

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

OPTION : Génie des polymères

Par

M^{elle} TALHI FATIMA ZOHRA

Thème

***Etude de l'effet des cycles de transformation
Sur les propriétés des tubes en PE
pour réseaux de distribution GAZ & EAU***

Soutenu le : 14/06/08

Devant le jury :

PRESIDENT	Pr.D.BENACHOUR	Professeur	UFA.Sétif
EXAMINATEUR	Dr.M.T.BENANIBA	MC	UFA.Sétif
	Dr.M ^{me} S.ZEBAR Née NEKKAA	MC	UFA.Sétif
RAPPORTEUR	Pr.N.HADDAOUI	Professeur	UFA.Sétif
MEMBRE INVITE	F.CHEBIRA	MACC	UFA.Sétif

DEDICACES

Je dédie ce mémoire à :

Mes très chers parents,

*Qui n'ont cessé de me soutenir aussi bien moralement que
financièrement durant ces trois années de mémoire.*

Mes sœurs et mes frères,

Mais aussi à :

Mes meilleures amies Nora et Fatiha,

tous mes amis (es) et tous mes collègues de travail.

Fatima

REMERCIEMENTS

*Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur **N.Haddaoui** et Monsieur **F.Chebira** pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire.*

*J'adresse mes sincères remerciements à mes patrons Messieurs **A.Harkat**, **A.Boulanouar** et **J-P.Lauwerys** (Propriétaires de la société Maprogaz) qui m'ont donné la possibilité de réaliser ce travail au sein de leur entreprise. Particulièrement, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur **J-P.Lauwerys** pour ses nombreux conseils et suggestions.*

*Je remercie également Monsieur **N.Azzouz** (de l'université de Jijel), Monsieur **N.Aïbeche** (de l'université de Sétif), Madame **D.Amokrane** (de l'Institut Algérien de pétrole IAP), Monsieur **P.Rugraff** (de la société INEOS), Mademoiselle **A.Bendriss** (de la société K.Plust) et Monsieur **A.Ayouni** (de la société Tubex) pour leur contribution à l'avancée de ce travail.*

Plus généralement, je tiens à remercier tout le personnel de Maprogaz ainsi que tous les enseignants qui m'ont aidé.

Enfin je remercie mes parents, mes frères, mes sœurs et mes amis (es) pour leur aide et leur soutien qu'ils m'ont apporté.

TABLE DES MATIERES

Dédicaces	i
Remerciements	ii
Table des matières	iii
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	xii
Introduction générale	01

CHAPITRE I : POLYETHYLENE ET SES DIFFERENTS TYPES

I Polyéthylène et ses différents types	03
I-1 Généralité	03
I-2 Classification des polyéthylènes en fonction de leur densité	03
I-2-1 Polyéthylènes basse densité	03
I-2-1-1 Polyéthylène basse densité radicalaire	03
I-2-1-2 Polyéthylène basse densité linéaire	03
I-2-1-3 Polyéthylène très basse densité linéaire	04
I-2-2 Polyéthylènes haute densité	04
I-3 Propriétés des polyéthylènes	05
I-3-1 Propriétés rhéologiques	06
I-3-2 Propriétés mécaniques	06
I-3-3 Propriétés thermiques	07
I-3-4 Propriétés chimiques	07
I-3-5 Propriétés électriques	07
I-4 Domaines d'applications des polyéthylènes	08
I-4-1 Extrusion des films	08
I-4-2 Injection	08
I-4-3 Extrusion- soufflage des corps creux	08

I-4-4 Extrusion des tubes	08
I-4-5 Câblerie	08
I-5 Additifs ajoutés aux polyéthylènes	08
I-5-1 Stabilisants	09
I-5-2 Agents de mise en œuvre	09
I-5-3 Pigments	10
I-5-4 Autres additifs	10

CHAPITRE II : TUBES EN POLYETHYLENE

II Tubes en polyéthylène	11
II-1 Introduction	11
II-2 Résines PE utilisées pour la fabrication des tubes	13
II-2-1 Historique	13
II-2-2 Résines PE80 et PE100	14
II-2-3 Procédés de polymérisation des résines PE80 et PE100	17
II-2-4 Stabilisation et la coloration des résines PE pour les tubes	19
II-3 Principales propriétés des résines PE pour les tubes	21
II-3-1 Résistance hydrostatique à long terme	22
II-3-1-1 Détermination de la résistance hydrostatique à long terme	22
II-3-1-2 Modes de rupture	24
II-3-1-3 Mécanisme de la rupture ductile et fragile	26
II-3-1-4 Paramètres influençant les modes de rupture	27
II-3-2 Résistance à la propagation lente de fissures « SCG »	28
II-3-3 Résistance à la propagation rapide de fissures « RCP »	32
II-4 Evolution de la performance des résines PE pour les tubes	34
II-5 Classification et désignation des résines PE pour les tubes	38
II-6 Avantages des résines PE pour les tubes	39

II-7 Utilisation du polyéthylène réticulé « PEX » dans les systèmes de tubes	40
II-7-1 Avantages du PEX	41
II-7-2 Applications du PEX	41
II-8 Procédé de fabrication des tubes en PE	41
II-9 Pression de service « MOP »	44
II-10 Fabricants de résines PE pour les tubes	45

CHAPITRE III : RECYCLAGE DES TUBES EN POLYETHYLENE

III Recyclage des tubes en polyéthylène	47
III-1 Généralité sur le recyclage des plastiques	47
III-2 Effet du recyclage sur les propriétés du PE	47
III-3 Rôle de l'antioxydant dans l'empêchement de la dégradation thermo-oxydante du PE	49
III-4 Mélanges (PE vierge/ PE recyclé)	52
III-5 Recyclage des déchets de tubes en PE	53
III-5-1 Généralité sur le recyclage des déchets de tubes en plastique	53
III-5-2 Déchets de production des tubes en PE	54
III-5-3 Utilisation des déchets de production dans les systèmes de tubes de gaz et d'eau potable	55

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

IV Partie expérimentale	58
IV-1 Matériaux utilisés	60
IV-2 Fabrication des tubes	62
IV-3 Recyclage des tubes.	62
IV-4 Fabrication des tubes à base de mélanges (vierge/recyclé)	63
IV-5 Essais de caractérisation	63

IV-5-1 Détermination des propriétés rhéologiques	63
IV-5-1-1 Indice de fluidité « IF »	63
IV-5-1-2 Gonflement du jonc à la sortie de la filière	64
IV-5-1-3 Rapport des vitesses d'écoulement « FRR »	64
IV-5-2 Détermination des propriétés physico-mécaniques	65
IV-5-2-1 Détermination de la masse volumique	65
IV-5-2-2 Propriétés en traction	65
IV-5-2-3 Résistance à la pression hydrostatique	68
IV-5-2-4 Résistance à la propagation lente de fissures « SCGR »	69
IV-5-3 Détermination des caractéristiques thermiques	70
IV-5-3-1 Retrait à chaud	70
IV-5-3-2 Temps d'induction à l'oxydation « TIO »	71
IV-5-4 Détermination des caractéristiques spectroscopiques	72
IV-5-4-1 Dispersion du noir de carbone	72
IV-5-4-2 Infrarouge a transformée de Fourier « IRTF »	73
IV-5-4-3 Diffraction des rayons X « DRX »	73

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

V Résultats et discussions	74
V-1 Etude des propriétés rhéologiques	74
V-2 Etude des propriétés physico-mécaniques	78

V-2-1 Masse volumique	78
V-2-2 Propriétés de traction	80
V-2-3 Résistance à la pression hydrostatique	86
V-2-4 Résistance à la fissuration lente sous contraintes	88
V-3 Etude des propriétés thermiques	89
V-3-1 Retrait longitudinal à chaud	89
V-3-2 Temps d'induction à l'oxydation	91
V-4 Etudes des propriétés spectroscopiques	93
V-4-1 Dispersion du noir de carbone	93
V-4-2 Infrarouge a transformée de Fourier « IRTF »	94
V-4-3 Diffraction des rayons X « DRX »	98
Conclusion générale	101
Perspectives et recommandations	103
Références	104
Annexes	112

LISTE DES FIGURES

Figure I-1	Consommation mondiale des tubes en plastique pour tous les domaines d'applications (en 2003).	12
Figure II-2	Répartition des applications des tubes en PEHD en Europe pour l'année 2003	12
Figure II-3	Représentation schématique des molécules de liaison	15
Figure II-4	Distribution des masses moléculaires et du co-monomère dans une résine monomodale	16
Figure II-5	Distribution des masses moléculaires et du co-monomère dans une résine bimodale.	17
Figure II-6	Procédé de polymérisation d'une résine monomodale PE80	18
Figure II-7	Procédé de polymérisation d'une résine bimodale	19
Schéma II-8	Exemples d'antioxydants primaires généralement utilisés dans la formulation des tubes en PE.	20
Figure II-9	Contrainte circonférentielle induite par la pression hydraulique	23
Figure II-10	Détermination de σ_{LTHS} et σ_{LPL} à partir des courbes de régression	24
Figure II-11	Modes de rupture ductile et fragile	25
Figure II-12	Photos des tubes en PE ayant subi des ruptures ductile et fragile lors de l'essai de pression hydrostatique	25
Figure II-13	Mécanisme de la rupture ductile	26
Figure II-14	Mécanisme de la rupture fragile	27
Figure II-15	Points d'initiation de la propagation de fissure	29
Figure II-16	Schéma de principe d'essai « FNCT »	31
Figure II-17	Echantillon de tube préparé pour l'essai NPT	31
Figure II-18	Photo des échantillons soumis à l'essai à la virole	31
Figure II-19	Schéma de principe d'essai grandeur nature « FST »	33

Figure II-20	Schéma de principe d'essai à petite échelle « S4 »	34
Figure II-21	Schéma présentant l'amélioration des propriétés du PE	34
Figure II-22	Contribution des chaînes latérales dans la formation des molécules de liaison en fonction de leur longueur	35
Figure II-23	Evolution de la résistance à la propagation lent et à la propagation rapide de fissures en fonction de la longueur des chaînes latérales	36
Figure II-24	Déformation du tube à la sortie de la filière « Phénomène de sagging »	36
Figure II-25	Augmentation de la capacité de transport de l'eau avec les tubes en PE100	37
Figure II-26	Schéma d'une ligne d'extrusion des tubes en PE.	43
Figure III-1	Courbe typique de la thermo-oxydation du polyéthylène	51
Figure IV-1	Courbes de régression du grade Finathene 3802 Black	60
Figure IV-2	Prélèvement des éprouvettes sur tube	66
Figure IV-3	Profil et dimensions des éprouvettes prélevées sur tube	66
Figure IV-4	Schéma d'un échantillon de tube placé entre embouts	68
Figure IV-5	Insertion de la virole dans l'échantillon de tube	69
Figure IV-6	Exemple de thermogramme de la thermo-oxydation du PE	72
FigureV-1	Variation de l'indice de fluidité en fonction du nombre de cycle d'extrusion	75
FigureV-2	Variation du facteur de Barus en fonction du nombre de cycle d'extrusion	75
FigureV-3	Variation du rapport des vitesses d'écoulement « FRR » en fonction du nombre de cycle d'extrusion	76
FigureV-4	Variation de l'indice de fluidité en fonction du taux de recyclé dans le mélange	77
FigureV-5	Variation du facteur de Barus en fonction du taux de recyclé dans le mélange	77
FigureV-6	Variation du rapport des vitesses d'écoulement « FRR » en fonction du taux de recyclé dans le mélange	78
FigureV-7	Variation de la masse volumique en fonction du nombre de cycle d'extrusion	79
FigureV-8	Variation de la masse volumique en fonction du nombre du taux de recyclé dans le mélange	79

FigureV-8	Variation de la contrainte au seuil d'écoulement en fonction du taux de recyclé dans le mélange	79
FigureV-9	Courbe contrainte-déformation d'un échantillon du 1 ^{er} cycle	80
FigureV-10	Variation de la contrainte au seuil d'écoulement en fonction du nombre de cycle d'extrusion	81
FigureV-11	Variation de la contrainte à la rupture en fonction du nombre de cycle d'extrusion.	82
FigureV-12	Variation de la déformation à la rupture en fonction du nombre de cycle d'extrusion.	82
FigureV-13	Variation du module d'élasticité en fonction du nombre de cycle d'extrusion	83
FigureV-14	Variation de l'énergie à la rupture en fonction du nombre de cycle d'extrusion.	83
FigureV-15	Variation de la contrainte au seuil d'écoulement en fonction du taux de recyclé dans le mélange	84
FigureV-16	Variation de la contrainte la rupture en fonction du taux de recyclé dans le mélange	85
FigureV-17	Variation de la déformation à la rupture en fonction du taux de recyclé dans le mélange	85
FigureV-18	Variation du module d'élasticité en fonction du taux de recyclé dans le mélange	86
FigureV-19	Variation de l'énergie à la rupture en fonction du taux de recyclé dans le mélange	86
FigureV-20	Photo d'un échantillon de 7 ^{ème} cycle soumis à l'essai de pression de 1000 h	88
FigureV-21	Propagation de la fissure observée sur un échantillon de 7 ^{ème} cycle	89
FigureV-22	Variation du retrait à chaud en fonction du cycle d'extrusion	91
FigureV-23	Variation du retrait à chaud en fonction du taux de recycle dans le mélange	91
FigureV-24	Thermogramme de DSC enregistré pour l'échantillon du 1 ^{er} cycle	94
FigureV-26	Spectre IRTF de la résine vierge	96
FigureV-27	Spectres IRTF de la résine vierge et des cycles 1et 3	97
FigureV-28	Spectres IRTF de la résine vierge et des cycles 5 et 7.	97
FigureV-29	Spectres IRTF des mélanges (vierge/recyclé) : 100/0, 80/20, 60/40.	98
FigureV-30	Spectres IRTF des mélanges (vierge/recyclé) : 40/60, 20/80, 0/100.	99

FigureV-31	Variation du taux de cristallinité en fonction du nombre de cycle d'extrusion	100
FigureV-32	Variation du taux de cristallinité en fonction du taux de cyclé dans le mélange	101
Figure G	Spectre IRTF des cycles 2, 4 et 6	123
Figure H1	Diagrammes de diffraction des rayons x de la résine vierge et des cycles 1 et 3.	125
Figure H2	Diagrammes de diffraction des rayons x des cycles 2, 4 et 6.	125
Figure H3	Diagrammes de diffraction des rayons x de la résine vierge et des cycles 5 et 7.	126
Figure H4	Diagrammes de diffraction des rayons x des mélanges (vierge/recyclé) : 100/0, 80/20 et 60/40.	126
Figure H5	Diagrammes de diffraction des rayons x des mélanges (vierge/recyclé) : 40/60, 20/80 et 0/100.	127

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1	Classification des polyéthylènes en fonction de leur densité, selon ASTM D1248 . . .	05
Tableau II-1	Essais de détermination de la résistance à la propagation lente de fissure « «SGCR »	30
Tableau II-2	Série du nombre de renard 10	38
Tableau II-3	Classification et désignation des résines PE en fonction de la valeur de MRS	39
Tableau II-4	Pressions de service pour les réseaux d'eau, calculée avec $C=1,25$	44
Tableau II-5	Pressions de service pour les réseaux de gaz, calculées avec $C=2$	45
Tableau II-6	Facteur de détimbrage pour le PE80 et le PE100	45
Tableau II-7	Grades des résines PE80 et PE100, homologués par LNE	46
Tableau III-1	Poids théorique par un mètre linéaire des tubes en PE100 utilisés pour l'adduction en eau potable	55
Tableau IV-1	Caractéristiques des résines utilisées	61
Tableau IV-2	Paramètres d'extrusion des tubes diamètre 40x 3,7 mm	62
Tableau V-1	Conditions d'essai de pression hydrostatique effectué sur les échantillons des différents cycles	87
Tableau V-2	Conditions d'essai de pression hydrostatique effectué sur les échantillons des mélanges (vierge/recyclé)	88
Tableau V-3	Temps d'induction à l'oxydation mesuré à la température 210°C pour les différents cycles d'extrusion	93
Tableau V-4	Temps d'induction à l'oxydation mesuré à la température 210°C pour les mélanges (vierge/recyclé)	93
Tableau V-5	Notes calculées pour les différents cycles d'extrusion	95
Tableau V-6	Notes calculées pour les mélanges (vierge/recyclé)	95
Tableau A1	Résultats d'essais rhéologiques effectués pour les différents cycles de transformation	113
Tableau A2	Résultats d'essais rhéologiques effectués pour les différents mélanges (vierge/recyclé)	113
Tableau B1	Masse volumique mesurée pour les différents cycles de transformation.	114

Tableau B2	Masse volumique mesurée pour les différents mélanges (vierge/recyclé)	114
Tableau C1	Caractéristiques en traction déterminées pour les différents cycles de transformation	115
Tableau C2	Caractéristiques en traction déterminées pour les différents mélanges (vierge/recyclé)	115
Tableau D1	Déformation et longueur des fissures mesurées pour les différents cycles de transformation	116
Tableau D2	Déformation et longueur des fissures mesurées pour les différents mélanges (vierge/recyclé)	117
Tableau E1	Retrait à chaud déterminé pour les différents cycles de transformation	118
Tableau E2	Retrait à chaud déterminé pour les différents mélanges (vierge/recyclé)	118
Tableau F1	Notation des agglomérats en fonction de leur nombre et leur taille	119
Tableau F2	Notes calculées pour les différents cycles de transformation	120
Tableau F3	Notes calculées pour les différents mélanges (vierge/recyclé)	122
Tableau H1	Taux de cristallinité déterminé pour les différents cycles de transformation	124
Tableau H2	Taux de cristallinité déterminé pour les différents mélanges (vierge/recyclé)	124

INTRODUCTION GENERALE

L'introduction du polyéthylène « PE » dans la fabrication des tubes de pression remonte à la fin des années 60, où la société « BRITISH GAS » utilisa ces tubes, pour la première fois, pour ses canalisations de gaz [1].

Dans la période entre 1970 et 1990, ce matériau a connu une véritable révolution conduisant à de nouvelles générations de grandes performances ayant une durée de vie de plus de 100 ans, une durée qui dépasse largement la limite de tolérance demandée par les normes qui est de l'ordre de 50 ans. Ce développement confère au PE d'être le matériau le plus adéquat pour les systèmes de tubes de pression notamment pour le transport du gaz et de l'eau potable, et par conséquent d'être de plus en plus utilisé en remplaçant les matériaux traditionnels tels que la fonte et l'acier [2].

Les atouts des tubes en PE sont nombreux entre autres leur grande capacité d'écoulement avec un minimum de perte de pression, le coût et le temps d'installation sont réduits et l'assemblage est simple et ferme assurant un minimum de fuites. Ceux-ci leur permettent de conquérir d'importantes parts du marché mondial, et en particulier le marché européen des tubes [3].

Ces avantages ont amené les secteurs algériens de gaz et d'eau à inclure de plus en plus les tubes en PE dans leurs programmes pour l'extension des réseaux de distribution du gaz et de l'eau potable ainsi que pour la réhabilitation des anciennes canalisations, et cela à partir de la fin des années 90 [4].

De nos jours, il existe environ 20 entreprises algériennes qui fabriquent les tubes de pression en PE. La gamme actuellement produite va du diamètre 20 au diamètre 630 mm avec des pressions de service jusqu'à 16 bars. Parmi lesquelles, cinq entreprises (STPM CHIALI, TUBEX, MAPROGAZ, K-PLAST et PROFIPLAST) sont actuellement agréées par la société « SONELGAZ » pour la fourniture des tubes pour le transport du gaz.

La cherté de la matière première ainsi que sa non disponibilité sur le marché algérien ont conduit les fabricants de tubes à investir dans la récupération de leurs déchets de production plus particulièrement les fabricants de tubes de grand diamètre, en raison de l'importance de la quantité de déchets issue de la production. La résine ainsi récupérée est mélangée avec la résine vierge puis réintroduite dans le même cycle de transformation afin de produire de nouveaux tubes pour des applications similaires ou pour d'autres moins exigeantes.

Pour les tubes destinés au transport du gaz et de l'eau potable, les normes algériennes en vigueur autorisent uniquement les déchets provenant d'une source interne, dont le pourcentage toléré dépend de la qualité de la résine vierge de base [5,6]. Par contre l'utilisation de toute matière recyclée, dans la fabrication des tubes de gaz, est strictement interdite par la société « SONELGAZ » [7]. Quant aux tubes d'eau potable, le taux maximal autorisé de ce type de déchet est de l'ordre de 5 %, conformément au règlement récemment établi par le ministère des ressources en eau [8].

Vu la non disponibilité d'études justifiant l'interdiction de l'usage de la matière recyclée dans la fabrication des tubes de gaz et l'autorisation qu'une faible quantité dans le cas des tubes d'eau, on se propose dans ce travail d'étudier l'effet du nombre de cycle de transformation et de l'incorporation de la matière recyclée dans le processus de fabrication sur les propriétés des tubes à base d'une résine PE conçue pour les canalisations de gaz et d'eau potable.

Cette étude a été réalisée à l'unité de fabrication des tubes en PE pour les réseaux de distribution du gaz et de l'eau « MAPROGAZ », située à El-Eulma. Notre choix s'est porté sur les tubes de dimensions 40 x 3,7 mm qui sont les plus fabriqués par cette unité.

Afin d'évaluer les propriétés de ces tubes en fonction du nombre de cycle de transformation et du taux de matière recyclée incorporée, on a effectué les différents tests de contrôle de la qualité, conformément aux normes et aux règlements actuellement appliqués dans les domaines de distribution du gaz et de l'eau potable. Parmi ces tests on peut citer : le test de l'indice de fluidité, de traction, de pression hydrostatique et le test de fissuration sous contrainte mécanique.

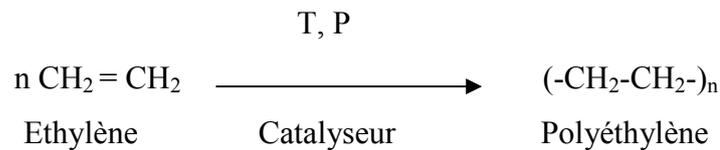
Une caractérisation structurale a été également effectuée au moyen des analyses spectroscopiques à savoir l'infrarouge à transformée de Fourier « IRTF » et la diffraction des rayons X « DRX ».

CHAPITRE I:
POLYETHYLENE ET
SES DIFFERENTS TYPES

I POLYETHYLENE ET SES DIFFERENTS TYPES :

I-1 Généralité :

Le polyéthylène « PE » est un polymère thermoplastique de grande diffusion, fait partie de la famille des polyoléfines. IL est issu de la polymérisation de l'éthylène gazeux sous des conditions spécifiques (température et pression), en présence d'un système catalytique.



Les premiers procédés de fabrication ont été effectués à des pressions et des températures très élevées et le produit ainsi obtenu a été d'abord utilisé pour l'isolation des câbles de télécommunication. Des développements ont été ensuite apportés à ces procédés permettant d'opérer à des conditions modérées et d'obtenir des polyéthylènes de structure moléculaire différente, et par conséquent de propriétés nettement différenciées. Ceci a permis d'élargir énormément leurs domaines d'applications [9].

I-2 Classification des polyéthylènes en fonction de leur densité :

Les polyéthylènes sont généralement classés, selon leur densité (voir Tableau I-1) [10], en deux grandes familles:

- polyéthylènes basse densité « PEBD » ;
- polyéthylènes haute densité « PEHD ».

I-2-1 Polyéthylènes basse densité :

I-2-1-1 Polyéthylène basse densité radicalaire :

Le polyéthylène basse densité radicalaire « PEBDR », généralement appelé « PEBD » tout court, est un homopolymère obtenu par la polymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression (procédé à haute pression). Les macromolécules obtenues sont fortement ramifiées, elles ont à la fois des branches longues et des branches courtes. Son taux de cristallinité (allant de 35 à 50 %) et sa densité (allant de 0,915 à 0,935) sont relativement faibles.

I-2-1-2 Polyéthylène basse densité linéaire :

Le polyéthylène basse densité linéaire « PEBD L » est obtenu par la copolymérisation de l'éthylène avec une des alfa-oléfines (propène -1, butène-1, hexène-1 et octène-1) sous basse

pression (procédé à basse pression) avec des catalyseurs à base d'oxyde de chrome (type Phillips) ou des catalyseurs organométalliques (type Ziegler).

Contrairement au PEBDR, ce type de polyéthylène possède une structure linéaire avec des ramifications à branches courtes, ce qui permet d'avoir un taux de cristallinité plus élevé (entre 45 et 60 % avec une teneur en co-monomère de 4 à 10 %) pour la même gamme de densité (de 0,915 à 0,935). Ceci a conduit à l'amélioration des propriétés mécaniques qui sont nettement supérieures à celles du PEBDR.

Un autre polyéthylène basse densité linéaire désigné par « mPEBDL » peut être aussi produit à basse pression, mais à l'aide d'un autre type de catalyseur dit : « métallocène ». Ce dernier donne des structures linéaires avec des branchements courts régulièrement répartis, et donc des polymères de cristallinité et de propriétés supérieures.

I-2-1-3 Polyéthylène très basse densité linéaire :

Les polyéthylènes très basse densité linéaire « PEt-BDL » et « mPEt-BDL » sont des copolymères obtenus respectivement par les mêmes procédés de fabrication du PEBDL et du mPEBDL et avec les mêmes types de catalyseurs, mais avec des teneurs en co-monomère plus élevées (un taux de ramification plus grand). Ils présentent une faible cristallinité qui leur confère une très basse densité (de 0,905 à 0,915) et des propriétés spécifiques telles que une très grande souplesse et une résistance aux chocs [11-13].

I-2-2 Polyéthylènes haute densité :

Les polyéthylènes haute densité « PEHD » sont presque parfaitement linéaires (avec un faible taux de ramification) et hautement cristallisable. Leur taux de cristallinité élevé (environ 70%) leur permet d'avoir une densité qui peut atteindre 0,970.

Les PEHD sont des homopolymères ou des copolymères d'éthylène et d'une alfa-oléfine, obtenus sous basse pression à l'aide des catalyseurs de type Ziegler ou de type Phillips. En fonction de la composition en co-monomère, le taux de cristallinité (par conséquent la densité) peut être diminué donnant ainsi un polyéthylène de densité inférieure, appelé le polyéthylène moyenne densité « PEMD » (voir Tableau I-1), avec des caractéristiques différenciées [14].

Tableau I-1 Classification des polyéthylènes en fonction de leur densité, selon ASTM D1248 [10].

Densité à 23°C (selon ISO1133)	Co-monomère	Type de PE
0,940 - 0,970	---/ Alfa-Oléfines	Polyéthylène haute densité (PEHD)
0,930 - 0,940	Alfa-Oléfines	Polyéthylène moyenne densité (PEMD)
0,915 - 0,935	----	Polyéthylène basse densité radicalaire (PEBDR)
0,915 - 0,935	Alfa-Oléfines	Polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL)
0,905 - 0,915	Alfa-Oléfines	Polyéthylène très basse densité (PEt-BDL)
0,890 - 0,905	Alfa-Oléfine	Polyéthylène ultra basse densité (PEu-BDL)

I-3 Propriétés des polyéthylènes :

Les propriétés des polyéthylènes dépendent essentiellement de trois paramètres structuraux à savoir : la cristallinité, la masse moléculaire et la distribution des masses moléculaires.

Le taux de cristallinité est étroitement dépendant de la structure moléculaire. Il est faible dans le cas du PEBDR, dû à sa structure branchée qui empêche pratiquement les molécules de se serrer les une contre les autres, et est élevé dans le cas du PEHD homopolymère, dû à la structure linéaire de ses chaînes qui se replient facilement pour former des cristallites. L'incorporation des branches courtes (co-monomère) dans les chaînes linéaires, favorisant l'encombrement stérique, abaisse la cristallinité. La diminution du taux de cristallinité amène à la diminution de la densité, et par conséquent à l'augmentation de certaines propriétés mécaniques.

D'une manière générale, plus les chaînes polymériques sont longues (masse moléculaire grande) plus la viscosité à l'état fondu est élevée, la mise en œuvre est plus difficile et les propriétés mécaniques sont meilleures. Dans la pratique, la détermination de l'indice de fluidité à chaud « IF » du PE, qui est inversement proportionnel à la viscosité, donne une estimation sur sa masse moléculaire.

En plus de la densité et de la masse moléculaire, la répartition des masses moléculaires est un facteur qui peut aussi affecter les propriétés du PE. Un polymère avec une distribution étroite se cristallise plus rapidement avec une grande uniformité permettant d'avoir une grande rigidité et un minimum de torsion (pour les pièces moulées par injection). La

distribution large assure la facilité de mise en oeuvre ainsi qu'une bonne résistance au choc et à la fissuration sous contraintes [11].

I-3-1 Propriétés rhéologiques :

Le PE à l'état fondu présente un comportement viscoélastique non linéaire, cela signifie que sa viscosité diminue avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Lors de l'extrusion, le PE est soumis à un gradient de vitesse de cisaillement, du cylindre de l'extrudeuse à la filière. Il est donc important de connaître la courbe de viscosité –vitesse de cisaillement sur l'étendue de la plage de cisaillement. La mesure de l'indice de fluidité à chaud «IF » permet d'estimer la viscosité à une vitesse de cisaillement donnée (un point de la courbe viscosité-vitesse de cisaillement). La variation de la viscosité avec la vitesse de cisaillement est d'autant plus importante que la distribution des masses moléculaire est large.

Dû au comportement viscoélastique du PE, le jonc du polymère extrudé présente un diamètre supérieur à celui de la filière. Ce phénomène est appelé « gonflement du jonc à la sortie de la filière ».

Lorsque les contraintes de cisaillement, induites durant la transformation du PE, dépassent un seuil critique, des anomalies d'écoulement peuvent être observées à la surface de l'extrudant telles que la rupture de la matière fondue (rupture de fusion) [14].

I-3-2 Propriétés mécaniques :

La rigidité et la dureté du PE augmentent avec la densité, et donc avec la cristallinité. La rigidité est mesurée au moyen de module d'élasticité qui varie d'environ 200 MPa (dans le cas du PEBD) à 1600 MPa (dans le cas du PEHD), alors que la dureté (Shor D) varie d'environ 40 (dans le cas du PEBD) à 60 (dans le cas du PEHD).

Le PE est un thermoplastique résistant au choc et à l'impact, même à de basses températures ($T < 0^{\circ}\text{C}$), dû à sa faible température de transition vitreuse « Tg » (jusqu'à -110°C). Cette résistance est d'autant meilleure que :

- la masse molaire est plus élevée ;
- la cristallinité est plus faible ;
- la distribution des masses moléculaire est plus large (pour l'extrusion des tubes).

La surface paraffinique du PE lui assure un faible coefficient de friction. Sa résistance à l'abrasion augmente avec la masse moléculaire et la cristallinité. Elle est remarquable pour les PEHD de masse moléculaire très élevée [14].

I-3-3 Propriétés thermiques :

La température et l'enthalpie de fusion du PE sont d'autant plus élevées que le taux de cristallinité l'est. Le point de fusion du PEBD se situe entre 105 et 115 °C, celui du PEBDL entre 115 et 130 °C et celui du PEMD et du PEHD entre 120 et 136 °C. De même, la conductivité thermique et le coefficient de dilatation thermique linéaire sont fonction du taux de cristallinité; ils sont plus élevés pour les homopolymères que pour les copolymères [15].

I-3-4 Propriétés chimiques :

Le comportement du PE vis-à-vis des agents chimiques est déterminé par sa structure paraffinique apolaire, par son caractère cristallin et sa très haute masse moléculaire. Il résiste bien aux acides forts (les acides inorganiques) et les bases fortes (exemple : les solutions salines), mais il est attaqué par les acides oxydants (exemple : les acides nitriques concentrés).

Le PE se gonfle dans les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques et dans leurs dérivés halogénés, dans lesquels il se dissout à température élevée, ce qui explique sa grande perméabilité aux vapeurs de ces produits. Il est également peu perméable à la vapeur d'eau, à cause de son caractère hydrophobe (l'absorption d'eau est d'environ 0,01 % et 0,5 % pour le PE contenant du noir de carbone).

Après une exposition prolongée à certains liquides polaires, le PE se fissurer et se fragiliser sous l'effet des contraintes internes ou externes. Ce phénomène apparaît, au cours du temps, d'autant plus vite que la température est plus élevée. Les milieux qui provoquent cette fissuration et qui sont particulièrement agressifs sont surtout les agents tensioactifs (détergents, émulsifiants, alcools, huiles de silicone, etc...). La résistance à la fissuration sous contraintes environnementales (Environmental Stress Cracking Resistance « ESCR ») augmente lorsque la masse moléculaire augmente et le taux de cristallinité diminue [11].

I-3-5 Propriétés électriques :

Le PE présente d'excellentes propriétés d'isolation électrique quelles que soient sa masse moléculaire et sa cristallinité. Sa rigidité diélectrique élevée, sa faible permittivité relative et son faible facteur de dissipation diélectrique font de lui un matériau de choix en isolation électrique.

Le PE a la tendance à accumuler les charges électriques en surface, les pièces ainsi chargées risquent d'attirer les poussières. L'addition des agents antistatiques permet de diminuer cette attraction [14].

I-4 Domaines d'applications des polyéthylènes :

La diversité de propriétés du PE lui confère un très large domaine d'applications, et par conséquent une des premières places dans le monde, parmi les autres matières plastiques. Parmi ses applications on a :

I-4-1 Extrusion des films :

L'extrusion des films représente le débouché le plus important du PEBD. Ces films sont destinés à :

- l'emballage : sacs, sachets, emballage de palettes (film thermo rétractable), etc... ;
- l'usage agricole : serres [16,17].

I-4-2 Injection :

- articles ménagers : seaux, bols, cuvettes, etc... ;
- bouchons : bouteilles, boîtes ;
- matériel médical : seringues, sondes, etc... ;
- jouets ;
- raccords de tuyauterie [16,17].

I-4-3 Extrusion- soufflage des corps creux :

- emballage des produits alimentaires, exemple : les bouteille de lait ;
- récipients pour les lessives et les détergents liquides ;
- containers, cuves et citernes pour les paraffines [16,17].

I-4-4 Extrusion des tubes :

- irrigation et distribution de l'eau potable ;
- plomberie ;
- transport du gaz et des liquides corrosifs [16,17].

I-4-5 Câblerie :

Le polyéthylène est utilisé pour le gainage des câbles principalement les câbles téléphoniques. L'isolation des câbles électriques de forte à basse et moyenne tension s'effectue avec le PE réticulé par le peroxyde ou le silane [17].

I-5 Additifs ajoutés aux polyéthylènes :

Les additifs sont des substances ajoutés aux matériaux polymériques afin de faciliter leur mise en œuvre, de les protéger contre la dégradation et/ou d'améliorer les propriétés désirées. Parmi ces additifs on distingue :

I-5-1 Stabilisants :

Les polyéthylènes sont susceptibles à se détériorer physiquement et chimiquement lors de leur transformation ou lorsqu'ils sont exposés à la lumière et à l'air, sans être préalablement protégés. Pour inhiber ou retarder les réactions responsables de cette détérioration, on leur incorpore ce qu'on appelle les stabilisants à savoir les anti-oxydants et les anti-UV. Ils sont utilisés en faible concentration afin de ne pas modifier les caractéristiques du polymère de base.

- **Antioxydants** : Les anti-oxydants phénoliques associés aux phosphites $P(OR)_3$ sont généralement les protecteurs des polyéthylènes contre l'attaque par l'oxygène. Les premiers agissent sur les étapes de scission radicalaire (anti-oxydants primaires) et les deuxièmes sont des décomposeurs d'hydroperoxydes (anti-oxydants secondaires).
- **Anti-UV** : Les polyéthylènes sont sensibles à la lumière UV. Cet effet nocif peut être neutralisé par l'addition d'absorbants des rayons UV (les benzophénone), des quenchers (des complexes de nickel) qui désactivent l'état excité dans le polymère, ou d'inhibiteurs radicalaires (les amines à empêchement stériques en anglais HALS, Hindered Amine Light Stabilizer) qui sont capables de réagir avec les radicaux libres, produits lors de la décomposition du polymère. Dans les applications où la coloration noire est admissible, l'addition de 2 à 3% de noir de carbone assure une meilleure protection contre les rayons UV [18].

I-5-2 Agents de mise en oeuvre :

Ce sont des additifs ajoutés aux polymères pour faciliter leur transformation, en d'autres termes, pour faciliter l'écoulement à l'état fondu (diminution de la viscosité) et réduire l'adhésivité. Ils permettent également d'avoir un bon état de surface des produits finis. Parmi ces additifs on a :

- **Agents anti-bloquants** : Les silices, naturelles (diatomée) et synthétiques, et le talc sont généralement utilisés pour l'extrusion des films, leur rôle est d'améliorer le déroulement de ces derniers, en diminuant les surfaces de contact avec la machine de transformation, et de réduire les difficultés d'ouverture des gaines.
- **Agents glissants** : Les acides d'amides gras tels que les érucamides agissent comme des lubrifiants externes. Ils sont incompatibles avec le PE et migrent vers leur surface externe de manière à empêcher le collage et diminuer les frottements

sur les parties métalliques durant les étapes de transformation. Ils sont aussi ajoutés aux grades destinés pour l'extrusion des films.

- **Lubrifiants internes** : Les cires de paraffines de haut poids moléculaire ont une meilleure affinité avec le PE, leur rôle est de réduire la viscosité du polymère à l'état fondu (par réduction du frottement entre les chaînes polymériques) et les effets élastiques comme le gonflement du jonc et la rupture de fusion.
- **Lubrifiants externes** : Les polymères fluorés (exemple : le téflon) sont incompatibles avec le PE et se déposent sur la surface des outillages afin d'éviter l'accrochage de la matière. Ceci diminue l'altération de la surface des objets finis [19].

I-5-3 Pigments :

Les pigments sont des substances chimiques ajoutées au polymère pour produire une couleur souhaitée. Le choix des pigments s'effectue selon le type de polymère, le type d'additifs présents dans le polymère, les conditions de transformation et le domaine d'application. Ils doivent avoir de bonnes propriétés à savoir la dispersion dans la matrice polymérique, la résistance à la migration, la stabilité à la chaleur et à la lumière et la non toxicité. Deux types de pigments sont distincts : les pigments organiques (exemple : les phtalocyanines bleus et verts, les anthraquinones jaunes et bleues) et les pigments minéraux (exemple : les dioxydes de titane blancs, les oxydes de fer jaunes et rouges, les oxydes de chrome verts).

Pour la coloration des PE, l'approche « mélange maître » est généralement utilisée. Le pigment, fourni en mélange dans le polymère solide à une grande concentration, est dilué en ajoutant du polymère afin d'obtenir la couleur désirée [11].

I-5-4 Autres additifs :

- **Agents anti-statiques** : Parmi eux, les stéarates et les amines éthoxylés. Ils diminuent l'accumulation des charges électrostatiques sur la surface du polymère. Ils sont utilisés généralement pour les films et les containers pour transporter les liquides inflammables.
- **Retardateurs de flamme** : Ils sont très utilisés dans les industries de la construction. Leur rôle est de retarder le développement de la flamme sur la surface du matériau polymérique. Parmi ces additifs, les hydrocarbures bromés ou chlorés en combinaison avec du trioxyde d'antimoine, l'hydroxyde d'aluminium et l'hydroxyde de magnésium [19].

CHAPITRE II:

TUBES EN POLYETHYLENE

II TUBES EN POLYETHYLENE :

II-1 Introduction :

Le transport et la distribution de l'eau et du gaz, l'irrigation et le drainage, l'assainissement, la plomberie et la protection des câbles électriques et de télécommunication sont les principaux domaines d'applications des tubes. Parmi les matériaux les plus anciennement utilisés dans leur fabrication on peut citer : le béton, la fonte, l'acier, le cuivre et l'aluminium.

En raison de la sensibilité des tubes métalliques à la corrosion et la faible résistance à l'impact des tubes non métalliques, ces matériaux sont de plus en plus remplacés par le plastique. Les propriétés inhérentes de ce matériau entre autres la faible densité, la flexibilité, la résistance chimique et la résistance à la corrosion lui permettent d'être un matériau de choix pour la fabrication des tubes utilisés même pour le transport des produits les plus corrosifs [2].

Le polychlorure de vinyle « PVC » et le polyéthylène « PE » sont les matériaux plastiques les plus utilisés, occupant ainsi les premières places dans le marché mondial (voir Figure II-1) et plus particulièrement le marché européen des tubes.

La première utilisation du PEHD, dans le domaine des tubes de pression, a été pour les systèmes de distribution du gaz. En raison de ses avantages et son aspect économique attractif, il est devenu le matériau recommandé pour tous les domaines d'applications des tubes (voir Figure II-2). Ceci a donné beaucoup d'intérêt au PEHD, surtout par les industriels européens de tubes qui sont les plus grands utilisateurs de PEHD dans le monde, avec une quantité d'environ 1 million de tonne par an qui représente 51 % du marché mondial. Le chiffre continu d'augmenter d'une année à une autre et estimé d'atteindre 1400 kilos tonnes en 2010 [20].

Pour les mêmes raisons, les secteurs algériens d'eau et de gaz commencent à s'intéresser de plus en plus aux tubes en PEHD, depuis la fin des années 90. Selon les statistiques fournies par le ministère des ressources en eau, le linéaire total de tube en PEHD posé entre 2001 et 2005 sur l'ensemble du territoire national est d'environ 2051 kml [4]. Celui de tube pour la distribution du gaz est de 9556 kml, entre 2002 et 2004. L'extension de ces réseaux prévue par la société « SONEGAS » sur la période 2004- 2009 est estimée à 24000 kml [21].

