

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique**

Université Ferhat ABBAS de Sétif-1

THESE

Présentée devant

LE DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

FACULTE DE TECHNOLOGIE

En vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat 3ème cycle

Option : Matériaux Polymères

Par

M^{elle} : SACI Houria

**Préparation et caractérisation thermique du
Polyéthylène basse densité modifié par réticulation.**

Soutenu le 13/05/2017 devant le Jury :

Président :	Djafer BENACHOUR	Prof.	Université Ferhat ABBAS, Sétif-1
Examineur 1 :	Hocine DJIDJELLI	Prof.	Université Abderrahmane MIRA, Bejaïa
Examineur 2 :	Ammar BOUKERROU	Prof.	Université Abderrahmane MIRA, Bejaïa
Examineur 3 :	Mahmoud BOUNEKHEL	Prof.	Université Ferhat ABBAS, Sétif-1
Directeur de thèse :	Brahim BOUZERAFA	Prof.	Université Ferhat ABBAS, Sétif-1
Co-Directeur de thèse:	Said BOUHELAL	Prof.	Université Ferhat ABBAS, Sétif-1

DEDICACES

Je dédie ce travail :

A mes parents à qui je dois beaucoup,

A mes belles sœurs et à mes frères,

A ma famille et à tous ceux qui me sont chers,

A toute mes amies.

En témoignage de ma profonde reconnaissance et de ma très

grande affection.

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, je peux en premier lieu rendre ma profonde gratitude à Dieu qui m'a donné la force et la patience pour réaliser ce travail.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Dr. BOUZERFAFA Brahim et mon codirecteur Pr. BOUHELAL Saïd, de m'avoir confié ce travail. Je leur suis très reconnaissante pour la qualité de leurs nombreux conseils.

Je tiens à remercier le Professeur BENACHOUR Djafer pour le grand honneur qu'il me fait en présidant le jury. Je voudrais remercier chacun des membres du jury :

Pr. BOUNEKHEL Mahmoud, Pr. DJIDJELLI Hocine et Pr. BOUKERROU Ammar professeurs à l'Université Abderrahmane MIRA, Béjaïa d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie Dr. Daniel López et Dr. Marta Fernández-García, Docteurs à l'institut des sciences et de la technologie des polymères (CIPT-CSIC), Madrid (Espagne) de m'avoir accueilli dans leur laboratoire ainsi que pour leurs aides le long de mon stage à Madrid et me faire profiter de leurs riches connaissances scientifiques.

Enfin j'adresse mes vifs remerciements à tout le personnel du laboratoire de génie des polymères spécifiquement : Messieurs Benmekideche Abdelhakim et Khitas Moncef qui m'ont aidé jusqu'à la fin.

Je remercie aussi tous mes professeurs, mes amis et ma famille et tous les gens qui m'ont aidé.

SOMMAIRE

DEDICACE	ii
REMERCIEMENTS	iii
SOMMAIRE	iv
LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES ABREVIATIONS	xii
INTRODUCTION GENERALE	1

CHAPITRE I : APREÇU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES POLYETHYLENES

I.1. Introduction.....	8
I.2. structure de polyéthylène.....	8
I.3. Description multi-échelles de la structure du polyéthylène	8
I.4. Synthèse et mise en forme du polyéthylène.....	9
I.5. Les différents types du polyéthylène.....	12
I.6. Les propriétés du polyéthylène.....	13
I.7. Applications du polyéthylène.....	14
I.8. Le recyclage et la dégradation du polyéthylène	14
I.9. Les additifs	15
Références bibliographiques du chapitre I	17

CHAPITRE II : LES MODIFICATIONS CHIMIQUES

II.1. Introduction.....	20
II.2. Les effets d'une modification chimique sur des polyoléfines.....	20

II.2.1. Formation et réaction de radicaux libres.....	20
II.2.2. Formation des structures oxydées réticulées	21
II.3. Techniques de modification du polyéthylène.....	21
II.3.1. Modification par Greffage.....	21
II.3.2. Modification par réticulation.....	24
II.3.2.1. Réticulation par les Silanes (SiH ₄).....	25
II.3.2.2. Réticulation par rayonnement.....	26
II.3.2.3. Réticulation par les peroxydes.....	29
II.3.3. Autres méthodes de réticulation.....	30
II.4. Les effets de la réticulation	33
Références bibliographiques du chapitre II.....	34

CHAPITRE II : CINETIQUE DE LA THERMODEGRADATION DES POLYMERES

III.1. Introduction	39
III.2. Modélisation cinétique des réactions à l'état solide.....	39
III.3. Méthodes différentielles.....	41
III.3.1. Vitesse de chauffe unique	41
III.3.2. Vitesse de chauffe multiple.....	42
III.4. Méthodes intégrales.....	43
III.4.1. Vitesse de chauffe unique	44
III.4.2. Vitesse de chauffe multiple	46
Références bibliographiques du chapitre III.....	50

CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE

IV.1. Objectif	54
IV.2. Matériaux utilisés.....	54
IV.2.1. Résine.....	54
IV.2.2. Les réactifs.....	54
IV.3. Préparation des mélanges.....	57
IV.4. Préparation des films.....	57
IV.5. Technique d'analyse.....	59
IV.5.1. Technique d'analyse rhéologique dynamique (DRA).....	59
IV.5.2. Détermination du taux de gel.....	60
IV.5.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	60
IV.5.4. Diffraction des Rayons X aux grands angles (DRX).....	61
IV.5.5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	62
IV.5.6. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	63
Références bibliographiques du chapitre IV.....	64

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

V.1. Etude rhéologique dynamique (DRA) du PEBD réticulé.....	66
V.2. Résultats de la spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	69
V.3. Résultats de la Diffraction des Rayons X (DRX).....	72
V.4. Résultats de la Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	74
V.5. Résultats thermogravimétriques et thermogravimétriques différentielles	

(ATG/DTG).....	77
V.5.1. Effet de la concentration des agents de réticulation.....	77
V.5.2. Effet de la vitesse de chauffe.....	81
V.6. Cinétique de la dégradation	82
V.6.1. Méthode de Kissinger	82
V.6.2. Méthode de Friedman	86
V.6.3. Méthodes d'Ozawa	88
Références bibliographiques du chapitre V.....	90
CONCLUSIONS GENERALE	92
ANNEXES	

LISTE DES TABLEAUX

N° du tableau	Titre du tableau	Page
Tableau IV.1	Les différentes formulations des mélanges	57
Tableau V.1	Valeurs du τ_B , τ_C et du taux de gel pour les différents systèmes.	68
Tableau V.2	Paramètres structuraux des différents échantillons obtenus par analyse DRX	73
Tableau V.3	Températures de fusion (T_f), de cristallisation (T_c), enthalpies de fusion et de cristallisation (ΔH_f , ΔH_c) des différents échantillons ainsi que le degré de cristallinité (χ_c^{DSC}) et la taille des cristaux (L_C^{DSC}) obtenue par mesures DSC	77
Tableau V.4	Les valeurs : (T_{Onset}), (T_{max}) et le $-d(m/m_0)/dT$	80
Tableau V.5	Résultats obtenus d'après la méthode de Kissinger pour le PEBD non modifié	82
Tableau V.6	Résultats obtenus d'après la méthode de Kissinger pour les échantillons dans le deuxième système	83
Tableau V.7	Résultats obtenus d'après la méthode de Kissinger pour les échantillons dans le troisième système	84
Tableau V.8	Résultats cinétiques des différentes formulations obtenues par la méthode de Kissinger	85
Tableau V.9	Résultats cinétiques obtenus par la méthode de Friedman	88
Tableau V.10	Valeurs cinétiques du PEBD non-modifié issues de la méthode d'Ozawa	89

LISTE DES FIGURES

N° de la figure	Titre de la figure	Page
Figure I.1	Représentation semi-développée de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène	8
Figure I.2	Représentation des différentes échelles structurales	9
Figure I.3	d'un matériau polymère	11
Figure II.1	Evolution du mode de synthèse du polyéthylène	24
Figure II.2	Formation d'un macroradical sur une chaîne PE suivie	26
Figure II.3	d'une réaction de couplage	27
Figure II.4	Réactions principales concernées par la réticulation par le siloxane du polyéthylène	29
Figure II.5	Principe du greffage en deux étapes	31
Figure II.6	Mécanisme de la réticulation par le peroxyde	32
Figure IV.1	représentation du piégeage de processus	55
Figure IV.2	réaction réversible de réticulation du polyéthylène	55
Figure IV.3	Formule chimique du DTBPIB	56
Figure IV.4	Structure Chimique du Disulfure de tétraméthyle thiurame	58
Figure IV.5	Mécanisme réactionnel de décomposition du TMTDS	59
Figure IV.6	Différentes étapes de préparation des mélanges	62
Figure V.1	Evolution du couple en fonction du temps pour une polyoléfine réticulée	66
Figure V.2		68
Figure V.3	Courbe d'analyse thermique caractéristique d'un polymère semi- cristallin	70
Figure V.4	Rhéogrammes des différentes formulations PEBD/AR et du PEBD non modifié	71
Figure V.5	Images optiques des films préparés à partir des échantillons contenant 3.2% de peroxyde dans les trois systèmes	72
Figure V.6	Superposition des spectres FTIR du PEBD réticulé avec les agents de réticulation a) deuxième système, b) troisième système	74

Figure V.7	Superposition des spectres FTIR dans la zone 1200-400 cm^{-1} du PEBD réticulé avec les agents de réticulation : a) deuxième système, b) troisième système.	75
Figure V.8	Diffractogrammes DRX du : (a)- PEBD vierge.	78
Figure V.9	thermogrammes de DSC du premier cycle de chauffage (a) et de refroidissement (b) de PEBD réticulé avec du peroxyde et accélérateur	79
Figure V.10	thermogrammes de DSC du premier cycle de chauffage (a) et de refroidissement (b) du PEBD réticulé avec du peroxyde, accélérateur et soufre	81
Figure V.11	Courbes thermogravimétrique des échantillons dans les deux systèmes de réticulation obtenues à la vitesse 5°C/min, a) deuxième système b) troisième système	81
Figure V.12	Courbes thermogravimétrique différentielle des échantillons dans les deux systèmes de réticulation obtenues à la vitesse 5°C/min, a) : deuxième système b) : troisième système	85
Figure V.13	Evolution de la température de début de décomposition en fonction de la concentration des agents de réticulation	86
Figure V.14	Thermogrammes du PEBD non modifié sous atmosphère d'azote à différentes vitesses de chauffe.	87
Figure V.15	Tracés de $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ en fonction de $10^3/T_{\max}$ des différentes formulations selon la méthode de Kissinger	89

LISTE DES ABREVIATIONS

PEBD : Polyéthylène basse densité,

Pcr : Partie par cent partie de la résine,

AR : Agent de réticulation,

DTBPIB : Di (ter-butyl peroxy isopropyl) benzène,

TMTDS : Disulfure de tétraméthylethiurame,

S : Soufre,

DRA: Analyse rhéologique dynamique,

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier,

DRX : Diffraction des Rayons X aux grands angles,

DSC : Analyse calorimétrique différentielle,

ATG : Analyse thermogravimétrique,

I_c : Intensité intégrée aux phases cristallines,

I_a : Intensité intégrée aux phases amorphes,

β : Largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du profil d'intensité de diffraction,

θ : Angle de Bragg,

ΔH_f : Enthalpie de fusion DSC obtenue à partir du pic endothermique de la DSC

ΔH_f⁰ : Enthalpie de fusion du polyéthylène 100 % cristallin,

T_f⁰ : Température de fusion du polyéthylène à l'équilibre,

T_{Onset} : Températures de début de décomposition,

E_a : Energie d'activation.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'une des raisons et des intérêts d'utilisation des thermoplastiques est en particulier l'aptitude de ces matériaux à être recyclé. L'idée d'améliorer les propriétés de ces polymères est habituelle et étudiée dans des milliers de travaux de recherches scientifiques, mais leurs modification chimique est le challenge de nos jours [1].

Aujourd'hui les polyoléfines sont les polymères les plus largement produits dans l'industrie du plastique. Le polyéthylène, particulièrement à basse densité (PEBD) [2] est classé parmi les polymères offrant une très large gamme de propriétés telles que son légèreté, ses bonnes propriétés mécaniques, une excellente isolation électrique et une bonne résistance aux produits chimiques [3].

En raison de ces propriétés, il est utilisé dans plusieurs applications [4], telles que l'électricité comme revêtement pour des fils [5], l'industrie alimentaire en tant que films d'emballage [6], des sacs poubelles [7]. Par son caractère non polaire, le polyéthylène est connu pour présenter une compatibilité et une adhérence très faible avec plusieurs substrats tels que des métaux et des polymères polaires. L'incorporation de groupes polaires dans la chaîne du polymère augmente sa compatibilité et élargit ses possibilités d'interaction, ce qui donne lieu à la formation de nouvelles liaisons avec les substrats mentionnés, permettant ainsi son orientation vers des applications intéressantes [8].

Il est essentiel de modifier le PEBD pour améliorer certaines de ses propriétés [9]. Le procédé de réticulation est utilisé pour cette fin [10,11]. Plusieurs études ont été menées sur la réticulation de polymères avec différents peroxydes et d'autres agents de réticulation tels que les silanes [12]. En plus des aspects extérieurs tels que la température et le temps de réticulation, certaines caractéristiques structurales du polymère influencent fortement l'aptitude à la réticulation et le réseau résultant [13]. La modification chimique s'avère la méthode la plus utilisée dans la réticulation des polymères, consistant à l'ajout du peroxyde en tant qu'agent de réticulation à la résine. Lorsqu'ils sont chauffés au-dessus de leurs températures de décomposition, les peroxydes fournissent des radicaux libres, capables d'extraire l'hydrogène du squelette du polyéthylène, transférant ainsi le site de radicaux libres au polyéthylène [14,16].

Lorsque ce phénomène se produit, les chaînes du polyéthylène peuvent se réticuler ensemble. Un deuxième procédé de réticulation peut être réalisé par l'irradiation du polyéthylène par un faisceau d'électrons générant des radicaux libres [17,20].

La troisième méthode décrite en littérature, consiste à un greffage par un silane sur la chaîne du polyéthylène et, par la suite sa réaction de réticulation par condensation des chainons de silane greffés par l'humidité [21,23].

Par ailleurs, il est bien connu que la réticulation est susceptible d'agir sur les propriétés mécaniques des polymères [24]. Au cours des vingt dernières années, les chercheurs se sont orientés vers l'application de la réaction de Diels–Alder en chimie macromoléculaire [25]. Une réaction de cyclo-addition d'une diénophile et d'une diène donnant des liaisons covalentes, qui se dissocient facilement [26].

Récemment ces polymères réticulés par la voie thermique réversible sont conçus pour des applications en tant que systèmes d'encapsulation, et sont considérés comme matériaux structurés de revêtements recyclables [27,29].

Bouhelal et al [30,31] ont mis au point une méthode originale de réaction de réticulation réversible (RXR) pour les polyoléfines à l'état fondu en utilisant la réaction de Diels–Alder. Dans ces études, ils ont modifié le polyéthylène basse densité par une réticulation utilisant trois systèmes : dans le premier système, la réticulation est réalisée seulement par le peroxyde, dans le second, en plus du peroxyde, un accélérateur est ajouté, enfin dans le troisième système, la réticulation est réalisée avec le peroxyde, l'accélérateur et le soufre.

L'ajout de modifiants dans la structure du matériau de base, peut modifier la structure chimique, les propriétés mécaniques et thermiques. Comme continuité à cet axe de recherche, notre récente étude s'inscrit dans l'élucidation de ces propriétés en utilisant les techniques adaptées.

La dégradation thermique des polymères est considérée comme un phénomène très complexe, comprenant plusieurs réactions élémentaires, qui sont difficiles à analyser séparément et difficile à quantifier [32].

Le but recherché dans notre étude est de mettre en évidence l'influence de la réticulation sur le polyéthylène basse densité, d'élucider et d'identifier les transitions thermiques issues et le comportement thermique, par l'application de modèles mathématiques établis en littérature (Kissinger, Friedman, Ozawa), en déterminant les valeurs des paramètres cinétiques tels que l'énergie d'activation (E_a), l'ordre de réaction (n) et le facteur pré-exponentiel (A) du processus de la dégradation thermique du PEBD modifié.

Le manuscrit est composé de cinq chapitres distincts. Dans le premier chapitre, nous avons présenté un aperçu théorique sur les polyéthylènes. Le deuxième chapitre décrit les méthodes de modification du polyéthylène. Le troisième chapitre est consacré à la méthodologie d'évaluation des paramètres cinétiques en régime dynamique et à la description des modèles mathématiques différentiels et intégraux issus de la littérature. Dans le quatrième chapitre, nous avons d'une part, résumé le mode opératoire de la préparation des échantillons des différentes formulations et leurs caractérisations respectives par différentes techniques. Le cinquième résume l'essentiel des résultats obtenus dans cette étude et leur discussion. Enfin, nous avons terminé notre manuscrit par une conclusion générale et des annexes.

- [1] S. Bouhelal, M.E. Cagliao, D. Benachour, F.J.B. Calleja, «Structure Modification Of bebd Through Chemical Crosslinking Toughening Mechanism», *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, 2010, pp 2968-2976.
- [2] P.S. Chum, K.W. Swogger, «Olefin polymer technologies-History and recent progress at The Dow Chemical Company», *Progress in Polymer Science*, vol. 33, 2008, pp797-819.
- [3] T.A. Saki, «Reactive melt blending of low-density polyethylene with poly(acrylic acid)», *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 18, 2015, pp191-199.
- [4] A.A. Basfar, «Flammability of radiation cross-linked low density polyethylene as an insulating material for wire and cable», *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 63, 2002, pp 505-508.
- [5] R.N. Jana, G.B. Nando, «Thermogravimetric analysis of blends of low-density polyethylene and poly (dimethyl siloxane) rubber: the effects of compatibilizers», *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 90, 2003, pp 635-642.
- [6] A.I. Maadeed, Z. Nógellová, I. Janigová, I. Krupa, «Improved mechanical properties of recycled linear low-density polyethylene composites filled with date palm wood powder», *Materials and Design*, Vol. 58, 2014, pp 209-216.
- [7] A.A. Basfar, K.M. Idriss Ali, S.M. Mofti, «UV stability and radiation-crosslinking of linear low density polyethylene and low density polyethylene for greenhouse applications», *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 82, 2003, pp 229-234.
- [8] A. Priola, R. Bongiovanni, G. Gozzelino, «Solvent influence on the radical grafting of maleic anhydride on low density polyethylene», *European Polymer Journal*, Vol. 30, 1994, pp 1047-1050.
- [9] A. Smedberg, T. Hjertberg, B. Gustafsson, «Crosslinking reactions in an unsaturated low density polyethylene», *Polymer*, Vol. 38, 1997, pp 4127- 4138.
- [10] I. Krupa, A.S. Luyt, «Thermal properties of uncross-linked and cross-linked LLDPE/wax blends», *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 70, 2000, pp 111-117.

- [11] H.A. Khonakdar, S.H. Jafari, U. Wagenknecht, D. Jehnichen, «Effect of electron-irradiation on cross-link density and crystalline structure of low- and high-density polyethylene», *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 75, 2006, pp78-86.
- [12] T.K. Kang, C.S. Ha, «Effect of processing variables on the crosslinking of HDPE by peroxide», *Polymer Testing*, Vol.19, 2000, pp 773-783.
- [13] L.H.U. Andersson, T. Hjertberg, «The effect of different structure parameters on the crosslinking behaviour and network performance of LDPE», *Polymer*, Vol. 47, 2006, pp 200-210.
- [14] R. Anbarasan, O. Babot, B. Maillard, «Crosslinking of highdensity polyethylene in the presence of organic peroxides», *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 93, 2004, pp 75-81.
- [15] K.J. Kim, Y.S. Ok, B.K. Kim, «Crosslinking of polyethylene with peroxide and multifunctional monomers during extrusion», *European Polymer Journal*, Vol. 28, 1992, pp 1487-1491.
- [16] S. Suyama, H. Ishigaki, Y. Watanabe, T. Nakamura, «Crosslinking of polyethylene by dicumyl peroxide in the presence of 2,4-diphenyl-4-methyl-1-pentene», *Polymer*, Vol. 27, 1995, pp 371-375.
- [17] B. Qu, B. Rarby, «Radiation crosslinking of polyethylene with electron beam at different temperatures», *Polymer Engineering and Science*, Vol. 35, 1995, pp 1161-1166.
- [18] O.N. Tretinnikov, S. Ogata, Y. Ikada, «Surface crosslinking of polyethylene by electron beam irradiation in air», *Polymer*, Vol. 39, 1998, pp 6115-6120.
- [19] S.M.A. Salehi, G. Mirjalili, J. Amrollahi, «Effects of high-energy electron beam on low-density polyethylene materials containing EVA», *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 92, 2004, pp1049-1052.
- [20] D. Gheysari, A. Behjat, «Radiation crosslinking of LDPE and HDPE with 5 and 10 MeV electron beams», *European Polymer Journal*, Vol. 37, 2001, pp 2011-2016.

- [21] H.C. Kuan, J.F. Kuan, C.C.M. Ma, J.M. Huang, «Thermal and mechanical properties of silane-grafted water crosslinked polyethylene», *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 96, 2005, pp 2383-2391.
- [22] K. Sirisinha, P. Chuaythong, «Reprocessable silane-crosslinked polyethylene: property and utilization as toughness enhancer for high-density polyethylene», *Journal of Materials Science*, Vol. 49, 2014, pp 5182-5189.
- [23] G.B. Shah, M. Fuzail, J. Anwar, «Aspects of the crosslinking of polyethylene with vinyl silane», *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 92, 2004, pp 3796-3803.
- [24] S.P. Hlangothi, I. Krupa, V. Djoković, A.S. Luyt, «Thermal and mechanical properties of cross-linked and uncross-linked linear low-density polyethylene-wax blends», *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 79, 2003, pp 53-59.
- [25] S. Magana, A. Zerroukhi, C. Jegat, N. Mignard, «Thermally reversible crosslinked polyethylene using Diels–Alder reaction in molten state», *Reactive and Functional Polymers*, Vol. 70, 2010, pp 442- 448.
- [26] N. Teramoto, Y. Arai, M. Shibata, «Thermo-reversible Diels–Alder polymerization of difurfurylidene trehalose and bismaleimides», *Carbohydrate Polymers*, Vol. 64, 2006, pp 78-84.
- [27] Y.L. Liu, C.Y. Hsieh, Y.W. Chen, «Thermally reversible crosslinked polyamides and thermo-responsive gels by means of DielsAlder reaction», *Polymer*, Vol. 47, 2006, pp 2581-2586.
- [28] T. Defize, J.M. Thomassin, M. Alexandre, B. Gilbert, R. Riva, C. Jérôme, «Comprehensive study of the thermo-reversibility of Diels–Alder based PCL polymer networks», *Polymer*, Vol. 84, 2016, pp 234-242.
- [29] N. Yoshie, S. Saito, N. Oya, «A thermally-stable self-mending polymer networked by Diels–Alder cycloaddition», *Polymer*, Vol. 52, 2011, pp 6074-6079.
- [30] S. Khellaf, F. Khoffi, H. Tabet, A. Lallam, S. Bouhelal, M.E Cagiao, D. Benachour, F.J. Baltá Calleja, «Study of iPP crosslinking by means of dynamic and steady rheology measurements», *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 124, 2012, pp 3184-3191.

Références bibliographiques

[31] S. Bouhelal, M.E. Cagiao, S. Khellaf, D. Benachour, F.J. Baltá Calleja, «Structure and properties of new reversibly crosslinked iPP/LDPE blends», *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, Vol. 109, pp795-804.

[32] F. Carrasco, «The evaluation of kinetics Parameters from thermogravimetric data: Comparison between established methods and general analytical equation», *Thermochimica Acta*, Vol. 213, 1993, pp 115-134.

Chapitre I

APREÇU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES POLYETHYLENES

CHAPITRE I : APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES POLYETHYLENES

I.1. INTRODUCTION

Les polyoléfines et particulièrement les polyéthylènes et les polypropylènes sont considérés comme les polymères les plus utilisés à grande échelle dans l'industrie des plastiques [1]. Le polyéthylène (PE) est le polymère thermoplastique le plus largement répandu dans le monde, avec une grande diversité d'applications [2]. Il fut découvert en 1933 par Reginald Gibson et Eric Fawcett qui travaillaient pour la compagnie britannique Imperial Chemical Industries (ICI). Bien qu'il soit maintenant connu depuis près de 80 ans, il demeure un sujet de recherche très actuel. Il est le polymère ayant le plus grand volume de production au niveau mondial, son marché représente plus de la moitié de la production mondiale de matières plastiques [3,4].

I.2. STRUCTURE DU POLYETHYLENE

Le polyéthylène est un matériau thermoplastique obtenu par polymérisation de l'éthylène (C_2H_4) menant à des macromolécules composées par la répétition du motif $-(CH_2)-$, comme le montre la figure I.1.

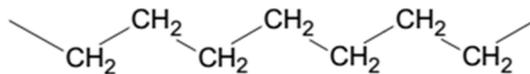


Figure I.1 : Représentation semi-développée de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène [5].

I.3. DESCRIPTION MULTI-ECHELLES DE LA STRUCTURE DU PE

La structure du polyéthylène peut être décrite à différentes échelles (Figure I.2), partant de la macromolécule pour arriver à l'échantillon macroscopique.

- ✓ L'échelle I, où la structure moléculaire est directement issue des réactions de synthèse du polymère.
- ✓ L'échelle II : elle concerne, la structure conformationnelle, c'est-à-dire l'arrangement spatial de la chaîne macromoléculaire.

- ✓ L'échelle III : liée aux phases amorphe et cristalline.
- ✓ L'échelle IV : appelée l'échelle microscopique, permettant de donner l'organisation des phases amorphe et cristalline entre elles sous forme de sphérolites.
- ✓ L'échelle V : représentant l'échantillon macroscopique.

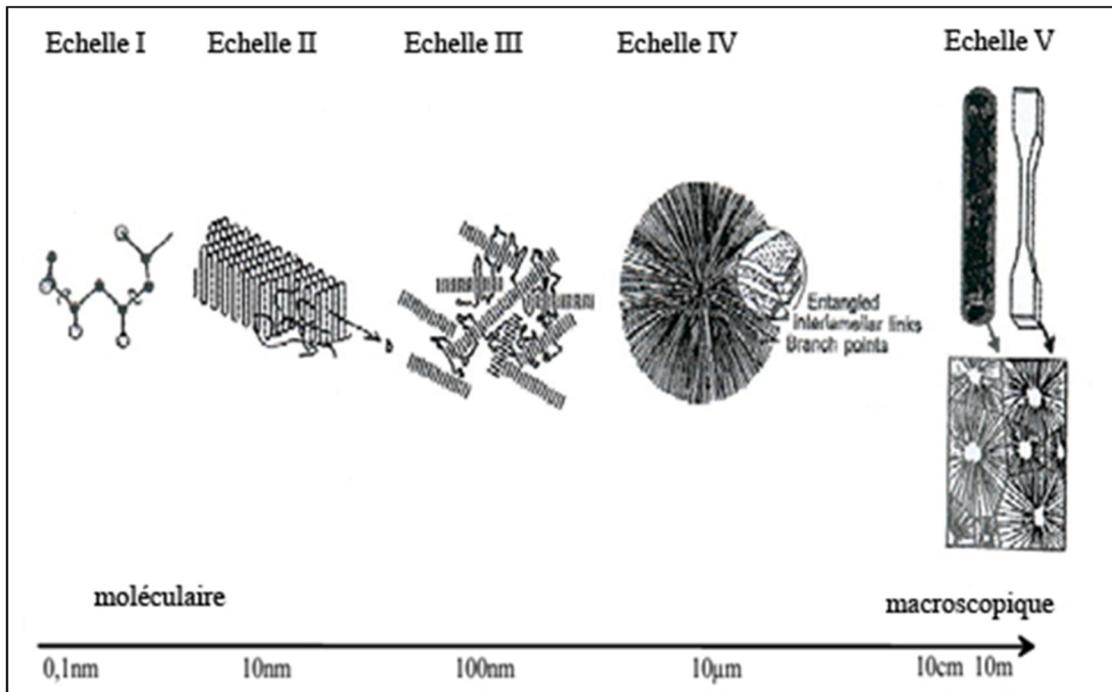


Figure I.2 : Représentation des différentes échelles structurelles

d'un matériau polymère [6].

I.4. SYNTHÈSE ET MISE EN FORME DU POLYÉTHYLENE

En 2000, la quantité produite de plastiques synthétiques a été de 180 millions de tonnes. Le PE seul a constitué un quart de cette production. En effet, ce polymère permet une mise en forme généralement aisée (extrusion, injection), possède d'excellentes propriétés d'isolation électrique et de résistance aux chocs et présente une grande inertie chimique et biologique (contact alimentaire). Enfin, bien que le PE soit recyclable thermo-mécaniquement, le devenir des objets de PE en fin de vie reste encore la valorisation thermique pour une part majeure de la production [7].

C'est en 1933 dans les laboratoires de la société I.C.I. que E. Fawcett et R. Gibson découvrirent un procédé de fabrication du polyéthylène fondé sur la polymérisation radicalaire de l'éthylène à haute pression conduisant à des chaînes ramifiées [6]. La

première synthèse à l'échelle industrielle de ce matériau a été réalisée en 1939 par la société. Le procédé utilisé est fondé sur une polymérisation radicalaire de l'éthylène à haute pression conduisant à des chaînes ramifiées. Cette réaction de polymérisation consiste à faire réagir simultanément de l'éthylène avec divers co-monomères (acétate de vinyle, esters acryliques...). Suivant le co-monomère choisi, le matériau possède des propriétés particulières : résistance au froid, adhérence sur divers supports. On obtient ainsi des copolymères ou des terpolymères statistiques. L'architecture macromoléculaire irrégulière résultant de cette technique a pour conséquence une cristallisation difficile du matériau qui est alors appelé polyéthylène à basse densité (PEBD) (Figure I.3.a). Un autre mode de synthèse du PE apparaît dans les années 1950. Il s'agit de la polymérisation ionique catalysée. De nombreuses entreprises pétrochimiques déposèrent des brevets de synthèse en utilisant divers catalyseurs. En 1953, Ziegler déposa un brevet en collaboration avec Natta sur un catalyseur complexe $TiCl_4-AlR_3$ (AlR_3 étant un composé alkylé de l'aluminium, par exemple $Al(C_2H_5)_3$) qui est utilisé par la société Hoechst en 1955 avec la première production à grande échelle du polyéthylène à haute densité (PEHD).

Ce matériau est obtenu par polymérisation à basse pression des chaînes de monomères dans l'interstice stéréo spécifique du catalyseur $TiCl_4-AlR_3$. On obtient ainsi des chaînes avec moins de branchements donc plus de linéarité ce qui mènent à des matériaux plus cristallins (Figure I.3.b). D'autres systèmes à basse pression tels que les procédés Philips et Standard Oil utilisent respectivement des catalyseurs à base d'oxydes de chrome hexavalent et de molybdène. Les synthèses haute pression et basse pression sont respectivement à cette époque synonyme de PEBD et PEHD. Cependant, en 1979, la société CDF-Chimie met au point une méthode haute pression de production du PEHD avec un catalyseur Ziegler-Natta.

En 1980, cette même société développe un autre type de polyéthylène selon le même procédé, un polymère linéaire contenant des ramifications courtes. Ces dernières sont produites par copolymérisation de l'éthylène avec des alpha oléfines (propylène, butène, octène...). Il est appelé polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) (Figure I.3.c).

De nouveaux catalyseurs ont été développés dans les années 1990 par Dow et Exxon. Ce sont les métallocènes qui ont la particularité d'assurer un meilleur contrôle de la distribution des masses moléculaires, de la dispersion des co-monomères le long de la chaîne et du degré de branchement du polyéthylène (Figure I.3.d). Ces catalyseurs sont des

complexes organométalliques de «Zr» ou de «Ti», associés à du méthylaluminoxane. Contrairement aux catalyseurs Ziegler-Natta, ils présentent un site actif unique à caractéristiques stériques et électroniques bien définies permettant d'amorcer facilement la polymérisation et de conduire à des polymères stéréo-réguliers. Ce procédé permet de produire de nombreux grades de PE allant d'un matériau de moyenne densité (PEMD) à un matériau de haute densité (PEHD).

