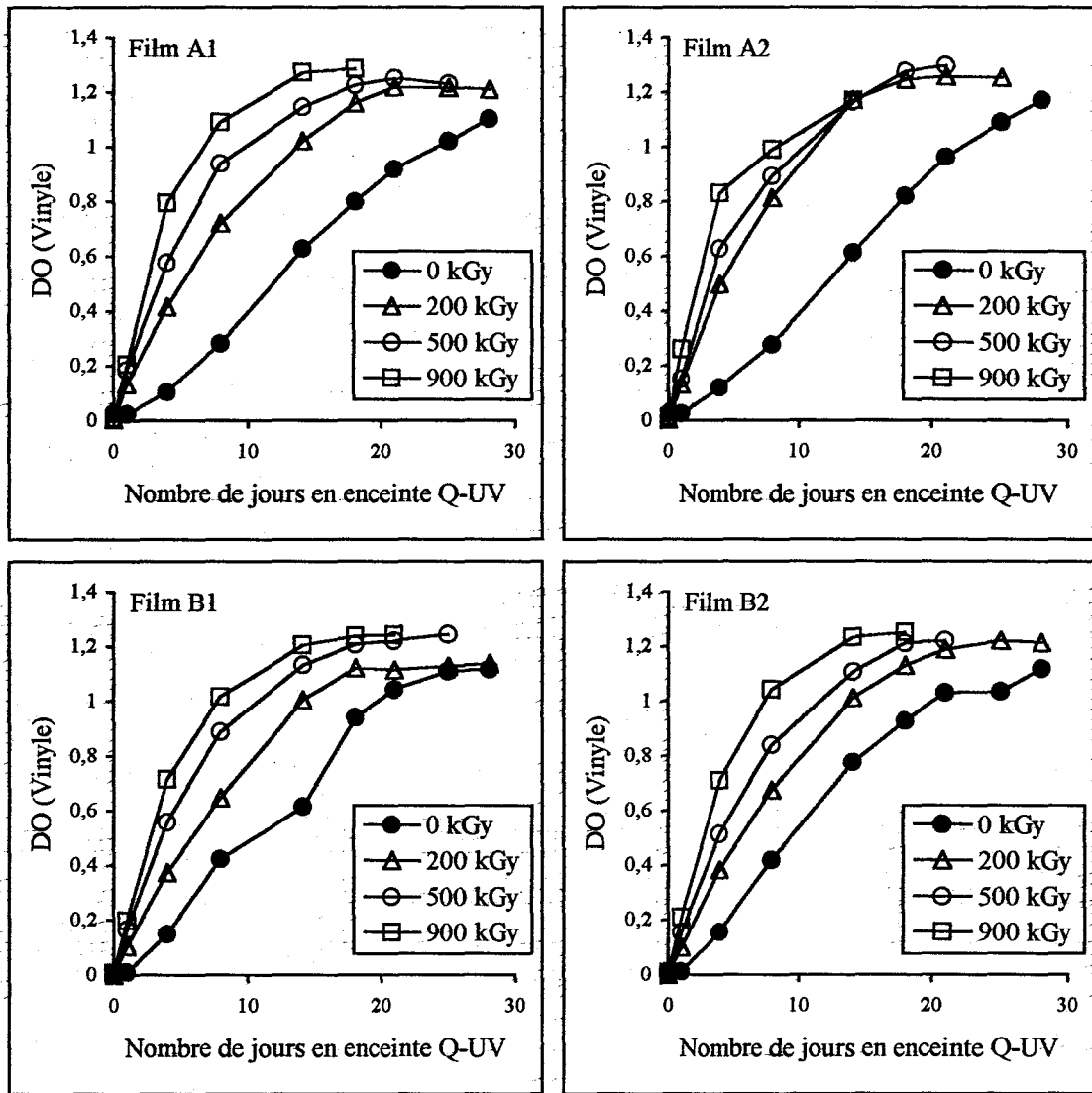


Figure III.15 : Variation de l'absorbance des groupements vinyles pour les films irradiés sous azote vieilliss en enceinte Q-UV

En ce qui concerne le vieillissement photochimique, l'augmentation de la concentration en groupes vinyles est très importante.

Nous avons tracé l'évolution de l'absorbance des vinyles en fonction de celle des carbonyles (Figure III.16).

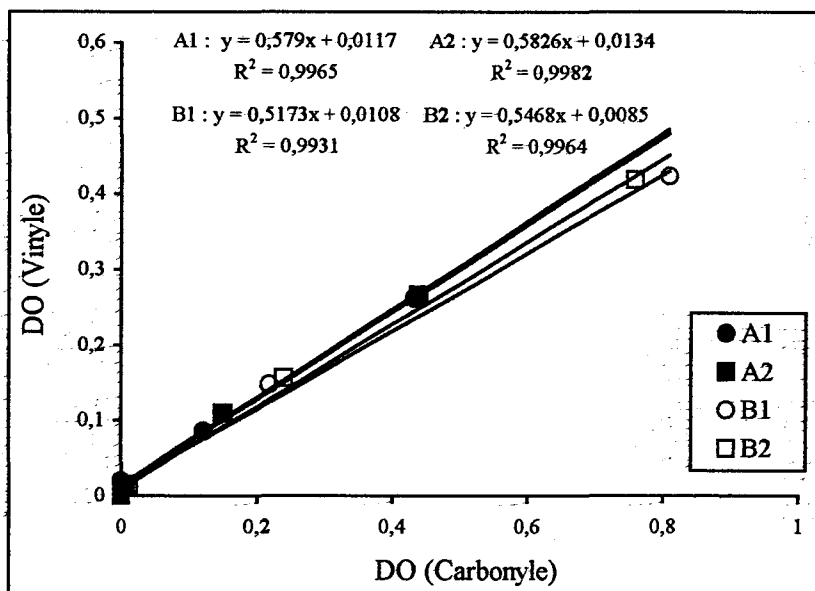


Figure III.16 : Evolution de la densité optique des vinyloxy en fonction de la densité optique des carbonyles pour les films non irradiés vieillis en enceinte Q-UV pendant 8 jours

Nous obtenons une relation linéaire ($r = 0,99$) entre l'augmentation de la concentration des vinyloxy et celle des carbonyles. Ceci indique qu'effectivement la photolyse des cétones a lieu principalement suivant la réaction de Norrish II (réaction 17).

Cette linéarité est mise en défaut après le 8^{ème} jour de vieillissement accéléré (Figure III.17).

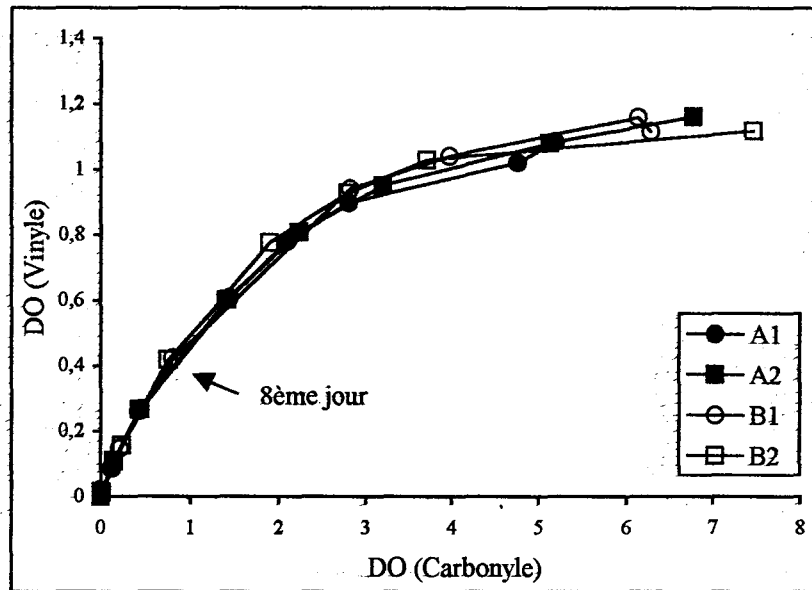


Figure III.17 : Evolution de la densité optique des vinyles en fonction de la densité optique des carbonyles pour les films non irradiés vieillis en enceinte Q-UV pendant 28 jours

A ce stade avancé de l'état d'oxydation du polymère, la vitesse de formation des groupes vinylo diminue. Les réactions de coupures de chaîne n'ont donc pas lieu uniquement par la réaction de Norrish II. La coupure en β d'un radical alkoxylo PO^\bullet (réaction 14) peut expliquer la formation plus importante de groupes carbonyles par rapport à la formation de groupements vinylo.

III.6.3.2.3.3) Evolution des groupes trans-vinylo :

Sur la figure III.18, nous avons reporté les variations d'absorbance des groupes trans-vinylo en fonction du temps pour les deux types de vieillissement étudiés.

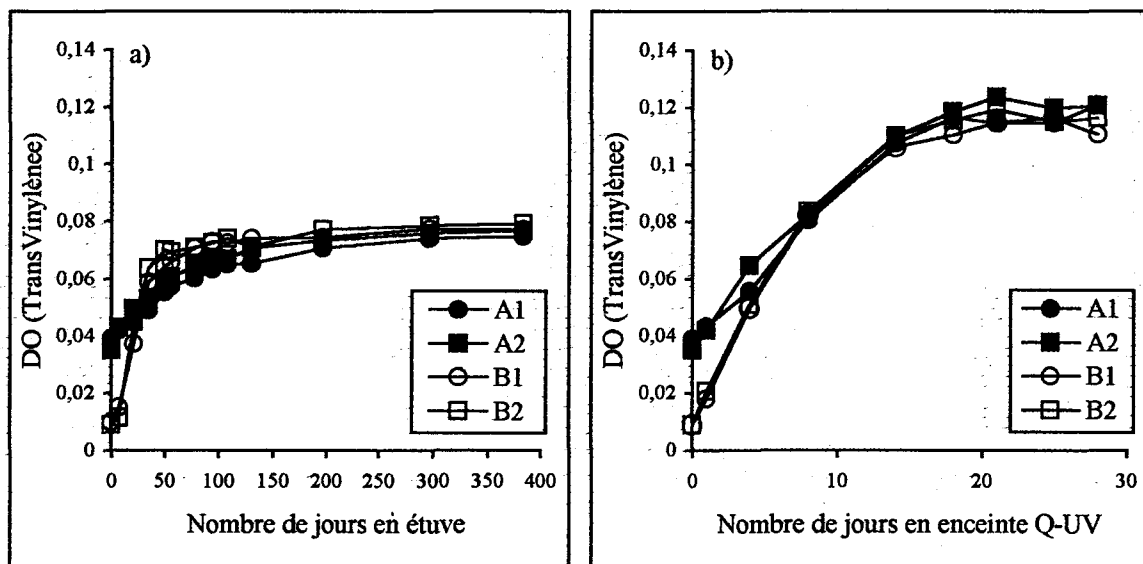


Figure III.18 : Variation de l'absorbance des groupements trans-vinylènes pour les films non irradiés vieilliss a) en étuve à 90°C b) en enceinte Q-UV

Pour les films vieilliss en enceinte Q-UV essentiellement, des bandes à 965 et 990 cm^{-1} , d'intensité faible comparée à celle des groupes vinyles, apparaissent progressivement au cours de la dégradation. Ces bandes sont caractéristiques respectivement d'un groupe éthylénique disubstitué trans et d'un groupe éthylénique mono-substitué.¹⁰⁰

La figure III.19 présente les variations de l'absorbance des groupes trans-vinylènes pour les films irradiés et vieilliss en étuve à 90°C.

