



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem

Faculté Des Sciences Exactes et de l'Informatique

Domaine des Sciences de la Matière

Département de physique

Projet de Fin d'Études

Pour obtenir le diplôme de Master en Physique

Option : Modélisation et Caractérisation des Matériaux

Présenté par :

BOUDEBZA Imane

Sujet :

*Etude de la Diffusion et de la Perméation
dans les Polymères*

Soutenu le : 22/05/2017

Devant le jury composé de :

M ^{lle} MEGHOUFEL Zahira Faiza	MCB	Université de Mostaganem	Président
M. BOUADJELANE Mohamed	MAA	Université de Mostaganem	Examineur
M. HASSINI Noureddine	Professeur	Université de Mostaganem	Encadreur

Année Universitaire: 2016/2017

Remerciement :

Avant tout je tiens à remercier « **ALLAH** » le tout puissant et miséricordieux pour m'avoir aidé et donné la chance de réaliser ce travail, de m'avoir donné le courage, la patience et la volonté pour atteindre mon but.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude et c'est un grand honneur pour moi de remercier le professeur **HASSINI Noureddine** pour son aide, ses conseils et son soutien.

Mes sincères remerciements à **M^{lle} MEGHOUFEL Zahira Faiza** pour avoir accepté de présider le jury de mon mémoire et à **M. BOUADJELANE Mohamed** d'avoir accepté de juger mon travail.

Je remercie aussi tous **les professeurs** qui ont contribué à ma formation.

Je tiens à remercier tous les membres de **ma famille** pour leur support durant mes études tant au niveau financier que moral en particulier **ma mère** et **mon père**.

Je remercie vivement tous mes amis surtout **boukabous Halima** et **Dallache Khadidja** pour leur soutien tout au long de ce périple pour leur aide et leurs encouragements.

Résumé

Les matériaux polymères sont largement utilisés par des applications industrielles divers dans tous les domaines de notre vie quotidienne, du transport de liquides sous pression aux applications en médecine...etc. les polymères sont partout. De nos jours, les résines de polyéthylène base densité (PEBD), objet de notre travail, constitué de macromolécules très ramifiées confère a ce matériau des propriétés barrières très intéressantes. La caractérisation du polyéthylène à la perméation et à la diffusion fait ressortir que ce matériau est peu perméable aussi bien à l'oxygène qu'à l'eau. La perméabilité du polyéthylène neutre est plus faible que celle du polyéthylène stabilisé.

Les résultats expérimentaux obtenus dans cette étude viennent prouver que ce matériau n'est pas complètement imperméable aussi bien l'eau qu'a l'oxygène ce qui interpelle notre vigilance quand à son utilisation pour l'emballage des denrées alimentaires.

Les mots clés : polymères, diffusion, perméation, polyéthylène, polyéthylène base densité (PEBD).

Abstract

Polymer are widely used by various industrial applications in all areas of our daily life, from the transport of liquids under pressure to applications in medicine, etc., polymers are everywhere. Nowadays, the low density polyethylene resins (LDPE), object of our work, constituted by highly branched macromolecules gives this material very interesting barrier properties. Characterization of permeation and diffusion through polyethylene shows that this material is not very permeable to both oxygen and water. The permeability of the neutral polyethylene is lower than that of the stabilized polyethylene. The experimental results obtained in this study prove that this material is not completely waterproof, which calls for our vigilance when it is used for the packaging of foodstuffs.

Key words: polymers, diffusions, permeations, polyethylene, low density polyethylene (LDPE).

التلخيص

مواد البوليمر تستخدم على نطاق واسع في التطبيقات الصناعية المختلفة في جميع مجالات حياتنا اليومية, من نقل السوائل تحت الضغط إلى تطبيقات عديدة في الطب , إلخ. في وقتنا الحالي البوليمرات موجودة في كل مكان خاصة البولي إيثيلين منخفض الكثافة (PEBD) , الهدف من دراستنا , يتكون من جزيئات كبيرة عالية التفرع تعطي لهذه المادة خصائص مثيرة جدا للاهتمام . خصائص معامل الانتشار و التخلل عبر البولي إيثيلين يظهر أن هذه المواد هي غير قابلة كلياً للإختراق من كل من الأوكسجين و الماء. وجدنا أن تخلل البولي إيثيلين المحايد هو أقل من البولي إيثيلين المستقر. النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة تثبت أن هذه المادة ليست قابلة للصمود ضد الماء و الأوكسجين على حد سواء بالكامل هذا الذي يستوجب حذرنا عندما يكون استخدامه لتغليف المواد الغذائية.

الكلمات المفتاحية : البوليمر, الإنتشار, التخلل, بولي إيثيلين, بولي إيثيلين منخفض الكثافة (PEBD) .

Sommaire:

Introduction générale.....	01
I.les polymères.....	03
I.1. Qu'est qu'un polymère.....	04
I.2. Les différentes classes de polymères.....	05
I.2.1. Classification selon l'origine.....	05
I.2.2. Classification selon la structure chimique.....	06
I.2.3. Classification selon comportement thermique.....	06
I.2.4. Classification selon l'architecture.....	10
I.2.4.1. Les structures des polymères.....	10
I.3. Les différents types d'état de polymères.....	11
I.4. Les applications d'un polymère	13
I.5. Propriété générale des polymères	14
I.6. La température.....	16
I.7. Masse molaire d'un polymère	17
I.8. Les différents modèles d'un polymère.....	18
I.9. Les techniques de mise en œuvre d'un polymère	21
I.10. Le polyéthylène	21
I.11. Les adjuvants	25
I.12. Propriétés générales du polyéthylène	27
II. La diffusion et la perméation.....	28
II.1. Diffusion	29
II.2. La solubilité S	31
II.3. Les différents modes d'absorption	34
II.4. Influence de la température.....	37
II.5. Coefficient de diffusion.....	39
II.6. La perméation	42
II.7. Nombre de Deborah	43
II.8. Méthodes de mesure de la diffusion en général.....	44
III. Expériences, Résultats et Discussion.....	49
III.1. Dispositif de mesure.....	50
III.2. Résultats.....	54
III.3. Comparaison avec d'autres polymères.....	59
Conclusion générale.....	61
Bibliographie	62

Introduction
générale

Introduction

Les matières les polymères ou plastiques occupent une partie importante de la vie moderne comme élément essentiel dans composition des voitures, ordinateurs, emballages etc., aucun espace de nos sociétés n'a été épargné par les plastiques. Les plastiques sont aujourd'hui la troisième composante de la science des matériaux avec les métaux et les céramiques.

Nous avons basé notre travail, sur les polymères et le polyéthylène (PEBD), en particulier, qui est le matériau le plus présent dans notre vie quotidienne.

Le mot polymère vient du mot grec « polus » plusieurs, et « meros » partie. Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée par la répétition d'un même motif, le monomère. Ces derniers sont reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Les travaux de Staudinger dans les années 1920 constituent la base de la science des polymères (Nobel en 1953) ou macromolécules. Flory énoncera plus tard les principes fondamentaux sur les polymères (Nobel en 1974). L'utilisation des polymères est devenue de plus en plus courante dans de multiples domaines. Le choix d'un matériau polymère se fait désormais parmi un large éventail d'espèces polymères associées à de nombreuses possibilités de mise en forme. La légèreté et le faible coût des polymères en font des matériaux de large utilisation, chaque domaine d'activité exploitant des propriétés spécifiques répondant à leur cahier des charges. Le polyéthylène basse densité (PEBD) est le matériau le plus utilisé dans ce domaine car il possède l'avantage du meilleur rapport qualité et prix, mais malheureusement sa durée d'utilisation est relativement courte. Ce matériau est essentiellement utilisé pour ses propriétés barrières, il est admis que c'est un bon isolant contre l'humidité et l'oxygène. C'est pourquoi nous le retrouvons dans pratiquement tous les matériaux d'emballage et d'isolation.

Notre but est d'identifier et de comprendre les mécanismes physiques et chimiques qui interviennent lors de la perméation et de diffusion de l'eau et de l'oxygène à travers un film de polyéthylène pour quantifier les qualités barrières de ce matériau.

Notre travail s'organise de la façon suivante :

Une première partie concernant les généralités : Les polymères en générale et le polyéthylène en particulier.

Dans la deuxième partie, la théorie concernant la perméation et la diffusion en générale et celles à l'oxygène et à l'eau du polyéthylène seront présentés.

La troisième partie concernera les dispositifs expérimentaux, les techniques expérimentales et les résultats obtenus.

Enfin je conclurai l'ensemble de ce travail dans la dernière partie.

Chapitre I

Les polymères

I.1. Qu'est ce qu'un polymère

I.1.1. Un polymère

Est défini comme une grande molécule (molécule à très longue chaîne) qu'on appelle, macromolécule, elle est constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes [1]. La structure de polymère Dans la figure suivante [2].

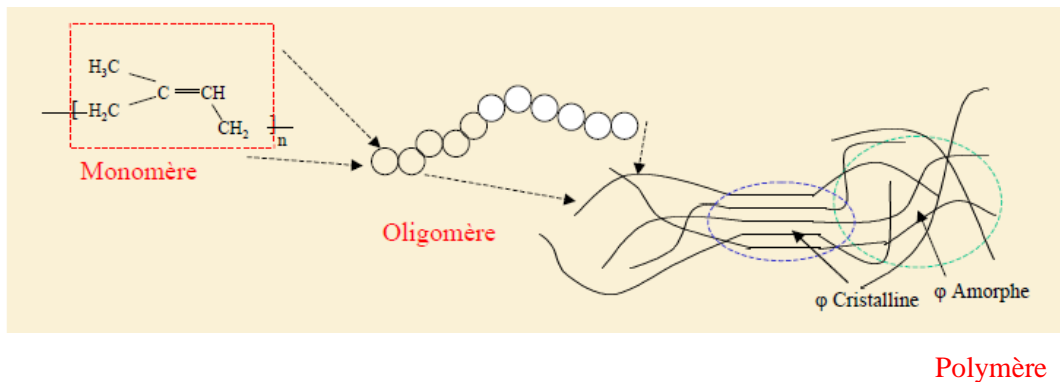


Figure I.1: La représentation schématique d'un polymère [2].

Les longues chaînes de polymères peuvent présenter des domaines Cristallins et/ou amorphes selon les cas [2].

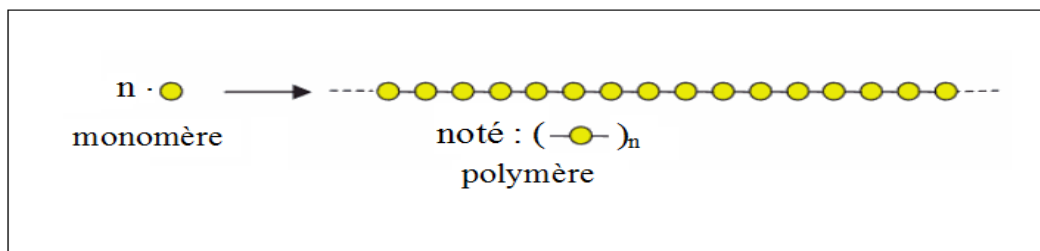


Figure I.2: Modèle schématique de la synthèse d'un polymère [3].

La lettre n est appelée « **degré de polymérisation** » ou « **indice de polymérisation** », pour des valeurs élevées de n ($n > 100$), on parle de macromolécules. La plupart des macromolécules synthétiques se présentent de façon semblable, sous forme de fils longs et souple [3].

On va comprendre qu'est ce qu'un monomère et une macromolécule

I.1.2. Le monomère

Un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire [1].

1.1.3. Le terme macromolécule

Souvent utilisé à la place de polymère [1]. Molécule de masse moléculaire élevée généralement constituée par la répétition en grand nombre d'atome ou de groupes d'atomes et dérivant de molécules de faible masse moléculaire [4].

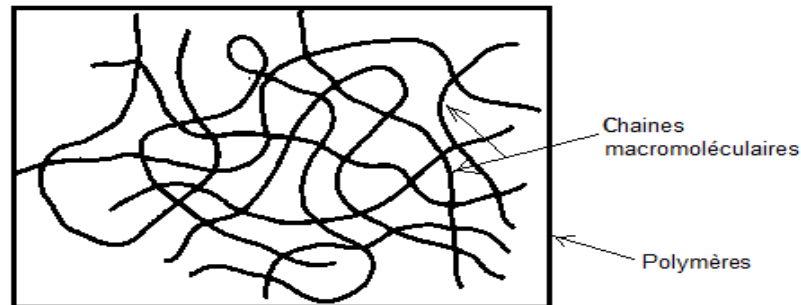


Figure 1.3 : Ensemble de macromolécules formant un polymère [5].

1.1.4. La polymérisation

Se définit par la réaction chimique permettant la synthèse des polymères à partir de monomères, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués, une simple analogie serait la fabrication d'une chaîne à partir de simples maillons. Les différents procédés de polymérisation dépendent en général de la nature des monomères que l'on fait réagir [6]. D'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés) [1].

1.2. Les différentes classes d'un polymère

1.2.1. Classification selon l'origine

1) Les polymères naturels

Sont issus des règnes végétal ou animal. Leur importance est considérable mais ils ne seront que succinctement décrits dans la première partie de cet ouvrage [7], par exemple: cellulose, caoutchouc, protéine, laine [8].

2) Les polymères synthétiques

Totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères. Leur variété est extrême et ce sont eux qui seront le plus souvent considérés dans la suite de cet ouvrage [7]. Comme : polyéthylène (PE), polychlorure de vinyle (PVC), polystyrène (PS), polyéthylène téréphtalate (PET) [8].

3) Les polymères artificiels

Obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés; les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose...) ont toujours connu une certaine importance économique [7].

1.2.2. Classification selon la structure chimique

1.2.2.1. Les familles de polymère

Les polymères sont caractérisés par deux grandes familles qui

- La famille de homopolymère
- La famille de copolymère

1) Un homopolymère

Un polymère qui comporte des motifs monomères (fabriqué à partir d'un seul type de monomère) tous identiques, par exemples :

Polyéthylène, polystyrène [1,9]. Comme : -A-A-A-A-A-A-A-A-A-A.

2) Un copolymère

Un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou plus sortes différentes (dès qu'au moins deux types de monomère participent à la formation des macromolécules) [1].

Il y'a quatre différents types de copolymère dans la figure suivante :

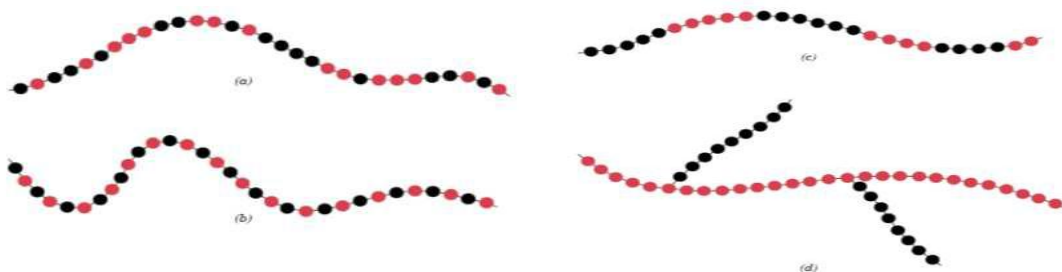


Figure I.4 : (a) aléatoire (b) alterné (c) séquenté par bloc (d) greffé [10].

1.2.3. Classification selon comportement thermique

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermomécaniques on distingue :

- Les polymères thermoplastique
- Les élastomères
- Les élastomères thermoplastiques
- Les polymères thermodurcissables

-Les fibres

1) Les polymères thermoplastiques

Constituée de chaînes linéaires ou ramifiées à liaisons covalentes. Ces chaînes sont liées entre elles par des liaisons secondaires faibles de type Van der Waals ou hydrogène [1]. Les thermoplastiques sont sensibles à l'effet de la température et des solvants [4], peuvent être dissous dans certains solvants et se ramollissent à la chaleur si la température est supérieure à la température de transition vitreuse T_g (-100 °C à +150 °C environ) d'où le terme «thermoplastique » [1,4].

Ils forment le groupe le plus important parmi les polymères de synthèse. Ils constituent la plus grande proportion du tonnage annuel fabriqué par l'industrie ils sont rigides à basse température et leur rigidité diminue par une élévation de la température [4]. Qui deviennent malléables quand ils sont chauffés, ce qui permet leur mise en forme [9]. Beaucoup de polymères thermoplastiques ont une structure amorphe comme: polyéthylène basse densité (PEBD), polystyrène (PS), polyméthacrylate de méthyle (PMMA), polypropylène(PP), polychlorure de vinyle(PVC), polycarbonate(PC) [11]. Les polymères thermoplastiques sont linéaires ou ramifiés. (Voir la figure suivant) [18].

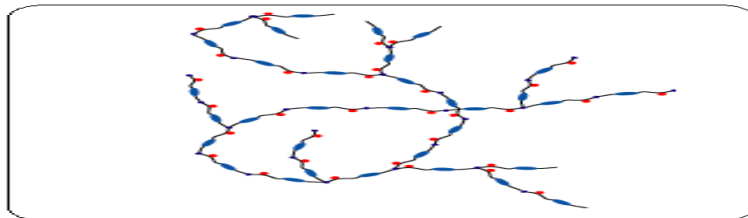


Figure I.5: Représentation schématique d'un polymère thermoplastique [8].

2) Les élastomères

Ce sont des matériaux amorphes, ils sont constitués de macromolécules linéaires avec quelque pontages entre des chaînes, ces liaisons étant assurées par des atomes(S C ou O) la réaction chimique conduisant à ces liaisons covalents entre chaînes s'appelle « La vulcanisation », cette opération confère au polymère une structure tridimensionnelle très souple et très déformable, car le nombre de pontage ou taux de réticulation est faible et infusible et insoluble [4]. Une autre catégorie d'amorphes est constituée par les élastomères. Ce sont des caoutchoucs tels que le polyisoprène (NR) (caoutchouc naturel et synthétique) et le polybutadiène (PBD) et polychloroprène. Leur température de vitrification est en-dessous de la température ambiante de sorte qu'ils restent souples [11]. Ils peuvent atteindre de très grandes allongements (jusqu'à 500 %) tout en étant

capables de retrouver leur géométrie initiale en restituant au milieu l'énergie qui leur a été fournie lors de la déformation [3,9]. Omniprésence des élastomères dans notre vie:

Les élastomères se différencient des thermodurcissables par leur propriété d'élasticité caoutchouteux, c'est-à-dire la capacité à subir de très grandes déformations réversibles sous l'action de contrainte mécaniques [3].

3) Les élastomères thermoplastiques

Un élastomère thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié présentant les propriétés d'élasticité caoutchouteux d'un élastomère et de facilité de mise en œuvre d'un thermoplastique. Les élastomères thermoplastiques sont le souvent des copolymères à blocs (ou des mélanges d'homopolymères et /ou copolymère). C'est un matériau multiphasé où la phase rigide (température de transition vitreuse ou température de fusion supérieure à 90 °C). Est dispersée dans la phase souple (la température de transition vitreuse T_g comprise entre 90 °C et 40 °C) [3].

4) Les polymères thermodurcissables

Constituée de chaînes linéaires réticulées entre elles. Les chaînes sont liées dans l'espace par des liaisons fortes de type covalent. Nous sommes donc en présence d'un réseau tridimensionnel insoluble et infusible [1]. Le taux de réticulation est de 10 à 100 fois plus élevé que dans les élastomères et ils sont rigides, compte tenu de leur taux de réticulation élevé. A chaude, ils se dégradent par rupture des chaînes moléculaires puisqu'ils ne sont pas susceptibles de fondre, ils sont difficilement recyclables [4]. Les thermodurcissables sont généralement amorphes, par exemple les résines poly époxydes (EP) et polyester(UP), phénol-formaldéhyde (phénoplaste). En effet, les réticulations et pontages ont lieu dans toutes les directions empêchant tout ordre d'orientation, provoquant l'isotropie du matériau. Cela ressemble à un enchevêtrement de lianes s'accrochant les unes aux autres par des tentacules en de multiples points [11], qui durcissent de façon irréversible, les plus souvent sous l'action de la chaleur en présence de réactifs [9]. Les polymères thermodurcissables se composent de monomères de base nettement plus complexes que ceux des thermoplastiques. Les polymères se classant dans cette catégorie sont moins abondants, malgré cela ils jouent un très grand rôle dans ce monde. En voici deux exemples : le caoutchouc et l'époxy [6]. Les polymères thermodurcissables sont réticulés: ils sont obtenus par réaction chimique: les réticulations

sont formées au cours du chauffage et ne peuvent ensuite plus être rompues. (Voir la figure I.7) [8].