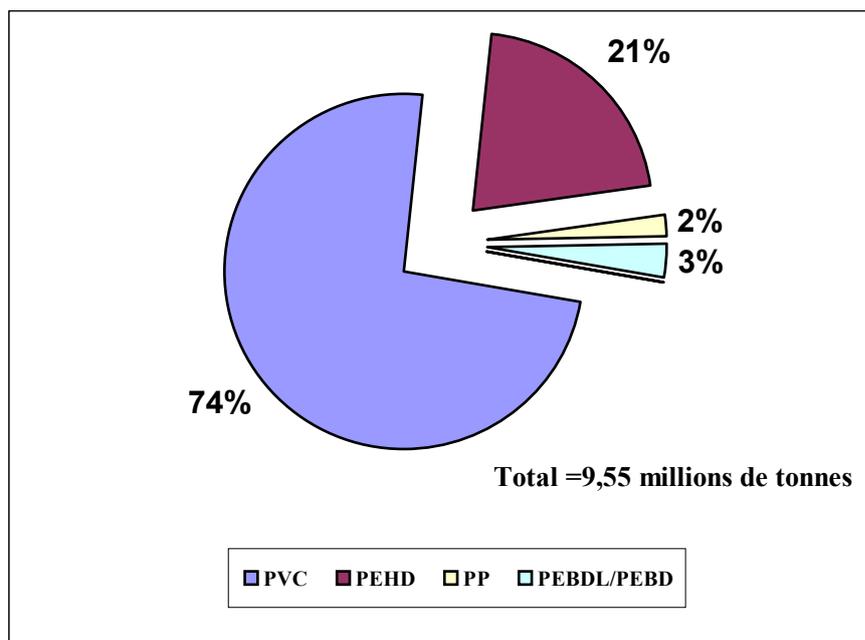


Figure II-1 : Consommation mondiale des tubes en plastique pour tous les domaines d'applications (en 2003) [20]

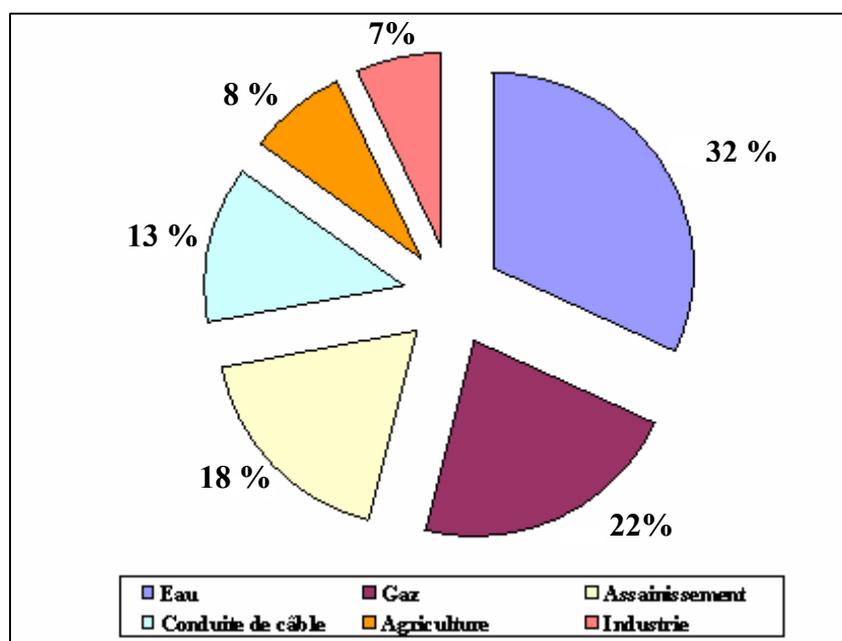


Figure II-2 : Répartition des applications des tubes en PEHD en Europe pour l'année 2003 [20]

II-2 Résines PE utilisées pour la fabrication des tubes:

II-2-1 Historique :

Le PVC est le premier matériau plastique introduit dans la fabrication de tubes. IL a été largement utilisé dans le domaine de distribution de l'eau.

Le PE a commencé à être utilisé dans les systèmes de tubes, depuis le début des années 50. Le PEBD conventionnel, promu par la société « ICI » (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) sous le nom « Alkathene » et par d'autres compagnies, a été initialement proposé pour les tubes de petit diamètre et de faible pression destinés à la distribution de l'eau. Ce type de PE n'est plus utilisé, en raison de ses propriétés qui sont nettement inférieures à ce qui est exigé de nos jours. Certains mélanges de PEBD et de PEBDL sont actuellement utilisés, mais uniquement pour les tubes d'irrigation [1].

En 1960, la société « HOECHST », en Allemagne, a produit le premier PEHD pour les applications des tubes. C'est un copolymère d'éthylène et de butène caractérisé par une grande résistance circonférentielle et une grande rigidité par rapport au PEBD. Ce matériau a été connu comme étant la première génération de PEHD. Il a été destiné principalement aux canalisations de grand diamètre pour la distribution de l'eau. Actuellement, il est utilisé pour la fabrication des conduites de câble et des tubes sans pression [22].

A la fin des années 60, un nouveau type de PE, qui est le PEMD, a été développé, en réponse aux exigences de l'industrie de distribution du gaz (la flexibilité et la bonne résistance à la propagation lente des fissures). Il a été initialement introduit en Grande Bretagne où la société « BRITISH GAS » a commencé son utilisation pour ses canalisations de gaz. Le PEMD a été considéré plus tolérant en comparaison avec le PEHD, utilisé à ce moment, et par conséquent la deuxième génération de PEHD [1,22].

Dans la période entre le début des années 70 et la fin des années 80, l'utilisation des tubes en plastique a connu une véritable révolution par l'introduction du tube en PE. Ce dernier est devenu le matériau de choix pour les systèmes de tubes de faibles pressions, destinés à la distribution du gaz et de l'eau potable. Les pressions de service et les dimensions des tubes ont été limités afin d'éliminer le risque causé par le phénomène de la propagation rapide de fissures. Par conséquent, une nouvelle philosophie de désignation des résines destinées à la fabrication des tubes a été mise en pratique.

Au début des années 90, un nouveau type de PEHD, ayant une résistance circonférentielle et une résistance à la propagation rapide de fissure très améliorées en comparaison avec le

PEMD, a été introduit en Europe. Il s'agit de la troisième génération de PEHD appelée « PEHD bimodal ». Cette appellation se réfère au procédé de polymérisation utilisé dans la préparation de ce type de PE. Ce matériau a permis non seulement de minimiser le risque de la propagation rapide des fissures, mais aussi d'augmenter la pression de service et de diminuer l'épaisseur de paroi des tubes. Le premier PEHD bimodal a été produit en 1989 par la société «SOLVAY POLYOLEFINS » sous le nom « Eltex Tub 121 » [1,2].

Dans la même période, un système de classification des matériaux plastiques pour les tubes a été développé par les comités de normalisation internationale « ISO », qui est ensuite publié, en 1996, sous le nom de ISO12162 [23]. Ce nouveau système, basé sur la résistance hydrostatique à long terme, a permis de classer les trois générations de PEHD respectivement : PE63, PE80 et PE100, suivant leur contrainte minimale requise « MRS » qui est égale respectivement à : 6,3, 8 et 10 MPa. Les PEBD, initialement utilisés, ont été classés PE32 (MRS = 3,15 MPa) et certains d'autres PE40 (MRS = 4 MPa).

En 1998, le PEHD bimodal (PE100) a connu un grand développement grâce à la société « FINA CHEMICAL », où un grade, nommé « Finathene XS10 », a été apparu comme étant la quatrième génération de PEHD à cause de sa résistance à la propagation lente et à la propagation rapide de fissures qui sont nettement améliorées [22].

Malgré que le PE100 soit la résine la plus performante, la résine PE80 reste la préférée pour les tubes de faible pression, et cela pour des raisons historiques et pour sa bonne flexibilité par rapport au PE100. Par conséquent, les résines PE80 et le PE100 sont actuellement les plus utilisés dans la fabrication des tubes de pression.

II-2-2 Résines PE80 et PE100 :

Les résines PE80, les plus utilisées, sont à base de PEMD. Elles sont flexibles et facilement transformables, en plus elles montrent une bonne résistance à l'impact et à la fissuration sous contraintes. Ces propriétés sont assurées par la large distribution des masses moléculaires, que ces résines possèdent, qui est due à la nature multi-site (ou hétérogène) des types de catalyseurs utilisés pour leur préparation. Toutes ces propriétés confèrent à ces résines d'être très utilisées dans la fabrication des tubes pour le transport des fluides, mais uniquement à des pressions modérées.

L'utilisation des pressions de service plus élevées nécessite l'amélioration de leurs propriétés mécaniques et physiques qui sont très influencées par la teneur en co-monomère et

sa distribution, par le poids moléculaire ainsi que par la distribution des masses moléculaires. Un meilleur contrôle de ces paramètres permet d'adapter des meilleures propriétés.

Un PE de masse moléculaire élevée montre une bonne ténacité et une bonne résistance à la fissuration sous contraintes, dû à l'augmentation du degré d'enchevêtrement des chaînes polymériques ainsi que du nombre de molécules de liaison dans la partie amorphe, créant ainsi un meilleur lien entre les lamelles cristallines (voir Figure II-3), mais ce type de PE est difficilement transformé, en raison de sa viscosité élevée. L'élargissement de la distribution des masses moléculaires est un bon moyen de combiner des bonnes propriétés et une bonne transformabilité [24].

La concentration du co-monomère (les branchements) sur les molécules de masse moléculaire élevée amène aussi à l'augmentation du degré d'enchevêtrement ainsi que le nombre des molécules de liaison, et par conséquent à l'amélioration des propriétés du matériau. Ces deux solutions sont difficilement réalisables par les procédés ordinaires de polymérisation qui donnent des polyéthylènes ayant une distribution des masses moléculaires dite : « monomodale » et une grande concentration des branchements sur les molécules de bas poids moléculaire (voir Figure II-4) [24,25].

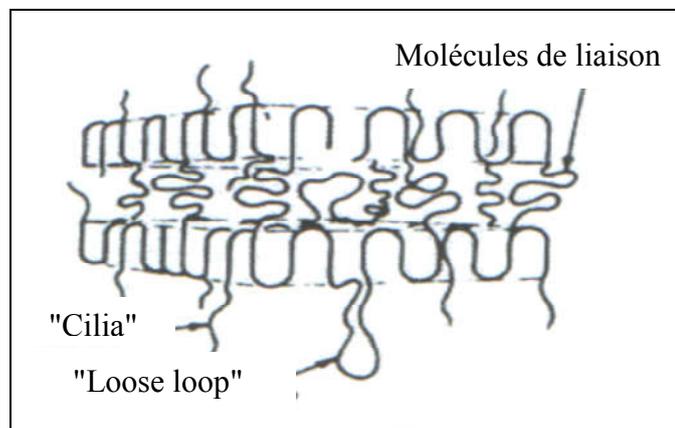


Figure II-3 : Représentation schématique des molécules de liaison [26]

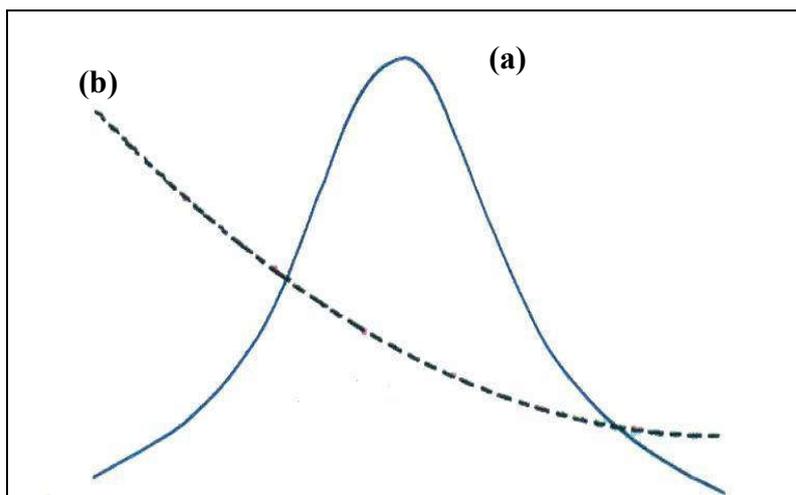


Figure II-4 : Distribution des masses moléculaires et du co-monomère dans une résine monomodale [2]

a) Distribution des masses moléculaires, b) Distribution du co-monomère.

Plusieurs approches ont été faites dans le but d'améliorer les propriétés des résines PE80, parmi elles, celles qui sont basées sur le mélangeage de deux types de PE, un de faible masse moléculaire (A) et un autre de masse moléculaire élevée (B), permettant d'obtenir un mélange (AB) avec une distribution très large des masses moléculaires dite : « bimodale », ainsi qu'une distribution adaptée du co-monomère (voir Figure II-5). Cette méthode physique a donné des mélanges de faible degré d'homogénéité et par conséquent de mauvais résultats. Les méthodes chimiques sont le meilleur moyen pour obtenir des mélanges très homogènes à l'échelle microscopique [25].

Les méthodes chimiques sont basées sur l'utilisation de deux réacteurs montés en série, dans lesquels, les particules du polymère s'accroissent sur les mêmes particules du catalyseur formant ainsi un réseau moléculaire interpénétrant constitué de molécules de bas et de haut poids moléculaire. La fraction de faible poids moléculaire, formée dans l'un des deux réacteurs, est un PEHD homopolymère ou copolymère avec une faible teneur en co-monomère, alors que la fraction du haut poids moléculaire, formée dans l'autre réacteur, est un PEBDL avec une teneur en co-monomère plus élevée. Un bon contrôle de la concentration de chaque fraction permet d'obtenir des résines PEHD de haute performance, ainsi classées PE100. Ces résines sont appelées « résines bimodales », suivant leur distribution des masses moléculaires [27-29].

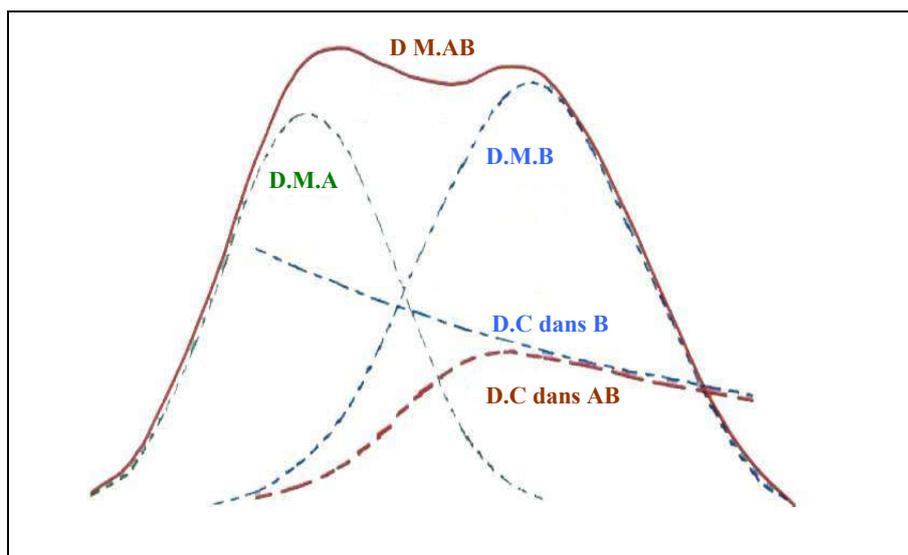


Figure II-5 : Distribution des masses moléculaires et du co-monomère dans une résine bimodale [2]

D.M.A : distribution des masses moléculaires dans le polyéthylène A, D.M.B : distribution des masses moléculaires dans le polyéthylène B, D.M.AB : distribution des masses moléculaires dans le mélange AB , D.C : distribution du co-monomère dans le polymère.

II-2-3 Procédés de polymérisation des résines PE80 et PE100 :

Les résines PE80 monomodales les plus performantes et les plus utilisées actuellement sont des copolymères d'éthylène et d'héxène-1, comme celles fabriquées par les sociétés « ATOFINA » et « SOLVAY » (actuellement TOTAL PETROCHEMICALS et INEOS). Ces grades sont obtenus par une polymérisation en suspension dans un réacteur type torique, dans lequel, l'éthylène, l'hydrogène, l'héxène-1 et le diluant (l'isobutane) sont introduits continuellement (voir Figure II-6). Le catalyseur utilisé est un catalyseur très actif à base d'oxyde de chrome (CrO_3). La masse moléculaire et la densité sont contrôlées respectivement par la quantité d'hydrogène et de co-monomère ajoutés. Le mélange réactionnel circule dans le réacteur à des conditions spécifiques de température et de pression afin de former les particules du polymère [30,31].

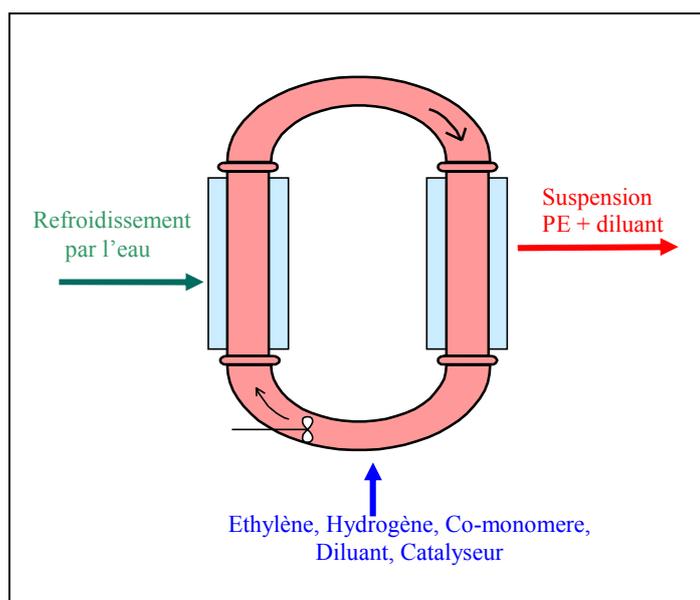


Figure II-6 : Procédé de polymérisation d'une résine monomodale PE80 [31].

Le procédé de polymérisation des résines PE100 peut être un procédé en suspension et/ou en phase gazeuse. Les réacteurs ainsi utilisés peuvent être de même type ; torique, comme dans le procédé utilisé par « SOLVAY » et « ATOFINA » [27,28], ou à lit fluidisé, comme dans le procédé utilisé par la société « EXXON-MOBIL CHEMICAL » [32]. D'autres fabricants de ce type de résines préfèrent les réacteurs autoclaves, comme la société « HOECHST » [33]. Ils peuvent être aussi de types différents, un réacteur à circulation fermée et un réacteur à lit fluidisé, comme dans le procédé utilisé par la société « BORIALIS » [25]. A l'exception des autres procédés, dans celui-ci, les deux réacteurs sont précédés par un réacteur torique (voir Figure II-7) dans lequel une faible fraction massique du polymère total est produite (de l'ordre de 5 %), et cela dans le but de produire moins de particules fines dans les deux autres réacteurs, et donc un produit fini plus homogène.

Les conditions de polymérisation (température et pression) dans chaque réacteur sont différentes ainsi que la quantité d'éthylène, de co-monomère (butène-1 ou l'hexène-1), et d'hydrogène introduites. Le système catalytique utilisé est introduit uniquement dans le premier réacteur. Les particules du polymère continuent à s'accroître sur les mêmes particules du catalyseur, dans le deuxième réacteur. La fraction du PE, produite dans chaque réacteur, ainsi que sa masse moléculaire et sa densité sont contrôlées par la concentration des réactifs ajoutés. En fonction de ces derniers, ce procédé peut aussi donner des résines PE80 bimodales

ayant des propriétés très améliorées par rapport aux résines PE80 monomodales. Ces résines sont parfois préférées que les résines PE100 à cause de leur flexibilité qui est nécessaire pour certaines techniques d'installation et de réhabilitation des tubes [25].

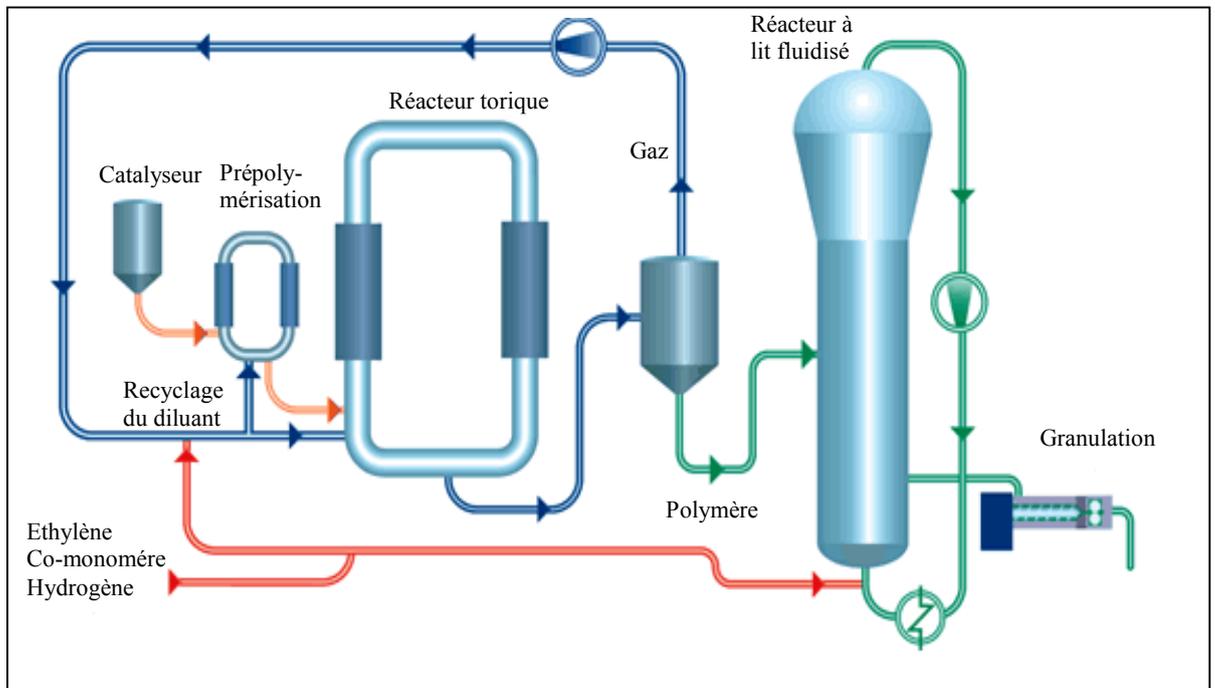
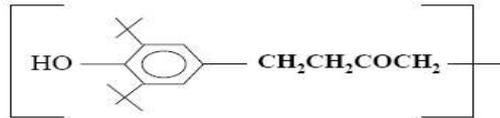


Figure II-7 : Procédé de polymérisation d'une résine bimodale [25].

II-2-4 Stabilisation et coloration des résines PE pour les tubes :

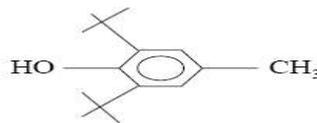
Les résines PE destinées à la fabrication des tubes doivent être stabilisées de manière à assurer une meilleure protection contre la dégradation durant la transformation ainsi que le stockage, le transport et durant la mise en service des tubes. La stabilisation est donc faite en fonction de l'application finale des tubes.

Les tubes de pression demandent plus de protection que les tubes sans pression de même que les tubes exposés à l'air libre et les tubes enterrés. Une mauvaise stabilisation des tubes de pression peut conduire à la fissuration et par conséquent à la diminution de la durée de vie de ces tubes. Dans ce cas, les antioxydants phénoliques offrent une meilleure stabilité thermique (Exemple: BHT (Butylated hydroxytoluene) et Irganox 1010) (voir Schéma II-8). Les antioxydants sont généralement ajoutés à un pourcentage qui varie entre 0,05 et 1% en poids [2].



(a) Irganox 1010

Tetrakis (méthylène (di-tert-butyl-3,5 hydroxy-4 hydrociannamate))



(b) BHT

4-methyl-2,6-ditertiobutyl phenol

Schéma II-8 : Exemples d'antioxydants primaires généralement utilisés dans la formulation de tubes en PE.

Les tubes installés à l'air libre doivent être bien protégés contre la lumière solaire à laquelle ils seront exposés pendant leur service. Le noir de carbone est le meilleur anti-UV utilisé dans ce cas, avec une teneur de 2 à 2,5 %. Les tubes installés sous la terre nécessitent moins de protection contre les rayons UV (protection lors de leur stockage et transport). Cette protection peut être assurée par l'addition d'un absorbeur d'UV ou d'un amine à empêchement stérique (Hindered Amine Light Stabilizer « HALS ») [2].

La coloration des résines de tubes est aussi faite en fonction de l'application finale des tubes. Par exemple, les tubes destinés à l'adduction en eau potable sont généralement de couleur bleue et les tubes utilisés pour la distribution du gaz sont de couleur jaune. Certains pays comme la Suisse, la France, la Tunisie, le Maroc et l'Algérie utilisent des tubes noirs identifiés par des lignes de couleur différente (les lignes jaunes pour le gaz et les bleues pour l'eau potable).

La coloration est généralement faite par les pigments organiques (utilisés en une concentration < 0,5 %). L'utilisation des métaux lourds (Exemple : le cadmium) est interdite, en raison de leurs effets néfastes sur l'environnement.

Ces pigments doivent être bien dispersés dans la matrice de la résine car la présence des agglomérats peut causer la rupture des tubes [2].

II-3 Principales propriétés des résines PE pour les tubes:

La résistance circonférentielle, la flexibilité, la rigidité, la ténacité (ou la ductilité) et la résistance à la fissuration sous contraintes environnementales et mécaniques sont les propriétés les plus utiles à considérer dans les applications des tubes plus particulièrement les applications sous pression. Ces propriétés sont dépendantes du temps et sont donc réparties en propriétés à court et à long terme [34].

a) Propriétés à court terme :

- **Flexibilité** : L'aptitude de se déformer sans endommagement, due à la relaxation des contraintes ainsi induites, assurant la facilité de la manipulation et de l'installation des tubes.
- **Ténacité (ou ductilité)** : La capacité d'absorber de l'énergie avant la rupture assurant une résistance à l'impact et à la propagation rapide de fissures (Rapid Crack propagation « RCP »).

b) Propriétés à long terme :

- **Résistance circonférentielle (hoop strength)**: L'aptitude de résister à la rupture par fluage sous l'effet de la pression interne du fluide transporté (la résistance hydrostatique à long terme (Long Term Hydrostatic Strength « LTHS »).
- **Rigidité ou dureté** : La résistance à la déformation induite par une charge sur le tube (cas des tubes enterrés).
- **Flexibilité** : La relaxation des contraintes induites par la déformation limitée permettant aux tubes d'être cintrés dans le cas des tracés difficiles ou de changement de direction.

c) Propriétés à court et à long terme :

- **Résistance à la fissuration sous contraintes chimiques**: Ce type de fissuration est causé par les contraintes induites par l'environnement d'installation des tubes. La résistance à ce phénomène est généralement connue sous le nom « Résistance à la fissuration sous contraintes environnementales » (Environmental Stress Cracking Resistance « ESCR »).
- **Résistance à la fissuration sous contraintes mécaniques** : Ce type de fissuration est causé par les contraintes induites par le fluide transporté. La résistance à ce phénomène est appelée « Résistance à la fissuration sous contraintes mécaniques » (Mechanical Stress Cracking Resistance « MSCR ») ou « Résistance à la propagation lente de fissures » (Slow Crack Growth « SCG »).

Les trois propriétés à savoir la résistance hydrostatique à long terme « LTHS », la résistance à la propagation lente de fissures « SCG » et la résistance à la propagation rapide de fissures « RCP » sont les principales propriétés des résines PE à considérer dans les systèmes de tubes de pression et sont les critères de base afin d'assurer une longue durabilité des tubes [34].

II-3-1 Résistance hydrostatique à long terme (la résistance à la rupture par fluage) :

Dû à son comportement viscoélastique, le PE est sujet au fluage lorsqu'il est soumis à une contrainte mécanique prolongée conduisant à la rupture du matériau. Dans le cas des tubes, ce phénomène est causé par la contrainte de tension, agissant sur la paroi interne du tube dans le sens circonferentielle (contrainte circonferentielle), qui résulte de la pression du fluide transporté (voir Figure II-9). La résistance à la rupture par fluage est une propriété très utile afin de garantir une longue durabilité des tubes.

Du moment que le fluage est un phénomène très influencé par la température et la durée d'application de la contrainte, il est nécessaire de tenir en compte de ces paramètres pour la détermination de la tenue d'une canalisation.

La résistance à la rupture par fluage est généralement représentée par la contrainte circonferentielle induite dans la paroi du tube soumis à une pression interne constante d'eau, à laquelle le tube est prévu de résister à la température 20°C pendant une durée de 50 ans. Cette contrainte, appelée « résistance hydrostatique à long terme » (Long Term Hydrostatic Strength « LTHS »), est considérée comme étant l'élément de base dans la désignation des résines PE de tubes.

Le temps 50 ans est le temps de référence désigné par les normes, qui indique la durée de vie minimale requise pour une canalisation en plastique dans des conditions normales de service [35].

II- 3-1-1 Détermination de la résistance hydrostatique à long terme « LTHS » :

La résistance hydrostatique à long terme est généralement déterminée par la méthode de test de pression hydrostatique (effectué selon la norme ISO 1167-1) [36] à différentes températures et pressions internes. Sa valeur, prévue à 20 °C et à 50 ans, est déterminée au moyen d'une méthode statistique d'extrapolation normalisée, selon la norme ISO 9080 (la méthode SEM : Standard Extrapolation Method) [37].

L'essai consiste à immerger un grand nombre d'échantillons de tube dans des bains d'eau à trois ou quatre niveaux de température (20°C, 40°C, 60°C et 80°C) puis les soumettre à

différents niveaux de pression d'eau, et par conséquent à différents niveaux de contrainte circonférentielle calculée d'après la formule suivante :

$$\sigma = P (d_{\text{ext}} - e) / 2e \dots\dots\dots\text{II-1}$$

où :

σ : contrainte circonférentielle (MPa).

P : pression interne appliquée (MPa).

d_{ext} : diamètre extérieur du tube (mm).

e : épaisseur du tube (mm).

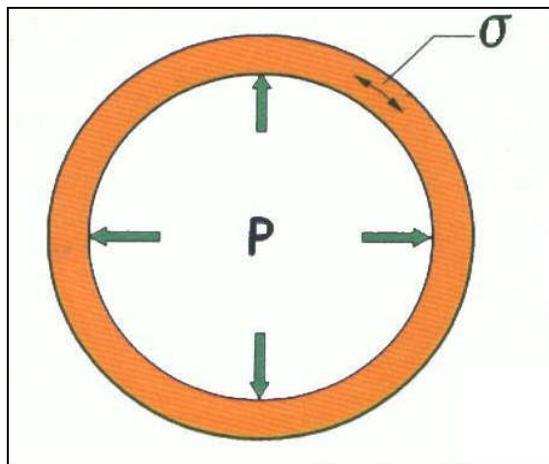


Figure II-9 : Contrainte circonférentielle « σ » induite par la pression hydraulique « P » [36].

Pour des raisons statistiques, cinq contraintes ont été utilisées chacune est appliquée à six éprouvettes au minimum pour chaque température pendant une durée d'au moins 9000 heures. Pour chaque température et chaque niveau de contrainte, il est utile de prélever la tenue de chacun de ces échantillons (le temps écoulé jusqu'à la rupture).

La représentation des résultats ainsi obtenus pour chaque température sur une échelle logarithmique ($\log \sigma = f(\log t)$) donne des droites régressives dites : « courbes de régression » (voir Figure II-10). A l'aide des courbes à 40, 60°C et à 80°C, celle à 20°C est extrapolée à 50 ans par une méthode d'extrapolation fondée sur l'équivalence temps – température suivant la loi d'Arrhenius. La contrainte circonférentielle correspondant au temps 50 ans représente la résistance hydrostatique à long terme « σ_{LTHS} » (voir Figure II-10). Cette

méthode permet aussi de déterminer la limite inférieure de confiance (Lower Predicted Limit « σ_{LPL} ») prévue à 97,5 % (représentée dans la Figure II-10), qui signifie la contrainte à ne pas dépasser pour être sûr à 97,5 % que le tube ne s'éclatera pas après 50 ans [37].

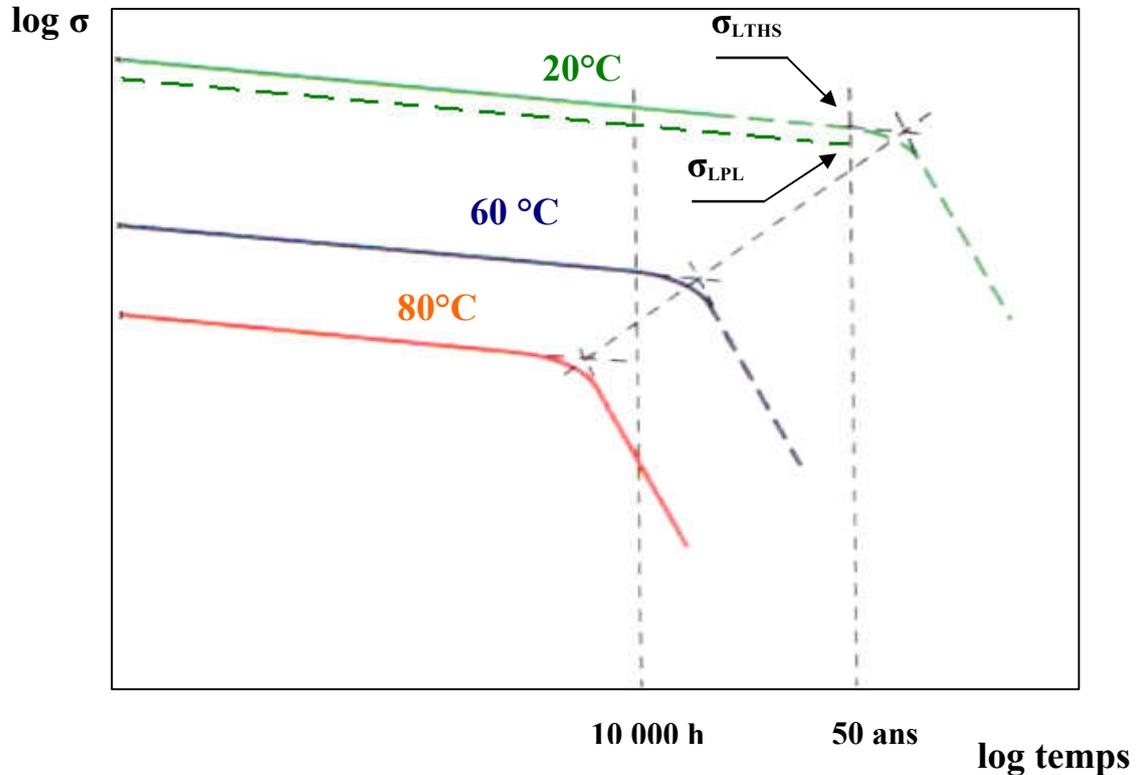


Figure II-10 : Détermination de σ_{LTHS} et σ_{LPL} à partir des courbes de régression [37].

II-3-1-2 Modes de rupture :

Chacune des courbes de régression est constituée de deux parties reliées par un point, appelé « genou », marquant le changement brusque de la pente comme le montre la Figure II-11. Dans la première partie (le domaine des contraintes élevées), la rupture se produit avec une déformation importante provoquant un renflement du tube puis un éclatement sous forme de bec de perroquet (voir Figure II-12a). Elle est due au développement rapide de micro- craquelures perpendiculairement à l'axe du tube. Ce type de rupture dit : « ductile » est le résultat d'un sur-chargement mécanique. La rupture ductile permet donc de mesurer la charge maximale que le tube peut supporter durant une certaine période de temps.

Dans la deuxième partie (le domaine des contraintes faibles), la rupture est produite suite à l'apparition des micro-fissures qui se créent et se développent sans déformation visible

produisant une fissure plane et parallèle à l'axe du tube (voir Figure II-12b). Cette rupture, dite : « fragile », représente la fissuration sous contraintes mécaniques. Elle est due au phénomène de vieillissement après une longue durée de service. Le point de transition ductile-fragile (le genou) détermine donc la durée de vie d'un tube à une température donnée. C'est à partir des genoux, enregistrés à plusieurs températures, que l'extrapolation est faite pour déterminer σ_{LTHS} [38, 39].

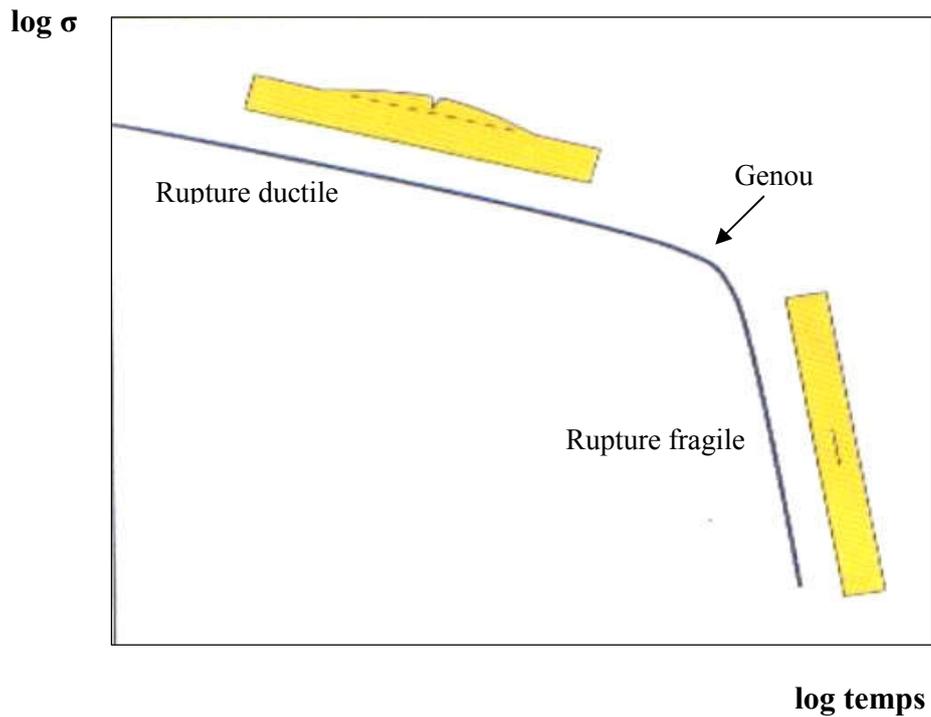


Figure II-11 : Modes de rupture ductile et fragile [38].



(a)



(b)

Figure II-12: Photos des tubes en PE ayant subi une rupture ductile et fragile lors de l'essai de pression hydrostatique [30]

a) Rupture fragile, b) Rupture ductile

II-3-1-3 Mécanisme de la rupture ductile et fragile:

Le comportement ductile est expliqué par l'étirement et l'alignement des molécules de liaison sous l'effet de la contrainte de tension appliquée jusqu'à une limite (le seuil d'écoulement) à laquelle les lamelles cristallines se rompent en petites unités. Au delà de cette limite, le matériau subit un écoulement extensif (une déformation) jusqu'à la rupture (voir Figure II-13).

En mode fragile, les molécules de liaison sont soumises à un niveau plus bas de contrainte (inférieure au seuil d'écoulement) à laquelle elles se démêlent et se relaxent pendant une longue période de temps. Après cette période, la plupart des molécules de liaison sont supposées être désenchevêtrées laissant derrière elles quelques unes qui n'ont pas pu supporter la contrainte appliquée conduisant à une rupture inter-cristalline comme représentée dans la Figure II-14 [40].

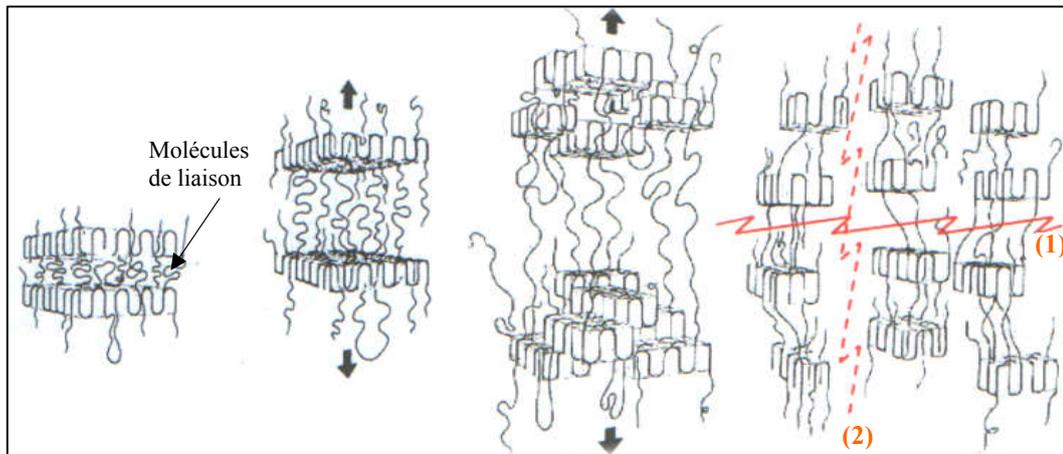
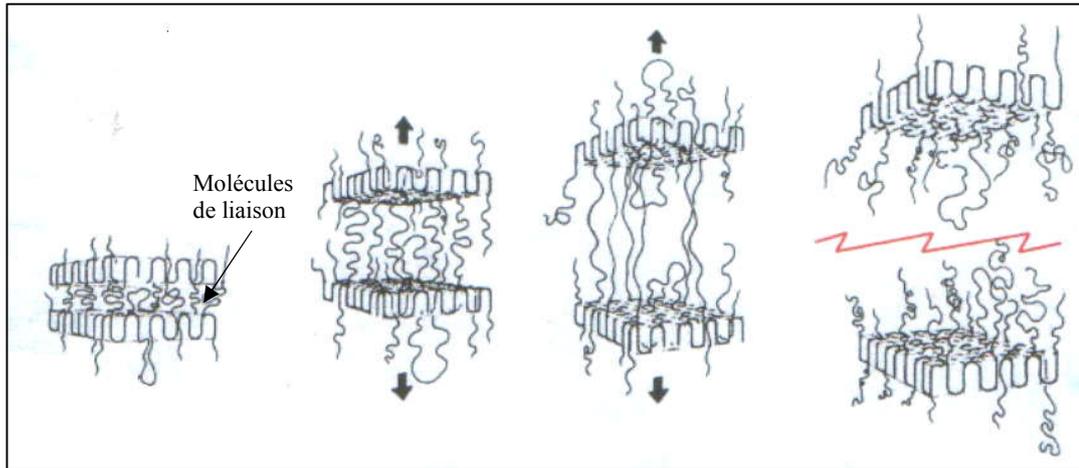


Figure II-13 : Mécanisme de la rupture ductile [41]

- (1) Rupture provoquée durant l'essai de traction.
- (2) Rupture provoquée durant l'essai de pression.



**Figure II-14 : Mécanisme de la rupture fragile.
(Rupture inter-cristalline) [41].**

II-3-1-4 Paramètres influençant les modes de rupture :

D'après le mécanisme de la rupture ductile et la rupture fragile, celles-ci sont dépendantes de la structure moléculaire du matériau. Parmi les paramètres affectant les deux modes de rupture on a :

- **Taux de cristallinité (ou densité) :** L'augmentation du taux de cristallinité améliore la résistance à la rupture ductile et diminue la résistance à la rupture fragile.
- **Poids moléculaire (indice de fluidité) :** Le nombre des molécules de liaison et le degré d'enchevêtrement augmentent avec la longueur des chaînes moléculaires, par conséquent plus la masse moléculaire augmente plus le comportement fragile diminue.
- **Distribution des masses moléculaires :** Le comportement fragile est affecté par la distribution des masses moléculaires. Les molécules de masse moléculaire élevée, présentent dans un matériau de distribution large, assurent une bonne résistance à la rupture fragile.
- **Branchements latéraux (co-monomère) :** La résistance à la rupture fragile augmente avec la longueur des branchement latéraux (de l'éthylène à l'hexène) pour une densité et une masse moléculaire données. Ceci est dû à l'augmentation du nombre de molécules de liaison ainsi que le degré d'enchevêtrement dans la partie amorphe. L'incorporation du co-monomère dans les chaînes longues a un rôle non négligeable, du moment qu'elle montre un effet synergétique sur le comportement fragile.