Grâce à ce nouveau mode de préparation, le PE est capable de répondre à des exigences techniques pointues et permet ainsi la fabrication de produits de haute technologie (tuyaux pour eau ou gaz résistant à de fortes pressions et à la fissuration, réservoirs d'essence pour automobile résistant à la chaleur et aux rayonnements...). Deux autres types de PE sont créés : le polyéthylène à bas poids moléculaire (LMWPE) et à l'inverse le polyéthylène à ultra haut poids moléculaire (UHMWPE). L'architecture macromoléculaire des différents PE contrôle les propriétés du matériau à l'état fondu (la rhéologie), ce qui influence le procédé de mise en forme, puis les propriétés mécaniques du produit fini.

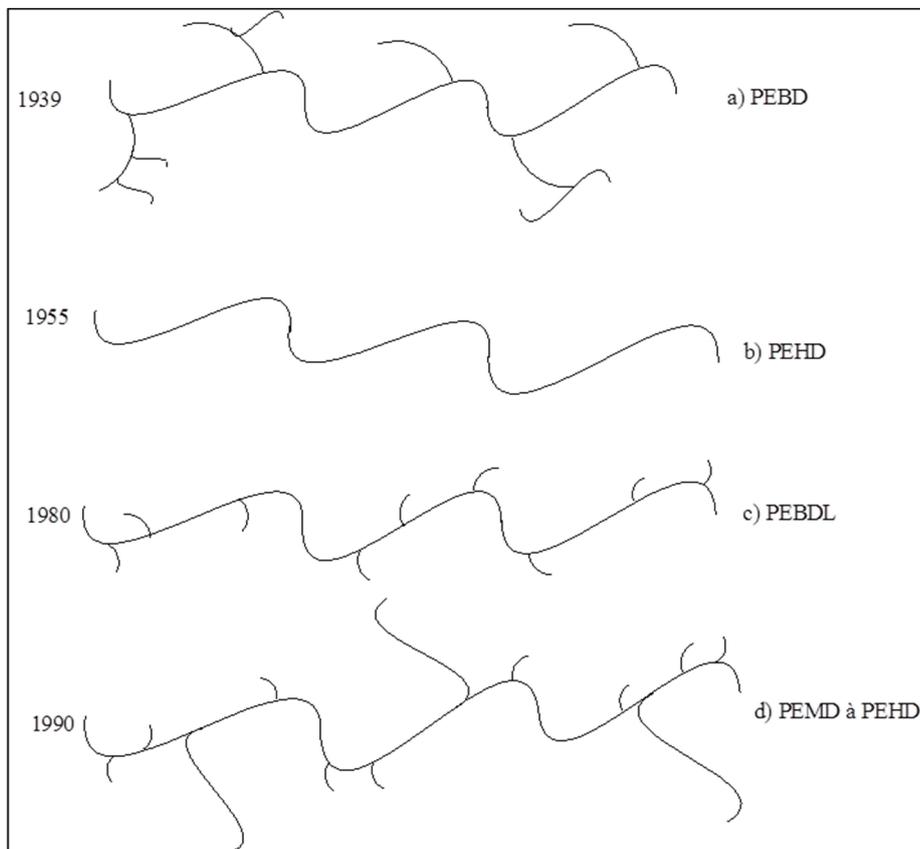


Figure I.3 : Evolution du mode de synthèse du polyéthylène [7].

Les différents grades de PE se mettent en œuvre par les techniques classiques. L'extrusion est la technique employée pour la fabrication des produits longs. Elle consiste à convoyer, à fondre et à pomper sous pression une formulation donnée. Suivant la géométrie voulue, il existe différents dispositifs de post-extrusion : extrusion de profilés (plaques, joncs, tubes ou fils), extrusion-gonflage (films), extrusion-soufflage (corps creux). Le polyéthylène est également mis en œuvre par les techniques d'injection (pièces moulées) ou de moulage par compression (plaques).

L'aptitude rhéologique à la mise en œuvre est le premier critère de sélection pour adopter une technique donnée de transformation. Le contrôle le plus répandu dans l'industrie est la mesure de l'indice de fluidité IF ou "melt index". Il correspond au débit de matière en grammes à travers un capillaire (aux dimensions imposées par des normes) à 190 °C sous une charge de 2,16 kg pendant 10 minutes. Ce paramètre dépend de la longueur des chaînes et des ramifications. En effet, plus les chaînes sont compactes, plus IF est élevé. En outre, cet indice est couplé à un autre test qui consiste à déterminer des courbes de viscosité d'un matériau. La viscosité exprimée en (Pa.s) est le rapport de la contrainte sur la vitesse de déformation soit $\eta = \tau / \dot{\gamma}$ pour un cisaillement donné. Deux étapes existent :

- ✓ le domaine Newtonien aux faibles cisaillements ;
- ✓ le domaine non Newtonien aux grands cisaillements.

L'indice de fluidité et la viscosité non Newtonienne d'un grade de PE influencent par exemple les conditions d'utilisation d'une extrudeuse [7].

I.5. LES DIFFERENTS TYPES DU POLYETHYLENE

Il existe différents types de polyéthylènes classés en fonction de leur densité dépendant du nombre et de la longueur des ramifications présentes sur les chaînes moléculaires. Parmi lesquels on peut citer:

- ✓ PE-BD, polyéthylène basse densité (en anglais LDPE, low-density polyethylene) qui possède un nombre de ramifications plus grand que le HDPE, caractérisé par une structure moléculaire moins compacte et un taux de cristallinité moindre.
- ✓ PE-BDL, polyéthylène à basse densité linéaire (LLDPE, linear low density polyethylene)

- ✓ PE-HD, polyéthylène haute densité (HDPE, high-density polyethylene) il possède peu de ramifications, ce qui le rend plus rigide et moins perméable que le PEBD.
- ✓ PE-UHPM, polyéthylène à masse molaire très élevée (UHMWPE, ultrahigh molecular weight polyethylene).
- ✓ PE-R, polyéthylène réticulé (PEX, cross-linked polyethylene) c'est une forme de polyéthylène basse densité dans lequel les chaînes moléculaires individuelles sont liées les unes aux autres pour former un polymère en réseau tridimensionnel avec toutefois des réseaux beaucoup moins denses que dans le cas à titre d'exemple des résines époxydes. Par rapport au PEBD, Ce sont principalement les propriétés thermomécaniques qui sont améliorées et le matériau en question, a une structure chimique différente que celle du PEBD [8].
- ✓ PE-RHD, polyéthylène réticulé à haute densité (HDXLPE, high density crosslinked polyethylene).
- ✓ PE-MD, polyéthylène à moyenne densité (MDPE, medium-density polyethylene).
- ✓ PE-TBD, polyéthylène à très basse densité (VLDPE, very low density polyethylene)[9].

I.6. LES PROPRIETES DU POLYETHYLENE

Le polyéthylène a de bonnes propriétés, comme sa flexibilité élevée et sa facile transformation. Il a également une excellente résistance à diluer et concentrer les acides, les alcools, les bases et les esters ainsi qu'une résistance au choc et une stabilité dimensionnelle [10].

En fonction du type de polymérisation de PE, le taux de cristallinité est variable. Plus le PE est ramifié, moins il est facile à cristalliser car les ramifications gênent le réarrangement moléculaire. Du fait de leur cristallinité, les polyoléfines sont blancs laiteux et opaques en forte épaisseur et transparents sous forme de film.

Les propriétés mécaniques des polyoléfines dépendent de leur masse molaire. A température ambiante, PEBD étant souple, Cependant il est plus sensible au fluage que le PEHD. Ce dernier a un module plus élevé que le PEBD mais un allongement à la rupture plus faible.

De plus, les polyéthylènes sont également très sensibles à l'orientation; leurs propriétés mécaniques étant meilleures lorsque ces matériaux sont sollicités selon leur

orientation. Cependant, ils sont assez sensibles aux chocs, quoique lorsqu'ils sont trempés, ils sont moins cristallins et gagnent en résistance. De plus, les polyéthylènes possèdent une très bonne stabilité chimique, ils ne sont attaqués ni par des acides (sauf oxydants), ni par des bases ou des sels. Ils sont également insolubles, voir hydrophobes, et moins imperméable aux solvants. Néanmoins, les polyéthylènes sont très sensibles aux rayons UV en présence d'air (oxygène), mais ils peuvent être traités à la photo stabilisation, comme le noir de carbone, qui permet de remédier à ce problème, le seul inconvénient étant la coloration noire engendrée.

Ils sont aussi d'excellents isolants électriques et sont donc utilisés comme isolants de câble ou comme fils. En général, les polyéthylènes étant cristallins donc, présentent un important retrait au moulage [11].

I.7. APPLICATIONS DU POLYETHYLENE

Les polyéthylènes sont probablement les polymères les plus couramment utilisés, en raison de leur faible coût de fabrication et de leurs bonnes propriétés physiques et mécaniques [6].

Les principales applications du PEBD sont les produits souples : serres agricoles, sachets, sacs poubelles, récipients souples, jouets, etc. Les domaines importants de l'application du polyéthylène réticulé sont : matériaux d'isolation et de gainage dans les câbles et les fils électriques, les installations les tuyaux d'eau chaude et les produits thermo-irrétrécissables ou thermo-étirables. Les polyéthylènes réticulés peuvent également servir de revêtements dans le bois d'œuvre résineux, les pneus de chemin de fer, les dispositifs médicaux, la tuyauterie pour usage industriel, les adhésifs, les composantes électroniques, utilisés dans la synthèse des résines d'échange ionique et des hydrogels sensibles au stimulus, etc [12].

I.8. LE RECYCLAGE ET LA DEGRADATION DU POLYETHYLENE

La croissante de l'intérêt environnemental a fait que les plastiques sont une cible de critiques due à leur non dégradabilité. Le recyclage de ces plastiques pour réduire leurs déchets, est l'une des alternatives qui ne couvre que 25 à 30% des déchets de polymères. Le reste des déchets plastiques sont soit incinérés soit enfouis. La grande quantité de matières plastiques se retrouvent dans le flux de déchets a entraîné une tendance à la

fabrication et le développement des matières plastiques avec une dégradation accélérée [13]. Vu l'ampleur de sa diffusion, le polyéthylène pose de sérieux problèmes environnementaux et sa tendance à la dégradation ou à son recyclage est posé. Il existe dans la nature des bactéries qui sont capables de dégrader les macromolécules du PE mais elles ne peuvent le faire qu'en s'y prenant par une extrémité de la macromolécule et l'on comprend alors que cela prenne du temps de dégrader des entités qui comprennent jusqu'à 100 000 unités monomériques.

Pour les sacs plastiques, une des solutions possible est d'inclure, par copolymérisation dans les chaînes de polymères, des motifs facilement attaquables par les bactéries (des morceaux de chaîne d'amidon par exemple). Ceci leur permet de tronçonner le polymère en de plus petites sous-unités qui sont plus rapidement éliminées. En ce qui concerne le recyclage, il est souvent à peu près le même pour toutes les polyoléfinés. Les plastiques post-consommations sont soumises à une vérification de qualité, puis lavés pour en éliminer toute impureté résiduelle. Par la suite, ils sont broyés, séchés et transformés en granulés ou en flocons. Ces derniers redeviennent de la matière première pour la fabrication de nouveaux produits [11].

I.9. LES ADDITIFS

De nombreux additifs rentrent dans la composition finale des matières plastiques pour améliorer ou adapter plus finement leurs propriétés à leur utilisation. Ces adjuvants sont de plusieurs types avec des rôles spécifiques, fonctions de la quantité incorporée.

Les polymères « purs » sont fragiles, et ils peuvent subir, sous l'action de diverses sources (chaleur, humidité, lumière...) des dégradations qui se traduisent par une modification de leur structure chimique, et entraînent une altération des propriétés physiques et mécaniques. Ils ne peuvent donc pas être utilisés tels quels. Lors de leur élaboration, les fabricants ajoutent diverses substances qui modifient et renforcent leurs propriétés :

a. Anti-oxydants

Ils permettant aux polymères de ne pas réagir en présence de l'oxygène de l'air. Certaines molécules des antioxydants sont fixées en un endroit de la chaîne, tandis que d'autres circulent dans la phase amorphe.

b. Agents de réticulation

Après réaction chimique, ils peuvent se lier aux chaînes de polymères pour former des ponts intermoléculaires. Ces agents permettent la formation d'un réseau macromoléculaire, qui confère au matériau une meilleure stabilité mécanique et thermique [14].

- ✓ Les peroxydes sont des composés chimiques, organiques ou inorganiques, des oxydants très actifs qui se caractérisent par leurs propriétés oxydantes et comburantes, ainsi par une grande instabilité. Les propriétés des peroxydes sont essentiellement dues à la présence de deux atomes d'oxygène voisins liés entre eux (-O-O-), qui constituent le groupement «peroxy», ceci rend les peroxydes si utiles et aussi si dangereux. Il est en effet propre à former des radicaux libres pour initier des réactions chimiques radicalaires (polymérisation, oxydation, réticulation...) contrôlées, mais également très instable propre à une décomposition rapide et explosive. Leur structure générale est ROOR' où R, R' sont des groupements organiques.
- ✓ Le soufre est connu depuis l'antiquité. Son nom lui vient du latin "Sulphur" qui signifie "Soufre", de symbole S et de numéro atomique 16. Le Soufre est un minéral, non métal de couleur jaune très répandu dans la nature, particulièrement dans les régions volcaniques, soit sous forme de Sulfates ou de Sulfures [15]. La forme la plus stable à l'état solide, dans les conditions normales de température est le soufre alpha, S_α de formule : S₈, appelé cyclooctasoufre est la plus stable [16].

c. Autres additifs

Ils peuvent aussi être ajoutés, comme des plastifiants, des colorants, des charges, des ignifugeants..., en fonction des propriétés recherchées [14].

- [1] P. S Chu, K.W. Swogger, «Olefin polymer technologies- History and recent progress at The Dow Chemical Company», Polymer Science, Vol. 33, 2008, pp 797-819.
- [2] L.H.U. Andersson, T. Hjertberg, «The effect of different structure parameters on the crosslinking behaviour and network performance of LDPE», Polymer, Vol. 47, 2006, pp 200-210.
- [3] L. Piché «Synthèse et caractérisation de nouveaux catalyseurs à base de palladium et de ruthénium pour la polymérisation de l'éthylène et sa co-polymérisation avec des monomères polaires», Thèse de Doctorat, Chimie, Université du Québec à Montréal, 2011.
- [4] C. Dubrocq-Baritaud «Mécanismes d'action de - polymer processing aids- fluores durant l'extrusion d'un polyéthylène basse densité linéaire: Etudes expérimentales et interprétations», Thèse de Doctorat, Sciences et Génie des Matériaux, L'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008.
- [5] L. Douminge, «Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence», Thèse de doctorat, Sciences des Matériaux, Université de La Rochelle, 2010.
- [6] L. Douminge «Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence», Thèse de Doctorat, Sciences des Matériaux, Université de La Rochelle, 2010.
- [7] F, Addiego «Caractérisation de la variation volumique du polyéthylène au cours de la déformation plastique en traction et en fluage», Thèse de Doctorat, Science et Ingénierie des Matériaux, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [8] M. Taleb, «Phénomènes aux interfaces des isolants: mesure et simulation», Thèse de Doctorat, Génie Electrique, Université de Toulouse III-Paul Sabatier, 2011.
- [9] « Connaissance de polyéthylène », Documentation technique de la société ELF ATCHEM, octobre 1995.
- [10] C. Chira, A. Obi, D. Yawas, D. Obada, I. Samotu, A. Adesanmi, «Studies on morphological and thermal properties of low density polyethylene/maize cob ash particulate composite», Journal of Engineering, Vol. 04, 2014, pp 2278-8719.

- [11] C. Claire, «Optimisation du phénomène d'émulsion dans les mélanges amidon thermoplastique/polyéthylène», Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de maîtrisées sciences appliquées, Génie chimique, École Polytechnique de Montréal, 2009.
- [12] M, Marghsi «Modélisation et simulation d'un réacteur chimique tubulaire 'Application à la polymérisation des oléfines'», Thèse de Doctorat, Génie des Polymères, Université Ferhat Abbas, 2013.
- [13] Maryudi, A.Hisyam, R. Mohd Yunus, M.D.Hossen Bag «Thermo-oxidative degradation of high density polyethylene containing manganese laurate», International Journal of Engineering Research and Applications, Vol.3, 2013, pp 1156-1165.
- [14] N, Lahoud «Modélisation du vieillissement des isolants organiques sous contrainte électrique application à la fiabilité des matériaux», Thèse de Doctorat, Génie Electrique, Université de Toulouse III-Paul Sabatier, 2009.
- [15] S. Khellaf, «Réticulation, mécanisme réactionnel du polypropylène isostatique et du polypropylène isostatique réticule», Thèse Doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif, 2012.
- [16] R.L. Zapp, R.H. Decker, M.S. Dyroff, Harriet, «Stoichiometry of Vulcanization with Sulfur», Journal of Applied Polymer Science, Vol. 8, 2006, pp 331-349.

Chapitre II

LES MODIFICATIONS CHIMIQUES

CHAPITRE II: LES MODIFICATIONS CHIMIQUES

II.1. INTRODUCTION

Il est généralement convenu qu'il n'est pas toujours nécessaire de synthétiser de nouveaux polymères pour satisfaire les besoins en nouveaux matériaux [1]. La modification chimique de ceux déjà existants est toujours d'actualité pour satisfaire les besoins en nouveaux matériaux [2]. La modification chimique des polymères est une méthode efficace pour améliorer et/ou modifier quelques propriétés spécifiques dans le but d'obtenir de nouvelles performances, elle est devenue une méthode de choix, du fait qu'il est moins coûteux de développer de nouvelles propriétés à partir de la modification des polymères existants que de développer de nouveaux polymères basés sur de nouvelles voies de polymérisation [3]. En particulier, la fonctionnalisation des polyoléfines par l'introduction de groupes polaires fait l'objet de nombreuses recherches [2].

De nombreuses techniques de transformations réactives impliquent l'incorporation d'un initiateur dans le polymère fondu, qui produit des radicaux libres pour débiter la modification de la structure moléculaire du polymère. Cependant, ces radicaux libres amorcent également plusieurs réactions qui peuvent produire d'autres modifications indésirables. En général, la scission, le greffage, la ramification et la réticulation peuvent se produire simultanément [4].

Le polyéthylène de par sa nature, est chimiquement relativement inerte. Les faibles moments dipolaires associés aux liaisons covalentes carbone-hydrogène carbone-carbone saturés limitent fortement les types de réactions que le polyéthylène est susceptible de subir. L'introduction de l'insaturation ou de l'incorporation de plusieurs autres atomes augmente la probabilité de la réaction chimique. La modification chimique du polyéthylène peut s'effectuer par plusieurs méthodes : modification par greffage et modification par réticulation [5].

II.2. LES EFFETS D'UNE MODIFICATION CHIMIQUE SUR DES POLYOLEFINES

II.2.1. Formation et réaction de radicaux libres

Plusieurs phénomènes accompagnent les modifications de surface des polymères hydrocarbonés comme le polyéthylène et le polypropylène: la rupture des liaisons C-H et C-C et la formation de radicaux libres qui peuvent conduire à la scission de la chaîne principale, à la réticulation ou à la recombinaison des liaisons rompues.

Dans les polymères comme les polyoléfines, l'irradiation tend à briser les liaisons covalentes C-H et à créer des radicaux alkyles, avec formation simultanée de radicaux libres de type allyle. En l'absence d'oxygène, les réactions des radicaux libres se déroulent en trois étapes :

- ✓ formation de radicaux,
- ✓ propagation par réaction de transfert des radicaux libres dans laquelle leur emplacement est modifié,
- ✓ combinaison des radicaux libres ou transfert des H.

II.2.2. Formation des structures oxydées réticulées

Toute modification commence par la formation de radicaux libres à l'extrême surface. Une fois que les échantillons traités sont en contact avec l'air, des radicaux oxydés sont formés ; ils évoluent plus ou moins rapidement en groupes oxydés. La variété des structures chimiques en surface s'en trouve augmentée. Le degré de réticulation dépend de la nature du polymère ; il peut augmenter considérablement dans le cas d'un polymère réticulable traité en l'absence d'oxygène [6].

II.3. TECHNIQUES DE MODIFICATION DU POLYETHYLENE

II.3.1. Modification par Greffage

Le greffage chimique constitue une des techniques de modification de la surface des polymères visant à leur conférer certaines propriétés intéressantes. Plusieurs méthodes ont été proposées dans la littérature. La multitude de ces études met en évidence l'intérêt du greffage chimique dans la modification de surface des polymères dans le but de leur

donner de nouvelles propriétés intéressantes et permanentes. Ces méthodes se basent sur le principe du greffage radicalaire dont le mécanisme réactionnel comporte trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison [7].

Les caractéristiques de surface du polyéthylène peuvent être spécifiquement modifiées en y greffant diverses espèces chimiques. Pour la plupart, le greffage est réalisé par la création de macroradicaux sur la chaîne principale du polyéthylène en présence du comonomère de greffage. Les macroradicaux peuvent être générés par la décomposition du peroxyde, par irradiation à la lumière UV (en présence d'un sensibilisateur), par traitement plasma. Actuellement la modification par greffage de surface n'est pas pratiquée sur une grande échelle, mais elle offre des possibilités intéressantes pour des applications à petite échelle telle que la production de prothèses modifiées en surface où la biocompatibilité est une question importante. Des exemples de substances chimiques qui ont été greffées à la surface du polyéthylène incluent le méthacrylate de méthyle, l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, l'acrylamide, ester de diéthyle acide 2-méthylpentane-1,5-dicarboxylique, le méthacrylate acide 2-hydroxyethyl diéthylique, la fonctionnalité d'acide sulfonique et une variété de substances biologiquement actives incluant l'héparine et les anticorps par glycidyle méthacrylate [5].

Le greffage de radicaux libres des monomères est l'une des méthodes les plus attrayantes pour la modification chimique des polymères. Le greffage de radicaux libres d'anhydride maléique (MA) sur les polyoléfines a gagné de larges applications industrielles. Les polyoléfines modifiées par MA font partie essentielle de beaucoup de formulations de plastiques. Elles sont employées en tant qu'agents de couplage, modifiants de choc et compatibilisants chimiques pour les mélanges et les systèmes renforcés par des charges. En dépit du grand nombre d'études sur le greffage des MA et du succès commercial des polyoléfines greffées par MA, le mécanisme chimique mis en jeu dans le processus de fonctionnalisation n'est pas entièrement compris. Plusieurs études ont prouvé que les processus réactionnels dépendent de la structure moléculaire des polyoléfines. Lorsqu'un peroxyde est employé comme initiateur, la réticulation ou la scission de chaînes peut se produire simultanément avec la réaction de greffage. La réaction latérale dominante pour le polyéthylène (PE) est la réticulation, pour le polypropène (PP) c'est la scission de chaînes et dans le cas du caoutchouc d'éthylène/propène (EPM), la réticulation ainsi que la scission de chaînes peuvent se produire.

Récemment, un progrès considérable a été réalisé pour comprendre la structure des polyoléfines greffées de MA. Il a été clairement démontré que la structure de greffe du MA se compose d'unités saturées simples de MA. Le greffage se produit sur les carbones secondaires et/ou tertiaires selon la composition en polyoléfine. Lorsque de longues séquences de méthylène sont présentes, le greffage se produit principalement sur les carbones secondaires. En fait, des unités de MA semblent être attachées à la chaîne de polyoléfine très proches les unes des autres. En dépit du progrès qui a été accompli, l'effet de la composition de polyoléfine sur le greffage du MA n'est pas encore bien compris, en raison de la méconnaissance du mécanisme réactionnel. En fait, la plupart des études sur le greffage ont été effectuées en utilisant différentes formulations (type et quantité de peroxyde et taux d'MA) et différentes conditions de travail (type de réacteur, vitesse de la vis et température). En conséquence, une nette comparaison des données expérimentales afin d'établir l'effet réel de la structure sur le greffage et la réticulation ou la dégradation ne peut pas être fait [8]. Il a été vu auparavant que, lorsque l'on mélange le TPS avec le polyéthylène, on obtient une hétérogénéité dans la taille des particules de la phase dispersée, due à une tension trop élevée à l'interface. Cependant, il est possible de diminuer cette tension à l'interface et, donc, d'améliorer la qualité du mélange en y ajoutant un agent d'interface tel que le polyéthylène greffé avec l'anhydride maléique (PE-g-MA) [9]. Le copolymère est formé in situ par réaction des groupements chimiques MA avec le TPS (avec les groupements hydroxyles de l'amidon ou du glycérol) pendant le mélange. Il est plus avantageux d'utiliser un agent de compatibilisation réactif du point de vue économique. En effet, la synthèse séparée coûteuse du copolymère n'est pas nécessaire. L'efficacité d'un copolymère, c'est-à-dire sa capacité à émulsifier le mélange, dépend entre autre, de son poids moléculaire, de sa composition et de son architecture moléculaire [10].

De nombreux travaux de recherche ont été réalisés dans ces différents axes, mais ils présentent toujours des limites dans le changement structural et en particulier la formation des réseaux, nous en citons une méthode :

D. Shi et autres [11] ont travaillé dans le même axe afin d'appliquer le concept de nanoréacteurs au processus d'extrusion réactive du greffage du radical libre de l'anhydride maléique dans le polyéthylène, un processus important dans l'industrie des polymères. Le pré-confinement du peroxyde de décumule dans les structures lamellaires de la

montmorillonite organiquement modifiée, permettant de ralentir la formation des radicaux primaires et par conséquent, améliorer d'une façon significative, la sélectivité du greffage de l'anhydride maléique dans le PE et diminuer les réactions de scission de chaînes du PE. C'est la première fois qu'il a été trouvé une méthode non chimique pour résoudre le problème du processus compliqué: l'augmentation du degré de greffage est toujours accompagné d'une augmentation du degré de dégradation (scission des chaînes).

Cette technique est efficace pour éliminer le problème de la diminution du poids moléculaire lors de la fonctionnalisation radicalaire.

Aussi, il y a le travail de D. Belekian, ce travail porte sur le greffage radicalaire de l'anhydride maléique sur un polyéthylène basse-densité à l'état fondu et en présence d'un abstracteur (substituant) d'atome d'hydrogène. L'utilisation de radicaux nitroxy, comme agent de terminaison, en présence d'un peroxyde a permis de bloquer (d'inhiber) la réaction de réticulation du polyéthylène, réaction secondaire fréquemment rencontrée lors de l'utilisation de radicaux peroxyde, tout en permettant le greffage d'une faible quantité d'anhydride maléique. L'élimination d'une partie de l'anhydride maléique et des radicaux nitroxy via des réactions secondaires à haute température, semble toutefois inévitable. La substitution du peroxyde par une alcoxyamine dans le rôle d'abstracteur d'atome d'hydrogène a alors permis d'atteindre des taux de greffage en anhydride maléique supérieurs pour une modification des propriétés rhéologiques du polyéthylène équivalente. Néanmoins, des incertitudes demeurent encore à propos du mécanisme de décomposition thermique de cette alcoxyamine permettant la réaction de greffage [12].

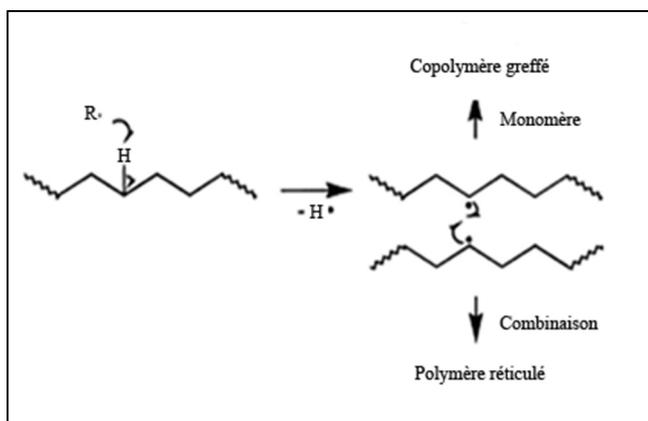


Figure II.1: Formation d'un macroradical sur une chaîne PE suivie d'une réaction de couplage [12].

II.3.2. Modification par réticulation

La réticulation est une méthode largement utilisée pour la modification des propriétés des polymères. Ce processus implique la formation de structures tridimensionnelles causant des changements substantiels des propriétés du matériau. Les exemples les plus communs de l'application de la réticulation impliquent les caoutchoucs et les résines thermodurcissables. Cependant, les polyoléfines réticulées, particulièrement le polyéthylène (PE), sont également d'un grand intérêt [13]. Le PEBD réticulé a été le matériau favori pendant environ 30 années [14]. Il existe diverses façons de réaliser la réticulation du polyéthylène. Ce dernier ne possède pas de groupements fonctionnels lui permettant de se réticuler, tels que les types qu'on trouve dans les résines thermodurcissables typiques. Par conséquent, la réticulation doit être induite par l'incorporation d'un autre composant. La méthode la plus commune est l'utilisation des agents de réticulation peroxydes ajoutés à la résine. Une deuxième méthode pour la réticulation du polyéthylène est possible à travers l'utilisation de l'irradiation. Dans ce cas-là, le radical libre formé sur la chaîne principale de polyéthylène est le résultat de l'irradiation par un faisceau d'électrons. Le troisième type de réticulation peut être réalisé par le greffage d'un silane sur le polyéthylène et, par conséquent, par les réactions de condensation des greffes de silane par voie humide [15].

II.3.2.1. Réticulation par les Silanes (SiH₄)

La synthèse d'un polyéthylène réticulé s'effectue habituellement par réticulation par un silane. Cette technique désormais classique, consiste en un premier temps à greffer le polyéthylène de base avec un silane, par addition radicalaire à l'aide d'un peroxyde. Par la suite, il est procédé à la réticulation du composé ainsi greffé par hydrolyse, puis par condensation, ce qui nécessite la présence d'eau et d'un catalyseur de condensation [16].

Le principe de la réticulation des polymères par les silanes est qu'un organo-silane insaturé ayant la formule générale de RR'SiY₂, d'où R est le radical hydrocarbonoxy, chaque Y représente le radical organique hydrolysable et R' représente le radical R ou le radical Y, qui réagit avec les radicaux libres générés dans les polyoléfines, comme le vinyltriméthoxysilane et une quantité de peroxyde sont mélangés avec les polyoléfines. Sous l'influence des radicaux alkyl formés par le peroxyde le vinyle silane est fixé sur la chaîne polymérique, pour le cas du polypropylène isotactique le silane est fixé sur le

carbone tertiaire suivie par la transformation et la fabrication du produit fini, et particulièrement la fabrication des pièces avec insertion des métaux (pièces techniques des voitures), ensuite ces pièces sont traitées avec de l'eau chaude ou de la vapeur, on aboutit à une réticulation contrôlée [17].

La réticulation par un organosilane du polyéthylène est un processus à plusieurs étapes comportant le greffage, le mélange, le moulage et le traitement. Le produit final est constitué de chaînes de polyéthylène liées les unes aux autres par des ponts en siloxane permettant de relier deux ou plusieurs chaînes par un raccordement simple. La première étape du processus est le greffage des groupes multifonctionnels de silane sur les molécules régulières du polyéthylène. Ceci est réalisé par une réaction radicalaire qui greffe le siloxane de vinyle sur des molécules de polyéthylène, comme représenté sur la Figure II.2. L'initiateur de radicaux est typiquement un peroxyde organique -souvent du peroxyde de dicumyl- avec le triméthoxysilane de vinyle étant le siloxane de choix. En présence d'humidité, les groupes de triméthoxysilane attachés aux chaînes adjacentes subissent l'hydrolyse, éliminant le méthanol pour former des ponts de siloxane. Chaque groupe de silane peut réagir avec plus de trois autres groupes, générant un groupe de jonction complexe qui peut relier plusieurs chaînes de polyéthylène [5].