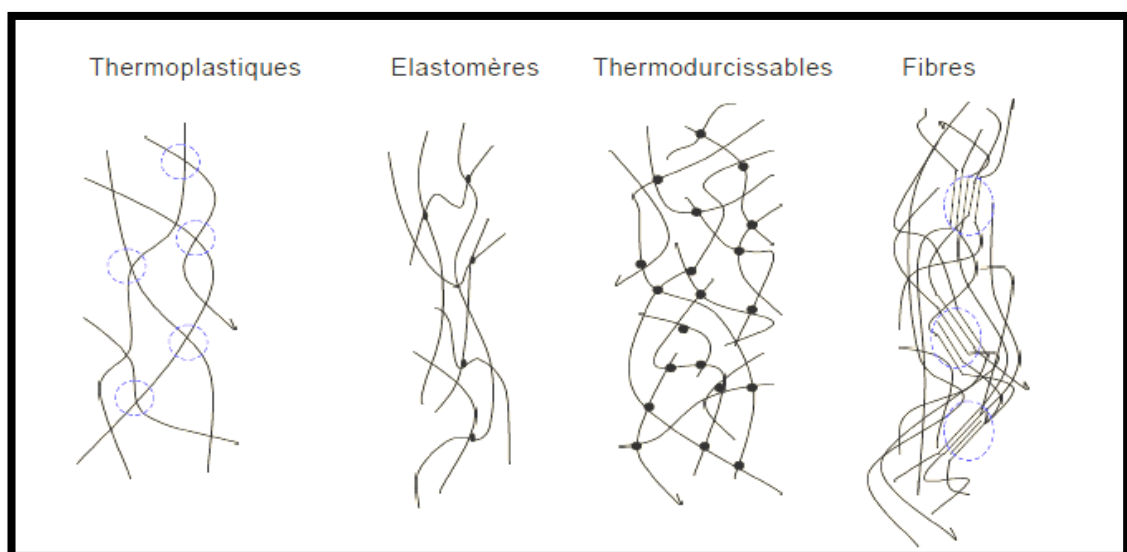
5) Les fibres

Les fibres naturelles sont connues et employées depuis longtemps en tant que fils textiles et cordages, par exemple le coton, le lin et le chanvre. Leur caractéristique est d'avoir une forme extrêmement allongée dans un sens, et une section toute petite. Elles sont exploitées pour leur teneur mécanique dans le sens de la longueur. Cette propriété provient d'un constituant, la cellulose, polymère naturel du glucose. La soie, la laine sont d'autres exemples de fibres naturelles [11].



Figure I.6 : Dans une toile, les fils de coton entrecroisés sont faits de faisceaux de fibres [11].

Les structures des classes de polymère sont données dans la figure suivante: [2]



Quelques ponts (enchevêtrements physiques) réversibles	quelques ponts (réticulations) irréversibles (liens chimiques)	beaucoup de ponts (réticulations) irréversibles (liens chimiques)	les phases cristallines servent de liens (physiques) (svt anisotrope)
--	---	--	--

Figure I.7 : Les classes de polymère [2].

I.2.4. Classification selon l'architecture

I.2.4.1. Les structures des polymères

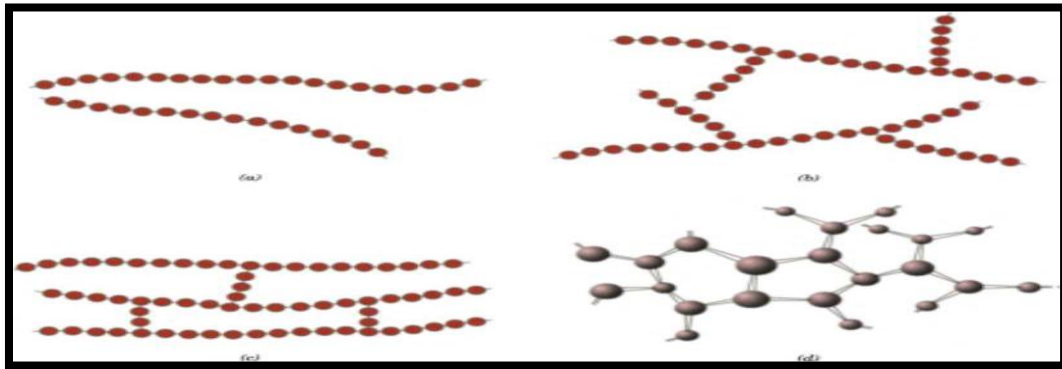


Figure I.8: (a) linéaire (b) ramifié (c) à liaisons transversales (d) réticulé 3D [10].

-1) Les Polymères linéaires

Polymères linéaires (ou monodimensionnels) sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes, pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. De tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (figure I.8) [7].

-2) Polymère réticulée

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau [1].

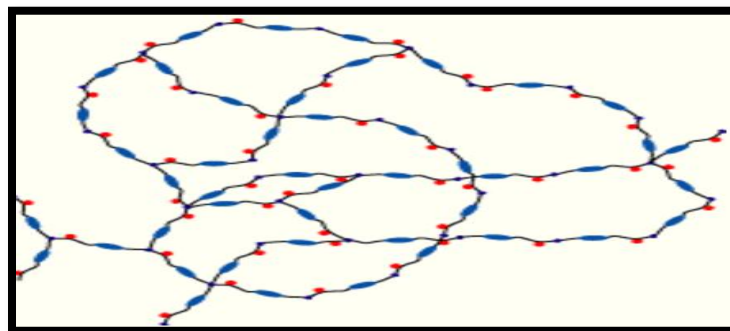


Figure I.9: Schéma d'une macromolécule (polymère) en réseau au réticulée [11].

-3) Polymères ramifiées

Le squelette d'une molécule linéaire peut comporter des branches latérales, c'est-à-dire d'autres petites molécules identiques branchées latéralement sur squelette de la chaîne principal. Ce sont les ramifications. Celles-ci caractérisées par leur nombre et leur taille. Dans ce cas, la macromolécule ramifiée comporte plusieurs extrémités (>2) [4].

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires [1].

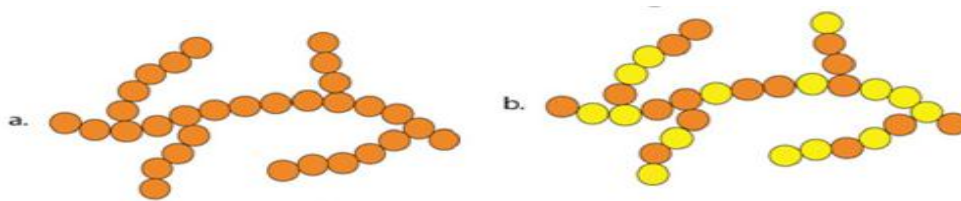


Figure I.10 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b) [1].

Il y'a autre structures des polymères on voir dans la figure suivant :

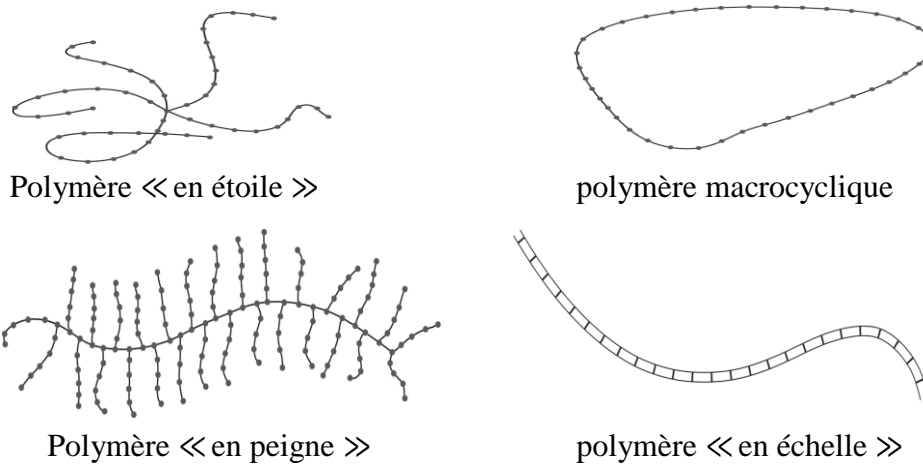


Figure I.11: Représentation schématique de différentes architectures macromoléculaires [7].

I.3. Les différents types d'état de polymères

En fonction de la structure physique des polymères, les états de polymères sont

L'état amorphe

L'état cristallin

L'état semi cristallin

I.3.1. L'état amorphe

L'état amorphe, dans lequel les arrangements moléculaires n'ont pas d'ordre prédéfini. Les macromolécules sont enchevêtrées en pelotes. Cette absence d'ordre engendre une absence de point de fusion, l'existence d'une température de transition

vitreuse qui marque le passage d'un état vitreux (où le matériau se comporte comme un verre, c'est-à-dire dur et cassant) à un état caoutchouteux (où les chaînes peuvent glisser plus facilement), ainsi qu'une transparence dans le visible comme cela est le cas du polystyrène « cristal » ou du poly (chlorure de vinyle) « cristal » qui sont tous deux amorphes. L'état amorphe orienté, où les arrangements moléculaires sont tous orientés dans la même direction. Ils sont transparents. En dessous de leur température de transition vitreuse (ramollissement) et l'on parle de verres organiques. Ils sont généralement peu résistant à la rupture. L'adjonction de particules d'élastomère permet de les rendre plus ductiles. Les chaînes macromoléculaires peuvent être orientées au cours de la mise en œuvre, ce qui leur confère des propriétés anisotropes [13].

1.3.2. L'état cristallin

L'état cristallin, les polymères cristallin : ils sont formés uniquement de zones cristallines [4], et il est caractérisé par un arrangement organisé des molécules. Les chaînes s'organisent de façon ordonnée et compacte. Le cristal polymère est décrit par son réseau et son motif. Le réseau caractérise la périodicité dans les trois directions de l'espace. Les principales caractéristiques de l'état cristallin sont une compacité supérieure à celle de la phase amorphe, l'existence d'un point de fusion et l'absence de transition vitreuse, une rigidité supérieure à celle de la phase amorphe [13].

1.3.3. L'état semi cristallin

L'état semi cristallin, les polymères semi-cristallins: ils sont constitués de phases cristallines donc organisées et de phases amorphes de désordre du même polymère. Leur microstructure est souvent complexe et, en conséquence, la description de leurs propriétés aussi. Leurs propriétés mécaniques sont généralement bonnes [13].

On rencontre généralement soit des polymères amorphes, soit des polymères semi-cristallins, qui ne peuvent pas cristalliser à 100%. Une partie du polymère reste non cristallisée après le refroidissement, c'est la phase amorphe. Nous pouvons alors définir le taux de cristallinité qui représente le pourcentage de phase cristalline [14,15].

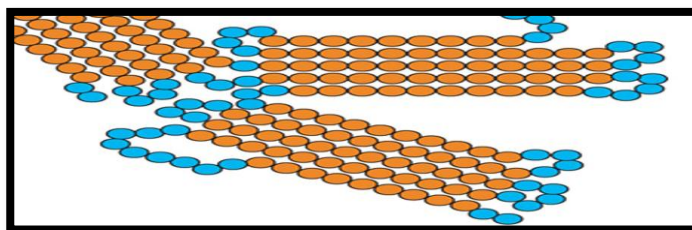


Figure I.12 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé [1].

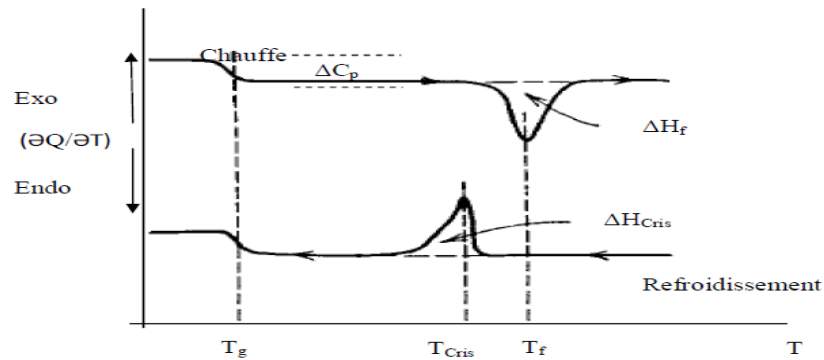


Figure I.13 : Thermogramme d'un polymère semi-cristallin [5].

I.4. Les applications des polymères

Les polymères sont utilisés pour un nombre extraordinaires d'applications à tous les échelons de la vie [3].

-Les différents domaines d'applications sont la construction mécanique, la robotique, L'énergétique ou encore l'aéronautique [16]. Voir tableau suivant:

Tableau I.1 : Les domaines d'application des polymères [16,3].

Domaines	Exemples d'applications
Automobile	Mousse de pare choc, finition intérieure, sièges, cache du moteur, garde boue, pneu, poignée de porte, volant, cadrans, réservoir,...
Avion	Sièges, bacs de rangements, roue d'atterrissage, poignées, aménagement du sol, tuyaux de ventilation, gilet de sauvetage,...
Eolienne	Pâles en composite, isolants, gaine des câbles
Chaîne de montage	Tapis roulant, guides, tuyaux, pièces isolantes, écrans, manettes,
Le secteur de la construction	Les portes, conduites d'eau et l'assainissement, peinture des murs des plan chaires et des plafonds, revêtement du sol.
Industrie de l'emballage	Bouteilles, pots de yaourt, boîtes aux lettres, problème thermique, gainage films vidéo.
Médecine et santé	Poches de sang, gants, lentilles, verres de lunettes, les organes artificiels, Seringues, industrie dentaire, prothèses, outils de chirurgie
Articles ménagers	Tupperware, poubelles, seaux, vaisselle.
Matériel électrique et électronique et les communications	Tension d'isolement, isolation, laveuses, ordinateurs et les caméras, Radio et télévision, téléphone.
Industrie au Tommobile	Système vitre claire, Tapie, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, Façades de téléviseurs, gainage de câbles.
Industrie textile	Vêtement, fibres textiles naturelles et synthétiques, sacs, skaï, similicuir, non tissés.
Sports-loisirs	Certaines parties des bâtiments, des avions et des bateaux, DVD, bandes magnétiques, Files de pêche et les cordons utilisés, piscines, coques de bateaux.
Industrie chimique	Tuyauterie, cuves, revêtements.
Le domaine alimentaire	Procédés de fabrication d'aliments, emballages (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boîtes à oeufs) ou industriel (flacons de détergent, sachets et sacs, casiers)...
Le matériel de maison	Meuble, vaisselle, accessoires... ; Utilisés en industrie pour maintenir le matériel d'une violente collision.

I.5. Propriété générale des polymères

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques [3].

Les polymères sont des matériaux qui couvrent une large plage de propriétés (Mécaniques, physiques, chimiques et optiques) [16]. Un polymère peut se présenter sous forme liquide (plus ou moins visqueux) ou solide à température ambiante. A l'état solide, il peut être utilisé comme matériau moyennant des propriétés mécaniques suffisantes, un polymère liquide à température ambiante peut être transformé en matériau s'il est réticulable, les élastomères sont des matériaux par réticulation de polymères linéaires liquides à température ambiante.

Les polymères ont un comportement viscoélastique. En effet, ils démontrent simultanément des propriétés élastiques et un caractère visqueux [9].

Lorsqu'on parle de propriété d'un matériau, on se réfère à la façon dont il réagit à une sollicitation. On pourrait aussi la nommer comme une sensibilité à cette stimulation, ou bien à l'inverse comme la stabilité et la résistance. Ainsi les propriétés thermiques décrivent le comportement du matériau vis-à-vis de la chaleur [17].

I.5.1. Les propriétés thermiques

On peut classer les polymères en deux types, en fonction de leur réaction à la chaleur, les thermodurcissables et les thermoplastiques [17].

I.5.2. Propriétés chimiques des polymères

La teneur en eau affecte les propriétés mécaniques des polyamides. La présence d'eau peut favoriser l'hydrolyse des polyesters (ainsi que la rupture des fibres de verres qu'ils contiennent éventuellement). Mais généralement les polymères sont peu affectés par les solutions salines, les acides faiblement dosés. En revanche ils sont pour la plupart sensibles aux solvants organiques (dérivés des pétroles...).

Compte-tenu de la diversité des polymères, il faut toujours spécifier au fabricant (via le fournisseur éventuellement) les conditions d'utilisation de son produit et l'associer au choix du meilleur produit ou compromis [13].

1.5.3. Propriétés physiques des polymères

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques, une des caractéristiques physiques générales des polymères est la masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion. La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone) [3]. Si l'on considère l'usage des matériaux polymères, on distingue deux classes : les polymères techniques et les polymères à usage structural. Les polymères techniques sont généralement produits en petites quantités pour leur propriété optique, électronique, physico-chimique, pharmaceutique, etc. Les polymères à usage structural sont formulés pour adapter leurs propriétés mécaniques à un usage donné. C'est essentiellement la rigidité et l'amortissement qui sont concernés. Bien sûr plusieurs propriétés peuvent être concernées simultanément, par exemple dans le cas des polymères transparents où de bonnes propriétés optiques et une moindre fragilité sont exigées. Les polymères sont de bons, voire très bons, isolants électriques et des isolants thermiques de qualité moyenne tant qu'ils ne forment pas de mousse [13].

1.5.4. Les propriétés électriques et électro-optiques

Les polymères sont largement utilisés comme isolants électriques, en particulier dans les circuits électroniques et les gaines de câbles électriques. Il existe aussi des polymères conducteurs, soit à l'état intrinsèque, soit parce qu'ils sont chargés de particules de carbone conductrices. Certaines molécules de polymères, rigides et allongées, sont susceptibles de s'orienter sous l'effet d'un champ électrique ; cet effet est utilisé dans des dispositifs d'affichage comportant des polymères de structure cristal-liquide : lorsque le champ n'est pas appliqué, les molécules sont en désordre local, le matériau est opaque et d'apparence laiteuse, lorsque le champ est appliqué, les molécules s'orientent dans la même direction et laissent passer la lumière le matériau devient transparent[17].

1.5.5. Propriétés mécaniques des polymères

Le succès des polymères provient en partie de la facilité avec laquelle on peut leur donner des formes voulues; d'autant plus à l'état fondu ils sont très malléables (très plastiques, d'où leur nom). En fait, cette plasticité varie dans une large gamme, des plus rigides, durs et cassants, aux plus mous (pâtes) ou élastiques (élastomères). Les

propriétés mécaniques décrivent leur comportement vis-à-vis des sollicitations mécaniques telles que pressions, étirements, torsions, frottements, chocs et effets de la pesanteur [17]. Les polymères thermoplastiques, à température ambiante, sont proches de leur température de ramollissement (T_g , T_f) et leur comportement mécanique est sensiblement affecté par la vitesse de sollicitation et la température. Ceci est lié à la thermo-activation et à la coopérativité des mouvements moléculaires. Tous les polymères thermoplastiques se rigidifient à basses température et retrouvent un comportement fragile. Une relativement basse température correspond à une sollicitation rapide, une relativement haute température correspond à une vitesse de sollicitation lente. Il s'agit de l'équivalence temps-température [13].

I.6. La température

La température de transition vitreuse " T_g " et la température de fusion " T_f " sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères. La température de transition vitreuse est particulièrement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement [3].

1) La température de transition vitreuse T_g

Qui est observée dans la phase amorphe du polymère [4].

