



**HAL**  
open science

# Renforcement thermomécanique et amélioration des propriétés barrière aux essences du HDPE par des approches (nano)composites

Bryan Guichard

► **To cite this version:**

Bryan Guichard. Renforcement thermomécanique et amélioration des propriétés barrière aux essences du HDPE par des approches (nano)composites. Matériaux. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSE1031 . tel-02086849

**HAL Id: tel-02086849**

**<https://theses.hal.science/tel-02086849>**

Submitted on 1 Apr 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° d'ordre NNT : 2019LYSE1031

**THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**

opérée au sein de

**L'Université Claude Bernard Lyon 1**

**Ecole Doctorale n°34**

**Matériaux**

**Spécialité de doctorat** : Matériaux Polymères et Composites

**Discipline** : Physique

Soutenue publiquement le 13/03/2019, par :

**GUICHARD Bryan**

---

**Renforcement thermomécanique et amélioration  
des propriétés barrière aux essences du HDPE par  
des approches (nano)composites**

---

Devant le jury composé de :

PEUVREL-DISDIER Edith	Dr.	Mines ParisTech-CEMEF	Rapporteure
FAYOLLE Bruno	Pr.	Arts et Métiers ParisTech	Rapporteur
FUCHIRON René	Pr.	Université Lyon 1	Examineur
LEDIEU Bastien	Dr.	DELFINGEN	Examineur
ESPUCHE Eliane	Pr.	Université Lyon 1	Directrice de thèse
CASSAGNAU Philippe	Pr.	Université Lyon 1	Co-directeur de thèse
LOHR Christophe	Dr.	NAXAGORAS Technology	Invité



# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

## **Président de l'Université**

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directeur Général des Services

## **M. le Professeur Frédéric FLEURY**

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

M. Alain HELLEU

## **COMPOSANTES SANTE**

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

## **COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE**

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Directeur : Mme C. FELIX

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

Directeur : M. Y.VANPOULLE

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. le Professeur E.PERRIN

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Directeur : M. N. LEBOISNE



*Beaucoup de science découvre à l'homme sa vaste ignorance »*

*Edward Young*

*A mon grand-père, à ma famille, à mes amis...*

*« Des chercheurs qui cherchent, on en trouve.*

*Mais des chercheurs qui trouvent, on en cherche.»*

*Charles de Gaulle*



---

## **Renforcement thermomécanique et amélioration des propriétés barrière aux essences du HDPE par des approches (nano)composites**

---

### **Résumé**

Depuis quelques années, les polyoléfines et en particulier le Polyéthylène présentent un intérêt économique qui se traduit par un marché en croissance constante. Cependant, il est souvent nécessaire d'améliorer leurs propriétés d'usage notamment pour des problématiques liées à l'industrie automobile. Dans ce contexte, une amélioration des propriétés thermomécaniques et barrière aux vapeurs et liquides du Polyéthylène sur une gamme de température étendue constitue un nouveau challenge scientifique et environnemental. Dans cette étude, nous avons tout d'abord étudié l'impact de charges inorganiques et d'un recuit à 125°C sous air sur les propriétés thermomécaniques d'un HDPE. Le deuxième axe de recherche s'est concentré sur l'amélioration des propriétés barrière aux essences de ce polymère en favorisant les charges lamellaires pour leur haut facteur de forme induisant un effet de tortuosité élevé. L'impact de ce type de charges sur les phénomènes de sorption et d'extraction a été étudié dans le but de définir une formulation à base HDPE optimale pour limiter la perte physique d'oligomères et d'antioxydants. Le but de ces travaux étant de mieux comprendre les différents mécanismes mis en jeu, nous avons cherché à établir les relations Structure / Morphologie / Propriétés pour les deux axes d'étude développés.

*Mots-clés : HDPE, nanocomposites, recuit, propriétés thermomécaniques, propriétés barrière*

---

---

## **Thermomechanical reinforcement and improvement of barrier properties to fuels of HDPE by a (nano)composite route**

---

### **Abstract**

In the recent years, the use of polyolefin and especially Polyethylene are of economic interest resulting in a growing attention concerning the improvement of its properties of use, especially for automotive application. In this context, the reinforcement of its thermomechanical properties and the improvement of its barrier properties to different fuels over an extended temperature range constitute a major scientific and environmental challenge. In this study, we first decided to analyze the impact of silica particles and of an annealing at 125°C under air atmosphere on thermomechanical properties of a HDPE. The second area of research was focused on the improvement of its barrier properties to fuels by the addition of lamellar charges known for their high aspect ratio inducing a tortuosity effect. The impact of these particles on sorption and extraction phenomena was also studied to determine an optimal HDPE-based formulation in order to limit the physical loss of oligomers and antioxidants. The guideline of this project was the determination of Structure / Morphology / Properties relationships to have a better understanding of the involved mechanisms.

*Mots-clés : HDPE, nanocomposites, annealing, thermomechanical properties, barrier properties*

---

**Discipline** : Matériaux Polymères et composites

---

**Laboratoire de rattachement** : Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR 5223, Université Claude Bernard Lyon 1, 15 Bd A. Latarjet 69622 Villeurbanne Cedex, France





## Remerciements

---

Me voici ENFIN arrivé à l'une des étapes finales de ce projet de thèse : l'étape des remerciements, celle à laquelle on ne prête pas vraiment attention au début de la rédaction mais qui pourtant mérite mûre réflexion tant les personnes à remercier sont nombreuses.

Je tiens tout d'abord à remercier Mme Edith PEUVREL-DISDIER et Mr Bruno FAYOLLE d'avoir accepté la fastidieuse tâche d'être rapporteurs et d'avoir mis à disposition leur temps et leurs compétences pour juger la qualité de ce travail. Merci également à Mr René FULCHIRON pour son rôle de président dans ce jury de thèse.

Un MERCI tout particulier à Eliane ESPUCHE, ma directrice de thèse, qui m'a fait « raconter des histoires » (des vraies !) tout au long de ce projet. Plus sérieusement, je tiens à vous remercier sincèrement de tout ce que vous m'avez apporté pendant ces trois ans (et plus), de votre disponibilité, votre soutien et votre bienveillance. Un grand merci à Philippe CASSAGNAU, mon co-encadrant, amateur de nourriture Taïwanaise qui, de par son savoir et ses remarques pertinentes, a contribué à la réussite de cette thèse.

Je suis aussi très reconnaissant envers Bastien LEDIEU mon encadrant industriel au sein de la société DELFINGEN qui a mis à disposition tous les moyens humains et techniques pour atteindre les objectifs fixés et qui m'a toujours soutenu dans mes démarches scientifiques. J'adresse, par la même occasion, mes remerciements à tous les employés avec lesquels j'ai été amené à travailler, discuter, interagir et surtout plaisanter. Je pense notamment à Patrick, Régis, Thibault, Marion, Violaine et Amandine qui ont été d'une aide précieuse pour la réalisation des différents essais industriels.

Merci également à Christophe LOHR de la société NAXAGORAS Technology qui m'a fait partager une infime partie de son immense expérience du monde industriel et qui m'a permis de développer une méthode de travail indispensable au domaine de la recherche appliquée.

De façon plus générale, je souhaiterais remercier l'ensemble des « permanents » du laboratoire IMP pour les discussions, les débats, les formations, et tout le reste. Un merci particulier à Valentin, Olivier, Noëllie, René, Thierry, Flavien, Adrien, Ruben, Guillaume pour leur support technique et scientifique.

Un merci collectif à la famille « doctorante » sans laquelle certaines semaines de thèse paraîtraient bien plus moroses. Thank you « Robert », my partner in crime et « Mouilloumed » pour ces nombreux moments de franche rigolade ! Merci aux anciens, aux nouveaux, au bureau

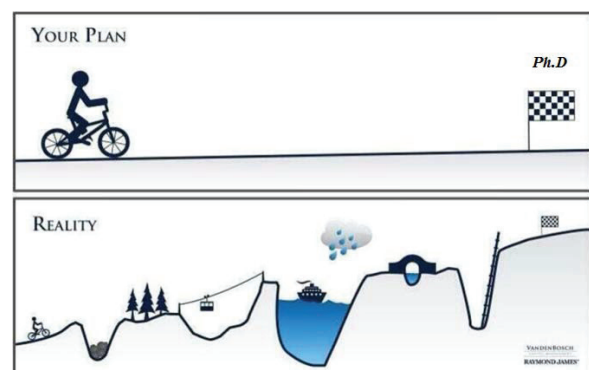
« Baudouin » : Gauthier, Alice, Hend, Lolo les jeux de mots, Maxime, Chloé, Cindy et tous les autres que je n'ai pas eu le temps de connaître réellement. Merci aussi à tous mes amis d'enfance, du foot et consorts qui ont quant à eux rendu les week-ends bien plus agités et festifs.

Merci à toi Clémence de répandre ce bonheur contagieux que tu sais si bien transmettre aux personnes qui t'entourent et en particulier à moi et à mes proches. Les lignes me manquent pour t'exprimer ma gratitude.

Merci à ma grande sœur « Nane », ma seconde maman, qui est toujours sur le *qui-vive* pour son petit frère. Ton « petit babe » n'est peut-être pas toujours aussi communicatif que tu le souhaiterais mais il est tout de même conscient de l'amour débordant que tu lui portes ! Merci à Calvin et Léane pour m'autoriser à jouer et prendre du plaisir avec eux et par la même occasion merci à Fabrice.

Comment ne pas mentionner ceux qui me sont les plus chers, mes parents, sans lesquels je ne serais jamais arrivé jusqu'ici, pour leur amour inconditionnel et leur soutien indéfectible. Merci à mon père d'avoir été, d'être et de rester pour moi ce modèle de courage et d'abnégation et qui malgré ses airs parfois un peu ronchons sait toujours se rendre disponible mais... « Tivident ! ». Un immense Merci à ma mère, mon ange gardien, qui se « décarcasse » tous les jours que ce monde lui donne pour le bien-être de ses grands et petits-enfants. J'aimerais pouvoir vous rendre tout l'amour que vous me donnez au quotidien mais pour cela il me faudrait mille et une vies. Je sais aussi à quel point ma réussite professionnelle et mon épanouissement personnel sont importants à vos yeux, c'est pourquoi j'aimerais vous dédier cette thèse.

Je n'oublie pas non plus de remercier mon arrière-grand-mère Mémé « Soupe » et ma grand-mère Mamie « Château » que j'ai encore la chance d'avoir à mes côtés. Enfin, je terminerai cette session de remerciements par une pensée singulière pour mon grand-père « Papey », qui n'aurait certainement pas saisi la majorité de ce mémoire, mais qui aurait au moins eu le mérite de sourire en le lisant. Merci pour ta bonne humeur communicative, ta joie de vivre de tout instant et tes fameux « rosés-pêche ».



# Abréviations, nomenclature

---

AO : Antioxydants	P° : Alkyle
ATG : Analyse thermogravimétrique	PA6 : Poly(amide) 6
BHA, BHT : Antioxydants phénoliques	PE : Poly(éthylène)
BC : Branchements courts	PE-EA-AM : PE greffé ester acrylique et anhydride maléique
CaCO <sub>3</sub> : Carbonate de calcium	PE-g-MA : PE greffé anhydride maléique
CB : noir de carbone	POO° : Peroxyle
DDS : Diméthylchlorosilane	POOH : hydroperoxydes
DEB : Diéthylbenzène	PH : substrat polymère
DRX : Diffraction des rayons X	PP : Poly(propylène)
DSC : Calorimétrie différentielle à balayage	PPCopo : Poly(Propylène-co-éthylène)
E10 : Mélange à 10% volumique d'éthanol	PP-g-MAH : Poly(propylène) greffé anhydride Maléique
E50 : Mélange à 50% volumique d'éthanol	[PO° °OP] <sub>cage</sub> : Radicaux alkoxydes combinés dans une cage
GC-MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée GC-MS	PS : Poly(styrène)
HALS : Hindered Amine Light Stabilizer	R <sub>i-D</sub> : Rapport d'aire Irgafos 168 / DEB
HDPE : Poly(éthylène) haute densité	RMN : Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire
HT-SEC : Chromatographie d'Exclusion Stérique à Haute Température	SAXS = Diffraction des rayons X aux faibles angles
IR : Spectroscopie Infrarouge	SiO <sub>2</sub> : silice
IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier	TiO <sub>2</sub> : Oxyde de Titane
LDPE : Poly(éthylène) basse densité	TCB : 1,2,4 – Trichlorobenzène
LLDPE : Poly(éthylène) linéaire basse densité	UHMWPE : Poly(éthylène) à haute masse molaire
MEB : Microscopie électronique à balayage	UV : Ultraviolet
MFR : Melt flow rate	VLDPE : Poly(éthylène) très basse densité
MDPE : Poly(éthylène) moyenne densité	ZN : Catalyse Ziegler-Natta
MMT : Montmorillonite	ZnO : Oxyde de Zinc
MWNT : Nanotubes de carbone	
OIT : Temps d'induction à l'oxydation	
O <sub>2</sub> : Oxygène	
$a$ : pente de la courbe $\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = f\left(\left(\frac{t}{e^2}\right)^{1/2}\right)$ .	C <sub>s</sub> : Concentration à saturation
$a_w$ : Activité thermodynamique	c' <sub>H</sub> : Constante de saturation des sites
$b$ : Constante d'affinité des molécules diffusantes	D <sub>c0</sub> : Coefficient de diffusion à concentration nulle
$c$ : Concentration en espèces dissoutes	D(t) : Compliance au fluage
c <sub>GAB</sub> : Constante de Guggenheim	E : Module d'Young

$\varepsilon(t)$  : Déformation au cours du temps  
 $\varepsilon_b$  : Déformation à rupture  
 $e$  : Epaisseur  
 $f$  : Facteur de forme  
 $G(a_w)$  : Gain de masse  
 $G'$  : module de conservation  
 $G''$  : Module de perte  
 $H$  : Constante de transfert de masse  
 $I_p$  : Indice de polydispersité  
 $J$  : Flux d'espèces diffusantes  
 $k$  : Facteur correctif  
 $k_d$  : Constante de Henry  
 $L_a$  : Epaisseur de l'espace interlamellaire  
 $L_c$  : Epaisseur des lamelles cristallines primaires  
 $L_p$  : Longue période  
 $m$  : masse  
 $m_{extraite}$  : Pourcentage massique d'oligomères extrait  
 $m_{\%Irga}$  : pourcentage massique d'Irgafos 168 extrait  
 $M$  : masse molaire  
 $Mw_c$  : Masse moléculaire moyenne en poids critique  
 $\overline{M}_n$  : Masse moléculaire moyenne en nombre  
 $M_t$  : Masse de liquide sorbée à un temps  $t$   
 $M_\infty$  : Masse de liquide sorbée à l'équilibre de sorption  
 $\overline{M}_w$  : Masse moléculaire moyenne en poids  
 $P$  : Perméabilité  
 $p$  : pression  
 $p_{sat}$  : Pression de vapeur saturante  
 $q$  : vecteur d'onde  
 $q_{max}$  : Vecteur de diffusion  $q$  au maximum du pic de corrélation  
 $R$  : rapport d'aire GC-MS avant/après stockage  
 $R_{oligomère}$  : Pourcentage d'oligomères extrait  
 $S$  : Paramètre de solubilité  
 $T_c$  : Température de cristallisation  
 $T_g$  : Température de transition vitreuse

$T_\alpha$  : Température de la transition  $\alpha$   
 $\tau$  : facteur de tortuosité  
 $v_i$  : Vitesse de dépôt des germes secondaires  
 $v_j$  : Vitesse de complétion des couches cristallines  
 $\frac{v_D}{v_i}$  : Rapport de vitesse de diffusion au sein du polymère sur la vitesse à l'interface  
 $V_T$  : Volume de Toluène réellement récupéré  
 $X_c$  : Taux de cristallinité  
 $\omega$  : Fréquence  
 $W_{HDPE}$  : Pourcentage massique de HDPE  
 $\sigma$  : Contrainte  
 $\sigma_c$  : Contrainte critique vraie  
 $\sigma_y$  : Limite élastique  
 $\sigma_b$  : Contrainte à rupture  
 $\rho_c$  : Densité de la phase cristalline  
 $T_{max}$  : Température maximale de dégradation  
 $T_{recuit}$  : Température de recuit  
 $T_f$  : Température de fusion à l'équilibre  
 $T_{f0}$  : Température de fusion à l'équilibre  
 $d$  : Distance inter-réticulaire  
 $\Delta H_f$  : Enthalpie de fusion  
 $\Delta H_{f0}$  : Enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin  
 $\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement X  
 $\phi_v$  : Fraction volumique d'entités imperméables  
 $\phi_m$  : Fraction massique d'entités imperméables  
 $\gamma_p$  : Coefficient de plastification  
 $\chi$  : Paramètre d'interaction polymère-soluté  
 $\chi_{AB}$  : Paramètre d'interaction de Flory-Huggins  
 $\theta$  : Angle de diffraction

# SOMMAIRE GENERAL

---

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Etude bibliographique .....</b>	<b>5</b>
Introduction.....	7
I. Généralités .....	7
I.1 Les principaux types de PE et leurs modes de synthèse .....	7
I.2 Morphologie / microstructure du PE : approche multi-échelles.....	10
I.3 Mécanismes de cristallisation à partir du fondu .....	13
I.4 Comportement physico-mécanique global : relations microstructure / propriétés.....	15
II. Etat de l'art sur la stabilité thermo-oxydative du PE.....	24
II.1 Phénomène de thermo-oxydation .....	24
II.2 Processus de recuit.....	38
II.3 Stabilisation thermique du PE par ajout d'antioxydants.....	43
III. Comportement du PE en immersion solvant .....	51
III.1 Phénomène de sorption .....	52
III.2 Extraction d'antioxydants.....	62
IV. Impact de charges sur les propriétés d'usage .....	65
IV.1 Transport dans les matériaux nanocomposites .....	66
IV.2 Impact de charges sur la tenue au fluage .....	71
Conclusions.....	73
Références bibliographiques .....	75
<b>Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales.....</b>	<b>83</b>
Introduction.....	85
I. Présentation des matériaux d'étude .....	85
I.1 Le HDPE .....	85
I.2 L'agent colorant.....	86
I.3 Les charges .....	86
I.4 L'antioxydant de dopage .....	91
II. Mise en œuvre des composites à base HDPE .....	91
II.1 Mise en œuvre des composites HDPE-SiO <sub>2</sub> .....	91
II.2 Mise en œuvre des composites HDPE-Graphite, MMT et ZnO .....	92

III. Techniques de caractérisation expérimentale .....	94
III.1 Morphologie, rhéologie et masses molaires .....	94
III.2 Caractérisation microstructurale .....	96
III.3 Stabilité thermique.....	99
III.4 Caractérisation thermomécanique .....	100
III.5 Etude des phénomènes de transport.....	101
Conclusion .....	105
Références bibliographiques.....	106

**Chapitre III : Amélioration des propriétés thermomécaniques de composites HDPE-SiO<sub>2</sub> par effet de recuit ..... 107**

Contexte et positionnement de l'étude .....	109
I. Effect of a post annealing process on microstructure and mechanical properties of HDPE/SiO <sub>2</sub> nanocomposites .....	110
I.1 Introduction.....	111
I.2 Experimental section.....	113
I.3 Results and discussion.....	117
I.4 Conclusions.....	134
II. Complementary results .....	135
II.1 Impact of silica particles on thermal stability.....	135
II.2 Impact of silica particles on the creep resistance.....	138
Conclusions du chapitre .....	141
Références bibliographiques.....	143

**Chapitre IV : Etude comportementale de composites HDPE en immersion solvant ..... 147**

Introduction.....	148
I. Solvants d'étude.....	149
I.1 Le toluène.....	149
I.2 Le mélange FAM B.....	149
II. Etude préliminaire d'extraction sur tubes HDPE.....	150
II.1 Méthodologie .....	150
II.2 Etude des solvants après immersion à 60°C (Etape 1).....	151
II.3 Résistance thermo-oxydative des tubes après immersion à 60°C (Etape 2).....	160
III. Morphologie et microstructure des composites HDPE.....	163

III.1 Caractérisation morphologique.....	163
III.2 Caractérisation microstructurale et propriétés thermiques .....	171
IV. Comportement des composites HDPE en immersion solvant .....	172
IV.1 Etude des propriétés de transport de solvant sur plaques injectées à 60°C .....	173
IV.2 Etude des phénomènes d'extraction sur tubes extrudés .....	183
Conclusions.....	200
Références bibliographiques.....	202
<b>Conclusions et perspectives .....</b>	<b>205</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>210</b>





# INTRODUCTION GENERALE

---

L'exploitation du gaz de schiste à travers le monde conduit à une source très abondante d'éthane. La baisse du prix de cet alcane et sa disponibilité croissante entraînent des investissements massifs dans la production d'éthylène, monomère utilisé pour la synthèse du Polyéthylène. L'abondance de cette source de polyoléfine dans les années futures invite à rechercher des voies d'amélioration des propriétés de ce polymère dans le but de développer de nouvelles formulations et de concurrencer d'autres polymères utilisés dans l'industrie automobile, notamment le Polypropylène.

Dans ce contexte, une amélioration des propriétés thermomécaniques et barrière aux vapeurs et liquides du Polyéthylène sur une gamme de température étendue constitue un nouveau challenge scientifique et environnemental, tout en répondant aux exigences rencontrées dans l'industrie automobile vis-à-vis des lignes de transfert de carburants et, entre autres, des récentes normes internationales EURO6, PZEV (Partial Zero Emissions Vehicle) et LEVIII. A titre d'exemple, la nouvelle norme EURO6c, entrée en vigueur depuis le 1<sup>er</sup> septembre 2018, exige une émission maximale de 170 mg/km d'hydrocarbures imbrulés (HC) et d'oxydes d'azote (Nox) pour les véhicules diesel.

Afin d'obtenir des matériaux avec des propriétés thermomécaniques et barrière optimisées, il est généralement nécessaire d'avoir recours à l'incorporation de charges tout en contrôlant leur état de dispersion et la qualité de la zone interfaciale charges-matrice. De par leur haut module, les charges inorganiques constituent une première voie de valorisation intéressante pour des problématiques de renforcement thermomécanique. Par ailleurs, les nanocharges lamellaires à haut facteur de forme présentent un intérêt certain dans l'optique d'amélioration des propriétés barrière via la création d'un phénomène de tortuosité ralentissant la progression des molécules diffusantes. Il est à noter que si l'effet de l'introduction de charges lamellaires a été largement étudié pour les propriétés barrière aux gaz et à la vapeur d'eau, les études se référant aux systèmes à base PE-charges pour des applications barrière aux essences sont nettement moins nombreuses.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères expert dans le domaine des matériaux polymères et la société DELFINGEN, équipementier automobile mondial, spécialisé dans la confection de gaines polymères, lisses ou annelées, pour la protection des réseaux embarqués et le transfert de fluides. Ce projet présente des intérêts multiples à savoir, d'un point de vue industriel, le développement de gaines composites à base Polyéthylène aux propriétés d'usage optimisées dans le but, *in fine*, d'ouvrir de nouvelles voies d'applications de ce polymère dans le secteur automobile. En ce qui concerne les aspects plus

fondamentaux, il s'agit de mieux comprendre les divers mécanismes régissant l'évolution des propriétés tout en tenant compte des atmosphères et des conditions spécifiques dans lesquelles se trouve le polymère. De plus, l'analyse de l'impact de charges sur la durabilité des propriétés à long terme du matériau d'étude présente aussi un intérêt particulier. De ce fait, sur toute la durée de ce projet de thèse, une attention particulière a été portée à l'établissement des relations structure / morphologie / propriétés des différents matériaux composites étudiés.

Ainsi, le premier chapitre est une synthèse bibliographique qui va tout d'abord nous permettre de rappeler les principales caractéristiques du Polyéthylène et les paramètres microstructuraux qui gouvernent le comportement thermomécanique de ce polymère. Un état de l'art sur la stabilité thermo-oxydative sera ensuite exploré dans le but d'évaluer les conséquences de la thermo-oxydation sur la dégradation des polyoléfines et les différents moyens de stabilisation utilisés afin de retarder/limiter ce phénomène. Les potentiels réarrangements microstructuraux liés aux effets de recuit à haute température (80-115°C) seront aussi abordés. Dans une troisième partie sera exposée l'étude comportementale du PE en immersion solvant, en mettant l'accent sur les phénomènes de sorption ainsi que sur les phénomènes de migration d'oligomères et d'antioxydants. Enfin cette étude bibliographique se terminera par l'analyse de l'impact de charges sur les propriétés d'usage du Polyéthylène en se concentrant sur leur effet concernant la résistance au fluage et les propriétés barrière aux solvants.

Après avoir décrit dans le second chapitre les matériaux et techniques de caractérisation utilisés dans notre étude, nous présenterons les différents résultats expérimentaux et leur interprétation. Dans le troisième chapitre de ce manuscrit, nous nous focaliserons sur l'impact de charges inorganiques de type silice sur les propriétés thermomécaniques du Polyéthylène. De plus nous étudierons l'influence de recuits de durées croissantes réalisés à 125°C en atmosphère air sur la structure macromoléculaire, la microstructure et les propriétés mécaniques du Polyéthylène non chargé. L'analyse de l'effet des charges SiO<sub>2</sub> pour les temps de recuit prolongés sera aussi explorée. Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de l'impact de ces charges sur la stabilité thermique et sur la résistance au fluage du Polyéthylène. Concernant cette dernière problématique, nous comparerons les propriétés des PE chargés que nous avons développés à celles d'un matériau « cible » étudié dans les mêmes conditions. Ce matériau « cible », qui est une polyoléfine de type copolymère Polypropylène, répond à ce jour aux exigences thermomécaniques industrielles et fixe de ce fait les objectifs à atteindre d'un point de vue applicatif.

Le dernier chapitre sera quant à lui centré sur l'étude de l'impact des charges sur les phénomènes de sorption se produisant en immersion dans des milieux liquides représentatifs des essences. Un

intérêt particulier sera également porté aux phénomènes de migration d'oligomères et d'antioxydants. Pour ce faire, la mise au point d'une méthodologie spécifique et l'exploitation originale de techniques d'analyses seront aussi présentées, avec pour objectif final, l'obtention de résultats quantitatifs en ce qui concerne les phénomènes d'extraction pour des quantités extraites relativement faibles. Par ailleurs, différents paramètres (nature, facteur de forme et taux de charges mais aussi dopage en antioxydant) seront spécifiquement étudiés avec l'objectif de dégager une formulation à base HDPE « optimale » aux propriétés barrières aux solvants améliorées.

Une conclusion ainsi que des perspectives aux travaux menés dans les deux axes principaux de développement étudiés dans cette thèse clôtureront ce mémoire.



# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

Introduction.....	7
I. Généralités .....	7
I.1 Les principaux types de PE et leurs modes de synthèse .....	7
I.2 Morphologie / microstructure du PE : approche multi-échelles.....	10
I.2.1 Arrangement moléculaire et réseau cristallin .....	10
I.2.2 Lamelles cristallines et notion de molécule de liaison .....	11
I.2.3 Sphérolites.....	12
I.3 Mécanismes de cristallisation à partir du fondu .....	13
I.3.1 Germination hétérogène.....	13
I.3.2 Croissance lamellaire.....	14
I.3.3 Impact des conditions de cristallisation .....	15
I.4 Comportement physico-mécanique global : relations microstructure / propriétés.....	15
I.4.1 Processus de Relaxation du PE .....	15
I.4.2 Du comportement mécanique macroscopique aux évènements microstructuraux .....	16
I.4.3 Comportement en Fluage .....	21
II. Etat de l'art sur la stabilité thermo-oxydative du PE.....	24
II.1 Phénomène de thermo-oxydation .....	24
II.1.1 Schéma général .....	24
II.1.2 Schéma mécanistique standard du PE non stabilisé .....	25
II.1.3 Conséquences de la thermo-oxydation.....	29
II.2 Processus de recuit.....	38
II.2.1 Principe et origines .....	38
II.2.2 Conséquences.....	40
II.2.3 Dualité Recuit / Chimi-cristallisation .....	41
II.3 Stabilisation thermique du PE par ajout d'antioxydants.....	43
II.3.1 Les différents types de stabilisants thermiques.....	44
II.3.2 Perte d'antioxydants au cours de la thermo-oxydation.....	45
III. Comportement du PE en immersion solvant .....	51
III.1 Phénomène de sorption .....	52
III.1.1 Grandeurs caractéristiques .....	52
III.1.2 Généralités .....	58

III.1.3 Paramètres gouvernant le phénomène de sorption .....	59
III.2 Extraction d'antioxydants.....	62
IV. Impact de charges sur les propriétés d'usage .....	65
IV.1 Transport dans les matériaux nanocomposites .....	66
IV.1.1 Approche théorique : tortuosité et affinité chimique .....	66
IV.1.2 Effet de charges sur les propriétés barrière.....	69
IV.2 Impact de charges sur la tenue au fluage .....	71
Conclusions.....	73
Références bibliographiques .....	75

## Introduction

Ce travail de thèse a pour objectifs principaux le renforcement des propriétés thermomécaniques et barrière aux essences d'un Polyéthylène Haute Densité (HDPE). Le premier chapitre bibliographique permet de déterminer les problématiques associées à ce challenge et d'effectuer un état de l'art sur les différentes problématiques pour atteindre les objectifs fixés.

La première partie de ce chapitre visera dans un premier temps à rappeler les caractéristiques principales de ce polymère semi-cristallin tout en se concentrant sur les phénomènes microstructuraux régissant son comportement macroscopique.

La deuxième partie focalisée sur la stabilité thermo-oxydative du PE présentera les conséquences de la thermo-oxydation aux différentes échelles structurales et les potentiels réarrangements cristallins liés au processus de recuit. Une présentation non exhaustive des divers systèmes de stabilisation thermiques sera également effectuée ainsi qu'une introduction aux phénomènes de perte physique et chimique d'antioxydants.

Dans un troisième temps, nous exposerons les phénomènes de sorption et d'extraction liés à l'immersion de matrices polymères tout en se concentrant sur la perte physique d'antioxydants en milieu liquide. Pour conclure ce chapitre bibliographique, nous nous intéresserons à l'impact de charges sur les propriétés d'usage du PE. Un intérêt particulier sera porté sur la tenue au fluage à haute température et les propriétés barrière de composites à base HDPE.

## I. Généralités

### I.1 Les principaux types de PE et leurs modes de synthèse

De nos jours le Polyéthylène (PE) de structure  $-(CH_2 - CH_2)_n-$  est un des thermoplastiques le plus utilisé sur le marché mondial. Ce polymère semi-cristallin a été accidentellement découvert par Eric Fawcett et Reginald Gibson en 1933 et a été rendu industrialisable par Michel Perrin en 1935 [1]. Il existe aujourd'hui plusieurs types de PE pouvant être catégorisés selon la nature et le nombre de branchements présents.

De cette caractéristique découlent notamment leurs propriétés physiques comme la densité, la température de fusion ou encore le taux de cristallinité. Les principaux types de PE sont présentés ci-dessous et leurs principales caractéristiques sont regroupées dans le Tableau I.1:



Tableau I.1 : Caractéristiques physico-chimiques des principaux PE [1]

PE	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Nombre de branches (par 1000 C)	Degré de cristallinité (%)	Température de fusion (°C)
LDPE	0,910-0,925	20-30 (méthyle) ; 3-5 ( <i>n</i> -butyle)	40-50	98-115
VLDPE	0,890-0,915	40-150	3-34	60-100
LLDPE	0,910-0,925	10-40	34-62	100-125
HDPE	0,942-0,965	< 4 (Philips) ; 5-7 (Ziegler)	60-80	125-132

- Low density Polyethylene (LDPE): cette famille de PE obtenue par polymérisation radicalaire est caractérisée par un fort taux de ramifications situées le long de chaînes polymère principales (Figure I.1). Ces branches peuvent elles-mêmes être le siège de ramifications secondaires limitant la cristallisation du polymère. Le LDPE possède donc une densité relativement faible comprise entre 0.910 et 0.925 g/m<sup>3</sup> et une température de fusion ne dépassant pas 115°C.



Figure I.1 : Chaîne ramifiée de LDPE [1]

- Linear low density Polyethylene (LLDPE) : le LLDPE possède la même gamme de densité que le LDPE mais avec un nombre de branchements courts (méthyles, éthyles, butyles, etc...) plus importants distribués aléatoirement le long de la chaîne principale. Contrairement au LDPE le LLDPE possède un faible taux de ramifications longues (Figure I.2). Ce type de PE est produit par polymérisation catalytique de l'éthylène avec une  $\alpha$ -oléfine tel que le propylène, butène, hexène ou encore l'octène.

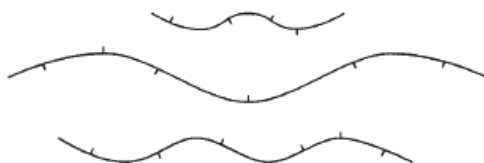


Figure I.2 : Représentation schématique du LLDPE [1]

- Ultra-high molecular weight Polyethylene (UHMWPE) : l'UHMWPE est composé de chaînes polymères extrêmement longues de l'ordre de plusieurs centaines de milliers d'unités monomères. Sa densité est comprise entre 0.94 et 0.95 g/m<sup>3</sup>. Ce polymère est issu de la polymérisation catalytique Ziegler-Natta (ZN) et présente des propriétés physiques intéressantes à savoir une bonne résistance à la déformation et à l'abrasion ainsi qu'à l'impact à froid.
- High density Polyethylene (HDPE): ce polymère est fortement linéaire et est caractérisé par un faible taux de ramifications (Figure I.3). Cette linéarité lui confère un haut taux de cristallinité (60-80%) ainsi qu'une densité élevée (0.942 – 0.965 g/m<sup>3</sup>). Sa température de fusion varie entre 125 et 135°C. Il peut être issu de plusieurs types de polymérisations catalytiques (ZN, métallocène).



Figure I.3 : chaîne linéaire de HDPE [1]

L'indice de polydispersité  $I_p = \overline{M}_w / \overline{M}_n$  dépend du mode de synthèse utilisé et est généralement compris entre 2 et 10. La Figure I.4 montre l'impact du type de synthèse sur la distribution des masses molaires et les propriétés physico-chimiques. On voit ici l'intérêt que pourraient avoir des Polyéthylènes de type HDPE présentant une double distribution pour les problématiques qui font l'objet de notre étude.

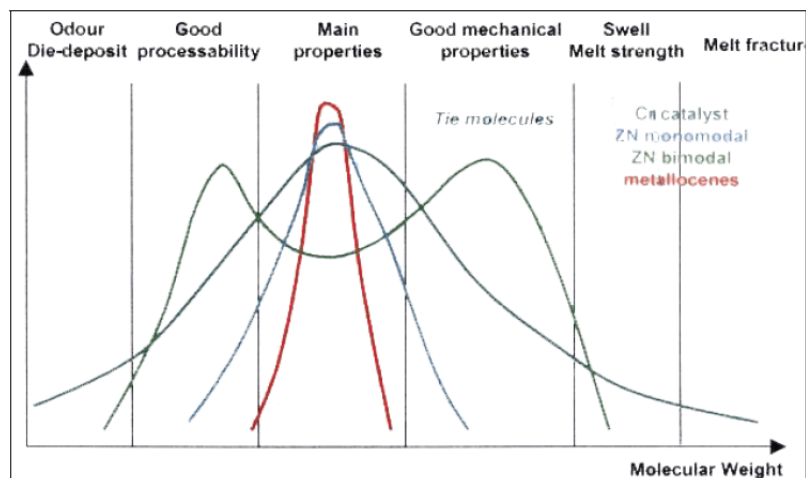


Figure I.4 : Influence du type de synthèse sur la distribution de masse molaire et des propriétés physico-chimiques [2]

De manière plus générale il peut être intéressant d'augmenter la fraction de chaînes courtes afin de faciliter la mise en œuvre mais aussi le pourcentage de chaînes longues afin d'améliorer les propriétés mécaniques. Ce cahier des charges est notamment rempli par les PE bimodaux présentant une double distribution de masses molaires synthétisés via un procédé ZN « combiné ». Ce type de catalyse confère au matériau des propriétés mécaniques intéressantes par l'augmentation du nombre de « molécules de liaisons » sur lesquelles nous reviendrons en détail ultérieurement.

## I.2 Morphologie / microstructure du PE : approche multi-échelles

Le PE possède une organisation bi-phasique composée d'une zone cristalline ordonnée en arrangements réguliers de chaînes macromoléculaires et une zone amorphe désordonnée de chaînes enchevêtrées. Cette structure semi-cristalline peut être décrite sur plusieurs échelles de grandeurs en partant de la chaîne macromoléculaire élémentaire pour finir à l'échantillon macroscopique (Figure I.5).

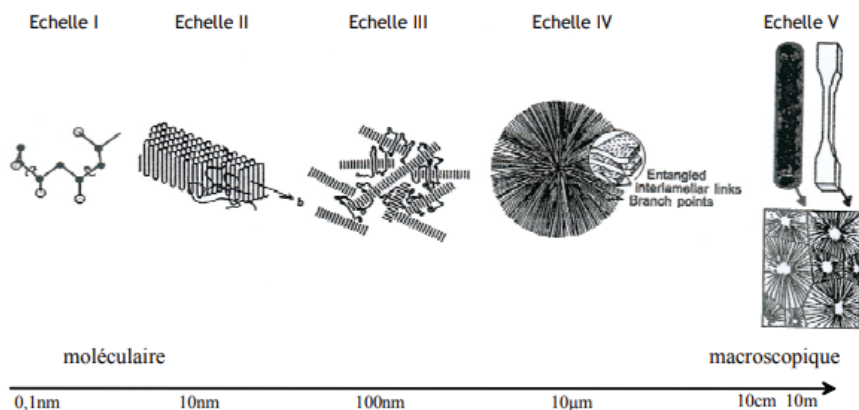


Figure I.5 : Approche multi-échelle de la structure du PE [3]

### I.2.1 Arrangement moléculaire et réseau cristallin

L'organisation des chaînes de la phase cristalline est caractérisée par le réseau cristallin et en particulier de la maille élémentaire. Concernant le PE, la structure la plus stable et la plus couramment rencontrée est la maille orthorhombique (Figure I.6) dont les paramètres sont  $a = 0.740$  nm,  $b = 0.493$  nm et  $c = 0.253$  nm avec  $c$  l'axe correspondant à l'orientation des chaînes macromoléculaires. Ces assemblages périodiques relient les chaînes polymère par des liaisons faibles de type Van Der Waals.

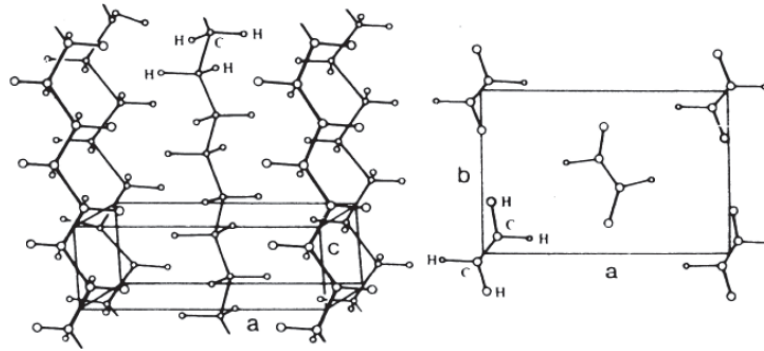


Figure I.6 : Maille orthorhombique du PE [1]

D'autres structures cristallines minoritaires sont aussi reportées dans la littérature comme la maille monoclinique [4] ou la phase hexagonale [5]. La phase monoclinique est une phase cristalline métastable qui n'est obtenue que sous fortes déformations à froid ou lors de cristallisations à très basse température. La phase hexagonale peut être obtenue quant à elle dans les cas extrêmes de cristallisation sous très hautes pressions (supérieure à 5000 kg/cm<sup>2</sup>). Dans cette maille les chaînes sont étirées et la densité est très élevée.

### I.2.2 Lamelles cristallines et notion de molécule de liaison

A une échelle de grandeur supérieure, les chaînes macromoléculaires peuvent s'ordonner parallèlement les unes aux autres et se replier sur elles-mêmes en segments de longueur voisine pour former les lamelles cristallines (Figure I.7). L'épaisseur des cristallites  $L_c$  de PE peut varier de 50 à 200 Å [1] alors que leur longueur et largeur sont généralement beaucoup plus importantes et peuvent atteindre plusieurs micromètres.



Figure I.7 : schéma idéalisé d'une lamelle cristalline de PE [6]

Localement la morphologie semi-cristalline du polymère se présente en alternances de cristallites séparées entre elles par la phase amorphe d'épaisseur  $L_a$  (Figure I.8). Cette dernière peut se trouver sous différentes formes à savoir des boucles de repliements serrées, des boucles statistiques pouvant être le siège d'enchevêtrements, des chaînes libres ou encore des extrémités de chaînes.

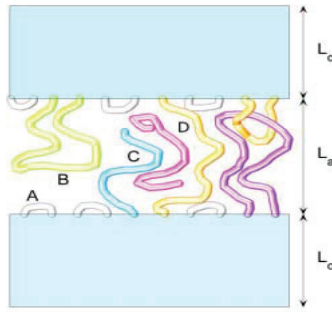


Figure I.8: Nature des chaînes macromoléculaires de la phase amorphe A) boucle serrée ; B) boucle statistique ; C) extrémité de chaîne D) molécule liante [6]

Les entités cristallines peuvent aussi être reliées entre elles par des chaînes liantes appelées « molécules de liaison » qui peuvent donc participer à la formation de deux ou plusieurs lamelles. Keith et al. [7] ont montré un lien direct entre l'augmentation de la masse molaire et l'augmentation du nombre de molécules de liaison. De plus l'impact de ce type de molécule sur la tenue mécanique du PE a été largement commenté dans la littérature [8–10].

Ce constat explique notamment l'intérêt croissant porté aux PE bimodaux aisément transformables par la présence de chaînes macromoléculaires courtes avec des propriétés mécaniques intéressantes induites par les chaînes longues pouvant former un nombre important de molécules de liaison.

La phase amorphe du PE est caractérisée par sa température de transition vitreuse  $T_g$  entre  $-120^{\circ}\text{C}$  et  $-110^{\circ}\text{C}$  représentant l'intervalle durant lequel le polymère passe d'un état caoutchoutique à un état vitreux.

### 1.2.3 Sphérolites

Les structures sphérolitiques (Figure I.9.c) sont issues de l'association des lamelles cristallines qui s'étendent selon une direction de croissance radiale « torsadée » (Figure I.9.a) à partir d'un site de germination. Les sphérolites possèdent une taille variant du micromètre au millimètre suivant le type de polymère et les conditions de cristallisation gouvernées par le procédé de mise en forme et notamment l'étape de refroidissement.

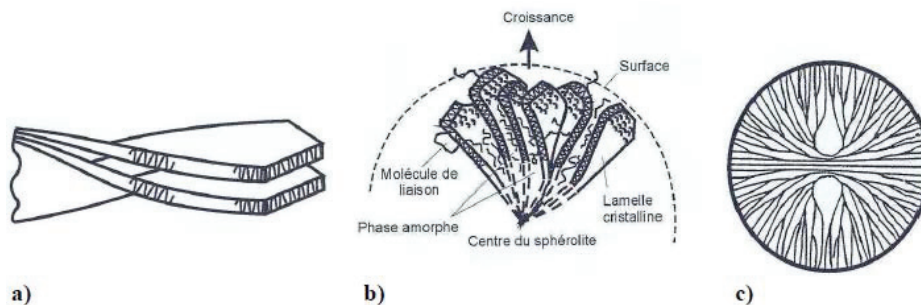


Figure I.9 : a) forme torsadée de lamelles cristallines ; b) croissance radiale d'un sphérolite ; c) structure idéalisée d'un sphérolite [6]

Chaque entité croît de façon indépendante jusqu'à atteindre les frontières d'autres structures afin d'occuper tout l'espace disponible. De par leurs propriétés optiques les sphérolites de PE peuvent être observés par microscopie à lumière polarisée (Figure I.10).

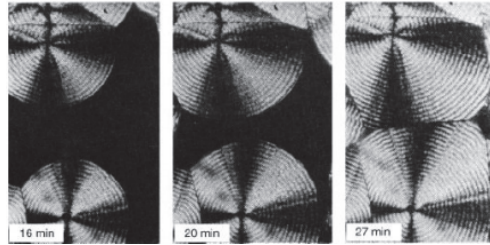


Figure I.10 : Croissance de sphérolites de PE observée par microscopie à lumière polarisée [11]

### I.3 Mécanismes de cristallisation à partir du fondu

Le processus de cristallisation des polymères semi-cristallins est un phénomène complexe qui s'effectue en plusieurs étapes : la germination, la croissance et d'éventuelles transformations secondaires de perfectionnement cristallin. L'étape de germination est issue de la formation de germes appelés nucléi. Elle est favorisée par une forte surfusion qui stabilise le système par diminution de l'agitation thermique. Lorsque la surfusion est faible, la diffusion des macromolécules de la phase fondue vers la surface de croissance des cristaux est privilégiée (étape de croissance).

#### I.3.1 Germination hétérogène

Dans le cas des polymères fondus, l'étape de germination est principalement hétérogène [12]. Cela signifie que le cristal croît à partir d'un corps étranger contrairement à la germination homogène qui s'opère suite à des fluctuations de densité d'origine thermique.

La germination hétérogène dépend de nombreux facteurs comme la température, le nombre d'impuretés ou même la présence d'agents nucléants. Son mécanisme comprend plusieurs phases :

- Germination primaire : un germe stable se forme sur un substrat préexistant par dépôt d'un segment de chaîne sur un résidu de catalyseur ou une impureté.
- Germination secondaire : elle correspond au dépôt d'un ou plusieurs segments à la surface du substrat (Figure I.11.(a))
- Germination tertiaire : rattachement successif de segments sous forme de blocs parallélépipédiques sur le substrat (Figure I.11.(b))

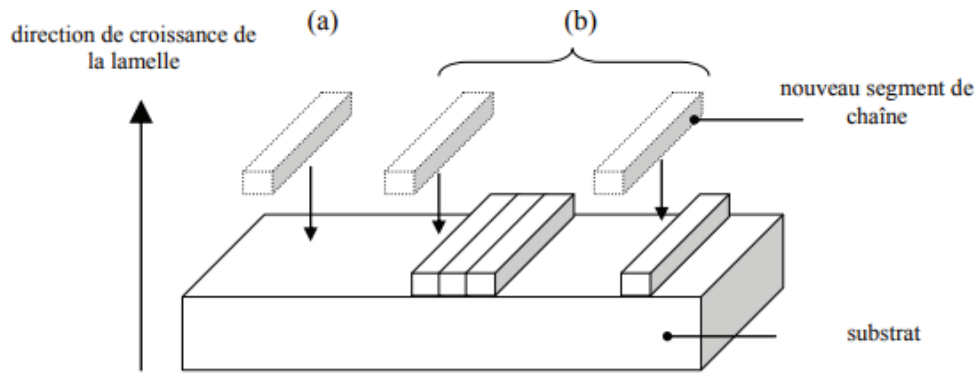


Figure I.11 : Mécanisme de germination secondaire et primaire [13]

Le dépôt de ces blocs élémentaires donne ainsi au germe une taille critique qui lui permettra de poursuivre sa croissance.

### I.3.2 Croissance lamellaire

Le germe ainsi formé donne ensuite lieu à différents régimes de croissance qui ont été étudiés par Hoffman et Miller [14]. Ces régimes dépendent de la vitesse de dépôt des germes secondaires  $v_i$  et de la vitesse de complétion des couches cristallines  $v_j$  (Figure I.12) :

- $v_i \ll v_j$  (Figure 12.a) : la couche cristalline est complétée avant qu'un germe secondaire ne soit déposé.
- $v_i \approx v_j$  (Figure 12.b) : la croissance de la lamelle cristalline se fait de façon simultanée dans le sens de la largeur et de la longueur.
- $v_i \gg v_j$  (Figure 12.c) : la croissance de la cristallite s'effectue principalement par le dépôt successif de germes secondaires. Dans ce régime de croissance le repliement de la chaîne à la surface de lamelle cristalline se fait de manière aléatoire.

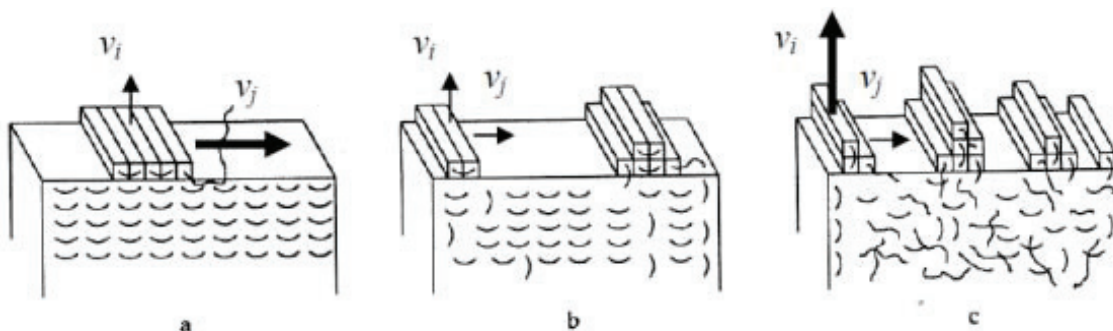


Figure I.12 : Régimes de croissance de lamelles cristallines

### I.3.3 Impact des conditions de cristallisation

Les conditions de refroidissement / cristallisation du matériau semblent jouer un rôle prépondérant sur le phénomène de cristallisation et la morphologie finale. Shanahan et al. [15] ont notamment montré que des vitesses de refroidissement importantes (trempes) aboutissent à des tailles de sphérolites de PE bien plus faibles (Figure I.13). De manière générale un refroidissement rapide aura tendance à augmenter le nombre de site de nucléation tout en diminuant la taille des sphérolites et le taux de cristallinité [16].

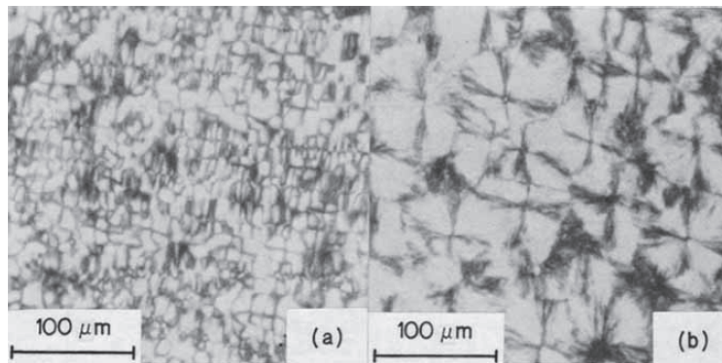


Figure I.13 : Structures sphérolitiques de LDPE a) issus d'une trempe ; b) issus d'un refroidissement lent

Selon d'autres auteurs [17,18], la taille, la distribution de taille et les morphologies aux frontières des sphérolites peuvent être modifiées par l'histoire thermique du matériau et la présence d'agents de nucléation. D'après Bassett et al [19], les limites entre la zone cristalline et amorphe sont bien plus marquées dans le cas d'un PE cristallisé de façon isotherme à haute température par rapport à un matériau trempé depuis le fondu.

## I.4 Comportement physico-mécanique global : relations microstructure / propriétés

### I.4.1 Processus de Relaxation du PE

Les caractéristiques mécaniques des polymères semi-cristallins sont en partie gouvernées par la phase amorphe. Cette phase est caractérisée par différents processus de relaxation dont les origines et mécanismes sont encore aujourd'hui sujets à controverse. Concernant le PE trois processus de relaxation sont généralement admis [20,21]:  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$  par ordre croissant de température.

La première relaxation,  $\gamma$ , caractéristique de la phase amorphe se produit vers  $T_\gamma \approx -120^\circ\text{C}$ . Elle représente la relaxation principale associée à la transition vitreuse ( $T_g$ ). Cette transition dépend de plusieurs paramètres comme la masse molaire en nombre, la quantité et la disposition des ramifications sur les chaînes principales [22]. De plus une augmentation de cristallinité induit une baisse de l'amplitude du pic de relaxation et son décalage vers les plus hautes températures.



La deuxième relaxation,  $\beta$ , intervient aux alentours de  $T_{\beta} \approx -20^{\circ}\text{C}$  et se produit suivant trois mécanismes dont les origines ont été amplement débattues dans la littérature [21,23,24]:

- I. mouvements de segments de chaînes de la phase amorphe
- II. mouvements moléculaires ayant lieu à l'interface des régions cristalline et amorphe
- III. mouvements de boucles de repliement « libres » dans la région inter-cristalline

Le phénomène de relaxation  $\beta$  est généralement plus important lorsque le nombre de branchements latéraux augmente [20]. En spectroscopie mécanique ce processus est donc généralement plus intense pour un LDPE branché que pour un HDPE linéaire ou un UHMWPE (Figure I.14).

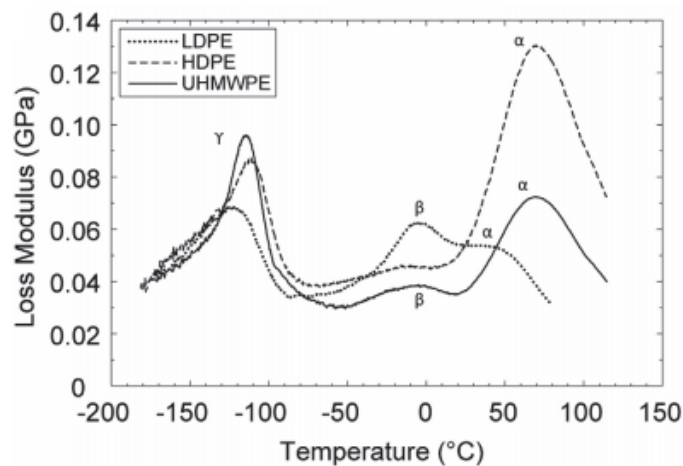


Figure I.14 : Processus de relaxations  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$  de différents PE [25]

La troisième relaxation,  $\alpha$ , a lieu entre  $T_{\alpha} = 50 - 100^{\circ}\text{C}$  et peut s'expliquer par des mouvements de glissements inter-lamellaires par cisaillement. Selon certains cas, cette relaxation peut être accompagnée par l'existence controversée d'une seconde transition  $\alpha'$ . Selon Pegoretti [20] cette dernière peut être la conséquence d'inhomogénéités de cristallinité au sein du polymère.

De manière plus générale, plus le taux de cristallinité et l'épaisseur des lamelles cristallines augmentent plus le phénomène de relaxation  $\alpha$  est marqué et  $T_{\alpha}$  élevée (Figure I.14).

#### I.4.2 Du comportement mécanique macroscopique aux évènements microstructuraux

- Comportement macroscopique en traction uniaxiale

Le comportement mécanique des polymères semi-cristallins peut être établi par l'étude des courbes contrainte-déformation nominales (Figure I.15) sur éprouvettes normées. A noter que ces courbes ne tiennent pas compte des instabilités plastiques telles que le phénomène de striction (diminution de section). Cependant, elles restent un outil de caractérisation intéressant souvent retrouvé dans l'industrie des polymères.

Elles comprennent plusieurs domaines de déformation : i) domaine élastique (déformation homogène), ii) une transition entre le domaine élastique et le domaine plastique caractérisée par un seuil d'écoulement (limite élastique). La forte chute de contrainte est due à l'absence de prise en compte du phénomène de striction. iii) domaine plastique défini par la propagation de la striction le long de l'éprouvette (taux de déformation naturel) et par un durcissement avant rupture.

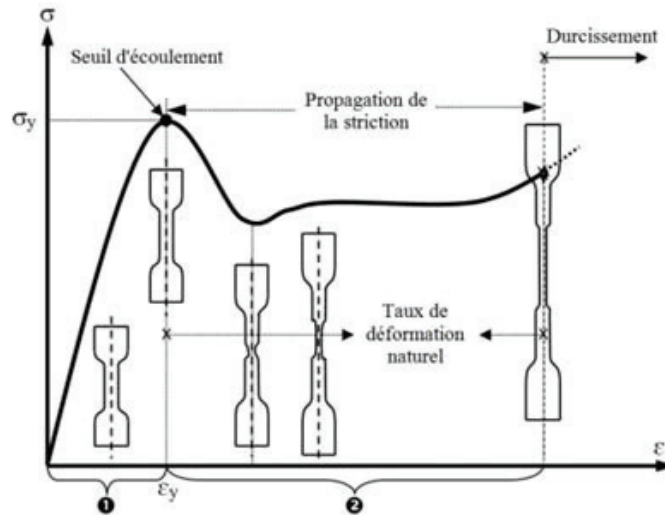


Figure I.15 : Comportement caractéristique de polymères semi-cristallin en traction uniaxiale

La déformation mécanique macroscopique des polymères semi-cristallins est fortement dépendante de leur microstructure. Certaines études [24,26] ont notamment montré que l'augmentation du taux de cristallinité avait une influence directe sur les propriétés élastiques et propriétés à rupture de Polyéthylènes. Humbert [27] a remarqué une augmentation linéaire du module d'élasticité  $E$  avec le taux de cristallinité (entre 40 et 80%) comme le montre la Figure I.16.

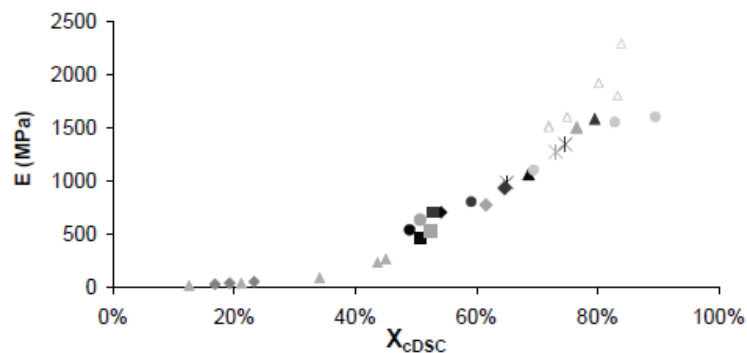


Figure I.16 : Evolution du module d'Young  $E$  en fonction du taux de cristallinité de différents PE [27]

De plus Hillsmansen et al. [28] ont observé une augmentation de la limite élastique avec la diminution de masse molaire accompagnée par un durcissement moins prononcé.

D'autre part, il est important de noter que la vitesse de déformation et la température d'essai sont aussi des paramètres importants à prendre en compte lors de l'étude comportementale en traction uniaxiale. Dans leurs travaux, Hobeika et al [29] ont notamment observé une élévation de la limite élastique d'un HDPE par l'augmentation de la vitesse de traction et la diminution de la température d'essai.

Pour expliquer les phénomènes de déformations macroscopiques il est nécessaire de comprendre les mécanismes de déformations microstructurales mis en jeu. Concernant les polymères semi-cristallins ces évènements ont lieu à la fois dans la phase cristalline et dans la phase amorphe du matériau.

- Déformation de la phase amorphe

La phase amorphe d'un polymère semi-cristallin peut être subdivisée en deux parties à savoir une partie amorphe « libre » siège d'enchevêtrements et une partie amorphe « liée » aux lamelles cristallines. Cette dernière permet le transfert de contrainte d'une cristallite à l'autre via les molécules de liaisons précédemment décrites. Le mécanisme de déformation de ces connexions peut s'effectuer par glissement ou séparation inter-lamellaire (Figure I.17).

Le processus de glissement inter-lamellaire est issu du cisaillement parallèle de deux lamelles cristallines sous l'effet d'une faible contrainte appliquée. Le phénomène de séparation inter-lamellaire résulte quant à lui de contraintes plus importantes de traction ou de compression appliquées perpendiculairement à la surface des lamelles cristallines [30].

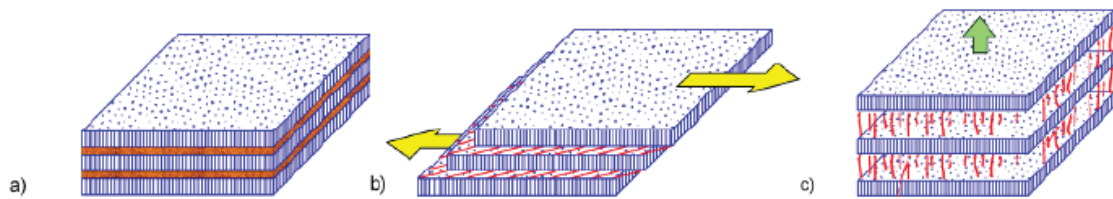


Figure I.17 : Mécanismes de déformation interlamellaire de la phase amorphe a) état non déformé, b) glissement interlamellaire, c) Séparation interlamellaire [22]

Il est donc généralement admis que le mécanisme de glissement inter-lamellaire régit partiellement le comportement élastique du PE aux faibles déformations [3]. En revanche la séparation inter-lamellaire entraîne la déformation irréversible de portions de chaînes amorphes. Ce type de déformation de la phase amorphe est donc prédominant dans le cas de la déformation plastique.

- Déformation de la phase cristalline

Concernant la phase cristalline, la traction uniaxiale peut aussi générer des mécanismes de glissements qui consistent en un déplacement de blocs cristallins le long d'un plan atomique défini (plan de glissement). Ce type de déformation s'effectue de proche en proche par mouvements de dislocations au sein du cristal (Figure I.18).

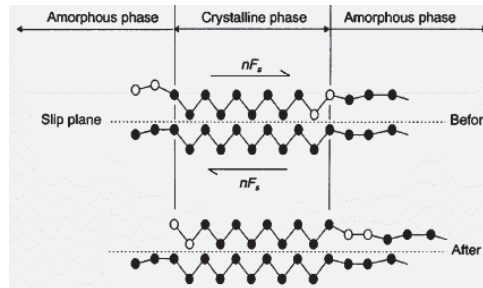


Figure I.18 : Phénomène de glissement dans un cristal de PE [31]

Compte tenu de la forte énergie de cohésion des liaisons covalentes d'une chaîne macromoléculaire le glissement cristallin ne peut s'effectuer que dans les plans contenant l'axe de la chaîne. Ce phénomène dépend donc de l'énergie de cohésion inter-chaînes régie par des liaisons de Van Der Waals [32].

Au sein de la phase cristalline les directions de glissement ont ainsi deux orientations possibles à savoir (Figure I.19):

- une direction perpendiculaire à l'axe de la chaîne (« transverse slip »)
- une direction parallèle à l'axe de la chaîne (« chain slip »)

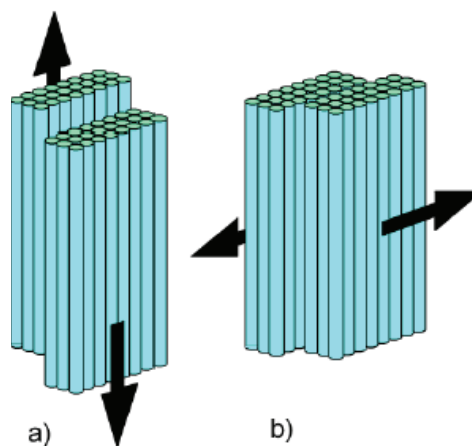


Figure I.19 : Orientations du glissement cristallin a) parallèle, b) perpendiculaire à la chaîne cristalline

- Déformation sphérolitique et fragmentation lamellaire

Les structures sphérolitiques sont elles aussi déformées de façon homogène ou hétérogène suivant les conditions expérimentales [22] et l'épaisseur de l'échantillon [33]. Dans le cas d'une déformation hétérogène, différentes zones inter-sphérolitiques plus ou moins sollicitées peuvent être définies suivant l'axe d'application de la contrainte principale (Figure I.20.a) :

- Régions équatoriales (1) : les lamelles sont orientées perpendiculairement à la contrainte principale. De ce fait le mécanisme de déformation par séparation lamellaire est le plus probable. Pour des contraintes assez importantes ce processus est suivi d'une fragmentation par flexion des lamelles cristallines [34] qui intervient lors de l'amorçage du phénomène de striction. La fragmentation aboutit à la formation de défauts sous forme de microcavités ellipsoïdales précédemment décrites par Friedrich [35] (Figure I.20.b.II).
- Régions diagonales (2) : dans ces zones les cristallites sont soumises à un cisaillement qui génère d'abord un glissement inter-lamellaire puis une séparation inter-lamellaire (Figure I.20.b.I). Le cisaillement provoque ensuite une réorientation des lamelles dans le sens de sollicitation pour finalement engendrer le processus de fragmentation par glissement intracristallin.
- Régions polaires (3) : les cristallites sont alignées parallèlement à la direction de la charge favorisant ainsi le processus de glissement inter-lamellaire. Dans ces zones la compression latérale générée entraîne généralement une fragmentation précoce des lamelles cristallines.

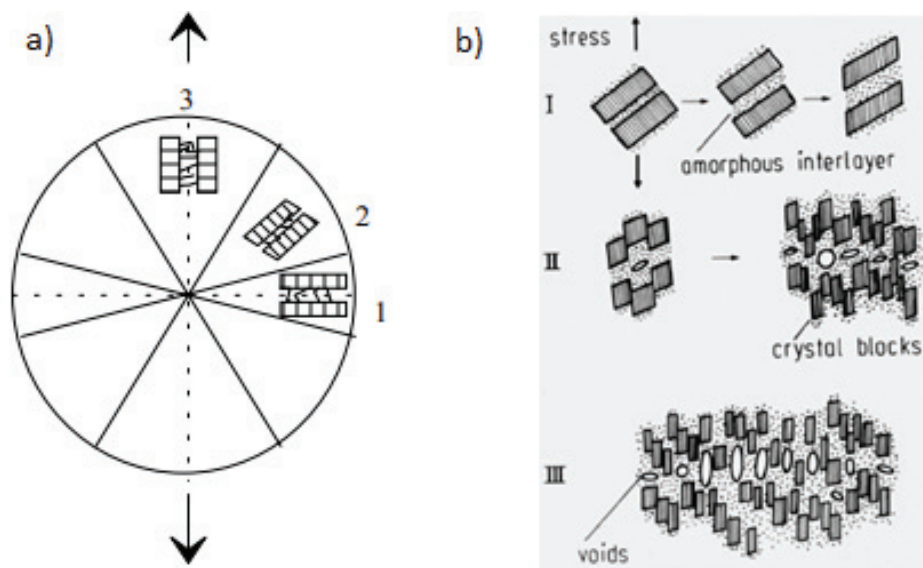


Figure I.20 : a) régions intersphérolitiques, b) mécanisme de fragmentation de lamelles cristallines [35]

D'un point de vue macroscopique, la propagation de la striction est notamment caractérisée par la transformation de la morphologie semi-cristalline en morphologie fibrillaire (Figure 20.b.III) via le phénomène de fragmentation cristalline. Le durcissement structural est quant à lui lié à la forte orientation des chaînes dans le sens de la charge. En ce qui concerne le mécanisme de rupture, il peut être expliqué par la croissance des microcavités orientées qui entraîne des phénomènes de craquelures [36].

### I.4.3 Comportement en Fluage

L'essai de fluage consiste à appliquer une contrainte constante au cours du temps sur l'échantillon et à enregistrer la déformation  $\epsilon$  en fonction du temps. Le matériau subit alors une déformation initiale instantanée notamment due à son élasticité si la contrainte appliquée ne dépasse pas le seuil d'élasticité du matériau.

Tout comme les essais de traction, il est important de discerner le comportement « vrai » en fluage du comportement nominal qui ne prend pas en compte le phénomène de striction [37]. La réponse nominale caractéristique d'un polymère semi cristallin peut être découpée en trois domaines de déformation non élastique (Figure I.21):

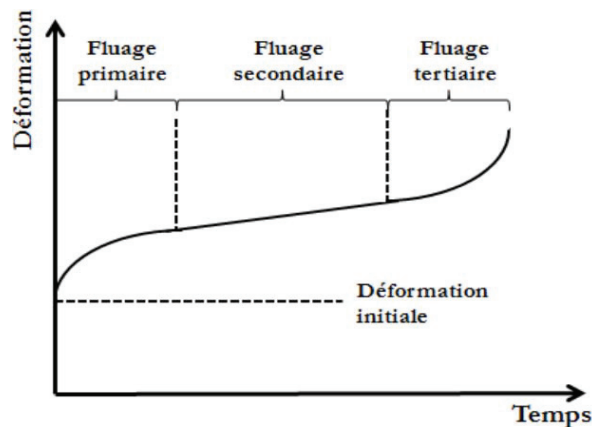


Figure I.21 : Réponse caractéristique en fluage nominal

- Fluage primaire où la déformation augmente rapidement avec le temps. Cette étape est précédée par la déformation initiale instantanée.
- Fluage secondaire caractéristique de la stabilisation relative de la déformation.
- Fluage tertiaire où apparaît une forte ré-augmentation de la déformation jusqu'à la rupture du matériau. Ce stade coïncide avec l'apparition du phénomène de striction.

En ce qui concerne le comportement vrai en fluage, l'état tertiaire n'existe pas du fait de la prise en compte du phénomène de striction comme le montre G'Shell et al. [37] sur du PE à 60°C :

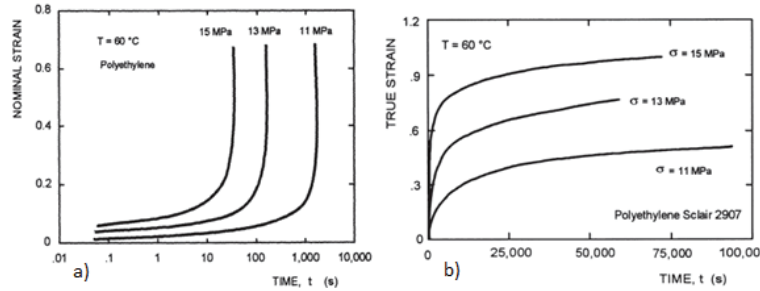


Figure I.22 : Comportement a) nominal, b) vrai en fluage d'un HDPE à 60°C [37]

Pour des essais de fluage il est souvent coutume d'utiliser une grandeur caractéristique appelée compliance  $D(t)$  définie par le ratio de la déformation au cours du temps  $\varepsilon(t)$  sur la contrainte appliquée  $\sigma$  :

$$D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma} \quad (I.1)$$

Différents facteurs peuvent influencer la tenue au fluage d'un polymère semi-cristallin à savoir des paramètres intrinsèques au matériau d'étude tels que la morphologie [38], le taux de cristallinité [39] et le nombre de branchements courts présents dans la matrice polymère [34]. Ils sont à différencier des paramètres environnementaux comme la température d'essai [37] et la valeur de contrainte appliquée [38] qui correspond généralement à un certain pourcentage de la limite élastique du matériau étudié.

Concernant les facteurs liés à la nature du polymère, Pan et al [38] ont étudié l'impact de la morphologie sur le comportement en fluage d'une matrice HDPE. Selon eux la réduction de la compliance  $D(t)$  pourrait résulter de l'augmentation du nombre de molécules lien et de la présence de structures cristallines plus orientées nommées « Shish-Kebab ».

Nitta et Maeda [39] ont quant à eux mis en avant l'effet bénéfique de l'augmentation de cristallinité (54 à 68%) sur la résistance au fluage à 22°C d'un HDPE grâce à la réduction de l'espace amorphe par traitement thermique à 100°C. Ce constat est en accord avec des travaux antérieurs effectués par Gedde et Jansson [40] qui ont analysé l'impact du degré de cristallinité et de la masse molaire de différents PE sur leur tenue au fluage.

Rasburn et al. [41] se sont intéressés à l'impact du nombre de branchements courts (BC) sur la résistance au fluage nominal de différents PE. Ils ont montré que l'augmentation du taux de BC retardait l'apparition du stade tertiaire améliorant ainsi la tenue au fluage dans le temps.

Pour ce qui est des paramètres environnementaux Pan et al [38] ont étudié l'influence de la température, de la contrainte appliquée de différents HDPE sur la résistance nominale au fluage. Selon leurs conclusions l'augmentation de température (25 à 60°C) entrainerait une augmentation significative de la déformation initiale et de la déformation plastique par accroissement de la mobilité macromoléculaire (Figure I.23). L'augmentation de contrainte de 10 à 15 MPa aurait des effets similaires sur les propriétés au fluage.