- **Contraintes résiduelles** : Les contraintes résiduelles sont dues au gradient thermique créée dans la paroi du tube durant son refroidissement. Elles agissent en compression sur la surface externe et en tension, d'une valeur absolue plus grande, sur la surface interne. Le comportement ductile est fragile progressent avec le développement de ces dites contraintes [42].

II-3-2 Résistance à la propagation lente de fissures « SCG » :

La propagation lente de fissures « SCG » est un processus de vieillissement à long terme caractérisé par l'initiation et la propagation d'une fissure à travers la paroi du tube, sous l'effet de la contrainte mécanique interne à laquelle le tube est soumis pendant son service.

L'initiation de la fissure peut être due à une inhomogénéité (Exemple : l'agglomération des particules de noir de carbone) ou à la présence des points de concentration des contraintes (Exemple : les résidus catalytiques) [40]. Les facteurs externes ont aussi un rôle très important parmi lesquels les défauts de surfaces produits durant la manipulation, le transport et l'installation du tube, tels que les griffures.

Les angles vifs formés par le bourrelet résultant de l'assemblage bout-à-bout des tubes (Figure II-15a), les zones froides résultantes des assemblages des tubes par électro-fusion (Figure II-15b), le point de charge localisée (Figure II-15c) et les microfissures présentes sur la surface interne du tube, dues à la technique d'obturation du tube par écrasement (squeeze-off) qui est utilisée pour couper le courant du gaz (Figure II-15d), sont tous des défauts qui peuvent être considérés comme des points d'initiation de la propagation des fissures. Durant la durée de service du tube, ces fissures se propagent lentement à travers la paroi du tube jusqu'à la rupture. La résistance à la propagation lente de fissures « SCG » est une propriété très importante à considérer dans les systèmes de tubes de pression, vu qu'elle permet de déterminer la durée de vie réelle d'une canalisation en service ainsi que sa tolérance aux défauts d'installation [34].

Du moment que la résistance à la propagation lente de fissure est une propriété à long terme, sa détermination nécessite l'accélération du phénomène par l'application des conditions plus sévères par exemple : l'utilisation d'une température élevée, des échantillons entaillés et d'un agent tensioactif. Elle représente le temps écoulé jusqu'à la rupture d'un échantillon soumis à une contrainte et une température constantes.

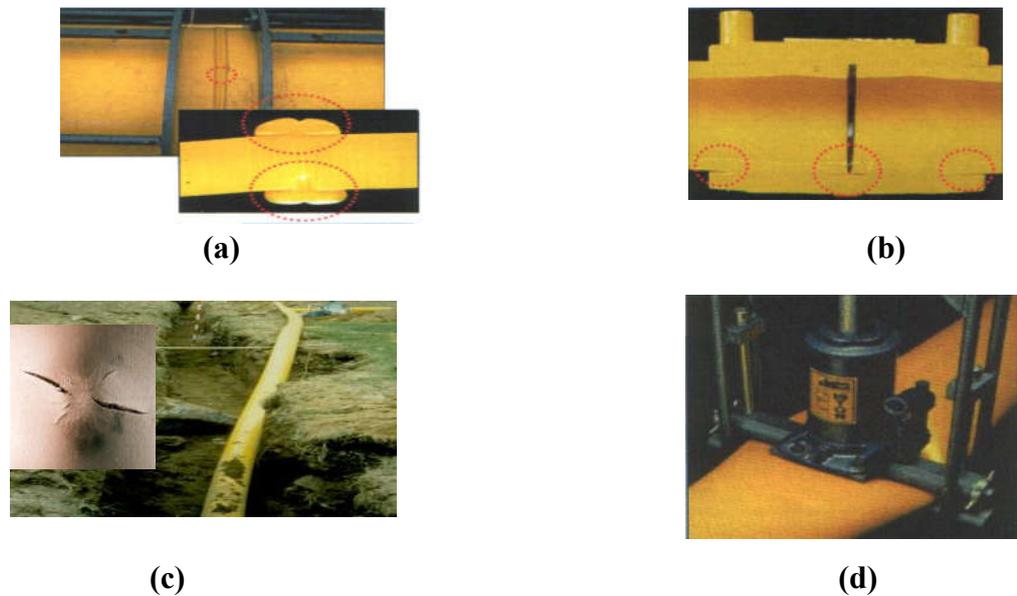


Figure II-15 : Points d'initiation de la propagation de la fissure [30].

(a) Assemblage bout-à-bout, (b) Assemblage par électrofusion, (c) Tube installé sur une roche, (d) Technique d'obturation du tube par écrasement.

La méthode la plus connue pour la détermination de cette propriété est celle généralement utilisée pour déterminer la résistance du PE à la fissuration sous contraintes environnementales « ESCR » qui signifie la résistance contre l'attaque chimique, dans des conditions de tension, par des agents extérieurs agressifs (tensioactifs, détergents, les hydrocarbures aromatiques et halogénés etc....) avec lesquels le PE sera en contact pendant son utilisation [11]. Cet essai normalisé (ASTMD 1693), appelé « Bell Test », n'est pas le plus adéquat pour l'analyse des résines de tubes, qui demandent une résistance élevée à la propagation lente de fissure. Dans ce test, les échantillons sont soumis à une déformation constante (les éprouvettes pliées à un angle de 180°), ce qui amène à la relaxation des contraintes ainsi induites, dû au comportement viscoélastique du PE, et par conséquent à la diminution de l'efficacité de la méthode avec le temps. Les meilleures méthodes d'essai sont celles qui représentent mieux les conditions réelles d'utilisation des tubes (application d'une contrainte constante à l'échantillon).

Le test de pression hydrostatique est le plus réaliste pour déterminer ou prédire la résistance à la fissuration lente. Cette dernière est représentée par le temps correspondant au premier point de la rupture fragile (le genou) qui apparaît sur la courbe de régression à 80°C (voir Figure II-10) [34].

Du fait que cet essai est très lent et coûteux, d'autres essais accélérés ont été développés, utilisant des éprouvettes pré-entaillées entre autres le test sur tube entaillé (Notch Pipe Test

« NPT ») [43], test à la virole « Cone Test » [44], Full Noch Creep Test « FNCT » [45] et Pennsylvania Noch Test « PENT » [46] qui sont présentés dans le Tableau II-1. L'essai NPT et l'essai à la virole sont exigés par les normes en vigueur, appliquées pour les tubes de gaz [47,48], tandis que les méthodes de tests FNCT (voir Figure II-16) et PNT sont généralement très utilisées par les fabricants de résines dans le but de développement.

La procédure du test NPT est identique à celle du test de pression hydrostatique, mais utilisant des échantillons entaillés (voir Figure II-17) et une contrainte circonférentielle moins élevée. Ce test est réalisé uniquement sur les tubes de paroi épaisse du moment qu'il est difficile d'effectuer des entailles d'environ 20 % de profondeur sur des tubes de paroi mince. Ces derniers sont testés selon la méthode « Cone Test » dans laquelle l'échantillon subit une déformation constante par l'introduction d'une virole de dimensions spécifiées (voir Figure II-18).

Tableau II-1: Essais de détermination de la résistance à la propagation lente de fissures « SCGR »

	NPT [43]	Cone Test [44]	FNCT [45]	PENT [46]
La forme de l'échantillon	Tube $d \geq 63$ mm	Tube $d < 63$ mm	Eprouvette rectangulaire	Eprouvette rectangulaire
Type d'entaille	4 entailles longitudinales	Une entaille longitudinale	4 entailles perpendiculaires à la direction de contrainte	3 entailles perpendiculaires à la direction de contrainte
Conditions de test	80°C, eau	80°C, solution d'un agent tensio-actif	80°C ou 95°C eau ou solution d'un agent tensio-actif	80°C, air
Contrainte appliquée	4 MPa (PE80) 4,6 MPa (PE100)	Déformation constante virole de 112 % d_{int}	Charge constante de 4 MPa	Charge constante de 2,4 MPa
Norme	ISO13479	ISO 13480	JISK 6774 ISO 16770-3	ASTMD 1473 ISO 16241
Exigence	≥ 165 h (1000 h)	< 10 mm/24h	50-500 h (selon ISO 16770-3)	10-100 h (selon ISO 16241)

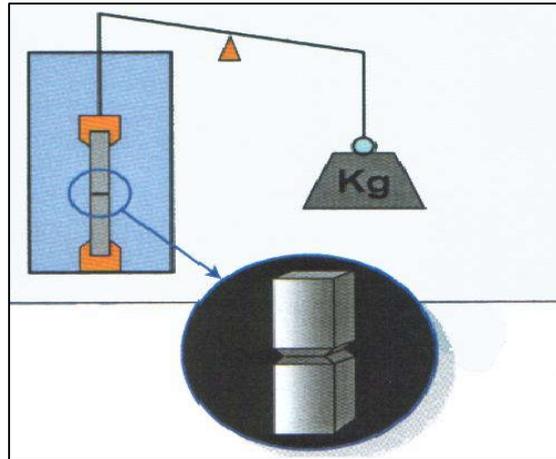


Figure II-16 : Schéma de principe d'essai FNCT [30].

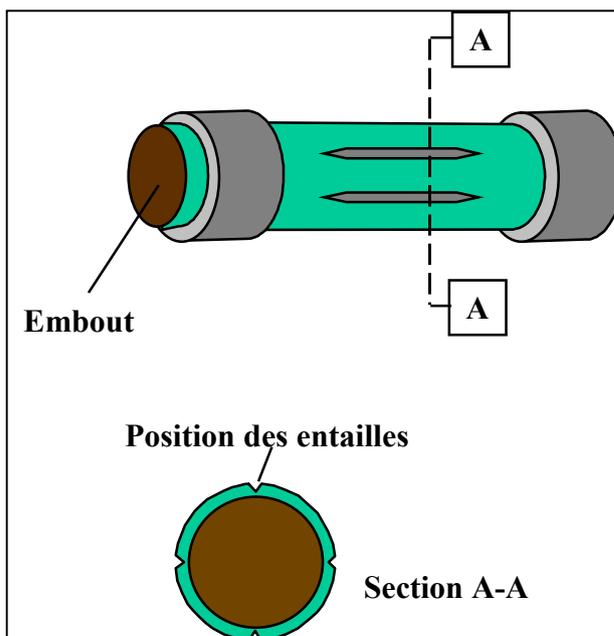


Figure II-17 : Echantillon de tube préparé pour l'essai NPT [20].

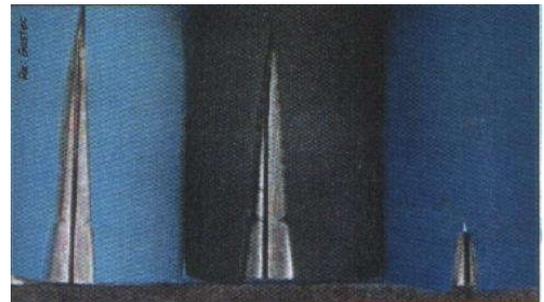


Figure II-18 : Photo des échantillons soumis à l'essai à la virole [30].

II-3-3 Résistance à la propagation rapide de fissures « RCP » :

La propagation rapide de fissures « RCP » est un phénomène très ancien, initialement reconnu dans les grands navires et les tankers de pétrole en acier [34]. Elle résulte d'un grand impact sur l'objet conduisant à l'initiation et la propagation d'une fissure à une vitesse très importante, et par conséquent à une rupture de longueur considérable.

Le même phénomène a été observé dans les canalisations en PE sous pression, qui est dû à un défaut initialement présent dans la paroi du tube et/ou d'un impact causé par exemple par une pelle ou un bulldozer [1].

Sous certaines conditions (température et pression), la vitesse de propagation de la fissure dans la paroi du tube en PE peut atteindre la vitesse du son (200-400 m/s) [49]. Il est donc très important de tenir en compte de ce phénomène plus particulièrement dans le transport du gaz, en raison du grand danger qui peut avoir lieu dans ce cas.

Gaube et Müller [50] ont montré que la propagation rapide de fissure est due à un excès de contrainte dans la paroi du tube que le matériau ne peut pas le supporter, conduisant à l'initiation et la propagation de la fissure par un mode de rupture fragile. D'après les résultats de plusieurs expériences effectuées sur les tubes, il a été conclu que ce phénomène se produit à partir d'une certaine limite appelée contrainte critique de propagation de la fissure « σ_c ». Cette dernière diminue avec la pression interne et les dimensions du tube, et elle est d'autant plus grande que la capacité du matériau d'absorbée de l'énergie avant la rupture (la ductilité) l'est. Brostow et Müller [49] ont montré que cette énergie est inversement proportionnelle à la longueur de la fissure, après son initiation. Ceci signifie que plus elle est grande plus la propagation de la fissure est moindre. La température a aussi un effet non négligeable sur le phénomène du fait que la ténacité du matériau est inversement proportionnelle à la température.

La propagation rapide de fissure « RCP » peut être accélérée par l'application des conditions sévères telles qu'une pression élevée et/ou une température basse auxquelles le tube est soumis durant l'impact. Ceci a permis de développer plusieurs méthodes de test pour la détermination de la résistance à la RCP, les plus significatives sont celles effectuées sur des échantillons sous forme de tube. Parmi lesquelles, l'essai grandeur nature (Full-Scale Test « FST ») [51] et l'essai à petite échelle (Small-Scale Steady-State Test « S4 ») [52].

Ces deux méthodes de test consistent à mesurer la longueur d'une fissure initiée par un impact sur le tube maintenu à une température déterminée et renfermant un fluide à une

pression spécifiée. Elles permettent de déterminer la contrainte critique « σ_c » (ou la pression critique P_c) au-dessus de laquelle il y aura une propagation de la fissure. Selon les normes en vigueur [47,48], cette contrainte, mesurée à la température 0°C, doit être supérieure ou égale à 1,5 fois la valeur de la pression maximale de service (Maximum Operating Pressure « MOP »), dans le cas des tubes de gaz.

L'essai FST présente l'avantage de correspondre aux conditions réelles (tube enterré sous pression) (voir Figure II-19), mais il est difficile à réaliser et très coûteux, tandis que l'essai S4 est très pratique, mais les résultats obtenus ne sont pas directement représentatifs du moment que la décompression du fluide est retardée par les chicanes internes de séparation et que l'ouverture de l'échantillon, après la rupture, est limitée par la cage de confinement (voir Figure II-20). Par conséquent, la pression, à laquelle la propagation de la fissure est réalisée, est plus faible que celle nécessaire dans le test « FST », pour cette raison, un facteur de corrélation a été établi entre les résultats des deux méthodes. Un facteur de 3,6 est actuellement utilisé par les industries $(P_{c,FST}+1)/(P_{c,S4}+1) = 3,6$ [51, 52].

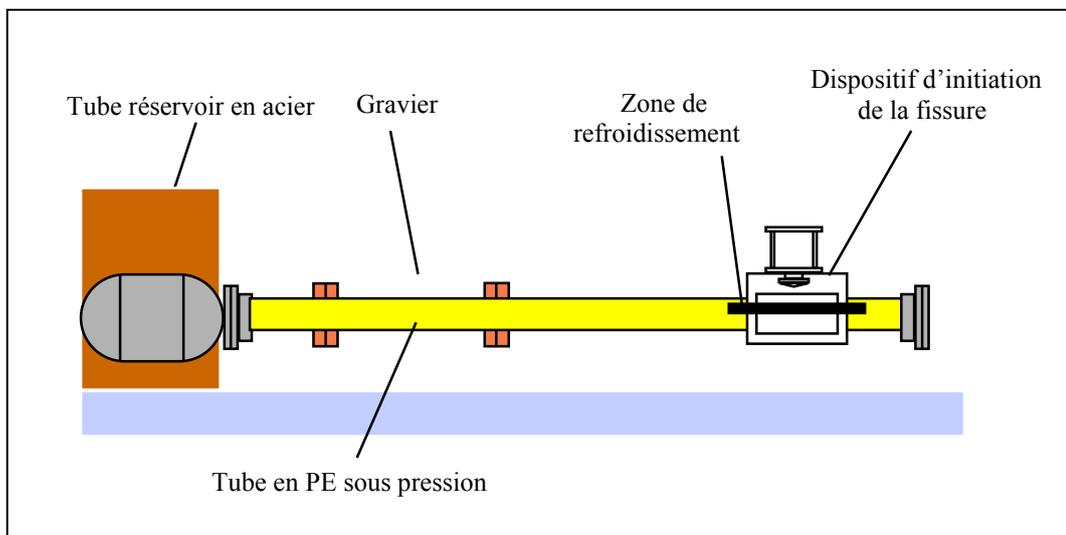


Figure II-19 : Schéma de principe d'essai grandeur nature « FST » [51].

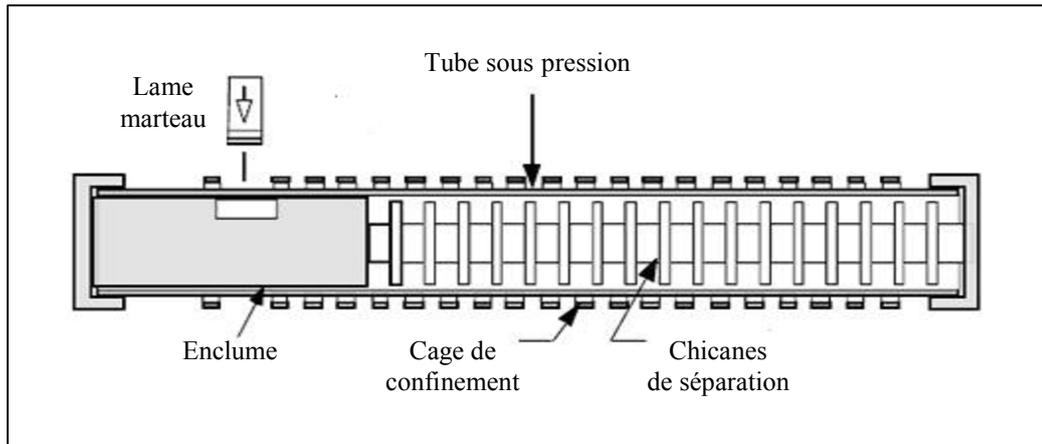


Figure II-20 : Schéma de principe d'essai à petite échelle « S4 » [52]

II-4 Evolution de la performance des résines PE pour les tubes:

Le développement rapide du PE est la principale raison qui lui permet d'occuper les premières places dans les domaines des tubes. Ce développement a été basé principalement sur l'amélioration de la résistance à la propagation lente de fissure « SCG » et la résistance à la propagation rapide de fissure « RCP », qui sont considérées comme étant très importantes pour assurer la durabilité d'une canalisation. Cette amélioration est bien représentée par la Figure II-21 qui montre clairement l'effet du type du co-monomère (la longueur des branches latérales) ainsi que de la distribution des masses moléculaires et du co-monomère sur les propriétés du PE [22].

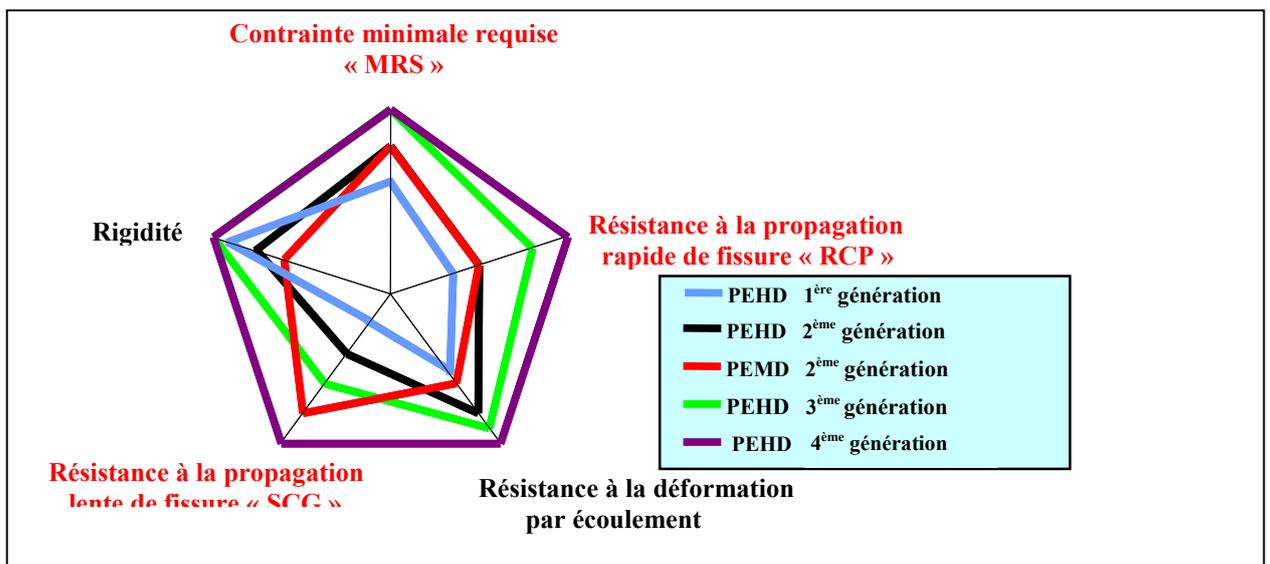


Figure II-21 : Schéma présentant l'amélioration des propriétés du PE [22].

■ PE63 (Butène-1) ■ PE80 (Butène-1) ■ PE80 (Hexène-1) ■ PE100 (Butène-1) ■ PE100 (Hexène-1)

La résistance remarquable à la SCG du PEMD (PE80 2^{ème} génération) est due à l'augmentation du nombre des molécules de liaison dans la partie amorphe (pour le même degré de branchement, avec le butène 30 % des chaînes latérales contribuent dans la formation des molécules de liaison, alors que avec l'hexène c'est le double (60 %)) (voir Figure II-22). Ce développement en fonction de la longueur du branchement devient moins significatif au-delà de l'hexène (voir Figure II-23)

La distribution bimodale des masses moléculaires et la distribution adéquate du comonomère dans les résines PE100 (3^{ème} et 4^{ème} génération) ont un rôle non négligeable dans l'amélioration de la résistance à la RCP et à la SCG.

La distribution bimodale des masses moléculaires permet également d'augmenter la viscosité du PE à des faibles vitesses de cisaillement et de maintenir la même viscosité à des vitesses normales de transformation. Ceci réduit le phénomène de « Sagging » (voir Figure II-24) rencontré pendant la fabrication des tubes de paroi épaisse, en raison de la grande résistance à l'écoulement du matériau à la sortie de la filière, avant sa solidification. Ce phénomène est moins important dans les résines avec l'hexène (PE100 4^{ème} génération), dû à l'augmentation du degré d'enchevêtrement dans la région amorphe [22].

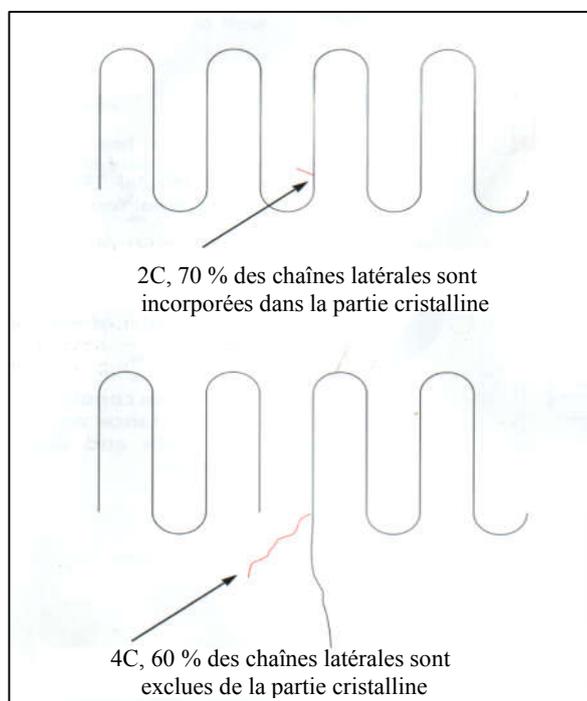


Figure II-22: Contribution des chaînes latérales à la formation des molécules de liaison, en fonction de leur longueur [22]

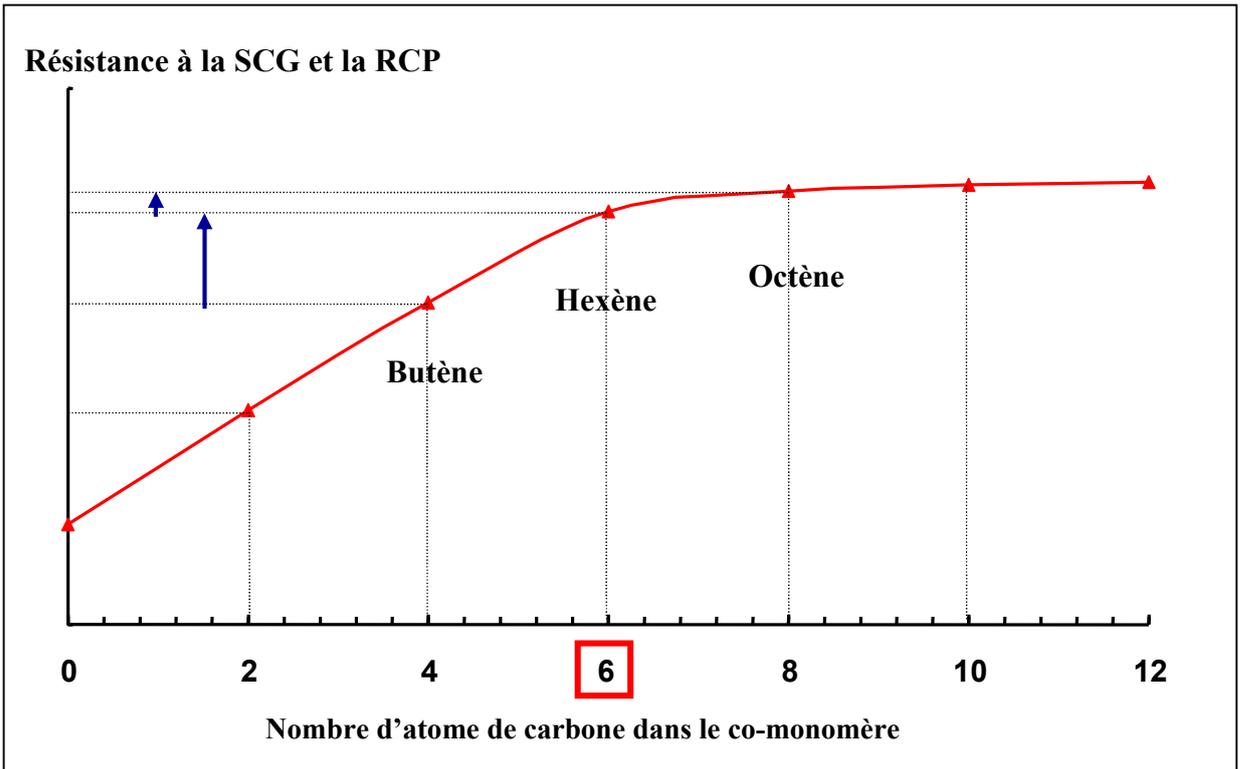


Figure II-23 : Evolution de la résistance à la propagation lente et à la propagation rapide de fissures en fonction de la longueur des chaînes latérales [22].

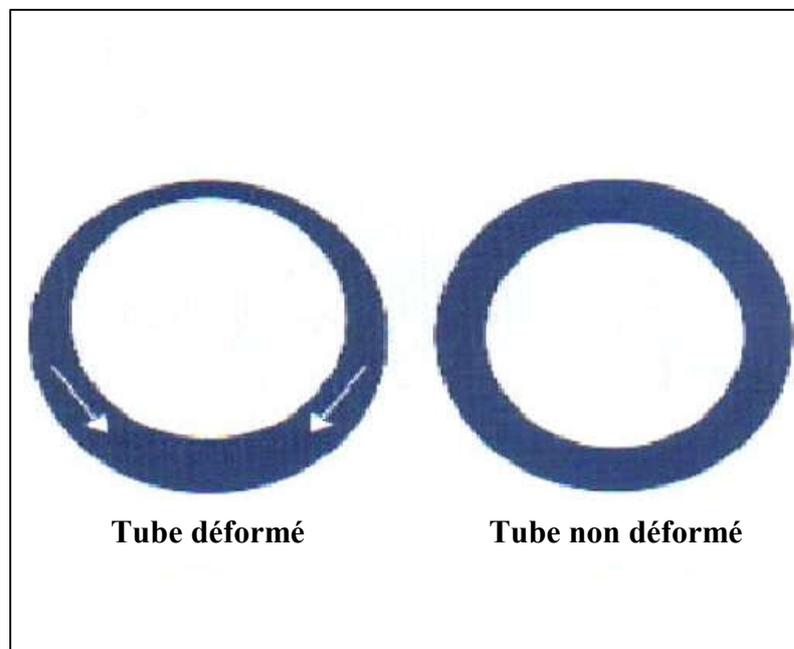


Figure II-24 : Déformation du tube à la sortie de la filière (Phénomène de « sagging ») [22]

Les résines PE100 restent les plus performantes et les plus utilisées, bien qu'il existe d'autres résines bimodales classées PE112 et PE125. Ces résines n'ont pas pu trouver une place dans le marché des tubes du moment qu'il n'y a pas une grande différence entre ces résines et les résines PE 100 (uniquement la résistance hydrostatique qui est améliorée) [27].

Les résines PE100 offrent plus d'avantages en raison de :

- absence du genou sur la courbe de régression à 80°C jusqu'au temps 10 000 heures permet une extension prévue à plus de 100 ans à la température 20°C ;
- rigidité 25 % supérieure à celle du PE80, dû à sa densité élevée ;
- diamètre du tube de gaz peut être augmenté jusqu'à 450 mm sans aucun risque et celui du tube d'eau jusqu'à 1600 mm, dû à la grande résistance à la RCP ;
- augmentation de la pression de service pour la même épaisseur de paroi du tube (pour un tube de gaz en PE80 (SDR11) la pression = 4 bars, pour un autre en PE100 (SDR11) la pression = 10 bars) ;
- diminution de l'épaisseur de paroi du tube pour la même pression de service (pour un tube de gaz en PE80 (SDR11) la pression = 4 bars, pour un autre en PE100 (SDR17) la pression = 4 bars). Le passage du SDR 11 au SDR 17 pour un tube d'eau (pression 10 bars) augmente la section du tube de 16 % ce qui offre une augmentation de la capacité de transport de l'eau de 35 % (voir Figure II-25) ;
- résistance aux plus grands endommagements d'installation ;
- être utilisé même à des températures au-dessous de 0°C [1, 3, 24].

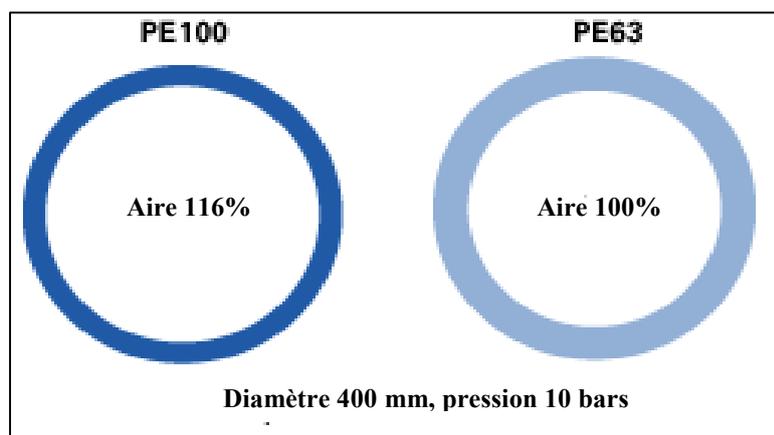


Figure II-25 : Augmentation de la capacité de transport de l'eau avec les tubes en PE100 [24].

II-5 Classification et désignation des résines PE pour les tubes:

Au milieu des années 90, un nouveau système de classification des matériaux thermoplastiques pour la fabrication des tubes a été introduit par l'organisme international de normalisation « ISO ». Ce dernier a développé une méthode permettant de classer ces matériaux en fonction de leur performance dans le domaine des tubes de pression. Par conséquent, les trois générations de PE ont été classées : PE63, PE80 et PE100 respectivement. La référence à la densité, dans la méthode conventionnelle de classification du PE, n'est pas significative du moment qu'elle donne moins d'indications sur les propriétés du matériau.

La norme ISO12162 [23], ainsi publiée, spécifie des intervalles correspondants aux valeurs de σ_{LPL} (la limite inférieure prévue). La valeur la plus faible de chacun est arrondie à la valeur la plus proche de la série du nombre de Renard 10 (R10) ou 20 (R20) (voir Tableau II-2). Cette valeur minimale, exprimée en MPa, représente la résistance minimale requise (Minimum Required Strength « MRS ») sur laquelle ce nouveau système de classification est basé. Selon ce dernier, les résines de tubes sont désignées par « PE » suivi par un nombre équivalent à 10 fois leurs valeurs de MRS, comme l'indique le Tableau II-3 [34].

Tableau II-2: Série du nombre de Renard 10 [34].

R 10
$10^{1/10} = 1,2589^1 = 1,2589 \sim 1,25$
$10^{2/10} = 1,2589^2 = 1,5849 \sim 1,60$
$10^{3/10} = 1,2589^3 = 1,9953 \sim 2,00$
$10^{4/10} = 1,2589^4 = 2,5119 \sim 2,50$
$10^{5/10} = 1,2589^5 = 3,1623 \sim 3,15/3,20$
$10^{6/10} = 1,2589^6 = 3,9811 \sim 4,00$
$10^{7/10} = 1,2589^7 = 5,0119 \sim 5,00$
$10^{8/10} = 1,2589^8 = 6,3096 \sim 6,30$
$10^{9/10} = 1,2589^9 = 7,9433 \sim 8,00$
$10^{10/10} = 1,2589^{10} = 10,00 = 10,00$

Tableau II-3 : Classification et désignation des résines PE en fonction de la valeur de MRS [34].

Intervalles de σ_{LPL} (MPa)	MRS (MPa)	Désignation du PE
2,50 ----- 3,14	2,5	PE 25
3,15 ----- 3,99	3,15	PE 32
4,00 ----- 4,99	4	PE 40
5,00 ----- 6,29	5	PE 50
6,30 ----- 7,99	6,3	PE 63
8,00 ----- 9,99	8	PE 80
10,00 ----- 11,19	10	PE 100
11,20 ----- 12,49	11,2	PE 112
12,50 ----- 13,99	12,5	PE 125

II-6 Avantages des résines PE pour les tubes :

En raison de leurs meilleures caractéristiques par rapport aux matériaux alternatifs, les résines PE offrent les meilleures solutions pour tous les réseaux.

Les avantages clés de ces résines, tirés de leur utilisation dans les systèmes de tubes, sont nombreux, parmi lesquelles on peut citer :

- bonne extrudabilité et rendement élevé en production ;
- matériau adapté pour la fabrication des raccords par moulage par injection ;
- bonne flexibilité des tubes garantit :
 - installation rapide est aisée ;
 - aptitude à contourner les obstacles, en respectant le rayon de courbure, sans utilisation des raccords ;
 - production de grandes longueurs jusqu'à 200 m (couronnes ou tourets) ce qui réduit le besoin des raccords.
 - adaptation aux mouvements du terrain, ce qui permet d'être très apprécié pour les endroits exposés aux tremblements de terre (tremblement de terre important à Kobe (au Japon) le 17 juin 1995, l'expertise à démontrer 26459 ruptures dans les canalisations en PVC, en fonte, en acier et en béton et zéro rupture dans les canalisations en PE) [24].
- résistance à la déformation causée par le trafic véhiculaire et autres charges en respectant la profondeur de l'enterrement ;
- très apprécié pour les zones froides même à des températures très basses ;

- assemblage simple assuré par des méthodes de soudage par fusion (bout à bout et par électrofusion), donc absence de connexions mécaniques, ce qui conduit à minimiser le taux de perte ;
- utilisation des techniques d'installation très modernes (installation sans tranchée et installation par tranchée étroite) sans perturber la circulation véhiculaire ;
- à cause de sa légèreté, il est facile à manipuler (moins de mains d'œuvre et de matériel) donc le coût et le temps d'installation sont réduits ;
- réhabilitation des anciennes canalisations (exemple : par le retubage) ;
- faible coefficient de frottement et meilleur aspect de surface offrent une grande capacité d'écoulement avec le minimum de perte de pression (Pas de bouchage par accumulation de dépôt de type entartrage, et par conséquent moins d'entretien) [3, 24, 34].

II-7 Utilisation du polyéthylène réticulé « PEX » dans les systèmes de tubes:

Les tubes fabriqués avec les types de polyéthylène, indiqués précédemment, présentent l'inconvénient de ne pas pouvoir être utilisés à des températures très élevées (plus de 60°C) [35], dû à leur faible résistance hydrostatique à long terme au -delà de ce niveau. Ceci rend ces tubes inadéquats pour les applications dans lesquelles ils seront exposés à haute température telles que la plomberie et le chauffage. Ce problème est résolu par la modification de la structure moléculaire du PE par la réticulation de ses chaînes, ce qui conduit à la formation d'un réseau moléculaire tridimensionnel. Le matériau résultant de cette opération, appelé le polyéthylène réticulé « PEX », montre des propriétés très améliorées par rapport au PE non réticulé entre autres la bonne résistance mécanique à des températures élevées [53].

La réticulation du PE peut être réalisée par une voie chimique (la réticulation par le peroxyde et par le silane) ou par une voie physique (la réticulation par la radiation).

Dans le cas de la réticulation par le peroxyde, celui-ci est mélangé avec le PE avant sa transformation. La réticulation se réalise dans l'extrudeuse au moyen des radicaux libres générés par la décomposition du peroxyde [54].

A l'opposé de la première méthode, la réticulation par le silane nécessite une post-extrusion comme une étape complémentaire. Cette méthode consiste à préparer un copolymère greffé (polyéthylène greffé par le silane) comportant des groupements hydrolysables de silane. La réticulation est assurée par une réaction d'hydrolyse s'effectue,

après l'extrusion, par l'exposition du tube obtenu à l'eau, à la vapeur d'eau ou à l'humidité à des températures spécifiques [55].

Concernant la voie physique, le PE est simplement extrudé en tube sans additifs spéciaux nécessaires pour la réticulation. Cette dernière se réalise par l'exposition du PE à une radiation de grande énergie fournie par un faisceau d'électrons. Le PEX obtenu par ce procédé est désigné par « PEX-c », tandis que ceux qui sont obtenus par le procédé de peroxyde et le procédé de silane sont nommés « PEX-a » et « PEX-b. » respectivement [54].

II-7-1 Avantages du PEX :

L'augmentation de la stabilité thermique à long terme est la principale raison de la réticulation du PE. Cette dernière a conduit aussi à l'amélioration des propriétés les plus importantes dans les applications des tubes sous pression entre autres la résistance à la propagation lente et rapide de fissures [55]. Le PEX a permis également d'élargir l'intervalle de température de service (de - 60 à +100 °C) et d'avoir une excellente résistance aux attaques chimiques et une bonne résistance à l'oxydation, ainsi qu'une résistance remarquable à l'abrasion et aux usures rencontrées durant l'installation du tube [24].

II-7-2 Applications du PEX :

D'après les propriétés citées ci-dessus, le PEX peut être utilisé dans les applications suivantes :

- systèmes de distribution de l'eau chaude et froide ;
- chauffage par le sol ;
- radiateurs ;
- plomberie ;
- réseaux de gaz et de GPL ;
- installations dans les environnements les plus rugueux et les sols contaminés ;
- installations sans tranchée et par tranchée étroite ;
- conduites de câbles électriques [54, 56].

II-8 Procédé de fabrication des tubes en PE :

Les tubes en PE sont fabriqués par un procédé d'extrusion continu (voir Figure II-26) dans lequel les granulés de PE sont introduits à travers une trémie d'alimentation et ramollis dans un cylindre chauffé. A l'intérieur de ce dernier, tourne une vis (pour le PE généralement $L/D= 24$) permettant de pousser de façon continue la matière ainsi plastifiée, sous l'effet de frottement et de chaleur, vers la filière.

Au niveau de la tête, conçue pour un débit donné, le flux de matière est divisé en plusieurs flux partiels qui se rejoignent de nouveau avant leur passage à travers la filière qui donne la forme de tube à la masse fondue. Les têtes spirales sont préférées aux têtes à plaque perforée du moment qu'elles assurent une bonne homogénéité et par conséquent une bonne qualité des tubes.

Dans le cas de la fabrication des tubes noirs avec des lignes d'identification, la filière est munie d'un orifice à travers lequel passe la matière colorée fondue provenant d'une co-extrudeuse placée perpendiculairement à la filière. Cette matière est ensuite répartie en trois bandes au minimum sur la circonférence du tube.

Le tube mou sortant de la filière nécessite un refroidissement continu tout en le maintenant sa forme et ses dimensions requises. Il est tiré à travers un calibreur situé dans un bac à vide dans lequel une différence de pression est créée entre la paroi interne et externe du tube à l'aide d'une pompe à vide, et cela dans le but d'ajuster le diamètre du tube en conformant sa surface externe sur la paroi du calibreur. Un débit d'eau est appliqué à l'entrée, à la surface externe du tube, de façon à créer un film d'eau lubrifiant entre le tube et le calibreur.

Le tube, sortant du bac à vide, subi un refroidissement complémentaire par le passage dans une série de bac d'eau.

A la fin de la ligne de production, le tube est découpé à la longueur désirée à l'aide d'une scie circulaire suiveuse [57].

A cause de leur flexibilité, les tubes en PE peuvent être enroulés en grande longueur sur des tourets ou en couronnes. Ceci est pratiquement faisable jusqu'au diamètre 125 mm (il est possible jusqu'au diamètre 180 mm). Les tubes de diamètre plus grand sont conditionnés en barres de longueur standard (6, 9 ou 12 m).

Selon les réglementations pour les tubes destinés à la distribution du gaz et l'adduction en eau, il est indispensable que les lignes d'extrusion soient équipées d'un appareil automatique de mesure en continu de l'épaisseur (exemple : mesure par ultra-son) et d'un dispositif de marquage [7,8].