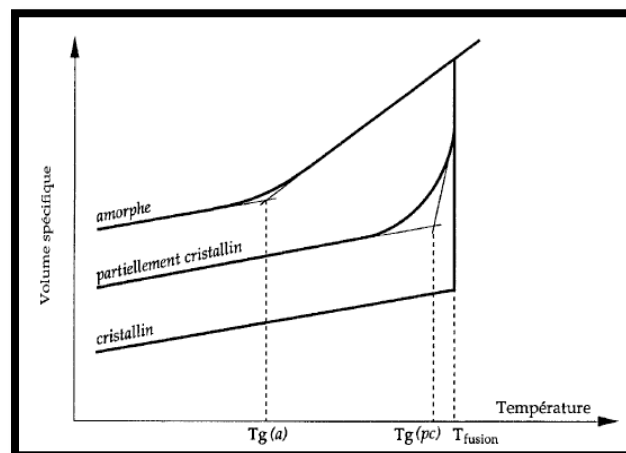


Figure I.14 : Représentation des températures T_g et T_f du polymère [10].

Pour la plupart des polymères, la température T_g marque la frontière entre 2 états fondamentaux:

L'état caoutchouteux: (mou, visqueuse, liquide) à haute Température. L'état vitreux:

(dur, cassant) à basse Température [10].

2) La température de fusion T_f

Qui ne concerne que la phase cristalline du polymère. Est définie comme la température moyenne de fusion des zones cristallines du polymère [4].

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température [3].

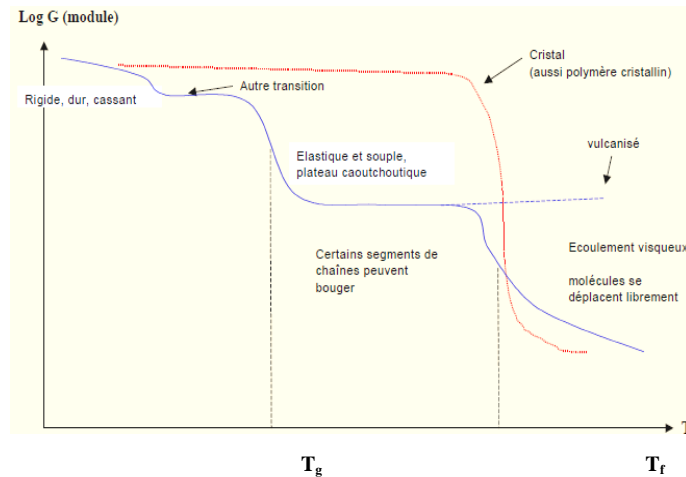


Figure I.15 : Représentation thermique (T_g et T_f) des différents l'état d'un polymère [2].

I.7. Masse molaire d'un polymère

Un polymère est défini par sa masse molaire en nombre M_n , en poids M_w et par son indice de polydispersité I_p ($=M_w/M_n$). Ces masses molaires rendent compte de la taille des chaînes tandis que l'indice de polydispersité rend compte de la distribution de la taille des chaînes [15]. Dans une macromolécule, les liaisons fortes covalentes assurent la cohésion entre chaque atome. Le squelette ainsi formé possède une certaine masse moléculaire. Dans le cas du polyéthylène linéaire, la macromolécule est obtenue par la répétition n fois du motif $-(CH_2)-$ de masse molaire M_m , n étant appelé degré de polymérisation. La masse moléculaire de la chaîne est donc $M = n M_m$. Cependant, les synthèses de polymères conduisent toujours à un mélange de macromolécules de longueurs différentes. Dès lors, un tel matériau se caractérise par une fonction de distribution des masses moléculaires $N_i = f(M_i)$, où N_i est le nombre de mole de l'espèce i de masse moléculaire M_i [18].

Un polymère comporte des macromolécules de taille différentes, chacune contenant en générale de 10^3 à 10^5 unités constitutives, toutes les molécules d'une taille donnée forment une espèce « i » [4]. La masse molaire d'une chaîne macromoléculaire est le

produit de la masse molaire du motif élémentaire par le nombre de motifs ou degré de polymérisation.

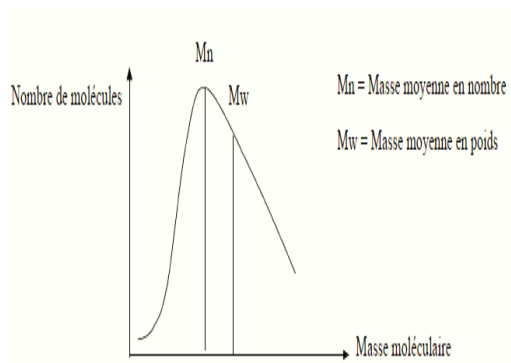
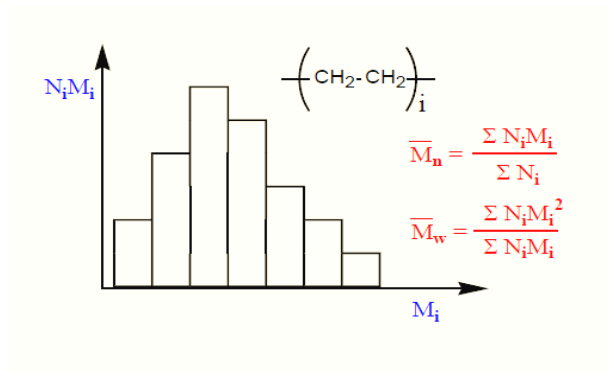


Figure I.16.: Représentation schématique les différentes masses molaires moyennes d'un polymère (polyéthylène) $\langle M_n \rangle$ et $\langle M_w \rangle$ et les masses molaires [2].

Les matériaux macromoléculaires comportent des molécules de masses différentes. Ils ont donc une distribution de masses molaires et il est nécessaire de définir différentes masses moyennes. Si N_i est le nombre de macromolécules de masse M_i [19], N_i et w_i sont les fonctions de distribution, normalisées telles que : $\sum_i w_i = 1$ on définit : [15].

$$n_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i} \text{ et } w_i = \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} \tag{I.1}$$

- la masse molaire moyenne en nombre :









$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \tag{I.2}$$

- la masse molaire moyenne en poids :


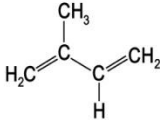
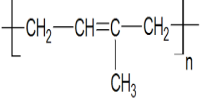

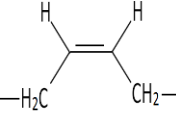
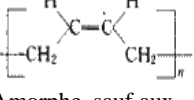

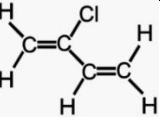
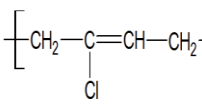
$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \tag{I.3}$$


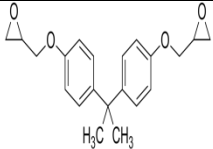
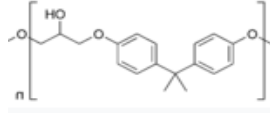

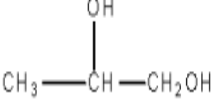
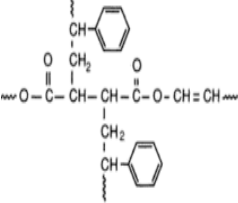

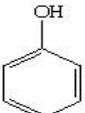
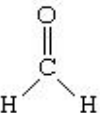
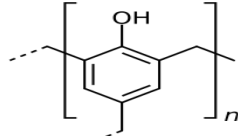
I.8. Les différents modèles de polymères [4, 7, 8]

Tableau I.2 : Les différents modèles d'un polymère.

Matériau : A-polymère thermoplastiques	Monomère	Représentation polymère	Température de transition vitreuse T _g (°C)	Les différentes utilisations
Polyéthylène(PE)  PEBD PEHD	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ éthène ou éthylène	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right)_n$ Partiellement cristallisé	≈ -80	Sac plastique, isolation électrique, Sac poubelle Bouteille de produit d'entretien Tubes, films minces, tasses Emballage.
Polypropylène (PP) 	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{CH}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$ Partiellement cristallisé	-20	Les mêmes applications que le PE, mais plus léger, plus rigide Plus résistant à la lumière.
Polytétrafluoréthylène (PTFE) 	$\begin{array}{c} \text{F} & & \text{F} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{F} & & \text{F} \end{array}$ TFE	$\left(\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \right)_n$ Partiellement cristallisé	-20	Téflon. Bon polymère pour la tenue à haute température, avec un coefficient de frottement et une adhésion très faibles. Poêles qui n'attachent pas, paliers, joints.
Polystyrène (PS) 	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \quad \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\left(\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \quad \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)_n$ Amorphe	100	Objet moulés bon marché. Incorporation de butadiène pour faire du polystyrène choc. Expandé au CO ₂ pour fabriquer les emballages courants (mousses)
Polychlorure vinyle(PVC) de 	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\left(\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right)_n$ Amorphe	80	Emploi dans le bâtiment (châssis de fenêtres...). rendu souple pour la fabrication du similicuir, de tuyaux, de vêtements. films minces. Revêtement de sol
Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) 	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\left[\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ Amorphe	105	Perspex, lucite, plexiglass, altoglass. Feuilles transparentes, moulages. Hublots d'avion, pare-brise feuilletés.
Nylon (polyamide 6) 	Diacide : $\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ & & \\ \text{C} & - & (\text{CH}_2)_4 & - & \text{C} \\ & & & & \\ \text{HO} & & & & \text{OH} \end{array}$ +Diamine : $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	$\left(\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ & & \\ \text{C} & - & (\text{CH}_2)_4 & - & \text{C} \\ & & & & \\ \text{NH} & - & (\text{CH}_2)_6 & - & \text{NH} \end{array} \right)_n$ Partiellement cristallisé à l'état étiré	371	Textiles, cordages, moulages. Corde de guitare
Polycarbonate (PC) 	$\begin{array}{c} \text{HO} & - & \text{C}_6\text{H}_4 & - & \text{C}(\text{CH}_3)_2 & - & \text{C}_6\text{H}_4 & - & \text{OH} \\ & & & & & & & & \end{array}$	$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$ Amorphe	140	Stable en température et bonne rigidité. Isolant électrique. Transparent. Electromécanique : prise, relais. Optique : appareils photos, CD. Matériel de protection : casque, pare brise...


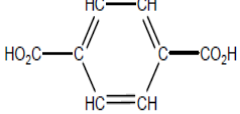
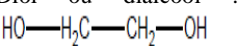
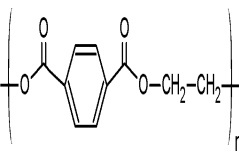
Matériau :	Monomère	Représentation	Température	Les différentes utilisations
------------	----------	----------------	-------------	------------------------------

Elastomère		d'un polymère	transition vitreuse T _g (°C)	
Polyisoprène (NR)(caoutchouc naturel) 		 Amorphe, sauf aux grandes déformations	-73	Caoutchouc naturel.
Polybutadiène (PBD) 		 Amorphe, sauf aux Grandes déformations	-100	Caoutchouc artificiel, pneumatique.
Polychloroprène 		 Amorphes, sauf aux Grandes Déformations	-40	Néoprène. Caoutchouc résistant au Pétrole, utilisé pour des joints D'étanchéité.

Matériau : thermodurcissables	Monomère	Représentation D'un polymère	Température de Transition Vitreuse T _g (°C)	Les différentes utilisations
Polyépoxyde (EP) 		 Amorphe	100 à 220	Composite à fibres de verre, adhésifs Couteux.
Polyester (UP)  Non saturé		 Amorphe	100 à 120	Composite à fibres de verre, Feuilletés Meilleur marché que les époxydes.
Phénol formaldéhyde (PF) (phénoplaste) 	Phénol  + Formaldéhyde 	 Amorphe	150 à 250	Bakélite, formica. Plutôt cassant.

Il existe d'autre matériau polymère: Les élastomères thermoplastiques par exemple le Polytéréphtalate d'éthylène (PET) ou PETE

Tableau I.3 : Représentation de polymère PET [8].

Matériau Les élastomères thermoplastiques	Monomère	Représentation D'un polymère	Température de Transition Vitreuse T_g (°C)	Les différentes utilisations
Polyester Exemple :PET (Polyéthylène téréphtalate) 	2 monomères : un diacide et un dialcool Diacide :  Diol ou dialcool : 		70	Bouteilles d'eau, de boissons gazeuses, de jus de fruits, d'huile de cuisine.....(transparent). Emballages jetables de toutes sortes, sac de cuisson, barquette alimentaire, emballages de cosmétiques. Fibres textile : Tergal, vêtement de sport, maillot de bain

I.9. Les techniques de mise en œuvre d'un polymère

Techniques industrielles de mise en œuvre des polymères Il y a trois techniques typiques:

- **Le moulage:** qui, à partir d'une matière fondue, donne un matériau aux propriétés isotropes.
- **L'extrusion:** qui fait passer une matière fluide par une filière et amène à un matériau très anisotrope.
- **Le calandrage:** qui consiste à faire passer une matière entre deux cylindres pour la lisser ou la lustrer

La technique est donc choisie en fonction du produit à obtenir. Le produit de base est le plus souvent sous forme de granulés.

L'analyse physico-chimique des polymères fait l'objet de plusieurs méthodes qui sont:

- ✓ Spectroscopie infrarouge **FTIR**.
- ✓ Analyse thermogravimétrique **ATG**.
- ✓ Analyse thermique différentielle **ATD**.

I.10. Le polyéthylène

Le polyéthylène est un matériau thermoplastique les plus simples et les moins chers et largement utilisé pour le stockage de produits chimique, du fait de sa faible réactivité chimique et de sa grande résistance physique, il est obtenu par polymérisation de l'éthylène (C_2H_4) menant à des macromolécules composées par la répétition du monomère CH_2 [18, 20, 21,]. Le PE est largement utilisé à cause de son faible coût, sa mise en œuvre aisée et de son important effet barrière pour l'humidité. Cependant le point faible de ce type de polymère reste son importante perméabilité à la plupart des solvants organiques et gaz [22]. Les polyéthylènes constituent aujourd'hui une grande

famille de produits présentant des caractéristiques très variée [5]. Du point de vue théorique, le polyéthylène se présente sous la forme d'une longue chaîne linéaire (-CH₂-) sans aucun branchement, on parle alors de polyéthylène. Ce polymère est difficile à mettre en œuvre par des procédés classiques, car au cours de polymérisation, des accidents surviennent et les unités monomères (-CH₂-CH₂-) ne s'enchaînent pas systématiquement de façon linéaire. Le polymère obtenu est alors une chaîne d'unités (-CH₂-) successives présentant des branchements plus ou moins longs et plus ou moins espacés. Ce phénomène peut être provoqué et contrôlé afin d'obtenir différents types de polyéthylène suivant les applications aux quelles on les destine. Pour cela plusieurs procédés de fabrication ont été développés, par exemple les procédés classiques des types radicalaires donneront des chaînes polymères avec de nombreuses de type « métallocène » ou Ziegler-Natta donneront des macromolécules quasi-linéaire :

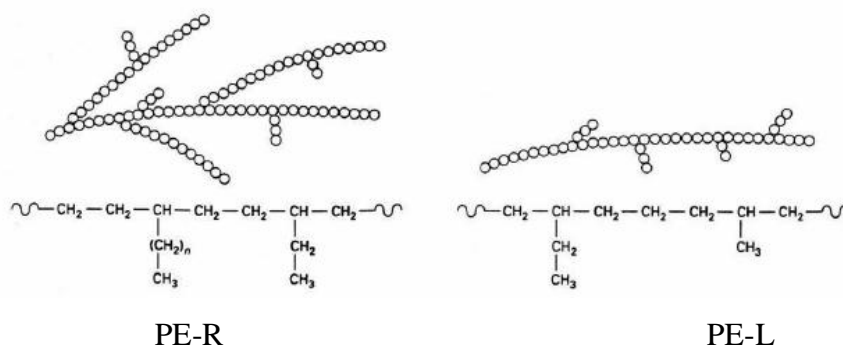


Figure I.17: schéma descriptif de différents types de polyéthylène. PE-R polyéthylène obtenu par procédés de type radicalaire, présentent des nombreuses ramifications. PE-L : polyéthylène quasi-linéaire obtenu à l'aide de catalyseur des types « métallocène » ou Ziegler-Natta [17].

Il existe différents types de polyéthylène (dont les homopolymères PEBD et PEHD) et des copolymères (PEBDL, plastomères)[20]. Elle est « le plastique aux multiples superlatifs. Le plus simple de par sa structure chimique, le plus produit, le plus transformé et consommé mais aussi le moins cher. C'est probablement le matériau auquel monsieur Tout-le-monde attribue spontanément le nom de plastique, en raison de sa mollesse. Partout où vous vous trouvez, dans les lieux ordinaires de la vie courante, vous le rencontrez... ».

Le polyéthylène (PE) est un polymère très répandu dans les applications de génie civil (géomembranes, gaines de ponts à haubans, tuyaux de conduites de gaz ou d'eau, etc...) en raison de son faible coût, de ses propriétés barrières à l'eau et au gaz naturel, ou encore de sa résistance à l'humidité et aux principaux agents chimiques. Cependant, en environnement extérieur, plusieurs facteurs tels que le lessivage par l'eau de pluie, les rayonnements ultra-violetts (UV) et les variations saisonnières de température peuvent entraîner une dégradation chimique du polymère et, à terme, sa fragilisation. La

durabilité des polyéthylènes a retenu l'attention de nombreuses équipes de recherche et donner lieu à la publication de dizaines d'ouvrages et de milliers d'articles. Malgré l'abondance de travaux relatifs à ce sujet, des zones d'ombre persistent sur les différents mécanismes de vieillissement et il n'existe pas encore de méthodologie générale de prédiction de la durée de vie dans ce domaine [23]. Ce n'est alors pas étonnant que le PE soit l'objet de très nombreuses études depuis le début du XXe siècle. Par une recherche sur le site Web Of Science, il apparaît que de nos jours, le nombre d'articles scientifiques parus depuis 1969 sur le PE s'élève à 97162 (voir Figure I.18) Curieusement, même s'il peut être envisagé que tout a déjà été étudié sur le PE, il apparaît que le nombre d'études liées à sa compréhension ne cesse de croître [24].

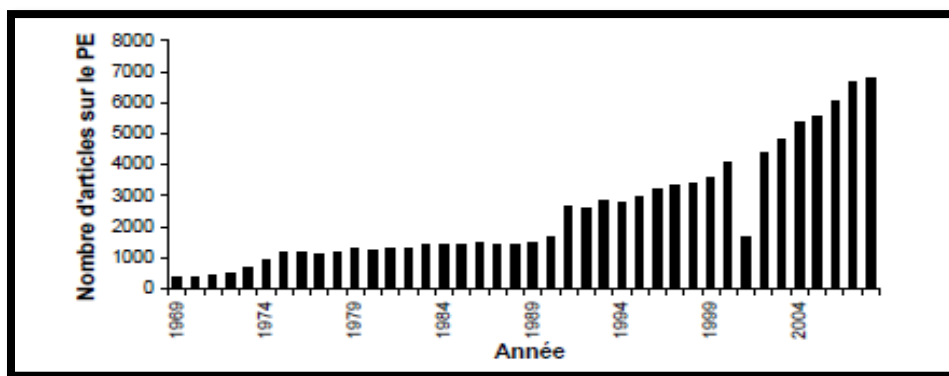


Figure I.18 : Nombre d'articles scientifiques traitant du PE sortis chaque année [24].

La molécule de polyéthylène peut comporter jusqu'à 50.000 atomes de carbone liés les uns aux autres par des liaisons covalentes [4].

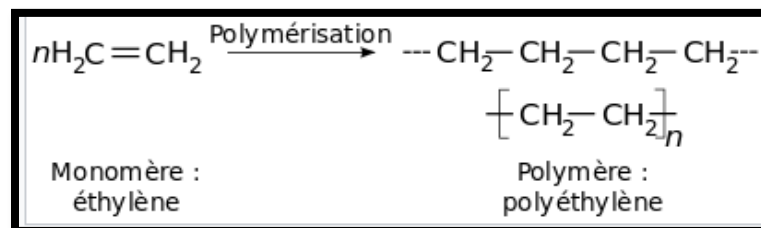


Figure I.19 : Polymérisation de Polyéthylène [20].

