

UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Discipline : **MECANIQUE DES SOLIDES, GENIE MECANIQUE, PRODUCTIQUE,
TRANSPORT ET GENIE CIVIL**

Spécialité : **MECANIQUE**

Présentée et soutenue publiquement

Par

Ngoc Giang TRAN

le 09 juillet 2015

**Etude expérimentale et numérique de l'influence des
interactions contenant/contenu sur le comportement élasto-
viscoplastique d'emballages en polyéthylène haute densité**

JURY

M. NOUARI	Université de Lorraine	Président
X.L. GONG	Université de Technologie de Troyes	Rapporteur
L. DING	Université de Technologie de Compiègne	Rapporteur
F. ABBES	Université de Reims Champagne-Ardenne	Encadrante de thèse
Y.Q. GUO	Université de Reims Champagne-Ardenne	Directeur de thèse
B. ABBES	Université de Reims Champagne-Ardenne	Directeur de thèse

Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans l'équipe MPSE du laboratoire GRESPI (Groupe de Recherche en Sciences Pour l'Ingénieur) de l'Université de Reims Champagne-Ardenne.

Tout d'abord, je remercie M. Ying-Qiao GUO, directeur de thèse, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Je le remercie également pour sa disponibilité durant toute la période de la thèse, ainsi que ses soutiens et bons conseils par sa connaissance profonde et son attitude scientifique.

Bien entendu, je remercie chaleureusement mon co-directeur de thèse M. Boussad ABBES pour tout ce qu'il m'a apporté durant ma présence en France, tant sur le point de vue scientifique que personnel. Son enthousiasme, sa motivation pour le travail et son dévouement m'ont encouragé à surpasser les difficultés de la recherche.

Je voudrais envoyer un grand merci à Mme. Fazilay ABBES pour avoir contribué à ce travail de thèse, pour son aide précieuse tout au long de la thèse et ses remarques pertinentes.

Je tiens à remercier bien Mme Nathalie CHOISELLE et M. Philippe DONY de l'ESIREims pour leur aide et conseils pour la partie expérimentale.

J'adresse ma profonde gratitude à Messieurs Xiao-Lu GONG, Professeur à l'Université de Technologie de Troyes et Luhui DING, Professeur à l'Université de Technologie de Compiègne d'avoir accepté d'évaluer ce travail. Mes remerciements vont également à M. Mohammed NOUARI, Professeur à l'Université de Lorraine pour l'intérêt qu'il porte à mon travail en présidant mon jury de thèse.

Ce travail n'aurait jamais abouti sans soutien financier, je tiens donc à remercier chaleureusement le Gouvernement Vietnamien pour la bourse principale et le Gouvernement Français pour la couverture sociale.

Je n'oublie pas également de remercier les autres doctorants du laboratoire notamment Minh, Ayao, Moussa, Yassine, Thomas,... avec qui j'ai partagé le bureau et qui m'ont aidé à améliorer la langue Française.

Enfin, mes chaleureuses pensées à ma famille, en particulier mes parents, ma femme, Nhu Trang, mes deux fils, Gia Minh et Gia An, mes grandes sœurs et mon petit frère qui m'accompagnent par leur stimulation et leur affection tout au long de mon séjour en France.

Je vous remercie encore une fois et merci à tous !

Table des matières

Remerciements

Table des matières

Introduction générale 1

Chapitre I : Etude bibliographique 6

I.1 Introduction 6

I.2 Les interactions contenant/contenu 7

I.2.1 Migration 8

I.2.2 Perméabilité 9

I.2.3 Sorption 10

I.3 Conséquences des interactions contenant/contenu sur les emballages 12

I.4 Modélisation de la diffusion..... 13

I.5 Comportement mécanique des polymères..... 15

I.5.1 Micro-mécanismes de déformation 15

I.5.2 Comportement plastique macroscopique des polymères semi-cristallins 18

I.5.3 Modélisation du comportement mécanique des polymères solides 20

I.6 Conclusion..... 25

Chapitre II : Etude expérimentale 28

II.1 Introduction..... 28

II.2 Matériaux et méthodes expérimentales..... 28

II.2.1 Produit simulateur 28

II.2.2 Les flacons en polyéthylène haute densité (PEHD) 29

II.2.3 Préparation des éprouvettes 32

II.3 Techniques de caractérisation expérimentale 35

II.3.1 Conditions de contact et essais de vieillissement 35

II.3.2 Technique gravimétrique 36

II.3.3 Technique de spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier 37

II.3.4 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	39
II.3.5 Essais de traction	40
II.3.6 Essais de compression sur les flacons	42
II.3.7 Analyse mécanique dynamique (DMA)	44
II.4 Résultats expérimentaux	45
II.4.1 Résultats de sorption par gravimétrie	45
II.4.2 Résultats de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier	49
II.4.3 Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)	53
II.4.4 Résultats des essais de traction	56
II.4.5 Résultats des essais de fluage en traction	60
II.4.6 Résultats des essais de compression statique sur les flacons	63
II.4.7 Résultats des essais de fluage en compression sur les flacons	65
II.5 Conclusion	66
Chapitre III : Modélisation des transferts de masse et du comportement mécanique du PEHD vieilli	70
III.1 Introduction	70
III.2 Identification du coefficient de diffusion dans le PEHD.....	70
III.3 Simulation de la diffusion dans les flacons en PEHD.....	75
III.4 Modélisation du comportement mécanique statique du PEHD vierge.....	79
III.4.1 Identification du modèle élasto-viscoplastique du PEHD vierge	79
III.4.2 Analyse de sensibilité des paramètres du modèle élasto-viscoplastique	82
III.5 Modélisation du comportement mécanique statique du PEHD vieilli	85
III.6 Simulation de la compression verticale des flacons en PEHD vieillis.....	88
III.7 Modélisation du fluage du PEHD vierge.....	91
III.8 Modélisation du fluage du PEHD vieilli	96
III.9 Conclusion.....	98
Conclusion générale et perspectives.....	101
Références bibliographiques.....	105

Liste des figures	113
Liste des tableaux	117
Résumé	
Abstract	

Introduction générale

Les emballages sont présents dans tous les secteurs industriels : agro-alimentaire, cosmétique, pharmacie, produits d'entretien, produits chimiques, transport, distribution...etc. Ils ont pour rôle d'assurer la protection et la préservation des produits qu'ils contiennent. En effet, ils permettent d'éviter les pollutions et les contaminations extérieures que pourraient subir les produits emballés, contribuant ainsi au maintien de la qualité et de la sécurité de ces produits.

Les matériaux plastiques sont peu coûteux, légers, résistants aux contraintes mécaniques et faciles à mettre en œuvre. Cependant, au contact d'un produit, des transferts de masse se produisent du matériau d'emballage vers le produit (phénomène de migration) et/ou du produit vers le matériau (phénomène de sorption). Ces deux phénomènes peuvent avoir des conséquences néfastes sur le système emballage/produit. Les conséquences sur le produit emballé peuvent être de nature toxicologique ou organoleptique. Les interactions peuvent provoquer le vieillissement physique des polymères d'emballage qui se traduit par une altération lente et irréversible des propriétés du polymère (changement de cristallinité, diminution de la résistance mécanique de l'emballage, déformation irréversible voire endommagement de l'emballage). Il s'ensuit alors une diminution de la qualité et donc une dégradation de l'image de marque de l'entreprise. Les industriels se voient alors dans l'obligation de faire de la sur-qualité sur leurs emballages, avec des surcoûts de fabrication et de transport non négligeables.

Notons par ailleurs que des sollicitations mécaniques peuvent apparaître lors du stockage, du transport ou de la manipulation des emballages. Celles-ci peuvent induire des déformations irréversibles. Le vieillissement peut également affecter l'aspect (brillance, couleur, dégradation profonde de la surface), et les caractéristiques mécaniques de l'emballage (résistance à la compression verticale, tenue au choc etc....).

La démarche adoptée par les industriels pour pallier ce problème consiste à réaliser des tests de compatibilité entre l'emballage et le produit avant la mise sur le marché. Le principe est de réaliser en laboratoire des tests de vieillissement standards (à température ambiante) ou accélérés (températures comprises entre 40°C et 45°C) en mettant en contact les emballages

avec le produit. Des analyses régulières sur le produit et les emballages permettent de valider le couple contenant/contenu avant le lancement industriel. Si les tests s'avèrent négatifs, l'emballage est alors modifié en changeant de polymère, en modifiant la forme de l'emballage, ou en augmentant les épaisseurs, quitte à faire de la sur-qualité. Ces étapes peuvent être longues et coûteuses pour les industriels.

L'objectif de cette thèse est de proposer une méthodologie expérimentale et numérique pour étudier le phénomène de diffusion (ou sorption) et d'en caractériser et modéliser les conséquences sur des flacons en polyéthylène haute densité (PEHD).

Ce manuscrit a été structuré en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique non exhaustive présentant les interactions contenant/contenu et leur modélisation, ainsi que les lois de comportement des polymères et plus particulièrement le polyéthylène haute densité.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude expérimentale et à la caractérisation du phénomène de sorption – diffusion du produit simulateur choisi dans le cadre de cette thèse. On y présente notamment les matériaux étudiés, les différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail de thèse et les principaux résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur analyse. Ces derniers concernent la sorption d'une solution modèle d'acétate d'amyle et le comportement mécanique du polyéthylène haute densité vieilli dans cette solution.

Le troisième chapitre est consacré à la modélisation et à la simulation numérique du transfert de masse dans le polyéthylène haute densité, du comportement statique et en fluage du polyéthylène haute densité en fonction du vieillissement dans la solution d'acétate d'amyle. Les méthodes d'identification des paramètres des modèles proposés et leur implémentation dans le code de calcul ABAQUS sont détaillées. Les comparaisons des résultats numériques et expérimentaux sont présentées et analysées.

Une conclusion générale rappelant les principaux résultats obtenus, et quelques perspectives qui nous semblent intéressantes, viennent enfin clore ce manuscrit.

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 Introduction

En France, l'industrie de l'emballage représente 3% de celui de l'industrie manufacturière avec un chiffre d'affaires de près de 20 milliards d'euros (SESSI, 2008). A l'échelle européenne, elle occupe le second rang européen en termes de chiffre d'affaires et le quatrième rang des exportateurs mondiaux. Elle opère dans divers domaines d'activités comme les secteurs de la pharmacie, des cosmétiques, de la parfumerie, etc. L'emballage a une place essentielle dans la chaîne de fabrication qui relie le produit brut au consommateur final. L'hygiène et la sécurité alimentaire, l'information du consommateur, le design et le respect de l'environnement sont très importants lors de la conception et la fabrication des emballages. Les emballages sont fabriqués en matières plastiques, en métal, en papier-carton, en verre ou en bois. En 2007, la production d'emballages était de 17.3 milliards d'euros en France avec une évolution de 9% depuis 2000. Le plastique et le papier-carton sont les principaux contributeurs à la production d'emballage et le plastique occupe la première place avec une progression de 26% entre 2000 et 2007 (Figure I-1).

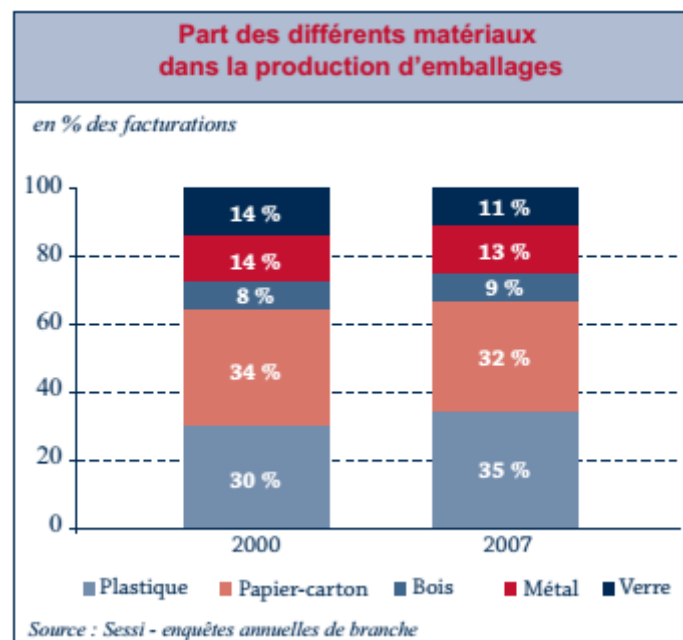


Figure I-1. Part des différents matériaux dans la production d'emballages (SESSI, 2008).

La plupart des polymères utilisés pour l'emballage sont des matériaux thermoplastiques constitués de chaînes linéaires pouvant avoir des ramifications plus ou moins longues. Cette

famille de polymères thermoplastiques regroupe les polyoléfines, le polystyrène, les polyamides et les polymères acryliques et vinyliques. Plusieurs types d'interactions existent entre un emballage (contenant) et le produit emballé (contenu). L'inertie d'un emballage est rarement totale, ce qui peut engendrer par exemple une modification des propriétés organoleptiques de l'aliment, ou éventuellement un problème toxicologique. Ce contact contenant/contenu peut également influencer les propriétés mécaniques de l'emballage.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les phénomènes d'interactions contenant/contenu et leurs conséquences sur le comportement mécanique des emballages. La modélisation de la diffusion des molécules dans les polymères et le comportement mécanique statique et en fluage des polymères, plus particulièrement celui du polyéthylène haute densité, sont également étudiés.

I.2 Les interactions contenant/contenu

Il existe plusieurs types d'interactions entre un contenant (emballage) et le contenu (produit emballé). Ces interactions peuvent dans certains cas engendrer une modification des propriétés organoleptiques d'un aliment ou provoquer des problèmes toxicologiques. Les interactions contenant/contenu peuvent également influencer les propriétés mécaniques de l'emballage et diminuer ainsi sa résistance mécanique.

Ces interactions contenant/contenu peuvent être classées en trois principales catégories, comme le montre la Figure I-2 :

- La migration d'additifs ou de monomères présents dans le matériau constitutif de l'emballage vers le produit, provoquant la perte d'arômes ou des problèmes toxicologiques (NIR, et al., 1996).
- La perméation de gaz tel que l'oxygène vers le produit, provoquant son oxydation ; ou le gaz carbonique vers l'extérieur de l'emballage provoquant la décarbonatation ((HERNÁNDEZ-MUÑOZ, et al., 1999), (TAWFIK, et al., 1998)).
- La sorption ou l'absorption de certains constituants du produit (arômes, pigments ...etc.) par l'emballage, provoquant la diminution de ses propriétés mécaniques ((AURAS, et al., 2006), (HERNÁNDEZ-MUÑOZ, et al., 2001), (ABBES, et al., 2010)).

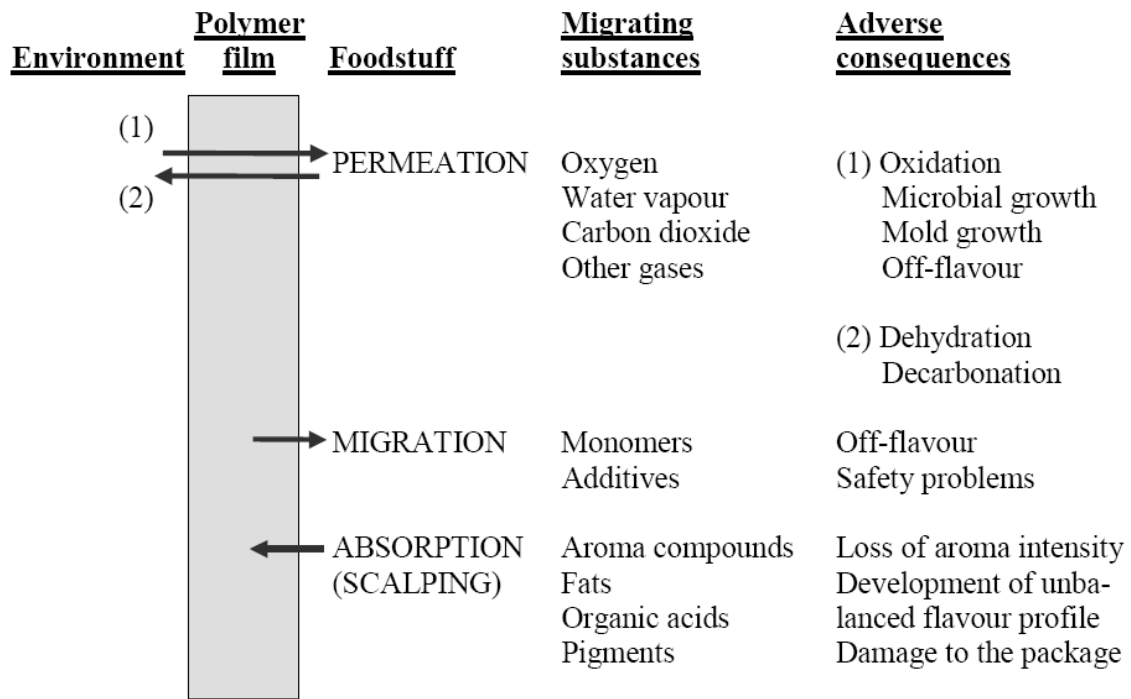


Figure I-2. Les différentes interactions entre l’emballage, le produit et l’environnement (NIELSEN, et al., 1994).

I.2.1 Migration

Les problèmes de qualité, d’hygiène et de sécurité alimentaire lors de la migration des composés de l’emballage vers les produits ont donné lieu à de nombreux travaux. Pour la fabrication d’emballages en matériaux plastiques, différents additifs (plastifiants, antioxydants, ...etc.) sont utilisés pour faciliter la mise en œuvre et améliorer les caractéristiques de l’emballage. Certains additifs ont tendance à diffuser hors de l’emballage et à se retrouver dans le produit.

La migration est définie comme le transfert des produits contenus dans le matériau d’emballage vers le produit emballé (LICKLY, et al., 1995). Les principaux produits qui migrent peuvent être classés en trois grandes catégories :

- Les adjuvants des polymères synthétiques ou naturels (les tensioactifs, les catalyseurs, les colorants, les plastifiants, les antioxydants...etc.).

- Les monomères résiduels (le styrène, l'acide téréphtalique...etc.), les prépolymères (téréphtalates de mono ou dihydroxyéthyle...etc.) et les oligomères qui proviennent d'une polymérisation incomplète.
- Les produits de dégradation des polymères synthétiques lors de leur mise en œuvre (la photo-oxydation des polyoléfines, l'hydrolyse des polyesters...etc.).

La migration est mesurée par la migration globale qui évalue la masse globale de migrants perdus par l'emballage ; et par la migration spécifique qui qualifie et identifie chacun des composants qui migrent.

Parmi les nombreux travaux qui ont étudié expérimentalement la problématique de transfert des additifs de l'emballage plastique vers les aliments, on peut citer les travaux de (GARDE, et al., 2001) et (ROSCA, et al., 2007).

Beaucoup d'autres travaux se sont intéressés à la modélisation de la migration. Le logiciel Migratest Lite basé sur un modèle de diffusion pour l'analyse des résultats expérimentaux issus des essais de migration a été développé par (BRANDSH, et al., 2002). Un modèle mathématique pour prédire la migration des additifs du polypropylène dans l'huile d'olive a été développé par (O'BRIEN, et al., 2001). Ils ont comparé avec succès leurs résultats expérimentaux obtenus en mesurant la quantité de migrants sur une gamme de thermoplastiques aux prédictions du modèle développé. Un modèle basé sur la méthode des éléments finis pour simuler la migration dans des emballages constitués de polymères multicouches a également été développé par ((RODUIT, et al., 2005) et (HAN, et al., 2003)).

I.2.2 Perméabilité

Pour les emballages, on utilise des matériaux suffisamment imperméables pour protéger le produit des odeurs extérieures, préserver ses propriétés organoleptiques et lui assurer une bonne durée de conservation. Il est donc important de connaître la perméabilité des matériaux d'emballage par rapport à l'oxygène, à la vapeur d'eau, aux vapeurs organiques et aux composés aromatiques. La perméabilité est le flux de vapeur à travers un polymère. Elle consiste à mesurer au cours du temps la quantité de vapeur qui traverse de part en part un film de polymère soumis à une différence d'activité de la vapeur considérée ((SOARES, et al., 1999) et (ULLSTEN, et al., 2003)). La perméabilité est plus importante pour des molécules linéaires ou allongées que pour celles de géométrie sphérique. Elle est également importante dans les

polymères à l'état caoutchoutique qu'à l'état vitreux ; et dans les polymères amorphes que semi-cristallins.

La perméabilité à l'oxygène et à l'azote à différentes températures a été étudiée par (Jasenka, et al., 2000), qui ont montré que la perméabilité de ces gaz dans les polymères étudiés augmentait avec la température. La perméabilité au gaz de nano-films et de films laminés a été étudiée par (Kata, et al., 2001) pour des températures allant de 20°C à 60°C. Ils ont principalement étudié l'influence de certains traitements sur la perméabilité qui augmentait à cause du gonflement des films dû à la diffusion de l'eau. La perméabilité à l'oxygène et au gaz carbonique de films laminés et co-extrudés pour emballer des fruits stockés à 5°C a été étudiée expérimentalement par (Del Nobile, et al., 2007). Ils ont également proposé un modèle mathématique pour prédire les échanges gazeux des fruits frais avec l'espace de tête de l'emballage durant le stockage. Afin de prédire les échanges gazeux dans des emballages à atmosphère modifiée constitués de films macro-perforés, (Techavises, et al., 2008) ont proposé un modèle basé sur la seconde loi de Fick.

I.2.3 Sorption

Le terme « sorption » est généralement utilisé pour décrire le phénomène de pénétration et de dispersion d'une espèce dans un polymère. Il comprend donc l'adsorption, l'absorption, la diffusion et la dispersion de l'espèce dans un volume libre. Le transport des espèces dépend de leur capacité à se déplacer et sur la mobilité des chaînes du polymère. Les molécules du contenu peuvent s'adsorber sur les parois de l'emballage, puis peuvent pénétrer à travers le polymère si elles ont une faible masse et un faible encombrement stérique.

I.2.3.1 Caractérisation expérimentale de la sorption

La caractérisation expérimentale de la sorption consiste à mettre en contact un polymère avec une molécule dans des conditions spécifiques, et à suivre l'évolution de la concentration de la molécule dans le polymère en fonction du temps. Il est souvent tentant de caractériser des situations réelles de sorption de produits (aliments liquides ou solides, parfum, crème... etc.) dans les polymères. Cependant, le grand nombre d'espèces diffusantes impliquées dans ces phénomènes rendent trop complexe l'analyse des résultats expérimentaux. On a alors souvent recours à l'utilisation d'un produit « simulateur » à la fois pour étudier la sorption de produits complexes.

Plusieurs techniques expérimentales peuvent être utilisées pour étudier les phénomènes de transport dans les polymères : la spectrophotométrie UV (Ferrara, et al., 2001), la chromatographie en phase gazeuse couplée au détecteur d'ionisation de flamme (GC/FID) (Reynier, et al., 2001), la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) (Begley, et al., 2008), l'interférométrie laser (SAENGER, et al., 2004), la méthode gravimétrique ((MOYLAN, et al., 1991), (LUTZOW, et al., 1999)) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ((Riquet, et al., 1998), (Safa, et al., 2002)).

I.2.3.2 Paramètres influençant la sorption ou la diffusion

Plusieurs facteurs peuvent influencer la diffusion d'une molécule dans un polymère : la concentration de la molécule diffusante et sa structure, la température et la structure macromoléculaire du polymère.

La quantité absorbée par le polymère est directement proportionnelle à la concentration de la molécule diffusante (MOHNEY, et al., 1988) et à des concentrations très élevées, les quantités absorbées peuvent même modifier la matrice polymérique ((SADLER, et al., 1990), (CHARARA, et al., 1992), (DHOOT, et al., 2001)).

La structure de la molécule influence fortement sa diffusion dans le polymère : pour un même volume moléculaire, les molécules linéaires diffusent plus vite que celles présentant des ramifications et celles ayant une forme sphérique (SIDDARAMAIA, et al., 1998). Une chaîne linéaire de 10 à 14 carbones favorise la sorption dans un film de polypropylène ; alors que la présence d'une double liaison, d'une ramification ou d'un cycle apparaît défavorable à la sorption (Safa, et al., 2002). Pour les fonctions chimiques, le taux de sorption est décroissant si on considère les esters, les cétones ou les aldéhydes (SAFA, et al., 2008). Une corrélation entre les valeurs du coefficient de diffusion (D) et la masse molaire (M) de la molécule diffusante a été proposée par (AL-MALAIKA, et al., 1991) :

$$D = kM^{-\alpha} \quad (\text{I-1})$$

où k et α sont les coefficients de corrélation qui dépendent du polymère considéré.

D'autre part, la diffusion d'une molécule dans un polymère suit un processus d'activation de type Arrhenius ((CHIANG, et al., 2002), (KULKAMI, et al., 2003), (PATZLAFF, et al., 2006)) où le coefficient de diffusion (D) dépend de la température (T) selon la relation suivante :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (I-2)$$

où T est la température en Kelvin, E_a est l'énergie d'activation en ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) et R est la constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

La diffusion se produit principalement dans les régions amorphes d'un polymère, où des petits mouvements vibratoires se produisent le long des chaînes polymériques. Ces mouvements browniens provoquent la formation de sites actifs ou espaces entre les chaînes macromoléculaires, qui s'éloignent les unes des autres, et où les molécules diffusantes viennent se loger. Différents auteurs ((JOHANSSON, 1993), (ESCOBAL, et al., 1999), (WESSELINGH, et al., 2000)) ont montré que les polymères avec plus de zones amorphes absorbaient plus les molécules diffusantes que les polymères avec des taux de cristallinité élevés. La cinétique de sorption dans un polymère cristallin dépend fortement de l'orientation des chaînes de polymères par rapport au sens de la diffusion (MOISAN, 1980).

I.3 Conséquences des interactions contenant/contenu sur les emballages

Les phénomènes de transport (sorption ou migration) peuvent provoquer le vieillissement physique des polymères d'emballage qui se traduit par une altération lente et irréversible des propriétés du polymère : la structure chimique de ses molécules, sa composition et son état physique ((VERDU, 1990), (KAUSHC, 2005)). Le vieillissement physique se traduit de plusieurs manières différentes :

- La plastification : qui apparaît lorsque la molécule diffusante s'introduit dans le réseau macromoléculaire et provoque des désordres, qui affaiblissent les liaisons secondaires entre les chaînes responsables de la cohésion du matériau. Cette plastification induit des réarrangements internes, facilite la relaxation des contraintes internes et provoque une modification des propriétés mécaniques du matériau (VERDU, 1990).
- Le gonflement : provoqué par la pénétration des molécules diffusantes au sein du matériau polymère, induisant des contraintes entre les zones plus ou moins gonflées. Le gonflement peut également intervenir lorsque la cinétique de diffusion de la molécule crée des gradients de concentration.
- L'endommagement : la diffusion sous contraintes peut produire des craquelures ou des fissures dans le matériau. Les craquelures sont localisées dans les zones constituées de

vide et de fibrilles très orientées dans le polymère. Ces craquelures peuvent conduire à la formation de microfissures puis de fissures (stress cracking) (VERDU, 1985).

Différentes études ont montré que suite à un contact avec différentes solutions, les propriétés mécaniques (contrainte et déformation à la rupture, résistance à la compression verticale...etc.) des emballages évoluent au cours du temps, en fonction notamment de la durée du contact ((VOM BRUCK, et al., 1981), (JABARIN, et al., 1988), (ABBES, et al., 2010)).

I.4 Modélisation de la diffusion

La diffusion est le processus de transfert de la matière d'un milieu (souvent liquide ou gazeux) à un autre (souvent solide). Elle est la conséquence de mouvements aléatoires des molécules dans le système considéré. Dans un système où les molécules se déplacent de façon aléatoire, s'il existe deux régions ayant des concentrations différentes, alors un grand nombre de ces molécules se déplacera de la région à forte concentration vers celle à faible concentration.

La mise en équation de ce phénomène remonte à 1855, où Fick a établi une analogie entre les transferts de chaleur par conduction et les transferts de masse (FICK, 1855). La première loi de Fick stipule que le flux de la substance diffusante par unité de surface est directement proportionnel au gradient de sa concentration :

$$\mathbf{J} = -D\nabla C \quad (\text{I-3})$$

où \mathbf{J} est le flux de matière par unité de surface ($\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$), C est la concentration de la substance diffusante (mol/m^3), D est le coefficient de diffusion (m^2/s) et $\nabla = \text{grad}$ est l'opérateur gradient.