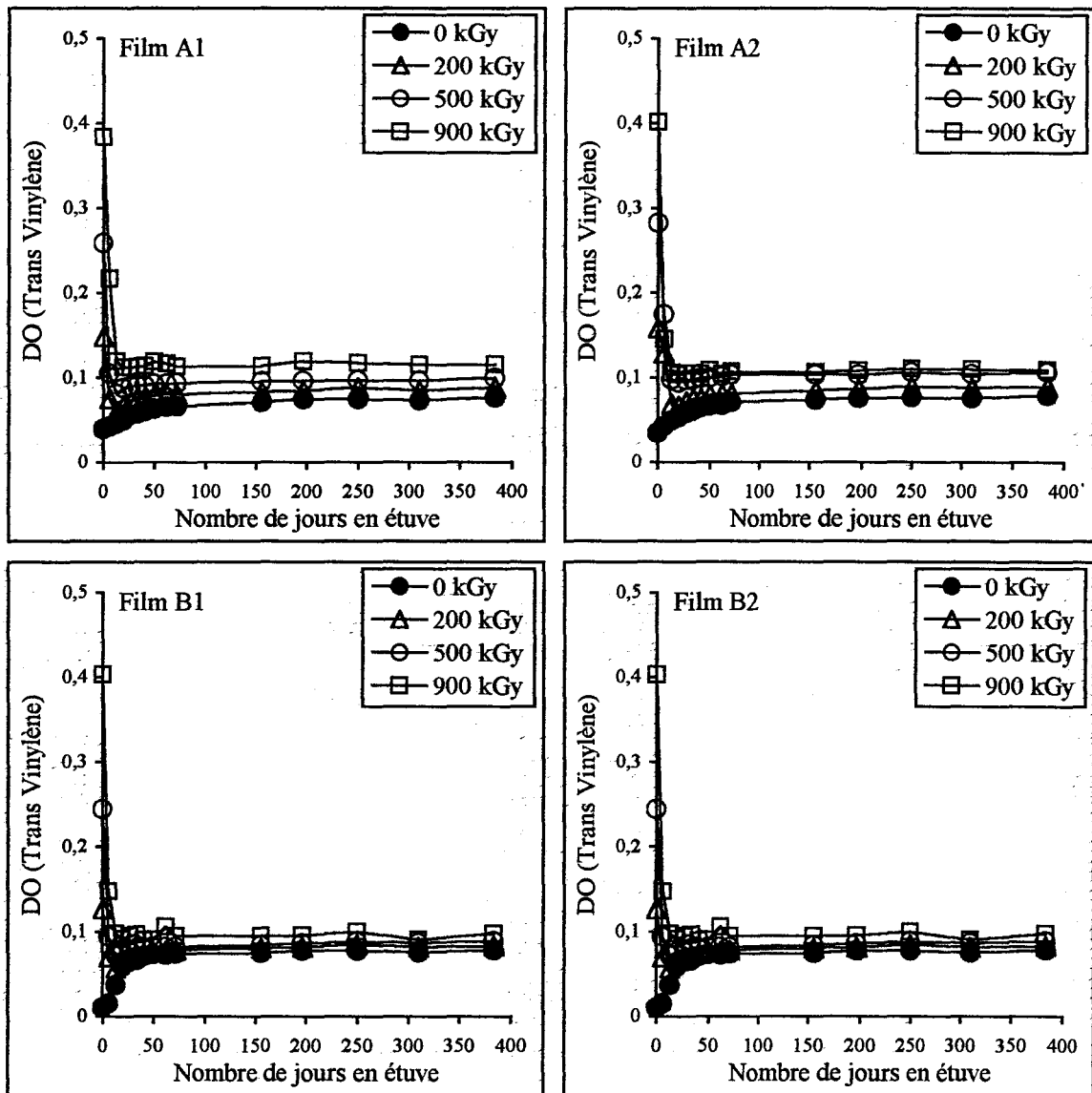


Figure III.19 : Variation de l'absorbance des groupements trans-vinylènes pour les films irradiés sous azote vieillis en étuve à 90°C

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, l'irradiation crée des groupes trans-vinylènes au sein des films.

Ces groupes sont très rapidement consommés lors du vieillissement thermique. Un palier commun aux films non irradiés et aux films irradiés est atteint.

La figure III.20 présente les variations de l'absorbance des groupes trans-vinylènes pour les films irradiés et vieillis en enceinte Q-UV.

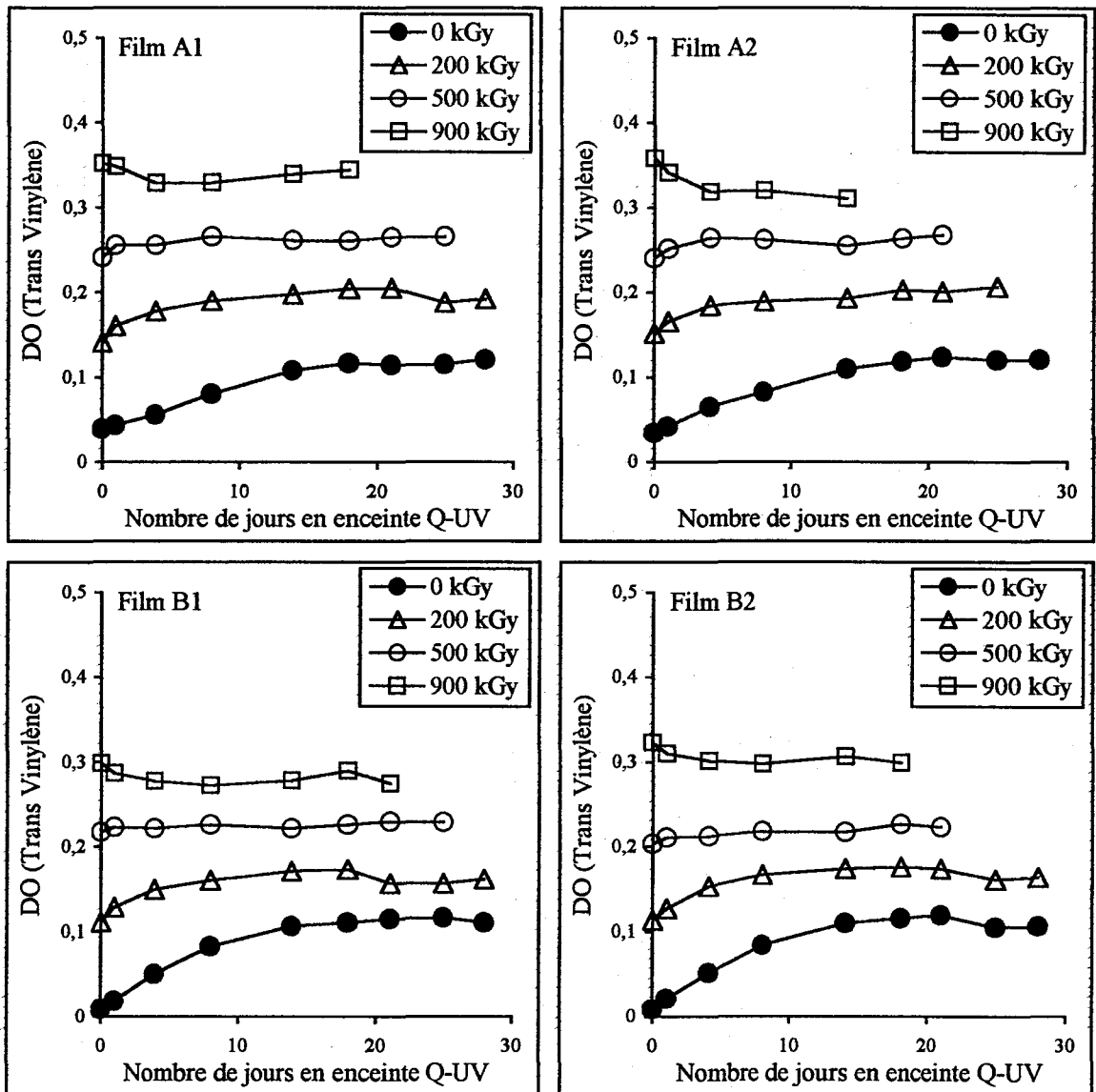


Figure III.20 : Variation de l'absorbance des groupements trans-vinylènes pour les films irradiés sous azote vieillis en enceinte Q-UV

Lors du vieillissement photochimique, nous pouvons remarquer une augmentation des groupes trans-vinylènes au sein des films non irradiés, tandis qu'il y aurait plutôt un phénomène de stabilisation de ces groupements au sein des films irradiés.

III.6.4) Cristallinité :

La figure III.21 présente l'évolution du taux de cristallinité en fonction du temps pour les deux types de vieillissement étudié.

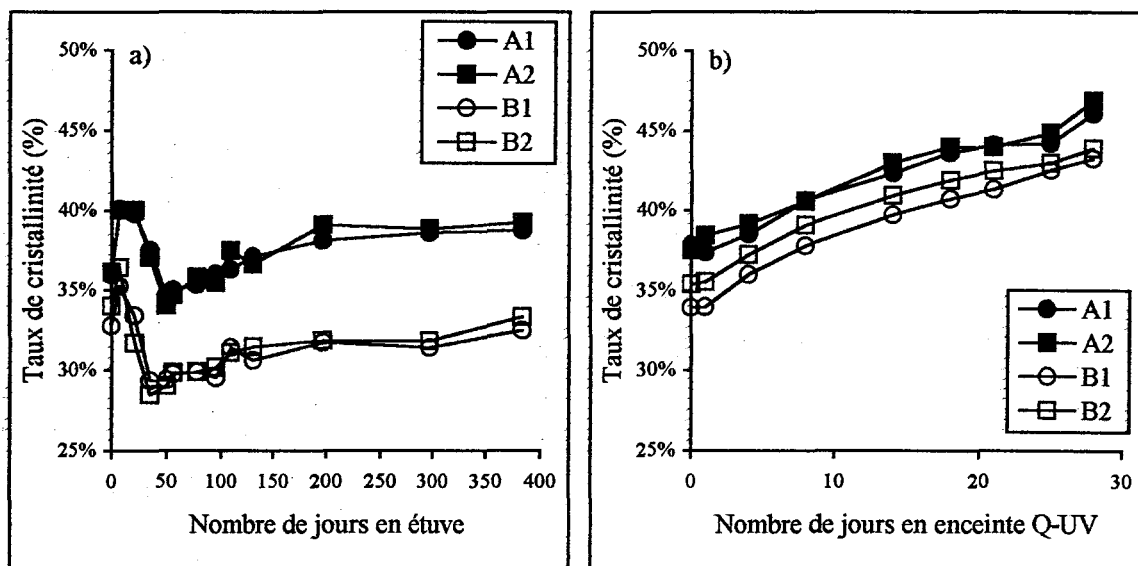


Figure III.21 : Variation du taux de cristallinité suivi par spectroscopie infrarouge pour les films non irradiés vieilliss a) en étuve à 90°C b) en enceinte Q-UV

Dans un premier temps, nous remarquons que lors du vieillissement thermique, la variation du taux de cristallinité n'est pas monotone, alors qu'elle l'est pour le vieillissement photochimique.