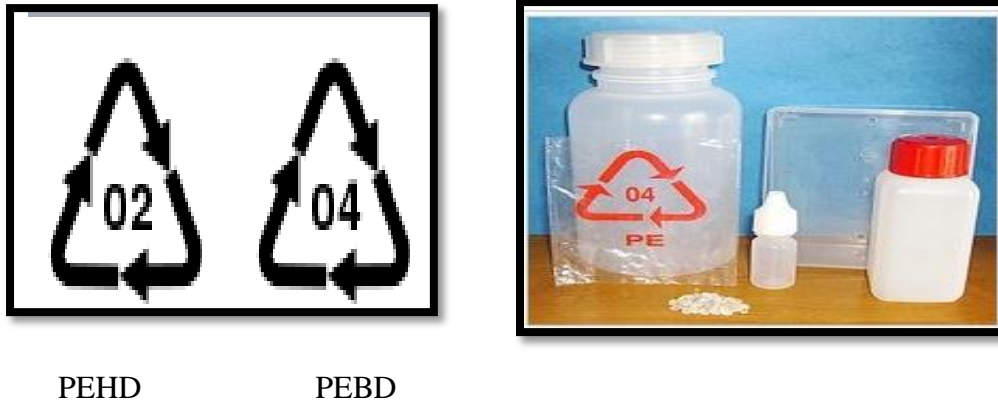
Où l'on nomme n degré de polymérisation. Le monomère d'éthylène comporte une double liaison carbone/carbone (C = C) [6].

Energie de la liaison C-H \approx 4.4 eV

Energie de la liaison C-C \approx 3.7 eV

Le Polyéthylène trouve son utilité dans un grand nombre d'applications domestiques et industrielles, en tant que des tupperware, dans la tuyauterie, et pour l'isolation de

câbles mais sa grande résistance et rigidité permettent aussi l'utilisation du polyéthylène en tant que pièces mécaniques dans des roulements etc. Mais il ne faut pas oublier les sacs en plastiques constitués par du LDPE (low density polyéthylène) ou en français PEBD (polyéthylène basse densité). Cet arrangement fut découvert par accident en 1935 par Eric Fawcett [6].



PEHD

PEBD

Figure 1.20 : PEBD et PEHD mis en forme : film et objets moulés (la boîte est en polypropylène, PP) [20].

1.10.2. Le cas du polyéthylène basse densité

Le polyéthylène basse densité (PEBD) a été inventé en 1933 par les ingénieurs anglais E.W. Fawcett et R.O.Gibson de la firme ICI. Ce polymère thermoplastique de grande consommation est obtenu par polymérisation radicalaire de l'éthylène (ou éthène) en opérant sous très haute pression (1800 à 3000 bars) à environ 200 °C. Cette polyoléfine est souple, mais elle possède une faible résistance mécanique. Les principales applications du PEBD sont donc des produits souples : sacs poubelles, films, sachets, récipients souples, etc. sa température d'utilisations est pour de courtes durées de 75 °C (voire 90 °C) donc non compatible avec une micro-onde. sa densité est de 0.92, sa capacité calorifique est entre 1900 et 2300 J.K⁻¹.Kg⁻¹, sa température de fusion se situe vers 100 °C [9]. L'utilisation essentielle des PEBD est à 60% une production de films par extrusion soufflage, Plus communément appelée soufflage de gaine. Le polyéthylène basse densité radicalaire (PEBD), constitué de macromolécules très ramifiées. La masse volumique à l'état solide varie de 915 à 935 kg/m³, ce qui correspond à des taux de cristallinité de l'ordre de 35% et des modules en flexion de l'ordre de 0,4 GPa. Ce matériau a de bonnes propriétés de résistance aux chocs, ce qui en fait un bon candidat pour les applications en emballages. Les procédés utilisés pour la mise en forme sont essentiellement l'extrusion-soufflage et l'extrusion de film à plat (caste film).

L'excellente processabilité du polyéthylène basse densité radicalaire fait que ce produit est toujours largement utilisé [19].

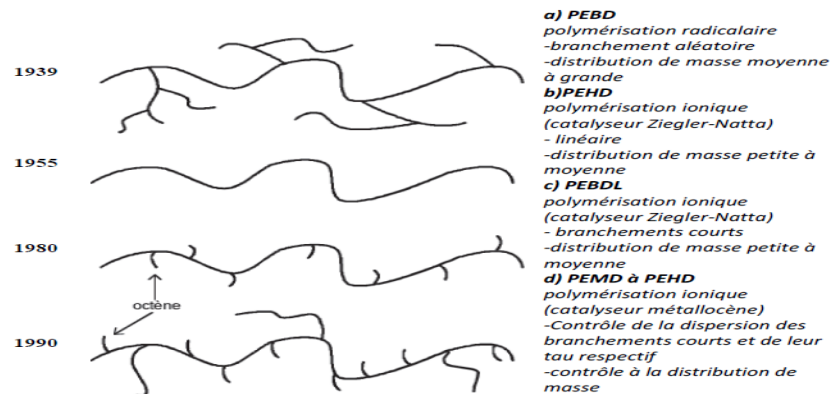


Figure I.21: Evolution du mode de synthèse du polyéthylène [24].

I.11. Les adjuvants

Le terme « adjuvant » dérive du latin *adjuvare* qui signifie aider, assister. Il désigne toute substance capable d'augmenter l'intensité de la réponse immunitaire dirigée contre un antigène administré simultanément [25].

Les adjuvants sont des produits en général organiques, que l'on mélange aux polymères pour modifier leurs propriétés physiques (par exemple plastifiants) ou chimiques (par exemple stabilisants). Quelque soit le type d'adjuvant on est amené à prendre en considération les critères suivantes : [3]

- Performances propres.
- Compatibilité avec la mise en œuvre (en particulier thermostabilité et faible volatilité).
- Compatibilité avec les adjuvants et avec l'usage (par exemple non toxicité).
- Tenue à long terme (résistance à la migration).
- Rapport performance / prix [3].

I.11.1. Les plastifiants

Un plastifiant est un solvant lourd qui, incorporé aux polymères, détruit partiellement les interactions entre chaînes responsables de la cohésion mécanique et transforme un matériau initialement rigide en matériau souple, flexible [3].

I.11.2. Les stabilisants

Ces produits sont destinés à prévenir les effets néfastes de la chaleur, de la lumière et de l'oxygène, sur la macromolécule. Exposées à des températures élevées, à des produits chimiques oxydants ou aux rayons UV, les matières plastiques risquent de s'abîmer et de se dégrader [26]. Les actions des stabilisants sont celles des fonctions chimiques (phénoliques, amines, ...) présentes dans leurs molécules, mais la structure moléculaire plus ou moins complexe qui les porte influe sur leur efficacité en jouant sur la fusibilité, la compatibilité, la diffusibilité et l'extractibilité du stabilisant [3]. Le rôle de la stabilisation est double : fixer le chlorure d'hydrogène libéré pour empêcher la réaction auto catalytique ; réagir sur les liaisons insaturées pour supprimer les structures polygéniques ; Les principaux stabilisants sont à base de :

-1. **Plomb** utilisé principalement pour la fabrication de tuyaux et profilés rigides pour le bâtiment et d'isolants de câbles électriques ;

-2. **calcium/zinc** fréquemment associés à d'autres stabilisants d'origine soit minérale (magnésium, aluminium), soit organique ;

-3. **baryum/cadmium** présentent une très bonne résistance chimique aux températures élevées et confèrent au PVC une excellente stabilité dans le temps [26].

1.11.3. Les charges

Des charges sont parfois utilisées afin de réduire le prix de revient des mélanges, d'en accroître la résistance au feu ou de renforcer certaines autres propriétés physiques [3]. Les charges les plus utilisées sont :

La craie, les carbonates de calcium (naturels ou précipités), les kaolins calcinés, le talc, les dolomies [26], Le PVC contient jusqu'à 50 % de charges. Celles-ci ne présentent aucun danger pour la santé ou l'environnement [3].

1.11.4. Les lubrifiants

Les lubrifiants facilitent la transformation du polymère, ils sont généralement classés en lubrifiants externes et lubrifiants internes. Il s'agit de cires organiques d'alcools gras, d'acides gras, d'esters et de sels métalliques. Ils ne présentent aucun risque pour la santé [3].

1.11.5. Les additifs

Les additifs sont des matières qui, ajoutées à un polymère, modifient ses propriétés ou ses caractéristiques. Il existe une grande variété d'additifs pour une multitude de fonctions : développer ou étendre les propriétés des thermoplastiques, améliorer leur transformation, modifier leur aspect ou augmenter leur résistance à l'environnement extérieur. Cette action sur les caractéristiques et les propriétés des emballages thermoplastiques s'opère de plusieurs manières : ils peuvent apporter une protection contre les rayons ultraviolets et l'oxygène pour étendre la durée de vie du produit ; ils peuvent aussi faciliter le processus de fabrication du polymère et améliorer l'apparence de l'emballage et par extension l'attractivité du produit. Deux principales classes d'additifs sont à prendre en compte : les stabilisants et les adjuvants technologiques [3].

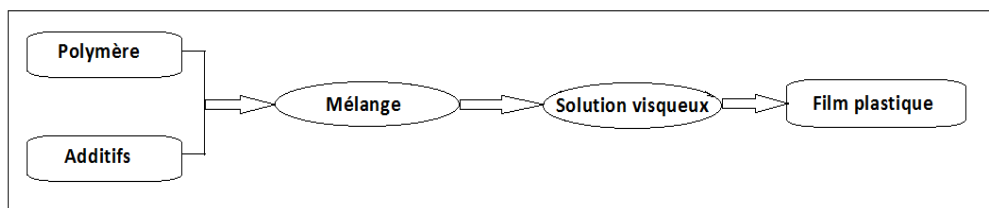


Figure I.22 : Schéma représentant la technique du mélange polymère avec additifs [3].

1.11.6. Colorants et pigments

Les pigments sont additionnés aux matières plastiques à des concentrations de 0,1 à 4 % [3].

Ajoutés à faibles doses en général, ces adjuvants permettent d'obtenir des produits de toutes les couleurs très étendue [3,26]. Ils se classent en plusieurs catégories :

- pigments minéraux (oxydes métalliques, de titane, de fer, de chrome, de manganèse, de cobalt, etc...).

- Composés organométalliques (phtalocyanine de cuivre, etc...).

- Noirs de carbone ;

- Pigments métallisés.

- Des colorants organiques (azoïques, anthraquinoniques) [3].

Contrairement aux colorants, les pigments sont insolubles dans le polymère et se retrouvent sous forme de suspension de particules dans le produit fini [26].

1.12. Propriétés générales du polyéthylène

Les nombreux processus de la synthèse du polyéthylène PE développés pendant ces soixante dernières années mènent à une grande plage de matériaux ayant des propriétés spécifiques. L'architecture chimique obtenue commande directement les propriétés

rhéologiques et physiques. En 2000, la quantité produite de plastiques synthétiques était de 180 millions de tonnes. Le PE à lui seul a constitué un quart de cette production en raison de ses coûts bas de fabrication, de ses propriétés physiques et mécaniques compatibles avec beaucoup d'applications de la vie quotidienne [24].

Chapitre II

La diffusion et la

perméation

II.1. Diffusion

Le terme diffusion fait référence à une notion de « distribution », de mise à disposition, diffusion d'un produit, d'une information, en physique, la diffusion désigne quatre phénomènes distincts :

- La propagation des ondes lorsque celles-ci rencontrent un obstacle (notamment de la lumière).
- La migration d'espèces chimiques dans un milieu.
- La diffusion, ou transfert de la chaleur entre deux régions d'un même milieu ou entre deux milieux en contact sans déplacement appréciable de matière.
- La déviation d'une particule lors d'une interaction [17].

Le phénomène de diffusion est le processus responsable du déplacement de la matière d'un point d'un système vers un autre point. Pour les gaz cette diffusion est la plus rapide (environ 10^{-3} m.s^{-1}), Elle diminue en passant aux liquides (environ 10^{-5} m/s^{-1}) et aux petits solutés dans les solides (environ 10^{-9} m/s^{-1}) [22], par exemple comme : Un morceau de sucre dans l'eau subit une dissolution graduelle en fonction du temps et se répartit à travers tout le volume [27]. La diffusion est le processus par lequel une molécule va traverser une phase polymère par une succession de mouvements aléatoires. C'est une grandeur dynamique qui reflète la mobilité de la molécule au sein du polymère [28].

La solution de l'équation de Fick a fait l'objet de nombreuses études. Dans de nombreux cas la grandeur étudiée est la fraction massique du perméant présente dans le polymère :

$$M_t = \int_{-\infty}^{+\infty} C \cdot dx \quad \text{II.1}$$

Où C est la concentration dans une couche élémentaire dx à l'abscisse x [29].

La première loi de Fick établit, en régime permanent, une dépendance linéaire entre le flux et le gradient de concentration ∇C de part et d'autre de la membrane :

$$J = -D \cdot \nabla C \quad \text{II.2}$$

Dans l'étude de la diffusion de solvants dans les polymères, différents comportements peuvent être observés. La diffusion du solvant est liée aux propriétés physiques du polymère et aux interactions entre le polymère et le solvant. proposé une classification fondée sur les vitesses relatives de diffusion et de relaxation du polymère. Selon les cas de figure, ces auteurs distinguent une diffusion soit Fickienne (Cas I), soit non Fickienne (Cas II) ou soit une diffusion anormale. La quantité du solvant absorbée par unité de surface de polymère et par unité de temps t, M_t, M_∞ , est représentée par :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k \cdot t^n \quad \text{II.3}$$

Où M_t : Quantité de matière absorbée

M_∞ : Quantité de matière absorbée à l'équilibre

k : Constante

n : Paramètre qui varie selon le mode de sorption

n un paramètre relié au mécanisme de diffusion dont la valeur peut être comprise entre $\frac{1}{2}$ et 1. L'équation peut être utilisée pour décrire le comportement diffusionnel du solvant pour n'importe quel système polymère / pénétrant quelle que soient la température et l'activité du pénétrant. La nature des interactions polymère-soluté est prépondérante dans la cinétique des phénomènes de transport au sein d'une matrice polymère. L'état du polymère permet de distinguer trois cas de régimes : [28]

A) Diffusion Fickienne ou Cas I

Le Cas I est généralement observé quand on travaille au dessus de la température de Transition vitreuse (T_g) [22]. La vitesse de diffusion est très lente par rapport à la vitesse de relaxation du polymère. Le régime stationnaire est très vite établi [28]. Quand le polymère est à l'état caoutchoutique, les chaînes Macromoléculaires ont une mobilité élevée qui permet une diffusion du solvant facilitée. Donc la vitesse de relaxation du polymère est supérieure à la vitesse de diffusion du solvant.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k \cdot t^{1/2} \quad \text{II.4}$$

Cet exemple de diffusion peut être observé en dessous de la valeur de T_g en ajoutant un plastifiant au milieu. Étude la diffusion du méthanol dans le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) en fonction de la concentration de l'eau. Ils ont trouvé que la vitesse de diffusion augmentait avec l'augmentation de la concentration de l'eau et que la diffusion du méthanol passait du Cas II au Cas I à partir d'une certaine teneur en eau [22].

B) Diffusion non Fickienne

Ce cas est principalement observé pour les polymères vitreux, quand la température de l'étude est en dessous de T_g . On observe deux cas de diffusion non-Fickienne : Cas II ($n = 1$) [22].

La diffusion non-fickienne correspond à une vitesse de diffusion très rapide par rapport aux cinétiques de relaxation du polymère. Une forte dépendance aux cinétiques de gonflement de la matrice est à considérer dans les phénomènes d'absorption [28].

C) La diffusion anormale

Où les vitesses de diffusion et de relaxation des chaînes de polymères sont comparables, la diffusion est alors fortement affectée par les micro-vides présents au sein de la matrice et par la structure géométrique du polymère [28]. Et diffusion anormale ($1/2 < n < 1$). La principale différence entre les deux situations trouve son origine dans la vitesse de diffusion. Dans le cas II, la vitesse de diffusion est plus rapide que la vitesse de relaxation du polymère, alors que dans la diffusion anormale ces deux vitesses sont de même ordre de grandeur. La diffusion du méthanol dans le PMMA obéit au Cas II à la température ambiante [22]. En général l'étape de diffusion est le facteur limitant dans le transfert de matière.

Cette diffusion, pour une température constante, est un phénomène complexe qui dépend fortement de la concentration locale en solvant dans le film polymère et donc du degré de gonflement de ce dernier. Ce qui veut dire que le coefficient de diffusion varie à son tour entre l'amont et l'aval du film polymère. En conséquence, cela reste un défi de comprendre, prédire et contrôler la diffusion des molécules à travers un matériau polymère [22].

II.2. La solubilité S

La solubilité est une propriété d'équilibre. Elle quantifie la quantité de gaz absorbée au sein du matériau en contact avec une phase gazeuse [28].

A température fixée, Si l'on considère une relation linéaire entre la pression de gaz et sa concentration à l'interface (Loi de Henry), l'équation suivante s'applique par : [30]

$$C = S.P \quad \text{II.5}$$

De manière courante, la concentration est exprimée en $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$ (polymère) où (STP) désigne les conditions standard de température et de pression pour le gaz, soit 273 K et 1atm. Par conséquent, la solubilité est exprimée en $\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3.\text{MPa})$. La solubilité dépend de la concentration ou de la pression (S(P)). A faible concentration, l'équation (II.5) se ramène à la loi de Henry et la solubilité est alors indépendante de la concentration ou de la pression. A haute pression, plusieurs modes d'absorption peuvent intervenir, la solubilité peut alors varier avec la pression [28].

II.2. Coefficient de solubilité

Le coefficient de solubilité S qui caractérise le phénomène de sorption peut alors être associé à la constante d'équilibre de la distribution des molécules de perméant entre la phase polymère et l'extérieur [29]. Le coefficient de solubilité S traduit l'affinité du pénétrant pour le film polymère, c'est un paramètre thermodynamique. A une température donnée, la concentration C d'espèces dissoutes à l'équilibre dans un polymère est reliée à la pression P selon l'équation suivante : [31]

$$S = \frac{C}{p} \quad \text{II.6}$$

Avec C : La concentration de perméant dans le polymère

p : La pression extérieure en perméant.

On exprime S en : $\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3 \cdot \text{cm}}$ [31].

L'étude des variations de la fraction massique absorbée par le polymère en fonction de la pression du perméant permet de représenter les cinq modes sorption qui existent [29].

La diffusion est le processus par lequel une molécule va traverser une phase Polymère par une succession de mouvements aléatoires. C'est une grandeur Dynamique qui reflète la mobilité de la molécule au sein du polymère [28]. Généralement, le transport de petites molécules à travers une membrane polymère est régi par les lois de Fick établies en 1855 qui décrivent le transfert de matière et qui ont été inspirées des équations de Fourier concernant les transferts de chaleur dans un matériau [31]. La diffusion est régie par les lois de Fick qui suppose que le phénomène est formellement identique à la propagation de la chaleur dans un conducteur. La loi de Fick s'écrit : [29]

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = -D \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} \cdot S \quad \text{II.7}$$

Où D est le coefficient de diffusion, que l'on peut définir comme étant : La quantité de substance m , exprimée en gramme, qui traverse une aire S de 1 cm^2 en 1 seconde, lorsque la concentration C varie de 1 g par cm^3 sur un déplacement x de 1 cm . L'unité de ce facteur est cm^2/s [29].

Il est alors possible de définir le flux local $J(x,t)$ par :

$$J(x,t) = \frac{dm}{dt} \cdot \frac{1}{S} \quad \text{II.8}$$

Où encore à partir de la concentration par rapport au gradient local de la densité de flux

$$J(x,t) = \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad \text{II.9}$$

Il postule la proportionnalité entre le taux de transfert de matière par unité de surface (noté J) et le gradient de concentration $\partial C/\partial x$ suivant la direction normale à la surface. En présence de ce gradient de concentration, on admet qu'il s'établit un flux de particules dans le sens descendant du gradient, et que ce flux est proportionnel au gradient correspondant [9].

La première loi de Fick établit une relation linéaire entre le flux de matière J traversant la membrane et le gradient de concentration existant. Dans le cas d'un film mince où l'on considère une seule direction de l'espace pour la diffusion (direction x allant de la face amont à la face aval de la membrane) [31], Fick a proposé dès 1855 le premier modèle quantitatif pour la diffusion des espèces [17].