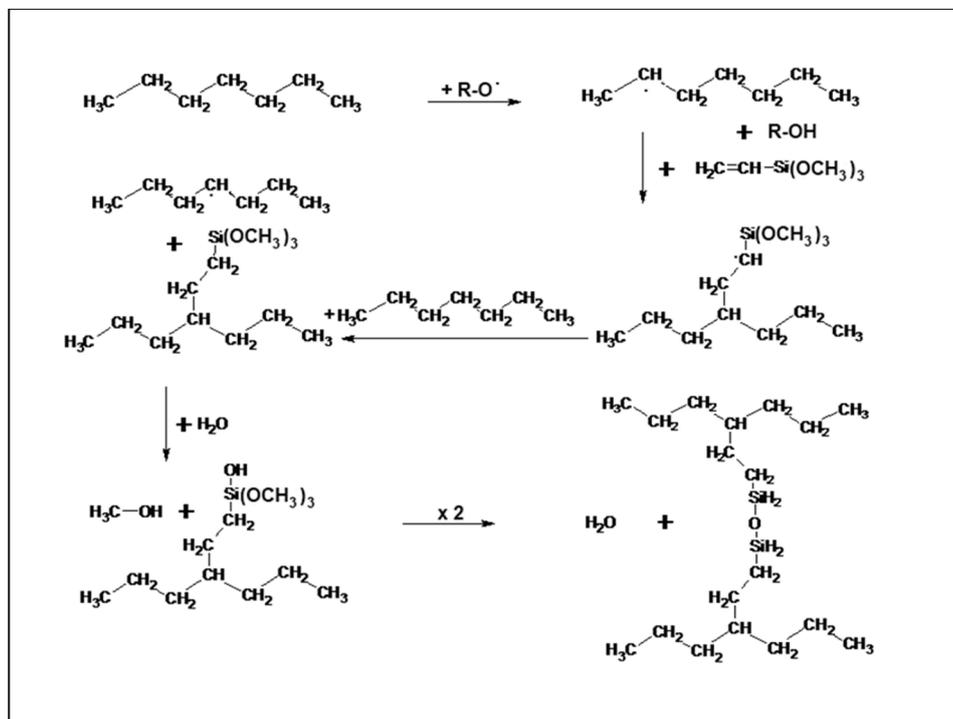


Figure II.2 : Réactions principales concernées par la réticulation par le siloxane du polyéthylène [5].

II.3.2.2. Réticulation par rayonnement

Le polyéthylène basse densité (PEBD) est le plastique le plus utilisé, il a été largement employé comme support pour le greffage par rayonnement avec différents monomères [18,21]. Le plus grand intérêt accordé aux études de l'irradiation provient de l'importance industrielle du traitement par irradiation des articles fabriqués pour la stabilité dimensionnelle aussi bien que de l'intérêt pour les effets du vieillissement sur l'isolation électrique du polyéthylène dans les réacteurs nucléaires. Durant la dernière décennie, des technologies importantes se sont développées concernant la réticulation des polymères fondus suivis de leur cristallisation suite au refroidissement [22].

L'exposition du polymère à des rayonnements ionisants du type bombardement électronique ou rayons gamma (γ) crée des radicaux libres (réaction d'ionisation) qui peuvent générer des réactions de réticulation ou de greffage. En effet, les radicaux peuvent réagir entre eux ou avec des monomères présentant une insaturation de type fonction vinylique ou acrylique. Si le monomère ne présente qu'une insaturation, cela aboutit au greffage, ou à une réticulation s'il est multifonctionnel. Le greffage s'effectue en deux étapes (Figure II.3) qui interviennent simultanément ou consécutivement, selon si le monomère est présent au moment du traitement par les rayonnements ionisants. Étant donné que le polypropylène est un polymère semi-cristallin, la réticulation se produit essentiellement au niveau de la zone amorphe, car la structure figée des zones cristallines limite la probabilité d'association de deux radicaux libres [17].

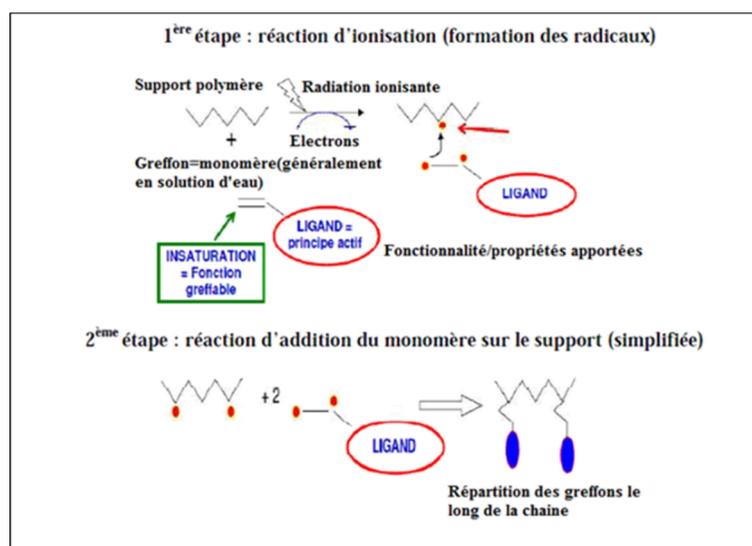


Figure II.3 : Principe du greffage en deux étapes [17].

Lorsque le PE est irradié avec le faisceau électronique (EB), des rayons gamma et d'autres formes de rayonnements d'énergie élevée subissent principalement une réticulation. Le PE réticulé est devenu largement adapté pour un certain nombre d'applications industrielles, qui exigent une bonne résistance aux environnements de hautes températures. Durant le traitement par EB, la réticulation est induite par l'interaction des électrons de grande énergie avec le polymère, engendrant un produit avec des propriétés semblables ou identiques à celles obtenues par le processus chimique de réticulation. À la différence de la réticulation chimique, la réticulation par EB se produit rapidement, permettant de ce fait une sortie plus élevée.

L'avantage principal de l'initiation de la radiation consiste en la possibilité de produire des intermédiaires actifs dans le polymère solide dans un large intervalle de températures. Les sources de rayonnement pour la réticulation du PE utilisé en industrie sont des betatrons, qui permettent d'obtenir des doses élevées de rayonnement en un temps court. La facilité relative du processus a motivé de certains nombre de chercheurs pour étudier intensivement la réticulation par rayonnements EB du polyéthylène au cours du temps. Un résultat essentiel reporté dans la plupart de ces études est la proportionnalité directe de la densité de réticulation présentée pendant l'irradiation à la dose appliquée d'irradiation. La densité de réticulation peut être estimée par plusieurs méthodes, par exemple contrainte-déformation, module ou mesures de gonflement. Les caractéristiques de gonflement à l'équilibre sont décrites par Flory et Rehner et plus tard, d'autres théories ont été également développées comme l'équation de Mooney-Rivlin.

Les changements de cristallinité du PE engendrés par la radiation ont été également étudiés par quelques chercheurs. Kitamaru et autres (1973) ont reporté que les films linéaires réticulés irradiés fortement transparents de PE possèdent des températures de fusin très élevées et une phase cristalline stable fortement ordonnée, mais un degré de cristallinité plutôt bas. Ungar et Keller (1980) ont étudié l'effet du rayonnement sur des cristaux de PE et de paraffines. Ils ont rapporté la destruction de la structure cristalline du PE au-dessus d'une certaine dose où la température de rayonnement avoisine la température de transition orthorhombique-hexagonale. Bhateja (1983) a reporté que l'irradiation d'un PE à ultra haute densité (UHMWPE) cristallisé à pression sous les conditions ambiantes entraîne une augmentation du degré de cristallinité. Klein et autres (1986) ont étudié la structure et les propriétés du PE irradié orienté par les mesures

d'élasticité des caoutchoucs et par comportement en traction fluage. Ils ont rapporté que le poids moléculaire apparent entre les jonctions du réseau, calculées à partir des théories de Flory et de Mooney-Rivlin, dépend de la dose d'irradiation. D'ailleurs, la contribution des enchevêtrements moléculaires au comportement caoutchouc-élastique du PE linéaire irradié par des électrons avait été rapportée par les mêmes auteurs [23].

II.3.2.3. Réticulation par les peroxydes

La technologie est fermement établie dans l'utilisation de la réticulation par peroxyde du polyéthylène basse densité (PEBD) et du polyéthylène haute densité (PEHD) aussi bien que pour le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) [24]. Certaines études ont été réalisées sur la réticulation des polymères en utilisant plusieurs types de peroxydes et d'autres agents de réticulation ainsi que de nombreuses techniques de réticulation [25,27].

La réticulation par peroxyde ne nécessite aucun accélérateur ou activateur. Des co-agents peuvent parfois être ajoutés à la formulation, pour améliorer l'efficacité de la réaction. Une grande variété de peroxydes est disponible : peroxyde de dicumyle, de benzoyle..., qui diffèrent par leur stabilité et leur réactivité. Le choix de l'agent réticulant dépend du polymère à réticuler et des conditions de réaction. Le mécanisme simplifié de la réticulation par le peroxyde est présenté sur la Figure II.4. La première étape est la décomposition homolytique du peroxyde, qui donne naissance à deux radicaux alkoxy. Ce radical va être capable de capter un hydrogène d'une autre molécule, et ainsi transférer le radical au squelette du polymère. Enfin, la combinaison de deux radicaux va permettre la formation de ponts entre les chaînes. Pour que l'élimination d'un hydrogène ait lieu, il faut que le radical formé soit plus stable que le fragment radicalaire initial. Dans le cas du caoutchouc naturel, les hydrogènes arrachés sont ceux portés par le carbone en position alpha de la double liaison ou par le groupement méthyle [28].

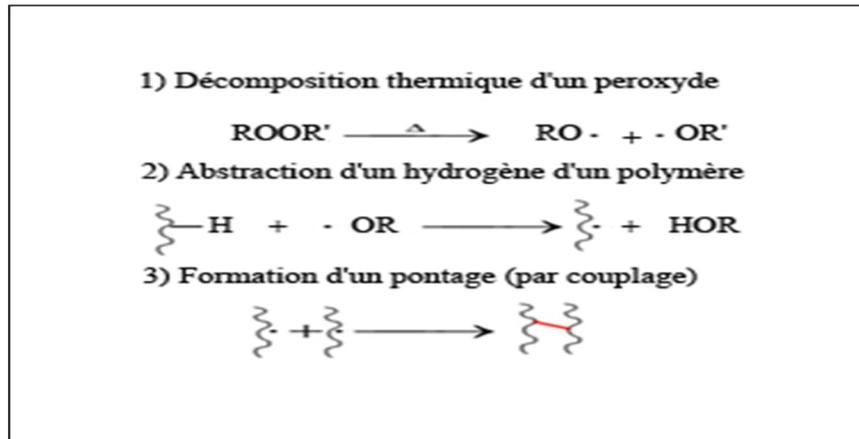


Figure II.4 : Mécanisme de la réticulation par le peroxyde [28].

II.3.3. Autres méthodes de réticulation

D'autres méthodes ont été l'objet du travail de recherche dans le même axe de nombreux chercheurs tels que :

* Le nouveau procédé de réticulation était développée et basé sur le confinement des réactifs en particules pour obtenir les matériaux polymères qui peuvent se réticuler après l'étape de procédé de fusion. La réaction de réticulation s'est alors produite à température modérée et sans davantage d'addition des réactifs externes. Dans cette approche, tous les réactifs (polymère fonctionnalisé, réticulants et catalyseurs) étaient présents depuis le début de l'étape du procédé de fusion. Pour empêcher la réaction d'avoir lieu pendant l'étape de mélange fondu, un vecteur a été utilisé, dont la fonction est d'emprisonner temporairement le réticulant et de le libérer avec le temps. Avec cette méthode, on envisage : (a) une réaction de réticulation limitée à la fin de l'étape du procédé de fusion, (b) progression de la réaction de réticulation à température modérée après fusion et (c) densité de réticulation uniforme, même dans les parties épaisses, due à la distribution homogène des particules du vecteur. Pour suivre toute la progression de la réaction de réticulation le long des différentes étapes de ce processus, des mesures des propriétés mécaniques, thermiques et rhéologiques ont été effectuées.

L'originalité de ce travail consiste à emprisonner quelques réactifs à l'intérieur des particules organiques plus tard conçues comme vecteur. Pour des raisons que l'on détaillera ci-dessous, il a été choisi d'emprisonner seulement le réticulant dans les particules du vecteur et de les ajouter à la matrice polymère dans laquelle, le catalyseur a

été précédemment dispersé. Le processus général concerne donc trois étapes différentes, comme montré dans la Figure II.5

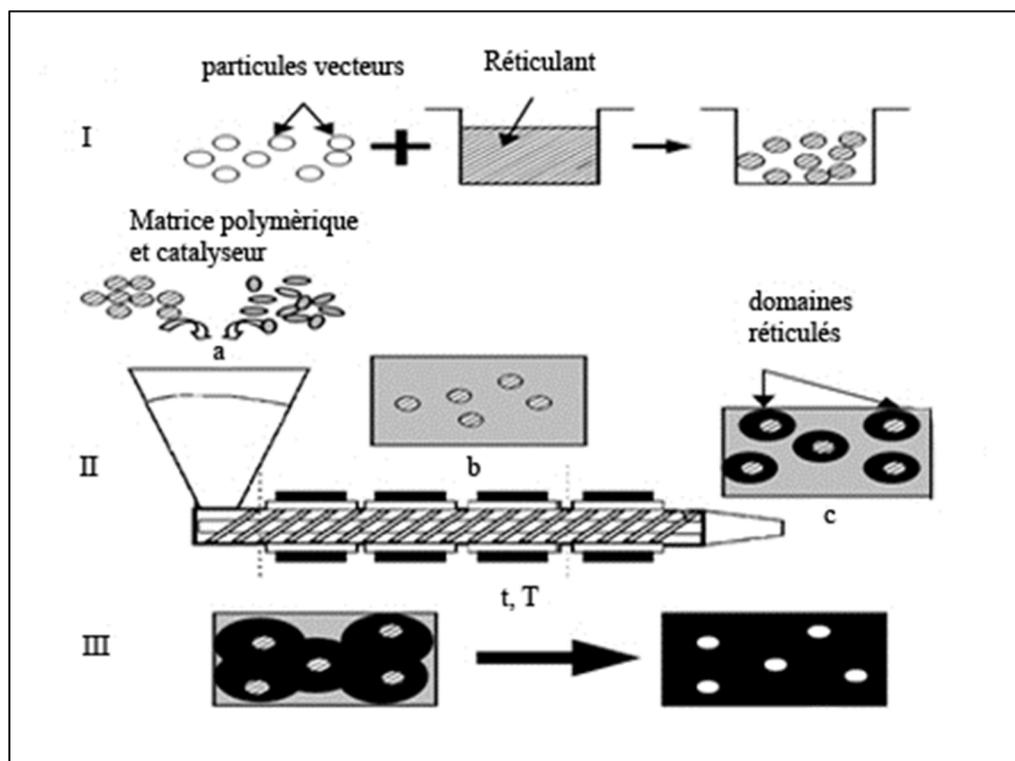


Figure II.5 : Représentation du piégeage de processus [29].

Dans la première étape les molécules réticulants sont mises ainsi que le vecteur et emprisonnées par l'adsorption physique (Figure II.5, étape I). Celles-ci dirigent des particules portant le réticulant sont alors ajoutées aux granules du polymère fonctionnalisé contenant le catalyseur, dans le distributeur de l'extrudeuse (Figure II.5, étape II_a). Pendant l'étape de procédé de fonte les particules vecteurs et le catalyseur sont homogènement dispersés dans la matrice polymérique fondu (Figure II.5, l'étape II_b). Si la réticulation aurait été directement présenté avec le polymère fonctionnalisé et le catalyseur dans l'extrudeuse, la dispersion uniforme des réactions aurait mené à un gel macroscopique dans peu de temps, seulement selon le taux de réaction entre le réticulant et les fonctions réactives a porté par l'épine dorsale de polymère. Dans le cas où le réticulant a été précédemment emprisonné sur les particules vecteurs, elle devra désorber de la surface de particules et pour répandre dans la matrice polymérique. Considering le temps de séjour court dans une extrudeuse de jumeau-vis et selon le taux de diffusion et la distance moyenne entre les particules vecteurs, on s'attend à ce donc que les molécules du réticulant réagissent seulement avec sont près des particules vecteurs. Puis, à la fin de l'étape de

procédé de fonte nous devrions seulement avoir de petits domaines réticulés autour des particules vecteurs séparées par la matrice non réagie (Figure II.5, étape II_c).

Dans la dernière étape du processus les produits formés sont stockés à une température modérée pour permettre une meilleure diffusion du réticulant (l'agent de réticulation) à partir des particules vecteurs et donc de la réaction chimique dans tout le volume, se terminant finalement avec une densité homogène de réticulation (Figure II.5, étape III) [29].

* Bouhelal et autres ont développé pour les matériaux de polyoléfines une méthode originale de réticuler réversiblement la réaction (RXR) pour la préparation de polymères réticulés réversiblement. La réaction (RXR) pour la préparation de polymères réticulés réversiblement consiste à mélanger un polymère avec un peroxyde organique et un accélérateur à haute température, pour former des macro-radicaux libres. Le couplage simultané des macro-radicaux avec le soufre entraîne un degré de réticulation réversible optimal du produit final (voir la Figure II.6) [30].

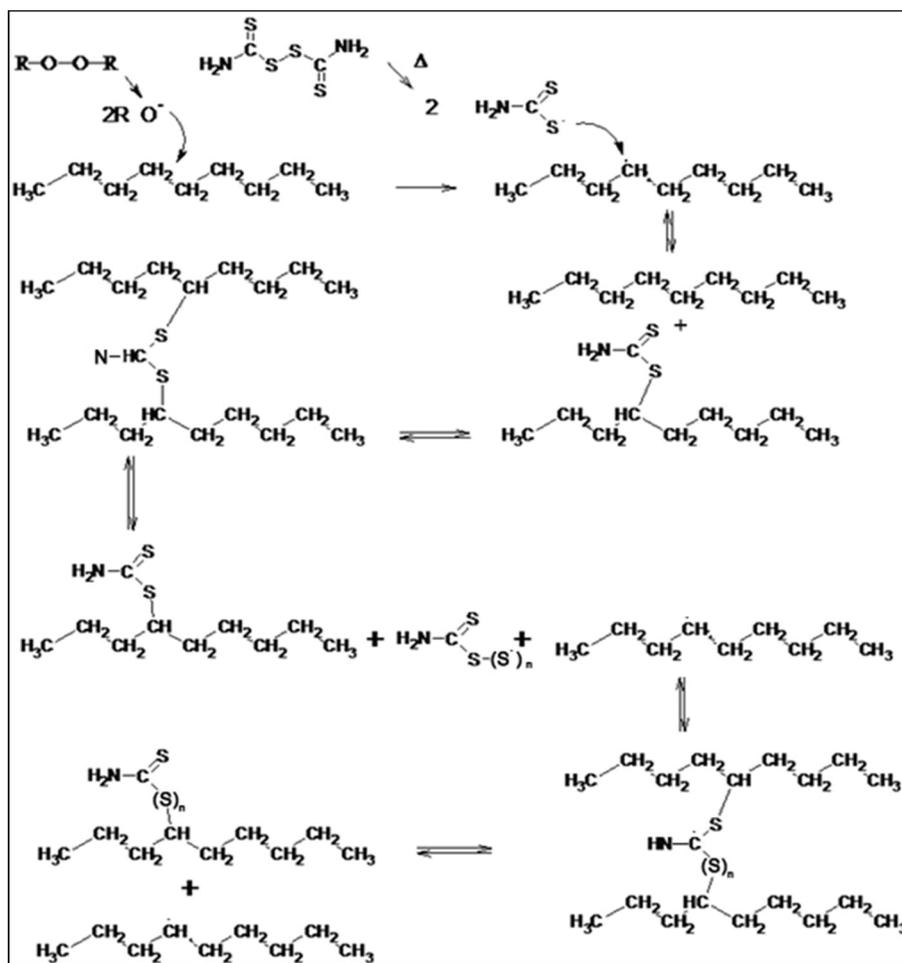


Figure II.6 : Réaction réversible de réticulation du polyéthylène [30].

II.4. LES EFFETS DE LA RETICULATION

La réticulation du polyéthylène modifie la structure chimique du polymère d'origine [31]. Le polyéthylène est généralement réticulé pour un ou plusieurs de trois buts suivants: pour améliorer sa stabilité dimensionnelle aux températures élevées, pour améliorer sa résistance au choc, ou pour réduire sa tendance à la fissuration sous contrainte. En premier lieu, le but est d'empêcher la déformation globale, généralement au-dessus du point de fusion des cristaux (ou de la phase cristalline), mais également dans les conditions dans lesquelles le fluage excessif au-dessous du point de fusion serait nuisible. La réticulation influe sur les propriétés en traction mesurées à la température ambiante, mais ces effets sont beaucoup moins importants. La solution pour des attributs souhaitables du polyéthylène réticulé est dans le glissement limité des molécules dans les régions non cristallines, soit dans les structures semi-cristallines ou bien, à l'état fondu [5]. En générale, Les effets de la réticulation des polymères engendre sont: une stabilité à des températures plus élevées et aux températures de travail (résistance thermique), une plus grande résistance à la traction, une résistance à la compression et des caractéristiques de surcharge, une résistance à la fissuration sous contrainte (environnementale), la résistance aux solvants (donne seulement un gel gonflé dans des solutions d'hydrocarbure), une résistance à l'adhésion au fer, un volume libre plus faible et une température de transition vitreuse plus élevée, une résistance à la flamme légèrement supérieure, une meilleure résistance chimique et à l'eau, une résistance aux fluides (viscosité à l'état fondu) et des propriétés mécaniques à hautes températures (même à 180 °C) telles que la dureté, la résistance au choc, la force hydrostatique à long terme, les propriétés de fluage, la résistance à la propagation de la fissure lente et la propagation de fissure rapide, aucun changement des propriétés électriques, difficulté dans la réutilisation et la diminution de la flexibilité et des propriétés élastiques [32].

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] I. Krupa, A. S. Luyt, «Mechanical properties of uncrosslinked and crosslinked linear low-density polyethylene/wax blends», *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 81, 2001, pp 973-980.
- [2] S. Navarre, B. Maillard, «Modification chimique du polyéthylène par décomposition homolytique de l'hydroperoxyde de 1,1-diméthylethyle», *European Polymer Journal*, Vol. 36, 2000, pp 2531-2539.
- [3] S.Khellaf, «Réticulation, mécanisme réactionnel du polypropylène isostatique et du polypropylène isostatique réticulé», Thèse Doctorat, Génie des Polymères, Université Ferhat Abbas, Sétif, 2012.
- [4] P. E. Gloor, Y. Tang, A. E. Kostanska, A. E. Hamielec, «Chemical modification of polyolefins by free radical mechanisms: a modelling and experimental study of simultaneous random scission, branching and crosslinking», *Polymer*, Vol. 35, 1994, pp 1012- 1030.
- [5] A.J. Peacock, «Handbook of polyethylene : Structures, Properties, and Applications», Marcel Dekker, INC, New York, 2000.
- [6] J.D. Liao, «Modifications physico-chimiques et mécaniques du polyéthylène et du polypropylène par implantation ionique, plasma micro-ondes, bombardement d'électrons et irradiation gamma», Thèse de Doctorat, Sciences et Génie des Matériaux, Institut National Polytechnique de Grenoble et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1995.
- [7] O.B. Aicha «Modification de surface des fibre de PA6,6 par greffage chimique», Thèse de Doctorat, Instrumentation et Analyses Avancées, Université des Sciences et Technologies de Lille I, 2004.
- [8] A.V. Machado, J.A. Covas, M.V. Duin «Effect of polyolefn structure on maleic anhydride grafting», *Polymer*, Vol. 42, 2001, pp 3649-3655.
- [9] D. Bikiaris, C. Panayiotou, «LDPE/starch blends compatibilized with PE-gMA copolymers», *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, Vol. 70, pp1503-1521.

Références bibliographiques du chapitre II

- [10] K.M. Hong, J. Noolandi, «Effect of polydispersity on the microphase separation of a block copolymer system», *Polymer Communications* (Guildford, England), 1984, Vol. 25, pp 265-268.
- [11] M.D. Belekian, «Etude du greffage radicalaire de l'anhydride maléique sur le polyéthylène en milieu fondu et en présence de radicaux nitroxy et/ou d'alcoxyamines», Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2006.
- [12] D. Graebling, «Synthesis of Branched Polypropylene By A Reactive Extrusion Process», *Macromolecules*, Vol.35, 2002, pp 4602-4610.
- [13] H.A. Khonakdar, S.H. Jafari, U. Wagenknecht, D. Jehnichen, «Effect of electron-irradiation on cross-link density and crystalline structure of low- and high-density polyethylene», *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 75, 2006, pp 78-86.
- [14] A. Smedberg, T. Hjertberg, B. Gustafsson, «Effect of molecular structure and topology on network formation in peroxide crosslinked polyethylene», *Polymer*, Vol.44, 2003, pp 3395-3405.
- [15] Y.T. Shieh, K.I. Hsiao, «Thermal properties of silane-grafted water-crosslinked polyethylene», *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 70, 1998, pp1075-1082.
- [16] Nexans, «Procédé de réticulation d'un polymère chargé et à base de polyéthylène», 2006, EP 1 806 379 A1.
- [17] S. Benmesli, «Effet de la modification chimique du Caoutchouc Naturel sur les propriétés du Caoutchouc Naturel Thermoplastique», Thèse de doctorat, Génie des polymères, Université Ferhat Abbas Sétif, 2016.
- [18] M. Madani, «Structure, optical and thermal decomposition characters of LDPE graft copolymers synthesized by gamma irradiation», *Bulletin of Materials Science*, Vol. 33, 2010, pp 65-73.
- [19] H. A. Khonakdar, S. H. Jafari, R. Hassler, «Glass-transition-temperature depression in chemically crosslinked low-density polyethylene and high-density polyethylene and their blends with ethylene vinyl acetate copolymer», *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 104, 2007, pp1654-1660.

Références bibliographiques du chapitre II

- [20] S. Dadbin, M. Frounchi, M. H.Saeid, F.Gangi, «molecular structure and physical properties of e-beam crosslinked low-density polyethylene for wire and cable insulation applications, traité de chimie appliquée», Journal of Applied Polymer Science, Vol. 86, 2002, pp1959-1969.
- [21] P.F. Lachiewicz, D.S. Heckman, E. S. Soileau, J. Mangla, J. M. Martell, «Femoral Head Size and Wear of Highly Cross-linked Polyethylene at 5 to 8 Years», Clinical Orthopaedics and Related Research, Vol.467, 2009, pp 3290-3296.
- [22] Y. H. Kao, P. J. Phillips «Crystallinity in chemically crosslinked low density polyethylenes: 1. Structural and fusion studies», Polymer, Vol 27, 1986, pp 1669-1678.
- [23] H.A. Khonakdar, S.H. Jafari, U. Wagenknecht, D. Jehnichen, «Effect of electron-irradiation on cross-link density and crystalline structure of low- and high-density polyethylene», Radiation Physics and Chemistry, Vol. 75, 2006, pp 78-86.
- [24] W. Zhou, S. Zhu, «ESR Study of Peroxide-Induced Cross-Linking of High Density Polyethylene», Macromolecules, Vol. 31, 1998, pp 4335-4341.
- [25] T.K. Kang, C.S. Ha, «Effect of processing variables on the crosslinking of HDPE by peroxide», Polymer Testing, Vol. 19, 2000, pp 773-783.
- [26] T. Bremner, A. Rudin, «effects of polyethylene molecular structure on peroxide crosslinking of low density polyethylene», Polymer engineering and Science, Vol. 32, 1992, pp 939-943.
- [27] G. Hulse, R. J.Kersting, D. R. Warfel, «Chemistry of dicumyl peroxide-induced crosslinking of linear polyethylene», Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 1981, pp 655-667.
- [28] M. PIRE, «Caoutchouc Naturel Epoxydé et Réticulation par les Acides Dicarboxyliques: Chimie, Cinétique et Propriétés Mécaniques», Thèse de doctorat, Physique et Chimie des Matériaux, Université Pierre et Marie Curie, 2011.
- [29] L. Abbas, M. Bouquey, J.J. Flat, R. Muller, «New method for post-processing crosslinking reaction», European Polymer Journal, Vol. 44, 2008, pp 1238-1246.

Références bibliographiques du chapitre II

[30] S. Bouhelal, KW. Lewis, «Method to make reversibly crosslinked isotactic polypropylene», 2009, US7517942B1.

[31] M. Celina, G. A. George, «Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene», *Polymer Degradation and Stability*, Vol.48, 1995, pp 297-312.

[32] J.A. Reyes-Labarta, M.M. Olaya, A. Marcilla, «DSC and TGA study of the transitions involved in the thermal treatment of binary mixtures of PE and EVA copolymer with a crosslinking agent», *Polymer*, Vol. 47, 2006, pp 8194-8202.

Chapitre III :

CINETIQUE DE LA THERMODEGRADATION DES POLYMERES

CHAPITRE III : CINÉTIQUE DE LA DÉGRADATION THERMIQUE DES POLYMERES

III.1. INTRODUCTION

Les études du comportement thermique des matériaux polymères, en particulier leur dégradation thermique s'avère d'une importance primordiale pour leurs applications pratiques [1]. Dans la littérature, les travaux s'intéressant à la cinétique de la dégradation thermique, le couplage thermochimique ou encore la thermocinétique qui donne des informations utiles sur l'inconvénient de la dégradation en suivant la perte de masse de l'échantillon soumis à un chauffage en régime dynamique ou isotherme dans une atmosphère oxydante ou inerte [2].

La cinétique de la thermo-dégradation des matériaux polymères a été largement étudiée en utilisant la technique thermogravimétrique [3,7]. Cette technique ne peut pas être utilisée seule pour élucider les mécanismes réactionnels issus des processus de la dégradation thermique. Cependant, elle peut être couplée à d'autres techniques telles que la chromatographie en phase gazeuse (CPG), la calorimétrie à balayage différentielle (DSC), l'infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF).

L'analyse thermogravimétrique dynamique a été fréquemment utilisée pour étudier le processus cinétique de la thermo-dégradation des polymères [8,12]. Elle permet d'évaluer les paramètres cinétiques du processus global de dégradation thermique, qui sont l'énergie d'activation moyenne, l'ordre global de la réaction et le facteur pré-exponentiel [13]. Les valeurs de ces paramètres cinétiques issus du processus de thermo-dégradation sont d'une importance capitale pour élucider le comportement thermique et la thermostabilité de ces matériaux [1].

III.2. MODELISATION CINÉTIQUE DES REACTIONS A L'ETAT SOLIDE

Dans les réactions de dégradation thermique impliquant une décomposition du type représenté dans la réaction (R₁) [14] :



La vitesse de réaction peut être exprimée comme le produit d'une fonction de la température $K(T)$, et d'un terme dépendant soit de la composition ou de la conversion $f(\alpha)$,

qui dépend généralement du mécanisme réactionnel, c'est-à-dire de l'ordre de réaction et de la quantité de résidu.

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha) \quad \text{(III.1)}$$

Où, α est le degré de conversion, défini par l'expression :

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad \text{(III.2)}$$

Où, m_i et m_t représentent respectivement les masses des composants actifs au temps initial et après un temps t . m_f , représente la masse du résidu du composant n'ayant pas réagi (résidu) et qui reste éventuellement présent après la décomposition totale.

La constante de vitesse spécifique de réaction obéit à la relation usuelle d'Arrhenius sous la forme :

$$K(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \text{(III.3)}$$

Où, R représente la constante universelle des gaz parfaits et qui est égale à $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Pour le cas de la dégradation d'un matériau polymère solide donnant des produits de réaction gazeux, $f(\alpha)$ s'écrit :

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad \text{(III.4)}$$

Où, n est l'ordre de réaction et la quantité $(1 - \alpha) = \left(\frac{m_t}{m_i}\right)$, est le taux restant dans les expériences thermogravimétriques à chaque instant t et pour chaque vitesse de chauffe appliquée [15].

En substituant les réactions (III.3) et (III.4) par leurs expressions dans la réaction (III.1), il vient alors :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1 - \alpha)^n \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad \text{(III.5)}$$

En écrivant le logarithme népérien de la relation (III.5), il vient alors :

$$\ln\left(-\frac{d(1-\alpha)}{dt}\right) = \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln A + n \ln(1 - \alpha) - \frac{E}{RT} \quad \text{(III.6)}$$

Avec cette expression de base (III.6), on peut développer des méthodes différentielles impliquant le terme $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ ou basées sur l'intégration de l'équation (III.5).