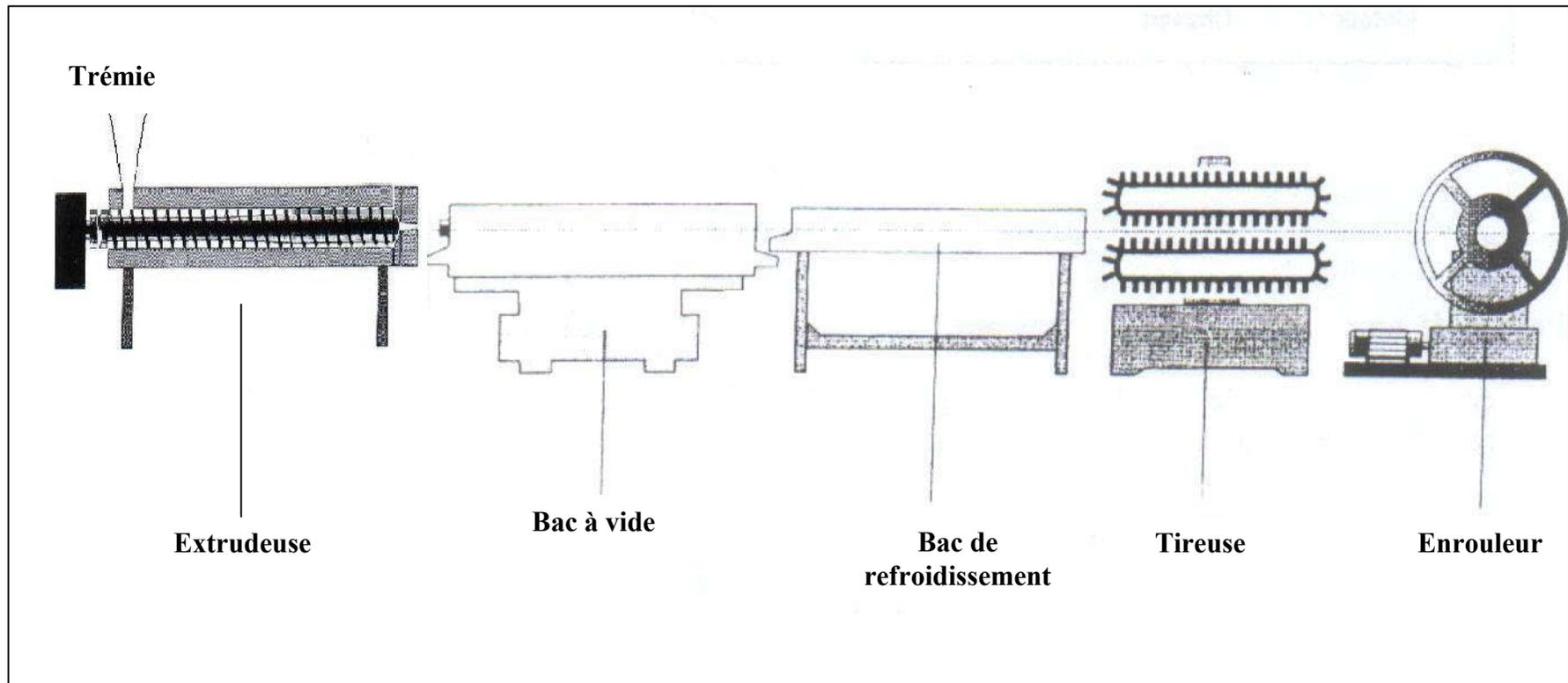


Figure II-26 : Schéma d'une ligne d'extrusion des tubes en PE.

II-9 Pressions de service « MOP »:

La pression de service ou la pression maximale de service (Maximum Operating Pressure « MOP ») est la pression effective maximale du fluide dans la canalisation, exprimée en « bar », qui est admissible en utilisation continue. Sa détermination tient en compte le type de fluide transporté (gaz ou eau), les dimension du tube et les caractéristiques de la résine avec laquelle il est fabriqué (PE80 ou PE100). Cette pression est calculée d'après l'équation suivante:

$$\text{MOP} = 20 \text{ MRS} / [C (\text{SDR}-1)] \dots\dots\dots\text{II-2}$$

Où :

MRS : Contrainte maximale requise, exprimée en MPa.

C : Facteur de service (ou facteur de sécurité), un paramètre d'une valeur supérieur à 1, dépend du type de résine et des conditions d'utilisation du tube ainsi que le type du fluide transporté. La norme ISO 12162 [23] spécifie, en fonction de l'application finale du réseau, une valeur minimale à la température 20°C pour les résines PE80 et PE100. Pour les réseaux de transport de l'eau (ou autre en relation avec) $C \geq 1,25$, tandis que pour les réseaux de transport du gaz $C \geq 2$.

SDR : Rapport des dimensions nominales (Standard Dimension Ratio) est le rapport entre le diamètre extérieur et l'épaisseur nominaux du tube ($\text{SDR} = d_n/e_n$) [58, 59].

Dans le domaine de transport de l'eau, la pression maximale de service peut être appelée également la pression nominale « PN » (voir Tableau II-4).

Pour les réseaux de gaz, chaque pays utilise une pression de service « MOP » spécifique, en fonction du facteur de service « C » choisi ($C \geq 2$). Dans ce cas, la pression maximale autorisée est de 16 bars (voir Tableau II-5).

Tableau II-4 : Pression de service pour les réseaux d'eau, calculée avec C=1,25 [60].

SDR	7,4	9	11	13,6	17	21	26	33
MRS (MPa)	Pression nominale (bar)							
10	25	20	16	12,5	10	8	6	5
8	20	16	12,5	10	8	6	5	4
6,3	16	12,5	10	8	6,3	5	4	3,2

Tableau II-5 : Pression de service pour les réseaux de gaz, calculée avec C=2 [34].

SDR	7,4	9	11	13,6	17	21	26	33
MRS (MPa)	Pression maximale de service (bar)							
10	16	12,5	10	8	6,3	5	4	3,2
8	12,5	10	8	6,3	5	4	3,2	2,5

La pression maximale de service est définie pour une température de 20°C. Le transport des fluides à des températures plus élevées que 20°C nécessite la réduction de la pression afin de préserver la même durée de vie du tube. Cette opération, appelée « détimbrage », s'effectue par l'application d'un facteur de réduction F (T) (facteur de détimbrage). Ce dernier, de valeur inférieur à 1, varie en fonction de la température et le type de résine PE (voir Tableau II-6) [59].

Tableau II-6 : Facteur de détimbrage pour le PE80 et le PE100 [59]

Température (°C)	Facteur de détimbrage F (T)
20	1,00
30	0,87
40	0,74

II-10 Fabricants de résines PE pour les tubes :

Les sociétés « EXXONMOBIL », « INEOS », « DOW CHEMICAL », « TOTAL PETROCHEMICALS », « BASELL », « SABIC » et « BORIALIS » sont parmi les plus grands fabricants de PEHD dans le monde [20].

En Algérie, depuis le début de l'année 2006, l'ENIP à travers sa filiale « POLYMED » à Skikda commence à produire le PEHD pour une capacité de 130 000 tonnes/an, dont 40 000 tonnes/an sont prévues pour la fabrication des tubes [4]. Du moment que les grades de PEHD pour les tubes ne sont pas encore commercialisés, les fabricants algériens de tubes continuent d'importer de la matière première d'Europe. Pour la fabrication des tubes de gaz, la SONELGAZ autorise l'utilisation uniquement des grades homologués par le laboratoire national des essais « LNE » en France (voir Tableau II-17) [61].

Tableau II-7 : Grades des résines PE80 et PE100 homologués par LNE [61].

Nom commercial	Composition de base	Composition de repérage	Classe	Fabricant	Pays
Finathene 3802 Black Finathène LF38YSCF (jaune) Finathène 3802 Blue	X	X X	PE80 (PEMD)	Total Petroche- micals	Belgique
Finathène XS10 Black Finathène XS 10 YS (jaune) Finathène XS10H (bleu roi)	X	X X	PE100 (PEHD)		
Eltex Tub 171 (noir) Eltex K3820/20 (jaune) Eltex k3820/40 (bleu)	X	X X	PE80 (PEMD)	Ineos	Belgique
Eltex Tub 121 (noir) Eltex B4922/20 (jaune) Eltex Tub 124 (bleu roi)	X	X X	PE100 (PEHD)		
Borstar ME3440 (noir) Borstar ME3446 (jaune) Borstar ME3445 (bleu)	X	X X	PE80 (PEMD)	Borealis	Suède
Borstar HE3490-LS (noir) Borstar HE3496-LS (jaune) Borstar HE 3495-LS (bleu)	X	X X	PE100 (PEHD)		
Hostalen GM 5010 T3 Black Hostalen GM5010 T3 SYellow Hostalen GM5010 T3 Sblue	X	X X	PE80 (PEHD)	Basell	Allemagne
Hostalen CRP 100 Black Hostalen CRP 100S Yellow Hostalen CRP 100S Blue	X	X X	PE100 (PEHD)		

CHAPITRE III:
RECYCLAGE DES
TUBES EN POLYETHYLENE

III RCYCLAGE DES TUBES EN POLYETHYLENE :

III-1 Généralité sur le recyclage des plastiques :

Plusieurs types de recyclage existent : la valorisation énergétique qui consiste à récupérer la chaleur produite par la combustion des polymères, la valorisation matière première qui permet de dépolymériser par processus chimique les déchets plastiques puis de synthétiser de nouveaux polymères, enfin le recyclage mécanique qui constitue la voie de recyclage la moins polluante et la plus intéressante du point de vue économique. Il s'agit de l'opération globale consistant en la production d'une nouvelle matière à partir d'un déchet par des moyens physiques. Le déchet est broyé puis transformé en produit fini ou bien en granulé. Dans ce cas, il n'y a pas de destruction majeure de la structure chimique du matériau, tout au plus quelques modifications de ses propriétés physiques. Le recyclage mécanique est extrêmement simple quand le déchet est constitué d'une seule résine à savoir les déchets générés lors de la transformation du matériau [62].

La dégradation des propriétés d'un matériau lors de sa première transformation reste minime en respectant les paramètres de mise en œuvre tandis que plusieurs cycles de transformation conduisent à la détérioration de ses propriétés. Ces dernières peuvent être maintenues par l'addition des stabilisants en quantités appropriées.

Les applications du recyclé sont choisies en fonction de sa qualité qui elle-même dépend de l'origine des déchets et des procédés mis en œuvre pour les recycler. Le recyclé peut être utilisé seul ou mélangé avec la matière vierge afin de produire un matériau avec des propriétés satisfaisantes.

L'utilisation des mélanges (vierge/recyclé) est très courante dans l'industrie de transformation des plastiques. Le problème principal, relié à cette pratique, est de choisir la quantité optimale du recyclé à ajouter à la matière vierge [63].

III-2 Effet du recyclage sur les propriétés du PE :

La dégradation des propriétés du PE peut se faire principalement lors de la mise en œuvre et en cours d'usage. Durant la mise en œuvre, le PE peut subir des changements dans sa structure moléculaire ou chimique et dans sa morphologie. Ceci peut être dû à la dégradation thermomécanique et thermo-oxydante du matériau. La température élevée requise pour la transformation, les cisaillements mécaniques et la présence de l'oxygène, même en faible quantité, sont les facteurs majeurs de dégradation durant la transformation. Le fait de recycler (la multiplication des opérations de mise en œuvre) conduit en général à rendre le phénomène beaucoup plus sensible [64].

Les deux réactions, la dégradation mécanique et thermo-oxydante, conduisent à la scission des chaînes polymériques et à la réticulation et la formation des branchements. La scission des chaînes amène à la diminution du poids moléculaire et de la viscosité, tandis que le branchement et la réticulation amènent à l'augmentation du poids moléculaire et de la viscosité et donc à la diminution de l'écoulement du polymère à l'état fondu [63].

La scission et le branchement et la réticulation sont des phénomènes qui se produisent simultanément. La dominance de l'un par rapport à l'autre dépend de plusieurs facteurs, parmi eux :

- **Type de catalyseur utilisé dans la fabrication du PE :** Dans le cas du PE de Ziegler Natta, la scission des chaînes est favorisée, tandis que dans le cas du PE de Phillips c'est la réticulation qui prédomine [65].
- **Branchement moléculaire :** La scission des chaînes est prédominante dans les résines co-polymères, tandis que la réticulation est dominante dans les résines homopolymères [66].
- **Température:** Il a été montré qu'en général la réticulation prédomine à des températures faibles et la scission à des températures élevées [67].
- **Temps de résidence :** L'augmentation du temps de résidence favorise la scission des chaînes [68].

Il a été supposé que les chaînes de haut poids moléculaire sont préférentiellement brisées, dû aux contraintes de cisaillement, et que les courtes chaînes participent dans les réactions de branchement. Les petites chaînes résultantes de la réaction de scission se réarrangent en structure plus compacte ce qui amène à l'augmentation du taux de cristallinité, et par conséquent à la diminution de la résistance à l'impact [69].

La réticulation amène à la formation des molécules de grande taille insolubles, appelées « gel », et donc à une inhomogénéité dans le polymère à l'état fondu [70].

Tous les changements provoqués par les réactions de scission et de branchement et réticulation peuvent altérer les propriétés du produit fini, et donc modifier ses performances finales ainsi que sa durée de service. Dans ce cas, l'étude de l'effet du recyclage sur les propriétés du PE est très utile.

Plusieurs travaux de recherches [65, 71] ont été dirigés dans ce sens, parmi eux ceux cités ci-après.

- Zahavich et coll [71] ont étudié l'effet de plusieurs cycles d'extrusion sur les propriétés d'un PEHD homopolymère et d'un PEHD co-polymère. D'après les

résultats obtenus, la résistance à la fissuration sous contraintes environnementales « ESCR » diminue en fonction du nombre de cycle d'extrusion, mais d'une manière très importante dans le PEHD co-polymère que dans le PEHD homopolymère. Ceci a été expliqué par la diminution du poids moléculaire et du degré d'enchevêtrement dans le PEHD co-polymère, ce qui a permis une diffusion un peu plus importante du tensioactif. Une légère augmentation du taux de cristallinité a été aussi observée dans les deux types de PEHD ainsi qu'un élargissement de la distribution des masses moléculaires, mais d'une manière plus importante dans le PEHD homopolymère que dans le PEHD co-polymère, ce qui a été expliqué d'être dû au procédé de polymérisation [71].

- Papaspyrides et coll [65] ont montré que l'indice de fluidité « IF » du PEHD, grade utilisé pour la fabrication des cageots de bouteilles de lait, diminue en fonction du nombre de cycle d'extrusion. Ceci a été expliqué par la réaction de réticulation qui est due au procédé Phillips de polymérisation. La même constatation a été faite pour l'allongement à la rupture qui est due à la réticulation des chaînes conduisant à la diminution du volume libre et à l'augmentation de la fragilité [65].

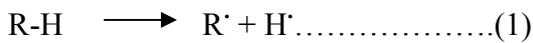
III-3 Rôle de l'antioxydant dans l'empêchement de la dégradation thermo-oxydante du PE:

Lors de la transformation du PE, les contraintes mécaniques exercées par la vis, la température élevée et la présence des traces de catalyseur ou d'impuretés induisent des coupures de chaînes conduisant à la formation des radicaux très réactifs ($R\cdot$) (selon la réaction 1). Ces derniers réagissent très rapidement avec l'oxygène atmosphérique pour donner des radicaux peroxydes ($ROO\cdot$) (selon la réaction 2). Ces radicaux se transforment facilement en hydroperoxydes ($ROOH$) par l'arrachement d'un atome d'hydrogène du polymère (RH) (selon la réaction 3). Les hydroperoxydes se décomposent en des espèces radicalaires très réactives ($RO\cdot$) et ($\cdot OH$) qui attaquent facilement les chaînes polymériques conduisant à une réaction accélérée en chaînes (les réactions 5 et 6) [72]. Ce processus peut être interrompue par l'addition de l'antioxydant.

Aux premières étapes (1 à 3), la réaction d'oxydation est lente, la période correspondante est appelée « période d'induction ». Après la décomposition des hydroperoxydes, elle devient très rapide (4 à 6) puis se ralentie une deuxième fois comme illustré par la Figure III-1a.

L'incorporation de l'antioxydant permet de prolonger la période d'induction et donc de

retarder l'étape d'accélération de l'oxydation en créant une étape supplémentaire qui s'appelle « étape d'épuisement de l'antioxydant » (voir Figure III-1b). Le temps écoulé dans cette étape dépend du type et de la quantité d'antioxydant additionné [73].



L'antioxydant est ajouté non seulement pour protéger le polymère durant sa transformation mais aussi durant sa durée de service. En général, cette stabilisation initiale n'est pas suffisante pour porter le matériau à travers une re-transformation et une deuxième durée d'application, ce qui nécessite la re-stabilisation du matériau recyclé.

Il a été démontré que le déchet de PEHD, dans des conditions de stabilisation appropriée, peut être recyclé dix fois sans aucun degré important de dégradation [74].

Afin de montrer le rôle de l'antioxydant dans l'empêchement de la détérioration des propriétés du PE durant le recyclage, Abad et coll [67] ont étudié l'effet de plusieurs cycles d'extrusion sur les propriétés du PEBD et du PEHD, en présence et en absence de l'antioxydant. D'après les résultats obtenus, le poids moléculaire du PEHD diminue en fonction du nombre de cycle d'extrusion (dû à la scission des chaînes), mais cette diminution est moins importante après la stabilisation. Celui du PEBD augmente (dû à la réticulation des chaînes), mais diminue légèrement après l'ajout de l'antioxydant. Il a été conclu que l'antioxydant est plus efficace pour empêcher la réticulation que pour empêcher la scission des chaînes.

Quant aux propriétés mécaniques, il a été constaté que l'allongement à la rupture diminue et que la contrainte à la rupture et le module d'élasticité augmentent en fonction du nombre de cycle dans les deux types de PE. Après la stabilisation, ces propriétés restent inchangées.

Le taux de cristallinité (mesuré par la DSC) et la température de fusion des deux polymères, avec ou sans antioxydant, ne sont pas affectés par les cycles d'extrusion.

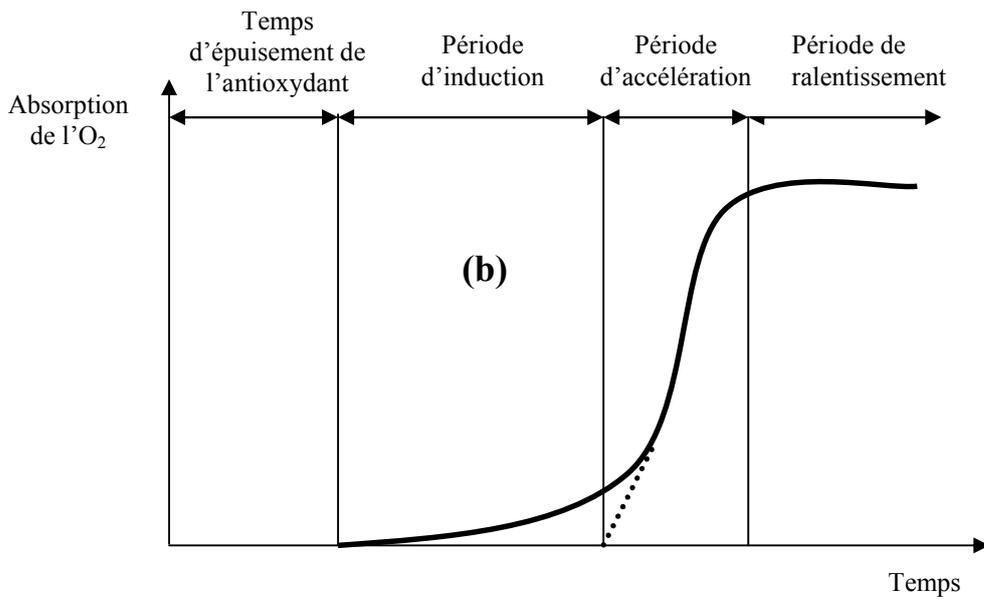
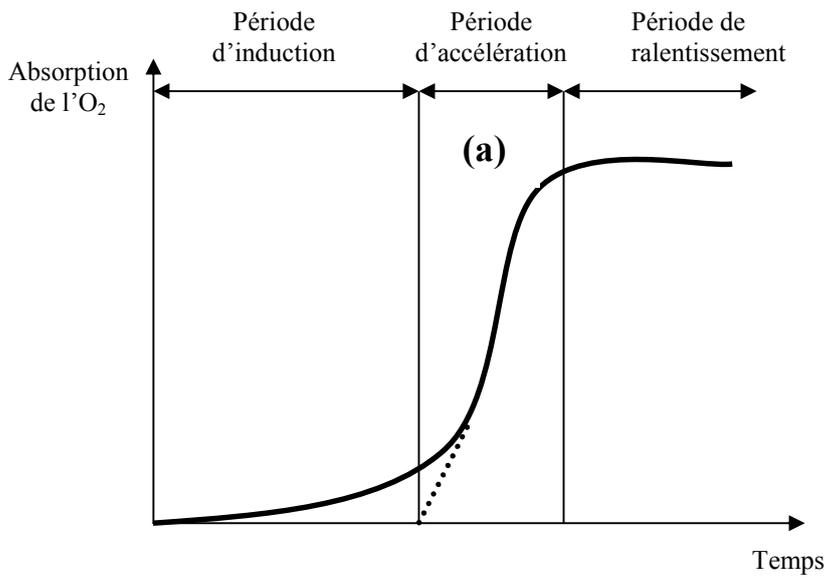


Figure III-1 : Courbe typique de la thermo-oxydation du polyéthylène [73]
 (a) En absence de l'antioxydant, (b) En présence de l'antioxydant

Abad et coll [67] ont conclu que la faible diminution du poids moléculaire et le changement dans la structure chimique du PE (exemple : la formation du groupement C=O) n'altèrent pas le taux de cristallinité et que ces changements affectent principalement la partie amorphe du matériau.

III-4 Mélanges (PE vierge / PE recyclé) :

L'amélioration des propriétés dégradées du PE recyclé peut être faite non seulement par l'addition des stabilisants mais aussi par l'ajout du matériau vierge. Le mélangeage du vierge avec le recyclé peut donner d'excellents résultats, si cette opération est bien menée. L'ajout des chaînes longues (le polymère vierge) et des additifs protecteurs, évitant la poursuite de la dégradation, à un PE dégradé (présente un faible poids moléculaire et une faible résistance au choc) peut être suffisant pour redonner aux mélanges des propriétés identiques à celles du matériau vierge.

Généralement, les propriétés rhéologiques et mécaniques des mélanges (vierge/recyclé) n'obéissent pas à la loi d'additivité et sont au-dessous de celles prévues sur la base d'une loi linéaire de composition. Dans d'autres cas, des minima sont aussi observés dans les courbes propriétés-composition. Ce comportement est le résultat de la formation des fractions réticulées et des groupements oxygénés qui sont dus au phénomène de dégradation. Ceci peut modifier énormément la compatibilité entre le recyclé et le vierge, et par conséquent toutes les propriétés de ses mélanges [63].

Des études, effectuées par Pattankul et coll [75] sur les mélanges de PE vierge et PE recyclé (grades pour les bouteilles), ont montré que les valeurs de la résistance et l'allongement à la rupture sont au-dessous de ce qui est prévu sur la base d'une loi linéaire de composition et montrent qu'elles suivent une loi inverse des mélanges, ce qui signifie qu'une petite quantité de PE recyclé peut réduire énormément les propriétés du PE. Ceci a été expliqué par la morphologie différente de la phase cristalline du PE recyclé et par la présence d'autres composants et de quelques réticulations dans le PE recyclé [75].

Les groupements oxygénés affectent aussi le vieillissement du matériau, ce qui explique pourquoi le recyclé est beaucoup plus sensible à la dégradation, durant la re-transformation et l'exposition à l'extérieur, que le matériau vierge correspondant. Donc, le temps de formation des craquelures diminue avec le pourcentage du PE recyclé de même que la durée de vie du matériau.

La faible quantité des stabilisants restante dans le PE recyclé a aussi un effet non négligeable. La stabilité d'un mélange (50/50) % peut être réduite de 40 %.

Les propriétés des mélanges (PE vierge /PE recyclé) dépendent non seulement de la quantité du recyclé mais aussi de sa tendance à la dégradation (la qualité du PE recyclé). Donc, de bonnes propriétés peuvent être obtenues, lorsque la dégradation est limitée [63].

III-5 Recyclage des déchets de tubes en PE :

III-5-1 Généralité sur le recyclage des déchets de tubes en plastique :

Les déchets de tubes en plastique proviennent de trois sources différentes à savoir la production, l'installation et la post-consommation. Ils sont généralement recyclés et le matériau ainsi obtenu est utilisé dans la fabrication de nouveaux tubes.

a) Déchets de production :

Ces déchets sont générés lors de la fabrication des tubes. IL s'agit des tubes rejetés présentant des défauts, des purges, des chutes de démarrage et d'arrêt de l'extrudeuse et des échantillons pour le contrôle de la qualité du produit fini. Ils sont homogènes et généralement très peu souillés. Le plus souvent, ces déchets sont directement recyclés chez le fabricant en des tubes utilisés dans des applications similaires [76].

b) Déchets d'installation :

Les chutes issues de l'installation des tubes peuvent être aussi recyclées. Ces déchets sont traités, en fonction de leur degré de propreté, comme ceux issus de la production. La collecte de ce type de déchets a vu le jour ces dernières années [76].

c) Déchets de post-consommation :

Vu la nouveauté de l'industrie de tubes en plastique (depuis les années 50 pour le PVC) et la longue durée de vie de ces tube (de 50 à 100 ans), la quantité entrant dans le flux de déchets de post-consommation est aujourd'hui très minime, mais une augmentation graduelle est prévue au cours des prochaines décennies, du moment qu'un nombre croissant de tubes aura atteint le seuil de leur première vie. Plusieurs associations européennes et nationales ont lancé des programmes pour la collecte et le recyclage des déchets de post-consommation provenant des projets de rénovation. Parmi ces associations : l'association européenne des fabricants de tubes et des raccords en plastique (The European Plastics Pipes and Fittings Association « TEPPFA ») et l'association hollandaise des fabricants de tubes en plastique (Dutch Association of Plastic Pipes Manufacturers « FKS »). Ces programmes ont permis la récupération de 3000 à 3500 tonnes de tubes et de raccords chaque année, aux Pays-Bas.

En 2002, plus de 10 millions de kilos de tubes en Europe (30 % plus que l'année précédente), dont la plus importante quantité est constituée de tube en PVC (2/3 de la collection), ont été collectés par TEPPFA. Alors qu' en 2004, plus de 5600 de tonnes de déchets de post-consommation de tubes en PVC ont été recyclés.

Le PVC résultant de cette opération est généralement utilisé dans la fabrication des tubes « tri-couche », dont la couche du milieu est composée de PVC recyclé tandis que les deux autres couches ne contiennent que du PVC vierge. La teneur en recyclé, dans ce cas, peut être équivalent à 60 % en poids. Ces tubes sont généralement destinés pour l'assainissement par gravité [77].

Sombatsompop et Thongsang [78] ont étudié l'effet de l'incorporation du recyclé de tubes en PVC sur les propriétés du PVC vierge. Les résultats obtenus ont montré une augmentation de la viscosité, pas de changement dans le gonflement du jonc à la sortie de la filière et une bonne résistance à la traction et à l'impact, lorsque la concentration du PVC recyclé augmente de 0 à 80 %. Une diminution de la température de transition vitreuse et de la température de dégradation a été également observée en fonction du taux de recyclé [78].

III-5-2 Déchets de production des tubes en PE :

En raison de leur importante quantité, les déchets issus de la production des tubes en PE constituent un problème très sérieux chez les fabricants de tubes de grand diamètre.

Une ligne d'extrusion pour la gamme de tubes de 160 jusqu'à 400 mm de diamètre comprend généralement deux bacs à vide et trois bacs de refroidissement chacun de 6 m de long afin d'assurer un refroidissement optimal du tube. Généralement, la meilleure stabilisation des dimensions du tube a lieu après la dernière étape de son refroidissement. Donc, lors du démarrage de l'extrudeuse, la quantité produite de déchets peut atteindre 30 m ou plus. Suivant le Tableau III-1, l'équivalent de cette quantité en kilos est très important.

Le taux de déchets de production varie d'un fabricant à un autre, en fonction de la maîtrise du processus de fabrication.

Tableau III-1: Poids théorique par mètre linéaire des tubes en PE100 utilisés pour l'adduction en eau potable [79].

Diamètre extérieur nominal (mm)	Pression nominale : 10 bars (PN10)		Pression nominale : 16 bars (PN16)	
	Epaisseur nominale (mm)	Poids (Kg/ml)	Epaisseur nominale (mm)	Poids (Kg/ml)
160	9,5	4,570	14,6	6,750
200	11,9	7,150	18,2	10,600
250	14,8	11,100	22,7	16,400
315	18,7	17,700	28,6	26,000
400	23,7	28,400	36,3	42,000
500	29,7	44,200	45,4	65,500

III-5-3 Utilisation des déchets de production dans les systèmes de tubes de gaz et d'eau potable :

Les normes internationales et européennes en vigueur [47, 58, 59, 80] autorisent l'utilisation du PE recyclé dans les systèmes de tubes de pression, comme pour le gaz et l'eau potable, mais uniquement celui issu de la récupération des déchets de tubes d'origine interne (chaque fabricant utilise son propre déchet). L'utilisation des déchets provenant des sources extérieures est strictement interdite par ces mêmes normes.

Selon l'association des fabricants de résines PE100 pour les tubes en Europe « PE100+ Association », les déchets de production des tubes peuvent répondre à toutes les exigences de performance et peuvent être introduits à 100 % dans la fabrication des tubes destinés à la même application, du moment que la dégradation des résines PE durant le processus de fabrication des tubes est minimale [81].

D'après les nouvelles normes algériennes [5,6], les résines, provenant du recyclage des déchets de production interne des tubes pour le gaz et l'eau potable, peuvent être réintroduites dans le même cycle de transformation. Ces normes affirment aussi que le pourcentage utilisé de ces matières dépend de la qualité de la résine vierge de base, et que les mélanges ainsi préparés doivent répondre à toutes les exigences établies. Les matières recyclées provenant des sources extérieures sont interdites.

Bien que l'utilisation des déchets de production est autorisée par les normes algériennes, cette possibilité est interdite par la société « SONELGAZ » [7]. Les fabricants algériens des

tubes de gaz sont obligés d'obéir à cette exigence du moment que leurs produits sont actuellement homologués par cet organisme.

Quant aux tubes destinés à l'adduction en eau potable, le taux maximal de recyclé d'origine interne autorisé est de l'ordre de 5 %, conformément au règlement établi par le ministère des ressources en eau en collaboration avec l'association des fabricants de tubes en plastique « AFTP » [8].

Aux U.S.A, les normes nationales autorisent l'utilisation des déchets de production dans les systèmes de tubes de pression, telles que la norme « ASTM D2513 » (Standard Specification for Thermoplastic Gas Pressure Pipe, Tubing and Fittings) appliquée pour les tubes de gaz. D'après cette dernière, les résines récupérées doivent répondre aux exigences suivantes:

- être issues des déchets d'origine interne ;
- être propres et cette propreté doit être maintenue durant toutes les étapes de recyclage en évitant tout genre de contamination ;
- être de la même classe ou d'une classe supérieure que la résine vierge (exemple : les résines PE100 récupérées peuvent être utilisées avec les résines vierges PE100 ou PE80) [82].

En réponse à ces exigences, l'institut de tubes en plastique (Plastic Pipe Institute « PPI ») a établi une procédure saine, à travers la note technique « TN30 », pour l'incorporation de ces résines dans le processus de fabrication des tubes de gaz. Selon cette note, le taux optimal ajouté à la résine vierge doit être déterminé par le fabricant en se basant sur les résultats des différents tests assurant la conformité à la norme ASTM D2513 [82]. Cette note technique a été récemment révisée par PPI en précisant ce taux optimal qui représente 30 % en poids [83]. La note « TN30 » affirme que les déchets de tubes qui ne sont pas noirs et stockés à l'extérieur pendant plus de 2 ans, à partir de leur date de fabrication, ne font pas partie des déchets de production autorisés. C'est pourquoi les conditions de stockage de ces déchets doivent être respectées par les fabricants. D'après la même note, ces derniers doivent établir des procédures et des instructions pour le recyclage de leurs déchets afin de garantir un processus sans effets négatifs sur la qualité du tube. Ce processus doit comprendre les étapes suivantes :

- nettoyage des déchets de tubes à recycler afin d'enlever toutes contaminations telles que la saleté, la boue et les cailloux, de l'intérieur et l'extérieur des tubes ;
- le séchage indispensable ;

- réduction de la taille des tubes en les découpant en tronçons à l'aide des scies électriques (exemple : scie rotatives et scie à ruban) afin de faciliter leur introduction dans le broyeur ;
- introduction des tronçons de tubes dans un broyeur bien nettoyé afin de les réduire en copeaux ;
- le broyat résultant peut être directement convoyé vers la trémie de l'extrudeuse pour le granuler ou stocké afin de le mélanger avec la résine vierge. Dans ce cas, l'extrudeuse doit être munie d'un système de filtrage afin d'éviter le passage d'éventuelles impuretés ;
- le stockage doit être fait dans des silos bien identifiés et couverts afin de préserver la propreté du matériau ;
- les tubes comprenant le recyclé doivent être identifiés, par exemple, par un label supplémentaire [82, 83].

CHAPITRE IV:
PARTIE EXPERIMENTALE

IV PARTIE EXPERIMENTALE :

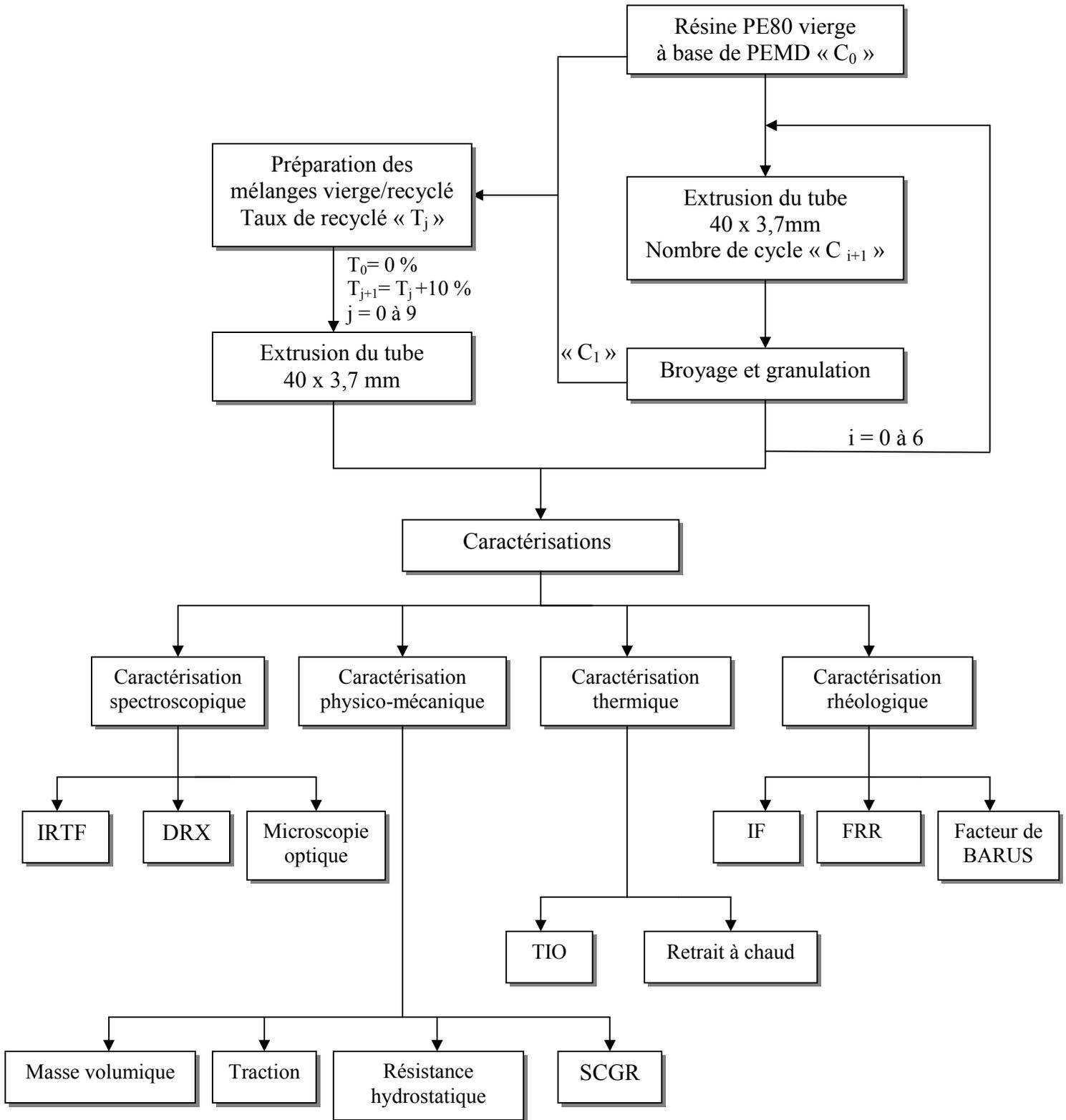
Dans ce chapitre nous présentons notre étude expérimentale qui est divisée en deux parties :

- la première consiste à étudier l'effet de plusieurs cycles d'extrusion sur les propriétés des tubes en polyéthylène destinés aux réseaux de distribution du gaz et de l'eau potable ;
- la deuxième est consacrée à l'étude de l'effet du taux de recyclé ajouté à la résine vierge sur les propriétés de ces tubes.

Le plan de travail ainsi suivi est présenté ci-après.

Les différentes techniques expérimentales utilisées et leurs conditions opératoires, ainsi que les voies d'exploitation des résultats sont aussi exposées dans ce chapitre.

PLAN DE TRAVAIL



IV-1 Matériaux utilisés:

Le matériau utilisé est une résine PE conçue pour la fabrication des tubes destinés à la distribution du gaz et de l'eau potable. Elle est utilisée par l'unité « MAPROGAZ » à El-Eulma, spécialisée dans la fabrication de ce type de tubes. Elle est à base de PEMD et d'autres additifs à savoir l'antioxydant (Irganox 1010) ajouté en une quantité de 0,2 % et le noir de carbone en une quantité de 2 à 2,5 %. Le grade ainsi utilisé est un produit de la société « TOTAL PETROCHEMICALS », connu sous le nom « Finathene 3802 Black ». Il appartient à la classe PE80, conformément à la valeur de sa contrainte minimale requise « MRS » qui est égale à 8 MPa. Cette valeur a été déterminée à partir des courbes de régression présentées dans la Figure IV-1.

Les résines, jaune et bleue, utilisées pour l'identification des tubes sont à base de PE de même type que la résine noire. Elles contiennent aussi un anti-UV ajouté en une quantité de 0,1 %. Ces résines sont connues sous les noms « Finathene LF38 YSCF » et « Finathene 3802 Blue » respectivement.

Les différentes caractéristiques des résines utilisées sont résumées dans le Tableau IV-1.

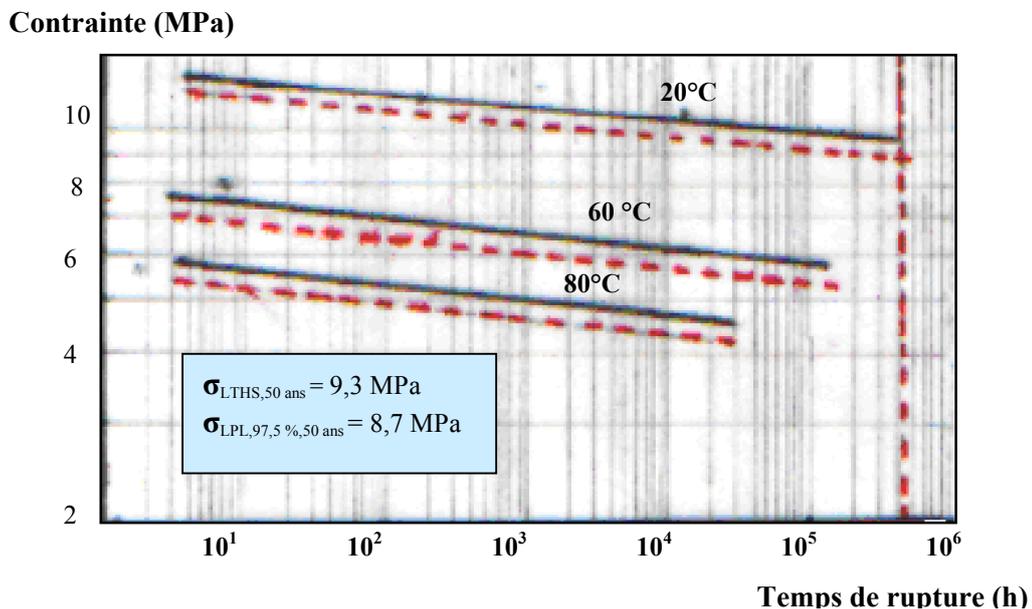


Figure IV-1 : Courbes de régression du grade Finathene 3802 Black [84].

Tableau IV-1 : Caractéristiques des résines utilisées [85].

Caractéristiques	Nom de la résine		
	Finathene 3802 Black	Finathene 3802 Blue	Finathene LF38 YSCF
Couleur	Noire	Bleue	Jaune
Masse volumique à 23°C, g/cm ³ (ISO 1183)	0,948	0,941	0,967
IF 190°C/2,16kg, g/10min (ISO1133)	0,20	0,20	0,15
IF 190°C/5kg, g/10min (ISO1133)	0,92	0,75	0,92
IF 190°C/21,6 kg, g/10min (ISO 1133)	18	18	17
Teneur en noir de carbone, (%) (ISO 6964)	2-2,5	---	---
Dispersion du noir de carbone (ISO18553)	Note ≤ 3	---	---
Dispersion des pigments (ISO18553)	---	Note ≤ 3	Note ≤ 3
Teneur en eau, ppm (ISO12118)	≤ 300	---	---
Temps d'induction à l'oxydation, min, (EN728)	> 30 à 200°C > 20 à 210°C	---	---
Température de fusion, °C (1)	127	---	---
Enthalpie de fusion, J/g (1)	152	---	---
ESCR (F50), h (2), (ASTMD1693)	> 700	---	---
Contrainte au seuil d'écoulement (50 mm/min), MPa, (ISO 527)	18	---	---
Contrainte à la rupture (50mm/min), MPa, (ISO 527)	32	---	---
Allongement à la rupture (50mm/min), %, (ISO 527)	> 700	---	---
Module d'élasticité (1mm/min), MPa, (ISO178)	700	---	---

(1) Déterminée par DSC

(2) Déterminée à 70°C avec une solution d' ANTAROX à 35%.

IV-2 Fabrication des tubes:

La résine PE80 est transformée en tubes ($d_{\text{ext}} = 40 \text{ mm}$, $e = 3,7 \text{ mm}$) par un procédé d'extrusion dans une extrudeuse monovis ($D = 88,5 \text{ mm}$, $L/D = 24$) de marque « HENSCHEL » (disponible à l'unité « MAPROGAZ ») d'une capacité maximale de 110 kg/heure. Les différents paramètres d'extrusion sont présentés dans le Tableau IV-2.

Les tubes sont identifiés au moyen d'une co-extrudeuse de la même marque.