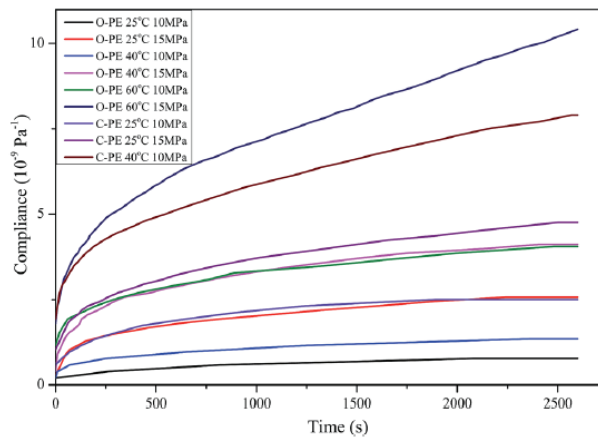


Figure I.23 : Evolution de la compliance au fluage de HDPE en fonction de la température, de la contrainte appliquée [38]

Nitta et Maeda [39] ont quant à eux étudié le comportement vrai d'un HDPE métallocène face au fluage. Ils ont montré l'existence d'une valeur critique de la contrainte vraie  $\sigma_c = 15$  MPa à 22°C pour laquelle la compliance  $D$  ( $t = 1000s$ ) ne serait plus dépendante de la contrainte appliquée (Figure I.24), indiquant ainsi l'existence d'un écoulement plastique au-delà de cette contrainte seuil.

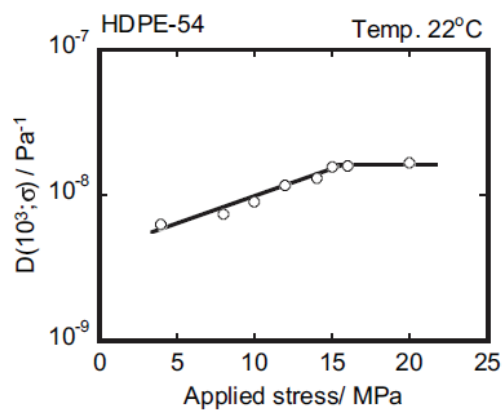


Figure I.24 : Variation de la compliance  $D(t = 1000s)$  d'un HDPE en fonction de la contrainte vraie appliquée à 22°C [39]



De manière plus générale, malgré une littérature abondante sur l'étude du fluage nominal ou vrai de matrices PE à températures relativement faibles ( $T_{\text{amb}} < T < 80^{\circ}\text{C}$ ) [38–41], peu d'auteurs se sont intéressés à la résistance au fluage du Polyéthylène à plus hautes températures, c'est-à-dire proche du pic de fusion ( $T > 80^{\circ}\text{C}$ ) [39].

Cet état de l'art bibliographique sur les caractéristiques morphologiques et physicochimiques globales du PE a permis de mieux comprendre les phénomènes microstructuraux induits lors de déformations mécaniques. Des relations structure/propriétés peuvent être établies afin d'expliquer l'impact de la morphologie semi-cristalline sur les propriétés macroscopiques globales du PE. Cependant un intérêt moindre a été porté à son comportement mécanique aux plus hautes températures ( $T > 80^{\circ}\text{C}$ ). Ce constat peut notamment s'expliquer par la faible tenue thermomécanique de ce polymère de commodité et par les phénomènes de dégradation qui peuvent être engendrés par des effets thermo-oxydatifs.

## **II. Etat de l'art sur la stabilité thermo-oxydative du PE**

La grande majorité des polymères thermoplastiques sont sensibles aux phénomènes de thermo-oxydation et d'autres processus de dégradation (photo-oxydation, radio-oxydation, etc...). A long terme ces phénomènes de vieillissements chimiques peuvent avoir des conséquences dramatiques sur leurs propriétés physico-chimiques. C'est pourquoi l'ajout d'adjuvants thermiques est nécessaire afin de retarder au maximum les différentes réactions de dégradation susceptibles de se produire durant leur cycle de vie.

Dans cette partie bibliographique les mécanismes de thermo-oxydation et leurs effets à plus grandes échelles seront d'abord présentés. Puis les différents types de stabilisants et leurs mécanismes d'action seront exposés avant de finir par l'étude de l'impact d'un processus de recuit à haute température.

### **II.1 Phénomène de thermo-oxydation**

#### **II.1.1 Schéma général**

La thermo-oxydation est un phénomène de dégradation naturel au sein de la phase amorphe du polymère qui est initié par la présence d'oxygène dans l'air ou dans l'eau et peut être accéléré par l'augmentation de température. En l'absence de système de stabilisation et sous contraintes environnementales, le processus de thermo-oxydation du PE pur peut être très rapide. Ce

phénomène oxydatif dépend de plusieurs facteurs tels que la température, la vitesse de diffusion de l'O<sub>2</sub> au sein du polymère et de l'épaisseur de la pièce soumise au traitement oxydant.

Mendès et al. [42] ont notamment rapporté que le vieillissement naturel (norme ASTM D 1435) d'un HDPE non stabilisé entraînait une forte fragilisation du matériau après seulement quelques mois d'exposition. Ce phénomène de détérioration serait selon eux issu de scissions de chaînes de la phase amorphe générées par la photo et thermo-oxydation du matériau.

Il existe généralement une période d'induction avant l'apparition de la réaction d'oxydation (Figure I.25) durant laquelle les propriétés macroscopiques globales ne sont pas impactées. Au-delà de cette période les propriétés physico-chimiques du polymère commencent à se détériorer.

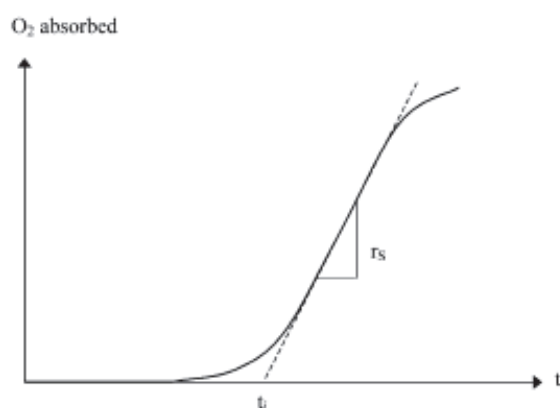


Figure I.25 : Période d'induction avant l'apparition de la réaction de thermo-oxydation [43]

### II.1.2 Schéma mécanistique standard du PE non stabilisé

La thermo-oxydation est un procédé de réaction radicalaire en chaîne entraînant la décomposition des chaînes du polymère. Ce phénomène peut être amorcé par des paramètres intrinsèques ou extrinsèques tels que des résidus catalytiques ou des impuretés au sein du matériau [44].

La phase cristalline du PE étant considérée comme imperméable à l'oxygène [45], la réaction d'oxydation est exclusivement initiée dans la phase amorphe du polymère.

Le schéma mécanistique « standard » d'auto-oxydation aujourd'hui utilisé pour décrire le phénomène de dégradation des polymères non stabilisés a été originalement établi par Bolland et Gee en 1946 [46,47]. Il était initialement destiné à comprendre le phénomène de détérioration oxydante du caoutchouc naturel et a été par la suite transposé aux polymères hydrocarbonés saturés comme le PE. Il peut se décomposer en trois étapes principales : l'amorçage, la propagation et la terminaison.

1. Amorçage par création de radicaux (pas d'oxygène nécessaire)

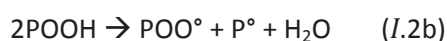
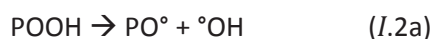
A l'origine, l'étude de Bolland [46] justifie la création de radicaux par décomposition directe du substrat PH (polymère). Par la suite de nombreux auteurs [48–51] ont montré que l'amorçage de la réaction d'oxydation était principalement dû à la décomposition d'espèces hydroperoxydes (POOH) formées lors de l'étape de mise en œuvre.

Ce constat peut notamment être justifié par le fait que les énergies de liaisons O-O de ces composés sont moins importantes que celle des liaisons C-C et C-H du motif régulier du polymère (Tableau I.2). Elles sont donc plus aisément dissociables, ce qui rend les POOH beaucoup moins stables d'un point de vue thermique.

Tableau I.2 : Valeurs d'énergie de liaison dans un HDPE oxydé [52]

Type de liaison	Energie de liaison
– C – C –	390 kJ.mol <sup>-1</sup>
– C – H –	350 kJ.mol <sup>-1</sup>
– O – O –	150 kJ.mol <sup>-1</sup>

La transformation par thermolyse des POOH en espèces radicalaires peut s'effectuer de façon spontanée suivant deux modes [51] : unimoléculaire (I.2a) et bimoléculaire (I.2b).



La coexistence de ces deux modes de décomposition a notamment été étudiée dans la littérature par Colin et al [43] au travers d'études cinétiques d'absorption d'O<sub>2</sub> par différents PE. Ces auteurs ont montré l'existence d'une valeur critique [POOH]<sub>c</sub> comprise entre 10<sup>-5</sup> et 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup> qui détermine le mode d'activation de la réaction d'oxydation.

Si la concentration initiale [POOH]<sub>i</sub> < [POOH]<sub>c</sub> alors l'amorçage se produira majoritairement de façon unimoléculaire. L'accumulation de ces espèces entrainera ensuite un passage au mode bimoléculaire.

En revanche si [POOH]<sub>i</sub> > [POOH]<sub>c</sub> en début d'exposition alors l'amorçage s'effectuera exclusivement de manière bimoléculaire. Selon leur modèle cinétique la concentration [POOH]<sub>c</sub> est une fonction croissante de la température d'exposition. De ce fait le mécanisme bimoléculaire d'amorçage du PE serait prédominant pour des températures relativement modérées (T < 150°C). Cette tendance a aussi été démontrée par Achimsky [53] dans ses travaux de thèse concernant la thermo-oxydation du PP (Figure I.26).

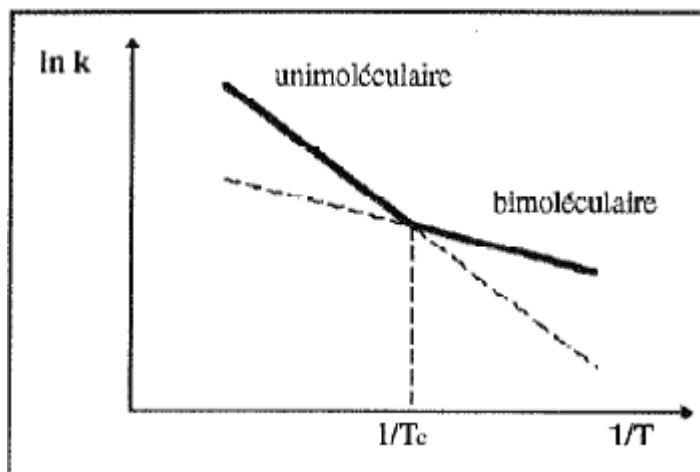


Figure I.26 : Influence de la température sur la dualité des phénomènes d'amorçage uni et bimoléculaires

2. Etape de propagation (présence d'O<sub>2</sub>)

La réaction de propagation est un processus qui se déroule en deux étapes :

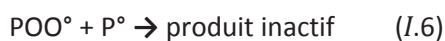
- (2) Association rapide d'un radical alkyl formé lors de l'amorçage et d'O<sub>2</sub> pour former un nouveau radical de type peroxyde (POO°).
- (3) Dissociation d'un hydrogène du polymère PH pour réagir avec le radical peroxyde. Elle est généralement beaucoup plus lente que la réaction (I.2) car elle dépend de l'énergie de dissociation de la liaison C – H.



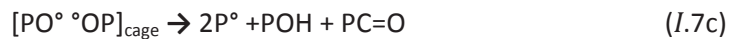
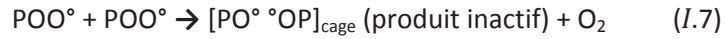
Notons que cette réaction génère de nouveaux hydroperoxydes à partir du polymère PH qui entraîneront donc le mécanisme de réaction en chaîne à proprement parler.

3. Etape de terminaison par désactivation de radicaux en produits inactifs

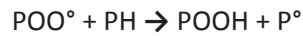
Selon le modèle de Bolland la réaction de propagation s'arrête lorsque les radicaux formés réagissent entre eux pour créer des espèces non réactives (I.5) (I.6) (I.7).



Cependant concernant le PE il semble que les mécanismes de terminaison soient bien plus complexes. Selon certains auteurs [53,54], la terminaison par association de deux radicaux peroxyes (I.7) serait prédominante par rapport aux autres réactions (I.5)(I.6). De plus il serait nécessaire de considérer cette étape comme l'association de trois modes de recombinaison moléculaire de radicaux peroxyes (POO°) en prenant en considération de potentiels effets de cage :



De manière plus simplifiée, en excès d'oxygène, le schéma mécanistique standard de thermo-oxydation en boucle fermée d'un polymère hydrocarboné saturé peut se décomposer en 4 transformations élémentaires [43] :



A partir de données collectées de la littérature Colin et al. [43] ont établi un comportement « quasi-universel » de la thermo-oxydation du PE non stabilisé entre 90 et 200°C. Selon eux, le temps d'induction suit une loi d'Arrhénius (Figure I.27) indépendamment de la nature du PE (cristallinité, grade, mode de polymérisation, taux de branchements).

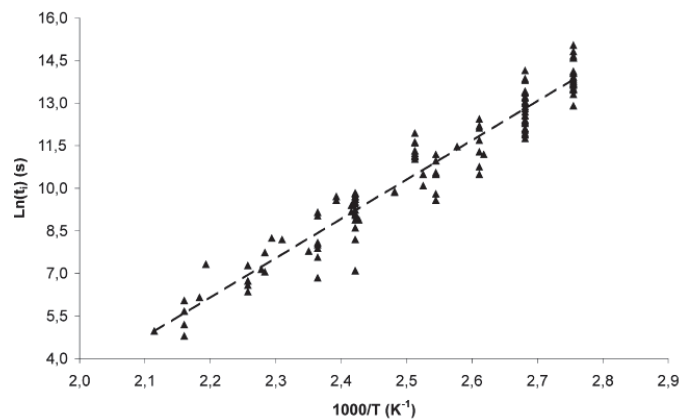


Figure I.27 : Evolution du temps d'induction  $t_i$  en fonction de la température d'oxydation (excès d'O<sub>2</sub>) [43]

La gamme de température analysée dans cette étude a été étendue par la suite de 40 à 220°C par Khelidj [55] (Figure I.28). Ce dernier a ainsi montré une légère discontinuité dans la loi d'Arrhénius aux alentours de 80°C qui serait liée à la compétition entre les potentielles réactions de terminaison.

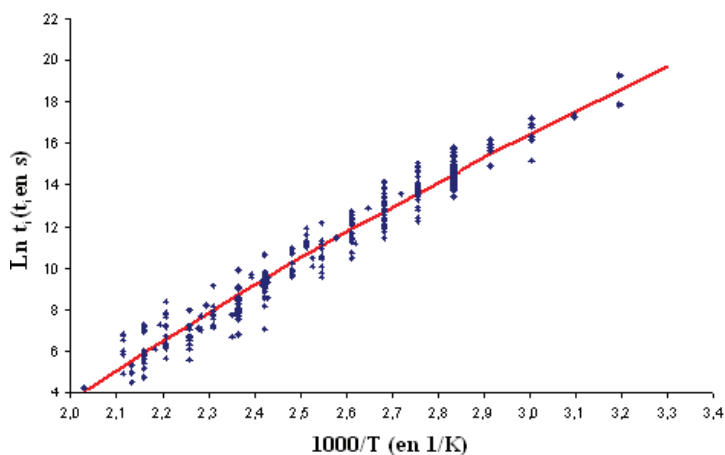


Figure I.28 : Apparition d'une discontinuité sur l'évolution du temps d'induction  $t_i$  en fonction de la température d'oxydation (excès d' $O_2$ ) [55]

Le procédé de thermo-oxydation du PE donne naissance à une grande diversité de produits de dégradation parmi lesquels peuvent être retrouvés des hydroperoxydes, des acides carboxyliques, des esters, des vinyles, des alcools ou encore des cétones. L'apparition de ces espèces chimiques a été amplement étudiée et quantifiée dans la littérature par le biais d'analyses spectroscopiques Infrarouges (IRTF) notamment [56–59].

### II.1.3 Conséquences de la thermo-oxydation

Une fois le processus de thermo-oxydation activé, différents changements structuraux et comportementaux peuvent être observés. Les effets induits à l'échelle macromoléculaire et à l'état microstructural qui seront développés dans cette partie peuvent notamment causer une importante fragilisation du polymère.

#### II.1.3.A Impact sur la masse molaire et les propriétés rhéologiques (échelle macromoléculaire)

La thermo-oxydation tout comme la photo-oxydation peut entraîner une dégradation du polymère par le biais de deux évolutions moléculaires antagonistes d'un point de vue rhéologique : la scission de chaînes macromoléculaires qui entraîne une diminution de la masse molaire et de la viscosité et le procédé de réticulation [60] (création d'un réseau tridimensionnel par des nœuds chimiques) qui aura tendance à accroître la masse molaire et la viscosité Newtonienne du polymère comme le montre la Figure I.29.

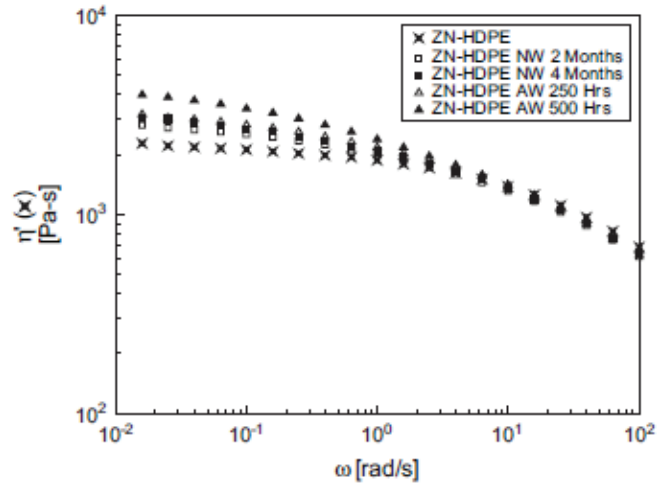


Figure I.29 : variation de viscosité Newtonienne d'un HDPE engendrée par photo-oxidation naturelle ou accélérée [61]

Contrairement à la photo-oxidation où la prépondérance des phénomènes de réticulation et de coupures de chaînes n'est pas clairement définie [61–63] il est généralement admis que dans le cas d'une thermo-oxidation pure les scissions de chaînes soient majoritaires [64,65].

Fayolle et al [65] ont étudié le vieillissement thermo-oxidatif de films HDPE ( $e = 70 \mu\text{m}$ ) dans l'air à 80 et 90°C. Ils ont mis en évidence la prédominance de scissions de chaînes par la diminution de la distribution de masse molaire comme le montre la Figure I.30. Cette évolution macromoléculaire est accompagnée par une augmentation de l'indice de polydispersité  $I_p$  qui indique l'existence d'une réticulation minoritaire.

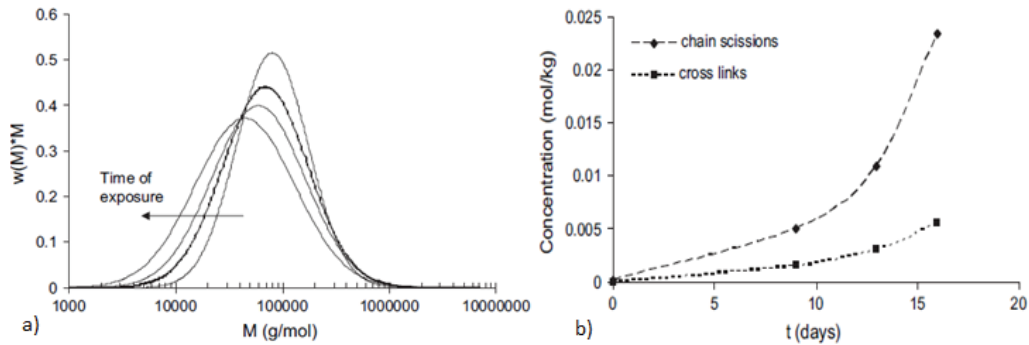


Figure I.30 : a) Evolution de la distribution des masses molaires après vieillissement thermo-oxidatif dans l'air à 80°C ; b) Evolution associée de la concentration des coupures de chaînes et des nœuds de réticulation [65]

Cependant, selon ces auteurs, dans le cas d'une thermo-oxidation pure ce processus de réticulation ne serait que très rarement visible de par la faible densité de réticulation ( $\sim 0,005 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  dans leur cas) et n'aurait pas d'incidence sur la fragilisation du matériau.

De plus les travaux de thèse de Tireau [59] ont aussi mis en lumière une importante diminution de la masse molaire en poids  $M_w$  du HDPE par vieillissement thermo-oxidatif à 100 et 110°C. Après une

période d'induction où  $M_w$  reste constante, une rapide diminution est observée prouvant ainsi que la thermo-oxydation serait majoritairement associée au processus de scission de chaînes.

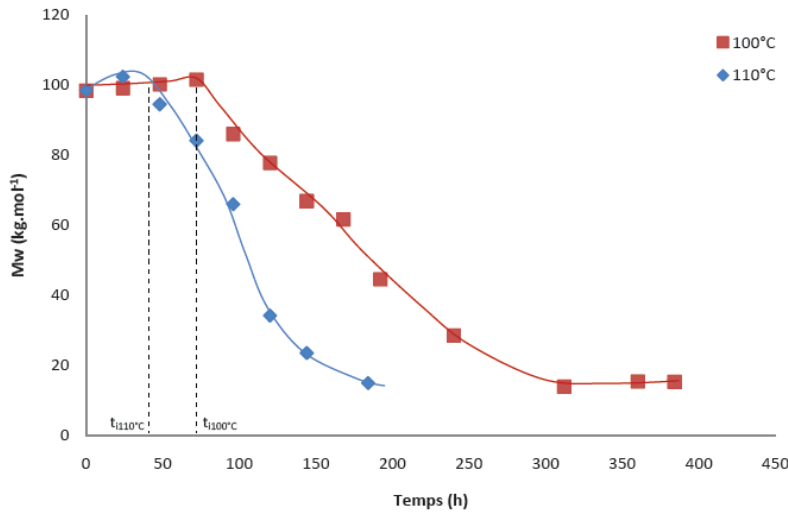


Figure I.31 : Evolution de  $M_w$  après vieillissement thermo-oxydatif d'un HDPE à 100 et 110°C [59]

La variation du temps d'induction et de la vitesse de diminution de  $M_w$  calculée montrent que la température d'exposition a un impact significatif sur la résistance à long terme d'un point de vue macromoléculaire. Selon la Figure I.31, le temps d'induction passe de 75 à 40h et la vitesse de diminution de 0.43 à 1.04 kg.mol<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> pour une augmentation de 10°C de la température d'exposition.

### II.1.3.B Impact sur la microstructure et les propriétés thermiques (échelle microstructurale)

Suivant la température, le temps d'exposition et les différents agents stabilisants utilisés dans le polymère, deux phénomènes distincts mentionnés dans la littérature permettraient d'expliquer les changements microstructuraux lors d'un vieillissement thermo-oxydatif: le recuit et la « chimicristallisation ».

En effet, selon Fayolle et al. [66] les coupures de chaînes dans la phase amorphe favoriseraient la libération de segments courts du réseau enchevêtré. Ces segments, possédant une plus grande mobilité par rapport aux longues chaînes macromolécules initiales, seraient capables de migrer vers la surface des lamelles cristallines et ainsi participer à une cristallisation secondaire appelée « chimicristallisation » (Figure I.32).



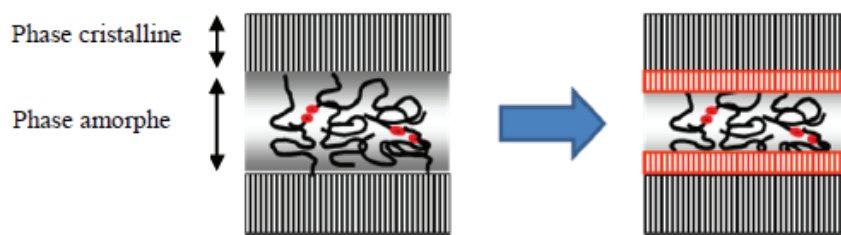


Figure I.32 : Représentation schématique du procédé de chimicristallisation. Epaisseur des lamelles cristallines

Le phénomène de recuit serait quant à lui initié par une augmentation de température qui favoriserait la mobilité des macromolécules de la phase amorphe. Contrairement à la chimicristallisation ce processus de réarrangement cristallin n'implique pas la présence d'événements oxydatifs il sera donc présenté ultérieurement dans cette étude bibliographique (section II.2).

- Evolution du taux de cristallinité

Indépendamment de la nature du vieillissement (naturel, thermiquement accéléré, photochimique) de nombreux auteurs ont observé une augmentation du taux de cristallinité du PE attribuée au processus de chimicristallisation [42,67,68]. Hoekstra et al [63] ont notamment remarqué une augmentation de cristallinité de 63 à 75% d'un HDPE vierge par DSC après 30 jours d'exposition aux UV à 38°C.

Luongo [69] a étudié le comportement thermo-oxydatif de PE linéaires non stabilisés à 100°C sous oxygène. Dans son étude il a été montré que l'accumulation de produits d'oxydation évaluée par analyse IR était accompagnée d'une augmentation de cristallinité. Dorner et Lang [70] ont analysé la thermo-oxydation de tubes MDPE (medium density PE) dépourvus de stabilisants thermiques. Ils ont remarqué une augmentation de cristallinité de 20% environ après 5000h d'exposition à 60, 85 et 95°C (Figure I.33) qu'ils associent au phénomène de chimicristallisation.

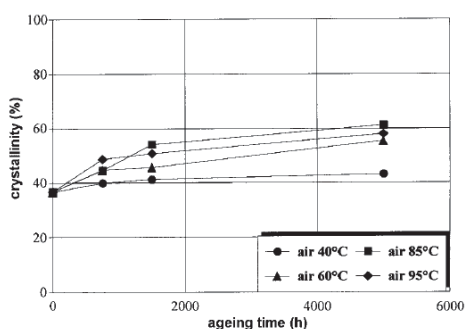


Figure I.33 : Evolution du taux de cristallinité de MDPE non stabilisés après vieillissement thermo-oxydatif à 40, 60, 85 et 95°C [70]

Da Cruz et al [71] se sont intéressés en détail à l'impact de phénomènes thermo-oxydatifs sur la morphologie de films HDPE vierge ( $e = 100 \mu\text{m}$ ) proche et au-delà du point de fusion ( $128^\circ\text{C}$ ) :  $100^\circ\text{C}$ ,  $110^\circ\text{C}$ ,  $120^\circ\text{C}$  (état solide) et  $140^\circ\text{C}$  (état fondu).

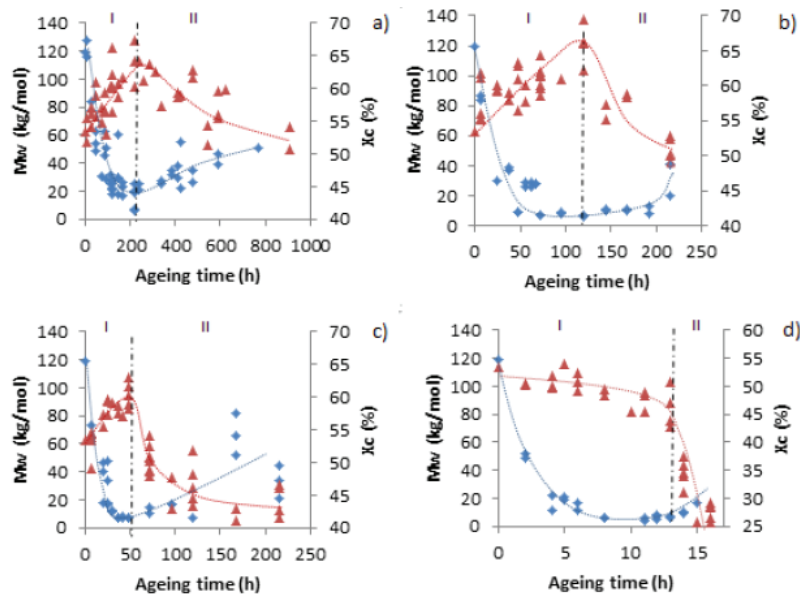


Figure I.34 : Evolution de la masse molaire moyenne en poids  $M_w$  (◆) et du taux de cristallinité (▲) en fonction du temps de vieillissement thermo-oxydatif d'un HDPE à a)  $100^\circ\text{C}$  ; b)  $110^\circ\text{C}$  ; c)  $120^\circ\text{C}$  ; d)  $140^\circ\text{C}$  [71]

Concernant les échantillons restés à l'état solide à  $100^\circ\text{C}$ ,  $110^\circ\text{C}$ ,  $120^\circ\text{C}$  (Figure I.34a, b et c) l'évolution de  $X_c$  suivrait deux régimes antagonistes au cours de la thermo-oxydation. L'état microstructural du HDPE après vieillissement oxydant serait étroitement lié à l'évolution de  $M_w$  :

- Période I : une augmentation de  $X_c$  est observée jusqu'à un certain temps (216h à  $100^\circ\text{C}$ , 120h à  $110^\circ\text{C}$ , 48h à  $120^\circ\text{C}$  et 11h à  $140^\circ\text{C}$ ). Cette tendance s'expliquerait par la création et l'épaississement de lamelles secondaires qui serait en partie dû à un processus de chimicristallisation pendant cette période entraînant ainsi une diminution significative de  $M_w$ .
- Période II : la chute de  $X_c$  observée durant cette période serait la conséquence d'un phénomène de réticulation engendrant une augmentation de  $M_w$ . Les lamelles cristallines secondaires précédemment créées durant la période I ne pourraient plus cristalliser à cause des nœuds de réticulations créés dans la phase fondue.

Concernant l'étude du comportement oxydatif au-delà de la fusion à  $140^\circ\text{C}$  (Figure I.34d),  $X_c$  décroît indépendamment du temps de vieillissement. A cette température tous les cristaux sont fondus, de ce fait l'évolution de  $X_c$  dépend exclusivement de la capacité des chaînes à recristalliser pendant le processus de refroidissement après mise en œuvre. Les évolutions observées sont donc régies par l'évolution de la masse molaire moyenne  $M_w$ .

- Evolution de la taille des lamelles cristallines

Gedde et Ifwarson [68] ont examiné l'oxydation de tuyaux de PE réticulé ( $e = 10 \text{ mm}$ ) à  $110^\circ\text{C}$  sous une contrainte tangentielle de  $2.62 \text{ MPa}$  pendant  $17136 \text{ h}$ . Par le biais d'analyses thermiques (DSC) et à l'aide de la relation empirique de Gibbs-Thomson (I.8), ils ont estimé la variation d'épaisseur de lamelles cristallines ( $L_c$ ) au cours d'un vieillissement thermo-oxydatif.

$$L_c = \frac{2\sigma}{\rho_c \Delta H_{f0}} \frac{T_{f0}}{T_{f0} - T_f} \quad (I.8)$$

où  $L_c$  est en nm,  $\sigma$  est l'énergie de surface ( $0,050\text{-}0,060 \text{ J.m}^{-2}$ ),  $\rho_c$  la densité de la phase cristalline,  $T_{f0}$  est la température de fusion à l'équilibre ( $\approx 140^\circ\text{C}$ ) et  $\Delta H_{f0}$  est l'enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin ( $290 \text{ J/g}$ ) [27].

Ils ont ainsi montré une augmentation de la température de fusion ( $T_f$ ) qu'ils associent à un épaissement des lamelles cristallines au cours du vieillissement thermo-oxydatif par chimi-cristallisation.

Les travaux de Tireau [59] sur le vieillissement oxydant de films de PE vierge à  $100^\circ\text{C}$  ( $e = 200\text{-}300 \mu\text{m}$ ) ont mis en évidence une augmentation significative de l'épaisseur de lamelles cristallines « primaires » ( $150 \text{ à } 190 \text{ \AA}$ ) par chimi-cristallisation pour les vieillissements prolongés ( $> 300\text{h}$ ). A noter que selon cet auteur, un processus de recuit précéderait l'activation de la thermo-oxydation et entrainerait l'apparition et le développement de lamelles « secondaires » moins épaisses dans la zone inter-lamellaire (Figure I.35).

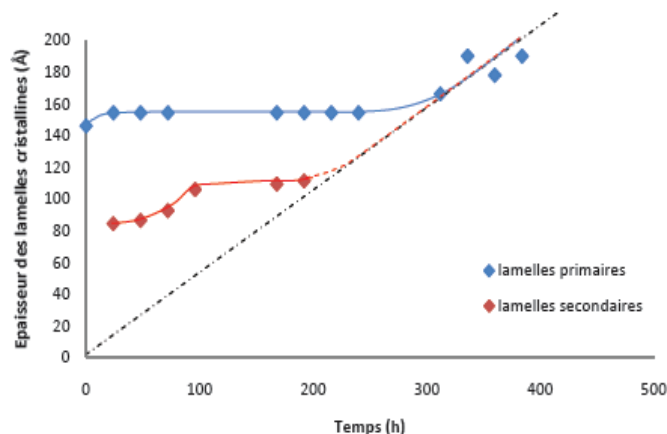


Figure I.35 : Epaissement de lamelles cristallines de films de PE par chimicristallisation après 300h de vieillissement thermo-oxydatif [59]

D'un point de vue thermique ces évènements se traduisent par l'augmentation de  $T_f$  (épaississement de lamelles cristallines primaires) et l'apparition d'un épaulement avant la fusion principale (apparition de cristallites secondaires).

Selon Da cruz [71] le phénomène de scission de chaînes induit par la thermo-oxydation à 100, 110 et 120°C favoriserait le développement de ces lamelles cristallines secondaires au détriment de l'épaississement des cristallites principales. En effet les analyses SAXS réalisées dans cette étude montrent que l'épaisseur de la zone inter-cristalline ( $L_a$ ) diminue (de 100 à 50 Å à 110°C) tandis que l'épaisseur des lamelles cristallines principales ( $L_c$ ) semble rester constante (140 Å) au cours de la thermo-oxydation. Ce constat a été établi à l'aide de la relation liant la longue période  $L_p$  mesurée par SAXS aux épaisseurs de la zone inter-lamellaire ( $L_a$ ) et des lamelles cristallines ( $L_c$ ) :

$$L_p = L_c + L_a \quad (1.9)$$

De ce fait, la diminution de  $L_a$  ne serait pas liée à l'épaississement des lamelles primaires mais préférentiellement à un confinement de la phase amorphe due à la formation de nouvelles lamelles secondaires dans l'espace inter-lamellaire.

### ***II.1.3.C Impact sur les propriétés mécaniques : fragilisation (échelle macroscopique)***

La durée de vie d'un PE en service est majoritairement régie par sa résistance aux processus oxydatifs. A la suite du processus de thermo-oxydation, les structures macromoléculaires et morphologiques du polymère semi-cristallin changent et conduisent de façon irréversible à des modifications de ses propriétés mécaniques.

A l'échelle macroscopique, de nombreux auteurs ont constaté une forte diminution de l'allongement à rupture du PE au cours d'expositions photo oxydative et thermo-oxydative [42,66,72].

Fayolle et al. [65] se sont intéressés à la dégradation mécanique de films PE d'épaisseur 70 µm après vieillissement oxydatif à 80°C et 90°C par traction uniaxiale. Selon eux la fragilisation du HDPE se manifesterait par une chute dramatique de l'allongement à la rupture au bout de 13 jours d'exposition à 80°C (Figure I.36.a). Cette dégradation correspond à une valeur seuil de concentration en carbonyles (produits de dégradation) avoisinant 0,1 mol/L.

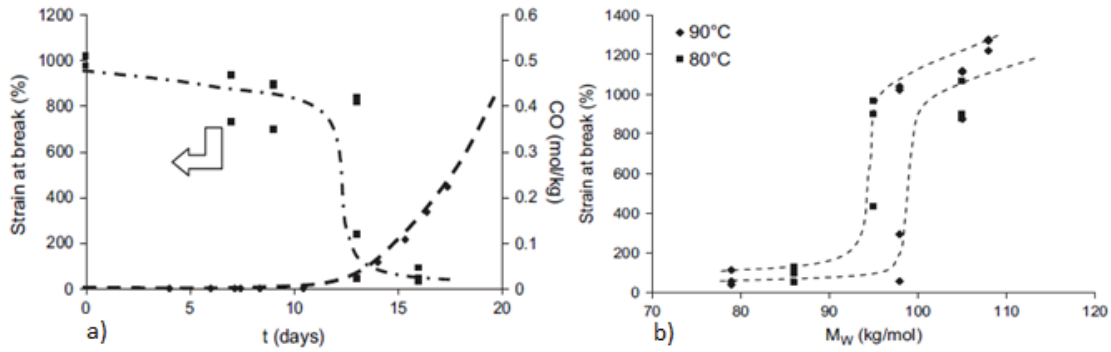


Figure I.36 : a) Evolution de l'allongement à la rupture (▪) et de la concentration en carbonyles (◆) au cours du vieillissement dans l'air à 80°C du PEHD; b) Evolution de l'allongement à la rupture en fonction de M<sub>w</sub> après vieillissement [65]

De plus ces auteurs ont montré, qu'indépendamment de la température d'exposition, une masse molaire moyenne critique M<sub>wc</sub> comprise entre 90 et 100 kg/mol gouvernerait la transition ductile/fragile du matériau après exposition (Figure I.36.b). De ce fait, il semble donc que la masse molaire M<sub>w</sub> joue un rôle crucial concernant le comportement mécanique du PE.

Dans une autre étude sur différents PE non stabilisés, Fayolle et al [66] ont aussi analysé l'influence de la masse molaire sur le phénomène de fragilisation à partir de données compilées de la littérature. Ils ont mis en évidence l'existence de deux régimes distincts d'allongement à rupture séparés par une masse molaire moyenne en poids critique M<sub>wc</sub> ≈ 70 ± 30 kg/mol (Figure I.37):

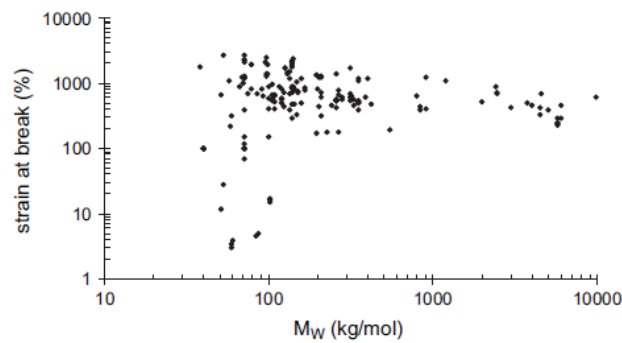


Figure I.37 : Allongement à la rupture en fonction de la masse molaire moyenne en poids de PE vierges extraits de la littérature [66]

- Si M<sub>w</sub> > M<sub>wc</sub> : comportement ductile du PE avec un allongement à la rupture supérieur à 200%. Dans ce domaine la diminution de l'allongement à la rupture pour des masses supérieures à 200 kg.mol<sup>-1</sup> serait attribuée à l'augmentation de la densité d'enchevêtrements dans la phase amorphe.

- Si  $M_w < M_{wc}$ : domaine fragile dans lequel il n'existe presque plus de réseau d'enchevêtrements dans la phase amorphe. Dans la plupart des cas la déformation à rupture ne dépasse pas 200%.

Tireau [59] s'est intéressé aux propriétés mécaniques de PE après vieillissement thermo-oxydatif à 100°C dans l'air. Il a observé une diminution importante de l'allongement à la rupture lorsque la distance inter-lamellaire atteint une valeur critique de 5 nm (Figure I.38).

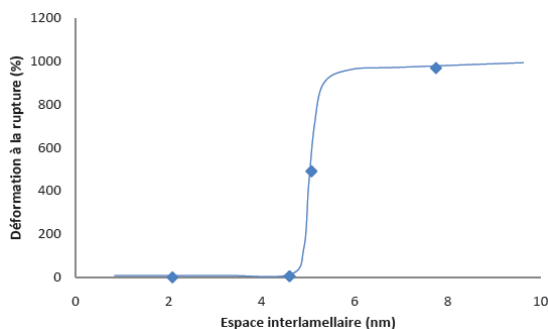


Figure I.38 : Déformation à la rupture en fonction de l'épaisseur de phase amorphe de PE au cours d'une exposition oxydative à 100°C dans l'air [59]

Ce constat est en accord avec celui précédemment établi par Kennedy et al [73]. En effet ces auteurs ont étudié le comportement mécanique de différents PE par traction uniaxiale. Ils ont ainsi mis en avant l'apparition d'un domaine fragile par confinement de la phase amorphe correspondant à des valeurs critiques d'épaisseur de phase inter-lamellaire ( $L_a = 6-7$  nm). La morphologie lamellaire jouerait donc, au même titre que la masse molaire moyenne  $M_w$ , un rôle prépondérant dans le comportement mécanique du PE [73].

D'un point de vue mécanique, une autre conséquence de la thermo-oxydation est encore sujet à débat au sein de la communauté scientifique : l'impact de la scission des molécules lien sur la dégradation mécanique des polymères. En effet ce type de molécule permet la déformation plastique du polymère en évitant sa rupture prématurée avant un certain seuil de contrainte. Selon certains auteurs [74–76] les scissions de ces chaînes entraîneraient une chute drastique de l'allongement à la rupture au cours du vieillissement oxydant de polymères semi-cristallin.

Oswald et Turi [75] ont notamment tenté d'expliquer la fragilisation mécanique du PP par une attaque préférentielle des molécules de lien. Cependant, selon Fayolle [77], la densité de molécules liantes au sein d'un polymère semi-cristallin étant plutôt faible, leur probabilité de scission n'est pas suffisamment importante pour justifier une attaque préférentielle et aboutir à la dégradation du polymère.

## II.2 Processus de recuit

### II.2.1 Principe et origines

Les phénomènes de recuit interviennent lors de traitements thermiques (sous atmosphère oxydative ou inerte) situés proches ou en dessous du pic de fusion principal ( $T_f$ ). Le recuit et notamment sa température peuvent induire des changements morphologiques qui se manifestent sous la forme de réarrangements et/ou perfectionnements cristallins aboutissant à l'apparition de lamelles secondaires ou à l'épaississement des cristallites primaires [71]. A noter que, contrairement aux phénomènes oxydatifs, ce processus de réorganisation cristalline n'implique pas de scission de chaînes.

Les mécanismes de recuit ne semblent pas être aussi clairement définis que le processus de chimicristallisation. Un premier modèle de « cannibalisme » de petites cristallites a d'abord été proposé par McCready et Schultz [78] en 1979 selon le schéma suivant (Figure I.39). Selon ce modèle la « dissolution » de certaines lamelles cristallines serait accompagnée par l'épaississement de leurs voisines.

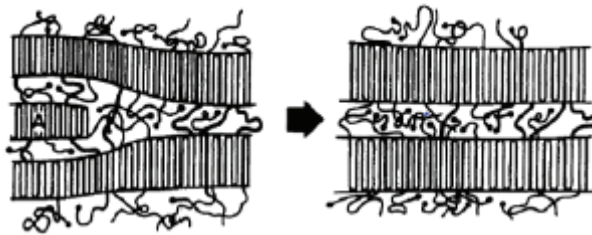


Figure I.39 : Modèle du cannibalisme des petites cristallites par les plus grosses cristallites pendant un recuit

Deux hypothèses ont ensuite été introduites par Schultz [18] en 1984 pour expliquer le phénomène de recuit :

- La mobilité des macromolécules amorphes serait favorisée par l'augmentation de température au-delà de la relaxation  $\alpha$  ( $T_{\text{recuit}} > T_{\alpha}$ ). De ce fait, le degré de liberté supplémentaire permettrait aux chaînes situées au voisinage de la phase cristalline d'adopter une conformation plus stable en cristallisant à la surface des lamelles préexistantes (Figure I.40).

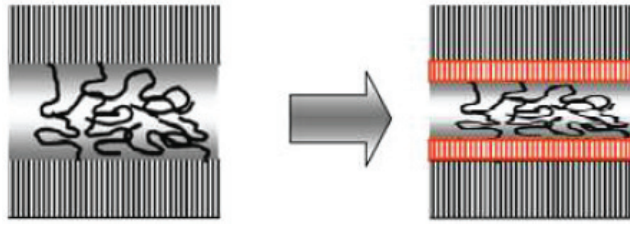


Figure I.40 : Schématisation du processus de recuit par réarrangement de la phase amorphe à la surface des lamelles cristallines.

- La mobilité des macromolécules de la phase amorphe permettrait le développement de nouvelles lamelles (secondaires) entre les lamelles préexistantes (primaires). L'amorçage de ce phénomène pourrait se produire par germination au contact de défauts ou par coalescence des lamelles les plus fines (Figure I.41), c'est-à-dire des cristallites ayant un point de fusion plus bas que la température d'exposition.

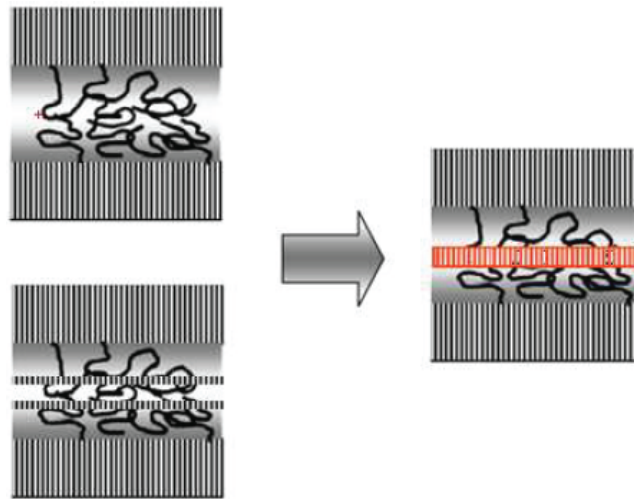


Figure I.41 : Schématisation du processus de recuit par germination à partir d'un défaut (+) ou coalescence des lamelles cristallines les plus fines

A titre d'exemple, lors d'un recuit à une température  $T_{\text{recuit}}$  positionnée au sein du pic de fusion d'un HDPE tel que  $80^{\circ}\text{C} < T_{\text{recuit}} < T_f$  la mobilité des chaînes de la phase amorphe est fortement augmentée car  $T_{\text{recuit}} > T_{\alpha}$  tandis que les lamelles cristallines les plus « fines » se trouvent à l'état fondu. Pendant le maintien à  $T_{\text{recuit}}$  de nouvelles cristallites peuvent donc croître et se développer dans l'espace interlamellaire. Les cristallites non fondues peuvent elles aussi s'épaissir de façon concomitante grâce à la forte mobilité dans leur zone inter-cristalline. A la fin du traitement thermique des zones non cristallisées peuvent subsister au sein du matériau. Ces dernières sont toutefois capables de cristalliser à plus basse température entraînant un phénomène de cristallisation lors du refroidissement du polymère.



De plus, il est important de noter que le phénomène de recuit s'accompagne d'une réduction de zone amorphe inter-lamellaire. Cette diminution pourrait conduire selon certains auteurs comme Hedesiu [79] à une augmentation de la densité d'enchevêtrements dans cette zone causant une immobilisation partielle des chaînes macromoléculaires et limitant le processus de recuit.

### **II.2.2 Conséquences**

Outre les aspects de chimi-cristallisation le phénomène de recuit peut aussi aboutir à des changements de microstructure et une augmentation de cristallinité comme l'ont suggéré de nombreux auteurs [59,79–82].

Matsuda et al [81] ont étudié l'effet du recuit sur un PE linéaire (SRM1483 de chez NIST) exposé à des températures comprises entre 115 et 126°C. Ces auteurs ont observé par traitement thermique en DSC l'apparition d'un épaulement au voisinage de la température de recuit. Pour des expositions prolongées cet épaulement se rapprocherait des températures plus élevées. Il a donc été conclu dans cette étude que le recuit s'accompagnait d'une réorganisation morphologique due à la fusion partielle et à la coalescence de lamelles cristallines plus fines.

Les analyses thermiques effectuées par Khabbaz et al [83] après recuit à 60°C d'un LDPE stabilisé ont mis en évidence l'apparition d'un épaulement à 75°C avant le pic de fusion principal (108°C). Ils ont assimilé ce résultat à la création et au développement de fines lamelles secondaires entre les lamelles primaires sans intervention de dégradation oxydative. De plus dans cette étude une augmentation significative de cristallinité (de 30 à 40%) est remarquée après vieillissement.

Abdelaal et al. [82] ont quant à eux analysé les propriétés thermiques de géomembranes HDPE contenant différents antioxydants après recuit à 115°C dans l'air (Figure I.42). Au bout de 6 jours d'exposition ces auteurs ont remarqué l'apparition d'un épaulement vers 108°C qu'ils attribuent à la recristallisation des lamelles cristallines ayant un point de fusion inférieur à 115°C pendant l'étape de refroidissement. De plus un décalage du pic de fusion principal vers les plus hautes températures est notable après 6 et 126 jours de recuit et associé à l'épaississement des lamelles cristallines primaires.

Concernant les temps d'exposition prolongés (267 jours), l'épaulement préalablement apparu pour 6 et 126 jours de recuit est absent du thermogramme et une ré-augmentation de la température de fusion principale de 131 à 140°C est détectée. Ce résultat montre que la majorité des cristaux fondus lors du recuit à 115°C s'est épaissie afin de parfaire la cristallinité pendant le traitement thermique.

Cependant, pour des temps de recuits longs (8.9 et 14 mois), les changements morphologiques peuvent aussi être attribués à l'activation de la thermo-oxydation du polymère [82].

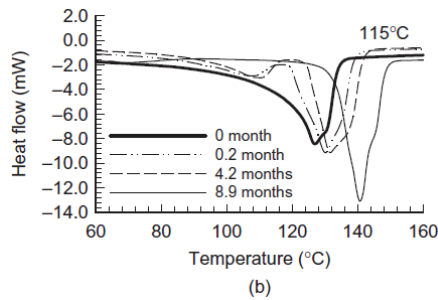


Figure I.42 : Evolution du thermogramme DSC de geomembranes de HDPE après recuit à 115°C (air)

Si une littérature abondante peut être trouvée sur l'impact d'un recuit sur les changements microstructuraux de matrices PE comme il a été précédemment décrit, un intérêt moindre a été porté aux propriétés mécaniques après recuit c'est-à-dire sans intervention de phénomènes de dégradation thermo-oxydative [84,85]. Rueda et al. [84] ont remarqué une augmentation de la dureté (de 0.056 à 0.088 GPa) de PE linéaires après traitement thermique (1h) à 128°C.

### II.2.3 Dualité Recuit / Chimi-cristallisation

Ainsi, comme nous venons de le voir, les changements microstructuraux apparaissant au cours de vieillissements thermo-oxydatifs peuvent être expliqués par des phénomènes de chimi-cristallisation et de recuit. Les travaux de Tireau [59] mettent en évidence une augmentation du taux de cristallinité  $X_c$  de 11% de films PE vierges après 75h de vieillissement thermo-oxydatif à 100°C (Figure I.43) qui serait exclusivement due au phénomène de recuit ( $M_w$  constante). Il suggère ensuite que ce processus est freiné à cause de la densité d'enchevêtrements qui limiterait le réarrangement cristallin de la phase amorphe. Il subviendrait enfin une dernière étape au cours de laquelle les scissions de chaînes deviendraient prépondérantes et favoriseraient la chimi-cristallisation.

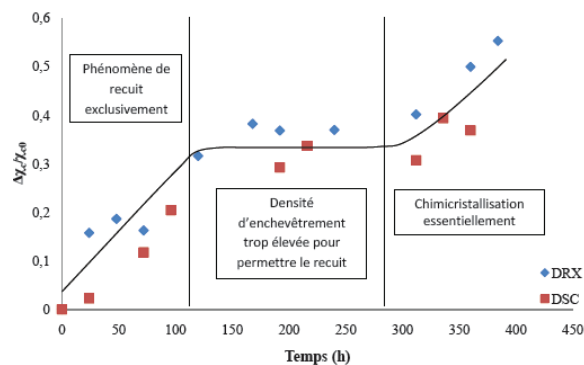


Figure I.43 : Evolution du taux de cristallinité déterminé par DSC et DRX après vieillissement oxydatif à 100°C [59]

Dorner et Lang [70] ont analysé les évolutions microstructurales induites par le vieillissement oxydatif du MDPE vierges et stabilisés par antioxydants thermiques. Ils ont observé une augmentation de cristallinité de l'ordre de 20% du MDPE non stabilisé après 5000h de vieillissement à 85°C tandis qu'elle atteint seulement 10% pour le MDPE stabilisé vieilli dans les mêmes conditions (Figure I.44).

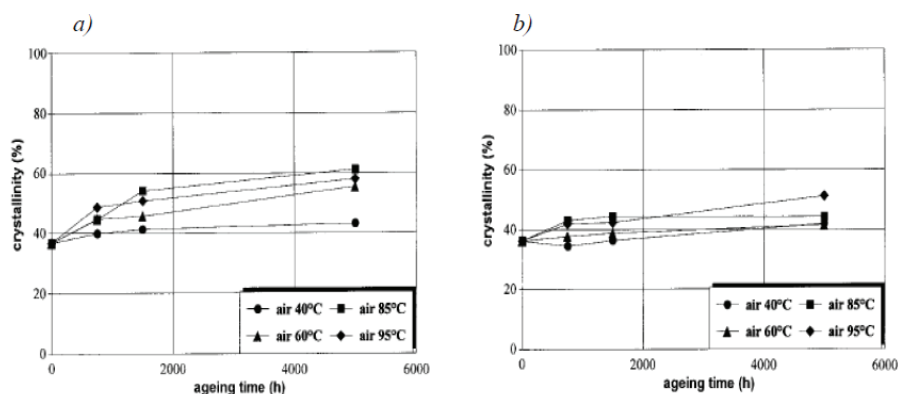


Figure I.44 : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement sur MDPE a) non stabilisé b) stabilisé [70]

Il semblerait que les antioxydants ajoutés protègent le matériau contre la dégradation oxydative et limitent ainsi le processus de chimi-cristallisation pour l'élément stabilisé. Pour ce dernier il peut donc être naturellement suggéré que le phénomène de recuit soit prédominant pour expliquer la réorganisation cristalline tout en sachant que la quantité d'antioxydants résiduelle après 5000h de vieillissement reste non négligeable (65% d'antioxydant primaire et 38% d'antioxydant secondaire) [70].

En résumé de cette partie bibliographique nous avons pu voir que la thermo-oxydation engendrait des changements macromoléculaires et microstructuraux qui pouvaient avoir des conséquences dramatiques sur les propriétés d'usage du PE. En effet, le phénomène de scission de chaînes rencontré dans le cas d'une thermo-oxydation pure peut entraîner une réorganisation cristalline par chimi-cristallisation et provoquer une fragilisation mécanique du polymère.

Cependant les changements microstructuraux observés lors de traitements thermiques sous atmosphère oxydative peuvent aussi être assimilés à des effets de recuit qui n'impliquent aucun phénomène d'oxydation. La dualité entre ces deux processus de réarrangements cristallins est gouvernée par la résistance thermo-oxydative du polymère qui elle-même dépend de l'état de stabilisation du matériau. Pour des applications industrielles, où les polymères sont soumis à des environnements agressifs, ces derniers sont très souvent munis de systèmes de stabilisations

thermiques qui permettent de ralentir au maximum la thermo-oxydation et ainsi retarder la dégradation du polymère.

### II.3 Stabilisation thermique du PE par ajout d'antioxydants

La stabilité thermo-oxydative du PE dépend de plusieurs facteurs comme sa morphologie, sa perméabilité et sa réactivité face à l'oxygène. Afin de limiter les dégradations engendrées pendant sa mise en forme et son cycle de vie, des antioxydants sont généralement ajoutés [1] à la matrice polymère.

Ces stabilisants thermiques permettent de limiter et retarder le processus d'oxydation par augmentation du temps d'induction à l'oxydation (« OIT » pour *Oxygen Induction Time*). Le choix des antioxydants dépend essentiellement de leur compatibilité avec le matériau et des contraintes environnementales auxquelles le produit fini sera soumis tout au long de son utilisation.

La durée de vie des gaines thermoplastiques industrielles peut ainsi être estimée par la détermination de la vitesse de perte des antioxydants via des mesures de temps d'induction à l'oxydation (OIT) qui coïncident avec le début de l'oxydation [86]. Selon Hsuan et Koerner [87], la durée de vie de géo-membranes HDPE peut être décrite par un modèle prédictif de dégradation oxydative en 3 étapes (Figure I.45) :

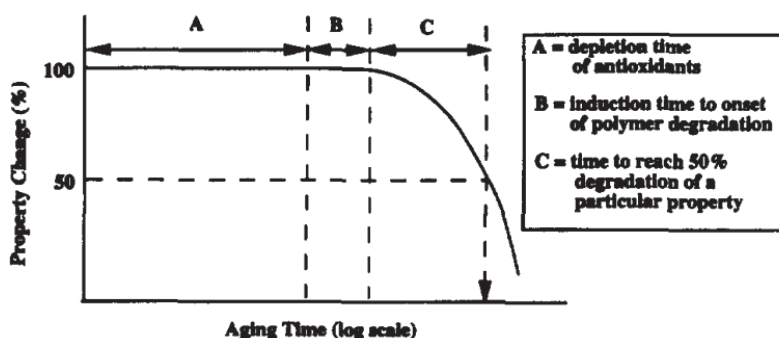


Figure I.45 : Modèle prédictif de dégradation oxydative de géomembranes HDPE en 3 étapes

- Etape A : perte totale des antioxydants par consommation chimique et/ou perte physique par diffusion, extraction par un solvant ou évaporation [88].
- Etape B : Période pendant laquelle le polymère dépourvu de ses stabilisants est capable de résister à l'oxydation.

- Etape C : Apparition d'hydroperoxydes qui se décomposent en radicaux entraînant l'oxydation. D'importants phénomènes de fragilisation interviennent et causent la rupture du matériau.

Hsuan et Koerner [87] ont estimé que la perte totale des AO aurait lieu au bout de 40 ans d'immersion d'une géo-membrane HDPE dans l'eau à 25°C.

### II.3.1 Les différents types de stabilisants thermiques

Les polyoléfines telles que le PE peuvent être stabilisées par une grande variété d'antioxydants commerciaux qui sont généralement classés selon leur température de fonctionnement ou selon leur mécanisme d'action. Ainsi trois catégories principales de stabilisants peuvent être distinguées (Figure I.46) :

- Les antioxydants « primaires » qui agissent comme des capteurs de radicaux peroxydes ( $POO^\bullet$ ) et permettent ainsi de ralentir la propagation de l'oxydation. Parmi les antioxydants primaires, on retrouve principalement les phénols encombrés qui sont généralement utilisés pour contrer la dégradation thermo-oxydante à haute température [89].
- Les antioxydants dits « secondaires » comme les phosphites agissent par décomposition non radicalaire des hydroperoxydes et évite la formation de radicaux alkyles ( $P^\bullet$ ) et alkoxydes ( $PO^\bullet$ ). Ces antioxydants sont majoritairement utilisés comme stabilisants de mise en œuvre [1].
- Les amines aromatiques encombrées appelées HALS (Hindered amine light stabilizers) qui agissent comme capteurs de radicaux alkyles ( $P^\bullet$ ) et qui sont plutôt connues pour être résistantes aux rayonnements UV à faible température (20 à 150°C) [87].

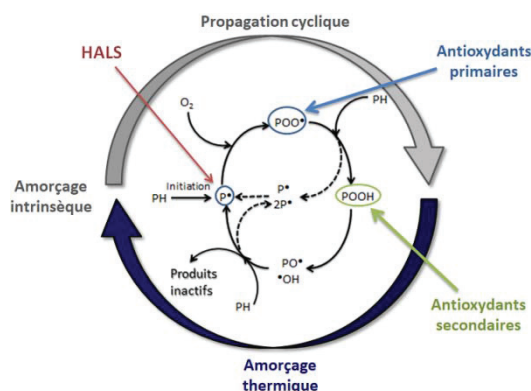
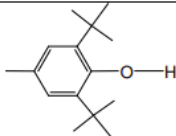
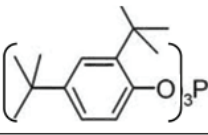
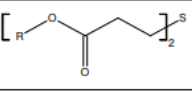



Figure I.46 : Rupture du mécanisme d'auto-oxydation par action des HALS, des antioxydants primaires et des antioxydants secondaires [90]

A ce jour un nombre incommensurable d'adjuvants (stabilisants thermiques, plastifiants, etc...) sont disponibles sur le marché des polymères thermoplastiques. Une liste non exhaustive des antioxydants les plus couramment utilisés au niveau industriel pour les polyoléfines est présentée dans le Tableau I.3 :

**Tableau I.3 : Caractéristiques des antioxydants couramment rencontrés pour la stabilisation de Polyoléfines**

Antioxydants				
Famille	Fonction chimique	Nom commercial	M (g.mol <sup>-1</sup> )	T <sub>f</sub> (°C)
Phénols encombrés		BHT	220	70
		Irganox 1076	531	50
		Irganox 1081	358	85
		<b>Irganox 1010</b>	<b>1177</b>	<b>115</b>
Phosphites organiques		<b>Irgafos 168</b>	646	182
Composés organosoufrés		DLTDP (R=C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> )	514	42
		DSTDP (R=C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> )	683	65
Amines encombrées (HALS)		Tinuvin	315	140
		Chimassorb 944	2000 à 3000	110 à 135
		Chimassorb 81	326	48

Les antioxydants présents dans les polyoléfines sont des espèces intrinsèquement polaires (à degrés variés) alors que le PE est au contraire un polymère apolaire. La solubilité de ces stabilisants dans ce polymère est donc relativement faible. Par conséquent, ils sont généralement incorporés dans le polymère à l'état fondu à faible concentration (< 0.6% massique), à haute température où la solubilité est plus élevée.

A noter qu'il existe aussi des systèmes de stabilisation utilisant plusieurs antioxydants, chacun réagissant selon une voie différente afin de bloquer les différentes réactions élémentaires du processus d'oxydation. Ce type de stabilisation peut induire des effets de synergie sur la stabilité thermo-oxydative, c'est notamment le cas de l'association phénol-phosphite ou encore de la combinaison entre stabilisant thermique de mise en œuvre et agent anti-UV [90].

### II.3.2 Perte d'antioxydants au cours de la thermo-oxydation

Comme il a été précédemment évoqué, différents phénomènes peuvent engendrer la perte des antioxydants. Les phénomènes physiques comme la diffusion [63] suivis de l'évaporation [91] / l'extraction en solvant [92] peuvent être distingués des phénomènes chimiques où la consommation des antioxydants a lieu lors de réactions avec des hydroperoxydes ou des radicaux libres issus de l'oxydation [93].

Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux processus de diffusion et d'évaporation (phénomènes physiques) puis de consommation chimique. La perte d'antioxydants par extraction en milieu liquide sera développée ultérieurement dans ce chapitre (section III.2).

### II.3.2.A Perte physique des antioxydants

Selon Hsuan et Koerner [87] la perte physique peut être divisée en deux étapes : une première correspondant à la migration du stabilisant vers l'extrême surface du polymère et une deuxième impliquant le passage de l'antioxydant (AO) de l'extrême surface du matériau au milieu extérieur.

De plus, d'après Colin et al [94], cette deuxième étape peut s'effectuer selon deux processus distincts : l'évaporation si le polymère est en milieu gazeux et l'extraction s'il se trouve en milieu liquide (solvant). La perte physique d'un antioxydant dépend donc de sa solubilité et de son coefficient de diffusion dans le polymère, ainsi que de sa vitesse d'extraction/évaporation dans le milieu en contact avec le polymère.

Calvert et Billingham [95] se sont basés sur l'équation de Cranck [96] pour établir leur modèle général sur la perte physique d'antioxydants qui suggère l'existence de trois régimes pour un échantillon d'épaisseur  $2l$  caractérisé par un paramètre  $L$  selon l'équation (I.10).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L^2 e^{-\beta_n^2 T}}{\beta_n^2 (\beta_n^2 + L^2 + L)} \quad (I.10)$$

- Si  $L > 10$  alors le modèle est essentiellement gouverné par le phénomène de diffusion
- Si  $0.6 < L < 10$  la perte physique est à la fois régie par la vitesse de diffusion et de désorption
- Si  $L < 0.6$  la perte physique est limitée par la vitesse de désorption

Avec :

- $M_t$  la quantité d'antioxydants à l'instant  $t$
- $M_\infty$  la quantité d'antioxydant après un temps infini
- $L = lH / D$
- $T = Dt / l^2$
- $\beta_n$  un paramètre positif défini tel que  $\beta_n \tan \beta_n = L$
- $l$  est la demi-épaisseur du film polymère
- $H$  est la constante de transfert de masse
- $D$  est le coefficient de diffusion

➤ Migration des antioxydants par diffusion

Si la perte physique d'antioxydants est gouvernée par le phénomène de diffusion alors cette perte peut être décrite par la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial[A]}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2[A]}{\partial^2 x} \quad (I.11)$$

Avec [A] la concentration en antioxydants,  $D$  le coefficient de diffusion de l'additif et  $x$  la profondeur de pénétration dans l'échantillon.

Comme l'on montré Begley et al. [97], la diffusion serait une fonction croissante de la température et décroissante de la masse molaire du stabilisant étudié. Ainsi à titre d'exemple, la migration de l'Irgafos 168 (phosphite) serait plus rapide que celle de l'Irganox 1010 (phénol encombré) dans le HDPE.

Dans ses travaux bibliographiques, Pons [98] a notamment répertorié les coefficients de diffusion de l'Irgafos 168 et Irganox 1010 établis par certains auteurs [97,99] dans des films HDPE et LDPE comme le montre le Tableau I.4.

Tableau I.4 : Evolution du coefficient de diffusion  $D$  ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ) de l'Irganox 1010 a) et de l'Irgafos 168 b) au sein de matrices HDPE et LDPE

a)	T	Moisan	Begley et	b)	T	Begley et	Begley et
	(°C)	(1980)	al. (2005)		(°C)	al. (2005)	al. (2005)
						Min	Max
PEBD	40	4,84E-15	3,10E-15	PEBD	40	2,21E-14	5,73E-14
	60	6,93E-14	2,30E-14		60	1,64E-13	4,25E-13
	80	7,36E-13	1,36E-13		80	2,51E-12	2,51E-12
PEHD	40	4,84E-15	4,05E-16	PEHD	40	3,91E-16	8,98E-14
	60	6,93E-14	4,06E-15		60	3,93E-15	6,66E-13
	80	7,36E-13	3,14E-14		80	3,04E-14	3,94E-12

Möller et al. [100] ont analysé par spectroscopie IR l'évolution de la concentration en Irganox 1076 à l'intérieur de films en LDPE d'épaisseur 200  $\mu m$  en contact avec un panneau de bois. Ils ont montré une perte de 75% d'antioxydant phénolique après 15 années d'utilisation à 20°C dans l'air associée à des effets de migration par diffusion.

Moisan [99] a quant à lui mis en évidence une diminution globale du coefficient de diffusion  $D$  à 50°C de stabilisants thermiques dans une matrice PE avec l'augmentation de la masse molaire du diffusant (Figure I.47).



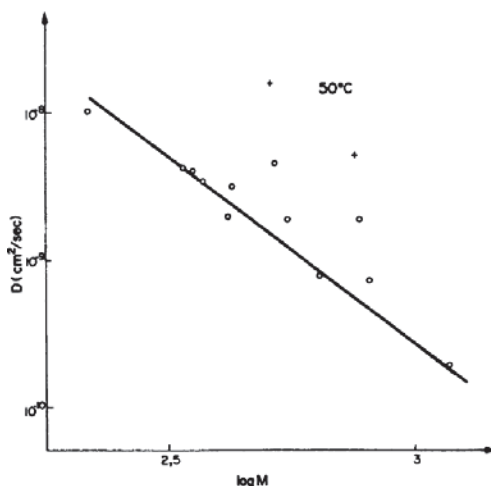


Figure 1.47 : Evolution du coefficient de diffusion à 50°C en fonction de la masse molaire de l'antioxydant [99]

De plus la nature du polymère peut également avoir une influence sur la vitesse de diffusion des antioxydants, plus particulièrement sa densité, son taux de cristallinité et aussi le taux de charges incorporé [101].

➤ Perte physique d'AO par évaporation

Selon Calvert et Billingham [95] lorsque la cinétique de perte physique d'antioxydants est gouvernée par le phénomène d'évaporation, la vitesse de perte de masse par unité de surface est donnée par l'équation (I.12) :

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \frac{VC}{C_s} = HC \quad (I.12)$$

Avec  $m$  la masse,  $t$  le temps,  $V$  le coefficient d'évaporation,  $C$  la concentration de l'antioxydant dans la couche superficielle,  $C_s$  la concentration à saturation et  $H$  un paramètre de transport de masse caractéristique du couple polymère-adjuvant à la température considérée.

Moller et Gevert [102] se sont intéressés à la perte physique de différents antioxydants phénoliques dans une matrice LDPE lors d'un vieillissement thermique à 100°C. Par des analyses IR et UV ils ont démontré que 90% des espèces stabilisantes initialement présentes seraient évaporées après 2500h d'exposition.

Ces auteurs ont également étudié l'influence de la température et de la masse molaire de l'antioxydant sur la vitesse d'évaporation. Selon eux cette dernière serait une fonction croissante de la température selon une loi d'Arrhenius et décroissante de la masse molaire.

L'étude de Han et al. [103] a aussi mis en exergue ce phénomène sur des films de HDPE ( $e \sim 50 \mu\text{m}$ ) stabilisés par un antioxydant phénolique (BHA) comme l'atteste la Figure I.48.

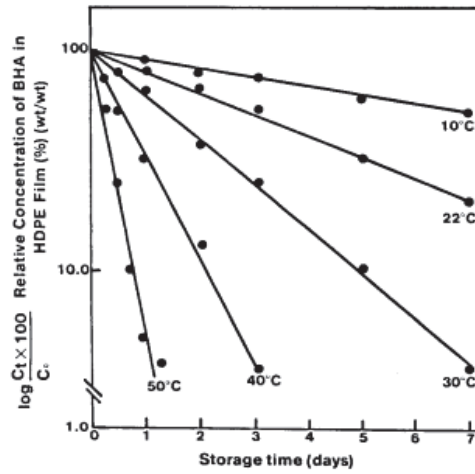


Figure I.48 : Evolution de la concentration en BHA après exposition de films HDPE à différentes températures [103]

➤ Dualité entre le phénomène de diffusion et d'évaporation

D'après Fayolle et Verdu [101] la relation (I.12) ne serait applicable que lorsque le processus de diffusion est assez rapide pour homogénéiser la répartition en antioxydants dans l'épaisseur de l'échantillon testé c'est-à-dire dans le cas de films de très faible épaisseur de valeur critique  $2l$  (Figure I.49 cas (a)). Dans ce précédent cas la perte physique des antioxydants serait donc essentiellement régie par la vitesse de désorption des molécules anti-oxydantes.

Aux alentours de  $2l$  une coexistence des phénomènes de diffusion et d'évaporation permettrait d'expliquer la perte physique d'antioxydants (Figure I.49 cas (b)). Au-dessus de cette valeur seuil  $2l$ , la perte physique d'antioxydants serait majoritairement gouvernée par le processus de diffusion (Figure I.49 cas (c)).

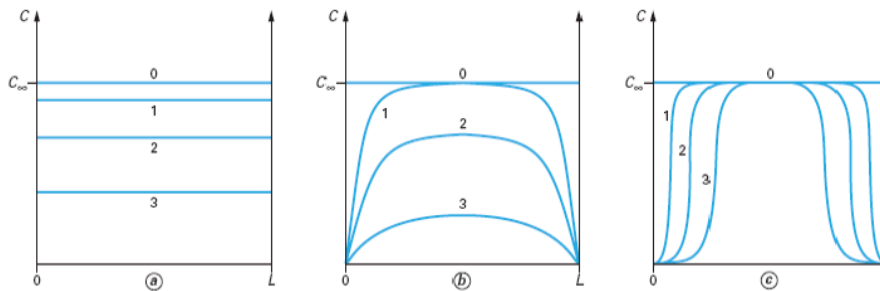


Figure I.49 : Profils de concentration possibles d'antioxydants en fonction de la prédominance des phénomènes de diffusion et d'évaporation [101]

A l'aide de leur modèle et de données collectées dans la littérature (solubilité, volatilité et coefficient de diffusion), Calvert et Billingham [95] ont tenté de déterminer cette épaisseur critique  $2l$  régissant la cinétique de perte physique d'un antioxydant phénolique (BHT) dans une matrice LDPE. Selon eux la vitesse de perte physique serait principalement limitée par le phénomène de désorption dans le cas de films minces ( $2l < 10\mu\text{m}$ ) alors qu'elle serait essentiellement régie par la vitesse de diffusion dans le cas de films épais ( $2l > 1\text{ mm}$ ).