Dans le cas où le coefficient de diffusion est constant, la seconde loi de Fick permet de déterminer l'évolution de la concentration en fonction du temps :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\Delta C \quad (\text{I-4})$$

où t est le temps et $\Delta = \nabla^2$ est l'opérateur Laplacien.

La résolution de l'équation (I-4) dépend de la géométrie du problème étudié, des conditions initiales et des conditions aux limites. Un ensemble de solutions analytiques ou numériques

pour des géométries simples et pour différentes conditions initiales et conditions aux limites sont données dans (CRANK, 1980).

La quantité de produit absorbée par le polymère pendant un temps t (M_t) est obtenue par l'intégration de la concentration $C(t, \mathbf{x})$ sur le volume V de l'échantillon :

$$M_t = \int_V C(t, \mathbf{x}) dV \quad (\text{I-5})$$

En traçant $M_t/M_\infty = f(\sqrt{t})$, où M_∞ est la masse absorbée par l'échantillon à l'équilibre thermodynamique, trois types de cinétique de diffusion peuvent être identifiés comme le montre la Figure I-3 (ABBES, et al., 2014). La diffusion est souvent Fickienne ((GORVAL, et al., 2001), (ANILKUMAR, et al., 2008)), sigmoïdale (ZAKI, et al., 2009) ou en deux étapes (REYNIER, 2000).

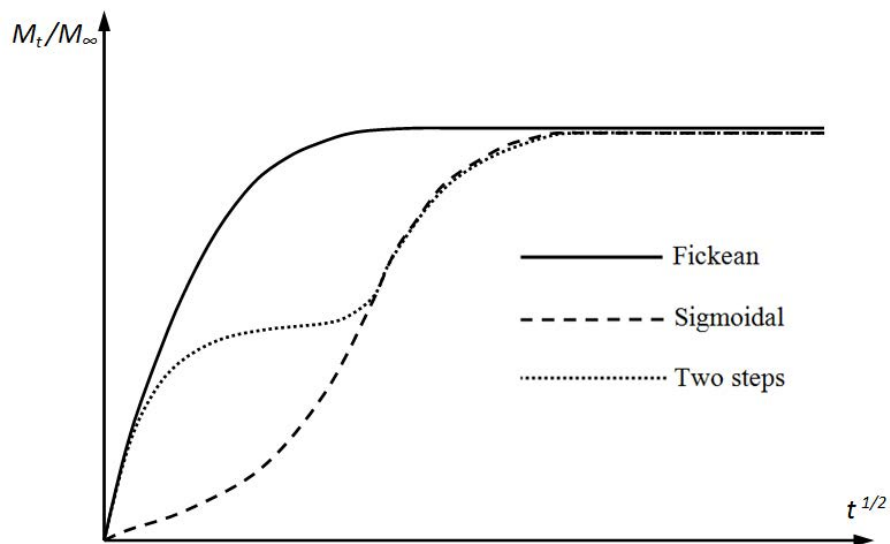


Figure I-3. Les différents types de cinétique de diffusion (ABBES, et al., 2014).

Cependant, le coefficient de diffusion peut dépendre de la concentration du produit diffusant. La dépendance du coefficient de diffusion en fonction de la concentration s'exprime par différentes relations ((MESSADI, et al., 1998), (REYNIER, et al., 2002), (DOLE, et al., 2006)) :

$$D(C) = D_0 + A \cdot C \quad (\text{I-6})$$

$$D(C) = D_0 \exp(A \cdot C) \quad (\text{I-7})$$

$$D(C) = D_0 \exp\left(A + \frac{C}{1+C}\right) \quad (\text{I-8})$$

I.5 Comportement mécanique des polymères

Les polymères sont des matériaux constitués de chaînes macromoléculaires composées d'un motif (monomère) répété un grand nombre de fois. Les polymères se présentent sous forme de deux structures différentes : l'état amorphe caractérisé par une structure désordonnée, et l'état cristallin caractérisé par une structure ordonnée. Les polymères peuvent être totalement amorphes ou bien semi-cristallins. En effet, les macromolécules linéaires ou ramifiées du polymère peuvent s'organiser de façon plus ou moins ordonnée et constituer des phases cristallines dispersées dans une matrice amorphe. La microstructure des polymères semi-cristallins est très complexe et s'organise sur plusieurs échelles (microscopique, mésoscopique et macroscopique). Parmi les entités de la phase cristalline qui jouent un rôle important dans le comportement du matériau aux différentes échelles, on peut citer : le réseau cristallin, les lamelles cristallines (ou cristallites) et les sphérolites issus de l'association des lamelles cristallines.

Pour comprendre le comportement mécanique des polymères solides, il est nécessaire d'étudier la déformation des macromolécules à différents états (amorphe, cristallin).

I.5.1 Micro-mécanismes de déformation

I.5.1.1 Déformation de la phase amorphe

La phase amorphe du matériau est caractérisée par une partie libre contenant des enchevêtrements et une partie liée aux lamelles cristallines. Le rôle mécanique de cette phase est la transmission des contraintes d'une cristallite à une autre par l'intermédiaire de molécules de liaison. Ces connexions inter-lamellaires confèrent à la phase amorphe une certaine résistance mécanique. En outre, le glissement des chaînes au niveau des enchevêtrements est une source de déformation irréversible. Il existe deux modes de déformation de la phase amorphe impliquant les molécules de liaison et les empilements de lamelles :

- Le glissement inter-lamellaire (Figure I-4(b)) qui correspond au cisaillement parallèle de deux lamelles cristallines l'une par rapport à l'autre sous l'effet d'une contrainte de cisaillement (G'SELL, et al., 1995).
- La séparation inter-lamellaire (Figure I-4(c)) qui se traduit par une variation de la distance entre deux lamelles lorsqu'une contrainte est appliquée perpendiculairement à ces lamelles. Cette déformation a pour conséquence une diminution de la densité de la phase amorphe et une création de microcavités ((TIJSEN, et al., 2000), (CASTAGNET, et al., 2000)).

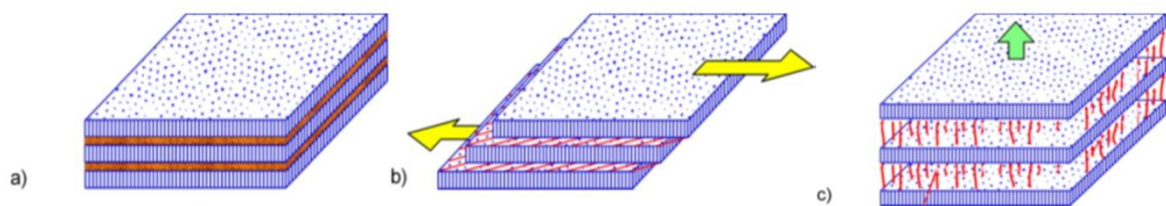


Figure I-4. Mécanismes de déformation inter lamellaire, a) État non déformé, b) Glissement inter-lamellaire et c) Séparation inter-lamellaire (G'SELL, et al., 1995).

I.5.1.2 Déformation de la phase cristalline

Dans les polymères, les cristallites se déforment par un mécanisme de glissement (Figure I-5). Cependant, contrairement aux métaux, ne sont actifs que les systèmes de glissement dont le plan contient l'axe des chaînes macromoléculaires. Cette restriction est due à la présence des liaisons covalentes le long de ces chaînes (PETERLIN, 1971). Les cissions critiques résolues des systèmes de glissement dans les cristaux de polymères dépendent des liaisons de van der Waals entre les chaînes macromoléculaires (LIN, et al., 1994).

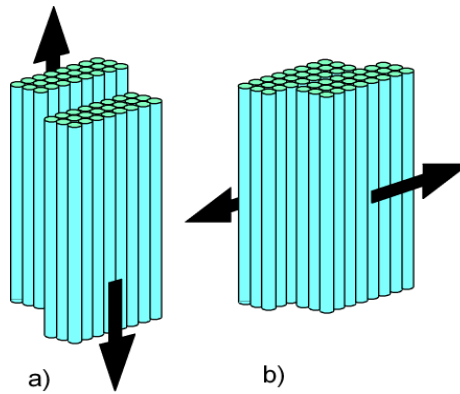


Figure I-5. Mécanismes de glissements : a) parallèle et b) perpendiculaire aux chaînes des lamelles cristallines (G'SELL, et al., 1994).

I.5.1.3 Fragmentation des lamelles cristallines

Quand une éprouvette d'un polymère semi-cristallin est soumise à un effort de traction, les lamelles cristallines et les zones amorphes subissent des déformations différentes (traction/compression, cisaillement, flexion) selon leur orientation au sein du sphérolite (FOND, et al., 2002). Les mécanismes de déformation des deux phases interagissent pendant l'endommagement de la morphologie semi-cristalline (LEZAK, et al., 2008).

La destruction de l'ordre cristallin par fragmentation de la phase cristalline est due à l'action d'un cisaillement local de la structure lamelles/zones amorphes (FRIEDRICH, 1983). Ce cisaillement local fait suite à la séparation et au glissement inter-lamellaire créant des micro-vides entre les lamelles (Figure I-6(b)). Lorsque les chaînes amorphes sont totalement étirées, le cisaillement intervient au niveau des cristallites, privilégiant les systèmes de glissement parallèles aux chaînes. La fragmentation de la structure est due à la déformation, résultant de l'effet combiné de la séparation inter-lamellaire et du glissement intra-cristallin, suivie d'un dépliage de certains segments des chaînes appartenant aux lamelles cristallines (Figure I-6(c)). Cette fragmentation conduit à une structure micro-fibrillaire avec des cavités orientées parallèlement à l'axe de sollicitation (Figure I-6(d)).

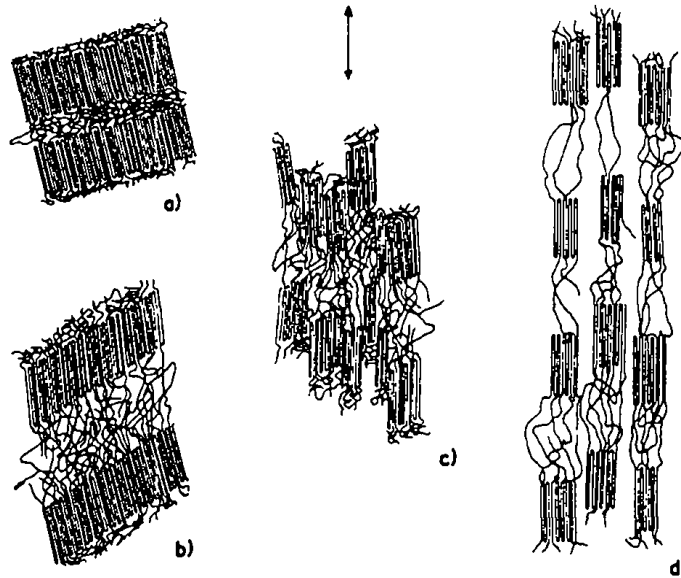


Figure I-6. Mécanismes de fragmentation des lamelles cristallines. a) état non déformé, b) extension des molécules de liaison, c) fragmentation des lamelles, d) alignement selon la direction d'étirage (FRIEDRICH, 1983).

I.5.2 Comportement plastique macroscopique des polymères semi-cristallins

Lors d'un essai de traction simple, la réponse mécanique typique des polymères est donnée sur la Figure I-7 et Figure I-8. Trois étapes sont généralement présentes.

A des faibles niveaux de déformation, les composantes viscoélastiques dominant jusqu'à la limite élastique ϵ_y , seuil d'apparition du comportement plastique. Le régime viscoélastique est caractérisé par le module apparent E appelé « module d'Young » et par les phénomènes dissipatifs traduisant la viscosité du matériau (G'SELL, et al., 1989). Dans ce régime, les segments des chaînes sont mis en mouvement relatif mais les liaisons ne sont pas détruites.

Le plateau qui apparaît après la limite élastique est dû au réarrangement des chaînes : c'est le début de la striction localisée correspondant à un rétrécissement de la section d'une partie de l'éprouvette. Cette striction se développe d'abord dans une région de l'éprouvette puis se propage à l'ensemble de l'éprouvette. Dans la région de la striction, une réorganisation très étendue du polymère a lieu (BOYCE, et al., 1990). Le phénomène sous-jacent est lié à la fragmentation des lamelles cristallines décrit précédemment.

La dernière phase de la courbe correspond au durcissement structural qui est dû aux chaînes en extension opposant une résistance à la sollicitation.

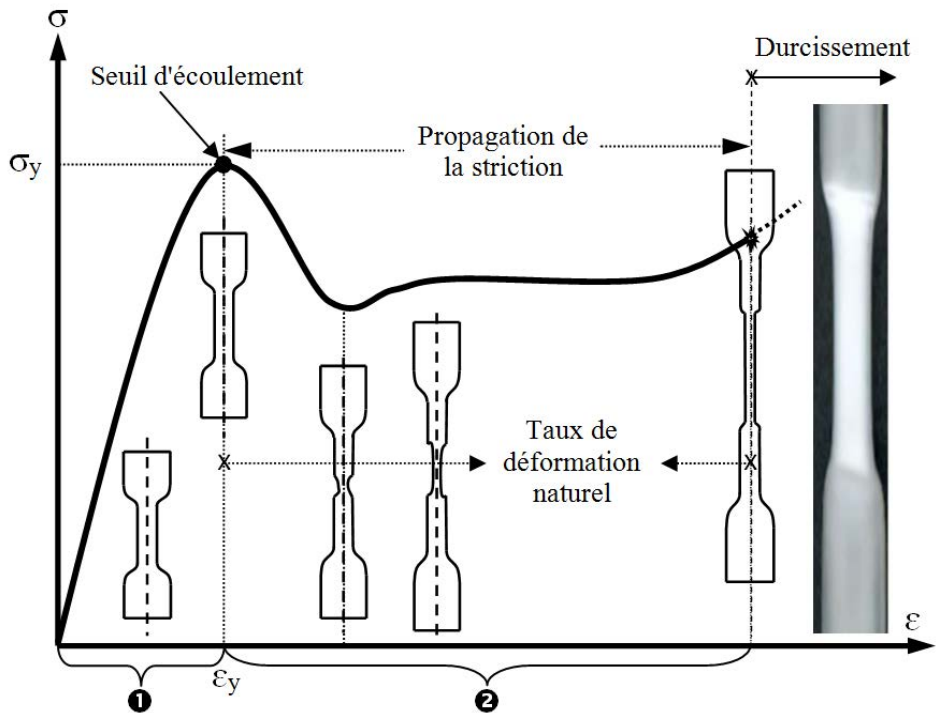


Figure I-7. Courbe typique contrainte nominale-déformation nominale au cours d'un essai de traction simple sur un polymère.

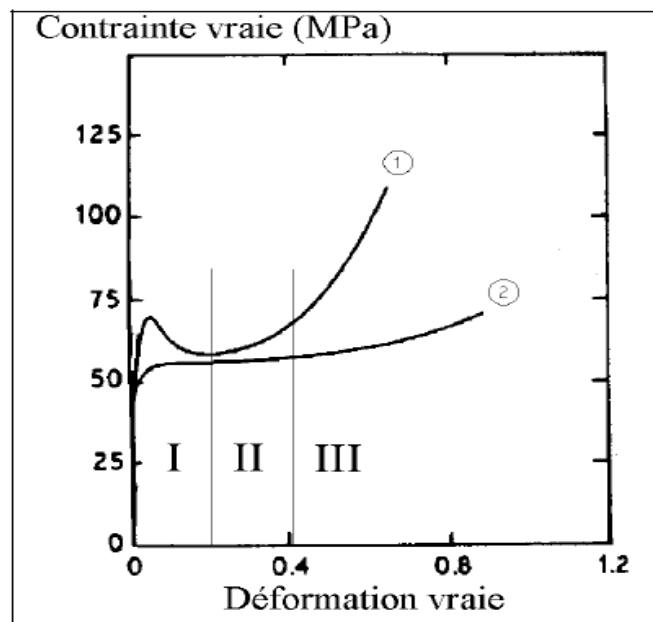


Figure I-8. Courbes typiques contrainte vraie-déformation vraie au cours d'essais de traction simple sur des polymères (G'SELL, et al., 1995).

Le comportement mécanique des matériaux polymères est fortement influencé par la vitesse de déformation. L'augmentation de la vitesse de déformation favorise l'augmentation de la pente

à l'origine de la courbe contrainte-déformation et de la contrainte maximale, et la diminution de la déformation à rupture car les effets visqueux tendent à saturer.

La température est également un paramètre très important conditionnant la réponse mécanique des polymères. En effet, le module d'Young et la limite élastique des polymères diminuent quand la température augmente.

I.5.3 Modélisation du comportement mécanique des polymères solides

Pour développer une loi de comportement, il faut considérer quatre aspects de la modélisation (MEIMON, 2000) : la modélisation physique qui met en relation l'évolution des variables macroscopiques avec celles de la déformation microstructurale, la modélisation mécanique qui formalise le modèle physique dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles, la modélisation numérique qui permet d'intégrer correctement le modèle mécanique développé et la modélisation informatique qui permet d'aboutir à un outil tangible représentant la loi de comportement.

Pour les polymères, les lois de comportement formulées sont souvent non linéaires. Elles relient les contraintes, les déformations, la température à l'évolution de variables internes. De ce fait, les paramètres mécaniques sont de deux sortes : ceux que l'on peut déterminer directement par dépouillement d'essais standardisés et ceux réglant l'évolution des variables internes qui doivent être déterminés par calage numérique de la loi sur une courbe expérimentale.

I.5.3.1 Modèles viscoélastiques

Les modèles viscoélastiques linéaires sont généralement utilisés pour prédire le comportement viscoélastique des polymères pour des faibles déformations ((Nuñez, et al., 2004), (Tang, et al., 2012), (Pérez, et al., 2008)). Les modèles rhéologiques classiques s'appuient sur divers assemblages de ressorts et d'amortisseurs en série ou en parallèle. Le ressort représente un milieu parfaitement élastique et l'amortisseur un milieu parfaitement visqueux (dépendant du temps). Les lois de comportement du ressort et de l'amortisseur sont exprimées par la loi de Hooke et la loi de Newton respectivement :

$$\sigma = E\varepsilon \tag{I-9}$$

$$\sigma = \eta\dot{\varepsilon} \tag{I-10}$$

où σ et ε représentent respectivement la contrainte et la déformation, $\dot{\varepsilon}$ est la vitesse de déformation, E et η sont respectivement le module d'élasticité et la viscosité.

L'élasticité dans le modèle reflète sa capacité à conserver l'énergie après déformation et la viscosité représente sa capacité à dissiper l'énergie.

Les modèles viscoélastiques avec différentes combinaisons des deux composants de base peuvent être générés dans le but de décrire la viscoélasticité des matériaux. Le modèle de Maxwell et le modèle de Kelvin-Voigt sont les modèles viscoélastiques les plus largement utilisés. Le modèle de Maxwell est représenté par le ressort et l'amortisseur assemblés en série, tandis que le modèle de Kelvin-Voigt est représenté par le ressort et l'amortisseur assemblés en parallèle (Figure I-9).

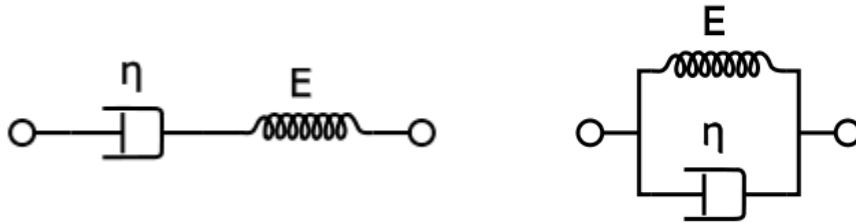


Figure I-9. Représentation des modèles de Maxwell et de Kelvin-Voigt.

Les lois de comportement de ces deux modèles sont exprimées respectivement par les équations différentielles suivantes :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{E} \dot{\sigma} + \frac{1}{\eta} \sigma \quad (\text{I-11})$$

$$\sigma = E\varepsilon + \eta\dot{\varepsilon} \quad (\text{I-12})$$

Le modèle de Maxwell est toujours utilisé pour prédire la relaxation des contraintes des matériaux sous une déformation constante. Cependant, le modèle de Kelvin-Voigt est habituellement utilisé pour prédire le fluage des matériaux à contrainte constante.

Il existe d'autres types de combinaisons plus complexes, comme le modèle de Zener (constitué d'un modèle de Maxwell et d'un ressort assemblés en parallèle) et le modèle de Burgers (constitué de l'association en série d'un modèle de Maxwell avec un modèle de Kelvin-Voigt) (Figure I-10).

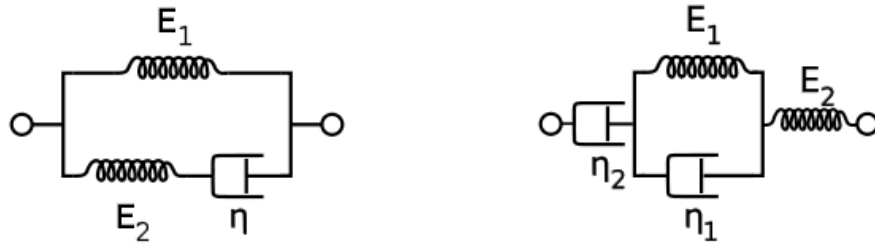


Figure I-10. Représentation des modèles de Zener et de Burgers.

Les lois de comportement de ces deux modèles sont exprimées respectivement par les équations différentielles suivantes :

$$(E_1 + E_2)\sigma + \eta\dot{\sigma} = E_1(E_2\varepsilon + \eta\dot{\varepsilon}) \quad (\text{I-13})$$

$$\sigma + \left(\frac{E_1}{\eta_1} + \frac{E_2}{\eta_1} + \frac{E_2}{\eta_2} \right) \left(\frac{\eta_1\eta_2}{E_1E_2} \right) \dot{\sigma} + \left(\frac{\eta_1\eta_2}{E_1E_2} \right) \ddot{\sigma} = \eta_2\dot{\varepsilon} + \left(\frac{\eta_1\eta_2}{E_1} \right) \ddot{\varepsilon} \quad (\text{I-14})$$

D'autres modèles plus complexes peuvent être obtenus par la mise en parallèle de N modèles de Maxwell aboutissant au modèle de Maxwell généralisé, qui est utilisé pour décrire le comportement des polymères en relaxation ; et par la mise en série de N modèle de Kelvin-Voigt avec un modèle de Maxwell aboutissant au modèle de Kelvin-Voigt généralisé (Figure I-11).

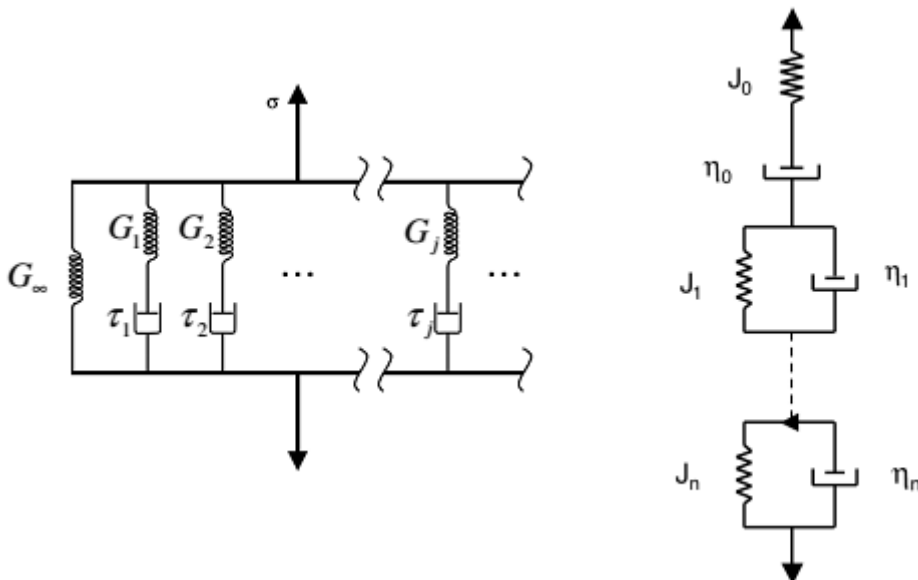


Figure I-11. Représentation des modèles de Maxwell et Kelvin-Voigt généralisés.

I.5.3.2 Modèles élasto-viscoplastiques

Aux petites déformations, le comportement viscoélastique cède la place rapidement à un régime pré-plastique qui est très sensible à l'histoire thermomécanique du matériau. Aux grandes déformations, les lois de comportement sont plus directement déterminées par l'orientation progressive du réseau de macromolécules, qui est fonction de la distribution des jonctions chimiques ou physiques (enchevêtrements) et de la morphologie cristalline.

Comme nous l'avons mentionné dans les paragraphes précédents, le comportement des polymères solides correspond à un comportement complexe élasto-viscoplastique. Dans la littérature, de nombreux modèles ont été proposés pour représenter un tel comportement ((COATES, et al., 1978), (G'SELL, et al., 1979), (G'sell, et al., 1983), (Haward, 1993), (Gaucher-Miri, et al., 1996), (RITCHIE, 2000), (KWON, et al., 2008)).

Les différentes lois proposées reposent sur le principe de séparation des variables. Elles sont constituées d'un terme F qui caractérise la sensibilité de la contrainte vis-à-vis de la déformation ε , d'un terme G caractérisant la sensibilité vis-à-vis de la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ et éventuellement d'un facteur d'échelle K . Elles peuvent être formulées sous forme multiplicative (Equation (I-15)), sous forme additive (Equation (I-16)), et plus rarement sous forme différentielle.

$$\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}) = K \cdot F(\varepsilon) \cdot G(\dot{\varepsilon}) \quad (\text{I-15})$$

$$\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}) = F(\varepsilon) + G(\dot{\varepsilon}) \quad (\text{I-16})$$

Pour les polymères semi-cristallins, les approches microscopiques cherchent à associer le comportement caoutchoutique de la phase amorphe au comportement plastique des lamelles cristallines qui se déforment par glissement (RITCHIE, 2000). Mais, ces modèles micromécaniques sont complexes et ne donnent de bons résultats que dans une plage limitée de températures et de vitesses de déformation. Les modèles macroscopiques sont plus simples, corrélerent mieux les résultats expérimentaux mais sont généralement empiriques et unidirectionnels.

L'un des modèles les plus intéressants est celui proposé par (G'SELL, et al., 1979) où la contrainte est décomposée en une limite élastique et en un terme caractérisant le durcissement structural, tel que :

$$F(\varepsilon) = V(\varepsilon) \cdot C(\varepsilon) \cdot H(\varepsilon) \quad (\text{I-17})$$

où $V(\varepsilon)$ correspond à la forme du stade transitoire à la limite élastique, $C(\varepsilon)$ représente un éventuel crochet de traction et $H(\varepsilon)$ est la fonction d'écrouissage (durcissement structural) aux fortes déformations.

En ce qui concerne le terme de dépendance à la vitesse de déformation $G(\dot{\varepsilon})$, les auteurs ont utilisé une loi de type Norton-Hoff (ou loi puissance) tel que :

$$G(\dot{\varepsilon}) = \dot{\varepsilon}^m \quad (\text{I-18})$$

où m est le coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation.

Pour les polymères semi-cristallins, la fonction $V(\varepsilon)$ peut s'exprimer selon l'équation suivante :

$$V(\varepsilon) = [1 - \exp(-w \cdot \varepsilon)] \quad (\text{I-19})$$

Le terme $C(\varepsilon)$ représentant un éventuel crochet de traction peut s'exprimer selon l'équation suivante :

$$C(\varepsilon) = [1 + a \cdot \exp(-b \cdot \varepsilon)] \quad (\text{I-20})$$

où a et b sont deux paramètres du modèle.

La fonction $H(\varepsilon)$, qui représente le durcissement structural aux grandes déformations des polymères, peut s'écrire sous la forme suivante :

$$H(\varepsilon) = \exp(h \cdot \varepsilon^n) \quad (\text{I-21})$$

où h et n sont les paramètres du modèle. Le paramètre n est de l'ordre de 2 pour le PEHD (G'SELL, et al., 1979), mais (KWON, et al., 2008) ont trouvé que la valeur 1.8 permettait de mieux représenter leurs résultats expérimentaux.