Durant la première semaine de la thermo-oxydation, nous assistons à une brusque augmentation du taux de cristallinité. Ensuite, pendant un mois, il diminue pour se stabiliser à une valeur proche de la valeur initiale.

On peut supposer que pendant la première période d'exposition, les coupures de chaînes prédominent. Il y a alors réarrangement des courts segments dans le domaine cristallin. Ensuite, la réticulation deviendrait concurrente, d'où la chute du taux de cristallinité. Enfin, un équilibre s'établirait. C'est pourquoi le taux de cristallinité ne varie pratiquement plus.

L'augmentation régulière du taux de cristallinité des échantillons exposés en enceintes de photovieillissement accéléré est expliquée par la diffusion et l'incorporation à

un domaine cristallin des courts segments provenant des réactions de coupures de chaînes ¹⁰¹. Il y a donc prédominance des réactions de coupures de chaînes sur les réactions de réticulation.

Les figures III.22 et III.23 présentent respectivement les variations du taux de cristallinité pour les films irradiés sous azote et vieillis soit en étuve à 90°C, soit en enceinte Q-UV.

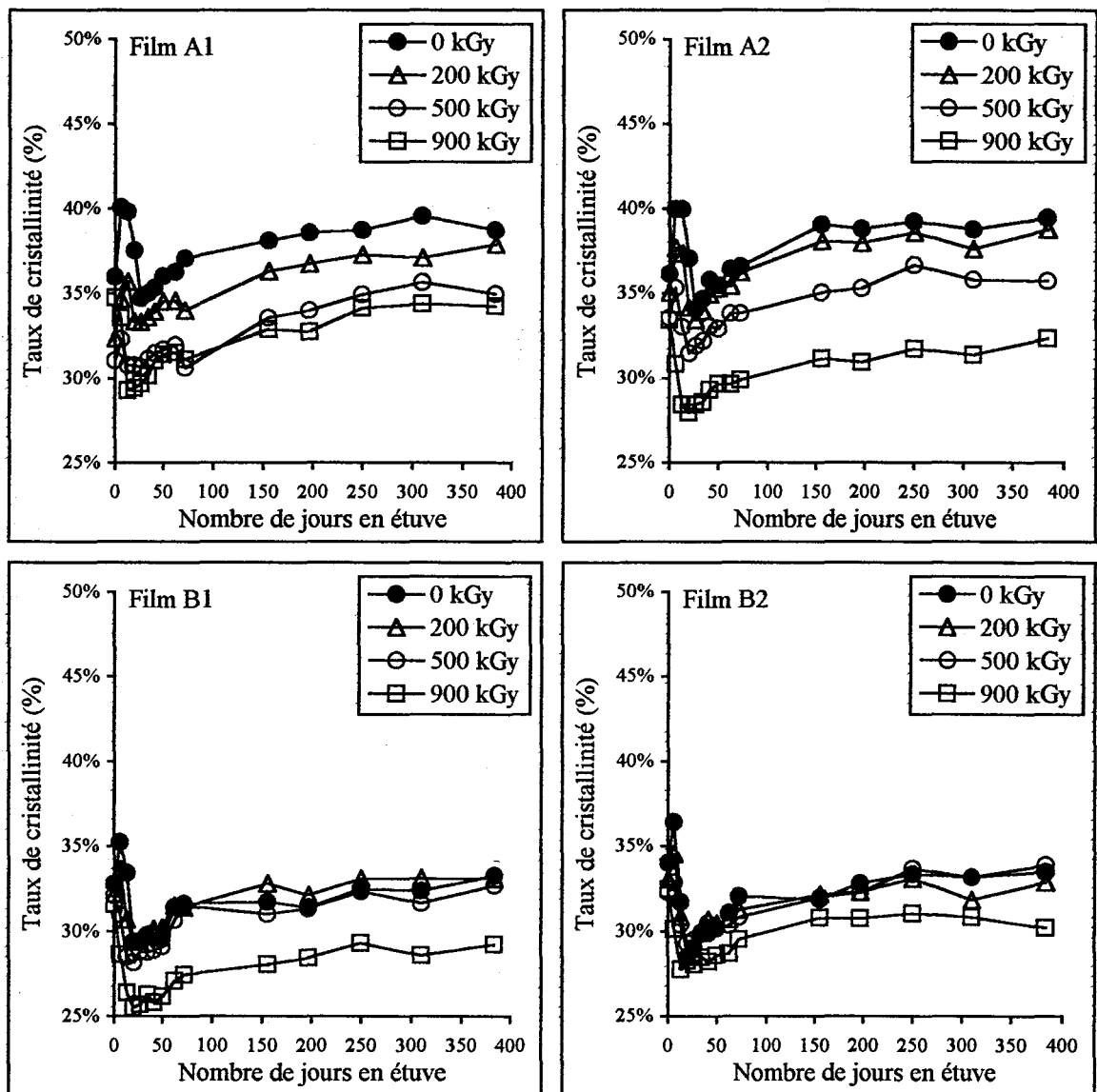


Figure III.22 : Variation du taux de cristallinité suivi par spectroscopie infrarouge pour les films irradiés sous azote et vieillis en étuve à 90°C

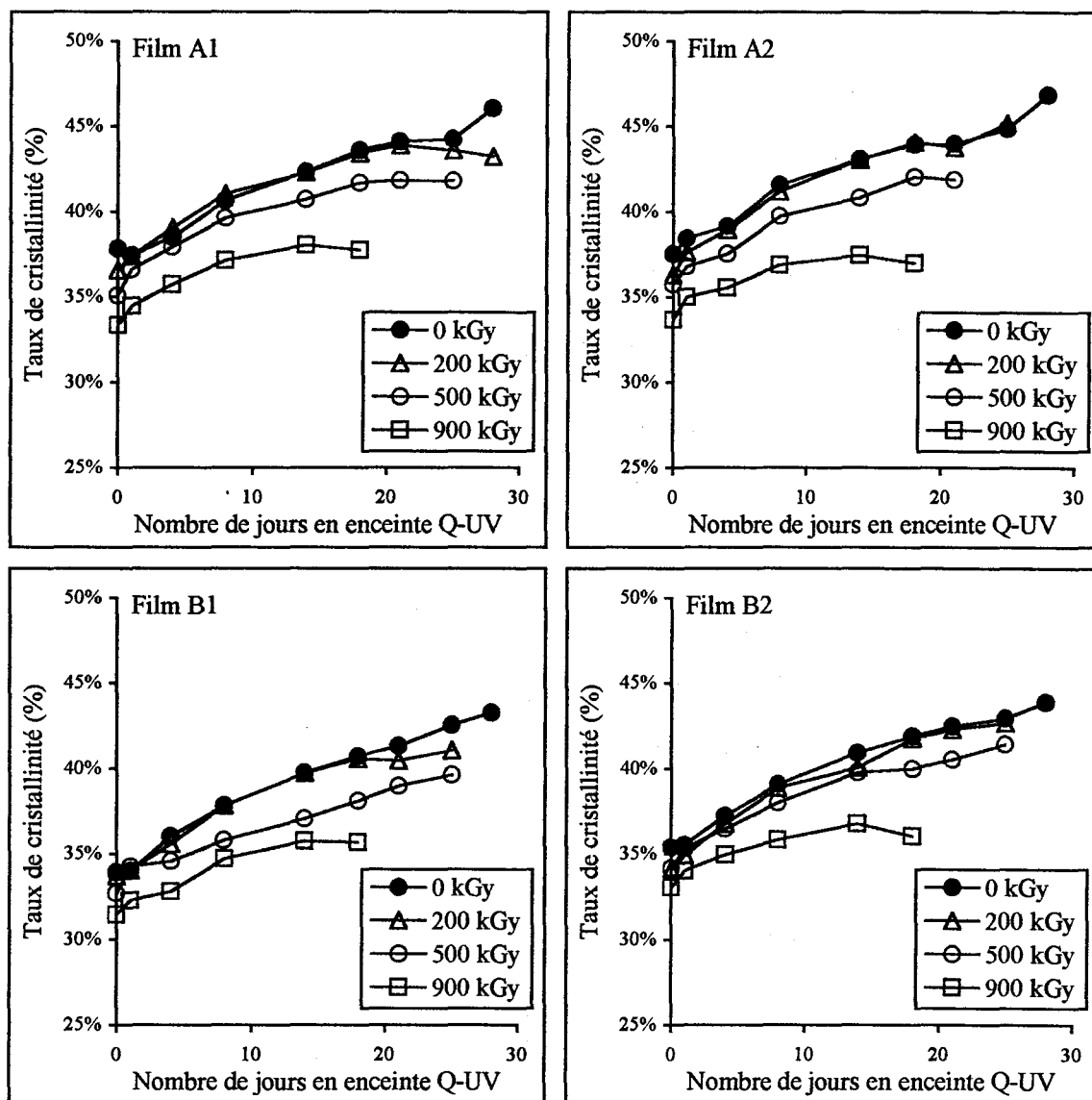


Figure III.23 : Variation du taux de cristallinité suivi par spectroscopie infrarouge pour les films irradiés sous azote et vieillis en enceinte Q-UV

Pour les deux types de vieillissement étudiés, nous constatons que l'évolution du taux de cristallinité des échantillons irradiés est similaire à celle des échantillons non irradiés.

Cette évolution a été vérifiée par analyse calorimétrique : l'allure des courbes obtenues à partir des essais de DSC est similaire.

La chute du taux de cristallinité due à l'irradiation se répercute sur le vieillissement. L'influence de la dose sur la variation du taux de cristallinité lors du vieillissement est plus marquée pour les films A que pour les films B.

III.6.4.1) Effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques du matériau peuvent chuter d'une façon dramatique lors d'une exposition prolongée. Le vieillissement des films de PE entraîne, du point de vue de la structure chimique du polymère, une compétition entre les réactions de réticulation et de scission de chaînes. Les premières prédominent en début d'exposition, ce qui augmente les valeurs de la contrainte à la rupture et du module de Young, tandis que les réactions de coupures de chaînes provoquent ensuite une chute des propriétés à la rupture.