III.3. MÉTHODES DIFFÉRENTIELLES

III.3.1. Vitesse de chauffe unique

✓ Méthode de Freeman Carroll

Cette méthode différentielle est appliquée à deux températures différentes [16]. Alors, en écrivant l'équation (III.5) sous sa forme différentielle, il vient alors:

$$\Delta \ln\left(-\frac{d(1-\alpha)}{dt}\right) = n\Delta \ln(1-\alpha) - \frac{E}{R}\Delta\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{(III.7)}$$

En divisant (III.7) par $\Delta\left(\frac{1}{T}\right)$, on obtient :

$$\frac{\Delta \ln\left(-\frac{d(1-\alpha)}{dt}\right)}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} = n \frac{\Delta \ln(1-\alpha)}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} - \frac{E}{R} \quad \text{(III.8)}$$

n et $\left(-\frac{E}{R}\right)$ peuvent être déterminés à partir de tracé de $\frac{\Delta \ln\left(-\frac{d(1-\alpha)}{dt}\right)}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}$ en fonction de

$\frac{\Delta \ln(1-\alpha)}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}$ qui donne une droite de pente égale à n et $\left(-\frac{E}{R}\right)$ comme ordonnée à

l'origine. En écrivant l'équation (III.7) sous sa forme logarithmique en termes différentielles et en divisant par $\Delta \ln(1-\alpha)$, on obtient donc :

$$\frac{\Delta \ln\left(-\frac{d(1-\alpha)}{dt}\right)}{\Delta \ln(1-\alpha)} = n - \frac{E}{R} \left\{ \frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta \ln(1-\alpha)} \right\} \quad \text{(III.9)}$$

De même, le tracé de $\frac{\Delta \ln\left(-\frac{d(1-\alpha)}{dt}\right)}{\Delta \ln(1-\alpha)}$ en fonction de $\frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta \ln(1-\alpha)}$, peut donner une ligne

droite dont la pente est égale à $\left(-\frac{E}{R}\right)$ et l'ordonnée à l'origine n.

✓ **Méthode de Chatterjee - Conrad**

Selon Chatterjee et Conrad [17], si $\left\{ \log \left[-\frac{d(1-\alpha)}{dt} \right] - n \log(1-\alpha) \right\}$ est tracée en fonction de $\frac{1}{T}$, il est possible d'obtenir l'énergie d'activation globale à partir de la pente du segment approprié du tracé pour l'étape de décomposition choisie. L'ordre de réaction n peut prendre les valeurs 0,5; 1; 1,5 ou 2. Si, on réarrange l'équation (III.5) pour $n=1$, on peut avoir :

$$\left\{ \log \left[-\frac{d(1-\alpha)}{dt} \right] - n \log(1-\alpha) \right\} = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{(III.10)}$$

Si, on suppose que l'énergie d'activation est constante dans un domaine de température spécifique, alors la pente du tracé $\left\{ \frac{\log \left[-\frac{d(1-\alpha)}{dt} \right]}{n \log(1-\alpha)} \right\}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ donne

une ligne droite dont la pente serait égale à $\left(-\frac{E}{R} \right)$.

III.3.2. Vitesse de chauffe multiple

✓ **Méthode de Friedman**

Dans cette méthode [18], la valeur de la vitesse de chauffe β varie d'une expérience à une autre alors que les autres conditions sont maintenues constantes. A la même conversion, le terme $n \ln(1-\alpha)$ dans l'équation (III.6) est constant. On écrit alors :

$$\ln \left(-\frac{d(1-\alpha)}{dT} \right) = \ln \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = \ln \frac{A}{\beta} + n \ln(1-\alpha) - \frac{E}{RT} \quad \text{(III.11)}$$

$n \ln(1-\alpha)$ est supposé constant pour des valeurs données de α . Ceci est équivalent à supposer que la chimie du processus dépend seulement du composant actif [19,20]. Le tracé de $\ln \left(-\frac{d(1-\alpha)}{dT} \right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ à différentes vitesses de chauffe donne des

droites, et à partir des pentes, les énergies d'activation pourraient être déterminées. A partir de chaque droite, on peut calculer $\frac{1}{T_0}$, pour laquelle $\ln\left(-\frac{d(1-\alpha)}{dT}\right) = 0$.

Dans le but d'évaluer l'ordre de réaction n, on peut tracer :

$$\frac{\bar{E}}{RT_0} = \ln A + n \ln(1 - \alpha) \quad (\text{III.12})$$

Où, \bar{E} est l'énergie d'activation moyenne du processus de dégradation. Dans ce cas, le tracé de $\frac{\bar{E}}{RT_0}$ en fonction de $\ln(1 - \alpha)$ pourrait donner une droite dont la pente est égale à n. Cette méthode est probablement la méthode la plus utilisée dans les techniques numériques différentielles, elle est basée sur l'inter-comparaison de la perte en poids $\left(\frac{d(1-\alpha)}{dt}\right)$ pour une conversion donnée.

✓ Méthodes de Kissinger

Cette méthode nécessite d'extraire les valeurs de températures maximales (T_{\max}) correspondantes au maximum de la dérivée de la courbe de perte de poids (pic de la courbe (DTG)). Le maximum de la perte de poids a lieu lorsque $\frac{d}{dt}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ est égale à zéro. En différenciant l'équation (III.5) et en posant l'expression obtenue égale à zéro, on obtient :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = \ln\left\{An(1-\alpha)_{\max}^{n-1}\frac{R}{E}\right\} - \left(\frac{-E}{RT_{\max}}\right) \quad (\text{III.13})$$

Où, β est la vitesse de chauffe. L'énergie d'activation peut être déterminée par la méthode de Kissinger [21] sans connaître avec précision le mécanisme réactionnel. En traçant $\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T_{\max}}$ et en faisant un ajustement linéaire, E peut être calculée à partir de la pente.

III.4. METHODES INTEGRALES

Les méthodes intégrales impliquent l'intégration de l'équation (III.3) par séparation de variables et en posant $\beta = \frac{dT}{dt}$, la vitesse de chauffe, l'expression suivante peut être obtenue:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left[\frac{-E}{RT}\right] dT \quad \text{(III.17)}$$

Pour une vitesse de chauffe β ($^{\circ}\text{C/s}$) et en introduisant la condition initiale $\alpha = 0$ à $T \cong T_0$

l'expression de l'intégrale s'écrit :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{\frac{-E}{RT}} dT \quad \text{(III.18)}$$

Les différents modèles mathématiques qui peuvent être appliqués pour prédire les paramètres cinétiques, tels que l'ordre de réaction, l'énergie d'activation et le mécanisme possible de décomposition, imposent une approximation pour le membre de droite de l'intégrale.

Ces méthodes intégrales impliquant un seul thermogramme à une vitesse de chauffe sont les méthodes de Coats et Redfern [22], Horowitz et Metzger [24] et Van Krevelen et col [25]. Parmi celles impliquant plus d'une vitesse de chauffe sont celle de MacCallum et Tanner [26] et d'Ozawa [27].

III.4.1. Vitesse de chauffe unique

✓ Méthode de Coats et Redfern

Il a été montré que l'approximation intégrale prise dans la méthode de Coats et Redfern [22] permet d'écrire l'équation (III.17) sous la forme suivante :

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-\alpha} \quad \text{si } n \neq 1 \quad \text{(III.19)}$$

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = -\text{Ln}(1-\alpha) \quad \text{si } n=1 \quad \text{(III.20)}$$

Le membre droit de l'équation (III.20), n'a pas d'intégrale exacte, mais en posant $u=E/RT$ et en utilisant la relation suivante [23]:

$$\int_u^\infty e^{-u} u^{-b} du ; u^{1-b} e^{-u} \int_{n=0}^\infty \frac{(-1)^n (b)_n}{u^{n+1}}$$

L'équation (III.23) devient alors :

$$\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} = \frac{ART^2}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{(III.21)}$$

En prenant les logarithmes, les deux équations suivantes peuvent être obtenues :

$$\log \left\{ \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right\} = \log \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{2.303RT} \quad \text{(III.22)}$$

et

$$\log \left\{ \frac{-\log(1-\alpha)}{T^2} \right\} = \log \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{2.303RT} \quad \text{(III.23)}$$

Les tracés de $\log \left\{ \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right\}$ si $n \neq 1$, ou $\log \left\{ \frac{-\log(1-\alpha)}{T^2} \right\}$ si $n=1$, en fonction de

$\frac{1}{T}$ donneraient une ligne droite de pente égale à $-\frac{2}{2.303R}$ pour des valeurs de n

correctement choisies, alors qu'il a été montré que dans la majorité des valeurs de E et pour un domaine de température dans lequel ont lieu la plus part des réactions que

l'expression $\log \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)$ est sensiblement constante.

✓ Méthode de Horowitz-Metzger

Horowitz et Metzger [24] ont dérivé une méthode intégrale approximative permettant l'évaluation de la cinétique de la dégradation. La température de référence est définie par T_s tel que : $\theta = T - T_s +$ et T_s , correspond à la température expérimentale lorsque le rapport de $1-\alpha$ est égal à $\frac{1}{e} = 0.368$ de la réaction du premier ordre. En utilisant cette approximation, on obtient l'expression de l'équation finale suivante :

$$\ln \ln(\alpha) = \frac{E\theta}{RT_s^2} \quad \text{(III.24)}$$

Pour $n \neq 1$, on obtient l'expression suivante :

$$\ln \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)} \right] = \ln \frac{ART_s^2}{\beta E} - \frac{E}{RT_s} + \frac{E\theta}{RT_s^2} \quad \text{(III.25)}$$

Où,

La température T est exprimée en Kelvin, E est l'énergie d'activation, $\theta = T - T_s$, où T_s est la température du pic de DTG (température maximale de décomposition).

✓ **Méthode de Van Krevelen et col**

L'application des méthodes de Van Krevelen [25] et Horowitz-Metzger nécessitent la connaissance du mécanisme de réaction pour déterminer l'énergie d'activation d'un système. Ces deux méthodes utilisent une température arbitraire ou de référence, et une série d'approximations et de simplifications mathématiques de la fonction p(y).

Dans le cas de Van Krevelen, on peut écrire :

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_r} \left(1 - \frac{T - T_r}{T_r} + \dots \right) \quad \text{(III.26)}$$

Et aboutissant finalement à l'équation de Van Krevelen sous la forme logarithmique suivante :

$$\ln \left[1 - \frac{(1-\alpha)^{1-n}}{1-\alpha} \right] = \ln \left[\frac{A \left(\frac{0.368}{T_r} \right)^{\frac{E}{RT_r}} \left(\frac{E}{RT_r} + 1 \right)^{-1}}{\beta} \right] + \left(\frac{E}{RT_r} + 1 \right) \ln T \quad \text{(III.27)}$$

En traçant le $\ln \left[1 - \frac{(1-\alpha)^{1-n}}{1-\alpha} \right]$ en fonction $\ln T$, une ligne droite est obtenue pour un

choix correcte de l'ordre de la réaction et les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel peuvent être déterminées. Concernant le type de la réaction, le choix de l'ordre est critique et son influence sur la détermination des paramètres cinétiques surtout sur le processus non isotherme est remarquable.

III.4.2. Vitesse de chauffe multiple

✓ **Méthodes de McCallum et Tanner**

McCallum et Tanner [26] ont utilisé une version modifiée pour développer de nouvelles séries d'intégrale de l'équation de vitesse pour différents ordres de réactions et de large intervalle approximatif correspondant à l'intégration de la fonction de la température. L'équation (III.1) sous sa forme dimensionnelle corrigée s'écrit :

$$-\frac{dm_a}{dt} = \frac{K}{V^{n-1}} \frac{m_a^{n-1}}{M_a^{n-1}} \quad \text{(III.28)}$$

Où,

K a des dimensions de volume $^{(n-1)}$.mol $^{(n-1)}$.temps $^{-1}$, comme exigé par la loi d'action de masse. M_a est la masse moléculaire du composant actif qui reste constante. La conséquence la plus importante de l'application de l'équation (III.28) par l'analyse thermogravimétrique est que V, le volume du système réactif, n'est pas constant et dépend du poids et de la densité de l'échantillon global à un temps donné t. L'équation (III.28) peut être réécrite comme suit :

$$-\frac{dm_a}{dt} = \frac{Kd^{n-1}}{M_a^{n-1}} \frac{m_a^n}{(m_a + m_r)^{n-1}} \quad \text{(III.29)}$$

Dans laquelle,
$$V^{n-1} = \frac{(m_a + m_r)^{n-1}}{d^{n-1}}$$

d est la densité de l'échantillon global et m_r est le poids total de l'échantillon non-réagi. Le réarrangement de l'équation (III.29) donne :

$$\frac{(m_a + m_r)^{n-1}}{m_a^n} dm_a = K' dt \quad \text{(III.30)}$$

En substituant l'équation (III.3) dans (III.30), on obtient :

$$-\int_{w_a^0}^{w_a} \frac{(m_a + m_r)^{n-1}}{m_a^n} dm_a = \frac{A'}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad \text{(III.31)}$$

β est la vitesse de chauffe qui est égale à $\frac{dT}{dt}$ et A' , est le facteur pré-exponentiel qui est lié à la masse moléculaire et la densité. L'intégration séparément du poids sera exprimé par :

$$g(m_a) = -\int_{w_a^0}^{w_a} \frac{(m_a + m_r)^{n-1}}{m_a^n} dm_a \quad \text{(III.32)}$$

Pour faciliter les calculs, la conversion est utilisée, $1-\alpha$ est défini par $\frac{m_a}{m_a^0}$ et représente la quantité restante et α étant la conversion. m_a^0 est le poids initial du composant réactif, m_0 est le poids initial et S est défini comme $\frac{m_r}{m_0}$. L'intégration de l'équation (III.30) en fonction de température donne :

$$g(T) = \frac{A'}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad \text{(III.33)}$$

$$= \frac{A'E}{\beta R} \left[\frac{-e^x}{x} + \int_{-\infty}^x \frac{e^x}{x} dx \right] \quad \text{(III.34)}$$

$$= \frac{A'E}{\beta R} p(x) \quad \text{(III.35)}$$

Où, $\left(x = -\frac{E}{RT} \right)$

Des réactions précédentes, McCallum et Tanner ont fourni une forme intégrée rapprochée du taux de dégradation en fonction de la température. L'intégral complet de l'équation de vitesse en fonction de la conversion α peut être exprimé par :

$$\log g(\alpha) = \log \frac{AE}{\beta R} - 0.48E^{0.44} - \frac{(0.45 + 0.22E)}{Tx10^{-3}} \quad \text{(III.36)}$$

Si $n = 1$, $g(\alpha) = -\text{Ln} \left(\frac{1}{1-\alpha} \right) \quad \text{(III.37)}$

Si $n=2$, $g(\alpha) = -\log \left[\frac{1}{1-\alpha} \right] + \left[\frac{S.\alpha}{(1-\alpha)(1-S)} \right] \quad \text{(III.38)}$

Lorsque $n \neq 1$ et 2 , $g(\alpha) = \frac{1-(1-n)^{1-n}}{1-n} \quad \text{(III.39)}$

La forme de $g(\alpha)$ dépend de l'ordre de réaction et la quantité du résidu. En traçant la courbe représentant la fonction $g(\alpha)$ en fonction de l'inverse de la température absolue selon l'équation (III.36), l'énergie d'activation, E , et le facteur pré-exponentiel, A , pour la réaction peuvent être déterminées.

✓ Méthode d'Ozawa

Cette méthode [27] est essentiellement la même que celle développée par Flynn et Wall [28], qui est relativement simple dans la détermination de l'énergie d'activation directement à partir des données de la perte de poids en fonction de la température, à différentes vitesses de chauffe. Principalement la technique suppose que A , $(1-\alpha)^n$ et E sont indépendants de T , alors que A et E sont indépendants de α . En faisant une séparation des variables et en intégrant l'équation (III.17) ; sa forme logarithmique donne :

$$\log g(\alpha) = \log\left(\frac{AE}{R}\right) - \log \beta + \log p\left(\frac{E}{RT}\right) \quad \text{(III.40)}$$

En utilisant l'approximation de Doyle [29], pour l'intégrale qui permet d'écrire $\log p\left(\frac{E}{RT}\right)$ pour $x = \frac{E}{RT} > 20$ sous la forme :

$$\log p(x) = -2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} = \log g(\alpha) \quad \text{(III.41)}$$

L'équation (III.40) s'écrit alors :

$$\log\left(\frac{AE}{R}\right) - \log \beta - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} = \log g(\alpha) \quad \text{(III.42)}$$

Pour une valeur de α donnée, si le poids de l'échantillon décroît à une fraction donnée à la température, T_1 , pour une vitesse de chauffe β_1 , à T_2 pour β_2 , etc., les équations suivantes peuvent être obtenues :

$$\frac{AE}{\beta_1 R} p\left(\frac{E}{RT_1}\right) = \frac{AE}{\beta_2 R} p\left(\frac{E}{RT_2}\right) = \dots \quad \text{(III.43)}$$

En utilisant l'équation (III.43), les relations linéaires suivantes peuvent être facilement obtenues :

$$-\log \beta_1 - 0.4567 \frac{E}{RT_1} = -\log \beta_2 - 0.4567 \frac{E}{RT_2} = \dots \quad \text{(III.44)}$$

En traçant $\log \beta$ en fonction de l'inverse de la température absolue, pour un degré de conversion donné, une ligne droite peut être obtenue. Sa pente de $-0.4567 \frac{E}{R}$ permet de calculer la valeur de l'énergie d'activation apparente. En plus, l'ordonnée à l'origine permet d'estimer la valeur du $\log A$.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] S.L. Madorsky, «Thermal degradation of organic polymer», Sons. Inc, New york, 1964.
- [2] M. Kathryn, Butler, «A Numerical Model for Combustion of Bubbling Thermoplastic Materials in Microgravity », Fire Research Division Building and Fire Research Laboratory, National Institute of Standards and Technology Gaithersburg, August 2002, MD 20899-8665.
- [3] A. Marcilla, M. Beltran, «Thermogravimetric kinetic study of poly (vinyl chloride) pyrolysis», Polymer Degradation and Stability, Vol. 48, 1995, pp 219-229.
- [4] F. Rodante, G. Catalani, S. Vecchio «Kinetic analysis of single or multi-step decomposition processes limits introduced by statistical analysis», Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 68, 2002, pp 689-713.
- [5] J.T. Sun, Y.D. Huang, G.F. Gong, H.L. Cao, «Thermal degradation kinetics of poly(methylphenylsiloxane) containing methacryloyl groups», Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, 2006, pp 339-346.
- [6] X. Li, M. Huang, «Thermal decomposition kinetics of thermotropic poly(oxybenzoate-co-oxynaphthoate) Vectra copolyester», Polymer Degradation and Stability,, Vol. 46, 1999, pp 81-90.
- [7] J.H. Chan, S.T. Balke, «The thermal degradation kinetics of polypropylene : Part III. Thermogravimetric analyses», Polymer Degradation and Stability, Vol. 57, 1997, pp 135-149.
- [8] J.W. Park, S.C.OH, H.P.Lee, H.T.Kim, K.O.Yoo «A kinetic analysis of thermal degradation of polymers using a dynamic method», Polymer Degradation and Stability, Vol.67, 2000, pp 535-540.
- [9] C. Albano, E.D. Freitas, «Thermogravimetric evaluation of the kinetics of decomposition of polyolefin blends», Polymer Degradation and Stability, Vol. 61, 1998, pp 289-295.
- [10] L.A. Perez-Maqueda, P.E. Sanchez-Jimenez, J.M. Criado, «Evaluation of the integral methods for the kinetic study of thermally stimulated processes in polymer science», Polymer, Vol. 46, 2005, pp 2950-2954.
- [11] S.C. Ng, J.M. Xu, H.S.O. Chan, «Thermal stability and kinetic study of conductive polymers containing phenylene and bithiophene units», Synthetic Metals, Vol. 110, 2000, pp 31-36.

Références bibliographiques du chapitre III

- [12] S. Montserrat, J. Malek, P. Colomer, «Thermal degradation kinetics of epoxy-anhydride resins : I. Influence of a silica filler», *Thermochimica Acta*, Vol. 313, 1998, pp 83-95.
- [13] L. Barral, F.J. Diez, S.G. Garabal, J. Lopez, B. Monteron, R. Montes, C. Ramirez, M. Rico, «Thermodegradation kinetics of a hybrid inorganic-organic epoxy system» , *European Polymer Journal*, Vol.41, 2005, pp 1662-1666.
- [14] C.H. Bamford, C.F.H. Tipper, «Comprehensive chemical kinetics», Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1975.
- [15] M. Biswas, A. Roy, «Conductivity, thermal stability, Dielectric and morphological characteristics of poly(N-vinylcarbazole) prepared in aqueous suspension», *Polymer*, Vol. 34, 1993, pp 2689-2912.
- [16] E.S. Freeman, Carroll, «The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate», *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 62, 1958, pp 394-397.
- [17] K. Chatterjee, C.M. Conrad, «Thermogravimetric analysis of cellulose», *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, Vol. 6, 1968, pp 3217-3233.
- [18] H.L. Friedman, «Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermo-gravimetry. Application to a phenolic plastic», *Journal of Polymer Science Part C : Polymer Letters*, Vol. 6, 1964, pp 183-195.
- [19] L. Reich, S.S. Stivala, «Elements of Polymer Degradation», McGraw-Hill, New York, N.Y., 1971.
- [20] Stivala S. S., Kimura J., Gabbay S. M., «Degradation and Stabilization of Polyolefins», Ed. N.S. Allen, Applied Science Publishers, London and New York, 1983.
- [21] H.E. Kissinger, «Reaction kinetics in differential thermal analysis», *Analytical Chemistry*, Vol. 29, 1957, pp 1702-1706.
- [22] A.W. Coats, J. P. Redfern, «Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data», *Nature*, Vol. 201, 1964, pp 68-69.
- [23] E. D. Rainville, «Special Functions», The Macmillan Company, New York, 1960.
- [24] H.H. Horowitz, G. Metzger, «A new analysis of thermogravimetric traces», *Analytical Chemistry*, vol. 35, 1963, pp 1464-1468.

Références bibliographiques du chapitre III

- [25] D.W.V. Krevlen, C. V. Heerden, F. Huntjens, J. Fuel, «Physicochemical aspects of the pyrolysis of coal and related organic compounds», Fuel, Vol. 30, 1951, pp 253-259.
- [26] J. R. MacCallum, J. Tanner, «The kinetics of thermogravimetry», European Polymer Journal, Vol. 6, 1970, pp 1033-1039.
- [27] T. Ozawa, «A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data», Bulletin of The Chemical Society of Japan, vol. 38, 1965, pp1881-1886.
- [28] J.H. Flynn, L.A. Wall, «A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data», Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, Vol. 4, 1966, pp 323-328.
- [29] C.D. Doyle, «Kinetic analysis of thermogravimetric data», Journal of Applied Polymer Science, Vol. 5, 1961, pp 285-292.

Chapitre IV

ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE

IV.1. OBJECTIF

Dans la présente étude, la technique RXR (reversibly crosslinking reaction) a été employée pour modifier le polyéthylène basse densité réticulée par trois systèmes différents. Dans le premier système, le PEBD a été réticulé avec seulement du peroxyde, dans le deuxième avec du peroxyde et l'accélérateur, et le troisième avec du peroxyde, l'accélérateur et le soufre. L'objectif principal de cette étude est de comparer les effets de chaque système de réticulation sur les propriétés structurales et thermiques du matériau obtenu à l'état final d'une part. Et d'autre part d'élucider son comportement thermique, à l'aide des méthodes mathématiques, en déterminant les valeurs des paramètres cinétiques du processus de la dégradation thermique du polyéthylène basse densité réticulé dans chaque formulation par les différents systèmes. Diverses techniques ont été employées aussi pour aboutir à cette fin qui sont l'analyse rhéologique dynamique (DRA), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la diffraction des rayons X (DRX). Les propriétés thermiques ont été, également, déterminées en utilisant l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) ainsi que l'analyse thermogravimétrique (TGA).

IV.2. MATERIAUX UTILISES

IV.2. 1. Résine

✓ Polyéthylène basse densité (PEBD)

Le PEBD utilisé dans cette étude est fabriqué par « Exxon Mobil » en Arabie Saoudite. Il est sous forme de granulés translucides et présente un indice de fluidité de 3 g/10min et une densité de 0.93.

IV.2. 2. Les réactifs

✓ Peroxyde

Le Di (ter-butyl peroxy isopropyl) benzène (DTBPIB) utilisé, est connu sous le nom de « Perkadox 14-40Bgr ». Il se trouve sous forme de granulés blancs. Il est fourni par « Akzo Nobel Polymer Chemicals B.V. Amersfoort, Aetherlands ».

Le Perkadox 14-40B-gr dont la structure est représenté sur la figure IV.1, est un peroxyde bifonctionnel, utilisé pour la réticulation des polyoléfines thermoplastiques. Il a une densité de 1.63 g/cm³ et une température de décomposition de 80 °C.

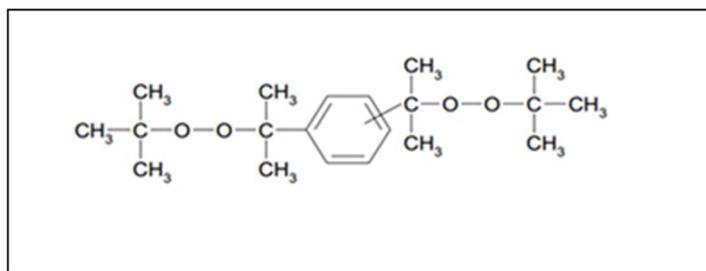


Figure IV.1: Formule chimique du DTBPIB [1].

Le DTBPIB se décompose sous l'effet thermomécanique par des réactions radicalaires. En se décomposant, il forme des oxy-radicaux réactifs qui peuvent se décomposer selon plusieurs mécanismes réactionnels.

✓ L'accélérateur

L'accélérateur utilisé dans cette étude est le « Disulfure de tétra-méthyle thiurame TMTDS ». Il se trouve sous forme de poudre blanche et il est commercialisé par la firme «Rhodia, France ». Sa formule moléculaire est $C_6H_{12}N_2S_4$. Il fait partie de la famille des sulfures de thiurame connus comme accélérateurs rapides. Le TMTDS est soluble dans le benzène, l'acétone, le chloroforme et l'alcool. Cependant, il est insoluble dans l'eau. Il a un point de fusion initial de $142^\circ C$. Il est employé comme accélérateur de vulcanisation dans l'industrie du caoutchouc naturel et synthétique et dans le latex. Il peut être, également, employé en tant qu'agent de vulcanisation [2,3]. Principalement utilisé dans la fabrication des pneus, des chaussures en caoutchouc, des câbles etc. Utilisé comme germicide et insecticide dans l'agriculture, aussi comme lubrifiants. Sa structure est représentée sur la Figure IV.2 [4].

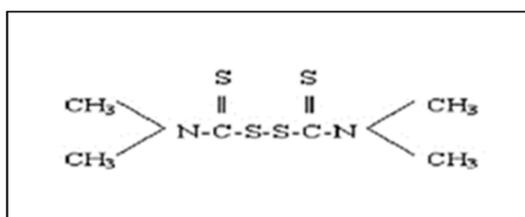


Figure IV. 2: Structure Chimique du Disulfure de tétra-méthyle thiurame [4].

Le TMTDS se décompose thermiquement en deux radicaux dithiocarbamyles avec la perte de CS_2 . Les deux radicaux peuvent agir l'un sur l'autre sélectivement et réversiblement avec les radicaux du carbone central, mais pas avec l'oxygène [5].

La réaction de décomposition du TMTDS est montrée sur la figure IV.3 :

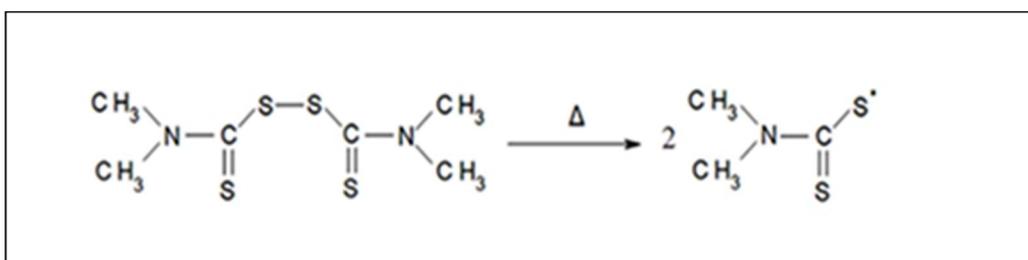


Figure IV.3: Mécanisme réactionnel de décomposition du TMTDS [5].

✓ **Le soufre**

Le soufre utilisé dans cette étude est fourni par la compagnie « Wuxi Huasbeng Chemical Additives » en Chine.

IV.3. PREPARATION DES MELANGES

Différentes formulations du polyéthylène basse densité (PEBD) ont été préparées et sont résumées dans le tableau IV.1. Le taux de peroxyde, l'accélérateur et le soufre ont été variés afin de voir les effets de ceux-ci sur les différentes propriétés du PEBD. En tout douze formulations ont été préparées et retenues pour les différentes analyses, quatre dans chaque système comparées à la référence (PEBD non modifié).

Tableau IV.1: Les différentes formulations des mélanges.

Formulation	PEBD (%)	Peroxyde (Pcr)	Accélérateur (Pcr)	Soufre (Pcr)
F ₀	100	0	0	0
F ₁	100	0.8	0	0
F ₂	100	1.6	0	0
F ₃	100	2.4	0	0
F ₄	100	3.2	0	0
F ₅	100	0.8	0.2	0
F ₆	100	1.6	0.4	0
F ₇	100	2.4	0.6	0
F ₈	100	3.2	0.8	0
F ₉	100	0.8	0.2	0.4
F ₁₀	100	1.6	0.4	0.8
F ₁₁	100	2.4	0.6	1.2
F ₁₂	100	3.2	0.8	1.6

Les différents mélanges ont été préparés à l'état fondu dans un plastographe de marque Brabender équipé d'un logiciel pour enregistrer le couple. Les formulations sont introduites dans la chambre du Brabender à une température de 170°C pendant trente minutes. Les deux rotors fonctionnent en contre rotation à une vitesse maximale de 150 tours/min.