Pour le PEHD, aucun crochet de traction n'a été observé expérimentalement par différents auteurs (G'SELL, et al., 1979), (RITCHIE, 2000), (KWON, et al., 2008), et l'expression de cette loi de comportement s'exprime donc finalement sous la forme :

$$\sigma = K(1 - \exp(-w \cdot \varepsilon)) \cdot \exp(h \cdot \varepsilon^n) \cdot \dot{\varepsilon}^m \quad (\text{I-22})$$

I.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé une étude bibliographique sur les interactions contenant/contenu et sur le comportement mécanique des polymères solides. Les interactions contenant/contenu sont principalement de trois types : la migration, la perméabilité et la sorption. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la sorption qui fait l'objet de cette thèse, pour laquelle nous avons passé en revue les différentes techniques de caractérisation et les paramètres influençant la sorption. Toutes les interactions peuvent avoir des conséquences néfastes sur le produit (altération des propriétés organoleptiques ou problèmes toxicologiques) et sur l'emballage (diminution des propriétés mécaniques). Nous avons alors présenté la modélisation de la diffusion des molécules dans les polymères solides, qui est principalement régie par les première et seconde lois de Fick.

Dans un deuxième temps, nous avons abordé le comportement mécanique des polymères solides. Nous avons présenté la déformation des macromolécules à différents états (amorphe, cristallin) du point de vue microstructural. La phase amorphe se déforme par glissement et par séparation inter-lamellaire, alors que la phase cristalline se déforme par fragmentation des lamelles cristallines. Nous avons ensuite présenté les différents modèles de comportement mécanique des polymères solides. Les modèles viscoélastiques linéaires généralement utilisés pour prédire le comportement viscoélastique des polymères pour des faibles déformations ont d'abord été présentés. Nous avons ensuite présenté les modèles élasto-viscoplastiques utilisés aux grandes déformations. Nous avons principalement détaillé le modèle de G'Sell, qui servira de base pour le développement de notre modèle.

Chapitre II

Etude expérimentale

Chapitre II : Etude expérimentale

II.1 Introduction

Dans ce second chapitre, nous présentons dans un premier temps les matériaux et les méthodes expérimentales utilisés dans cette thèse. Nous décrivons la méthodologie adoptée pour étudier la cinétique de sorption. Nous détaillerons également les techniques gravimétrique et de spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) utilisées pour caractériser ce phénomène. Le comportement thermomécanique des flacons après différents temps de contact avec le liquide simulateur est étudié par : DSC, traction, compression, fluage en traction des éprouvettes et en compression des flacons. Ces différentes techniques expérimentales sont également décrites ainsi que les différents protocoles expérimentaux utilisés.

Nous présentons dans un deuxième temps les résultats expérimentaux obtenus dans cette thèse. Les résultats de la sorption de l'acétate d'amyle dans les éprouvettes en PEHD en fonction du temps à 23°C et 43°C sont ensuite analysés. Nous étudierons ensuite les résultats de FTIR et de DSC pour analyser l'évolution des propriétés physico-chimiques du PEHD au cours de son vieillissement dans la solution d'acétate d'amyle. Les essais de traction et de fluage sur les éprouvettes en fonctions du temps de vieillissement sont également présentés pour étudier l'influence des interactions contenant/contenu sur le comportement mécanique du PEHD. Nous terminerons ce chapitre par la présentation et l'analyse des résultats de compression sur les flacons de PEHD vieillis.

II.2 Matériaux et méthodes expérimentales

II.2.1 Produit simulateur

Dans ce travail de thèse, nous avons choisi d'utiliser l'acétate d'amyle comme liquide simulateur pour étudier la cinétique de sorption de cet ester dans les emballages en PEHD. L'acétate d'amyle (ou acétate de pentyle) est un composé organique et un ester de formule chimique semi-développée $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$. C'est un liquide transparent, incolore, à odeur fruitée rappelant le parfum de banane. Il est également limpide, volatil sans décomposition et très inflammable. C'est le produit de la condensation de l'acide acétique et du 1-pentanol. Il est utilisé comme agent aromatisant et comme solvant pour les peintures et les laques. Sa formule

topologique est donnée dans la Figure II-1. Ce produit a été fourni par SIGMA-ALDRICH (France), et ses caractéristiques physiques sont résumées dans le Tableau II-1.

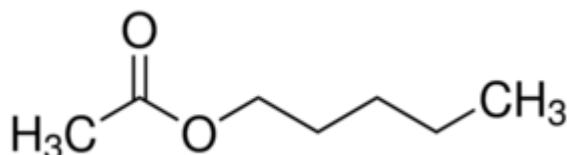


Figure II-1. Formule topologique de l'acétate d'amyle

Tableau II-1. Propriétés physiques de l'acétate d'amyle.

Etat physique	Liquide
Masse molaire atomique	130.18 g/mol
Masse volumique	0.876 g/cm³ à 25°C
Densité de vapeur (Air = 1)	4.49
Pression de vapeur	5 hPa à 20°C
Point initial d'ébullition	142°C
Point de fusion	-100°C

II.2.2 Les flacons en polyéthylène haute densité (PEHD)

Le polyéthylène haute densité (PEHD) est un polymère thermoplastique de grande diffusion. Il fait partie de la famille des polyoléfines, au même titre que les polyéthylènes basse densité et le polypropylène. Il a été synthétisé pour la première fois en 1953 par le chimiste et prix Nobel allemand Karl Ziegler. Il est obtenu par polymérisation des monomères d'éthylène (CH₂=CH₂) en une structure complexe de formule générique -(CH₂-CH₂)_n-.

C'est matériau très utilisé pour la fabrication de différents emballages tels que les caisses en plastique hautement résistantes, les emballages de produits détergents, les bidons d'huile

moteur, les bouteilles de lait, les flacons de shampooing, les flacons de médicaments et les bouchons de boissons gazeuses.

En Europe, le secteur de l'emballage est le plus grand secteur d'application pour l'industrie des matières plastiques. En 2013, ce secteur a représenté 39.6% de la demande totale des matières plastiques (Figure II-2). Comme le montre la Figure II-3, le polyéthylène haute densité est le deuxième matériau le plus utilisé pour la fabrication des emballages (22% environ) après le polyéthylène basse densité (30% environ).

Dans cette thèse, nous avons utilisé des flacons extrudés-soufflés de 250 ml de contenance utilisés dans l'industrie cosmétique pour emballer des shampooings, des laits pour le corps, des lotions,...etc. Les flacons ont été fournis par la société CVP (France). La fiche technique des flacons est donnée dans la Figure II-4.

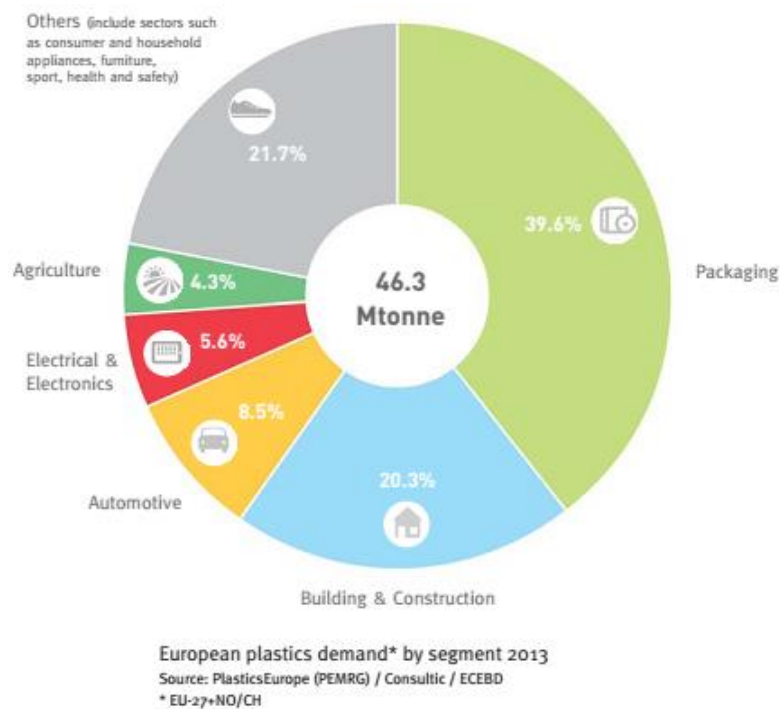


Figure II-2. La demande européenne de matériaux plastiques par segment.

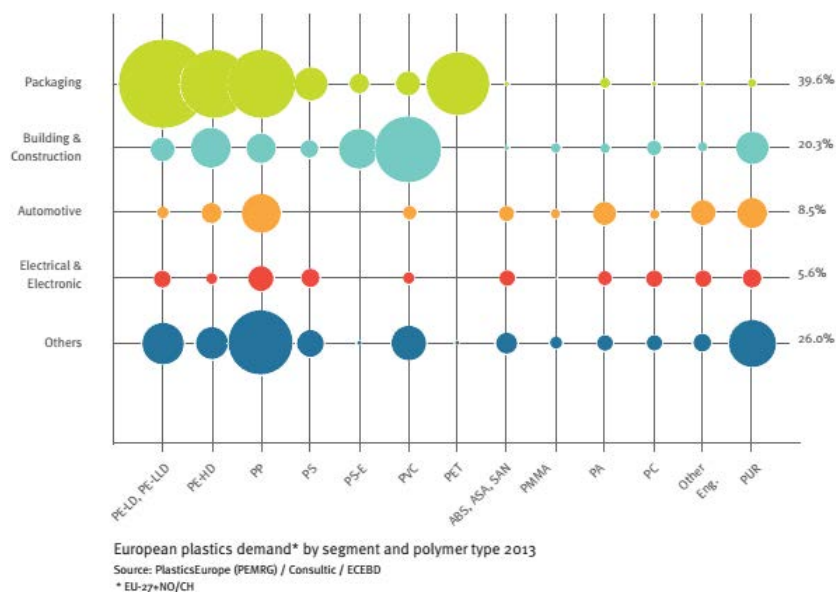


Figure II-3. La demande européenne de matériaux plastiques par segment et par polymère.

REFERENCE PRODUIT	DESIGNATION	
3723	Flacon rond Milky 250ml 24410	
CARACTERISTIQUES Tolérances (+/-)		
• COULEUR	Blanc	
• HAUTEUR	155 mm	0,5
• DIAMETRE A LA BASE	56 mm	0,5
• POIDS	22 g	1
• CAPACITE NOMINALE	250 ml	
• CAPACITE A RAS BORD	275 ml	
• DIAMETRE OUVERTURE	18,9 mm	0,2
• SYSTÈME DE FERMETURE	à visser	
• COMMENTAIRES :		
MATIERES CONSTITUTIVES		
• CONTENANT	POLYETHYLENE HAUTE DENSITE (PEHD)	
CONFORMITE		
• ALIMENTARITE	Oui	
• METAUX LOURDS < 100 PPM	Oui	
VALEUR EQUIVALENT CO2		
• CONTENANT	84,70 g eq. CO2	
CONDITIONNEMENT		
• CARTONS	130 pièces	
• PALETTES	1560 pièces - soit 12 cartons	

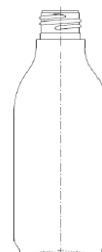


Figure II-4. Fiche technique des flacons en PEHD.

II.2.3 Préparation des éprouvettes

Afin de réaliser les tests de vieillissement et les tests mécaniques, différentes éprouvettes ont été prélevées sur les flacons en PEHD. Avant de découper les éprouvettes, nous avons préalablement déterminé la répartition de l'épaisseur de la matière dans les flacons. Pour ce faire, nous avons utilisé un système de mesure d'épaisseur à effet Hall (Electo Physik), utilisable sur des matériaux non ferromagnétiques. Le principe de mesure consiste à positionner une sonde magnétique sur la paroi extérieure du flacon, tandis qu'une petite bille en acier est placée à l'intérieur du flacon. La sonde à effet Hall mesure la distance entre l'extrémité de la sonde et la bille pour déterminer l'épaisseur (Figure II-5). La répartition des épaisseurs de matière selon la hauteur du flacon est représentée sur la Figure II-6. Quinze bandes de 1 cm de largeur délimitent les zones de mesure. Nous remarquons que la répartition des épaisseurs n'est pas homogène, sauf peut-être au niveau des zones centrales du corps du flacon (zones 3 à 10). Par la suite, toutes les éprouvettes seront découpées dans ces zones d'épaisseur quasi-uniforme.

II.2.3.1 Eprouvettes pour les tests de vieillissement

Pour étudier la cinétique de sorption de la solution d'acétate d'amyle dans le PEHD, nous avons réalisé des éprouvettes parallélépipédiques directement découpées sur les flacons de PEHD extrudés-soufflés (Figure II-7). Les dimensions de ces éprouvettes sont : 55 mm de longueur, 15 mm de largeur et de 0.8 mm d'épaisseur. Ces éprouvettes sont découpées dans la partie cylindrique des flacons.



Figure II-5. Sonde à effet Hall pour la mesure d'épaisseur des flacons.

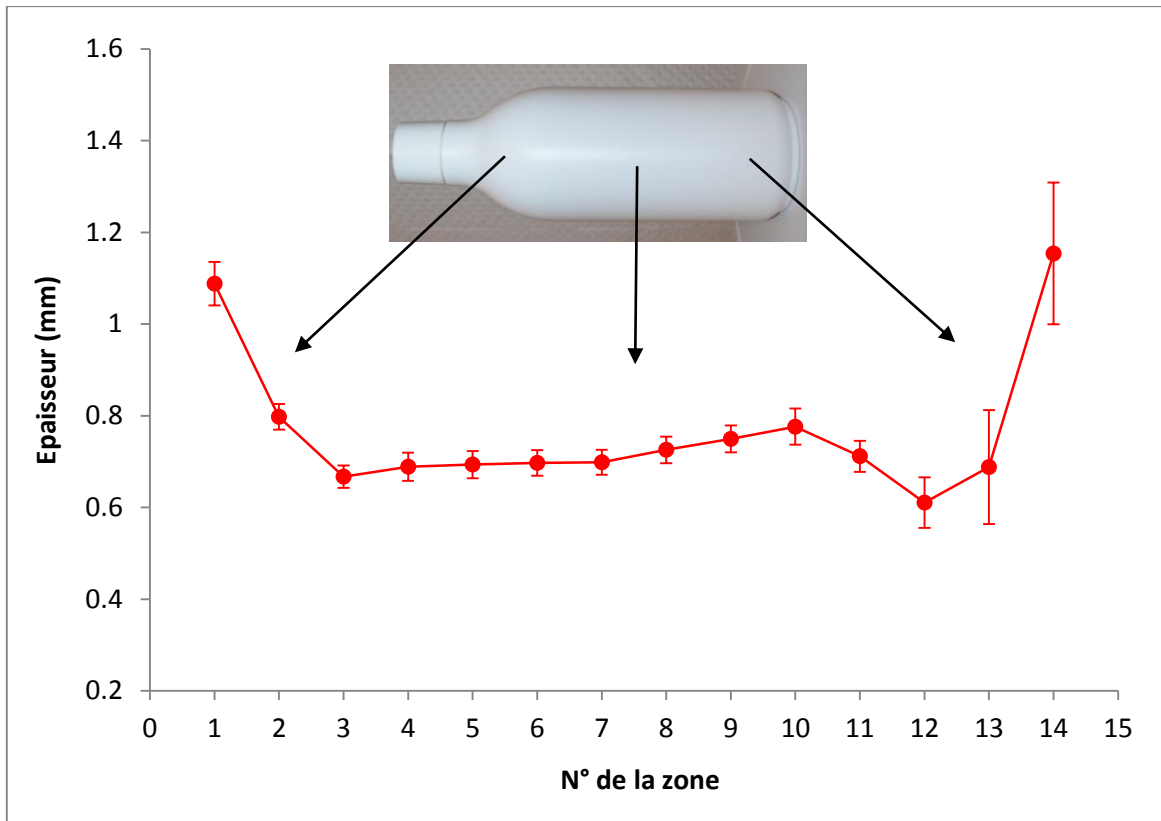


Figure II-6. Répartition des épaisseurs dans le flacon en PEHD.



Figure II-7. Photo des éprouvettes utilisée pour le vieillissement.

II.2.3.2 Epreuves de traction

Des éprouvettes de traction de géométrie haltère de type 5A (norme NF EN ISO 527-2) ont été découpées à l'aide d'un emporte-pièce sur la partie cylindrique du flacon (Figure II-8). Les dimensions des éprouvettes sont représentées sur la Figure II-9.

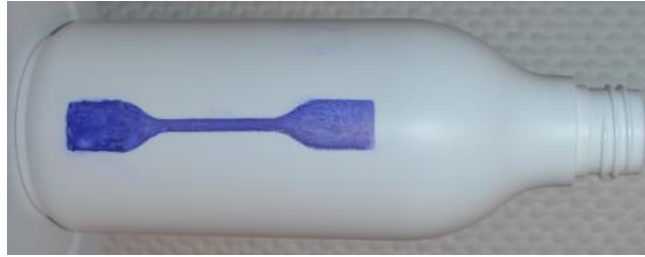


Figure II-8. Empreinte d'une éprouvette haltère sur le flacon utilisée pour les essais de traction.

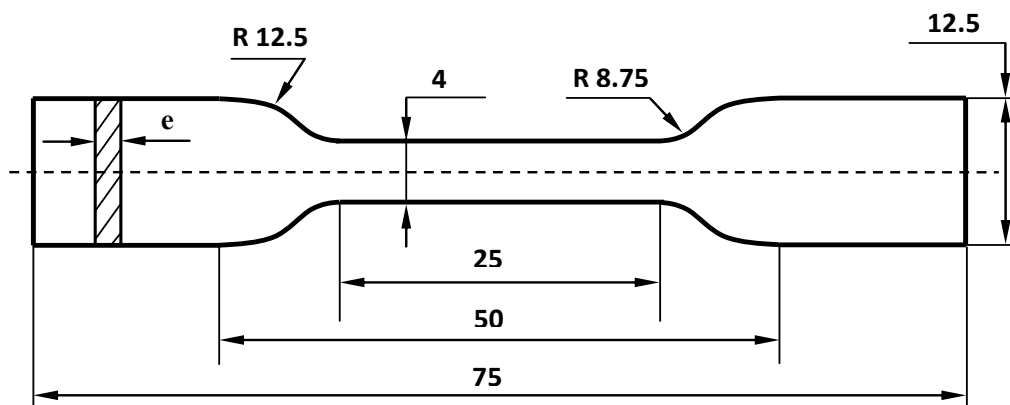


Figure II-9. Schéma d'une éprouvette haltère utilisée pour les essais de traction.

II.2.3.3 Eprouvettes pour les essais de DMA

Pour les essais de DMA, nous avons utilisé des éprouvettes parallélépipédiques de dimensions : 30 mm de longueur, 6.5 mm de largeur et 0.8 mm d'épaisseur. Ces éprouvettes sont découpées dans les éprouvettes utilisées pour le vieillissement. Les dimensions de ces éprouvettes sont définies par la plage de fonctionnement du DMA en mode traction. Le facteur géométrique de l'éprouvette (longueur/section) doit être à l'intérieur de la zone (ABCDF) de la Figure II-10.

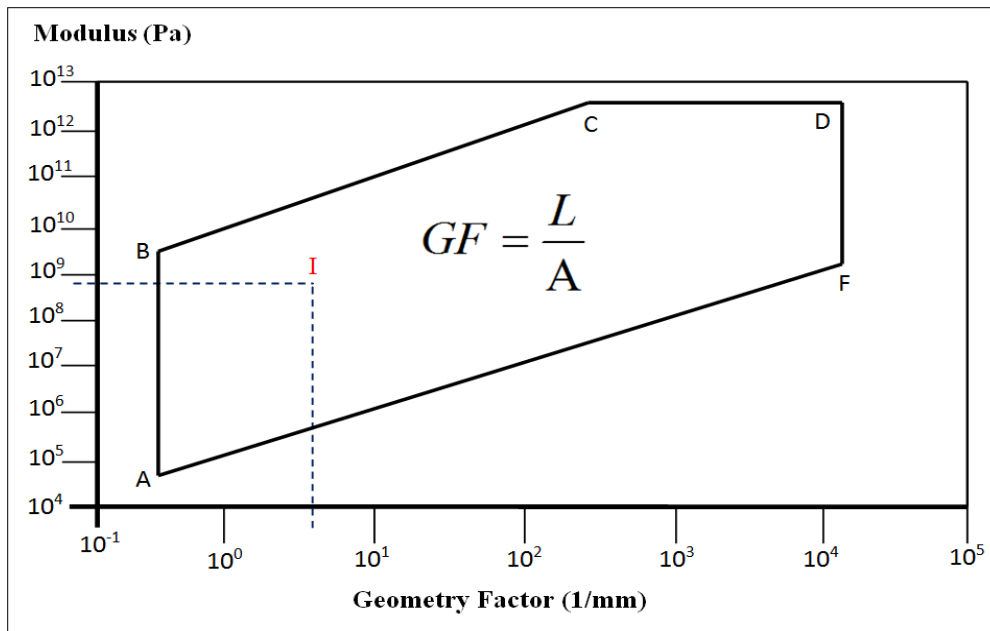


Figure II-10. Plage de fonctionnement du mode traction de l'appareil DMA Q800 (TA Instruments).

II.3 Techniques de caractérisation expérimentale

II.3.1 Conditions de contact et essais de vieillissement

A partir de l'acétate d'amyle pur, nous avons préparé une solution à une concentration de 50000 ppm. Pour homogénéiser le milieu aqueux, nous avons mélangé 50 g d'acétate d'amyle pur à 975 ml d'eau ultra pure et 25 ml d'éthanol pour obtenir 1 litre de solution à 50000 ppm. Cette concentration a été choisie pour accélérer le vieillissement du PEHD. En effet, en dessous de cette valeur de concentration nous n'avons pas observé de modifications significatives des propriétés mécaniques dues au vieillissement.

La mise en contact des échantillons de polyéthylène haute densité avec la solution d'acétate d'amyle est effectuée à deux températures différentes : 23°C et 43°C. La première température (23°C) a été choisie comme température normale d'utilisation des produits cosmétiques, pharmaceutiques ou agroalimentaires.... La seconde température (43°C) est la température choisie par plusieurs industriels pour effectuer des tests de compatibilité contenant-contenu.

Les tests de vieillissement ont été réalisés sur des éprouvettes et sur des flacons en PEHD. Les éprouvettes sont pesées puis immergées dans des flacons en verre remplis de 60 ml de

solution d'acétate d'amyle à 50000 ppm, et refermés par des bouchons en téflon. Les flacons en PEHD sont pesés et remplis de 250 ml de la solution d'acétate d'amyle à 50000 ppm et refermés par des bouchons en PEHD. Une partie des flacons en verre et en PEHD est ensuite mise au vieillissement à 23°C, et les autres sont mis au vieillissement à l'étuve à 43°C. Des éprouvettes et des flacons en PEHD sont prélevés à intervalle de temps régulier pour réaliser les différentes analyses expérimentales

II.3.2 Technique gravimétrique

La méthode gravimétrique est une technique couramment utilisée pour l'étude de la sorption de liquides dans les matériaux polymères. Elle consiste à suivre l'évolution en fonction du temps de la masse d'un échantillon immergé dans un milieu liquide (IGWE, et al., 2006), (KUMARA, et al., 2005), (ZAKI, et al., 2009). Il faut noter cependant que cette méthode ne peut être utilisée que dans les cas où un seul composé est étudié à la fois, mais elle reste universelle quel que soit le produit à quantifier.

Après vieillissement, les échantillons (éprouvettes ou flacons) sont prélevés à des instants définis pour être séchés et pesés afin de calculer leur prise de masse au cours du vieillissement. Cette mesure est réalisée à l'aide d'une balance électronique METTLER TOLEDO (Modèle XS204) qui permet d'avoir une précision de mesure de ± 0.1 mg (Figure II-11).



Figure II-11. Balance électronique METTLER TOLEDO (Modèle XS 204).

II.3.3 Technique de spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR: Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet d'identifier les fonctions chimiques présentes dans le matériau, en détectant les vibrations caractéristiques de celles-ci. Elle est utilisée pour l'identification de produits, de matériaux et de contaminations. Quand la longueur d'onde (ou l'énergie) apportée par le faisceau infrarouge est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, celle-ci va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre les longueurs d'onde 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Un matériau de composition chimique et de structure données génère un ensemble de bandes d'absorption qui caractérise la nature des liaisons chimiques.

Le principal composant du spectrophotomètre à transformée de Fourier est l'interféromètre de Michelson (Figure II-12). Il est composé d'un miroir mobile (M1), d'un miroir fixe (M2) et d'un séparateur de faisceau. Ce dernier réfléchit environ la moitié du rayonnement incident vers le miroir mobile M1, et transmet l'autre moitié vers le miroir fixe M2. Les deux faisceaux sont de nouveau réfléchis par ces miroirs vers le séparateur de faisceau, où ils sont réunis. Les deux faisceaux parcourent des distances différentes, dépendant de la position du miroir mobile. Cette différence de trajet optique est appelée le « déphasage ». Les faisceaux interfèrent de façon constructive ou destructive en fonction de la position du miroir mobile et de la fréquence de la radiation. Le déphasage diffère en fonction de la position du miroir mobile produisant ainsi le même effet sur l'intensité du signal. Le faisceau modulé est ensuite dirigé du porte-échantillon vers le détecteur. Au niveau du détecteur, le faisceau produit un signal électrique appelé interférogramme, qui est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

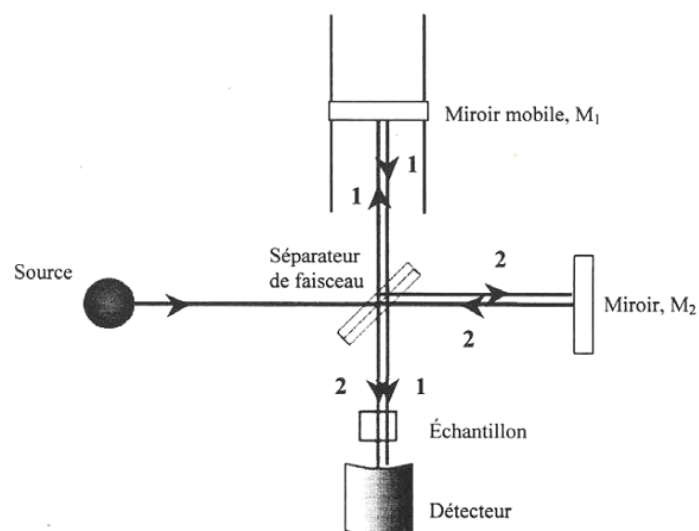


Figure II-12. Schéma représentant l'interféromètre de Michelson.

Deux principaux modes permettent de réaliser des spectres infrarouges : en transmission, où le faisceau traverse l'échantillon ; et en réflexion totale atténuée (ATR), où le faisceau traverse un cristal avant d'être réfléchi par l'échantillon. Les spectres obtenus dans notre étude proviennent d'un FTIR SHIMADZU 8400S. C'est la technique en ATR que nous avons utilisée, en raison de l'opacité des flacons de cette étude (Figure II-13).



Figure II-13. Image du spectromètre infrarouge SHIMADZU 8400S.

II.3.4 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC : Differential Scanning Calorimetry) est une technique qui permet de mesurer l'évolution d'une propriété physique d'un échantillon lorsque il est soumis, dans une atmosphère contrôlée, à une rampe de température. Elle fournit des informations quantitatives et qualitatives sur les transformations physiques et chimiques qui se produisent au sein de la structure de l'échantillon et impliquant des effets thermiques, qu'ils soient endothermiques, exothermiques ou induisant des changements de capacité thermique.

Le principe de la DSC consiste à chauffer simultanément dans un four un creuset vide (référence) et un creuset contenant l'échantillon à analyser (Figure II-14). L'analyse est réalisée sous balayage d'un gaz inerte, qui est souvent de l'azote, pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four. Le thermogramme enregistré, correspondant au flux de chaleur absorbé par l'échantillon, est mesuré en fonction de la température et du temps. Afin de suivre l'évolution des propriétés du PEHD au cours du vieillissement, nous avons réalisé des mesures calorimétriques sur des échantillons de polymère en utilisant la DSC de type NETZSCH – DSC 204 F1 Phoenix (Figure II-15). Pour chaque durée de vieillissement, trois échantillons de 10 mg environ ont été pesés à l'aide d'une balance ultrasensible, puis placés dans des creusets en aluminium à haute pression. Les échantillons ont été chauffés de -50°C à 220°C avec une vitesse de balayage de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les résultats des mesures calorimétriques ont été analysés avec le logiciel Proteus V4.8.5 NETZSCH.