On a vu que durant la déformation du polymère dans un essai de traction, le matériau passe d'une structure lamellaire à une structure fibrillaire. L'intégrité mécanique de la fibrille est assurée par la présence des molécules liens. La réticulation s'oppose au glissement des chaînes les unes par rapport aux autres.¹⁰² Lorsqu'elle a lieu dans la phase cristalline, elle inhibe la déformation en limitant le glissement à travers les lamelles.¹⁰³ Cette amélioration des propriétés mécaniques à la rupture est généralement observée durant les premiers stades du vieillissement^{64, 80}. On attribue généralement cette évolution à la réticulation du matériau⁶⁴ bien que ce résultat ne soit pas toujours confirmé. En effet, des études^{104, 105, 106} ont montré que cette augmentation des propriétés mécaniques serait due à l'augmentation des courtes chaînes au sein du matériau : elles influenceraient la formation d'une structure ayant une morphologie caractérisée par de meilleures propriétés mécaniques.

La chute des propriétés mécaniques est une conséquence directe des réactions de coupures de chaînes, mais une corrélation simple ne semble pas exister entre ces deux paramètres.^{90, 107}

Nous avons reporté sur la figure III.24 les variations de la contrainte à la rupture en fonction du temps passé dans l'enceinte de vieillissement pour les deux types de vieillissement étudiés.

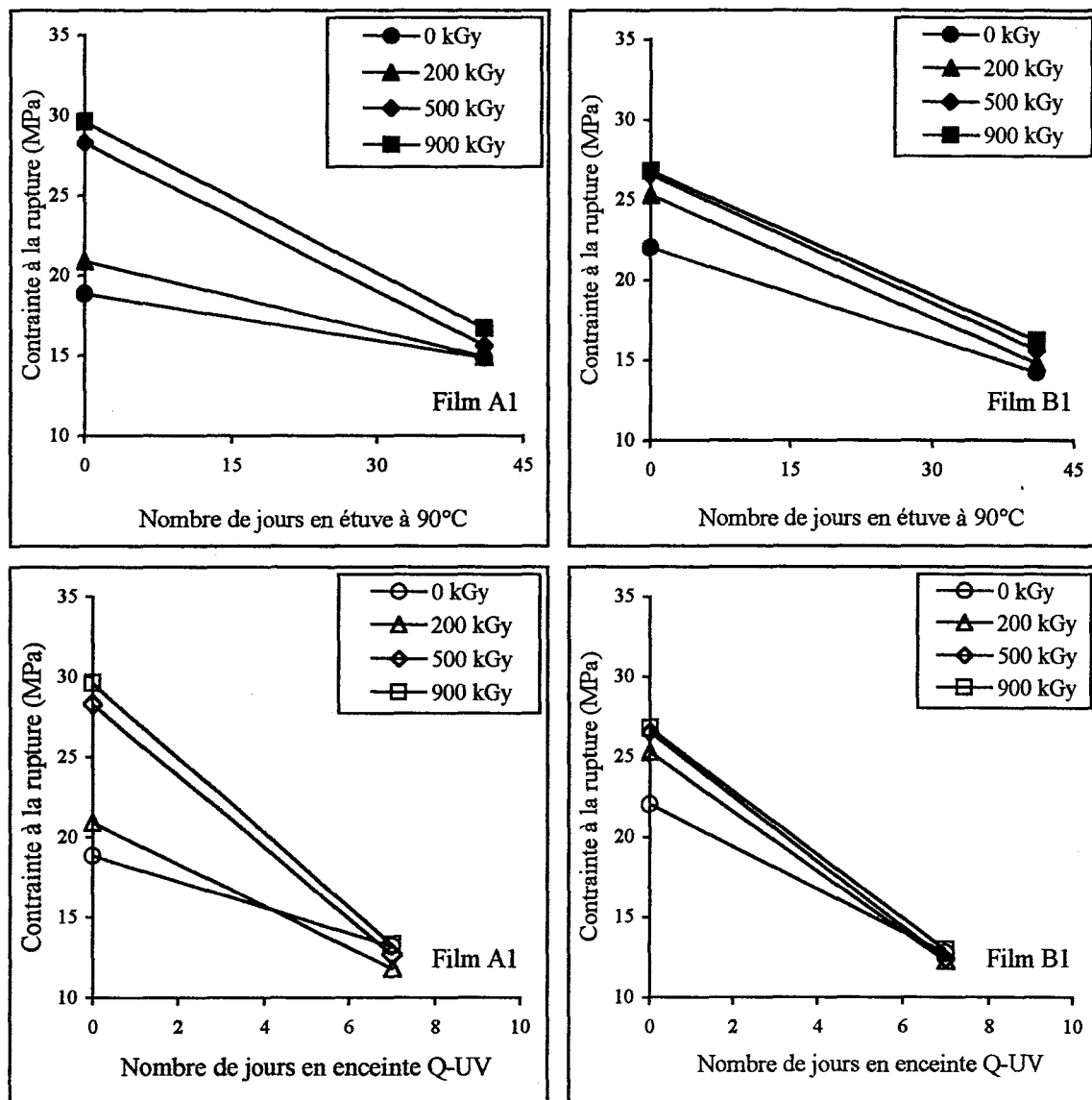


Figure III.24 : Variation de la contrainte à la rupture lors du vieillissement

Pour les deux types de vieillissement, nous remarquons une importante diminution de la contrainte à la rupture, et ce, malgré l'augmentation du taux de cristallinité. On peut donc en conclure que les coupures de chaînes prédominent.

Dans le tableau III.3, nous rappelons les concentrations en groupes carbonyles au sein des films vieillis 41 jours en étuve à 90°C ou 7 jours en enceinte Q-UV.

[CO] (mol/l)	A1	B1
41 en étuve à 90°C	$87,7.10^{-2}$	$91,7.10^{-2}$
7 jours en enceinte Q-UV	$7,5.10^{-2}$	15.10^{-2}

Tableau III.3 : Concentration en groupes carbonyles dans les films vieillis soit 41 jours en étuve à 90°C, soit 7 jours en enceinte Q-UV

L'avancement des réactions d'oxydation est plus élevé dans les films vieillis 41 jours en étuve que dans ceux vieillis 7 jours en enceinte Q-UV. Pourtant, la dégradation des propriétés mécaniques est plus importante pour les films vieillis au Q-UV.

Mesurer l'absorbance des groupes carbonyles afin d'évaluer l'évolution des propriétés mécaniques n'est un critère pertinent que pour des films vieillis photochimiquement. En effet, du fait du mécanisme particulier au vieillissement photochimique, à savoir les réactions de Norrish II, l'apparition d'un groupe carbonyle est simultanée à une coupure de chaîne. Ce n'est, bien entendu, pas le cas en vieillissement thermique.

Tous les auteurs sont d'accord pour affirmer que l'allongement à la rupture est la grandeur mécanique qui représente le mieux l'état de dégradation du matériau. Ils introduisent alors la notion de durée de vie : c'est le temps nécessaire pour que l'allongement à la rupture atteigne 50% de sa valeur initiale.

La figure III.25 présente l'évolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement : soit 41 jours en étuve à 90°C, soit 7 jours en enceinte Q-UV.

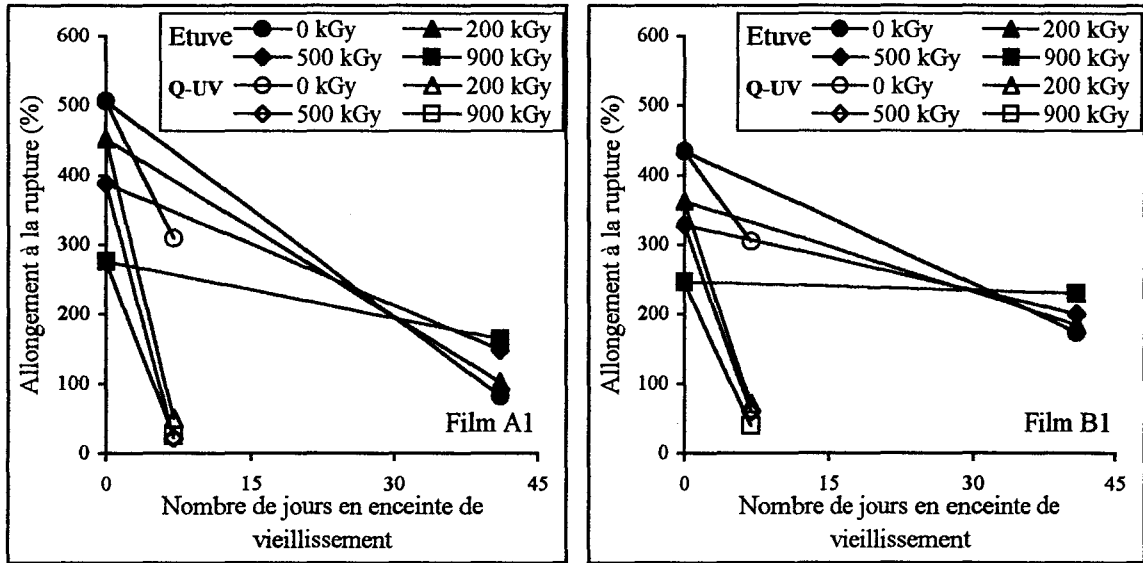


Figure III.25 : Variation de l'allongement à la rupture lors du vieillissement

C'est la rupture de molécules liens dans la phase amorphe qui est à l'origine de la diminution de l'allongement à la rupture.

Pour les films vieillis en étuve à 90°C, nous remarquons que plus la dose d'irradiation est grande, moins la diminution de l'allongement à la rupture est importante. Par contre, pour les films vieillis en enceinte Q-UV, l'irradiation induit le phénomène inverse : la chute de l'allongement à la rupture des films irradiés est extrêmement brutale.

EN RESUME ...

Dans ce chapitre, nous avons voulu mettre en évidence les conséquences de l'irradiation sur la stabilité dans le temps des films de polyéthylène.

Nous avons décidé de mettre en œuvre deux types de vieillissement accéléré : un vieillissement thermique, en étuve ventilée à différentes températures et un vieillissement photochimique, en enceinte Q-UV.

La première partie de ce chapitre était consacrée à l'étude des modifications chimiques inhérentes au vieillissement. Par spectroscopie infrarouge, nous avons suivi l'évolution des groupes carbonyles et hydroxyles, principaux produits de l'oxydation. Nous nous sommes également intéressés à l'évolution du squelette hydrocarboné (suivi des insaturations de type vinyldènes, vinyles et trans-vinylènes). Globalement, les quatre films réagissent de la même façon face au vieillissement.

Pour le vieillissement thermique, pratiquement aucun changement n'est observé dans le domaine des hydroxyles. Par contre, pour les films vieillis en enceinte Q-UV, nous avons noté l'apparition d'une large bande dans cette zone. Etant donné qu'en vieillissement photochimique les hydroperoxydes sont photolysés au fur et mesure de leur formation, nous avons conclu qu'il s'agit de groupements hydroxyles appartenant soit aux fonctions alcool, soit aux molécules d'eau.

Pour les deux types de vieillissement étudiés, nous avons observé une forte augmentation de l'intensité de la bande à 1715 cm^{-1} , caractéristique des groupes C=O sous forme de cétones. Toutefois, la cinétique d'oxydation n'est pas du tout la même selon le vieillissement considéré. Pour les films vieillis en étuve, un palier est atteint dès les premières semaines de vieillissement, alors que pour les films vieillis en enceinte Q-UV, le vieillissement est de type exponentiel.