La première loi de Fick est l'équation la plus couramment utilisée pour décrire le transport d'un gaz à travers un film polymère dans le cas idéal (gaz simples et non plastifiants). Le flux spécifique J du gaz perméant est égal à:[30]

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{II.10}$$

Avec :

J: Flux d'espèces diffusantes par unité de temps et par unité de surface ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

C: Concentration volumique locale de l'espèce diffusante (cm^3)

D: Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

x : fraction de l'épaisseur du film (m)

La diffusion est effectuée de la concentration supérieur à la concentration inférieur et donc ce gradient prend le signe (-) indique que le flux augmente, et dc : c'est la variation de concentration.

Le coefficient de proportionnalité D représente, par définition, le coefficient de diffusion ou diffusivité. Le flux est exprimé en nombre de particules ou de moles traversant l'unité d'aire par unité de temps. Il s'ensuit que D a pour dimensions $L^2 T^{-1}$. Il est généralement exprimé en $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ou en $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ [17].

Le coefficient de diffusion D dépend de la nature des particules qui diffusent et de celles de milieu dans le quel ces particules se déplacent. Par exemple : [32]

Tableau II.1 : Les différents le coefficient de diffusion D [32].

	T (K)	D (m ² .s ⁻¹)
NaCl dans l'eau	298	1,9 × 10 ⁻⁹
Sucre dans l'eau	298	0,52 × 10 ⁻⁹
Oxygène dans l'air	273	1,78 × 10 ⁻⁵
Aluminium dans le cuivre	298	1,30 × 10 ⁻³⁰
Vapeur d'eau dans l'air	273	1,78 × 10 ⁻⁵

Dans le cas des régimes non permanents (où le gradient de concentration dépend du temps) on a la deuxième loi de Fick: [29]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{II.11}$$

Dans le cas d'un régime non permanent où le flux de particules varie avec le temps et la profondeur, l'équation générale de la diffusion devient une équation partielle du second ordre [33].

Si D est constant dans l'épaisseur du polymère, l'équation précédente s'écrira : [29]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{II.12}$$

Une conséquence importante de la deuxième loi de Fick est que sa solution, la fonction $C(x,t)$ dépend des conditions initiales et des conditions aux limites qui sont imposées par l'expérience [33].



Figure II.1 : Le principe de la diffusion [32].

Le coefficient de diffusion D dépend de la température et la pression.

II.3. Les différents modes de sorption

La solubilisation de gaz dans une matrice polymère peut se faire selon différents modes, parfois simultanément. La proportion de chacun de ces modes dans l'absorption d'un gaz varie en fonction, entre autres, de la température, de la concentration ou de l'état de gonflement du polymère. Il existe cinq grands modes de sorption : Henry, Langmuir, Dual-mode, Flory-Huggins et BET (Brunauer, Emmett, Teller). Chacun de ces modes correspond à des interactions dominantes. Le tableau suivant fait la synthèse de tous ces modes et leurs interactions prépondérantes associées [28].

Tableau II.2 : Les différents modes d'absorption et leurs interactions associées [28].

Mode de sorption	Interaction prépondérante
Henry	Polymère-Polymère
Langmuir	Polymère-Gaz
Dual-mode	Combinaison Henry et Langmuir
Flory-Huggins	Gaz-Gaz
BET	Combinaison de Langmuir et Flory-Huggins

II.3.1. Le mode de Henry

C'est le mode de sorption le plus simple, il se produit lorsque les interactions polymère/perméant et perméant/perméant sont faibles relativement aux interactions polymère/polymère [29]. Le gaz est considéré comme idéal. Comme il a été dit précédemment, la concentration est linéairement dépendante de la pression (équation II.5) [28]

La solubilité est constante. Les interactions gaz-gaz et les interactions gaz polymère sont faibles par rapport aux interactions polymère-polymère, ce qui est vrai à basse pression [28]. Ce type de comportement est observé quand des gaz permanents (O₂, N₂, CO₂, etc.) sont absorbés par un polymère amorphe à basse pression (p < 1 atm) et provient de la très faible solubilité du gaz dans la matrice polymère (solubilité < 0.2 %) [29].

II.3.2. Le mode de Langmuir

Ce type de sorption est caractéristique d'une sorption qui se produit dans des sites spécifiques, ce qui conduit à une immobilisation des molécules de perméant dans des microcavités du matériau polymère [29].

Les interactions prépondérantes sont les interactions gaz-polymère. Les molécules de gaz se placent dans des sites privilégiés de la matrice. Une fois ces sites remplis, seule une faible quantité de molécules de gaz peut se solubiliser dans la matrice. La concentration est donnée par la relation :

$$C_{sorbée} = \frac{C_{sat}bp}{1+bp} \tag{II.13}$$

Avec C_{sat} : Concentration de saturation

b : Constante d'affinité

p : pression

Par exemple comme lorsque des colorants sont absorbés dans des polymères ioniques ou dans des polymères contenant des groupements polaires, un autre exemple est l'absorption de gaz par un polymère contenant des particules de silice [29].

II.3.3. Le mode Dual-mode

Ce mode suppose l'existence de deux populations de molécules de gaz. Il combine les deux modes décrits précédemment et n'est valable que pour des pressions de gaz modérées, en l'absence d'interactions fortes. Il a été introduit pour décrire l'absorption de gaz dans des polymères vitreux [28]. Ainsi, on obtient : [29]

$$C_{sorbée} = Sp + \frac{C_{sat} \cdot bp}{1 + bp} \tag{II.14}$$

- Avec S : Coefficient de solubilité
- C_{sat} : Concentration de saturation
- b : Constante d'affinité
- p : Pression

II.3.4. Le mode de Flory-Huggins

Dans ce mode, les interactions gaz-gaz sont fortes par rapport aux interactions gaz-polymère. La solubilité augmente avec la pression. Deux interprétations permettent d'expliquer ce comportement : soit le polymère est plastifié par le gaz solubilisé, ce qui éloigne les chaînes les unes des autres et crée des vides où se solubilisent les molécules de gaz, soit des agrégats de gaz se forment au sein de la matrice (agrégats d'eau dans un polymère hydrophobe par exemple) [28]. La solubilité est donnée par la relation : [29]

$$\ln\left(\frac{P_i}{P_i^0}\right) = \ln(\Phi_i) + (1 - \Phi_i) + \chi(1 - \Phi_i)^2 \tag{II.15}$$

- Avec p_i : Pression en vapeur de perméant
- p_i⁰ : Pression de vapeur saturante
- Φ_i : Fraction volumique en perméant
- χ : Paramètre d'interaction polymère perméant
- Si Φ_i ≈ 0 ; on aura :

$$\Phi_i = \frac{P_i}{P_i^0} \cdot \exp(-(1 + \chi)) \tag{II.16}$$

II.3.5. Le mode BET

Ce mode est la combinaison du mode de Langmuir et de celui de Flory-Huggins. Les molécules de gaz remplissent les sites spécifiques de la matrice polymère puis des clusters se forment au fur et à mesure que la concentration augmente [28].

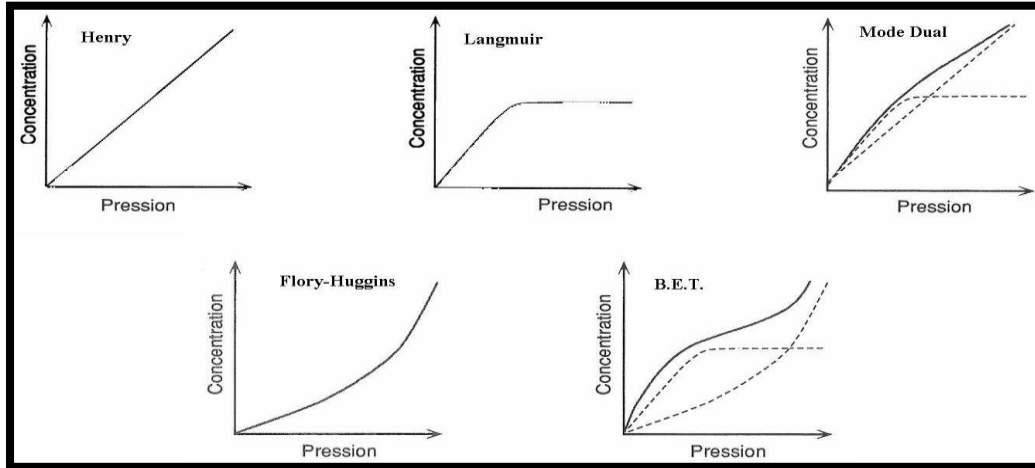


Figure II.2 : Courbes concentration-pression pour les différents modes d'absorption [28].

II.4. Influence de la température

La dépendance du facteur de solubilité avec la température, comme pour la diffusion, peut s'écrire sous la forme d'une loi d'Arrhenius, on aura donc : [29]

$$Pe = Pe_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{pe}}{RT}\right) \quad \text{II.17}$$

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad \text{II.18}$$

$$S = S_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad \text{II.19}$$

Où Pe_0 , D_0 et S_0 sont des constantes et R la constante des gaz parfaits [28], et T la température absolue. Pour un polymère donné, l'énergie d'activation sera plus faible dans l'état vitreux ($T < T_g$) et plus élevée dans l'état caoutchoutique ($T > T_g$). Cependant les variations du coefficient de diffusion seront relativement plus importantes dans l'état vitreux que dans l'état caoutchoutique. Les données obtenues par Mears et al. Pour la diffusion de l'hydrogène, l'hélium, l'oxygène, le néon et l'argon à travers le PVC constituent une bonne illustration de ces considérations [29]. E_{pe} est l'énergie d'activation du processus de perméation et est égal à la somme de E_D , l'énergie d'activation de la diffusion, et de ΔH_s , l'enthalpie molaire de solubilisation.

$$E_{pe} = E_D + \Delta H_s \quad \text{II.20}$$

Le signe et l'amplitude de E_{pe} dépendent des signes et des valeurs relatifs de E_D et ΔH_s . Comme la diffusion augmente toujours avec la température, E_D est toujours positif [28]. A l'inverse, ΔH_s dépend de la nature des interactions gaz/polymère. On peut décomposer la solubilisation en deux étapes : la condensation de la phase gaz en phase liquide et le mélange du gaz condensé avec le polymère. On introduit alors l'enthalpie molaire de condensation ΔH_{cond} et l'enthalpie molaire partielle de mélange $\Delta H_{mél}$:

$$\Delta H_s = \Delta H_{cond} + \Delta H_{mél} \quad \text{II.21}$$

Où ΔH_{cond} : Enthalpie de condensation du perméant

$\Delta H_{mél}$: Enthalpie molaire de mélange perméant polymère

R : La constante des gaz parfaits

La variation de la solubilité avec la température dépend alors du signe du terme ΔH_s . Dans le cas des liquides on considère généralement que la solubilité augmente avec la température [32].

Pour des gaz supercritiques à température ambiante, CH_4 par exemple, il est raisonnable de considérer que l'enthalpie de condensation est très faible, voire inexistante. ΔH_s dépend alors de la valeur de l'enthalpie de mélange $\Delta H_{mél}$. Le processus de mélange étant plutôt endothermique (sauf interactions fortes entre le soluté et le polymère), $\Delta H_{mél}$ est positif et donc la solubilité, et la perméabilité, augmentent avec la température d'après les équations (II.17 et II.19). Pour des gaz sous critiques à température ambiante, comme CO_2 , H_2S ou les hydrocarbures (hormis le méthane), l'enthalpie de condensation ΔH_{cond} est très importante et devient prépondérante sur l'enthalpie de mélange. La condensation est exothermique et ΔH_{cond} est négative ainsi que ΔH_s .

La solubilité diminue donc avec l'augmentation de la température [28]. L'énergie d'activation de la perméation dépend des valeurs relatives de E_D et ΔH_s , si bien que quand la température augmente, la perméabilité peut augmenter, diminuer ou varier très faiblement en fonction de la nature du couple gaz/polymère [28].

II.5. Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion D caractérise la vitesse de déplacement aléatoire des molécules au sein de la membrane ; il s'exprime en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Il traduit l'aptitude du perméant à se déplacer dans le polymère. Si l'on considère le transport de petites molécules à travers

une membrane d'épaisseur « e » soumise à un gradient de concentration (concentrations C_1 en amont et C_2 en aval) et à une variation linéaire de la concentration dans l'épaisseur du film (Figure II.3), on peut, en régime stationnaire, par intégration de la première loi de Fick, exprimer la valeur de D grâce au flux J selon l'équation suivante : [31]

$$D = \frac{J.e}{(C_1 - C_2)} \quad \text{II.22}$$

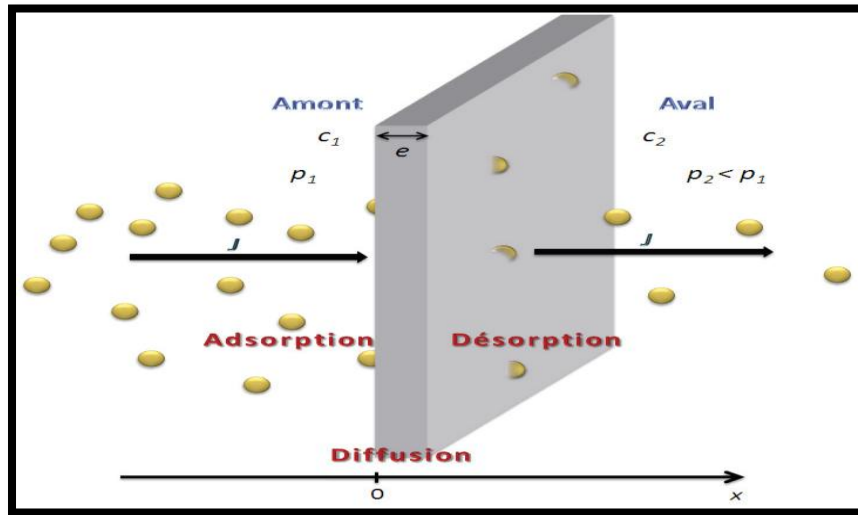


Figure II.3 : Schéma du mécanisme de diffusion unidirectionnelle à travers une membrane polymère [31].

Exploiter un appareil de mesure de coefficient de diffusion revient en fait à utiliser la relation mathématique en question et d'autres principes pour modéliser les phénomènes se produisant durant l'expérience conduisant à la mesure. Il s'agit donc d'une mesure indirecte. La méthode la plus simple pour mesurer le coefficient de diffusion en régime permanent consiste à placer une membrane d'épaisseur L entre deux compartiments maintenus à des concentrations en perméant égales à C_1 et C_2 respectivement. Une fois que le régime permanent est établi, c'est à dire que la concentration et le flux de matière sont indépendants du temps. Il suffit alors de mesurer la valeur de J pour accéder au coefficient de diffusion D. En effet sous ces conditions la 1^{ère} loi de Fick s'écrit :

$$J = D \left(\frac{C_1 - C_2}{e} \right) \quad \text{II.23}$$

La valeur du coefficient de diffusion D peut être déduite à partir d'au moins deux méthodes :

La méthode du time-lag ou retard à la diffusion permet à la fois de déterminer le coefficient de diffusion et le coefficient de solubilité et ceci sans connaissance préalable de la concentration en surface de la membrane. Une fois l'état stationnaire établi, l'asymptote à

la courbe de pression en fonction du temps est tracée, son intersection avec l'axe des temps donne le time-lag.

La résolution de l'équation différentielle de Fick, pour le régime permanent permet d'accéder au coefficient D_L (cm²/s) à partir de l'équation :

$$D_L = \frac{L^2}{6t_L} \quad \text{II.24}$$

Où L est l'épaisseur du film en cm et t_L le « time-lag » en second

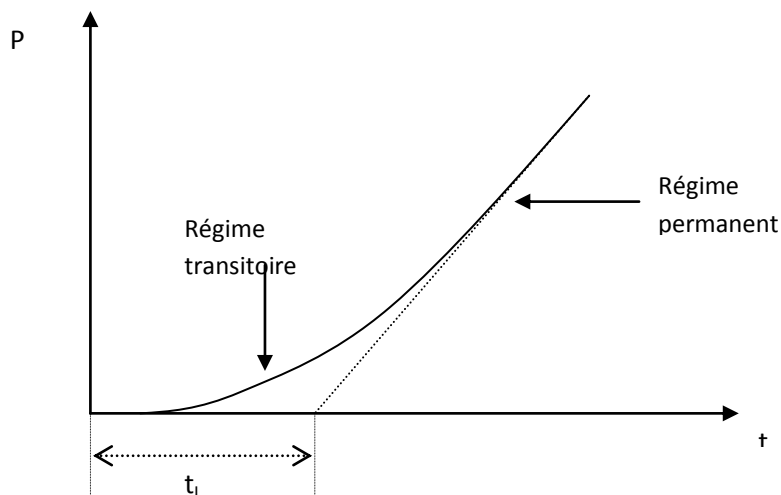


Figure II.4: Mesure du coefficient de diffusion D par la méthode du time-lag [29].

Une deuxième méthode, pour la détermination du coefficient de diffusion peut être utilisée. Elle est basée sur le point d'inflexion I des courbes de perméation correspondant à un temps $t_{0.24}$ et une valeur de $J/J_{st} = 0.24$:

$$D_1 = \frac{0.091 \cdot e^2}{t_{0.24}} \quad \text{II.25}$$

La perméation est la quantité de diffusant qui traverse le film séparant la phase source et la phase réceptrice. Suivant le processus utilisé on accède directement à une quantité accumulée Q de diffusant (méthode du time-lag) ou à la vitesse de transfert dQ/dt (perméation différentielle). L'étude du régime d'établissement et l'accès au flux stationnaire permettent d'obtenir directement les coefficients de diffusion D et de perméation P . Le coefficient de solubilité σ peut alors être déduit. La méthode la plus simple, consiste à utiliser des sachets remplis de substance à étudier et de les plonger dans un liquide neutre, la

mesure se résume à suivre l'évolution de la concentration de la substance dans le liquide [29].

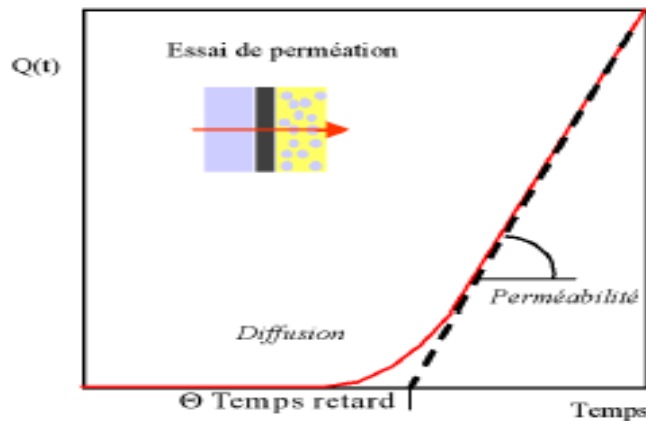


Figure II.5 : Evolution temporelle de la quantité de gaz ayant traversé la membrane au cours d'une expérience de « temps retard » [29].

La méthode de mesure suppose que le flux $J(e,t)$ à travers la surface sèche peut être exprimé par :

$$J(e,t) = \frac{f}{A} \cdot 10^6 \cdot \frac{x^{out} - x^{in}}{RT_r} \cdot p_t \quad \text{II.26}$$

Avec A : Aire exposée du film (30 cm²)

R : Constante des gaz parfait (0.082 atm.cm³.K⁻¹.mmol⁻¹)

T_r : Température de déroulement de l'expérience en K

f : Débit de gaz sec en cm³.s⁻¹

xⁱⁿ et x^{out} : Concentrations à l'entrée et à la sortie du gaz de balayage en ppmV

p_t : Pression totale (1 atm)

J(e,t) : Flux en mmol.cm⁻².s⁻¹

Les concentrations xⁱⁿ et x^{out} sont directement obtenues pour l'oxygène et indirectement pour l'eau à partir du point de rosée du gaz de balayage.