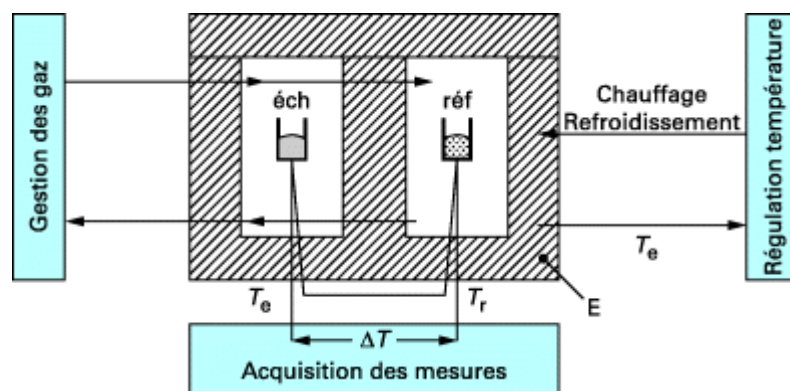


Figure II-14. Schéma du principe de fonctionnement de la DSC.



Figure II-15. Calorimétrie différentielle à balayage NETZSCH – DSC 204 F1 Phoenix.

II.3.5 Essais de traction

Des essais de traction ont été effectués selon la norme ISO 527-4 afin d'étudier le comportement mécanique du PEHD au cours de son vieillissement dans la solution d'acétate d'amyle. Après vieillissement, l'éprouvette est essuyée et séchée. Elle est ensuite fixée à ses deux extrémités entre des mors auto-serrants. Le mors mobile est relié, pour la mesure des efforts, à un système dynamométrique via une rotule, de sorte que l'axe des efforts appliqués soit confondu avec celui de l'éprouvette. Il est solidaire de la traverse, qui constitue le système d'entraînement à vitesse de déplacement contrôlable. Le mors fixe est lié au bâti de la machine de traction INSTRON 33R 4204. Cette dernière est équipée de cellules de charge de capacités égales à 1 kN, 5 kN et 50 kN. Elle est pilotée par un ordinateur. Pour chaque durée de vieillissement, nous avons réalisé 5 essais à la vitesse de traverse de 10 mm/min pour nous assurer de la reproductibilité des mesures. La machine de traction est couplée à un système de mesure 3D de champ cinématique par stéréo-corrélation d'images ARAMIS (Figure II-16).



Figure II-16. Montage de l'essai de traction de type Instron 33R 4204 couplé au système de mesure de déformation ARAMIS.

Un soin particulier est apporté à la préparation des éprouvettes. Un marquage est déposé à la surface de ces dernières, par pulvérisations de peinture. Ce marquage sous forme de mouchetis, doit montrer un contraste suffisant, avec une distribution aléatoire de motifs blancs et noirs. La Figure II-17 représente un tel mouchetis déposé sur une éprouvette de traction.



Figure II-17. Image d'un mouchetis obtenu sur une éprouvette de traction.

Le dispositif de mesure de champ cinématique par stéréovision est composé de deux caméras CCD haute résolution (1624x1236 pixels) et d'une source lumineuse à lumière blanche, disposées sur un trépied. Chaque caméra est équipée d'un objectif de longueur focale égale à 35 mm. Le trépied est positionné à une distance de travail d'environ de 470 mm de la surface de l'éprouvette. La distance inter-caméras est égale à 182 mm et l'écart angulaire entre les deux axes optiques des CCD est de 25°. Dans ce cas, la zone de mesure est au minimum de 21x16 mm² à 170x140 mm² au maximum. La netteté de l'image, l'ouverture de l'objectif, l'intensité lumineuse des spots sont établies au cours d'une étape préalable de calibration. Son objectif est

notamment la détermination du facteur d'échelle (correspondance pixel-échelle métrique) et l'optimisation de l'histogramme des niveaux de gris, sans sous-exposition ou surexposition. Il est à noter que cette étape est cruciale pour la qualité du post-traitement des images et pour la détermination du champ cinématique et par voie de conséquence du champ de déformation. La Figure II-18 montre une représentation schématique du montage ARAMIS.

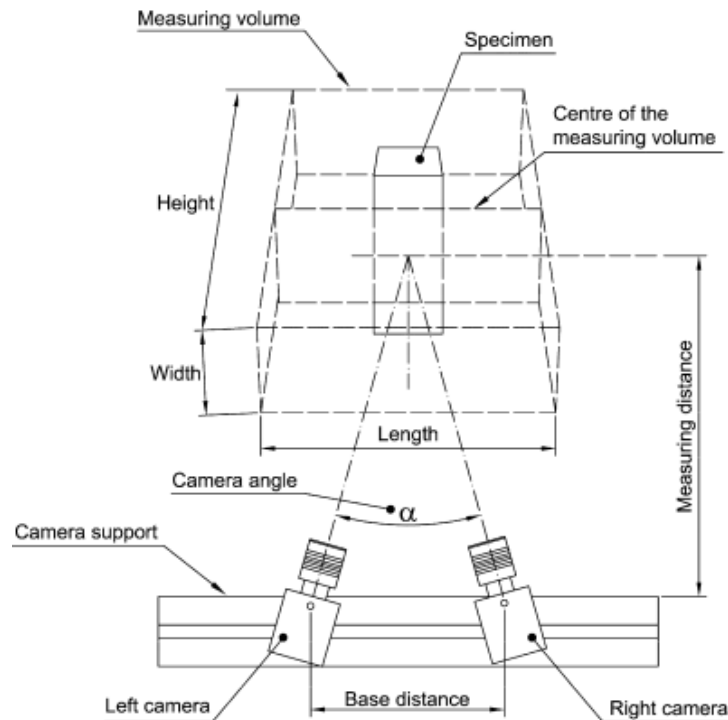


Figure II-18. Représentation schématique du montage ARAMIS (GOM, 2009).

II.3.6 Essais de compression sur les flacons

L'essai de compression verticale est largement utilisé pour caractériser la résistance à la compression verticale des emballages. Lors du stockage et du transport, les produits sont mis en palettes, constituées de couches superposées, et parfois les palettes sont gerbées. La couche inférieure de la palette subit alors la charge appliquée par toutes les couches se trouvant au-dessus d'elle. L'emballage doit donc résister à la charge appliquée sans déformation permanente.

Des essais de compression ont été réalisés afin d'étudier le comportement mécanique des flacons en PEHD au cours de leur vieillissement dans la solution d'acétate d'amyle. Le flacon ainsi que ses dimensions sont représentés sur la Figure II-19.

Nous avons utilisé une machine de compression de type ISTRON 33R 4204 équipée de cellules de charge de 1 kN, 5 kN et 50 kN. Les essais ont été réalisés à une vitesse de sollicitation de 10 mm/min et sous une atmosphère contrôlée à 23°C et 50% d'humidité relative. Le plateau mobile est relié pour la mesure des efforts, à la cellule de charge par une rotule, de telle sorte que l'axe des efforts appliqués soit confondu avec celui du flacon. Il est solidaire de la traverse, qui constitue le système d'entraînement à vitesse de déplacement contrôlable. Le plateau fixe est lié au bâti de la machine de test (Figure II-20). Pour chaque temps de vieillissement, nous avons réalisé 3 essais à la vitesse de traverse de 10 mm/min pour s'assurer de la reproductibilité des mesures.

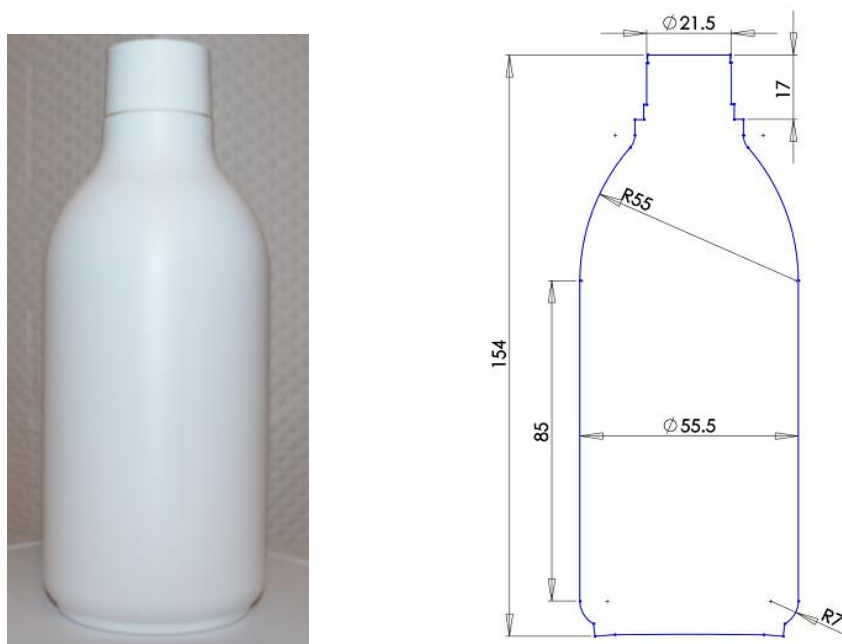


Figure II-19. Flacon PEHD et schéma coté.



Figure II-20. Photo du montage en compression.

II.3.7 Analyse mécanique dynamique (DMA)

L'Analyse Mécanique Dynamique (ou DMA : Dynamic Mechanical Analysis) est une technique permettant d'étudier le comportement viscoélastique des matériaux polymères et composites. Le comportement mécanique d'un échantillon peut être étudié en fonction du temps, de la fréquence et/ou de la température. Différents modes de déformation peuvent être appliqués : la flexion 3 points, l'encastrement simple, le double encastrement, la traction et la compression. Le choix d'un mode dépend de la rigidité et de la géométrie de l'échantillon à tester qui doit rester inférieure à celle des mors. La Figure II-21 montre une photo de l'appareil d'analyse mécanique dynamique - DMA Q800 (TA Instruments) utilisé dans nos travaux.

Nous avons utilisé le mode en traction pour réaliser les essais de DMA en fluage (Figure II-22). Le mode de déformation en fluage consiste à appliquer une contrainte constante sur l'éprouvette et enregistrer la déformation en fonction du temps. Les essais ont été réalisés sous atmosphère contrôlée à 23°C et 50% d'humidité relative, avec des contraintes de 2 et 3 MPa pendant une durée de 4 heures sur les éprouvettes vieilles.

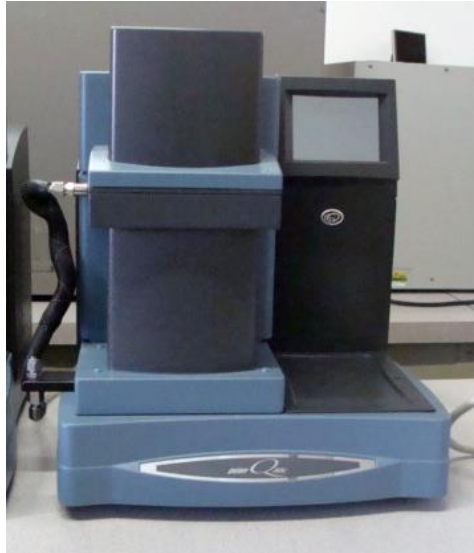


Figure II-21. Photo de l'appareil DMA Q800 (TA Instruments).

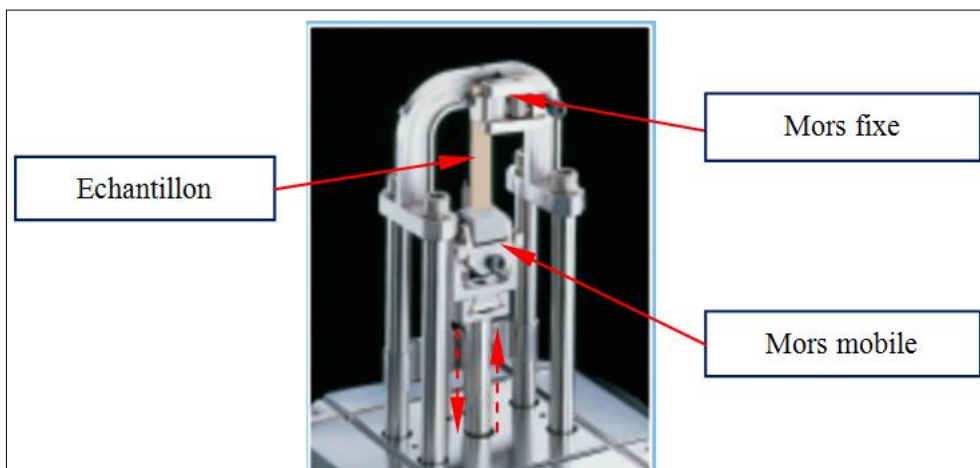


Figure II-22. Montage de traction de l'appareil DMA.

II.4 Résultats expérimentaux

II.4.1 Résultats de sorption par gravimétrie

II.4.1.1 Résultats de sorption par gravimétrie sur les éprouvettes

Les éprouvettes mises en contact avec la solution d'acétate d'amyle sont régulièrement retirées des flacons en verre, essuyées et ensuite pesées. Le pourcentage de variation massique

d'un échantillon de PEHD après contact avec la solution d'acétate d'amyle en fonction du temps de vieillissement est alors calculé par l'équation (II.1) (AMINABHAVI, et al., 1996) :

$$\Delta m(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (\text{II-1})$$

où m_0 désigne la masse initiale de l'échantillon et m_t la masse de l'échantillon après un temps de vieillissement t .

Afin de s'assurer de la reproductibilité des essais, nous avons réalisé les mesures sur cinq échantillons, et ce pour chaque durée de vieillissement.

La Figure II-23 représente l'évolution de la quantité Δm de solution d'acétate d'amyle à 50000 ppm ayant diffusé dans les éprouvettes de PEHD en fonction du temps de vieillissement, et ce aux températures de stockage de 23°C et 43°C respectivement.

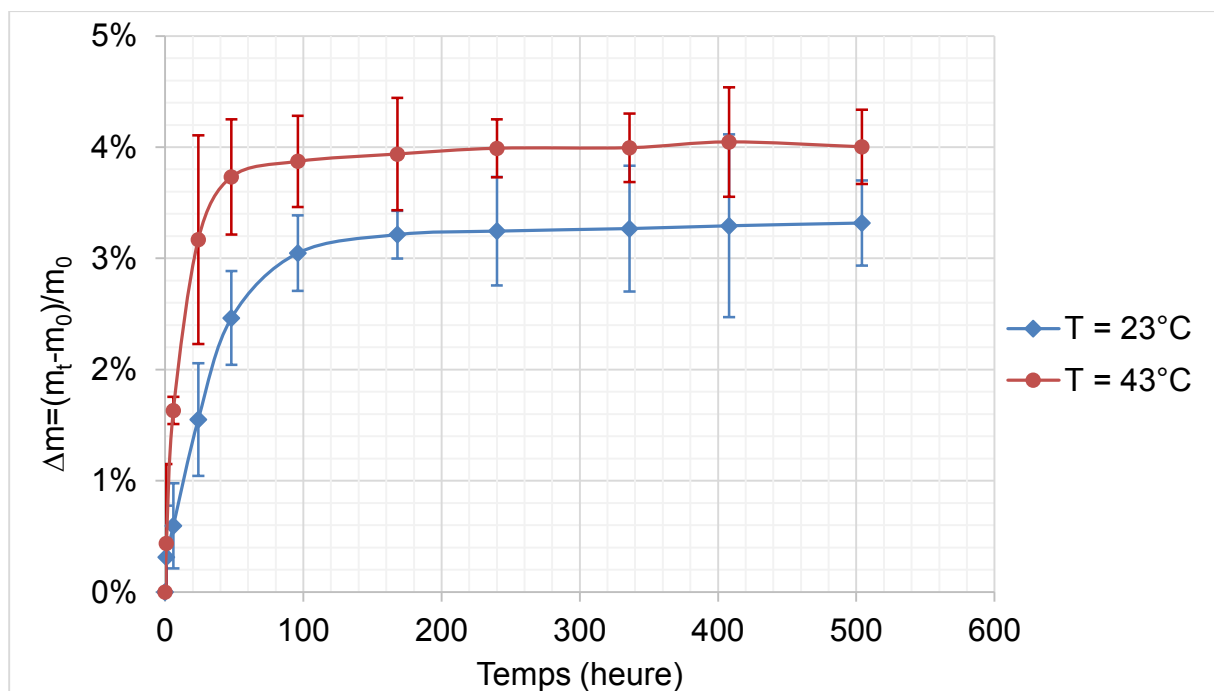


Figure II-23. Courbe de sorption de la solution d'acétate d'amyle dans les éprouvettes en PEHD à 23°C et à 43°C.

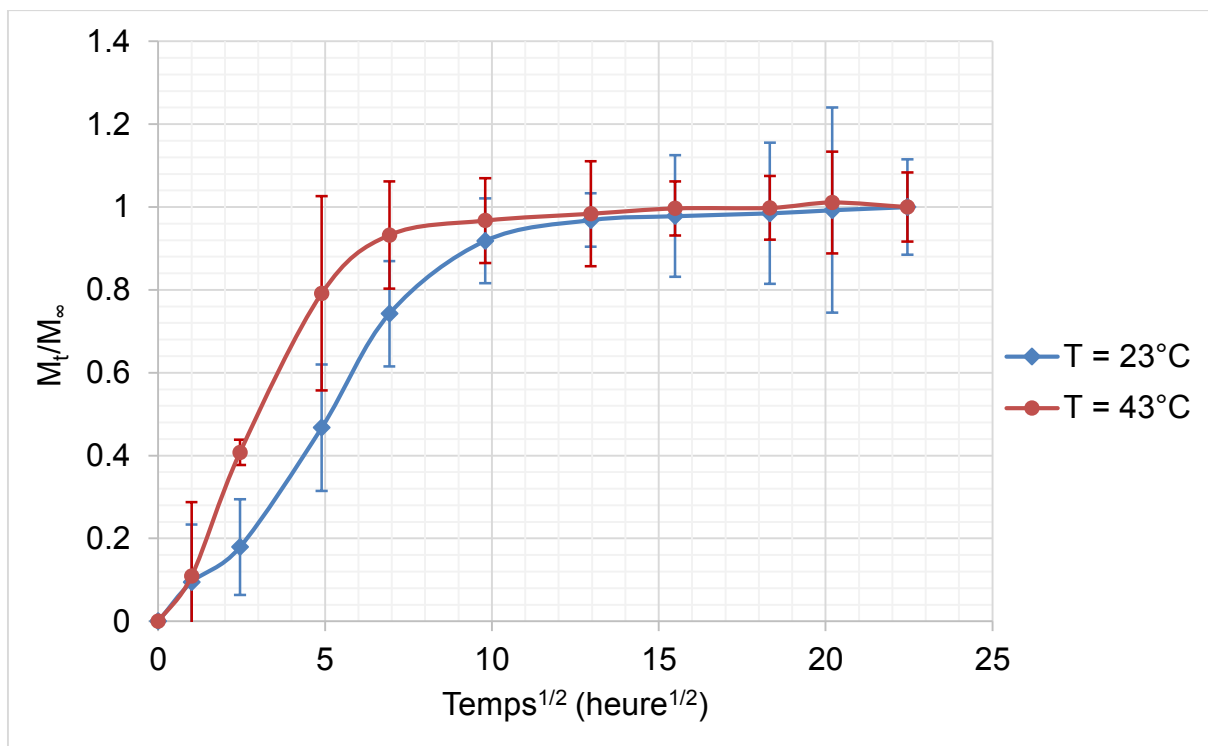


Figure II-24. Cinétique de sorption de l'acétate d'amyle dans les éprouvettes en PEHD en fonction de la racine carrée du temps à 23°C et à 43°C.

Les résultats obtenus montrent que la masse d'ester dans le PEHD augmente avec la durée de vieillissement. Par ailleurs, on peut constater que la cinétique de sorption est plus rapide si la température de vieillissement. Enfin, quelle que soit la température de vieillissement, la sorption atteint un plateau d'équilibre à partir d'une durée de vieillissement égale à 10 jours.

En effet, l'augmentation de la température de vieillissement de 23°C à 43°C augmente d'une part la quantité d'ester qui diffuse dans le polymère passant de 3.3% à 4% ; et d'autre part les molécules diffusent plus rapidement à 43°C. Ces effets sont principalement dus à l'augmentation de la mobilité des macromolécules constituant le polymère quand la température augmente favorisant ainsi l'apparition de sites actifs.

Afin d'identifier le type de sorption, nous avons adopté une représentation plus adéquate, qui consiste à tracer l'évolution du rapport entre la masse M_t de l'ester dans le polymère au temps de vieillissement t et celle à l'équilibre M_∞ , en fonction de la racine carrée du temps de contact. Une telle représentation, donnée en Figure II-24, montre que la cinétique de diffusion de l'acétate d'amyle dans le PEHD est fickienne pour les deux températures de vieillissement.

Dans ce cas, la vitesse de relaxation des macromolécules du polymère est beaucoup plus importante que la vitesse de diffusion de l'acétate d'amyle.

II.4.1.2 Résultats de sorption par gravimétrie sur les flacons

Les essais de vieillissement sur les flacons ont été réalisés à température de 43°C seulement. Les flacons remplis avec la solution d'acétate d'amyle sont régulièrement retirés de l'étuve, vidés, laissés sécher à l'air libre et ensuite pesés. Le pourcentage de variation massique d'un flacon en PEHD après un contact avec la solution d'acétate d'amyle en fonction du temps de vieillissement est alors calculé par l'équation (II.1).

Afin de s'assurer la reproductibilité des essais, nous avons réalisé les mesures sur cinq échantillons pour chaque temps de vieillissement.

Sur la Figure II-25, nous avons tracé l'évolution de la quantité Δm de la solution d'acétate d'amyle à 50000 ppm diffusant dans les flacons en PEHD en fonction de la durée de vieillissement à la température de 43°C.

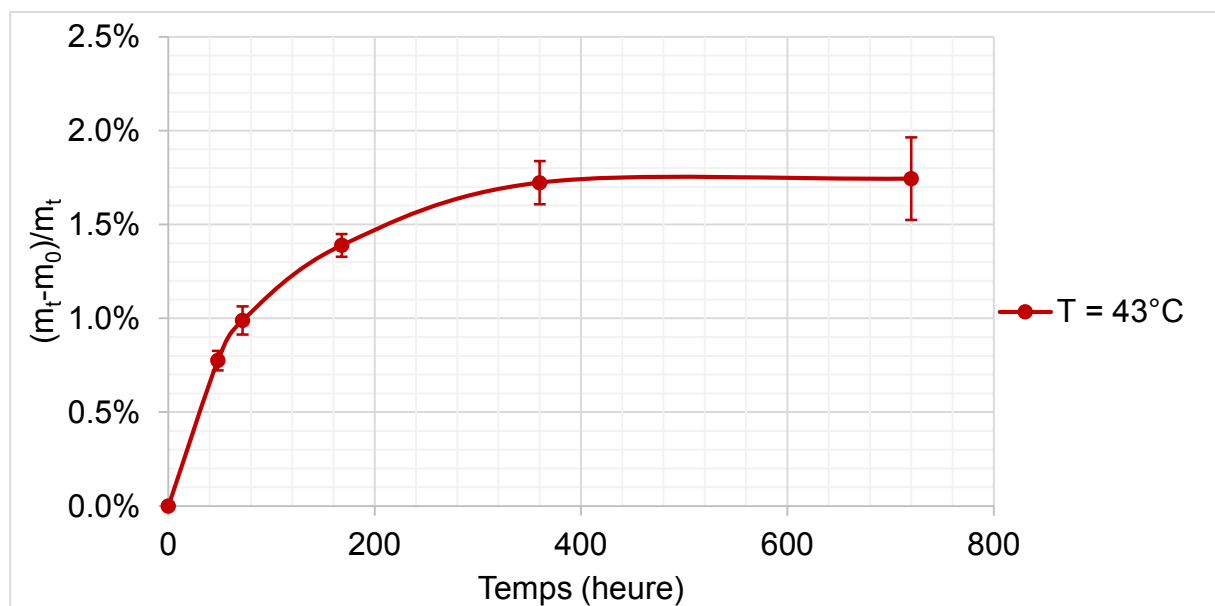


Figure II-25. Courbe de sorption de l'acétate d'amyle dans le flacon en PEHD en fonction du temps à 43°C.

A partir de cette figure, nous remarquons que la masse d'ester dans les flacons en PEHD augmente en fonction du temps de vieillissement. Nous remarquons que la sorption atteint le

plateau d'équilibre à partir de 15 jours de vieillissement. La quantité d'ester qui a diffusé dans le polymère est de 1.74% ce qui correspond à un peu moins de la moitié de la quantité qui a diffusé dans les éprouvettes. Ceci est dû au fait que l'acétate d'amyle ne diffuse que de la face intérieure du flacon alors que la diffusion dans les éprouvettes se produit à travers tous ses côtés.

Afin de vérifier le type de sorption, nous avons également tracé l'évolution du rapport entre la masse M_t de l'ester dans le polymère au temps de vieillissement t et celle à l'équilibre M_∞ en fonction de la racine carrée du temps de contact (Figure II-26). Cette figure montre également que la cinétique de diffusion de l'acétate d'amyle dans les flacons en PEHD est fickienne.

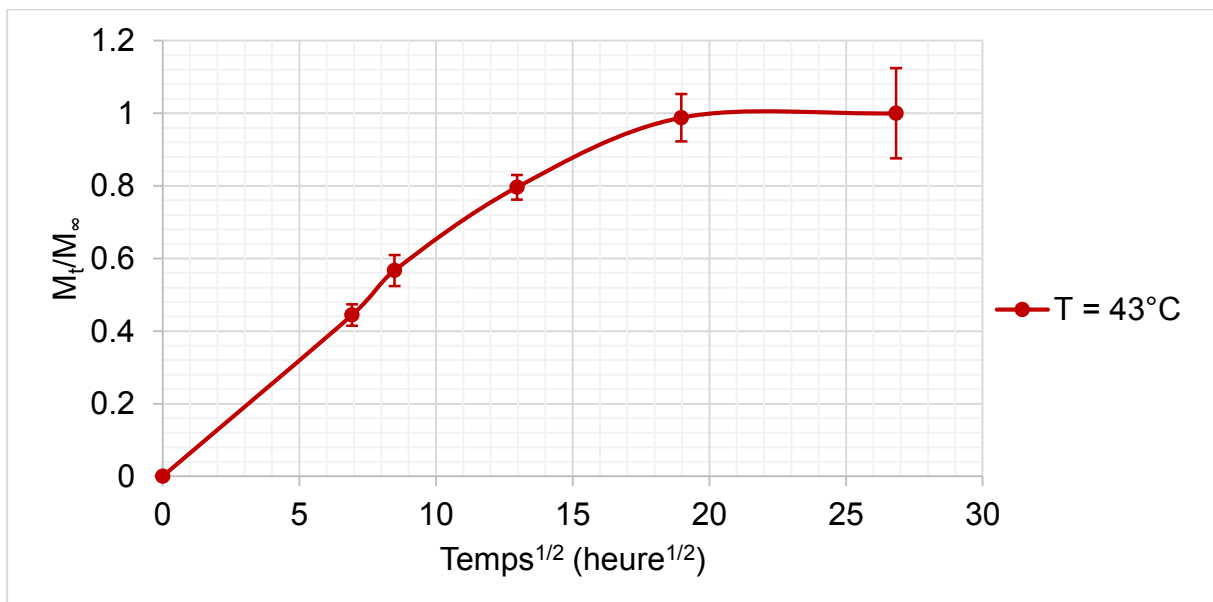


Figure II-26. Cinétique de sorption de l'acétate d'amyle dans les flacons en PEHD en fonction de la racine carrée du temps à 43°C.

II.4.2 Résultats de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

II.4.2.1 Spectres infrarouge initiaux

Préalablement aux tests de vieillissement, nous avons analysé par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR les compositions chimiques de l'acétate d'amyle pur et du PEHD. Ces analyses permettent d'identifier les fonctions chimiques présentes au sein de ces deux produits.