Pour les films vieillis en étuve, l'évolution des insaturations est similaire à celle que nous avons observée de suite après irradiation. Par contre, pour les films vieillis en enceinte Q-UV, des différences notables ont été observées, notamment pour les insaturations de type vinyle. En effet, en photochimie, la photolyse des cétones a lieu essentiellement suivant la réaction de Norrish II. Aussi, nous observons une forte augmentation de l'intensité de la bande à 910 cm^{-1} , caractéristique des groupes vinyles. En

ce qui concerne les insaturations de type trans-vinylène, pour les films vieillis en étuve, les doubles liaisons créées lors de l'irradiation sont très rapidement consommées. Un palier commun aux films non irradiés et aux films irradiés est atteint. Pour les films vieillis en enceinte Q-UV, nous avons observé un phénomène de stabilisation de ces groupements au sein des films irradiés.

Ensuite, nous nous sommes penchés sur l'évolution des propriétés physique et mécanique.

Par spectroscopie infrarouge, nous avons étudiés les effets du vieillissement sur le taux de cristallinité. Lors du vieillissement thermique, la variation du taux de cristallinité n'est pas monotone : pendant les premières semaines, nous avons assisté à une brusque augmentation du taux de cristallinité. Puis, il a diminué, pour se stabiliser à une valeur proche de la valeur initiale. Par contre, lors du vieillissement photochimique, il a augmenté de façon régulière pendant les 28 jours qu'a duré l'expérience.

Des essais de traction uniaxiale nous ont permis de lier les modifications chimiques aux modifications des propriétés à la rupture pour le vieillissement photochimique. Par contre, pour le vieillissement thermique, l'apparition des cétones n'est pas un critère pertinent pour évaluer la chute des propriétés mécaniques.

CONCLUSION

Ce travail avait un double objectif :

- Mettre en place au laboratoire les techniques d'analyse permettant l'étude des effets du traitement sous faisceau d'électrons de thermoplastiques,
- Appliquer ces techniques à des films bi-étirés de polyéthylène basse densité obtenus par extrusion - soufflage afin d'étudier la spécificité des réponses au traitement sous faisceaux d'électrons de tels matériaux.

Dans une première partie, nous nous sommes appliqués à présenter brièvement le polyéthylène et ses différents procédés de fabrication, puis à expliquer les effets du bombardement électronique sur les polymères. Ensuite, nous avons récapitulé les différentes méthodologies expérimentales pouvant être mises en œuvre lors de l'étude de films thermoplastiques réticulés sous faisceau d'électrons. Enfin, nous avons exposé les principes de l'extrusion soufflage et défini les principaux paramètres de mise en œuvre.

Dans le chapitre deux, nous avons établi des corrélations entre les conditions de mise en œuvre, la dose appliquée et les propriétés finales des films.

Des mesures de taux de gel ont permis de déterminer le taux de réticulation obtenu pour chaque dose. L'application à ces données de l'équation de Charlesby-Pinner nous a permis d'avoir une idée du rendement radiochimique de réticulation et de coupures de chaînes. La connaissance de la masse moléculaire entre nœuds de réticulation nous a permis de connaître la densité de réticulation des réseaux obtenus.

L'analyse spectrophotométrique IRTF nous a permis de suivre l'évolution du squelette hydrocarboné et l'apparition dans les films de produits d'oxydation. Nous avons montré que les effets étaient qualitativement identiques quelle que soit l'atmosphère d'irradiation : air, donc en atmosphère oxygénée ou atmosphère inerte (azote).

Parallèlement, nous avons suivi l'évolution de la morphologie de nos films par analyse enthalpique différentielle. Nous avons déterminé l'évolution du taux de cristallinité et de la température de fusion en fonction de la dose reçue.

L'analyse des propriétés mécaniques a permis de mettre en évidence les effets généraux de l'irradiation sur les films soufflés. Nous avons remarqué que le module de

Young était peu affecté par l'irradiation, sa diminution étant essentiellement attribuée à la chute du taux de cristallinité. Par contre, l'augmentation de la contrainte à la rupture, supérieure à 50% pour une dose de 900 kGy, est appréciable. Pour la même dose, la diminution de l'allongement à la rupture reste raisonnable : il n'est jamais inférieur à 200 %.

Les essais d'analyse mécanique dynamique nous ont essentiellement permis de mettre en évidence les différentes températures de relaxations α et β selon le grade de polyéthylène étudié. Par contre, les effets de l'irradiation sont difficilement décelable par cette méthode.

L'étude des propriétés de rétraction a mis en évidence l'existence d'une corrélation linéaire entre les déformations d'étirage et les déformation de retrait. L'influence de l'irradiation sur ces propriétés a été clairement établie : les films qui ont été irradiés ont des taux de rétraction beaucoup plus faibles.

L'aspect « vieillissement » des films irradiés a été développé dans le chapitre trois. L'analyse chimique à l'échelle moléculaire par spectroscopie infrarouge nous a permis de suivre l'évolution du matériau dans le temps et d'identifier les produits résultant de la thermo ou de la photo -oxydation du matériau. A l'échelle macroscopique, les essais de traction uniaxiale nous ont permis d'établir que le taux d'avancement de la réaction d'oxydation n'était pas lié à la chute des propriétés mécaniques à la rupture du matériau.

Les méthodes d'analyse que nous avons mises au point pourront dans l'avenir être mise à profit pour d'autres travaux. Nous avons déjà obtenu des résultats significatifs sur des films de polypropylène.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- ¹ F. Rocaboy, Comportement thermique de polyéthylènes synthétiques, T1, Masson & Cie, Paris (1972)
- ² D.C. Bugada, A. Rudin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 87 (1987)
- ³ Bunn, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 482 (1939)
- ⁴ D.C. Bassett, Comprehensive Polymer Science Vol.1, Ed. G. Allen, Pergamon Press England (1989)
- ⁵ J.L. Koenig, M.J. Hammon, *Makromol. Chem.*, **99**, 193 (1966)
- ⁶ L. Mandelkern, Comprehensive Polymer Science Vol.2, Ed. G. Allen, Pergamon Press England (1989)
- ⁷ A. Peterlin, K. Sakaoku, *Makromol. Chem.*, **108**, 234 (1967)
- ⁸ B. Wunderlich, Macromolecular Physics, T1, Academic Press, New York (1980)
- ⁹ J.J. Coughlan, D.P. Hug, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Ed., Ed. Mark, Bikales, 383 (1988)
- ¹⁰ *Oil and Gas Journal*, Petrochemical report, 56 (May 13, 1996)
- ¹¹ A. Chapiro, Radiation chemistry of polymeric systems, Wiley - Interscience, New York (1962)
- ¹² A. Charlesby, Atomic Radiation and Polymers, Pergamon Press Ltd, Oxford UK (1960)
- ¹³ A. Charlesby, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A215**, 187 (1952)
- ¹⁴ A. Chapiro, *J. Chim. Phys.*, **52**, 246 (1955)
- ¹⁵ A. A. Miller, E. J. Lawton, J. S. Balwitt, *J. Phys. Chem.*, **60**, 599 (1956)
- ¹⁶ M. Dole, D.C. Miller, T. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1580 (1958)
- ¹⁷ G.N. Patel, A. Keller, *J. Polymer Sci., Polym. Phys. Ed*, **13**, 303 (1975)
- ¹⁸ G.N. Patel, A. Keller, *J. Polymer Sci., Polym. Phys. Ed*, **13**, 323 (1975)
- ¹⁹ P.J. Henderson, A.J. Wallace, *Polymer*, **30**, 2209 (1989)
- ²⁰ A. Charlesby, N.H. Hancock, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A218**, 245 (1953)
- ²¹ E.J. Lawton, P.D. Zeman, J.S. Balwitt, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3437 (1954)
- ²² R.E. Schuller, *Radiat. Phys. Chem.*, **14**, 171 (1979)
- ²³ M. Dole, C. Keeling, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6082 (1953)
- ²⁴ M. Dole, C. Keeling, D.G. Rose, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4304 (1954)
- ²⁵ E.J. Lawton, A.M. Bueche, J.S. Balwitt, *Nature*, **172**, 76 (1953)

- ²⁶ J. Lacoste, D.J. Carlsson, S. Falicki, *Polym. Deg. Stab.*, **34**, 309 (1991)
- ²⁷ F. Tudos, M. Iring, *Acta Polym.*, **39**, 19 (1988)
- ²⁸ J. Petruj, J. Marchal, *Radiat. Phys. Chem.*, **16**, 27 (1980)
- ²⁹ A. Charlesby, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A249**, 367 (1959)
- ³⁰ J. Bost, Technologie Plasturgie, T.2, Ed. Technique et Documentation (1982)
- ³¹ R. Arnaud, J.L. Gardette, J. Lacoste, A. Rivaton, *Supplément à L'actualité chimique – Photochimie*, **7**, 134 (1994)
- ³² S. K. Bhateja, R. J. Young, E. H. Andrews, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 523 (1983)
- ³³ P. G. Klein, D. W. Woods, I. M. Ward, , *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1359 (1987)
- ³⁴ W.H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **11**, 45 (1943)
- ³⁵ N.H. Ladizesky, Y. Chaoting, I.M. Ward, *J. Macromol. Sci. – Phys.*, **B25**, 185 (1986)
- ³⁶ W. F. Busse, G. H. Bowers, *J. Polym. Sci.*, **31**, 251 (1958)
- ³⁷ A. Charlesby, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A222**, 60 (1954)
- ³⁸ E. J. Lawton, J. S. Balwitt, A.M. Bueche, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1703 (1954)
- ³⁹ P.J. Flory, J. Rehner, *J. Chem. Phys.*, **11**, 521 (1943)
- ⁴⁰ Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters, CRC Press (1983)
- ⁴¹ L. Zakrewski, L. Jacque, P. Dubois, *Ind. Plast. Mod.*, **12**, 49 (1960)
- ⁴² A. Weissberger, *Techn. Organ. Chem.*, Vol.9, Chem. Appl. Spectro.
- ⁴³ L. Titratu-Moldovan, *Plast. Mod. Elast.*, 145 (1969).
- ⁴⁴ R.G.J. Miller, H.A. Willis, *J. Polym. Sci.*, **19**, 485 (1956)
- ⁴⁵ G. N. Patel, A. Keller, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 303 (1975)
- ⁴⁶ P. G. Klein, N.H. Ladizeski, I. M. Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 1093 (1986)
- ⁴⁷ G. Papet, *Thèse de doctorat*, ENSAM Paris (1987)
- ⁴⁸ S.K. Bhateja, E.K. Andrews, *Polymer*, **24**, 160 (1983)
- ⁴⁹ E. Jager, J. Muller, B.J. Jungnickel, *Prog. Colloid. Polym. Sc.*, **71**, 145 (1985)
- ⁵⁰ B.C. Loft, *J. Polym. Sci., Symp.* **49**, 127 (1975)
- ⁵¹ P.H. Lindermeyer, *J. Polym. Sci., Part C*, **1**, 5 (1939)