Selon Möller et Gevert [104] le phénomène de diffusion des antioxydants ne serait que peu influencé par leur masse molaire par rapport à l'évaporation. Selon ces mêmes auteurs le rapport de vitesse d'évaporation d'un antioxydant phénolique de faible masse molaire ( $M_w = 292\text{ g/mol}$ ) et de plus haute masse molaire ( $M_w = 530\text{ g/mol}$ ) passe de 3000 à  $80^\circ\text{C}$  à plusieurs dizaines de milliers à  $40^\circ\text{C}$ . Le rapport de leur coefficient de diffusion serait quant à lui seulement doublé de  $80$  à  $40^\circ\text{C}$  (2 à 4).

### II.3.2.B Consommation chimique des antioxydants

Les antioxydants sont capables de réagir avec les espèces chimiques formées par l'oxydation du PE telles que les radicaux libres ( $\text{P}^\bullet$ ,  $\text{PO}^\bullet$  et  $\text{POO}^\bullet$ ) et les hydroperoxydes ( $\text{POOH}$ ) ce qui conduit à la réduction de leur concentration au cours du temps. La perte par consommation chimique des antioxydants a été abondamment étudiée dans la littérature [70,91,103,104].

Dorner et al. [70] ont notamment étudié l'évolution de la concentration de phosphates issus de la consommation d'espèces phosphites au sein de canalisations MDPE après vieillissement à  $85$  et  $105^\circ\text{C}$  dans l'air (Figure I.50). Ils ont montré par étude chromatographique en phase liquide que la quasi-totalité des phosphites était transformée en espèce phosphates après traitement oxydatif les conduisant à penser que, dans leur cas, le phénomène de consommation chimique prévalait sur les phénomènes de perte physique.

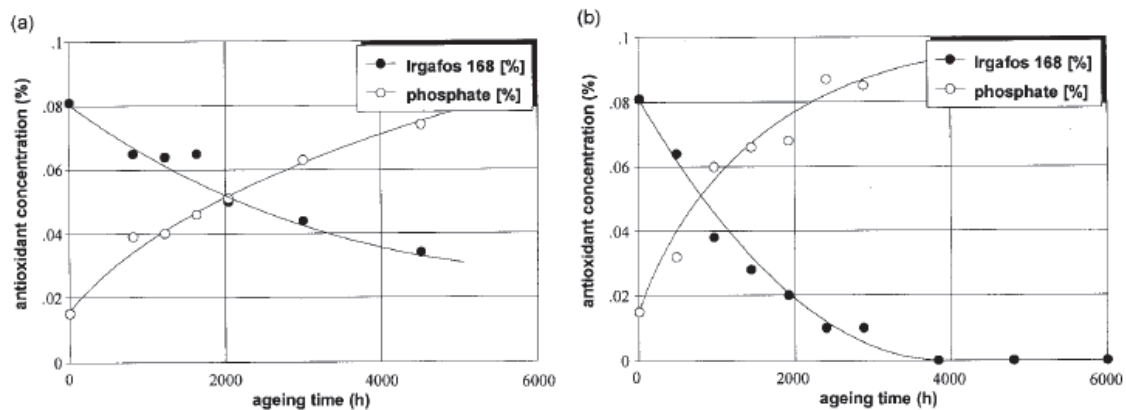


Figure I.50 : Evolution de la concentration en antioxydant au cours du vieillissement dans l'air à  $85^\circ\text{C}$  (a) et  $105^\circ\text{C}$  (b) d'un MDPE [70]

Selon Tireau [59] les espèces phénoliques seraient à la fois sujettes à des pertes chimiques et physiques à l'inverse des espèces phosphites. Dans ses travaux sur films de HDPE stabilisés à 0.125 % massique d'Irganox 1010, une consommation chimique de l'antioxydant phénolique surviendrait au bout de 20 jours d'exposition à 80°C. Ces résultats ont été obtenus via le suivi de l'évolution des concentrations en fonction phénol et ester par le biais d'analyses UV et IR respectivement.

En conclusion de cette partie bibliographique, nous avons vu que différents types de systèmes stabilisants peuvent être ajoutés à la matrice polymère dans le but d'augmenter sa résistance thermo-oxydative suivant l'application industrielle visée. Cependant ces antioxydants sont sujets à des phénomènes de pertes chimiques liés à leur consommation par réaction avec les produits d'oxydation ou bien à des pertes physiques telles que la diffusion ou l'évaporation vers le milieu extérieur. Le processus d'extraction/migration est un autre phénomène de perte physique d'antioxydants qui peut avoir lieu dès lors que le polymère est en contact avec un milieu extérieur liquide. Ce phénomène d'extraction/migration est possible seulement si l'affinité matrice-liquide est assez importante pour que le solvant puisse « gonfler » le polymère et par la suite favoriser la migration des espèces de différentes natures vers le milieu extérieur.

### **III. Comportement du PE en immersion solvant**

L'augmentation de la température de l'environnement moteur et l'utilisation croissante de divers carburants (diesel, essence sans plomb, biocarburants, etc...) conduisent à considérer le problème d'interaction polymère-carburant pour tous les matériaux polymères utilisés dans le domaine automobile (polyoléfines, polyamides, élastomères, etc...). En effet l'exposition de polymères thermoplastiques à des environnements liquides peut entraîner une forte détérioration de leurs propriétés fonctionnelles à cause des phénomènes de sorption mais aussi et notamment d'extraction.

Dans ce contexte, une amélioration des propriétés barrière aux vapeurs et liquides sur une large gamme de température constitue une voie de valorisation du PE en réponse aux besoins de l'industrie automobile vis-à-vis des lignes de transfert de carburants contenant des teneurs variables en éthanol ou méthanol et autres types de solvants.

Si à ce jour une littérature abondante peut-être recensée sur l'amélioration des propriétés barrière aux gaz de matrices PE notamment pour des applications « food-packaging » [105–108] un intérêt

moindre a été porté sur l'amélioration des propriétés barrière de tels polymères aux solvants [109,110].

Dans cette partie nous nous intéresserons dans un premier temps aux grandeurs physiques caractérisant le phénomène de sorption dans des polymères semi-cristallins au contact de différents solvants/mélange de solvants. Puis notre étude bibliographique se focalisera sur les différents paramètres influençant la sorption à l'origine du gonflement de la matrice polymère. Dans cette partie nous nous attacherons à distinguer les phénomènes réversibles, n'impliquant aucune perte physique, des phénomènes irréversibles qui sont accompagnés de la perte d'oligomères par extraction. Enfin nous nous intéresserons à l'extraction d'antioxydants et à l'impact de l'immersion en solvant sur la stabilité thermo-oxydative des polymères.

### III.1 Phénomène de sorption

#### III.1.1 Grandeurs caractéristiques

Le phénomène de sorption peut être essentiellement caractérisé par :

- la solubilité  $S$  du solvant qui est une grandeur thermodynamique traduisant l'affinité du pénétrant pour le polymère.
- Le coefficient de diffusion  $D$  du solvant qui est une grandeur cinétique relative à la vitesse de déplacement des molécules diffusantes au sein du polymère.

Dans le cas d'un transport Fickien ces deux paramètres définissent le coefficient de perméabilité  $P$  par la relation (I.13) :

$$P = D \times S \quad (I.13)$$

Le transport de petites molécules à travers un film polymère dense (homogène, d'épaisseur constante et non poreux) s'effectue par un mécanisme de « dissolution-diffusion » [96] en trois étapes :

- Sorption des molécules de soluté sur la face amont du polymère
- Diffusion du perméant au sein de la matrice
- Désorption des molécules à l'aval du film.

De manière générale le coefficient de perméabilité peut être défini à partir du flux d'espèces diffusantes  $J$  et du gradient de pression  $(p_1 - p_2)$  par la relation (I.14) pour un échantillon d'épaisseur  $e$  :

$$P = \frac{e \times J}{(p_1 - p_2)} \quad (I.14)$$

Ce coefficient de perméabilité  $P$  définit donc l'aisance avec laquelle le diffusant traverse le polymère quand celui-ci est soumis à un gradient de pression. Ce paramètre est fortement dépendant de la nature du matériau, du type de diffusant et de la température.

### III.1.1.A Lois de solubilité

A une température donnée, la concentration  $c$  en espèces dissoutes à l'équilibre thermodynamique dans un polymère est liée à la pression  $p$  par le coefficient de solubilité  $S$  selon l'équation (I.15) :

$$S = \frac{c}{p} \quad (I.15)$$

Le coefficient de solubilité  $S$  n'étant pas toujours constant il est possible de le déterminer grâce à des expériences de sorption en traçant l'évolution de la concentration de molécules sorbées à l'équilibre à différentes pressions. Cette représentation est appelée « Isotherme de sorption » car ces mesures expérimentales s'effectuent à température constante. Pour les matériaux polymères, différents modes de sorption peuvent être rencontrés suivant les interactions entre les molécules diffusantes et le polymère [111] :

Tableau I.5 : Différents modes de sorption rencontrés dans les polymères et interactions associées [112]

Mode de sorption	Interactions
Henry	polymère – polymère
Langmuir	polymère – pénétrant
Dual mode	combinaison des modes de Henry et Langmuir
Flory-Huggins (BET III)	pénétrant – pénétrant
BET II	combinaison des modes de Langmuir et de Flory-Huggins

#### ➤ Loi de Henry

Ce mode de sorption est rencontré dans le cas idéal où les interactions pénétrant-pénétrant et pénétrant-polymère sont faibles. Il y a peu d'interactions entre le soluté et la matrice polymère, et la concentration  $c$  est une fonction linéaire de la pression  $p$  :

$$c = k_d \times p \quad (I.16)$$

Dans ce cas le coefficient de solubilité  $S$  est une constante égale au coefficient directeur  $k_d$  de l'isotherme ( $k_d$  est appelée constante de Henry).

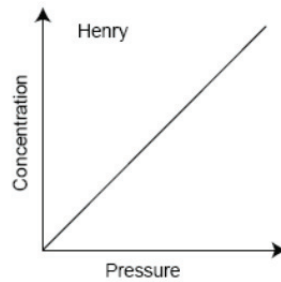


Figure I.51 : Loi de Henry

➤ Loi de Langmuir

Ce type de sorption a lieu lorsque les interactions pénétrant-polymère sont prépondérantes. Le phénomène de sorption s'effectue sur des sites spécifiques du matériau. Lorsque tous les sites sont occupés un processus de saturation intervient et un palier est alors atteint. La concentration  $c$  des molécules diffusantes est alors donnée par la relation suivante :

$$c = \frac{c'_H \times b \times p}{1 + b \times p} \quad (I.17)$$

Avec  $c'_H$  la constante de saturation des sites,  $b$  la constante d'affinité des molécules diffusantes pour les sites et  $p$  la pression.

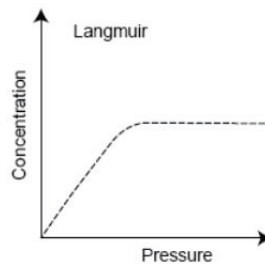


Figure I.52 : Loi de Langmuir

➤ Sorption « Dual-mode »

Ce modèle est une combinaison des modèles de Henry et Langmuir. La concentration totale de molécules sorbées  $c$  est égale à la somme des deux modes précédents. Pour ce type de sorption  $S$  diminue lorsque la pression  $p$  augmente.

$$c = (k_d \times p) + \frac{c'_H \times b \times p}{1 + b \times p} \quad (I.18)$$

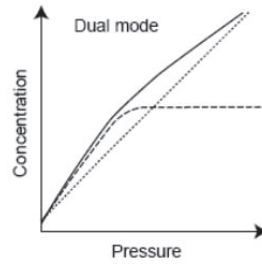


Figure I.53 : Sorption « Dual-mode »

➤ Sorption Flory-Huggins (BET III)

Ce mode de sorption intervient lorsque les interactions pénétrant-pénétrant sont prédominantes par rapport aux interactions pénétrant-polymère et en général lorsque le polymère peut présenter une certaine capacité de gonflement. Ces interactions induisent une augmentation exponentielle du coefficient de solubilité  $S$  avec la pression  $p$  et une déviation positive à la loi de Henry. La loi de Flory-Huggins [111] principalement utilisée pour décrire ce phénomène est donnée par l'équation (I.19) :

$$\ln a_w = \ln \frac{p}{p_{sat}} = \ln \phi + (1 - \phi) + \chi(1 - \phi)^2 \quad (I.19)$$

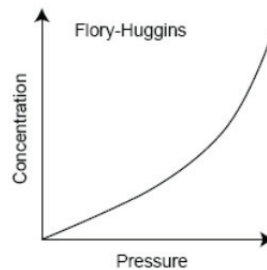


Figure I.54 : Sorption de type « Flory-Huggins »

Avec  $a_w$  l'activité,  $p$  la pression,  $p_{sat}$  la pression de vapeur saturante,  $\phi$  la fraction volumique du pénétrant dans le polymère et  $\chi$  le paramètre d'interaction polymère-soluté.

➤ Sorption de type BET II

Ce type de sorption présente une forme sigmoïdale et résulte de l'additivité des mécanismes de Langmuir et de Flory-Huggins. Les interactions entre le soluté et le polymère étant fortes, la matrice polymère doit présenter des sites de sorption spécifiques et être capable de gonfler.



Le modèle de GAB (Guggenheim, Anderson, de Boer) [113] est le modèle le plus largement utilisé pour expliquer ce type de sorption selon l'équation (I.20) :

$$G(a_w) = \frac{a_m \times c_{GAB} \times k \times a_w}{(1 - k \times a_w)} \times \frac{1}{1 + (c_{GAB} - 1) \times k \times a_w} \quad (I.20)$$

$G(a_w)$  : Gain de masse

$a_m$  : Quantité de solvant nécessaire à la saturation de tous les sites primaires d'absorption qui est définie comme la monocouche dans cette approche

$a_w$  : Activité

$c_{GAB}$  : Constante de Guggenheim qui est liée à l'énergie associée aux liaisons entre les molécules de pénétrant et les premiers sites de sorption

$k$  : Facteur correctif  $< 1$  reliant les propriétés des molécules dans les multicouches aux propriétés des molécules à l'état liquide

### III.1.1.B Lois de diffusion

Selon les couples polymère/solvant et les conditions expérimentales (T, activité) différents mécanismes de diffusion peuvent avoir lieu.

- Diffusion Fickienne (dite "cas I")

Les lois de Fick sont généralement utilisées pour décrire les transferts de matière. Elles ont été inspirées des équations de Fourier [114] concernant les transferts de chaleur dans un matériau et décrivent relativement bien la majorité des phénomènes de sorption. Dans le cas d'un film polymère mince où l'on considère une seule direction de l'espace pour la diffusion (direction  $x$  allant de la face amont à la face aval de la membrane), les lois de Fick s'écrivent :

$$J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (I.21a)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (I.21b)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (I.21c)$$

Avec  $J$  le flux d'espèces diffusantes par unité de temps et de surface ( $\text{cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $c$  la concentration volumique locale de l'espèce diffusante ( $\text{cm}^3_{\text{STP}}$ ),  $D$  le coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

La première loi de Fick (I.21a) établit une relation linéaire entre le flux de matière  $J$  traversant la membrane et le gradient de concentration existant. La seconde loi de Fick (I.21b) décrit les phénomènes ayant lieu en un point donné au cours du temps. Cependant, dans la majorité des cas,  $D$  dépend de la concentration en soluté alors la seconde loi de Fick s'écrit selon l'équation (I.21c)

Dans le « cas I » le coefficient de diffusion  $D$  d'un solvant dans une matrice polymère peut alors être établi à partir des lois de Fick et des courbes de sorption reliant la prise de masse du matériau au temps d'immersion selon l'équation (I.22) à une température donnée.

$$\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{e^2}} \quad (\text{I.22})$$

Avec  $e$  l'épaisseur de l'échantillon,  $M_t$  la masse de solvant absorbée à un temps donné,  $M_\infty$  la masse de solvant absorbée à l'équilibre de sorption et  $t$  le temps. Cette équation est utilisée sur le domaine de  $M_t$  tel que  $M_t/M_\infty < 0.7$ .

➤ Diffusion non Fickienne (dite "cas II")

Ce cas est principalement observé pour les polymères vitreux, lorsque la température de l'étude se situe en dessous de la transition vitreuse  $T_g$ . Dans ce cas la vitesse de diffusion du solvant est considérée comme beaucoup plus rapide que le processus de relaxation. Cela se traduit par l'avancée d'un front de diffusion à vitesse constante.

La prise de masse est alors proportionnelle au temps jusqu'à atteindre l'équilibre de sorption. Ce type de diffusion a notamment été observé par Thomas et Windle [115] dans leurs travaux sur la diffusion du méthanol liquide à température ambiante dans une plaque de Polyméthacrylate de Méthyle (PMMA) d'épaisseur 1mm (Figure I.55).

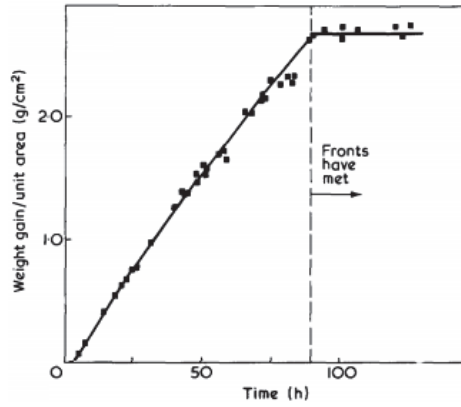


Figure I.55 : Diffusion non Fickienne du Méthanol dans du PMMA à 24°C [115]

### III.1.2 Généralités

Le processus de transport (Figure I.56) peut être expliqué par la théorie du volume libre la première fois exprimée par Doolittle [116]. En effet la phase amorphe d'un polymère peut être considérée comme un agencement plus ou moins ordonné de chaînes macromoléculaires présentant une certaine mobilité les unes par rapport aux autres.

Il existe au sein du polymère un « volume libre » qui peut être défini comme la différence entre le volume véritablement occupé par le matériau et celui occupé par les atomes et les liaisons. Doolittle [116] considère ces volumes libres comme des « sites d'accueil » potentiels pour les petites molécules dissoutes, qui peuvent alors se déplacer au sein du polymère par une succession de sauts activés d'un vide à l'autre.

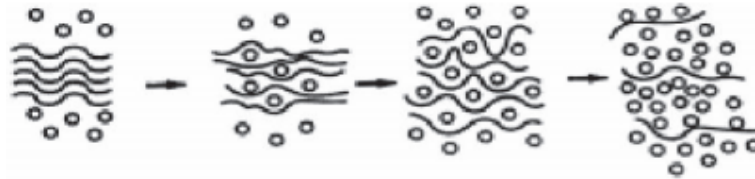


Figure I.56 : Schéma caractéristique du processus de sorption de molécules diffusantes

Le coefficient de diffusion des molécules diffusantes dépend de leur taille/géométrie, de la quantité et de la taille des volumes libres ainsi que de la mobilité moléculaire du polymère. De plus, lorsque que la concentration en espèces dissoutes dans le polymère augmente, un phénomène de plastification peut intervenir et faciliter la diffusion des espèces migrantes comme le décrit la relation (I.23) :

$$D = D_{c_0} \times e^{(\gamma_p \cdot c)} \quad (I.23)$$

Avec  $D$  le coefficient de diffusion,  $D_{c_0}$  le coefficient de diffusion à concentration nulle,  $\gamma_p$  le coefficient de plastification et  $c$  la concentration

### III.1.3 Paramètres gouvernant le phénomène de sorption

De manière générale de nombreux facteurs peuvent avoir une influence sur le transport de petites molécules au sein d'une matrice polymère. Tout d'abord les paramètres dits « environnementaux » tels que la température, la pression, la concentration peuvent jouer un rôle non négligeable sur la diffusion et la solubilité. Les paramètres intrinsèques du polymère tel que le volume libre, le taux de cristallinité  $X_c$ , l'orientation des chaînes et de cristallites, la température de transition vitreuse sont aussi des paramètres à prendre en compte concernant les propriétés transport. La structure chimique du matériau et plus particulièrement sa polarité jouent aussi un rôle prédominant sur les phénomènes de transport suivant le degré de polarité des molécules diffusantes.

De plus le gonflement issu de la sorption des molécules diffusantes peut aussi induire un phénomène de plastification qui facilite par la suite la migration des espèces initialement présentes dans le polymère [117]. Dans des cas extrêmes la sorption de ces espèces diffusantes peut engendrer une solubilisation des espèces oligomères et ainsi significativement augmenter leur potentiel « extractible ». Dans la suite de notre analyse bibliographique nous distinguerons donc les phénomènes de sorption réversibles sans perte physique des phénomènes irréversibles qui supposent une extraction des espèces oligomères initialement présentes dans le polymère.

#### III.1.3.A Sorption réversible sans perte physique par extraction

Fillot et al. [118] ont étudié le comportement de tubes HDPE et PA6 ( $e = 1\text{mm}$ ) à  $40^\circ\text{C}$  en immersion dans un mélange ternaire « E10 » composé à 45% de Toluène, 45% d'isooctane (espèces apolaires) et 10% d'éthanol (entité polaire).

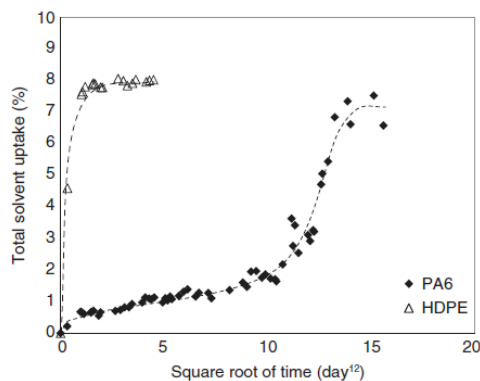


Figure I.57 : Evolution de la prise de masse de tubes HDPE et PA6 (1mm) en immersion dans E10 [118]

Comme le montre la Figure I.57 il est clairement visible que le phénomène de diffusion d'E10 au sein du HDPE est bien plus rapide que dans le PA6. Ces auteurs suggèrent que dans le cas du PA6, contrairement au HDPE, le solvant présente une diffusion non Fickienne (cas II) due la capacité de l'éthanol à relaxer les chaînes amorphes de PA6 menant ainsi à une diminution de sa transition vitreuse ( $T_{gPA6} = 52^{\circ}C$ ) à la température d'immersion ( $40^{\circ}C$ ). La localisation de la température d'essai par rapport à la transition vitreuse du polymère semble donc avoir un impact significatif sur le phénomène de diffusion.

Il a aussi été montré dans cette étude que l'équilibre de sorption était quasiment semblable (7.5-8%) pour les deux polymères semi-cristallins. Cependant en considérant la phase cristalline ( $X_{cHDPE} = 65\%$  et  $X_{cPA6} = 30-35\%$ ) comme imperméable au diffusant [119] il a été prouvé que la quantité d'E10 absorbée était plus importante dans la phase amorphe du HDPE (23%) que dans celle du PA6 (12.5%). Le solvant E10 étant majoritairement apolaire de par sa composition, ce dernier aurait plus d'affinité avec la matrice HDPE entraînant une augmentation conséquente de la solubilité  $S$  par rapport au PA6.

Ces auteurs ont aussi analysé l'influence du taux d'éthanol sur l'équilibre de sorption du PA6 et du HDPE (Figure I.58). Dans le cas du PA6 l'équilibre de sorption augmente significativement avec la teneur en éthanol alors qu'à l'inverse il diminue pour le HDPE. Ces tendances opposées peuvent être expliquées par les différences de polarité de ces deux polymères. L'augmentation de concentration en éthanol favorise les interactions avec les groupements amides polaires du PA6 alors que ces dernières sont fortement réduites avec les chaînes apolaires du HDPE.

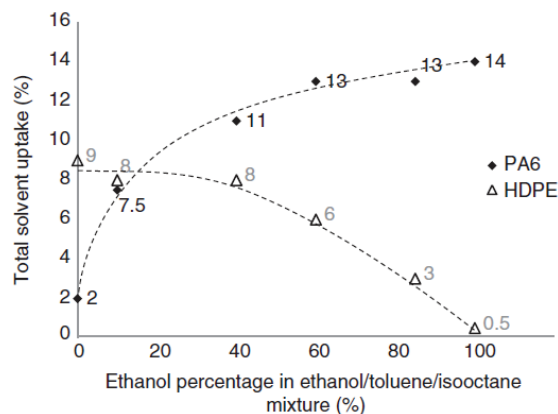


Figure I.58 : Influence du taux d'éthanol sur l'équilibre de sorption du HDPE et PA6 en immersion à  $40^{\circ}C$  dans E10

### III.1.3.B Sorption irréversible avec perte physique par extraction d'oligomères

Torres et al. [120] se sont intéressés au phénomène de gonflement de tubes HDPE ( $e = 2\text{mm}$ ) immergés dans du carburant diesel à 20 et 50°C par des essais de sorption comme le montre la Figure I.59.

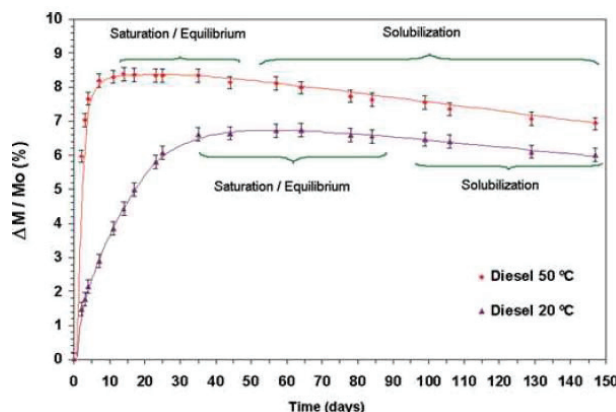


Figure I.59 : Essais de sorption de diesel dans des tubes HDPE (2mm) à 20 et 50°C [120]

Ces auteurs ont tout d'abord montré que la quantité de diesel absorbée par le polymère était relativement importante quelle que soit la température d'immersion. Ils ont attribué ce résultat à la forte similarité des structures chimiques du HDPE et du carburant par des analyses spectroscopiques IR.

Dans cette étude ils ont aussi mis en évidence une augmentation de solubilité (de 6.7 à 8.4%) avec l'augmentation de température (de 20 à 50°C) ainsi qu'une diminution du temps nécessaire pour parvenir à l'équilibre de sorption (de 45 à 14 jours) qu'ils ont associées à l'augmentation de volume libre au sein du polymère. Les coefficients de diffusion du carburant diesel dans les tubes HDPE (2mm) à 20 et 50°C ont été respectivement évalués à  $1.06 \cdot 10^{-12}$  et  $8.76 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . A partir de 35 jours à 50°C une diminution significative de l'équilibre de sorption apparaît et pourrait être expliquée par l'extraction d'oligomères solubilisés [120]. Cependant ces auteurs ne donnent pas plus d'informations quant à la masse molaire et la quantité des espèces oligomères extraites.

Dans une étude précédente Habas-Ulluo et al. [121] ont comparé le comportement de ces mêmes tubes HDPE (2mm) en immersion à 25 et 50°C dans deux carburants « modèles » : le premier (MARCOL 52®) étant essentiellement composé de longues unités paraffiniques et le deuxième majoritairement constitué de courtes unités aromatiques (Gasoil). Ces auteurs ont observé une vitesse de diffusion et une solubilité plus importantes (Figure I.60) pour le composé riche en courtes

unités aromatiques quelle que soit la température d'immersion. Il peut donc être aisément déduit que la taille des molécules diffusantes influe directement sur les propriétés de transport.

Quant au phénomène d'extraction d'oligomères solubilisés, ce dernier n'est pas directement observé dans le MARCOL 52® à 50°C alors qu'il est clairement visible dans le cas du Gasoil à 25 et 50°C. Ce résultat peut être expliqué par une augmentation de volume libre plus importante dans le cas du Gasoil qui favorise l'extraction des chaînes oligomères par rapport au Marcol. Cette perte physique serait aussi favorisée par l'augmentation de mobilité des petites chaînes polymères avec la température.

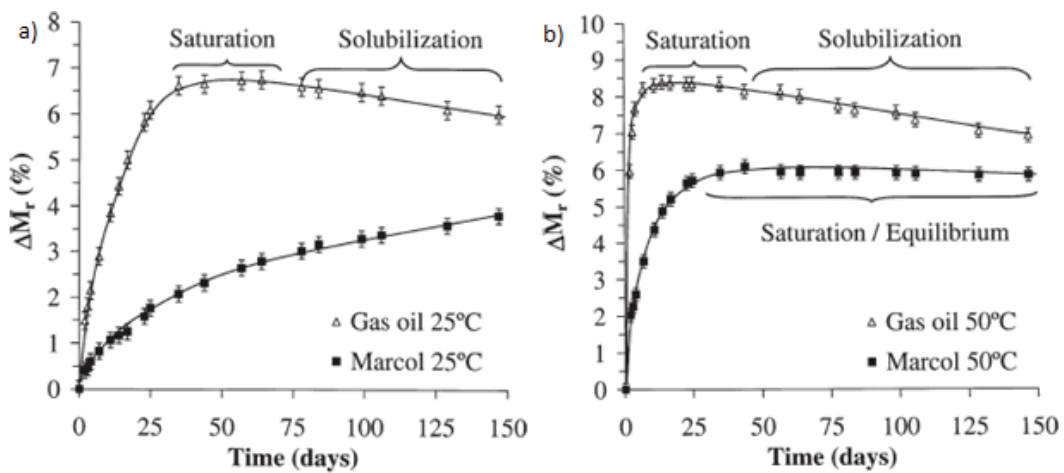


Figure I.60 : Essais de sorption de Gasoil et de Marcol 52® dans des tubes HDPE (2mm) à a) 25°C et b) 50°C [121]

### III.2 Extraction d'antioxydants

Au-delà des espèces oligomères, la sorption de solvant peut aussi engendrer une solubilisation d'antioxydants et ainsi significativement augmenter leur vitesse de migration vers le milieu extérieur comme l'ont suggéré Djouani et al [122]. De façon générale les études menées sur les phénomènes de perte physique par extraction visent essentiellement à prédire la durabilité de canalisations, géomembranes ou bien de films minces de PE [70,94,122–125].

Djouani et al. [122] se sont intéressés à l'extraction d'un mélange d'Irganox 1010 et d'Irgafos 168 au sein de films HDPE (140  $\mu\text{m}$ ) en immersion à reflux (80°C) dans trois solvants modèles (100ml) : Ethanol 100%, mélange Ethanol-cyclohexane 50/50 (E50) et mélange Ethanol-cyclohexane 10/90 (E10).

Les analyses du temps d'induction à l'oxydation (OIT) effectuées à 200°C après immersion (Figure I.61) montrent tout d'abord une décroissance exponentielle après immersion attribuée à la perte de

l'effet de synergie apporté par les deux antioxydants lors de l'extraction. De plus ce processus d'extraction d'antioxydants est bien plus rapide pour l'immersion dans E10 et E50 en comparaison de l'éthanol seul. Selon ces auteurs le cyclohexane est particulièrement efficace pour extraire ces espèces anti-oxydantes car il possède un paramètre de solubilité  $S$  ( $\sim 16.7 \text{ MPa}^{1/2}$ ) très proche de celui du PE ( $15.8\text{-}17.1 \text{ MPa}^{1/2}$ ). Il implique donc un phénomène de gonflement important du polymère qui favorise la diffusion des stabilisants en son sein. Au contraire, l'éthanol qui a un coefficient de solubilité  $S$  ( $26.3 \text{ MPa}^{1/2}$ ) éloigné du PE possède un pouvoir de gonflement et donc d'extraction beaucoup moins important.

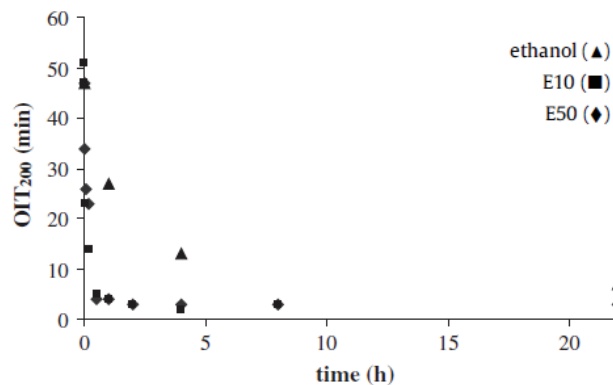


Figure 1.61 : Evolution de l'OIT<sub>200°C</sub> de films HDPE (140 µm) après immersion à reflux à 80°C dans trois solvants modèles : Ethanol ; E10 ; E50 [122]

Il peut aussi être raisonnablement supposé que « l'extractibilité » de l'additif est aussi fortement liée à sa solubilité dans le solvant qui est elle-même dépendante de la masse molaire de l'antioxydant. Djouani et al. [122] ont appuyé ce constat par des analyses OIT évaluant la cinétique d'extraction de l'Irgafos 168 au sein d'une matrice MDPE ainsi que celle de l'Irganox 1010 dans la même matrice. Ils ont clairement mis en évidence que le processus d'extraction était plus rapide pour Irgafos 168 ( $646 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) que pour Irganox 1010 ( $1178 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) dans l'éthanol pur.

Mueller et Jakob [125] ont quant à eux étudié la durabilité de géomembranes en HDPE ( $e = 2.5 \text{ mm}$ ) immergées dans l'eau à 80°C pendant 6 ans en se basant sur des analyses OIT. Dans cette étude deux régimes cinétiques distincts de perte d'antioxydants ont été mis en lumière :

- Diminution rapide de l'OIT au cours des 200 premiers jours d'immersion jusqu'à ce que l'OIT atteigne 20% de sa valeur initiale.
- Diminution plus faible pour des expositions prolongées ( $t > 200$  jours).



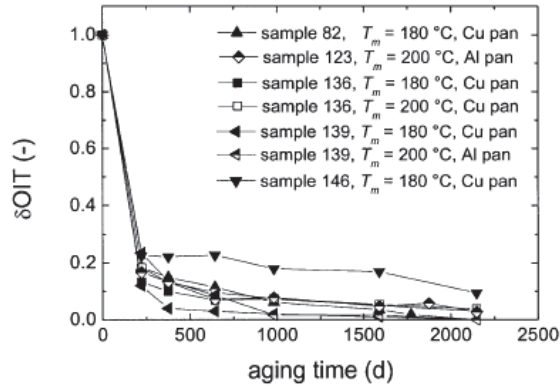


Figure I.62 : Stabilité résiduelle d'une géomembrane en HDPE en fonction du temps d'immersion dans l'eau à 80°C [125].

D'autres auteurs [70,87] se sont intéressés à l'influence de la température sur la vitesse d'extraction des antioxydants. Hsuan et Koerner [87] ont analysé la stabilité de géomembranes en HDPE ( $e = 1.5$  mm) immergées dans de l'eau à 55°C et 85°C. Les observations de ces auteurs révèlent une diminution de l'OIT au cours du temps (de 25% à 55°C et de 75% à 85°C au bout de 25 mois d'exposition) et une augmentation de la vitesse d'extraction avec la température.

Des résultats similaires ont aussi été retrouvés par Dorner et Lang [70] sur des canalisations MDPE stabilisées en Irganox 1010 et Irgafos 168 immergées dans l'eau comme l'atteste la Figure I.63. Selon eux la vitesse d'extraction de ces espèces anti-oxydantes augmenterait avec la température engendrant ainsi une perte d'OIT plus rapide. Au bout 3000h d'immersion à 105°C la stabilité thermo-oxydative résiduelle des tubes est quasi nulle alors qu'elle représente 85% de la valeur d'OIT initiale après 3000h à 40°C.

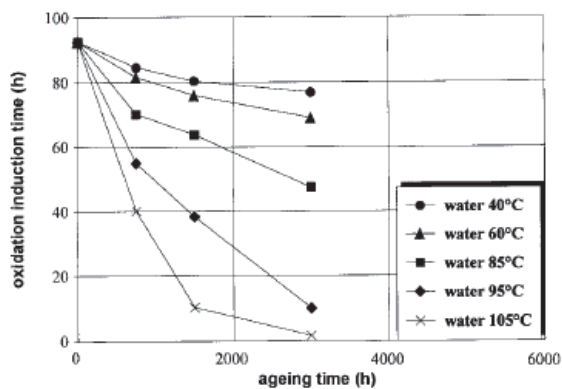


Figure I.63 : Perte d'antioxydants Irganox 1010 et Irgafos 168 dans l'eau à différentes températures

En conclusion de cette étude sur le comportement du PE en immersion solvant, nous avons vu que plusieurs types d'antioxydants pouvaient être incorporés aux matrices polyoléfiniques pour les stabiliser thermiquement suivant divers mécanismes d'action. Ces additifs sont souvent utilisés de façon combinée afin d'obtenir de potentiels effets de synergie.

Le phénomène de sorption induisant un gonflement du polymère est rencontré dès lors que l'affinité polymère-liquide est forte, ce qui permet au solvant de pénétrer la matrice et induire une plastification prononcée. La sorption dépend de paramètres dits environnementaux (température, pression, degré de polarité et taille des molécules diffusantes) et de paramètres intrinsèques au matériau tels que la structure chimique, le taux de cristallinité et le volume libre en son sein.

Dans certains cas critiques, ce phénomène de sorption est accompagné par une perte physique d'oligomères et d'antioxydants qui peuvent être solubilisés suivant leur affinité avec les molécules pénétrantes. La solubilité de ces espèces dans le solvant ainsi que leur taille semblent jouer un rôle prédominant sur leur vitesse d'extraction.

D'un point de vue plus global il est important de limiter le phénomène de sorption et la perte d'oligomères et d'antioxydants par extraction vers le milieu extérieur afin de conserver les propriétés et la stabilité thermo-oxydative du polymère après immersion.

#### **IV. Impact de charges sur les propriétés d'usage**

L'ajout de charges est une approche communément rencontrée dans une optique d'amélioration des propriétés d'usage des polymères. Un nombre incommensurable de charges de différentes natures, formes (sphérique, aciculaire, lamellaire, etc...) peut être utilisé suivant l'application visée.

De par leur haut module, les charges inorganiques offrent dans la majorité des cas des perspectives intéressantes concernant l'amélioration des propriétés thermomécaniques des polymères. Une littérature abondante peut notamment être recensée sur l'incorporation de charges de silice (SiO<sub>2</sub>) [126–129], d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) [130,131] et dans une moindre mesure de particules d'oxyde de zinc (ZnO) [132] dans les matrices PE.

Concernant les applications barrières les charges graphitiques à facteur de forme élevé et les charges lamellaires de type argiles sont le plus souvent privilégiées afin de limiter la diffusion d'espèces migrantes. Parmi ce type de charges on peut notamment citer les argiles de type Montmorillonite qui

ont fait l'objet de nombreuses recherches pour l'amélioration de propriétés barrière aux gaz de matrices PE [105,133,134].

Dans un premier temps, la suite de notre étude bibliographique sera consacrée à l'étude des phénomènes de transport dans les nanocomposites et l'impact de l'ajout de charges sur les propriétés barrière. Puis nous nous concentrerons sur l'impact de l'ajout de charges inorganiques sur les propriétés thermomécaniques du PE et plus particulièrement sur son comportement au fluage.

## IV.1 Transport dans les matériaux nanocomposites

### IV.1.1 Approche théorique : tortuosité et affinité chimique

Au même titre que la phase cristalline, les éléments imperméables incorporés dans la matrice polymère tels que des charges peuvent jouer un rôle barrière à la diffusion de solvant. Par une approche purement géométrique, les espèces diffusantes doivent contourner ces obstacles entraînant ainsi une augmentation du chemin de diffusion par effet de tortuosité induite [135].

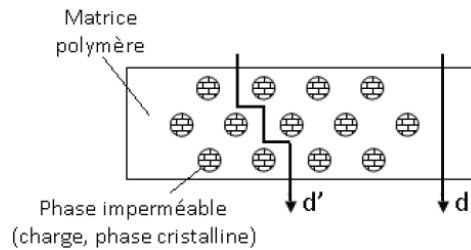


Figure I.64 : Tortuosité induite par l'ajout d'éléments imperméables [112]

Le facteur de tortuosité  $\tau$  peut être défini comme le ratio de la distance  $d'$  rallongée par la présence d'espèces imperméables sur la distance  $d$  que le diffusant parcourt dans le polymère seul.

$$\tau = \frac{d'}{d} \quad (I.24)$$

En faisant l'hypothèse que les caractéristiques locales de la matrice ne sont pas modifiées par les entités imperméables dispersées et que les interactions charges /matrice sont suffisamment fortes pour éviter la formation de microvides qui pourraient créer des chemins diffusionnels à cette interface, la solubilité  $S$  du matériau s'écrit alors :

$$S = (1 - \phi_v) \times S_0 \quad (I.25a)$$

Avec  $S$  le coefficient de solubilité du système polymère + éléments imperméables,  $S_0$  le coefficient de solubilité du polymère seul et  $\phi_v$  la fraction volumique d'entités imperméables.

Le coefficient de diffusion  $D$  s'exprime quant à lui par la relation (I.25b) :

$$D = \frac{D_0}{\tau} \quad (I.25b)$$

Avec  $D$  le coefficient de diffusion du système polymère + éléments imperméables,  $D_0$  le coefficient de diffusion du polymère seul et  $\tau$  le facteur de tortuosité.

En considérant que la relation (I.13)  $P = D \times S$  reste applicable pour les systèmes polymère + charges imperméables le coefficient de perméabilité  $P$  de tels systèmes s'écrit alors :

$$P = \frac{(1 - \phi_v)}{\tau} \times P_0 \quad (I.25c)$$

Avec  $P_0$  le coefficient de perméabilité dans le polymère seul.

De plus, la géométrie des éléments imperméables peut jouer un rôle déterminant sur l'amélioration des propriétés barrière : dans le cas où les entités imperméables sont des charges lamellaires il faut tenir compte du facteur de forme  $f$  de la charge qui est défini par le ratio de sa longueur  $L$  sur son épaisseur  $e$  (Figure I.65).

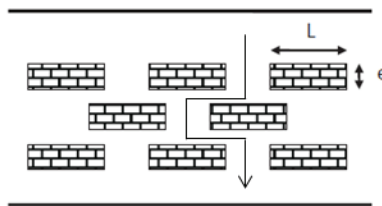


Figure I.65 : Influence du facteur de forme  $f$  sur la tortuosité induite par ajout de charges lamellaires

Selon le modèle de Nielsen [136], en faisant l'hypothèse d'un système binaire idéal où les charges sont placées perpendiculairement au flux gazeux, la perméabilité relative  $P/P_0$  évolue en fonction du facteur de forme  $f$  selon l'équation suivante:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{(1 - \phi_v)}{1 + f \cdot \frac{\phi_v}{2}} \quad (I.26)$$

D'après cette loi, une forte amélioration des propriétés barrière peut être observée pour des facteurs de forme  $f$  élevés d'où l'intérêt de l'utilisation des charges lamellaires d'épaisseur nanométrique afin d'obtenir de hauts facteurs de forme.

Au-delà de la forme des éléments imperméables leur état de dispersion, leur distribution ainsi que leur orientation au sein de la matrice polymère semblent être des facteurs majeurs gouvernant le renforcement des propriétés barrière (Figure I.66).

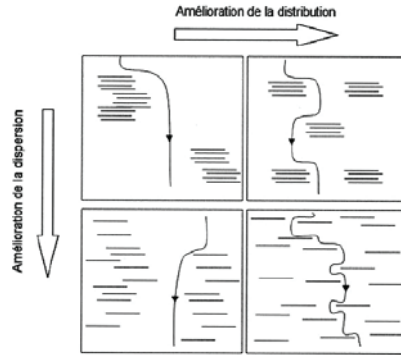


Figure I.66 : Influence de l'état de dispersion et de distribution de charges lamellaires sur le chemin de diffusion dans une matrice polymère [137]

D'un point de vue purement géométrique, il semble donc qu'une dispersion et une distribution homogène de charges lamellaires exfoliées et orientées perpendiculairement au flux diffusant soient primordiales pour l'obtention de propriétés barrière optimales.

De plus selon Waché [110] une attention particulière doit être portée sur la zone interfaciale en considérant que la vitesse de diffusion à l'interface  $v_i$  est différente de celle au sein du polymère  $v_p$ . Ainsi le facteur de tortuosité  $\tau$  peut s'exprimer selon la relation (I.27) :

$$\tau = 1 + \phi_v \left[ \left( 1 + \frac{f}{3} \right) \cdot \frac{v_p}{v_i} - 1 \right] \quad (I.27)$$

Si l'affinité chimique charge/matrice est forte alors le rapport de vitesse  $\frac{v_p}{v_i}$  est supérieur à 1 et les espèces diffusantes sont ralenties à l'interface. En revanche dans le cas d'une interaction faible ( $\frac{v_p}{v_i} < 1$ ) les molécules diffusent plus rapidement à l'interface et les propriétés barrière sont diminuées. De ce fait la tortuosité induite par les charges peut être contrebalancée par un effet antagoniste de l'interface si l'interaction charge/matrice est trop faible.

D'après Picard [133] qui a étudié l'influence d'agents compatibilisants sur la perméabilité de nanocomposites lamellaires à base HDPE, l'affinité charges/matrice serait un facteur à prendre en compte au même titre que la dispersion pour l'amélioration des propriétés barrière à l'O<sub>2</sub>.

#### IV.1.2 Effet de charges sur les propriétés barrière

L'ensemble des études retrouvées dans la littérature sur l'amélioration des propriétés barrière aux solvants/vapeurs de solvants se concentre essentiellement sur les matrices Polyamide [138,139], Polypropylène [140] et Polyuréthane [141]. Okada et al. [139] ont notamment montré que la prise en eau du PA6 en un jour à 23°C diminuait de 0.87 à 0.51% en masse par ajout de 4.2% massique d'argile type MMT.

Dans ces travaux de thèse sur films PA6 ( $e = 50 \mu\text{m}$ ), Sabard [142] a aussi mis en avant une diminution considérable de la vitesse de diffusion de l'éthanol liquide à 22°C par ajout de MMT (Nanofil SE3010 de chez Süd-Chemie). Il a notamment été démontré dans cette étude un temps de demi-sorption 100 fois plus important par ajout de 1% massique de MMT seulement.

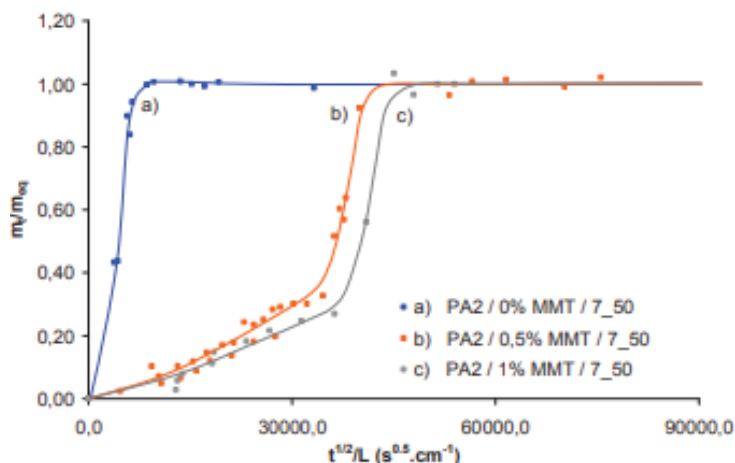


Figure I.67 : Cinétiques de sorption d'éthanol pur à 22°C des nanocomposites PA6/MMT [142]

Gorrasi et al. [140] ont quant à eux mis en évidence une diminution significative de la solubilité et du coefficient de diffusion de vapeurs de dichlorométhane et n-pentane dans un PP syndiotactique par ajout de 5% massique d'argile (smectite).

A notre connaissance très peu d'auteurs ont étudié l'impact de charges sur les propriétés barrière du PE aux solvants organiques et en particulier sur le phénomène de sorption en immersion.

Waché [110] s'est intéressé à l'évolution de la sorption du toluène à 23°C au sein dans un PE ternaire d'ester acrylique et d'anhydride maléique (PE-EA-AM) chargé à 5% massique de différents types de Montmorillonite (Figure I.68).

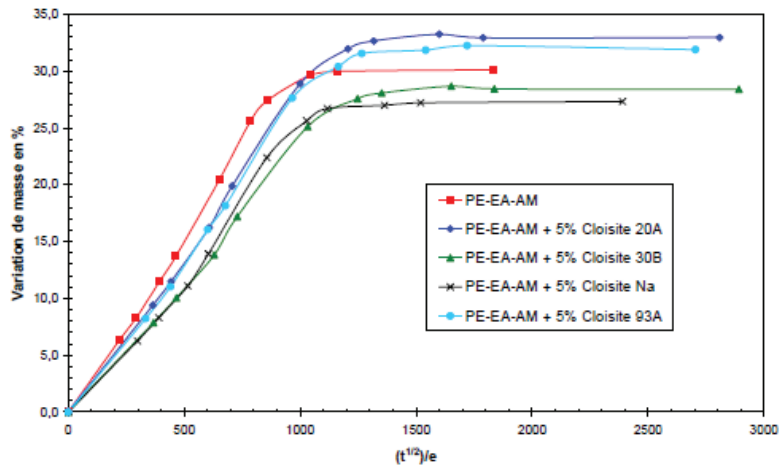


Figure 1.68 : Cinétiques de sorption du toluène à 23°C des nanocomposites PE-EA-AM/MMT [110]

Quel que soit le type de MMT utilisé, il semble que la vitesse de diffusion soit diminuée à un degré relativement faible. Cependant une augmentation de solubilité est observée pour les nanocomposites chargés en MMT compatibilisée par cation organophile apolaire (Cloisite 20A et 93A) alors qu'elle diminue pour les MMT Cloisite NA et 30B. Selon cet auteur ceci pourrait être dû à une zone interfaciale de bonne qualité qui serait combinée avec une accumulation de diffusant plus importante à l'interface du polymère avec le surfactant apolaire de l'argile.

Les essais de désorption réalisés dans cette même étude ont aussi montré que l'effet de tortuosité induit par l'incorporation de taux de MMT Cloisite 20A allant de 2 à 40% massique ne permet pas de diminuer significativement la vitesse de diffusion du toluène à 23°C dans une matrice PE greffée anhydride maléique (PE-g-MA) comme le montre le Tableau I.6. Dans ces travaux, il semble que l'affinité chimique charges-solvant joue un rôle prépondérant par rapport au phénomène de tortuosité concernant les propriétés de transport.

Tableau I.6 : Evolution du coefficient de diffusion D évalué par désorption au toluène à 23°C en fonction du taux massique d'argile Cloisite 20A dans le PE-g-MA [110]

x	0	0,02	0,05	0,10	0,25	0,40
D (cm <sup>2</sup> /s)	2,14.10 <sup>-7</sup>	2,38.10 <sup>-7</sup>	2,44.10 <sup>-7</sup>	2,11.10 <sup>-7</sup>	1,88.10 <sup>-7</sup>	1,96.10 <sup>-7</sup>

Au vu de cette analyse bibliographique sur les phénomènes de transport dans les nanocomposites, il est important de prendre en considération à la fois l'approche géométrique concernant les effets de tortuosité induits par l'ajout de charges mais aussi l'approche chimique relative à l'affinité charges-solvant qui jouera un rôle sur la qualité de la zone interfaciale charge-matrice.

Pour le cas particulier des charges lamellaires MMT une attention particulière doit aussi être portée sur la nature du cation organophile et son affinité avec le diffusant.

## IV.2 Impact de charges sur la tenue au fluage

En plus de l'intérêt porté à la réduction des interactions polymère-essences, l'amélioration des propriétés thermomécaniques et plus particulièrement de la résistance au fluage à haute température peut constituer une deuxième voie de valorisation du PE. A ce jour, une littérature abondante peut être retrouvée sur l'amélioration de la tenue au fluage de polyoléfines par ajout de charges à température ambiante [126,130,143,144].

Yadong et al [144] ont mis en lumière l'importance de l'état de dispersion de charges MMT (1 % en masse) dans une matrice PP par l'ajout de 1 % en masse de PP greffé anhydride maléique (PP-g-MAH) en tant qu'agent compatibilisant. Pour une contrainte nominale de 28 MPa à 25°C, l'apparition du domaine tertiaire est anticipée dans le cas d'une dispersion hétérogène (PP/MMT) alors qu'elle est retardée dans le cas d'une dispersion de bonne qualité.

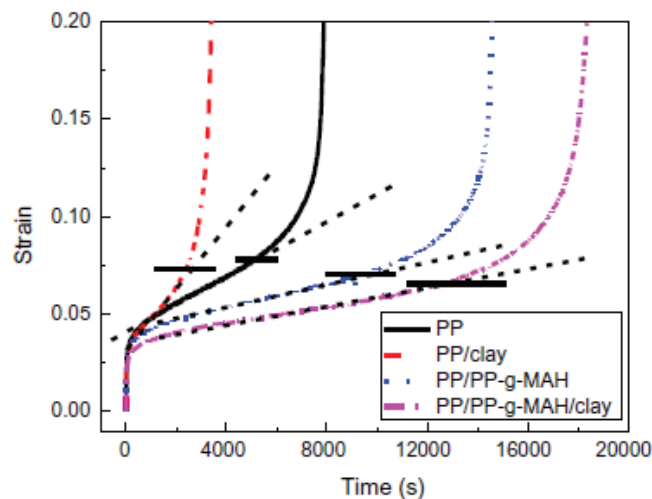


Figure I.69 : Evolution de la déformation au fluage de composites PP/PP-g-MAH/clay soumis à une contrainte nominale de 28 MPa à 25°C [144]

Bondioli et al. [130] ont observé une forte diminution de la compliance au fluage  $D(t)$  d'un HDPE par ajout de 1 vol% de particules submicroniques d'oxydes de titane à 30°C sous une contrainte nominale de 10 MPa. Selon eux les composantes élastique  $D_e$  et viscoélastique  $D_{ve}(t)$  de la compliance  $D(t)$  sont toutes les deux impactées par la présence de  $TiO_2$ . Cependant le traitement de surface appliqué sur ces charges n'a que peu d'effet sur la tenue au fluage comme le montre la Figure I.70.



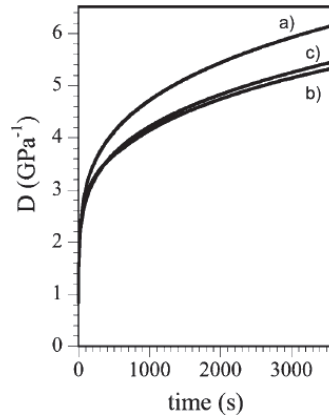


Figure 1.70 : Compliance au fluage de composites HDPE/oxyde de titane (1vol%) a) HDPE vierge b) HDPE/oxyde de titane non traité c) HDPE/oxyde de titane traité en surface à 30°C,  $\sigma = 10\text{MPa}$ . [130]

Dorigato et al. [143] ont quant à eux étudié l'impact de la surface spécifique de silices pyrogénées (2vol%) et d'un traitement de surface au diméthylchlorosilane (DDS) sur la résistance au fluage d'un HDPE à 30°C (Figure 1.71). Il a été observé une diminution globale de la compliance au fluage attribuée à la restriction de la mobilité des chaînes polymères par l'incorporation de charges quel que soit le type de silice utilisé. La diminution de compliance serait réduite sans aucune dépendance claire vis-à-vis de la surface spécifique des charges. A surface spécifique équivalente, l'effet d'une meilleure dispersion induite par le traitement de surface au DDS serait annihilé par une interphase renfort/matrice plus mobile entraînant une réduction de  $D(t)$  moins marquée par rapport à une silice non traitée.

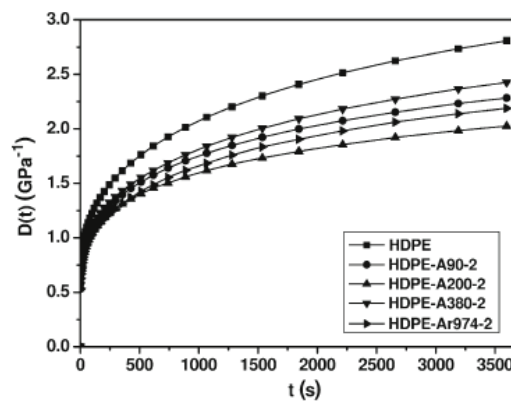


Figure 1.71 : Evolution de  $D(t)$  du HDPE vierge et des nanocomposites HDPE/silice à 2vol% à 30°C sous une contrainte  $\sigma = 10\%$  de la limite élastique de chaque formulation (2.9-3.1 MPa) [143]

Malgré une littérature abondante sur la tenue au fluage à température ambiante il semble qu'un intérêt moindre ait été porté sur la résistance au fluage de matrices polyoléfiniques chargées pour des températures au-delà de 80°C [145]. En effet, pour le PE, l'augmentation de température au-dessus de  $T_\alpha$  combinée à la fusion des cristaux plus fins pour une température d'essai  $T > 80^\circ\text{C}$  peut

entraîner des déformations plastiques importantes causant ainsi une détérioration irréversible du polymère.

Ganb et al. [145] se sont intéressés à l'évolution de la déformation instantanée à différentes températures (de 40 à 120°C) d'un PP chargé en nanotubes de carbone (MWNT) en fonction du taux de charges incorporé (0 à 5 % massique). Pour une contrainte de 2.5 MPa à 120°C, ils ont montré une réduction de la déformation instantanée de respectivement 33 et 40% pour les composites chargés à 2.5 et 5 % massique en nanotubes par rapport à la matrice PP de base (Figure I.72).

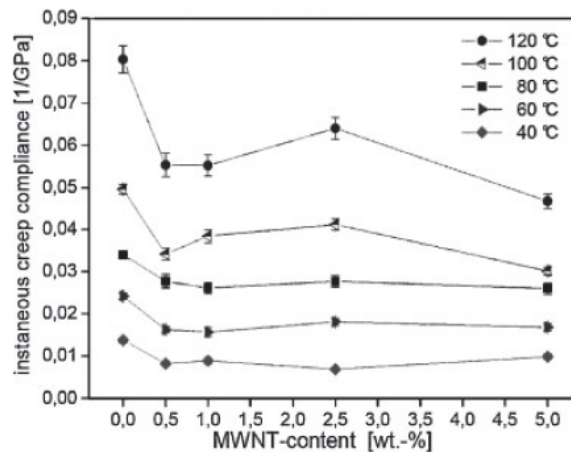


Figure I.72 : Evolution de la déformation instantanée d'une matrice PP à différentes températures en fonction du taux massique de nanotubes de carbone incorporé [145]

## Conclusions

Le PE est un matériau couramment utilisé dans de nombreux domaines du fait de son faible coût mais aussi de sa facilité de mise en œuvre. Néanmoins, il ne répond pas à lui seul aux problématiques thermomécaniques et barrière liées à l'industrie automobile.

Ce chapitre bibliographique nous a permis dans un premier temps de rappeler les caractéristiques physico-chimiques de ce polymère semi-cristallin à différentes échelles et de comprendre les phénomènes microstructuraux expliquant son comportement mécanique à température ambiante.

L'état de l'art effectué sur la stabilité thermo-oxydative de ce matériau a mis en exergue les limites de ce polymère face à la thermo-oxydation. L'emploi de systèmes de stabilisation tels que les antioxydants thermiques est donc indispensable pour faire face aux conditions sévères rencontrées en environnement « moteur » et éviter la dégradation du polymère. Cependant l'utilisation de ce matériau pour des applications thermomécaniques reste limitée au vu de sa faible résistance au fluage à haute température notamment. Néanmoins de potentiels réarrangements microstructuraux

peuvent induire dans certains cas un renforcement des propriétés mécaniques et ceci sans forcément activer le processus de thermo-oxydation.

Au contact d'essences le PE peut aussi être sujet à des phénomènes de sorption importants qui par la suite favorisent l'extraction d'espèces oligomères et anti-oxydantes. Ce processus de perte physique est exacerbé par l'augmentation de température et peut avoir des conséquences dramatiques sur les propriétés du matériau à long terme.

Dans ce contexte une amélioration des propriétés thermomécaniques et barrière aux solvants/vapeurs de solvant sur une gamme de température étendue constitue une voie de valorisation de ce polymère vis-à-vis des lignes de transfert de carburants. Le programme de travail proposé dans le cadre de ce projet vise donc à apporter des réponses aux deux problématiques précédemment citées en se basant sur des approches « nanocomposites » et à apporter des éléments de réponse aux questions restées en suspens dans la littérature.

Au vu de l'état de l'art bibliographique les renforts inorganiques présentent un intérêt particulier concernant les aspects thermomécaniques et les charges lamellaires à haut facteur de forme semblent être à privilégier pour l'obtention de propriétés barrière optimisées. Il est à noter que si l'effet de l'introduction de charges lamellaires a été largement étudié pour les propriétés barrière aux gaz et à la vapeur d'eau, les études se référant aux composite PE-charges pour les applications barrière aux essences sont nettement moins nombreuses. Indépendamment de la problématique étudiée il semble que le contrôle de l'état de dispersion des charges et de leur compatibilité avec la matrice PE soit une étape essentielle pour l'ensemble des finalités recherchées.

Avant de présenter les résultats expérimentaux, le prochain chapitre s'attachera à décrire en détail les matériaux et les méthodes expérimentales qui nous ont permis d'étudier la structure macromoléculaire, la microstructure cristalline, la dispersion de charges dans nos systèmes ainsi que les outils et méthodologies employées pour caractériser d'une part les propriétés mécaniques sous différents types de sollicitations et d'autre part les propriétés de sorption et d'extraction des nanocomposites mis en œuvre.

## Références bibliographiques

- [1] A.J. Peacock, Handbook of polyethylene: structures, properties, and applications, Marcel Dekker, New York, 2000.
- [2] J. Cazenave, Sur le compromis rigidité/durabilité du Polyéthylène Haute Densité en relation avec la structure de chaîne, la microstructure et la topologie moléculaire issues de la cristallisation, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- [3] L. Douminge, Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence, Université de La Rochelle, 2010. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00541017/> (accessed February 8, 2017).
- [4] T. Seto, T. Hara, K. Tanaka, Phase Transformation and Deformation Processes in Oriented Polyethylene, *Jpn. J. Appl. Phys.* 7 (1968) 31–42. doi:10.1143/JJAP.7.31.
- [5] S. Tsubakihara, A. Nakamura, M. Yasuniwa, Hexagonal phase of Polyethylene fibers under high pressure, *Polym. J.* (1991) 1317–1324.
- [6] P. Combette, I. Ernoult, Physique des polymères, Herman, Paris, 2005.
- [7] H.D. Keith, F.J. Padden, R.G. Vadimsky, Intercrystalline links in polyethylene crystallized from the melt, *J. Polym. Sci. Part -2 Polym. Phys.* 4 (1966) 267–281. doi:10.1002/pol.1966.160040208.
- [8] M.J. Hannon, Microscopic aspects of brittle failure of polyethylene at stress below the yield stress, *J. Appl. Polym. Sci.* 18 (1974) 3761–3767. doi:10.1002/app.1974.070181221.
- [9] A. Lustiger, R.L. Markham, Importance of tie molecules in preventing polyethylene fracture under long-term loading conditions, *Polymer.* 24 (1983) 1647–1654. doi:10.1016/0032-3861(83)90187-8.
- [10] Y.-L. Huang, N. Brown, The dependence of butyl branch density on slow crack growth in polyethylene: Kinetics, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 28 (1990) 2007–2021. doi:10.1002/polb.1990.090281110.
- [11] P.J. Barham, D.A. Jarvis, A. Keller, A new look at the crystallization of polyethylene. III. Crystallization from the melt at high supercoolings, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 20 (1982) 1733–1748. doi:10.1002/pol.1982.180200922.
- [12] F.L. Binsbergen, Heterogeneous nucleation in the crystallization of polyolefins. III. Theory and mechanism, *J. Polym. Sci. Part -2 Polym. Phys.* 11 (1973) 117–135. doi:10.1002/pol.1973.180110112.
- [13] Z. Matthieu, Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie : quantification des effets thermiques et rhéologiques, (n.d.) 202.
- [14] D. Hoffman, L. Miller, Kinetics of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment, (n.d.) 62.
- [15] M.E.R. Shanahan, C. Chen-Fargheon, J. Schultz, The influence of spherulitic size on the environmental stress cracking of low density polyethylene, (n.d.) 6.
- [16] J.T. Yeh, J.-H. Chen, H.-S. Hong, Environmental stress cracking behavior of short-chain branch polyethylenes in Igepal solution under a constant load, *J. Appl. Polym. Sci.* 54 (1994) 2171–2186. doi:10.1002/app.1994.070541320.
- [17] N. Brown, I.M. Ward, The influence of morphology and molecular weight on ductile-brittle transitions in linear polyethylene, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 1405–1420. doi:10.1007/BF01111960.
- [18] J.M. Schultz, Microstructural aspects of failure in semicrystalline polymers, *Polym. Eng. Sci.* 24 (1984) 770–785. doi:10.1002/pen.760241007.
- [19] D.C. Bassett, A.M. Hodge, R.H. Olley, Lamellar morphologies in melt-crystallized polyethylene, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 68 (1979) 218. doi:10.1039/dc9796800218.
- [20] A. Pegoretti, M. Ashkar, C. Migliaresi, G. Marom, Relaxation processes in polyethylene<sup>®</sup> reinforced polyethylene composites, *Compos. Sci. Technol.* (2000) 9.
- [21] R. Sirotkin, N. Brooks, The dynamic mechanical relaxation behaviour of polyethylene copolymers cast from solution, *Polymer.* 42 (2001) 9801–9808. doi:10.1016/S0032-3861(01)00535-3.

- [22] F. Addiego, Caractérisation de la variation volumique du polyéthylène au cours de la déformation plastique en traction et en fluage, (n.d.) 276.
- [23] Q. Fu, Y. Men, G. Strobl, Understanding of the tensile deformation in HDPE/LDPE blends based on their crystal structure and phase morphology, *Polymer*. 44 (2003) 1927–1933.
- [24] N.W.J. Brooks, R.A. Duckett, I.M. Ward, Effects of crystallinity and stress state on the yield strain of polyethylene, *Polymer*. 40 (1999) 7367–7372. doi:10.1016/S0032-3861(99)00054-3.
- [25] I. Mohagheghian, G.J. McShane, W.J. Stronge, Impact perforation of monolithic polyethylene plates: Projectile nose shape dependence, *Int. J. Impact Eng.* 80 (2015) 162–176. doi:10.1016/j.ijimpeng.2015.02.002.
- [26] X. Lu, R. Qian, N. Brown, The effect of crystallinity on fracture and yielding of polyethylenes, *Polymer*. 36 (1995) 4239–4244. doi:10.1016/0032-3861(95)92219-5.
- [27] H. Séverine, Influence de la topologie moléculaire et de la microstructure sur les propriétés mécaniques des Polyéthylènes, (n.d.) 262.
- [28] S. Hillmansen, S. Hobeika, R.N. Haward, P.S. Leever, The effect of strain rate, temperature, and molecular mass on the tensile deformation of polyethylene, *Polym. Eng. Sci.* 40 (2000) 481–489. doi:10.1002/pen.11180.
- [29] S. Hobeika, Y. Men, G. Strobl, Temperature and Strain Rate Independence of Critical Strains in Polyethylene and Poly(ethylene-co-vinyl acetate), *Macromolecules*. 33 (2000) 1827–1833. doi:10.1021/ma9910484.
- [30] J. Petermann, J.M. Schultz, Lamellar separation during the deformation of high-density polyethylene, *J. Mater. Sci.* 13 (1978) 50–54. doi:10.1007/BF00739272.
- [31] S.J.K. Ritchie, A model for the large-strain deformation of polyethylene, (n.d.) 9.
- [32] L. Lin, A.S. Argon, Structure and plastic deformation of polyethylene, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 294–323. doi:10.1007/BF01162485.
- [33] P.E. Reed, G.Q. Zhao, Structural deformation in polyethylene during cold-drawing, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 3327–3335. doi:10.1007/BF01203502.
- [34] K.-H. Nitta, M. Takayanagi, Tensile yield of isotactic polypropylene in terms of a lamellar-cluster model, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 38 (2000) 1037–1044. doi:10.1002/(SICI)1099-0488(20000415)38:8<1037::AID-POLB4>3.0.CO;2-R.
- [35] K. Friedrich, Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics, in: H.H. Kausch (Ed.), *Crazing Polym.*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1983: pp. 225–274.
- [36] F. Detrez, Nanomécanismes de déformation des polymères semi-cristallins: étude in situ par microscopie à force atomique et modélisation., (n.d.) 171.
- [37] C. G'sell, A. Dahoun, J.M. Hiver, C. Poinot, Creep and Yield Behaviour of Semi-Crystalline Polyethylene in Uniaxial Tension, in: A. Pineau, A. Zaoui (Eds.), *IUTAM Symp. Micromechanics Plast. Damage Multiph. Mater.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1996: pp. 75–82. doi:10.1007/978-94-009-1756-9\_10.
- [38] Y. Pan, X. Gao, J. Lei, Z. Li, K. Shen, Effect of different morphologies on the creep behavior of high-density polyethylene, *RSC Adv.* 6 (2016) 3470–3479. doi:10.1039/C5RA19224B.
- [39] K. Nitta, H. Maeda, Creep behavior of high density polyethylene under a constant true stress, *Polym. Test.* 29 (2010) 60–65. doi:10.1016/j.polymertesting.2009.09.005.
- [40] U.W. Gedde, J.F. Jansson, An anomaly in the necking behavior of polyethylene, *Polym. Eng. Sci.* 19 (1979) 77–81. doi:10.1002/pen.760190204.
- [41] J. Rasburn, P.G. Klein, I.M. Ward, The influence of short-chain branching on the creep behavior of oriented polyethylene, and its effect on the efficiency of crosslinking by electron irradiation, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 32 (1994) 1329–1338. doi:10.1002/polb.1994.090320804.
- [42] L.C. Mendes, E.S. Rufino, F.O.C. de Paula, A.C. Torres Jr., Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City, *Polym. Degrad. Stab.* 79 (2003) 371–383. doi:10.1016/S0141-3910(02)00337-3.
- [43] X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics, *Polym. Degrad. Stab.* 80 (2003) 67–74. doi:10.1016/S0141-3910(02)00384-1.

- [44] J. Pospíšil, Chemical and photochemical behaviour of phenolic antioxidants in polymer stabilization—a state of the art report, Part I, *Polym. Degrad. Stab.* 40 (1993) 217–232. doi:10.1016/0141-3910(93)90209-2.
- [45] A.S. Michaels, H.J. Bixler, Flow of gases through polyethylene, *J. Polym. Sci.* 50 (1961) 413–439. doi:10.1002/pol.1961.1205015412.
- [46] J.L. Bolland, G. Gee, Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins, *Trans. Faraday Soc.* 42 (1946) 236. doi:10.1039/tf9464200236.
- [47] B. Geoffrey, Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. 111. thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation., (n.d.) 9.
- [48] E. Richaud, X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, Induction period in the low-temperature thermal oxidation of saturated hydrocarbons: Example of polyethylene, *Int. J. Chem. Kinet.* 40 (2008) 769–777. doi:10.1002/kin.20347.
- [49] R. Setnescu, S. Jipa, Z. Osawa, Chemiluminescence study on the oxidation of several polyolefins—I. Thermal-induced degradation of additive-free polyolefins, *Polym. Degrad. Stab.* 60 (1998) 377–383. doi:10.1016/S0141-3910(97)00096-7.
- [50] M. Iring, Study of the thermal oxidation of polyolefines—IX Some differences in the oxidation of polyethylene and polypropylene, *Eur. Polym. J.* 14 (1978) 439–442. doi:10.1016/0014-3057(78)90065-4.
- [51] L. Achimsky, L. Audouin, J. Verdu, Kinetic study of the thermal oxidation of polypropylene, *Polym. Degrad. Stab.* 57 (1997) 231–240. doi:10.1016/S0141-3910(96)00167-X.
- [52] C. Devilliers, Dégradation chimique du PE et influence sur le comportement, l'endommagement et la rupture en fluage : Application à la durabilité d'une canalisation sous pression, PhD Thesis, 2011.
- [53] L. Achimsky, Etude cinétique de la thermo-oxydation du polypropylène, 1996.
- [54] C. Decker, F.R. Mayo, H. Richardson, Aging and degradation of polyolefins. III. Polyethylene and ethylene-propylene copolymers, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 11 (1973) 2879–2898. doi:10.1002/pol.1973.170111110.
- [55] N. Khelidj, Ageing of cable insulators made of polyethylene in nuclear environment, (n.d.) 280.
- [56] M. Gardette, A. Perthue, J.-L. Gardette, T. Janecska, E. Földes, B. Pukánszky, S. Therias, Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 2383–2390. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.017.
- [57] F. Gugumus, Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer 2. Functional group formation on PE-LD processing, *Polym. Degrad. Stab.* 67 (2000) 35–47. doi:10.1016/S0141-3910(99)00115-9.
- [58] J. Lacoste, D.J. Carlsson, S. Falicki, D.M. Wiles, Polyethylene hydroperoxide decomposition products, *Polym. Degrad. Stab.* 34 (1991) 309–323. doi:10.1016/0141-3910(91)90125-B.
- [59] J. Tireau, Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans, PhD Thesis, Arts et Métiers ParisTech, 2011.
- [60] J.-I. Weon, Effects of thermal ageing on mechanical and thermal behaviors of linear low density polyethylene pipe, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 14–20.
- [61] I.A. Hussein, Rheological investigation of the influence of molecular structure on natural and accelerated UV degradation of linear low density polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 2026–2032. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2007.07.021.
- [62] A. Tidjani, Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions, *Polym. Degrad. Stab.* (2000) 5.
- [63] H.D. Hoekstra, J.L. Spoormaker, J. Breen, L. Audouin, J. Verdu, UV-exposure of stabilized and non-stabilized HDPE films: physico-chemical characterization, *Polym. Degrad. Stab.* 49 (1995) 251–262.