Tableau IV-2: Paramètres d'extrusion des tubes 40 x 3,7 mm

Températures d'extrusion	Vitesse de la vis	Pression (bac à vide)	Température de l'eau (refroidissement)
de 185 à 220 °C	92 tr/min	- 0,2 bar	20 °C

IV-3 Recyclage des tubes :

Les tubes ainsi produits ont subi un recyclage mécanique réalisé au niveau de la société de récupération du plastique « HEDFI » à El-Eulma.

Le procédé consiste à laver puis découper les tubes en tronçons à l'aide d'une scie électrique. Ces tronçons sont ensuite broyés au moyen d'un broyeur. La granulation du broyat obtenu est effectuée dans une extrudeuse-granuleuse double vis de marque « BANDERA ». Cette extrudeuse est équipée d'un changeur de filtre à vérin. Le système de filtrage permet d'empêcher les granulés de matière non fondus ou d'autres impuretés de se retrouver dans l'extrudât. Les paramètres d'extrusion sont les suivants :

- température d'extrusion : de 220 à 250°C ;
- vitesse des vis: 13 tr/min.

Les extrudâts sont refroidis dans un bac à eau avant d'être transformés en granulés au moyen d'une coupeuse. Ces granulés, considérés comme étant le premier cycle d'extrusion, sont ensuite transformés en tubes par le même procédé et utilisant les mêmes paramètres d'extrusion que la résine vierge. Les tubes obtenus sont traités de la même manière et avec les mêmes conditions décrites ci-dessus. Ces opérations ont été répétées six fois sans aucun changement dans toutes les conditions. Par conséquent le nombre total de cycle d'extrusion, auquel la résine vierge est soumise, est égale à 7.

IV-4 Fabrication des tubes à base de mélanges (vierge/recyclé) :

Les granulés issus du premier procédé de recyclage sont mélangés avec la résine vierge à des taux de 10 à 90 % en poids avec un pas de 10. Des tubes, de mêmes dimensions, sont fabriqués avec ces mélanges en utilisant les mêmes paramètres d'extrusion que la résine vierge.

IV-5 Essais de caractérisation :

Des échantillons sont prélevés sur les tubes des différents cycles et des différents mélanges (vierge/recyclé) afin de leur faire subir les différents tests de caractérisation, conformément aux normes et aux règlements [7, 8, 48, 86] appliqués pour le contrôle de la qualité des tubes en PE qui sont destinés à la distribution du gaz et de l'eau potable.

Ces tests ont été réalisés au niveau du laboratoire de MAPROGAZ et au laboratoire physico-chimie des hauts polymères à l'université « Ferhat ABBAS », à l'exception de quelques tests.

IV-5-1 Détermination des propriétés rhéologiques :

Les propriétés rhéologiques (l'indice de fluidité, le rapport des vitesses d'écoulement et le gonflement du jonc à la sortie de la filière) ont été déterminées au moyen d'un plastomètre d'extrusion de marque « KAYENESS » modèle « D7053 » (température maximale : 300°C).

Comme prescrit par la norme ISO1133 [87], les essais ont été effectués à la température 190 °C en utilisant une filière de 8 mm de longueur et de 2,095 mm de diamètre.

IV-5-1-1 Indice de fluidité « IF »:

L'indice de fluidité à chaud et en masse « IF » est la quantité de matière traversant une filière normalisée sous l'action d'une charge spécifique pendant un temps donné et à une température fixée. L'IF est donné, en gramme par 10 minutes, par la formule suivante :

$$\mathbf{IF}_{(T, m_{nom})} = \frac{\mathbf{600\ m}}{\mathbf{t}} \quad \dots\dots\dots \mathbf{IV-1}$$

Où :

T : température d'essai en degrés Celsius.

m_{nom}: charge nominale en kilogrammes.

m : masse moyenne des extrudât en grammes.

t : intervalle de temps entre deux coupes en secondes.

600 : facteur utilisé pour convertir les grammes par seconde en gramme par 10 minutes.

La charge utilisée pour cette détermination est de 5kg.

Les résultats sont exprimés par la moyenne arithmétique des cinq mesures.

IV-5-1-2 Gonflement du jonc à la sortie de la filière :

Par le gonflement, on désigne le fait d'un extrudât présente un diamètre plus grand que celui de la filière.

Après la mesure du diamètre des extrudâts qui sont obtenus lors de la mesure de l'IF utilisant la charge 5kg, le gonflement de chacun, appelé également le facteur de Barus « B », est calculé comme suit :

$$B = \frac{d}{D} \dots\dots\dots IV-2$$

Où :

d : diamètre de l'extrudât après refroidissement.

D : diamètre de la filière.

Les résultats sont exprimés en pourcentage par la moyenne arithmétique des cinq mesures.

IV-5-1-3 Rapport des vitesses d'écoulement (Flow Rate Ratio « FRR ») :

Le rapport des vitesses d'écoulement « FRR » est le rapport entre deux valeurs de l'IF obtenues pour deux charges différentes m_1 et m_2 à la même température :

$$FRR = \frac{IF(T, m_1)}{IF(T, m_2)} \dots\dots\dots IV-3$$

Où:

T : température d'essai.

m₁ : charge la plus grande.

m₂ : charge la moins grande.

Ce rapport est généralement utilisé en tant qu'indicateur du comportement rhéologique d'un matériau thermoplastique influencé par la distribution des masses moléculaires [87].

Les charges utilisées pour la réalisation de ce test sont : 2,16 et 21,6 kg. La détermination de l'IF pour chaque charge a été effectuée suivant la même méthode prescrite précédemment.

Le FRR est exprimé par le rapport entre les moyennes arithmétiques des cinq mesures pour chaque charge.

IV-5-2 Détermination des propriétés physico-mécaniques :

IV-5-2-1 Détermination de la masse volumique :

La méthode du pycnomètre est la méthode qui a été utilisée pour la détermination de la masse volumique des différents échantillons conformément à la norme ISO 1183 [88]. Cette détermination a été effectuée à la température 23°C utilisant un pycnomètre à capillaire de 25 ml de capacité et l'éthanol, de grande pureté, comme liquide d'immersion des échantillons.

La masse volumique de chaque échantillon de matière « ρ_s », exprimée en g/cm^3 , est calculée d'après l'équation suivante :

$$\rho_s = \frac{m_s \times \rho_1}{m_1 - m_2} \dots\dots\dots\text{IV-4}$$

Où :

m_s : masse de l'échantillon en grammes. Elle est égale à la masse du pycnomètre contenant l'échantillon moins celle du pycnomètre vide.

m_1 : masse de l'éthanol nécessaire pour remplir le pycnomètre en grammes. Elle est égale à la masse du pycnomètre rempli de l'éthanol moins celle du pycnomètre vide.

m_2 : masse de l'éthanol nécessaire pour remplir le pycnomètre contenant l'échantillon. Elle est égale à la masse du pycnomètre contenant l'échantillon et l'éthanol moins celle du pycnomètre contenant uniquement l'échantillon.

ρ_1 : masse volumique, en g/cm^3 , de l'éthanol calculée par la même méthode et à la même température en utilisant de l'eau distillée.

IV-5-2-2 Propriétés en traction :

La méthode utilisée est celle prescrite par la norme ISO 6259-3 [89] pour déterminer les caractéristiques en traction des tubes en polyoléfines.

L'essai a été réalisé à la température 23 °C et à la vitesse de 100 mm/min, comme préconisé dans les normes [48,86], à l'aide d'une machine de traction de marque « ZWICK 1445 » assistée par microordinateur (cellule de force 10 kN, vitesse maximale de la traverse 1000 mm/min).

Trois bandes sont prélevées dans le tube de telle manière qu'elles soient régulièrement réparties le long de la circonférence du tube comme le montre le Schéma IV-2. Ces bandes sont découpées parallèlement à l'axe du tube à l'aide d'une scie électrique.

Au milieu de chaque bande, une éprouvette est prélevée par découpage à l'aide d'un emporte-pièce, ayant le profile représenté par la Figure IV-3, appliqué sur la face interne de la bande et en exerçant une pression suffisante à l'aide d'une presse manuelle.

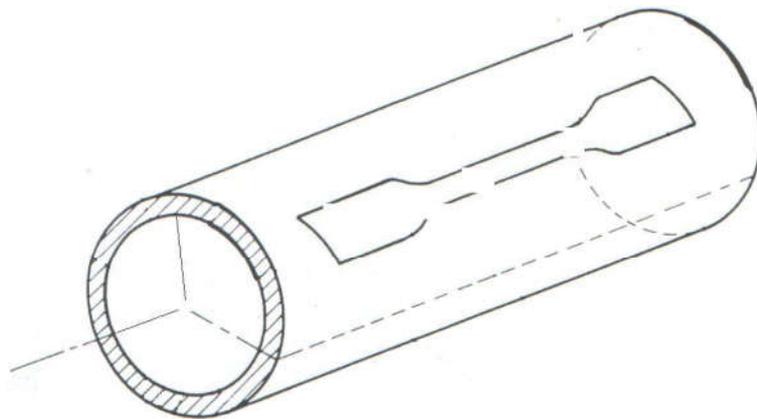
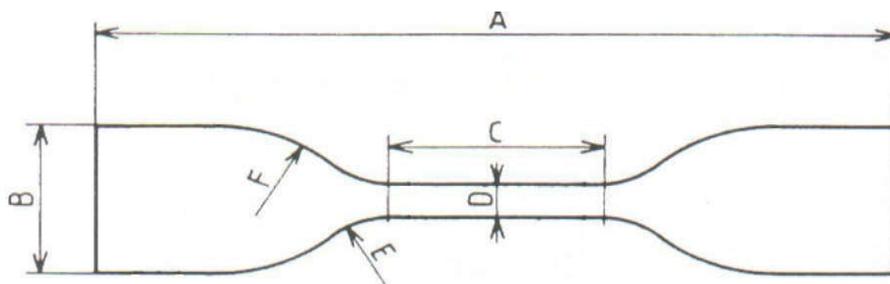


Schéma IV-2 : Prélèvement des éprouvettes sur tube [89].



A = 115 mm, **B** = 52 ± 1 mm, **C** = 33 ± 2 mm, **D** = $6 + 0,4$ mm, **E** = 14 ± 1 mm, **F** = 25 ± 2 mm

Figure IV-3 : Profil et dimensions des éprouvettes prélevées sur tube [88].

Les courbes contrainte/déformation enregistrées permettent de déterminer divers paramètres caractérisant le matériau, tels que : la contrainte au seuil d'écoulement « σ_y », la contrainte à la rupture « σ_r », l'allongement à la rupture « ϵ_r », le module d'élasticité « **E** » et le l'énergie à la rupture « w_r ».

Ces paramètres sont calculés d'après les formules IV-5 à IV-8 :

$$\sigma = F/A \dots\dots\dots\text{IV-5}$$

Où :

σ : contrainte au seuil d'écoulement « σ_y » ou à la rupture « σ_r » en mégapascals (MPa).

F : force au seuil d'écoulement ou à la rupture en Newtons.

A : surface de la section droite initiale en millimètres carrés.

$$\epsilon_r = [(L - L_0) / L_0] \times 100 \dots\dots\dots\text{IV-6}$$

Où :

ϵ_r : allongement à la rupture en pour cent.

L_0 : distance initiale entre mors en millimètres.

L : distance à la rupture entre mors en millimètres.

$$E = \Delta\sigma / \Delta\epsilon \dots\dots\dots\text{IV-7}$$

Où :

E : représente la pente de la première partie linéaire de la courbe contrainte/déformation.

$\Delta\sigma$: différence entre deux valeurs de « σ », choisies dans la partie linéaire de la courbe contrainte/déformation.

$\Delta\epsilon$: différence entre les deux valeurs de déformation correspondantes aux contraintes choisies.

$$w_r = \int \sigma d\epsilon \dots\dots\dots\text{IV-8}$$

Où :

w_r : représente l'aire entre la courbe et l'axe des abscisses.

Les résultats sont exprimés par la moyenne arithmétique des 15 mesures effectuées sur cinq échantillons de tube (trois mesures par échantillon).

IV-5-2-3 Résistance à la pression hydrostatique :

L'essai a été réalisé suivant la méthode décrite par la norme EN921 [90] pour déterminer la résistance à une pression interne constante d'eau et à une température constante. Elle

s'applique aux tubes, raccords et assemblages en matières thermoplastiques destinés au transport des fluides.

L'échantillon de tube est placé entre deux embouts qui sont ensuite fixés à ses extrémités comme le montre la Figure IV-4. La longueur des échantillons est choisie de manière que la longueur entre les embouts « L » (longueur libre) soit égale à au moins trois fois le diamètre extérieur du tube.

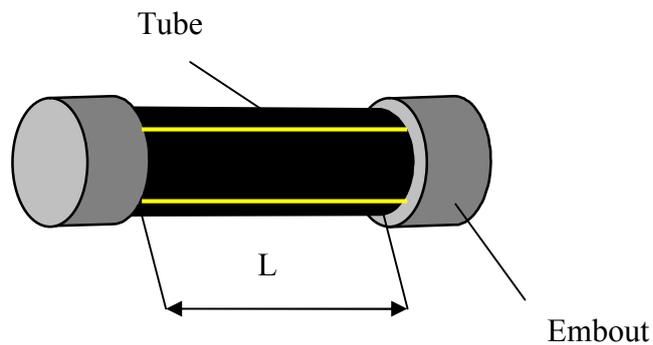


Figure IV-4: Schéma d'un échantillon de tube placé entre embouts.

Après avoir être remplis d'eau, trois échantillons (moins des embouts) sont suspendus verticalement dans un bain d'eau, de marque « ABAY » à la température 80°C en les raccordant à un générateur de pression d'eau de marque « RITTAL ».

Après un temps de conditionnement de trois heures au minimum, les échantillons sont soumis à une pression d'eau calculée selon la formule suivante :

$$P = 10 \times \sigma \times \frac{2 \times e}{d - e} \dots\dots\dots\text{IV-9}$$

Où :

P : pression appliquée en bar.

σ : contrainte circonférentielle induite dans la paroi du tube par la pression appliquée en mégapascals (MPa).

d : diamètre extérieur moyen dans la longueur libre de l'échantillon mesuré en millimètre .

e : épaisseur minimale dans la longueur libre de l'échantillon mesurée en millimètre.

Deux niveaux de contrainte « σ » ont été utilisés : 4,5 et 4 MPa. Les temps d'essai correspondants sont respectivement 165 et 1000 heures au minimum.

IV-5-2-4 Résistance à la propagation lente de fissures « SCGR » :

La méthode d'essai à la virole, prescrite par la norme ISO 13480 [44], est la méthode utilisée pour la détermination de la résistance à la propagation lente de fissures. La norme ISO 13480 est appliquée aux tubes en PE d'épaisseur inférieure ou égale à 5 mm, c'est le cas de nos échantillons.

Trois tronçons de tubes de 100 mm de longueur sont soumis à une déformation circonférentielle constante induite par l'insertion d'une virole, de dimensions spécifiées, dans chacun d'eux (voir Figure IV-5). Cette virole est complètement enfoncée dans le tube à l'aide d'une presse manuelle.

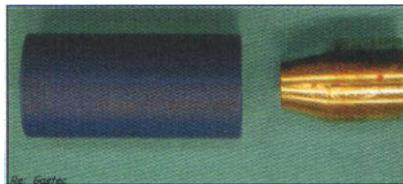


Figure IV-5 : Insertion de la virole dans l'échantillon de tube.

La déformation circonférentielle, exprimée en pourcentage, a été calculée selon la formule suivante :

$$\epsilon = \frac{D_2 - D_1}{D_1} \times 100 \dots\dots\dots\text{IV-10}$$

Où :

D₁ : diamètre extérieur initial du tube en millimètres.

D₂ : diamètre extérieur de l'extrémité déformée du tube en millimètres.

Les valeurs de « ϵ » ainsi calculées pour chaque cycle et chaque mélange sont figurées dans les Tableaux D1 et D2 (voir annexe D).

A l'endroit où se trouve l'encoche prévue sur la virole, une petite rainure radiale (longueur « L » entre 9 et 11 mm) est réalisée sur l'extrémité déformée du tube traversant sa paroi à l'aide d'une presse manuelle et d'un dispositif d'entaillage approprié.

Les échantillons, menus des viroles, sont ensuite immergés verticalement dans un bain d'une solution aqueuse chauffée à la température 80 °C. Cette solution, d'une concentration de 5 % en poids, est préparée par la dilution d'un liquide tensioactif dans de l'eau distillée. « Teepol » est le nom commercial du liquide tensioactif utilisé. Il s'agit de Nonyl-phenoxy (ethyleneoxy) ethanol neutre type détergent.

La longueur de l'entaille « L » de chaque échantillon est mesurée toutes les 24 heures afin de déterminer sa propagation si elle a lieu.

IV-5-3 Détermination des caractéristiques thermiques :

IV-5-3-1 Retrait à chaud :

La mesure du retrait longitudinal à chaud a été effectuée dans l'air selon la méthode « B » décrite par la norme EN 743 [91] qui est appliquée aux tubes en matières thermoplastiques.

Sur chaque échantillon de tube, de 200 mm de longueur, deux repaires circonférentiels sont tracés de manière que la distance entre eux soit 100 mm et que l'un des deux soit distant de 10 mm de l'une des extrémités de l'échantillon. Après leur conditionnement à la température 23 °C (pendant 2 heures), les échantillons sont placés sur un lit de talc utilisé pour éviter le contact direct de ces échantillons avec le support métallique. Les échantillons sont ensuite introduits dans une étuve, de marque « HERAEUS » (température maximale 300°C), chauffée à la température 110 °C. Après un temps de chauffage d'une heure, les échantillons sont exposés à l'air à la température 23 °C jusqu'à qu'il soient refroidis.

Le retrait, exprimé en pourcentage, est calculé selon la formule suivante :

$$R = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 \dots \dots \dots \text{IV-11}$$

Où :

$$\Delta L = L_0 - L.$$

L₀: distance initiale entre repaires, en millimètres.

L : plus petite distance mesurée entre repaires, après le chauffage, le long de la circonférence de l'échantillon en millimètres.

Les résultats sont exprimés par la moyenne arithmétique des cinq mesures.

IV-5-3-2 Temps d'induction à l'oxydation « TIO » :

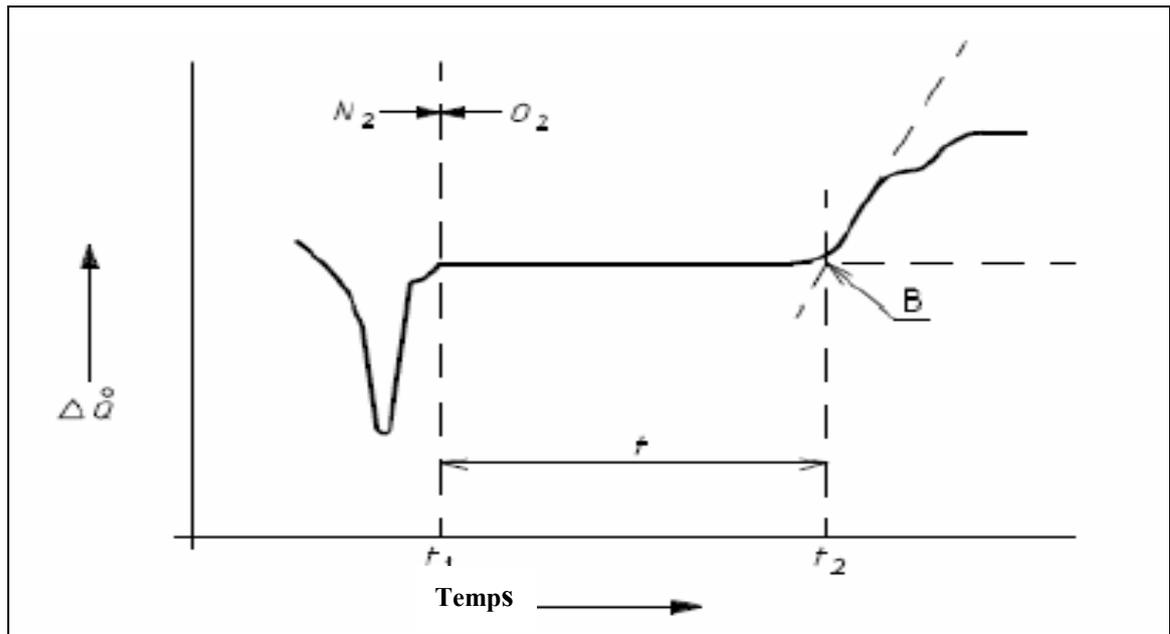
La mesure du temps d'induction à l'oxydation « TIO » a pour but de déterminer l'efficacité de la quantité d'antioxydant, présente dans le matériau, dans l'empêchement de la dégradation thermo-oxydante du matériau.

La détermination du TIO de nos échantillons a été effectuée selon la méthode isotherme décrite par la norme EN 728 [92], appliquée aux résines polyoléfinés utilisées pour ou prélevées sur les tubes et les raccords.

Le calorimètre différentiel à balayage « DSC » utilisé est de marque « SETARAM » type « DSC131 » disponible au laboratoire de la société « TUBEX » à Oran.

Quinze milligrammes d'échantillon de matière, portés par un creuset ouvert en aluminium, est chauffé à la température 210°C à la vitesse de 20 °C/min sous un courant de nitrogène de 50 ml/min. Après la stabilisation de la température, l'échantillon est exposé à un flux d'oxygène de même débit.

Le temps d'induction à l'oxydation « t » est la durée (en minute) séparant l'instant d'alimentation en oxygène « t_1 » et le temps « t_2 » correspondant au point d'intersection du prolongement de la ligne de base et du prolongement de la tangente à la montée du pic exothermique à son point de pente maximale (le point « B » représenté sur la Figure IV-6).



ΔQ° : est la différence de flux de chaleur.

Figure IV-6 : Exemple de thermogramme de la thermo-oxydation du PE [92].

IV-5-4 Détermination des caractéristiques spectroscopiques :

IV-5-4-1 Dispersion du noir de carbone :

La méthode utilisée est celle prescrite par la norme ISO 18553 [93] pour la détermination du degré de dispersion du noir de carbone dans les tubes, les raccords et les compositions à base de polyoléfinés avec une teneur en noir de carbone inférieure à 3 %.

Six petits échantillons de matière sont prélevés dans différentes parties du tube ensuite écrasés entre deux lames en verre (pour microscope) à la température 200 °C en exerçant une pression suffisante à l'aide d'une presse de manière à obtenir des films minces sous forme de disques d'épaisseur uniforme. Chacun des six films obtenus est examiné au microscope optique de marque «MOTIC TOP VIEW 2000 » avec un agrandissement de 400 fois. Ce microscope est équipé d'un oculaire micrométrique qui sert à mesurer la taille des agglomérats observés. La mesure est faite suivant la plus grande dimension, en négligeant celle inférieure à 5µm. Les agglomérats de chaque film sont ensuite classés suivant le Tableau F1 (voir annexe F). Selon le nombre d'agglomérats de chaque classe, une note de 0 à 7 est attribuée à chaque film, en utilisant ce même tableau. Le degré de dispersion du noir de carbone de l'échantillon de tube est exprimé par la moyenne arithmétique des six notes ainsi obtenues.

IV-5-4-2 Infrarouge a transformée de Fourier « IRTF »:

L'analyse spectroscopique IRTF a été réalisée dans le but d'identifier les liaisons et les groupements fonctionnels formés après les différents cycles d'extrusion et après l'addition du recyclé à notre résine vierge. L'appareil utilisé est un spectromètre a transformée de Fourier de marque « PERKIN- ELMER ». La résolution est de 4 cm^{-1} pour un domaine d'étude de 400 à 4000 cm^{-1} .

Les films soumis à l'analyse sont préparés par solvataion à la température de 110°C , utilisant le xylène comme solvant.

IV-5-4-3 Diffraction des rayons X « DRX » :

L'analyse par la diffraction des rayons X « DRX » a été effectuée dans le but de déterminer le taux de cristallinité de nos différents échantillons.

Le dispositif expérimental utilisé est un diffractomètre de marque « D8 ADVANCED BRUKER », disponible à l'université de Jijel. L'intervalle de scan de « 2θ » (angle de Bragg) est de 6° à 30° , qui est le même pour tous les échantillons. Lors de cette analyse, l'échantillon est irradié par un faisceau monochromatique de longueur d'onde « λ » = $1,54\text{ \AA}$.

Le spectre de diffraction est obtenu en enregistrant l'intensité des raies diffractées en fonction de l'angle de diffraction.

Les échantillons soumis à cette analyse sont sous forme de films minces préparés par solvataion.

CHAPITRE V: RESULTATS ET DISCUSSIONS

V RESULTATS ET DISCUSSIONS :

Ce chapitre est consacré à l'analyse des résultats obtenus à la suite des différents essais effectués, ainsi qu'une étude comparative avec ce qui est exigé par les normes, appliquées dans les domaines de distribution du gaz et de l'eau potable.

V-1 Etude des propriétés rhéologiques :

a) Influence du nombre de cycle d'extrusion :

D'après les valeurs de l'indice de fluidité « IF », représentées en fonction du nombre de cycle d'extrusion dans la Figure V-1, on remarque une légère augmentation de l'IF à partir du 2^{ème} cycle. Cette faible augmentation est probablement due à la scission de certaines chaînes macromoléculaires, provoquée par les contraintes mécaniques durant les cycles d'extrusion. On remarque aussi que toutes les valeurs de l'IF sont proches l'une de l'autre, ce qui assure une bonne compatibilité au soudage entre les échantillons des différents cycles.

Les résultats du test de gonflement du jonc à la sortie de la filière montrent que celui-ci est très peu affecté par le nombre de cycle d'extrusion, ce qui est bien illustré par la Figure V-2. D'après cette dernière, le facteur de Barus « B » diminue légèrement en fonction du nombre de cycle d'extrusion. Ceci peut être expliqué par la légère diminution du poids moléculaire provoquée par le phénomène de scission de quelques chaînes macromoléculaires.

L'étude de la variation du rapport des vitesses d'écoulement « FRR » en fonction du nombre de cycle d'extrusion montre que celui-ci reste presque inchangé jusqu'au 7^{ème} cycle, comme le présente la Figure V-3. La faible diminution du FRR au 1^{er} cycle, observée d'après la même figure, est due à l'augmentation de la valeur de l'IF mesurée pour le poids de 2,16 kg d'un ordre un peu plus important par rapport à l'augmentation de la valeur mesurée pour le poids de 21,6 kg (voir Tableau A1 en annexe). Ceci peut être expliqué par la diminution de la longueur de certaines chaînes de haut poids moléculaire qui sont les premières à être rompues durant le cycle de transformation conduisant à un faible changement dans la distribution des masses moléculaires [69].

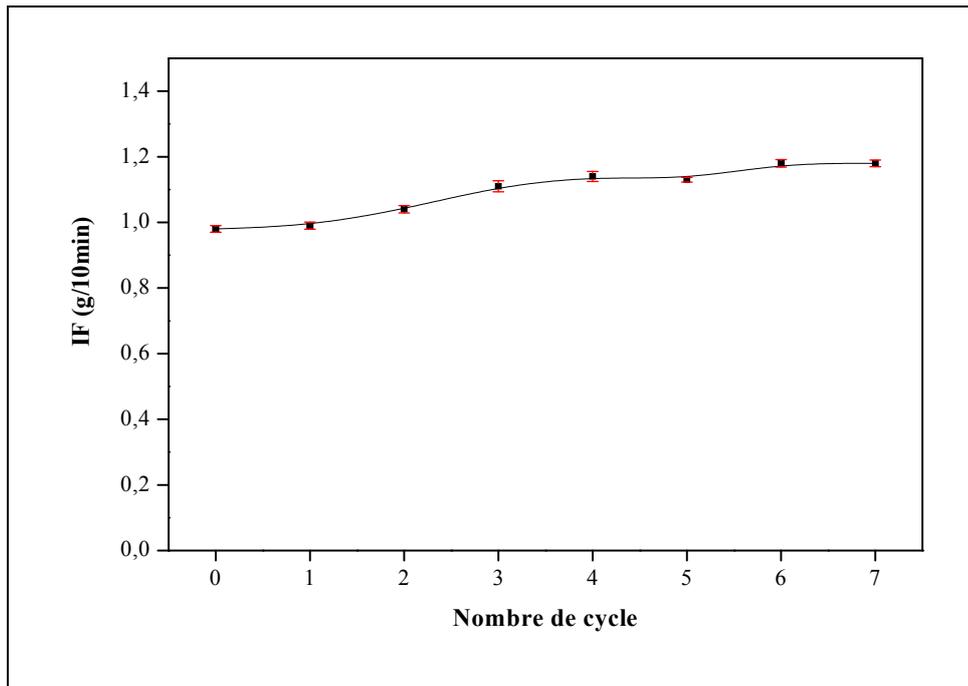


Figure V-1 : Variation de l'indice de fluidité en fonction du nombre de cycle d'extrusion

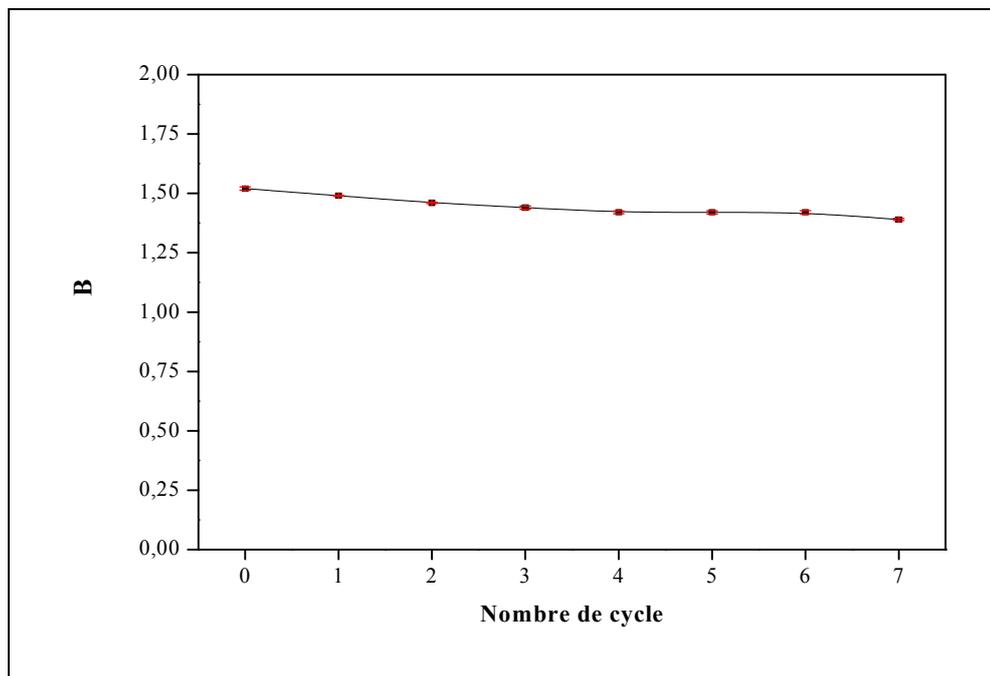


Figure V-2 : Variation du facteur de Barus en fonction du nombre de cycle d'extrusion

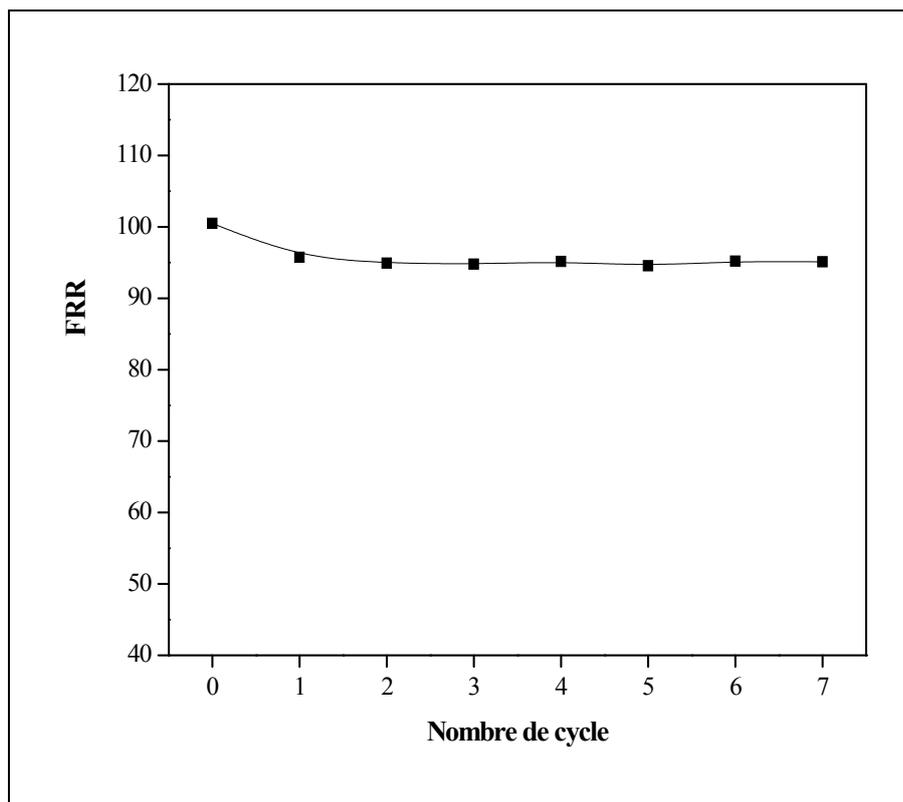


Figure V-3: Variation du rapport des vitesses d'écoulement « FRR » en fonction du nombre de cycle d'extrusion

b) Influence du taux de recyclé :

D'après la Figure V-4, présentant la variation de l'indice de fluidité en fonction du taux de recyclé, on remarque que l'addition du recyclé à la résine vierge, même à des pourcentages élevés, n'a pas d'influence sur l'IF. La même chose a été observée d'après les résultats de l'étude de l'effet du taux de recyclé sur le gonflement du jonc à la sortie de la filière, comme indiqué dans la Figure V-5.

En ce qui concerne l'étude de la variation du rapport des vitesses d'écoulement « FRR » en fonction du taux de recyclé, la Figure V-6 montre que le FRR n'a pas changé en augmentant le pourcentage de recyclé dans le mélange (vierge/recyclé).

Ces résultats permettent de constater que les propriétés rhéologiques de notre résine ne sont pas affectées par la quantité du recyclé ainsi additionnée.

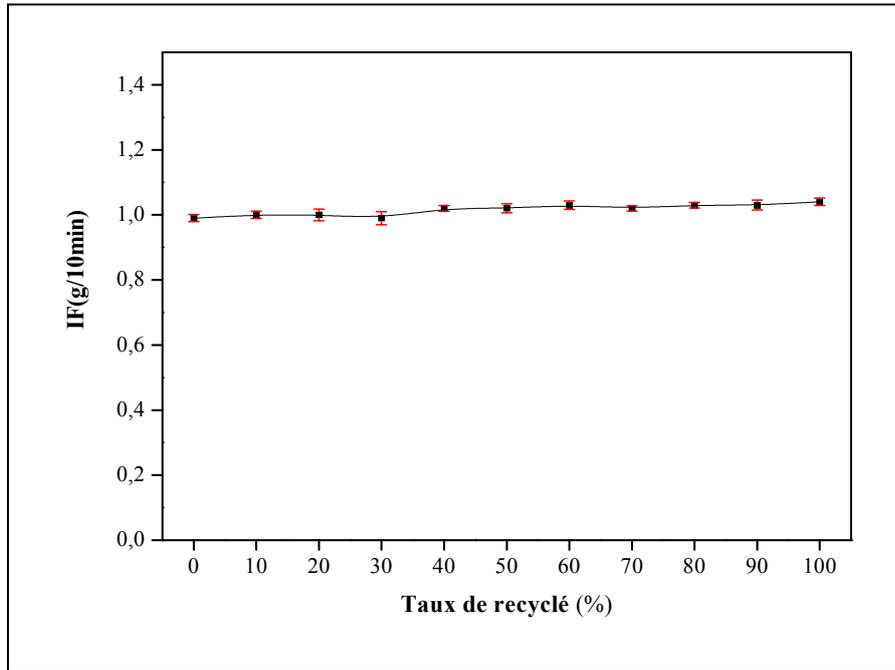


Figure V-4 : Variation de l'indice de fluidité en fonction du taux de recyclé dans le mélange

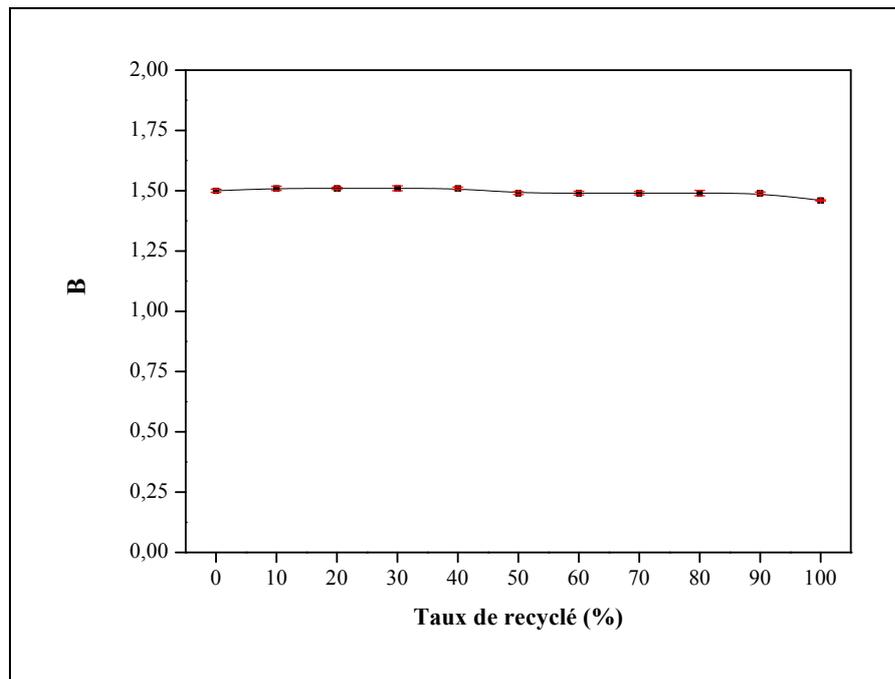


Figure V-5 : Variation du facteur de Barus en fonction du taux de recyclé dans le mélange

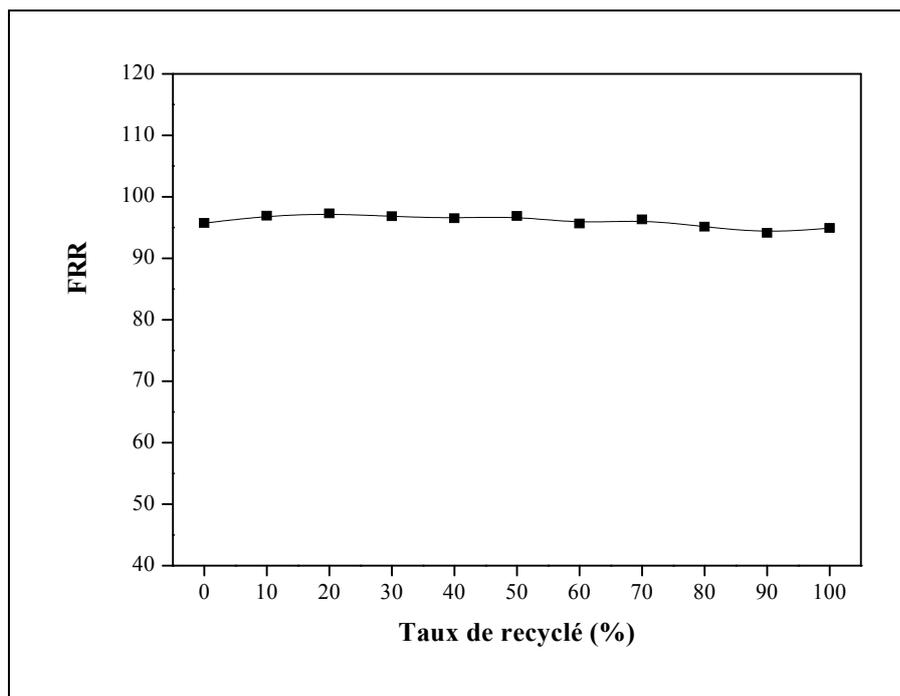


Figure V-6: Variation du rapport des vitesses d'écoulement « FRR » en fonction du taux de recyclé dans le mélange.

V-2 Etude des propriétés physico-mécaniques :

V-2-1 Masse volumique :

a) Influence du nombre de cycle d'extrusion :

D'après les résultats de l'étude de la variation de la masse volumique en fonction du nombre de cycle d'extrusion, représentés dans la Figure V-7, on remarque que la masse volumique ne présente aucun changement jusqu'au 7^{ème} cycle.

b) Influence du taux de recyclé :

La variation de la masse volumique en fonction du taux de recyclé est représentée dans la Figure V-8. D'après les résultats obtenus, on constate que la masse volumique reste presque la même lorsque on augmente la quantité de recyclé dans le mélange. Ceci montre que cette propriété n'est pas affectée par l'incorporation du recyclé même à des taux élevés.

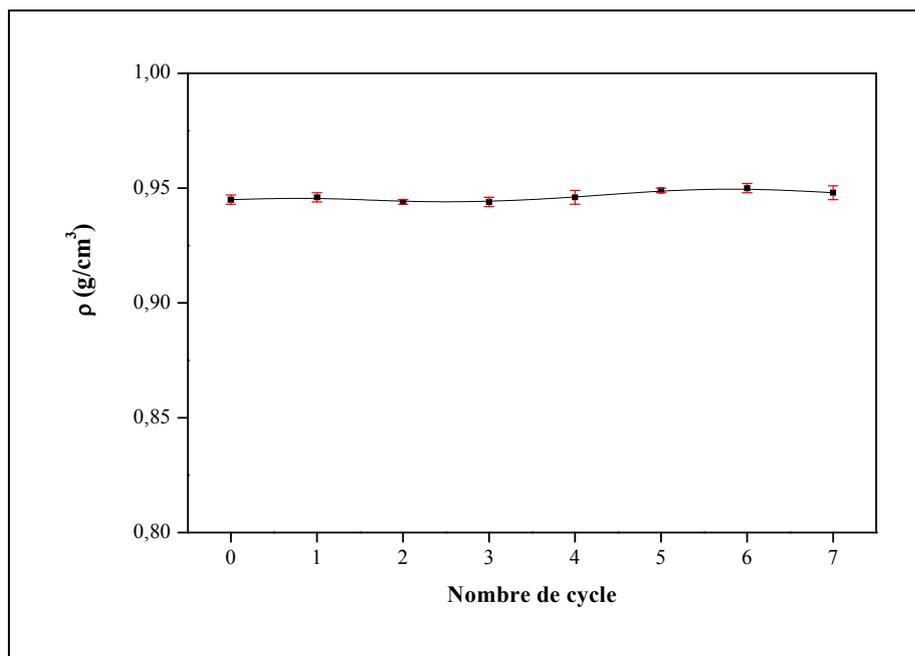


Figure V-7 : Variation de la masse volumique en fonction du nombre de cycle d'extrusion.