- ⁵² L. Mandelkern, *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 2, Ed. G. Allen, Pergamon Press, England (1989)
- ⁵³ R.H. Boyd, *J. Polym. Sci Polym. Phys.*, **21**, 493 (1983)
- ⁵⁴ C.L. Choy, W.P. Leung, *J. Polym. Sci Polym. Phys.*, **23**, 1759 (1985)
- ⁵⁵ F. De Candia, A. Perullo, V. Vittoria, A. Peterlin, *J. Polym. Sci*, **28**, 1815 (1983)
- ⁵⁶ G. Meinel, A. Peterlin, *J. Polym. Sci, Part A-2*, **9**, 67 (1971)
- ⁵⁷ M. Yasumiwa, S. Tsubakihara, C. Nakafuku, *Polym. J.*, **20**, 1075 (1988)
- ⁵⁸ J.L. Koenig, D.E. Withenhafer, *Makromol. Chem.*, **99**, 193 (1966)
- ⁵⁹ K. Sakaoku, A. Peterlin, *Makromol. Chem.*, **108**, 234 (1967)
- ⁶⁰ Eirich, *Rheology*, Vol.5, Academic Press, Inc., New York (1959)
- ⁶¹ B. Wunderlich, *J. Polym. Sci., part C*, 163 (1963)
- ⁶² M. Takayanagi, K. Imada, T. Kajiyama, *J. Polym. Sci., Part C*, **15**, 263 (1966)
- ⁶³ I.M. Ward - *Mechanical properties of solid polymers*, Second Edition, Wiley – Interscience (1983)
- ⁶⁴ J. Verdu, *Vieillissement des plastiques*, Afnor, Eyrolles, (1984)
- ⁶⁵ P.J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York (1953)
- ⁶⁶ J.E. Mark, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **11**, 135 (1976)
- ⁶⁷ N Alberola, J.Y. Cavaille, J. Perez, *Eur. Polym. J.*, **28**, 935 (1992)
- ⁶⁸ R. Popli, M. Glotin, , L. Mandelkern, *J. Polym. Sci, Polym. Phys.*, **22**, 407 (1984)
- ⁶⁹ G. Menges, W.O. Predöhl, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 394 (1975)
- ⁷⁰ J.P. Sargent, *Thèse de doctorat*, Université de Strasbourg (1977)
- ⁷¹ E. Foldes, G. Keresztury, M. Iring, F. Tudos, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **187**, 87 (1991)
- ⁷² W.L. Hawkins, *Polym. Eng. Sc.*, **5**, 3, 196 (1965)
- ⁷³ J.R. Shelton, *Stabilization against thermal oxidation in: Polymer Stabilisation*, NY, Wiley Interscience (1972)
- ⁷⁴ M. Baum, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**, 281 (1960)
- ⁷⁵ J.P. Luongo, *J. Polym. Sci.*, **42**, 1391 (1960)
- ⁷⁶ A.V. Tobolsky, D.J. Metz, R.B. Mesrobian, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1942 (1950)

- ⁷⁷ E. Fanton, B. Arthenor, H. Seiner, R. Arnaud, J. Lemaire, *Caoutchouc et Plastiques*, **659**, 135 (Avril 1986)
- ⁷⁸ F. Gugumus, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **182**, 85 (1990)
- ⁷⁹ F. Gugumus, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **182**, 111 (1990)
- ⁸⁰ J.E. Guillet, *Pure and Appl. Chem.*, **52**, 285 (1980)
- ⁸¹ J. Verdu, *Plastiques Modernes et Elastomères* (Mars 1973)
- ⁸² J. Lacoste, D.J. Carlsson, S. Falicki, D.M. Wiles, *Polym. Degrad. Stab.*, **34**, 309 (1991)
- ⁸³ J. Verdu, *Technique de l'ingénieur, Plastique*, **A3151** (1990)
- ⁸⁴ J.L. Bolland, *Quart. Rev. London*, **3**, 1 (1949)
- ⁸⁵ H. Hinskens, S. Moss, J.R. Pauquet, H. Zweifel, *Polym. Degrad. Stab.*, **34**, 279 (1991)
- ⁸⁶ J.F. Heacock, F.B. Mallory, F.B. Gay, *J. Polym. Sci., Part A1*, **6**, 2921 (1968)
- ⁸⁷ J. Lemaire, R. Arnaud, J.L. Gardette, *Entropie*, **127**, 28 (1986)
- ⁸⁸ F. Gugumus, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **176-177**, 27 (1990)
- ⁸⁹ F. Sitek, J.E. Guillet, *J. Polym. Sci., Symp.*, **57**, 343 (1976)
- ⁹⁰ A. Torikai, S. Nagaya, K. Fueki, *Polym. Deg. Stab.*, **19**, 279 (1987)
- ⁹¹ A. Torikai, S. Nagaya, K. Fueki, *J. Polym. Sci., Part A*, **28**, 3639 (1990)
- ⁹² A. Torikai, S. Nagaya, H. Shirakawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1637 (1990)
- ⁹³ Beachell, *J. Polym. Sc.*, **21**, 113 (1956)
- ⁹⁴ R. Arnaud, J.L. Gardette, J. Lacoste, A. Rivaton, *Supplément à L'actualité chimique – Photochimie*, **7**, 134 (1994)
- ⁹⁵ F. Grafmuller, E. Husemann, *Macromol. Chem.*, **40**, 161 (1960)
- ⁹⁶ T. Okada, L. Mandelkern, *J. Polym. Sci., Part A2*, **5**, 239 (1967)
- ⁹⁷ J.F. Rabek, *Photostabilization of polymers*, Elsevier Applied Science, London and New York (1990)
- ⁹⁸ C. Latocha, Z. Schneider, M. Uhniat, *Thermochimica Acta*, **93**, 199 (1985)
- ⁹⁹ R.G. Bauman, S.H. Maron, *J. Polym. Sci.*, **1**, 22 (1956)
- ¹⁰⁰ O. Shun-Ichi, S. Shun-Ichi, N. Isamu, *J. Polym. Sci., Part A*, **1**, 605 (1963)
- ¹⁰¹ N.C. Billingham, P. Preitice, T.J. Walker, *J. Polym. Sci., Symp.*, **57**, 287 (1976)
- ¹⁰² M. Mlinak, J. Rolich, M. Bravar, *J. Polym. Sci., Symp.*, **57**, 161 (1976)
- ¹⁰³ C. Birkinshaw, M. Buggy, S. Daly, *Polym. Deg. Stab.*, **22**, 285 (1988)
- ¹⁰⁴ F. Severini, R. Gallo, S. Ipsale, N. Del Fanti, *Polym. Deg. Stab.*, **14**, 341 (1986)

- ¹⁰⁵ F. Severini, R. Gallo, S. Ipsale, N. Del Fanti, *Polym. Deg. Stab.*, **17**, 57 (1987)
- ¹⁰⁶ P. Blais, D. J. Carlsson, D.M. Wiles, *J. Polym. Sci., Part A1*, **10**, 1077 (1972)
- ¹⁰⁷ K.T. Gillen, R.L. Clough, *Polym. Deg. Stab.*, **24**, 137 (1989)
- ¹⁰⁸ S. Pauly, Permeability and diffusion data in *Polymer Handbook*, 3rd ed., Wiley-Interscience, New York (1989)
- ¹⁰⁹ J.C. Randall, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 275 (1973)
- ¹¹⁰ J.C. Randall, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 585 (1978)
- ¹¹¹ P. Freche, M.F. Grenier-Loustalot, F. Metras, *Makromol. Chem.*, **182**, 2305 (1981)
- ¹¹² P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **12**, 51 (1944)
- ¹¹³ F.T. Wall, *J. Chem. Phys.*, **10**, 132 (1942)
- ¹¹⁴ F.T. Wall, *J. Chem. Phys.*, **10**, 485 (1942)
- ¹¹⁵ F.T. Wall, *J. Chem. Phys.*, **11**, 527 (1943)
- ¹¹⁶ L.R.G. Treloar, *Trans. Farad. Soc.*, **39**, 36 (1943)
- ¹¹⁷ P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1942)
- ¹¹⁸ M.L. Huggins, *J. Phys. Chem.*, **46**, 151 (1942)
- ¹¹⁹ P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **18**, 108 (1950)

ANNEXES

ANNEXE A :

CARACTERISATION DES DEUX POLYETHYLENES ETUDIES

DETERMINATION DE L'INDICE DE FLUIDITE :

L'indice de fluidité (I_f) se mesure à un taux de cisaillement très faible et dans des conditions standard (Norme ASTM D 1238). Pour le polyéthylène, c'est le nombre de grammes de polymère fondu qui, à 190°C, sous une pression constante de 2,16 kg/cm², traverse en 10 minutes une filière normalisée (diamètre = 2,08 mm et longueur = 8 mm). L'indice de fluidité varie dans le même sens que la fluidité et en sens inverse de la viscosité.

Nos mesures ont été effectuées au Laboratoire de Technologie des Polymères et Composites de l'Ecole des Mines de Douai. Le tableau 1 présente nos résultats.

	Riblène FL30 (A)	Riblène FC20 (B)
I_f (g/10 min.)	1,720	0,202

Tableau 1 : Détermination de l'indice de fluidité des deux polyéthylènes utilisés

Pour le grade FC20, nos résultats sont conformes aux données fournisseur. Par contre, pour le grade FL30, un écart de 22% est observé. Nos résultats sont la moyenne de 21 mesures, aussi leur fiabilité ne peut pas être remise en question.

DETERMINATION DE LA VISCOSITE EN SOLUTION DILUEE :

On utilise généralement des viscosimètres capillaires du type Ubbelohde qui permettent de mesurer la viscosité η_i d'une solution de concentration c_i . La viscosité réduite est calculée selon la formule suivante :

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_i - \eta_0}{c_i \eta_0}$$

où η_0 est la viscosité du solvant pur.

La viscosité intrinsèque est alors déterminée graphiquement :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{red}}$$

Pour un solvant et une température donnés, il est possible d'écrire une relation semi-empirique qui relie la masse moléculaire M du soluté à la viscosité intrinsèque :

$$[\eta] = kM^\alpha \quad (\text{relation de Mark-Houwink})$$

où k et α sont des paramètres qui dépendent de la température des mesures, du polymère étudié et du solvant utilisé.

Le solvant que nous avons utilisé est de la décaline. La solution mère a une concentration de 0,5% en poids. Nous avons travaillé à une température de 135°C. Les paramètres k et α valent alors ¹⁰⁸:

$$k = 6,2 \cdot 10^{-2} (\text{cm}^3/\text{g}) (\text{g}/\text{mol})^{-\alpha}$$

$$\alpha = 0,7.$$

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 1.