A partir de l'état stationnaire il est alors possible de déterminer la perméabilité P du film :

$$P = \frac{J_{st}}{\Delta a} e \quad \text{II.27}$$

Avec J_{st} : Flux stationnaire

Δa : Différence d'activité entre les deux faces du film

L'expression de la variation du flux normalisé (J.e) en fonction de la quantité réduite t/L² permet de normaliser les quantités en jeu d'une part et de s'affranchir de l'épaisseur L de

l'échantillon d'autre part. Pour la perméation de l'oxygène la cellule de mesure, placée dans une enceinte thermostatée, est équipée d'un oxymètre (« Quartz 650L », Cosma, Igny, France) équipé avec une jauge électrochimique à base de zirconium permet de détecter les variations de concentrations en O₂. Ce système donne la concentration d'oxygène en ppmV avec un temps de réponse inférieur à 5 s. La précision des mesures est de ± 1 % pour toutes les échelles de mesures (10 ppmV, 100 ppmV, 1000 ppmV, 1%, 10%, et 100%) et une fiabilité de ± 0,5%. Pour les mesures de perméation et de pervaporation à l'eau, la cellule de mesure est dotée d'un hygromètre multi canaux muni d'une sonde capacitive (gold-plated alumina device, de Shaw Ltd., Bradford, England) avec un temps de réponse inférieur à 3 s, un hygromètre à miroir (chilledmirrorhygrometer, General Eastern Instruments, Massachusetts, USA) [29].

II.6. La perméation

La perméation d'un perméant à travers un matériau se produit en 3 étapes: (1) sorption du perméant dans le polymère, (2) une diffusion à travers le film polymère et (3) une désorption sur l'autre face du film. On peut dire aussi qu'elle est la vitesse de diffusion moléculaire des gaz, des vapeurs et des fluides à travers une membrane de matériau solide. Elle est inversement proportionnelle à la concentration de la surface. Elle est affectée par l'épaisseur de la membrane, augmente avec la température et est indépendante de la pression. Il est utilisé dans l'application de la séparation de gaz. Il est utilisé dans les industries pétrolières et pétrochimiques pour déterminer les effets de l'hydrogène dans l'acier à haute résistance [34,35].

Les trois paramètres caractéristiques du transport de petites molécules dans un film dense sont les coefficients de perméabilité P_e , de diffusion D , et de solubilité S . Dans le cas d'un transport Fickien, ces trois paramètres sont reliés par l'équation (II.28) [31]. On peut alors caractériser ce phénomène par un coefficient de perméabilité qui s'exprime par:

$$P_e = S.D \quad \text{II.28}$$

Avec : P_e c'est coefficient de perméabilité

La solubilité et la diffusion sont des grandeurs qui dépendent, de manière générale, de la concentration C de gaz dans le polymère. Toutefois, dans le cas de faibles concentrations, dans la limite de la loi de Henry, il est possible d'écrire :

$$P_{e0} = S_0 \times D_0 \quad \text{II.29}$$

Où P_{e0} ne dépend finalement que de la nature du couple gaz/polymère et de la température [28].

Dans le cas où le perméant est un gaz, deux modèles sont généralement utilisés pour décrire les phénomènes de solubilité :

- La dissolution de Henry
- Le double mode de sorption.

Pour la vapeur d'eau, les trois types d'isothermes rencontrés sont :

- La dissolution de Henry
- Le modèle de Flory-Huggins (encore appelé BET III)
- Le modèle BET II [31].

II.7. Nombre de Deborah

Dans la Bible, livre des Juges, chapitre 5, verset 5, la prophétesse Deborah chanta après la victoire de Baraq sur Sisera le Philistin : « Les montagnes s'écoulèrent devant le Seigneur ». Comme l'a suggéré Reiner [1964], une interprétation possible de cette phrase serait que tout n'est qu'une question d'échelle de temps caractéristique et que tous les matériaux même solides « coulent » si on les observe sur une durée suffisamment longue. On peut alors définir le nombre de Deborah De par la relation suivante :

$$De = \tau / t_{obs} \quad \text{II.30}$$

Où τ est le temps de relaxation caractéristique du fluide et t_{obs} et le temps d'observation ou autrement dit l'échelle de temps caractéristique de l'expérience. Le temps τ est une propriété intrinsèque du fluide, cela peut être le temps de dissipation visqueuse pour un fluide newtonien ou encore le temps de relaxation viscoélastique pour une solution de micelles géantes. Ce nombre aura son importance, notamment lors de la résolution de mise en écoulement de solutions ou encore lors de sollicitation d'échantillons en cisaillement oscillant de grande amplitude.

Ainsi comme nous l'avons pressenti, le paramètre temps a une grande importance. Les particules colloïdales s'agrègent pour former un réseau qui structure l'espace disponible, le gel a un aspect solide, tandis que lorsqu'on applique une contrainte constante suffisamment grande pour casser les liens entre les différents agrégats, le gel se fluidifie progressivement jusqu'à un état liquide. Si l'on arrête ensuite la sollicitation, la structure initiale se forme à nouveau et le gel retrouve ses propriétés initiales [36].

Par exemple comme le verre c'est un liquide figé à partir le principe de Deborah.

II.8. Méthodes de mesure de la diffusion en général

Il y'a plusieurs méthodes pour mesure la diffusion ou le coefficient de diffusion .

Les principales méthodes qui sont utilisées pour mesurer expérimentalement les coefficients de diffusion en volume D_v ou aux joints de grains D_{jg} sont des méthodes directes destructives. Ces techniques sont décrites de façon détaillée dans les ouvrages de [Philibert, 1985] et [Mishin, 1995]. Ne seront décrites ici que les techniques les plus utilisées :

- La méthode de sectionnement comptage.
- La méthode de l'activité résiduelle dite méthode de Gruzin.
- La spectrométrie de masse d'ions secondaires (Secondary Ion Mass Spectrometry en anglais ou SIMS).
- La pulvérisation cathodique [33].

➤ La méthode de sectionnement comptage

La méthode de sectionnement comptage consiste à déposer un dépôt radioisotopique sur la surface de l'échantillon puis à sectionner l'échantillon en tranches successives perpendiculairement à la direction de diffusion du traceur. Les tranches sont ensuite analysées par comptage via la mesure de l'activité du radiotraceur (comptage de la radioactivité des émetteurs du radiotraceur β ou γ). Il faut mentionner que cette méthode implique que l'épaisseur de la tranche à analyser, dx , soit le plus souvent supérieure à $1\mu\text{m}$. Cette technique ne peut être utilisée qu'à des températures pour lesquelles la pénétration volumique est à minima 10 fois supérieure à dx , soit $10\mu\text{m}$ [33].

➤ La méthode de l'activité résiduelle de Gruzin

Cette méthode [Gruzin, 1952] est basée sur une mesure de l'activité résiduelle, A_n , de la surface après chaque sectionnement.

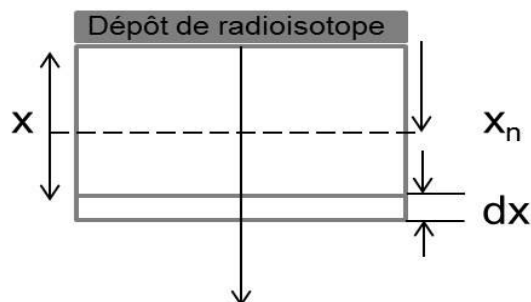


Figure II.6. : Schéma de principe de la méthode de Gruzin [33].

L'activité résiduelle de l'échantillon d'une couche dx située à l'abscisse x sera égale à :

$$dA_n = kC(x) \exp[-\mu(x - x_n)] dx \quad \text{II.31}$$

Où k est une constante et μ est le coefficient d'absorption du radio-isotope. L'activité résiduelle totale est exprimée par la relation suivante :

$$A_n = k \int_{x_n}^{\infty} C(x) \exp[-\mu(x - x_n)] dx \quad \text{II.32}$$

Le profil de concentration $C(x, t)$ est donné par la relation suivante:

$$C(x, t) = \mu A_n - \frac{\delta A_n}{\delta x_n} = C_0 \exp\left(-\frac{x_n^2}{4Dt}\right) \quad \text{II.33}$$

Connaissant le coefficient d'absorption μ , il est alors possible de représenter graphiquement $\log\left[\mu A_n - \frac{\delta A_n}{\delta x_n}\right]$ en fonction de x_n et de calculer D . Comme mentionné dans la description de la technique de sectionnement comptage, la limite de cette technique est la résolution en profondeur. La pénétration volumique doit atteindre a minima $10 \mu\text{m}$ [33].

➤ *Spectrométrie de masse d'ions secondaires*

La spectrométrie de masse des ions secondaires est une méthode d'analyse "in situ" destructive qui permet de tracer le profil de l'élément suivi en fonction du temps pendant l'abrasion ionique. En effet, cette technique permet d'analyser par un spectromètre de masse les ions secondaires émis par le substrat suite à un bombardement ionique. La résolution en profondeur est de 2 à 10 couches atomiques. Après analyse, les mesures des cratères faites à l'aide d'un profilomètre permettent de tracer le profil de l'élément suivi en fonction de la profondeur, en supposant que la vitesse d'abrasion dans le substrat est constante. Plusieurs éléments avec leurs isotopes majoritaires et minoritaires peuvent être suivis simultanément au cours d'une même analyse, ce qui est un avantage considérable pour la technique. Toutefois, un inconvénient de cette technique concerne la rugosité de cratère qui peut augmenter pendant l'abrasion.

Cela peut induire des incertitudes sur les mesures de profondeur de cratères et par conséquent sur l'estimation de la vitesse d'abrasion. Cette rugosité dépend à la fois de l'état initial de la surface de l'échantillon et de l'orientation cristalline de l'échantillon. Afin de s'affranchir de ce problème, l'échantillon doit avoir une surface avec la plus faible rugosité initiale possible. Un autre inconvénient de cette technique, commune à toutes les techniques de spectrométries de masse, est l'interférence isobarique (i.e. de même masse) des isotopes

minoritaires. La limite de détection dépend de la résolution en masse de l'appareil ($m/\Delta m$) et peut varier de 5000 à 70000.

Cette technique a été utilisée dans cette étude. Une description plus détaillée de cette méthode ainsi que l'énoncé des conditions expérimentales choisies feront l'objet du 3^{ième} chapitre [33].

➤ ***Pulvérisation cathodique***

Cette méthode permet de pulvériser par un plasma d'argon l'échantillon à analyser. Ce dernier est monté sur une cathode et par l'effet couplé d'un plasma d'Ar⁺ et d'un champ électrique, les atomes arrachés du substrat vont se déposer sur l'anode. Les espèces pulvérisées dans la lampe à décharge peuvent être analysées par deux méthodes:

- par leur spectre d'émission lumineuse : c'est l'analyse par spectroscopie optique de décharge lumineuse GD-OES (Glow Discharge Optical Spectrometry).
- par leur spectre de masse: c'est la spectroscopie massique de décharge lumineuse GDMS (Glow Discharge Mass Spectroscopy).

Cette technique présente l'avantage d'avoir un champ d'analyse de plusieurs millimètres, ce qui permet de mesurer la diffusion aux joints de grains sur les matériaux polycristallins. Un des inconvénients de cette technique concerne l'érosion préférentielle. La vitesse d'abrasion dépend en effet de l'état de surface, de l'orientation cristalline ou de l'hétérogénéité chimique et peut donc varier pour une même zone d'analyse. Cette technique a également été utilisée dans cette étude afin de déterminer le coefficient de diffusion aux joints de grains. Une description plus détaillée de cette méthode ainsi que l'énoncé des conditions expérimentales choisies feront l'objet du 3^{ième} chapitre [33].

Il y'a autre méthodes de diffusion.

➤ ***Diffusion passive***

La diffusion passive est un phénomène de diffusion que l'on retrouve souvent dans plusieurs domaines dont le domaine médical. Par exemple, les lois de diffusion de Fick s'appliquent pour le transport de l'hémoglobine ou du dioxygène dans le sang

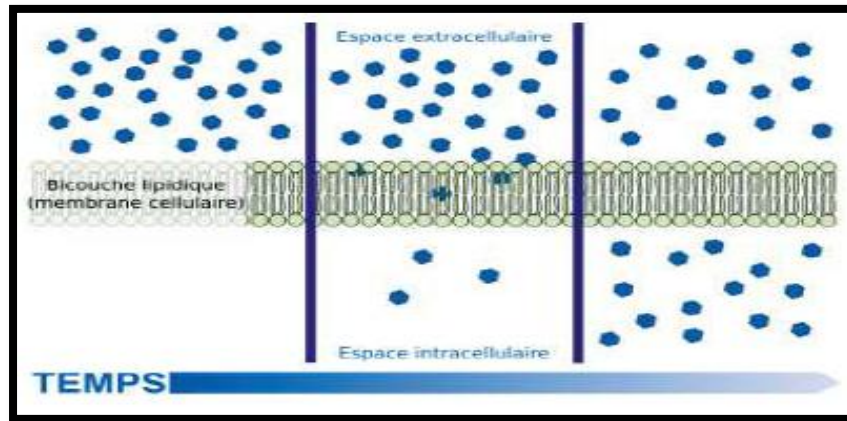


Figure II.6 : Exemple d'une diffusion passive à travers une membrane cellulaire [37].

Beard et al. Étudié la diffusion et l'advection de substances dans des tissus biologiques composés de réseaux vasculaires complexes. Cette étude peut s'appliquer à des traceurs d'eau et d'oxygène dans les réseaux vasculaires comme le myocarde. La deuxième équation de Fick s'applique à ces systèmes. Le modèle de Sangren-Sheppard prend en compte la cinétique de diffusion axiale dans les vaisseaux par exemple. Ce modèle est décrit par une équation qui lie la perméabilité du tissu à l'aire surfacique (PS) traversée, comme le souligne l'Équation (II.34) où F est le flux, E l'extraction maximale instantanée d'un soluté perméable dans la paroi.

$$PS = -F \cdot \log(1 - E) \quad \text{II.34}$$

L'équation de Sangren-Sheppard (cf. Équation II.35) est utilisée pour une diffusion isotrope et homogène à travers les zones vasculaires. Une limite à cette relation est qu'elle n'est pas applicable aux substances hautement diffusantes. L'effet de diverses interactions sur la diffusion des particules chargées dans la matrice extracellulaire a été étudié par Stylianopoulos et al. Il a été démontré dans cette étude qu'une particule non-chargée est seulement soumise aux interactions stériques et hydrodynamiques. De ce fait, elle diffuse plus rapidement qu'une particule chargée. Cependant, puisqu'elle se fixe en nombre à la surface de la matrice extracellulaire, le coefficient de diffusion des particules dans le tissu diminue en fonction du temps à cause de l'encombrement stérique et des interactions hydrodynamiques (dans le cas où la taille des particules est de l'ordre de celle de la fibre). L'expression du coefficient de diffusion D peut s'écrire comme une fonction de la moyenne au carré des déplacements $\langle \text{MSD} \rangle$ de la particule et du temps t comme le souligne l'équation (II.35). Cette expression est utilisable dans les lois de Fick.

$$D = \frac{\langle MSD \rangle}{6t}$$

II.35

De Gennes aide à expliquer et à quantifier le phénomène de diffusion de chaînes macromoléculaires par le concept de reptation. Une hypothèse a été posée sur la profondeur d'interpénétration des chaînes pour créer une bio-adhésion : elle serait comprise entre 0,2 et 0,5 μm . Pour obtenir une telle profondeur de pénétration, le temps caractéristique pour obtenir une bio-adhésion dépend à la fois de la profondeur d'interpénétration (l) mais aussi du coefficient de diffusion de l'adhésif (D_b) dans le support biologique qui sont exposés dans l'Équation suivant [37].

$$t = l^2 / D_b$$

II.36

➤ *Iontophorèse*

L'iontophorèse est une méthode utilisée pour le transport d'ions ou de particules chargées à travers une membrane. Le principe est simple : un composé ionique est déposé sur une électrode chargée (l'anode par exemple) et, par une impulsion électrique, le composé traverse la peau, qui est ici la membrane, et diffuse jusqu'à l'autre électrode (la cathode respectivement).



Figure II.7 : Exemple d'une iontophorèse appliquée au niveau d'un tendon [37].

L'iontophorèse permet notamment le transport de substances actives à travers la peau qui est imperméable à une large quantité de substances. Le passage à travers la peau se fait sur un espace de 50 à 70 nm, soit la largeur intercellulaire ou trans cellulaire. La perméabilité de la peau peut être toutefois améliorée par des substances qui sont la plupart du temps irritantes ou qui réduisent la fonction « barrage » de la peau en augmentant l'espace entre les cellules à 100 nm. Une méthode pour améliorer la pénétration des substances par iontophorèse consiste à préparer la peau par un traitement par aiguille micrométrique : il

s'agit de percer de fins trous dans la peau, permettant ainsi aux grosses molécules de passer à travers ces nouveaux pores et réduisant ainsi l'imperméabilité de la peau. Le flux de particules propagé par l'iontophorèse J_{tot} se découpe en trois flux principaux évoqués dans l'Équation (II.37) : le flux d'électro-répulsion caractéristique du déplacement de la substance ionique, le flux d'électro-osmose dirigé par la pression et enfin le flux lié à la diffusion passive et naturelle qui se produit au sein des tissus [37].

$$J_{tot} = J_{\text{électro}}^{\text{répulsion}} + J_{\text{électro}}^{\text{osmose}} + J_{\text{diffusion}}^{\text{passive}}$$

II.37

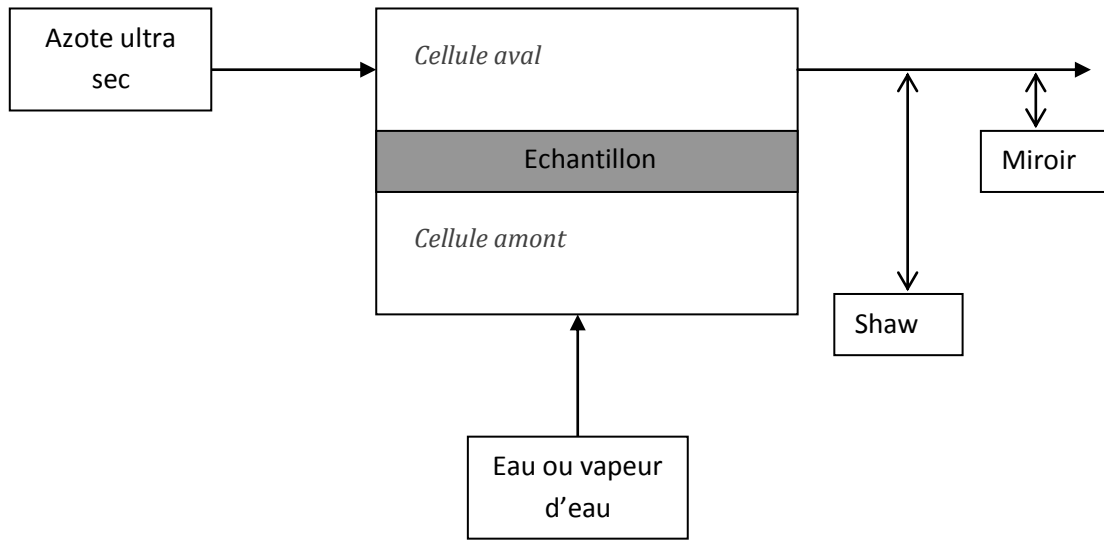
Chapitre III :
Expériences, Résultats
et Discussion