La Figure II-27 montre le spectre infrarouge de l'acétate d'amyle. On y reconnaît le pic caractéristique d'un ester, correspondant au groupement C=CO, à un nombre d'onde de 1740 cm^{-1} . Le pic caractéristique du groupement C-H est visible à 2955 cm^{-1} , et les pics caractéristiques des groupements -C-O- et -COO- apparaissent dans la plage 1040-1300 cm^{-1} .

La Figure II-28 montre le spectre infrarouge du PEHD vierge. Ce dernier met en évidence les principales vibrations, que nous avons regroupées dans le Tableau II-2.

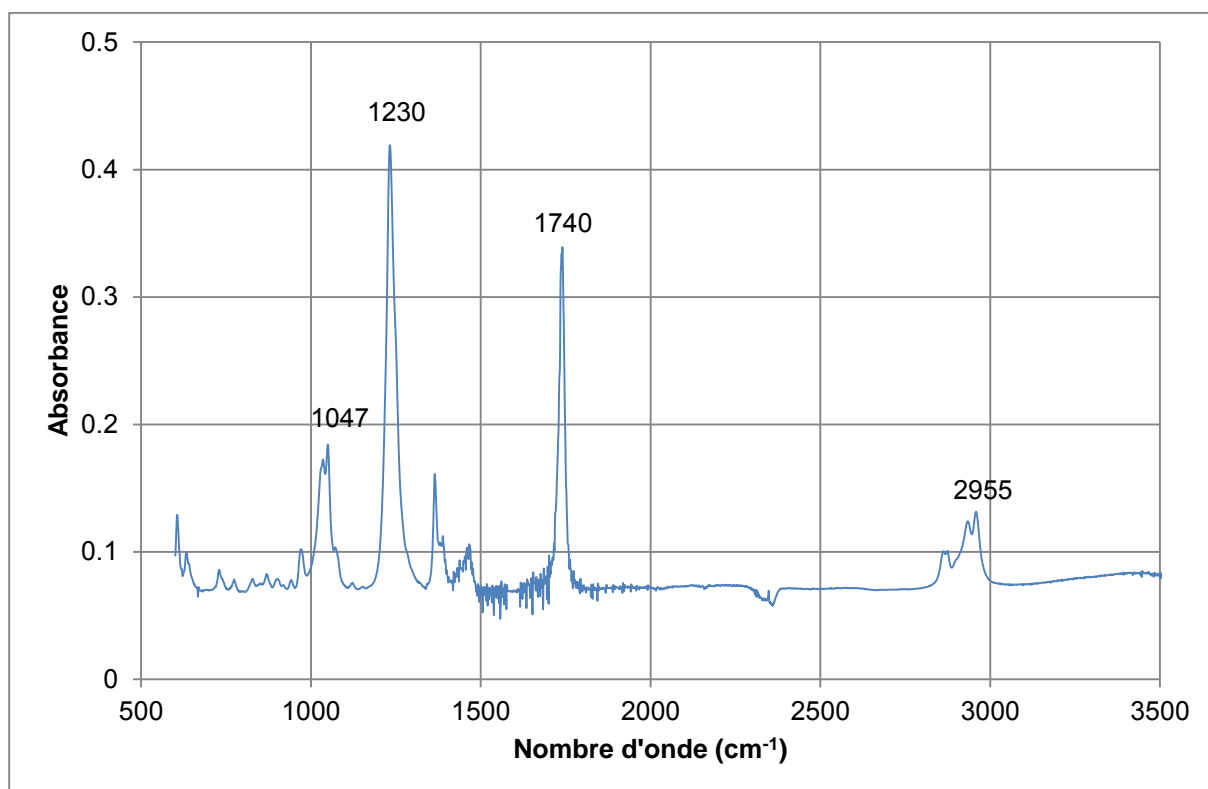


Figure II-27. Spectre infrarouge de l'acétate d'amyle pur.

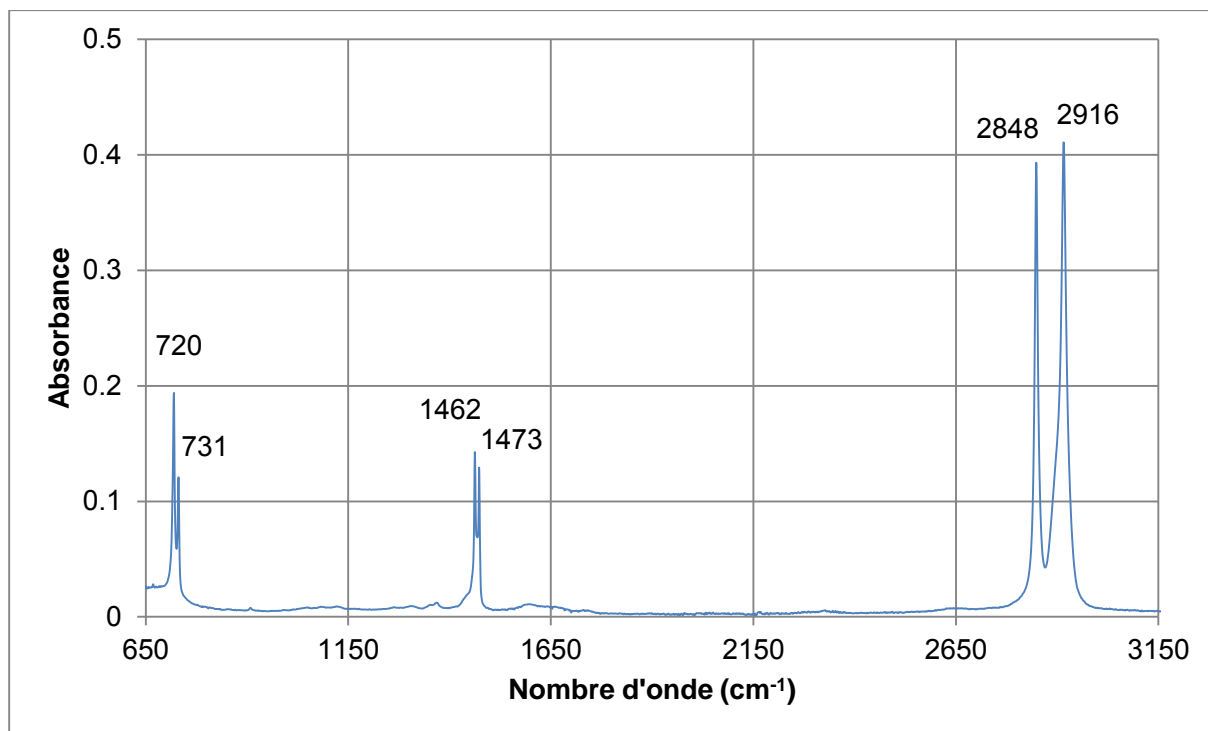


Figure II-28. Spectre infrarouge du PEHD vierge.

Tableau II-2. Principales vibrations du PEHD.

Type de vibration	Longueur d'onde (cm ⁻¹)
$\nu(as)C-H$	2916
$\nu(s)C-H$	2848
$\delta C-H$ (phase cristalline)	1473
$\delta C-H$ (phase amorphe)	1462
$\gamma C-H$ (phase cristalline)	731
$\gamma C-H$ (phase amorphe)	720

II.4.2.2 Evolution du taux de cristallinité calculé par FTIR

Les spectres obtenus par FTIR permettent de calculer le taux de cristallinité dans le PEHD. A partir des pics correspondant à la partie cristalline (1473 cm⁻¹ et 731 cm⁻¹) et à la partie

amorphe (1462 cm^{-1} et 720 cm^{-1}), le taux de cristallinité (exprimé en %) peut être calculé par l'équation suivante (Zerbi, et al., 1989) :

$$X(\%) = 100 - \frac{(1 - I_a/I_b)/1.233}{1 - I_a/I_b} \times 100 \quad (\text{II-2})$$

où I_a et I_b représentent l'aire sous les pics et peuvent être déterminés soit à partir des bandes à $1473\text{-}1462\text{ cm}^{-1}$, soit à partir des bandes à $730\text{-}720\text{ cm}^{-1}$. La constante 1.233 correspond à la relation des intensités de ces bandes pour un PEHD totalement cristallin. Certains auteurs ont démontré que l'utilisation des bandes à 1463 cm^{-1} et 1473 cm^{-1} donnaient des résultats moins fiables en raison de l'asymétrie de ces pics (Colom, et al., 2000), (Kaci, et al., 2001)). Nous avons donc utilisé les bandes 720 et 731 cm^{-1} (Figure II-29) pour calculer le taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement. La Figure II-30 montre l'évolution des aires des bandes à 720 cm^{-1} et 731 cm^{-1} au cours du temps de vieillissement.

Nous avons reporté dans le Tableau II-3 les valeurs du taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement. Les résultats obtenus montrent que le taux de cristallinité augmente les premiers jours, puis présente un début de plateau vers 14 jours de vieillissement dans la solution d'acétate d'amyle.

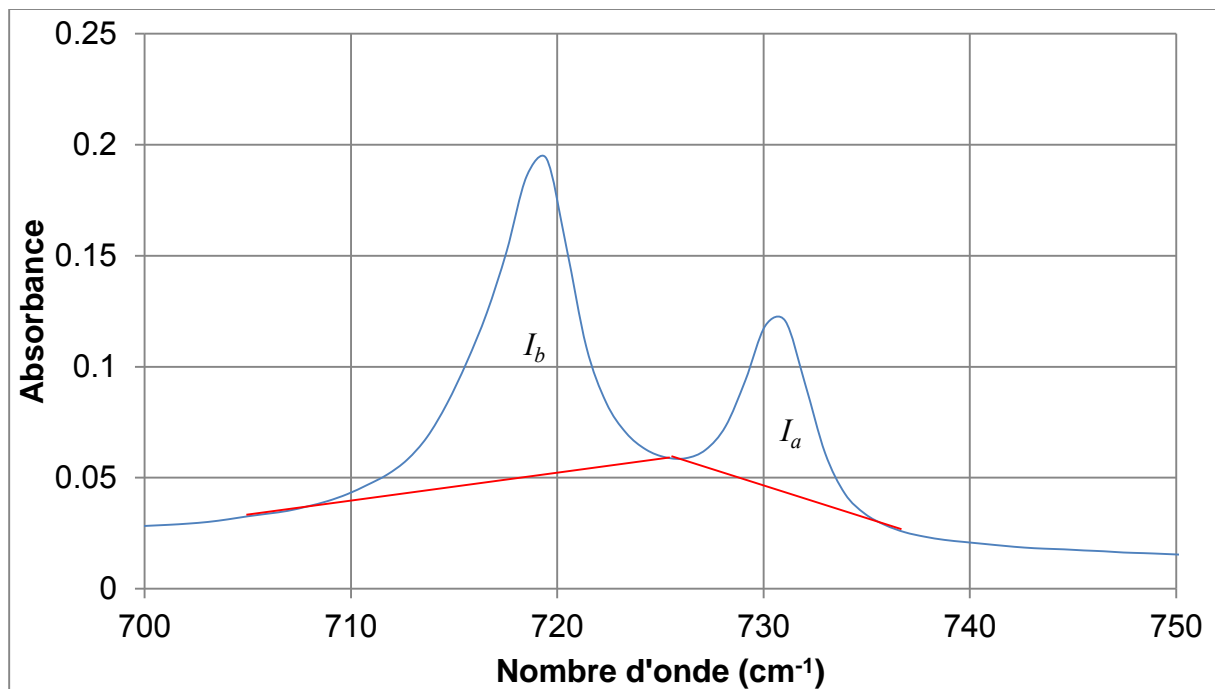


Figure II-29. Spectre infrarouge du PEHD pour le calcul du taux de cristallinité.

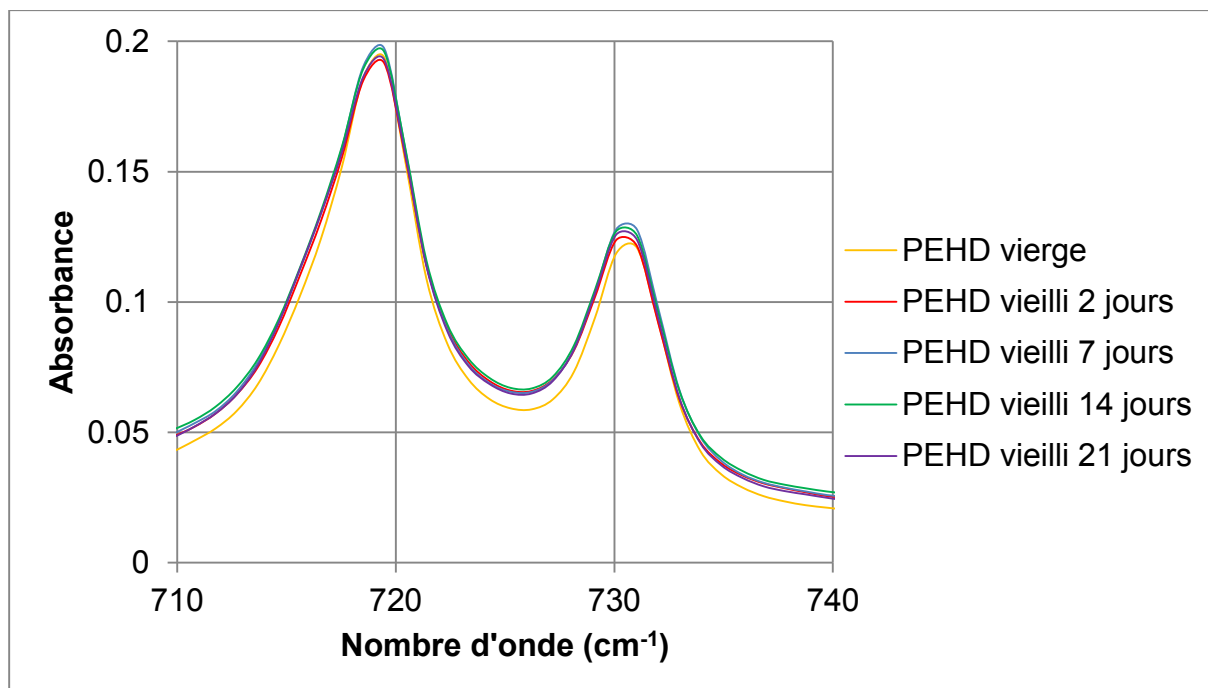


Figure II-30. Evolution des bandes 720 et 731 cm^{-1} en fonction du temps de vieillissement.

Tableau II-3. Taux de cristallinité du PEHD vieilli calculé par FTIR.

Temps de vieillissement	Taux de cristallinité (%)
0 (vierge)	63.4±0.6
2 jours	63.0±1.0
7 jours	64.3±0.8
14 jours	66.3±1.2
21 jours	66.1±0.9

II.4.3 Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

Des échantillons de PEHD vierge et vieillis à 43°C dans la solution d'acétate d'amyle ont été analysés avec la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) afin d'étudier leur comportement thermique. La Figure II-31 montre le thermogramme DSC du PEHD vierge qui fait apparaître la présence d'un pic exothermique à $T_c = 115^\circ\text{C}$ correspondant à la cristallisation, et un pic endothermique à $T_f = 132^\circ\text{C}$ correspondant à la fusion.

La DSC permet de déterminer la chaleur de fusion ΔH_f endothermique (aire du pic de fusion), qui permet de calculer le taux de cristallinité X correspondant au rapport entre l'enthalpie de fusion du polymère (ΔH_f) mesurée par DSC et l'enthalpie de fusion du même polymère considéré comme 100 % cristallin ($\Delta H_{100\%}$) :

$$X (\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100\%}} \times 100 \quad (\text{II-3})$$

où $\Delta H_{100\%} = 290 \text{ J/g}$ est donné dans la référence (BELOFSKY, 1995).

La Figure II-32 montre l'évolution des pics de fusion obtenus par DSC à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en fonction du temps de vieillissement du PEHD à 43°C .

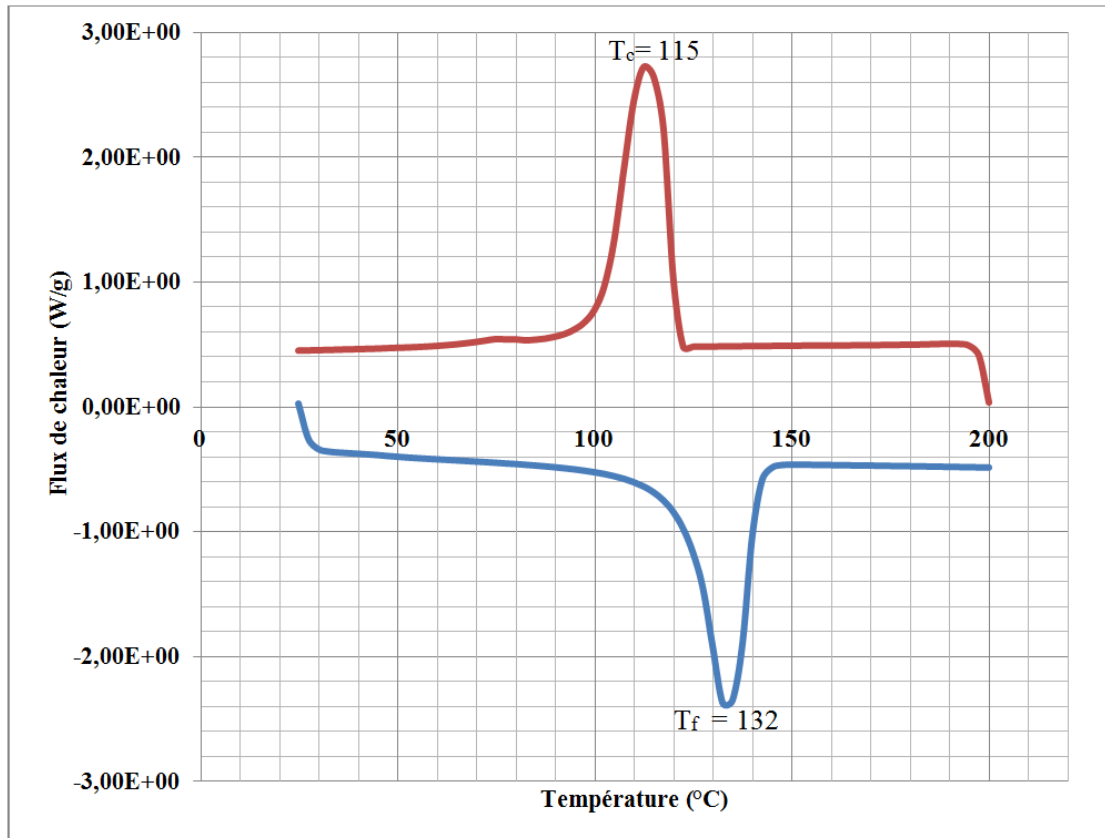


Figure II-31. Thermogramme DSC du PEHD vierge à $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

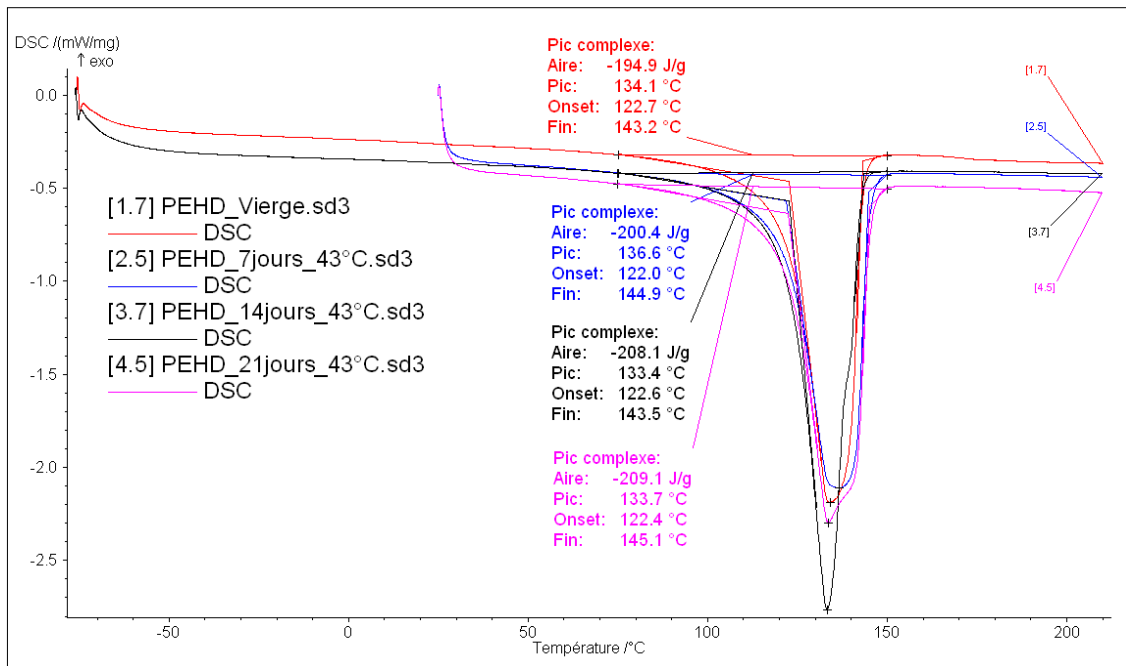


Figure II-32. Evolution des pics de fusion obtenus par DSC à 10°C/min en fonction du temps de vieillissement du PEHD à 43°C.

A partir des aires de ces pics de fusion, les taux de cristallinité ont été calculés et comparés à ceux obtenus par FTIR. Le résultat de cette comparaison est représenté sur la Figure II-33. Quel que soit la technique utilisée, on observe que le taux de cristallinité augmente les premiers jours et présente un début de plateau vers 14 jours de vieillissement dans la solution d'acétate d'amyle. Par ailleurs, les deux méthodes de mesure du taux de cristallinité donnent des résultats comparables. Les mesures par FTIR donnent des valeurs du taux de cristallinité plus faibles par rapport à celles obtenues par la DSC. En effet, la technique FTIR choisie pour l'étude de nos échantillons est l'ATR (réflexion totale atténuée), qui a la particularité de donner une réponse surfacique (quelques micromètres d'épaisseur), alors que la DSC opère sur un échantillon plus important (7-8 mg).

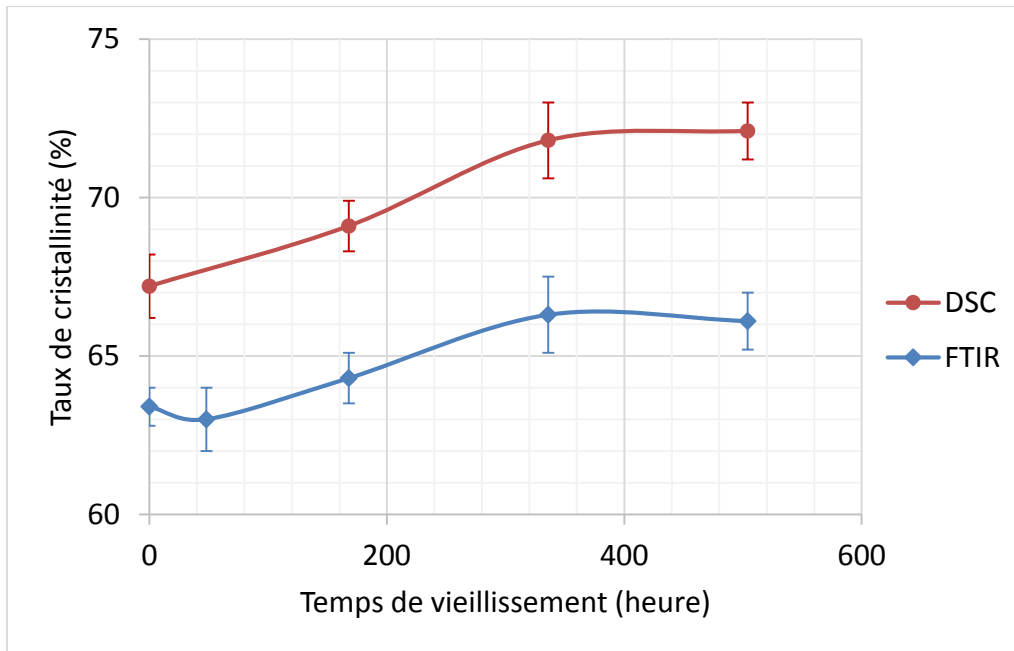


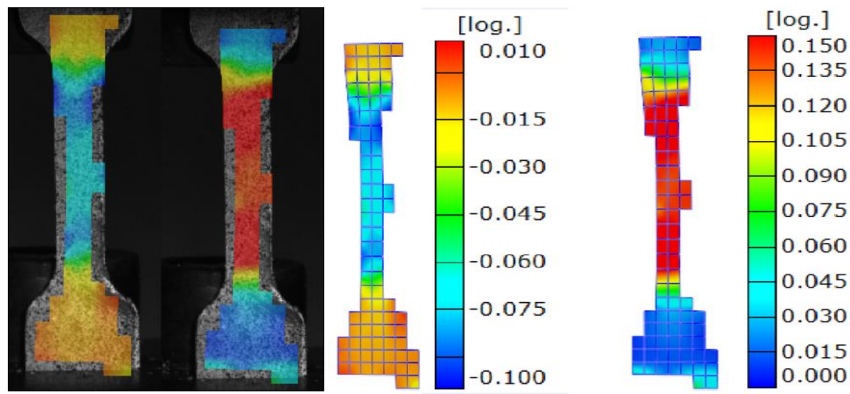
Figure II-33. Variation du taux de cristallinité du PEHD vieilli dans la solution d'acétate d'amyle à 43°C : Comparaison des résultats obtenus par FTIR et DSC.

II.4.4 Résultats des essais de traction

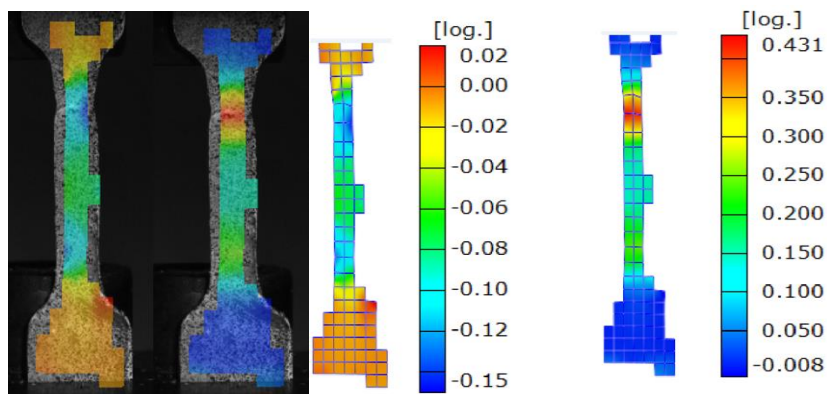
Des essais de traction ont été réalisés sur les éprouvettes en PEHD vierges et vieilles dans la solution d'acétate d'amyle aux températures de 23°C et 43°C.

Nous ne présentons ici que les résultats des essais effectués sur les éprouvettes vieilles à 43°C, le phénomène de diffusion étant plus marqué et plus significatif.

La Figure II-34 représente les déformations logarithmiques longitudinale et transversale mesurées sur une éprouvette en PEHD vierge avant et après le seuil d'écoulement plastique, obtenues avec stéréo-corrélation d'images ARAMIS. Avant le seuil d'écoulement plastique, nous observons que les déformations sont homogènes dans la partie calibrée de l'éprouvette. Après le seuil d'écoulement, nous observons une concentration des déformations au niveau de la striction qui apparaît sur l'éprouvette. Ce comportement typique est observé sur toutes les éprouvettes analysées, qu'elles soient vierges ou vieilles.



(a) Déformations transversale et longitudinale avant le seuil d'écoulement.



(b) Déformations transversale et longitudinale au début de l'écoulement plastique.

Figure II-34. Déformations logarithmiques longitudinale et transversale d'une éprouvette en PEHD vierge avant et après le seuil d'écoulement plastique (stéréovision ARAMIS).

La Figure II-35 illustre le comportement typique obtenu en traction uniaxiale sur une éprouvette en PEHD vierge. Sur cette courbe la contrainte vraie et la déformation vraie sont définie par :

$$\sigma = \frac{F}{S} \tag{II-4}$$

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) \tag{II-5}$$

Où F représente la force, S représente la section actuelle, l est la longueur actuelle et l_0 est la longueur initiale.