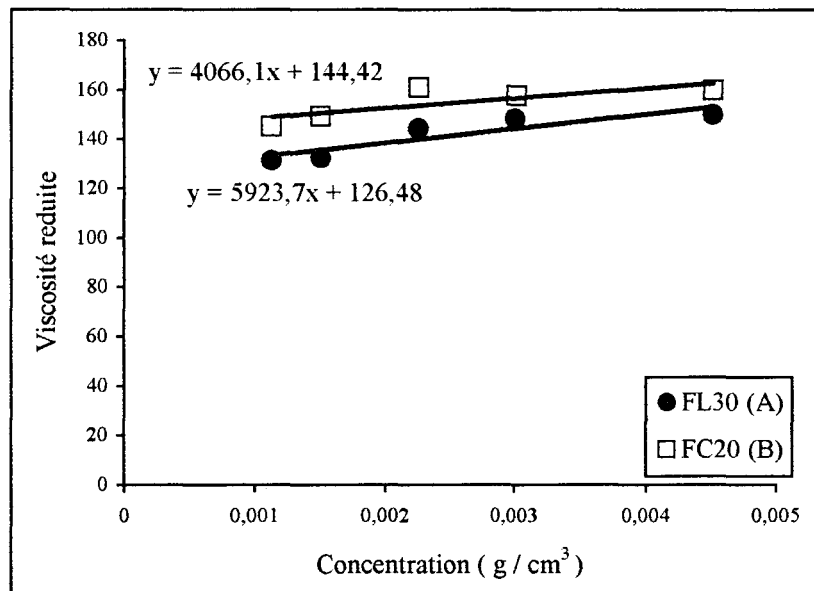


Figure 1 : Détermination graphique de la viscosité intrinsèque des deux polyéthylènes

Les viscosités intrinsèques des deux polyéthylènes, ainsi que leurs masses moléculaires calculées à partir de la relation de Mark-Houwink, sont récapitulées dans le tableau 2.

	Riblène FL30 (A)	Riblène FC20 (B)
$[\eta]$ (cm ³ /g)	126	144
M_v (g/mol)	53 000	64 500

Tableau 2 : Récapitulatif des résultats des essais de viscosimétrie capillaire

On considère généralement, en première approximation, que $\overline{M}_v = \overline{M}_w$ à 20 % près. Cependant, il faut savoir que la relation de Mark-Houwink ne s'applique, en théorie, que pour des polymères linéaires.

Nous avons travaillé sur des polyéthylène basse densité radicalaire, il ne s'agit donc pas de polymères linéaires, ce qui peut expliquer les différences observées.

CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE A HAUTE TEMPERATURE (CES) :

La chromatographie d'exclusion est fondée sur la rétention sélective des molécules en solution par suite de leur pénétration dans les pores remplis de solvant (phase mobile) d'une phase stationnaire appropriée (phase fixe). Les grosses molécules, exclues de la totalité ou d'une partie seulement des pores de la phase stationnaire, migrent plus rapidement que les petites molécules qui peuvent pénétrer dans un plus grand nombre de pores.

Nos échantillons ont été analysés au Laboratoire de Chromatographie d'Exclusion Stérique de la société Solvay sur un chromatographe Waters, équipé de 4 colonnes Waters styragel HMW6E de 30 cm. Les échantillons sont mis en solution (1g/l) dans du 1,2,4-trichlorobenzène distillé et stabilisé par 0,5g/l d'Irganox 1010, à 135°C. Les chromatogrammes obtenus sont présentés sur la figure 2.

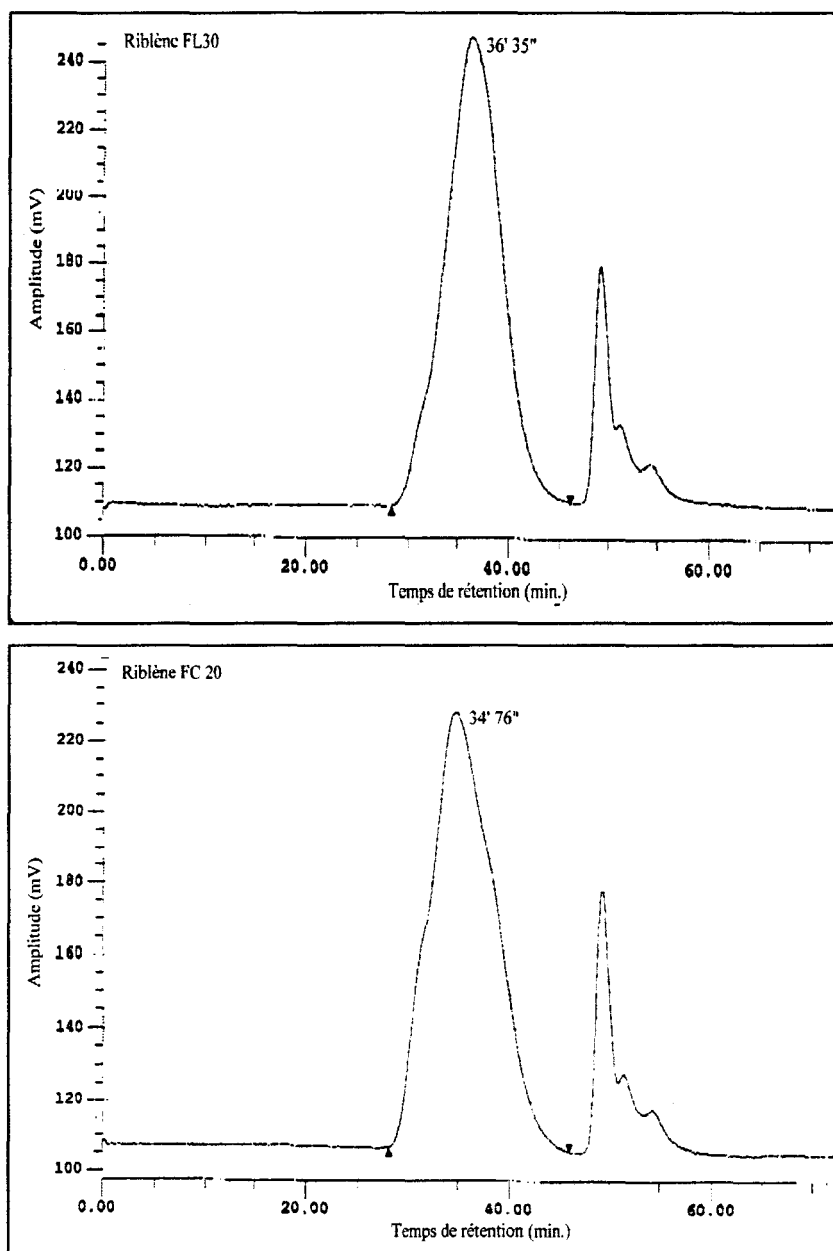


Figure 2 : Chromatogramme CES des deux grades de polyéthylène étudiés

Le tableau 3 récapitule les masses molaires moyennes en nombre, en poids et l'indice de polymolécularité ainsi déterminés.

	Riblène FL30 (A)	Riblène FC20 (B)
\overline{M}_n (g/mol)	10 500	14 000
\overline{M}_w (g/mol)	92 000	168 000
I_p	8,8	12

Tableau 3 : Détermination des masses molaires moyennes en nombre et en poids par chromatographie d'exclusion stérique

La première remarque que nous pouvons faire au vu de ces résultats est qu'ils sont très différents de ceux donnés par le fournisseur. Nous avons davantage confiance en nos résultats. Aussi, ce sont nos valeurs que nous avons utilisées pour calculer, notamment les rendements radiolytiques de réticulation et de coupures de chaînes.

Il apparaît clairement que les deux polyéthylènes ont le même type de répartition de masse. Ils diffèrent essentiellement par le fait que le grade FC20 a de plus forte masse que le grade FL30. Son indice de polymolécularité est plus élevé que celui du grade FL30.

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN) :

La résonance magnétique nucléaire en milieu liquide, ou RMN liquide, est une technique utilisée pour l'analyse des structures des molécules chimiques. Elle est fondée sur les propriétés magnétiques des noyaux atomiques. Les principaux noyaux étudiés sont le proton ^1H et le carbone ^{13}C .

Les spectres ont été réalisés sur un spectromètre ASX400 de Bruker. Les échantillons sont mis en solution (30% en masse) à 130°C dans de l'o-dichlorobenzène. Les spectres du ^{13}C sont obtenus après 20 000 accumulations. Ceux du ^1H ont été accumulés 400 fois (Figure 3).

Nous avons numérotés les différents carbones de la chaîne de polyéthylène de la façon suivante ¹⁰⁹ :

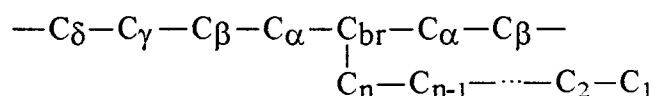
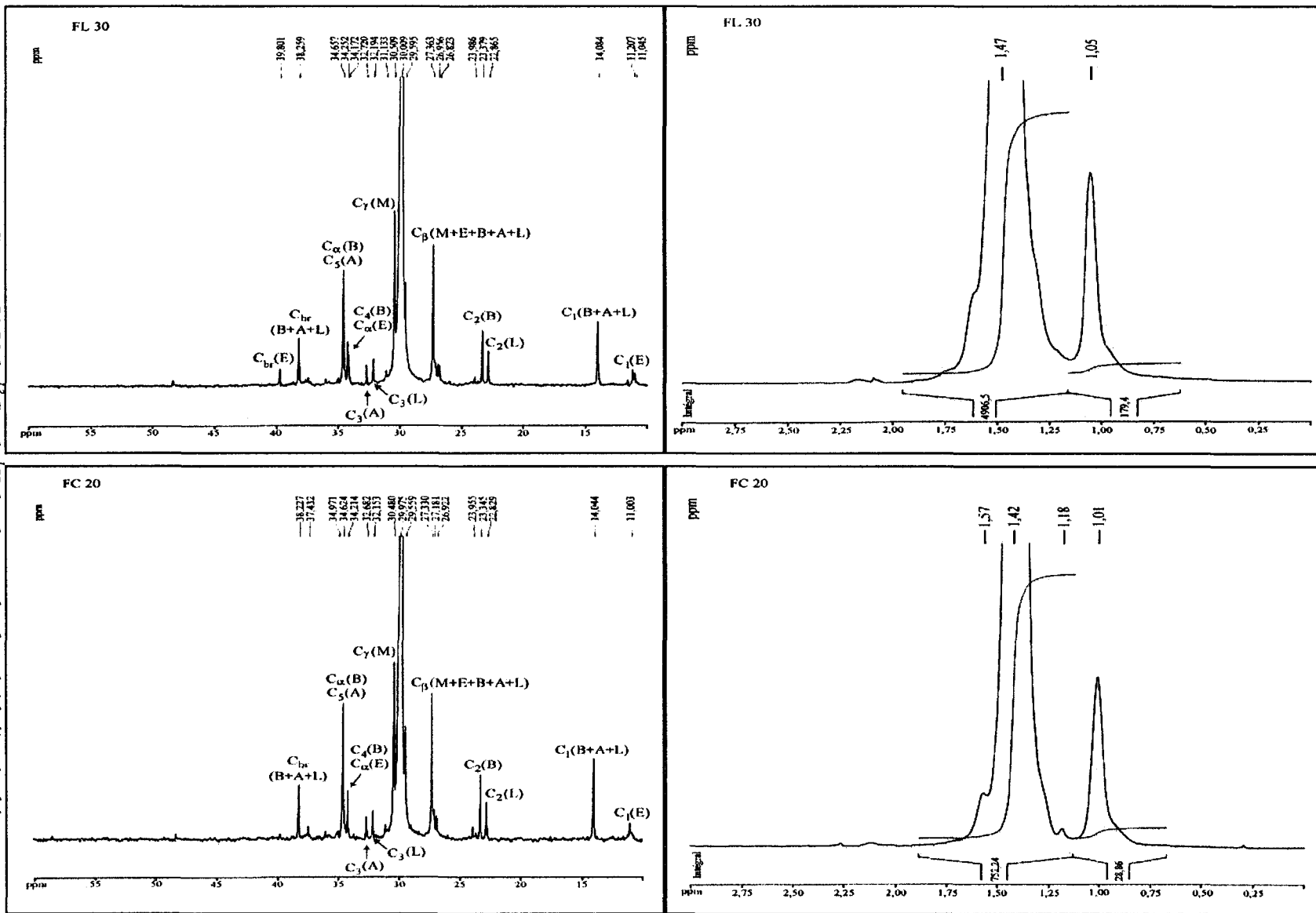