IV.4. PREPARATION DES FILMS

Les mélanges résultants sont ensuite broyés dans un broyeur de marque DREHER avant de préparer des plaques d'une épaisseur moyenne de 1 mm ou des films selon la nécessité. La presse manuelle utilisée pour cet effet est de type PLYLAB fonctionnant à une température de 230°C. Un préchauffage des mélanges, pris en sandwich entre deux plaques métalliques, est réalisé pendant 5 min pour assurer une bonne fusion avant d'appliquer une pression de 1.5 MPa pendant 5 min. Le refroidissement des plaques est réalisé à l'air libre. Des échantillons ont été ensuite découpés suivant la norme requise pour

réaliser les différents tests. Les différentes étapes de préparation sont regroupées sur la Figure IV.4 :

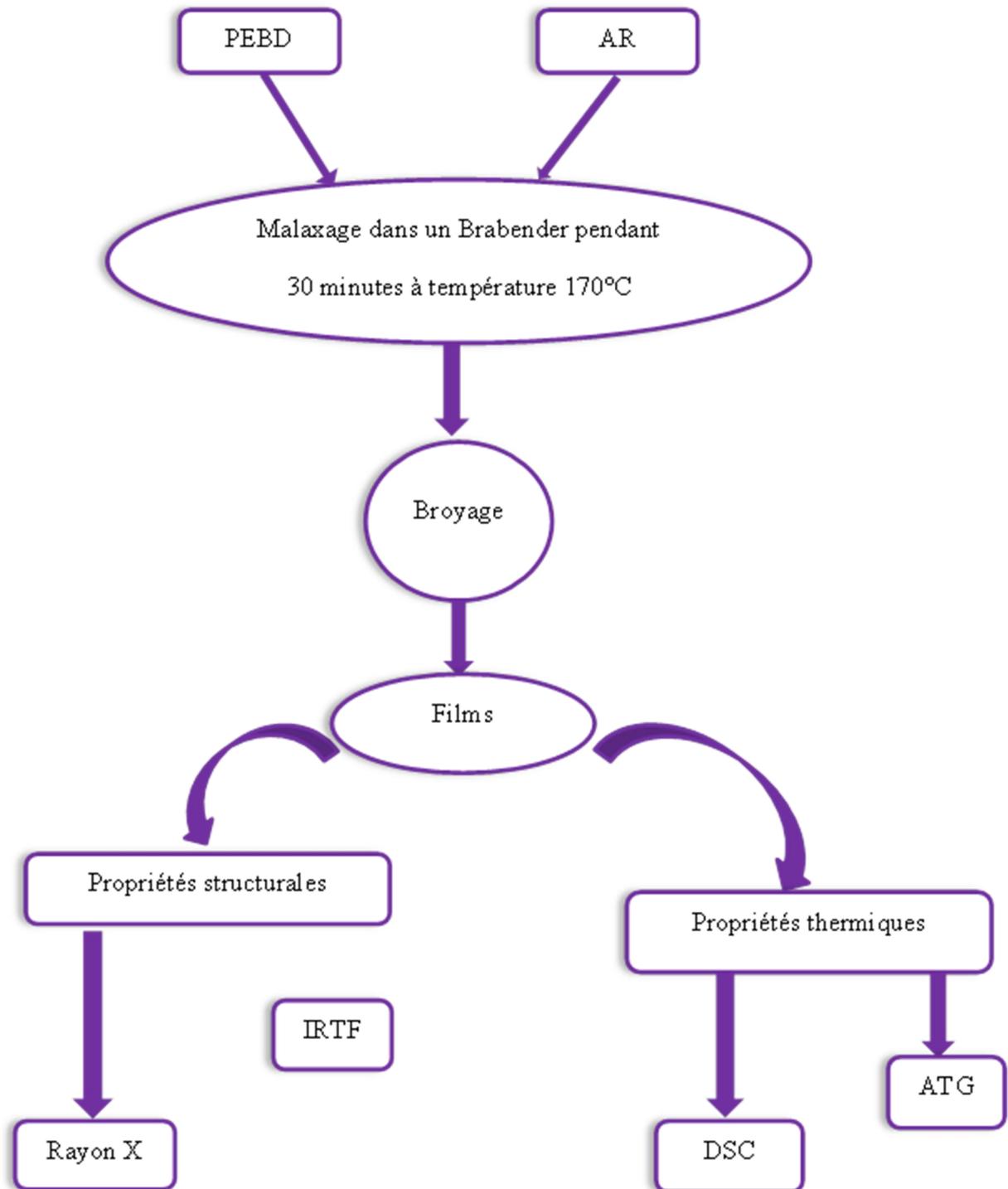


Figure IV.4: Différentes étapes de préparation des mélanges.

IV.5. TECHNIQUE D'ANALYSE

IV.5.1. Technique d'analyse rhéologique dynamique (DRA)

L'étude du comportement rhéologique dynamique (DRA) des différents matériaux obtenus après modification et l'évaluation de la réaction de réticulation sont considérées comme une méthode développée par Harpell et Walrod [6]. Dans laquelle on peut déterminer la cinétique de la réaction de réticulation. Le plastographe de type Brabender est l'équipement le plus approprié pour cette étude; il est composé essentiellement d'une chambre de malaxage thermo régulière dans laquelle il y a deux rotors d'une forme bien spécifique reliés à un moteur, ce dernier peut osciller sur son propre axe, en cas d'application d'un effort (résistance) mécanique résultant un couple (torque) qui est enregistré en fonction du temps. A l'état initial, le polymère fond et le couple diminue jusqu'à la valeur minimale τ_A . Quand la réticulation commence le couple augmente jusqu'à la valeur maximale τ_B . Ensuite, une faible diminution du couple est observée, pour atteindre au final un plateau stable au point C, généralement supérieur au point A. Le logarithme de $(\tau_t - \tau_A)$ est tracé en fonction du temps. Où τ_t , signifie la valeur du couple au temps t. Quand la pente de cette courbe est presque linéaire, la réaction de réticulation est du premier ordre et comprend la réaction principale. Toutefois, l'équipement utilisé pour les polyoléfinés contenant un carbone secondaire comme dans le cas du polyéthylène sous l'action du peroxyde, devient très utile pour différencier le comportement de réticulation du PP isotactique par rapport à d'autres matériaux.

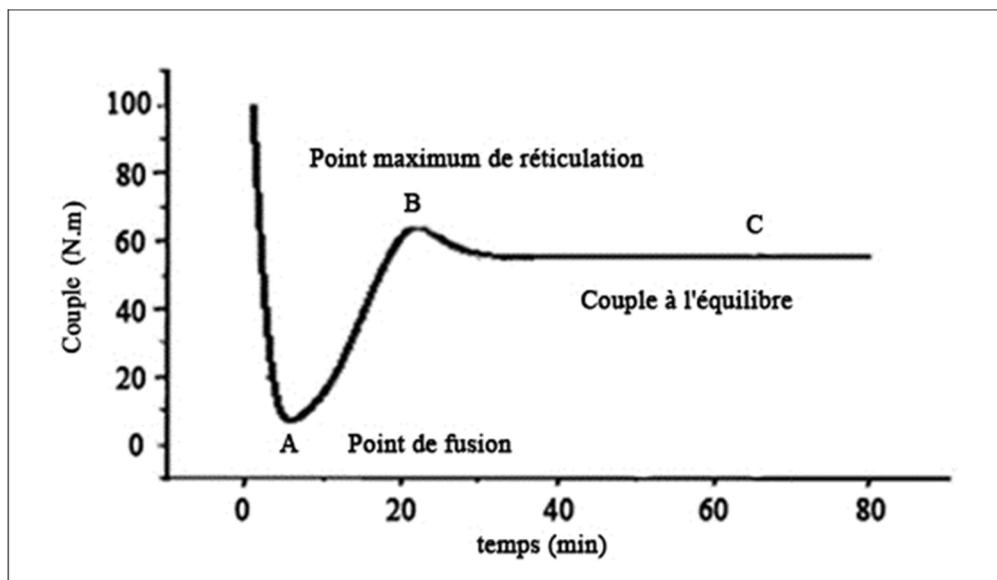


Figure IV.5: Evolution du couple en fonction du temps pour une polyoléfine réticulée [6].

IV.5.2. Détermination du taux de gel

Dans le cadre de cette étude, le taux du gel est mesuré en utilisant la norme ASTM D2765–01. Les échantillons sont broyés en très fines particules avant de les immerger dans le xylène à 130 °C pendant 12 heures. Après l'extraction de la partie soluble, ils sont retirés et pesés après séchage dans une étuve à 145 °C. Le degré de réticulation est calculé suivant cette relation [7] :

Taux de gel = 100 – extrait en pour cent

La détermination du taux d'extrait s'effectue comme suit:

Extrait, % = (la perte en masse lors de l'extraction) / (la masse initiale de l'échantillon – la masse de la charge)

Extrait, % = $[(m_3 - m_4) / (m_2 - m_1)] \times 100$

Où,

m_1 est la masse de la poche (scellé sur trois côtés et un côté est ouvert),

m_2 est la masse de l'échantillon avec la poche (scellé sur trois côtés, un côté ouvert),

m_3 est la masse de l'échantillon avec la cage, après avoir été agrafé et fermé,

m_4 est la masse de l'échantillon avec la cage après extraction et séchage.

IV.5.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet de distinguer les bandes caractéristiques des principales fonctions chimiques d'un matériau à partir de la détection des modes de vibration caractéristiques des liaisons chimiques [8]. Il s'agit d'un outil indispensable pour montrer les modifications chimiques induites. Ainsi, un échantillon irradié par un faisceau infrarouge subit des vibrations moléculaires et absorbe une partie de l'énergie incidente. Son spectre infrarouge présente donc des bandes d'absorption dont les fréquences sont caractéristiques de la nature chimique du composé [9].

Dans cette étude les spectres IR des différents échantillons ont été enregistrés en mode absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de modèle Perkin Elmer Spectrum série GX. Un balayage des nombres d'ondes de 4000 à 400 cm^{-1} a été effectué avec une résolution spectrale de 1 cm^{-1} et 60 enregistrements pour chaque spectre.

IV.5.4. Diffraction des rayons x aux grands angles (DRX)

La diffraction des rayons X aux grands angles (DRX), permet de détecter les atomes qui composent l'échantillon à analyser et en quelles proportions. Mais elle ne renseigne pas sur l'organisation des atomes et sous quelle forme chimique sont-ils.

La DRX est une technique non destructrice qui s'utilise sur la matière cristalline, c'est à dire principalement les roches, les métaux, les céramiques, et certains produits organiques. Elle permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation. La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à suivre l'intensité du rayon X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence. Ce phénomène est appelé diffusion de Rayleigh. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées " pics de diffraction ", peuvent être déterminées par la loi de Bragg:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (\text{IV.1})$$

Où,

d est la distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques consécutifs ;

θ est le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

n est l'ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ la longueur d'onde des rayons X [10].

Dans notre étude, les spectres ont été enregistrés en utilisant un appareil de type «Bruker D₈» équipé d'un tube à anticathode de cuivre et d'un monochromateur.

IV.5.5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique, elle fournit des informations sur les températures auxquelles se produisent les transitions, ainsi que sur la mesure quantitative de l'enthalpie associée. Des températures de transitions thermodynamiques du premier ordre (fusion) ou de second ordre

(transition vitreuse) peuvent être aussi déterminées. Une courbe de DSC typique pour un polymère semi-cristallin est montrée sur la (Figure IV.6). Sur cette figure on constate un premier palier qui correspond à la transition vitreuse, un pic exothermique de cristallisation (transformation de la matière amorphe en matière cristalline) et le pic endothermique de fusion. A des températures suffisamment élevées, le polymère peut se décomposer si la température de stabilité thermique du polymère est dépassée, des réactions de dégradation peuvent avoir lieu. Ces réactions peuvent être exothermiques ou endothermiques, selon la nature chimique du polymère et l'atmosphère environnant (inerte ou oxydative) [11].

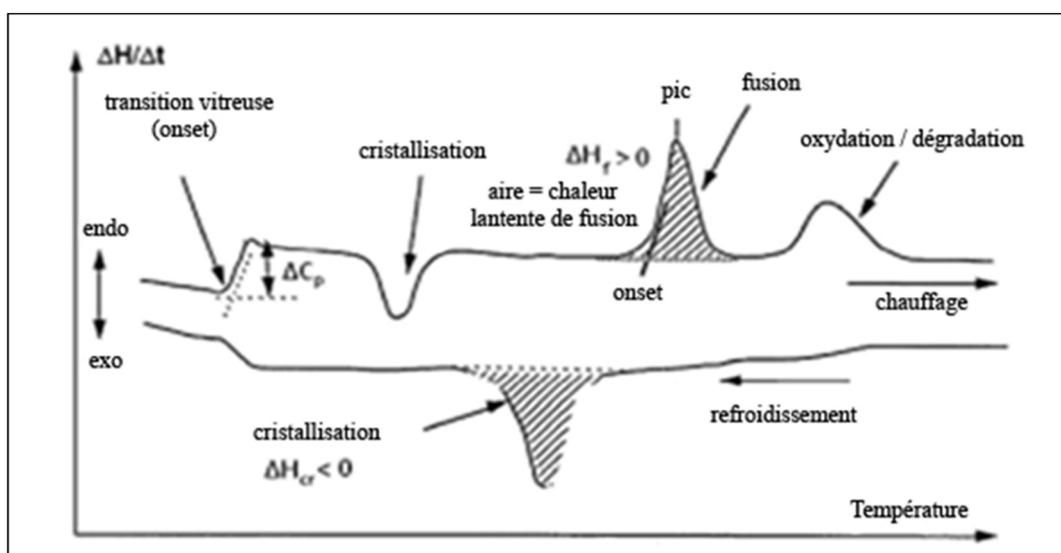


Figure IV.6: Thermogramme de DSC caractéristique d'un polymère semi- cristallin [11].

Le calorimètre utilisé dans cette étude est de type PERKIN ELMER AD4 piloté par un logiciel « PYRIS V 3.0 ». Cet appareil a été étalonné avec un échantillon d'indium, placé dans les mêmes conditions que les échantillons à étudier, lors d'un chauffage à 10 °C/min. La masse prise de ces échantillons est d'environ 10 mg et les capsules en aluminium sont soumises à un flux d'azote afin d'éviter toute oxydation.

Les expériences ont été effectuées selon le cycle thermique suivant:

- ✓ Descente en température de $T = 25\text{ °C}$ à $T = -70\text{ °C}$ avec une vitesse de 5 °C/min ,
- ✓ Montée en température de -70 à 200 °C avec une vitesse de 5 °C/min ,
- ✓ Maintien de la température à 200 °C pendant 5 min pour effacer l'historique thermique,
- ✓ Descente en température de 200 °C à -70 °C avec une vitesse de 5 °C/min ,

- ✓ Maintien à -70°C pendant 5 min,
- ✓ Montée en température de -70 à 200°C avec toujours la même vitesse.

Les températures de fusion et de cristallisation ont été déterminées, respectivement, au maximum du pic endothermique et du pic exothermique alors que les enthalpies de fusion et de cristallisation sont données par leurs surfaces respectives.

IV.5.6. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG), est une technique permettant d'étudier le comportement des matériaux lorsqu'ils sont soumis à un chauffage isotherme ou dynamique. Cette technique est basée sur la variation de la masse d'un échantillon au cours d'un essai en fonction du temps (méthode isotherme) ou de la température (méthode dynamique) [12].

Cette méthode est classiquement utilisée pour étudier la dégradation d'un large domaine de matériaux, et notamment les polymères. Les données de TGA peuvent fournir des informations sur la stabilité thermique des différents matériaux polymères, le taux des produits volatils dégagés et la quantité du résidu lors d'un test thermogravimétrique à des conditions contrôlées. Les expériences peuvent être isothermes ou non isotherme. L'analyse thermogravimétrique différentielle (DTG) est obtenue en faisant la dérivée instantanée de la perte de poids par rapport au temps et permet d'identifier la gamme de température au cours de laquelle les différentes étapes de la décomposition thermique de prendre place et l'ordre dans lequel elles se produisent. En plus de la vitesse de décomposition, la chaleur impliquée dans le processus de décomposition est également d'intérêt [11].

Dans cette étude nous avons utilisé un appareil de type TA Q500. Il est composé d'une nacelle à échantillon mené d'une microbalance de grande précision. La nacelle est introduite dans un four permettant de soumettre l'échantillon à une rampe en température de 25°C à 800°C avec une vitesse de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sous un flux de gaz inerte (N_2). Tous les échantillons ont été précédemment séchés à 60°C pendant 24h sous vide.

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] A.L. Gerg, «Organic Peroxides as Cross-Linking Agents», Akzo Chemicals B.V, Amersfoort, the Netherlands, pp 835-861.
- [2] Fiche Technique de perkadox14-40b-gr DTBPIB fournit par Akzonobel polymere chemicals B.V, Amersfoort, the Netherlands, ROW XL 65125.03, 2008.
- [3] R.L. Zapp, F.P. Ford, «Stability of the vulcanized crosslink in Rubbers, Theory and Application», Journal of Applied Polymer Science, Vol. 2, 2009, pp 97-113.
- [4] M. Gordon, «Kinetics and Mechanism of Accelerated Sulfur Vulcanisation», Journal of Applied Polymer Science, Vol. 5, 2007, pp 485-498.
- [5] X. Drooghaag, D.D.J. Rousseaux, G.R.P. Henry, M. Sclavons, V. Carlier, J. Marchand-Brynaert, «Mediate melt functionalisation of polypropylene», Polymer Degradation and Stability, Vol. 95, 2010, pp 342-345.
- [6] G.A. Harpell, D.H. walrod, «In plastics additives Handbook», 4Th Edition, EDS. Hanser: Munich, Chap 17, 1993.
- [7] ASTM D2765-01, «Standard test methods for determination of gel content and swell ratio of crosslinked ethylene plastics», ASTM International, West Conshohocken, 2001.
- [8] I. Mkacher , «Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques», Thèse de doctorat, Mécanique-Matériaux, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, 2012.
- [9] S. I. Hafsaoui, «Etude et modelisation de la stabilite thermique et des proprietes des polyamides au cours du rotomoulage», Thèse de doctorat, Mécanique et Matériaux, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, 2013.
- [10] S. Khellaf, «Reticulation, mecanisme reactionnel du polypropylene isotactique et du polypropylene isotactique reticule», Thèse Doctorat, Génie des Polymères, Université Ferhat Abbas, Sétif-1-, 2012.
- [11] L. Zaidi, «Etude de la dégradation thermique de polymères soudables : Cas des réseaux de distribution de gaz naturel», Thèse Magister, Energetique, Universite Badji Mokhtar Annaba, 2011.
- [12] A.C. Bravo, «Elaboration de céramiques transparentes de Yb: Sc2O3 pour applications laser», Thèse de doctorat, Matériaux Céramiques et Traitements de Surface, Universite de Limoges, Paris, 2008.

Chapitre V
RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

V.1. ETUDE RHEOLOGIQUE DYNAMIQUE (DRA) DU PEBD RETICULE

L'étude du comportement rhéologique dynamique du PEBD vierge et modifié par réticulation est représentée dans la figure V.1. Celle-ci représente la variation du couple en fonction du temps pour les différentes formulations F_0 , F_2 , F_6 et F_{10} . La courbe correspondante à F_0 caractérise le comportement du PEBD non modifié, dans laquelle on observe une augmentation brusque du couple jusqu'au point D, ce qui est due à la grande résistance fournie par les granulés à l'état solide. Au-delà de ce point sa valeur commence à diminuer, ceci peut être attribué au début de la fusion du PEBD jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur minimale au point A, correspondante à la fusion totale du PEBD. En dépassant le point A, la valeur du couple reste constante, décrivant un palier donnant une indication de la viscosité finale du polymère en question [1].

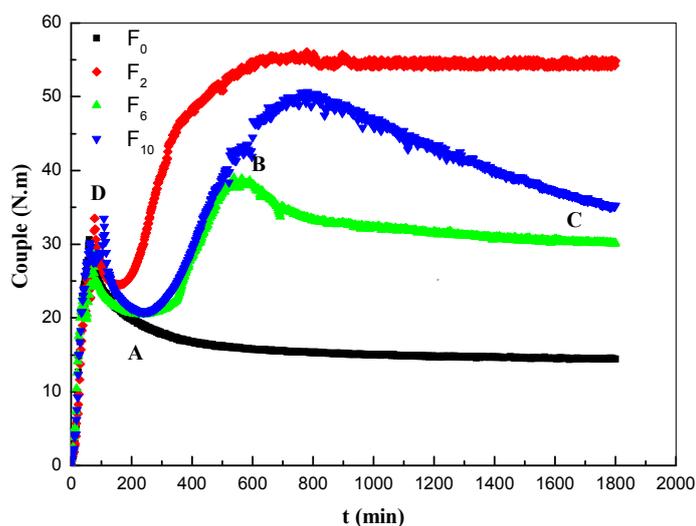


Figure V.1 : Rhéogrammes des formulations réticulées F_2 , F_6 , F_{10} et du PEBD non modifié.

Les autres courbes décrivent le comportement du PEBD modifié par les agents de réticulation dans les formulations respectives F_2 , F_6 et F_{10} . D'après cette figure, on constate que la valeur du couple pour les différentes formulations obtenues, diminue jusqu'à atteindre la valeur minimale (τ_A), le point A représente le passage de l'état solide à l'état fondu. Ensuite, la valeur de celui-ci augmente jusqu'à une valeur maximale (τ_B) qui correspond au point B. Cette augmentation montre que la réaction de réticulation a eu lieu, suivie par une diminution partielle du couple jusqu'à ce qu'un palier apparaisse et se termine

au point C (τ_C , valeur du couple au point C) qui est supérieure à τ_A . La valeur τ_C dépend de la teneur en agent de réticulation.

Le principe de la réaction de réticulation consiste à créer des macro-radicaux à partir des radicaux formés de la décomposition du peroxyde et de l'accélérateur, puis à les stabiliser par des groupements actifs de soufre.

En général, ce type de phénomène montre une augmentation de la valeur du couple aux points B et C avec l'augmentation de la concentration d'agents de réticulation alors que le temps nécessaire pour atteindre ces deux points diminue. Dans le premier système, présence du peroxyde seul, la valeur du couple est la plus élevée par rapport aux deux autres systèmes. Dans le deuxième (peroxyde et accélérateur), le couple est plus faible relativement que dans le cas du troisième système (peroxyde, accélérateur et soufre), qui présente une phase intermédiaire entre les deux autres systèmes. Le même comportement a été trouvé dans chaque série pour les différentes concentrations d'agents de réticulation utilisées dans les différentes formulations. Le Tableau V.1 résume les valeurs de τ_B et τ_C obtenues dans les différents systèmes.

Pour confirmer d'une part la reproductibilité des mesures du couple et l'existence de la réaction de réticulation, nous avons procédé à la détermination du taux de gel selon la norme ASTM D2765-01, pour les échantillons préparés dans les différentes formulations élaborées. Il a été observé que l'utilisation du soufre engendre un taux de gel plus élevé. Ce dernier augmente avec l'augmentation des concentrations d'agents de réticulation.

Pour confirmer ou infirmer l'existence du phénomène de réversibilité après chauffage, des films ont été préparés par compression à 230 °C et à sous une pression de 1,5 MPa pendant 5 minutes. Dans le premier système, il a été observé pour les concentrations utilisées du peroxyde, que les échantillons ne retournent pas à l'état fondu après chauffage, mais ces films se sont décomposés.

Tableau V.1: Valeurs du τ_B , τ_C et du taux de gel pour les différents systèmes.

Formulation	τ_B (N.m)	τ_C (N.m)	Taux de gel (%)
F1	42.8	38.1	38.8
F2	55.8	54.9	54.2
F3	61.6	60.5	63.4
F4	72.9	71.0	75.2
F5	28.9	21.3	16.7
F6	38.8	30.2	20.9
F7	42.0	35.6	26.6
F8	49.5	43.9	66.9
F9	29.9	24.7	27.1
F10	50.7	35.3	49.3
F11	65.4	47.8	61.6
F12	70.6	57.9	72.8

Pour mettre en évidence ce phénomène, la technique de photographie pour les trois systèmes a été utilisée. La Figure V.2, montre l'image de l'échantillon F₄, où le film est dégradé. En conséquence, ceci indique que la réticulation de ce système est traditionnelle. Contrairement à ce phénomène mis en évidence dans le premier système, il a été observé le cas inverse dans le deuxième et le troisième système, dans lesquels les séries d'échantillons ont pu former des films. Ceci est illustré sur la même figure V.2 dans le cas des échantillons F₈ et F₁₂. Les films formés peuvent être retraités, ce qui démontre leur réversibilité. En se basant sur ces résultats, dans ce qui suivra, les caractérisations effectuées après ont été limitées seulement aux échantillons du deuxième et troisième système.



Figure V.2 : Images optiques des films préparés à partir des échantillons contenant 3.2% de peroxyde dans les trois systèmes.

V.2. RESULTATS DE SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR)

Les spectres infra-rouge des PEBD non modifié (F_0) et réticulés (F_5 , F_6 , F_7 et F_8) et (F_9 , F_{10} , F_{11} et F_{12}) sont illustrés dans les figures respectives V.3 (a) et (b).

D'après les spectres caractérisant les différents PEBD réticulés (Figure V.3), on observe en plus des bandes caractéristiques du PEBD quelques bandes additionnelles, résultant du changement de la structure dans les différentes compositions.

Cette même figure montre les différents spectres obtenus par FTIR des différents échantillons dans le deuxième et le troisième système. On observe que les bandes caractéristiques sont similaires dans les deux systèmes. Deux bandes remarquables centrées à 2900 cm^{-1} et à 1470 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation de la liaison C-H et aux vibrations de déformation du groupement CH_2 . On constate également, l'existence d'une double bande qui apparaît vers $730\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. Celle-ci est attribuée aux vibrations de balancement de la liaison C-H dans le CH_2 . Cette double bande apparaît seulement lorsque la partie cristalline du polyéthylène est présente dans le mélange, tandis que la bande unique, est observée lorsque le polyéthylène est amorphe [2].

D'après ces résultats, on note une différence entre le spectre du PEBD non modifié et ceux réticulés. Dans les spectres correspondants aux formulations réticulées, on peut observer l'existence d'une bande située à 3400 cm^{-1} , qui est assignée aux vibrations d'élongation du groupement OH. L'intensité de cette bande augmente avec la teneur des agents de réticulation. Cette dernière est beaucoup plus visible dans le deuxième système que dans le troisième.

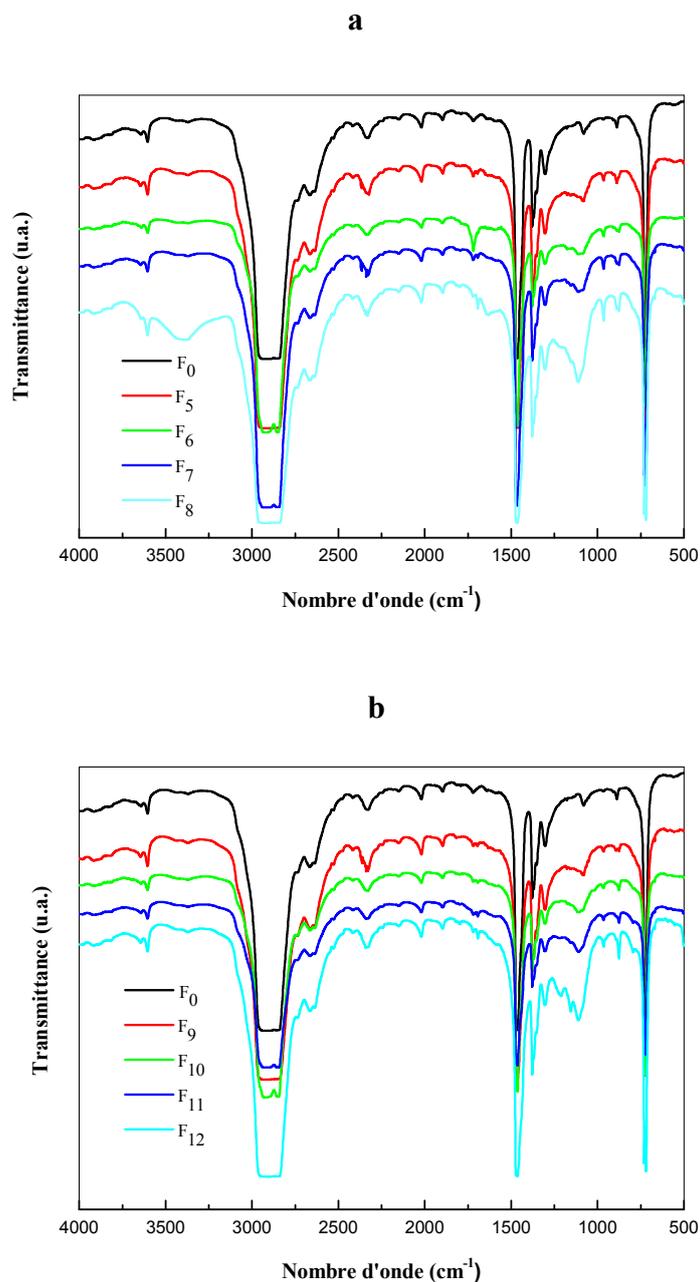


Figure V.3: Superposition des spectres FTIR du PEBD réticulé avec les agents de réticulation : a) deuxième système, b) troisième système.

Dans le troisième système, dans lequel la réticulation a été faite par le soufre, l'accélérateur et le peroxyde, on a constaté l'apparition de deux nouvelles faibles bandes situées respectivement aux environs de 500 cm^{-1} et 1150 cm^{-1} . Ces bandes peuvent être assignées, respectivement, aux vibrations d'élongation de la liaison S-S et à la liaison C-S. On a noté que ces dernières n'apparaissent pas dans les spectres correspondants au deuxième système, où les agents réticulant sont le peroxyde et l'accélérateur.

Par contre on a remarqué pour les deux systèmes, l'apparition d'une faible bande centrée à 875 cm^{-1} provenant du balancement de N-H. Ceci est une indication que

l'accélérateur a réagi également. Une bande d'absorption trans-vinylène centrée à 965 cm^{-1} et 1110 cm^{-1} , pouvant être attribuée aux vibrations l'élongation de C=S a été aussi observée. Les bandes situées aux environ de 475 cm^{-1} appartiennent aux vibrations d'élongation de S-S. Leurs intensités varient proportionnellement avec la teneur des agents de réticulation ajoutés (voir Figure V.4).

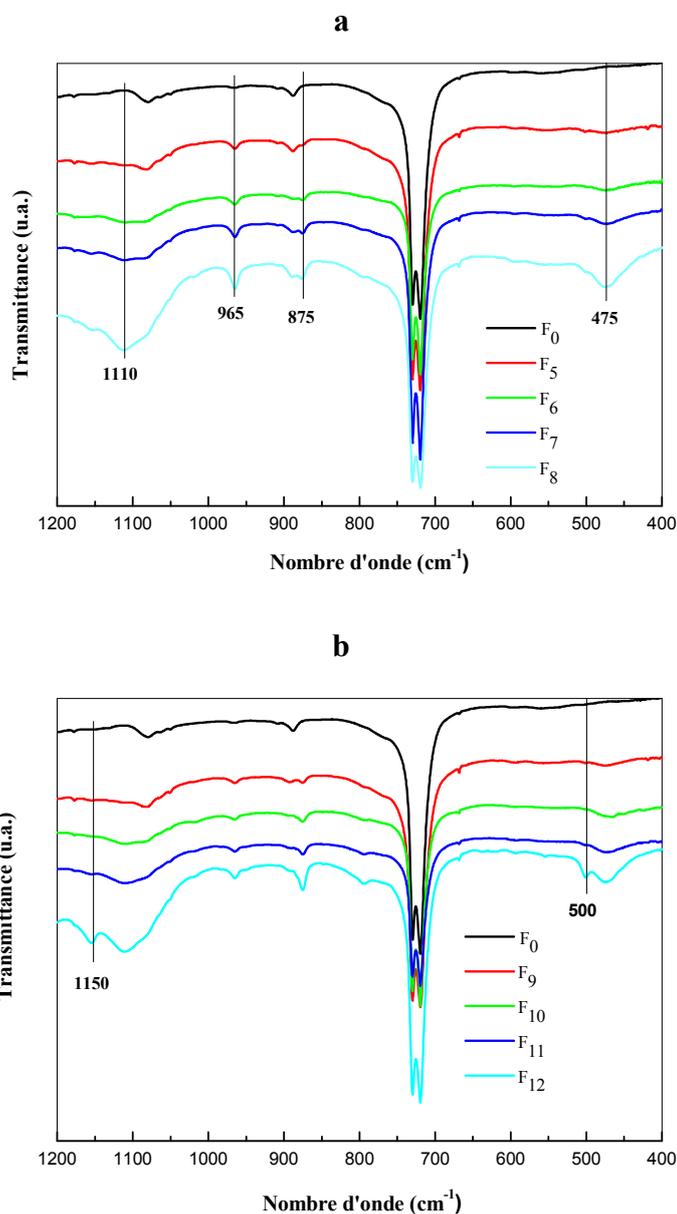


Figure V.4: Superposition des spectres FTIR dans la zone $1200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ du PEBD réticulé avec les agents de réticulation : a) deuxième système, b) troisième système.

V.3. RESULTATS DE DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

La Figure V.5 présente les diffractogrammes DRX du PEBD vierge et du PEBD réticulé dans les deux systèmes (F₅, F₆, F₇ et F₈) et (F₉, F₁₀, F₁₁ et F₁₂). On peut observer trois principaux pics: deux pics pointus à 21,5° et à 23,8°, et un large halo. Les deux pics pointus, assignés aux plans (110) et (200) sont des pics cristallins de réflexion du cristal orthorhombique du polyéthylène. L'intensité de ces deux pics diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration des agents de réticulation. Le large halo est attribué à la partie amorphe du polymère. Son intensité augmente avec l'augmentation des agents de réticulation utilisés [3].