- [64] L. Costa, M.P. Luda, L. Trossarelli, Ultra high molecular weight polyethylene—II. Thermal- and photo-oxidation, *Polym. Degrad. Stab.* 58 (1997) 41–54. doi:10.1016/S0141-3910(97)00010-4.
- [65] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 231–238.
- [66] B. Fayolle, E. Richaud, X. Colin, J. Verdu, Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 6999–7012. doi:10.1007/s10853-008-3005-3.
- [67] A. Valadez-González, L. Veleza, Mineral filler influence on the photo-oxidation mechanism degradation of high density polyethylene. Part II: natural exposure test, *Polym. Degrad. Stab.* 83 (2004) 139–148. doi:10.1016/S0141-3910(03)00246-5.
- [68] U.W. Gedde, M. Ifwarson, Molecular structure and morphology of crosslinked polyethylene in an aged hot-water pipe, *Polym. Eng. Sci.* 30 (1990) 202–210.
- [69] J.P. Luongo, Effect of oxidation on polyethylene morphology, *J. Polym. Sci. [B]*. 1 (1963) 141–143. doi:10.1002/pol.1963.110010307.
- [70] G. Dörner, R.W. Lang, Influence of various stabilizer systems on the ageing behavior of PE–MD— I. Hot-water ageing of compression molded plaques, *Polym. Degrad. Stab.* 62 (1998) 421–430.
- [71] M. Da Cruz, Approche multi-échelle du vieillissement thermo-oxydatif du polyéthylène utilisé dans les applications de génie civil et de BTP, PhD Thesis, Université Paris-Est, 2015.
- [72] Q. Fu, Y. Men, G. Strobl, A molar mass induced transition in the yielding properties of linear polyethylene, *Polymer*. 44 (2003) 1941–1947. doi:10.1016/S0032-3861(03)00036-3.
- [73] M.A. Kennedy, A.J. Peacock, L. Mandelkern, Tensile Properties of Crystalline Polymers: Linear Polyethylene, *Macromolecules*. 27 (1994) 5297–5310. doi:10.1021/ma00097a009.
- [74] Y.-C. Hsu, M.P. Weir, R.W. Truss, C.J. Garvey, T.M. Nicholson, P.J. Halley, A fundamental study on photo-oxidative degradation of linear low density polyethylene films at embrittlement, *Polymer*. 53 (2012) 2385–2393. doi:10.1016/j.polymer.2012.03.044.
- [75] H.J. Oswald, E. Turi, The deterioration of polypropylene by oxidative degradation, *Polym. Eng. Sci.* 5 (1965) 152–158. doi:10.1002/pen.760050312.
- [76] T. Kagiya, S. Nishimoto, Y. Watanabe, M. Kato, Importance of the amorphous fraction of polypropylene in the resistance to radiation-induced oxidative degradation, *Polym. Degrad. Stab.* 12 (1985) 261–275. doi:10.1016/0141-3910(85)90094-1.
- [77] B. Fayolle, Fragilisation des polymères induite par dégradation, aspect cinétiques, (2009).
- [78] M.J. McCreedy, J.M. Schultz, J.S. Lin, R.W. Hendricks, Effect of crystallization time on the properties of melt-crystallized linear polyethylene, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 17 (1979) 725–740. doi:10.1002/pol.1979.180170501.
- [79] C. Hedesiu, D.E. Demco, R. Kleppinger, A.A. Buda, B. Blümich, K. Remerie, V.M. Litvinov, The effect of temperature and annealing on the phase composition, molecular mobility and the thickness of domains in high-density polyethylene, *Polymer*. 48 (2007) 763–777. doi:10.1016/j.polymer.2006.12.019.
- [80] X. Shi, J. Wang, S. Stapf, C. Mattea, W. Li, Y. Yang, Effects of thermo-oxidative aging on chain mobility, phase composition, and mechanical behavior of high-density polyethylene, *Polym. Eng. Sci.* 51 (2011) 2171–2177. doi:10.1002/pen.21988.
- [81] H. Matsuda, T. Aoike, H. Uehara, T. Yamanobe, T. Komoto, Overlapping of different rearrangement mechanisms upon annealing for solution-crystallized polyethylene, *Polymer*. 42 (2001) 5013–5021.
- [82] F.B. Abdelaal, R.K. Rowe, Y.G. Hsuan, R. Awad, Effect of high temperatures on the physical and mechanical properties of HDPE geomembranes in air, *Geosynth. Int.* 22 (2015) 207–224. doi:10.1680/gein.15.00006.
- [83] F. Khabbaz, A.-C. Albertsson, S. Karlsson, Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene ®lms exposed to thermo-oxidation, *Polym. Degrad. Stab.* (1999) 12.
- [84] D.R. Rueda, J. Martinez-Salazar, F.J. Balt-Calleja, Annealing effects in lamellar linear polyethylene as revealed by microhardness, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 834–838. doi:10.1007/BF00585723.

- [85] S. Song, J. Feng, P. Wu, Annealing of melt-crystallized polyethylene and its influence on microstructure and mechanical properties: A comparative study on branched and linear polyethylenes, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 49 (2011) 1347–1359. doi:10.1002/polb.22304.
- [86] R.K. Rowe, H.P. Sangam, Durability of HDPE geomembranes, *Geotext. Geomembr.* 20 (2002) 77–95. doi:10.1016/S0266-1144(02)00005-5.
- [87] Y.G. Hsuan, R.M. Koerner, Antioxidant Depletion Lifetime in High Density Polyethylene Geomembranes, *J. Geotech. Geoenvironmental Eng.* 124 (1998) 532–541. doi:10.1061/(ASCE)1090-0241(1998)124:6(532).
- [88] J. Luston, Physical loss of stabilizers from polymers, *Dev. Polym. Stab.* (1986) 185–240.
- [89] N. Haider, S. Karlsson, Loss and transformation products of the aromatic antioxidants in MDPE film under long-term exposure to biotic and abiotic conditions, *J. Appl. Polym. Sci.* 85 (2002) 974–988. doi:10.1002/app.10432.
- [90] M. Ben Hassine, Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid, Paris, ENSAM, 2013. <http://www.theses.fr/2013ENAM0048> (accessed February 6, 2017).
- [91] E. Richaud, C. Monchy-Leroy, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Kinetic modelling of stabilization coupled with stabilizer loss by evaporation. Case of dithioester stabilized polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 2004–2014. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.07.017.
- [92] M. Lundbäck, C. Strandberg, A.-C. Albertsson, M.S. Hedenqvist, U.W. Gedde, Loss of stability by migration and chemical reaction of Santonox® R in branched polyethylene under anaerobic and aerobic conditions, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 1071–1078. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.07.010.
- [93] E. Richaud, Durabilité des Géotextiles en Polypropylène, (n.d.) 180.
- [94] X. Colin, J. Verdu, B. Rabaud, Stabilizer thickness profiles in polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by bleach, *Polym. Eng. Sci.* 51 (2011) 1541–1549. doi:10.1002/pen.21902.
- [95] P.D. Calvert, N.C. Billingham, Loss of additives from polymers: A theoretical model, *J. Appl. Polym. Sci.* 24 (1979) 357–370. doi:10.1002/app.1979.070240205.
- [96] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, 2d ed, Clarendon Press, Oxford, [Eng], 1975.
- [97] T. Begley, L. Castle, A. Feigenbaum, R. Franz, K. Hinrichs, T. Lickly, P. Mercea, M. Milana, A. O'Brien, S. Rebre, R. Rijk, O. Piringer, Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics, *Food Addit. Contam.* 22 (2005) 73–90. doi:10.1080/02652030400028035.
- [98] C. Pons, Durabilité des géomembranes en polyéthylène haute densité utilisées dans les installations de stockage de déchets non dangereux, PhD Thesis, Université Paris-Est, 2012.
- [99] J.Y. Moisan, Diffusion des additifs du polyéthylène—I, *Eur. Polym. J.* 16 (1980) 979–987. doi:10.1016/0014-3057(80)90180-9.
- [100] K. Möller, T. Gevert, A. Holmström, Examination of a low density polyethylene (LDPE) film after 15 years of service as an air and water vapour barrier, *Polym. Degrad. Stab.* 73 (2001) 69–74. doi:10.1016/S0141-3910(01)00067-2.
- [101] B. Fayolle, J. Verdu, *Vieillessement physique des matériaux polymères*, Techniques de l'ingénieur, 2005.
- [102] K. Möller, T. Gevert, An FTIR solid-state analysis of the diffusion of hindered phenols in low-density polyethylene (LDPE): The effect of molecular size on the diffusion coefficient, *J. Appl. Polym. Sci.* 51 (1994) 895–903. doi:10.1002/app.1994.070510512.
- [103] J.K. Han, J. Miltz, B.R. Harte, J.R. Giacini, J.I. Gray, Loss of 2-tertiary-butyl-4-methoxy phenol (BHA) from high-density polyethylene film, *Polym. Eng. Sci.* 27 (1987) 934–938. doi:10.1002/pen.760271303.
- [104] K. Möller, T. Gevert, A solid-state investigation of the desorption/evaporation of hindered phenols from low density polyethylene using FTIR and UV spectroscopy with integrating sphere: The effect of molecular size on the desorption, *J. Appl. Polym. Sci.* 61 (1996) 1149–1162. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19960815)61:7<1149::AID-APP11>3.0.CO;2-T.



- [105] E. Picard, J.-F. Gérard, E. Espuche, Reinforcement of the Gas Barrier Properties of Polyethylene and Polyamide Through the Nanocomposite Approach: Key Factors and Limitations, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. D'IFP Energ. Nouv.* 70 (2015) 237–249. doi:10.2516/ogst/2013145.
- [106] D.N. Bikiaris, K.S. Triantafyllidis, HDPE/Cu-nanofiber nanocomposites with enhanced antibacterial and oxygen barrier properties appropriate for food packaging applications, *Mater. Lett.* 93 (2013) 1–4. doi:10.1016/j.matlet.2012.10.128.
- [107] M.A. Busolo, J.M. Lagaron, Oxygen scavenging polyolefin nanocomposite films containing an iron modified kaolinite of interest in active food packaging applications, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 16 (2012) 211–217. doi:10.1016/j.ifset.2012.06.008.
- [108] M.C. Carrera, E. Erdmann, H.A. Destéfani, Barrier Properties and Structural Study of Nanocomposite of HDPE/Montmorillonite Modified with Polyvinylalcohol, *J. Chem.* 2013 (2013) 1–7. doi:10.1155/2013/679567.
- [109] D.E. Mouzakis, J. Karger-Kocsis, others, Effects of gasoline absorption on the tensile impact response of HDPE/Selar™ laminar microlayer composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 68 (1998) 561–569.
- [110] R. Waché, Caractérisation et formulations de Polyéthylènes chargés avec des argiles. Propriétés barrière des nanocomposites obtenus, Bretagne Occidentale, 2004.
- [111] M.H. Klopffer, B. Flaconnèche, Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review, *Oil Gas Sci. Technol.* 56 (2001) 223–244. doi:10.2516/ogst:2001021.
- [112] R. Charifou, Optimisation des propriétés barrière de matériaux polymères par association avec des composés inorganiques pour des applications biomédicales: influence des approches nanocomposites et dépôts de couches minces siliciées, (n.d.) 233.
- [113] R.B. Anderson, Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller Equation <sup>1</sup>, *J. Am. Chem. Soc.* 68 (1946) 686–691. doi:10.1021/ja01208a049.
- [114] H.L. Frisch, “Diffusion in polymers” edited by J. Crank and G. S. Park, Academic Press, London and New York, 1968; 452 pg, *J. Appl. Polym. Sci.* 14 (1970) 1657–1657. doi:10.1002/app.1970.070140623.
- [115] N. Thomas, A.H. Windle, Transport of methanol in poly(methyl methacrylate), *Polymer.* 19 (1978) 255–265. doi:10.1016/0032-3861(78)90218-5.
- [116] A.K. Doolittle, Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space, *J. Appl. Phys.* 22 (1951) 1471–1475. doi:10.1063/1.1699894.
- [117] M. Bertoldo, F. Ciardelli, Water extraction and degradation of a sterically hindered phenolic antioxidant in polypropylene films, *Polymer.* 45 (2004) 8751–8759. doi:10.1016/j.polymer.2004.10.044.
- [118] L.-A. Fillot, S. Ghiringhelli, C. Prebet, S. Rossi, Biofuels Barrier Properties of Polyamide 6 and High Density Polyethylene, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. D'IFP Energ. Nouv.* 70 (2015) 335–351. doi:10.2516/ogst/2013213.
- [119] N.S. Murthy, M. Stamm, J.P. Sibilía, S. Krimm, Structural changes accompanying hydration in nylon 6, *Macromolecules.* 22 (1989) 1261–1267. doi:10.1021/ma00193a043.
- [120] A.H. Torres, J.R. d'Almeida, J.-P. Habas, Aging of HDPE pipes exposed to diesel lubricant, *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 50 (2011) 1594–1599.
- [121] A. Habas-Ulloa, J.-R.M. D'Almeida, J.-P. Habas, Creep behavior of high density polyethylene after aging in contact with different oil derivatives, *Polym. Eng. Sci.* 50 (2010) 2122–2130. doi:10.1002/pen.21743.
- [122] F. Djouani, B. Patel, E. Richaud, B. Fayolle, J. Verdu, Antioxidants loss kinetics in polyethylene exposed to model ethanol based biofuels, *Fuel.* 93 (2012) 502–509. doi:10.1016/j.fuel.2011.10.064.
- [123] J. Hassinen, Deterioration of polyethylene pipes exposed to chlorinated water, *Polym. Degrad. Stab.* 84 (2004) 261–267. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2003.10.019.
- [124] G.D. Smith, K. Karlsson, U.W. Gedde, Modeling of antioxidant loss from polyolefins in hot-water applications. I: Model and application to medium density polyethylene pipes, *Polym. Eng. Sci.* 32 (1992) 658–667. doi:10.1002/pen.760321004.

- [125] W. Mueller, I. Jakob, Oxidative resistance of high-density polyethylene geomembranes, *Polym. Degrad. Stab.* 79 (2003) 161–172. doi:10.1016/S0141-3910(02)00269-0.
- [126] M. D'Amato, A. Dorigato, L. Fambri, A. Pegoretti, High performance polyethylene nanocomposite fibers, *Express Polym. Lett.* 6 (2012) 954–964. doi:10.3144/expresspolymlett.2012.101.
- [127] A. Ramazani, M.G. Saremi, B.N. Amoli, H. Izadi, Production and characterization of UHMWPE/fumed silica nanocomposites, *Polym. Compos.* 33 (2012) 1858–1864. doi:10.1002/pc.22323.
- [128] K. Chrissafis, K.M. Paraskevopoulos, I. Tsiaoussis, D. Bikiaris, Comparative study of the effect of different nanoparticles on the mechanical properties, permeability, and thermal degradation mechanism of HDPE, *J. Appl. Polym. Sci.* 114 (2009) 1606–1618. doi:10.1002/app.30750.
- [129] A. Dorigato, M. D'Amato, A. Pegoretti, Thermo-mechanical properties of high density polyethylene – fumed silica nanocomposites: effect of filler surface area and treatment, *J. Polym. Res.* 19 (2012). doi:10.1007/s10965-012-9889-2.
- [130] F. Bondioli, A. Dorigato, P. Fabbri, M. Messori, A. Pegoretti, High-density polyethylene reinforced with submicron titania particles, *Polym. Eng. Sci.* 48 (2008) 448–457. doi:10.1002/pen.20973.
- [131] F. Bondioli, A. Dorigato, P. Fabbri, M. Messori, A. Pegoretti, Improving the creep stability of high-density polyethylene with acicular titania nanoparticles, *J. Appl. Polym. Sci.* 112 (2009) 1045–1055. doi:10.1002/app.29472.
- [132] E. Helal, C. Pottier, E. David, M. Fréchette, N.R. Demarquette, Polyethylene/thermoplastic elastomer/Zinc Oxide nanocomposites for high voltage insulation applications: Dielectric, mechanical and rheological behavior, *Eur. Polym. J.* 100 (2018) 258–269. doi:10.1016/j.eurpolymj.2018.02.004.
- [133] E. Picard, A. Vermogen, J.-F. Gérard, E. Espuche, Influence of the compatibilizer polarity and molar mass on the morphology and the gas barrier properties of polyethylene/clay nanocomposites, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 46 (2008) 2593–2604. doi:10.1002/polb.21584.
- [134] E. Jacquelot, E. Espuche, J.-F. Gérard, J. Duchet, P. Mazabraud, Morphology and gas barrier properties of polyethylene-based nanocomposites, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 44 (2006) 431–440. doi:10.1002/polb.20707.
- [135] R.M. Barrer, J.H. Petropoulos, Diffusion in heterogeneous media: lattices of parallelepipeds in a continuous phase, *Br. J. Appl. Phys.* 12 (1961) 691–697. doi:10.1088/0508-3443/12/12/322.
- [136] L.E. Nielsen, Models for the Permeability of Filled Polymer Systems, *J. Macromol. Sci. Part - Chem.* 1 (1967) 929–942. doi:10.1080/10601326708053745.
- [137] K.D. Pont, Nanocomposites à matrice élastomère à base de charges lamellaires synthétiques alpha-ZrP: influence de la modification des charges sur les propriétés mécaniques et barrière aux gaz, (n.d.) 341.
- [138] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Sorption of water in nylon 6-clay hybrid, *J. Appl. Polym. Sci.* 49 (1993) 1259–1264. doi:10.1002/app.1993.070490715.
- [139] A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Nylon 6–Clay Hybrid, *MRS Proc.* 171 (1989). doi:10.1557/PROC-171-45.
- [140] G. Gorrasi, M. Tortora, V. Vittoria, D. Kaempfer, R. Mülhaupt, Transport properties of organic vapors in nanocomposites of organophilic layered silicate and syndiotactic polypropylene, *Polymer.* 44 (2003) 3679–3685. doi:10.1016/S0032-3861(03)00284-2.
- [141] M. Tortora, G. Gorrasi, V. Vittoria, G. Galli, S. Ritrovati, E. Chiellini, Structural characterization and transport properties of organically modified montmorillonite/polyurethane nanocomposites, *Polymer.* 43 (2002) 6147–6157. doi:10.1016/S0032-3861(02)00556-6.
- [142] M. Sabard, Étude de films PA6 et nanocomposites: effet des conditions de procédé et des nanocharges sur la morphologie et les propriétés de sorption à l'eau et à l'éthanol, (n.d.) 316.

- [143] A. Dorigato, A. Pegoretti, J. Kolařík, Nonlinear tensile creep of linear low density polyethylene/fumed silica nanocomposites: Time-strain superposition and creep prediction, *Polym. Compos.* 31 (2010) 1947–1955. doi:10.1002/pc.20993.
- [144] Y. Lv, Y. Huang, M. Kong, J. Yang, Q. Yang, G. Li, Creep lifetime prediction of polypropylene/clay nanocomposites based on a critical failure strain criterion, *Compos. Sci. Technol.* 96 (2014) 71–79. doi:10.1016/j.compscitech.2014.03.011.
- [145] M. Ganß, B.K. Satapathy, M. Thunga, R. Weidisch, P. Pötschke, A. Janke, Temperature Dependence of Creep Behavior of PP–MWNT Nanocomposites, *Macromol. Rapid Commun.* 28 (2007) 1624–1633. doi:10.1002/marc.200700288.

## CHAPITRE II : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

---

Introduction.....	85
I. Présentation des matériaux d'étude.....	85
I.1 Le HDPE .....	85
I.2 L'agent colorant.....	86
I.3 Les charges .....	86
I.3.1 Silice pyrogénée traitée hydrophobe .....	86
I.3.2 Graphite.....	87
I.3.3 Montmorillonite (MMT) .....	88
I.3.4 Oxyde de Zinc (ZnO) .....	90
I.4 L'antioxydant de dopage .....	91
II. Mise en œuvre des composites à base HDPE .....	91
II.1 Mise en œuvre des composites HDPE-SiO <sub>2</sub> .....	91
II.2 Mise en œuvre des composites HDPE-Graphite, MMT et ZnO .....	92
III. Techniques de caractérisation expérimentale .....	94
III.1 Morphologie, rhéologie et masses molaires .....	94
III.1.1 Morphologie .....	94
III.1.2 Propriétés rhéologiques à l'état fondu .....	95
III.1.3 Masses molaires .....	95
III.2 Caractérisation microstructurale .....	96
III.2.1 Calorimétrie différentielle à balayage.....	96
III.2.2 Diffraction des rayons X aux grands angles.....	97
III.2.3 Diffraction des rayons X aux petits angles .....	98
III.3 Stabilité thermique.....	99
III.3.1 Analyse thermogravimétrique .....	99
III.3.1 Temps d'induction à l'oxydation .....	99
III.4 Caractérisation thermomécanique .....	100
III.4.1 Essais de traction à température ambiante .....	100
III.4.2 Résistance au fluage à haute température .....	101
III.5 Etude des phénomènes de transport.....	101
III.5.1 Essais de sorption à 60°C.....	102

III.5.2 Etude de la cinétique d'extraction d'oligomères et d'antioxydants .....	103
Conclusion .....	105
Références bibliographiques.....	106

## **Introduction**

L'objectif de ce chapitre est, d'une part de présenter les différents types de matériaux étudiés et d'autre part, de décrire les différentes techniques d'analyse utilisées pour caractériser les évolutions, dans le temps, des caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des composites à base HDPE aux différentes échelles structurales.

Une première partie sera axée sur la présentation des principales caractéristiques de la matrice HDPE de base choisie et des charges utilisées pour nos deux problématiques à savoir le renforcement des propriétés thermomécaniques et l'amélioration des propriétés barrière en milieu solvant.

Dans cette partie nous détaillerons entre autres les différentes caractéristiques (taille, forme, traitements de surface, etc...) du renfort inorganique sélectionné pour les aspects de renforcement thermomécanique et des deux charges lamellaires adoptées pour notre deuxième problématique d'immersion en essences.

Nous nous attacherons aussi à présenter la troisième charge sphérique utilisée dans cette étude à titre de comparaison afin d'évaluer l'influence des effets de tortuosité pendant les processus de sorption. Enfin nous décrirons l'antioxydant de dopage utilisé dans le cadre de l'étude sur les phénomènes d'extraction.

Dans une deuxième partie seront ensuite présentés les divers moyens et étapes de mise en œuvre propres à chaque problématique alors que la dernière partie de ce chapitre visera à décrire les différentes techniques expérimentales de caractérisations utilisées pour l'évaluation des propriétés d'usage des composites avant et après traitement (recuit et immersion solvant).

## **I. Présentation des matériaux d'étude**

### **I.1 Le HDPE**

Le PE choisi pour nos travaux est un HDPE fourni par la société TOTAL Petrochemicals sous le nom de HDPE XRT70. Il est essentiellement destiné aux applications de type « pipe ». Les principales propriétés d'usage de ce HDPE sont exposées dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 : Propriétés initiales d'usage du HDPE XRT70 d'après les données fournisseur

	Masse volumique* (g.m <sup>-3</sup> )	Melt flow rate*(MFR) à 190°C et 5kg (g/10min)	Température de fusion ** (°C)	Temps d'induction à l'oxydation à 200°C *** (min)	Module élastique ****(MPa)	Limite élastique ****(MPa)	Déformation à rupture ****(%)
HDPE XRT70	0.947	0.7	129	172	850	23	≥ 350

\* Mesure effectuée suivant la norme ISO 1133/T et 1183

\*\* Mesure par DSC à une vitesse de montée en température de 10°C/min sous atmosphère inerte

\*\*\* Mesure par DSC selon la norme ISO 11357-6

\*\*\*\* Mesures effectuées suivant la norme ISO 527

Selon les données fournies par le fournisseur ce polymère possède une large distribution de masse molaire lui conférant d'excellentes propriétés de mise en œuvre. Il est aussi muni d'une formulation optimisée d'additifs lui offrant notamment une très bonne résistance à la thermo-oxydation.

## I.2 L'agent colorant

Pour les besoins de la première problématique de renforcement thermomécanique un masterbatch d'agent colorant noir a dû être incorporé à la matrice HDPE XRT70 de base. Ce colorant est composé entre autres de particules de noir de carbone et de carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) noyées dans une matrice LLDPE.

## I.3 Les charges

Concernant la présentation des différentes charges utilisées, nous présenterons dans un premier temps les spécificités de la silice choisie pour le renforcement thermomécanique du HDPE. Nous exposerons ensuite les principales caractéristiques des charges lamellaires (Graphite et Montmorillonite) ainsi que celles des charges sphériques ZnO adoptées dans une optique d'amélioration des propriétés barrière aux essences.

### I.3.1 Silice pyrogénée traitée hydrophobe

Le renfort privilégié pour le renforcement thermomécanique est une nanosilice pyrogénée traitée hydrophobe fournie par Evonik sous le nom d'AEROSIL®R974. Elle peut être utilisée en tant qu'adjuvant pour des applications telles que les caoutchoucs silicones, vernis, peintures ou encore les thermoplastiques. Elle possède une surface spécifique de 170 ± 20 m<sup>2</sup>/g et une teneur en SiO<sub>2</sub> de 99.8%.

Elle est composée de particules sphériques élémentaires de 12 nm combinées entre elles pour former des agrégats de taille moyenne comprise entre 50 et 100 nm. Ces agrégats sont sujets à un

phénomène d'agglomération pour créer des entités physiques d'environ 40  $\mu\text{m}$  qui peuvent être partiellement détruites pendant les différentes opérations de mise en œuvre.

A la base considérées comme hydrophiles, les particules de silice sont traitées en surface par du diméthylchlorosilane (DDS) afin de favoriser les interactions avec des matrices apolaires telles que le HDPE (Figure II.1).

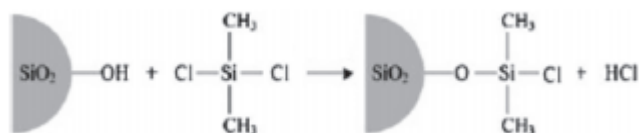


Figure II.2 : Réaction de silanisation de particules de  $\text{SiO}_2$  par DDS [1]

### I.3.2 Graphite

Le graphite est la forme la plus stable du carbone pur à pression et à température ambiante. Le graphite est une espèce minérale qui possède une structure lamellaire dont les plans sont espacés de 3,35Å et constitués d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone disposés en nid d'abeilles (Figure II.2). Les liaisons au sein des plans sont covalentes alors que les liaisons inter-planaires sont de type Van der Waals (liaisons faibles).

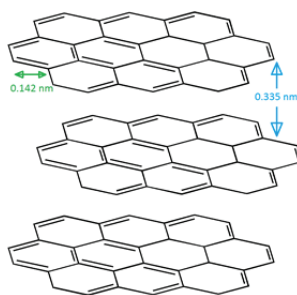


Figure II.2 : Structure du Graphite [2]

Une forme dérivée souvent retrouvée industriellement est le graphite expansé qui est produit par l'expansion du graphite naturel. Il possède une structure lamellaire similaire mais avec une surface spécifique plus importante que celle du graphite naturel (17  $\text{m}^2/\text{g}$ ) et une masse volumique apparente moins élevée.

Le graphite utilisé pour nos recherches a été fourni par la Société IMERYS graphite & Carbon sous le nom de TIMREX C-THERM001. Ce graphite possède une surface spécifique de 25  $\text{m}^2/\text{g}$  et une masse volumique apparente de 0.15  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Au vu des clichés MEB réalisés (Figure II.3) la longueur caractéristique des charges est d'environ 50  $\mu\text{m}$  avec un facteur de forme relativement élevé ( $\tau \sim 20$ ).



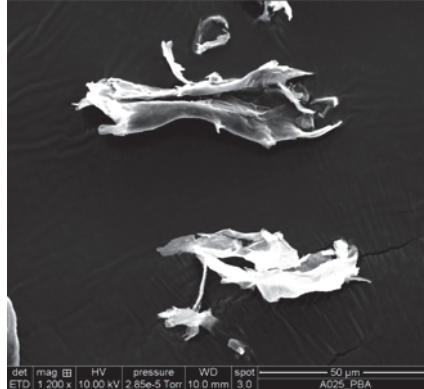


Figure II.3 : Cliché MEB effectué sur charges de graphite

### I.3.3 Montmorillonite (MMT)

La Montmorillonite (MMT) est une argile cationique anisotrope très largement répandue dans la nature faisant partie de la famille des phyllosilicates qui sont des minéraux aluminosilicatés. Elle se présente sous forme de feuillets constitués par deux couches tétraédriques (T) de  $\text{SiO}_4$  encadrant une couche octaédrique (O) composée d'atomes d'oxygène ou d'hydroxyles dont les centres sont occupés par des atomes de magnésium ou d'aluminium. La structure cristalline de la MMT est présentée en Figure II.4.

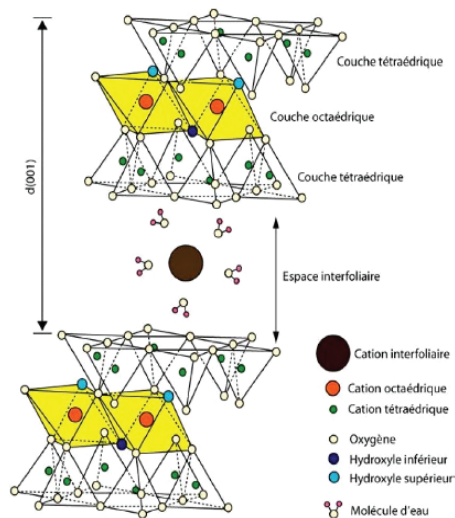


Figure II.4 : Structure cristalline de la MMT [3]

L'espace entre feuillets, qui est chargé positivement dans le cas de la MMT, peut être amené à gonfler notamment à cause de la forte affinité des cations interfoliaires initialement présents avec les molécules hydrophiles comme l'eau. Intrinsèquement hydrophiles, les charges argileuses ne présentent que peu d'affinité avec les chaînes polymères. C'est pourquoi il est possible de réaliser des traitements organophiles par échange cationique : les cations de l'espace interfoliaire sont

remplacés par un cation contenant une longue chaîne alkyle (Figure II.5). Le squelette carboné augmente le degré organophile de la MMT tout en gonflant l'espace entre feuillets.

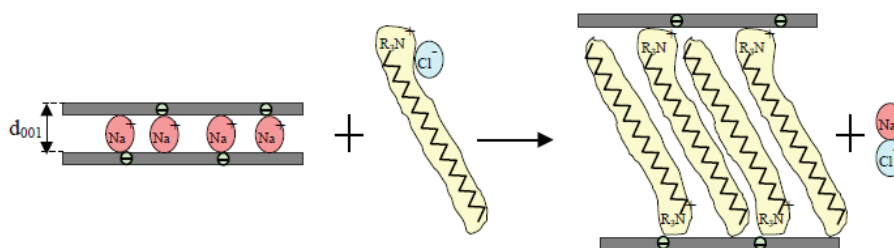


Figure II.5 : Structure cristalline de la MMT [3]

La MMT adoptée pour nos travaux de recherche a été fournie par la société BYK additives & instruments sous le nom de BYK2BLOCK-1200. Elle est couramment utilisée en tant qu'additif afin de réduire la perméabilité aux gaz pour des applications type « packaging ».

D'après l'étude ATG effectuée sous air (Figure II.6), cette MMT a subi un traitement organophile afin d'augmenter l'affinité avec les polymères de nature apolaire comme le HDPE. Le taux d'espèce organophile a été évalué à 15% massique alors qu'une perte en eau < 3% est visible entre 20 et 200°C.

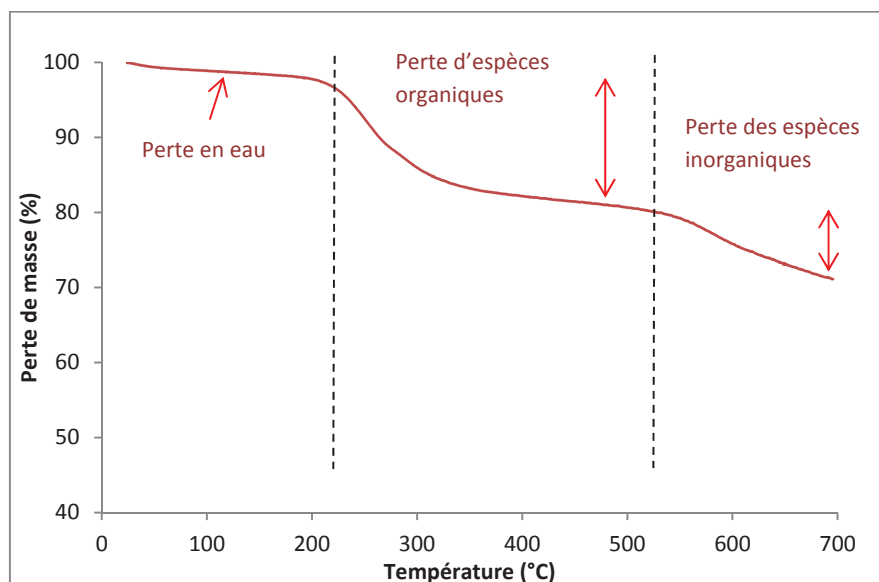


Figure II.6 : Etude ATG sous air de la MMT-BYK réalisée à une montée en température à 10°C/min

La masse volumique apparente de la MMT-BYK est de  $0.575 \text{ g.cm}^{-3}$  tandis que la longueur caractéristique des plaquettes est comprise entre 1-10  $\mu\text{m}$  avec un facteur de forme  $\tau$  moins élevé (5-10) que les charges lamellaires de graphite.

### I.3.4 Oxyde de Zinc (ZnO)

Des particules sphériques de ZnO ont été utilisées à titre comparatif afin d'évaluer l'influence des effets de tortuosité induit respectivement par les différentes charges (sphériques, lamellaires) adoptées pour l'amélioration des propriétés barrière aux essences.

Le ZnO est un composé chimique qui se présente en général sous forme d'une poudre de couleur blanc cassé à jaune pâle. Il peut être retrouvé naturellement sous forme de zincite de couleur allant du jaune au rouge due à la présence d'impuretés de manganèse. La grande majorité du ZnO utilisé en tant qu'adjuvant est produite et purifiée industriellement d'où sa couleur blanche. Cet oxyde peut cristalliser sous trois formes différentes dont la forme hexagonale wurtzite [4] qui est la forme la plus stable thermodynamiquement.

Diverses tailles et morphologies de ZnO peuvent être retrouvées dans la littérature dont certaines ont été reportées par Moezzi et al [4]. Toutefois la forme sphérique semble être la forme de charge utilisée de manière prédominante en ce qui concerne les approches nanocomposites.

Le ZnO est considéré comme un composé « environmentally friendly » de surface spécifique généralement faible (1-12 m<sup>2</sup>/g) avec une forte capacité d'absorption aux UV [4], c'est pourquoi il est souvent retrouvé dans l'industrie des cosmétiques. Incorporé au sein de matrices polymères il peut aussi être utilisé pour améliorer les propriétés mécaniques, antimicrobiennes et barrière [5].

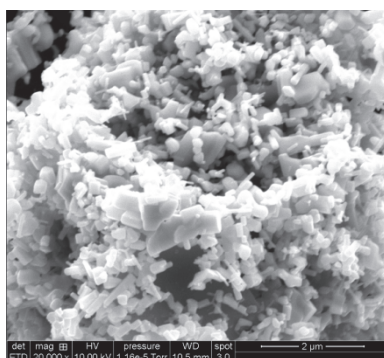


Figure II.7 : Morphologie nodulaire des particules de ZnO utilisées

Les particules de ZnO utilisées dans notre étude ont été fournies par la société Naxagoras Technology et présentent une morphologie nodulaire avec une taille variant de 0.1 à 1 µm (Figure II.7). Les études ATG préalablement effectuées ont décelé une légère prise en eau d'environ 0.6% des particules et montrent qu'aucun traitement organophile ne leur ont été appliqués.

## I.4 L'antioxydant de dopage

L'Irganox B225 fourni par la société BASF est un mélange équimassique d'Irganox 1010 (antioxydant primaire) et d'Irgafos 168 (antioxydant secondaire) dont la structure chimique et les principales solubilités sont exposées en Figure II.8. Ce mélange d'antioxydants est fréquemment utilisé dans la stabilisation thermique de polyoléfines notamment pour ses effets de synergie induits en terme de tenue thermo-oxydative.

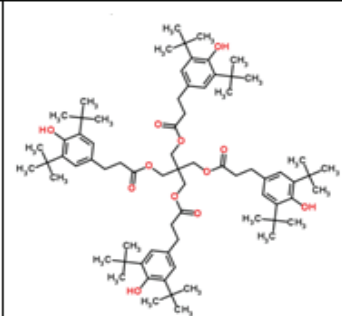
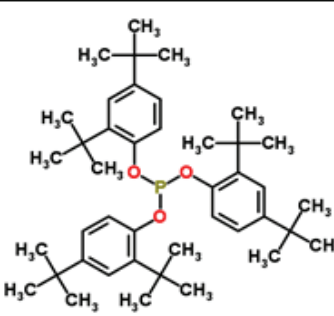
		Irganox 1010 (% w/w)	Irgafos 168 (% w/w)
Masse molaire (g/mol)		1178	646.9
Solubilité (25°C)	Toluène	48	30
	Ethanol	< 0.1	0.1
	Acétone	< 50	1
Structure chimique			

Figure II.8 : Structure chimique, masse molaire et solubilités de l'Irganox 1010 et de l'Irgafos 168

Ce stabilisant thermique a été choisi pour notre seconde problématique comportementale en immersion solvant et a été incorporé dans un composite HDPE-MMT afin de distinguer une potentielle rétention d'antioxydant par les feuillets de Montmorillonite et d'évaluer l'effet d'un dopage sur les phénomènes de sorption et de perte d'antioxydants.

## II. Mise en œuvre des composites à base HDPE

### II.1 Mise en œuvre des composites HDPE-SiO<sub>2</sub>

#### ➤ Mélangeur interne

Pour des raisons de clarté les composites HDPE-Silice ont été nommés en fonction du taux de charges et d'agent colorant incorporés comme indiqué dans le Tableau II.2. Afin d'analyser l'impact des nanocharges de silice sur les propriétés physico-chimiques du HDPE des nanocomposites avec différentes fractions massiques de silice (2.5, 5, 7.5, 10 et 15 wt%) ont été préparés par mélangeur interne de type Haake PolyLab (Haake <sup>TM</sup> Rheomix).

A l'aide de deux rotors à rouleaux rotatifs les formulations chargées en silice ont été préparées à 160°C à une vitesse de 60 tr/min pendant 15 minutes selon un processus divisé en deux étapes : une première étape de mélange des compounds de HDPE + masterbatch d'agent colorant pendant 5 minutes suivie d'une deuxième étape d'incorporation et de mélange des particules de silice avec le mélange fondu. Deux matériaux référence à savoir le HDPE vierge et le polymère muni de colorant (HDPE-1C) ont aussi été mis en œuvre pendant 10 minutes afin d'évaluer l'effet du colorant sur les propriétés globales de la matrice HDPE.

Tableau II.2 : Composition et temps de mise en œuvre des matériaux références et des composites HDPE-Silice

Nom de code	Agent colorant (wt %)	Taux de silice (wt %)	Temps de mélange (min)
HDPE	0	0	10
HDPE-1C	1	0	10
HDPE-1C-2.5Si	1	2.5	15
HDPE-1C-5Si	1	5	15
HDPE-1C-7.5Si	1	7.5	15
HDPE-1C-10Si	1	10	15
HDPE-1C-15Si	1	15	15

Pendant la période de mélange, la température et le couple générés ont été continuellement enregistrés pour évaluer l'état de stabilisation du mélange fondu. Chaque formulation a ensuite été refroidie à température ambiante et broyée afin d'être plus facilement mise en forme.

➤ Pressage à chaud

La mise en forme des composites HDPE-SiO<sub>2</sub> sous forme de plaques ( $e = 1\text{mm}$ ) a été réalisée par pressage de broyats à 190°C sous 20 bar pendant 2 minutes puis sous 100 bar pendant 3 minutes entre films de papiers Téflon suivi d'un refroidissement à l'air ambiant. Une étape de préchauffe de 2 minutes a été préalablement réalisée avant l'étape de pressage à chaud.

## II.2 Mise en œuvre des composites HDPE-Graphite, MMT et ZnO

Afin d'étudier l'impact des différentes charges sur les phénomènes de transport, des composites à base HDPE contenant différents taux massique de charges (Graphite, MMT et ZnO) ont été préparés sous forme de granulés par la société NAXAGORAS Technology selon un procédé d'extrusion breveté (EP2181067). Ces composites sont présentés dans le Tableau II.3.

Tableau II.3 : Noms et compositions des différents composites à base HDPE mis en œuvre pour l'étude comportementale en immersion solvant

Nom de code	Pourcentage HDPE (wt%)	Pourcentage ZnO (wt%)	Pourcentage Graphite (wt%)	Pourcentage MMT (wt%)	Pourcentage Irganox B225 (wt%)
HDPE	100	/	/	/	/
HDPE-Z4	96	4	/	/	/
HDPE-Z15	85	15	/	/	/
HDPE-G4	96	/	4	/	/
HDPE-G10	90	/	10	/	/
HDPE-G15	85	/	15	/	/
HDPE-M4B1	95	/	/	4	1
HDPE-M15	85	/	/	15	/

En parallèle de l'étude menée sur l'impact de différentes charges sur les phénomènes de transport, une formulation HDPE-MMT dopée en Irganox B225 (HDPE-M4B1) a été préparée afin d'analyser la cinétique d'extraction d'espèces stabilisantes et de distinguer une potentielle intercalation/rétention de l'antioxydant entre feuillets de MMT.

A la suite de cette étape de compoundage deux mises en œuvre industrielles distinctes ont été réalisées :

- Le procédé d'injection effectué par la Société NAXAGORAS a servi à la mise en forme de plaques d'épaisseur 1 mm afin d'étudier les propriétés physico-chimiques des différents composites (morphologie, phénomènes de sorption, etc...) en laboratoire.
- Le procédé d'extrusion industrielle a été utilisé pour la confection de tubes lisses de diamètre interne 6 mm et externe 8.1 mm dans le but d'étudier les phénomènes d'extraction d'oligomères et d'antioxydants. Pour ce faire une extrudeuse industrielle monovis (Figure II.9) de type Davis Standard avec un L/D = 25 a été adoptée. La température de mise en œuvre a été contrôlée par des éléments chauffant entre 190 et 220°C tout au long de la

filière. Une fois calibrée en sortie d'extrudeuse la paraison a été refroidie à l'aide de canaux de refroidissements dans lesquels circule un fluide caloporteur (eau).

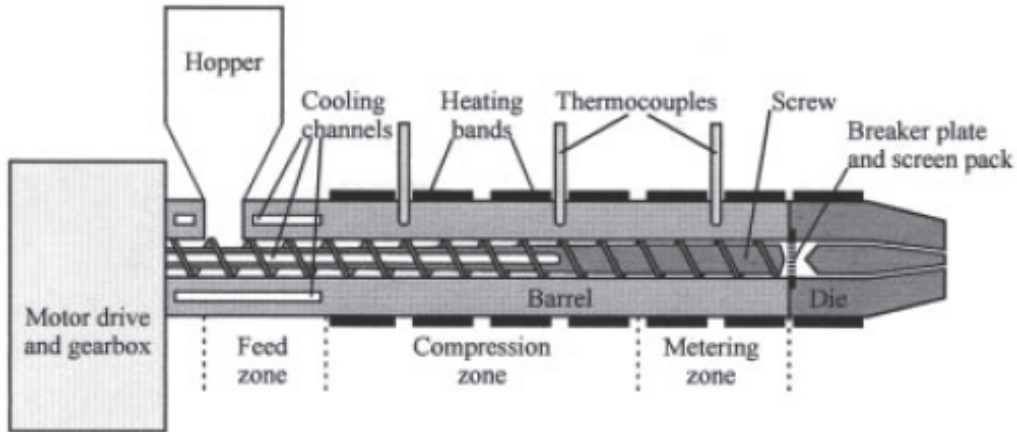


Figure II.9 : Différents éléments d'une extrudeuse monovis

A noter qu'en amont de ces deux types de mise en œuvre des tubes lisses de HDPE non chargés de diamètre interne 8.3 mm et de diamètre externe 10.4 mm ont été préalablement confectionnés pour des essais de « processabilité ». Ces tubes ont été mis à profit afin d'effectuer une étude industrielle préliminaire sur le phénomène d'extraction d'antioxydants dans les différents solvants d'études ultérieurement présentés.

### III. Techniques de caractérisation expérimentale

#### III.1 Morphologie, rhéologie et masses molaires

##### III.1.1 Morphologie

La morphologie des différents composites a été étudiée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) afin d'étudier l'état de dispersion des charges au sein de la matrice de HDPE. Les observations sur composites HDPE-SiO<sub>2</sub> ont été effectuées à l'aide d'un appareil Hitachi S800 utilisant une tension d'accélération de 15 kV sous vide poussé. Concernant les formulations HDPE chargées en ZnO, Graphite et MMT les clichés MEB ont été obtenus à l'aide d'un microscope FEI QUANTA 250 FEG dans des conditions de mesures similaires. Antérieurement à ces observations les échantillons fracturés ont été métallisés à l'aide d'un système de revêtement BalTec MED 020. Le revêtement par pulvérisation cathodique d'une couche de 10 nm de cuivre a été appliqué sous 35 mA.

### III.1.2 Propriétés rhéologiques à l'état fondu

Dans le but de d'analyser l'impact de l'ajout de charges sur les propriétés à l'état fondu et de quantifier les variations induites par le processus de recuit à l'échelle macromoléculaire, des analyses rhéologiques à l'état fondu ont été effectuées via un Rhéomètre DHR2 de la société TA Instruments. Ces essais ont été répétés deux fois pour un même échantillon et réalisés dans les conditions suivantes :

- Régime dynamique : mode oscillatoire
- Gaz : sous azote afin d'éviter toute oxydation pendant le temps de mesure
- Température : 190 °C
- Diamètre plateaux (géométrie plan-plan) : 25mm
- Espacement entre plateaux : 0.9mm
- Fréquence de sollicitations : 100 – 0.01 rad.s<sup>-1</sup>
- Contrainte imposée : 100 Pa

La contrainte imposée à appliquer (100 Pa) a été choisie par des essais préalables permettant de déterminer le domaine linéaire viscoélastique de chaque formulation.

### III.1.3 Masses molaires

Afin de corroborer les analyses rhéologiques après recuit, l'évolution de la masse molaire moyenne en poids ( $\overline{M}_w$ ), en nombre ( $\overline{M}_n$ ) et l'indice de polydispersité  $I_p$  du HDPE non chargé ont été établies par Chromatographie d'Exclusion Stérique à Haute Température (HT-SEC).

Ces analyses SEC ont été réalisées à l'aide d'un appareil Viscositek (Malvern Instruments) muni de deux colonnes PSS SDVB en série et équipé d'un système de triple détection (indice de réfraction, viscosimètre et diffusion de lumière). Les échantillons de HDPE ont été préalablement dissous à une concentration de 1 g.L<sup>-1</sup> à 150°C dans du 1,2,4 – Trichlorobenzène (TCB). 200 µL de solution ont été injectés à 150°C sous un flux de TCB de 1 mL.min<sup>-1</sup>. Les valeurs de  $\overline{M}_w$ ,  $\overline{M}_n$  et  $I_p$  ont été déterminées à partir de courbes d'étalonnage universel de polystyrènes (PS) étalons de masses molaires et d' $I_p$  connues et comprises entre 500 et 7x10<sup>6</sup> g/mol.



## III.2 Caractérisation microstructurale

### III.2.1 Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour « Differential Scanning Calorimetry ») permet de déterminer et de quantifier les phénomènes thermiques accompagnant un changement d'état physique d'un matériau tel qu'une évolution structurale (transitions, fusion, cristallisation) ou une modification chimique.

Le principe du calorimètre consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire au maintien du matériau à la même température que celle de l'échantillon de référence. Pour notre étude, les mesures ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre DSC Q200 de la société TA Instruments préalablement étalonné à l'indium. Des masses d'échantillon de 3 à 5 mg ont été analysées dans des capsules en aluminium scellées (Standard Lid et Pan de TA Instruments) pour les rampes de chauffe et refroidissement effectuées sous azote à une vitesse de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sur la gamme de température suivante 30-190°C. Chaque essai a été répété sur 3 échantillons pour un même matériau étudié.

Le calcul du taux de cristallinité  $X_c$  de chaque formulation a été réalisé à l'aide de l'enthalpie de fusion, représentative de la quantité de phase présente dans l'échantillon grâce à l'équation II.1 :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^{\infty} \cdot W_{HDPE}} \cdot 100 \quad (II.1)$$

Où  $W_{HDPE}$  est le pourcentage massique de HDPE dans les composites,  $\Delta H_f$  l'enthalpie de fusion mesurée en J/g et  $\Delta H_f^{\infty}$  l'enthalpie de fusion du PE 100% cristallin égale à 290 J/g [6].

Outre les aspects de cristallinité, les mesures DSC peuvent aussi être utilisées afin d'estimer l'épaisseur des lamelles cristallines du HDPE. La relation de Gibbs-Thomson (Equation II.2) permet de relier la température de fusion principale ( $T_f$ ) à l'épaisseur des lamelles cristallines ( $L_c$ ) :

$$T_f = T_{f0} \times \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f^{\infty} \cdot \rho_c \cdot L_c}\right) \quad (II.2)$$

Où  $T_{f0}$  est la température d'un cristal parfait et infiniment grand ( $T_{f0} \approx 140^{\circ}\text{C}$ ),  $\Delta H_f^{\infty}$  l'enthalpie de fusion du PE 100% cristallin ( $\Delta H_f^{\infty} = 290 \text{ W/g}$ ) et  $\rho_c$  est la masse volumique de la phase cristalline ( $\rho_c \approx 1\text{g/cm}^3$ ) [7].

### III.2.2 Diffraction des rayons X aux grands angles

Des analyses par diffraction des rayons X aux grands angles ont été effectuées afin de confronter les résultats obtenus en termes de taux de cristallinité par DSC. Ce type d'analyse a aussi été utile pour évaluer l'évolution de la distance entre feuilletts MMT avant et après mise en œuvre.

Pour des essais DRX un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  fixe est dirigé sur l'échantillon en formant un angle d'inclinaison  $\theta$  par rapport aux plans atomiques (Figure II.10).

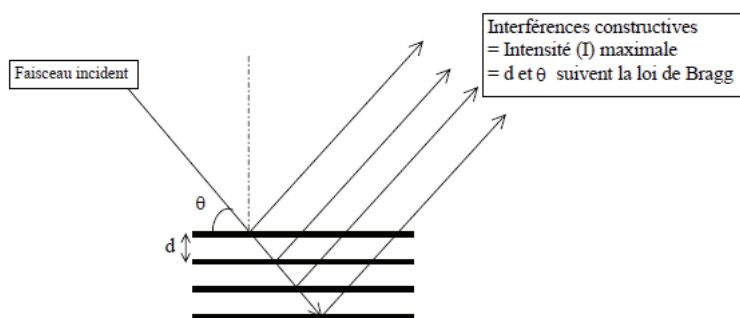


Figure II.10 : Principe de la diffraction des rayons X

En étudiant la répartition angulaire du signal diffracté, une série de pic peut être obtenue dont la disposition est caractéristique d'un arrangement cristallin spécifique. La distance entre les plans cristallographiques peut être déterminée grâce à la loi de Bragg (Equation II.3):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (II.3)$$

Avec  $n$  l'ordre de diffraction (sans unité),  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement X (Å),  $d$  la distance inter-réticulaire (Å) et  $\theta$  l'angle de diffraction (°).

Les essais DRX ont été réalisés au Centre de Diffraction Henri Longchambon de l'Université Claude Bernard Lyon 1 à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance avec un faisceau incident composé de rayonnements Cuivre  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) sur une gamme de  $2\theta$  comprise entre  $0.5^\circ$  et  $70^\circ$ .

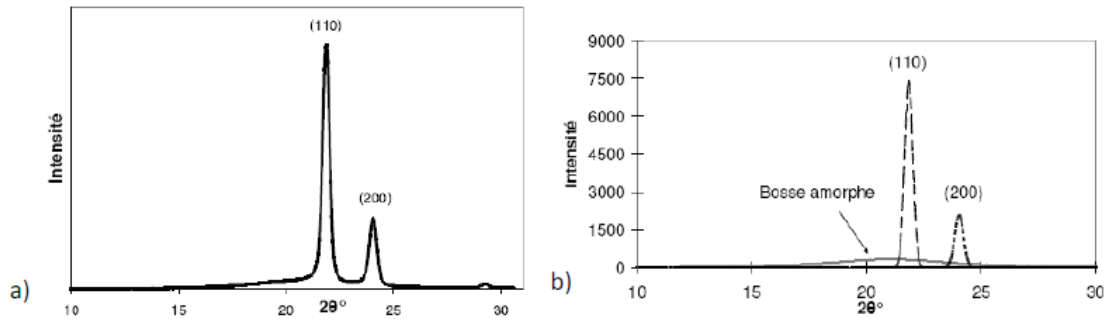


Figure II.11: a) Spectre DRX d'un PE orthorhombique ; b) Déconvolution du spectre [7]

Le traitement des diffractogrammes effectué par déconvolution sous le logiciel Fityk a permis de calculer le taux de cristallinité  $X_c$  suivant la méthode présentée en Figure II.11. Les aires des pics ainsi obtenues permettent de calculer le taux de cristallinité  $X_c$  de l'échantillon par la relation II.4 :

$$X_c = \frac{A_{(110)} + A_{(200)}}{A_{(110)} + A_{(200)} + A_{\text{bosse amorphe}}} \quad (II.4)$$

Avec  $A_{(110)}$  et  $A_{(200)}$  respectivement l'aire de du pic correspondant à la diffraction des plans (110) et (200) de la maille orthorhombique et  $A_{\text{bosse amorphe}}$  l'aire du pic correspondant à la phase amorphe du PE.

### III.2.3 Diffraction des rayons X aux petits angles

Les analyses de diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS pour « small angle X-ray spectroscopy ») ont été réalisées à l'installation Européenne de Rayonnement Synchrotron (ESRF) de Grenoble sur une ligne de faisceaux BM2-D2AM afin d'évaluer l'évolution de l'épaisseur  $L_c$  des lamelles cristallines.

L'énergie des photons incidents a été fixée à 16keV et la distance détecteur-échantillon à 1.15 m. Les échantillons ont été placés sur un support circulaire d'épaisseur 2mm.

A la base cette technique permet d'évaluer la longueur caractéristique de répétition de la microstructure  $L_p$  d'un polymère semi-cristallin à partir du vecteur d'onde  $q$  défini tel que :

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (II.5)$$

Avec  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda = 1,54\text{\AA}$  dans notre cas) et  $\theta$  le demi angle de diffraction. La longue période  $L_p$  est obtenue par la relation suivante :

$$L_p = \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (II.6)$$

Avec  $q_{max}$  la valeur du vecteur de diffusion  $q$  au maximum du pic de corrélation.

Dans notre étude cette méthode a permis d'évaluer l'évolution de l'épaisseur des lamelles cristallines  $L_c$  du HDPE pendant les premières heures de recuit suivant la relation II.7 :

$$L_c = L_p \times X_c \quad (II.7)$$

Où  $X_c$  correspond au taux de cristallinité déterminé par DSC.

### III.3 Stabilité thermique

#### III.3.1 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température. Elle permet d'accéder aux températures de dégradation des matériaux polymères et d'évaluer ainsi leur stabilité thermique. Cette dernière est caractérisée par la température  $T_{max}$  au maximum de la dérivée de perte de masse. Cette technique permet également de déterminer le taux de charges présent dans les composites à partir de la quantité massique de résidus à hautes températures. Les analyses ATG ont été effectuées grâce à l'appareil TA Q500 de la société TA Instruments. Les échantillons ont été soumis à une rampe de température allant de la température ambiante à 700°C à une vitesse de chauffe de 10°C/min sous atmosphère air.

#### III.3.1 Temps d'induction à l'oxydation

La mesure du Temps d'Induction à l'Oxydation (OIT pour « Oxygen Induction Time ») a été réalisée à 200°C. Elle correspond au temps nécessaire pour amorcer l'oxydation du HDPE sous oxygène pur en condition isotherme. Son évolution peut être associée à la perte d'antioxydants indépendamment de l'origine de leur consommation (physique ou chimique [8]). Les mesures d'OIT ont été répétées sur 3 échantillons pour un même matériau afin d'estimer la dispersion des résultats à l'aide d'un calorimètre DSC de la société Mettler Toledo.

Pour ce qui est de la mesure à proprement parler, des échantillons de 3-5 mg sont placés dans des capsules en aluminium ouvertes avant d'être chauffés sous azote à 10°C/min de 25°C à 200°C. Après une isotherme de 2 min à 200°C permettant la stabilisation de la température, l'azote est remplacé

par de l'oxygène (débit de 100 mL/min). Les valeurs d'OIT sont déterminées comme l'interception de l'extension de la ligne de base et de la tangente tirée de l'exotherme liée au phénomène d'oxydation au point de la pente maximale (Figure II.12).

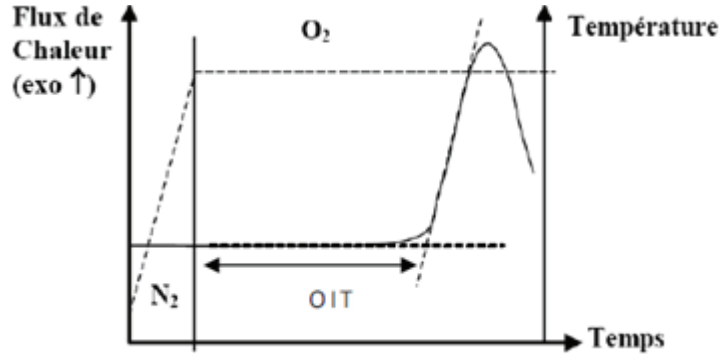


Figure II.12 : Méthode de détermination du Temps d'Induction à l'Oxydation (OIT) [9]

### III.4 Caractérisation thermomécanique

Des analyses thermomécaniques ont été réalisées afin d'évaluer l'impact de l'ajout de charges sur le comportement élastique et à rupture du HDPE à température ambiante en mode traction ainsi que sur la résistance au fluage à haute température.

#### III.4.1 Essais de traction à température ambiante

Des essais en traction uniaxiale ont été réalisés à l'aide d'une machine de traction SHIMADZU AG-X équipée avec un capteur de force de 10kN à 10mm/min à température ambiante sur des éprouvettes haltères normées H3 (NF T51-034) dont les dimensions sont présentées en Figure II.13.

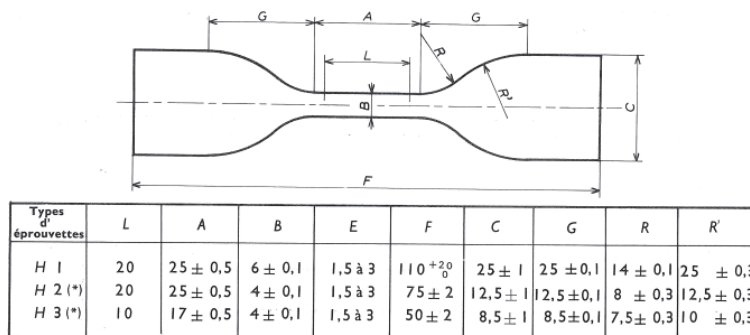


Figure II.13 : Dimensions en mm des éprouvettes de traction H3 utilisées pour les essais de traction uniaxiale

Une pré-charge de 0,05 N a été appliquée afin de garantir une légère pré-tension de l'échantillon avant le test. Les propriétés élastiques (Module d'Young  $E$ , limite élastique  $\sigma_y$ ) ainsi que la déformation  $\epsilon_b$  et la contrainte à rupture  $\sigma_b$  ont été évaluées. Les valeurs présentées dans les résultats expérimentaux sont la moyenne de cinq essais.

### III.4.2 Résistance au fluage à haute température

La déformation au fluage en tension  $\varepsilon(t, \sigma, T)$  dépendant du temps, de la contrainte appliquée et de la température, elle peut être divisée en trois composantes à savoir une composante élastique instantanée réversible  $\varepsilon_e(\sigma, T)$ , une composante viscoélastique  $\varepsilon_{ve}(t, \sigma, T)$  réversible mais dépendant du temps et une composante plastique  $\varepsilon_p(t, \sigma, T)$  irréversible liées par la relation II.8 :

$$\varepsilon(t, \sigma, T) = \varepsilon_e(\sigma, T) + \varepsilon_{ve}(t, \sigma, T) + \varepsilon_p(t, \sigma, T) \quad (II.8)$$

Lorsqu'aucune déformation plastique n'est générée pendant les essais de fluage à température constante, la compliance au fluage en tension  $D(t)$  définie par le ratio  $\varepsilon(t, \sigma, T)/\sigma$  peut alors s'écrire :

$$D(t, \sigma) = D_e(\sigma) + D_{ve}(t, \sigma) \quad (II.9)$$

Le comportement en fluage en tension (Figure II.14) à hautes températures du HDPE et des composites HDPE-SiO<sub>2</sub> a été étudié à l'aide d'un système DMA Q200 de chez TA Instruments équipé d'une enceinte thermo-régulée sur éprouvettes rectangulaires de dimensions 40x10x1 mm. Les échantillons de longueur utile égale à 20 mm ont été soumis à une contrainte nominale en tension constante de 1.5 MPa indépendamment de la formulation testée à différentes températures (25, 80, 100 et 125°C) pendant 1h. Cette contrainte a été soigneusement choisie afin de ne pas dépasser la limite élastique de chaque matériau et d'éviter toute déformation plastique.

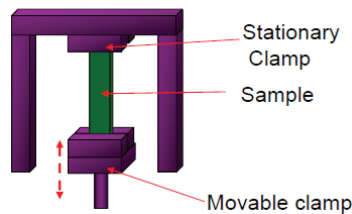


Figure II.14 : Principe d'un essai de fluage en tension

### III.5 Etude des phénomènes de transport

Les propriétés de transport au sein du matériau référence HDPE et des composites HDPE-Graphite, MMT et ZnO ont été étudiées en mode sorption de solvants à 60°C sur plaques et tubes. Les conditions d'immersion des échantillons seront ultérieurement décrites dans le chapitre IV. Nous nous sommes également intéressés aux phénomènes de migration/extraction se produisant au cours de ces essais.

### III.5.1 Essais de sorption à 60°C

Des éprouvettes de traction de type H3 (NF T51-034) issues de plaques injectées d'épaisseur 1mm ont été soumises à des essais de sorption à 60°C dans les solvants d'étude avec l'objectif d'évaluer l'impact de différents types de charges sur les phénomènes de transport. Les solvants d'étude utilisés sont le Toluène et le mélange FAM B dont les spécificités seront décrites dans le chapitre IV.

La mesure de sorption consiste à immerger une éprouvette du matériau à étudier dans le solvant d'immersion à 60°C en étuve pendant un temps donné, à la sortir rapidement du solvant, à l'essuyer pour enlever le liquide présent en surface de l'échantillon puis à peser l'échantillon de façon précise afin d'établir des courbes de sorption (Figure II.15). Le phénomène de sorption/désorption étant très rapide pour les solvants, il a été préférable d'utiliser dans notre cas une éprouvette pour chaque temps d'immersion pour des soucis de précision.

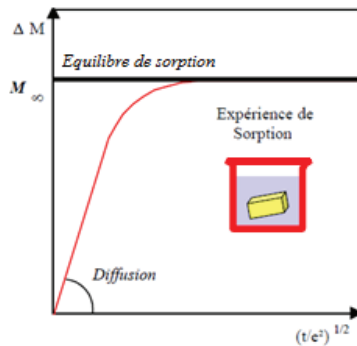


Figure II.15 : Principe d'un essai de sorption [3]

Après un certain temps un équilibre de sorption est atteint, la masse de liquide absorbée à cet équilibre correspond alors à la solubilité  $S$  du solvant dans le polymère.

Quant au coefficient de diffusion  $D$ , ce dernier peut être calculé à partir de la pente de la courbe aux temps courts par la relation II.10.

$$\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = 4 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \left(\frac{t}{e^2}\right)^{1/2} \quad (II.10)$$

Où  $M_t$  correspond à la masse de liquide sorbée à un instant  $t$  et  $M_\infty$  la masse à l'équilibre de sorption.

### III.5.2 Etude de la cinétique d'extraction d'oligomères et d'antioxydants

Comme il a été précédemment évoqué dans le chapitre bibliographique le gonflement du polymère en immersion solvant peut être accompagné par des pertes physiques d'oligomères et d'antioxydants. Le phénomène d'extraction de ces espèces dans le milieu liquide peut être évalué via l'analyse du solvant après immersion des tubes par la méthode de chromatographie en phase gazeuse (GC pour « Gas Chromatography ») couplée à un spectromètre de masse (MS pour « mass spectrometry »).

La chromatographie en phase gazeuse (GC pour « Gas Chromatography ») est une méthode de séparation de composés susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans provoquer leur décomposition.

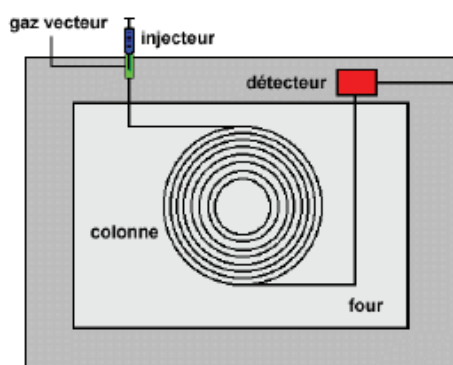


Figure II.16 : Schéma de fonctionnement de la colonne GC [10]

Cette technique consiste à faire migrer les composants d'un mélange à travers une colonne capillaire en modifiant thermiquement le rapport d'affinité des produits à séparer entre la phase stationnaire de la colonne et la phase mobile qui correspond au gaz vecteur (Figure II.16).

La spectroscopie de masse (MS pour « Mass Spectroscopy ») est une technique utilisée pour l'identification d'un grand nombre d'espèces chimiques. De par sa très grande sensibilité, cet outil de mesure est une technique intéressante pour la caractérisation structurale de molécules organiques en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/z$ ) comme expliqué en Figure II.17.

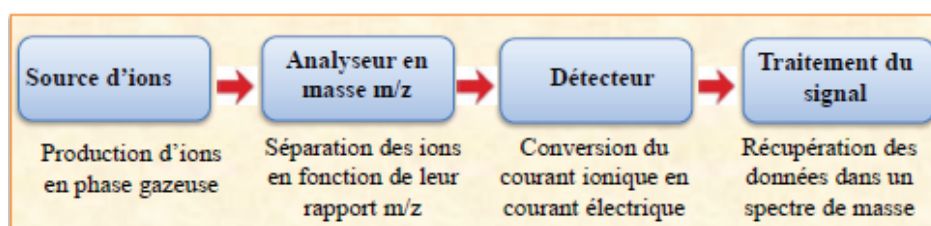


Figure II.17 : Schéma fonctionnel de la spectroscopie de masse [10]



L'association de cette méthode de séparation (GC) et d'un détecteur (MS) très sensible constitue donc un outil d'identification de molécules organiques qualitatif très puissant même pour des espèces minoritaires telles que les molécules anti-oxydantes.

Une campagne d'analyses GC-MS a été effectuée sur les solvants après essais d'immersion de sections de tubes afin d'identifier les espèces chimiques extraites des tubes pendant l'immersion à 60°C. A noter que le volume de solvant et la masse de tubes immergée ont été soigneusement choisis afin de mettre en exergue les phénomènes d'extraction et de ne pas franchir la limite de sensibilité de la spectroscopie de masse.

Les analyses GC-MS ont permis d'établir des « profils d'extraction » d'oligomères en fonction du temps d'immersion et du matériau étudié. De plus la quantification des antioxydants extraits des tubes au cours du temps ont été possibles à l'aide de l'établissement préalable de courbes d'étalonnage. Ces courbes d'étalonnage seront présentées ultérieurement dans le chapitre IV. Les conditions d'analyse GC-MS sont présentées dans le Tableau II.6 :

Tableau II.6 : Conditions expérimentales de l'analyse GC-MS

Température du four	Rampe de 30 à 300°C à 20°C/min
Température d'injection	250°C
Volume d'injection	1 µL
Colonne GC	SLB 35MS de chez Sigma Aldrich
Colonne MS	Clarus SQ 8T de chez Perkin Elmer
Solutions d'injection	Toluène / FAM B suivant le solvant d'immersion

## **Conclusion**

Ce chapitre a permis de présenter les différents matériaux d'études, les divers moyens de mise en œuvre ainsi que les méthodes expérimentales associés à nos deux problématiques d'étude à savoir le renforcement thermomécanique du HDPE et l'étude comportementale du HDPE et de composites associés en immersion solvant.

Dans la suite de ce mémoire, nous présenterons les principaux résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations en commençant par la première problématique d'étude : le renforcement thermomécanique du HDPE par ajout de charges  $\text{SiO}_2$  et par recuit à  $125^\circ\text{C}$ . Le chapitre IV sera quant à lui consacré à l'impact de charges de différentes formes et compositions sur les propriétés de transport au sein de la matrice HDPE.

## Références bibliographiques

- [1] M. Pakizeh, A.N. Moghadam, M.R. Omidkhan, M. Namvar-Mahboub, Preparation and characterization of dimethyldichlorosilane modified SiO<sub>2</sub>/PSf nanocomposite membrane, *Korean J. Chem. Eng.* 30 (2013) 751–760. doi:10.1007/s11814-012-0186-x.
- [2] A. Pazăt, Chemical Modification of Graphite-based Derivates and Their Uses in Elastomer Nanocomposites, (n.d.) 283.
- [3] R. Waché, Caractérisation et formulations de Polyéthylènes chargés avec des argiles. Propriétés barrière des nanocomposites obtenus, Bretagne Occidentale, 2004.
- [4] A. Moezzi, A.M. McDonagh, M.B. Cortie, Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications, *Chem. Eng. J.* 185–186 (2012) 1–22. doi:10.1016/j.cej.2012.01.076.
- [5] M. Vähä-Nissi, M. Pitkänen, E. Salo, E. Kenttä, A. Tanskanen, T. Sajavaara, M. Putkonen, J. Sievänen, A. Sneck, M. Rättö, M. Karppinen, A. Harlin, Antibacterial and barrier properties of oriented polymer films with ZnO thin films applied with atomic layer deposition at low temperatures, *Thin Solid Films.* 562 (2014) 331–337. doi:10.1016/j.tsf.2014.03.068.
- [6] B. Wunderlich, *Macromolecular Physics, Vol. I Crystal Structure, Morphology, Defects*, Academic Press, New York, 1973.
- [7] H. Séverine, Influence de la topologie moléculaire et de la microstructure sur les propriétés mécaniques des Polyéthylènes, (n.d.) 262.
- [8] F. Djouani, B. Patel, E. Richaud, B. Fayolle, J. Verdu, Antioxidants loss kinetics in polyethylene exposed to model ethanol based biofuels, *Fuel.* 93 (2012) 502–509. doi:10.1016/j.fuel.2011.10.064.
- [9] E. Richaud, Durabilité des Géotextiles en Polypropylène, (n.d.) 180.
- [10] M. Ben Hassine, Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid, Paris, ENSAM, 2013. <http://www.theses.fr/2013ENAM0048> (accessed February 6, 2017).