La courbe contrainte vraie – déformation vraie ne montre que deux stades :

- Stade I : Le début de la courbe présente une pente quasilineaire. Cette partie est la réponse viscoélastique linéaire (G'SELL, et al., 1989). La pente de cette partie permet de calculer le module d'Young.
- Stade II : La déformation devient irréversible et la striction se développe. Cette étape est associée en partie au déroulement des macromolécules sous l'effet de la déformation appliquée (BOYCE, et al., 1990). La striction se stabilise et la section minimale de l'éprouvette ne diminue quasiment plus.

Généralement, un troisième stade qualifié de durcissement structural et lié à l'orientation des chaînes selon la direction principale de déformation est observé. Nous n'avons pas pu mesurer les déformations durant cette phase car il n'a pas été possible de corrélérer les différentes images. Cette décorrélation est très probablement due à la forte déformation due à la propagation de la striction, et à la saturation progressive des images introduite le blanchiment de l'éprouvette.

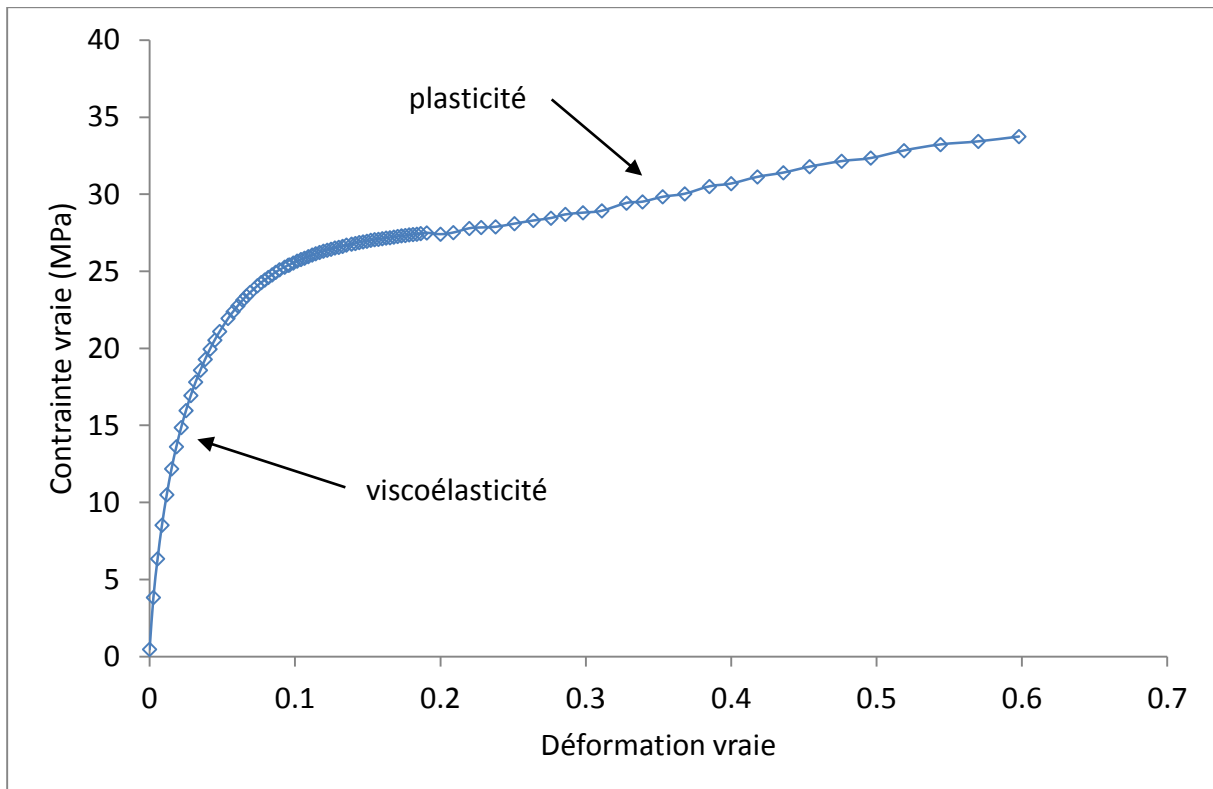


Figure II-35. Courbe typique de contrainte vraie – déformation vraie en traction uniaxiale d'une éprouvette en PEHD vierge.

La Figure II-36 illustre les courbes de comportement typiques obtenues en traction uniaxiale sur les éprouvettes en PEHD vierge et vieilles à 43°C dans la solution d'acétate d'amyle. Ces courbes contrainte vraie – déformation vraie ne montrent que deux stades car le troisième stade n'a pas pu être mesuré faute de corrélation possible entre les états de déformation successifs de l'éprouvette. L'influence de la diffusion des molécules d'acétate d'amyle dans le PEHD sur le comportement mécanique se traduit notamment par la diminution de la pente de la partie linéaire quand la durée de vieillissement augmente.

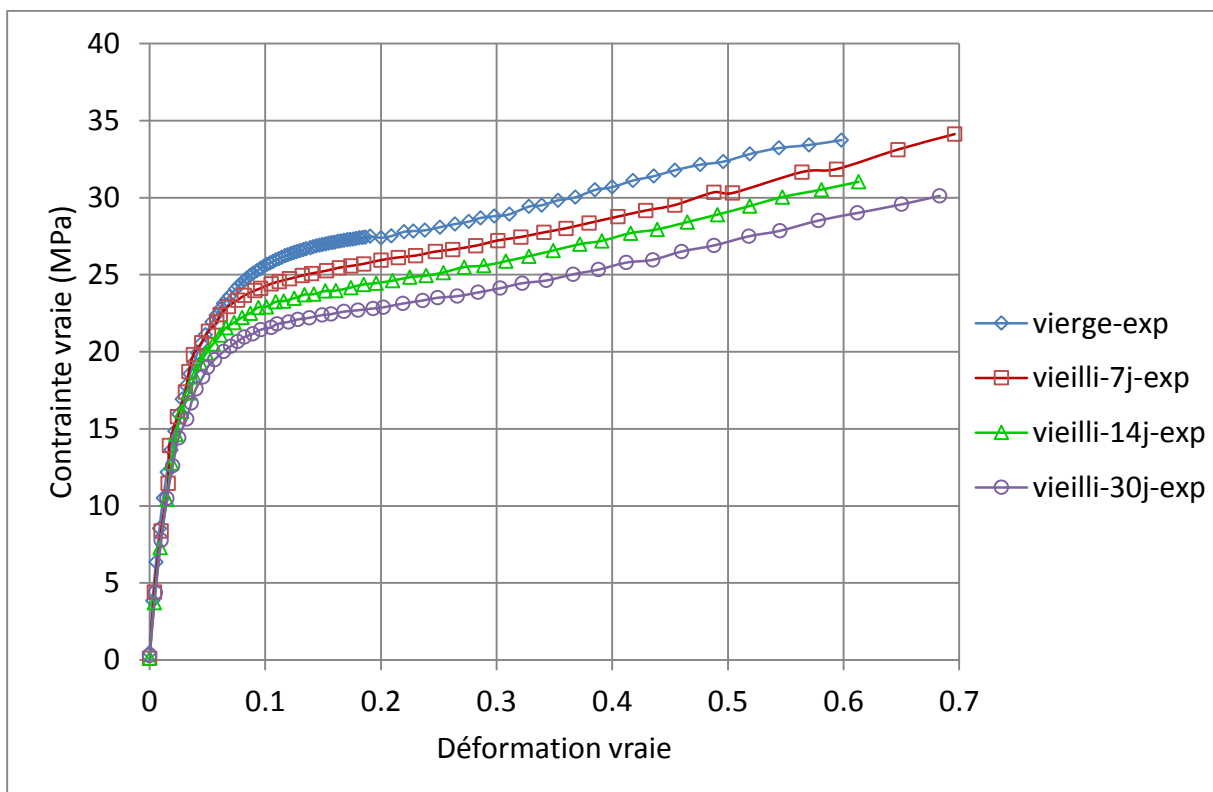


Figure II-36. Courbes de comportement contrainte vraie – déformation vraie en traction uniaxiale des éprouvettes en PEHD vierge et vieilles à 43°C dans la solution d'acétate d'amyle.

A partir des différentes courbes obtenues, nous avons calculé le module d'Young sur les éprouvettes en PEHD vierge et vieilles dans la solution d'acétate d'amyle à 43°C. La Figure II-37 montre l'évolution du module d'Young du PEHD en fonction du temps de vieillissement dans la solution d'acétate d'amyle à 43°C. Cette diminution est directement liée à l'effet de la pénétration des molécules d'acétate d'amyle dans le polyéthylène haute densité, qui vont

provoquer une diminution des interactions intermoléculaires dans la phase amorphe du polymère. Cette action des molécules d'acétate d'amyle est comparable à celle induite par l'adjonction d'un plastifiant. Nous remarquons également que cette diminution du module d'Young est moins importante à partir de 14 jours de vieillissement. Ce résultat est cohérent avec ceux obtenus pour les essais de sorption. A partir de 14 jours, un état d'équilibre était atteint dans le polymère, dû à la saturation de ce dernier en molécules d'acétate d'amyle, et ce faute de sites « actifs » où pourraient se loger ces mêmes molécules.

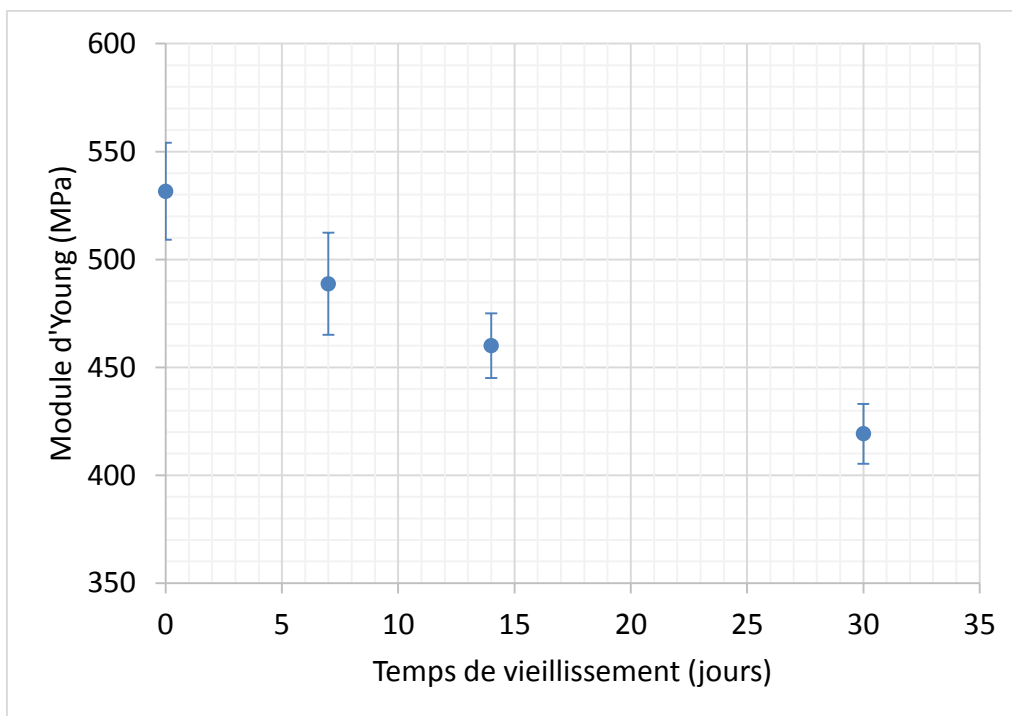


Figure II-37. Evolution du module d'Young du PEHD en fonction de la durée de vieillissement dans la solution d'acétate d'amyle à 43°C.

II.4.5 Résultats des essais de fluage en traction

Dans les applications emballage, les flacons sont soumis à des efforts de chargement constants au cours du temps, notamment lors de leur stockage dans les palettes. Une telle sollicitation peut être simulée par un essai de fluage, qui consiste à appliquer à une éprouvette une contrainte constante au cours du temps.

Toutefois, comme la section de l'éprouvette varie au cours de l'essai, il aurait fallu corriger la valeur de la charge pour maintenir le même niveau de contrainte. En pratique, ne disposant pas du pilotage à contrainte constante, nous avons effectué des essais à charge imposée, au cours desquels nous avons suivi l'évolution de la déformation au cours du temps $\varepsilon = f(t)$.

Afin d'encadrer le domaine de niveau de contrainte au cours de ces essais de fluage, nous avons exploité les résultats obtenus en traction uniaxiale. En effet, nous avons choisi le niveau de charge maximale à imposer de sorte à privilégier le comportement viscoélastique plutôt que l'écoulement viscoplastique. Le niveau de charge minimale est quant à lui fixé au regard des durées d'essai raisonnables. Notons au passage que plus cette valeur de charge est basse, est plus l'essai sera représentatif de la charge réelle appliquée lors du stockage. Ainsi, deux contraintes nominales ont donc été appliquées : 2 MPa et 3 MPa pour le PEHD vierge et vieilli.

Les courbes de fluage représentant l'évolution de la déformation due au fluage en fonction du temps sont données sur la Figure II-38 pour une contrainte constante $\sigma = 2$ MPa et sur la Figure II-39 pour une contrainte constante $\sigma = 3$ MPa. Quel que soit le degré de vieillissement considéré, la réponse du PEHD lors des essais de fluage se décompose en deux stades, définis par l'évolution de la vitesse de déformation (pente de la courbe de fluage) :

- un stade de fluage primaire ou transitoire, caractérisé par une diminution de la vitesse de déformation au cours du temps, jusqu'à atteindre une valeur minimale.
- un stade de fluage secondaire, où la vitesse de déformation reste minimale et constante au cours du temps. Le fluage se stabilise alors car le matériau atteint un régime stationnaire pendant une longue durée.

Plus généralement, dans les polymères, il existe un stade de fluage tertiaire qui est associé à la striction, à l'endommagement et la rupture de l'éprouvette. Dans les conditions d'essais utilisées pour réaliser nos essais de fluage, nous n'avons pas observé de fluage tertiaire.

Par ailleurs, nous observons clairement l'influence de la diffusion des molécules d'acétate d'amyle dans le PEHD sur le comportement en fluage de celui-ci : nous remarquons notamment l'augmentation de la déformation de fluage quand le temps de vieillissement augmente.

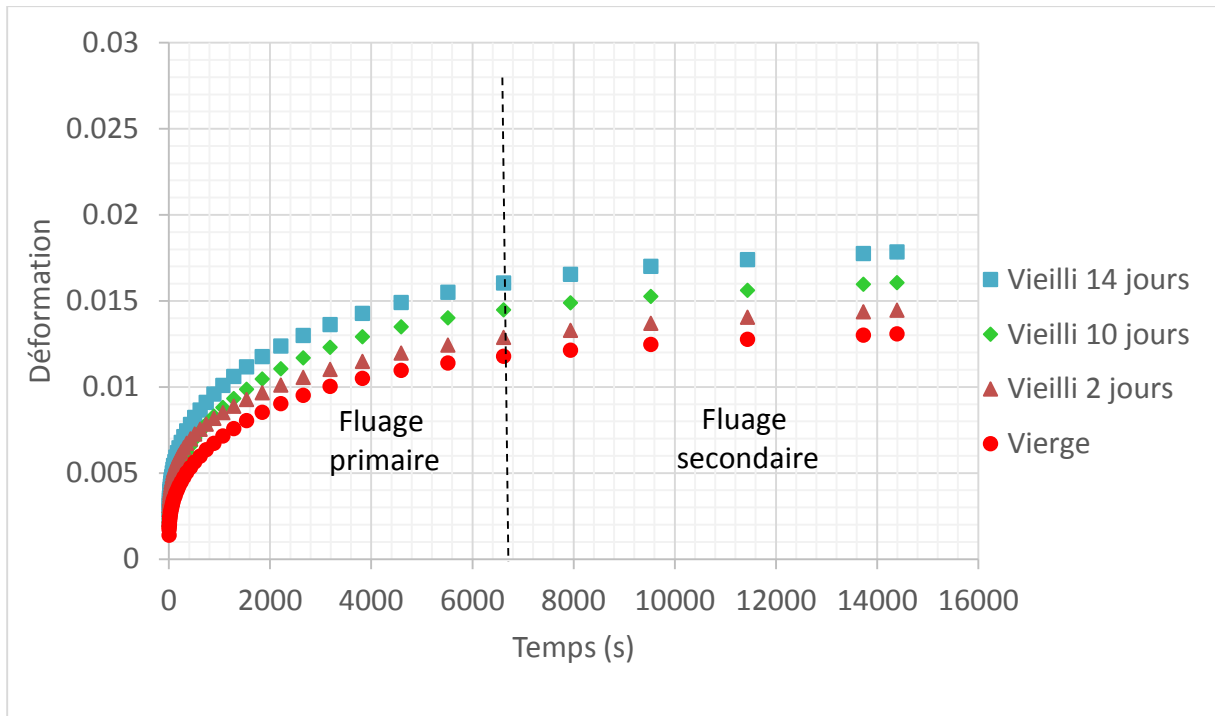


Figure II-38. Evolution de la déformation en fonction du temps pour le PEHD vierge et vieilli à 43°C dans la solution d'acétate d'amyle ($\sigma = 2$ MPa).

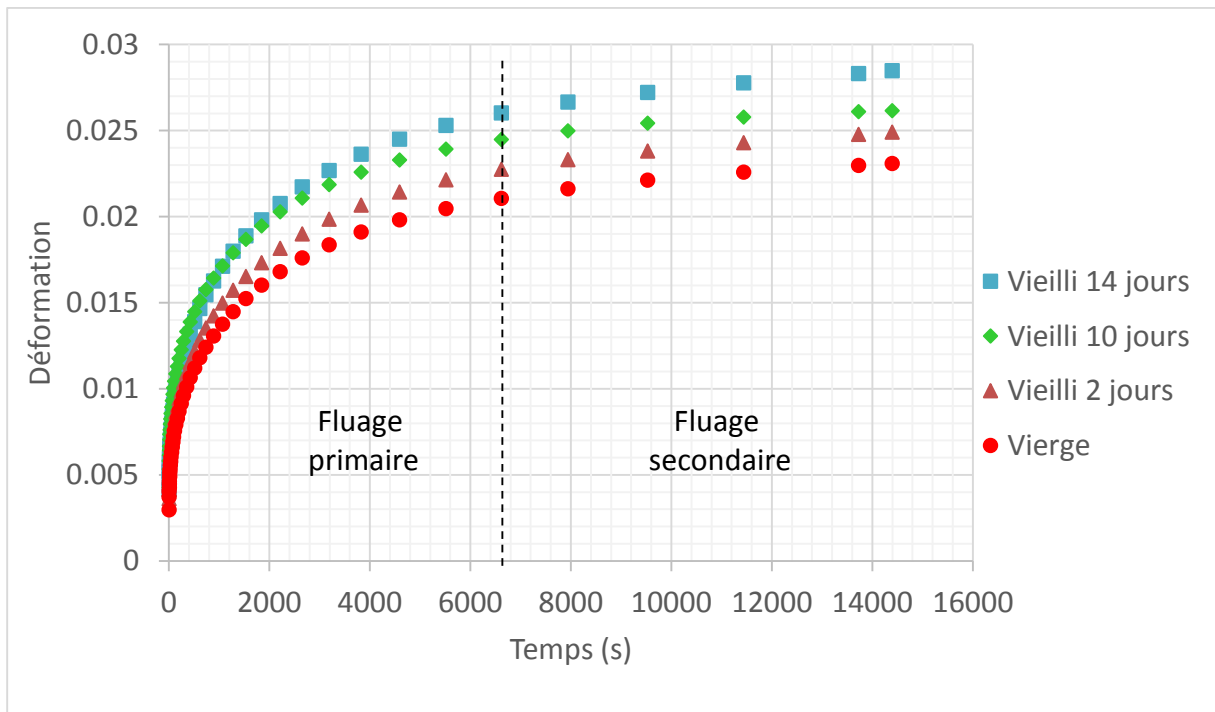


Figure II-39. Evolution de la déformation en fonction du temps pour le PEHD vierge et vieilli à 43°C dans la solution d'acétate d'amyle ($\sigma = 3$ MPa).

II.4.6 Résultats des essais de compression statique sur les flacons

Nous avons représenté sur la Figure II-40 les courbes typiques force – déplacement obtenues lors des essais de compression verticale réalisés sur les flacons en PEHD vierge et vieilli à 43°C dans la solution d'acétate d'amyle de concentration 50000 ppm. Ces essais ont été réalisés température ambiante et à une vitesse de déplacement de la traverse de 10 mm/min. Nous observons que la charge augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale appelée résistance à la compression verticale (RCV). Au-delà de ce niveau de charge, une instabilité de flambement survient dans le flacon, ce qui a pour conséquence une diminution de la charge mesurée. Des résultats similaires ont été obtenus par (VAN DIJK, et al., 1998) dans le cas de bouteilles en polyéthylène téréphtalate (PET) et en polychlorure de vinyle (PVC), par (ABBES, et al., 2010) pour des flacons en polypropylène (PP) et par (Widiastuti, et al., 2014) dans des flacons en polyacide lactique (PLA).

A partir des différentes courbes obtenues, nous avons déterminé la résistance à la compression verticale (RCV) des flacons en PEHD vierges et vieillis dans la solution d'acétate d'amyle à 43°C. La Figure II-41 montre la diminution de la résistance à la compression verticale des flacons en PEHD en fonction du temps de vieillissement dans la solution d'acétate d'amyle à 43°C. La RCV des flacons chute de 11.4 % pour une durée de vieillissement inférieure ou égale à 14 jours, et atteint 17% à 30 jours de vieillissement. Ces résultats sont cohérents avec les résultats précédemment obtenus : les propriétés mécaniques de PEHD sont fortement influencées par la diffusion de l'acétate d'amyle dans le matériau, et par la saturation en quantité sorbée, phénomène survenant au bout de 14 jours de mise en contact, et se traduisant par un ralentissement dans l'évolution des propriétés mécaniques.

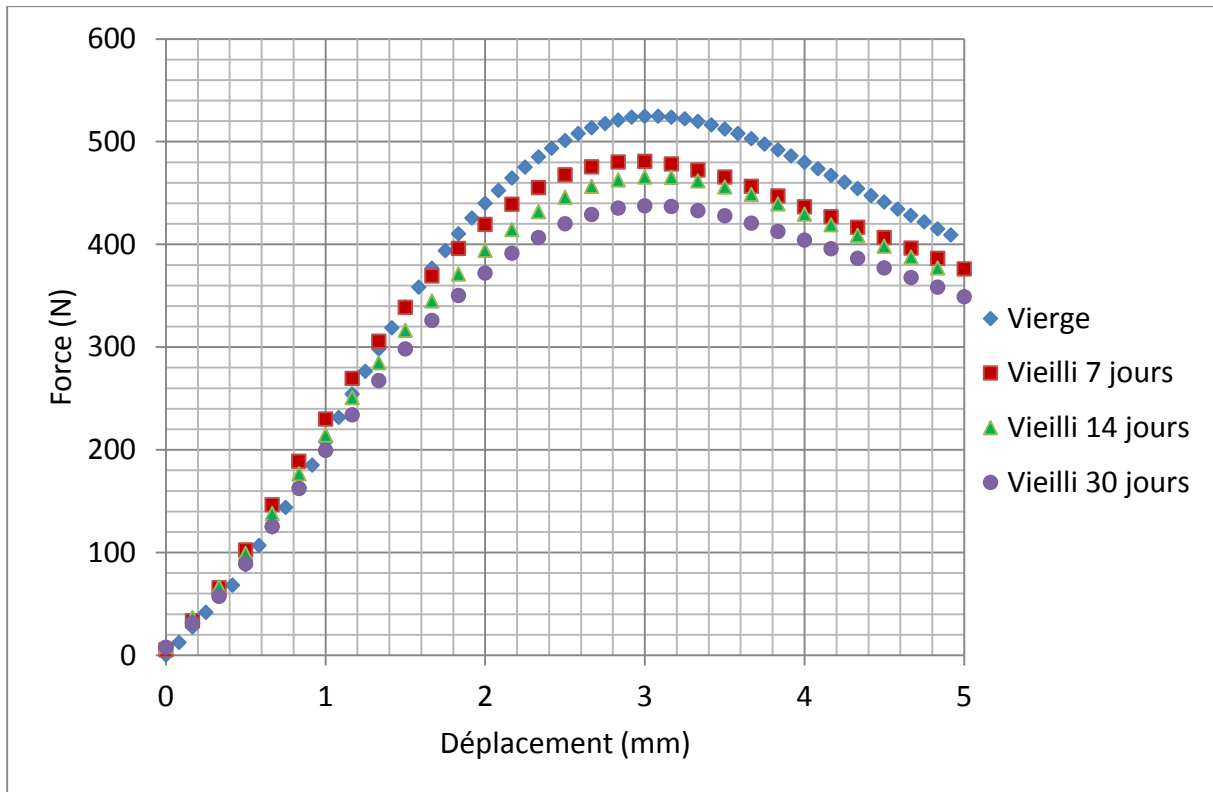


Figure II-40. Courbes de compression verticale (charge – déplacement) des flacons de PEHD vierge et vieillis à la température de 43°C dans la solution d’acétate d’amyle.

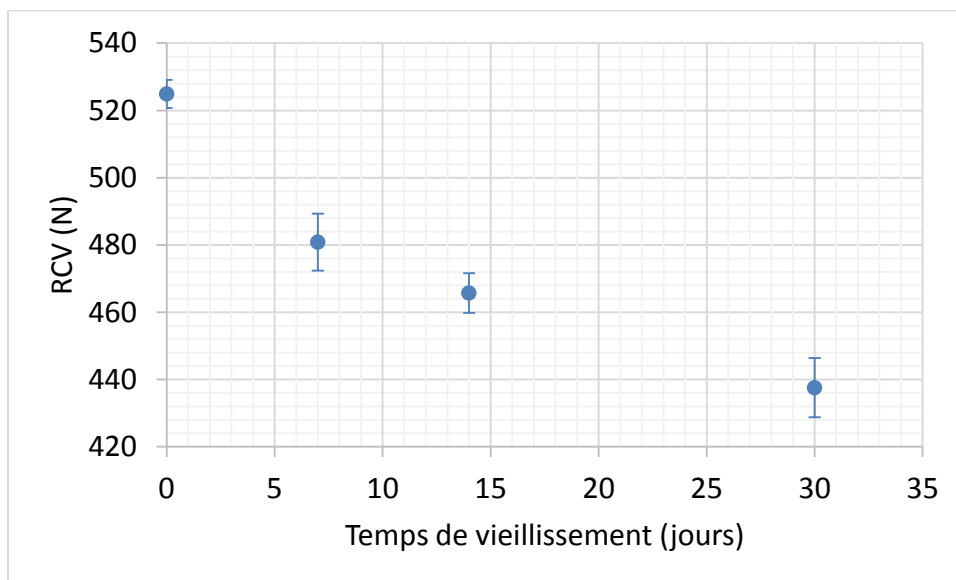


Figure II-41. Evolution de la résistance à la compression verticale (RCV) des flacons en PEHD en fonction du temps de vieillissement dans la solution d’acétate d’amyle à 43°C.

II.4.7 Résultats des essais de fluage en compression sur les flacons

Dans le cas des essais de fluage sur les flacons, la contrainte dans les flacons n'étant pas constante, on se contentera de réaliser des essais à charge imposée. Comme il s'agit d'un essai de structure, la déformation dans les flacons n'est pas constante. Nous avons alors suivi l'évolution du déplacement au cours du temps.

Les courbes de fluage représentant l'évolution du déplacement en fonction du temps sont données sur la Figure II-42 pour une force constante ($F = 200 \text{ N}$).

La réponse des flacons en PEHD lors des essais de fluage, similaire à celle des éprouvettes en traction, se décompose également en deux stades : un stade de fluage primaire ou transitoire, et un stade de fluage secondaire. Nous observons également l'influence de la diffusion des molécules d'acétate d'amyle dans le PEHD sur le comportement en fluage des flacons, dont la déformation de fluage augmente quand la durée de vieillissement augmente.