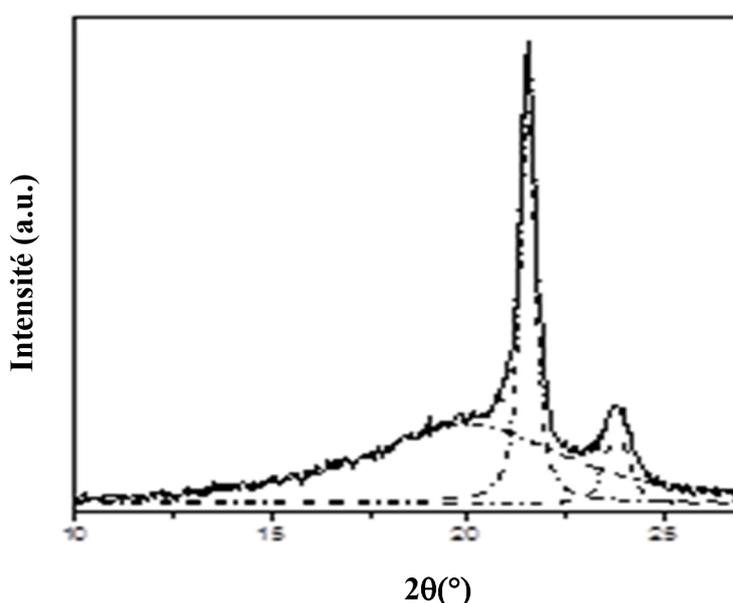


Figure V.5: Diffractogrammes DRX du PEBD vierge.

A partir de ces diffractogrammes, le degré de cristallinité (χ_c) est calculé en utilisant l'équation (IV.1) suivante [4,5] :

$$\chi_c^{DRX} = \frac{I_c}{I_a + I_c} \quad (\text{V.1})$$

I_c et I_a sont les intensités intégrées correspondantes respectivement aux phases cristallines et amorphes. La déconvolution des profils a été effectuée pour intégrer les différents pics.

La dimension des cristallites L_c des échantillons PEBD non modifié et réticulés, a été calculée par l'équation de Scherrer [6] donnée par l'équation (IV.2).

$$L_c^{DRX} = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{V.2})$$

Où :

λ , est la longueur d'onde des rayons X qui est égale à 0,154 nm,

β , est la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du profil d'intensité de diffraction,
 θ , est l'angle de Bragg.

La taille des cristallites et l'intensité obtenues sont rassemblées dans le tableau V.2. D'après les résultats issus de l'analyse DRX, on observe que le taux de cristallinité est plus faible dans le cas du second système et diminue lorsque la teneur en agent de réticulation augmente. La même évolution est obtenue dans le cas de la taille des cristallites. Ceci est dû à la mobilité restreinte des chaînes du polyéthylène provoquée par la présence des points de réticulation (les nœuds de réticulation).

Tableau V.2: Paramètres structuraux des différents échantillons obtenus par analyse DRX.

Formulation	$2\theta^{110}$ (°)	d^{110} (Å)	β^{110} (°)	χ_c^{DRX} (%)	L_c^{110} (Å)
F0	21.54	4.12	0.48	34.0	177
F5	21.48	4.13	0.46	36.7	184
F6	21.57	4.11	0.55	31.3	153
F7	21.22	4.18	0.47	27.3	179
F8	22.01	4.03	0.66	26.0	128
F9	21.47	4.13	0.43	31.1	196
F10	21.51	4.13	0.49	30.9	172
F11	21.56	4.12	0.48	35.5	176
F12	21.58	4.11	0.48	38.4	175

Où: (d^{110}), représente l'espace cristallin interplanaire, (β^{110}) est la largeur totale à demi-angle maximal de cristallinité (χ_c^{DRX}), et (L_c^{110}) représente la taille des cristaux.

V.4. RESULTATS DE L'ANALYSE PAR CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE (DSC)

Les Figures V.6 et V.7 montrent les thermogrammes de DSC enregistrés lors du cycle de chauffe et de refroidissement des différents échantillons à une vitesse de 5°C/min. Ces thermogrammes ont permis de déterminer les températures de fusion T_f et de cristallisation T_c , ainsi que les enthalpies de fusion ΔH_f et de cristallisation ΔH_c de nos échantillons qui sont rassemblés dans le tableau V.3.

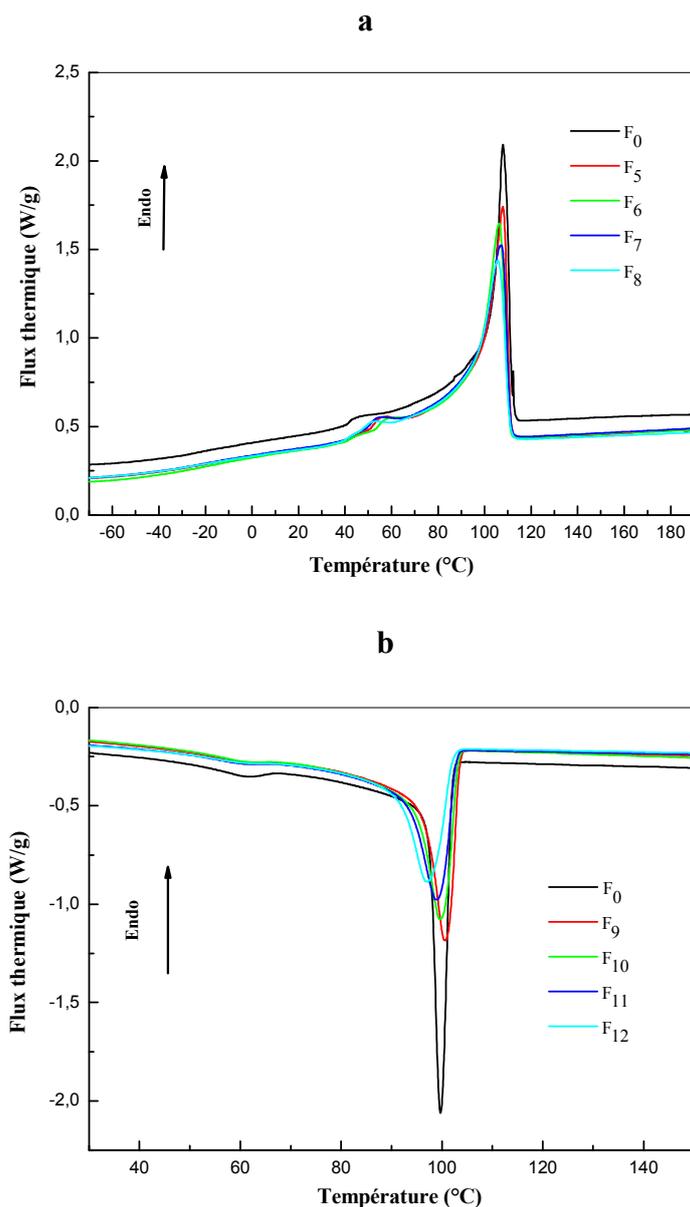


Figure V.6: Thermogrammes DSC du premier cycle de chauffage (a) et de refroidissement (b) du PEBD réticulé avec du peroxyde et l'accélérateur.

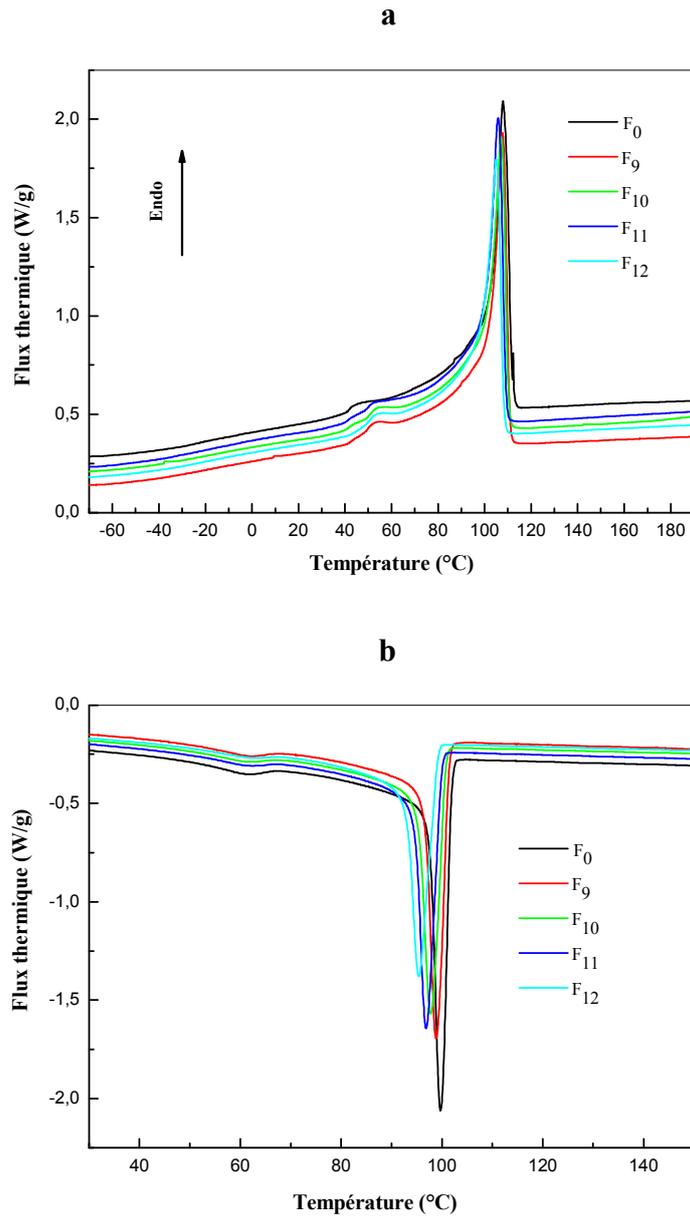


Figure V.7: Thermogrammes DSC du premier cycle de chauffage (a) et de refroidissement (b) du PEBD réticulé avec du peroxyde/accélérateur/soufre.

En plus, le taux de cristallinité de ces échantillons a été calculé en utilisant les valeurs des enthalpies de fusion selon l'équation suivante (IV.3) [7] :

$$x_c^{DSC} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (\text{V.3})$$

Où :

ΔH_f , est l'enthalpie de fusion DSC obtenue à partir du pic endothermique de la DSC,

$\Delta H_f^0 = 293 \text{ J/g}$ est l'enthalpie de fusion du polyéthylène considéré cristallin à 100 %,

$T_f^0 = 418.5 \text{ K}$ est la température de fusion du polyéthylène à l'équilibre.

La taille des cristallites peut-être également calculée en utilisant la température de fusion au moyen de l'équation de Thomson-Gibbs [8] selon l'équation (V.4) comme suit :

$$L_c^{DSC} = \frac{2\sigma \cdot T_f^\circ}{\frac{T_f^\circ}{T_f} \Delta H_f^\circ \cdot \rho_c} \quad (\text{V.4})$$

Où :

$\sigma = 93 \text{ mJ/m}$, est l'énergie libre de surface de pliage et $\rho_c = 1 \text{ g/cm}^3$ est la densité de la phase cristalline [8].

La réticulation implique une augmentation du degré de cristallinité du PEBD réticulé par rapport au PEBD non modifié. Le degré de cristallinité diminue en fonction de l'augmentation du taux de réticulation, en particulier dans les échantillons modifiés avec l'incorporation de soufre dans le procédé. En plus de ceci, aucune variation de la taille des cristaux n'est observée avec l'augmentation de l'agent de réticulation.

Cette variation est plus évidente dans le processus de refroidissement où la température est décalée vers les valeurs les plus basses. Ceci peut être expliqué par la perturbation des mouvements des chaînes des macromolécules dans les sites de réticulation dans le réseau tridimensionnel. En conséquence, ceci empêche les chaînes du polyéthylène à former des sphérolites de taille régulière pendant la cristallisation [3].

Dans le cas de la série d'échantillons utilisant le soufre (troisième système), ces variations sont plus importantes que celles du deuxième système. Il est important de mentionner que les valeurs obtenues sont en concordance avec celles estimées précédemment, bien que les valeurs tirées de l'analyse DSC sont légèrement plus élevées que celles estimées par DRX.

Le tableau V.3 rassemble les valeurs de température ainsi que les enthalpies de fusion et de cristallisation, le degré de cristallinité et la taille des cristallites obtenues par la technique de DSC.

Tableau V.3: Températures de fusion (T_f), de cristallisation (T_c), enthalpies de fusion et de cristallisation (ΔH_f , ΔH_c) des différents échantillons ainsi que le degré de cristallinité (χ_c^{DSC}) et la taille des cristaux (L_c^{DSC}) obtenue par DSC.

Formulation	T_c (C°)	T_f (C°)	ΔH_c (J/g)	ΔH_f (J/g)	χ_c^{DSC} (%)	L_c^{DSC} (nm)
F0	99.7	107.9	118.3	122.1	41.7	7.09
F5	100.6	107.8	119.0	134.0	45.7	7.07
F6	99.6	106.3	122.4	129.6	44.2	6.80
F7	98.9	107.0	115.1	132.9	45.4	6.92
F8	97.0	105.6	102.9	127.4	43.5	6.69
F9	98.9	107.7	115.1	130.8	44.6	7.05
F10	97.8	107.2	105.7	127.8	43.6	6.96
F11	96.8	105.8	106.3	131.1	44.7	6.71
F12	95.5	105.1	100.9	120.8	41.2	6.59

V.5. RESULTATS DE LA CARACTERISATION PAR (ATG) ET (ATG/DTG)

V.5.1. Effet de la concentration des agents de réticulation

L'analyse ATG a été conduite sur des échantillons de PEBD dans les deux systèmes de réticulation pour évaluer la stabilité thermique des matériaux. La Figure V.8 montre les courbes thermogravimétriques, à partir desquelles, une légère différence est observée entre le PEBD non modifié et PEBD réticulé dans le deuxième système.

Cependant, une différence significative est observée entre le PEBD non modifié et le PEBD réticulé par le troisième système. Ce dernier présente une stabilité thermique plus élevée. Les courbes sont presque semblables pour tous les échantillons, bien que la décomposition des échantillons réticulés ait lieu à des températures plus élevées que pour le PEBD non modifié. Cette augmentation est due à la présence du soufre dans le troisième système.

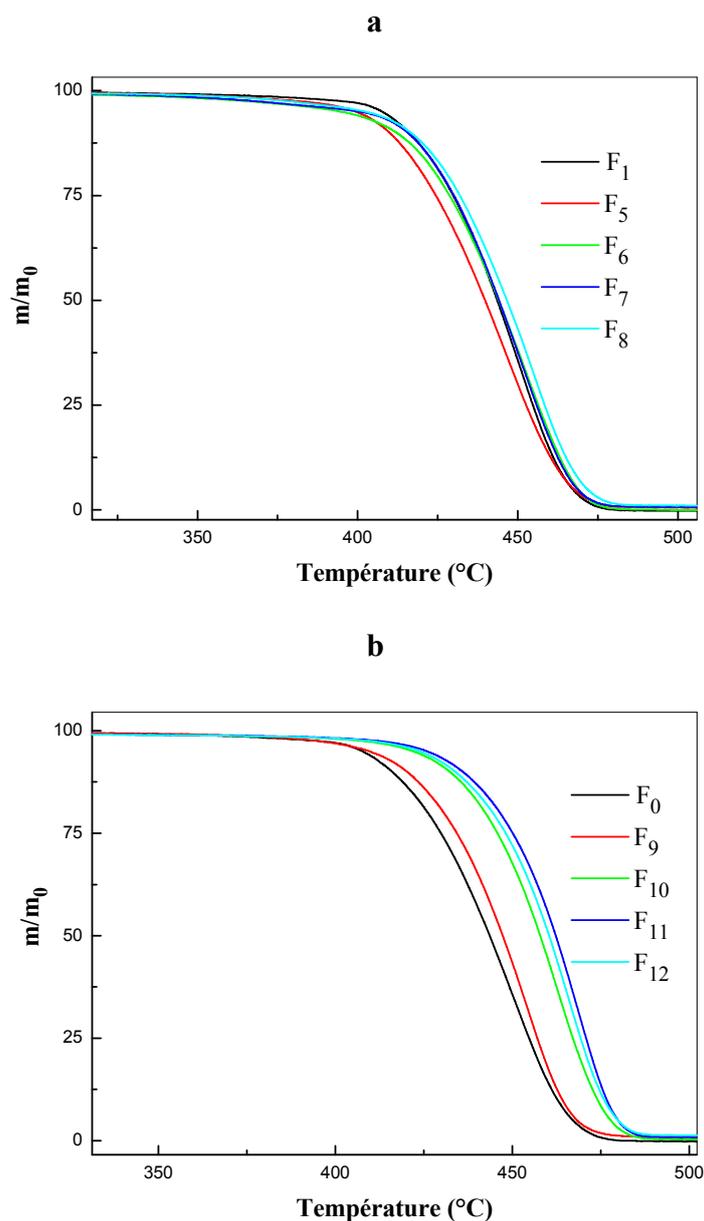


Figure V.8: Thermogrammes thermogravimétriques des échantillons dans les deux systèmes de réticulation obtenues à la vitesse de chauffe de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, (a) deuxième système et (b) troisième système.

Les thermogrammes différentiels DTG, également présentés sur la Figure V.9, montrent un processus de décomposition unique et les températures relatent une vitesse de décomposition maximale pour chaque matériau. Une légère différence est également observée entre le PEBD non modifié et le PEBD réticulé dans le deuxième système.

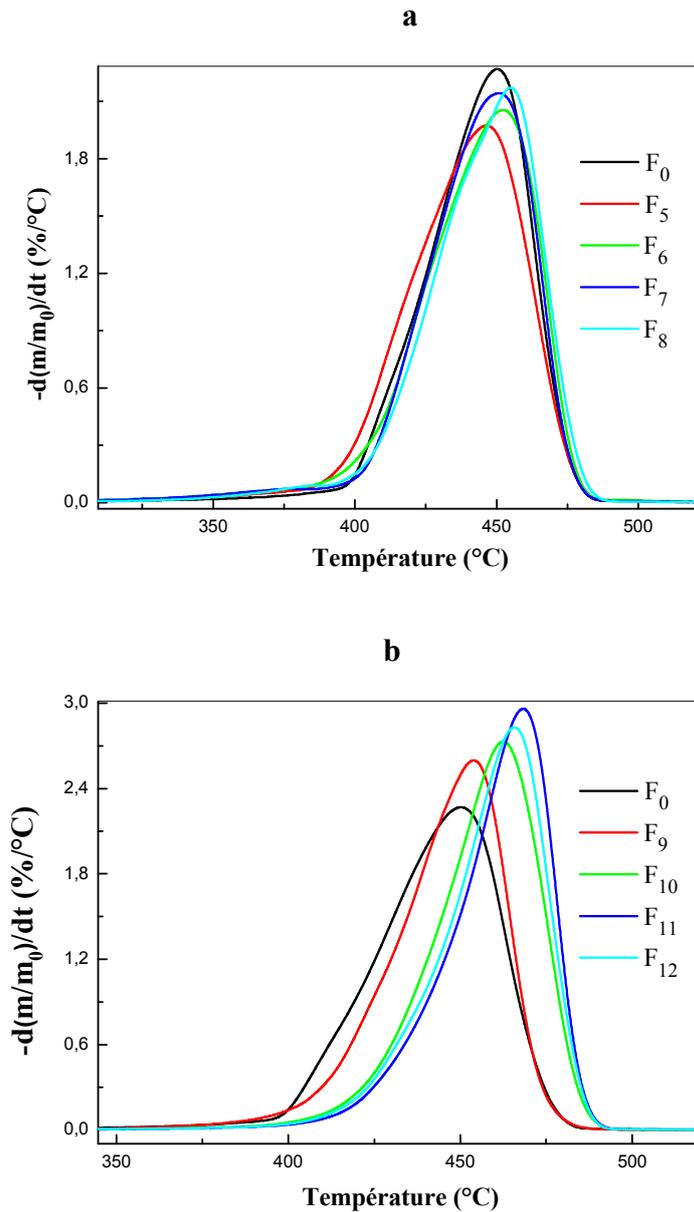


Figure V.9 : Thermogrammes thermogravimétrique différentielle des échantillons dans les deux systèmes de réticulation obtenues à la vitesse de chauffe de 5°C/min, (a) deuxième système, (b) troisième système.

Cependant, on note une différence significative dans le processus de décomposition du PEBD non modifié et du PEBD réticulé dans le troisième système. Le Tableau V.4 regroupe les valeurs de températures de début de décomposition T_{Onset} , température de dégradation maximale T_{max} , et la valeur de vitesse maximale de perte de masse ($-d(m/m_0)/dt$) à ces températures. D'après ces résultats, on constate une amélioration de la stabilité thermique pour tous les échantillons avec le procédé de réticulation qui davantage prononcé dans le système comportant du soufre.

Tableau V.4: Les valeurs : (T_{onset}), (T_{max}) et le $-d(m/m_0)/dT$.

Formulation	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	$-d(m/m_0)/dT$ (%/°C)
F0	435.4	463.8	2.20
F5	437.5	464.9	2.37
F6	434.6	464.1	2.16
F7	438.3	466.9	2.31
F8	440.5	469.4	2.25
F9	443.7	469.2	2.47
F10	449.1	473.4	2.66
F11	457.9	478.9	2.98
F12	458.9	480.8	2.91

La variation de la température initiale de dégradation en fonction de concentration des agents de réticulation est illustrée sur la Figure V.10. D'après ces résultats, on observe une augmentation drastique, des valeurs de températures de début de décomposition, dans le troisième système, avec la concentration des agents de réticulations, en comparaison avec le deuxième. Cette augmentation indique une meilleure stabilité thermique du PEBD traitée avec du soufre.

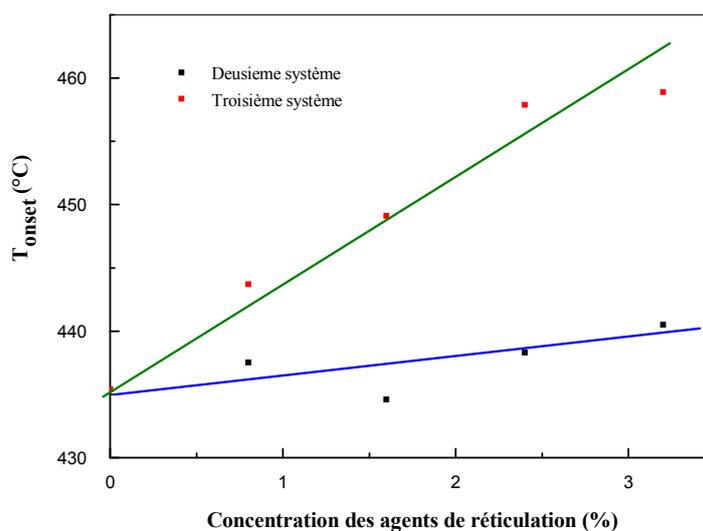


Figure V.10 : Evolution de la température de début de décomposition en fonction de la concentration des agents de réticulation.

V.5.2. Effet de la vitesse de chauffe

Les thermogrammes de dégradation enregistrés sur les échantillons de PEBD non modifié (5, 10, 15 et 20 °C/min) sont représentés sur la Figure V.11 et les thermogrammes de dégradation des différentes formulations dans le deuxième système à différentes vitesses de chauffe sont représentés sur l'annexes.

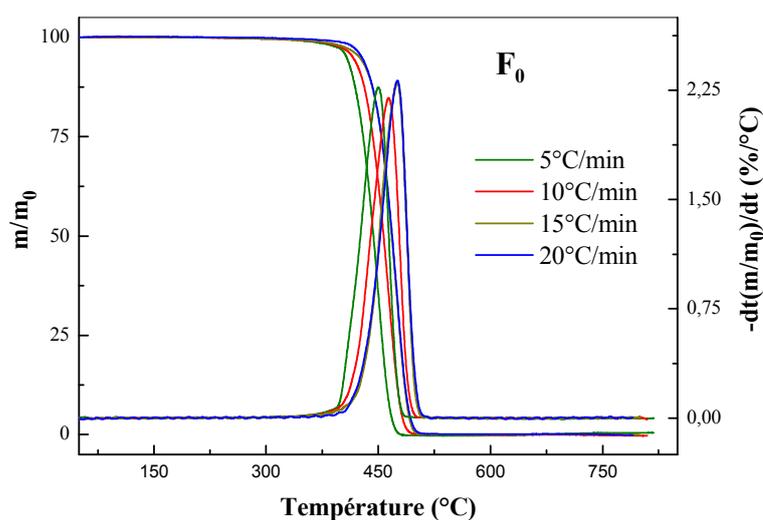


Figure V.11 : Thermogrammes du PEBD non modifié sous atmosphère d'azote à différentes vitesses de chauffe.

Ces résultats montrent une seule étape de décomposition. Le décalage des pics DTG vers les hautes températures avec l'augmentation de la vitesse de chauffe est expliqué par l'effet du gradient de température entre l'échantillon et la température de l'instrument pour des vitesses de chauffe élevées. Ce phénomène est attribué aux effets de transfert de chaleur, une autre explication possible est celle de l'effet de temps. Il est noté qu'une différence importante entre la température du début et du maximum de décomposition correspond à la valeur d'énergie d'activation faible. On a remarqué le même résultat dans les différents échantillons dans le deuxième et le troisième système de réticulation.

V.6. CINETIQUE DE LA DEGRADATION

Cette partie d'étude concernant le traitement des données non-isothermes est basée sur les trois méthodes suivantes : Kissinger, Friedman et Ozawa pour déterminer l'énergie d'activation, le facteur pré-exponentiel et l'ordre de réaction.

V.6.1. Méthodes de Kissinger

La méthode de Kissinger [9] peut être utilisée indépendamment de la conversion. L'énergie d'activation de la réaction de décomposition peut être calculée d'après

cette méthode sans nécessité de connaître l'ordre de la réaction n . La technique nécessite l'extraction des valeurs de température (T_{\max}) correspondantes au maximum de la dérivée de la courbe de perte de poids (valeur correspondant au point d'inflexion des courbes de thermodégradation obtenues à la vitesse de réaction maximale). Les valeurs de T_{\max} pour chaque formulation obtenues pour différentes vitesses de chauffe: 5, 10, 15 et 20 °C/min, sont regroupées dans le Tableau V.5.

Tableau V.5: Résultats obtenus d'après la méthode de Kissinger pour le PEBD non modifié.

Formulation	β (°C/min)	T_{\max} (°C)	$10^3/T_{\max}$ (K ⁻¹)	$\ln(\beta/T_{\max}^2)$
F0	5	463.8	1.383	-11.557
	10	465.23	1.358	-10.901
	15	474.23	1.338	-10.525
	20	475.91	1.335	-10.241

Tableau V.6: Résultats obtenus d'après la méthode de Kissinger pour les échantillons dans le deuxième système.

Formulation	β (°C/min)	T_{\max} (°C)	$10^3/T_{\max}$ (k ⁻¹)	$\ln(\beta/T_{\max}^2)$
F ₅	5	464.90	1.389	-11.547
	10	465.40	1.354	-10.907
	15	473.67	1.339	-10.522
	20	475.35	1.336	-10.240
F ₆	5	464.10	1.379	-11.563
	10	465.77	1.357	-10.902
	15	475.35	1.336	-10.528
	20	477.04	1.333	-10.244
F ₇	5	466.90	1.349	-11.607
	10	479.29	1.329	-10.943
	15	475.35	1.336	-10.528
	20	485.57	1.318	-10.267
F ₈	5	469.40	1.371	-11.575
	10	470.69	1.348	-10.916
	15	475.35	1.336	-10.528
	20	475.91	1.335	-10.242

Tableau V.7: Résultats obtenus d'après la méthode de Kissinger pour les échantillons dans le troisième système.

Formulation	$\beta(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_{\text{max}}(^{\circ}\text{C})$	$10^3/T_{\text{max}} (\text{k}^{-1})$	$\ln(\beta/T_{\text{max}}^2)$
F ₉	5	469.2	1.375	-11.569
	10	469.24	1.347	-10.918
	15	470.34	1.345	-10.514
	20	482.71	1.323	-10.259
F ₁₀	5	473.4	1.358	-11.593
	10	475.23	1.338	-10.929
	15	480.99	1.326	-10.543
	20	486.15	1.317	-10.269
F ₁₁	5	478.9	1.349	-11.606
	10	479.29	1.329	-10.943
	15	474.79	1.337	-10.527
	20	485.00	1.319	-10.265
F ₁₂	5	480.9	1.340	-11.620
	10	481.43	1.327	-10.947
	15	489.05	1.312	-10.564
	20	489.63	1.311	-10.278

En utilisant les données issues des tableaux V.5, V.6 et V.7 nous avons pu tracer la Figure V.12, qui représente $\ln(\beta/(T_{\text{max}}^2))$ en fonction de $10^3/T_{\text{max}}$, qui rassemble les tracés des différentes formulations. Après ajustement linéaire pour chaque formulation nous avons obtenu des droites.

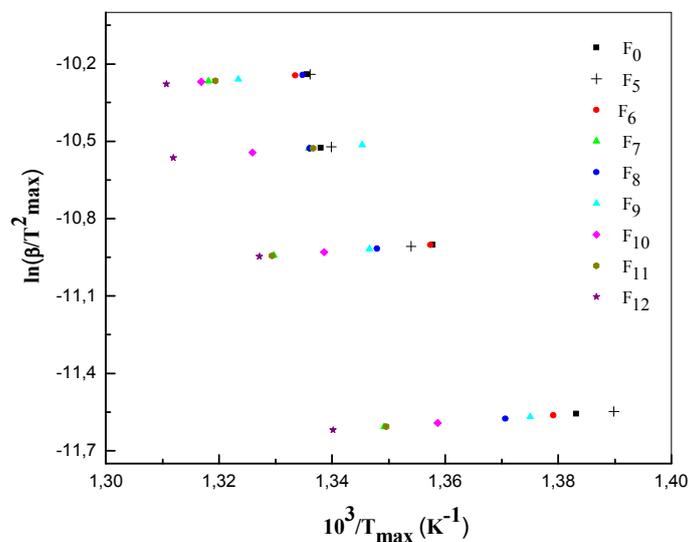


Figure V.12: Tracés de $\ln(\beta/(T_{\max}^2))$ en fonction de $10^3/T_{\max}$ des différentes formulations selon la méthode de Kissinger.

D'après leurs pentes respectives, les énergies d'activation globales moyennes sont déterminées et sont résumées dans le tableau V.8 ci-dessous.

Tableau V.8 : Résultats cinétiques des différentes formulations obtenues par la méthode de Kissinger.

Formulation	pente	Δ pente	ordonnée à l'origine	Δ ordonnée à l'origine	E (kJ.mol ⁻¹)	Δ E (kJ.mol ⁻¹)	R (%)
F0	-25.44	2.89	23.63	3.92	211.51	23.61	96.21
F5	-20.37	1.00	16.74	1.49	169.38	8.39	99.13
F6	-28.58	1.98	27.82	2.67	237.61	16.47	98.57
F7	-21.04	1.61	17.53	2.17	174.94	13.41	98.26
F8	-34.38	4.78	35.47	6.44	285.83	39.73	94.42
F9	-25.76	2.51	23.82	3.38	214.13	20.87	97.20
F10	-31.66	0.50	31.43	0.66	263.22	4.12	99.93
F11	-44.92	8.81	49.07	11.75	373.46	73.24	89.23
F12	-39.82	3.81	41.77	5.04	331.02	31.70	31.70

Le Tableau V.8 représente les valeurs des énergies d'activation de toutes les formulations dans les deux systèmes. En général, on observe que l'énergie d'activation du PEBD modifié dans les deux systèmes est plus élevée que celle du PEBD non modifié.

V.6.2. Méthode de Friedman

La méthode de Friedman [10] appliquée aux formulations du PEBD non modifié (F_0) et modifié (F_5 à F_{12}) dans les deux systèmes, a donné les figures représentant $\ln[-d(1-\alpha)/dt]$ en fonction de $10^3/T$ pour chaque formulation dans les deux systèmes. La Figure V.13 qui représente les tracés permettant la détermination de l'énergie d'activation du PEBD non modifié par la méthode de Friedman.