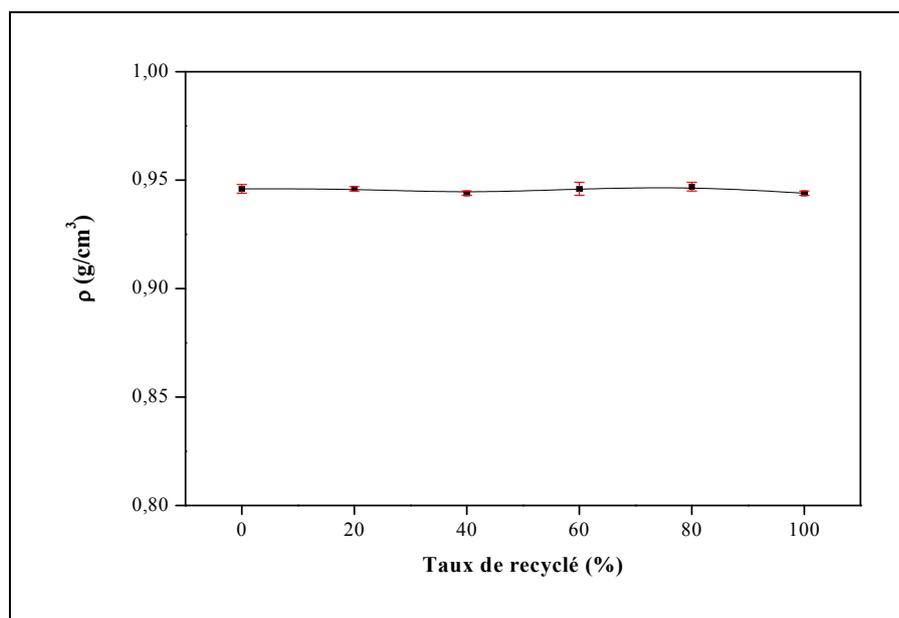


Figure V-8: Variation de la masse volumique en fonction du taux de recyclé dans le mélange

V-2-2 Propriétés en traction :

a) Influence du nombre de cycle d'extrusion :

Les propriétés en traction à savoir : la contrainte au seuil d'écoulement « σ_y », la contrainte à la rupture « σ_r », l'allongement à la rupture « ϵ_r », le module d'élasticité « E » et l'énergie à la rupture « w_r » ont été déterminés à partir des courbes contrainte-déformation de forme similaire a celle enregistrée pour l'échantillon du 1^{er} cycle, représentée dans la Figure V-9.

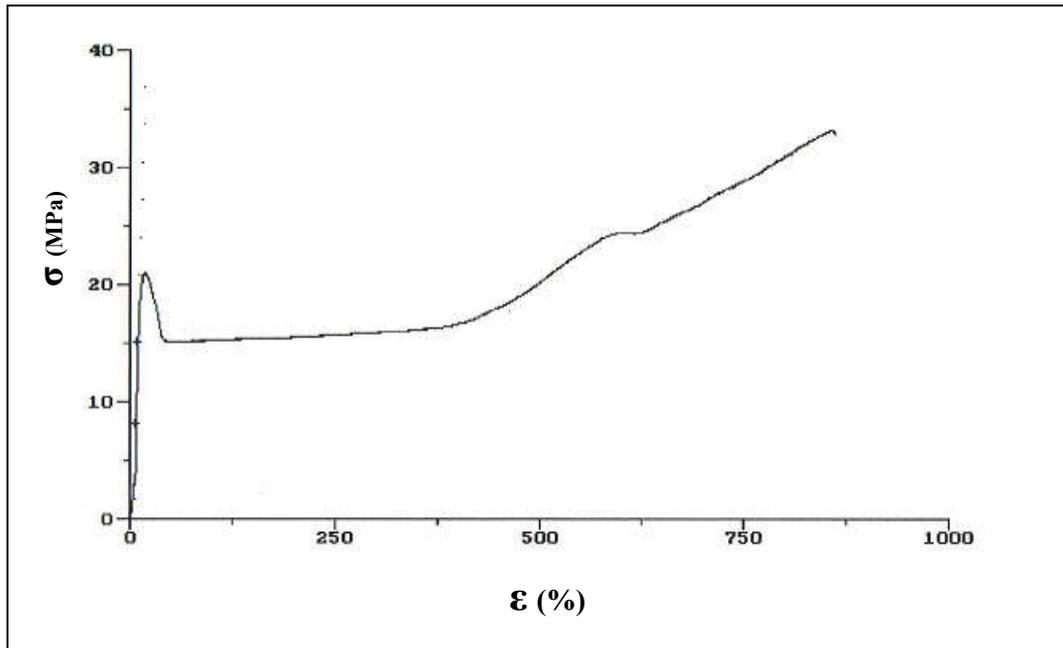


Figure V-9 : Courbe contrainte-déformation d'un échantillon du 1^{er} cycle.

D'après la Figure V-10, présentant la variation de la contrainte au seuil d'écoulement en fonction du nombre de cycle de transformation, on constate que cette propriété ne montre pas de changement jusqu'au 7^{ème} cycle.

De même, la contrainte à la rupture n'est pas affectée par le nombre de cycle de transformation, comme le montre la Figure V-11.

Quand à l'allongement à la rupture, aucune influence du nombre de cycle n'est observée sur celle-ci, et cela d'après la Figure V-12. Le même comportement a été noté d'après les résultats de l'étude de l'effet du nombre de cycle d'extrusion sur le module d'élasticité, comme l'indique la Figure V-13.

Selon la Figure V-14, l'énergie à la rupture n'a présenté aucun changement en fonction du nombre de cycle de transformation.

Tous ces résultats montrent que les propriétés en traction sont maintenues jusqu'au 7^{ème} cycle d'extrusion.

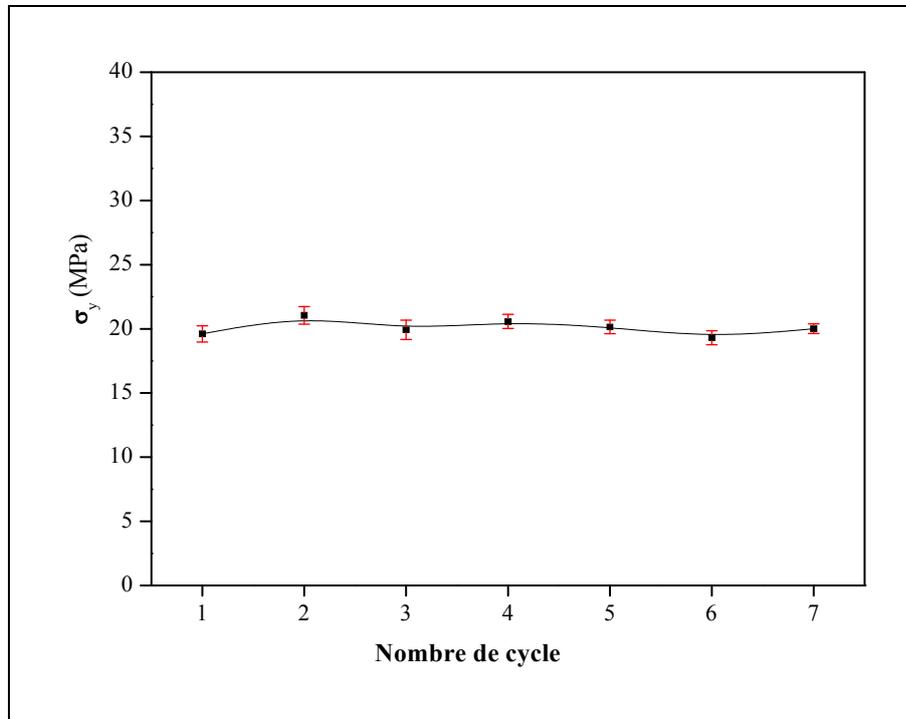


Figure V-10: Variation de la contrainte au seuil d'écoulement en fonction du nombre de cycle d'extrusion

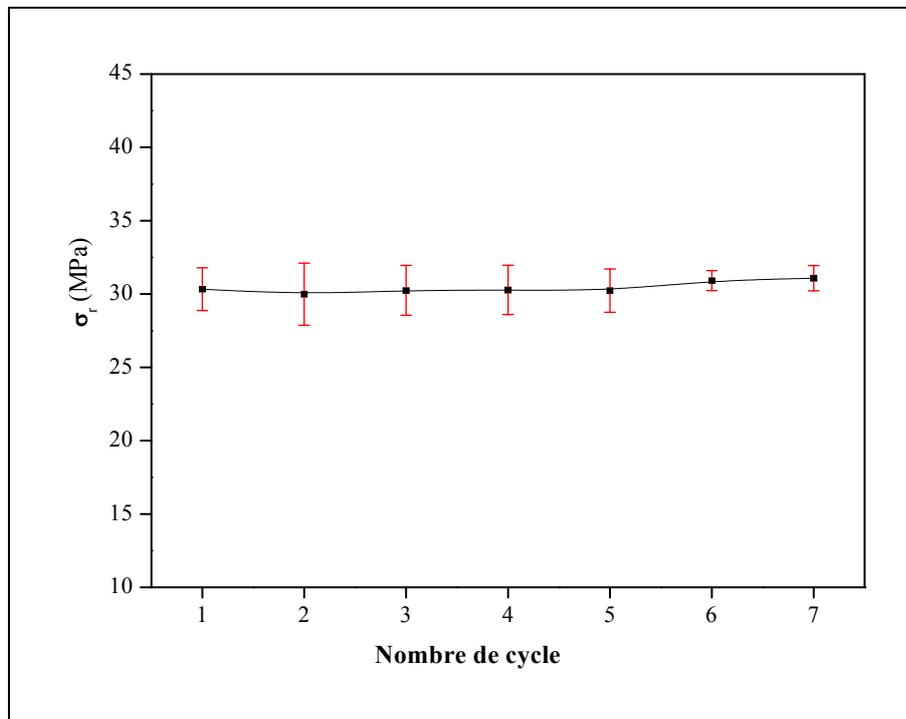


Figure V-11 : Variation de la contrainte à la rupture en fonction du nombre de cycle d'extrusion

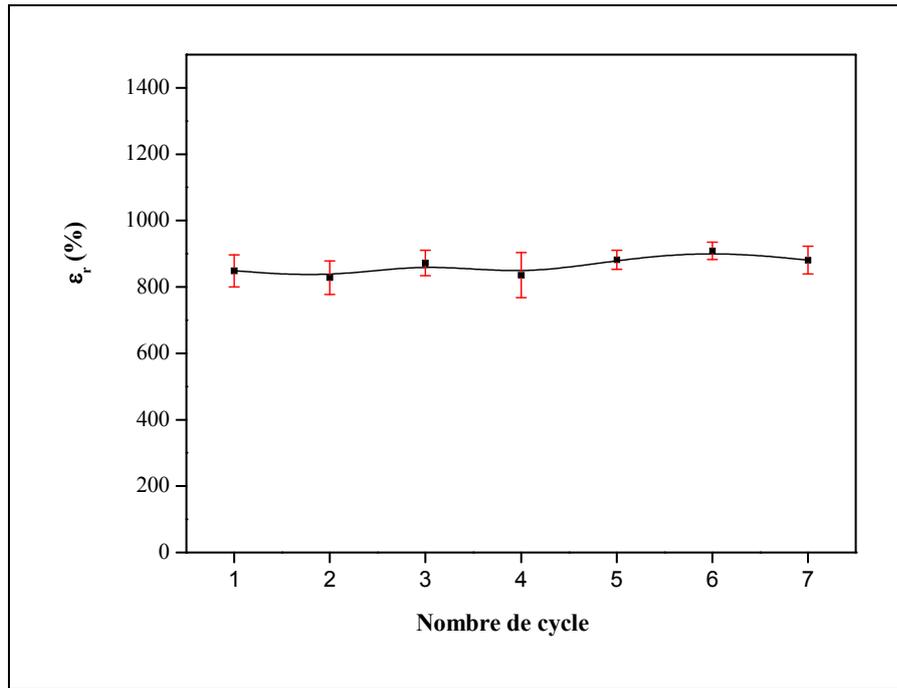


Figure V-12 : Variation de la déformation à la rupture en fonction du nombre de cycle d'extrusion

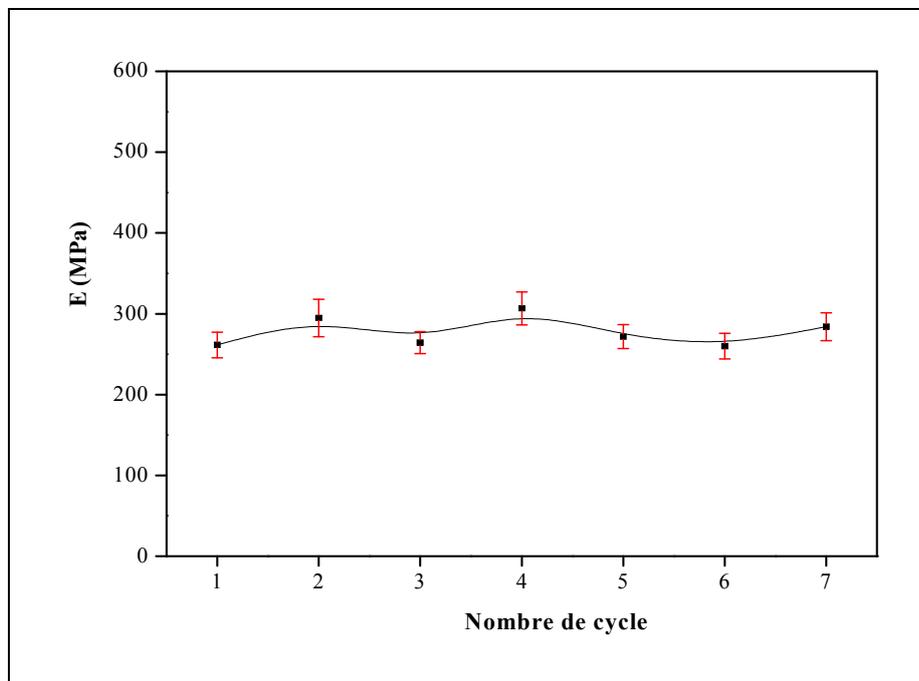


Figure V-13 : Variation du module d'élasticité en fonction du nombre de cycle d'extrusion

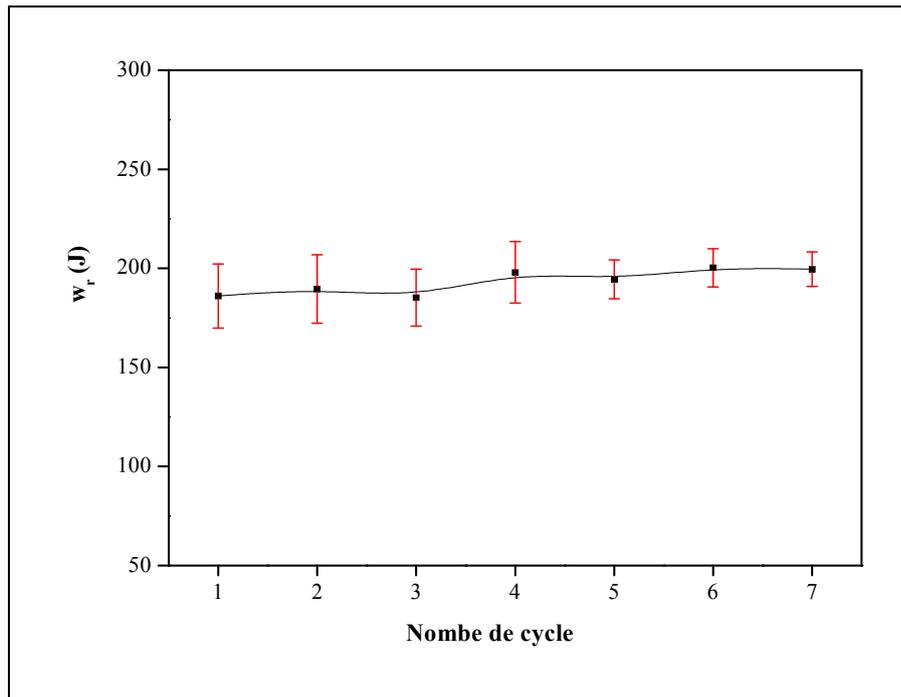


Figure V-14 : Variation de l'énergie à la rupture en fonction du nombre de cycle d'extrusion

b) Influence du taux de recyclé :

Les résultats de l'étude de la variation de la contrainte au seuil d'écoulement « σ_y », de la contrainte à la rupture « σ_r », de l'allongement à la rupture « ϵ_r », du module d'élasticité « E » et de l'énergie à la rupture « w_r » en fonction du taux de recyclé sont représentés dans les Figures V-15 à V-19 respectivement. D'après ces figures, on constate que l'addition du recyclé à la résine vierge, même à des pourcentages élevés (jusqu'à 90 %), n'a pas d'influence sur la totalité de ces propriétés.

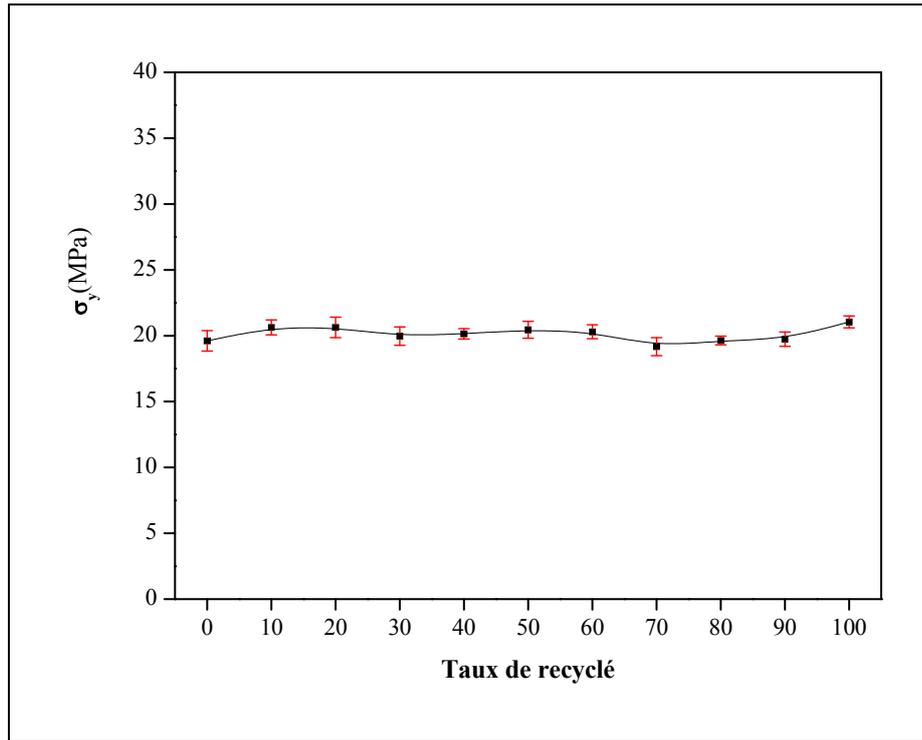


Figure V-15 : Variation de la contrainte au seuil d'écoulement en fonction du taux de recyclé dans le mélange.

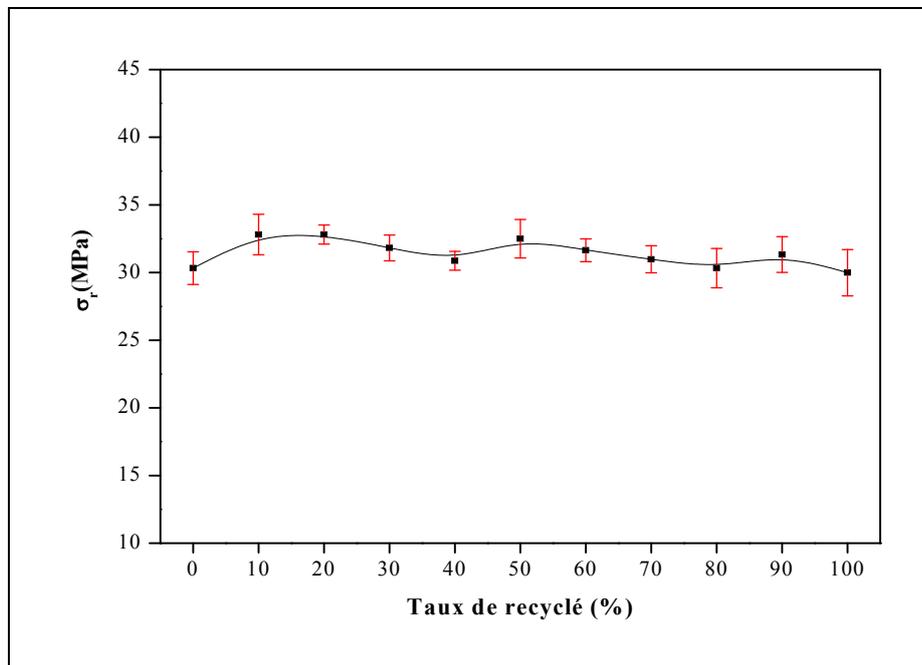


Figure V-16 : Variation de la contrainte à la rupture en fonction du taux de recyclé dans le mélange.

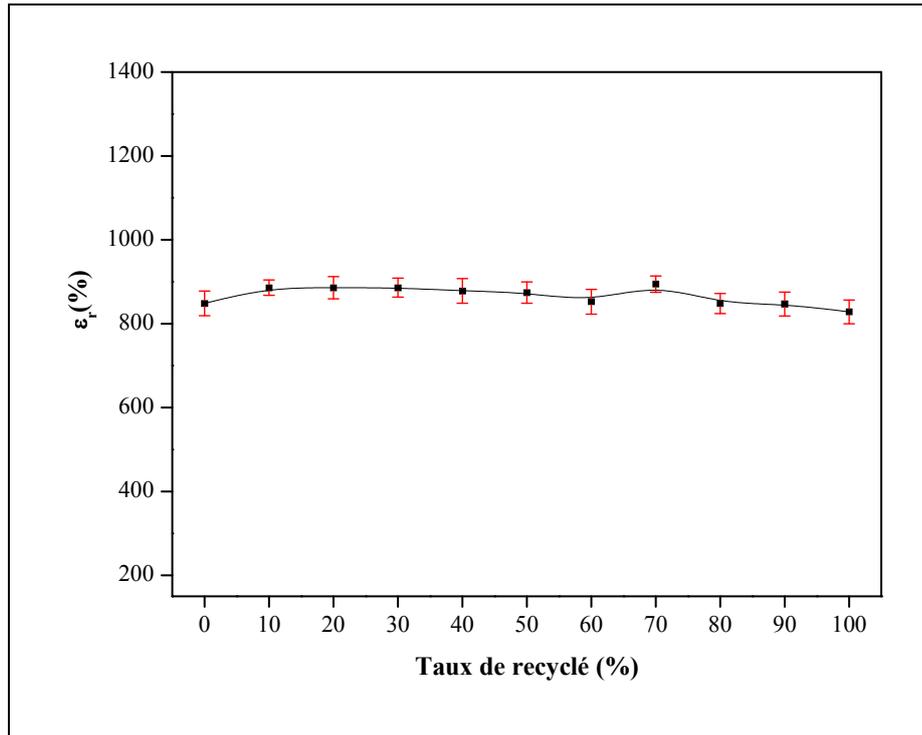


Figure V-17 : Variation de la déformation à la rupture en fonction du taux de recyclé dans le mélange

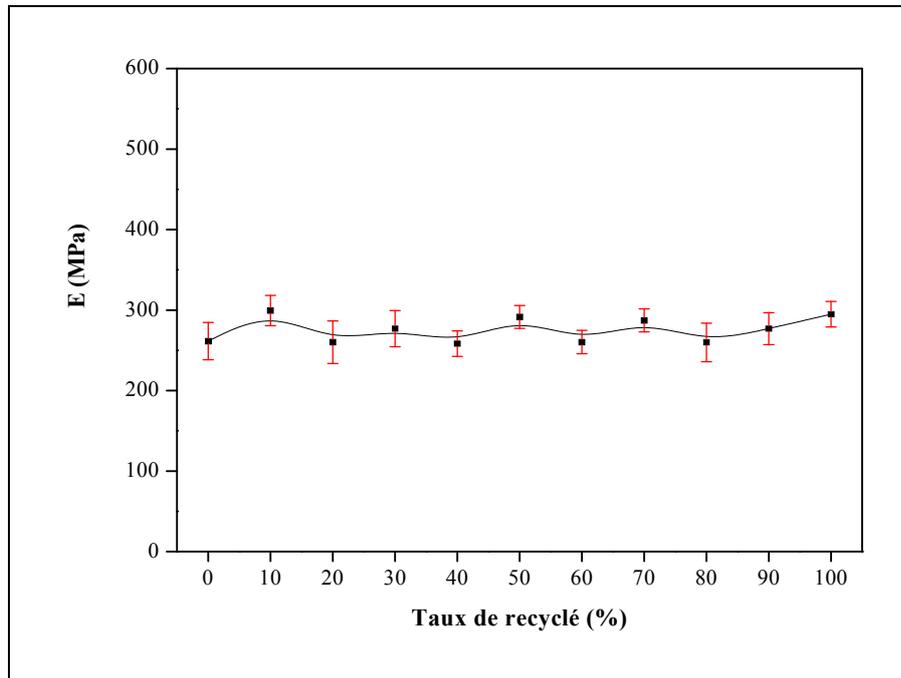


Figure V-18 : Variation du module d'élasticité en fonction du taux de recyclé dans le mélange

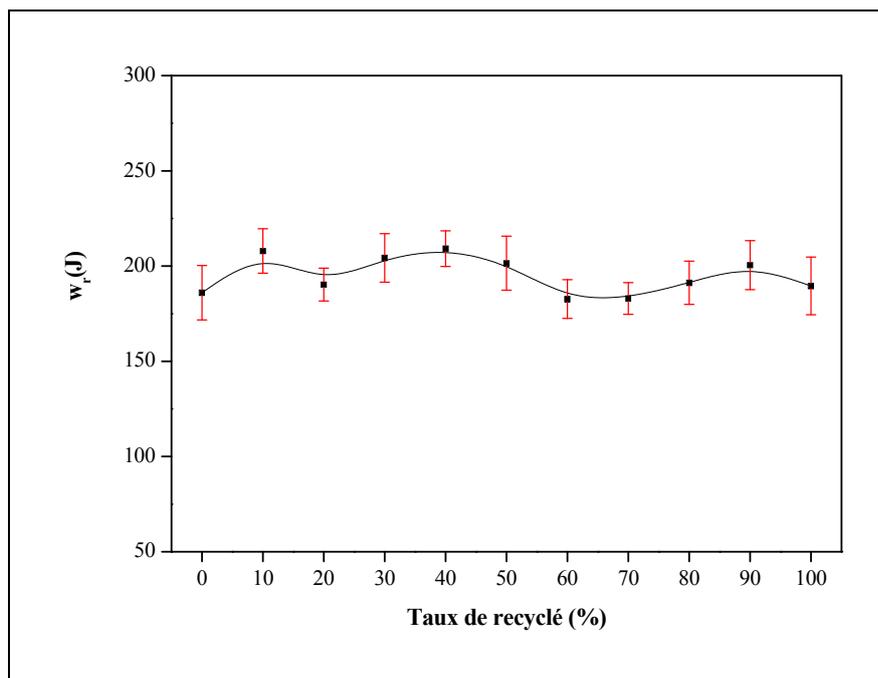


Figure V-19 : Variation de l'énergie à la rupture en fonction du taux de recyclé dans le mélange

V-2-3 Résistance à la pression hydrostatique:

a) Influence du nombre de cycle d'extrusion :

Les échantillons de tous les cycles d'extrusion sont soumis à l'essai de pression hydrostatique pour la durée de 165 heures, le temps minimal demandé par les normes en vigueur [48, 86]. Après cette période d'exposition à la pression d'essai (voir Tableau V-1), aucune rupture n'a été observée pour l'ensemble de ces échantillons.

Dans le but de mieux apprécier la résistance de nos échantillons, la durée d'essai a été prolongée volontairement jusqu'à 500 heures (3 fois plus que la durée minimale exigée) pour les échantillons du 1^{er}, du 2^{ème} et du 7^{ème} cycle (voir Tableau V-1). D'après les résultats obtenus, ces échantillons ont montré une bonne résistance à la pression d'essai pendant toute cette période.

Afin de compléter cette étude, ces mêmes échantillons ont été soumis à un niveau inférieur de contrainte pendant une durée plus longue de l'ordre de 1000 heures (voir Tableau V-1), conformément aux normes. Après ce temps, on a remarqué que les échantillons du 1^{er}, du 2^{ème} et même du 7^{ème} cycle montrent toujours un bon aspect (pas de rupture), comme le présente la Figure V-20.

Les tubes présentent donc une bonne tenue à la pression hydrostatique jusqu'au 7^{ème} cycle.

Tableau V-1 : Conditions d'essai de pression hydrostatique effectué sur les échantillons des différents cycles.

Nombre de cycle	1			2			3	4	5	6	7		
	Durée d'essai (h)	165	500	1000	165	500	1000	165	165	165	165	165	500
Contrainte circonférentielle (MPa)	4,5	4,5	4,0	4,5	4,5	4,0	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,0
Pression (bar)	9,5	9,5	8,2	9,3	9,3	8,4	9,0	9,4	9,1	9,4	9,6	9,6	8,2



Figure V-20 : Photo d'un échantillon du 7^{ème} cycle soumis à l'essai de pression pendant 1000 h.

b) Influence du taux de recyclé :

L'essai de pression hydrostatique a été aussi réalisé sur l'ensemble des échantillons des mélanges (vierge/recyclé) pour une durée de 165 h, dont les conditions sont regroupées dans le Tableau V-2. D'après les résultats obtenus, ces échantillons ont montré une bonne résistance à la pression d'essai pendant toutes les 165 h.

On constate que l'augmentation du taux de recyclé dans le mélange même jusqu'à 90 % n'a pas affecté la résistance hydrostatique de nos tubes.

Tableau V-2 : Conditions d'essai de pression hydrostatique effectué sur les échantillons des mélanges (vierge/recyclé)

Taux de recycle (%)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Durée d'essai (h)	165	165	165	165	165	165	165	165	165	165	165
Contrainte circonférentielle (MPa)	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Pression (bar)	9,5	9,6	9,3	9,8	9,6	9,4	9,4	9,1	9,6	9,2	9,3

V-2-4 Résistance à la fissuration lente sous contrainte mécanique:

a) Influence du nombre de cycle d'extrusion :

D'après la norme ISO 13480 [44], appliquée pour le test de fissuration lente sous contrainte mécanique, la vitesse maximale autorisée de propagation de la fissure est de l'ordre de 10 mm/jour pour une durée minimale de 7 jours. C'est pourquoi les échantillons des différents cycles sont soumis à l'essai pour cette durée.

Pour l'ensemble de ces échantillons, on a constaté qu'il n'y a pas de propagation des fissures pendant les 7 jours (voir Tableau D1 en annexe).

Pour une meilleure appréciation de ce résultat, l'essai a été effectué pour une durée plus longue (30 jours, 4 fois plus que la durée minimale exigée), les échantillons ainsi sélectionnés sont ceux du 1^{er}, du 2^{ème} et du 7^{ème} cycle. Pour le 1^{er} et le 2^{ème}, aucune propagation de fissure n'a été observée pendant 30 jours. Alors que pour le 7^{ème} cycle, une propagation de l'ordre de 6,1 mm (voir la Figure V-21) a été relevée au 21^{ème} jour sur un des trois échantillons de ce cycle (voir Tableau D1 en annexe). Ceci est probablement dû à la coupure de quelques chaînes polymériques durant les cycles de transformation.

Cette propagation est considérée être négligeable en comparaison avec ce qui exigé par les normes. Par conséquent, le nombre de cycle de transformation n'a pas d'effet important sur la résistance de nos tubes à la propagation lente de fissure.

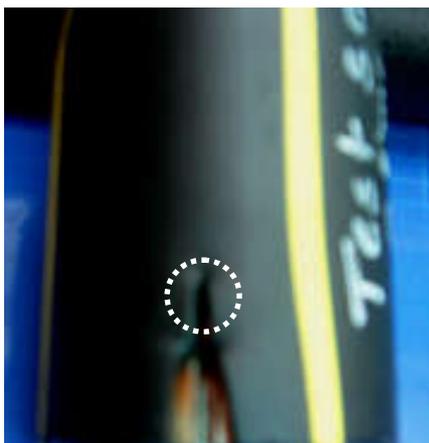


Figure V- 21 : Propagation de la fissure observée sur un échantillon du 7^{ème} cycle

b) Influence du taux de recyclé :

Après une durée de 7 jours, on a constaté qu'il n'y a aucune propagation des fissures pour l'ensemble des échantillons des mélanges (vierge/recyclé) (voir Tableau D2 en annexe), ce qui montre leur bonne tenue à la fissuration pendant toute cette période.

La résistance de nos tubes à la propagation des fissures est maintenue même si le recyclé est utilisé à des concentrations élevées.

V-3 Etude des propriétés thermiques :

V-3-1 Retrait à chaud:

a) Influence du nombre de cycle d'extrusion :

D'après les résultats de l'étude de la variation du retrait à chaud en fonction du nombre de cycle de transformation, on constate que les tubes présentent presque le même retrait jusqu'au 7^{ème} cycle, comme le montre la Figure V-22.

Selon cette figure, on remarque aussi que les valeurs obtenues, de l'ordre de 1,2 % en moyenne, sont largement inférieures à la valeur maximale autorisée par les normes en vigueur qui est de l'ordre de 3 % [48, 86]. Par conséquent, le nombre de cycle de transformation n'affecte pas le retrait à chaud de nos tubes.

b) Influence du taux de recyclé :

En ce qui concerne l'étude de la variation du retrait à chaud en fonction du taux de recyclé, les résultats, illustrés par la Figure V-23, montrent que l'augmentation de la teneur en recyclé jusqu'à 90 % n'a pas d'influence sur le retrait à chaud des tubes.

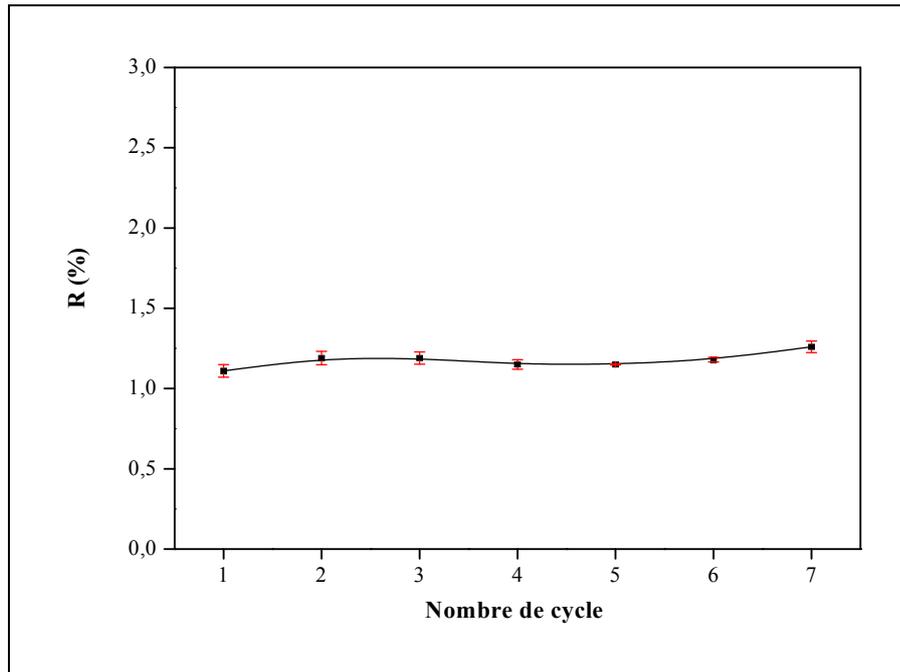


Figure V-22 : Variation du retrait à chaud en fonction du nombre de cycle d'extrusion

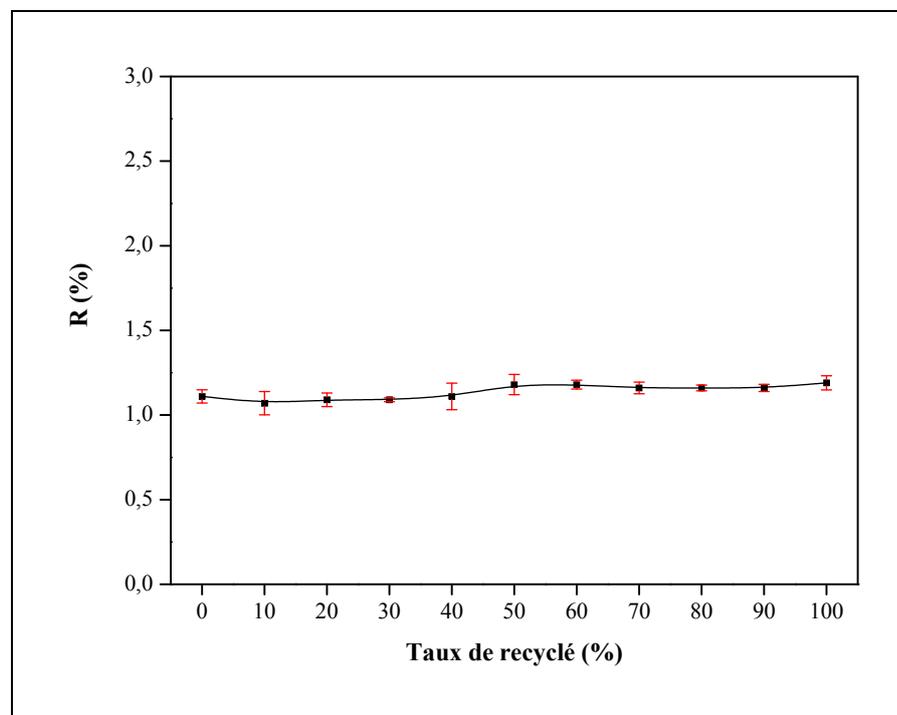


Figure V-23 : Variation du retrait à chaud en fonction du taux de recycle dans le mélange

V-3-2 Temps d'induction à l'oxydation :

a) Influence du nombre de cycle d'extrusion :

Le temps d'induction à l'oxydation « TIO » des échantillons des différents cycles a été déterminé à partir des thermogrammes enregistrés par la technique de DSC à la température 210°C, celui de l'échantillon du 1^{er} cycle est présenté dans la Figure V-24. D'après les résultats obtenus, résumés dans le Tableau V-3, on remarque que le TIO diminue avec l'augmentation du nombre de cycle. Ceci est dû à la consommation de l'antioxydant durant les cycles de transformation, empêchant ainsi la dégradation thermo-oxydante de notre résine.

Selon les normes en vigueur, la valeur du TIO déterminée à la température 200°C doit être supérieur à 20 min afin de garantir une bonne résistance des tubes à l'oxydation [48, 86]. En se basant sur le résultat de l'étude effectuée par Godon [94] qui a montré que le temps d'induction à l'oxydation diminue de 59 % lorsque on augmente la température de 200 à 210°C, les valeurs de TIO obtenues à la température 210°C, plus particulièrement celles déterminées pour le 5^{ème} et le 6^{ème} cycle, sont supérieures à la limite demandée à la température 200°C.

Afin de confirmer ces résultats, l'échantillon du 7^{ème} cycle a été soumis à l'essai à la température 200°C. Le résultat obtenu montre que le TIO dépasse les 20 min (test a été arrêté lorsque le TIO a atteint 24 min). Ceci nous permet de constater que les valeurs du temps d'induction à l'oxydation des échantillons du 5^{ème}, du 6^{ème} et même du 7^{ème} cycle dépassent largement le temps minimal exigé par les normes. Par conséquent, la quantité d'antioxydant restante après 7 cycles d'extrusion est suffisante pour garantir une bonne protection de nos tubes contre la dégradation thermo-oxydante.

b) Influence du taux de recyclé :

Les valeurs du temps d'induction à l'oxydation des échantillons des différents mélanges (vierge/recyclé) sont résumées dans le Tableau V-4. D'après ces résultats, on remarque que le TIO n'est pas affecté par l'addition du recyclé. On remarque également que toutes les valeurs du TIO sont supérieures à 20 min. Par conséquent, la totalité des échantillons de tubes présentent une bonne stabilité à l'oxydation.

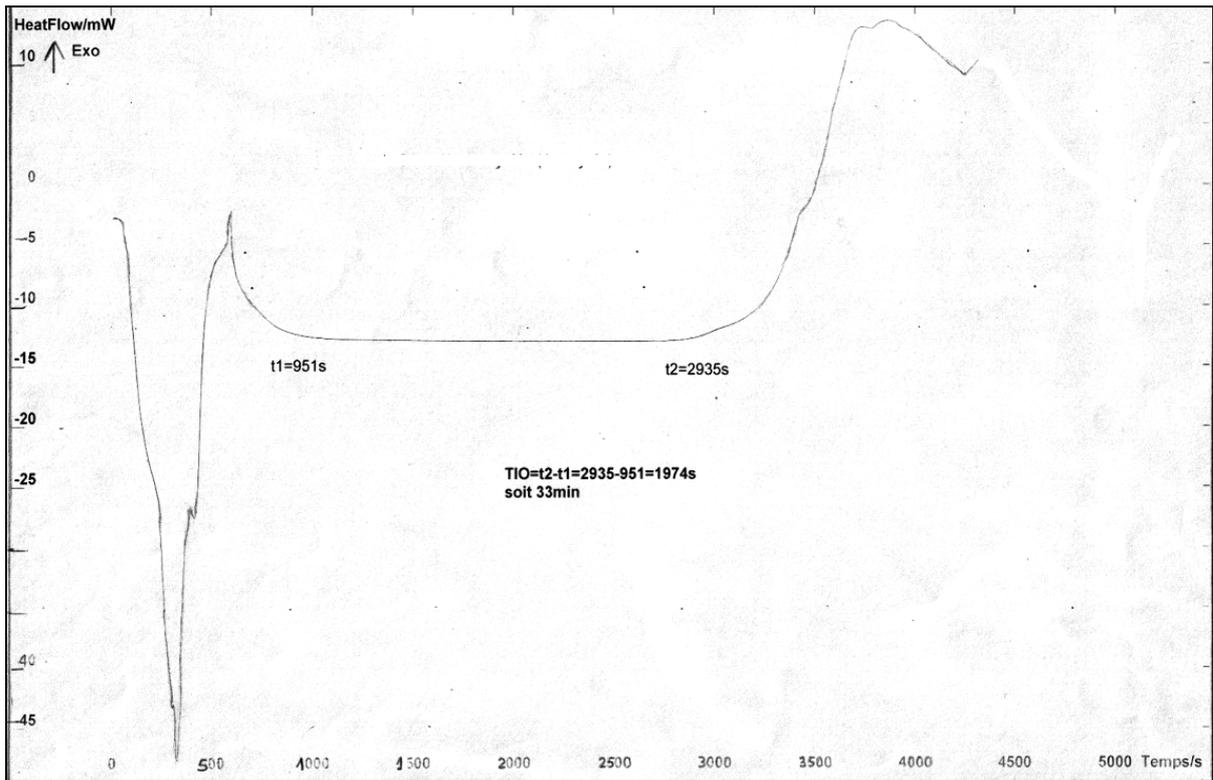


Figure V-24 : Thermogramme de DSC enregistré pour l'échantillon du 1^{er} cycle.