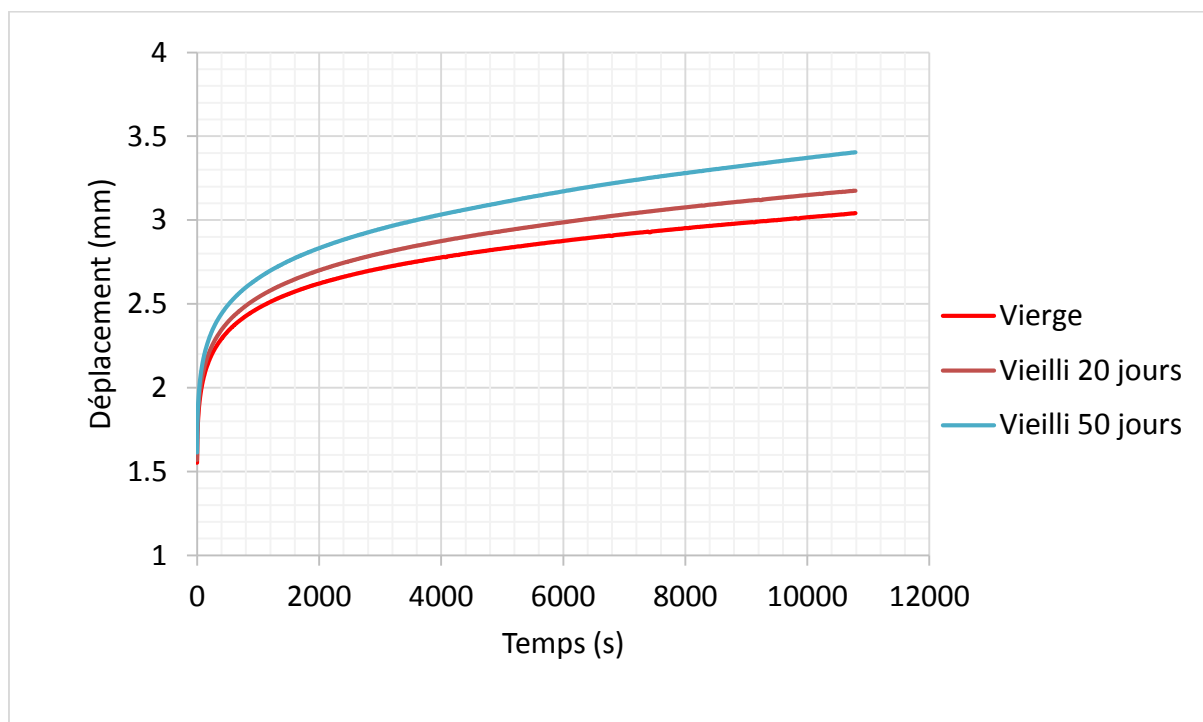


Figure II-42. Evolution de la déformation en fonction du temps pour les flacons en PEHD vierges et vieillis à 43°C dans la solution d'acétate d'amyle.

II.5 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre l'emballage et le produit simulateur étudié. L'accent a été mis sur la technique de vieillissement et la méthode utilisée pour son suivi. Afin de caractériser le comportement mécanique des flacons étudiés, nous avons défini les différents types d'éprouvettes réalisées, en respectant les normes et les recommandations. Nous avons également présenté les différentes techniques et protocoles de caractérisation physico-chimiques et thermomécaniques permettant d'étudier le comportement du PEHD et flacons en sollicitations statique et en fluage.

Les résultats de sorption ont montré que l'augmentation de la température de vieillissement de 23°C à 43°C augmentait d'une part la quantité d'ester qui diffuse dans le polymère, qui passe de 3.3% à 4% ; et d'autre part les molécules diffusaient plus rapidement à 43°C. Ces effets sont principalement dus à l'augmentation de la mobilité des macromolécules constituant le polymère quand la température augmente, favorisant l'apparition de sites actifs. Nous avons montré également que la cinétique de diffusion de l'acétate d'amyle dans le PEHD était fickienne pour les deux températures de vieillissement car la vitesse de relaxation des macromolécules du polymère est beaucoup plus importante que la vitesse de diffusion de l'acétate d'amyle.

L'analyse par FTIR nous a permis de montrer que le taux de cristallinité augmentait les premiers jours puis présentait un début de plateau vers 14 jours de vieillissement dans la solution d'acétate d'amyle, indiquant ainsi une modification de la structure du polymère. Les résultats de cristallinité obtenus par DSC ont confirmé cette tendance ; mais les valeurs de cristallinité sont légèrement supérieures à celles obtenues par FTIR. En effet, étant donné le volume analysé, la DSC est plus précise que la FTIR pour le calcul du taux cristallinité.

Les résultats des essais de traction uniaxiale sur les éprouvettes vieilles ont montré une diminution du module d'Young du PEHD en fonction du temps de vieillissement dans la solution d'acétate d'amyle à 43°C. Cette diminution est directement liée à l'effet de la pénétration des molécules d'acétate d'amyle dans le polyéthylène haute densité, qui provoquent une diminution des interactions intermoléculaires dans la phase amorphe du polymère, comme le ferait un plastifiant.

Les résultats des essais de fluage en traction réalisés sur les éprouvettes vieilles ont clairement montré l'influence de la diffusion des molécules d'acétate d'amyle dans le PEHD

sur le comportement en fluage de celui-ci. Ils ont montré notamment l'augmentation de la déformation de fluage quand le temps de vieillissement augmentait.

La résistance à la compression verticale (RCV) des flacons en PEHD vieillis dans la solution d'acétate d'amyle à 43°C chute de 11% à 14 jours de vieillissement, et de 17% au bout de 30 jours de vieillissement dans la solution d'acétate d'amyle. Ces résultats sont en accord avec la diminution des propriétés mécaniques du PEHD mesurées sur les éprouvettes en traction uniaxiale et en fluage.

Les essais de fluage en compression sur les flacons vieillis montrent également la même tendance que les essais de traction, la déformation de fluage augmentait avec la durée de vieillissement.

Chapitre III

Modélisation des transferts de masse et du comportement mécanique du PEHD vieilli

Chapitre III :Modélisation des transferts de masse et du comportement mécanique du PEHD vieilli

III.1 Introduction

Nous abordons dans ce chapitre la modélisation des transferts de masse dans le matériau étudié (PEHD). Dans un premier temps, nous identifierons d'abord le coefficient de diffusion sur les essais de sorption réalisés sur les éprouvettes. Nous simulerons ensuite par la méthode des éléments finis la diffusion de l'acétate d'amyle dans les flacons en PEHD pour suivre l'évolution de la quantité de produit qui pénètre dans le flacon. Les résultats obtenus seront comparés aux essais de sorption à différents temps de vieillissement réalisés sur les flacons.

Nous abordons dans un deuxième temps la modélisation du comportement statique et en fluage du PEHD vierge et vieilli au contact de la solution d'acétate d'amyle. Nous identifierons les lois de comportement proposées sur les essais de traction simple et nous validerons ensuite les modèles proposés sur les essais de compression verticale sur les flacons vierge et vieillis en statique et en fluage.

III.2 Identification du coefficient de diffusion dans le PEHD

Les essais de vieillissement réalisés sur des éprouvettes lanières prélevées sur les flacons vierges et mises en solution, ont montré que le phénomène de sorption et de diffusion de l'acétate d'amyle dans le PEHD suivait une cinétique Fickienne. Afin de déterminer le coefficient de diffusion D de ce diffusant dans les éprouvettes de PEHD (Figure III-1), nous considérons par conséquent la loi de Fick en 3D, donnée par l'expression suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (\text{III-1})$$

où C désigne la concentration instantanée en produit simulateur, (x, y, z) sont les coordonnées spatiales et t le temps.

Précisons ici que dans le cadre de ce travail, et conformément aux résultats expérimentaux obtenus aux températures d'essais de 23°C et 43°C, nous avons considéré que le coefficient de diffusion D était indépendant des coordonnées spatiales et temporelle.

En considérant la géométrie de l'éprouvette lanière, assimilable à une plaque rectangulaire, les conditions initiale et aux limites sont données par :

$$\text{à } t = 0, C = C_i \text{ pour } \begin{cases} -\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2} \\ -\frac{l}{2} \leq y \leq \frac{l}{2} \\ -\frac{e}{2} \leq z \leq \frac{e}{2} \end{cases} \quad (\text{III-2})$$

où C_i représente la concentration initiale en acétate d'amyle dans le polymère. Dans le cas présent, le flacon étant vierge, cette concentration initiale de diffusant dans le PEHD constituant le flacon est nulle.

$$\text{à } t \geq 0, C = C_\infty \text{ pour } \begin{cases} x = \pm \frac{L}{2} \\ y = \pm \frac{l}{2} \\ z = \pm \frac{e}{2} \end{cases} \quad (\text{III-3})$$

où C_∞ représente la concentration en produit simulateur dans le polymère à l'équilibre thermodynamique.

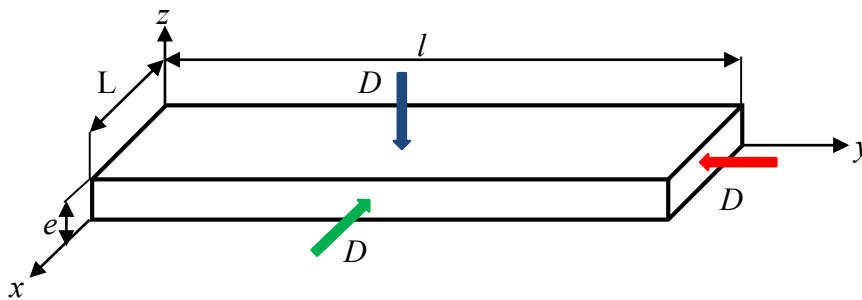


Figure III-1. Diffusion 3D dans une plaque rectangulaire.

En tenant compte des conditions initiale et aux limites, la solution analytique de l'équation (III-1), obtenue par la méthode de séparation des variables, est donnée sous la forme de séries trigonométriques comme :

$$\frac{C_t - C_i}{C_\infty - C_i} = 1 - \frac{64}{\pi^3} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^i (-1)^j (-1)^k}{(2i+1)(2j+1)(2k+1)} \times \cos \frac{(2i+1)\pi x}{L} \cos \frac{(2j+1)\pi y}{l} \cos \frac{(2k+1)\pi z}{e} \times \exp \left(-\pi^2 D t \left(\left(\frac{2i+1}{L} \right)^2 + \left(\frac{2j+1}{l} \right)^2 + \left(\frac{2k+1}{e} \right)^2 \right) \right) \quad (\text{III-4})$$

où D est le coefficient de diffusion et C_t représente la concentration en produit simulateur après un temps t de diffusion.

L'évolution de la masse de produit simulateur sorbé par le polymère est obtenue par intégration de la concentration (équation (III-1)) sur toute la géométrie de l'échantillon. Cette intégration par rapport aux trois coordonnées spatiales conduit à l'expression suivante :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \left(\frac{8}{\pi^2} \right)^3 \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{((2i+1)(2j+1)(2k+1))^2} \times \exp \left(-\pi^2 D t \left(\left(\frac{2i+1}{L} \right)^2 + \left(\frac{2j+1}{l} \right)^2 + \left(\frac{2k+1}{e} \right)^2 \right) \right) \quad (\text{III-5})$$

où M_t est la masse d'acétate d'amyle sorbée par le PEHD pendant la durée de contact t , et M_∞ désigne la masse de diffusant sorbée par le polymère à l'équilibre thermodynamique.

Dans le cas où la diffusion est unidirectionnelle (dans l'épaisseur e), l'équation (III-5) se réduit à :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp \left(-\frac{(2k+1)^2 \pi^2 D t}{e^2} \right) \quad (\text{III-6})$$

Nous avons utilisé les modèles 3D (Equation (III-5)) et 1D (Equation (III-6)) pour décrire la diffusion de l'acétate d'amyle dans les éprouvettes de PEHD. Pour identifier le coefficient de diffusion D , nous avons minimisé l'écart quadratique Q (Equation (III-7)) entre les solutions analytiques et les points expérimentaux présentés dans le chapitre II. L'écart quadratique Q est alors donné par l'expression suivante :

$$Q = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{M_t}{M_\infty} (t_i) - \frac{M_t^{\text{exp}}}{M_\infty^{\text{exp}}} (t_i) \right)^2 \quad (\text{III-7})$$

où N est le nombre de points expérimentaux, t_i représente l'instant de mesure et l'exposant exp représente les points expérimentaux.

La minimisation de cet écart quadratique a été effectuée à l'aide du logiciel d'optimisation modeFRONTIER™. L'organigramme de la procédure d'identification, développée et représentée dans l'environnement du logiciel modeFRONTIER™, est schématisé dans la Figure III-2. Différents algorithmes d'optimisation standards (Simplex, Levenberg-Marquardt...etc.) ou évolués (NGSA-II,...) sont disponibles et peuvent être utilisés en fonction de la complexité du problème à résoudre.

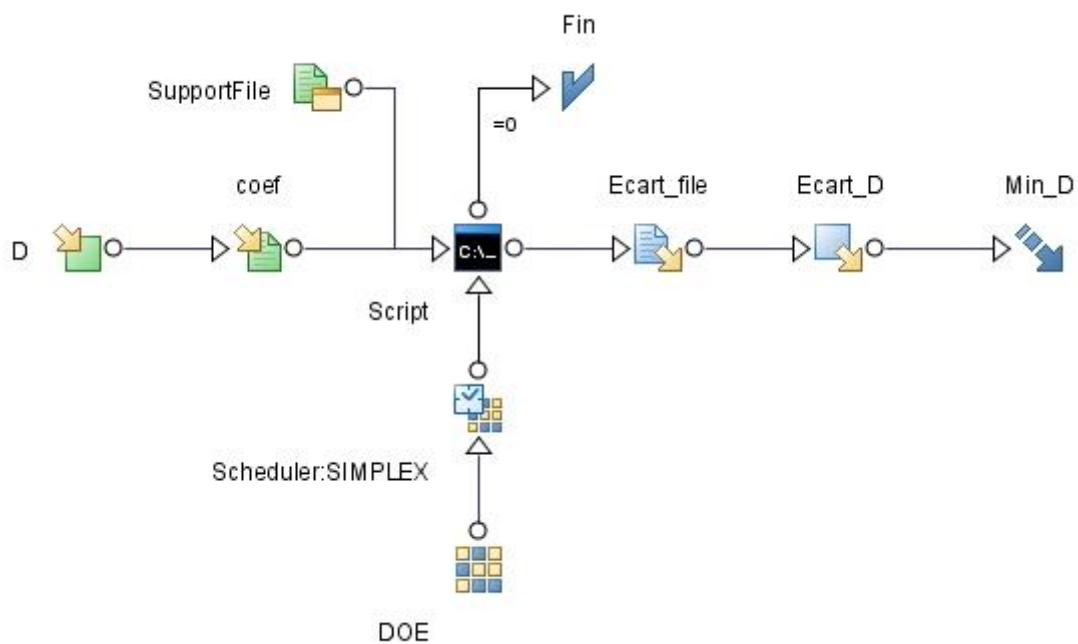


Figure III-2. Organigramme de la procédure d'identification du coefficient de diffusion.

La Figure III-3 et la Figure III-4 représentent la comparaison entre les résultats des modèles analytiques 1D et 3D ainsi identifiés et les résultats expérimentaux obtenus pour les températures de vieillissement de 23°C et 43°C respectivement. Une première constatation est que les modèles analytiques représentent bien les résultats expérimentaux pour les deux températures considérées. Par ailleurs, les courbes de ces deux modèles analytiques sont quasiment confondues. Cependant, les coefficients de diffusion donnés dans le Tableau III-1 montrent que ceux identifiés avec le modèle 1D sont légèrement supérieurs (6% environ) à ceux identifiés avec le modèle 3D, qui est plus représentatif de la configuration réelle étudiée ici. Par

ailleurs, quel que soit le modèle utilisé, les valeurs obtenues montrent que le coefficient de diffusion augmente avec la température, ce qui est cohérent avec une mobilité accrue des molécules en fonction de la température. Plus généralement, le coefficient de diffusion suit une loi d'Arrhenius donnée par :

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{III-8})$$

où D_0 est une constante dépendant de la nature du matériau, E est l'énergie d'activation et R est la constante des gaz parfaits.

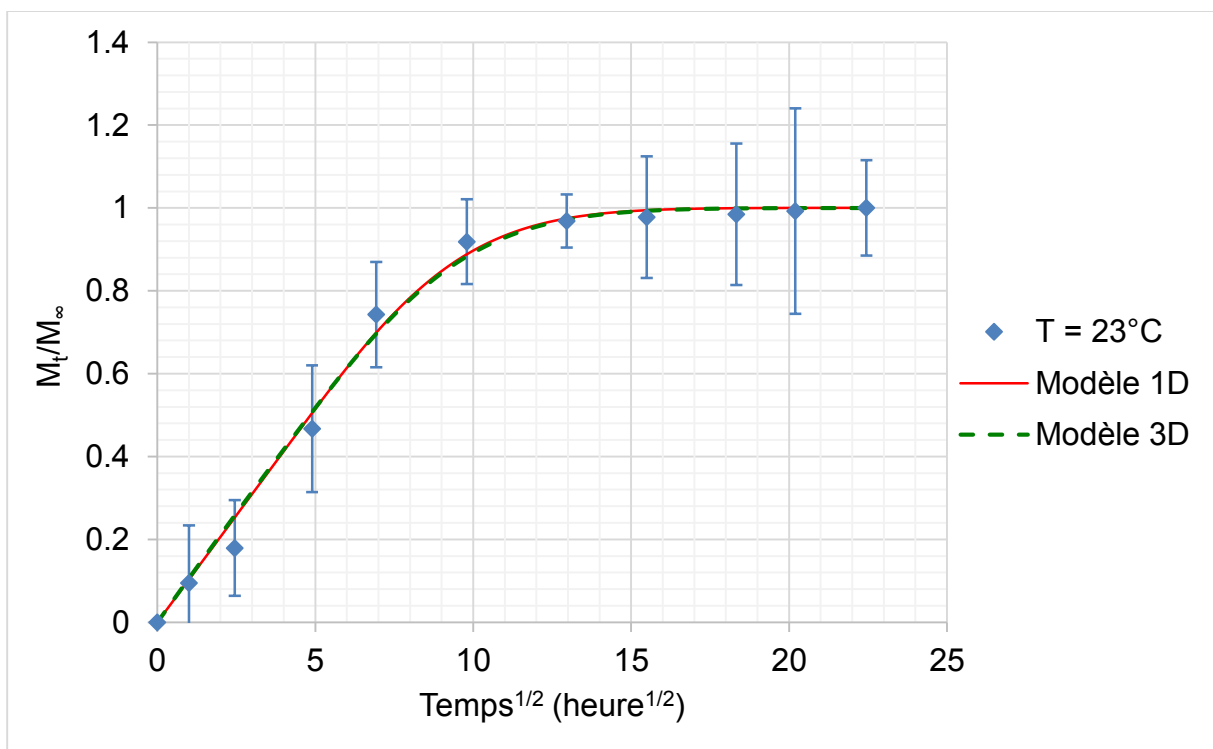


Figure III-3. Résultats de l'identification du coefficient de diffusion à T=23°C.

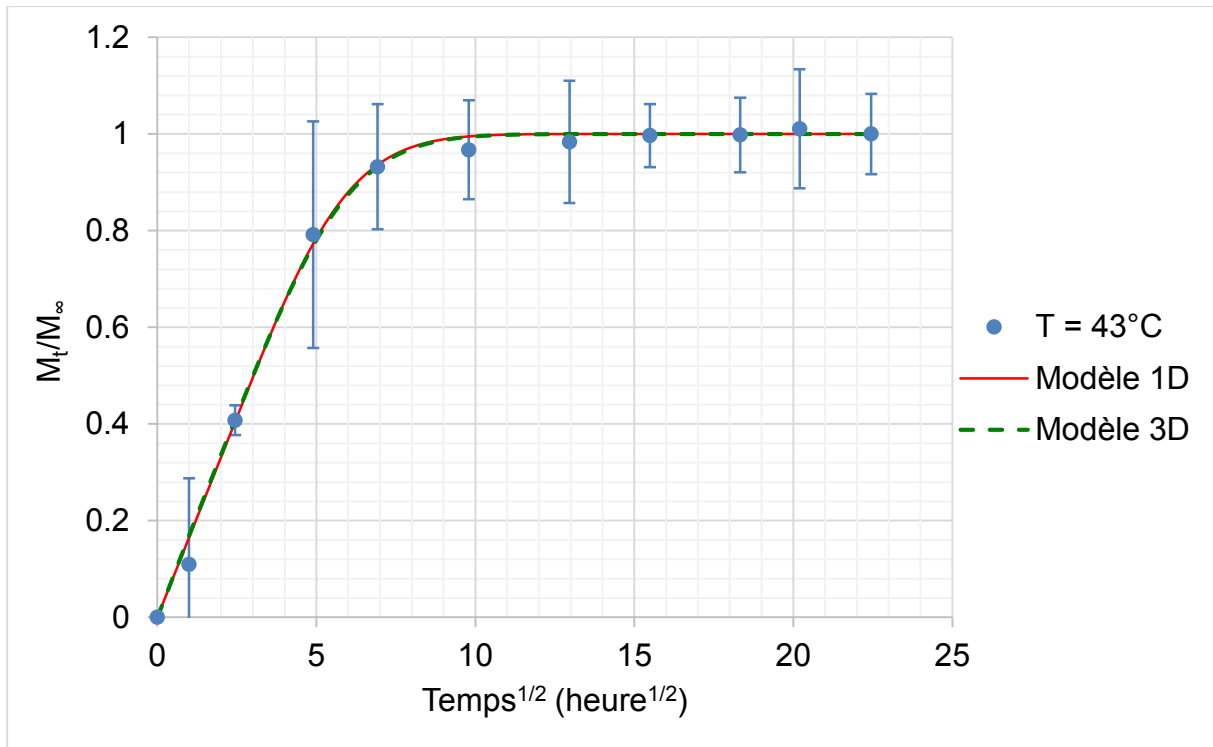


Figure III-4. Résultats de l'identification du coefficient de diffusion à T=43°C.

Tableau III-1. Coefficients de diffusion identifiés.

Modèle	Température (°C)	Coefficient de diffusion D (cm ² /s)
Fick 1D	23	3.71 10 ⁻⁹
	43	9.54 10 ⁻⁹
Fick 3D	23	3.51 10 ⁻⁹
	43	9.02 10 ⁻⁹

III.3 Simulation de la diffusion dans les flacons en PEHD

Après avoir identifié le coefficient de diffusion, nous avons simulé la diffusion de l'acétate d'amyle dans les flacons en PEHD à la température de 43°C. Pour cela, nous avons utilisé le logiciel Abaqus/Standard qui offre la possibilité de modéliser la diffusion transitoire d'un matériau dans un autre par la méthode des éléments finis. Les équations utilisées sont une extension des équations de Fick pour permettre une solubilité non uniforme de la substance qui diffuse dans le matériau de base.

Les flacons étudiés étant axisymétriques, nous avons donc utilisé un modèle axisymétrique, dont le maillage est représenté sur la Figure III-5(a). Ce dernier est constitué de 35924 éléments quadratiques axisymétriques à 8 nœuds (DCAX8). Nous avons utilisé le coefficient de diffusion identifié avec le modèle 3D à 43°C. Les conditions aux limites consistent en l'application d'une concentration normalisée constante ($C/C_\infty=1$) à l'intérieur du flacon, dans la région où la solution d'acétate d'amyle est au contact du flacon (Figure III-5(b)). Rappelons également qu'initialement, la concentration normalisée est nulle dans tout le flacon.

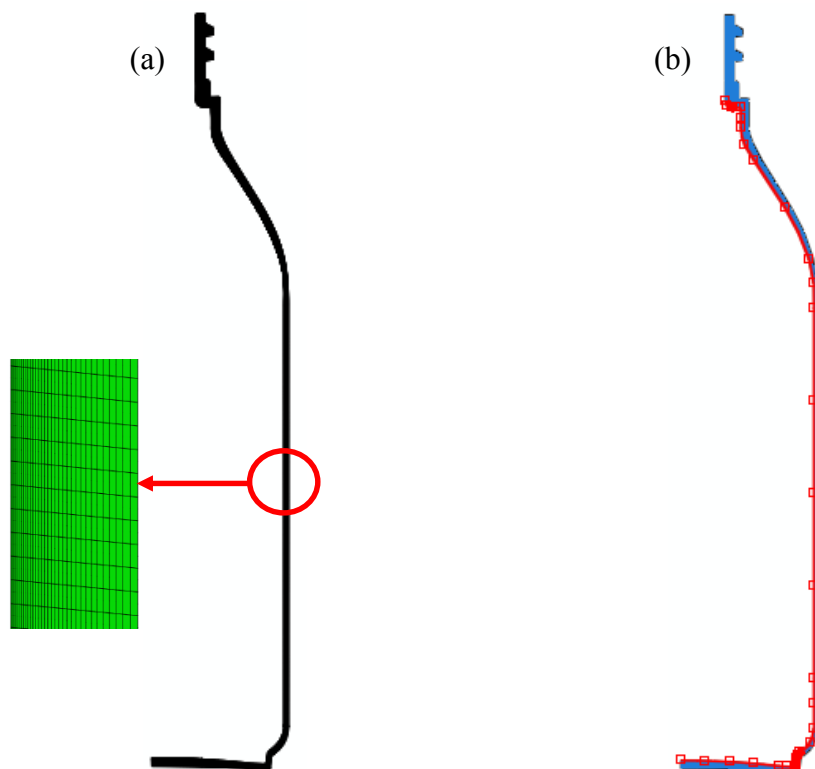


Figure III-5. Maillage et conditions aux limites du flacon pour la simulation de la diffusion.

La Figure III-6 représente les isovaleurs de la concentration normalisée à $t = 50$ heures, illustrant la distribution de la concentration dans l'épaisseur du flacon. Nous avons également tracé les profils des concentrations normalisées le long de la section AB du flacon en PEHD à différents instants de la simulation pour montrer l'évolution de la diffusion de l'acétate d'amyle dans le flacon (Figure III-7). Le profil obtenu pour une durée de contact de 350 heures, soit un peu plus de 14 jours, suggère que l'on est déjà très proche de la saturation. Par ailleurs, nous pouvons observer que la teneur en amyle acétate évolue vite au début de la sorption, avec des

profils de distribution fortement accentués et donc un flux au bord élevé, cette teneur évoluant ensuite beaucoup plus lentement lorsque l'on se rapproche de la saturation et de l'équilibre thermodynamique.

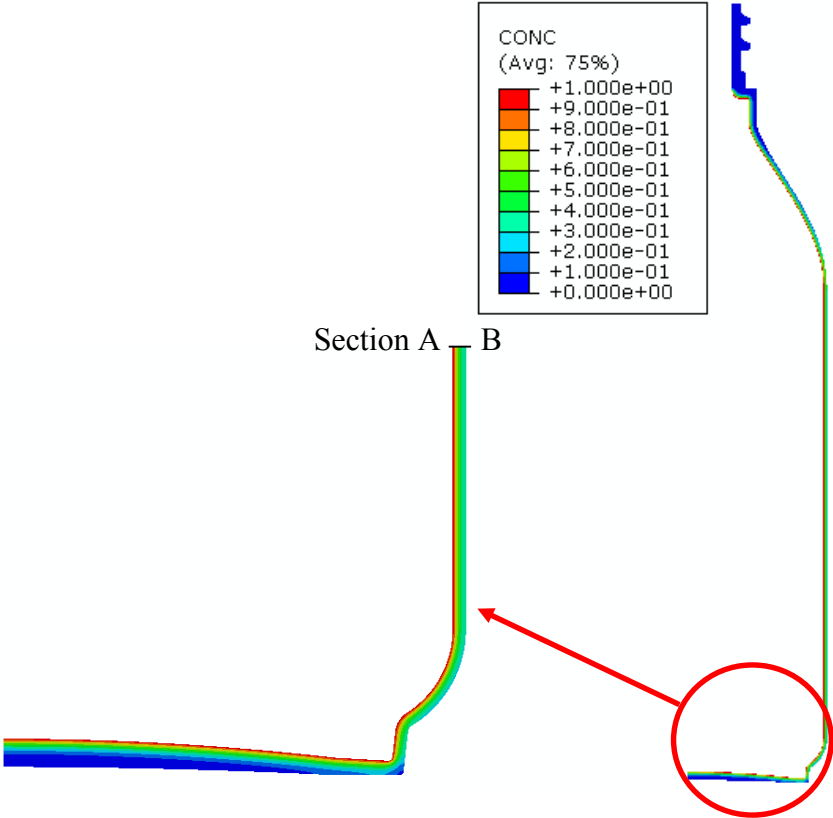


Figure III-6. Isovaleurs de la concentration normalisée à $t = 50$ heures.