III.1 Dispositif de mesures

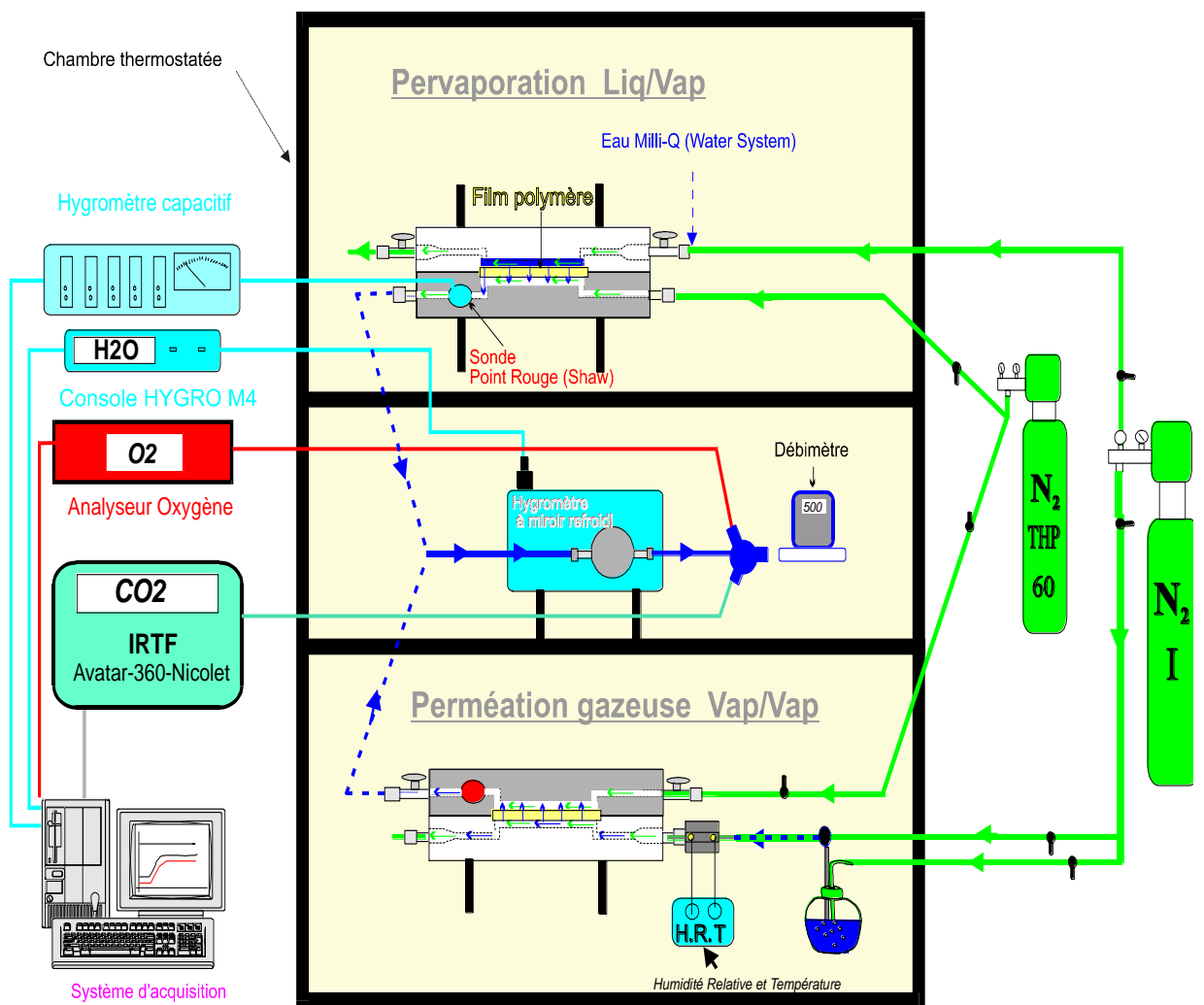
Pour mener à bien nos mesures, nous avons été menés à utiliser le perméadiffusomètre élaboré au sein du laboratoire Bio polymères, Polymères et Membranes de l'université de Rouen (France). Cet instrument est largement décrit dans les travaux de thèse de doctorat de S. Marais [44] et dans l'article présenté par M. Metayer et al. [45, 46, 47].

Le film polymère sépare les deux compartiments de la cellule de mesure. Le coté amont est alimenté par de l'eau liquide dans le cas de la pervaporation ou de la vapeur d'eau dans le cas de la perméation gazeuse. Le coté aval est balayé par L'azote sec. Le schéma de principe de l'appareil est donné sur la figure (*Fig. III.1.*) de manière simplifiée (a) et de manière détaillée (b). Les cellules de mesure en acier inoxydables sont présentées schématiquement sur la figure (*Fig. III.2.*). La figure (*Fig. III.3.*) présente une image de l'appareil réel utilisé. L'hygromètre Shaw est disposé en sortie immédiate de la chambre réceptrice. Il est équipé d'une sonde capacitive (point rouge) disposée dans une cavité cylindrique de la cellule. L'hygromètre à miroir est placé à la suite, en série, à la sortie du compartiment et est relié à un miroir utilisé comme référence. Les tests de pervaporation et de perméation gazeuse sont effectués sur deux cellules légèrement différentes mais ayant en commun le compartiment récepteur avec ses périphériques, ce qui permet de réaliser les mesures dans des conditions comparables. La demi-cellule aval est en acier inoxydable 316L (volume $10 \times 3 \times 0.4 \text{ cm}^3$). Les demi-cellules amont de pervaporation (volume $10 \times 3 \times 0.4 \text{ cm}^3$), utilisée pour le transfert de l'eau, et de perméation gazeuse sont en plexiglas transparent pour un meilleur contrôle des conditions opératoires. L'étanchéité est obtenue par l'utilisation de joints toriques et de boulons de serrage régulièrement répartis autour de la cellule. Le compartiment récepteur est balayé par un gaz ultra-sec (Azote THP 60, $\text{H}_2\text{O} < 0.6 \text{ ppmV}$) ce qui permet d'obtenir une très grande sensibilité à l'eau pour les mesures de très faibles flux. Durant la première étape le film est séché par un balayage d'azote I (Air Liquide, $\text{H}_2\text{O} < 10 \text{ ppmV}$). Ensuite l'azote I est remplacé par de l'eau liquide pure (pervaporation) ou de l'azote à humidité contrôlée (perméation gazeuse).

Pour mesurer l'enrichissement de la teneur en vapeur d'eau et l'azote sec, les deux hygromètres (hygromètre Shaw et hygromètre à miroir) sont utilisés.



(a) schéma simplifié



(b) schéma complet

Figure III.1 : Schémas du principe de fonctionnement du perméadiffusomètre

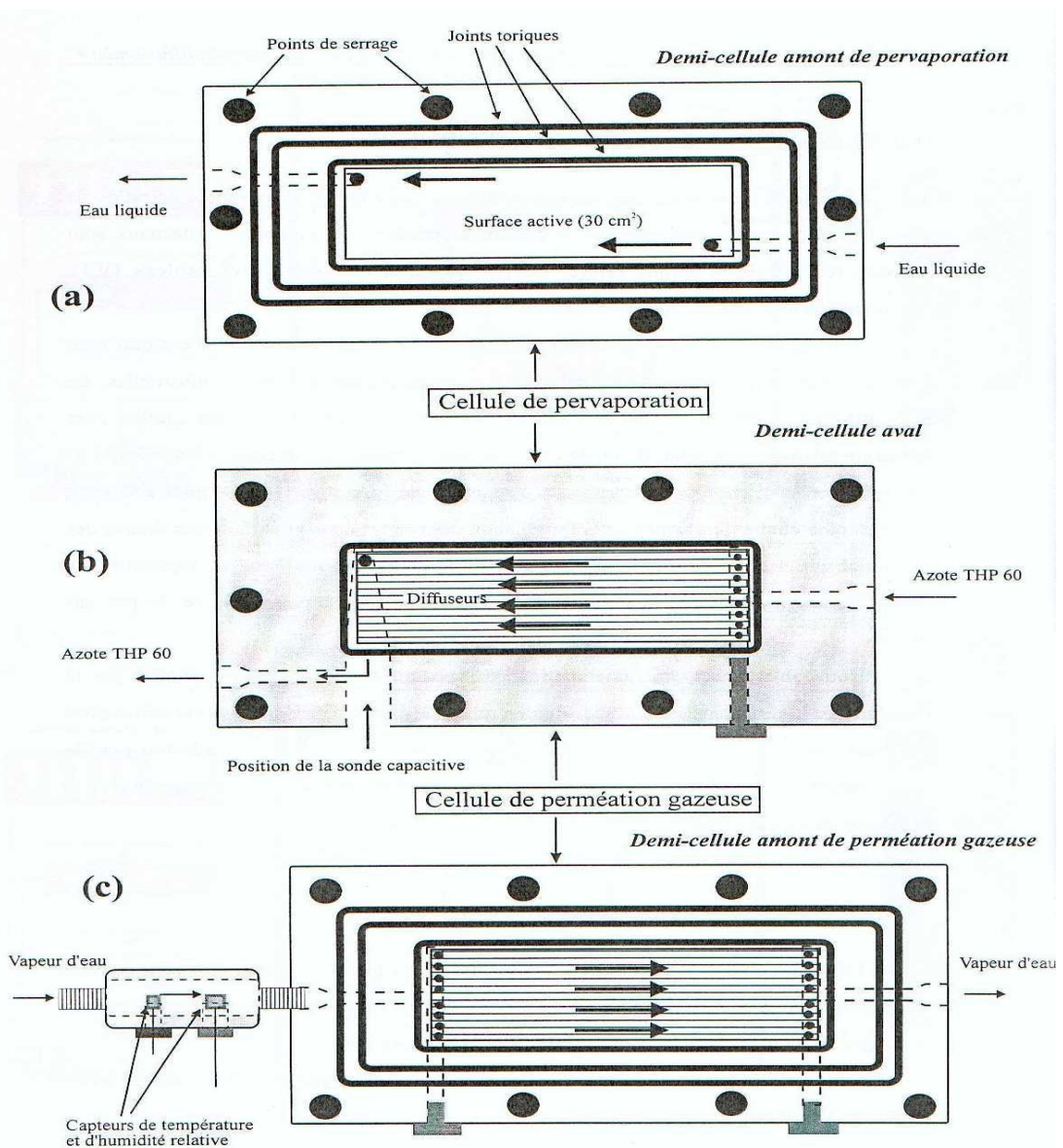


Figure III.2. : Schéma des cellules de mesure

Pour l'étude de la perméation à l'eau l'échantillon est d'abord stocké dans un dessiccateur sous vide pendant au moins 12 heures à température ambiante. Il est ensuite inséré dans la cellule de mesure. Une purge est alors effectuée pour assécher au maximum le film et la cellule par des balayages d'azotes ultra pur (compartiment récepteur) et pur I (compartiment donneur). L'épaisseur moyenne est obtenue à partir de 21 mesures effectuées avec un micromètre (ROCH 0-25) en différents endroits de la surface de l'échantillon. Le débit du gaz de balayage est fixé à 3.3 cm³/s durant les dix premières heures de séchage, puis à 9.3 cm³/s jusqu'à ce que le signal se stabilise (température de rosée inférieure à -68 °C). Après avoir fermé l'arrivée d'azote I,

le compartiment donneur est alors rapidement alimenté avec de l'eau liquide pure. Le temps de remplissage est très court, de l'ordre de 30 secondes et peut donc être négligé devant le temps nécessaire à l'obtention de l'état stationnaire. L'expérience consiste dans l'acquisition et l'enregistrement, en fonction du temps, des mesures suivantes :

- Température de rosée Tr (Shaw)
- Température de rosée Tr (miroir)
- Température de la cellule
- Humidité relative

Tableau III.1 : Propriété perméabilité du PEBD ($d=0.92$) et du PEHD ($d=0.95$) en $m^2 \cdot s^{-1} Pa^{-1}$ à $25C^\circ$ des produits fournis par fabricant Goodfellow. Les valeurs d'absorption d'eau sont tirées des références citées dans le tableau [21].

	PE-BD	PE-HD
Perméabilité au N_2	7.10^{-18}	1.10^{-18}
Perméabilité au O_2	2.10^{-17}	4.10^{-18}
Perméabilité au H_2	8.10^{-17}	2.10^{-17}
Perméabilité au CO_2	$1,0.10^{-16}$	2.10^{-17}
Perméabilité à la vapeur d'eau	$7,0.10^{-16}$	$1,0.10^{-16}$
Absorption d'eau	< 0,03 % en 24 h [3]	< 0,01 % en 24 h [39]

Expérimentalement, l'augmentation de la température de rosée T_R du gaz sec, correspondant à son enrichissement en humidité, est enregistrée en fonction du temps jusqu'à l'état stationnaire. La fréquence choisie dans l'acquisition des données est de 1 point toutes les 10 secondes. Après calibrage, lissage et ajustage des deux courbes initiales, obtenues à partir des deux sondes, on obtient une courbe unique qui va bénéficier des qualités de chaque hygromètre : la rapidité de la sonde capacitive (régime transitoire) et la précision de la sonde à miroir (état initial et état stationnaire). Le passage aux valeurs du flux est alors possible par l'intermédiaire des équations (*Equ II.10*) et (*Equ II.12*). Les courbes expérimentales, présentent trois zones caractéristiques :

- Un flux négligeable durant une heure ou plus (régime de perçage)
- Un flux croissant durant plusieurs heures (régime d'établissement)
- Un flux constant (régime stationnaire)

Le temps de perçage et la durée du régime d'établissement sont liés directement à la diffusivité de l'eau dans le polymère.



Figure III.3. : Dispositif réel de mesure

III.2. Résultats :

Comme nous l'avons souligné précédemment, au cours de l'utilisation d'un polymère, la diffusion de l'oxygène et de l'eau dans le matériau constituent des agents essentiels qui conditionnent son efficacité au cours de son usage.

L'étude de la perméation du polyéthylène à l'oxygène a fait l'objet de nos premiers tests. Les valeurs des coefficients de diffusion et de perméation pour l'oxygène, à travers des échantillons de polyéthylène basse densité neutre, sont données dans le tableau (Tab.III.2) et sur la figure (Fig.III.4) [48,49].

Tableau.III.2 : Valeurs des coefficients de diffusion et de perméation pour l'oxygène

Matériau	$D_L \cdot 10^8 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	P Barrer
PEBD neutre	27	2.2
PEBD stabilisé	35	2.9

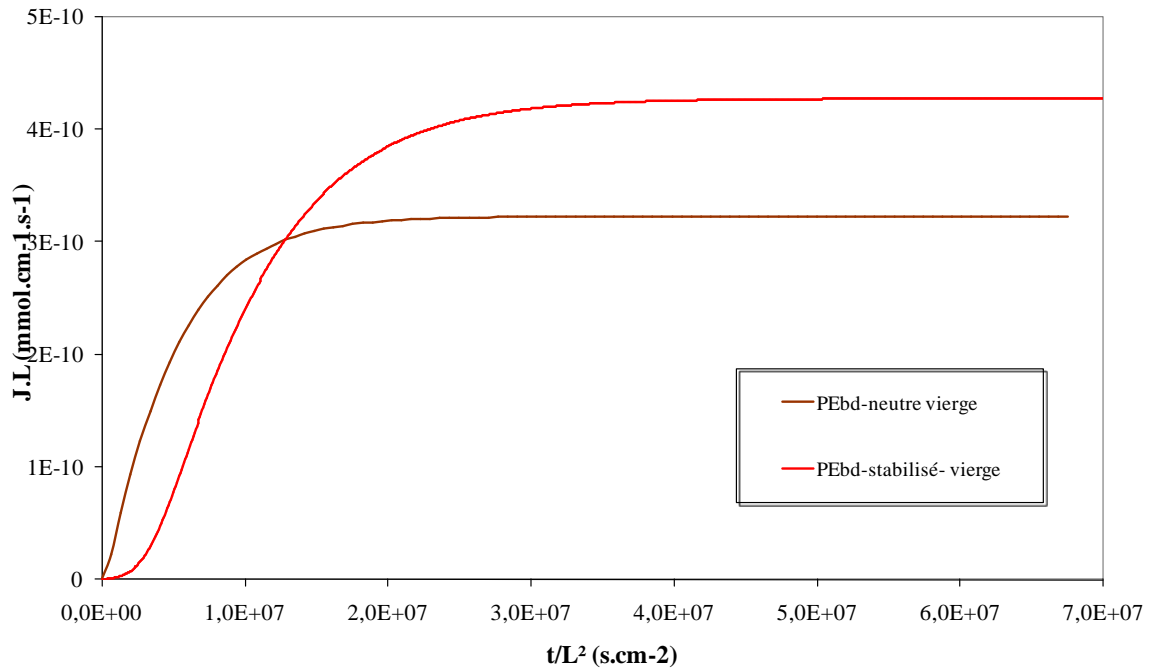


Figure. III.4 : Courbes de diffusion et de perméation pour l'oxygène pour le PE neutre et le PE stabilisé.

Nous avons constaté que la différence de comportement était significative, aux erreurs de mesure et de traitement des données près, ceci peut être lié à la taille et à la conformation des molécules des deux matériaux [44].

Pour la perméation à l'eau, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des échantillons suivants :

- ✓ PEbd neutre vierge
- ✓ PEbd stabilisé vierge

Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau (Tab.III.3) :

Tableau. III.3 : Conditions opératoires pour les différents échantillons

	PEBD neutre	PEBD stabilisé
Température (°C)	24.2	23.85
Débit (ml.min⁻¹)	560	560
Surface (cm²)	30	30
Epaisseur L(μm)	172	156

Cette étape permet d'obtenir une valeur du coefficient de diffusion D par la méthode du time-lag t_L (Equ.III.1).

On peut alors définir une variable adimensionnelle :

$$\tau = D_L \cdot t / L^2 \quad \text{III.1}$$

Partant de l'hypothèse que le coefficient de diffusion D est constant et en utilisant le flux stationnaire J_{st} nous pouvons tracer les courbes expérimentales sous la forme adimensionnelle :

$$J/J_{st} = f(\tau) \quad \text{III.2}$$

Ces courbes sont données sur la figure (Fig.III.5).

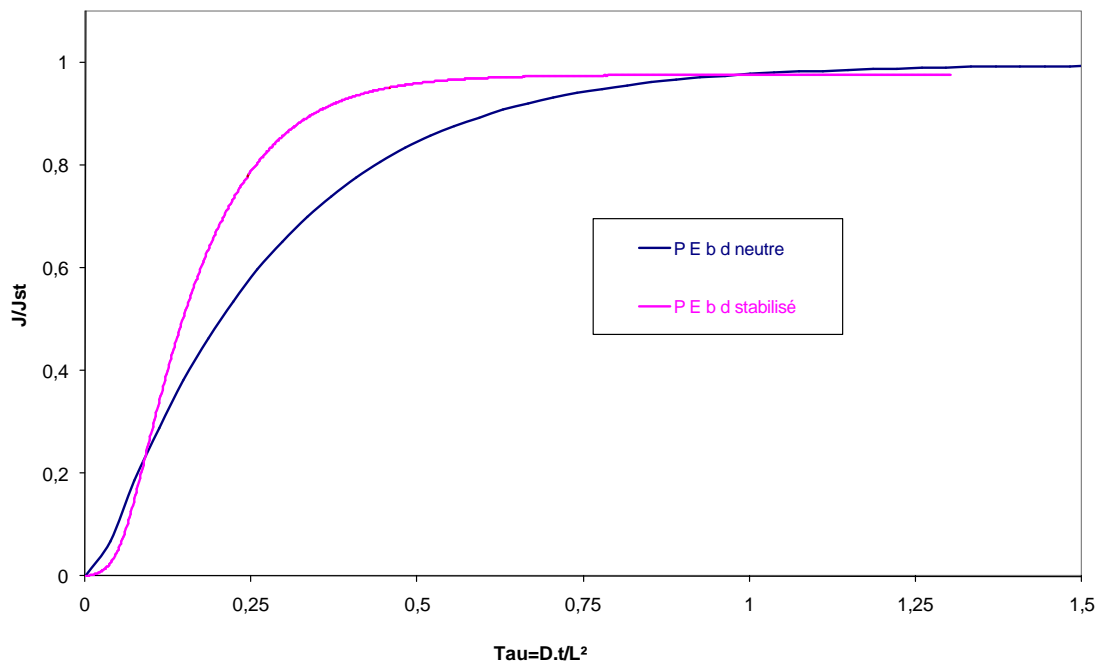


Figure.III.5 : Courbes expérimentales $J/J_{st} = f(D.t/L^2)$ obtenues pour les mêmes échantillons

Cette transformation permet une comparaison directe du comportement des différents films étudiés. A partir des mesures effectuées et des courbes précédentes nous pouvons déterminer les valeurs des différents paramètres qui nous intéressent (Tab.III.4).

Les températures des essais effectués sur les différents polyéthylènes sont très supérieures à la température de transition vitreuse de ce type de matériau. A cette température le polyéthylène est semi-cristallin et présente un caractère faiblement amorphe.