## CHAPITRE III : AMELIORATION DES PROPRIETES THERMOMECANIQUES DE COMPOSITES HDPE-SIO<sub>2</sub> PAR EFFET DE RECUIT

---

Contexte et positionnement de l'étude .....	109
I. Effect of a post annealing process on microstructure and mechanical properties of HDPE/SiO <sub>2</sub> nanocomposites .....	110
I.1 Introduction.....	111
I.2 Experimental section.....	113
I.2.1 Materials.....	113
I.2.2 Preparation of HDPE-SiO <sub>2</sub> nanocomposites .....	114
I.2.3 Annealing procedure .....	115
I.2.4 Characterization methods.....	115
I.2.4.A Size exclusion chromatography (SEC) .....	115
I.2.4.B Rheology .....	115
I.2.4.C Scanning electron microscopy (SEM).....	115
I.2.4.D Differential scanning calorimetry (DSC) .....	116
I.2.4.E X-Ray diffraction (XRD) analysis.....	116
I.2.4.F Small angle X-ray scattering (SAXS).....	116
I.2.4.G Tensile tests .....	117
I.3 Results and discussion .....	117
I.3.1 Effect of Nanosilica incorporation.....	118
I.3.1.A Morphological characterization.....	118
I.3.1.B Rheological behaviour.....	119
I.3.1.C Microstructure .....	121
I.3.1.D Tensile properties at room temperature.....	122
I.3.2 Effect of an annealing at 125°C .....	124
I.3.2.A Evolution of the HDPE structure .....	124
I.3.2.B Evolution of the HDPE tensile mechanical properties .....	129
I.3.2.C Effect of silica particles after extended annealing times .....	130
I.4 Conclusions.....	134
II. Complementary results.....	135
II.1 Impact of silica particles on thermal stability.....	135

*Chapitre III : Amélioration des propriétés thermomécaniques de composites HDPE-SiO<sub>2</sub> par effet de recuit*

II.1.1 Thermal degradation behaviour .....	135
II.1.2 Thermo-oxidative resistance.....	136
II.2 Impact of silica particles on the creep resistance .....	138
Conclusions du chapitre .....	141
Références bibliographiques .....	143

## **Contexte et positionnement de l'étude**

Comme nous l'avons précédemment évoqué, les objectifs liés aux contraintes thermomécaniques rencontrées dans l'industrie automobile ne peuvent clairement pas être atteints par le HDPE seul. Le but de cette première étude est donc d'apporter une valorisation de ce polymère en termes de tenue thermomécanique par des approches « nanocomposites » et des effets de recuit à haute température en évitant d'induire de phénomènes de dégradation du polymère.

Par ailleurs et comme nous l'avons précédemment évoqué, un matériau « cible » a aussi été caractérisé en vue de pouvoir comparer ses propriétés avec celles des composites HDPE-SiO<sub>2</sub> et de définir de façon concrète les objectifs concernant la tenue au fluage à haute température. Le matériau cible sur lequel nous nous sommes basés pour établir nos objectifs de recherche est une polyoléfine de type copolymère PP qui est couramment utilisée pour des applications « pipe ».

Ce premier chapitre expérimental, rédigé sous forme d'article scientifique, se consacrera dans un premier temps à l'étude de l'impact de l'ajout de charges SiO<sub>2</sub> et d'un recuit à 125°C sur les propriétés du HDPE. Cette température de recuit, localisée dans la première partie du pic de fusion du HDPE, a été choisie afin de permettre une potentielle réorganisation de la phase cristalline. De façon plus précise, nous nous attacherons à déterminer les évolutions macromoléculaires et microstructurales induites par ce recuit et à estimer leurs effets sur les propriétés thermiques et mécaniques du HDPE. L'impact des charges SiO<sub>2</sub> pour les temps d'expositions prolongés à 125°C sera aussi discuté.

Des résultats complémentaires à cette étude seront apportés afin d'évaluer l'effet des charges SiO<sub>2</sub> sur la stabilité thermo-oxydative et la température de dégradation du polymère. De plus, la résistance au fluage jusqu'à 125°C des composites HDPE-SiO<sub>2</sub> sera étudiée tout en comparant ces matériaux au matériau cible préalablement présenté dans l'introduction générale.

## **I. Effect of a post annealing process on microstructure and mechanical properties of HDPE/SiO<sub>2</sub> nanocomposites**

### **Abstract**

High Density Polyethylene (HDPE) and nanosilica nanocomposites were prepared by batch mixer for SiO<sub>2</sub> content ranging from 0 to 15 wt%. The rheological, thermal and mechanical properties of HDPE/SiO<sub>2</sub> nanocomposites samples were investigated and discussed as a function of the morphology and silica amount. Microstructural characterization of HDPE-silica composites evidenced a homogenous distribution of silica aggregates with a mean size increasing with the filler content finally resulting in a rheological percolation between 7.5 and 10 wt%. Nanoparticles did not show any significant impact on the matrix crystalline microstructure but they led to a real improvement of elastic properties (increase of E and  $\sigma_y$ ) accompanied with a large embrittlement above the percolation ruled by silica particles dispersion state and aggregates size. The effect of a post-annealing near HDPE melting temperature was also studied. DSC, XRD and SAXS analyses showed a significant change in the HDPE microstructure after thermal treatment at 125°C. A large increase of the crystallinity (from 68 to 76%) and a clear improvement of the Young's modulus (by 55%) were observed prior to polymer degradation. A valuable impact of silica particles on thermal stability was also obvious regarding the evolution of elastic properties for extended exposure times (850-1200h).

## **I.1 Introduction**

Over the past decade a rising interest for thermoplastic polymers such as polyamide (PA), polypropylene (PP) has emerged. The global market for these materials has grown steadily, including automotive, electrical and electronics, packaging, construction, and aviation industries. The use of polyethylene (PE) in these different domains is still not widespread, especially because of its poor thermo-mechanical properties and thermal stability compared to PA and PP. The recent years worldwide shale gas exploitation leading to an increasing resource of ethylene [1] has raised the interest for PE and for developing routes to enhance PE functional and mechanical properties.

Among the wide range of PE grades commercially available, high density polyethylene (HDPE) seems to be the best candidate for thermal and mechanical applications because of its relatively high melting temperature and its well-balanced mechanical properties (suitable elastic and fracture properties).

It is well known that PE mechanical properties can be enhanced by the addition of a small amount of reinforcing agents such as inorganic nanoparticles [2]. Many studies focused on differently-shaped fillers (lamellar, acicular, spherical) such as clay [3,4], titania [5,6] and silica [7–14] in order to improve the mechanical properties of PE.

One of the key parameter ruling mechanical features is the filler dispersion that is governed by the balance between particle-particle interactions and polymer-particle interactions. As an example, Dorigato [13] showed that the formation of large silica aggregates structures (> 100 nm) in HDPE led to an embrittlement of the polymer matrix marked by a large decrease of the elongation at break. On the other hand, Gong et al [7] evidenced that a well transferred interfacial stress from LLDPE matrix to SiO<sub>2</sub> or carbon black nanoparticles allowed an increase of the elongation at break up to 60%.

Therefore, regarding PE which is considered as a highly hydrophobic polymer, different compatibilizing agents [15–17] or particles surface treatments [5,13,14,18,19] have been used in order to maximize polymer-particle interactions.

The polymer crystalline microstructure plays also a major role in the material properties. Filler incorporation can sometimes induce nucleation phenomena and then lead to a change in mechanical properties. For example, Trujillo et al [20] established that the incorporation of carbon nanotubes



(CNT) in a HDPE matrix implied a specific bottle brush morphology around CNT particles that could significantly change mechanical properties. However the nucleating impact on PE matrix seems to be clearly limited [21] compared to other polyolefins such as PP [22]. One other efficient way to modify the polymer microstructure is to perform post-annealing.

Several studies have examined the impact of annealing below or near the melting peak of PE samples and subsequent effects on the morphology [23–25]. This process is usually accompanied with an increase of crystallinity ( $X_c$ ) due to the rearrangement of amorphous chains because of a higher mobility at high temperature [26] and a diffusion of the crystalline defects out of the crystals. For example Tireau [23] showed a clear increase of HDPE crystallinity (+11%) after 75h of annealing at 100°C under air atmosphere. Indeed the high mobility of the amorphous phase during thermal treatment may induce a thickening of primary crystalline lamellae as well as the formation of thinner secondary lamellae. Khabbaz et al. [26] evidenced by DSC analysis the appearance of an endothermic shoulder at around 75°C in addition to the main melting peak at 108°C after annealing of a stabilized PE at 60°C. This result was associated with the creation and development of thin secondary lamellae between primary lamellae in the inter-crystalline space. Although crystalline reorganization during thermal treatment has been widely discussed, less attention has been paid on the impact of an annealing on PE mechanical properties [27,28] and even less on associated composites. Wang et al. [27] exposed a HDPE for 2h at temperatures between 80 and 127°C in air atmosphere. By annealing at low temperature (80°C), crystalline structure remained mostly unchanged and no variation in the mechanical properties was evidenced. For annealing temperatures between 100 and 120°C, melting of thinner crystals occurred to the benefit of a large increase in the lamellar thickness. This resulted in the enhancement of elastic properties with an increase of Young's modulus  $E$  by 22% after 2h of thermal treatment at 120°C. It has to be pointed that in all the previously quoted studies no degradation due to a thermo-oxidation process was observed. However, depending on the thermal annealing conditions used, this latter phenomenon can also take place and lead to PE embrittlement [29–32] through predominant chain scission phenomena with respect to crosslinking phenomena. According to Fayolle [29] it is evident that once a PE is lacked of stabilization systems it is very sensitive to oxidation

process which mostly leads to chain scission in the case of pure thermo-oxidation [29]. This type of degradation could result in microstructural changes by “chemi-crystallization” (thickening of primary crystals by releasing and rearrangement of short chains issued from the oxidation) and drastic loss of mechanical properties. It is then necessary to take into account the potential occurrence of such degradation phenomena when annealing is performed under air atmosphere.

In the present work the impact of hydrophobic nanosilica incorporation on thermal, rheological and mechanical properties of HDPE was firstly analyzed. Then the impact of a post-annealing under air atmosphere on the HDPE and associated composites properties was investigated. Microstructure / mechanical properties relationships were established with the aim to show the prevalence of “annealing effect” over “chemi-crystallization” for short annealing times. The impact of silica particles on mechanical properties for extended exposure times was finally studied.

## **I.2 Experimental section**

### **I.2.1 Materials**

The high-density polyethylene used in this work (HDPE XRT70) was supplied by TOTAL Petrochemicals (Brussels, Belgium). It has a broad molar mass distribution, a melt flow rate (MFR) of 0.7 g/10min (190°C/5kg), a density of 947 kg/m<sup>3</sup> and a melting temperature of 128°C.

Hydrophobic fumed silica nanoparticles were supplied by Evonik under the trade name Aerosil® R974, having a specific area of 170 m<sup>2</sup>/g and SiO<sub>2</sub> content > 99.8 %. These fillers consisted in elementary nanoparticles with a mean size of 12 nm fused together during the manufacturing operations, forming aggregates of completely amorphous nanoparticles having a mean diameter between 50 and 100 nm. The aggregates were involved in larger physical agglomerates (mean size 40 µm) that could be partially dispersed during the mixing operations. The filler surface was organically modified with dimethyldichlorosilane (DDS) in order to provide better compatibility with non-polar matrices such as HDPE. A dying agent was also used in our formulations. This agent is a masterbatch of LDPE containing, among others, carbon black and calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>).

### I.2.2 Preparation of HDPE-SiO<sub>2</sub> nanocomposites

Nanocomposites with different silica weight fractions (2.5, 5, 7.5, 10 and 15 wt%) were prepared by melt blending at 160°C using a Haake PolyLab internal mixer (Haake™ Rheomix) with two rotating roller rotors. The rolling speed was fixed at 60 rpm. Melt mixing proceeded in two steps: HDPE and dyeing agent were first melt blended during 5 min. Silica particles were then incorporated and the mixing duration was 10 min. During the mixing period, temperature and torque were continuously recorded in order to check that the stabilization state of the melt was obtained. Neat HDPE and HDPE with 1% of dyeing agent (HDPE-1C) were processed by using the same conditions to prepare reference materials. After melt mixing, each material was cooled at room temperature and milled in order to be easily formatted. Plates with a thickness of 1mm were prepared by compression molding at 190°C using a laboratory press Polysat 200T. A pre-heating of 2 min was performed before the following compression steps: 20 bar for 2 min then 100 bar for 3 min with subsequent cooling at room temperature. Table III.1 summarizes the composition of the different samples and their code name.

Table III.1: Code name and compositions of the different references and HDPE-SiO<sub>2</sub> composites

Code name	HDPE (wt %)	Colouring agent (wt %)	Silica content (wt %)
HDPE	100	0	0
HDPE-1C	99	1	0
HDPE-1C-2.5Si	96.5	1	2.5
HDPE-1C-5Si	94	1	5
HDPE-1C-7.5Si	91.5	1	7.5
HDPE-1C-10Si	89	1	10
HDPE-1C-15Si	84	1	15

### **I.2.3 Annealing procedure**

An annealing process was carried out in a forced air industrial oven at  $125^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ . Samples were retrieved from the oven at different times from 0 to 1200h and then cooled at room temperature under a controlled relative humidity (20%).

### **I.2.4 Characterization methods**

#### ***I.2.4.A Size exclusion chromatography (SEC)***

High temperature size exclusion chromatography (HT-SEC) analyses were performed using a Viscotek system (from Malvern Instruments). HDPE samples were dissolved in 1,2,4-trichlorobenzene (TCB) with a concentration of  $1 \text{ g.L}^{-1}$ . 200  $\mu\text{L}$  of sample solutions were injected and eluted using a flow rate of  $1 \text{ mL.min}^{-1}$  at  $150^{\circ}\text{C}$ . A universal calibration curve, obtained with polystyrene standards (Polymer Standards Service, Mainz, Germany) in the range of 500 to  $7.10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ , was used to calculate the polymer average molar mass and study the molar mass distribution.

#### ***I.2.4.B Rheology***

The rheological measurements were performed in dynamic mode on a Discovery Hybrid Rheometer DHR, TA instruments stress controlled rheometer. All measurements were performed at  $190^{\circ}\text{C}$  under nitrogen atmosphere, using a parallel plate geometry (diameter = 25 mm). Linear viscoelastic limiting deformation was carefully determined for each fresh sample. Frequency sweep experiments were performed at a frequency from 0.01 to 100 rad/s with a constant stress of 100 Pa in order to stay in the linear viscoelastic range. The plots for storage modulus ( $G'$ ), loss modulus ( $G''$ ) and absolute complex viscosity ( $|\eta^*|$ ) were obtained from these frequency sweep experiments.

#### ***I.2.4.C Scanning electron microscopy (SEM)***

Scanning electron microscope (SEM) analysis was carried out on the nanocomposites cross sections to investigate the dispersion state of fumed silica nanoparticles throughout the HDPE matrix. Observations were performed with a Hitachi S800 apparatus using an acceleration voltage of 15 kV. Prior to observations, fractured samples were metallized by using a BalTec MED 020 Coating System. Sputter coating was applied under 35 mA and a 10 nm layer copper was deposited.

#### **I.2.4.D Differential scanning calorimetry (DSC)**

Differential scanning calorimetry (DSC) analysis was performed on 3-5 mg samples with a TA Instruments Q200 apparatus (calibrated with indium and zinc standards) under nitrogen atmosphere. Two heating ramps performed at a scanning rate of 10°C/min from -40°C to 160°C were successively recorded with intermediate cooling at 10°C/min. Maximum melting temperature ( $T_m$ ) and crystallinity ( $X_c$ ) were determined from the first heating scan to assess thermal properties after processing. Maximum crystallization temperature ( $T_c$ ) was then set during the cooling scan. The crystallinity ( $X_c$ ) was calculated from the integration of the melting enthalpy ( $\Delta H$ ) according to Equation (III.1).  $\Delta H^\infty$  value of 290 J.g<sup>-1</sup> was considered as the value of the fully crystalline PE [33]

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H^\infty \cdot W_{HDPE}} \cdot 100 \quad (III.1)$$

where  $W_{HDPE}$  is the weight fraction of HDPE in the nanocomposites.

$T_m$ ,  $T_c$  and  $X_c$  were taken as the average value calculated from experiments performed on three different samples for each formulation. Maximum standard deviation for  $X_c$  was evaluated at 1.5%.

#### **I.2.4.E X-Ray diffraction (XRD) analysis**

XRD analyses were carried out on the neat matrix using a Cu tube ( $\lambda = 0.1542$  nm) and a Bruker D8 Advance diffractometer. The diffraction patterns were obtained at room temperature in the range of  $2\theta$  between 5 and 70° by step of 0.02°. The crystallinity  $X_c$  was calculated via a fitting software by calculating the area of representatives peaks of crystallographic planes (110), (200) and the amorphous halo according to Equation (III.2) :

$$X_c = \frac{A_{(110)} + A_{(200)}}{A_{(110)} + A_{(200)} + A_{amorphous\ halo}} \quad (III.2)$$

#### **I.2.4.F Small angle X-ray scattering (SAXS)**

SAXS experiments were performed at the European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, France) on the BM2-D2AM beamline. Samples were placed in a home-made circular holder of 2 mm

thickness. The incident photon energy was set to 16 keV. The sample-to-detector distance was about 1.15 m and the beam stop had a diameter of 1.5 mm. The q-calibration ( $q = 4 \pi \sin(\theta)/\lambda$ ;  $2\theta =$  scattering angle) was realized thanks to a silver behenate powder standard. The scattering contribution of the empty cell was subtracted from the scattering intensity of the studied samples. The intensity was further normalized by the incident flux and the sample thickness. The scattering profiles of the intensity  $I_c$  as a function of the scattering vector  $q$  are obtained by azimuthally averaging the corrected images. The long period ( $L_p$ ) was calculated from the maximum of the correlation peak using the Bragg's equation:

$$L_p = \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (III.3)$$

Where  $q_{max}$  is the value of the scattering vector at the maximum of the correlation peak and  $L_p$  the long period.

#### ***1.2.4.G Tensile tests***

Quasi-static tensile tests were carried out on dogbone-shaped specimens punch-cut from rectangular sheets (NF T51-034 standard). Mechanical properties were analyzed by using a Shimadzu AG-X tensile testing machine equipped with a load cell of 10 kN at 10 mm/min and room temperature. A preload force (0,05 N) was applied in order to ensure a slight pre-tension of the sample prior testing. All data (Young's modulus  $E$ , yield stress  $\sigma_y$ , stress  $\sigma_b$  and strain  $\epsilon_b$  at break) were taken as the average value of 5 independent measurements on each sample.

### **1.3 Results and discussion**

In the first part of this work we will discuss the morphological, rheological and mechanical properties of pristine, dyed and silica-filled HDPE with the aim to evidence the impact of silica nanofillers. The impact of annealing time at 125°C on HDPE and associated composites will then be investigated to identify potential discrepancies between the short- and long-term properties and enlighten the interest of using silica nanofillers for long-term properties.

### **I.3.1 Effect of Nanosilica incorporation**

#### ***I.3.1.A Morphological characterization***

Figure III.1A to III.1E exhibit the SEM cross section images of the different studied nanocomposites. It is first noticeable from Fig. III.1A and III.1.B that fumed silica aggregates (50 - 250 nm) have been uniformly distributed in the HDPE matrix for 2.5wt% and 5wt% of filler. These results are consistent with Chrissafis et al. observations [21] who reported the manufacturing of HDPE/fumed silica (Aerosil® R974) nanocomposites by a melt mixing technique. In their work, they evidenced an aggregate size between 50 and 300 nm for nanocomposites containing 2.5 wt% of filler.

The measured aggregate mean size corresponds to the aggregates formed by the elementary nanoparticles that are fused together during the silica manufacturing process. It can then be concluded that a good filler dispersion state has been achieved in the nanocomposites prepared from 2.5wt% and 5wt% filler. It has to be noticed that the larger edifices (~ 1µm) evidenced in the upper-right corner of Fig. III.1A could be attributed to the presence of CaCO<sub>3</sub> parts included in the dying agent (as confirmed by energy dispersive X-ray spectrometry).

As shown in Fig. III.1C increasing the silica content to 7.5 wt% led to the formation of larger aggregates (300-500 nm) that were still homogeneously distributed in the bulk of the HDPE matrix. For HDPE-1C-10Si silica aggregates tended to gather and they formed clusters whose size ranged between 500 and 900 nm. This effect emphasized for HDPE-1C-15Si as seen on Fig. III.1E. In the two last cases a continuous pathway of particle clusters could be drawn, highlighting the presence of a percolated filler network. Rheological study was hence performed in order to corroborate these statements.

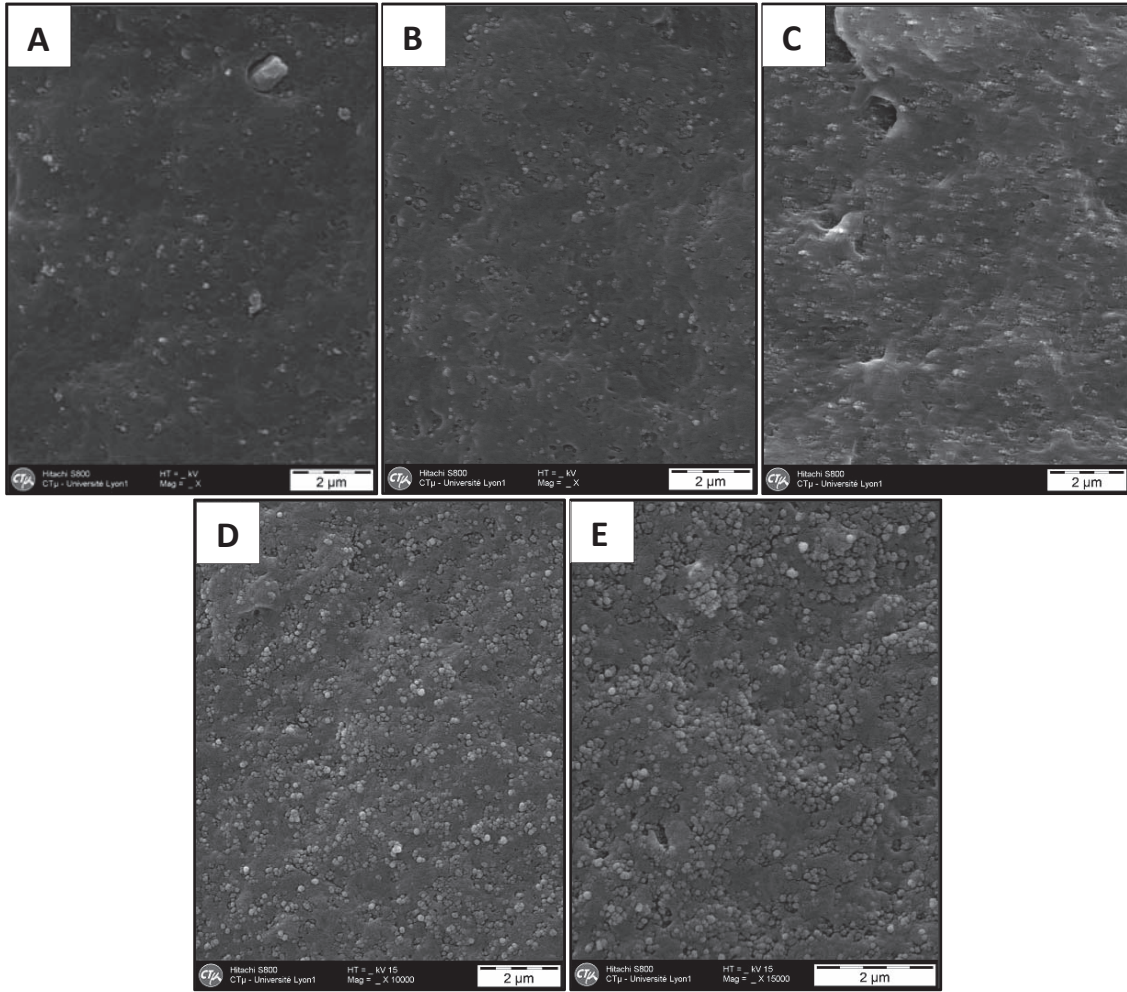


Figure III.3: FESEM images of A) HDPE-1C-2.5Si; B) HDPE-1C-5Si; C) HDPE-1C-7.5Si ; D) HDPE-1C-10Si ; E) HDPE-1C-15Si

### 1.3.1.B Rheological behaviour

The complex viscosity  $|\eta^*|$  vs. frequency curves are presented in Fig. III.2a for the different formulations. We could first note that the incorporation of 1wt% of dying agent had absolutely no effect on the rheological behaviour of the neat HDPE matrix. Indeed no variation of  $|\eta^*|$  was observed between HDPE and HDPE-1C. On the other hand, a steady increase of  $|\eta^*|$  over the entire frequency range was observed with the increase of silica content. This behaviour is commonly observed in the literature [18,34] and can be attributed to the formation and growth of an aggregated structure that hinders melted polymer chains motion and raise the complex viscosity  $|\eta^*|$ . Whereas  $|\eta^*|$  tended to converge to a finite value forming a plateau at very low frequencies for HDPE-1C and HDPE-1C-5Si which is a signature of a Newtonian behaviour, a solid-like behaviour was observed for HDPE-1C-



10Si and HDPE-1C-15Si given the divergence of  $|\eta^*|$  at low frequencies. This statement was supported by storage modulus ( $G'$ ) measurements over frequency ( $\omega$ ) presented in Fig. III.2b. According to Cassagnau [34], who discussed the rheological behaviour of HDPE/fumed silica composites, the presence of a percolated network can be evidenced by the appearance of a secondary plateau of  $G'$  at low frequencies where curve terminal slope is inferior to 0.5. Regarding Fig. III.2b it is clearly visible that HDPE-1C-10Si and HDPE-1C-15Si exhibit such a solid-like behaviour response which includes a non-terminal zone of relaxation at low frequencies as a result of a percolated network in these nanocomposites. In this way it could be concluded that rheological percolation of hydrophobic fumed silica in the HDPE matrix occurred between 7.5 and 10 wt% of filler.

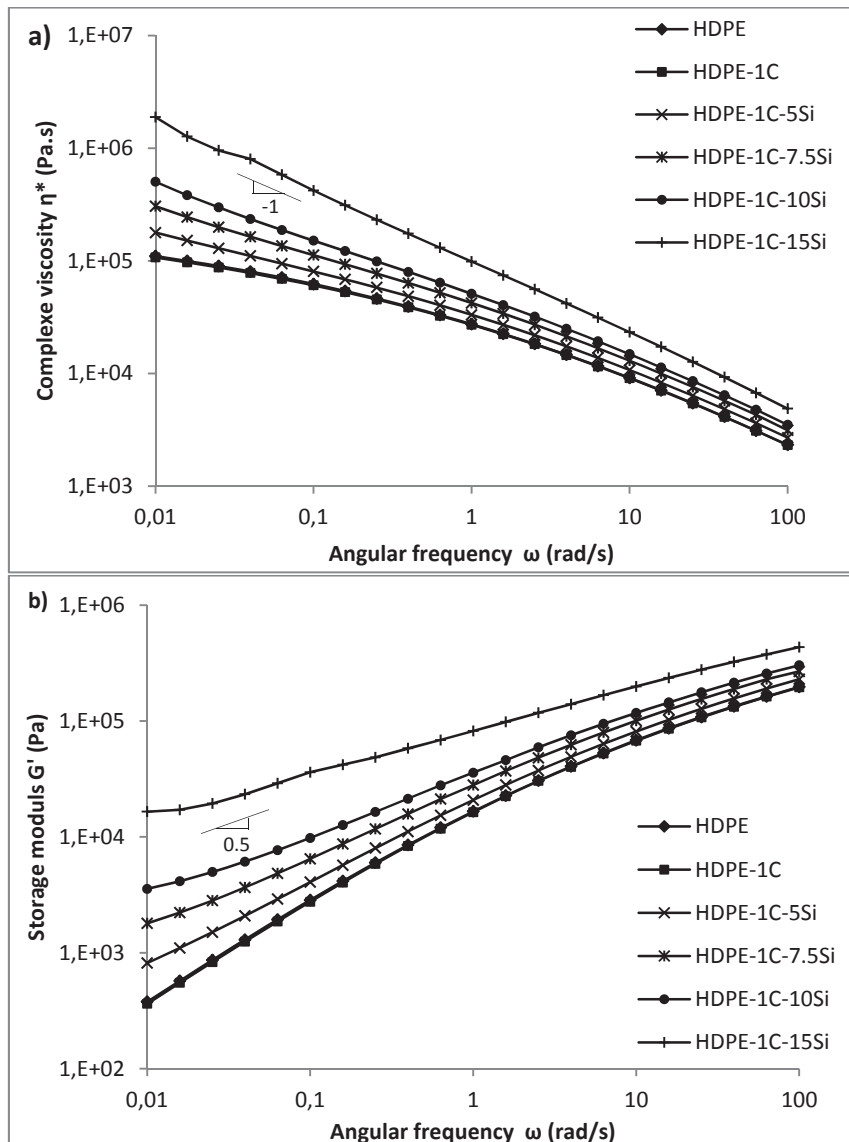


Figure III.4: a) Complex viscosity  $\eta^*$  and b) Storage modulus  $G'$  vs frequency  $\omega$  of HDPE-silica composites at 190°C under inert atmosphere (nitrogen)

### I.3.1.C Microstructure

Representative DSC heating thermograms of HDPE, HDPE-1C and nanocomposites are displayed in Fig III.3. All thermograms exhibited a single broad melting peak covering a temperature range from 90°C to approximately 140°C with a peak maximum at 129°C. The value of  $T_m$  and  $X_c$  determined for the different studied materials as well as  $T_c$  value recorded during the subsequent cooling scan are reported in Table III.2.  $T_m$  and  $T_c$  did not drastically change (regarding the standard deviation). Moreover the degree of crystallinity was only slightly reduced when SiO<sub>2</sub> particles were incorporated. These findings are in agreement with a previous study achieved by Chrissafis et al. [12] on HDPE/silica composites. Indeed, addition of a high amount (typically > 2wt%) [35] of filler into a semi-crystalline polymer can inhibit the crystallization process whereas very low amount incorporation (0.5 – 1.5 wt%) can have a positive effect by heterogeneous nucleation of crystalline microdomains [20,35]. In the present case high loading level particles may act as impurities and add more defects to the polymer crystals hence slightly reducing crystallinity [35].

It could be precised that both  $T_m$  and  $X_c$  collected during the second heating scan (omitted for the sake of brevity) confirmed the trends observed through the first heating scan and the marginal role played by the nanosilica fillers in the HDPE crystallization process.

**Table III.2: Values of  $T_m$ ,  $T_c$  and  $X_c$  of HDPE-Silica composites recorded during the first heating and cooling step at 10°C/min**

	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$X_c$ (%)
<b>HDPE</b>	129.0 ± 0.2	118.1 ± 0.2	68.9 ± 0.2
<b>HDPE-1C</b>	128.9 ± 0.1	118.1 ± 0.1	68.8 ± 0.4
<b>HDPE-1C-5Si</b>	128.6 ± 0.4	117.9 ± 0.1	66.2 ± 0.2
<b>HDPE-1C-10Si</b>	128 ± 0.1	118.0 ± 0.2	66.2 ± 1.5
<b>HDPE-1C-15Si</b>	128 ± 0.1	117.8 ± 0.1	67.9 ± 1.3

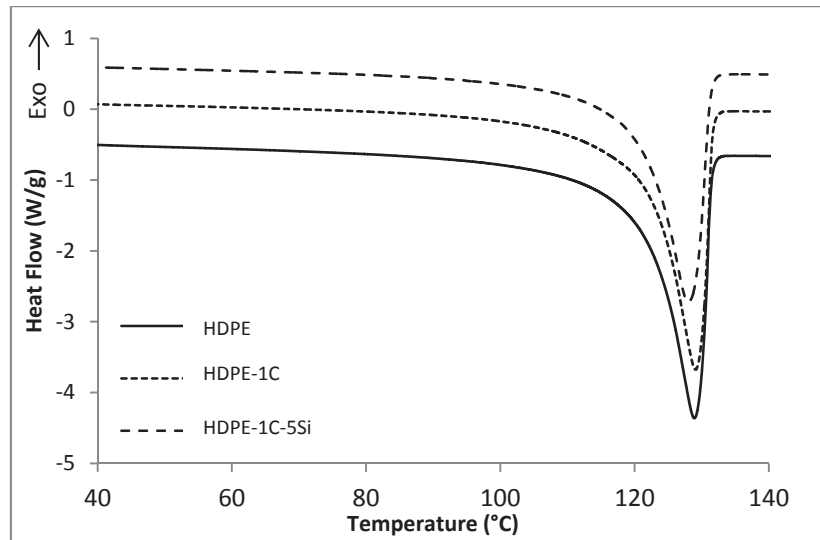


Figure III.5: Endothermic melting peak of reference materials (HDPE, HDPE-1C) and HDPE-1C-5Si recorded during the first heating scan at 10°C/min (vertically shifted for clarity concerns)

### I.3.1.D Tensile properties at room temperature

Table III.3: Tensile properties of reference materials HDPE, HDPE-1C and associated silica composites. Tests performed at 10mm/min at room temperature.

Sample	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\sigma_b$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)
HDPE	770 ± 25	22 ± 0.1	30.6 ± 1.2	638 ± 28
HDPE-1C	775 ± 20	22 ± 0.2	29.5 ± 0.8	623 ± 22
HDPE-1C-2.5Si	820 ± 12	22.1 ± 0.3	28.7 ± 1.6	586 ± 31
HDPE-1C-5Si	910 ± 15	21.8 ± 0.1	26.1 ± 2.2	572 ± 44
HDPE-1C-7.5Si	1030 ± 41	23.8 ± 0.1	22.9 ± 1.4	469 ± 56
HDPE-1C-10Si	1075 ± 25	24.4 ± 0.5	21.1 ± 1.5	400 ± 37
HDPE-1C-15Si	1135 ± 90	25.1 ± 0.8	20.6 ± 1.9	101 ± 90

Representative stress-strain curves HDPE-1C and its associated composites are given in Annexe 1.A while Table III.3 summarizes the mechanical properties of the different studied materials namely the elastic modulus  $E$ , yield stress ( $\sigma_y$ ) and stress ( $\sigma_b$ ) and strain ( $\epsilon_b$ ) at break. HDPE-1 and HDPE-1C exhibited a similar behavior indicating that the dyeing agent played a negligible role on mechanical properties. On the contrary, a significant increase of Young's modulus  $E$  was observed with increasing the silica content. The increase of  $E$  reached +46% for HDPE-1C-15Si. The yield stress ( $\sigma_y$ ) was also improved by nanofiller addition with a rise of 14 % for 15 wt% of silica loading.

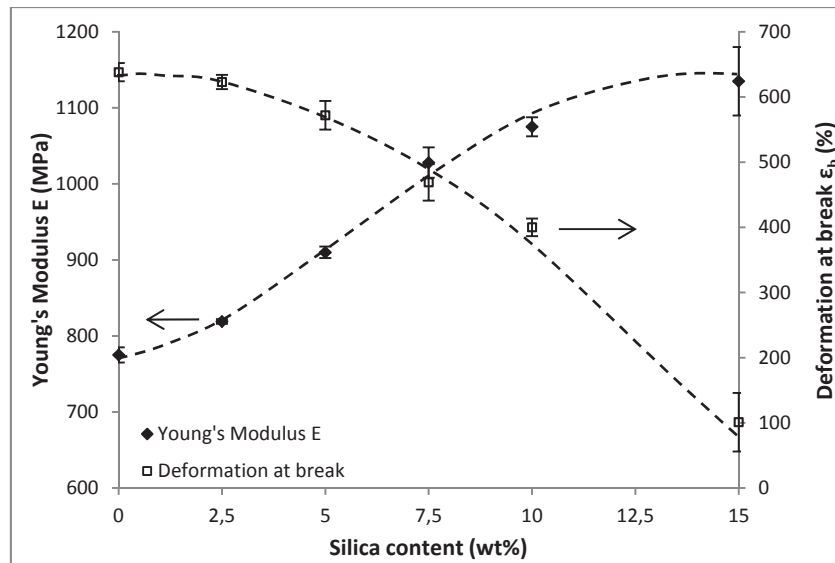


Figure III.6: Evolution of the Young's Modulus  $E$  and deformation at break  $\epsilon_b$  as a function of silica content.

Looking more precisely on the evolution of the mechanical parameters as a function of the silica content (see Figure III.4), it could be observed that the mechanical properties only slightly varied for silica content up to 2.5 wt%. For silica content going from 2.5 wt% to 10 wt %, the stiffening effect significantly increased and was accompanied with a progressive loss in the deformation and stress at break. The variation in the mechanical properties was less important between 10 and 15 wt% silica, except for the deformation at break that decreased down to 100%. This general behaviour commonly found in the literature [12,13] is related to the dispersion state of particles and seems to be governed by the formation of large aggregates structures while increasing the filler amount in the matrix. In the present case aggregates with a mean size  $> 500$  nm observed above the percolation threshold, i.e. for

HDPE-1C-10Si and HDPE-1C-15Si implies a large embrittlement of the HDPE matrix. However this latter is clearly not dramatic for HDPE-1C-2.5Si and HDPE-1C-5Si i.e. for aggregates with an average size < 300 nm.

### **I.3.2 Effect of an annealing at 125°C**

Post-annealing was performed at  $T_a = 125^\circ\text{C}$  thus at a temperature which was located in the first part of the HDPE melting peak (see Figure III.3) and allowed possible restructuration of the crystalline phase as demonstrated by some authors [23,25–28]. It is important to keep in mind that this process was performed under air conditions which could involve potential chemical modification and degradation phenomena. Thus a particular attention was also paid on the analysis of the polymer structure as a function of the annealing time. In a first part, a detailed study of the influence of annealing on neat HDPE was performed. Then we investigated the behaviour of HDPE-silica nanocomposites for the same annealing conditions.

#### ***I.3.2.A Evolution of the HDPE structure***

Molar mass distribution curves of HDPE obtained by SEC experiments after different annealing times are represented in Figure III.5a and the values of  $\overline{M}_n$  are given in Table III.4. Considering the standard deviation, no significant modification neither in average molar mass nor in mass distribution was observed as a function of the annealing time up to 1200h.

This statement was supported by rheological measurements performed on HDPE after 1200h of annealing as presented in Figure III.5b. No major change in the rheological behaviour was observed for HDPE until 850h of annealing. The slight increase  $|\eta^*|$  detected at low frequency after 1200h could be attributed to a secondary cross-linking process [32] but this evolution was clearly not significant enough to draw conclusions on a potential degradation process.

Thus the analysis of the HDPE macromolecular structure showed that the annealing performed under air atmosphere at  $125^\circ\text{C}$  up to 1200h did not imply significant chemical modification of the matrix.

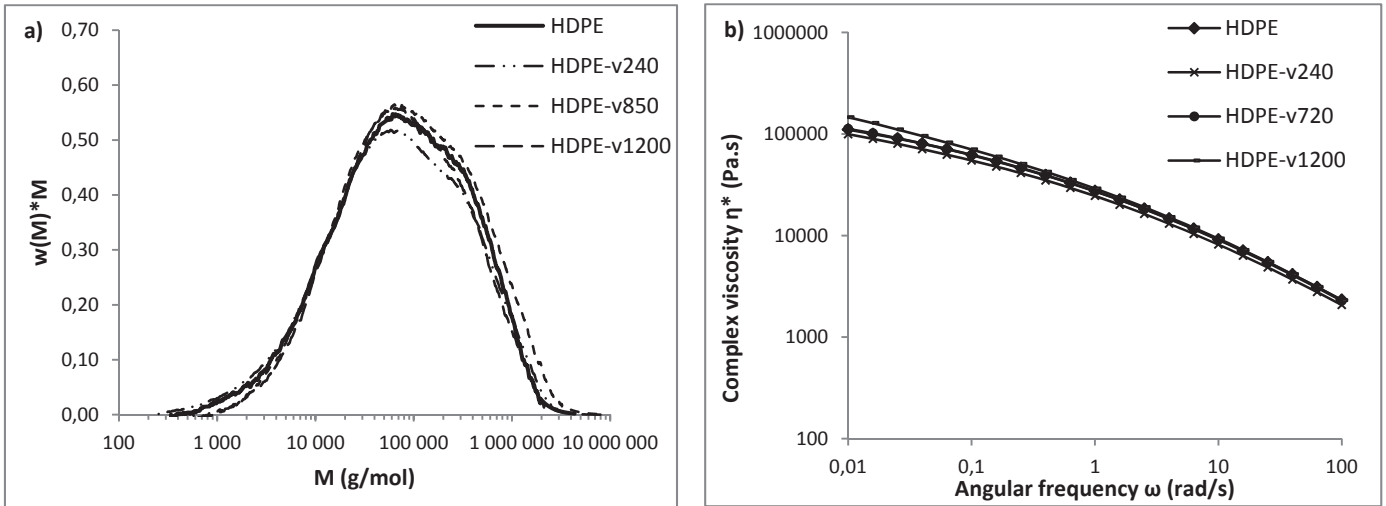


Figure III.7: Impact of an annealing at 125°C on a) molar mass distribution and b) rheological behavior of HDPE

This is probably due to the optimized stabilization of the polymer against thermal-oxidative environments. However this leads us to the conclusion that potential microstructural changes of HDPE further observed were mostly due to an “annealing effect”. The evolution of HDPE crystalline microstructure after different annealing times at 125°C was thoroughly studied by DSC and SAXS analysis. The evolution of HDPE melting peak after different annealing times is shown in Figure III.6 and the characteristic parameters derived from the thermograms are summarized in Table III.4. Clear changes in the melting profile were observed as a result of morphological reorganization. Whereas untreated HDPE exhibited a single broad melting (covering the range 80-135°C) two distinct peaks were evidenced for annealed samples: a major melting peak between 120-145°C representative of thicker “primary” crystals with a maximum melting temperature  $T_m$  and a minor peak between 80-125°C characteristic of a “secondary” population of thinner lamellae crystals ( $T_{ms}$ ). From these peaks it could be calculated the total crystallinity degree  $X_c$  and the contribution of each crystal population to the total crystallinity. The percentages of primary crystals %P and secondary ones %S were calculated by a two-peak deconvolution method taking 125°C as a secant value as shown in Figure III.6. Total crystallinity values were also determined by XRD analyses performed on the different annealed samples. The evolution of primary lamellae thickness  $L_c$  was determined by SAXS experiments via Equation (III.4) using the crystallinity degree calculated by DSC:

$$L_p = \frac{L_c}{X_c} \quad (III.4)$$

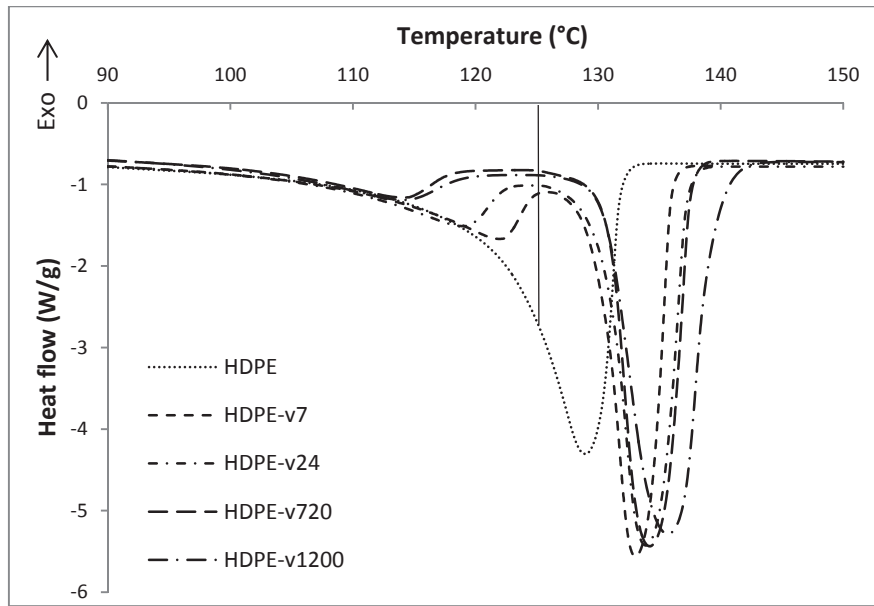


Figure III.6: HDPE melting peak profile after different annealing times under air atmosphere at 125°C

Table III.4: Thermal and microstructural and macromolecular properties of HDPE after different annealing times at 125°C under air atmosphere

Annealing time (h)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>ms</sub> (°C)	Xc (%)	$\overline{M}_n$ (g/mol)
0	129.0 ± 0.2	/	68.9 ± 0.2	16000
7	132.5 ± 0.1	122.5 ± 0.5	73.3 ± 1.4	/
24	132.9 ± 0.4	117 ± 0.3	73.1 ± 1.3	/
80	132.8 ± 0.3	113.8 ± 0.5	74.0 ± 0.6	/
240	133.6 ± 0.2	114 ± 0.4	74.7 ± 0.8	19000
480	134.0 ± 0.3	113.9 ± 0.5	75.1 ± 0.8	/
720	134.1 ± 0.2	113.8 ± 0.3	75.5 ± 0.5	/
850	134.0 ± 0.4	113.9 ± 0.2	75.7 ± 0.8	20000
1200	135.6 ± 0.2	114.0 ± 0.2	77.9 ± 1.2	18000

Figure III.7a to c allows discussing the evolution of these different microstructural parameters as a function of the annealing time. SAXS profiles of HDPE after different annealing times are also shown in Annexe 1.B. The obtained values for  $X_c$  calculated by DSC and XRD were in good agreement and evidenced the same evolution as a function of annealing time.

For short annealing times (1 to 24h) the maximum melting temperature  $T_m$  is rapidly shifted to higher temperatures (from 128.9 to 132.5°C). This is due to the “primary” lamellae crystals thickening [36] (from 171 to 279 Å) as confirmed by SAXS experiments (Figure III.7b). It is worth noting that  $L_c$  before annealing was evaluated at 171 Å which is consistent with results previously found by Tireau [23] on a HDPE matrix. The appearance of a second melting peak is driven by the re-crystallization of secondary thinner melted crystals during the cooling step after annealing [25]. Moreover the rapid increase of  $X_c$  and %P accompanied with a sharp decrease of %S and  $T_{ms}$  for short annealing times suggests that a significant amount of re-crystallization by an “annealing effect” occurred as previously evidenced by some authors [23,27,36]. At this exposure temperature (125°C) the thickening of primary crystals could be issued from two coexisting phenomena. The first one is related to the possible rearrangement of amorphous phase. This reorganization, favoured by a higher chain mobility, could allow a completion of lamellae crystals involving a significant increase of  $X_c$  (from 68.9 to 73.1%) as showed by Tireau [23]. The second phenomena possibly involved is the rearrangement of secondary melted crystalline lamellae to form larger crystals with a melting point slightly above  $T_a$  as explained by Lu et al. [36]. The consumption of secondary lamellae for the benefit of primary ones causes a large decrease of  $T_{ms}$  and %S for short annealing times.

For longer annealing times (24-1000h)  $T_m$  is only slightly shifted from 132.5 to 133°C before reaching an upper limit comprised between 133.5 and 134°C for extended annealing times (1000h). Meanwhile primary lamellae thickness  $L_c$  seems to be more stable (from 279 to 307 Å between 24 and 240h). Furthermore crystallinity  $X_c$ , %P and %S exhibit a long stabilization stage (24-1000h) meaning that re-organization process by “annealing effect” is clearly limited over this time range. According to several authors [23,37] this could be due to the excessive reduction of the inter-lamellar space and the increase of entanglement density in this area. For extended annealing times (1000-1200h) a slight re-increase of  $T_m$  (134 to 135.6°C) and  $X_c$  (75.9 to 77.9%) is observed whereas %P, %S and  $T_{ms}$  are kept



constant. The shift of  $T_m$  could be representative of a new population of thickened primary lamellae crystals. Seeing the concomitant re-increase of  $X_c$  calculated by DSC and XRD one possible explanation of this behaviour could be the manifestation of “chimi-crystallization” phenomena induced by chain scission during thermo-oxidation process as mentioned by several authors [23,29,38]. According to Gedde and Ifwarson [38] shorter amorphous chains resulting from chain scission could also contribute to the development of larger crystals structures and increase the crystallinity. However assuming the beginning of this kind of chemical modification/recombination process, earliest signs visible from a microstructural point of view are not clearly obvious on macromolecular structure.

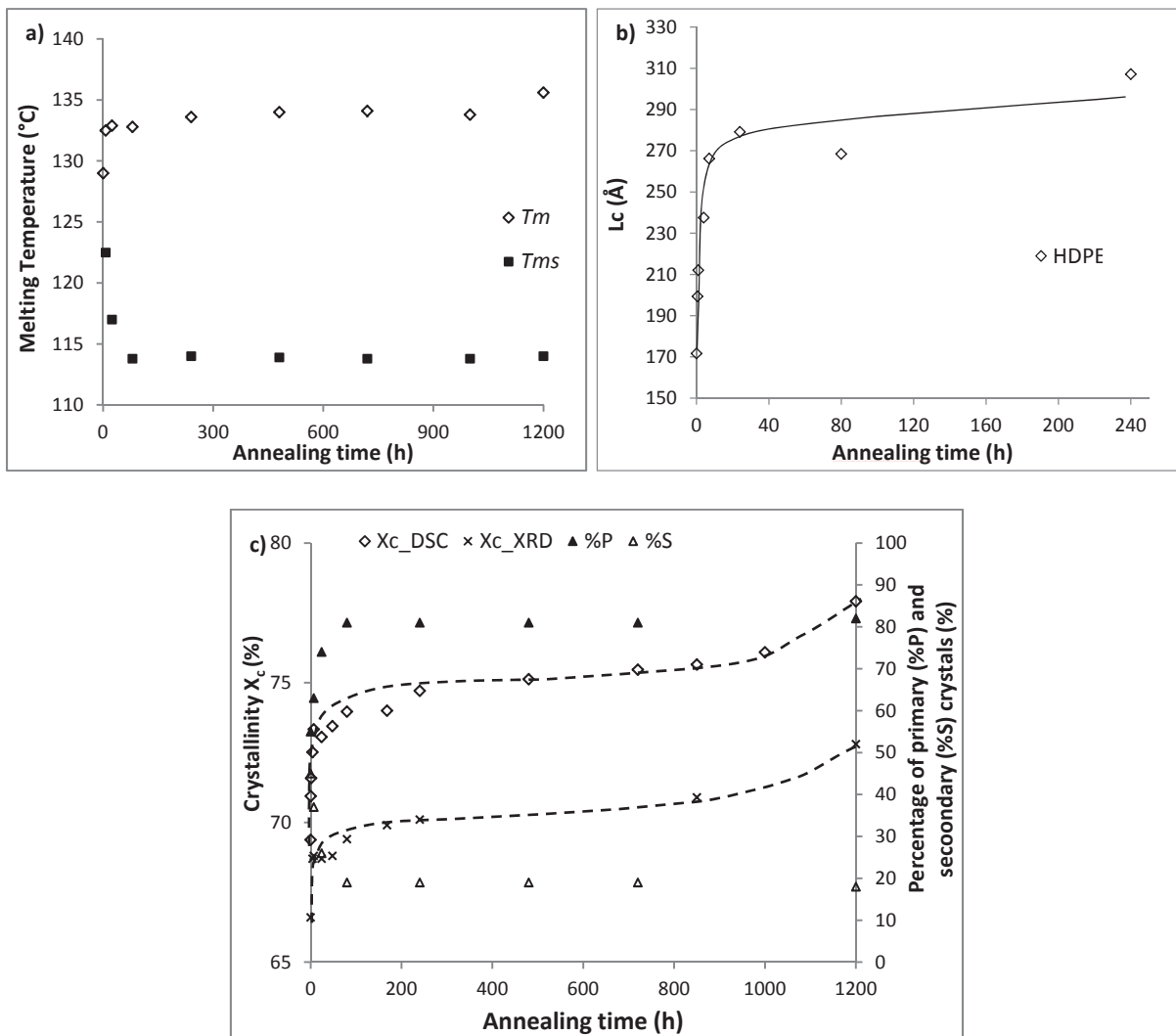


Figure III.7: Evolution of a)  $T_m$  and  $T_{ms}$ ; b) primary lamellae thickness  $L_c$  and c) Crystallinity  $X_c$  calculated by DSC and XRD and the percentage of primary %P and secondary %S crystals as a function of annealing time at 125°C under air atmosphere

### I.3.2.B Evolution of the HDPE tensile mechanical properties

Variations in HDPE tensile mechanical properties after annealing at 125°C were analyzed as seen in Figure III.8. Three different domains could be distinguished between 0-24h, 24-720h and 720-1200h respectively. It should first be noted that  $E$  is sharply increased from 0 to 24h of exposure. As an example the Young's modulus  $E$  of HDPE is increased by 44% after only 7h of annealing. These results are in good accordance with Wang et al. [27] who evidenced a large increase (+22%) of the Young's Modulus of a HDPE after only 2h at 120°C. This stiffening effect is accompanied with a decrease of the deformation at break  $\epsilon_b$  from 638 to 520% after 24h. This first stage is followed by a long stable period from 24 to 720h where  $E$  and  $\epsilon_b$  remain almost unchanged given the standard deviation. Above 850h, a mechanical degradation seems to occur (720-1200h) leading in a significant loss in  $E$  between 720 and 1200h (from 1190 to 860 MPa) and  $\epsilon_b$  (500 to 395%).

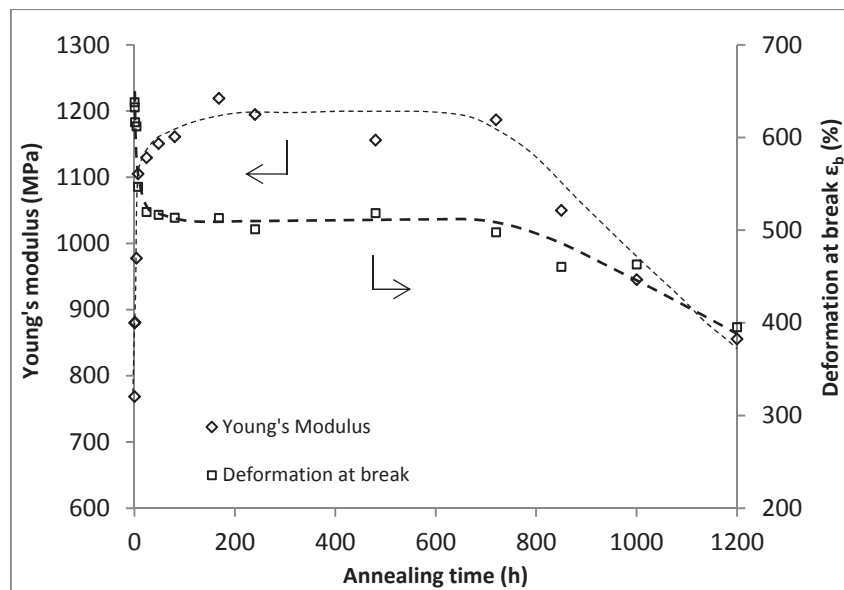


Figure III.8: Evolution of the Young's Modulus  $E$  (MPa) and deformation at break  $\epsilon_b$  (%) of HDPE after different annealing times

In order to have a better understanding of the mechanisms involved during annealing it was also tried to establish a microstructure / mechanical properties relationship by regarding the evolution of  $X_c$  and  $E$  over the whole annealing period (see Figure III.9). According to Humbert [39] who studied mechanical properties of a wide range of PE, Young's modulus  $E$  exhibits a linear increase with  $X_c$  between 40 and 80% of crystallinity. In the present case regarding the evolution of  $E$  over  $X_c$  it can be

highlighted that these two entities are roughly linearly related until 720h. This indicates that re-crystallization process during annealing (via  $X_c$ ) is the main governing factor of the evolution of  $E$  up to 720h.

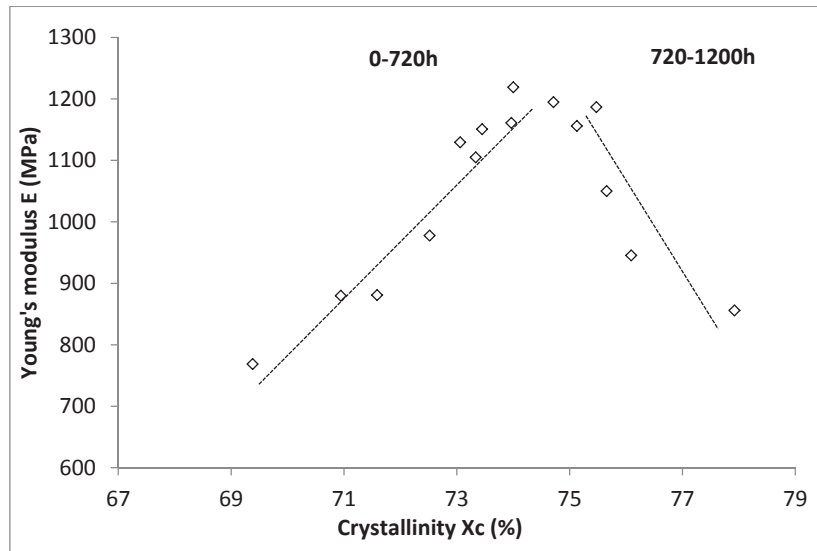


Figure III.9: Evolution of the Young's modulus  $E$  as a function of crystallinity  $X_c$  over the whole annealing period

Above this point, a significant loss in elastic properties is evidenced (decrease of  $E$  by 28% between 720 and 1200h) whereas  $X_c$  is still increased. This behavior could reasonably be attributed to a potential degradation of the amorphous phase. Nevertheless this type of degradation is not clearly visible by rheological and SEC experiments previously performed. According to Oswald and Turi [40] who studied the deterioration of PP by oxidative degradation this behavior could be explained by a preferential scission of “tie” molecules (i.e linked amorphous chains participating in two neighboring crystalline regions) which play a major role in mechanical properties. However regarding the low density of this type of chain in semi-crystalline polymer [41] this preferential scission phenomena could involve no large enough variation in the macromolecular structure.

### 1.3.2.C Effect of silica particles after extended annealing times

Macromolecular, microstructural and mechanical properties evolution of HDPE-1C and its associated composites after annealing was also studied in order to evaluate a potential effect of nanosilica particles during the thermal treatment at 125°C.

The evolution of the complex viscosity  $|\eta^*|$  for HDPE-1C and HDPE-1C-10Si after 1200h of annealing is shown in Figure III.10. As for HDPE no large macromolecular change was observed for dyed HDPE and its composites by rheological measurements.

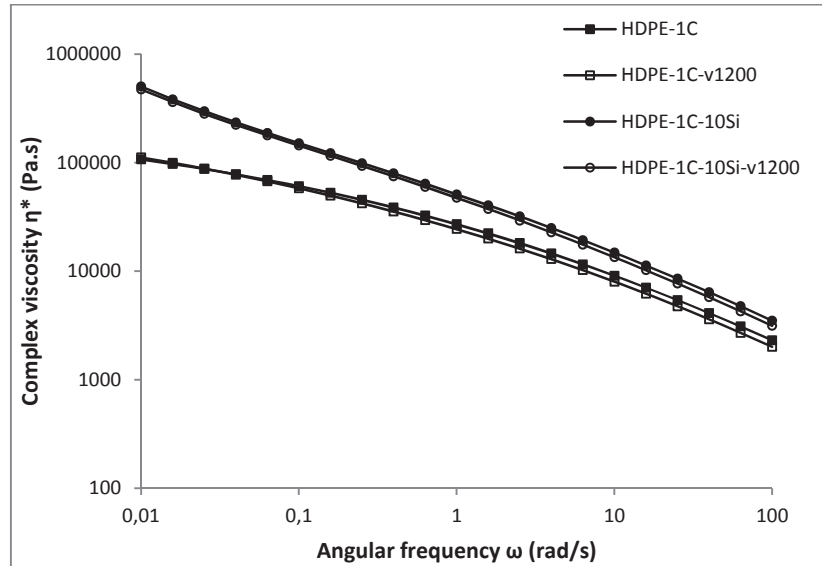


Figure III.10: Evolution of complex viscosity  $|\eta^*|$  of HDPE-1c and HDPE-1C-10si after 1200h of annealing

The evolution of  $X_c$  for HDPE-1C, HDPE-1C-5Si and HDPE-1C-10Si over the whole annealing period is represented in Figure III.11. Concerning these materials  $X_c$  exhibits a very similar behavior compared to the neat HDPE matrix namely a sharp increase for short annealing times followed by a longer stable stage and a final period where  $X_c$  slightly re-increased. This similar evolution means that microstructural reorganization occurring during the thermal treatment at 125°C is not significantly impacted by the incorporation of a dyeing agent and nanosilica particles whatever the filler amount incorporated.

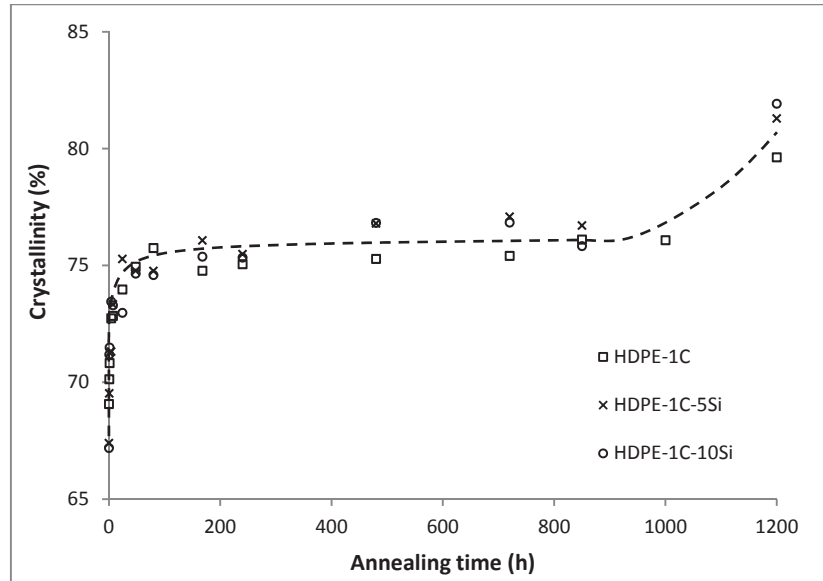


Figure III.11: Evolution of crystallinity  $X_c$  of HDPE-silica composites after annealing at 125°C

The study of HDPE-1C and HDPE-SiO<sub>2</sub> composites mechanical properties after annealing was also performed. The evolution of the Young's modulus  $E$  as a function of annealing time and crystallinity  $X_c$  are respectively shown in Figure III.12a and b. Regarding the evolution of  $E$  for HDPE-1C, it can first be noticed that the incorporation of the dyeing agent does not impact the evolution of mechanical properties after annealing. Indeed the same tendency was observed on HDPE-1C and HDPE namely a rapid increase of  $E$  followed by a plateau and finally a decrease of  $E$ . After an annealing duration of 720h the same degradation process seems to occur leading to a significant loss in the Young's modulus (from 1140 to 890 MPa between 720 and 1200h). This indicates that the dyeing agent has clearly no valuable impact on long term mechanical stability. Concerning HDPE-1C-5Si and HDPE-1C-10Si it can also be remarked a large increase of  $E$  for short annealing followed in this case by a stable stage all along the annealing period. The reduction of the Young's modulus  $E$  previously evidenced for HDPE-1C was not observed for HDPE-SiO<sub>2</sub> nanocomposites where a steady state could be established between 720 and 1200h ( $E \sim 1450-1500$  MPa). This finding can be supported by regarding the evolution of  $E$  over  $X_c$  for HDPE-1C-5Si and HDPE-1C-10Si in comparison with HDPE-1C (Figure III.12b). While  $X_c$  increases for longer annealing times (850-1200h) whatever the material, the Young's modulus  $E$  significantly decreases for HDPE-1C (22%) whereas it remains unchanged for HDPE-1C-10Si. The same tendency was also observed for HDPE-1C-5Si where  $E$

reached a constant value of about 1350 MPa until 1200h. As a matter of fact, the earliest signs of degradation previously observed for HDPE and HDPE-1C seem to be delayed by the presence of silica particles in the HDPE matrix. One possible explanation could be that hydrophobic treated silica could retard the thermal stabilizer consumption contained in the HDPE matrix and hence delaying the chain scission process generated by thermal oxidation as previously observed by Gao et al [42].

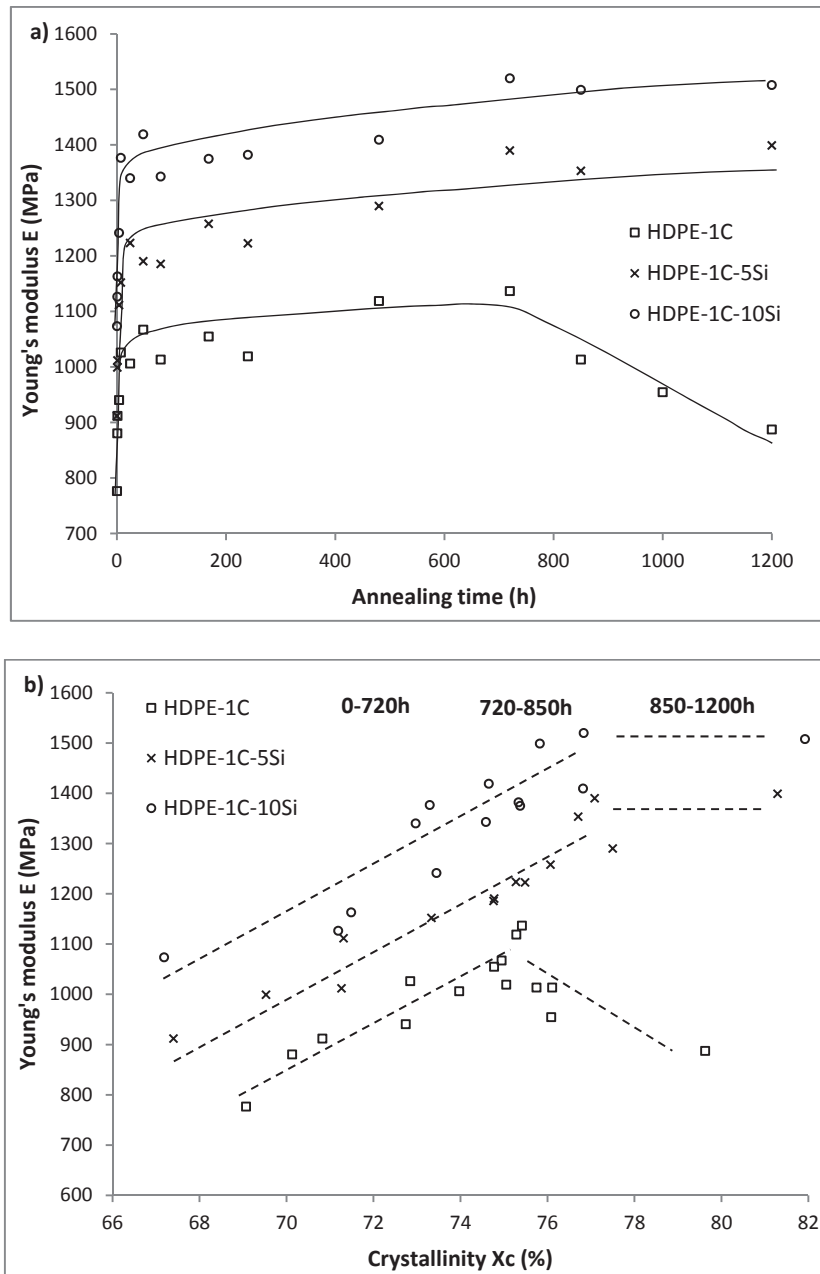


Figure III.12 : Evolution of the Young's modulus E as a function of a) annealing time at 125°C and b) crystallinity X<sub>c</sub> of HDPE-1C, HDPE-1C-5Si and HDPE-1C-10Si

In addition to the analysis of the elastic properties, the evolution of properties at break of HDPE, HDPE-1C, HDPE-1C-5Si and HDPE-1C-10Si after annealing was also performed. The results are shown in Figure III.13. For annealing times between 0 and 80h, the deformation at break  $\epsilon_b$  sharply decreased for HDPE and HDPE-1C as a consequence of the stiffening effect of the crystalline microstructure reorganization. The decrease of  $\epsilon_b$  was also observed for nanocomposites but was less marked for HDPE-1C-10Si. The plateau observed for all materials (24-720h) was followed by a new decrease in the case of HDPE and HDPE-1C highlighting the early beginnings of mechanical degradation as well as for the Young's modulus E. On the other hand in the case of HDPE-SiO<sub>2</sub> composites this loss in fracture properties is not observed meaning that the deterioration process is not activated from a mechanical point of view when silica is incorporated. After 1200h  $\epsilon_b$  decreased down to 390% for the neat HDPE whereas it was still stable for HDPE-1C-5Si (450%) highlighting the valuable impact of silica particles for extended annealing times.

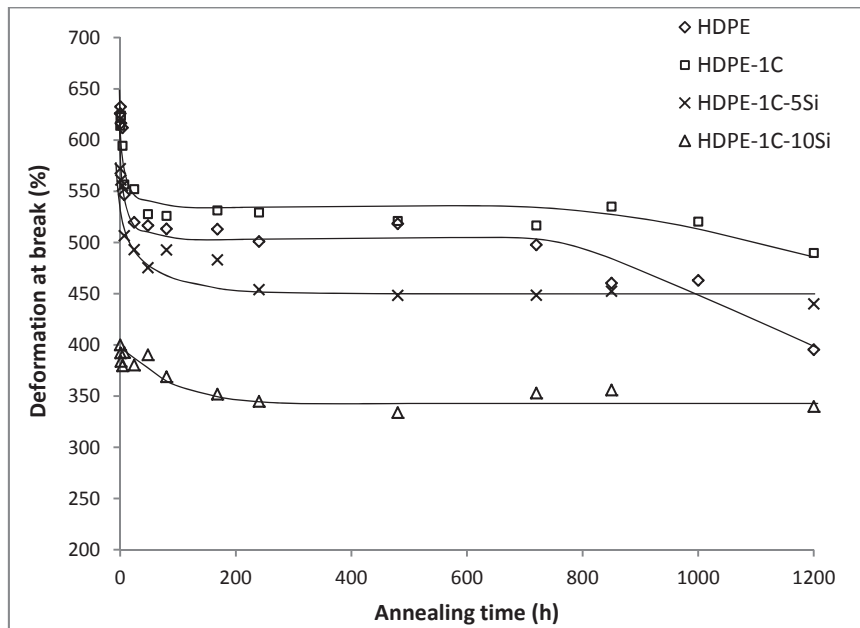


Figure III.13: Evolution of the deformation at break  $\epsilon_b$  of HDPE-SiO<sub>2</sub> composites as a function of annealing time

## I.4 Conclusions

In this study, the morphology, microstructural, rheological, thermal and mechanical properties of both annealed and non-annealed HDPE-SiO<sub>2</sub> composites were investigated. For the original samples, the homogeneous distribution of silica aggregates in the HDPE matrix below the percolation threshold led

to a real enhancement of elastic properties (i.e the Young's modulus  $E$  and stress at yield  $\sigma_y$ ) at the expense of properties at break for high amount of silica. As an example an increase of  $E$  by 46% was accompanied with a decrease of  $\varepsilon_b$  by 84% when 15 wt% of nanosilica was incorporated in the HDPE matrix. Compared to the nanocomposite route an annealing treatment at 125°C could also be a really interesting alternative for the enhancement of elastic properties of HDPE. The microstructural reorganization favored by high mobility of amorphous phase and re-organization of thinner melted lamellae crystals significantly increased elastic properties without involving dramatic loss in properties at break for short annealing times. Concerning the neat HDPE matrix an increase by 44% of the Young's Modulus  $E$  was evidenced after only 7h of annealing with no large decrease of the deformation at break (14%). As it was evidenced the improvement of elastic properties was governed by the re-crystallization process occurring during the annealing via the evolution of  $X_c$  until 720h for the reference materials. Above this point the earliest signs of a potential degradation of the polymer amorphous phase led to a significant loss in mechanical properties. Though a valuable impact of nanosilica particles was also highlighted regarding the stability of nanocomposites mechanical properties for extended annealing times compared to the unfilled HDPE matrix.