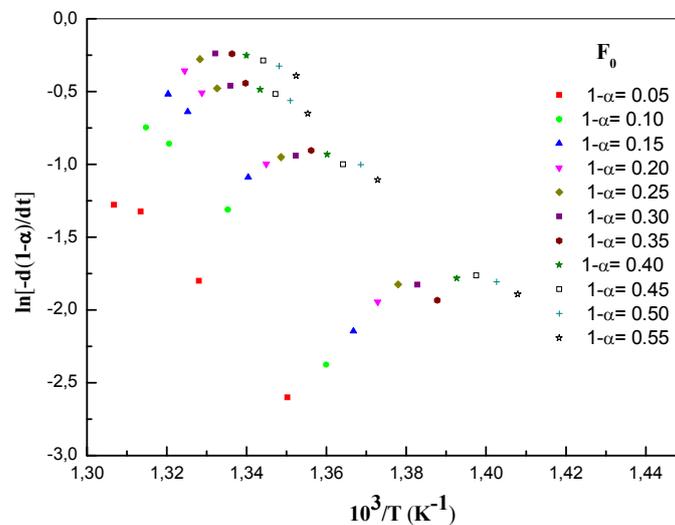


Figure V.13: Tracés permettant la détermination de l'énergie d'activation de PEBD non modifié par la méthode de Friedman.

A partir des tracés de $\ln[-d(1-\alpha)/dt]$ en fonction de $10^3/T$ (Figure V.13), pour le PEBD non modifié pour les valeurs du degré de conversion choisies 0.05 ; 0.10 ; 0.15 ; 0.20 ; 0.25 ; 0.30 ; 0.35 ; 0.40 ; 0.45 ; 0.50 et 0.55, des lignes droites parallèles ont été obtenues. A partir des pentes de ces droites, les valeurs moyennes de l'énergie d'activation concernant tous les échantillons dans les différents systèmes ont été calculées (Tableau V.9).

T_{0i} représente la valeur de la température lorsque $\ln[-d(1-\alpha)/dt]$ est égale à zéro pour une ligne droite obtenue à chaque valeur de degré de conversion choisie. Lorsque les données de $\bar{E}/R.T_{0i}$ ont été tracées en fonction de $\ln(1-\alpha)$, une ligne droite a été obtenue. La Figure V.14 présente une ligne droite concernant la formulation F_0 (les tracés des autres

formulations sont reportées en annexes). La pente de la droite donne l'ordre de la réaction. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le Tableau V.9.

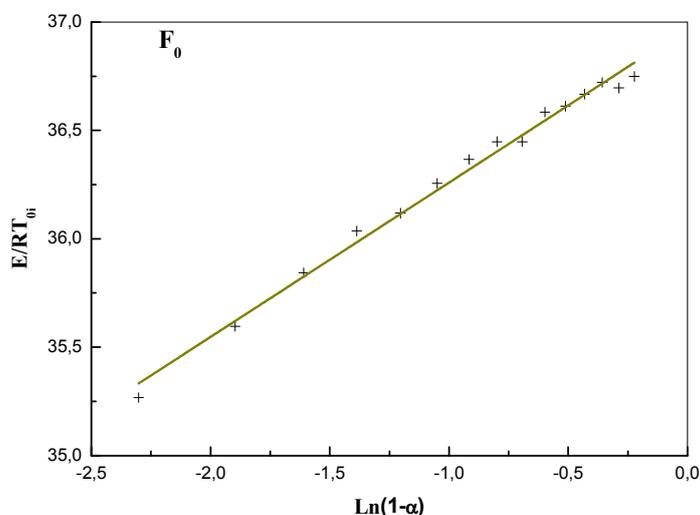


Figure V.14: Tracé de Friedman pour l'obtention de n pour PEBD non modifié.

Les résultats cinétiques obtenus d'après cette méthode pour toutes les formulations sont illustrés dans le tableau V.9.

Tableau V.9 : Résultats cinétiques obtenus par la méthode de Friedman.

Formulation	E (kJ/mol)	Etape de décomposition	Ordre de réaction	R (%)
F ₀	228.01	$\alpha = 0.05-0.80$	0.71	99.04
F ₅	237.81	$\alpha = 0.05-0.75$	0.79	98.61
F ₆	238.48	$\alpha = 0.05-0.85$	0.79	99.08
F ₇	229.86	$\alpha = 0.05-0.85$	0.77	98.00
F ₈	265.85	$\alpha = 0.05-0.90$	0.96	99.44
F ₉	222.07	$\alpha = 0.05-0.75$	0.77	98.58
F ₁₀	293.78	$\alpha = 0.05-0.80$	0.75	99.16
F ₁₂	358.21	$\alpha = 0.05-0.90$	0.99	96.04

On général on observe que les énergies d'activation obtenues dans les formulations du troisième système sont plus élevées que celle du deuxième.

V.6.3. Méthode d'Ozawa

La méthode d'Ozawa [11] appliquée aux formulations F_0 à F_{12} aux vitesses de chauffe 5, 10, 15 et 20 °C/min a permis de tracer les droites correspondantes à chaque conversion et à chaque formulation. A titre d'exemple nous avons représenté $\ln\beta$ en fonction de $10^3/T$ (Fig.V.15) pour le PEBD non modifié (F_0). Les tracés des formulations restantes sont illustrés en annexe.

En faisant un ajustement linéaire des droites obtenues à différentes vitesses de chauffe et pour une gamme de conversion donnée, les valeurs des énergies d'activation ont pu être calculées. Ces valeurs tirées à partir des pentes correspondant à chaque conversion sont rassemblées dans le Tableau V.10. Les valeurs cinétiques des autres formulations issues de cette méthode sont reportées en annexes.

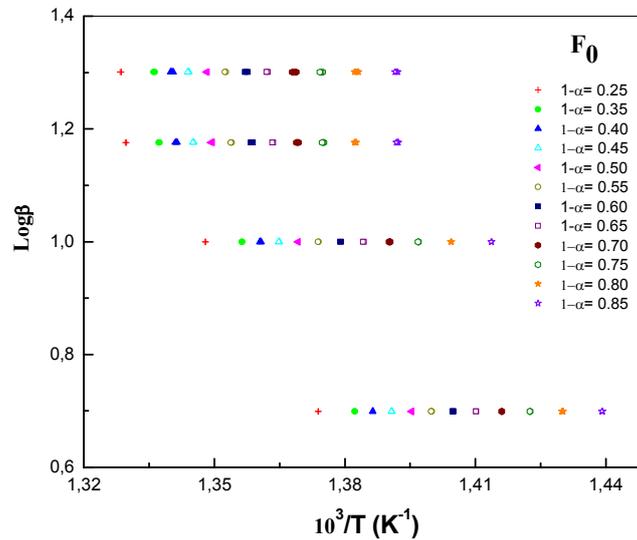


Figure V.15 : Tracés de $\log\beta$ en fonction de $10^3/T$ du PEBD non-modifié (F_0) d'après la méthode d'Ozawa.

Tableau V.10: Valeurs cinétiques du PEBD non-modifié issues de la méthode d'Ozawa.

$1-\alpha_1$	penne	ordonnée ordonnée à l'origine	$E \pm \Delta E$ (kJ.mol ⁻¹)	Log β_0	$10^3/T_0$ (K ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R (%)
0.85	11.42±0.75	17.14±1.05	207.73±13.58	1.377	1.501	3.91x10 ¹⁹	95.88
0.80	11.54±0.59	17.20±0.84	209.87±10.86	1.389	1.491	4.12 x10 ¹⁹	96.63
0.75	11.27±0.87	16.74±1.21	205.00±15.79	1.297	1.485	8.77 x10 ¹⁸	94.89
0.70	11.60±0.78	17.13±1.01	211.00±14.31	1.345	1.476	2.30 x10 ¹⁹	95.15
0.65	11.41±0.82	16.79±1.13	207.55±14.93	1.379	1.472	1.20 x10 ¹⁹	96.48
0.60	11.54±0.58	16.91±0.81	209.95±10.68	1.323	1.465	1.35 x10 ¹⁹	97.23
0.55	11.59±0.68	16.93±0.13	207.55±14.93	1.379	1.472	1.20 x10 ¹⁹	96.48
0.50	11.39±0.68	16.59±0.93	207.26±12.41	1.330	1.457	9.03 x10 ¹⁸	96.87
0.45	11.74±0.85	17.02±1.15	213.49±15.37	1.290	1.450	2.10 x10 ¹⁹	96.48
0.40	11.88±0.86	17.17±1.09	216.09±14.68	1.352	1.445	3.37 x10 ¹⁹	95.57
0.35	11.90±0.87	17.15±1.17	216.53±15.71	1.317	1.441	3.02 x10 ¹⁹	96.41
0.30	11.70±0.66	16.83±0.89	212.85±12.00	1.319	1.438	1.45 x10 ¹⁹	96.87
0.25	12.11±0.87	17.33±1.17	220.26±15.83	1.338	1.431	4.67 x10 ¹⁹	96.49
0.20	12.25±0.83	17.47±1.12	222.81±15.09	1.297	1.426	5.76 x10 ¹⁹	96.43

Références bibliographiques du chapitre V

- [1] S. Bouhelal, M.E. Cagiao, D. Benachour, F.J.B. Calleja, «Structure modification of isotactic polypropylene through chemical crosslinking: toughening mechanism», *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, 2010, pp 2968-2976.
- [2] «The infrared spectra Atlas of monomers and polymers», Sadtler research laboratories, Lewiston, NY, 1983.
- [3] S. Yu, C. Park, S.M. Hong, C.M. Koo, «Thermal conduction behaviors of chemically cross-linked high-density polyethylenes», *Thermochimica Acta*, Vol. 583, 2014, pp 67-71.
- [4] J.K. Mishra, S. Raychowdhury, C.K. Das, «Effect of interchain crosslinking on the shrinkability of the blends consisting of grafted low-density polyethylene and carboxylated nitrile rubber», *Materials Letters*, Vol. 46, 2000, pp 212-218.
- [5] J.L. Matthews, H.S. Peiser, R.B. Richards, «The X-ray measurement of the amorphous content of polythene samples», *Acta Crystallographica*, Vol. 2, 1949, pp 85-90.
- [6] A.L. Patterson, «The scherrer formula for X-Ray Particle Size determination», *Physical Review*, Vol. 56, 1939, pp 978-982.
- [7] S.P. Hlangothi, I. Krupa, V. Djoković, A.S. Luyt, «Thermal and mechanical properties of cross-linked and uncross-linked linear low-density polyethylene–wax blends», *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 79, 2003, pp 53-59.
- [8] Y.L. Liu, C.Y. Hsieh, Y.W. Chen, «Thermally reversible crosslinked polyamides and thermo-responsive gels by means of Diels Alder reaction», *Polymer*, Vol.47, 2006, pp 2581-2586.
- [9] H.E. Kissinger, «Reaction kinetics in differential thermal analysis», *Analytical Chemistry*, Vol. 29, 1957, pp 1702-1706.
- [10] H.L. Friedman, «Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermo-gravimetry. Application to a phenolic plastic», *Journal of Polymer Science Part C : Polymer Letters*, Vol. 6, 1964, pp 183-195.
- [11] T. Ozawa, «A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data», *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, vol. 38, 1965, pp1881-1886.

CONCLUSIONS

CONCLUSION GENERALE

A partir des résultats obtenus par les différentes techniques utilisées, on peut relever les points saillants suivants:

- ✓ L'analyse par DRA s'est avérée un bon moyen de suivi de la réaction de réticulation.
- ✓ Le polyéthylène basse densité a subi une modification structurale et morphologique par l'effet de la réaction de réticulation qui a engendré la formation des ponts de liaisons covalentes C-S et S-S.
- ✓ La méthode de réticulation réversible est intéressante du fait qu'elle permet de modifier la structure du polyéthylène en vue d'améliorer ses propriétés.

Les formulations du PEBD réticulé contenant du peroxyde et un accélérateur, en présence et en absence de soufre avec différents degrés de réticulation, ont été préparées par la technique RXR. L'étude morphologique et structurale a été élaborée et mise en évidence grâce aux techniques de DSC et WAXS, par la mesure du taux de cristallinité et de la taille des cristaux.

L'analyse thermique par les techniques de DSC et d'ATG des échantillons de PEBD non-modifié et réticulés par deux systèmes différents, a mis en évidence les transitions thermiques et a permis d'élucider le comportement thermique en régime dynamique. La stabilité thermique est remarquablement supérieure dans la formulation du PEBD préparée avec l'incorporation de soufre.

- ✓ A partir de cette méthode de préparation, et en se référant aux valeurs de T_c , il est clair que le deuxième et troisième système offrent la possibilité de contrôler la viscosité avec des valeurs élevées, comme démontré par les résultats du couple. Ceci est d'un grand intérêt du point de vue industriel. Par conséquent, ces polymères réticulés peuvent être utilisés comme matériaux recyclables.
- ✓ Il a été trouvé que la dégradation thermique du PEBD non modifié et réticulé dans les formulations préparées, exhibe une seule étape principale de décomposition qui a été élucidée : l'énergie d'activation globale moyenne, l'ordre de réaction ainsi que le facteur pré-exponentiel ont été calculés par trois méthodes (Kissinger, Friedman et Ozawa).
- ✓ En comparant les valeurs des températures de début et de fin de décomposition, nous pouvons conclure que les formulations du troisième système sont plus stables thermiquement que les deux autres systèmes dans les formulations correspondantes.

ANNEXES

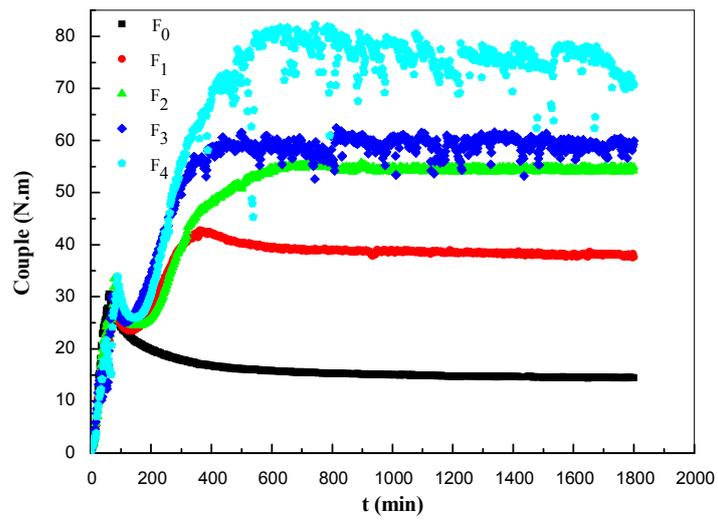


Figure A.1: Rhéogrammes des différents mélanges PEBD/AR dans le premier système.

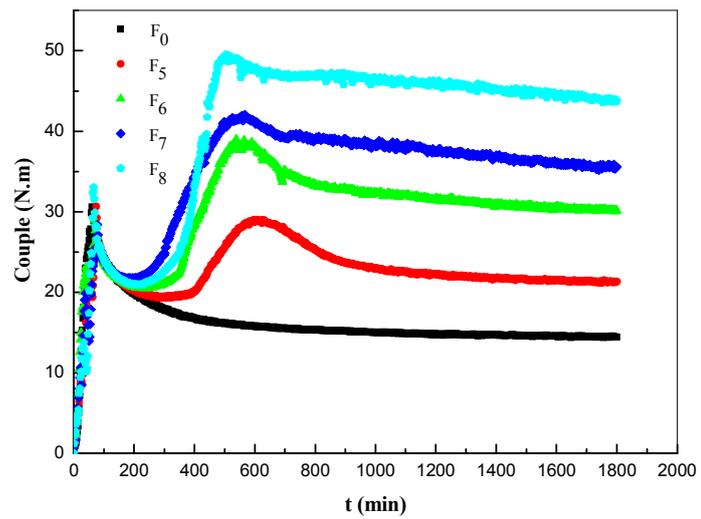


Figure A.2 : Rhéogrammes des différents mélanges PEBD/AR dans le deuxième système.

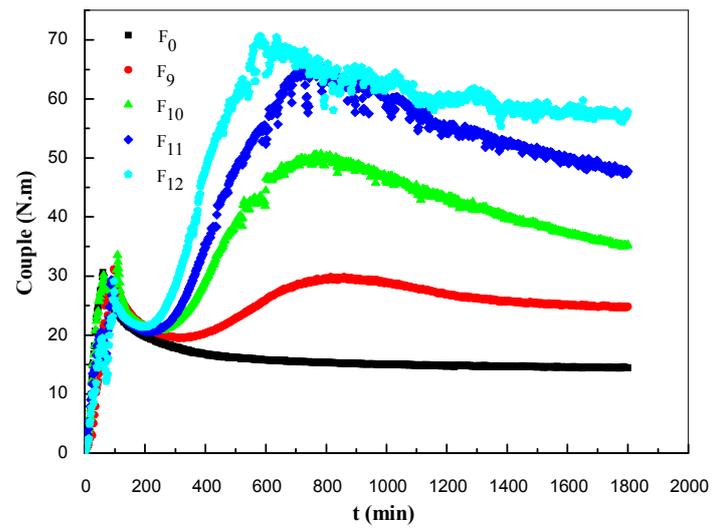


Figure A.3: Rhéogrammes des différents mélanges PEBD/AR dans le troisième système.

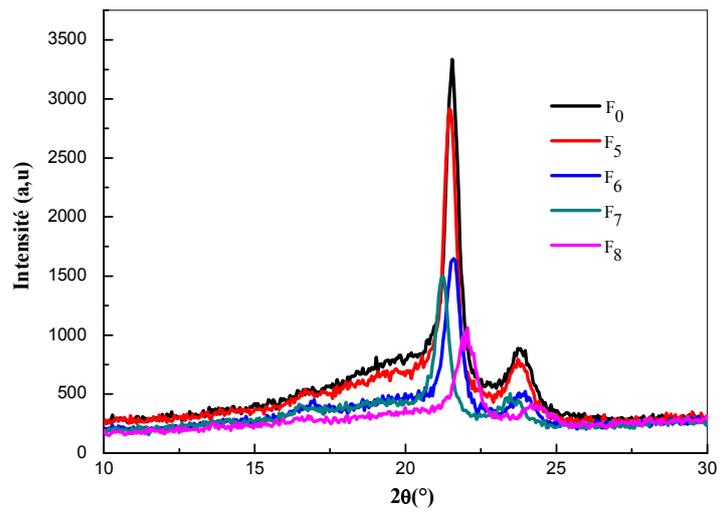


Figure A.4: Diffractogrammes de rayons X des différents mélanges PEBD/AR dans le deuxième système.

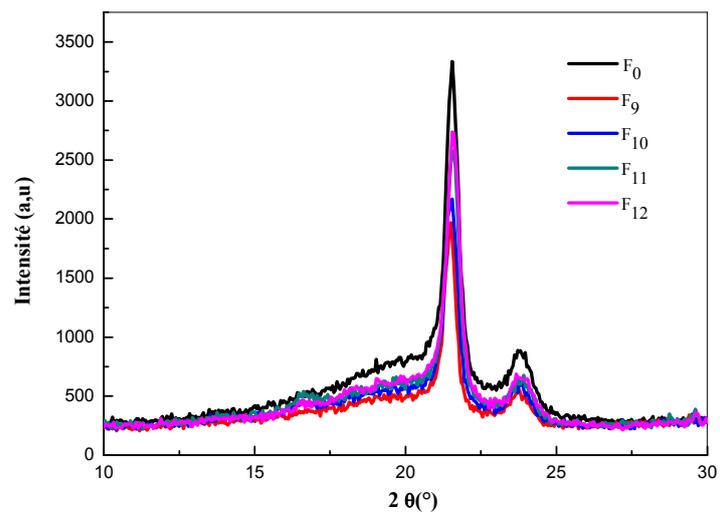


Figure A.5 : Diffractogrammes de rayons X des différents mélanges PEBD/AR dans le troisième système.

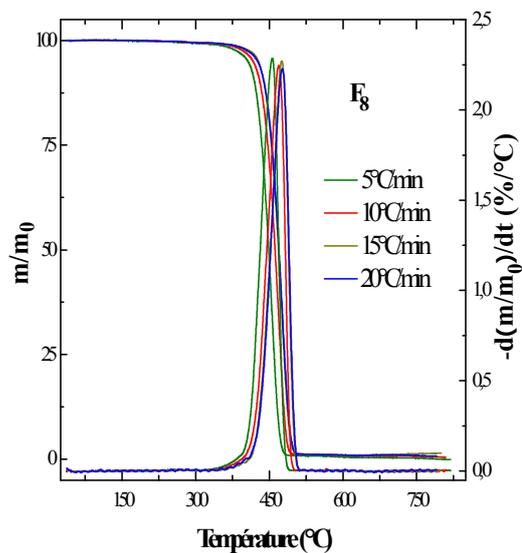
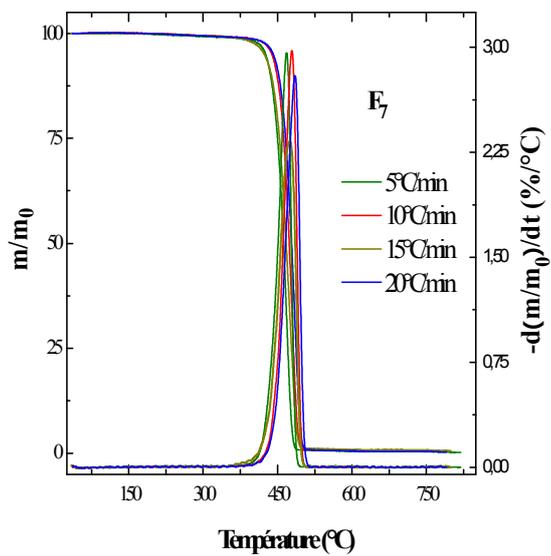
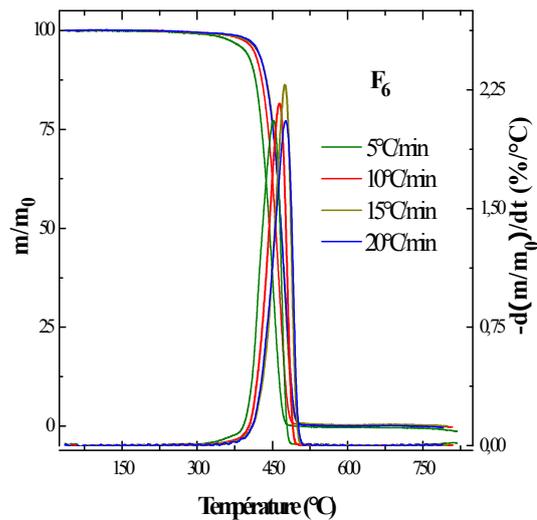
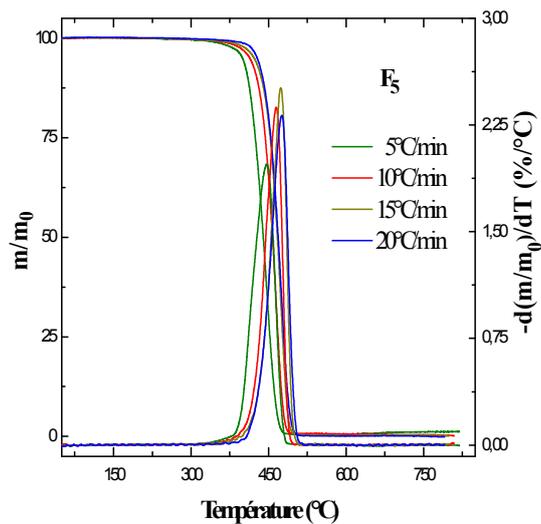


Figure A.6 : Thermogrammes des différentes formulations dans le deuxième système - (a) : TG - (b) : DTG sous atmosphère d'azote à différentes vitesses de chauffe.

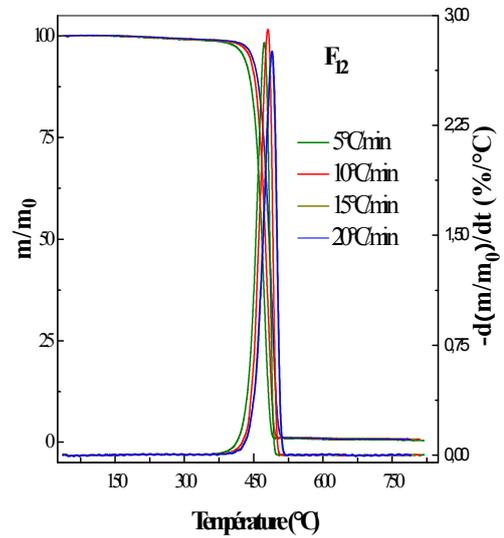
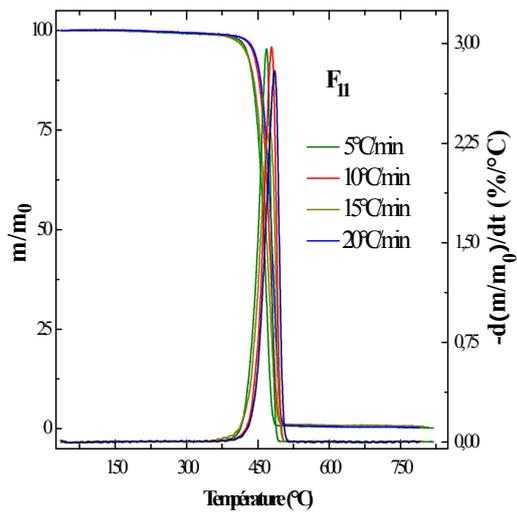
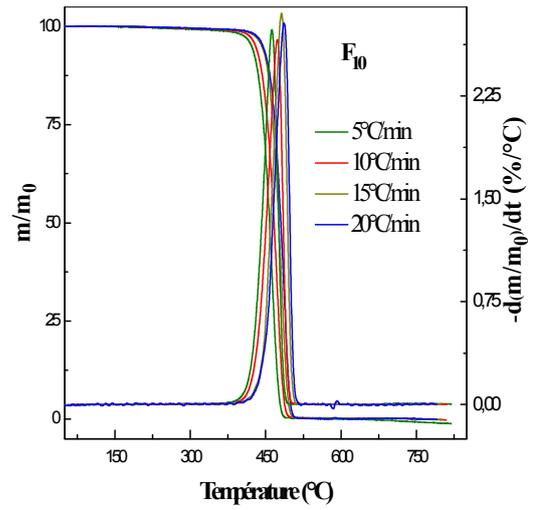
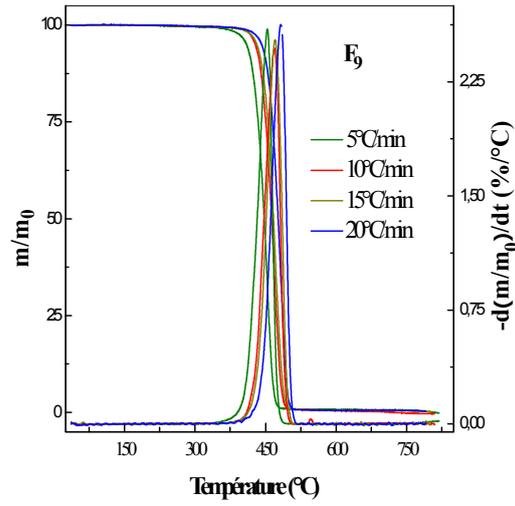


Figure A.7: Thermogrammes des formulations F9 à F12, -(a) : TG -(b) : DTG obtenus sous atmosphère d'azote aux vitesses de chauffe 5, 10, 15 et 20°C/min.

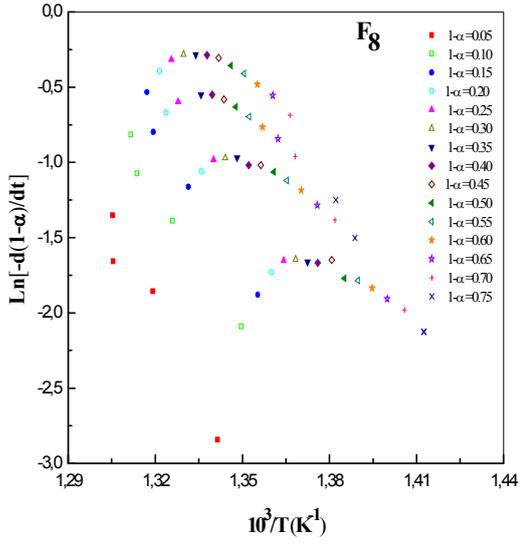
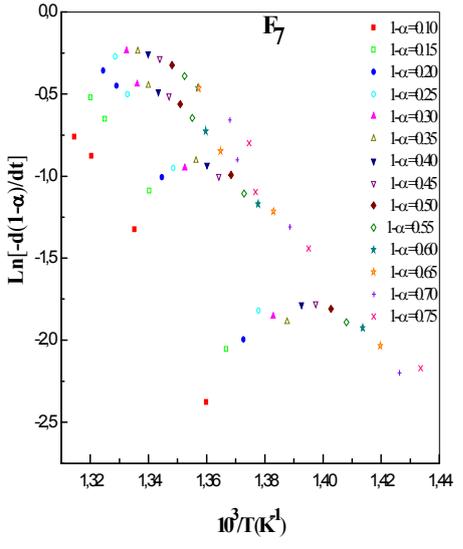
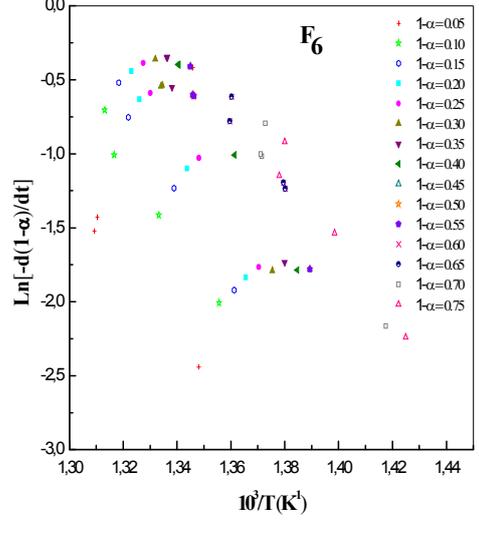
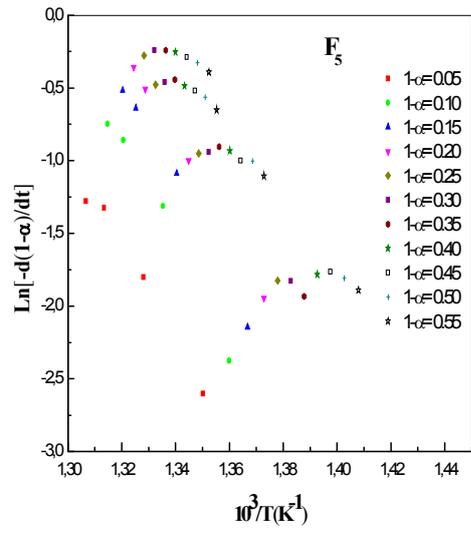


Figure A.8: Tracés permettant la détermination de l'énergie d'activation de PEBD/AR dans le deuxième système par la méthode de Friedman.