Cette caractéristique (haut taux de cristallinité) confère au polyéthylène un effet barrière très important pour pratiquement toutes les molécules. Ceci explique le fait que les quantités de perméants mesurées soient très faibles.

Tableau.III.4 : Valeurs des différents paramètres liés à la diffusion et à la perméation des films de polyéthylène étudiés

	PEBD neutre	PEBD stabilisé
$\tau_{0.24}$	491	1398
$\tau_{0.6167}$	1472	2748
$D_L \cdot 10^8 (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	4	2
$P \cdot 10^{10} (\text{mmol} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	3	4
P_e (Barrer)	32	43

Lorsque les matériaux sont vierges, le PEBD neutre présente des coefficients de diffusion D_L plus importants que le PEBD stabilisé. Ceci signifie que la sorption se fait plus rapidement dans le premier que dans le second. Les coefficients de perméation étant mesurés lorsque le régime est entièrement établi, les variations de cette propriété sont moins prononcées que celles de la diffusion. Cependant, le PEBD neutre ($P_e = 32$ Barrer) semble être moins perméable que le PEBD stabilisé ($P_e = 43$ Barrer), ces résultats sont présentés dans le tableau (Tab.III.4) et sur la figure (Fig.III.5).

Une comparaison avec les données bibliographiques sur le polyéthylène permet de situer nos résultats, pour des conditions expérimentales comparables. Le tableau (Tab.III.5) et la figure (Fig.III.6) permettent de vérifier la concordance de l'ordre de grandeur des valeurs.

Les données recueillies dans la littérature (Tab.III.5) montrent qu'en dehors de la valeur de $0.31 \text{ g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ pour l'échantillon (a), les coefficients de perméation se situent entre $0.11 \text{ g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ (b) et $0.14 \text{ g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ (c) pour la plupart de polyéthylènes étudiés. Les polyéthylènes de fabrication algérienne (e) et (f) présentent des coefficients de perméation plus faibles relativement aux données de la littérature, $0.06 \text{ g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ pour le PEBD neutre et $0.07 \text{ g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ pour le PEBD stabilisé. Les mesures de perméation effectuées nous ont permis de comparer les qualités du film polyéthylène de fabrication algérienne par rapport aux données de la littérature et de déterminer les modifications introduites par le sablage sur les propriétés du matériau [48].

Tableau.III.5 : Comparaison des valeurs expérimentales des coefficients de perméabilité du PEbd étudié avec ceux de la littérature.

	(a)	(b)	(c)	(d)	PEBD neutre (e)	PEBD stabilisé (f)
$P_e \cdot 10^9$ $g \cdot mm \cdot m^{-2} \cdot j^{-1}$	0.31	0.11	0.14	0.12	0.06	0.07
Température °C	38	25	21	25	25	25
(a) Permeability and other film properties of plast. and elasto. Plastic Design Library, Norwich & NY, (1995) (b) J. Crank and G.S. Park, Diffusion in polymers, Academic Press, London & NY, (1968) (c) L. Hes, A. C. Bernado and M.A. Queiros, Polymer Testing, 15 (1996) 189-201 (d) S.Marais, Thèse de doctorat, Université de Rouen (1998)						

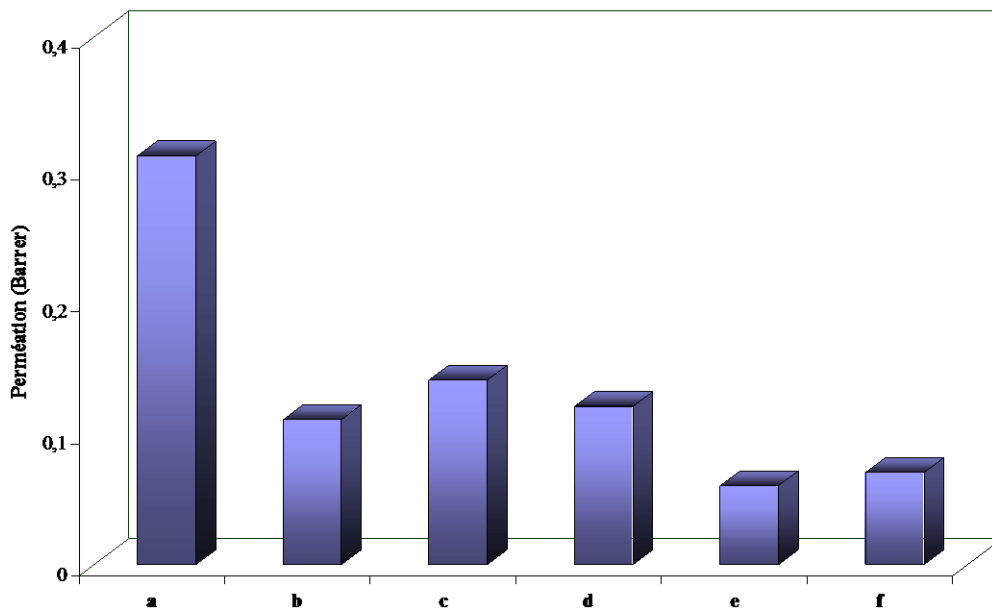


Figure.III.6 : Comparaison des valeurs expérimentales des coefficients de perméabilité du PEbd étudié avec ceux de la littérature

Les résultats obtenus montrent que le polyéthylène algérien présente un effet barrière, en particulier pour l'eau, beaucoup plus élevé comparé aux données de la littérature.

Les quantités de perméant mesurées sont assez faibles. Cependant, dans le cas de gradients d'humidité, un flux de perméation peut s'établir à travers le matériau. Ce phénomène, va accélérer le vieillissement naturel du matériau en favorisant l'apparition des sites chromophores par la migration et le relargage des molécules hydrophiles.

III.3. Comparaison avec d'autres polymères

Les résultats expérimentaux, obtenus sur le perméadiffusomètre, pour différents polymères sont présentés dans le tableau (Tab. III.6) et sur la figure (Fig.III.7).

Les valeurs de la perméabilité varient entre $0.42 \cdot 10^{-9} \text{ mmol.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (Poly imide) et $37.6 \cdot 10^{-9} \text{ mmol.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (Polyéther sulfone) où de 40 à 4 000 barrer

Le coefficient de diffusion D_L varie de $0.1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (Poly imide) à $7.42 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (Polyéthylène). Le PEBD, polymère semi-cristallin, avec une structure moléculaire particulière, est caractérisé par la plus faible quantité d'eau sorbée. Ce résultat est certainement du au caractère fortement hydrophobe du polyéthylène basse densité.

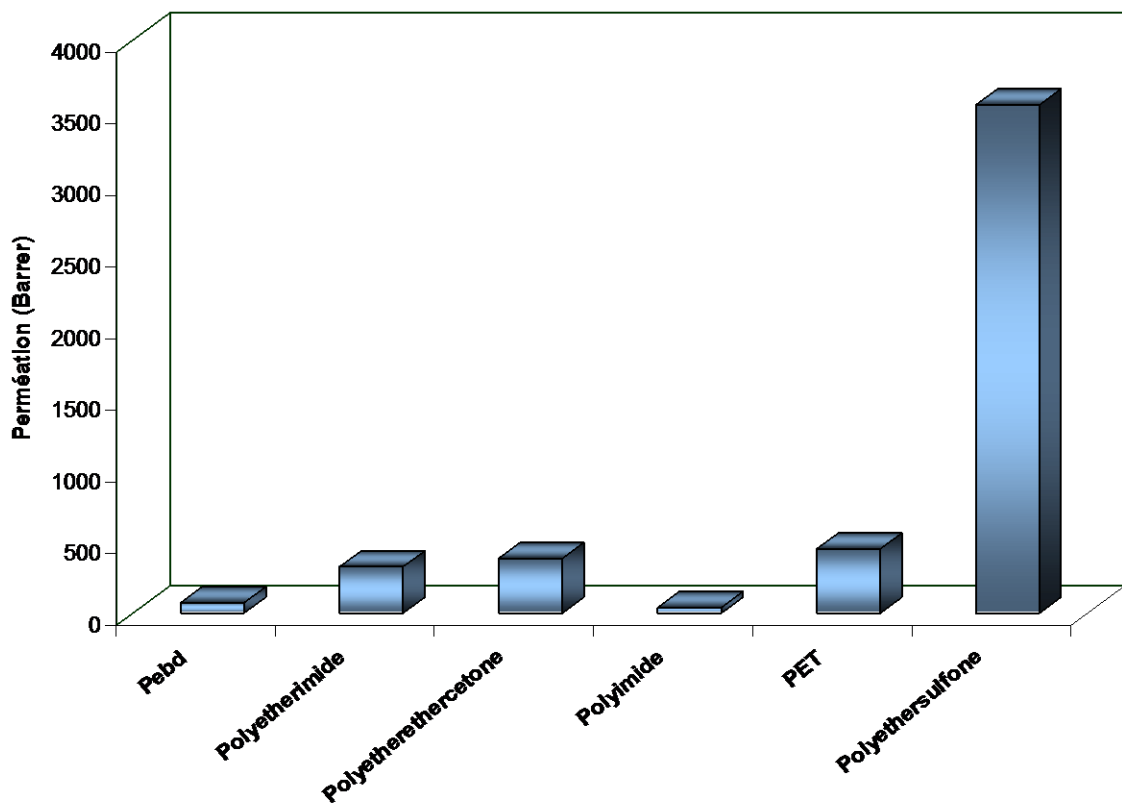


Figure.III.7 : Comparaison de la perméation pour différents polymères

Tableau.III.6 : Valeurs expérimentales des coefficients de perméabilité et de diffusion pour différents polymères

	PEBD	Polyéther-imide	Polyéther-Ethercetone	Polyimide	PET	Polyéther-sulfone
Epaisseur $e.10^4$ cm	250	250	250	250	164	250
$P.10^9$ mmol.cm ¹ .s ⁻¹	0.77	3.44	4.07	0.42	4.76	37.6
P_e Barrer	73	324	384	40	450	3550
D_L cm ⁻² .s ⁻¹	7.42	0.66	0.73	0.10	0.56	2.06

Le polyéthylène stabilisé est plus perméable que le matériau neutre. Cependant, l'établissement des flux dans le polyéthylène stabilisé est plus lent que dans le polyéthylène neutre. Cette différence peut être due au stabilisant, dont les molécules occupent un certain nombre de site sur la surface du matériau

Vu les gradients d'humidité qui existent entre l'intérieur et l'extérieur de la serre, un flux de perméation peut s'établir entre à travers la couverture. Ce phénomène, aggravé par la condensation et la pluie, va accélérer le vieillissement naturel du matériau en favorisant l'apparition des sites chromophores par la migration et le relargage des molécules hydrophiles [48,49].

Conclusion :

L'étude que nous avons menée apporte une contribution, à la compréhension des phénomènes qui régissent le comportement d'un matériau très utilisé dans tous les domaines de la vie courante : Le polyéthylène basse densité.

Les objectifs de cette étude étaient :

- ✓ D'étudier les propriétés des polymères en général et celles du polyéthylène basse densité en particulier.
- ✓ De comprendre les notions de diffusion et de perméation.
- ✓ De caractériser le comportement du matériau à la diffusion et à la perméation de l'eau et de l'oxygène.

Pour notre premier objectif, nous avons présenté une étude bibliographique sur les polymères en mettant en avant le polyéthylène basse densité pour montrer ses qualités et ses défauts par rapports aux autres matériaux polymériques.

Les notions de diffusion et de perméation ont été présentée de manières détaillées dans la seconde partie aussi bien sur le plan théorique que sur le plan des différentes méthodes de la simulation du phénomène.

La caractérisation expérimentale du polyéthylène à la diffusion et à perméation a fait l'objet du troisième chapitre.

La caractérisation du polyéthylène à la perméation et à la diffusion fait ressortir que ce matériau est peu perméable aussi bien à l'oxygène qu'à l'eau.

A partir des techniques expérimentales et des résultats obtenus nous avons essayé de répondre à la question suivante est ce que le polyéthylène est un bon matériau pour l'emballage?

Sachant que les polymères (plastiques) sont dangereux pour la santé humaine car ils contiennent des perturbateurs endocriniens entre autre et d'autre substances cancérigènes, nous avons établi qu'ils ne sont pas aussi isolants qu'on le pense.

Bibliographie

- [1] Weiss P., La chimie des polymères, Université Médicale Virtuelle Francophone, 2009-2010.
- [2] Reniers F.-Lickes J.P.- Geerts Y., Cours de chimie des polymères, 2002-2003.
- [3] Fairouz M., Etude des polymères et de leurs mélanges (état fondu) additionnés de composés d'origine minérale, mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra, 2014.
- [4] Combette P. et Ernoult I., physique de polymère, Ed. Hermann, Tom.I ,2005.
- [5] Zoulikha S., Effet de l'ajout d'un copolymère à base d'éthylène /acétate de vinyle sur les propriétés du mélange de polymères PEBD/PVC, mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra, 2016.
- [6] COWIE J. M. G., Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials, Intertext Books, 1973
- [7] Fontanille M.-Gnanou Y., Chimie et physico-chimie des polymères, Dunod, Paris, 2013.
- [8] Vêtement et revêtement, les polymères, Physique-chimie STIDD-STL, <http://www.cndp.fr/portails-discriplimaires/fileadmin/user-upload/physique-chimie/Ressources-RNSTL/polymeres.pdf>.
- [9] Agassant J.F., Haudin J.M., Mise en forme des polymères thermoplastiques, in M. Carrega et Coll., Matériaux industriels. Matériaux polymères, Dunod, Paris (2000)
- [10] Hervé A. Dou et Kouwelton P. kone, Caractéristiques physicochimiques des polymères et leurs températures de mise en forme, l'influence sur la température de fusion, mémoire ; université de cote d'ivoire, 2009.
- [11] Boudet A., Les polymères, leurs structures et leurs propriétés, 2005. Et voyage au cœur de la matière plastique, CNRS éditions, 2003. (<http://www.spirit-science.fr-France>).
- [12] Zakri K., Elaboration de membranes à base d'hydroxy ethyl methacrylate (PHEMA) : étude du gonflement et de l'absorption de nanoparticules d'or, doctorat, Université de Tlemcen, 2014.
- [13] Fond C., Les polymères. <http://espace2christophe.chez.com/polymères.pdf>.
- [14] Seyni A., propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits parco-broyage, doctorat, Université de Toulouse, 2008.
- [15] Humbert S., Influence de la topologie moléculaire et de la microstructure sur les propriétés mécaniques des polyéthylènes, doctorat, INSA de lyon, 2009.
- [16] Lecomte J.-Beckers, Physiques des matériaux, polymères, université de liège, 2009.

- [17] Hamri S., Etude thermophysique de la diffusion de polymères acrylique, doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2013.
- [18] Addiego F., Caractérisation de la variation volumique de polyéthylène au cours de la déformation plastique et en fluage, doctorat, Institut national polytechnique de lorraine, 2006.
- [19] Peiti C., Modéfication des propriétés rhéologiques des polymères branchés par traitement thermomécanique : application aux défauts d'extrusion des PEBD, Ecole nationale supérieure des mines de Paris, 2012.
- [20] Latouchent G. et Vignes J. L., Polyéthylène, Université de southern mississippi, Société chimique de France, 2005.<https://fr.wikipedia.org8/wiki/polyéthylène>.
- [21] Billamboz N., Radiolyse du système eau/ polyéthylène application au stockage d'eau tritiée en bonbonne polyéthylène, doctorat, Université de Franche-comté, 2007.
- [22] Kannan Ch., Contribution à l'étude de la perméabilité des matériaux polymères multicouches pour l'optimisation des réservoirs pour carburants, Université de lorraine, 2006.
- [23] Tireau J., Propriétés a long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans, polymère. Arts et Métiers Paris Tech, 2011.
- [24] yassine, N., Etudes thermodynamiques et structurales du nanotubes de carbone multiparois. universite freeres menstouri constantine 2015.
- [25] Vermout S., Denis M., Losson B., Mignron B., Choix d'un adjuvant lors d'essais de vaccination, Université de liège, 2003.
- [26] Mimi B., Abir R., Etude mécanique thermique et économique de quelque mélange à base de PVC proposé par l'enicab de biskra, université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [27] www.everyoneweb.com/WA/DataFiles/bouharati/CHAP2.PDF, phénomène de diffusion.
- [28] Faure F., Etude par simulation moléculaire de la solubilité et de la diffusion de gaz dans des matrices polymères, Université Paris Sud, 2007.
- [29] Mr Mohamed B., Etude des propriétés mécaniques de polymères utilise en agro alimentation, Universités des sciences et des technologies d'oran «Mohamed Boudiaf Usto- MB », 2014.
- [30] www.biophyresearch.com/wp-content/uploads/2013/02/doc-permeation.pdf Perméabilité des polymères, 2013.

- [31] Charifou R., Optimisation des propriétés barrière de matériaux polymères par association avec des composés inorganiques pour des applications biomédicales: influence des approches nanocomposites et dépôts de couches minces siliciées Matériaux, doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, 2013.
- [32] Chaabane H., cours phénomène de transport-prépa Pc. Diffusion des particules, 2010.<http://www.youscribe.com/BookReader/Index/2306000?documentId=2283428>.
- [33] Chetroui B. A., Corrosion sous contrainte de l'alliage 600 en milieu primaire des REP : étude de la diffusion du chrome .Science des matériaux. Ecole nationale supérieure des minces de paris, 2015.
- [34] Bouchama M. et Hassini N., Permeability Properties Measurements of Low Density Polyethylene , Université D'es-sénia, BP 1524 Oran, Algérie,2011.
- [35] <https://www.corrosionpedia.com/definition/2487/permeation>.
- [36] Perge Ch., Imagerie ultrasonore dans les matériaux mous.Ecole normale supérieure de lyon-ENSLYON, 2014.
- [37] Badie L., Adhésion sur tissus biologiques, L'Université de Pau et des pays de l'Adour, spécialité : physique des polymères, 2016.
- [38] Moyllan C.R., Evans Best M. and Ree M., Journal of Polymer science B: Polymer Physic, 29, 87-92, (1991)
- [39] Pranjoto H. and Denton D. D., Journal of Applied Polymer science, 42, 75-83, (1992)
- [40] Iordanskii A. L., Kamaev P.P., Ol'khov A. A. and Wasserman A. M., Desalination, 126, 139-145, (1999)
- [41] Vrentas J.S.and Duda L.L., Journal of Polymer science Physics, 15, 441-453, (1977)
- [42] Vrentas J.S., Jarzebski C.M. and Duda J.L., American Institute of Chemical Engineers Journal, 21, 894-901, (1975)
- [43] Brown W.R. and Park G.S., Journal of Paint Technology, 42, 111-119, (1970)
- [44] Hassini N., Guenachi K., Hamou A., Saiter J.M., Marais S. and Beucher E., Polymer Degradation and Stability,75, 247-254, (2002)
- [45] Metayer M., Labbe M., Marais S., Langevin D., Chappey C., Dreux F., Brainville M. and Belliard P., Polymer Testing, 18, 533-549, (1999)
- [46] Marais S., Metayer M., Labbe M., Legras M. T. and Saiter J. M. Polymer Engineering and Science vol.39 No.8 (1999) 1508-1516. Water diffusion in un saturated polyester films. Effect of plasticization on the glass transition
- [47] Marais S., Metayer M., Labbe M., Valleton J. M., Alexandre S., Saiter J.M. and Poncin-Epaillard F. Surface and Coatings Technology 122 (1999) 247-259. Surface

modification by low-pressure glow discharge plasma of an unsaturated polyester resin: effect on water diffusivity and permeability.

- [48] Marais S., Metayer M., Nguyen Q. T., Labbe M., Perrin L. and Saiter J. M. *Polymer* 41 (2000) 2667-2676. Permeametric and microgravimetric studies of sorption and diffusion of water vapour in unsaturated polyester.
- [49] Marais S., Metayer M., Nguyen Q. T., Labbe M. and Saiter J. M. *European Polymer Journal* 36 (2000) 453-462. Diffusion and permeation of water through unsaturated polyester resins: influence of resin curing.