Tableau V-3: Temps d'induction à l'oxydation mesuré à la température 210°C pour des différents cycles d'extrusion

Nombre de cycle	0	1	2	3	4	5	6	7
TIO (min)	43	33	26	25	22	19	14	> 20 min à 200°C

Tableau V-4 : Temps d'induction à l'oxydation mesuré à la température 210°C pour les mélanges (vierge/recyclé)

Taux de recyclé (%)	0	20	40	60	80	100
TIO (min)	33	37	35	39	32	26

V-4 Etude des propriétés spectroscopiques :

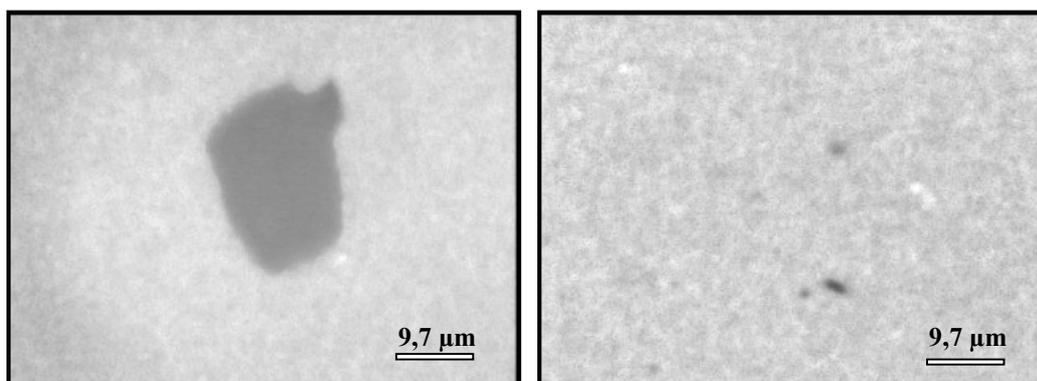
V-4-1 Dispersion du noir de carbone :

a) Influence du nombre de cycle d'extrusion :

Les notes calculées pour les différents cycles d'extrusion, suivant le nombre et la taille des agglomérats observés (voir la Figure V-25), sont figurées dans le Tableau V-5 (les résultats détaillés sont présentés dans le Tableau F2, en annexe). D'après ces résultats, on constate une augmentation en fonction du nombre de cycle qui est due à l'agglomération du noir de carbone.

Généralement, la dispersion du noir de carbone dans la matrice du polymère s'améliore durant le cycle de transformation, dû à la diminution de la taille des agglomérats qui se brisent sous l'effet de cisaillement. Donc, la constatation ci-dessus peut être expliquée par le faible cisaillement induit durant la granulation (vitesse de rotation des vis est de l'ordre de 13 tr/min), ce qui a conduit à la réduction de la distance entre les particules de noir de carbone et par conséquent à la création de forts liens entre eux.

Il est noté aussi que malgré cette augmentation avec le cycle de transformation, la note n'a pas dépassé la valeur maximale autorisée par les normes en vigueur qui est égale à 3 [48, 86].



**Figure V-25 : Agglomération du noir de carbone
(observation au microscope optique)**

b) Influence du taux de recyclé :

La dispersion du noir de carbone dans la matrice de la résine n'est pas affectée par la quantité du recyclé ajoutée du moment que la moyenne des notes (calculées pour chaque mélange (vierge/ recyclé) reste presque inchangée en augmentant le taux de recyclé (voir Tableau V-6).

Tableau V-5 : Notes calculées pour les différents cycles d'extrusion

Nombre de cycle	0	1	2	3	4	5	6	7
Note moyenne	1,9	2,1	2,3	2,5	2,6	2,5	2,5	2,6

Tableau V-6 : Notes calculées pour les mélanges (vierge/recyclé)

Taux de recyclé (%)	0	20	40	60	80	100
Note moyenne	2,1	2,0	1,9	2,0	2,0	2,3

V-4-2 Infrarouge a transformée de Fourier « IRTF »:

a) Influence du ombre de cycle d'extrusion:

D'après le spectre d'infrarouge enregistré pour la résine vierge, présenté dans la Figure V-26, on remarque la présence des différents pics caractéristiques du PE, tels que le pic de déformation de la liaison (C-H) qui apparaît dans la région entre 2850 et 2950 cm^{-1} , celui du groupement (CH_2) observé entre 1450 et 1480 cm^{-1} et le pic caractéristique de la structure linéaire du PE (CH_2)_n qui apparaît entre 716 et 725 cm^{-1} .

D'après ce même spectre, on constate également l'apparition un pic de faible intensité dans la région entre 1720 et 1730 cm^{-1} correspondant à la déformation du groupement carbonyle (C=O), ce qui est probablement dû à la présence de l'antioxydant dans notre résine.

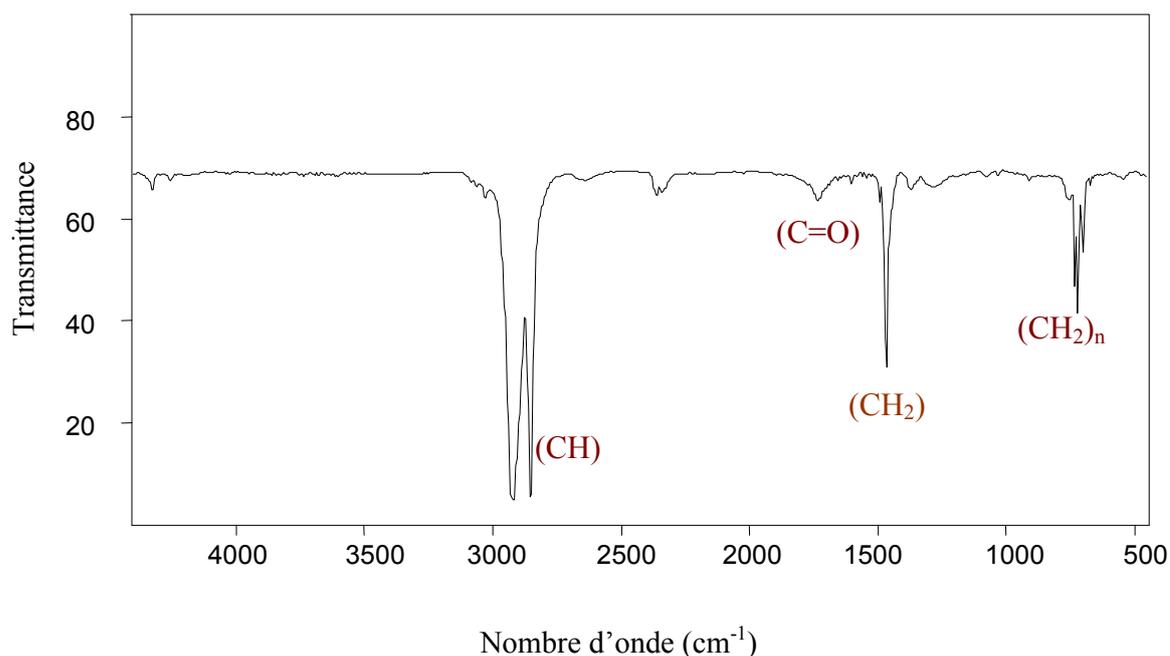


Figure V-26 : Spectre IRTF de la résine vierge

Après la comparaison entre le spectre de la résine vierge et les spectres obtenus pour les différents cycles d'extrusion, illustrés par les Figure V-27 et V-28, on constate la présence des mêmes pics caractéristiques d'intensités presque similaires, et cela dans la totalité des spectres (les spectres des autres cycles sont regroupés dans la Figure G en annexe).

Ces résultats montrent qu'il n'y a pas de changement notable dans la structure chimique de notre résine, ce qui confirme l'efficacité de l'antioxydant dans l'empêchement de la dégradation thermo-oxydante jusqu'au 7^{em} cycle. Ceci est en accord avec les résultats de l'analyse par la technique de DSC

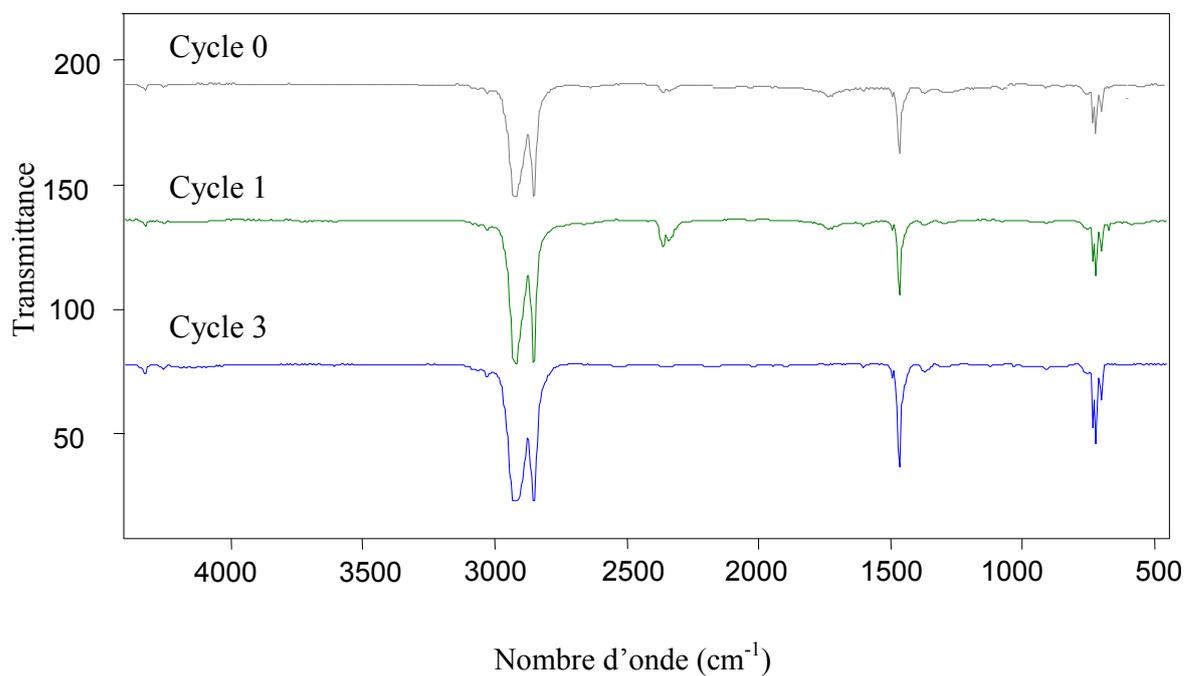


Figure V-27 : Spectres IRTF de la résine vierge et des cycles 1 et 3

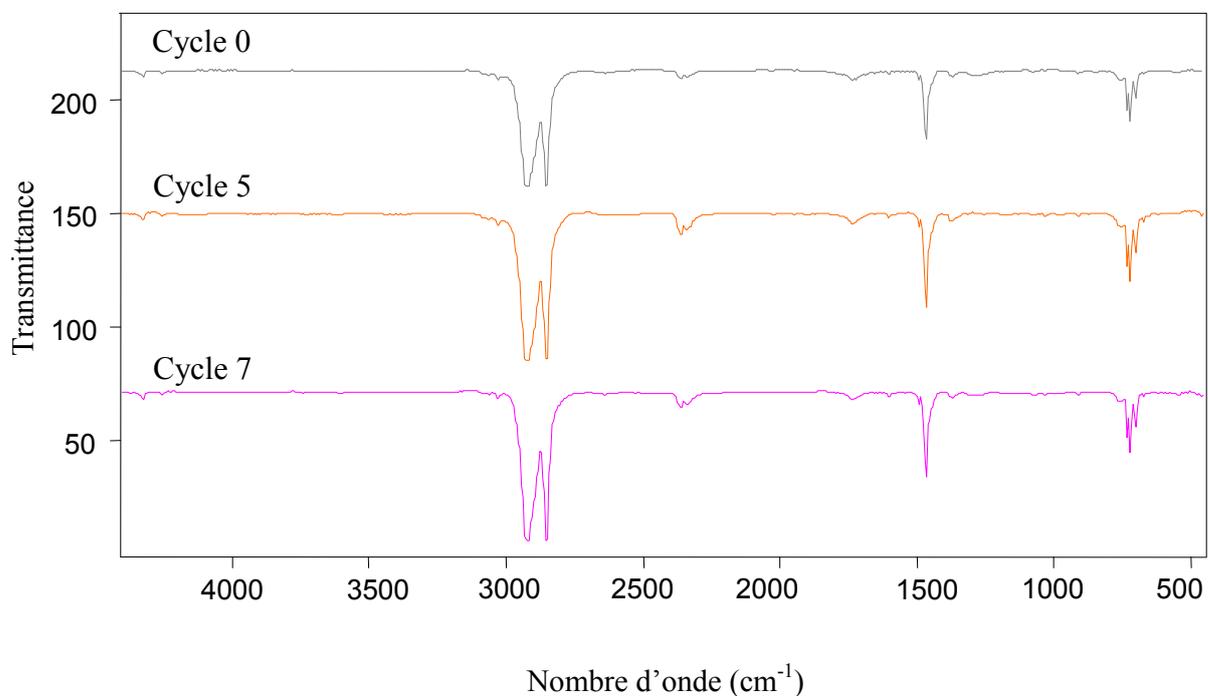


Figure V-28 : Spectres IRTF de la résine vierge et des cycles 5 et 7

b) Influence du taux de recyclé :

Les Figures V-29 et V-30, présentant les spectres d'infrarouge enregistrés pour les différents mélanges (vierge /recyclé), montrent que les pics caractéristiques de notre résine sont les même dans l'ensemble de ces spectres. D'après ceci, on constate que l'addition du recyclé à la résine vierge, même à des taux élevés, ne présente aucun changement dans la structure chimique de notre résine.

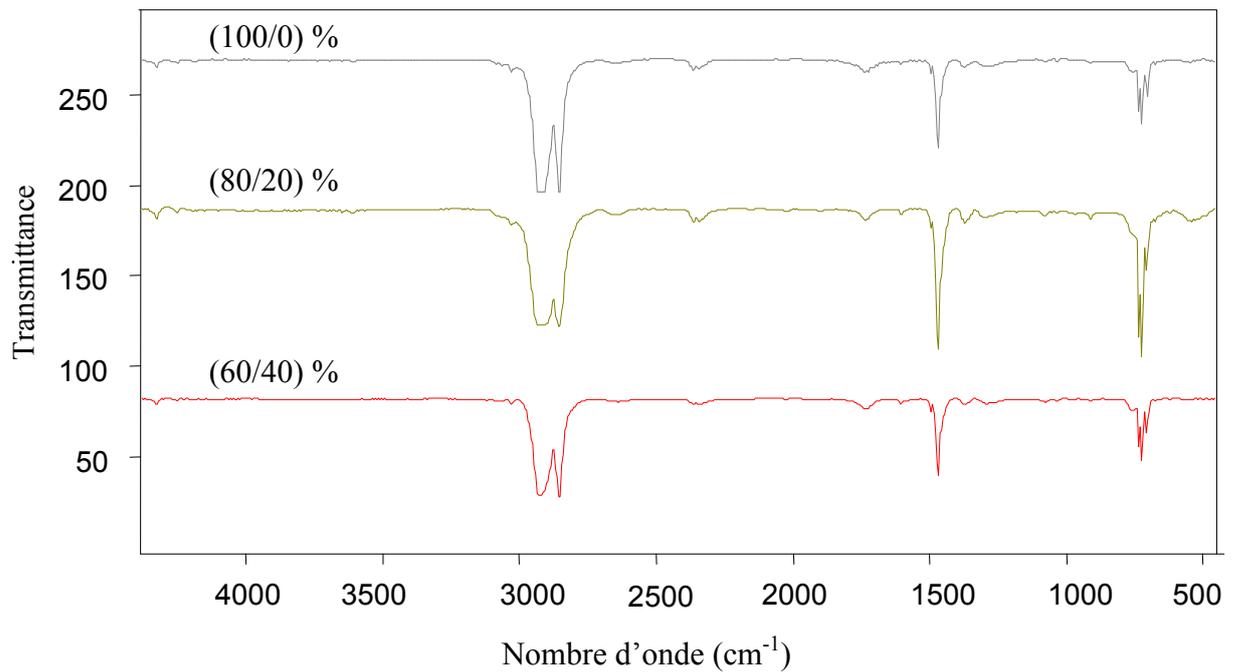


Figure V-29 : Spectres IRTF des mélanges (vierge/recyclé) : 100/0, 80/20, 60/40.

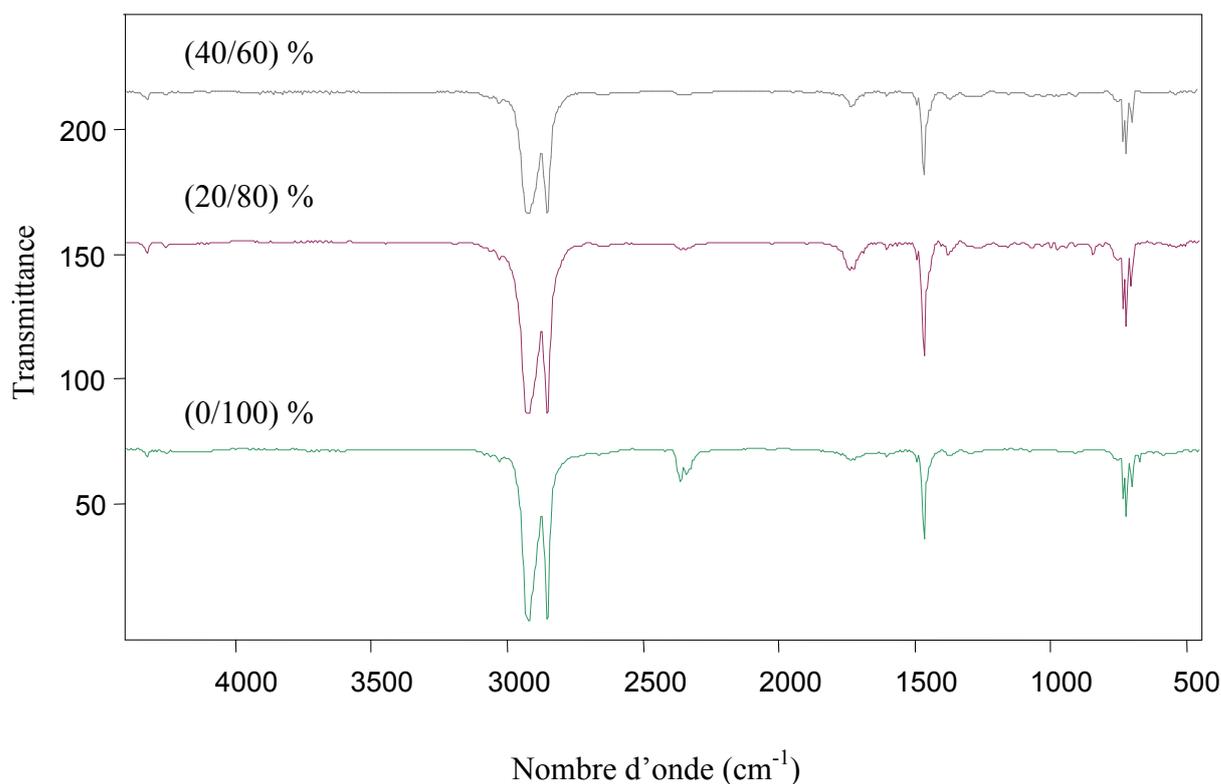


Figure V-30 : Spectres IRTF des mélanges (vierge/recyclé) : 40/60, 20/80, 0/100

V-4-3 Diffraction des rayons X « DRX » :

Le diagramme de diffraction des rayons X présente la variation de l'intensité transmise par l'échantillon qui est la somme de l'intensité diffusée par la partie amorphe et celle diffractée par la phase cristalline, en fonction de l'angle de diffraction « 2θ ».

La méthode utilisée pour la détermination du taux de cristallinité de nos différents échantillons consiste à décomposer le diagramme à une partie amorphe et une cristalline, ensuite à évaluer les aires correspondant à chaque partie. Le taux de cristallinité est donné par le rapport de l'intensité diffracté (aire de la partie cristalline) à l'intensité totale transmise (la somme des aires correspondant à la partie amorphe et cristalline).

La difficulté de cette méthode réside dans la séparation des aires correspondant respectivement à la diffusion et à la diffraction. Cette opération est donc délicate et ne conduit qu'à une estimation.

a) Influence du nombre de cycle d'extrusion :

Les valeurs du taux de cristallinité calculées pour les différents cycles de transformation à partir des diagrammes de DRX (voir les Figures H1 à H3 en annexe) montrent que celui-ci n'est pas affecté par le nombre de cycle, comme indiqué dans la Figure V-31. Ceci confirme les résultats de l'étude de l'effet des cycles de transformation sur la masse volumique.

b) Influence du taux de recyclé :

La même constatation a été faite pour l'étude de la variation du taux de cristallinité en fonction du taux de recyclé (voir la Figure V-32). Les diagrammes de DRX enregistrés pour les échantillons des différents mélanges (vierge/recyclé) sont regroupés dans les Figures H4 et H5 en annexe.

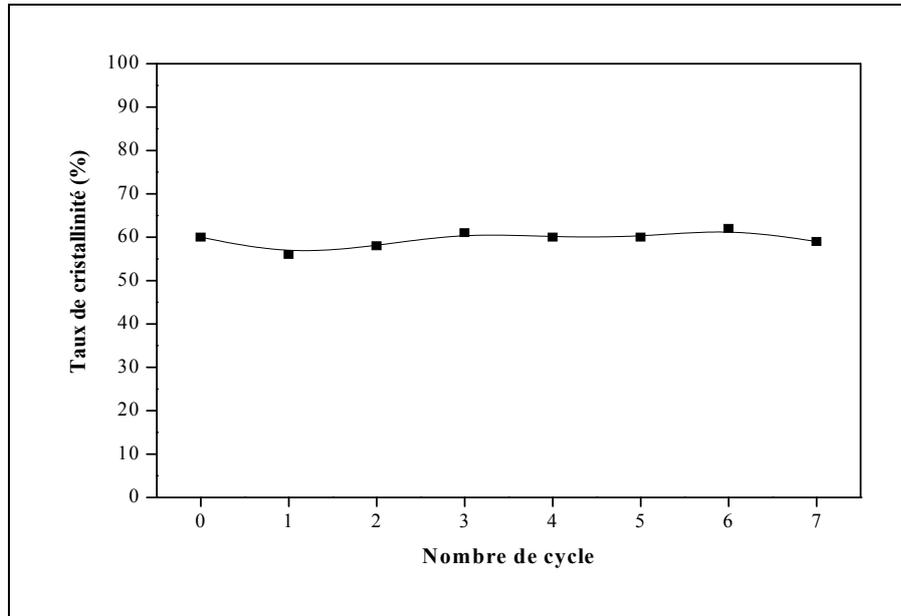


Figure V-31: Variation du taux de cristallinité en fonction du nombre de cycle d'extrusion

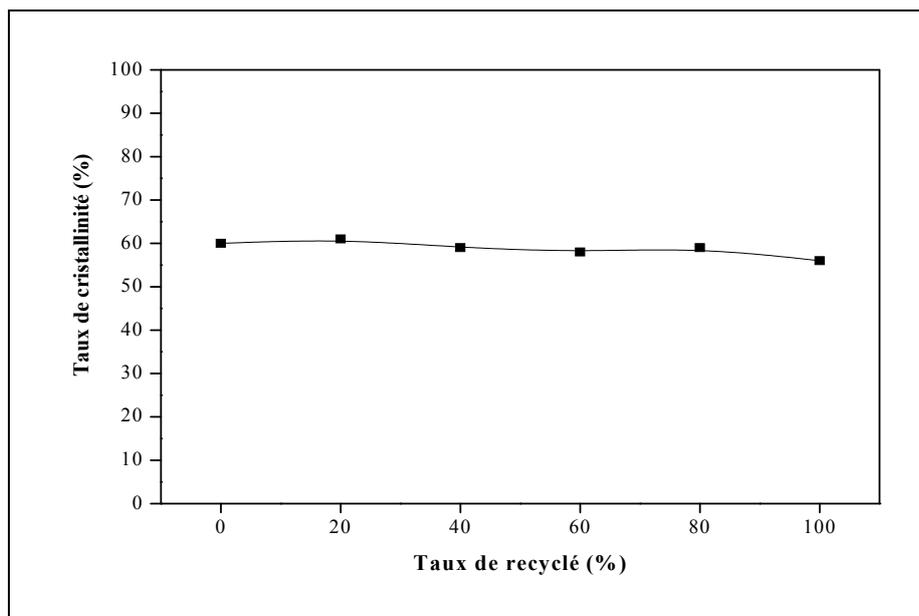


Figure V-32: Variation du taux de cristallinité en fonction du taux de recyclé dans le mélange

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail a été réalisé dans le but d'étudier l'effet des cycles de transformation et de l'incorporation de la matière recyclée dans le processus de fabrication sur les propriétés des tubes en PE destinés à la distribution du gaz et de l'eau potable. L'analyse de l'ensemble des résultats obtenus à partir des différents essais effectués nous a permis d'énoncer les conclusions suivantes :

- Etude de l'effet du nombre de cycle de transformation :
 - Le gonflement du jonc à la sortie de la filière est très peu affecté par le nombre de cycle de transformation de même que l'indice de fluidité « IF » dont une légère augmentation a été observée à partir du 2^{ème} cycle. Alors qu'aucun effet important sur le rapport des vitesses d'écoulement « FRR » n'a été constaté jusqu'au 7^{ème} cycle.
 - Le nombre de cycle n'a présenté aucune influence sur la masse volumique. Ceci a été confirmé par les résultats de DRX qui n'ont montré aucun changement notable du taux de cristallinité en fonction du nombre de cycle de transformation, ainsi que par les résultats de l'étude de l'effet des cycles sur l'IF.
 - Les propriétés en traction étudiées à savoir la contrainte au seuil d'écoulement, la contrainte à la rupture, l'allongement à la rupture, le module d'élasticité et l'énergie à la rupture ne sont pas affectées par les cycles de transformation. Par conséquent, les propriétés des tubes à court terme, telles que la flexibilité, la ductilité et la résistance à l'impact sont maintenues jusqu'au 7^{ème} cycle.
 - Quand aux propriétés à long terme, les tubes ont montré une tenue remarquable à la pression hydrostatique et une bonne résistance à la fissuration lente même jusqu'au 7^{ème} cycle de transformation.
 - Le retrait longitudinal à chaud des tubes n'est pas affecté par les cycles de transformation.
 - L'analyse par la DSC a montré que la quantité d'antioxydant restante, après les cycles de transformation, est suffisante pour garantir une bonne protection contre la dégradation thermo-oxydante des tubes. Ce résultat a été confirmé par l'analyse spectroscopique IRTF qui a montré l'absence d'altération chimique de notre résine, telle que les groupements oxygénés.

- D'après les résultats de l'étude microscopique, la dispersion du noir de carbone dans la matrice de la résine reste tolérable jusqu'au 7^{ème} cycle de transformation.
- Pour ce qui est l'étude de l'effet du taux de matière recyclée incorporée, les résultats ont montré que l'addition de la matière recyclée à la résine vierge, même à des taux élevés, n'a présenté aucune influence sur la totalité des propriétés étudiées.

En résumé, on peut dire que les tubes à base de résine PEMD (PE80), destinés à la distribution du gaz et de l'eau potable, peuvent être recyclés six fois sans qu'il y ait un changement notable dans leurs propriétés, ce qui assure leur conformité aux normes en vigueur, et que la matière, issue de la récupération des déchets de production, peut être réintroduite à des taux élevés dans le cycle de transformation sans affecté la qualité de ces tubes. Ceci n'est valable que pour les déchets de la même unité de transformation.

PERSPECTIVES ET RECOMMANDATIONS

Dans le but d'enrichir ce travail, nous suggérons que dans le future il soit complété par d'autres tests et aussi d'élargir notre domaine de recherche, comme de déterminer le seuil optimal des cycles de transformation au-delà duquel il y aura détérioration des propriétés des tubes.

Nous proposons également que les résultats obtenus soient généralisés aux autres types de résines destinées à la fabrication des tubes pour la distribution de l'eau potable et du gaz, à savoir les résines PE80 bimodales et les résines PE100, du moment qu'elles sont plus performantes que la résine étudiée.

Nous recommandons aussi que ces résultats soient pris en considération lors de la révision des règlements techniques actuellement existés, ayant une relation avec ces domaines d'applications, ce qui est très lié à l'élaboration des procédures assurant une bonne gestion des déchets de production et une récupération avec la préservation de la bonne qualité de ces déchets.

REFERENCES

- [1] Solvay Polyolefins, "Eltex PE100", *Document Technique*, 1998, 17p.
- [2] P. Davis, S. Burn, S. Gould, M. Lardy, G. Tjandraatmadja et P. Sadler, "Log-Term Prediction for PE Pipes", AWWA (American Water Works Association) Research Foundation, 2006, 203p, [en ligne]. Disponible sur : <http://www.awwarf.org/research/topicsAndprojects/execsun/2975.asp>. Consulté le : 03/03/07
- [3] P. Nathiez, "Les canalisations en PEHD", *Symposium AFTP* (Association des Fabricants de Tubes en Plastique), "Les Canalisations en PEHD pour les Réseaux d'Alimentation en Eau Potable", 18 juin 2006, Alger.
- [4] R. Aggoun, "Présentation de l'Industrie Algérienne des Tubes en Matières Plastiques PEHD et PVC Destinés à l'Alimentation en Eau Potable", *Symposium AFTP*, "Les Canalisations en PEHD pour les réseaux d'Alimentation en Eau Potable", 18 juin 2006, Alger.
- [5] IANOR, "Système de Canalisation en Plastique pour la Distribution du Combustible Gazeux -Polyéthylène (PE)-Partie1 : Généralité", NA 7591-1, Alger, IANOR, 2006, 10p.
- [6] IANOR, "Système de Canalisation en Plastique pour l'Alimentation en Eau - Polyéthylène (PE)-Partie 1: Généralité", NA 7700-1, Alger, IANOR, 2006, 12p.
- [7] K. Houari et K. Medejdel, "Tube en PE-Fabricant National", *Projet de Protocole d'Agrément*, Sonelgaz, Alger, 2002, 31p.
- [8] Ministère des Ressources en Eau, "Les Canalisations en Plastique pour l'Alimentation en Eau Potable avec Pression : Polyéthylène et Polychlorure de Vinyle non Plastifié", *Document Technique Réglementaire (Avant-Projet)*, 2005, 27p.
- [9] J. Quet, "Polyéthylène Linéaire", Paris, *Technique de l'Ingénieur*, J6540, 1992, P1-7
- [10] ASTM, "Standard Specification for Polyethylene Plastics Molding and Extrusion Materials", ASTM D1248, 1998. **In**: Basell Polyolefins, "Polyethylene, Products and Properties", *Document Technique*, 2002, p7.
- [11] D.C. Miles, "Technologie des Polymères", Paris, Dunod Ed, 1968, P133-161.
- [12] S. Füzessey, "Polyéthylène Basse Densité", Paris, *Technique de l'Ingénieur*, A3310, 1996, P1-15.
- [13] B. Levresse, "Polyéthylène Basse Densité", Paris, *Technique de l'Ingénieur*, J 6539, 1993, p1-6.
- [14] R. Dossogne, "Polyéthylène Haute Densité", Paris, *Technique de l'Ingénieur*, A3315, 1996, p1-10.
- [15] M. Fontanille et Y. Gnanou, "Chimie et Physicochimie des Polymères", Paris,

Dunod Ed, 2002, p 479-483.

- [16] J-P. Trotignon, J. Verdu, M. Pepiraud et A. Dobracginsky, "Précis des Matières Plastiques", Paris, Nathan Ed, 1996, p53-59.
- [17] J. Bost, "Matières Plastiques", Tome 1, 2^{ème} Ed., Paris, Lavoisier Ed, 1985, 443p.
- [18] L. Carette, "Stabilisants", Paris, *Technique de l'Ingénieur*, A3232, 1992, p1-22.
- [19] J. Stepek et H. Daoust, "Additives for Plastics", New York, Springer-Verlag Ed, 1983, 233p.
- [20] M. Raynaud, "Tubes en Polyéthylène Haute Densité", *Symposium BPSolvay*, 15 juin 2004, Alger.
- [21] Sonelgaz, *Document Technique*, 2005, 5p.
- [22] Fina Chemicals, "Bimodal Polyethylene Pipe Resin with Hexene Comonomer", *Document Technique*, 1998, 7p.
- [23] ISO, "Thermoplastics Materials for Pipe and Fittings for Pressure Applications-Classification and Designation-Overall Service (Design) Coefficients", ISO1216, 1995, **In**: P. Davis, S. Burn, S. Gould, M. Lardy, G. Tjandraatmadja et P. Sadler, "Log-Term Prediction for PE Pipes", AWWA Research Foundation, 2006, p9.
- [24] Borealis, "Borstar Polyethylene Materials for Water and Gas Distribution Systems", *Document Technique*, 2003, 15p.
- [25] M. Backman, E. Heino, S. Johansson, J. Laurell, A. Lehtinen, J. Lindroos, M. Ora, E. Ribarits, T. Sihvonen et J. Aarila, "Polymer Composition for Pipes", *Brevet* PN6,441,096, **[en ligne]**. 27 août 2002 Disponible sur : <http://www.patft.uspto.gov/netahm/PTO/srchnum/PN6441096.html>. Consulté le:08/06/06.
- [26] J. Cazenave, "Sur le Compromis Rigidité/Durabilité du Polyéthylène Haute Densité en Relation avec la Structure de Chaîne, la Microstructure et la Topologie Moléculaire Issues de la Cristallisation", *Thèse de Doctorat*, INSA, Lyon, 2005, p31. **[en ligne]**. Disponible sur : <http://www.docinsa.insa-lyon.fr/these/2005/cazenave/these.pdf>. Consulté le : 12/10/06.
- [27] A. Goldberg et F. Siberdt, "Polyethylene Pipe Resins", *Brevet* DN20050234197, **[en ligne]**. 20 octobre 2005. Disponible sur : <http://www.patft.uspto.gov/netahm/PTO/srchnum/DN20050234197.html>. Consulté le: 28/03/06.
- [28] M. Promel et B. Moens, "Process for the Manufacture of a Composition Comprising Ethylene Polymers", *Brevet* DN20010014724, **[en ligne]**.16 août 2001. Disponible sur : <http://www.patft.uspto.gov/netahm/PTO/srchnum/DN20010014724.html>. Consulté le: 14/05/06
- [29] P. Marechal, "Process for Producing Bimodal Polyethylene Resins", *Brevet* DN20040077803, **[en ligne]**. 22 avril 2004. Disponible sur :

<http://www.patft.uspto.gov/netahtm/PTO/srchnum/DN20040077803.html>>. Consulté le : 14/05/06

- [30] G. Suys, "Finathene and Lacqutene PE Pipe Resins", *Document Technique*, Atofina Petrochemicals, 2003, 41p.
- [31] F. Siberd, "PE for Pipe Application", *Document Technique*, BP Solvay, 2003, 58p.
- [32] Z.J. Zhou et W.J. Michie, "Polymer Composition and Method of Making Pipes", *Brevet* DN20040034169, [en ligne]. 19 février 2004. Disponible sur : <http://www.patft.uspto.gov/netahtm/PTO/srchnum/DN20040034169.html>>. Consulté le : 20/05/06
- [33] J. Scheirs et G. Events, "Polyethylene (High Density Preparation)", **In:** J.C. Salamone, "Polymeric Materials Encyclopaedia" [CDROM]. Cleveland, CRC Press Ed, 1996.
- [34] E. Grann-Mayer, "Handbook of Polyethylene Pipes in Applied Engineering", Bruxelles, Total Petrochemicals, 2005, 514p.
- [35] PPI, "Handbook of Polyethylene Pipe", 1^{er} Ed., New York, PPI (Plastic Pipe Institute), 2006, 535 p. Disponible sur: <http://www.plasticpipe.org/publications/pe-handbook.html>>. Consulté le: 02/01/07.
- [36] ISO, "Thermoplastics Pipes, Fittings and Assemblies for the Transport of Fluids-Resistance to Internal Pressure-Test Methode-Part1: General Method", ISO 1167-1, Genève, ISO, 2001, 8p.
- [37] ISO, "Plastics Piping and Ducting Systems - Determination of The Long-Term Hydrostatic Strength of Thermoplastics Materials in Pipe Form by Extrapolation", ISO9080, Genève, ISO, 2003, 24p.
- [38] R.W. Hertzberg, "A Fracture Mechanics Perspective on The Failure of Plastic Pipe", *Polymer Communication*, 1985, Vol.26, p38-39.
- [39] L. Hubert, L. David, R. Séguéla, G. Vigier C. Degouled, et V. Germain, "Physical and Mechanical Properties of Polyethylene Pipes in Relation to Molecular Architecture, Microstructure and Crystallization Kinetics", *Polymer Journal*, 2001, Vol.42, p 8425-8434.
- [40] H.B.H. Hamouda, M. Simoes-Betbeder, F. Grimmon, P. Blouet, N. Billon et R. Riques, "Creep Damage Mechanisms in Polyethylene Gas Pipes", *Polymer Journal*, 2001, Vol.42, p5425-5437.
- [41] A. Lustiger et N. Ishikawa, **In:** E. Grann-Mayer, "Handbook of Polyethylene Pipes in Applied Engineering", Bruxelles, Total Petrochemicals, 2005, p56.
- [42] R. Krishnaswamy, "Analysis of Ductile and Brittle Failures from Creep Rupture Testing of High-Density Polyethylene (HDPE) Pipes", *Polymer Journal*, 2005, Vol.46, p11664-11672.