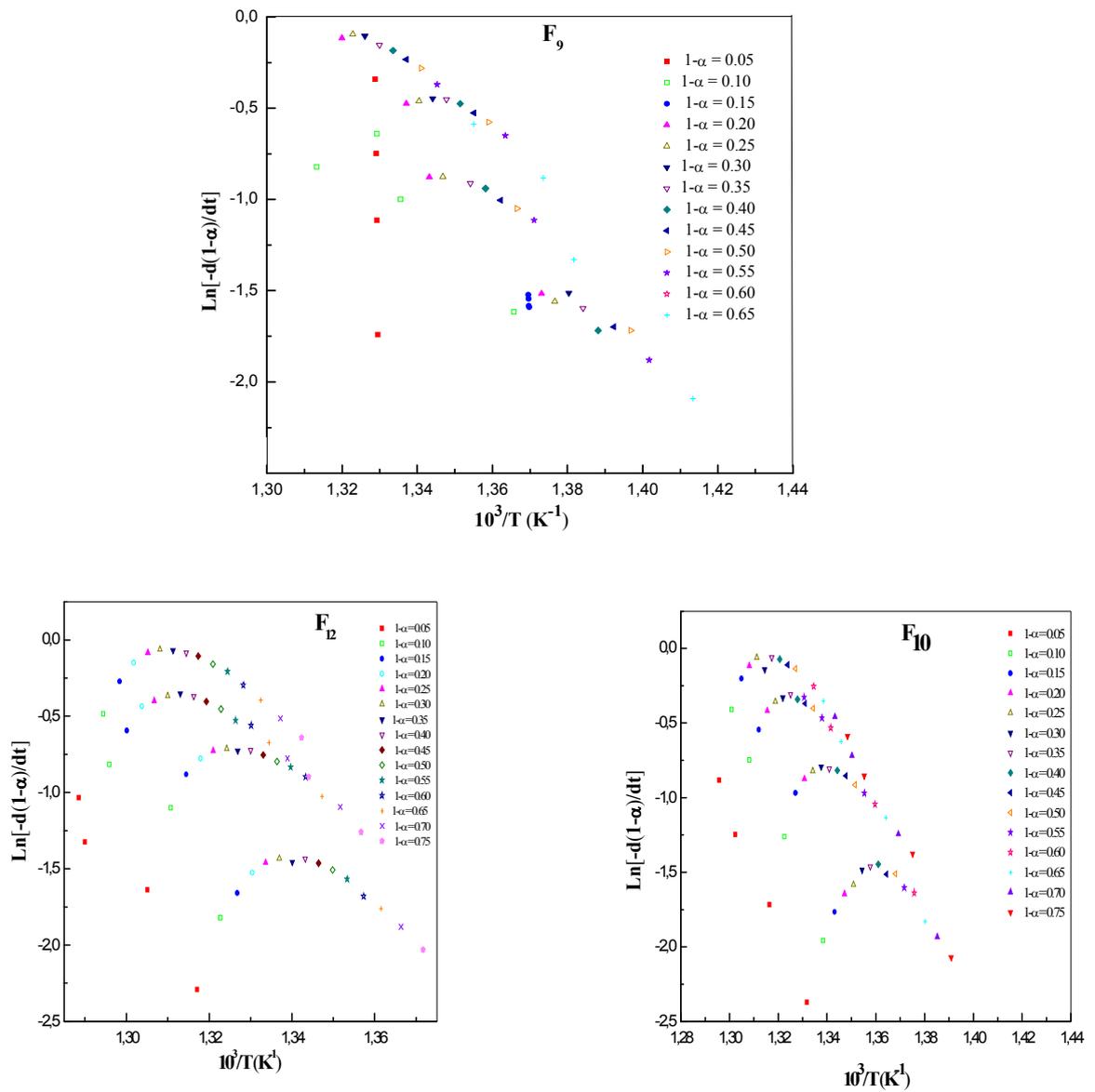


Figure A.9: Tracés permettant la détermination de l'énergie d'activation de PEBD/AR dans le troisième système par la méthode de Friedman

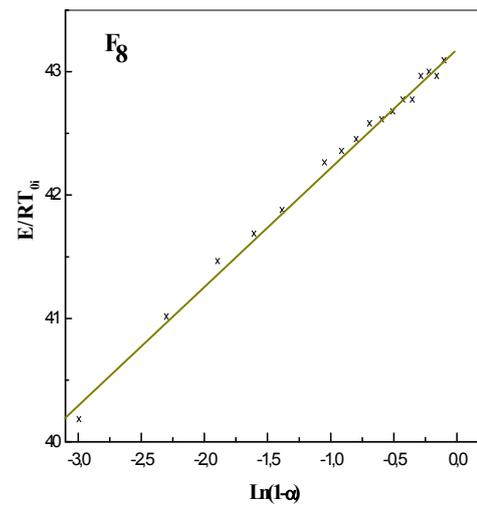
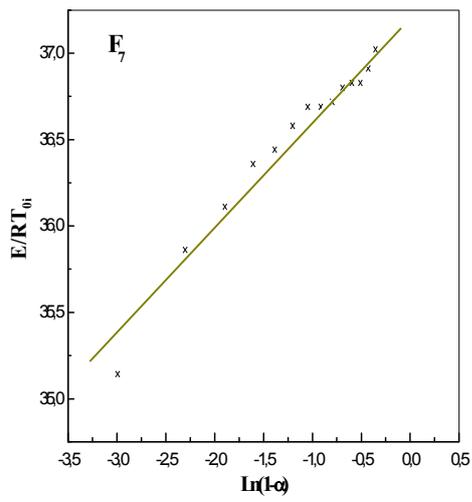
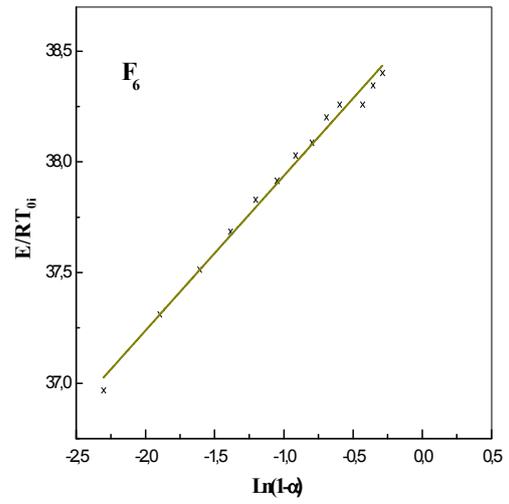
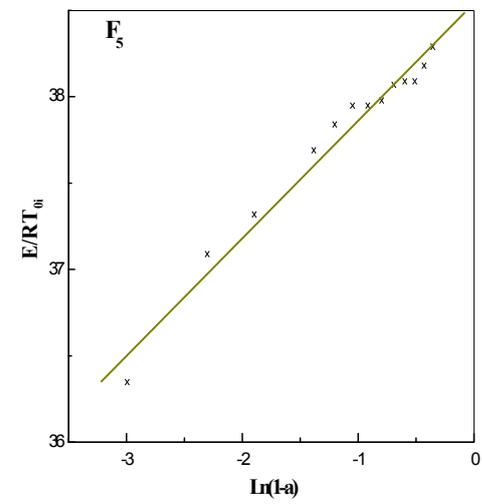


Figure A.10: Tracés de Friedman pour l'obtention de n pour PEBD/AR le deuxième système.

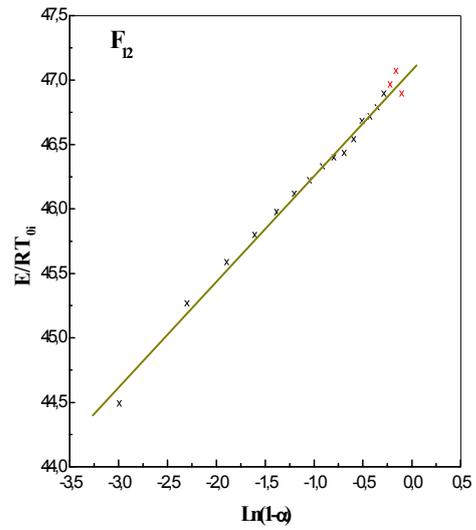
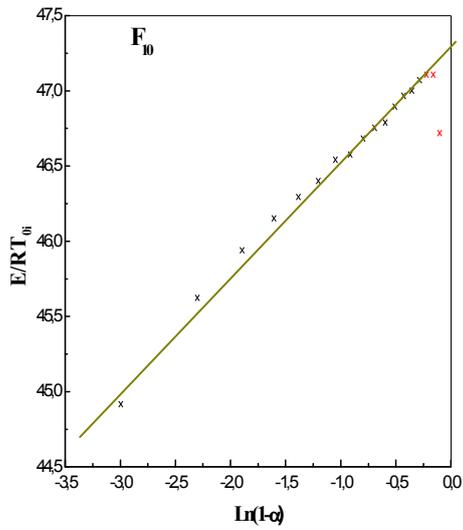
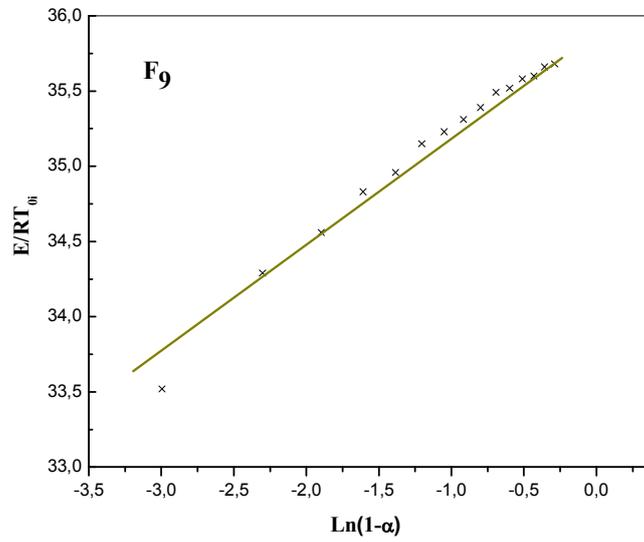


Figure A.11: Tracés de Friedman pour l'obtention de n pour PEBD/AR le troisième système.

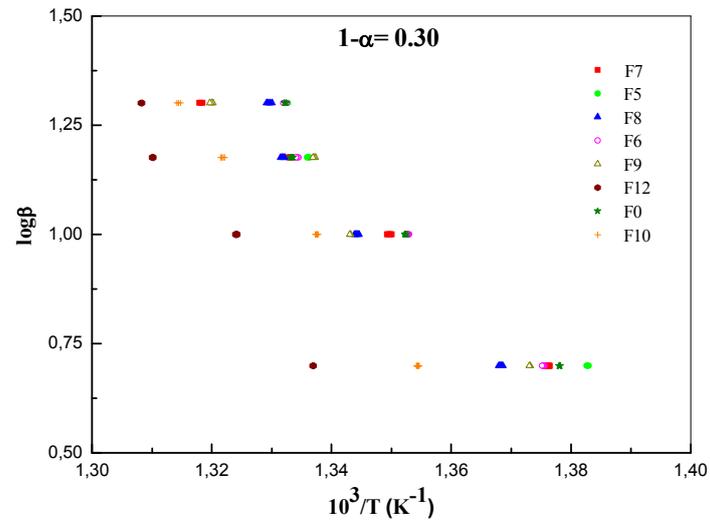


Figure A.12: Tracés de $\log\beta$ en fonction de $10^3/T$ du PEBD/AR dans le deuxième et le troisième système d'après la méthode d'Ozawa ($1-\alpha=0.30$).

Tableau A.1: Valeurs cinétiques de F₅ issues de la méthode d'Ozawa.

1-α_i	pente	ordonnée à l'origine	E \pm ΔE (kJ.mol⁻¹)	Logβ_0	1/T₀ (K⁻¹)	A (s⁻¹)	R (%)
0.95	-9.93 \pm 0.04	15.46 \pm 0.06	180.68 \pm 0.74	1.352	1.550	7.85x10 ¹⁷	99.96
0.90	-9.63 \pm 0.41	14.78 \pm 0.58	175.15 \pm 7.44	1.389	1.535	1.80 x10 ¹⁹	97.69
0.85	-8.78 \pm 0.66	13.49 \pm 0.93	159.80 \pm 11.94	1.365	1.535	9.28 x10 ¹⁵	94.15
0.80	-9.39 \pm 0.52	14.22 \pm 0.73	177.78 \pm 9.44	1.345	1.514	4.49 x10 ¹⁶	95.87
0.75	-9.14 \pm 0.56	13.78 \pm 0.78	166.16 \pm 10.22	1.352	1.508	1.70 x10 ¹⁶	96.48
0.70	-9.64 \pm 0.44	14.43 \pm 0.61	175.28 \pm 7.98	1.319	1.497	6.73 x10 ¹⁶	96.78
0.65	-9.32 \pm 0.30	13.92 \pm 0.42	169.51 \pm 5.53	1.343	1.494	2.29 x10 ¹⁶	98.94
0.60	-9.69 \pm 0.48	14.39 \pm 0.67	176.42 \pm 8.84	1.300	1.484	5.94 x10 ¹⁶	96.59
0.55	-9.73.39 \pm 0.62	14.73 \pm 0.85	181.41 \pm 11.22	1.364	1.477	1.46 x10 ¹⁷	97.02
0.50	-9.94 \pm 0.48	14.63 \pm 0.67	180.83 \pm 8.78	1.309	1.472	1.03 x10 ¹⁷	97.24
0.45	-10.23 \pm 0.55	14.99 \pm 0.76	186.16 \pm 10.07	1.373	1.465	2.67 x10 ¹⁷	97.14
0.40	-10.31 \pm 0.38	15.05 \pm 0.52	187.48 \pm 6.93	1.338	1.459	2.72 x10 ¹⁷	98.11
0.35	-10.89 \pm 0.57	15.79 \pm 0.78	198.05 \pm 10.40	1.313	1.451	1.42 x10 ¹⁸	97.84
0.30	-11.15 \pm 0.42	16.10 \pm 0.57	202.73 \pm 7.60	1.393	1.445	3.38 x10 ¹⁸	98.19
0.25	-11.40 \pm 0.46	16.41 \pm 0.62	207.44 \pm 8.29	1.343	1.438	5.83 x10 ¹⁸	98.58
0.20	611.65 \pm 0.41	16.65 \pm 0.55	211.86 \pm 7.42	1.304	1.432	9.96 x10 ¹⁸	98.67
0.15	-12.44 \pm 0.37	17.69 \pm 0.50	226.30 \pm 6.78	1.389	1.422	1.18 x10 ²⁰	99.02
0.10	-12.69 \pm 0.27	17.95 \pm 0.36	230.81 \pm 4.93	1.326	1.415	1.85 x10 ²⁰	99.45
0.05	13.58 \pm 0.25	19.03 \pm 0.33	247.02 \pm 4.56	1.367	1.402	2.35 x10 ²¹	99.73

Tableau A.2: Valeurs cinétiques de F₆ issues de la méthode d'Ozawa.

1-α_i	pente	ordonnée à l'origine	E \pm ΔE (kJ.mol⁻¹)	Logβ_0	1/T₀ (K⁻¹)	A (s⁻¹)	R (%)
0.95	-9.88 \pm 0.54	15.45 \pm 0.79	179.77 \pm 14.39	1.336	1.565	7.62 x 10 ¹⁷	93.24
0.90	-12.17 \pm 0.56	18.46 \pm 0.80	221.39 \pm 10.21	1.294	1.516	3.05 x 10 ²⁰	96.11
0.85	-12.07 \pm 0.74	18.13 \pm 1.05	219.61 \pm 12.48	1.341	1.502	3.05 x 10 ²⁰	95.03
0.80	-11.91 \pm 0.68	17.20 \pm 0.84	216.68 \pm 12.48	1.330	1.492	1.31 x 10 ²⁰	94.64
0.75	-12.11 \pm 0.67	17.96 \pm 0.95	220.28 \pm 12.29	1.358	1.482	1.36 x10 ²⁰	95.52
0.70	-11.60 \pm 0.78	17.13 \pm 1.01	211.00 \pm 14.31	1.345	1.476	2.30 x10 ¹⁹	95.15
0.65	-11.41 \pm 0.82	16.79 \pm 1.13	207.55 \pm 14.93	1.379	1.472	1.20 x10 ¹⁹	96.48
0.60	-11.54 \pm 0.58	16.91 \pm 0.81	209.95 \pm 10.68	1.323	1.465	1.35 x10 ¹⁹	97.23
0.55	-11.59 \pm 0.68	16.93 \pm 0.13	207.55 \pm 14.93	1.379	1.472	1.20 x10 ¹⁹	96.48
0.50	-11.39 \pm 0.68	16.59 \pm 0.93	207.26 \pm 12.41	1.330	1.457	9.03 x10 ¹⁸	96.87
0.45	-11.74 \pm 0.85	17.02 \pm 1.15	213.49 \pm 15.37	1.290	1.450	2.10 x10 ¹⁹	96.48
0.40	-11.88 \pm 0.86	17.17 \pm 1.09	216.09 \pm 14.68	1.352	1.445	3.37 x10 ¹⁹	95.57
0.35	-11.90 \pm 0.87	17.15 \pm 1.17	216.53 \pm 15.71	1.317	1.441	3.02 x10 ¹⁹	96.41
0.30	-11.70 \pm 0.66	16.83 \pm 0.89	212.85 \pm 12.00	1.319	1.438	1.45 x10 ¹⁹	96.87
0.25	-12.11 \pm 0.87	17.33 \pm 1.17	220.26 \pm 15.83	1.338	1.431	4.67 x10 ¹⁹	96.49
0.20	-12.25 \pm 0.83	17.47 \pm 1.12	222.81 \pm 15.09	1.297	1.426	5.76 x10 ¹⁹	96.43
0.15	-12.35 \pm 0.82	17.54 \pm 1.09	224.57 \pm 14.89	1.360	1.421	7.93 x10 ¹⁹	96.58
0.10	-12.20 \pm 0.57	17.28 \pm 0.76	221.97 \pm 10.37	1.292	1.416	3.72 x10 ¹⁹	97.65

Tableau A.3: Valeurs cinétiques de F₇ issues de la méthode d'Ozawa.

1-α_i	pente	ordonnée à l'origine	E\pm ΔE (kJ.mol⁻¹)	Logβ_0	1/T₀ (K⁻¹)	A (s⁻¹)	R (%)
0.95	-						
0.90	-						
0.85	-11.42 \pm 0.75	17.14 \pm 1.05	207.73 \pm 13.58	1.377	1.501	3.91x10 ¹⁹	95.88
0.80	-11.54 \pm 0.59	17.20 \pm 0.84	209.87 \pm 10.86	1.389	1.491	4.12 x10 ¹⁹	96.63
0.75	-11.27 \pm 0.87	16.74 \pm 1.21	205.00 \pm 15.79	1.297	1.485	8.77 x10 ¹⁸	94.89
0.70	-11.60 \pm 0.78	17.13 \pm 1.01	211.00 \pm 14.31	1.345	1.476	2.30 x10 ¹⁹	95.15
0.65	-11.41 \pm 0.82	16.79 \pm 1.13	207.55 \pm 14.93	1.379	1.472	1.20 x10 ¹⁹	96.48
0.60	-11.54 \pm 0.58	16.91 \pm 0.81	209.95 \pm 10.68	1.323	1.465	1.35 x10 ¹⁹	97.23
0.55	-11.59 \pm 0.68	16.93 \pm 0.13	207.55 \pm 14.93	1.379	1.472	1.20 x10 ¹⁹	96.48
0.50	-11.39 \pm 0.68	16.59 \pm 0.93	207.26 \pm 12.41	1.330	1.457	9.03 x10 ¹⁸	96.87
0.45	-11.74 \pm 0.85	17.02 \pm 1.15	213.49 \pm 15.37	1.290	1.450	2.10 x10 ¹⁹	96.48
0.40	-11.88 \pm 0.86	17.17 \pm 1.09	216.09 \pm 14.68	1.352	1.445	3.37 x10 ¹⁹	95.57
0.35	-11.90 \pm 0.87	17.15 \pm 1.17	216.53 \pm 15.71	1.317	1.441	3.02 x10 ¹⁹	96.41
0.30	-11.70 \pm 0.66	16.83 \pm 0.89	212.85 \pm 12.00	1.319	1.438	1.45 x10 ¹⁹	96.87
0.25	-12.11 \pm 0.87	17.33 \pm 1.17	220.26 \pm 15.83	1.338	1.431	4.67 x10 ¹⁹	96.49
0.20	-12.25 \pm 0.83	17.47 \pm 1.12	222.81 \pm 15.09	1.297	1.426	5.76 x10 ¹⁹	96.43
0.15	-12.35 \pm 0.82	17.54 \pm 1.09	224.57 \pm 14.89	1.360	1.421	7.93 x10 ¹⁹	96.58
0.10	-12.20 \pm 0.57	17.28 \pm 0.76	221.97 \pm 10.37	1.292	1.416	3.72 x10 ¹⁹	97.65

Tableau A.4: Valeurs cinétiques de F₈ issues de la méthode d'Ozawa.

1-α_i	pente	ordonnée à l'origine	E\pm ΔE (kJ.mol⁻¹)	Logβ_0	1/T₀ (K⁻¹)	A (s⁻¹)	R (%)
0.95	-						
0.90	-						
0.85	-11.42 \pm 0.75	17.14 \pm 1.05	207.73 \pm 13.58	1.377	1.501	3.91x10 ¹⁹	95.88
0.80	-11.54 \pm 0.59	17.20 \pm 0.84	209.87 \pm 10.86	1.389	1.491	4.12 x10 ¹⁹	96.63
0.75	-11.27 \pm 0.87	16.74 \pm 1.21	205.00 \pm 15.79	1.297	1.485	8.77 x10 ¹⁸	94.89
0.70	-11.60 \pm 0.78	17.13 \pm 1.01	211.00 \pm 14.31	1.345	1.476	2.30 x10 ¹⁹	95.15
0.65	-11.41 \pm 0.82	16.79 \pm 1.13	207.55 \pm 14.93	1.379	1.472	1.20 x10 ¹⁹	96.48
0.60	-11.54 \pm 0.58	16.91 \pm 0.81	209.95 \pm 10.68	1.323	1.465	1.35 x10 ¹⁹	97.23
0.55	-11.59 \pm 0.68	16.93 \pm 0.13	207.55 \pm 14.93	1.379	1.472	1.20 x10 ¹⁹	96.48
0.50	-11.39 \pm 0.68	16.59 \pm 0.93	207.26 \pm 12.41	1.330	1.457	9.03 x10 ¹⁸	96.87
0.45	-11.74 \pm 0.85	17.02 \pm 1.15	213.49 \pm 15.37	1.290	1.450	2.10 x10 ¹⁹	96.48
0.40	-11.88 \pm 0.86	17.17 \pm 1.09	216.09 \pm 14.68	1.352	1.445	3.37 x10 ¹⁹	95.57
0.35	-11.90 \pm 0.87	17.15 \pm 1.17	216.53 \pm 15.71	1.317	1.441	3.02 x10 ¹⁹	96.41
0.30	-11.70 \pm 0.66	16.83 \pm 0.89	212.85 \pm 12.00	1.319	1.438	1.45 x10 ¹⁹	96.87
0.25	-12.11 \pm 0.87	17.33 \pm 1.17	220.26 \pm 15.83	1.338	1.431	4.67 x10 ¹⁹	96.49
0.20	-12.25 \pm 0.83	17.47 \pm 1.12	222.81 \pm 15.09	1.297	1.426	5.76 x10 ¹⁹	96.43
0.15	-12.35 \pm 0.82	17.54 \pm 1.09	224.57 \pm 14.89	1.360	1.421	7.93 x10 ¹⁹	96.58
0.10	-12.20 \pm 0.57	17.28 \pm 0.76	221.97 \pm 10.37	1.292	1.416	3.72 x10 ¹⁹	97.65

Tableau A.5: Valeurs cinétiques de F_9 issues de la méthode d'Ozawa.

$1-\alpha_i$	pente	ordonnée à l'origine	$E \pm \Delta E$ (kJ.mol ⁻¹)	Log β_0	$1/T_0$ (K ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R (%)
0.95	-						
0.90	-						
0.85	-11.42±0.75	17.14±1.05	207.73±13.58	1.377	1.501	3.91x10 ¹⁹	95.88
0.80	-11.54±0.59	17.20±0.84	209.87±10.86	1.389	1.491	4.12 x10 ¹⁹	96.63
0.75	-11.27±0.87	16.74±1.21	205.00±15.79	1.297	1.485	8.77 x10 ¹⁸	94.89
0.70	-11.60±0.78	17.13±1.01	211.00±14.31	1.345	1.476	2.30 x10 ¹⁹	95.15
0.65	-11.41±0.82	16.79±1.13	207.55±14.93	1.379	1.472	1.20 x10 ¹⁹	96.48
0.60	-11.54±0.58	16.91±0.81	209.95±10.68	1.323	1.465	1.35 x10 ¹⁹	97.23
0.55	-11.59±0.68	16.93±0.13	207.55±14.93	1.379	1.472	1.20 x10 ¹⁹	96.48
0.50	-11.39±0.68	16.59±0.93	207.26±12.41	1.330	1.457	9.03 x10 ¹⁸	96.87
0.45	-11.74±0.85	17.02±1.15	213.49±15.37	1.290	1.450	2.10 x10 ¹⁹	96.48
0.40	-11.88±0.86	17.17±1.09	216.09±14.68	1.352	1.445	3.37 x10 ¹⁹	95.57
0.35	-11.90±0.87	17.15±1.17	216.53±15.71	1.317	1.441	3.02 x10 ¹⁹	96.41
0.30	-11.70±0.66	16.83±0.89	212.85±12.00	1.319	1.438	1.45 x10 ¹⁹	96.87
0.25	-12.11±0.87	17.33±1.17	220.26±15.83	1.338	1.431	4.67 x10 ¹⁹	96.49
0.20	-12.25±0.83	17.47±1.12	222.81±15.09	1.297	1.426	5.76 x10 ¹⁹	96.43
0.15	-12.35±0.82	17.54±1.09	224.57±14.89	1.360	1.421	7.93 x10 ¹⁹	96.58
0.10	-12.20±0.57	17.28±0.76	221.97±10.37	1.292	1.416	3.72 x10 ¹⁹	97.65

Tableau A.6: Valeurs cinétiques de F_{10} issues de la méthode d'Ozawa.

$1-\alpha_i$	pente	ordonnée à l'origine	$E \pm \Delta E$ (kJ.mol ⁻¹)	Log β_0	$1/T_0$ (K ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R (%)
0.95	-						
0.90	-						
0.85	-11.42±0.75	17.14±1.05	207.73±13.58	1.377	1.501	3.91x10 ¹⁹	95.88
0.80	-11.54±0.59	17.20±0.84	209.87±10.86	1.389	1.491	4.12 x10 ¹⁹	96.63
0.75	-11.27±0.87	16.74±1.21	205.00±15.79	1.297	1.485	8.77 x10 ¹⁸	94.89
0.70	-11.60±0.78	17.13±1.01	211.00±14.31	1.345	1.476	2.30 x10 ¹⁹	95.15
0.65	-11.41±0.82	16.79±1.13	207.55±14.93	1.379	1.472	1.20 x10 ¹⁹	96.48
0.60	-11.54±0.58	16.91±0.81	209.95±10.68	1.323	1.465	1.35 x10 ¹⁹	97.23
0.55	-11.59±0.68	16.93±0.13	207.55±14.93	1.379	1.472	1.20 x10 ¹⁹	96.48
0.50	-11.39±0.68	16.59±0.93	207.26±12.41	1.330	1.457	9.03 x10 ¹⁸	96.87
0.45	-11.74±0.85	17.02±1.15	213.49±15.37	1.290	1.450	2.10 x10 ¹⁹	96.48
0.40	-11.88±0.86	17.17±1.09	216.09±14.68	1.352	1.445	3.37 x10 ¹⁹	95.57
0.35	-11.90±0.87	17.15±1.17	216.53±15.71	1.317	1.441	3.02 x10 ¹⁹	96.41
0.30	-11.70±0.66	16.83±0.89	212.85±12.00	1.319	1.438	1.45 x10 ¹⁹	96.87
0.25	-12.11±0.87	17.33±1.17	220.26±15.83	1.338	1.431	4.67 x10 ¹⁹	96.49
0.20	-12.25±0.83	17.47±1.12	222.81±15.09	1.297	1.426	5.76 x10 ¹⁹	96.43
0.15	-12.35±0.82	17.54±1.09	224.57±14.89	1.360	1.421	7.93 x10 ¹⁹	96.58
0.10	-12.20±0.57	17.28±0.76	221.97±10.37	1.292	1.416	3.72 x10 ¹⁹	97.65

Tableau A.7: Valeurs cinétiques de F11 issues de la méthode d'Ozawa.

$1-\alpha_i$	pente	ordonnée à l'origine	$E \pm \Delta E$ (kJ.mol ⁻¹)	Log β_0	$1/T_0$ (K ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R (%)
0.95	-						
0.90	-						
0.85	-11.42±0.75	17.14±1.05	207.73±13.58	1.377	1.501	3.91x10 ¹⁹	95.88
0.80	-11.54±0.59	17.20±0.84	209.87±10.86	1.389	1.491	4.12 x10 ¹⁹	96.63
0.75	-11.27±0.87	16.74±1.21	205.00±15.79	1.297	1.485	8.77 x10 ¹⁸	94.89
0.70	-11.60±0.78	17.13±1.01	211.00±14.31	1.345	1.476	2.30 x10 ¹⁹	95.15
0.65	-11.41±0.82	16.79±1.13	207.55±14.93	1.379	1.472	1.20 x10 ¹⁹	96.48
0.60	-11.54±0.58	16.91±0.81	209.95±10.68	1.323	1.465	1.35 x10 ¹⁹	97.23
0.55	-11.59±0.68	16.93±0.13	207.55±14.93	1.379	1.472	1.20 x10 ¹⁹	96.48
0.50	-11.39±0.68	16.59±0.93	207.26±12.41	1.330	1.457	9.03 x10 ¹⁸	96.87
0.45	-11.74±0.85	17.02±1.15	213.49±15.37	1.290	1.450	2.10 x10 ¹⁹	96.48
0.40	-11.88±0.86	17.17±1.09	216.09±14.68	1.352	1.445	3.37 x10 ¹⁹	95.57
0.35	-11.90±0.87	17.15±1.17	216.53±15.71	1.317	1.441	3.02 x10 ¹⁹	96.41
0.30	-11.70±0.66	16.83±0.89	212.85±12.00	1.319	1.438	1.45 x10 ¹⁹	96.87
0.25	-12.11±0.87	17.33±1.17	220.26±15.83	1.338	1.431	4.67 x10 ¹⁹	96.49
0.20	-12.25±0.83	17.47±1.12	222.81±15.09	1.297	1.426	5.76 x10 ¹⁹	96.43
0.15	-12.35±0.82	17.54±1.09	224.57±14.89	1.360	1.421	7.93 x10 ¹⁹	96.58
0.10	-12.20±0.57	17.28±0.76	221.97±10.37	1.292	1.416	3.72 x10 ¹⁹	97.65

Tableau A.8: Valeurs cinétiques de F12 issues de la méthode d'Ozawa.

$1-\alpha_i$	pente	ordonnée à l'origine	$E \pm \Delta E$ (kJ.mol ⁻¹)	Log β_0	$1/T_0$ (K ⁻¹)	A (s ⁻¹)	R (%)
0.95	-						
0.90	-						
0.85	-11.42±0.75	17.14±1.05	207.73±13.58	1.377	1.501	3.91x10 ¹⁹	95.88
0.80	-11.54±0.59	17.20±0.84	209.87±10.86	1.389	1.491	4.12 x10 ¹⁹	96.63
0.75	-11.27±0.87	16.74±1.21	205.00±15.79	1.297	1.485	8.77 x10 ¹⁸	94.89
0.70	-11.60±0.78	17.13±1.01	211.00±14.31	1.345	1.476	2.30 x10 ¹⁹	95.15
0.65	-11.41±0.82	16.79±1.13	207.55±14.93	1.379	1.472	1.20 x10 ¹⁹	96.48
0.60	-11.54±0.58	16.91±0.81	209.95±10.68	1.323	1.465	1.35 x10 ¹⁹	97.23
0.55	-11.59±0.68	16.93±0.13	207.55±14.93	1.379	1.472	1.20 x10 ¹⁹	96.48
0.50	-11.39±0.68	16.59±0.93	207.26±12.41	1.330	1.457	9.03 x10 ¹⁸	96.87
0.45	-11.74±0.85	17.02±1.15	213.49±15.37	1.290	1.450	2.10 x10 ¹⁹	96.48
0.40	-11.88±0.86	17.17±1.09	216.09±14.68	1.352	1.445	3.37 x10 ¹⁹	95.57
0.35	-11.90±0.87	17.15±1.17	216.53±15.71	1.317	1.441	3.02 x10 ¹⁹	96.41
0.30	-11.70±0.66	16.83±0.89	212.85±12.00	1.319	1.438	1.45 x10 ¹⁹	96.87
0.25	-12.11±0.87	17.33±1.17	220.26±15.83	1.338	1.431	4.67 x10 ¹⁹	96.49
0.20	-12.25±0.83	17.47±1.12	222.81±15.09	1.297	1.426	5.76 x10 ¹⁹	96.43
0.15	-12.35±0.82	17.54±1.09	224.57±14.89	1.360	1.421	7.93 x10 ¹⁹	96.58
0.10	-12.20±0.57	17.28±0.76	221.97±10.37	1.292	1.416	3.72 x10 ¹⁹	97.65