## **II. Complementary results**

In this section, complementary results are provided in order to have a better understanding of the effect of SiO<sub>2</sub> on the thermo-oxidative stability and degradation temperature of the polymer. In addition, the creep resistance up to 125 ° C of the HDPE-SiO<sub>2</sub> composites is also studied and compared to the “target” material previously presented.

### **II.1 Impact of silica particles on thermal stability**

#### **II.1.1 Thermal degradation behaviour**

The degradation of HDPE, HDPE-1C as well as HDPE-SiO<sub>2</sub> composites was analyzed under air atmosphere. Values of the maximal temperature degradation  $T_{max}$  and the residue content ( $R_v$ ) measured at 600°C for each material were summarized in Table III.5.  $T_{max}$  corresponds to the temperature at which the maximum of the derivative thermogravimetric curve occurs. It can be first



noticed that the residual content Rv for HDPE-SiO<sub>2</sub> composites closely corresponds to the theoretical silica content incorporated.

From T<sub>max</sub> value of HDPE (379°C) and HDPE-1C (380°C), it can be concluded that the incorporation of the dying agent did not significantly change the degradation mechanism of the pristine matrix. On the other hand, regarding T<sub>max</sub> value for HDPE-SiO<sub>2</sub> composites, the presence of silica nanoparticles noticeably enhanced thermal stability with respect to the neat matrix (HDPE-1C). Such behaviour is commonly found in the literature for silica nanocomposites [12,13]. It has been attributed to the shielding effect of inorganic fillers. Silica particles can act as a thermal insulator and hinder the diffusion of oxygen molecules in the HDPE matrix retarding the thermo-oxidative process. Moreover, for HDPE-1C-10Si and HDPE-1C-15Si T<sub>max</sub> seems to reach an upper limit (~460°C) meaning that additional silica particles had no supplementary valuable effect on the maximal degradation temperature above the percolation threshold.

**Table III.5: TGA data from the dynamic runs in air of HDPE sample and its nanocomposites. Tests performed at 10°C/min**

Sample	T <sub>max</sub> (°C)	Rv (%)
HDPE	379	0.2
HDPE-1C	380	0.5
HDPE-1C-5Si	424	4.4
HDPE-1C-10Si	461	9.6
HDPE-1C-15Si	462	14.7

### II.1.2 Thermo-oxidative resistance

OIT analysis was performed at 200°C on the different materials and the results are presented in Figure III.14. OIT value of HDPE was estimated at 172 min at 200°C as a result of a specific formulation of antioxidants as informed by the supplier. Regarding the OIT value of HDPE-1C (151 min) it is clear that the black dying agent has a damaging effect on the thermo-oxidative resistance of the polymer

which could be due to the presence of carbon black (CB) particles. Although CB is considered as a multifunctional thermal stabilizer [43], Pena et al. [44] showed that interactions between CB particles and antioxidants could have antagonist effects on the thermo-oxidative resistance depending on the surface chemistry of CB as well as the functionality and structure of antioxidants.

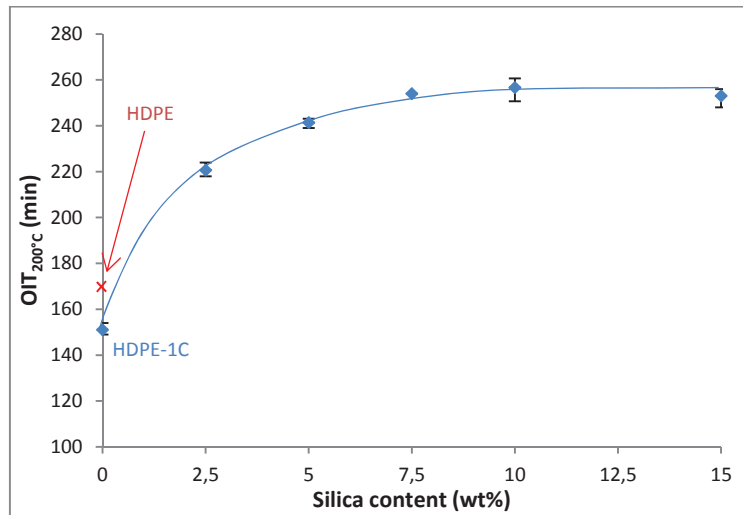


Figure III.14: OIT values of HDPE, HDPE-1C and associated composites at 200°C

Figure III.14 shows that the incorporation of only 2.5 wt% of fumed silica leads to a remarkable increase of OIT value : +46% with respect to HDPE-1C and 29% with respect to HDPE. A further increase can be observed with the increase of silica concentration up to 7.5 wt%, and then a plateau is reached for HDPE-1C-10Si (257 min). In addition to the “shielding effect” of silica particles, the improvement of the thermo-oxidative resistance at 200°C could also result from a potential adsorption of antioxidants onto the surface of hydrophobic treated silica as previously demonstrated by Liauw et al [45]. There is still contradictory data in literature regarding the influence of adsorbed stabilizers on the oxidative resistance of filled polymers [46–48]. In the present case, we could think that if a part of antioxidant is initially adsorbed on silica surface, a controlled release of stabilizer from the filler surface should take place at high temperature to obtain a positive impact on the thermo-oxidative resistance.

## II.2 Impact of silica particles on the creep resistance

Isothermal creep compliance curves of HDPE nanocomposites at 25°C under a constant stress of 1.5 MPa are shown in Figure III.15. Creep behaviour of the composites and reference materials was compared by quantifying their total creep compliance  $D_t$  at a given time (2000s). The values of the elastic ( $D_e$ ), the viscoelastic ( $D_v$ ) and the total ( $D_t$ ) creep compliance after 2000s at 25 and 100°C are reported in Table III.6.

The value of the total creep compliance  $D_{t2000}$  for HDPE was evaluated at 2.95 GPa<sup>-1</sup> at 25°C which is inferior to the value found by Bondioli et al. (5.43 GPa<sup>-1</sup>) [5]. However, their creep tests were not performed under the same conditions (30°C and 10 MPa), it is therefore not possible to make a direct comparison between those results.

By taking into account the standard deviation, it can first be noticed that HDPE-1C has an inferior creep stability than HDPE whatever the temperature meaning that incorporation of the dying agent has a negative effect on creep stability of HDPE. This phenomenon could be due to the LDPE phase present in the dying agent which is more compliant than HDPE one, especially at high temperature.

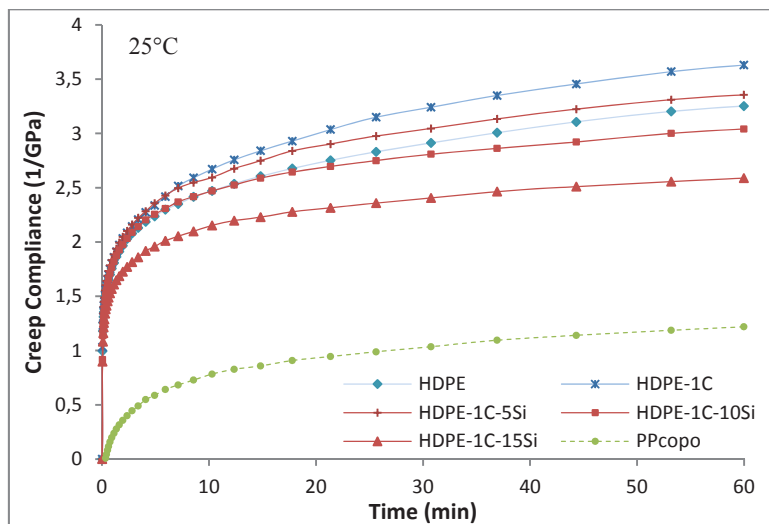


Figure III.15: Isothermal creep compliance curves of HDPE-SiO<sub>2</sub> composites at 25°C

As the filler content increases, the efficiency of silica particles in reducing the creep compliance is clearly marked, especially for higher filler amounts (HDPE-1C-15Si) compared to HDPE-1C. This improvement in creep stability could be explained by a significant restriction of chain mobility due to the dispersion of nanofillers [14].

**Table III.6: Values of the elastic ( $D_e$ ), the viscoelastic ( $D_v$ ) and the total ( $D_t$ ) creep compliance after 2000s at 25 and 100°C**

Sample	25°C			100°C		
	$D_e$ (GPa <sup>-1</sup> )	$D_{v2000}$ (GPa <sup>-1</sup> )	$D_{t2000}$ (GPa <sup>-1</sup> )	$D_e$ (GPa <sup>-1</sup> )	$D_{v2000}$ (GPa <sup>-1</sup> )	$D_{t2000}$ (GPa <sup>-1</sup> )
HDPE	1.0	1.95	2.95	6.94	13.87	20.81
HDPE-1C	1.04	2.25	3.29	7.49	14.78	22.27
HDPE-1C-5Si	1.04	2.04	3.08	6.76	12.58	19.34
HDPE-1C-10Si	1.04	1.93	2.97	6.74	11.67	18.41
HDPE-1C-15Si	0.90	1.53	2.43	5.35	10.53	15.88
PPcopo	0.09	0.98	1.07	0.54	5.42	5.96

Furthermore a rise in temperature causes an increase in the overall level of compliance for all the samples, indicating that an increase of the molecular mobility reduces the material resistance to creep. Concerning the influence of the temperature, another phenomenon can be highlighted: contrary to tests performed at 25°C where  $D_e$  is only slightly affected by the presence of silica particles (except for HDPE-1C-15Si), tests performed at 100°C seem to have a more significant effect on the elastic component of creep compliance. As an example, a decrease of 28% of the elastic component  $D_e$  is observed when 15wt% of silica is incorporated compared to the unfilled matrix (HDPE-1C) at 100°C whereas this decrease is only of 13% at 25°C. The chain blocking mechanism due to the silica nanoparticles could be more effective at high temperature as previously mentioned by Dorigato and Pegoretti [49].

Creep resistance of the “target” material (PPcopo) was also evaluated in the same range of temperature. The value of  $D_e$ ,  $D_{v2000}$  and  $D_{t2000}$  for PPcopo at 25 and 100°C are also reported in Table

III.6. The value of the total creep compliance  $D_{t2000}$  for PPcopo was evaluated at  $1.07 \text{ GPa}^{-1}$  at  $25^\circ\text{C}$  which is significantly lower than the value found by Hell and Valek ( $7.5 \text{ GPa}^{-1}$ ) [50] at  $23^\circ\text{C}$ . However the higher creep stress applied (8 MPa) and the nature of the copolymer PP used in their study could explain the difference observed.

Regarding the creep behaviour of PPcopo at  $25^\circ\text{C}$  (Figure III.15) and the value of  $D_e$  ( $0.54 \text{ GPa}^{-1}$ ),  $D_{v2000}$  ( $5.42 \text{ GPa}^{-1}$ ) and  $D_{t2000}$  ( $5.96 \text{ GPa}^{-1}$ ) at  $100^\circ\text{C}$ , it can be concluded that the “target” material is still a better candidate than HDPE-SiO<sub>2</sub> composites for creep application despite its lower degree of crystallinity (39%). In respect of the evolution of  $D_{t3600}$  as a function of the creep temperature (Figure III.16), this trend is even more pronounced when the temperature is increased up to  $125^\circ\text{C}$ . In fact, from 100 to  $125^\circ\text{C}$ , a large increase of  $D_{t3600}$  (+400%) is observed for HDPE, HDPE-1C and its associated composites. This increase is clearly less marked (+190%) in the case of PPcopo. As it was previously exposed, at  $125^\circ\text{C}$ , some of the thinner crystalline lamellae of the HDPE are melted which could result in a higher chains mobility leading to a significant loss in the tensile creep properties.

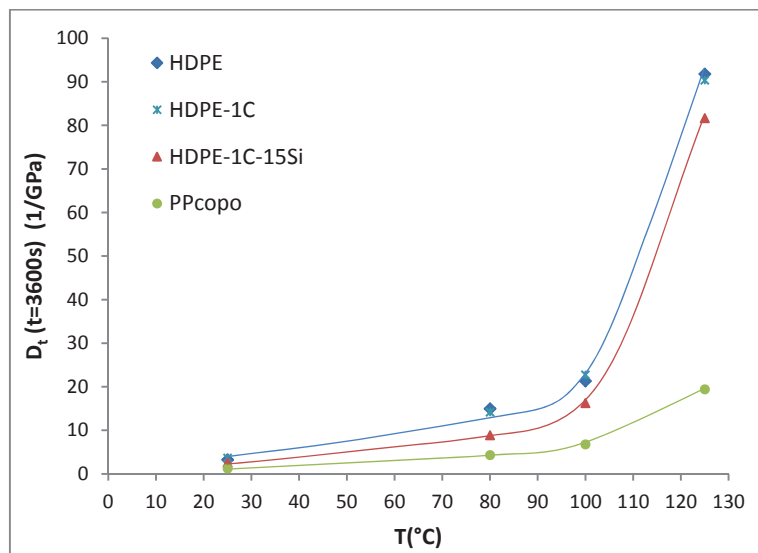


Figure III.16: Effect of temperature on the total creep compliance  $D_t(t=3600s)$  of HDPE-SiO<sub>2</sub> composites and PPcopo

## **Conclusions du chapitre**

Au travers de ce premier chapitre expérimental nous avons étudié l'impact des charges inorganiques de type silice et d'un recuit sous air à 125°C sur les propriétés thermomécaniques du HDPE d'étude.

L'étude de la morphologie des composites HDPE-SiO<sub>2</sub> après mise en œuvre a permis dans un premier temps d'analyser l'influence du taux de charges et du seuil de percolation rhéologique sur les propriétés mécaniques du HDPE. Les résultats obtenus ont démontré une augmentation significative des propriétés élastiques au détriment des propriétés à rupture concernant les plus hauts taux de charges (10 et 15 wt%).

Par rapport à l'approche nanocomposites, l'effet d'un recuit sous air à 125°C du HDPE de base non chargé a aussi révélé plusieurs points intéressants à différentes échelles structurales :

- A l'échelle macromoléculaire : aucune variation majeure de la distribution de masse molaire et de viscosité complexe n'a été révélée après 1200h à 125°C dû à la formulation optimisée du HDPE d'étude lui procurant une excellente stabilité thermique à long terme.
- A l'échelle microstructurale : une augmentation conséquente du taux de cristallinité  $X_c$ , de la température de fusion principale  $T_f$  et de l'épaisseur des lamelles cristallines primaires  $L_c$  est observée dès les premières heures d'exposition à 125°C. Ces résultats sont la conséquence d'effets de recuits qui induisent une restructuration cristalline par l'augmentation de la mobilité des chaînes amorphes et la fusion/recristallisation des lamelles cristallines les plus fines à 125°C. Ce type de réarrangement cristallin semble cependant limité pour des temps de recuit plus longs compris entre 24 et 850h. Concernant les temps de recuit prolongés, entre 850 et 1200h, une légère ré-augmentation de cristallinité pourrait selon nos hypothèses être associée au début du processus de « chimi-cristallisation ».
- A l'échelle macroscopique : une forte augmentation du module d'Young est observée après seulement quelques heures de recuit. L'évolution de ce paramètre mécanique est clairement liée au processus de réorganisation cristalline au vu de l'évolution du taux de cristallinité  $X_c$  jusqu'à 720h de recuit. Les premiers signes de dégradation de la phase amorphe du polymère semblent perceptibles entre 720h et 1200h de recuit de par la fragilisation mécanique induite menant elle-même à une diminution notable du module d'Young.

Les essais de recuit menés sur les composites HDPE-SiO<sub>2</sub> sous air ont mis en lumière l'importance des charges de silice en ce qui concerne le maintien des propriétés mécaniques pour des temps de recuit

prolongés à 125°C. L'étude complémentaire réalisée sur la température de dégradation et sur la résistance thermo-oxydative des différents matériaux ont montré que ce type de charge inorganique pouvait avoir une influence non négligeable sur la stabilité thermique de notre HDPE d'étude.

De manière plus générale, au vu des résultats présentés, il semblerait que l'association d'une formulation HDPE-SiO<sub>2</sub> et d'un recuit court à 125°C soit une voie intéressante à développer dans une optique d'amélioration des propriétés thermomécaniques à long terme de ce polymère semi-cristallin. En perspective de cette problématique d'étude, il serait aussi intéressant d'évaluer la résistance au fluage de 25 à 125°C sur des échantillons préalablement recuits afin d'estimer l'impact du taux de cristallinité sur les propriétés thermomécaniques. Il serait aussi intéressant d'analyser finement la dispersion des charges SiO<sub>2</sub> avant et après le recuit par des analyses morphologiques plus poussées et également de voir si les charges et éventuellement une modification de leur dispersion avec le recuit induisent des modifications locales de microstructure.

## Références bibliographiques

- [1] S. Cornot-Gandolphe, Impact du développement du gaz de schiste aux États-Unis sur la pétrochimie européenne, (2013).  
<https://www.ifri.org/sites/default/files/atoms/files/notescgfinallect1810.pdf>
- [2] F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R.E. Gorga, Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview, *J. Compos. Mater.* 40 (2006) 1511–1575. doi:10.1177/0021998306067321.
- [3] A. Durmuş, M. Woo, A. Kaşgöz, C.W. Macosko, M. Tsapatsis, Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type compatibilizer: Structural, mechanical and barrier properties, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 3737–3749. doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.06.019.
- [4] C. Zhao, H. Qin, F. Gong, M. Feng, Z. Shiming, M. Yang, Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.* 87 (2005) 183–189.
- [5] F. Bondioli, A. Dorigato, P. Fabbri, M. Messori, A. Pegoretti, Improving the creep stability of high-density polyethylene with acicular titania nanoparticles, *J. Appl. Polym. Sci.* 112 (2009) 1045–1055. doi:10.1002/app.29472.
- [6] F. Bondioli, A. Dorigato, P. Fabbri, M. Messori, A. Pegoretti, High-density polyethylene reinforced with submicron titania particles, *Polym. Eng. Sci.* 48 (2008) 448–457. doi:10.1002/pen.20973.
- [7] J. Gong, R. Niu, N. Tian, X. Chen, X. Wen, J. Liu, Z. Sun, E. Mijowska, T. Tang, Combination of fumed silica with carbon black for simultaneously improving the thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of polyethylene, *Polymer.* 55 (2014) 2998–3007. doi:10.1016/j.polymer.2014.05.006.
- [8] M. D’Amato, A. Dorigato, L. Fambri, A. Pegoretti, High performance polyethylene nanocomposite fibers, *Express Polym. Lett.* 6 (2012) 954–964. doi:10.3144/expresspolymlett.2012.101.
- [9] R. Jeziórska, M. Zielecka, B. Gutarowska, Z. Żakowska, High-Density Polyethylene Composites Filled with Nanosilica Containing Immobilized Nanosilver or Nanocopper: Thermal, Mechanical, and Bactericidal Properties and Morphology and Interphase Characterization, *Int. J. Polym. Sci.* 2014 (2014) 1–13. doi:10.1155/2014/183724.
- [10] M.Q. Zhang, M.Z. Rong, H.B. Zhang, K. Friedrich, Mechanical properties of low nano-silica filled high density polyethylene composites, *Polym. Eng. Sci.* 43 (2003) 490–500.
- [11] A. Ramazani, M.G. Saremi, B.N. Amoli, H. Izadi, Production and characterization of UHMWPE/fumed silica nanocomposites, *Polym. Compos.* 33 (2012) 1858–1864. doi:10.1002/pc.22323.
- [12] K. Chrissafis, K.M. Paraskevopoulos, E. Pavlidou, D. Bikiaris, Thermal degradation mechanism of HDPE nanocomposites containing fumed silica nanoparticles, *Thermochim. Acta.* 485 (2009) 65–71. doi:10.1016/j.tca.2008.12.011.
- [13] A. Dorigato, A. Pegoretti, A. Frache, Thermal stability of high density polyethylene–fumed silica nanocomposites, *J. Therm. Anal. Calorim.* 109 (2012) 863–873. doi:10.1007/s10973-012-2421-4.
- [14] A. Dorigato, M. D’Amato, A. Pegoretti, Thermo-mechanical properties of high density polyethylene – fumed silica nanocomposites: effect of filler surface area and treatment, *J. Polym. Res.* 19 (2012). doi:10.1007/s10965-012-9889-2.
- [15] S. Nandi, S. Bose, S. Mitra, A.K. Ghosh, Dynamic rheology and morphology of HDPE-fumed silica composites: Effect of interface modification, *Polym. Eng. Sci.* 53 (2013) 644–650. doi:10.1002/pen.23299.
- [16] E. Picard, J.-F. Gérard, E. Espuche, Reinforcement of the Gas Barrier Properties of Polyethylene and Polyamide Through the Nanocomposite Approach: Key Factors and Limitations, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. D’IFP Energ. Nouv.* 70 (2015) 237–249. doi:10.2516/ogst/2013145.
- [17] G. Liang, J. Xu, W. Xu, PE/PE-g-MAH/Org-MMT nanocomposites. II. Nonisothermal crystallization kinetics, *J. Appl. Polym. Sci.* 91 (2004) 3054–3059.



- [18] H.T. Lim, K.H. Ahn, S.J. Lee, J.S. Hong, Design of new HDPE/silica nanocomposite and its enhanced melt strength, *Rheol. Acta.* 51 (2012) 143–150. doi:10.1007/s00397-011-0599-1.
- [19] H. Couderc, M.F. Frechette, T. Heid, E. David, Evaluation of a new technique for preparation of HDPE/silica nanocomposites, in: *Electr. Insul. Conf. EIC 2014, IEEE*, 2014: pp. 324–328.
- [20] M. Trujillo, M.L. Arnal, A.J. Müller, E. Laredo, S. Bredeau, D. Bonduel, P. Dubois, Thermal and Morphological Characterization of Nanocomposites Prepared by in-Situ Polymerization of High-Density Polyethylene on Carbon Nanotubes, *Macromolecules.* 40 (2007) 6268–6276. doi:10.1021/ma071025m.
- [21] K. Chrissafis, K.M. Paraskevopoulos, I. Tsiaoussis, D. Bikiaris, Comparative study of the effect of different nanoparticles on the mechanical properties, permeability, and thermal degradation mechanism of HDPE, *J. Appl. Polym. Sci.* 114 (2009) 1606–1618. doi:10.1002/app.30750.
- [22] K. Lu, N. Grossiord, C.E. Koning, H.E. Miltner, B. van Mele, J. Loos, Carbon Nanotube/Isotactic Polypropylene Composites Prepared by Latex Technology: Morphology Analysis of CNT-Induced Nucleation, *Macromolecules.* 41 (2008) 8081–8085. doi:10.1021/ma8008299.
- [23] J. Tireau, Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans, PhD Thesis, Arts et Métiers ParisTech, 2011.
- [24] H. Matsuda, T. Aoike, H. Uehara, T. Yamanobe, T. Komoto, Overlapping of different rearrangement mechanisms upon annealing for solution-crystallized polyethylene, *Polymer.* 42 (2001) 5013–5021.
- [25] F.B. Abdelaal, R.K. Rowe, Y.G. Hsuan, R. Awad, Effect of high temperatures on the physical and mechanical properties of HDPE geomembranes in air, *Geosynth. Int.* 22 (2015) 207–224. doi:10.1680/gein.15.00006.
- [26] F. Khabbaz, A.-C. Albertsson, S. Karlsson, Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene ®lms exposed to thermo-oxidation, *Polym. Degrad. Stab.* (1999) 12.
- [27] L. Wang, Q.-P. Zhang, J.-H. Wang, B. Yang, M.-B. Yang, J.-M. Feng, Effects of annealing on the hierarchical crystalline structures and mechanical properties of injection-molded bars of high-density polyethylene: Effects of annealing on properties of HDPE, *Polym. Int.* 63 (2014) 296–306. doi:10.1002/pi.4505.
- [28] D.R. Rueda, J. Martinez-Salazar, F.J. Balt-Calleja, Annealing effects in lamellar linear polyethylene as revealed by microhardness, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 834–838. doi:10.1007/BF00585723.
- [29] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 231–238.
- [30] B. Fayolle, E. Richaud, X. Colin, J. Verdu, Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 6999–7012. doi:10.1007/s10853-008-3005-3.
- [31] M. Da Cruz, Approche multi-échelle du vieillissement thermo-oxydatif du polyéthylène utilisé dans les applications de génie civil et de BTP, PhD Thesis, Université Paris-Est, 2015.
- [32] J.-I. Weon, Effects of thermal ageing on mechanical and thermal behaviors of linear low density polyethylene pipe, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 14–20.
- [33] B. Wunderlich, *Macromolecular Physics, Vol. I Crystal Structure, Morphology, Defects*, Academic Press, New York, 1973.
- [34] P. Cassagnau, Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites, *Polymer.* 49 (2008) 2183–2196. doi:10.1016/j.polymer.2007.12.035.
- [35] B.M. Amoli, S.A.A. Ramazani, H. Izadi, Preparation of ultrahigh-molecular-weight polyethylene/carbon nanotube nanocomposites with a Ziegler-Natta catalytic system and investigation of their thermal and mechanical properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 125 (2012) E453–E461. doi:10.1002/app.36368.
- [36] X. Lu, R. Qian, A.R. McGhie, N. Brown, The effect of annealing on slow crack growth in an ethylene-hexene copolymer, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 30 (1992) 899–906. doi:10.1002/polb.1992.090300812.

- [37] C. Hedesiu, D.E. Demco, R. Kleppinger, A.A. Buda, B. Blümich, K. Remerie, V.M. Litvinov, The effect of temperature and annealing on the phase composition, molecular mobility and the thickness of domains in high-density polyethylene, *Polymer*. 48 (2007) 763–777. doi:10.1016/j.polymer.2006.12.019.
- [38] U.W. Gedde, M. Ifwarson, Molecular structure and morphology of crosslinked polyethylene in an aged hot-water pipe, *Polym. Eng. Sci.* 30 (1990) 202–210.
- [39] H. Séverine, Influence de la topologie moléculaire et de la microstructure sur les propriétés mécaniques des Polyéthylènes, (n.d.) 262.
- [40] H.J. Oswald, E. Turi, The deterioration of polypropylene by oxidative degradation, *Polym. Eng. Sci.* 5 (1965) 152–158. doi:10.1002/pen.760050312.
- [41] B. Fayolle, Fragilisation des polymères induite par dégradation, aspect cinétiques, (2009).
- [42] X. Gao, G. Hu, Z. Qian, Y. Ding, S. Zhang, D. Wang, M. Yang, Immobilization of antioxidant on nanosilica and the antioxidative behavior in low density polyethylene, *Polymer*. 48 (2007) 7309–7315. doi:10.1016/j.polymer.2007.10.015.
- [43] N.S. Allen, M. Edge, T. Corrales, A. Childs, C.M. Liauw, F. Catalina, C. Peinado, A. Minihan, D. Aldcroft, Ageing and stabilisation of filled polymers: an overview, *Polym. Degrad. Stab.* 61 (1998) 183–199.
- [44] J.M. Pena, N.S. Allen, M. Edge, C.M. Liauw, B. Valange, Interactions between carbon black and stabilisers in LDPE thermal oxidation, *Polym. Degrad. Stab.* 72 (2000) 163–174.
- [45] C.M. Liauw, A. Childs, N.S. Allen, M. Edge, K.R. Franklin, D.G. Collopy, Effect of interactions between stabilisers and silica used for anti-blocking applications on UV and thermal stability of polyethylene Im 2. Degradation studies, *Polym. Degrad. Stab.* (1999) 9.
- [46] J. Wolfschewenger, A. Hauer, M.G. Gahleitner, W. Neibl, Additive adsorption on mineral fillers: consequences on compound stability, *Br. Plast. Fed.* (1997).
- [47] N.S. Allen, M. Edge, T. Corrales, A. Childs, C.M. Liauw, F. Catalina, C. Peinado, A. Minihan, D. Aldcroft, Ageing and stabilisation of filled polymers: an overview, *Polym. Degrad. Stab.* 61 (1998) 183–199. doi:10.1016/S0141-3910(97)00114-6.
- [48] Y. Bolbukh, P. Kuzema, V. Tertykh, I. Laguta, Thermal degradation of polyethylene containing antioxidant and hydrophilic/hydrophobic silica, *J. Therm. Anal. Calorim.* 94 (2008) 727–736. doi:10.1007/s10973-008-9362-y.
- [49] A. Dorigato, A. Pegoretti, Tensile creep behaviour of polymethylpentene-silica nanocomposites, *Polym. Int.* (2010) n/a-n/a. doi:10.1002/pi.2769.
- [50] J. Hell, R. VÁLEK, Tensile creep and toughness of PP with aluminosilicates and CaCO<sub>3</sub> nanoparticles, in: *Conf. Proc. Nanocon*, 2009.



## CHAPITRE IV : ETUDE COMPORTEMENTALE DE COMPOSITES HDPE EN IMMERSION SOLVANT

---

Introduction.....	148
I. Solvants d'étude .....	149
I.1 Le toluène .....	149
I.2 Le mélange FAM B.....	149
II. Etude préliminaire d'extraction sur tubes HDPE.....	150
II.1 Méthodologie .....	150
II.2 Etude des solvants après immersion à 60°C (Etape 1).....	151
II.2.1 Identification des espèces extraites (Etape 1A) .....	151
II.2.2 Origine de l'instabilité des espèces phosphites dans le FAM B (Etape 1A).....	154
II.2.3 Autres espèces anti-oxydantes potentiellement extraites (Etape 1A).....	155
II.2.4 Quantification de l'Irgafos 168 extrait dans le toluène (Etape 1B).....	156
II.3 Résistance thermo-oxydative des tubes après immersion à 60°C (Etape 2).....	160
III. Morphologie et microstructure des composites HDPE.....	163
III.1 Caractérisation morphologique.....	163
III.1.1 Morphologie des plaques injectées .....	163
III.1.2 Morphologie des tubes extrudés .....	168
III.2 Caractérisation microstructurale et propriétés thermiques .....	171
IV. Comportement des composites HDPE en immersion solvant .....	172
IV.1 Etude des propriétés de transport de solvant sur plaques injectées à 60°C .....	173
IV.1.1 Influence du solvant d'immersion.....	173
IV.1.2 Influence des charges sur les propriétés de transport du Toluène.....	175
IV.1.3 Influence des charges sur les propriétés de transport du FAM B.....	179
IV.2 Etude des phénomènes d'extraction sur tubes extrudés .....	183
IV.2.1 Analyses d'extraction d'espèces oligomères dans le Toluène et le FAM B .....	183
IV.2.2 Analyse d'extraction d'antioxydants dans le Toluène .....	192
Conclusions.....	200
Références bibliographiques .....	202

## **Introduction**

L'objectif de réduction des interactions polymères-essences incite les acteurs de l'industrie automobile à rechercher des voies d'améliorations des propriétés barrière de gaines thermoplastiques face aux essences/vapeurs d'essences utilisées dans les lignes de transfert de carburants sur une gamme de température étendue (30-80°C). Une approche couramment rencontrée dans l'industrie est l'emploi de tubes multicouches possédant des propriétés d'usage optimisées grâce à chaque niveau de structure. L'utilisation d'un HDPE en couche interne du tube, c'est à dire en contact avec l'essence, présente un intérêt économique non négligeable d'un point de vue industriel.

Dans ce contexte les phénomènes de sorption et d'extraction induits par la mise en contact du HDPE avec l'essence doivent être réduits de façon à conserver la stabilité thermo-oxydative du polymère et minimiser la migration dans l'essence d'espèces susceptibles d'obstruer les systèmes d'injection « moteur ». Des essais industriels normés consistent notamment à évaluer la quantité d'« extractibles » solubles et insolubles présents après 96h d'immersion dans le « FAM B » par filtration puis évaporation de cette essence modèle. Le FAM B, considéré comme l'essence référence de notre étude, est constitué de différents solvants dont les caractéristiques principales seront présentées dans ce chapitre. C'est en se basant sur le principe de ces essais industriels que différentes formulations à base HDPE ont été mises en œuvre afin d'évaluer l'impact de l'ajout de charges sur le processus de sorption de différents solvants d'intérêt ainsi que sur l'extraction d'oligomères et d'antioxydants dans ces derniers. Afin d'estimer ces phénomènes de pertes physiques et de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, une méthodologie spécifique qui sera ultérieurement présentée dans ce chapitre a été adoptée.

Dans un premier temps, nous nous attacherons à présenter les principaux résultats issus de l'étude préliminaire correspondant à cette approche industrielle. Les essais réalisés consistent à effectuer des extractions sur tubes HDPE purs de dimensions 8.3x10.4 mm en considérant le HDPE étudié pour la problématique de renforcement thermomécanique (chapitre III). Cette étude a essentiellement été menée afin de cibler le solvant critique d'extraction du FAM B à savoir le Toluène et dans une moindre mesure les solvants à fort degré apolaire (Isooctane, Diisobutylène). Une deuxième partie de ce chapitre sera consacrée aux propriétés morphologiques, rhéologiques, microstructurales et thermomécaniques des formulations composites mises en œuvre et mises en forme sous forme de plaques injectées d'épaisseur 1mm et de tubes extrudés 6x8.1 mm avant immersion à 60°C. Enfin dans une troisième partie nous étudierons l'impact des différents types de charges, du taux de

charges, du dopage en antioxydant Irganox B225 ainsi que du solvant d'immersion sur les cinétiques de sorption de solvant et les phénomènes d'extraction à 60°C.

## I. Solvants d'étude

Les essais d'immersion en solvant mis en œuvre dans notre étude ont été effectués dans deux solvants différents à savoir le toluène et l'essence référence « FAM B ». A noter que certains essais d'immersion ont aussi été réalisés dans chacun des constituants du FAM B pris séparément.

### I.1 Le toluène

Le toluène également appelé méthylbenzène ou phénylméthane est un hydrocarbure aromatique (Figure IV.1) couramment utilisé en tant que solvant dans le milieu industriel. Il possède une masse volumique de  $0.867 \text{ g.cm}^{-3}$ , une température d'ébullition de  $110^\circ\text{C}$  et un paramètre de solubilité à  $25^\circ\text{C}$  ( $18.2 \text{ MPa}^{1/2}$ ) très proche de celui du HDPE [1]. De par la petite taille de ses molécules et son caractère fortement hydrophobe, ce composé présente un phénomène de sorption généralement important dans les polymères de nature apolaire.

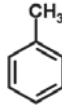


Figure IV.1 : Structure chimique du toluène

### I.2 Le mélange FAM B

Le deuxième solvant d'étude appelé « FAM B » est plus précisément un mélange de plusieurs solvants de polarités différentes dont les principales caractéristiques physico-chimiques sont exposées dans le Tableau IV.1. Ce tableau présente également le pourcentage volumique de chaque solvant dans le FAM B.

Tableau IV.1 : Caractéristiques physico-chimiques a) des différents solvants ; b) Composition du FAM B

a)	Masse volumique (g.m <sup>-3</sup> )	Paramètre de solubilité (MPa <sup>1/2</sup> ) à 25°C	Température d'ébullition (°C)	Structure chimique
Toluène	0.867	18.2	110	
Isooctane	0.69	14.7	99	
Diisobutylène	0.716	13.7	101-103	
Méthanol	0.791	29.7	65	CH <sub>3</sub> OH
Ethanol	0.789	26	79	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH

b)	Compositions de différents fluides (vol%)		
Essence C	Toluène 50	Isooctane 50	
FAM A	Toluène 20	Essence C 60	Diisobutylène 15 Ethanol 5
FAM B	Méthanol 15	FAM A 84,5	Eau distillée 0,5

## **II. Etude préliminaire d'extraction sur tubes HDPE**

### **II.1 Méthodologie**

Des essais préliminaires normés d'immersion à 60°C dans le Toluène, FAM B ainsi que dans chacun de ses constituants ont été réalisés sur tubes HDPE purs de dimensions 8.3x10.4 mm.

Ces tests consistent à plonger des sections de tubes de longueur équivalente 2m dans 1L de solvant d'immersion au sein d'un bocal en verre fermé hermétiquement afin d'éviter les interactions entre le contenu et le contenant et avec le milieu environnant. Les bocaux remplis et fermés sont ensuite rapidement introduits dans une enceinte ATEX (dédiée aux atmosphères explosives) dont la température est fixée à 60°C et ils restent à cette température pendant 96h au maximum.

Une fois les essais d'immersion terminés, les sections de tubes sont retirées et stockées sous hotte pendant 48h pour permettre une désorption totale du solvant. Les bocaux contenant les solvants sont quant à eux fermés hermétiquement et placés sous hotte en attendant d'être analysés.

La méthodologie d'analyse adoptée pour cette étude préliminaire a pour but de différencier et quantifier les espèces chimiques extraites de tubes après différents temps d'immersion à 60°C. Cette étude se déroule en 2 étapes principales :

- Etape 1 : Analyse GC-MS des solvants FAM B et Toluène après l'étape d'immersion permettant l'identification des différentes espèces solubles extraites des tubes (Etape 1A) et la quantification massique de l'espèce anti-oxydante extraite (Etape 1B).
- Etape 2 : Analyses OIT sur tubes HDPE « lessivés » afin d'évaluer la résistance thermo-oxydative résiduelle après différents temps d'immersion après désorption. Etude cinétique de la perte d'antioxydants par une analyse à différents temps intermédiaires d'immersion (2, 6, 15, 24, 48, 72 et 96h) à 60°C dans le FAM B et le Toluène.

A noter que cette même méthodologie a été adoptée pour notre étude comportementale des composites HDPE en immersion solvant afin d'évaluer l'impact des charges sur l'extraction d'oligomères et d'antioxydants.

## II.2 Etude des solvants après immersion à 60°C (Etape 1)

### II.2.1 Identification des espèces extraites (Etape 1A)

Les spectres résultant des analyses GC-MS menées sur le FAM B et le Toluène après 96h d'immersion sont respectivement exposés en Figure IV.2a et b. Les différents pics obtenus ont été analysés et attribués à 3 types de composés distincts en fonction du temps de rétention observé pour les différentes espèces chimiques détectées :

- Entre 3 et 5 min : Pics d'abondance relative liés aux espèces chimiques présentes dans les solvants. A noter qu'en amont de ces analyses, les spectres GC-MS du FAM B et du Toluène avant immersion ont montré que ces deux solvants ne présentaient aucun autre pic caractéristique au-delà d'un temps de rétention de 5 minutes.

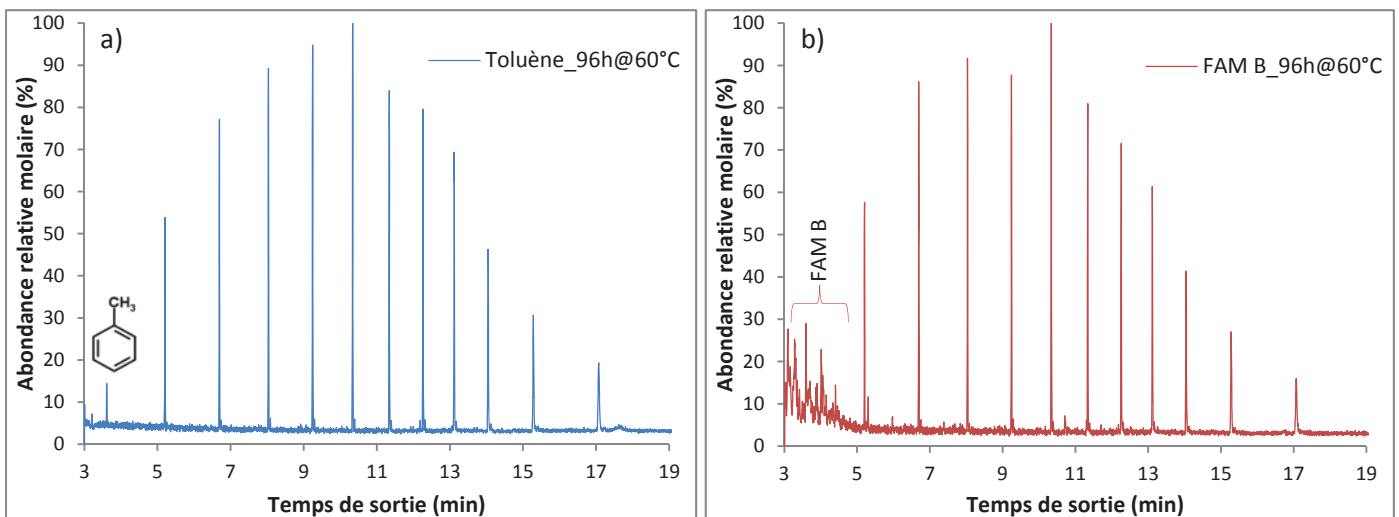


Figure IV.2 : Spectres GC-MS (3-19 min) a) du Toluène et b) du FAM B après immersion de tubes HDPE vierges à 60°C pendant 96h

- Entre 5 et 19 min : Pics d'abondance caractéristiques d'alcane linéaire de structures chimiques  $C_nH_{2n+2}$  révélant la présence de chaînes oligomères plus ou moins longues (de  $C_{12}H_{26}$  à  $C_{32}H_{66}$ ) dans les deux solvants après immersion de tubes HDPE à 60°C pendant 96h.
- Entre 19 et 25 min (Figure IV.3): les spectres GC-MS de ces deux solvants après 96h d'immersion révèlent la présence d'un pic (19.3 min) caractéristique de la molécule Tris(2,4-ditert-butylphényl)phosphite associée à l'Irgafos 168. De plus ils mettent en avant la présence de chaînes oligomères plus longues  $C_{34}H_{70}$  (19.8 min) et  $C_{36}H_{74}$  (23.9 min) indépendamment du solvant d'étude. En revanche une dissemblance majeure visible entre



les deux spectres concerne le pic à 23.5 min représentant la molécule Tris(2,4-ditert-butylphenyl)phosphate issue de la décomposition de la molécule d'Irgafos 168. Ce produit de dégradation semble être uniquement présent dans le FAM B. Ce pic n'est en effet pas observé dans le cas du Toluène.

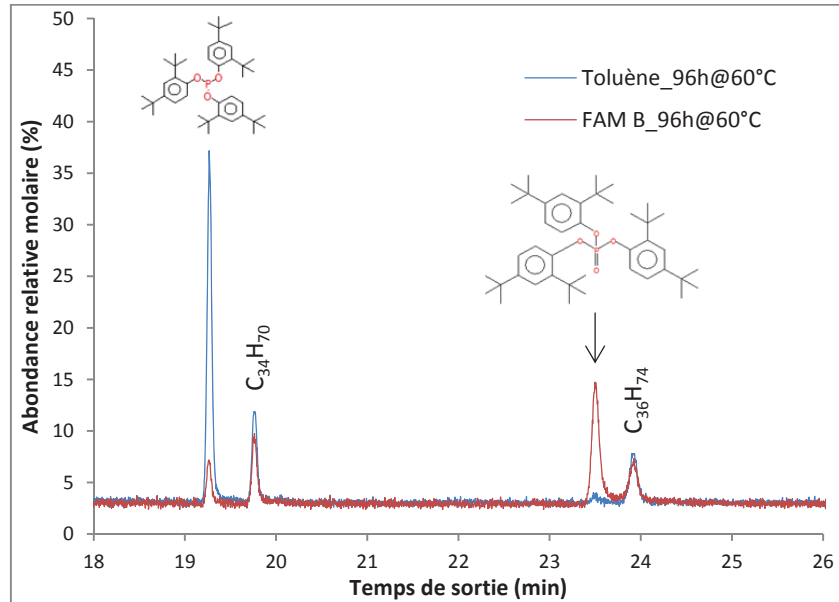


Figure IV.3 : Spectres GC-MS (19-25 min) du FAM B et du Toluène après immersion de tubes HDPE vierges à 60°C pendant 96h

Pour résumer, ces analyses GC-MS préliminaires sur solvant (FAM B et Toluène) après 96h d'immersion de tubes HDPE permettent de mettre en évidence une extraction significative de chaînes oligomères C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> à C<sub>36</sub>H<sub>74</sub> ainsi que l'extraction d'une espèce anti-oxydante de type Irgafos 168 (Tris(2,4-ditert-butylphényl)phosphite) régulièrement présente dans la composition de gaines PE industrielles selon Tireau [2]. Le phénomène d'extraction d'oligomères est notamment due à la forte affinité entre le HDPE et les solvants d'immersion dont les paramètres de solubilité sont très proches comme l'ont expliqué Djouani et al [1] dans leur étude. En effet, pour le HDPE ce paramètre est compris entre 15.8 et 17.1 MPa<sup>1/2</sup> tandis que ceux du toluène, de l'isooctane et diisobutylène sont respectivement de 18.2, 14.7 et 13.7 MPa<sup>1/2</sup> à 25°C. Le processus d'extraction de l'antioxydant peut quant à lui être associé à la solubilité relativement élevée de l'Irgafos 168 dans le Toluène (30% w/w mesuré à 20°C [3]) et dans les constituants à caractère apolaire du FAM B.

De plus il semblerait que cette espèce anti-oxydante ne soit pas stable d'un point de vue chimique dans le FAM B engendrant ainsi l'apparition d'espèces phosphates. Ce constat a été appuyé par de nouvelles analyses GC-MS effectuées (Figure IV.4) sur ce même solvant après 30 jours de stockage en flacon étanche à 23°C.

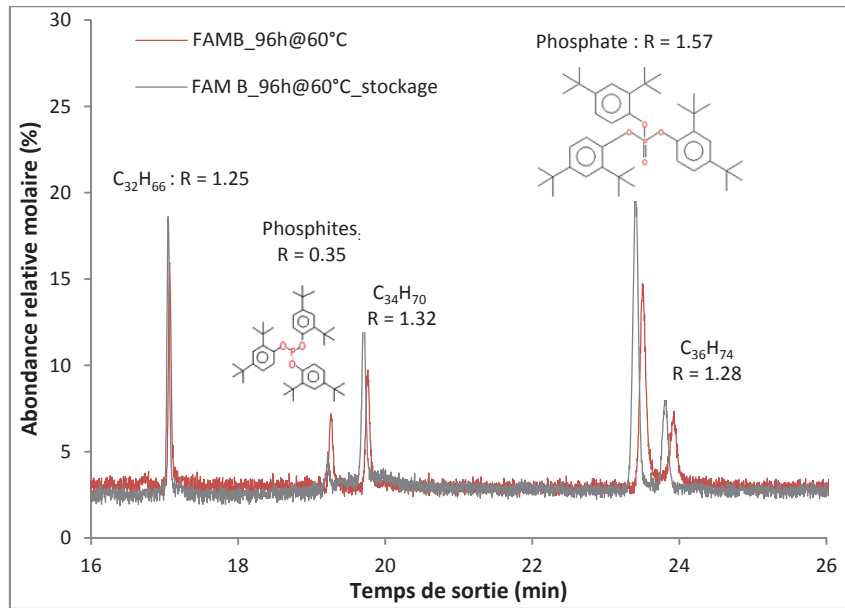


Figure IV.4 : Spectre GC-MS du FAM B d'immersion après 30 jours de stockage à 23°C

Pour ce faire un calcul du rapport  $R$  des aires de pics après et avant stockage sous hotte à 30°C des flacons fermés contenant le solvant d'immersion a été effectué à l'aide du logiciel TurboMasse™ :

$$R = \frac{A_{\text{après stockage}}}{A_{\text{avant stockage}}} \quad (IV.1)$$

Il est à noter que les quantités de solution injectées dans la colonne GC n'étant pas parfaitement identiques il paraît peu envisageable d'obtenir un rapport  $R$  d'aires strictement égal à 1 dans le cas où aucune évolution de la composition du solvant n'est observée. Cependant, au vu des valeurs obtenues (Figure IV.4) pour les oligomères ( $R = 1.25-1.32$ ) qui ne sont pas sujets à décomposition, il semblerait qu'une consommation des phosphites ait lieu ( $R = 0.35$ ) entraînant ainsi l'augmentation d'espèces phosphates ( $R = 1.57$ ) pendant le stockage du FAM B sous hotte à  $T_{\text{amb}}$ . Il peut donc être conclu qu'un des constituants du FAM B entraîne la décomposition des molécules d'Irgafos 168 en phosphates une fois ce dernier extrait des tubes.

Pendant l'immersion dans le FAM B ce phénomène de dégradation après extraction peut notamment être amplifié par la température relativement élevée (60°C).

Au regard des spectres GC-MS avant/après stockage du Toluène seul (voir Annexe 2), il semble que ce solvant ne soit pas à l'origine de l'instabilité des phosphites dans le FAM B (absence du pic à 23.5 min caractéristique des espèces phosphates).

## II.2.2 Origine de l'instabilité des espèces phosphites dans le FAM B (Etape 1A)

Afin de cibler le solvant impliqué dans la consommation de l'Irgafos 168 pendant l'extraction dans le FAM B, nous nous sommes procurés cet antioxydant auprès de la société BASF. Des analyses GC-MS ont été réalisées en utilisant comme solvants d'injection les constituants du FAM B suivants : le Fuel C (Isooctane + Toluène) et le Diisobutylène (Figure IV.5). Un passage préalable de la solution Irgafos168 + solvant à l'étuve à 40°C a été effectué pendant 30 minutes avant injection dans la colonne GC afin de favoriser la solubilisation de l'antioxydant. Notons que de telles analyses ne peuvent être accomplies avec l'Ethanol, le Méthanol et l'eau distillée puisque l'Irgafos 168 n'est pas soluble dans ce type de solvant à fort degré polaire.

Les spectres GC-MS de l'Irgafos 168 en fonction du solvant d'injection sont représentés en Figure IV.5. Ils mettent en lumière une consommation rapide des espèces phosphites dans le Diisobutylène prouvant que ce dernier est le composant du mélange qui est à l'origine de la dégradation de l'Irgafos 168 entraînant l'apparition du pic à 23.5 min. Une étude précédemment réalisée par Mark et Wazer [4] sur les réactions potentielles du Tri-t-butyl Phosphite peut donner de plus amples informations sur les mécanismes réactionnels engendrant la formation d'espèces phosphates. Néanmoins ce phénomène de décomposition ne faisant pas l'objet de notre étude nous ne rentrerons pas plus en détail sur les mécanismes de cette réaction.

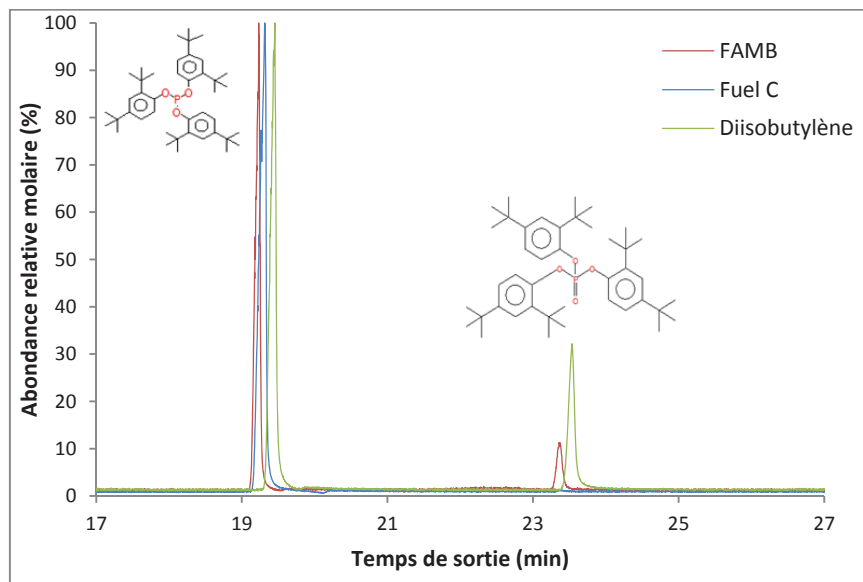


Figure IV.5 : Spectres GC-MS de la poudre d'antioxydant Irgafos 168 avec différents solvants d'injection

Une conclusion majeure peut donc être tirée de ces analyses chimiques préliminaires : il sera par la suite impossible d'évaluer la quantité massique d'Irgafos 168 extraite des tubes extrudés au cours des essais d'extraction à 60°C dans le FAM B à cause notamment de la consommation concomitante de cet antioxydant par le Diisobutylène présent dans ce mélange de solvants.

Au vu de la stabilité de cet antioxydant dans le toluène cette quantification sera toutefois possible dans le cas où ce dernier est l'unique solvant d'immersion.

### **II.2.3 Autres espèces anti-oxydantes potentiellement extraites (Etape 1A)**

D'après les spectres GC-MS acquis dans cette étude préliminaire il semblerait que l'Irgafos 168 soit le seul additif extrait des tubes HDPE ou tout du moins le seul détectable par ce type d'analyse. En effet selon les informations données par le fabricant, ce grade HDPE comprend une « formulation optimisée d'additifs » aboutissant à une excellente tenue face à la thermo-oxydation (OIT<sub>200°C</sub> = 172 min).

Il est donc fort probable que l'Irgafos 168 ait été associé à un autre type d'antioxydant afin d'obtenir des effets synergiques en terme de stabilisation thermique. Les analyses RMN <sup>13</sup>C effectuées par Tireau [2] ont aussi montré que les antioxydants primaires de type phénol encombrés (Irganox 1010) étaient très régulièrement rencontrés dans la composition des gaines industrielles en PE. De plus la solubilité élevée de ce type d'antioxydant dans le Toluène (48% w/w à 25°C pour l'Irganox 1010 [5]) peut laisser penser que le « potentiel extractible » des phénols encombrés est relativement important dans ce solvant à 60°C. A ce stade deux solutions peuvent être envisagées : soit le HDPE d'étude ne contient tout simplement pas d'antioxydants phénoliques même si ce constat paraît peu envisageable, soit ces derniers ne sont pas détectables par le biais d'analyses GC-MS une fois extraits du polymère.

Pour essayer de répondre à cette question, l'antioxydant Irganox B225 (50 wt% Irganox 1010 + 50 wt% Irgafos 168) a été étudiée par GC-MS (injection au Toluène). Le spectre obtenu est présenté en Figure IV.6.

Cette analyse montre que la réponse associée à l'Irganox 1010 (pic à 10.72 min) ne correspond pas à la structure chimique entière du Pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate) mais seulement à un branchement phénolique de la molécule primaire. Il semble donc que cet antioxydant soit sujet à décomposition lors de l'étape d'évaporation dans la colonne GC rendant la détection de la molécule initiale impossible. En effet aucune autre molécule n'a été détectée pour des temps de rétention supérieurs à 27 min (jusqu'à 50min).

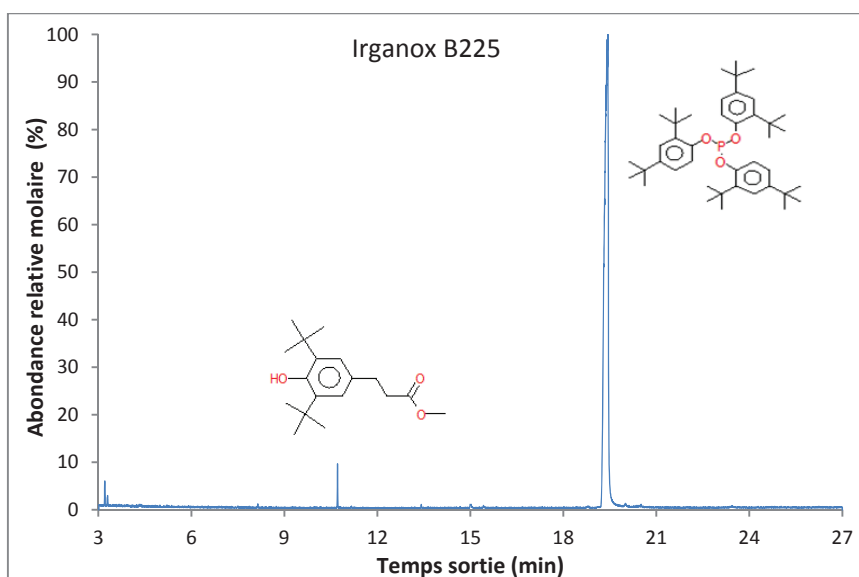


Figure IV.6 : Spectre GC-MS de l'Irganox B225 par injection d'une solution de Toluène

La combinaison d'un phénomène de décomposition significatif associé un faible taux d'antioxydant phénolique généralement incorporé dans les polyoléfines (0.05 à 0.5%) rend donc la détection de telles molécules inenvisageable par analyse GC-MS. Pour la suite de notre étude il faudra donc prendre en considération le fait que d'autres espèces anti-oxydantes sont potentiellement extraites des tubes HDPE mais pas forcément détectables par le biais d'analyse GC-MS. Nous nous concentrerons donc sur l'analyse quantitative de l'Irgafos 168 extrait des tubes en immersion dans le Toluène à 60°C.

#### II.2.4 Quantification de l'Irgafos 168 extrait dans le toluène (Etape 1B)

➤ Méthodologie pour déterminer la concentration en Irgafos 168 extraite

Dans la suite de cette section, il sera important de distinguer le toluène « référence » n'ayant pas été soumis aux essais d'extraction, des toluènes « d'immersion » dans lesquels les tubes ont été plongés pendant différents temps.

Pour quantifier la quantité d'antioxydant extraite des tubes après les différents temps d'immersion, le toluène d'immersion est analysé et la quantité d'antioxydant calculée grâce à une courbe d'étalonnage. Cette dernière a été préalablement établie dans une gamme de concentration d'Irgafos 168 soigneusement choisie, selon le processus suivant :

1. Choix d'un étalon interne : afin de s'affranchir des variations de volume d'injection lors de l'analyse GC-MS un étalon interne doit être utilisé pour la réalisation de la courbe d'étalonnage. Cet étalon doit être miscible avec le Toluène, ne pas être réactif avec le milieu et posséder un temps de rétention différent des oligomères et plus particulièrement de

l'antioxydant Irgafos 168. Le Diéthylbenzène (DEB) est une espèce chimique qui remplit tous ces critères comme le montre la Figure IV.7. Une solution  $S_{DEB}$  composée de 100ml de Toluène « référence » contenant 1 ml de DEB a d'abord été préparée dans une fiole jaugée.

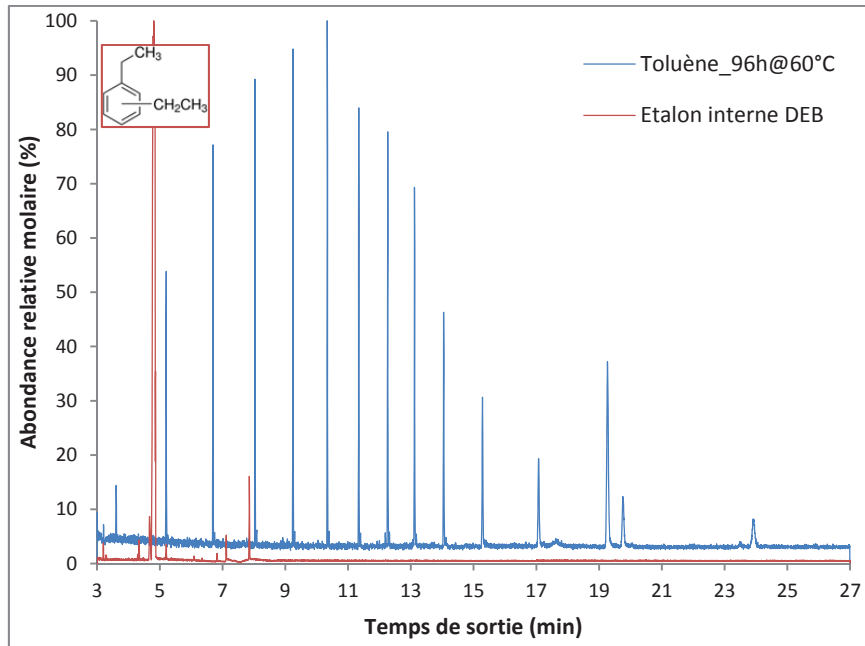


Figure IV.7 : Spectre GC-MS de l'étalon interne (DEB) utilisé pour l'étalonnage

2. Préparation de solutions  $S_1, S_2, S_3, S_4$  de 10 ml contenant respectivement des concentrations  $c_1, c_2, c_3, c_4$  d'Irgafos 168 dans la gamme de concentrations d'intérêt ( $1 \times 10^{-4} - 9 \times 10^{-4}$  mol/L) + 1 mL de solution  $S_{DEB}$  + 9 ml de Toluène « référence ».
3. Injection de 1  $\mu$ l des solutions  $S_1, S_2, S_3, S_4$  dans la colonne GC. Acquisition des spectres GC-MS de chaque solution : calcul du rapport  $R_{I-D}$  d'aires Irgafos 168 / DEB via le logiciel TurboMass<sup>TM</sup>.
4. Etablissement de la courbe d'étalonnage  $R_{I-D} = f(c_{Irgafos\ 168})$  représentée en Figure IV.8. Cette courbe a donc été utilisée par la suite afin de quantifier la quantité d'espèce anti-oxydante extraite des tubes HDPE au cours des essais d'immersion à différents temps d'immersion à 60°C dans le Toluène et d'étudier la cinétique d'extraction.

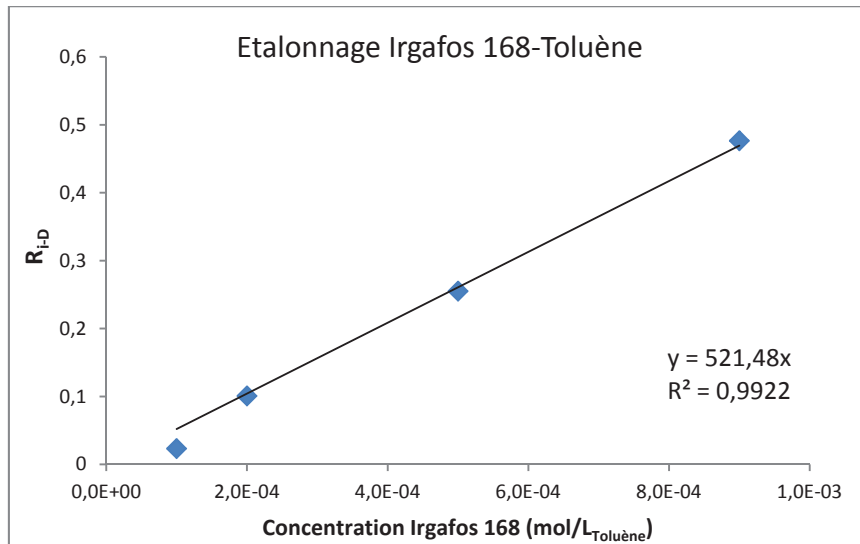


Figure IV.8 : Courbe d'étalonnage GC-MS utilisée pour la quantification des espèces phosphites extraites au cours des essais d'immersions

➤ Quantification et cinétique d'extraction et de l'Irgafos 168 extrait dans le Toluène à 60°C

Pour chaque analyse quantitative 1mL de  $S_{DEB}$  a été ajouté à 9 ml de Toluène « d'immersion ». 1 $\mu$ l de cette solution a été ensuite analysé par GC-MS. Les spectres associés à chaque temps d'immersion sont présentés en Figure IV.9.

Par le calcul du rapport d'aires  $R_{I-D}$  et à l'aide de la courbe d'étalonnage précédemment établie la concentration  $C_e$  en mol/L<sub>Toluène</sub> d'espèces phosphites extraites au cours du temps dans le Toluène « d'immersion » a pu être directement déterminée.

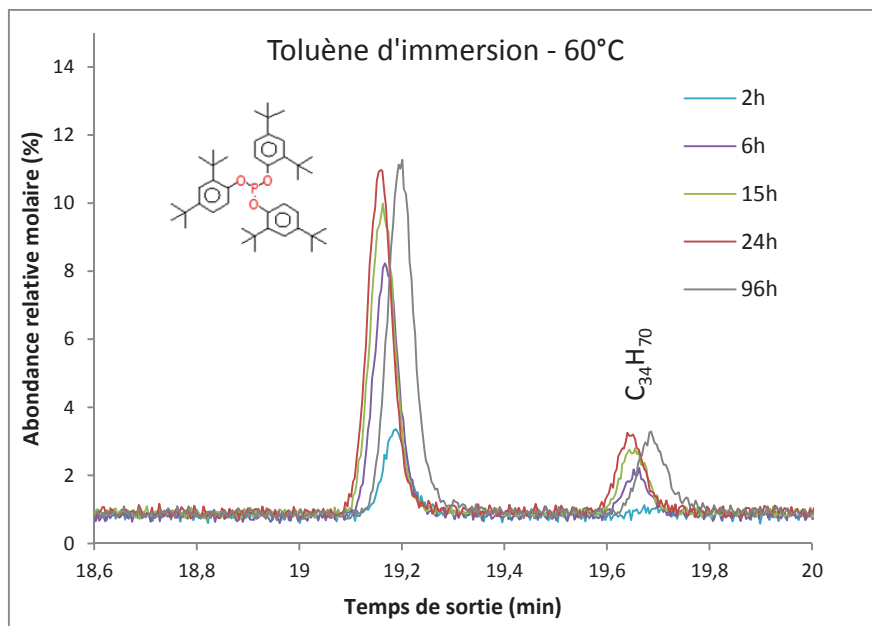


Figure IV.9 : Spectres GC-MS (centrés sur le pic 19.3 min) des différents Toluènes d'immersion

Cette concentration  $C_e$  a ensuite été utilisée pour calculer le pourcentage massique d'Irgafos 168  $m_{\%Irga}$  extrait par rapport à la masse totale de tubes immergée par la relation IV.2 :

$$m_{\%Irga} = \frac{c_e \times \tau \times V_r \times M}{m} \times 100 \quad (IV.2)$$

Où  $\tau$  est le facteur de dilution utilisé pour les analyses GC-MS,  $V_r$  le volume de Toluène réellement récupéré après l'essai d'immersion (0.25-0.27 l),  $M$  la masse molaire de l'Irgafos 168 égale à 646.9 g/mol,  $m$  la masse de sections de tubes immergées.

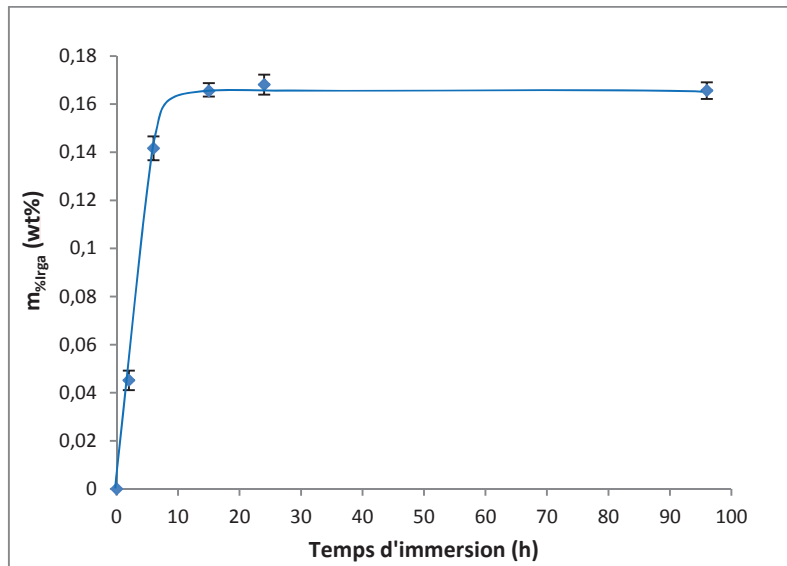


Figure IV.10 : Evolution de  $m_{\%Irga}$  en fonction du temps d'immersion de tubes HDPE dans le Toluène à 60°C

L'évolution de  $m_{\%Irga}$  en fonction du temps d'immersion dans le Toluène à 60°C est représentée en Figure IV.10 sur laquelle deux domaines peuvent être discernés :

- Domaine 1 (0 - 15h d'immersion) : phénomène d'extraction très rapide de l'antioxydant des tubes HDPE.
- Domaine 2 (15 – 96h d'immersion) : Stabilisation à une valeur limite (0.16 - 0.17%) laissant penser que la totalité de l'Irgafos 168 initialement présent dans la matrice HDPE a été extrait.

De cette analyse quantitative d'espèce anti-oxydante peut donc être premièrement conclu que la perte d'Irgafos 168 par extraction est un processus extrêmement rapide dans le Toluène à 60°C. Ce constat peut s'expliquer par la forte affinité du Toluène avec la matrice HDPE (paramètres de solubilité proches) qui est capable d'absorber une grande quantité de solvant. De plus la solubilité élevée de cet antioxydant dans le Toluène ainsi que sa masse molaire relativement faible (646.9 g/mol) favorisent le processus d'extraction comme expliqué dans une précédente étude réalisée par Djouani [1].



La deuxième conclusion majeure de ces essais préliminaires d'extraction est que le pourcentage massique d'Irgafos 168 initialement présent dans les tubes HDPE 8.3x10.4 mm est de 0.16-0.17%. Ce taux massique entre dans la gamme préconisée par les fournisseurs de stabilisants thermiques (0.1-0.6%) et est couramment rencontrée dans la littérature scientifique [1,2,6,7].

### II.3 Résistance thermo-oxydative des tubes après immersion à 60°C (Etape 2)

Des analyses OIT sur tubes HDPE après immersion dans les différents solvants à 60°C ont été réalisées (Figure IV.11a). Comme nous le verrons, les tendances observées pourront être corrélées à l'extraction d'antioxydants. Après 96h d'immersion à 60°C deux tendances générales se dégagent suivant le degré de polarité du solvant d'immersion :

- Les immersions dans les solvants fortement polaires (Ethanol, Méthanol) qui ont peu d'affinité avec la matrice HDPE de par leurs paramètres de solubilité très différents de celui du PE ont un impact négligeable sur l'OIT, du fait de leur faible pouvoir d'extraction. En effet l'OIT résiduel des tubes après 96h d'immersion à 60°C dans le Méthanol et l'éthanol est respectivement de 167 et 170 min à 200°C alors qu'il est de 186 min avant immersion.

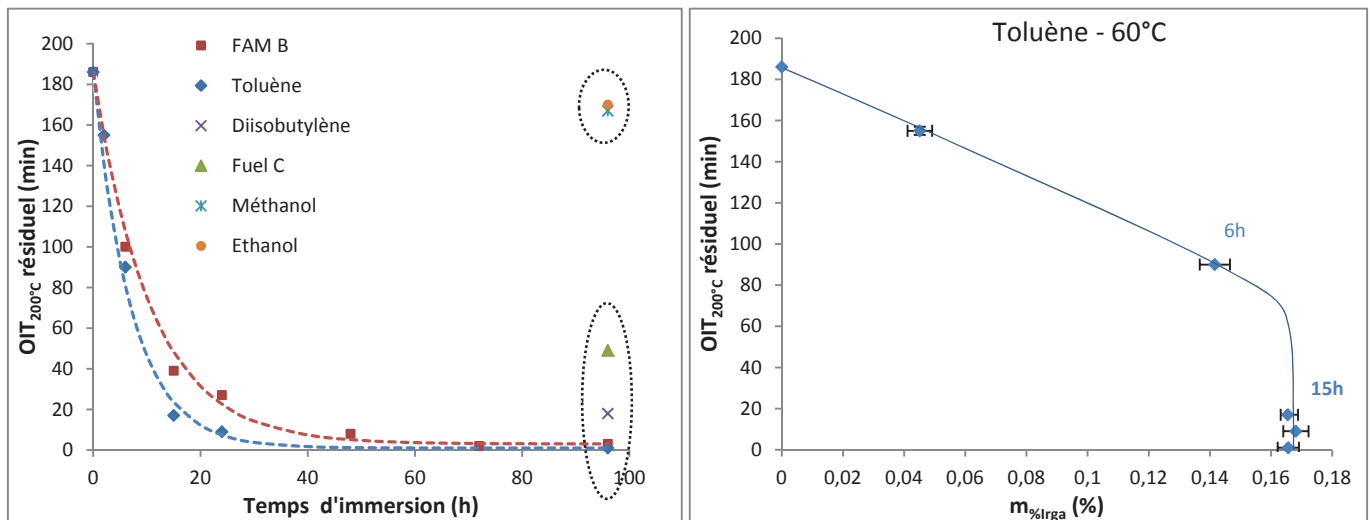


Figure IV.11 : a) Analyse OIT à 200°C des tubes HDPE après immersion dans différents solvant à 60°C ; b) Evolution de l'OIT résiduel des tubes HDPE en fonction de la quantité d'Irgafos 168 extraite après immersion dans le toluène à 60°C

- Les solvants à tendance fortement apolaire tel que Fuel C, Diisobutylène, Toluène et le FAM B ont quant à eux une forte interaction avec la matrice HDPE. Les phénomènes d'extraction d'antioxydants sont donc prédominants dans de tels solvants/mélange de solvants. Les OIT résiduels des tubes après 96h d'immersion à 60°C dans l'essence C, le Diisobutylène, le toluène et le FAM B sont respectivement de 49, 18, 1 et 3 min à 200°C. Au vu des OIT résiduels après immersion il semble donc que le Toluène soit le solvant critique concernant la

perte d'antioxydant par extraction. Ceci peut notamment s'expliquer par son paramètre de solubilité ( $18.2 \text{ MPa}^{1/2}$ ) très proche de celui du PE ( $15.8\text{-}17.1 \text{ MPa}^{1/2}$ ) [8], la faible taille des molécules aromatiques de Toluène ainsi qu'à la solubilité élevée du/des antioxydant(s) présent(s) au sein de la matrice polymère.