- [43] ISO, "Polyolefin Pipes for the Conveyance of Fluids-Determination of Resistance to Crack Propagation – Test Method for Slow Crack Growth on Notched Pipes (Notch Test)", ISO 13479, Genève, ISO, 1996, 9p.
- [44] ISO, "Polyethylene Pipes-Resistance to Slow Crack Growth-Cone Test Method", ISO 13480, Genève, ISO, 1997, 8p.
- [45] E. Laurent, "Polyethylene Pipe Method", **Brevet** PN6,569,948 [en ligne]. 27 mai 2003. Disponible sur : <http://www.patft.uspto.gov/netahm/PTO/srchnum/PN6569948.html>. Consulté le : 30/06/06
- [46] C. Corleto, "Accelerated Method to Determine or Predict Failure Time in Polyethylene", **Brevet** PN6,935,185. [en ligne]. 30 août 2005. Disponible sur : <http://www.patft.uspto.gov/netahm/PTO/srchnum/PN6935185.html>. Consulté le : 23/07/06
- [47] ISO, "Buried Polyethylene (PE) Pipes for the Supply of Gaseous Fuels", ISO4437, Genève, ISO, 1997, 21p.
- [48] CEN, "Plastic Piping Systems for the Supply of Gaseous Fuels- Polyethylene-Part2: Pipes", EN 1555-2, Bruxelles, CEN, 2002, 15p.
- [49] W. Brostow et W.F. Müller, "Impact Energy and Rapid Crack Propagation in Plastic Pipes", *Polymer Journal*, 1986, Vol.27, p76-79.
- [50] E. Gaube et W.F. Müller. **In:** W. Brostow et W.F. Müller, "Impact Energy and Rapid Crack Propagation in Plastic Pipes", *Polymer Journal*, 1986, Vol.27, p77.
- [51] ISO, "Thermoplastics Pipes for The Conveyance of Fluids-Determination of Resistance to Rapid Crack Propagation (RCP)-Full-Scale Test (FST)", ISO 13478, Genève, ISO, 1997, 15p.
- [52] ISO, "Thermoplastics Pipes for The Conveyance of Fluids-Determination of Resistance to Rapid Crack Propagation (RCP)-Small-Scale Steady-State Test (S4 Test)", ISO 13477, Genève, ISO, 1997, 11 p.
- [53] D. Schramm, W. Quack, J. Damen et P. Cham, "Multimodal Polyolefin Pipe", **Brevet** DN20040266966 [en ligne]. 30 décembre 2004. Disponible sur : <http://www.patft.uspto.gov/netahm/PTO/srchnum/DN20040266966.html>. Consulté le : 23/07/06
- [54] PPI, "Crosslinked Polyethylene (PEX) Tubing", *Note Technique* TN-17, New York, PPI, 2007, 5p. Disponible sur : <http://www.plasticpipe.org/pdf/tn-7crosslinkedpolyethylenepepex.pdf>. Consulté le : 13/05/07
- [55] M. Conrnette, L. Lefebvere et E. Vandevijver, "Crosslinkable Polyethylene Composition", **Brevet** DN20050031813 [en ligne]. 10 Février 2005. Disponible sur : <http://www.patft.uspto.gov/netahm/PTO/srchnum/DN20050031813.htm>. Consulté le : 30/07/06

- [56] W. Toblas et G. Bernstein, "Method for Welding Crosslinked Polyethylene Pipes (PEX pipes)" *Brevet* PN6,524,425 [en ligne]. 25 Février 2003. Disponible sur : <http://www.patft.uspto.gov/netahtm/PTO/srchnum/PN6524425.html>. Consulté le: 30/07/06
- [57] J. Bost, "Matière plastiques, Technologie-Plasturgie", Tome 2, 2^{ème} Ed., Paris, Lavoisier Ed, 1982, p89-93.
- [58] CEN, "Plastic Piping Systems for the Supply of Gaseous Fuels- Polyethylene-Part1: General", EN 1555-1, Bruxelles, CEN, 2002, 15p.
- [59] CEN, "Plastic Piping Systems for water Supply- Polyethylene-Part1: General", EN 12201-1, Bruxelles, CEN, 2002, 16p.
- [60] CEN, "Plastic Piping Systems for Water Supply- Polyethylene-Part2: Pipes", EN 12201-2, Bruxelles, CEN, 2002, 17p.
- [61] AFNOR, "Liste des Matières Admises", NF114-LM48, *Document Technique Réglementaire*, LNE (Laboratoire National des Essais), Paris, 2006, 3p.
- [62] J.J. Robin, "Recyclages des Thermoplastiques", Paris, *Technique de l'Ingénieur*, AM3832, 2007, 8p. Disponible sur : <http://www.techniques-ingenieur.fr/dossier/recyclagedesthermoplastiques/AM3832.html> >. Consulté le : 03/07/07.
- [63] R. Scaffaro et F. La Mantia, "Virgin/Recycled Homopolymer Blends", **In:** F. La Mantia "Handbook of Plastics Recycling", Shropshire, Rapra Technology Ed, 2002, p195-200. [enligne]. Disponible sur : <http://www.books.google.com/books?id=TBrOGJqvgcMC&pg=PP1&dq=handbook+of+plastics+recycling&hl=fr&sig=rloTODRzmvwmJmBK1hq8gi1HQvU.html> >. Consulté le: 04/09/06
- [64] M. Ezrin, A. Zepke, J. Helwig, G. Lavigne et M. Dudley, "Plastics Failure Due To Oxidative Degradation in Processing and Service", *ANTEC*, 2000, p3108-3112. Disponible sur : <http://www.ims.uconn.edu/ims/images/stories/associatesprogram/publications/Ezrin-ANTEC2000.pdf> >. Consulté le : 10/09/06
- [65] C.D. Papaspyrides, C.N. Kartalis, R. Pfandner, K. Hoffmann et H. Herbst, "HDPE Bottle Crates-Closed Loop Recycling", 1999, 7p. [en ligne]. Disponible sur : <http://www.environmental-expert.com/events/r2000/r2000.html> >. Consulté le : 10/09/06
- [66] J. Vlachopoulos, A. Zahavich, B. Latta, et E. Takacs **In:** F. La Mantia, M. Gaztelumendi, J.I. Eguiazabal et J. Nazabal, "Properties-Reprocessing Behaviour of Recycled Plastics" **In:** F. La Mantia "Handbook of Plastics Recycling", Shropshire, Rapra Technology Ed, 2002, p127-194. [en ligne]. Disponible sur: <http://www.books.google.com/books?id=TBrOGJqvgcMC&pg=PP1&dq=handbook+of+plastics+recycling&hl=fr&sig=rloTODRzmvwmJmBK1hq8gi1HQvU.html> >. Consulté le: 04/09/06

- [67] M.J. Abad, A. Ares, L. Banal, J. Cano, F.J. Diez, S. Garcia-Garabal, J. Lopez, et C. Ramirez, "Effects of Mixture of Stabilizers on the Structure and Mechanical Properties of Polyethylene During Reprocessing", *Journal of Applied Science*, Vol.92, 2004, p3910-3916.
- [68] M.W. Woo et P. Wong, **In:** G.S. Ashraf, "Environmental Waste Management and Plastics Recycling-An Overview", Takveen-Khawarzimic Science Society. **[en ligne]**. Disponible sur: <<http://www.khwarzimic.org/takveen/index-asp>>. Consulté le : 17/07/06
- [69] S. Luzuriaga, J. Kovarova, et I. Fortelny, "Degradation of Pre-Aged Polymers Exposed to Simulated Recycling: Properties and Thermal Stability", *Journal Polymer Degradation and Stability*, Vol.91, 2006, p1226-1232.
- [70] C.N. Kartalis, C.D. Papaspyrides, R. Pfaendner, K. Hoffmann et H. Herbst, **In:** C. Tsenoglou, C.N. Kartalis, C.D. Papaspyrides et R. Pfaendner, "Modeling the Role of Stabilizing Additives During Melt Recycling of High-Density Polyethylene", *Journal of Applied Science*, Vol.80, 2001, p2207-2217.
- [71] A. Zahavich, B. Latta, E. Takacs et J. Vlachopoulos, "Changes in ESCR, Polydispersity and Crystallinity of HDPE with Multiple Extrusion Passes", *ANTEC*, 1995, p2052-2057. Disponible sur: <<http://www.ims.uconn.edu/ims/images/stories/associatesprogram/publications/Zahavich-ANTEC1995.pdf>>. Consulté le: 10/09/06.
- [72] N.S. Allen et M. Edge, **In:** A.J. Peacock, "Handbook of Polyethylene Structure Properties and Applications", Terre Haute, CRC Press Ed, 2000, P1-21. **[en ligne]**. Disponible sur: <http://www.books.google.fr/books?id=OPuWyxwJwJwC&dq=handbook+of+polyethylene&pg=PP1&ots=VpCnI9KTbA&sig=8E28Jv73eCQ560cmpDSyoiNTJnM.html>. Consulté le : 04/09/06
- [73] N.Y. Rapoport et G.E. Zaikov, **In:** Y. Husuan, "Waste Containment Technology-Lifetime Prediction of The Landfill Liner". **[en ligne]**. Disponible sur: <<http://www.gatewaycoalition.org/NewEh/htmls/huuan.pdf>>. Consulté le : 18/09/06
- [74] A. Boldizar, A. Jansson, T. Gevert et K. Möller, **In:** S. Luzuriaga, J. Kovarova, et I. Fortelny, "Degradation of Pre-Aged Polymers Exposed to Simulated Recycling: Properties and Thermal Stability", *Journal Polymer Degradation and Stability*, Vol.91, 2006, p1227.
- [75] C. Pattankul, S. Selke et J. Miltz, **In:** F. La Mantia, M. Gaztelumendi, J.I. Eguiazabal et J. Nazabal, "Properties-Reprocessing Behaviour of Recycled Plastics" **In:** F. La Mantia "Handbook of Plastics Recycling", Shropshire, Rapra Technology Ed, 2002, p180-181. **[en ligne]**. Disponible sur : <<http://www.books.google.com/books?id=TBrOGJqvgcMC&pg=PP1&dq=handbook+of+plastics+recycling&hl=fr&sig=rlotoDRzmvwmJMbK1hq8gi1HQvU.html>>. Consulté le: 04/09/06.
- [76] PPFA, "Polyethylene-an Environmentally Friendly Piping Material", *PE Green Brochure*, PPFA (Plastic Pipes and Fittings Association), **[en ligne]**. Disponible sur : <<http://www.ppfahome.org/dtsearch/dtisapi6.dll?cmd=getdoc&.Docidssearch%5FFrom2.html>>. Consulté le : 12/10/06

- [77] F. Jones, "Pipe Technology News from TEPPFA", TEPPFA (The European Plastics Pipes and Fittings Association), *Pipe Technology Review*, 2006. Disponible sur : <http://www.teppfa.org/Newsletter/15%20SEP%20PTR-UPDATE.pdf> Consulté le : 02/03/07
- [78] N. Sombatsompop et S. Thongsang, "Rheology, Morphology, and Mechanical and Thermal Properties of Recycled PVC Pipes", *Journal of Applied Science*, Vol.82, 2001, p2478-2486.
- [79] PPI, "Recommended Method For Calculation of Nominal Weight of Solid Wall Plastic Pipe", *Rapport Technique* TR-7, New York, PPI, 2000, 7p. [en ligne]. Disponible sur : <http://www.plasticpipe.org/pdf/tr-7recommendedmethodeforcalculationofnominalweightofsolidwallplasticpipe.pdf> . Consulté le: 14/05/06
- [80] ISO, "Plastics Piping Systems-Polyethylene (PE) Pipes and Fittings for Water Supply-Part2: Pipes", Genève, ISO4427, ISO, 2002, 13p.
- [81] PE100+Association, "Can PE Pipe Be Recycled", PE100+Association, [en ligne]. Disponible sur : <http://www.PE100plus.net/engine/DisPipeModel.asp?0=70.html> Consulté le: 11/05/06.
- [82] PPI, "Requirements for the Use of Rework Materials in Polyethylene Gas Pipe", *Note Technique* TN-30, New York, PPI, 2003, 8p. [en ligne]. Disponible sur : <http://www.plasticpipe.org/pdf/tn-30reworkmaterialspegaspipe.pdf> . Consulté le: 14/05/06
- [83] PPI, "Requirements for the Use of Rework Materials in Polyethylene Gas Pipe", *Note Technique* TN-30 (Revised), New York, PPI, 2006, 7p [en ligne]. Disponible sur : http://www.plasticpipe.org/pdf/tn-30_rework_materials_pe_gas_pipe.pdf . Consulté le : 05/02/07
- [84] P. Vanspeybroeck et A. Vinckier, "SEM Analysis of Finathene 3802B, According to ISO9080", *Rapport Technique* N°2631, Bruxelles, Becetel, 1995, 12p
- [85] I.D. Silvestro, "Finathene 3802B, Polyéthylène Moyenne Densité, Application Tube", *Fiche Technique*, Feluy, Atofina, 2002, 3p.
- [86] CEN, "Plastic Piping Systems for Water Supply- Polyethylene-Part2: Pipes", EN 12201-2, Bruxelles, CEN, 2002, 17p.
- [87] ISO, "Plastics-Determination of the Melt Mass-Flow Rate (MFR) and the Melt Volume-Flow Rate (MVR) of Thermoplastics", ISO1133, Genève, ISO, 1997, 11p.
- [88] ISO, "Plastiques- Méthodes pour Déterminer la Masse Volumique et la Densité Relative des Plastiques", ISO1183, Genève, ISO, 1987, 11p.
- [89] ISO, "Thermoplastics Pipes-Determination of Tensile Properties-Part: 3, Polyolefin Pipes", ISO6259-3, Genève, ISO, 1997, 10p.
- [90] CEN, "Systèmes de Canalisations Plastiques -Tubes Thermoplastiques - Détermination de la Résistance à la Pression Interne à Température Constante", EN 921, Bruxelles,

CEN, 1994, 15p.

- [91] CEN, "Plastics Piping and Ducting Systems- Thermoplastics Pipes- Determination of the Longitudinal Reversion", EN 743, Bruxelles, CEN, 1993, 9p.
- [92] CEN, "Plastics Piping Ducting Systems-Polyolefin Pipes and Fittings – Determination of Oxidation Induction Time", EN 728, Bruxelles, CEN, 1997, 11p.
- [93] CEN, "Method for the Assessment of Pigment or Carbon Black Dispersion in Polyolefin Pipes, Fittings and Compounds", EN 18553, Bruxelles, CEN, 1999,9p
- [94] P. Godon, "Processing of HDPE Pipe Resins", *Document Technique*, Solvay Polyolefins, 2001, 14p.

ANNEXES

Annexe A : Propriétés rhéologiques

Tableau A1 : Résultats d'essais rhéologiques effectués pour les différents cycles de transformation.

Nombre de cycle	IF _{2,16} (g/10min)	IF ₅ (g/10min)	IF _{21,6} (g/10min)	FRR = IF _{2,16} /IF _{21,6}	Facteur de Barus
0	0,2055	0,98 ± 0,010	20,65	100,47	1,52 ± 0,007
1	0,2167	0,99 ± 0,011	20,75	95,73	1,50 ± 0,003
2	0,2340	1,04 ± 0,011	22,21	94,91	1,46 ± 0,003
3	0,2321	1,11 ± 0,017	22,01	94,77	1,44 ± 0,007
4	0,2395	1,14 ± 0,015	22,78	95,14	1,42 ± 0,006
5	0,2465	1,13 ± 0,007	23,28	94,55	1,42 ± 0,007
6	0,2520	1,18 ± 0,011	23,99	95,20	1,42 ± 0,007
7	0,2500	1,18 ± 0,010	23,75	95,10	1,39 ± 0,005

Tableau A2 : Résultats d'essais rhéologiques effectués pour les différents mélanges (vierge/recyclé).

Taux de recyclé (%)	IF _{2,16} (g/10min)	IF ₅ (g/10min)	IF _{21,6} (g/10min)	FRR = IF _{2,16} /IF _{21,6}	Facteur de Barus
0	0,2167	0,99 ± 0,011	20,75	95,73	1,50 ± 0,003
10	0,2016	1,00 ± 0,011	20,41	96,91	1,51 ± 0,009
20	0,2106	1,00 ± 0,018	20,49	97,29	1,51 ± 0,005
30	0,2079	0,99 ± 0,020	20,33	96,82	1,51 ± 0,010
40	0,2116	1,02 ± 0,009	20,26	96,48	1,51 ± 0,005
50	0,2112	1,02 ± 0,014	20,34	96,86	1,49 ± 0,006
60	0,2160	1,03 ± 0,013	20,72	95,63	1,49 ± 0,008
70	0,2167	1,02 ± 0,008	20,87	96,31	1,49 ± 0,007
80	0,2155	1,03 ± 0,008	20,50	95,12	1,49 ± 0,011
90	0,2173	1,03 ± 0,015	20,45	94,13	1,49 ± 0,005
100	0,2340	1,04 ± 0,011	22,21	94,91	1,46 ± 0,003

Annexe B : Masse volumique

Tableau B1 : Masse volumique mesurée pour les différents cycles de transformation

Nombre de cycle	Masse volumique (g/cm ³)
0	0,945 ± 0,002
1	0,946 ± 0,002
2	0,944 ± 0,001
3	0,944 ± 0,002
4	0,946 ± 0,003
5	0,949 ± 0,001
6	0,950 ± 0,002
7	0,948 ± 0,002

Tableau B2 : Masse volumique mesurée pour les différents mélanges (vierge/recyclé)

Taux de recyclé (%)	Masse volumique (g/cm ³)
0	0,946 ± 0,002
20	0,946 ± 0,001
40	0,944 ± 0,001
60	0,946 ± 0,003
80	0,947 ± 0,002
100	0,944 ± 0,001

Annexes C : Propriétés en traction

Tableau C1 : Caractéristiques en traction déterminées pour les différents cycles de transformation

Nombre de cycle	σ_y (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	E (MPa)	w_r (J)
1	19,61 ± 0,63	30,33 ± 1,46	848,58 ± 48,22	261,49 ± 15,87	186,04 ± 16,13
2	21,05 ± 0,69	29,99 ± 2,12	828,15 ± 50,34	294,83 ± 23,18	189,57 ± 17,30
3	19,93 ± 0,75	30,25 ± 1,70	872,09 ± 38,18	264,36 ± 13,65	185,22 ± 14,41
4	20,58 ± 0,55	30,28 ± 1,68	835,82 ± 68,18	306,68 ± 20,43	197,96 ± 15,55
5	20,15 ± 0,52	30,23 ± 1,48	881,86 ± 28,53	271,79 ± 14,64	194,42 ± 9,83
6	19,31 ± 0,54	30,92 ± 0,68	909,16 ± 26,04	260,03 ± 15,92	200,26 ± 9,61
7	20,01 ± 0,38	31,08 ± 0,86	881,20 ± 41,58	284,04 ± 17,29	199,61 ± 8,72

Tableau C2 : Caractéristiques en traction déterminées pour les différents mélanges (vierge/recyclé)

Taux de recyclé (%)	σ_y (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	E (MPa)	w_r (J)
0	19,61 ± 0,78	30,33 ± 1,21	848,6 ± 29,34	261,50 ± 23,18	186,00 ± 14,30
10	20,63 ± 0,57	32,81 ± 1,50	885,9 ± 18,37	299,34 ± 18,77	207,93 ± 11,68
20	20,63 ± 0,78	32,81 ± 0,71	877,93 ± 26,45	259,98 ± 26,45	190,30 ± 8,63
30	19,97 ± 0,70	31,82 ± 0,96	885,92 ± 22,55	276,91 ± 22,44	204,29 ± 12,73
40	20,14 ± 0,40	30,87 ± 0,70	878,49 ± 29,45	258,25 ± 15,86	209,16 ± 9,33
50	20,45 ± 0,64	32,5 ± 1,42	874,07 ± 25,43	291,43 ± 14,19	201,51 ± 14,19
60	20,30 ± 0,53	31,65 ± 0,84	852,30 ± 29,64	260,29 ± 14,52	182,72 ± 10,16
70	19,17 ± 0,69	30,98 ± 1,0	894,4 ± 19,31	287,30 ± 14,25	182,98 ± 8,31
80	19,64 ± 0,34	30,63 ± 1,45	848,17 ± 23,97	259,80 ± 23,97	191,27 ± 11,34
90	19,74 ± 0,54	31,33 ± 1,32	846,9 ± 28,43	276,90 ± 19,90	200,50 ± 12,90

100	21,05 ± 0,45	29,99 ± 1,71	828,20 ± 28,22	294,80 ± 15,87	189,57 ± 15,13
-----	--------------	--------------	----------------	----------------	----------------

Annexe D : Résistance à la fissuration lente sous contrainte mécanique

Tableau D1 : Déformation et longueur des entailles mesurées pour les différents cycles de transformation

Nombre de cycle	ϵ (%)	L (t= 0j) (mm)	L (t= 7j) (mm)	L (t= 21j) (mm)	L (t= 30j) (mm)
1	9,82	9,00	9,00	9,00	9,00
	9,92	9,10	9,10	9,10	9,10
	9,81	9,00	9,00	9,00	9,00
2	9,94	9,80	9,80	9,80	9,80
	9,69	9,40	9,40	9,40	9,40
	10,06	9,49	9,49	9,49	9,49
3	7,06	9,87	9,87	----	----
	7,18	10,10	10,10	----	----
	7,31	10,28	10,28	----	----
4	9,90	9,38	9,38	----	----
	10,15	9,58	9,58	----	----
	9,78	9,79	9,79	----	----
5	9,30	10,53	10,53	----	----
	9,17	10,30	10,30	----	----
	9,30	10,58	10,58	----	----
6	9,80	9,99	9,99	----	----
	9,80	9,62	9,62	----	----
	10,04	9,32	9,32	----	----
7	11,22	10,70	10,70	10,70	----
	11,10	9,75	9,75	15,85	----
	11,35	10,80	10,80	10,80	----

Tableau D2 : Déformation et longueur des entailles mesurées pour les différents mélanges (vierge /recyclé)

Taux de recyclé (%)	ϵ (%)	L (0j) (mm)	L (7j) (mm)
0	9,82	9,00	9,00
	9,92	9,10	9,10
	9,81	9,00	9,00
10	10,17	9,73	9,73
	9,93	9,98	9,98
	9,93	9,85	9,85
20	10,40	10,50	10,50
	10,54	10,04	10,04
	9,99	10,40	10,40
30	9,60	9,67	9,67
	9,80	9,30	9,30
	9,80	9,30	9,30
40	9,16	9,75	9,75
	9,16	10,69	10,69
	9,30	9,80	9,80
50	10,88	9,75	9,75
	9,16	9,97	9,97
	9,17	9,43	9,43
60	10,90	9,34	9,34
	10,64	9,80	9,80
	9,65	10,00	10,00
70	10,15	9,46	9,46
	9,30	10,11	10,11
	9,90	10,19	10,19
80	9,67	9,79	9,79
	9,92	9,70	9,70
	9,92	9,73	9,73
90	9,93	9,49	9,49
	9,55	9,95	9,95
	9,93	10,20	10,20
100	9,94	9,80	9,80
	9,69	9,40	9,40
	10,06	9,49	9,49

Annexe E : Retrait à chaud

Tableau E1 : Retrait à chaud déterminé pour les différents cycles de transformation

Nombre de cycle	Retrait à chaud (%)
1	$1,11 \pm 0,039$
2	$1,19 \pm 0,042$
3	$1,19 \pm 0,039$
4	$1,15 \pm 0,030$
5	$1,15 \pm 0,004$
6	$1,18 \pm 0,014$
7	$1,26 \pm 0,036$

Tableau E2 : Retrait à chaud déterminé pour les différents mélanges (vierge/recyclé).

Taux de recyclé (%)	Retrait à chaud (%)
0	$1,11 \pm 0,039$
10	$1,07 \pm 0,069$
20	$1,09 \pm 0,040$
30	$1,09 \pm 0,011$
40	$1,11 \pm 0,078$
50	$1,18 \pm 0,060$
60	$1,18 \pm 0,026$
70	$1,16 \pm 0,034$
80	$1,16 \pm 0,017$
90	$1,16 \pm 0,022$
100	$1,19 \pm 0,042$

Annexe F : Dispersion du noir de carbone

Tableau F1: Notation des agglomérats en fonction de leur nombre et leur taille.

Note	Dimensions des agglomérats (µm)														
	5 à 11	11 à 20	21 à 30	31 à 40	41 à 50	51 à 60	61 à 70	71 à 80	81 à 90	91 à 100	101 à 110	111 à 120	121 à 130	131 à 140	141 à 150
0	0														
0,5	1	0													
1	≤ 3 + 1		0												
1,5	≤ 6 + ≤ 3 + 1			0											
2	≤ 12 + ≤ 6 + 3 + 1				0										
2,5	12 + < 12 + ≤ 6 + ≤ 3 + 1					0									
3	12 + ≤ 12 + ≤ 6 + ≤ 3 + 1						0								
3,5	12 + ≤ 12 + ≤ 6 + ≤ 3 + 1							0							
4	12 + ≤ 12 + ≤ 6 + ≤ 3 + 1								0						
4,5	12 + ≤ 12 + ≤ 6 + ≤ 3 + 1									0					
5	12 + ≤ 12 + ≤ 6 + ≤ 3 + 1										0				
5,5	12 + ≤ 12 + ≤ 6 + ≤ 3 + 1											0			
6	12 + ≤ 12 + ≤ 6 + ≤ 3 + 1												0		
6,5	12 + ≤ 12 + ≤ 6 + ≤ 3 + 1													0	
7	12 + ≤ 12 + ≤ 6 + ≤ 3 + 1														0

Tableau F2 : Notes calculées pour les différents cycles de transformation

Nombre de cycle	N° de film	Tailles des agglomérats (µm)							Notes
		5 à 10	11 à 20	21 à 30	31 à 40	41 à 50	51 à 60	61 à 70	
		Nombre d'agglomérats							
0	1	10	0	1	0	0	0	0	2
	2	4	8	2	0	0	0	0	2,5
	3	5	0	0	0	0	0	0	1,5
	4	7	3	0	0	0	0	0	2
	5	6	4	1	1	0	0	0	2
	6	2	0	1	0	0	0	0	1,5
Moyenne									1,9
1	1	4	0	0	0	0	0	0	1,5
	2	15	2	0	0	0	0	0	2,5
	3	8	4	0	2	0	0	0	2,5
	4	9	6	0	0	0	0	0	2
	5	7	1	1	0	0	0	0	2
	6	10	5	0	0	0	0	0	2
Moyenne									2,1
2	1	6	3	0	1	0	0	0	2
	2	13	3	0	0	0	0	0	2,5
	3	12	3	0	0	0	0	0	2
	4	7	3	0	0	0	0	0	2
	5	11	5	7	0	0	0	0	3
	6	7	6	2	0	0	0	0	2
Moyenne									2,3
3	1	13	5	2	0	0	0	0	2,5
	2	14	14	4	0	0	0	0	3
	3	5	6	2	0	0	0	0	2
	4	12	13	1	0	0	0	1	3,5
	5	7	2	2	1	0	0	0	2
	6	12	3	0	0	0	0	0	2
Moyenne									2,5
4	1	4	2	0	2	0	0	0	3,5
	2	4	3	1	0	0	0	0	1,5
	3	5	4	2	0	1	1	0	3
	4	13	5	3	0	0	0	0	2,5
	5	16	7	1	0	0	0	0	2,5
	6	15	5	3	0	0	0	0	2,5
Moyenne									2,6
5	1	15	8	2	0	1	0	0	2,5
	2	16	8	2	1	0	0	0	2,5
	3	20	5	2	1	0	0	0	2,5
	4	16	4	2	0	1	0	0	2,5
	5	9	7	2	1	0	0	0	2,5
	6	6	6	5	1	1	0	0	2,5
Moyenne									2,5

6	1	29	13	2	1	1	1	0	3
	2	15	10	0	0	0	0	0	2,5
	3	16	5	2	0	0	0	0	2,5
	4	21	3	4	0	1	0	0	2,5
	5	9	6	2	0	0	0	0	2
	6	10	9	6	1	0	0	0	2,5
Moyenne									2,5

7	1	11	6	1	0	0	1	0	3
	2	3	7	1	1	0	0	0	2,5
	3	9	6	1	1	0	0	0	2
	4	8	9	3	0	2	0	0	3
	5	17	12	2	0	0	0	0	2,5
	6	14	7	0	0	0	0	0	2,5
Moyenne									2,6

Tableau F3 : Notes calculées pour les différents mélanges (vierge/ recyclé)

Taux de recyclé	N° de film	Tailles des agglomérats (µm)							Notes
		5 à 10	11 à 20	21 à 30	31 à 40	41 à 50	51 à 60	61 à 70	
		Nombre d'agglomérats							
0	1	4	0	0	0	0	0	0	1,5
	2	15	2	0	0	0	0	0	2,5
	3	8	4	0	2	0	0	0	2,5
	4	9	6	0	0	0	0	0	2
	5	7	1	1	0	0	0	0	2
	6	10	5	0	0	0	0	0	2
Moyenne									2,1
20	1	4	0	0	0	0	0	0	1,5
	2	6	1	0	0	0	0	0	1,5
	3	7	5	2	2	0	0	0	2,5
	4	3	4	0	1	0	0	0	2
	5	3	1	2	0	1	0	0	2,5
	6	5	2	0	1	0	0	0	2
Moyenne									2,0
40	1	6	3	3	1	0	0	0	2
	2	3	3	1	1	0	0	0	2
	3	5	4	2	0	0	0	0	2
	4	9	1	2	0	0	0	0	2
	5	9	5	1	1	0	0	0	2
	6	3	3	1	0	0	0	0	1,5
Moyenne									1,9
60	1	4	1	0	0	0	0	0	1,5
	2	20	5	0	1	0	0	0	2,5
	3	0	1	2	0	0	0	0	2
	4	5	4	1	0	1	0	0	2,5
	5	3	0	1	0	0	0	0	1,5
	6	2	2	0	1	0	0	0	2
Moyenne									2,0
80	1	7	2	0	0	1	0	0	2,5
	2	8	4	0	0	0	0	0	2
	3	2	2	0	1	0	0	0	2
	4	4	2	1	0	0	0	0	1,5
	5	1	0	2	0	0	0	0	2
	6	7	4	3	0	0	0	0	2
Moyenne									2,0
100	1	6	3	0	1	0	0	0	2
	2	13	3	0	0	0	0	0	2,5
	3	12	3	0	0	0	0	0	2
	4	7	3	0	0	0	0	0	2
	5	11	5	7	0	0	0	0	3
	6	7	6	2	0	0	0	0	2
Moyenne									2,3

Annexe G : Infrarouge a transformée de Fourier

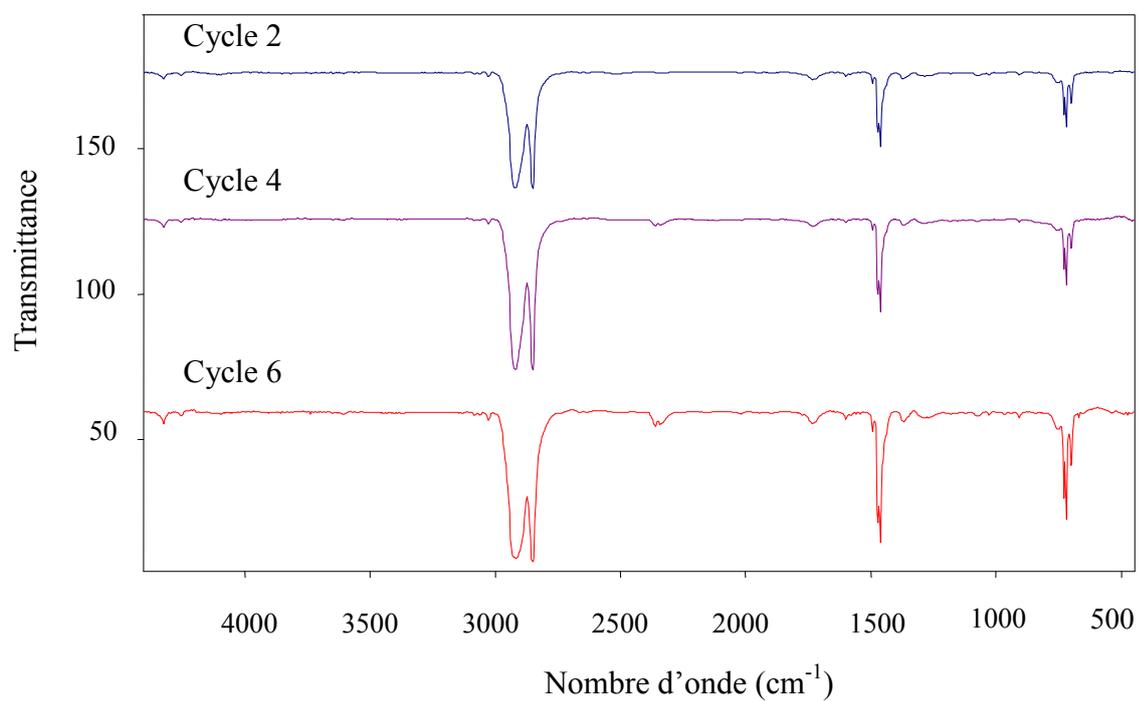


Figure G : Spectres IRTF des cycles 2, 4 et 6

Annexe H : Taux de cristallinité

Tableau H1 : Taux de cristallinité déterminé pour les différents cycles de transformation

Nombre de cycle	0	1	2	3	4	5	6	7
Taux de cristallinité (%)	60	56	58	61	60	60	62	59

Tableau H2 : Taux de cristallinité déterminé pour les différents mélanges (vierge recyclé)

Taux de recyclé (%)	0	20	40	60	80	100
Taux de cristallinité (%)	56	61	59	58	59	58

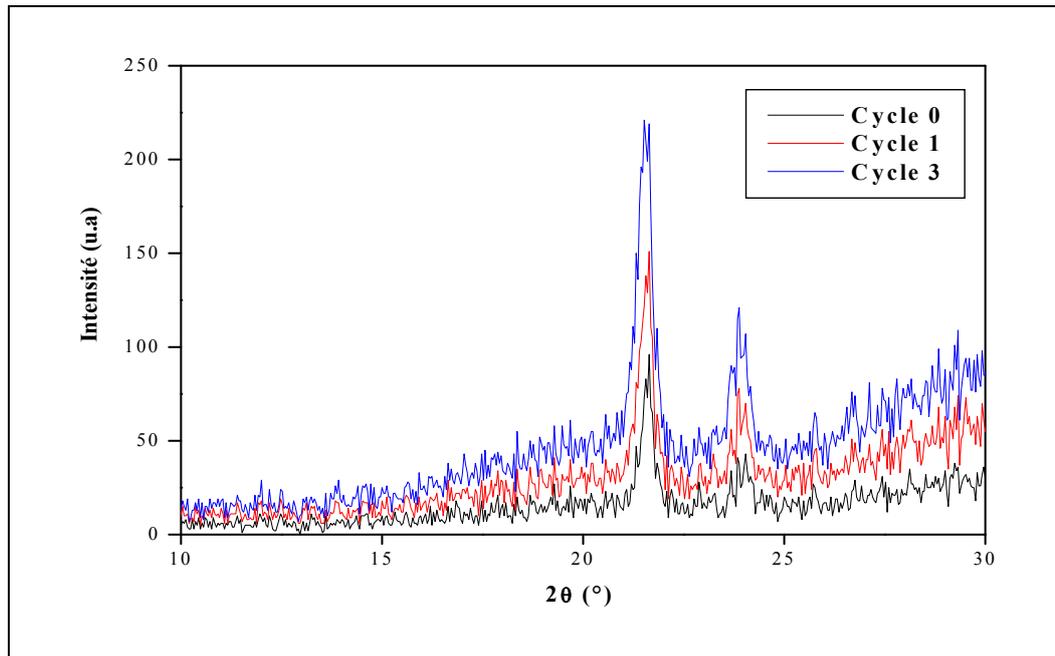


Figure H1: Diagrammes de diffraction des rayons X de la résine vierge et des cycles 1 et 3

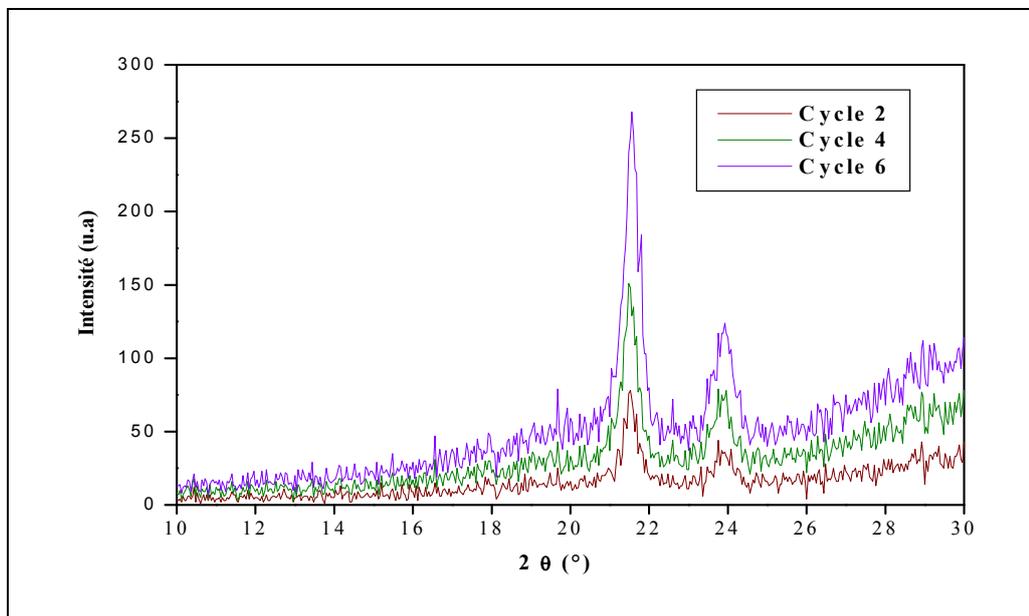


Figure H2: Diagrammes de diffraction des rayons X des cycles 2, 4 et 6

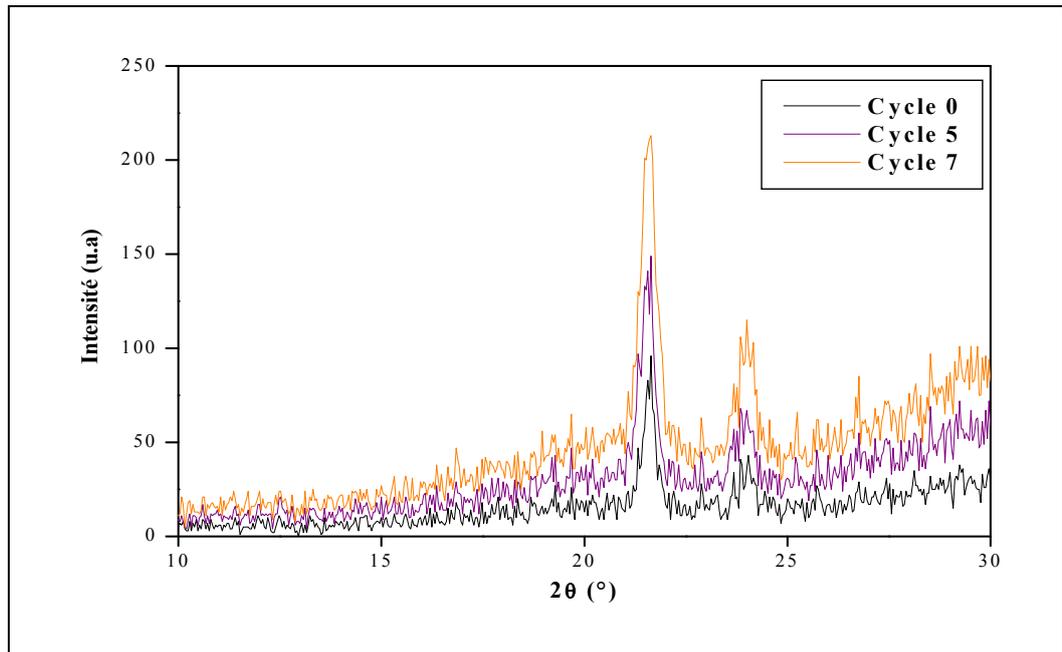


Figure H3: Diagrammes de diffraction des rayons X de la résine vierge et des cycles 5 et 7

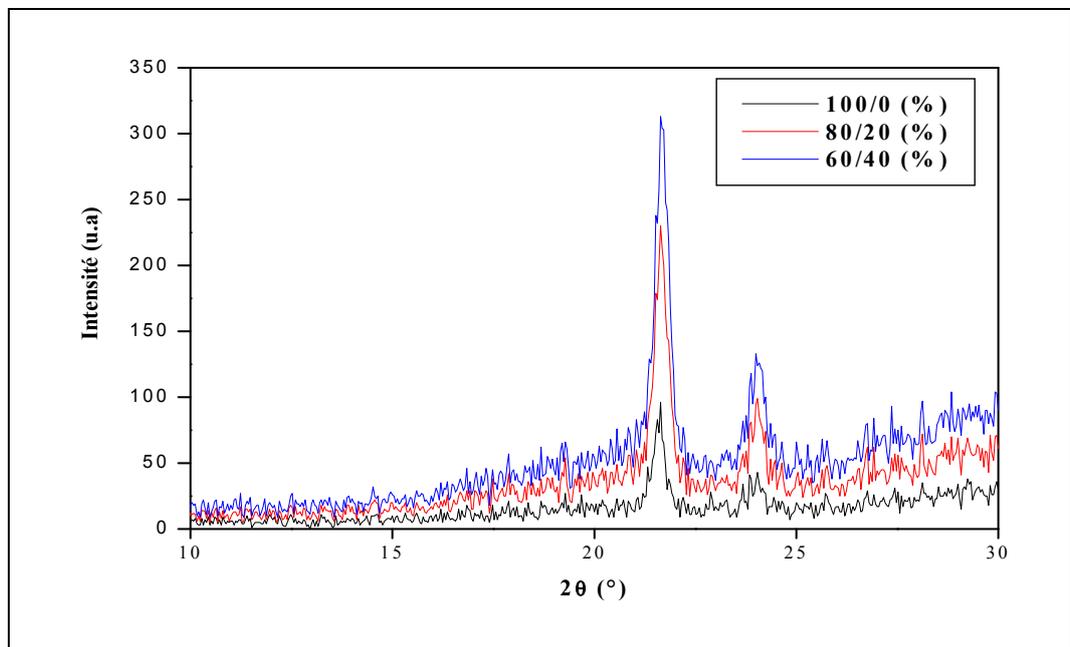


Figure H4: Diagrammes de diffraction des rayons X des mélanges (vierge/recyclé) : 100/0, 80/20 et 60/40

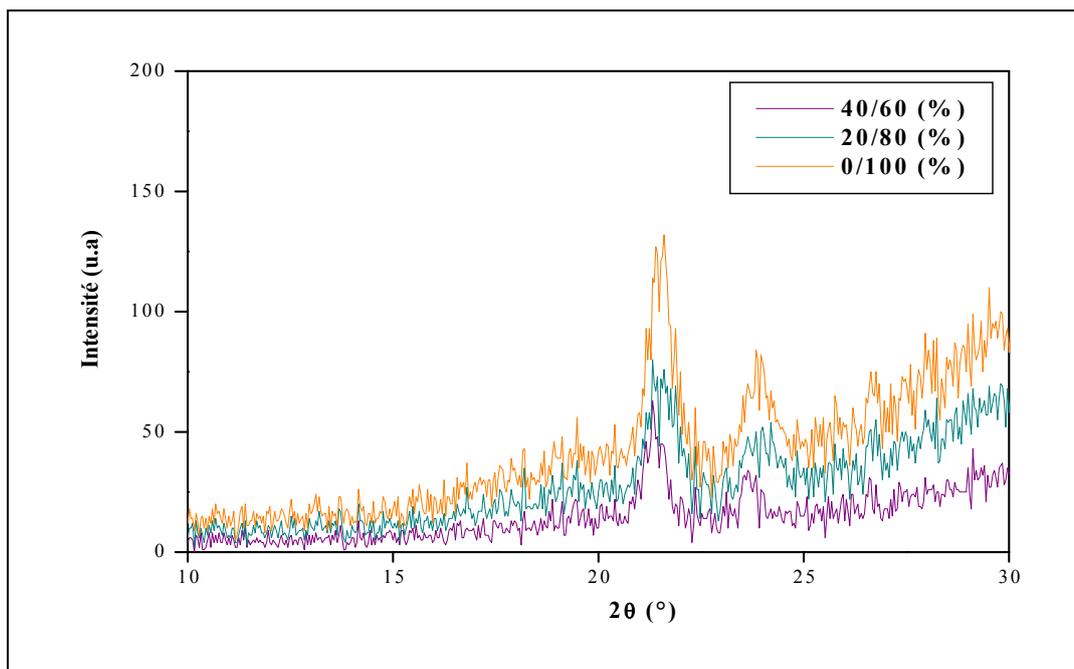


Figure H5: Diagrammes de diffraction des rayons X des mélanges (vierge/recyclé) : 40/60, 20/80 et 0/100

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير العديد من دورات التحويل و اثر إدخال المواد المعاد تحويلها على خواص الأنابيب المصنوعة من البولي الايثيلين المتوسط الكثافة الموجهة لشبكات توزيع الغاز الطبيعي و الماء الشروب
يحتوي الجزء الأول على دراسة تغييرات خواص الأنابيب بعد خضوعها لسلسلة من دورات التحويل، أما الجزء الثاني يتضمن محاولة إبراز الأثر الذي تسببه إضافة المواد المعاد تحويلها على خواص الأنابيب.
تخضع الأنابيب لمختلف التحاليل اللازمة لمراقبة الجودة على حسب المعايير المعمول بها في مجال شبكات توزيع الغاز الطبيعي و الماء الشروب.
النتائج المتحصل عليها أثبتت بان الأنابيب حافظت على خواصها حتى الدورة التحويلية السابعة، و أثبتت أيضا أن إعادة إدخال المواد المعاد تحويلها في صناعة الأنابيب ليس لها اثر سلبي حتى بكميات كبيرة و ذلك يجعلها قابلة الاستعمال بدون خطر.

Résumé :

Le but de ce travail est d'étudier l'effet de plusieurs cycles de transformation et de l'incorporation de la matière recyclée dans le processus de fabrication sur les propriétés des tubes à base de PEHD, destinés à la distribution du gaz et de l'eau potable.

De ce fait, la première partie porte sur l'étude de la variation des propriétés des tubes en fonction du nombre de cycle de transformation, tandis que la deuxième porte sur la détermination de l'effet du taux de matière recyclée sur les propriétés de ces tubes.

Les tubes ainsi fabriqués sont soumis aux différents essais de contrôle de conformité aux normes et aux règlements appliqués dans les domaines de distribution du gaz et de l'eau potable.

Les résultats obtenus ont montré que la totalité des propriétés des tubes sont préservées jusqu'au 7^{ème} cycle de transformation, et que l'incorporation de la matière recyclée, même à des taux élevés, n'a présenté aucun effet notable sur les propriétés des tubes.

Abstract:

The aim of this work is to study the effect of several processing cycles and of the recycled material introduced in the process of manufacturing on the properties of MDPE pipes for water and gas supply.

The first part focuses on the study of the effect of multiple extrusion cycles on the properties of pipes, while the second one deals on the determination of the effect of the percentage of recycled material incorporated to the raw material to produce tubes.

The pipes are submitted to different tests of compliance according to standards and regulations applied to polyethylene piping systems for natural gas and drinking water.

The results obtained show the preservation of all the properties of the pipes until 7th processing cycle and that the incorporation of the recycled material even at high percentages presented no significant effect on the properties of the pipes.