Figure 3 : Spectres RMN du ^{13}C et du 1H des deux grades de polyéthylène étudiés



Les déplacements chimiques ^{13}C caractéristiques des différents carbones sont rassemblés dans le tableau 4 ^{109, 110, 111} :

δ de la chaîne						
$\text{C}_{\text{br}}(\text{E})$	$\text{C}_{\text{br}}(\text{B}+\text{A}+\text{L})$	$\text{C}_{\alpha}(\text{M})$	$\text{C}_{\alpha}(\text{B})$	$\text{C}_{\beta}(\text{M}+\text{E}+\text{B}+\text{A}+\text{L})$	C_{γ}	C_{δ}
39,86	38,2	37,55	34,59	27,3	30,36	30,02

δ de la ramification								
$\text{C}_1(\text{E})$	$\text{C}_1(\text{B}+\text{A}+\text{L})$	$\text{C}_2(\text{A}+\text{L})$	$\text{C}_2(\text{B})$	$\text{C}_3(\text{B}) + \text{C}_4(\text{L})$	$\text{C}_3(\text{L})$	$\text{C}_3(\text{A})$	$\text{C}_4(\text{B})$	$\text{C}_5(\text{A})$
10,99	14,09	22,89	23,87	29,85	32,20	32,71	34,44	34,83

Tableau 4 : Déplacements chimiques δ (^{13}C) en p.p.m. du polyéthylène basse densité ; M = méthyle ($n=1$), E = ethyle ($n=2$), B = butyle ($n=4$), A = amyle ($n=5$), L = branches longues ($n>5$)

Les déplacements chimiques ^1H caractéristiques des différents protons sont présentés dans le tableau 5 :

$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$
1,25	0,85

Tableau 5 : Déplacements chimiques δ (^1H) en p.p.m. du polyéthylène basse densité

D'après les spectres du ^{13}C et en supposant que tous les carbones sont relaxés, nous avons calculé pour chaque grade de polyéthylène le taux des différentes ramifications pour 1 000 CH_2 . Les résultats sont présentés dans le tableau 6.

	Méthyle	Ethyle	Butyle	Amyle	Hexyle	Longue	Total
FL 30	1,70	3,93	5,85	2,00	2,62	4,09	20,19
FC 20	5,60	1,60	7,01	1,35	1,96	4,94	22,46

Tableau 6 : Taux des différentes ramifications pour 1 000 CH_2 déterminé par RMN du ^{13}C

Nous avons également déterminé le nombre de $\text{CH}_3/1\ 000\ \text{CH}_2$ par RMN du ^1H (Tableau 7).

	CH₃ / 1 000 CH₂
FL 30	24
FC 20	26

Tableau 7 : Taux de branchement déterminé par RMN du ¹H

Il en ressort que le grade B (FC20) est plus branché que le grade A. Par contre, ses ramifications sont plus courtes : essentiellement de type méthyle et butyle alors que pour le grade A, elles sont de type butyle ou longue.

Nous remarquons que nous ne trouvons pas exactement le même taux de ramification selon l'atome étudié. Il est possible qu'il y ait, en RMN du proton, des recouvrements, ce qui signifierait qu'on surestime le taux de ramification.

ANNEXE B :
METHODES DE DETERMINATION DE LA MASSE MOLECULAIRE
ENTRE NŒUDS DE RETICULATION

THEORIE DE L'ELASTICITE CAOUTCHOUTIQUE :

D'une manière générale, lorsqu'un corps est soumis à une force extérieure, il subit une déformation. Si cette déformation disparaît lorsque la force est supprimée, on dit qu'il y a élasticité vraie. C'est le cas, par exemple, des métaux. Cependant, tout matériau possède une limite de déformation en dessous de laquelle on peut considérer qu'il est élastique. De tous les matériaux, les caoutchoucs vulcanisés sont connus pour avoir les qualités élastiques les plus exceptionnelles : la réversibilité des déformations s'applique même pour des déformations qui peuvent atteindre 5 à 10 fois leur longueur initiale.

L'élasticité caoutchoutique ne se distingue pas seulement de l'élasticité vraie par la faible valeur du module et par l'importance des allongements observés, elle correspond aussi à un comportement thermodynamique totalement différent. Ainsi, si l'on compare le comportement d'un fil d'acier et d'un élastomère lors de l'étirement, en se plaçant dans un cas idéal, on constate que, pendant l'étirement du fil d'acier sa température ne change pas, tandis que l'élastomère s'échauffe.

Dans le cas du fil d'acier, le terme $T\Delta S$ est nul ; la variation d'énergie libre est donc égale à la variation d'énergie interne durant l'étirement.

Par contre, dans le cas de l'élastomère, la variation d'énergie interne est nulle. En conséquence, la variation d'énergie libre n'est due qu'au facteur entropique : $\Delta F = -T\Delta S$. L'augmentation de l'énergie libre se traduit par une diminution de l'entropie, c'est-à-dire par le passage d'un état désordonné thermodynamiquement plus probable à un état plus ordonné, thermodynamiquement moins stable. Lorsque cesse la tension, la rétraction de l'élastomère n'est pas due, comme dans le cas de l'élasticité vraie, à l'existence de forces de rappel interatomiques tendant à ramener les groupes atomiques dans la position d'équilibre primitive, mais, au contraire, à l'agitation thermique qui tend à recréer un état plus désordonné thermodynamiquement plus stable. La rétraction correspond donc à

l'augmentation spontanée de l'entropie et provient des mouvements des segments de macromolécules, par suite des rotations partiellement libres autour des liaisons covalentes.

La théorie de l'élasticité caoutchoutique est donc fondée sur l'évaluation du changement d'entropie de la chaîne macromoléculaire. En 1944, Flory¹¹², suite aux travaux préliminaires de Wall^{113, 114, 115} et Treloar¹¹⁶, a proposé une loi :

$$\sigma = \frac{RT\rho}{\overline{M}_c}(\lambda - \lambda^{-2})$$

avec : σ : contrainte

\overline{M}_c : masse moléculaire moyenne entre nœuds de réticulation

λ : taux d'allongement ($\lambda = \frac{l}{l_0}$, longueur de l'échantillon étiré sur longueur initiale)

R : constante des gaz parfaits

ρ : densité du polymère

T : température

Cependant, cette théorie s'appuie sur la base d'un modèle simple appelé réseau idéal, et qui implique les postulats suivants :

- les distances bout à bout d'un segment de masse moléculaire \overline{M}_c donnée obéissent à une distribution gaussienne centrée sur une valeur qui est proportionnelle à $\sqrt{\overline{M}_c}$,
- les déformations macroscopiques sont affines des déplacements des extrémités des segments (nœuds du réseau),
- la déformation s'effectue à volume constant.

Lorsque les hypothèses sont respectées, la courbe $\sigma = f(\lambda - \lambda^{-2})$ est une droite dont la pente permet d'accéder à la masse moléculaire entre nœuds de réticulation, \overline{M}_c .

GONFLEMENT DANS UN SOLVANT :

Lorsqu'un solvant pénètre un réseau à l'état caoutchoutique, il entraîne un gonflement, c'est-à-dire une dilatation du réseau dans les trois dimensions.

Le gonflement est essentiellement un phénomène osmotique, et un équilibre est atteint lorsque la diminution d'énergie libre du mélange solvant-polymère (ΔF_m) est égale à l'augmentation de l'énergie libre due à l'élongation des chaînes (ΔF_{el}).

La théorie de Flory ¹¹⁷ et Huggins ¹¹⁸ sur les réseaux rend compte du premier phénomène thermodynamique (mélange polymère-solvant). Le terme ΔF_m s'écrit :

$$\Delta F_m = RT (\ln (1-V_r) + V_r + \chi V_r^2)$$

avec V_r : fraction de polymère dans le mélange polymère-solvant.

Flory et Rehner ³⁹ ont montré que la variation d'énergie libre due à l'élasticité entropique pouvait s'écrire :

$$\Delta F_{el} = \frac{RTV_0 d}{\overline{M_c}} V_r^{\frac{1}{3}}$$

avec : d : densité du polymère sec

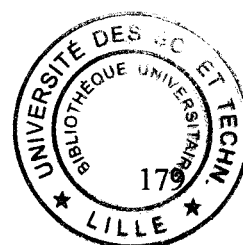
V_0 : volume molaire du solvant

$\overline{M_c}$: masse molaire entre nœuds de réticulation

Puis, Flory ¹¹⁹ a modifié cette expression :

$$\Delta F_{el} = \frac{RTV_0 d}{\overline{M_c}} \left(V_r^{\frac{1}{3}} - \frac{V_r}{2} \right)$$

A l'équilibre, on peut écrire : $\Delta F_m = \Delta F_{el}$



D'où la relation de Flory-Rehner :

$$\overline{M_c} = \frac{dV_o \left(\frac{V_r}{2} - V_r^{\frac{1}{3}} \right)}{\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2}$$

avec : V_r : fraction volumique de polymère dans le polymère gonflé

χ : paramètre d'interaction polymère-solvant

V_o : volume molaire du solvant

La fraction volumique de polymère dans le polymère gonflé se détermine de la façon suivante :

$$V_r = \frac{1}{\phi_v} = \frac{\text{volume du réticulat sec}}{\text{volume du réticulat gonflé}}$$

avec : ϕ_v : taux de gonflement en volume

Toutefois, il est plus commode de mesurer le taux de gonflement en poids, ϕ_p :

$$\phi_p = \frac{\text{poids du réticulat sec}}{\text{poids du réticulat gonflé}} = \frac{M_s}{M_g}$$

et
$$\phi_v = 1 + (\phi_p - 1) \frac{d}{d'}$$

avec : d : densité du polymère sec

d' : densité du solvant

On a donc :

$$V_r = \frac{M_s d'}{M d' + (M_g - M_s) d}$$