En considérant que la diminution d'OIT est principalement liée à la perte d'antioxydants pour notre HDPE, une étude cinétique plus poussée a aussi été proposée à partir des valeurs d'OIT mesurées après différents temps d'immersion dans le Toluène et dans le FAM B. A partir des travaux de Djouani et al. [1] qui ont étudié la perte d'OIT après immersion en solvant hydrocarbonés, nous avons réalisé une modélisation cinétique de premier ordre selon l'équation IV.3 :

$$OIT_{200^{\circ}C} = OIT_{\infty} + (OIT_0 - OIT_{\infty})e^{-\beta t} \quad (IV.3)$$

Où  $OIT_0$  étant la valeur initiale avant immersion,  $OIT_{\infty}$  la valeur résiduelle après 96h d'immersion,  $\beta$  une pseudo constante de vitesse de 1<sup>er</sup> ordre caractérisant la perte d'OIT liée à la perte d'antioxydants. Les caractéristiques cinétiques sont listées dans le Tableau IV.2.

D'après les valeurs de  $\beta$  obtenues la cinétique d'extraction d'antioxydants semble légèrement plus rapide dans le cas du Toluène seul par rapport au FAM B. De plus la valeur de l'OIT résiduel après 96h d'immersion dans ce solvant est quasi nulle. Ceci nous amène donc à conclure que le Toluène est le solvant critique au sein du FAM B en termes d'extraction d'antioxydants à 60°C.

Tableau IV.2 : Caractéristiques cinétiques de perte d'antioxydants par extraction dans le Toluène et FAM B à 60°C

	Toluène	FAM B
$OIT_{\infty}$ (min)	1	3
$\beta$ ( $\text{h}^{-1}$ )	0.141	0.093

Dans l'étude de Djouani et al [1] sur un HDPE commercial cette décroissance exponentielle a notamment été assimilée à la perte d'effet synergique entre antioxydant primaire (Irganox 1010) et antioxydant secondaire (Irgafos 168) due à l'extraction quasi-instantanée de l'espèce phosphite.

Dans notre cas, la présence d'un autre type d'antioxydant peut être mise en lumière au regard de la Figure IV.11b qui montre l'évolution de l'OIT résiduel des tubes en fonction de la quantité d'Irgafos 168 extraite  $m_{\%Irga}$  au cours de l'immersion dans le toluène à 60°C. En effet, l'allure de la courbe montre qu'une valeur d'OIT non négligeable (environ 60min) est obtenue alors que la quasi-totalité

de l'Irgafos 168 a été extraite (0.16-0.17 %). Ce résultat nous amène à penser qu'un autre stabilisant thermique n'a pas été totalement extrait après 10h d'immersion dans ce solvant.

Si l'on considère que l'Irganox 1010 (Pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate) est l'antioxydant primaire qui stabilise notre système, il se peut que, malgré une solubilité élevée dans le toluène (48% w/w à 25°C), sa vitesse d'extraction soit moins importante que l'Irgafos 168. Ce constat peut être assimilé à la taille plus importante des molécules d'Irganox 1010 ( $M = 1178 \text{ g/mol}$ ) en comparaison des molécules d'Irgafos 168 ( $M = 646.9 \text{ g/mol}$ ) comme le suggèrent Djouani et al. [1]. Cependant la majeure partie de cet antioxydant semble extraite après 24h d'immersion au vu des valeurs OIT mesurées.

En résumé de cette étude préliminaire d'extraction sur tubes HDPE 8.3x10.4 mm plusieurs conclusions intéressantes peuvent être tirées pour la suite des travaux :

- Une quantité significative de chaînes oligomères plus ou moins longues (de  $C_{12}H_{26}$  à  $C_{36}H_{74}$ ) est extraite des tubes après 96h d'immersion à 60°C dans le Toluène et dans une moindre mesure dans le FAM B.
- Les tubes HDPE sont stabilisés par un antioxydant de type Irgafos 168 à hauteur de 0.16-0.17% en masse après mise en œuvre et hypothétiquement par un antioxydant phénolique qui ne serait pas détectable par analyse GC-MS. La totalité des espèces phosphites est très rapidement extraite dans le Toluène à 60°C (15h) et dans le FAM B au vu de l'OIT résiduel après 24h d'immersion.
- L'Irgafos 168 n'est pas chimiquement stable dans le FAM B notamment à cause de sa décomposition par le Diisobutylène en espèces phosphates.
- Le Toluène est le solvant d'immersion critique du mélange FAM B en termes de perte d'antioxydants par extraction. En effet une perte d'OIT de 87% est visible après 24h d'immersion dans ce solvant à 60°C. Il semble que les antioxydants présents initialement dans le HDPE d'étude (Irgafos 168 et Irganox 1010) soient rapidement éjectés de la matrice même si leur vitesse d'extraction semble légèrement différente.

Les deux objectifs principaux de ce chapitre sont donc de limiter la perte physique, lors des immersions en milieux solvants, d'oligomères et d'antioxydants initialement présents par une approche (nano)composites et de conserver la résistance thermo-oxydative des tubes HDPE. Pour ce

faire, deux charges lamellaires ont été choisies : les charges de type argile et graphite permettant d'induire un effet de tortuosité relativement élevé.

Des charges sphériques de type ZnO ont aussi été étudiées en comparaison des charges lamellaires. Différents taux de charges ont été incorporés (4, 10 et 15 % massique) afin d'évaluer l'impact de ce paramètre sur les propriétés de transport. Rappelons aussi que le dopage d'un composite HDPE-MMT a été réalisé dans le but de distinguer une potentielle rétention d'antioxydants par les feuillets de MMT et d'évaluer l'effet du dopage sur les phénomènes de sorption et de perte d'antioxydants.

Une campagne d'analyses des dispersions de charges et de la microstructure de la matrice a tout d'abord été conduite sur les échantillons composites en forme de plaques et tubes avant immersion afin d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes de transport et d'extraction mis en jeu.

En effet, les charges et les phases cristallines sont considérées comme des domaines imperméables et pourront de ce fait jouer un rôle sur la tortuosité et donc l'aspect cinétique du transport mais aussi sur la quantité de solvant sorbée à l'équilibre (paramètre thermodynamique du transport). Ces analyses morphologiques ont donc été menées sur plaques et tubes afin de savoir si les dispersions et microstructures obtenues sont comparables suivant le type de mise en œuvre.

### **III. Morphologie et microstructure des composites HDPE**

#### **III.1 Caractérisation morphologique**

Afin de mieux comprendre les propriétés de sorption de solvant et les phénomènes d'extraction des composites mis en œuvre il est important d'évaluer l'état de dispersion des charges et la qualité des interfaces charges-matrice qui sont, comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique, des paramètres majeurs gouvernant les phénomènes de transport.

##### **III.1.1 Morphologie des plaques injectées**

Les plaques composites de 1 mm d'épais dont le faciès de rupture est schématiquement représenté par la zone grisée en Figure IV.12 ont été soumises à une caractérisation morphologique. Ces analyses ont été menées dans l'intégralité de l'épaisseur de l'échantillon de façon à distinguer de potentielles localisations préférentielles des charges à l'extrême surface des plaques.

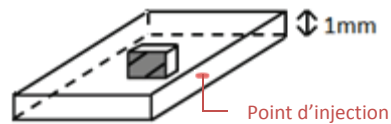


Figure IV.12 : Représentation schématique du faciès de rupture analysés pour les plaques composites injectées

➤ Composites HDPE-ZnO

Les clichés MEB des composites HDPE-Z4 et Z15 représentés en Figure IV.13A et IV.13B montrent que les charges ZnO (taches blanches) sont distribuées de façon homogène dans la matrice HDPE quel que soit le taux de charges incorporé.

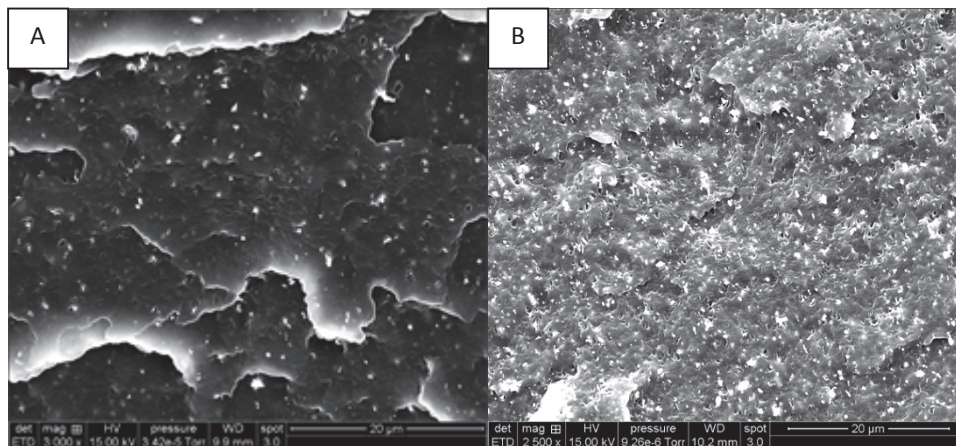


Figure IV.13 : Clichés MEB du composite A) HDPE-Z4 x 3000 et B) HDPE-Z15 x 2500

Le composite HDPE-Z4 présente un état de dispersion de très bonne qualité où des domaines nodulaires de taille variant de 0.1 à 1µm peuvent être distingués. Malgré l'augmentation du taux de charges de 4 à 15% massique la taille caractéristique des domaines observés semble rester constante. L'augmentation du taux de charges conduit à une augmentation de tortuosité mais celle-ci devrait tout de même être peu élevée au vu du faible facteur de forme des domaines sphériques.

Par ailleurs, les clichés MEB des composites ZnO à plus fort grossissement représentés en Figure IV.14A et IV.14B mettent en évidence la présence de microcavités autour des charges qui peuvent laisser suggérer que l'interface ZnO-HDPE n'est pas parfaite. Ces microcavités pourraient impliquer une augmentation de la vitesse de diffusion du solvant à l'interface charges-matrice comme suggéré par Waché dans ses travaux de thèse [9].

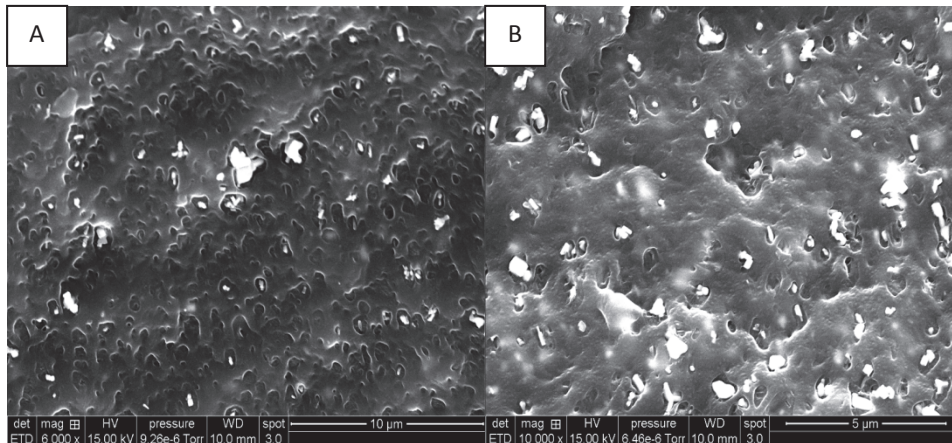
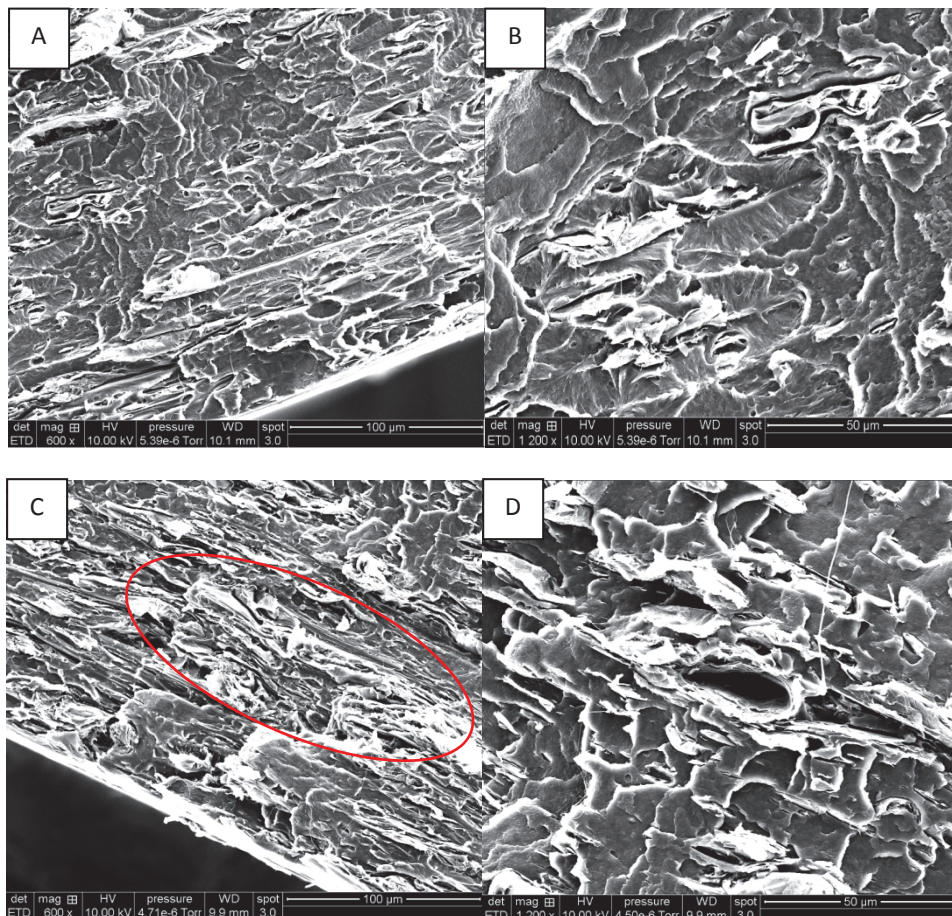


Figure IV.14 : Clichés MEB du composite A) HDPE-Z4 x6000 et B) HDPE-Z15 x10000

➤ Composites HDPE-Graphite

Des caractérisations morphologiques des composites HDPE chargés en Graphite ont aussi été menées afin d'étudier l'état de dispersion, la localisation des feuillets et leur potentielle orientation après mise en œuvre par injection. Les clichés MEB à différents grossissements (x600 et x1200) des composites HDPE-G4, G10 et G15 sont respectivement exposés en Figure IV.15 (A, B), (C, D) et (E, F).



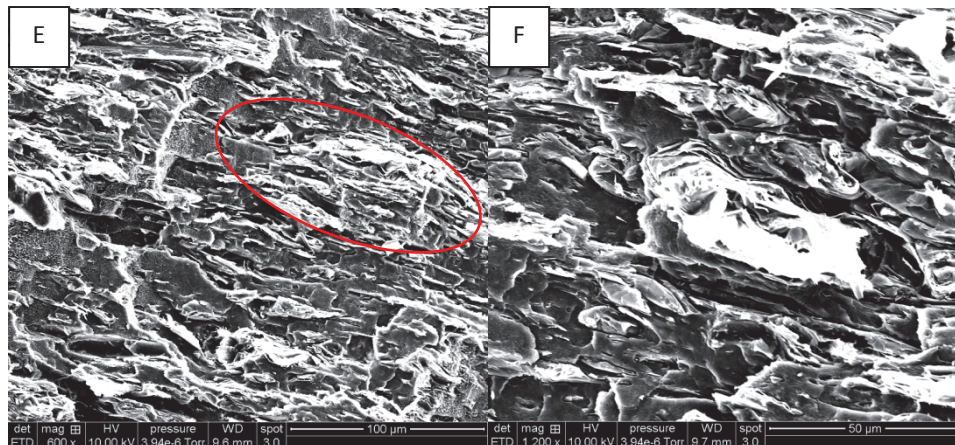


Figure IV.15 : Observations MEB des composites A, B) HDPE-G4 ; C, D) HDPE-G10 et E, F) HDPE-G15 à différents grossissements (x600 et x1200)

La morphologie du composite HDPE-G4 observée en Figure IV .15A et B met en lumière la présence de domaines à facteur de forme largement supérieur à 1 du fait de la forme initiale des charges. On remarque aussi une forte hétérogénéité de taille d'agrégats de graphite dans la matrice HDPE de longueur comprise entre 1 et 50 µm. Au vu de la longueur caractéristique des charges avant mise en œuvre (~ 50 µm) il semble qu'une rupture partielle des plaquettes initiales ait lieu pendant les différentes étapes de mise en œuvre industrielle [10].

Au même titre que les composites HDPE-ZnO, il semblerait que l'interface Graphite-matrice ne soit pas optimale au vu des micro-vides observés autour des charges graphitiques (Figure IV .15B). Il est par ailleurs à remarquer une orientation préférentielle des charges parallèlement à la surface de la plaque (Figure IV .15A). Cette dernière peut induire des effets de tortuosité intéressants d'un point de vue propriétés barrière dès lors que la diffusion des espèces migrantes s'effectue perpendiculairement aux plans lamellaires.

Des morphologies similaires ont pu être observées pour les composites HDPE-G10 Figure IV.15 (C, D) et G15 Figure IV.15 (E, F). Toutefois pour des taux massiques de charges lamellaires aussi élevés la formation de domaines juxtaposés de plaquettes de longueur d'environ 100 µm peut être observée comme le montrent les Figures IV.15 C et E. De plus il semblerait que les charges puissent également se loger à l'extrême surface du polymère comme montré en Figures IV.15 C.

➤ Composites HDPE-MMT

Un tout autre type de morphologie a été mis en évidence pour les composites réalisés à partir de la MMT organophile. Concernant le composite contenant 4% de MMT (Figure IV.16 (A, B)) la mise en œuvre industrielle engendre la formation de petites structures lamellaires bien dispersées (1-5 µm)

coexistant avec des amas beaucoup plus massifs (entourés en rouge) d'environ 30-50  $\mu\text{m}$  révélant une dispersion non aboutie des charges d'argile dans la matrice HDPE.

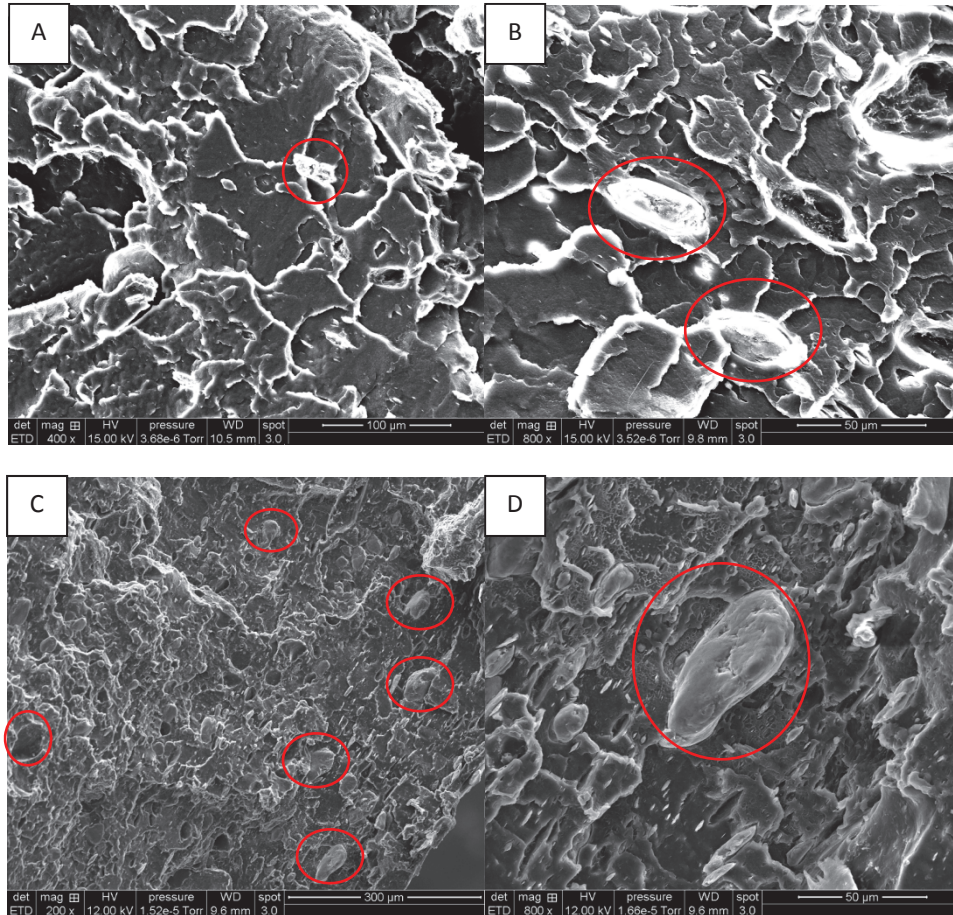


Figure IV.16 : Clichés MEB des composites A, B) HDPE-M4B1 et C, D) HDPE-M15 à différents grossissements

En augmentant le taux de charges à 15%, une augmentation significative de la densité d'amas et de la taille des structures lamellaires (10-20  $\mu\text{m}$ ) est observée comme le montrent les clichés MEB réalisés sur le composite HDPE-M15 (Figure IV.16 C, D).

Au vu du taux massique d'agent organophile (15%) initialement présent dans la MMT une dispersion beaucoup plus fine de l'argile au sein du HDPE aurait pu être envisagée à faible taux de charges. Cependant les analyses DRX complémentaires réalisées sur plaque injectée M4B1 et sur la MMT-BYK avant mise en œuvre (Figure IV.17) ont permis de mettre en évidence une diminution de la distance interfeuillet après mise en œuvre industrielle comme précédemment évoqué par différents auteurs [9,11–13].



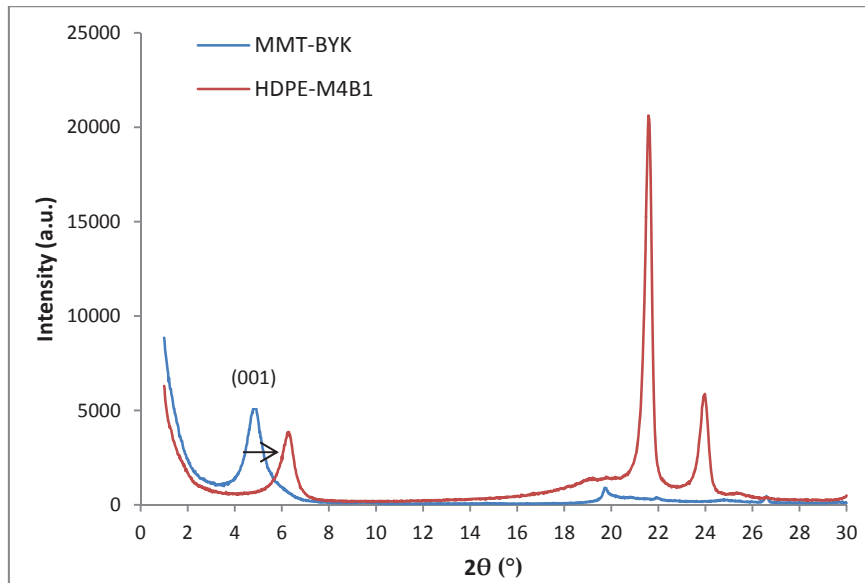


Figure IV.17 : Diffractogrammes de la MMT-BYK et du composite M4B1

En effet il peut être observé un décalage du pic de diffraction des plans lamellaires vers les angles  $2\theta$  plus élevés indiquant une diminution de la distance interfoliaire  $d_{001}$  de 18.1 à 14.2 Å.

Différentes hypothèses ont été discutées par Waché [9] afin d'expliquer ce phénomène de resserrement de feuillets de MMT pendant l'étape de mise en œuvre, à savoir :

- Une dégradation partielle du cation organophile pendant la mise en œuvre
- Une potentielle expulsion du cation hors de l'espace interlamellaire
- Un changement de conformation du cation dans l'espace interlamellaire
- Une cristallisation du HDPE induisant un état de contrainte sur les feuillets

Cependant il semblerait que dans notre cas la dégradation partielle de l'agent compatibilisant soit la cause majeure de ce phénomène : en effet l'étude ATG menée sur la MMT compatibilisée (Figure II.6 chapitre II) montre que le cation organophile commence à se dégrader aux alentours de 220°C. Or durant les étapes d'extrusions industrielles où la gamme de température est comprise entre 190 et 220°C des températures locales bien plus importantes peuvent être générées. Ces températures élevées peuvent être à l'origine de la dégradation du cation interfoliaire qui provoque la réduction de l'espace interlamellaire. La diminution de cet effet compatibilisant pourrait donc expliquer la faible qualité de dispersion des charges MMT au sein de la matrice HDPE.

### III.1.2 Morphologie des tubes extrudés

A l'instar des plaques injectées, des études morphologiques ont été effectuées sur les tubes extrudés afin d'évaluer l'état de dispersion des différentes charges au sein du HDPE. Le choix des échantillons et faciès analysés qui sont représentés schématiquement en Figure IV.18 permet d'examiner de

façon différenciée le bord intérieur (BI) du bord extérieur (BE) des tubes et d'analyser l'orientation potentielle des charges lamellaires dans le sens de l'écoulement de la matière fondue pendant l'extrusion (flèche rouge Figure IV.19).

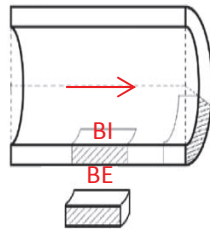


Figure IV.18 : Représentation schématique du faciès de rupture des tubes composites extrudés

Des états de dispersion similaires peuvent être retrouvés dans les tubes extrudés en comparaison des plaques injectées à savoir :

- Composites HDPE-ZnO (Figure IV.19 A, B) : un très bon état de dispersion de petits agrégats de taille constante ( $0.1 - 1 \mu\text{m}$ ) quel que soit le taux de ZnO incorporé avec une zone interfaciale charge/matrice mettant en évidence la présence de micro-vides.

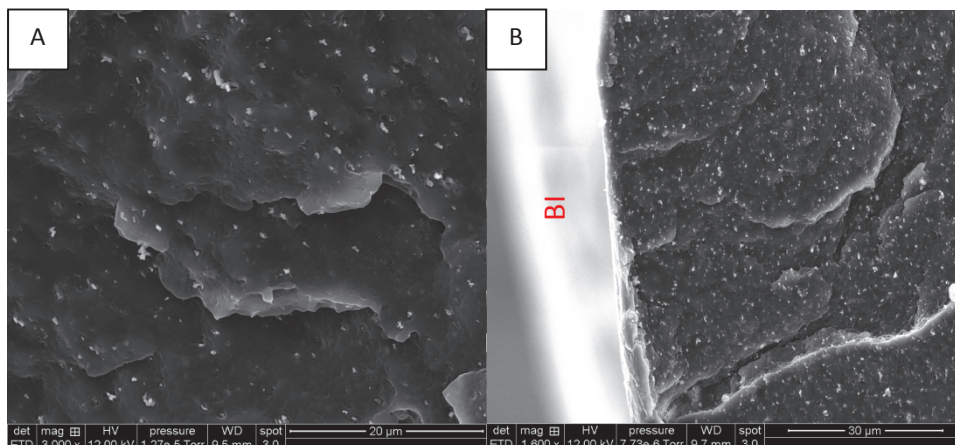


Figure IV.19 : Clichés MEB du composite A) HDPE-Z4 x3000 et B) HDPE-Z15 x1600

- Composites HDPE-Graphite : une distribution hétérogène de plaquettes de longueur  $10-50 \mu\text{m}$  orientées dans le sens de l'écoulement du polymère fondu pour HDPE-G4. La formation de domaines juxtaposés de longueur d'environ  $100 \mu\text{m}$  pour les composites HDPE-G10 et G15 (Figure IV.20 A, B). Une orientation préférentielle des structures lamellaires dans le sens de l'écoulement de la matière fondue associée à la présence de plaquettes également orientées à l'extrême surface des tubes (interne ou externe).

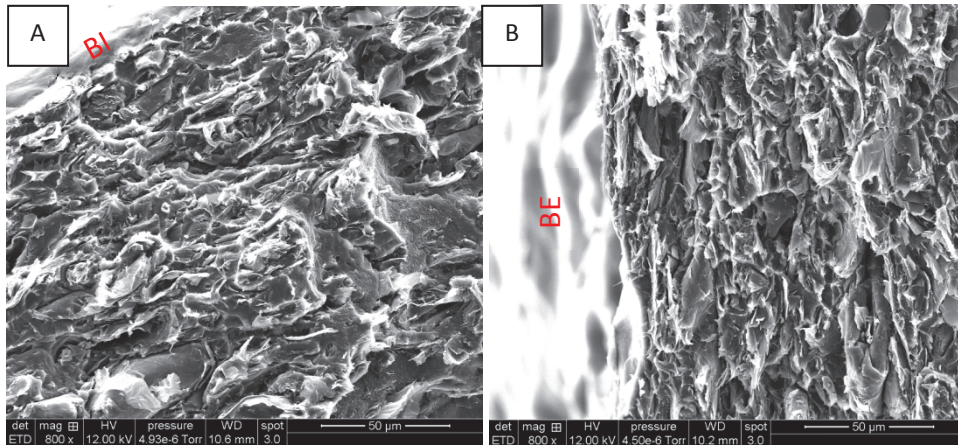


Figure IV.20 : Observations MEB des tubes composites HDPE-Graphite A) HDPE-G10; B) HDPE-G15

- Composites HDPE-MMT (Figure IV.21 A, B): présence de petites structures lamellaires ( $L = 1-10 \mu\text{m}$ ) et d'épaisseur  $\sim 0.3 \mu\text{m}$  orientées dans le sens de l'écoulement coexistant avec des amas beaucoup plus massifs de plusieurs dizaines de micromètres indépendamment du taux incorporé.

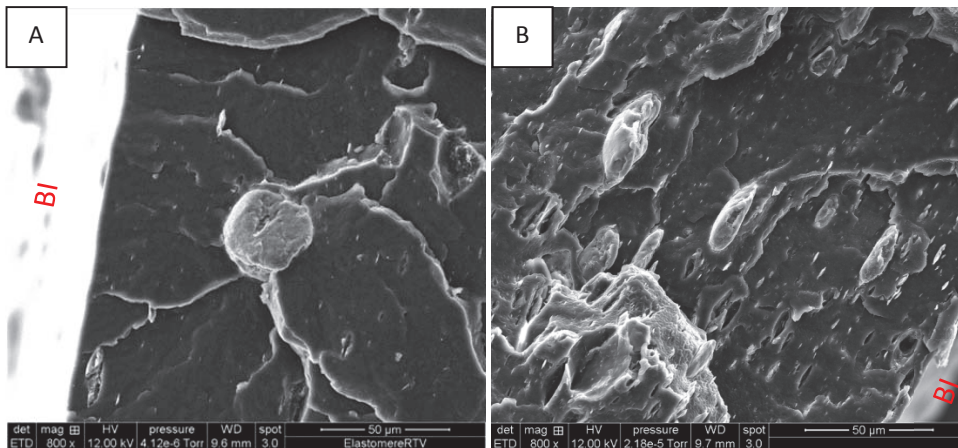


Figure IV.21 : Clichés MEB des tubes composites A) HDPE-M4B1 et B) HDPE-M15

En résumé de cette partie sur l'étude de la dispersion des charges au sein des plaques/tubes composites mis en œuvre il peut être conclu que :

- des états de dispersion similaires peuvent être observés sur plaques et tubes indépendamment du type de charge incorporé. Ce constat permettra ensuite de pouvoir corréler les résultats des essais de sorption réalisés sur plaques injectées à ceux relevant des tubes extrudés.

- Quel que soit le type de charges utilisé, les zones interfaciales charges-matrice qui jouent un rôle clé sur les propriétés barrière ne semblent pas optimales dans l'optique de limitation de diffusion d'espèces diffusantes. En effet la présence de micro-vides situés dans ces zones peut potentiellement engendrer une augmentation de la vitesse de propagation des espèces diffusantes en leur sein.
- D'un point de vue purement morphologique les composites HDPE chargés à fort taux de Graphite (HDPE-G10 et HDPE-G15) semblent les plus prometteurs pour cette problématique d'amélioration des propriétés barrière de par le facteur de forme plus élevé des domaines dispersés (facteur de forme  $\sim 20$ ) laissant supposer un effet plus important sur la tortuosité.

### **III.2 Caractérisation microstructurale et propriétés thermiques**

Les propriétés thermiques ( $T_f$ ,  $T_c$ ) ainsi que le taux de cristallinité ( $X_c$ ) de la matrice HDPE dans les différents composites ont été évalués par DSC. Cette étude permettra de voir l'impact des charges et du procédé (mise en forme de plaques ou tubes) sur la microstructure du HDPE. Les résultats sont regroupés dans le Tableau IV.3.

Comme il a été précédemment évoqué, sachant que la phase cristalline est considérée comme imperméable aux molécules diffusantes [14] il est intéressant d'obtenir un taux de cristallinité  $X_c$  optimal dans une optique d'amélioration des propriétés barrière.

On peut tout d'abord remarquer que la température de fusion du polymère reste inchangée à environ 129°C et ne dépend donc pas du type de mise en œuvre et du type de charges incorporé au sein de la matrice HDPE.

Concernant les plaques injectées il semble que le composite HDPE-Z4 soit le plus favorable d'un point de vue microstructural pour limiter la progression d'espèces diffusantes ( $X_c = 67\%$ ). Les particules ZnO étant connues pour leur fort effet nucléant notamment sur les matrices PP [15] à faible taux (1-2% massique) il se peut qu'elles soient à l'origine de la légère augmentation de  $X_c$  par rapport à la matrice HDPE ( $X_c = 64\%$ ) vierge sans impliquer de variation de la température de cristallisation  $T_c$  (117°C). En ce qui concerne les autres formulations, excepté le composite chargé à 4% en graphite, aucune variation majeure de cristallinité n'est observée.

Tableau IV.3 : Propriétés thermiques et taux des cristallinité  $X_c$  des plaques et tubes composites à base HDPE

	Plaques injectées			Tubes extrudés		
	Montée en température		Refroidissement	Montée en température		Refroidissement
	$T_f$ (°C)	$X_c$ (%)	$T_c$ (°C)	$T_f$ (°C)	$X_c$ (%)	$T_c$ (°C)
<b>HDPE</b>	128.8 ± 0.1	64.4 ± 0.5	117.0 ± 0.1	128.6 ± 0.1	63.7 ± 0.7	116.9 ± 0.1
<b>Z4</b>	129.0 ± 0.3	67.0 ± 0.4	117.2 ± 0.0	129.0 ± 0.1	64.3 ± 1.4	117.0 ± 0.1
<b>Z15</b>	128.8 ± 0.4	61.6 ± 1.0	117.3 ± 0.1	129.2 ± 0.4	63.1 ± 0.3	117.4 ± 0.1
<b>G4</b>	128.6 ± 0.4	59.3 ± 1.9	117.3 ± 0.1	129.0 ± 0.2	63.7 ± 0.3	117.5 ± 0.2
<b>G10</b>	129.1 ± 0.3	61.6 ± 0.9	118.1 ± 0.2	128.8 ± 0.2	63.0 ± 0.5	117.7 ± 0.1
<b>G15</b>	128.7 ± 0.3	63.7 ± 1.8	118.5 ± 0.1	128.5 ± 0.2	63.7 ± 0.4	118.3 ± 0.1
<b>M4B1</b>	129.3 ± 0.2	61.4 ± 1.2	116.0 ± 0.1	128.9 ± 0.3	63.6 ± 0.4	116.7 ± 0.1
<b>M15</b>	128.6 ± 0.1	66.4 ± 0.8	117.4 ± 0.2	129.1 ± 0.3	63.7 ± 0.2	116.7 ± 0.1

Les analyses microstructurales effectuées sur tubes extrudés montrent que le taux de cristallinité  $X_c$  reste similaire pour l'ensemble des formulations (63-64%) après extrusion industrielle. Les conditions de refroidissement par trempé utilisées pendant cette mise en œuvre semblent gouverner le processus de cristallisation comme l'ont montré Shanahan et al [16] indépendamment de la formulation HDPE testée.

Néanmoins les gammes de cristallinité relativement proches entre les tubes extrudés ( $X_c = 63-64\%$ ) et les plaques injectées ( $X_c = 59-67\%$ ) et ce quelle que soit leur composition peuvent laisser penser que des différences potentielles de propriétés de transport ne pourront être exclusivement expliquées par des variations de microstructure.

#### IV. Comportement des composites HDPE en immersion solvant

L'étude comportementale des plaques et tubes composites HDPE en immersion solvant pour des durées d'immersion allant jusqu'à 96h à 60°C a été focalisée sur le FAM B et plus particulièrement sur le Toluène qui a été considéré comme l'espèce « critique » de l'essence référence.

Une première partie de l'étude sera majoritairement axée sur l'analyse des phénomènes de transport des solvants dans les composites HDPE via des essais de sorption sur éprouvettes issues

des plaques injectées ( $e = 1\text{mm}$ ). La deuxième partie de l'étude sera quant à elle focalisée sur l'identification et l'étude cinétique des espèces extraites (oligomères et antioxydants) des tubes extrudés ( $e = 1.05\text{ mm}$ ). Les résultats obtenus seront aussi discutés en fonction de la morphologie, de l'interface et des états microstructuraux précédemment observés.

## IV.1 Etude des propriétés de transport de solvant sur plaques injectées à 60°C

### IV.1.1 Influence du solvant d'immersion

Les courbes de sorption du Toluène et du FAM B dans la matrice HDPE de base à 60°C sont représentées en Figure IV.22. D'un point de vue général la première remarque qui peut être faite d'après ces courbes de sorption est que l'immersion du HDPE dans le Toluène et dans le FAM B à 60°C induit très rapidement un phénomène de gonflement important de la matrice polymère malgré un taux de cristallinité relativement élevé. Des tendances similaires ont été retrouvées par Habas-Ulloa et al [17] dans leur étude sur le gonflement de tubes HDPE immergés ( $e = 2\text{mm}$ ) dans du diesel à 50°C.

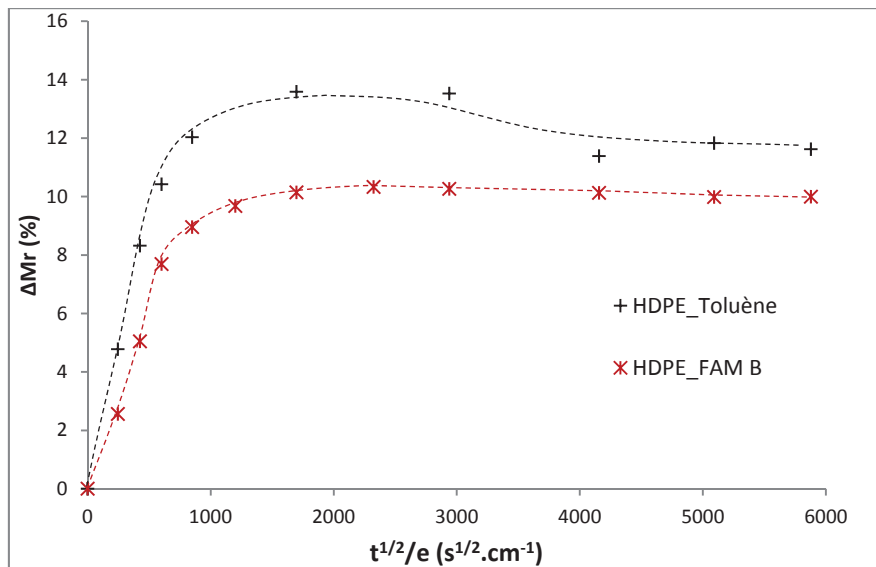


Figure IV.22 : Sorption au Toluène et FAM B à 60°C de la matrice HDPE

On observe que l'allure des courbes est différente selon le solvant. Un plateau correspondant à un pseudo équilibre de sorption est observé pour le FAM B à 10.3% alors que la prise de masse passe par un maximum (13.6%) puis diminue pour le toluène. Habas-Ulloa et al. [17] ont également observé une diminution de masse sorbée sur leur PE d'étude plongé dans le toluène à 60°C et ont attribué ce phénomène à la perte d'oligomères solubilisés pendant l'immersion à 60°C. Ainsi et au vu de l'incertitude de mesure, dans notre cas, le phénomène d'extraction n'est pas clairement discernable sur plaque dans le cas du FAM B alors que ce dernier semble significatif lorsque le

Toluène est utilisé comme solvant d'immersion. Ces hypothèses seront ultérieurement discutées, lors de nos essais d'extraction sur tubes car notre étude préliminaire a mis en évidence des phénomènes d'extraction d'oligomères que ce soit dans le FAM B et dans le toluène, même s'il est à noter que ces derniers semblent moins importants dans le FAM B.

Afin d'estimer les coefficients de diffusion  $D_{app}$  « apparents » de chaque solvant, nous avons vérifié que le tracé de la prise de masse présentait une partie linéaire en fonction de la racine carrée du temps et passait par le point (0,0). Ainsi, ces coefficients peuvent être calculés à l'aide de la relation IV.4 :

$$\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = 4 \sqrt{\frac{D_{app}}{\pi}} \left(\frac{t}{e^2}\right)^{1/2} \quad (IV.4)$$

Où  $M_t$  est la masse de solvant absorbée à l'instant  $t$ ,  $M_\infty$  la masse de solvant sorbée à l'équilibre,  $t$  le temps,  $e$  l'épaisseur de l'échantillon.  $D_{app} = \pi \left(\frac{\alpha}{4}\right)^2$  avec  $\alpha$  la pente quand  $t$  tend vers 0 de la courbe  $\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = f\left(\left(\frac{t}{e^2}\right)^{1/2}\right)$ .

Pour ce calcul, nous avons pris pour valeur de  $M_\infty$  la masse au plateau (10.3%) dans le cas du FAM B et la valeur maximale de la prise de masse (13.6%) pour le toluène. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV.4.

**Tableau IV.4 : Coefficients de diffusion D du Toluène et du FAM B dans le HDPE de base établis par essais de sorption à 60°C (incertitude estimée à ± 1%)**

	Toluène	FAM B
Coefficient de diffusion $D_{app}$ ( $10^7$ cm <sup>2</sup> /s)	3.85	2.37

Le coefficient de diffusion apparent du Toluène dans le HDPE a été évalué à  $3.85 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s. Une valeur inférieure ( $2.14 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s) a notamment été retrouvée par Waché [9] dans ses travaux de thèse dans le cas d'une matrice PE-g-AM par des essais de désorption. Cependant la nature différente de la matrice d'étude ainsi que la température d'essai (23°C) peuvent expliquer les différences de valeur obtenues.

Le coefficient de diffusion apparent du FAM B ( $2.37 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s) ainsi que sa solubilité (10.3) dans la matrice HDPE sont sensiblement inférieurs à ceux du Toluène pur. Ce résultat peut notamment être

justifié par la nature des espèces présentes dans le mélange de solvant. En effet le FAM B est un mélange majoritairement composé d'espèces apolaires (80 v%) à savoir le Toluène, l'essence C et le Diisobutylène. La forte affinité entre ces solvants peut induire des phénomènes de gonflement moins importants par rapport au Toluène pur comme expliqué par Gagnard et al [18] à l'aide du coefficient d'interaction entre solvants Flory-Huggins  $\chi_{AB}$  :

- Si  $\chi_{AB} > 0$ , l'affinité entre un solvant A et B est faible alors le phénomène de gonflement du polymère en immersion dans le mélange AB est plus important que dans le solvant pur.
- Si  $\chi_{AB} < 0$ , l'affinité entre un solvant A et B est forte alors le phénomène de gonflement du polymère en immersion dans le mélange AB est moins prononcé que dans le solvant pur.

La forte affinité des solvants apolaires majoritaires dans le FAM B laisse à penser que dans notre cas le coefficient d'interaction  $\chi$  « global » est inférieur à 0 ce qui expliquerait pourquoi le gonflement du HDPE est moins important dans le cas du FAM B par rapport au Toluène pur.

#### **IV.1.2 Influence des charges sur les propriétés de transport du Toluène**

Les courbes de sorption du Toluène à 60°C dans les composites HDPE-ZnO, Graphite et MMT sont respectivement représentées en Figure IV.23a, b et c. Leur allure est tout d'abord discutée de manière qualitative.

Au regard des courbes exposées Figure IV.23a et de l'incertitude de mesure, il semble que la présence de charges ZnO au sein de la matrice HDPE conduise à l'obtention d'un pseudo-plateau. Par ailleurs, on n'observe pas d'impact significatif de l'introduction de 4% de charge sur la quantité maximale de solvant sorbé en regard de la matrice seule. Une diminution de la quantité de solvant est par contre observée pour le système HDPE-Z15. Ce dernier résultat montre le caractère imperméable des charges.

Concernant les composites HDPE-Graphite (Figure IV.23b, et comme pour le système à base de ZnO, l'ajout de 4% de charges ne semble pas avoir d'impact majeur sur la prise en solvant contrairement aux composites chargés à 10 et 15% où l'équilibre de sorption semble diminuer de façon significative. A noter qu'une fois de plus, le processus d'extraction précédemment remarqué sur la matrice HDPE n'est ici plus clairement discernable pour ces composites.



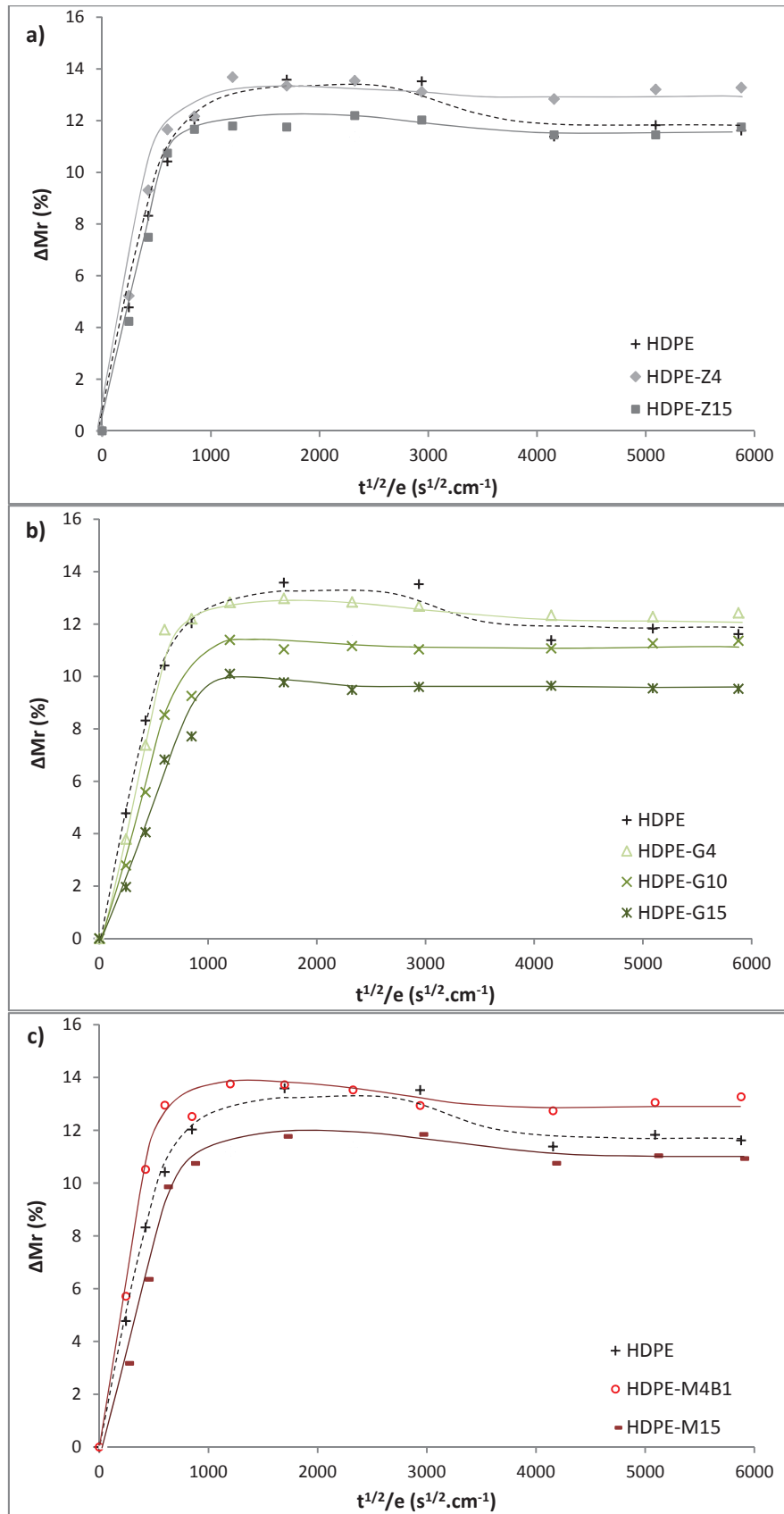


Figure IV.23 : Courbes de sorption du Toluène à 60°C dans les composites a) HDPE-ZnO ; b) HDPE-Graphite ; c) HDPE-MMT

Pour ce qui est du composite chargé à 4% en MMT organophile (Figure IV.23c), le plateau à l'équilibre de sorption semble être plus rapidement atteint par rapport à la matrice de base. Ce dernier est similaire à celui observé pour le polymère non chargé, ce qui n'est pas le cas pour le composite chargé à 15% en MMT. Le phénomène d'extraction apparaît distinctement pour les composites HDPE chargés en MMT et pourrait s'expliquer par la perte physique de l'agent organophile couplée à l'extraction d'un pourcentage massique non négligeable d'Irganox B225 dans le cas du composite HDPE-M4B1. Rappelons que cette formulation est chargée à 4% massique de MMT et 1% massique d'Irganox B225 (Irgafos 168 + Irganox 1010).

Au vu des courbes de sorption établies à 60°C il semble globalement complexe de limiter fortement le phénomène de gonflement de la matrice HDPE dans le Toluène à cette température par une approche composite. L'affinité des deux espèces chimiques associée à la faible taille des molécules aromatiques de Toluène entraîne une prise de masse conséquente en seulement 8h d'immersion quel que soit la nature et la quantité de charges utilisées.

➤ Impact sur la solubilité

Afin d'avoir des informations plus quantitatives sur les effets des charges, la solubilité  $S$  a été calculée par rapport à la masse réelle de polymère dans chaque composite HDPE via la relation IV.5. Les résultats obtenus ont été répertoriés dans le Tableau IV.5.

$$S_{HDPE} = \frac{S_{composite}}{(1 - \phi_m)} \quad (IV.5)$$

Avec  $S_{HDPE}$  la solubilité ramenée à la matrice polymère,  $S_{composite}$  le coefficient de solubilité du composite correspondant à l'équilibre de sorption,  $\phi_m$  la fraction massique de charges au sein du polymère.

Tableau IV.5 : Solubilité  $S_{HDPE}$  du Toluène dans les composites HDPE établis par essais de sorption à 60°C

	HDPE	HDPE-Z4	HDPE-Z15	HDPE-G4	HDPE-G10	HDPE-G15	HDPE-M4B1	HDPE-M15
$S_{HDPE}$ (g/g*100)	13.6	14.3	14.3	13.5	12.7	11.9	14.3	13.8

Une nouvelle fois les composites HDPE-G10 et G15 s'avèrent être les plus prometteurs en termes de réduction de solubilité même si leur efficacité reste limitée au vu de l'incertitude de mesure. Les autres formulations n'ont qu'un effet négatif mineur sur la solubilité qui peut s'expliquer par la création de zones moins denses aux interfaces et par de légères variations de cristallinité par rapport à la matrice de base.

Il est toutefois important de noter que la valeur de solubilité calculée dans le cas des composites HDPE-MMT ne tient pas compte du niveau de solubilité du Toluène dans l'argile compatibilisée seul qui peut elle-même gonfler au contact du solvant. Waché [9] a notamment retrouvé une solubilité de  $0,59 \text{ g}_{(\text{Toluène})}/\text{g}_{(\text{argile})}$  à  $23^\circ\text{C}$  par des essais DRX sur MMT Cloisite® 20A gonflée.

Malgré tout, le phénomène d'extraction observé sur la matrice HDPE de base paraît moins prononcé dans les cas des composites et particulièrement pour HDPE-G10 et G15. Cette hypothèse sera discutée ultérieurement dans notre étude expérimentale focalisée sur l'extraction d'oligomères.

➤ Impact sur la vitesse de diffusion

Rappelons que dans cette étude comportementale il est attendu que les charges induisent un effet de tortuosité mais que la qualité de l'interface peut aussi avoir un impact important sur la diffusion des molécules [9,19]. En effet une vitesse de diffusion élevée aux interfaces peut annihiler les effets de tortuosité alors qu'une vitesse de diffusion interfaciale plus faible que celle de la matrice peut induire un ralentissement supplémentaire du phénomène de transport.

Les coefficients de diffusion du Toluène au sein des différents composites HDPE sont répertoriés dans le Tableau IV.6.

**Tableau IV.6 : Coefficients de diffusion D du Toluène dans les composites HDPE établis par essais de sorption à  $60^\circ\text{C}$  (incertitude estimée à  $\pm 1\%$ )**

	HDPE	HDPE-Z4	HDPE-Z15	HDPE-G4	HDPE-G10	HDPE-G15	HDPE-M4B1	HDPE-M15
$D_{\text{Toluène}}$ ( $10^7 \text{ cm}^2/\text{s}$ )	3.85	5.02	3.81	3.62	2.82	1.96	6.36	2.93

L'ajout de 4% de particules ZnO entraîne une augmentation du coefficient de diffusion D qui semble être due à la mauvaise qualité de l'interface ZnO-HDPE qui prédomine sur le faible effet de tortuosité créé par les charges sphériques. En augmentant le taux de ZnO à 15% massique l'effet de tortuosité supplémentaire induit par la grande quantité de charges sphériques permet de limiter la vitesse de diffusion du Toluène tout en restant proche de celle du HDPE au vu de l'incertitude de mesure.

La valeur du coefficient de diffusion du Toluène dans le composite HDPE-G4 ( $3.62 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) montre que l'ajout de 4% de charges graphitiques limite très légèrement la vitesse de diffusion de ce solvant à  $60^\circ\text{C}$ . Cependant, une augmentation du taux de charges à 10 et 15% semble diminuer significativement la vitesse de diffusion (Figure IV.24).

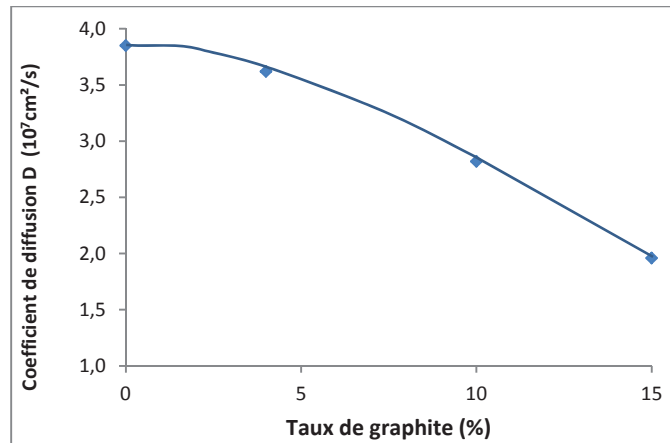


Figure IV.24 : Evolution du coefficient de diffusion du Toluène à 60°C en fonction du taux de Graphite

La présence de plaquettes à haut facteur de forme ( $\tau \sim 20$ ) associée à la création de domaines juxtaposés de longueur 100  $\mu\text{m}$  permet d'induire un effet de tortuosité prépondérant par rapport aux effets d'interface pour les composites HDPE-G10 et G15.

Pour les composites à base de montmorillonite, on peut remarquer que la valeur du coefficient de diffusion  $D$  du toluène dans le composite HDPE-M4B1 ( $6.36 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) est nettement supérieure à celle dans la matrice HDPE non chargée ( $3.85 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). Cette augmentation pourrait être favorisée par la mauvaise qualité de l'interface charge/matrice ainsi qu'à la présence en quantité non négligeable d'antioxydant Irganox B225 dont les composants présentent une forte affinité avec le diffusant. Toutefois le toluène présente une vitesse de diffusion moins importante ( $2.93 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) dans la matrice HDPE chargée à 15% en MMT sans dopage en antioxydant par rapport à la matrice HDPE de base. Ce résultat pourrait être issu de l'effet de tortuosité prédominant généré par les agrégats lamellaires dont le facteur de forme  $\tau$  est d'environ 5.

Au regard des composites HDPE-Z15, G15 et M15, indépendamment de la nature des particules et de leur état de dispersion l'effet de tortuosité engendré par les charges graphitiques et de type argile à facteurs de forme  $\tau$  relativement élevés par rapport aux charges ZnO ( $\tau \sim 1$ ) ont un effet prédominant sur la limitation de la diffusion du solvant. Le graphite qui possède un facteur de forme  $\tau \sim 20$  plus important que la MMT  $\tau \sim 5 - 10$  semble la charge la plus intéressante concernant la diminution du coefficient de diffusion du Toluène au sein de la matrice HDPE à 60°C.

#### IV.1.3 Influence des charges sur les propriétés de transport du FAM B

Au même titre que le Toluène, des essais de sorption ont été réalisés à 60°C sur les plaques composites HDPE afin d'évaluer le potentiel de chaque type de charges sur l'amélioration des propriétés barrière à ce mélange de solvants. Les courbes de sorption sont exposées en Figure IV.25a, b et c.

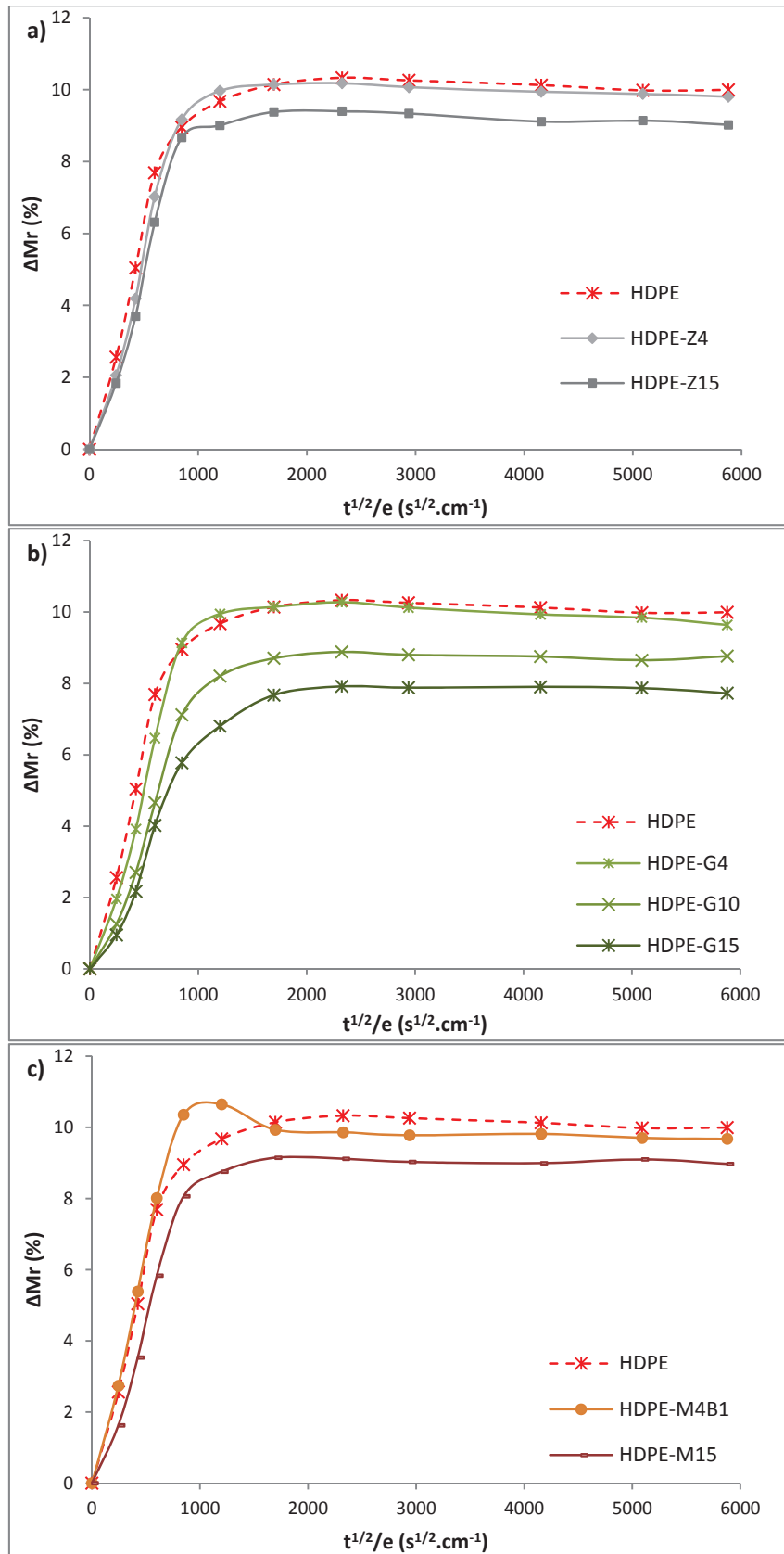


Figure IV.25 : Courbes de sorption du FAM B à 60°C dans les composites a) HDPE-ZnO ; b) HDPE-Graphite ; c) HDPE-MMT

Concernant les composites HDPE-ZnO, HDPE-Graphite, et HDPE-M15 il semble que des conclusions similaires puissent être tirées des courbes de sorption du FAM B en comparaison avec le toluène à savoir :

- Un effet mineur des charges ZnO sphériques et MMT n'induisant que peu de tortuosité et possédant une interface charge/matrice faible.
- Une diminution significative de l'équilibre de sorption par ajout de 10 et 15% massique de graphite due aux forts effets de tortuosité induits par les structures graphitiques à haut facteur de forme malgré une interface charge/matrice qui n'est pas optimale.

Excepté pour le composite HDPE-M4B1 dopé, il ne semble pas y avoir de diminution significative de l'équilibre de sorption après 96h d'immersion, laissant présager un phénomène d'extraction d'oligomères solubilisés beaucoup moins prononcé dans le mélange de solvants en comparaison du toluène seul.

En tenant compte de cette hypothèse, la baisse significative de l'équilibre de sorption observée entre 2 et 8h d'immersion pour le composite HDPE-M4B1 dopé ne pourrait résulter que de l'extraction des composés Irganox 1010 et/ou Irgafos 168 présents dans l'Irganox B225 qui représente un pourcentage non négligeable (1% massique) dans ce système.

L'extraction rapide de ces espèces peut s'expliquer par leur solubilité élevée dans le Toluène et dans les autres composés apolaires du FAM B. La vitesse d'extraction de chaque antioxydant sera discutée dans la suite de cette étude. A noter qu'en immersion dans le Toluène pur ce phénomène est certainement masqué par l'extraction prédominante des oligomères pendant ces intermédiaires d'immersion.

Le coefficient de diffusion  $D$  et la solubilité  $S$  du FAM B dans chaque formulation ont été évalués à l'aide des courbes de sorption et sont répertoriés dans le Tableau IV.7

**Tableau IV.7 : Coefficients de diffusion  $D$  et solubilité  $S$  du FAM B dans les composites HDPE établis par essais de sorption à 60°C**

	HDPE	HDPE-Z4	HDPE-Z15	HDPE-G4	HDPE-G10	HDPE-G15	HDPE-M4B1	HDPE-M15
$D_{\text{FAMB}}$ ( $10^7 \text{ cm}^2/\text{s}$ )	2.37	1.96	1.59	1.60	0.96	0.71	2.82	1.52
$S_{\text{FAMB}}$ ( $\text{g/g} \cdot 100$ )	10.3	10.6	11.0	10.7	9.8	9.3	11.1	10.8

L'évolution du coefficient de diffusion apparent du FAM B dans le HDPE est représentée en Figure IV.27a en fonction du taux de graphite alors que l'évolution du coefficient de diffusion relatif ( $D_{\text{composite}}/D_{\text{HDPE}}$ ) est représentée en Figure IV.26b. Ces données ont été comparées à celle calculées pour le toluène.

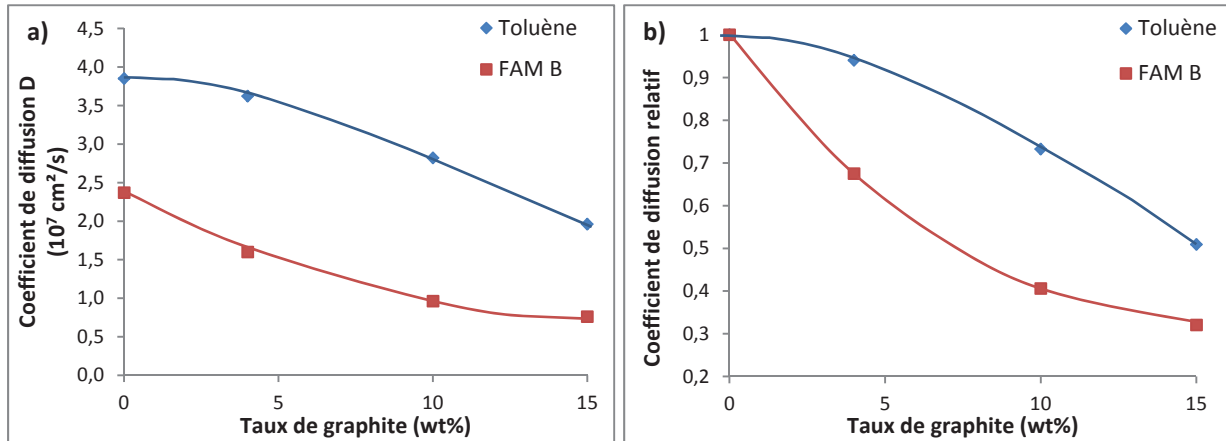


Figure IV.26 : a) Evolution du coefficient de diffusion apparent du FAM B et du Toluène à 60°C en fonction du taux de Graphite ; b) Evolution du coefficient de diffusion relatif du FAM B et toluène à 60°C en fonction du taux de Graphite

Le processus de diminution du coefficient de diffusion  $D$  par ajout de charges graphitiques ne suit pas la même tendance suivant le solvant d'immersion. L'ajout de 4% de graphite permet déjà de diminuer de façon conséquente la diffusion du FAM B alors que les molécules aromatiques de Toluène pur ne semblent que peu impactées par le léger effet de tortuosité induit dans ce composite.

Malgré une interface non optimale, la réduction de la vitesse de diffusion semble plus prononcée pour les hauts taux de charges de graphite (10 et 15%) où les effets de tortuosité sont importants indépendamment du solvant d'immersion.

En résumé de ces essais de sorption à 60°C sur plaques composites à base HDPE d'épaisseur 1mm les résultats observés nous amènent aux conclusions suivantes :

- Un gonflement important et rapide de la matrice HDPE est observé dans le Toluène pur et dans une moindre mesure dans le FAM B. Le coefficient de diffusion apparent et la solubilité du FAM B sont moins élevés dans le HDPE en sachant que pour ce mélange de solvants les interactions entre les différents solvants apolaires sont à considérer.
- Les hauts taux de charges graphitiques à facteur de forme élevé sont les plus intéressants dans une optique de renforcement des propriétés barrière aux solvants par effet de

tortuosité. Cependant cette amélioration est limitée par la mauvaise qualité de l'interface charges-graphite au même titre que pour les autres renforts utilisés.

- Le phénomène d'extraction d'oligomères solubilisés au cours du phénomène de sorption est clairement discernable dans le cas du Toluène alors qu'il semble moins conséquent lorsque le FAM B est utilisé comme solvant d'immersion. Les charges utilisées semblent cependant avoir un impact intéressant sur la rétention d'oligomères au vu de l'allure des différentes courbes de sorption du toluène. L'extraction d'antioxydants est quant à elle effective au vu de la diminution significative de la prise de masse pour le composite HDPE-M4B1 immergé dans le FAM B.

## **IV.2 Etude des phénomènes d'extraction sur tubes extrudés**

Afin de confirmer les hypothèses précédemment émises sur l'extraction d'oligomères et d'antioxydants pendant les essais de sorption, des essais d'immersion à 60°C de sections de tubes composites ont été réalisés.

Ces essais ont été menés sur tubes extrudés afin de mettre en exergue le phénomène d'extraction dans le but d'effectuer une analyse quantitative des espèces extraites par analyse GC-MS. Pour ce faire la masse de tubes à immerger (à savoir  $m = 20\text{g}$ ) et le volume de solvant ( $V = 90\text{ml}$ ) ont été soigneusement choisis. Cette analyse sur solvant a ensuite été complétée par des essais OIT sur tubes immergés afin d'étudier la cinétique d'extraction d'antioxydants.

### **IV.2.1 Analyses d'extraction d'espèces oligomères dans le Toluène et le FAM B**

Les analyses de GC-MS effectuées sur les solvants après immersion des tubes à 60°C ont permis d'évaluer l'impact du temps d'immersion, des charges et du solvant sur la quantité d'espèces oligomères extraites et leur cinétique d'extraction.

Pour estimer l'influence de ces trois paramètres une étude comparative a été effectuée sur chaque oligomère extrait à partir du spectre GC-MS du Toluène d'immersion 96h des tubes HDPE non chargés (Figure IV.27).



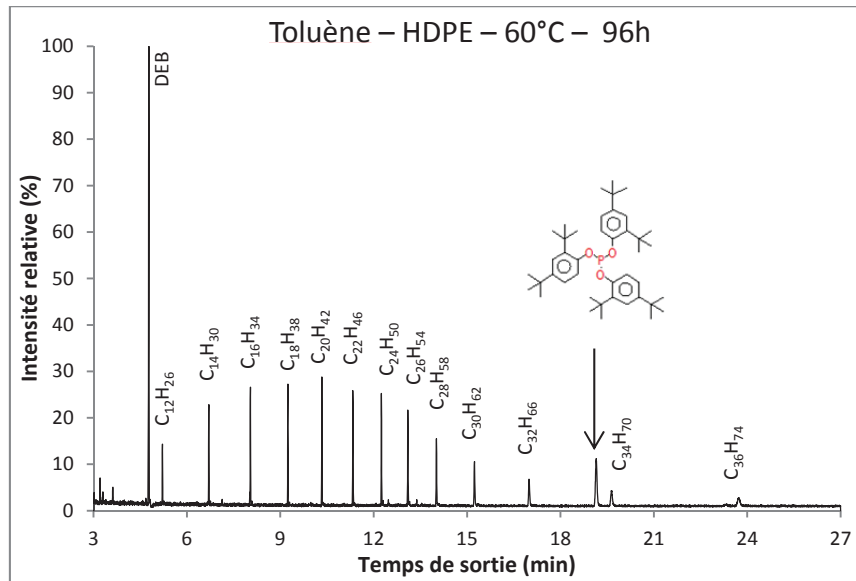


Figure IV.27 : Spectre GC-MS du Toluène d'immersion (96h) des tubes HDPE non chargé

A l'aide du calcul du pourcentage d'oligomères  $R_{oligomère}$  extrait via la relation IV.6 des « profils » d'extraction ont été obtenus en fonction de la masse molaire des petites chaînes alcanes.

$$R_{oligomère} = \frac{A_{C_nH_{2n+2}}}{(1 - \phi_m)A_{DEB}} * 100 \quad (IV.6)$$

Avec  $A_{C_nH_{2n+2}}$  l'aire du pic de l'oligomère  $C_nH_{2n+2}$  sélectionné,  $A_{DEB}$  l'aire du pic représentatif du Diéthylbenzène et  $\phi_m$  la fraction massique de charges. A titre d'exemple le profil d'extraction du Toluène précédemment étudié est exposé en Figure IV.28.

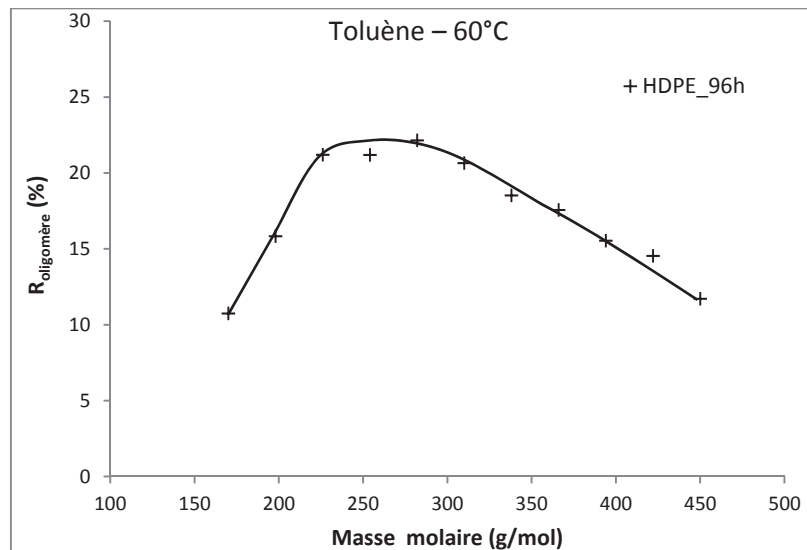


Figure IV.28 : Profil d'extraction du Toluène d'immersion des tubes HDPE non chargé pour 96h d'immersion

### IV.2.1.A Etude cinétique d'extraction dans le Toluène

#### Impact du temps d'immersion à 60°C de tubes HDPE non chargés

Les profils d'extraction pour différents temps d'immersion dans le Toluène à 60°C des tubes HDPE non chargés représentés en Figure IV.29 mettent en évidence une extraction très rapide des oligomères dans ce solvant sans changement majeur de l'allure générale du profil.

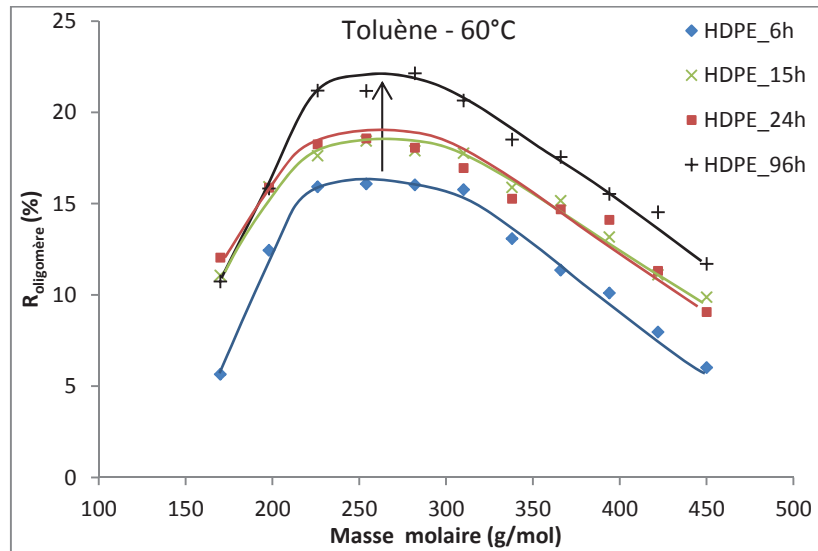


Figure IV.29 : Profil d'oligomères extraits dans le Toluène après différents intermédiaires d'immersion des tubes HDPE non chargés à 60°C

Au bout de 6h d'immersion une quantité significative d'oligomères a déjà été extraite des tubes ce qui nous amène à penser que le phénomène d'extraction d'oligomères intervient dès la phase de gonflement du polymère au vu des essais de sorption précédemment réalisés. En tenant compte de l'incertitude de mesure il semble que la totalité des oligomères de très faible taille (150-200 g/mol) ait migré à partir de 15h d'immersion alors que les chaînes alcanes plus longues (220-450 g/mol) mettent plus de temps à être libérées dans le solvant (24-96h). D'un point de vue stérique il est logique que les chaînes oligomères « longues » soient plus difficilement extraites que les chaînes de très petite taille.

#### Impact des charges sur la cinétique d'extraction d'oligomères

Les profils d'extraction des composites HDPE-ZnO, HDPE-Graphite et du HDPE sont comparés pour différents temps d'immersion dans le toluène (6h, 15h, 24h et 96h, respectivement) dans les Figures IV.30a, b, c et d. Le cas particulier des composites HDPE-MMT sera discuté ultérieurement.

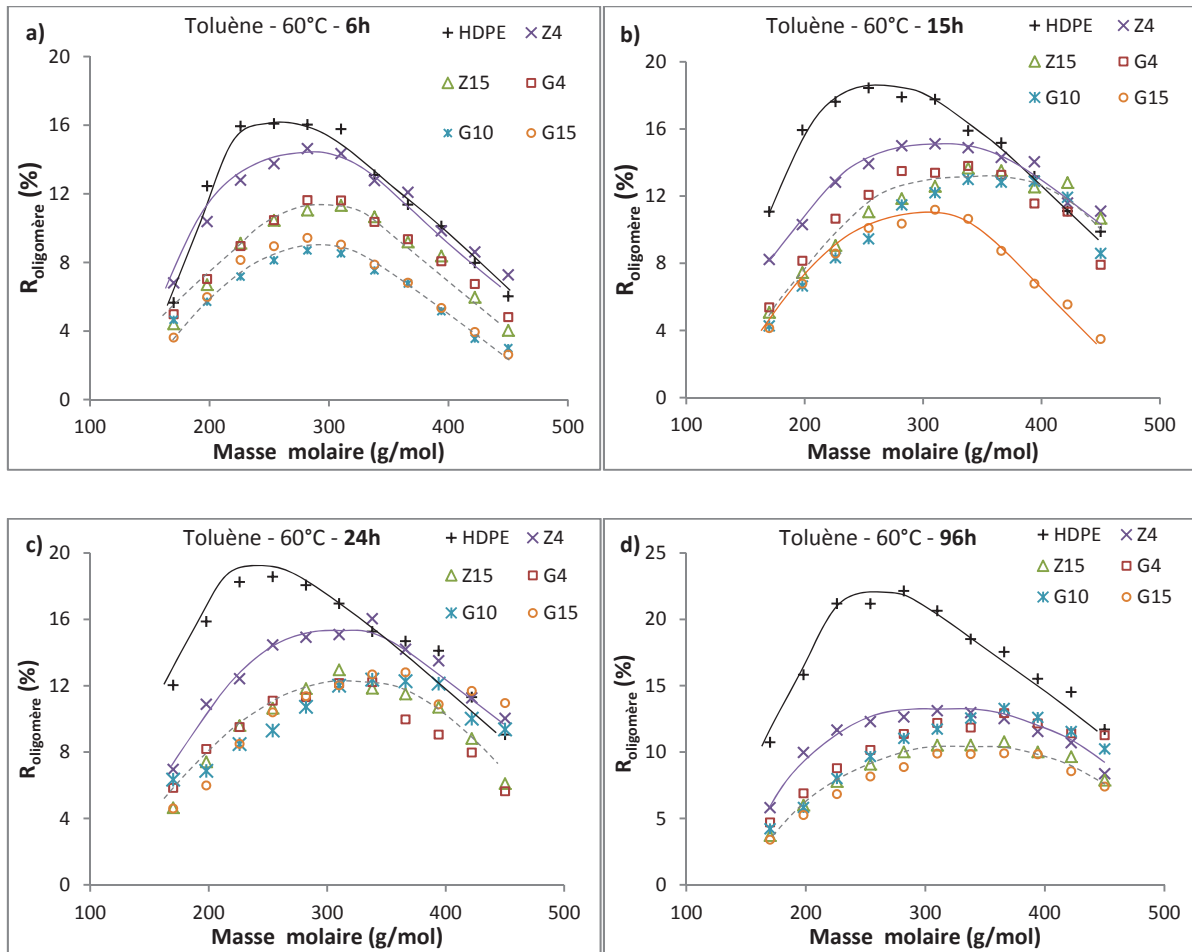


Figure IV.30 : Profil d'oligomères extraits dans le Toluène après a) 6h ; b) 15h ; c) 24h ; d) 96h d'immersion de tubes composites HDPE-ZnO et HDPE-Graphite à 60°C en comparaison avec les tubes HDPE

En tenant compte de l'incertitude engendrée par l'étape de manipulation après immersion et en faisant l'hypothèse que le taux d'oligomères après mise en œuvre est sensiblement similaire pour le HDPE et les composites associés il est clair d'après la Figure IV.31a que l'ajout de charges implique une rétention significative au-delà de 6h d'immersion dans ce solvant. Ce processus de rétention pourrait faire intervenir une adsorption potentielle des chaînes oligomères à la surface des particules [20] impliquant également un changement d'allure générale du profil d'extraction par rapport à la matrice HDPE de base. On remarque en effet un écart plus marqué entre la courbe obtenue pour le HDPE et les courbes obtenues pour les composites en ce qui concerne les oligomères de masse molaire comprise entre 200 et 300g/mol.

A l'inverse du composite HDPE-Z4, il semble que le composite HDPE-G15 soit le matériau qui retienne le plus d'oligomères (Figure IV.30a, b, d) pour les différents temps d'immersion étudiés. Ce résultat semble en adéquation avec les courbes de sorption préalablement établies pour ce composite à haut taux de charges graphitiques où la diminution de masse sorbée après l'obtention de l'équilibre de sorption paraissait moins prononcée. Cette diminution de la quantité d'oligomères extraite pourrait

aussi résulter de la contribution du fort effet de tortuosité induit par la quantité importante de charges lamellaires qui plus est orientées perpendiculairement au chemin de diffusion. Ce phénomène pourrait permettre de ralentir la diffusion des espèces migrantes vers le solvant.

Le seul effet de tortuosité ne pouvant pas expliquer à lui seul l'amplification du changement de profil observé dès 15h pour les composites HDPE-Z4, G4, Z15 et G10 où l'on constate que les oligomères de faible et moyenne masse molaire sont plus retenus, il semble donc que des effets d'interactions charges/oligomères entrent bien aussi en jeu lors des essais d'immersion. Pour le cas particulier du composite HDPE-G15, cela semble un peu différent en ce sens que l'ensemble du profil observé est décalé vers des valeurs de  $R_{oligomère}$  beaucoup plus faible mettant en évidence ici un fort effet additionnel de la tortuosité.

De plus, l'effet « d'interaction charges/oligomères » devient de plus en plus prononcé pour l'ensemble des systèmes chargés lorsque le temps d'immersion augmente. En effet, un écart de comportement très important est visible entre le HDPE de base et les composites pour les oligomères de masses molaires comprises entre 170 et 350g/mol après 96h d'immersion.

#### *Impact des charges sur la quantité d'oligomères extraite après 96h*

Comme il a été évoqué, il semblerait que les oligomères de faible masse molaire comprise entre 170 et 370 g/mol soient les plus conservés indépendamment du taux de charges incorporé entraînant un changement d'allure du profil d'extraction.

Après 96h d'immersion concernant les composites HDPE-ZnO il semble que le taux de charges incorporé n'ait qu'une influence assez faible sur le pourcentage d'oligomères extraits (Figure IV.30.d).

Pour ce qui est de l'influence du taux de charges dans le cas des composites HDPE-Graphite il semble que les mêmes conclusions puissent être envisagées au vu des profils d'extraction observés sur la Figure IV.30d. Cependant une nette différence se dégage entre le niveau de « transparence » du Toluène après immersion des tubes composites HDPE-G10 et G15 par rapport aux autres formulations (Figure IV.31).

Visuellement le toluène dans lequel les tubes HDPE, HDPE-Z4, HDPE-Z15 et HDPE-G4 ont été immergés pendant 96h à 60°C sont relativement troubles ce qui laisse penser qu'une quantité significative d'oligomères solubilisés a été extraite. Le Toluène après 96h d'immersion des tubes composites HDPE-G10 et G15 expose quant à lui un niveau de transparence proche de celui du

toluène « référence » qui suggère un phénomène d'extraction moins prononcé pour les composites à haut taux de charges graphitiques.

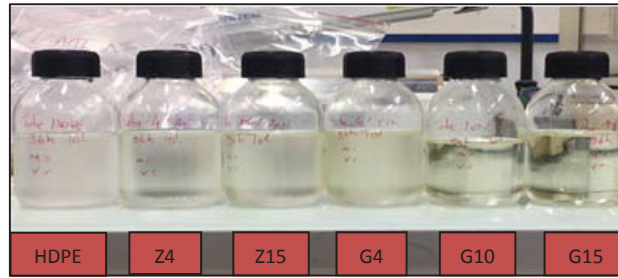


Figure IV.31 : Toluène d'immersion des différents tubes composites après 96h à 60°C

Cette tendance a été confirmée par la pesée de la masse des espèces oligomères extraite  $m_{oligomères}$  après passage du solvant à l'évaporateur rotatif pour les composites HDPE-Graphite. En rapportant cette quantité à la masse réelle de polymère introduite pendant l'immersion (Relation IV.7) les résultats obtenus montrent que la quantité d'oligomères extraite est divisée par environ 3.5 lorsque 10% et 15% de Graphite sont ajoutés à la matrice HDPE (Tableau IV.8).

$$m_{extraite} = \frac{m_{oligomères}}{m_{tubes} \times (1 - \phi_m)} \quad (IV.7)$$

Avec  $m_{oligomères}$  la quantité d'oligomères extraite après passage du solvant à l'évaporateur rotatif,  $m_{tubes}$  la masse de section de tubes immergée et  $\phi_m$  la fraction massique de charges incorporée.

Tableau IV.8 : Evaluation de la masse d'oligomères extraite après 96h dans le toluène à 60°C par rapport à la masse de polymère réellement immergée

	HDPE	HDPE-G4	HDPE-G10	HDPE-G15
$m_{extraite}$ ( $g_{oligomères}/g_{polymère}$ )	0.035	0.022	0.010	0.009

#### Cas particulier des composites HDPE-MMT

Au regard des profils d'extraction des composites HDPE-MMT représentés en Figure IV.32 d'un point de vue général, les charges MMT ont un impact positif sur le phénomène d'extraction d'oligomères au même titre que les charges de ZnO et Graphite indépendamment du taux de MMT introduit.

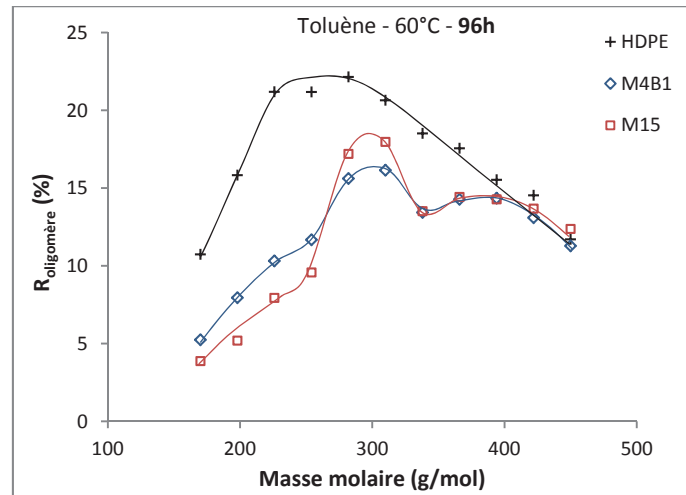


Figure IV.32 : Profil d'extraction dans le Toluène des tubes composites HDPE-MMT après 96h à 60°C

Cependant comme il a été précédemment évoqué les charges MMT sont capables de gonfler sous l'effet de solvants [9]. Dans des essais d'immersion à 60°C ce processus peut être exacerbé si le solvant présente une forte affinité avec la matrice polymère et avec l'agent compatibilisant de MMT.

Au-delà de ces phénomènes de sorption importants les fortes interactions entre le toluène et le cation organophile peuvent donner lieu à une extraction de ce dernier comme le montre la Figure IV.32. En effet les surintensités du ratio  $R_{\text{oligomère}}$  observées entre 250 et 350 g/mol pour les composites HDPE-MMT résultent de la perte physique du cation organophile de la MMT-BYK dans le Toluène après immersion. L'identification de ce cation a été réalisée à l'aide des spectres GC-MS obtenus. Il s'agit d'un cation ammonium quaternaire « ditallow » (Figure IV.33) qui possède une longue chaîne carbonée totalement apolaire et un autre squelette muni d'une extrémité hydroxyle OH lui conférant un degré de polarité plus important.

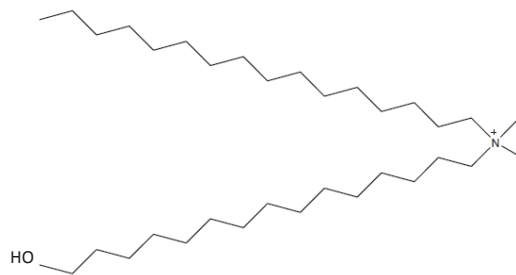


Figure IV.33 : Formule développée de l'ammonium quaternaire ditallow modifiant la MMT-BYK étudiée extrait dans le Toluène après immersion à 60°C

Des cations organiques de structure chimique voisine sont couramment rencontrés pour le traitement organique de MMT dans une optique d'amélioration des interactions avec les matrices polyoléfines apolaires [9,19,21,22].

Dans l'optique de réduction d'espèces chimiques extraites il n'est donc pas envisageable d'évacuer des entités supplémentaires telles que le cation organophile de la MMT. La forte affinité de la MMT-BYK avec le toluène peut aussi être perceptible par la couleur jaunâtre prononcée de ce solvant après 96h d'immersion du composites HDPE-M15 (Figure IV.34).

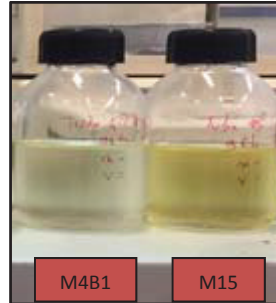


Figure IV.34 : Toluène d'immersion des tubes composites HDPE-MMT après 96h à 60°C

#### IV.2.1.B Etude d'extraction d'oligomères dans le FAM B

*Etude d'extraction pour le HDPE / comparaison avec phénomènes observés dans le toluène*

Les profils d'oligomères extraits dans le FAM B à 60°C des tubes HDPE non chargés après 6, 15, 24 et 96h d'immersion sont exposés en Figure IV.35. Ces profils ont été comparés au profil d'extraction des tubes HDPE introduits pendant 96h dans le toluène afin d'évaluer l'impact du solvant d'immersion sur la quantité d'oligomères extraits.

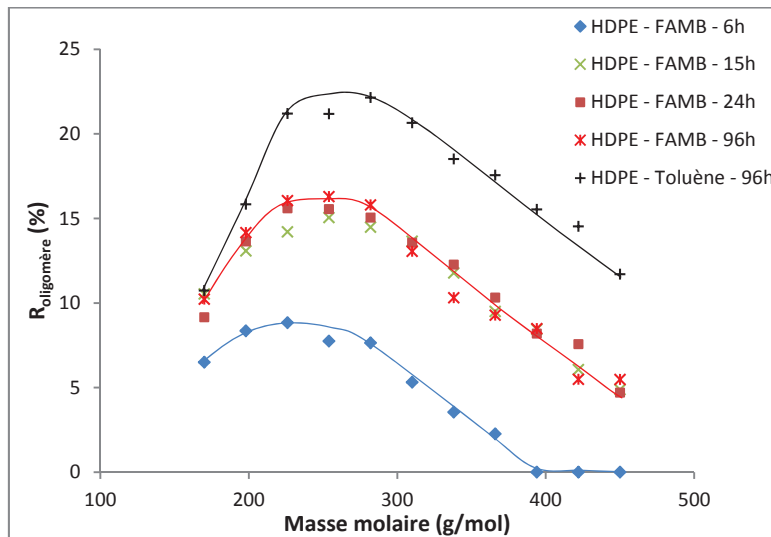


Figure IV.35 : Profil d'oligomères extraits dans le FAM B après différents intermédiaires d'immersion des tubes HDPE non chargés à 60°C

Après 6h d'immersion dans le FAM B, des petites chaînes alcanes de masse molaire comprise entre 170 et 370 g/mol ont déjà été extraites. Ce phénomène prouve que le processus d'extraction d'oligomères dans le FAM B est déjà actif pendant la phase de sorption du polymère comme

précédemment observé pour le Toluène. Pendant ce temps d'immersion, les oligomères de masse molaire supérieure à 400g/mol ne sont pas encore extraits.

Après 15h, une augmentation de la quantité d'oligomères extraite est observée. Durant cet intervalle d'immersion, l'extraction d'oligomères de masse molaire supérieure à 400g/mol est détectée.

Aucune évolution notable n'est observée pour des temps d'immersion compris entre 15 et 96h d'immersion dans le FAM B. Ceci montre que la totalité des oligomères potentiellement « extractibles » dans le FAM B a été éjectée des tubes HDPE et que le phénomène de perte physique est aussi très rapide dans ce mélange de solvants à 60°C tout comme dans le toluène seul.

Une différence notoire entre les solvants Toluène et FAM B concerne leur capacité à extraire les chaînes alcanes et notamment les chaînes alcanes plus longues (220-450 g/mol). Effectivement un pourcentage non négligeable de ces oligomères n'est pas extrait dans le FAM B après 96h d'immersion contrairement au Toluène seul. Cette diminution peut être reliée à la différence de la taille du volume libre généré par les solvants durant l'étape de gonflement comme il a été mis en évidence par Habas-Ulloa et al [17]. La migration et l'extraction des chaînes alcanes plus longues est plus difficile dans le cas du FAM B car le volume libre engendré par ce mélange de solvants est moins important que pour le Toluène seul où l'extraction des oligomères de haute masse molaire est possible au même titre que les chaînes alcanes plus petites.

*Effet des charges sur l'extraction d'oligomères dans le FAM B : tendance attendue*

Les essais d'extraction n'ayant pas été réalisés pour les composites HDPE dans le FAM B à 60°C, nous avons cherché à proposer les tendances attendues moyennant l'étude comparative des résultats obtenus pour le Toluène seul et le rappel des deux points essentiels suivants :

- Les charges utilisées offrent une rétention préférentielle des oligomères de masse molaire plutôt faible (170-370 g/mol) après 96h d'immersion dans le toluène à 60°C.
- Pendant 96h dans le mélange FAM B les chaînes oligomères du HDPE de masse molaire plus élevée (220-450 g/mol) sont moins facilement extraites que lorsque le Toluène est l'unique solvant d'immersion.

Les profils d'oligomères extraits des tubes HDPE non chargés dans le FAM B ainsi que les profils d'oligomères extraits des tubes HDPE et du composite HDPE-G15 dans le Toluène sont présentés en Figure IV.36. Ce composite a été choisi pour notre étude comparative car il présente le meilleur potentiel de rétention d'oligomères dans le composé aromatique.



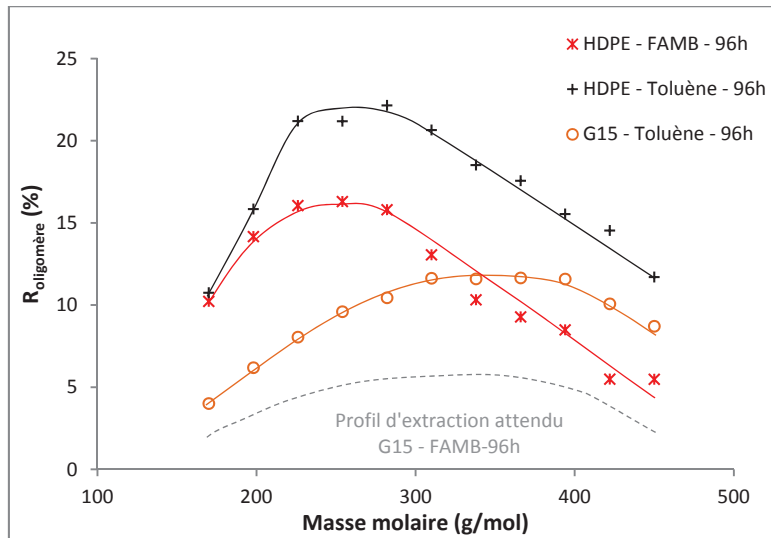


Figure IV.36: Profil d'oligomères extraits des tubes HDPE et du composite HDPE-G15 dans le FAM B et dans le Toluène après 96h d'immersion à 60°C

Au regard de l'allure générale du profil d'extraction du HDPE dans le Toluène/FAM B ainsi que celui du composite HDPE-G15 dans le Toluène, le profil d'extraction « attendu » de ce composite dans le FAM B peut être proposé (en pointillés gris sur la Figure IV.36).

Ce profil laisse envisager de façon intuitive une réduction conséquente de la quantité d'oligomères extraits des tubes par ajout de charges graphitiques après 96h d'immersion dans le mélange FAM B.

#### IV.2.2 Analyse d'extraction d'antioxydants dans le Toluène

En parallèle de l'étude menée sur les oligomères, des analyses quantitatives d'extraction de l'Irgafos 168 dans le Toluène ont aussi été réalisées par GC-MS sur le solvant après immersion des tubes composites à l'aide de la courbe d'étalonnage préalablement établie (section II.2.4). Cet antioxydant n'étant pas chimiquement stable dans le FAM B de par son fort taux de décomposition dans le Diisobutylène, ces analyses n'ont pas pu être menées pour le cas du mélange de solvants. De plus des analyses OIT sur tubes après immersion ont été réalisées afin d'estimer l'impact de l'ajout de charges et du dopage en antioxydant B225 sur le comportement des matériaux. Ce dopage a été à la base effectué dans un composite HDPE-MMT afin de pouvoir réaliser une éventuelle intercalation des antioxydants au sein des feuillets de MMT en voie fondue.

Dans un premier temps, il convient d'analyser l'impact des charges sur la consommation des antioxydants pendant l'étape de mise en œuvre afin de pouvoir ensuite expliquer quantitativement les phénomènes d'extraction en immersion dans le Toluène à 60°C.

#### IV.2.2.A Influence des charges sur la consommation d'antioxydants pendant la mise en œuvre

L'impact de l'ajout de charges sur la consommation d'antioxydants pendant l'étape d'extrusion industrielle a été analysée via des essais OIT sur tubes composites avant immersion. Les valeurs d'induction à l'oxydation à 200°C des différents tubes composites après extrusion sont représentées dans le Tableau IV.9.

Tableau IV.9 : Valeur d'OIT à 200°C des tubes composites à base HDPE après mise en œuvre industrielle

	HDPE	Z4	Z15	G4	G10	G15	M4B1	M15
OIT <sub>200°C</sub> (min)	187	134	107	107	88	85	334	56

Les résultats obtenus montrent que l'ajout de charges engendre une diminution globale de la stabilité thermo-oxydative à 200°C par rapport au polymère de base. Deux principaux phénomènes pourraient être à l'origine de cette diminution de la résistance à la thermo-oxydation:

- Des effets d'adsorption d'antioxydants sur les particules peuvent entraîner une réduction de la résistance à la thermo-oxydation comme l'ont évoqué Pena et al [23] dans leur étude sur des charges de noir de carbone dans une matrice LDPE stabilisée en Irganox 1010.
- Une consommation chimique des stabilisants thermiques exacerbée par la présence de charges en milieu thermo-oxydatif. Dans leur étude Wong et al [24] ont attribué la diminution de stabilité thermo-oxydative à une décomposition chimique plus importante des antioxydants primaires aux contacts des charges MMT compatibilisées dans une matrice MDPE. Selon eux la création excédentaire de radicaux libres issus de la dégradation du cation organophile pourrait être à l'origine de l'accélération de la consommation de phénols encombrés.

Dans le cas présent, il semble que la consommation chimique de l'Irgafos 168 soit favorisée par la présence de charges pendant la mise en œuvre impliquant une perte d'OIT. Cette hypothèse peut être confirmée au vu des spectres GC-MS du toluène après immersion des tubes HDPE et composite HDPE-G15 pendant 6h (Figure IV.37). En effet, une extraction « excessive » de produits de dégradation de type phosphates peut être observée dans le cas du composite HDPE-G15 par rapport à la matrice HDPE de base après seulement 6h d'immersion.

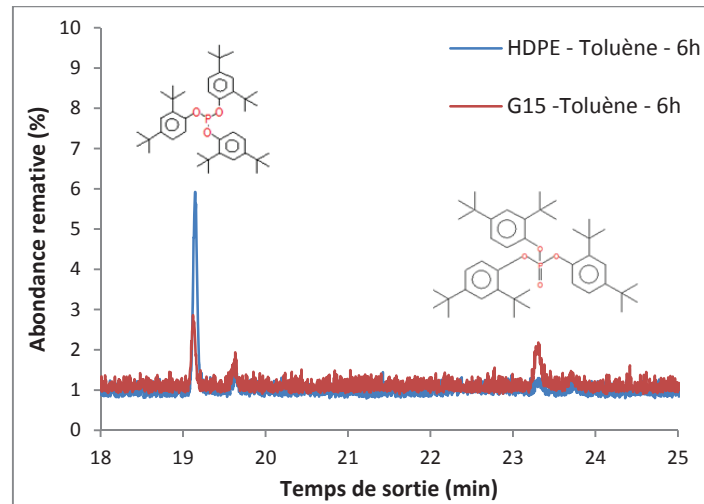


Figure IV.37: Spectres GC-MS du toluène prouvant la consommation aggravée d'Irgafos 168 par ajout de charges pendant la mise en œuvre

Notre étude préliminaire sur les tubes HDPE 8.3x10.4 mm nous a pourtant montré que l'Irgafos 168 était chimiquement stable dans ce solvant. La présence de ce pic à 23.3min prouve donc que cet antioxydant est plus aisément consommé pendant l'étape de mise en œuvre lorsque que les charges graphitiques sont introduites.

Le même constat a pu être établi pour les composites HDPE-ZnO et HDPE-MMT après 6, 15, 24 et 96h d'immersion dans le toluène. Ces résultats viennent donc appuyer la tendance préalablement perçue lors des essais OIT qui montre que l'introduction de charges implique une diminution de la résistance thermo-oxydative via une consommation chimique exacerbée d'Irgafos 168. Cette décomposition d'antioxydant peut aussi potentiellement impliquer la perte d'effets synergiques entre antioxydants réduisant l'OIT de façon drastique [1].

Le composite HDPE-M4B1 dopé à 1% massique en Irganox B225 montre quant à lui une valeur d'OIT de 334 min à 200°C révélant une stabilité thermo-oxydative nettement plus importante que la matrice HDPE de base (187min) après mise en œuvre.

L'effet du dopage par un mélange synergique d'antioxydants semble être largement effectif sur la résistance thermo-oxydative malgré l'excédent d'antioxydant B225 par rapport à la limite de solubilité de l'Irganox 1010 [25] et de l'Irgafos 168 dans la matrice PE (~0.2 % massique).

#### IV.2.2.B Etude cinétique d'extraction de l'Irgafos 168 dans le Toluène

L'étude quantitative d'extraction de l'Irgafos 168 dans le Toluène à 60°C a été déterminée à partir des spectres GC-MS et de la courbe d'étalonnage préalablement établie lors de notre étude préliminaire (section II.2.4). L'évolution du pourcentage massique d'Irgafos 168  $m_{\%Irga}$  extrait dans le toluène pour chaque composite est représenté en Figure IV.38.

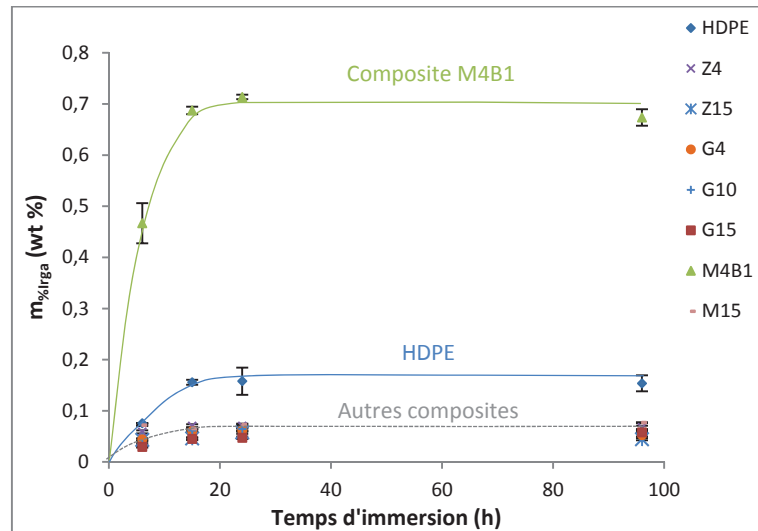


Figure IV.38 : Evolution de  $m_{\%Irga}$  en fonction du temps d'immersion de composites HDPE dans le Toluène à 60°C

D'un point de vue cinétique il semble que la totalité des espèces phosphites ait été extraite entre 15 et 24h d'immersion dans le Toluène quel que soit le matériau étudié. Ce résultat montre que les charges (indépendamment de leur nature et du taux incorporé) n'ont pas d'impact significatif global sur la diffusion de cet antioxydant dans la matrice polymère gonflée. Couplée à des effets thermiques la forte solubilité de cet antioxydant secondaire de faible masse molaire (646.9 g/mol) dans ce solvant entraîne un phénomène d'extraction rapide.

Le pourcentage total de phosphites extrait après 96h d'immersion des tubes HDPE 6x8.1mm est d'environ 0.15-0.16% indiquant que le polymère seul possède un taux massique d'Irgafos 168 « courant » après mis en œuvre. A noter que cette valeur est très proche de celle précédemment obtenue pour les tubes HDPE 8.3x10.4mm (0.16-0.17%).

Excepté le système HDPE-M4B1, tous les autres composites exposent un taux maximal d'Irgafos 168 extrait entre 0.05 et 0.08 wt% après 96h d'immersion. A première vue il pourrait être envisagé que les charges influent de façon bénéfique sur la quantité maximale d'antioxydant extraite. Néanmoins les tendances perçues lors des essais OIT menés avant immersion laissent penser que le taux d'Irgafos 168 présent après mise en œuvre dans les composites est moins important que dans le

HDPE seul. De plus la forte affinité Irgafos 168-toluène laisse aussi présager une extraction totale de cet antioxydant après 96h d'immersion.

Concernant le composite HDPE-M4B1, la quantité totale de phosphites extraite dopé à 1% massique en Irganox B225 est d'environ 0.6-0.7%, ce qui est plutôt cohérent avec le pourcentage théorique de 0.65% si les effets de consommation chimique pendant la mise en œuvre ne sont pas considérés.

#### IV.2.2.C Stabilité thermo-oxydative résiduelle après immersion dans le toluène

Les valeurs d'OIT résiduels relatives à chaque matériau après 6, 15, 24 et 96h d'immersion dans le Toluène à 60°C sont représentées en Figure IV.39. Les caractéristiques cinétiques de perte d'antioxydants par extraction sont quant à elles listées dans le Tableau IV.10.

Tableau IV.10 : Caractéristiques cinétiques de perte d'antioxydants par extraction dans le Toluène à 60°C

	HDPE	HDPE-Z4	HDPE-Z15	HDPE-G4	HDPE-G10	HDPE-G15	HDPE-M4B1	HDPE-M15
$\beta$ (h <sup>-1</sup> )	0.145	0.131	0.184	0.170	0.075	0.065	0.037	0.140
OIT <sub>0</sub> (min)	187	134	107	107	88	85	334	56
OIT <sub>∞</sub> (min)	3	3	11	7	12	14	7	3

#### ➤ Influence des charges

Dans cette section nous analyserons exclusivement l'impact des charges sur la cinétique d'extraction d'antioxydants, l'effet du dopage sera ultérieurement discuté.

Après 6h d'immersion dans le toluène, les systèmes présentant l'OIT résiduel relatif le plus haut sont les composites HDPE-G10 et G15 à l'inverse des composites HDPE-G4, Z15 et M15. Cette tendance s'accroît après 15h d'immersion où les composites HDPE-G10 et G15 montrent une stabilité thermo-oxydative résiduelle de respectivement 27% et 46% de leur valeur initiale alors qu'elle est inférieure à 10% pour les autres formulations. Après 24h, la stabilité thermo-oxydative résiduelle est inférieure à 12% de la valeur initiale quel que soit le système étudié. Les valeurs d'OIT observées après 96h d'immersion (OIT<sub>∞</sub> dans le Tableau IV.10) montrent que les hauts taux charges graphitiques et ZnO possèdent une résistance thermo-oxydative après immersion légèrement supérieure aux autres formulations.

A l'aide de l'équation IV.3 nous avons déterminé les valeurs de la pseudo constante de vitesse de 1<sup>er</sup> ordre  $\beta$  caractérisant la perte d'OIT liée à la perte d'antioxydants (Tableau IV.10). A noter que la

valeur obtenue pour les tubes HDPE 6x8.1 mm ( $0.145 \text{ h}^{-1}$ ) est très proche de celle calculée pour les tubes HDPE 8.3x10.4 mm lors de notre étude préliminaire ( $0.141 \text{ h}^{-1}$ ).

D'après les données obtenues pour les composites, les matériaux ayant l'impact le plus marqué sur la diminution vitesse d'extraction d'antioxydants dans le toluène à  $60^\circ\text{C}$  sont les systèmes HDPE-G10 et G15 qui présentent respectivement une valeur de  $\beta$  de  $0.075$  et  $0.065 \text{ h}^{-1}$  à l'inverse des formulations HDPE-G4 et Z15.

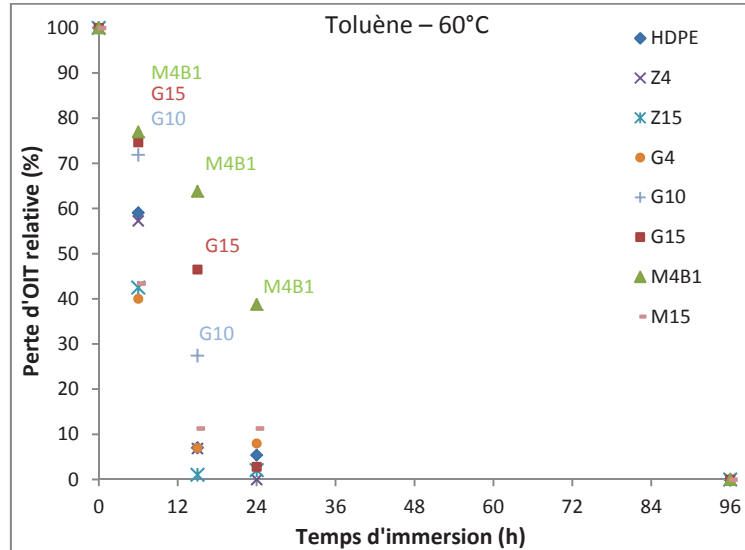


Figure IV.39 : Stabilité thermo-oxydative résiduelle à  $200^\circ\text{C}$  relative à chaque composite HDPE après immersion dans le Toluène à  $60^\circ\text{C}$

D'après les analyses GC-MS préalablement réalisées, la totalité des espèces phosphites a été extraite après 15h d'immersion dans le toluène à  $60^\circ\text{C}$ , indépendamment de la formulation étudiée. Ces résultats démontrent donc que, dans le cas des composites HDPE-G10 et G15, un autre stabilisant thermique est encore présent en quantité significative pour retarder le processus de thermo-oxydation après 15h d'immersion. Même si la quasi-totalité de ce stabilisant thermique a été extraite après 24h d'immersion il semble que les haut taux de charges graphitiques puissent le retenir de façon significative en comparaison de l'Irgafos 168.

Comme il a été évoqué précédemment le système stabilisant le HDPE de notre étude est pressenti comme étant un mélange optimisé d'antioxydant phénolique et d'espèces phosphites. En supposant que cet antioxydant phénolique est l'Irganox 1010 qui est le plus couramment rencontré pour des applications « pipes » [2] il est probable que le fort effet de tortuosité induit par les charges graphitiques limite la vitesse de diffusion de cet antioxydant au sein de la matrice HDPE qui elle-même dépend de la masse molaire de la molécule anti-oxydante comme l'ont suggéré Djouani et al [1].

En effet malgré la forte solubilité de l'Irganox 1010 dans le toluène (60 % g/g solution à 20°C) au même titre que l'Irgafos 168 cet antioxydant primaire présente une masse molaire de 1178 g/mol qui est bien plus importante que celle de l'antioxydant secondaire (646.9 g/mol).

➤ Influence du dopage en Irganox B225

Le composite HDPE-M4B1 dopé en antioxydant B225 présente clairement la meilleure stabilité thermo-oxydative résiduelle après 15 et 24h d'immersion dans le Toluène. Néanmoins ceci ne peut pas être dû à un effet des charges lamellaires mais plutôt à l'effet du dopage au vu du comportement du composites HDPE-M15 qui montre l'inefficacité de ce type de charge en termes de rétention d'antioxydants.

Une fois de plus la masse molaire et de la taille des antioxydants jouent un rôle majeur sur leur cinétique d'extraction : après 15h d'immersion les espèces phosphites de faible masse molaire ont été extraites en totalité d'après les analyses GC-MS, malgré cela le composite dopé présenté un OIT résiduel de 216 min qui correspond à 65% de sa valeur initiale (Figure IV.40).

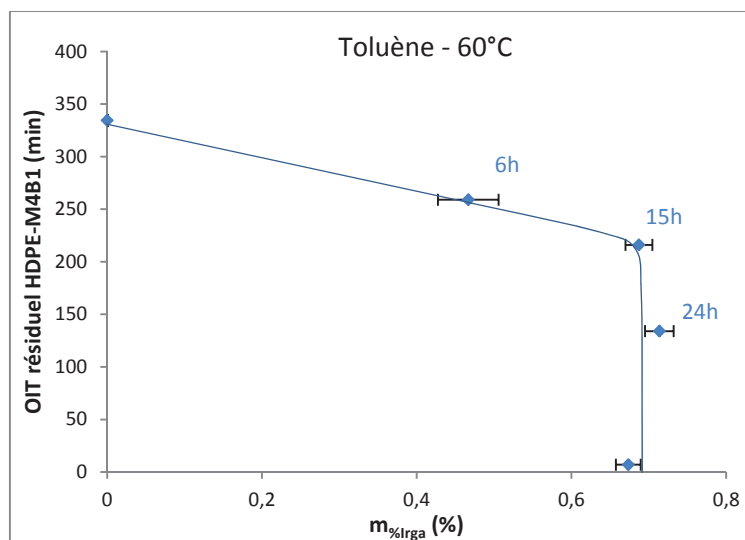


Figure IV.40 : Evolution de l'OIT résiduel des tubes composites HDPE-M4B1 en fonction de la quantité d'Irgafos 168 extraite après immersion dans le toluène à 60°C

Ce résultat signifie, comme nous l'avons précédemment pressenti lors de notre étude préliminaire, qu'une part significative de molécules phénoliques de haute masse molaire (M=1178 g/mol) demeure probablement au sein de la matrice polymère après 15h d'immersion. Néanmoins, après 96h d'immersion à 60°C, la valeur d'OIT résiduel du HDPE-M4B1 est proche de 0 montrant qu'il est très complexe de limiter le potentiel d'extraction du Toluène concernant ce type d'antioxydant une fois la matrice HDPE gonflée.

En résumé de cette étude sur les phénomènes d'extraction dans le Toluène et le FAM B à 60°C, il a été montré que :

- Une quantité significative d'oligomères de masse molaire comprise entre 150 et 500 g/mol était extraite des tubes HDPE dès les premières heures d'immersion dans ces solvants. Le mélange FAM B est toutefois moins critique que le Toluène seul en ce qui concerne la quantité de longues chaînes alcanes extraite après 96h d'immersion.
- En immersion dans le toluène les composites ont présenté un potentiel de rétention intéressant en particulier pour les oligomères les plus courts par effet d'adsorption indépendamment du type et du taux de charges introduit. Les résultats observés ont montré que les hauts taux de charges graphitiques étaient les plus encourageants d'un point de vue cinétique. Au vu de l'allure des profils d'extraction d'oligomères dans le Toluène l'ajout de charges peut se révéler être prometteur dans le cas du FAM B pour la rétention des chaînes oligomères plus courtes.
- Alors que l'ajout de charges implique globalement une consommation chimique accrue de l'Irgafos 168 pendant la mise en œuvre, elle ne permet pas de limiter sa diffusion et son extraction de la matrice polymère de façon significative en immersion solvant. Cependant il semblerait que les composites à haut de charges graphitiques puissent limiter la vitesse d'extraction de molécules anti-oxydantes de plus haute masse molaire (Irganox 1010).
- L'ajout additionnel de cet antioxydant primaire dans la matrice HDPE par le biais d'un dopage en Irganox B225 a montré l'importance de la masse molaire de l'antioxydant au-delà des effets de solubilité.



## **Conclusions**

Ce chapitre s'est consacré à l'étude des phénomènes de transport au sein de plaques et tubes composites à base HDPE. Une première étude préliminaire sur HDPE non chargé a servi à mettre en exergue les phénomènes d'extraction d'oligomères et d'espèces phosphites en immersion dans le toluène et le mélange FAM B à 60°C. Les pertes en antioxydants entraînent une forte diminution de la stabilité thermo-oxydative du HDPE après seulement quelques heures d'immersion à cette température.

Les caractérisations morphologiques réalisées sur les composites avant immersion ont mis en évidence différents états de dispersion suivant la nature des charges utilisées et une zone interfaciale à optimiser dans une optique d'amélioration des propriétés barrière.

Le HDPE d'étude est sujet à un fort gonflement dans le toluène et dans une moindre mesure dans le mélange FAM B à 60°C. Ce processus de sorption favorise les phénomènes d'extraction ultérieurement observés. Par leur effet de tortuosité, les composites à haut taux de graphite sont les matériaux les plus efficaces concernant la réduction de la vitesse de diffusion des solvants et leur solubilité au sein de la matrice polymère même si leur impact reste modéré.

L'extraction d'oligomères dans le Toluène peut être significativement diminuée par l'ajout d'un faible taux de charges même si les formulations à hauts taux de charges graphitiques semblent une nouvelle fois les plus intéressantes pour la rétention des oligomères après 96h d'immersion. Dans le FAM B où les chaînes oligomères plus longues sont beaucoup moins extraites, les composites s'avèrent prometteurs dans le sens où ils sont capables de démontrer une rétention préférentielle des petites chaînes alcanes probablement par effet d'adsorption.

Les analyses d'extraction et de stabilité thermo-oxydative après immersion à 60°C ont montré que la perte physique d'antioxydants était très rapide dans les solvants à cette température et que l'approche « composites » n'était pas une voie viable à long terme pour la rétention d'espèces stabilisantes. Pour autant le dopage de la matrice HDPE en antioxydant B225 a permis de mettre en évidence l'importance de la masse molaire de la molécule anti-oxydante au-delà des effets de solubilité. De façon utopiste l'incorporation d'un antioxydant de haute masse molaire, non soluble dans les composés apolaires tel que le Toluène et présentant toutefois une bonne affinité avec la matrice PE serait optimal pour éviter la migration de ce dernier dans le milieu solvant.

En perspective de ces travaux, malgré le fort gonflement lié à la nature du polymère d'étude, un composite HDPE à faible taux de charges (typiquement 4wt%) dopé par un antioxydant

soigneusement choisi pourrait permettre de limiter de façon significative les phénomènes de perte physique par extraction.

Des essais menés en parallèle sur l'intercalation d'antioxydants sur feuillets de MMT en voie solvant ont montré un fort taux d'adsorption d'Irgafos 168 sur les charges lamellaires. La mise en œuvre d'un HDPE associé à une MMT modifiée par cette approche pourrait être une voie d'exploration concernant le processus de rétention d'antioxydants.

De plus, il serait intéressant de coupler nos analyses par d'autres méthodes de caractérisation (HPLC) afin d'étudier de façon plus précise le comportement en immersion solvant du second antioxydant pressenti dans cette étude. Il serait par ailleurs intéressant d'étudier de manière plus approfondie les phénomènes d'adsorption d'oligomères sur les charges afin de confirmer les hypothèses émises.

## Références bibliographiques

- [1] F. Djouani, B. Patel, E. Richaud, B. Fayolle, J. Verdu, Antioxidants loss kinetics in polyethylene exposed to model ethanol based biofuels, *Fuel*. 93 (2012) 502–509. doi:10.1016/j.fuel.2011.10.064.
- [2] J. Tireau, Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans, PhD Thesis, Arts et Métiers ParisTech, 2011.
- [3] <http://shanghaiguanan.com/pic/2014916113835287.pdf>, (n.d.).
- [4] V. Mark, J.R.V. Wazer, Tri-*t*-butyl Phosphite and Some of Its Reactions, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 1006–1008. doi:10.1021/jo01028a005.
- [5] <http://www.shanghaiguanan.com/pic/2014916113724268.pdf>, (n.d.).
- [6] C. Pons, Durabilité des géomembranes en polyéthylène haute densité utilisées dans les installations de stockage de déchets non dangereux, PhD Thesis, Université Paris-Est, 2012.
- [7] G. Dörner, R.W. Lang, Influence of various stabilizer systems on the ageing behavior of PE–MD— I. Hot-water ageing of compression molded plaques, *Polym. Degrad. Stab.* 62 (1998) 421–430.
- [8] D. Van Krevelen, Properties of polymers, their correlation with chemical structure, their numerical estimations and prediction from additive group contributions, Elsevier, Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Tokyo, 1990.
- [9] R. Waché, Caractérisation et formulations de Polyéthylènes chargés avec des argiles. Propriétés barrière des nanocomposites obtenus, Bretagne Occidentale, 2004.
- [10] A. Pazat, Chemical Modification of Graphite-based Derivates and Their Uses in Elastomer Nanocomposites, (n.d.) 283.
- [11] K.H. Wang, M.H. Choi, C.M. Koo, Y.S. Choi, I.J. Chung, Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites, *Polymer*. 42 (2001) 9819–9826.
- [12] Z.M. Wang, H. Nakajima, E. Manias, T.C. Chung, Exfoliated PP/Clay Nanocomposites Using Ammonium-Terminated PP as the Organic Modification for Montmorillonite, *Macromolecules*. 36 (2003) 8919–8922. doi:10.1021/ma035291l.
- [13] E. Jacquelot, E. Espuche, J.-F. Gérard, J. Duchet, P. Mazabraud, Morphology and gas barrier properties of polyethylene-based nanocomposites, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 44 (2006) 431–440. doi:10.1002/polb.20707.
- [14] A.S. Michaels, H.J. Bixler, Flow of gases through polyethylene, *J. Polym. Sci.* 50 (1961) 413–439. doi:10.1002/pol.1961.1205015412.
- [15] J. Tang, Y. Wang, H. Liu, L.A. Belfiore, Effects of organic nucleating agents and zinc oxide nanoparticles on isotactic polypropylene crystallization, *Polymer*. 45 (2004) 2081–2091. doi:10.1016/j.polymer.2003.11.046.
- [16] M.E.R. Shanahan, C. Chen-Fargheon, J. Schultz, The influence of spherulitic size on the environmental stress cracking of low density polyethylene, (n.d.) 6.
- [17] A. Habas-Ulloa, J.-R.M. D’Almeida, J.-P. Habas, Creep behavior of high density polyethylene after aging in contact with different oil derivates, *Polym. Eng. Sci.* 50 (2010) 2122–2130. doi:10.1002/pen.21743.
- [18] C. Gagnard, Y. Germain, P. Keraudren, B. Barrière, Permeability of semicrystalline polymers to toluene/methanol mixture, *J. Appl. Polym. Sci.* 90 (2003) 2727–2733.
- [19] E. Picard, J.-F. Gérard, E. Espuche, Reinforcement of the Gas Barrier Properties of Polyethylene and Polyamide Through the Nanocomposite Approach: Key Factors and Limitations, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. D’IFP Energ. Nouv.* 70 (2015) 237–249. doi:10.2516/ogst/2013145.
- [20] M. Kimura, K. Nakamura, K. Tsutsumi, Surface free energies of silica fillers and their relation to the adsorption of poly(ethylene terephthalate), *J. Colloid Interface Sci.* 279 (2004) 509–514. doi:10.1016/j.jcis.2004.06.093.
- [21] R. Charifou, Optimisation des propriétés barrière de matériaux polymères par association avec des composés inorganiques pour des applications biomédicales: influence des approches nanocomposites et dépôts de couches minces siliciées, (n.d.) 233.

- [22] B. Sylvain, Développement de formulations polyoléfiniques / silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions, (n.d.) 310.
- [23] J.M. Pena, N.S. Allen, M. Edge, C.M. Liaw, B. Valange, Interactions between carbon black and stabilisers in LDPE thermal oxidation, *Polym. Degrad. Stab.* 72 (2000) 163–174.
- [24] W.-K. Wong, S. Cheng, C.Y. Li, I. Ahmad, R. Cairncross, Y.G. Hsuan, Depletion mechanism of antioxidants in MDPE-clay nanocomposites under thermal aging, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 192–199.
- [25] N.C. Billingham, P.D. Calvert, A.S. Manke, Solubility of phenolic antioxidants in polyolefins, *J. Appl. Polym. Sci.* 26 (1981) 3543–3555. doi:10.1002/app.1981.070261103.



## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

Les polymères tels que les polyoléfines et en particulier le Polyéthylène qui sont aujourd'hui largement utilisés dans de nombreux domaines ne répondent généralement pas seuls aux problématiques thermomécaniques et barrière requises dans l'industrie automobile.

L'étude bibliographique a permis dans un premier temps de montrer l'importance de la microstructure sur le comportement mécanique des polymères semi-cristallins. L'état de l'art sur la thermo-oxydation a mis en avant les limites des polyoléfines face aux phénomènes oxydatifs et la nécessité d'utiliser des moyens de stabilisation thermique pour retarder le processus de fragilisation mécanique lié à ce type de dégradation. Cependant les antioxydants peuvent être sujets à des pertes d'origine chimique ou physique suivant l'environnement auquel le polymère est soumis. En effet, en immersion dans un liquide, le polymère peut être amené à gonfler de façon significative dès lors que les interactions solvant-polymère sont fortes. Ce processus de sorption de molécules diffusantes peut être accompagné par des phénomènes d'extraction d'espèces oligomères et anti-oxydantes. Une voie d'optimisation décrite dans ce chapitre est l'approche nanocomposite qui a montré des résultats intéressants dans la littérature en termes de renforcement mécanique et d'amélioration des propriétés barrière. Les propriétés finales du matériau composites sont en partie gouvernées par l'état de dispersion des charges et l'interface charges-matrice. Cependant, peu de travaux de la littérature traitent des propriétés thermomécaniques du HDPE au-delà de 80°C et des problématiques liées aux propriétés barrière aux essences de ce polymère.

L'objectif de cette thèse a été dans un premier temps, d'évaluer l'impact de charges inorganiques de type silice et d'un recuit à haute température sur les propriétés thermomécaniques du HDPE. Les résultats morphologiques obtenus avant traitement thermique ont montré que la distribution homogène d'agrégats de particules de silice conduisait à une réelle amélioration des propriétés élastiques du HDPE. Au-delà du seuil de percolation (10 et 15% massique), ce renforcement est accompagné par une forte diminution des propriétés à rupture. En comparaison de cette approche nanocomposite, nous avons montré qu'un recuit à 125°C pouvait également constituer une alternative intéressante pour l'amélioration des propriétés thermomécaniques du HDPE. En effet, la réorganisation microstructurale des lamelles cristallines favorisée par la grande mobilité de la phase amorphe à cette température permet d'augmenter de façon significative les propriétés mécaniques pour les temps de recuit courts. Pour des temps d'exposition prolongés, une diminution significative des propriétés mécaniques a été observée sur la matrice HDPE seule sans variation notable de la

distribution de masse molaire du polymère. Une hypothèse émise pour expliquer ce phénomène est la scission des molécules « liens » qui représentent un pourcentage assez faible au sein du polymère semi-cristallin mais qui peuvent jouer un rôle majeur sur les propriétés mécaniques. L'effet bénéfique des particules de silice concernant le maintien des propriétés mécaniques à long terme a clairement été mis en évidence dans cette étude. Des analyses complémentaires ont permis de montrer que les charges avaient aussi un impact positif sur la stabilité thermo-oxydative du HDPE ainsi que sur sa tenue au fluage à haute température. Cependant, la comparaison de l'ensemble des résultats obtenus sur les composites HDPE montre qu'il est difficile de concurrencer le copolymère PP « cible » en ce qui concerne la résistance au fluage et plus particulièrement aux hautes températures, c'est-à-dire au-delà de 100°C.

En perspective de ce premier axe de recherche, des expériences complémentaires pourraient être mises en place comme par exemple l'étude de la stabilité thermo-oxydative du HDPE vierge et des composites HDPE-SiO<sub>2</sub> par des analyses OIT après recuit. De plus, afin d'évaluer de façon plus précise l'état d'oxydation dans l'épaisseur des échantillons HDPE, des analyses IRTF après passage au microtome pourraient être réalisées. De plus, il serait aussi intéressant d'évaluer la résistance au fluage de 25 à 125°C sur des échantillons HDPE préalablement recuits afin d'estimer l'impact de l'augmentation du taux de cristallinité sur les propriétés thermomécaniques. Nous pourrions aussi analyser la dispersion des charges SiO<sub>2</sub> avant et après le recuit par des analyses morphologiques plus poussées et également chercher à voir si les charges et éventuellement une modification de leur dispersion avec le recuit induisent des modifications locales de microstructure. D'un point de vue plus applicatif, la processabilité et les propriétés finales des tubes composites extrudés avant et après recuit devraient être vérifiées.

Le second axe de ce travail de thèse s'est focalisé sur l'étude comportementale de composites à base HDPE en immersion solvant dans le but d'obtenir des propriétés barrière aux essences optimisées. Une étude préliminaire sur tubes HDPE vierge a mis en lumière un phénomène d'extraction d'oligomères important à 60°C dans les solvants d'étude et en particulier dans le Toluène. Les différentes analyses réalisées sur solvant et sur tubes après immersion ont aussi mis en exergue une perte très rapide d'antioxydants et plus particulièrement des espèces phosphites. Comme l'ont montré les analyses menées en sorption, cette perte physique fait suite à un gonflement conséquent du HDPE de par la forte affinité de ce polymère avec le Toluène et dans une moindre mesure avec les autres constituants apolaires du mélange FAM B.

Afin de limiter les effets néfastes du solvant d'immersion, l'approche composite a été adoptée tout en se concentrant sur les charges lamellaires qui semblaient les plus intéressantes au vu de notre étude bibliographique. Pour ce deuxième axe de recherche, nous nous sommes concentrés sur des

charges de type graphite possédant un haut facteur de forme et une argile de type Montmorillonite compatible souvent utilisée pour l'amélioration des propriétés barrière aux gaz. Dans cette étude ces deux charges lamellaires ont été comparées à des charges ZnO sphériques pour des taux massiques allant de 4 à 15% afin d'évaluer l'impact des effets de tortuosité sur les phénomènes de sorption et d'extraction. De plus l'effet d'un « dopant » constitué d'un mélange d'antioxydants primaire et secondaire a aussi été discuté afin de mieux comprendre les mécanismes sous-jacents à la cinétique d'extraction d'espèces stabilisantes.

Dans cette étude, nous nous sommes d'abord intéressés à la sorption de solvant puis au phénomène d'extraction d'oligomères et d'antioxydants. En ce qui concerne le processus de sorption, il a d'abord été montré que les charges graphitiques à haut facteur de forme permettent de diminuer de manière significative la vitesse de diffusion et la sorption de solvant. Toutefois, les effets ne sont pas encore suffisants, notamment en ce qui concerne le toluène. Pour ce qui est des charges de type Montmorillonite, leur mauvaise dispersion couplée à la forte affinité de l'agent compatibilisant avec les solvants d'étude ne permettent pas d'envisager ce type de charge dans une optique d'amélioration des propriétés barrière aux essences. Les charges ZnO n'induisent quant à elles et comme attendu qu'un faible effet de tortuosité de par leur forme sphérique.

En ce qui concerne les phénomènes d'extraction, les résultats semblent beaucoup plus prometteurs. En effet si les charges ne semblent pas freiner de façon significative la vitesse d'extraction de l'Irgafos 168, elles sont néanmoins beaucoup plus efficaces concernant la rétention d'oligomères, et ce indépendamment du taux et du type de charges. La méthodologie d'analyse qui a été mise en place a permis d'établir des profils d'extraction d'oligomères qui nous ont amenés à conclure que l'incorporation de charges engendrait une rétention préférentielle des chaînes alcanes de très faible taille par des effets d'adsorption. L'effet d'un dopage en Irganox B225 a aussi mis en lumière l'importance de la masse molaire de l'antioxydant sur sa cinétique d'extraction au-delà des effets de solubilité.

Une solution envisageable à plus long terme pour ce deuxième axe de recherche serait donc la mise en œuvre de ce HDPE auquel serait ajouté :

- un faible taux de charges permettant une rétention significative des espèces oligomères et qui n'engage pas une perte trop importante des antioxydants initialement présents pendant l'étape de mise en œuvre. En effet, les analyses OIT et GC-MS réalisées dans notre étude ont montré une consommation chimique « accrue » de l'antioxydant Irgafos 168, favorisée par la présence de charges, et notamment pour les hauts taux d'incorporation (15% en masse de charges).



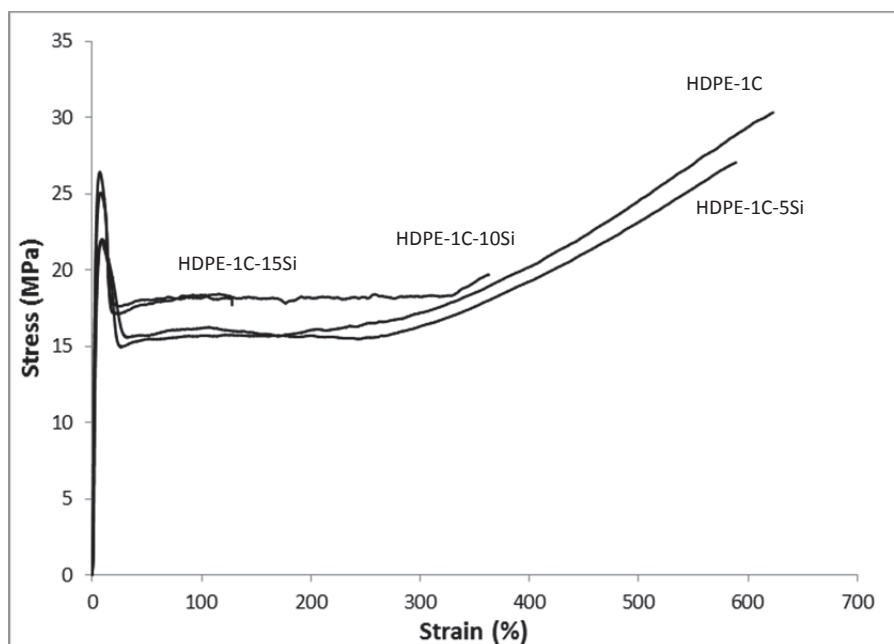
- un antioxydant « dopant » dont la masse molaire est assez importante et la solubilité assez faible dans les solvants d'étude pour que sa vitesse d'extraction soit fortement ralentie ou même stoppée. Une attention toute particulière doit aussi être portée à la quantité de dopant introduite au regard de sa limite de solubilité dans le Polyéthylène. Parmi les candidats potentiels, nous pouvons notamment citer l'Irganox 1098 ou 1024 qui possède une solubilité quasi nulle dans le toluène à 25°C mais une masse molaire plus faible que l'Irganox 1010. Nous pouvons encore citer le Tinuvin<sup>®</sup> 622 de la société BASF dont la masse molaire est comprise entre 3100 et 4000 g/mol et dont la solubilité dans le toluène à 25°C est de 7.1 g pour 100g de solvant. Selon les données fournisseurs ce stabilisant UV peut être aussi utilisé en tant qu'antioxydant thermique dans les polyoléfines.

En ce qui concerne les aspects plus fondamentaux, il serait aussi intéressant de compléter nos observations et résultats par d'autres méthodes d'analyse (Chromatographie en phase liquide à haute performance, Spectroscopie de masse à ionisation secondaire) afin d'identifier de façon plus précise le second antioxydant présent dans la matrice polymère et d'analyser son comportement dans les différentes conditions et solvants d'immersion mis en œuvre dans cette thèse. Il serait par ailleurs intéressant d'étudier de manière plus approfondie les effets de distribution de masse molaire de la matrice et les phénomènes d'adsorption d'oligomères sur les charges afin de confirmer les hypothèses émises dans cette étude.



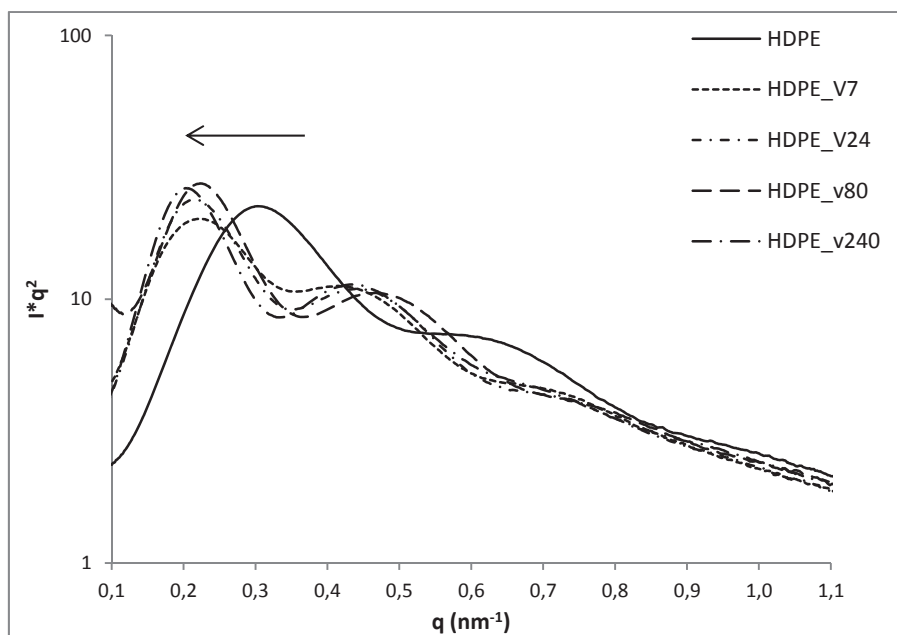
# ANNEXES

## Annexe 1.A



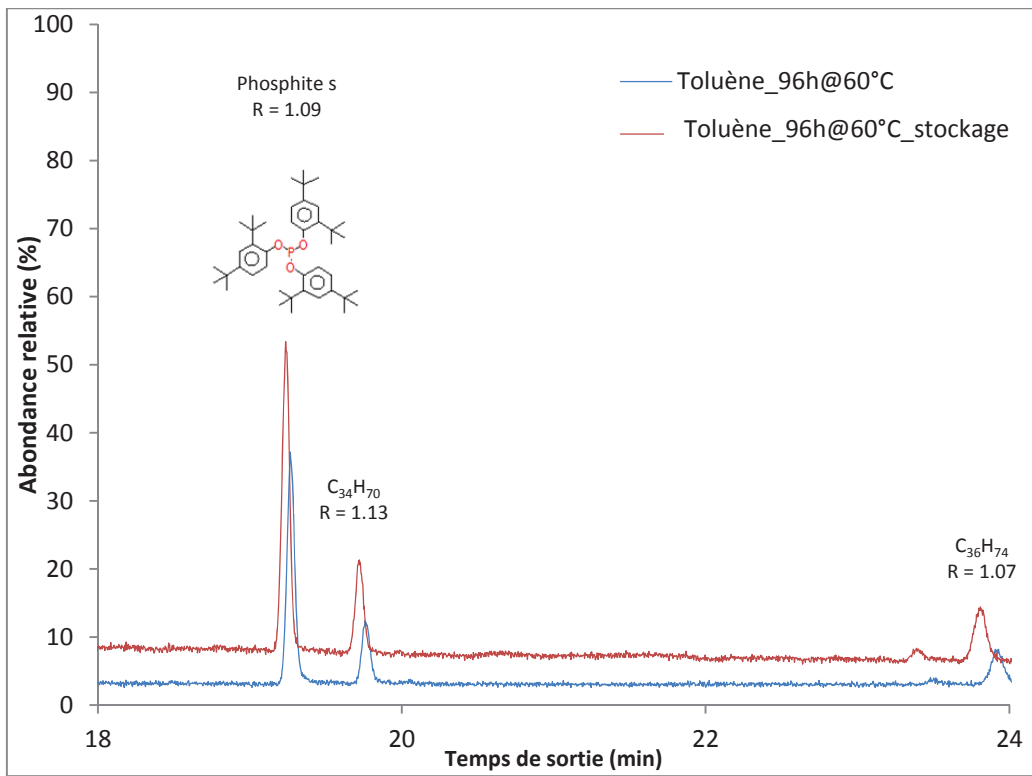
Representative stress-strain curves of HDPE-1C and associated composites. Tests performed at 10 mm/min at room temperature

## Annexe 1.B



SAXS profiles of HDPE after different annealing times

Annexe 2



Spectre GC-MS du toluène d'immersion après 30 jours de stockage à 23°C



---

## **Renforcement thermomécanique et amélioration des propriétés barrière aux essences du HDPE par des approches (nano)composites**

---

### **Résumé**

Depuis quelques années, les polyoléfines et en particulier le Polyéthylène présentent un intérêt économique qui se traduit par un marché en croissance constante. Cependant, il est souvent nécessaire d'améliorer leurs propriétés d'usage notamment pour des problématiques liées à l'industrie automobile. Dans ce contexte, une amélioration des propriétés thermomécaniques et barrière aux vapeurs et liquides du Polyéthylène sur une gamme de température étendue constitue un nouveau challenge scientifique et environnemental. Dans cette étude, nous avons tout d'abord étudié l'impact de charges inorganiques et d'un recuit à 125°C sous air sur les propriétés thermomécaniques d'un HDPE. Le deuxième axe de recherche s'est concentré sur l'amélioration des propriétés barrière aux essences de ce polymère en favorisant les charges lamellaires pour leur haut facteur de forme induisant un effet de tortuosité élevé. L'impact de ce type de charges sur les phénomènes de sorption et d'extraction a été étudié dans le but de définir une formulation à base HDPE optimale pour limiter la perte physique d'oligomères et d'antioxydants. Le but de ces travaux étant de mieux comprendre les différents mécanismes mis en jeu, nous avons cherché à établir les relations Structure / Morphologie / Propriétés pour les deux axes d'étude développés.

*Mots-clés : HDPE, nanocomposites, recuit, propriétés thermomécaniques, propriétés barrière*

---

---

## **Thermomechanical reinforcement and improvement of barrier properties to fuels of HDPE by a (nano)composite route**

---

### **Abstract**

In the recent years, the use of polyolefin and especially Polyethylene are of economic interest resulting in a growing attention concerning the improvement of its properties of use, especially for automotive application. In this context, the reinforcement of its thermomechanical properties and the improvement of its barrier properties to different fuels over an extended temperature range constitute a major scientific and environmental challenge. In this study, we first decided to analyze the impact of silica particles and of an annealing at 125°C under air atmosphere on thermomechanical properties of a HDPE. The second area of research was focused on the improvement of its barrier properties to fuels by the addition of lamellar charges known for their high aspect ratio inducing a tortuosity effect. The impact of these particles on sorption and extraction phenomena was also studied to determine an optimal HDPE-based formulation in order to limit the physical loss of oligomers and antioxidants. The guideline of this project was the determination of Structure / Morphology / Properties relationships to have a better understanding of the involved mechanisms.

*Mots-clés : HDPE, nanocomposites, annealing, thermomechanical properties, barrier properties*

---

**Discipline** : Matériaux Polymères et composites

---

**Laboratoire de rattachement** : Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR 5223, Université Claude Bernard Lyon 1, 15 Bd A. Latarjet 69622 Villeurbanne Cedex, France