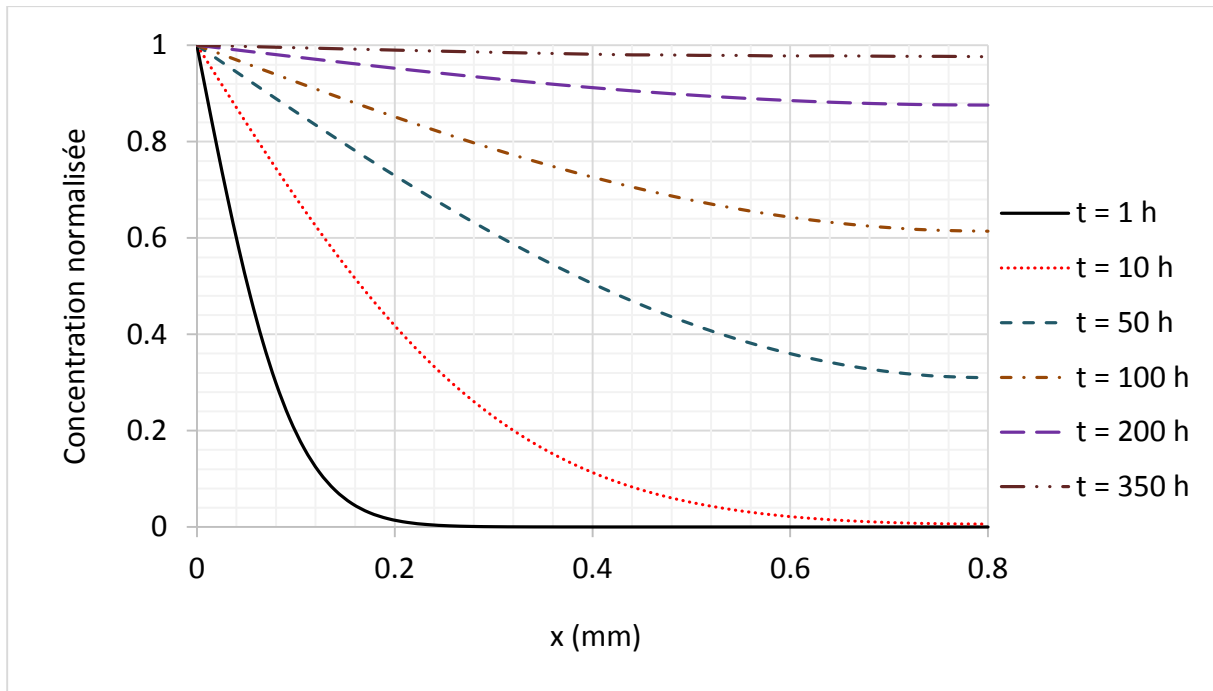


Figure III-7. Profils des concentrations normalisées le long de la section AB du flacon en PEHD.

Nous avons également comparé l'évolution de la masse de diffusant sorbé dans le polymère déterminée expérimentalement à celle issue de la modélisation 3D adoptée dans le cadre de ce travail. Nous avons plus précisément tracé l'évolution de la masse normalisée M_t/M_∞ en fonction de la racine carrée de la durée de contact à la température $T = 43^\circ\text{C}$ (Figure III-8). Les résultats de la simulation numérique sont en très bon accord avec les mesures expérimentales, montrant ainsi d'une part que le coefficient de diffusion D est correctement identifié, et d'autre part que le modèle retenu représente bien le phénomène de diffusion étudié.

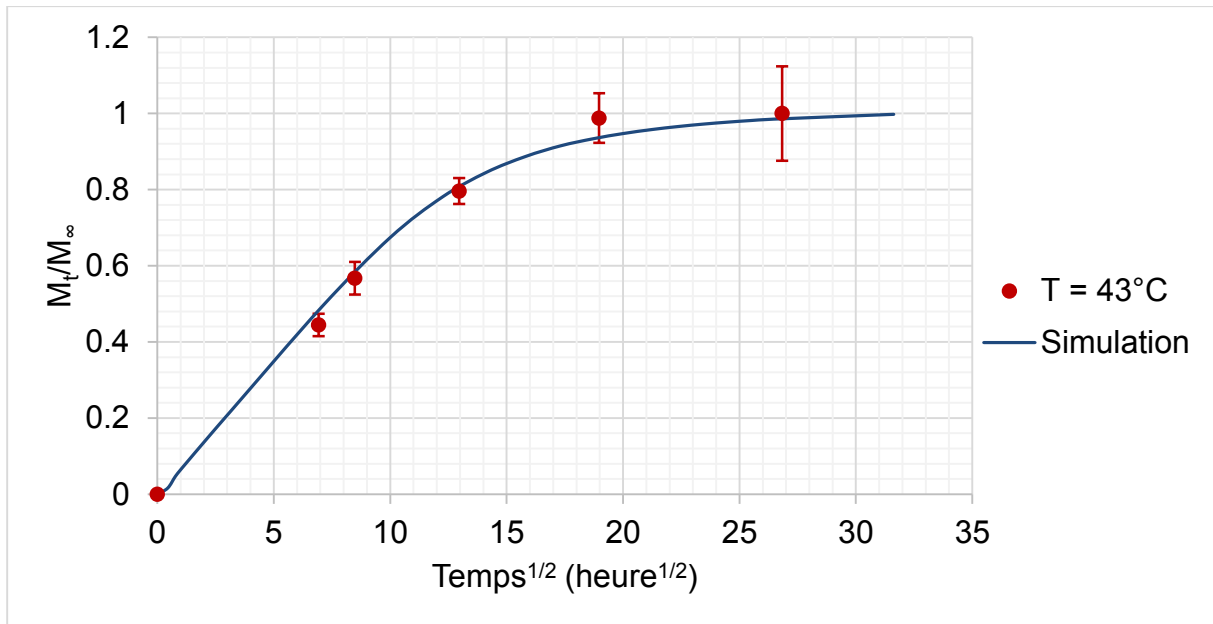


Figure III-8. Comparaison des courbes expérimentale et numérique de diffusion de l'amylose acétate à T=43°C dans les flacons en PEHD.

III.4 Modélisation du comportement mécanique statique du PEHD vierge

III.4.1 Identification du modèle élasto-viscoplastique du PEHD vierge

Comme nous l'avons indiqué dans la partie bibliographique, le comportement mécanique du PEHD a été largement étudié par différents auteurs. Parmi les différents modèles proposés dans la littérature, nous avons choisi le modèle empirique de (G'SELL, et al., 1979) qui permet de séparer les effets viscoélastique et d'écrouissage (ou durcissement structural) quand la vitesse de déformation est constante. Nous avons cependant légèrement modifié les expressions données par (G'SELL, et al., 1979), d'une part pour simplifier leur implémentation dans le logiciel ABAQUS, et d'autre part pour tenir compte du vieillissement physique étudié dans ce travail. Les équations de la loi de comportement sont données par :

$$\begin{cases} \varepsilon \leq \varepsilon_0 : & \sigma(\varepsilon) = E\varepsilon \\ \varepsilon \geq \varepsilon_0 : & \sigma(\varepsilon) = K(1 - \exp(-w\varepsilon))\exp(h\varepsilon^n) \end{cases} \quad (\text{III-9})$$

où E est le module d'Young, ε est la déformation totale, et ε_0 , K , w et h sont les quatre paramètres indépendants du modèle à identifier. En effet, Le paramètre n est pris égal à 2 pour

le cas du PEHD d'après (G'SELL, et al., 1979) pour une vitesse de déformation constante, et le module d'Young E est déterminé en imposant la continuité des contraintes pour $\varepsilon = \varepsilon_0$:

$$E\varepsilon_0 = K_0(1 - \exp(-w\varepsilon_0))\exp(h\varepsilon_0^2) \quad (\text{III-10})$$

Le modèle ainsi défini a été implémenté dans le logiciel ABAQUS à l'aide du sous-programme utilisateur UHARD.

Afin d'identifier les paramètres du modèle de comportement élasto-viscoplastique pour le PEHD vierge (E , ε_0 , K , w et h), nous avons minimisé l'écart quadratique Q (Equation (III-11)) entre les solutions analytiques et les résultats expérimentaux des essais de traction réalisés sur les éprouvettes vierges. Cet écart quadratique est donné par :

$$Q = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\sigma(t_i) - \sigma^{\text{exp}}(t_i))^2 \quad (\text{III-11})$$

où N est le nombre de points expérimentaux, t_i représente l'instant de mesure et l'exposant exp représente les points expérimentaux.

L'organigramme de la procédure d'identification est schématisé dans l'environnement du logiciel d'optimisation modeFRONTIER™ (Figure III-9). Nous avons utilisé l'algorithme d'optimisation génétique NGA-II (Deb, et al., 2002) qui permet d'éviter les minima locaux lors du processus d'identification.

La Figure III-10 représente la comparaison des résultats du modèle identifié avec les résultats expérimentaux pour le PEHD vierge. Nous avons tracé l'évolution de la contrainte vraie σ en fonction de la déformation vraie ε . Nous notons que le modèle proposé représente bien les résultats expérimentaux. Les paramètres identifiés pour le modèle élasto-viscoplastique du PEHD vierge sont donnés dans le Tableau III-2.

Tableau III-2. Paramètres identifiés pour le modèle élasto-viscoplastique du PEHD vierge.

E (MPa)	ε_0	K (MPa)	w	h
555.3	0.035	26.3	38.3	0.84

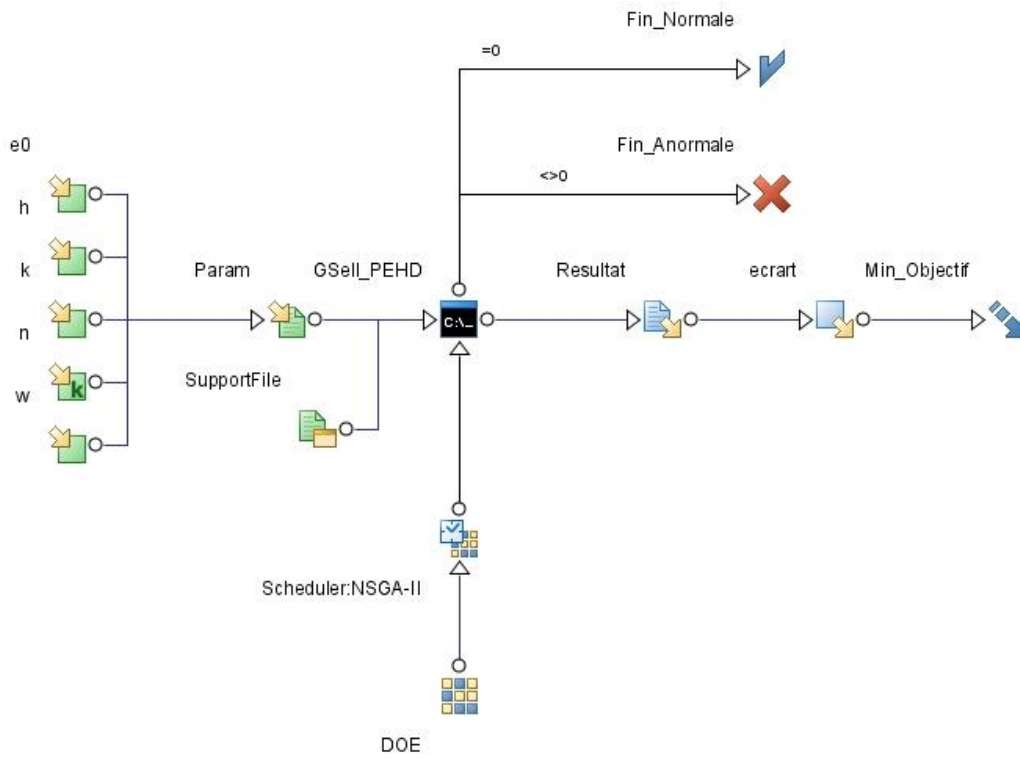


Figure III-9. Organigramme de la procédure d'identification des paramètres du modèle de comportement élasto-viscoplastique pour le PEHD vierge.

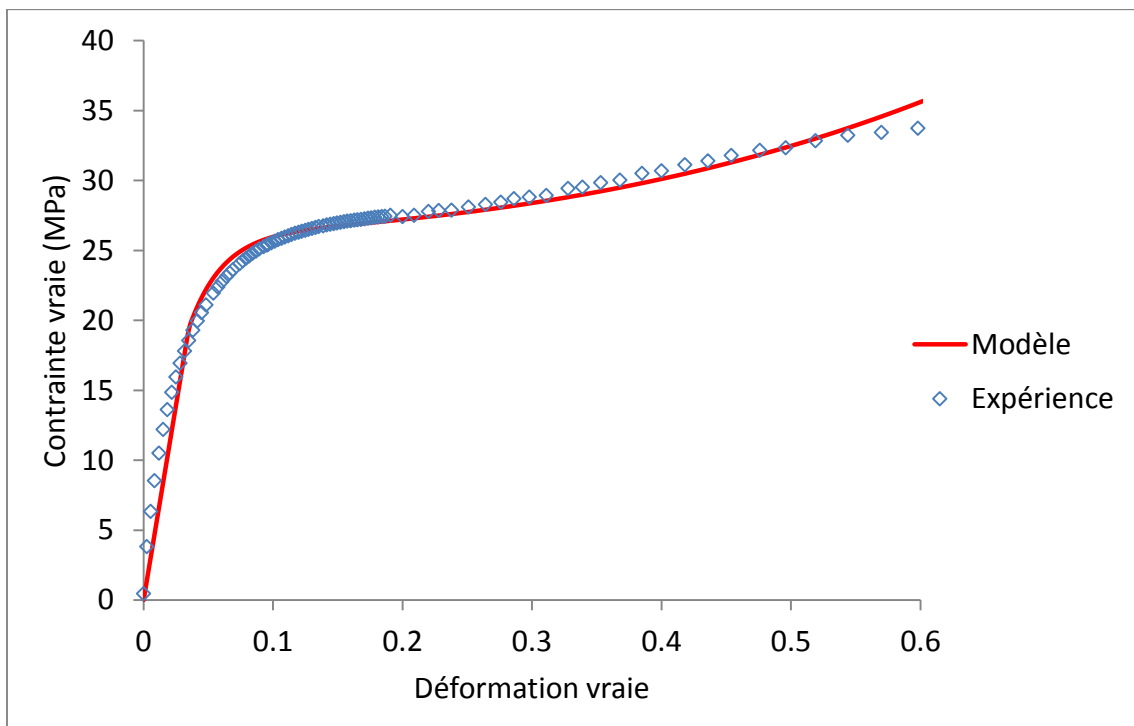


Figure III-10. Résultats de l'identification du modèle de comportement élasto-viscoplastique pour le PEHD vierge.

III.4.2 Analyse de sensibilité des paramètres du modèle élasto-viscoplastique

Une analyse de sensibilité du comportement élasto-viscoplastique du PEHD aux paramètres du modèle est effectuée. Elle permettra notamment de comprendre l'influence des différents paramètres apparaissant dans l'équation constitutive sur l'allure de la courbe de comportement, et de cerner leurs domaines d'influence. Sur la base de cette analyse de sensibilité, nous proposerons ensuite un modèle de comportement qui tiendra compte du vieillissement du PEHD au contact de la solution d'acétate d'amyle.

Le modèle précédemment identifié utilise quatre paramètres liés au matériau. L'analyse de sensibilité consiste en la perturbation d'un paramètre donné dans une plage de valeurs données, tout en maintenant les trois autres paramètres constants. En pratique, pour chacun de ces quatre paramètres, trois simulations numériques ont été réalisées, utilisant les valeurs des paramètres respectivement notés P_{\min} , $P_{\text{réf}}$ et P_{\max} (voir Tableau III-3). Les paramètres de référence $P_{\text{réf}}$ sont ceux identifiés pour le PEHD vierge, que nous avons fait varier de $\pm 50\%$ de la valeur nominale pour obtenir les paramètres P_{\max} et P_{\min} respectivement.

Tableau III-3. Valeurs des paramètres matériau pour l'analyse de sensibilité.

	P_{\min}	$P_{\text{réf}}$	P_{\max}
ε_0	0.0175	0.035	0.0525
K (MPa)	13.15	26.3	39.45
w	19.15	38.3	57.45
h	0.42	0.84	1.26

La Figure III-11 montre l'influence du paramètre ε_0 sur la courbe contrainte-déformation en traction simple. Nous remarquons que ce paramètre n'influe que sur la partie initiale de la courbe correspondant à la partie élastique. Il influence donc la pente de cette partie correspondant au module d'Young E et par voie de conséquence la limite d'élasticité $\sigma_0 = E\varepsilon_0$.

La Figure III-12 montre l'influence du paramètre K , qui représente la consistance du matériau, sur la courbe contrainte-déformation en traction simple. Nous pouvons noter la très forte influence de ce paramètre sur l'allure de la courbe contrainte-déformation, qui lui fait subir une homothétie de centre (0, 0). En effet, ce paramètre intervient comme un facteur multiplicatif

dans le modèle. La variation de ce paramètre pourrait être utilisée pour décrire le vieillissement physique du PEHD en contact avec la solution d'acétate d'amyle. En effet, rappelons que les courbes typiques de contrainte-déformation en traction simple des éprouvettes en PEHD vierge et vieilles à 43°C dans la solution d'acétate d'amyle de la Figure II-36 présentent le même type d'homothétie.

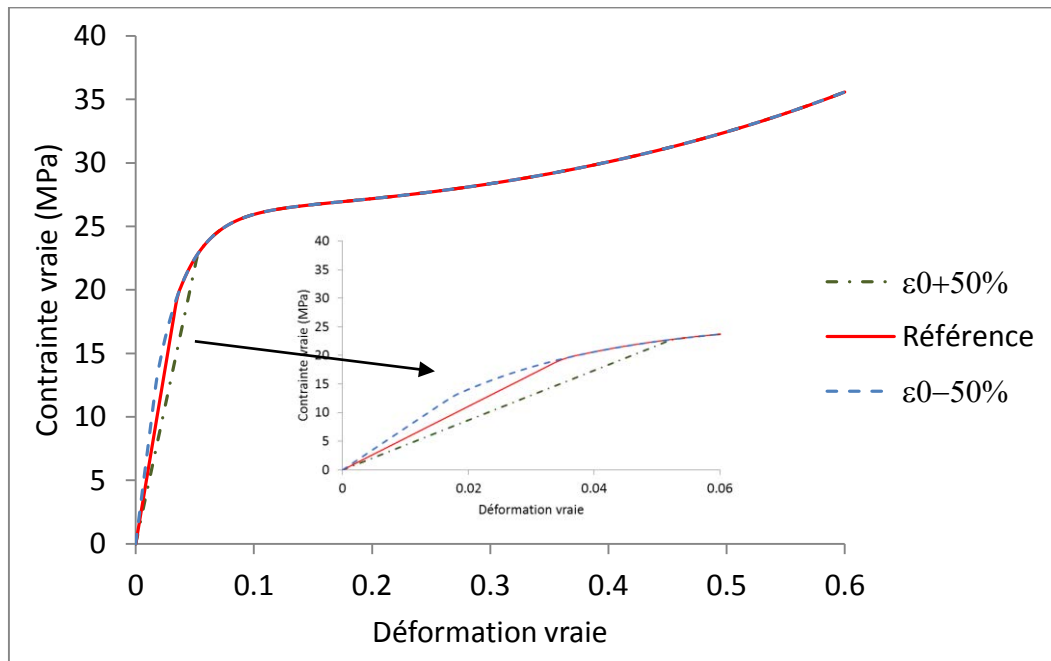


Figure III-11. Courbes de contrainte-déformation pour l'étude de la sensibilité au paramètre

ϵ_0 .

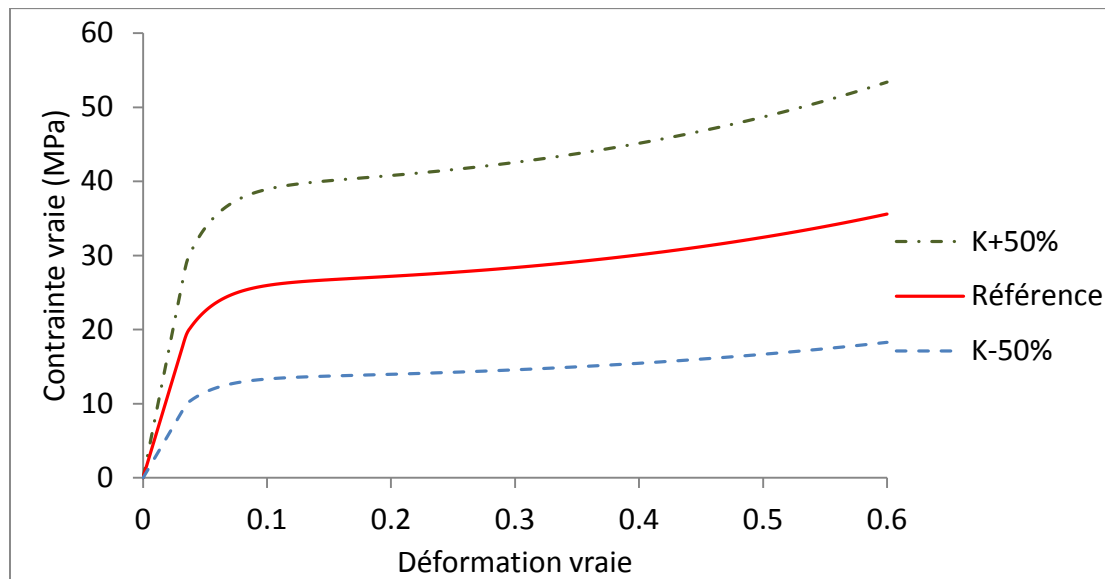


Figure III-12. Courbes de contrainte-déformation pour l'étude de la sensibilité au paramètre K .

La Figure III-13Figure III-12 montre l'influence du paramètre w sur l'allure de la courbe de comportement contrainte-déformation en traction uniaxiale. Ce paramètre intervient dans le terme $(1 - \exp(-w\varepsilon))$, qui correspond à la forme du stade transitoire ou viscoélastique. Il influence donc la phase viscoélastique, qui devient plus ou moins rapide et qui dépend de la vitesse de sollicitation.

La Figure III-14 montre l'influence du paramètre h , qui représente le durcissement structural (ou écrouissage) aux grandes déformations, sur la courbe contrainte-déformation en traction simple. Ce paramètre est sans effet sur la partie de la courbe de comportement précédant l'écoulement plastique. Son influence se traduit par l'accentuation de l'écrouissage et du durcissement structural du matériau quand la valeur du paramètre h augmente.

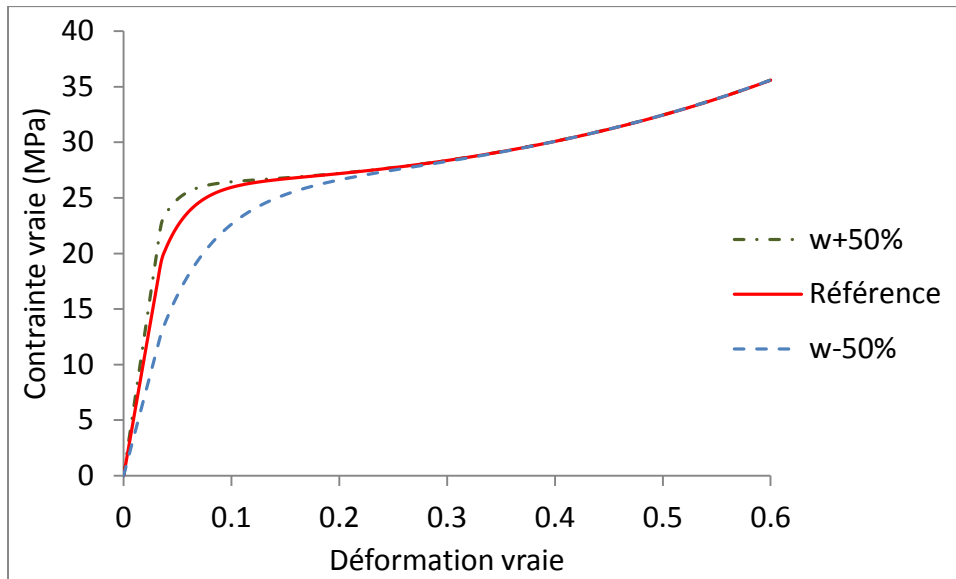


Figure III-13. Courbes de contrainte-déformation pour l'étude de la sensibilité au paramètre w .

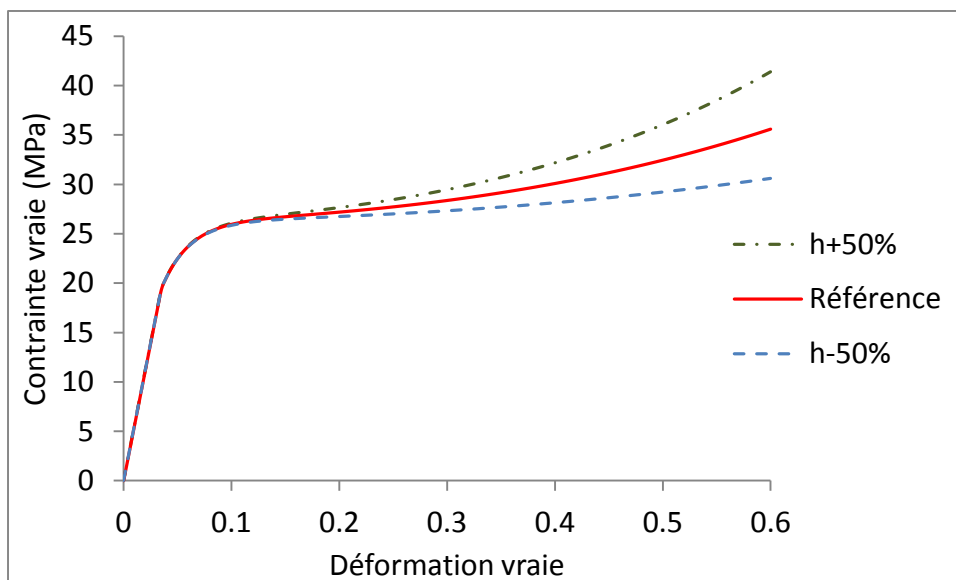


Figure III-14. Courbes de contrainte-déformation pour l'étude de la sensibilité au paramètre h .

III.5 Modélisation du comportement mécanique statique du PEHD vieilli

L'analyse de sensibilité du comportement élasto-viscoplastique du PEHD aux paramètres du modèle a permis de comprendre et de mettre en évidence l'influence des différents paramètres sur l'allure de la courbe de comportement du matériau, et de cerner leurs domaines d'influence. Sur la base de cette analyse de sensibilité, nous pouvons dire que la consistance du matériau K

est le paramètre prépondérant qui permettrait de tenir compte du vieillissement du PEHD au contact de la solution d'acétate d'amyle.

Nous proposons par conséquent une relation empirique sous la forme d'une fonction exponentielle décroissante pour décrire l'évolution de la consistance K en fonction de la durée de vieillissement t , telle que :

$$K = K_0 \exp(-t / \tau_v) \quad (\text{III-12})$$

où K_0 et τ_v sont deux paramètres à identifier.

Le modèle élasto-viscoplastique du PEHD vieilli est ainsi représenté par les équations (III-9), (III-10) et (III-12). Pour identifier les six paramètres de ce modèle (E , ε_0 , K_0 , τ_v , w et h), nous avons minimisé l'écart quadratique Q (Equation (III-11)) entre les solutions analytiques et les résultats expérimentaux issus des essais de traction uniaxiale réalisés sur les éprouvettes vierges et vieilles.

L'organigramme de la procédure d'identification représenté dans l'environnement du logiciel d'optimisation modeFRONTIER™, est schématisé dans la Figure III-15. Nous avons également utilisé l'algorithme d'optimisation génétique NGSa-II.

La Figure III-16 représente la comparaison des résultats du modèle identifié avec les résultats expérimentaux pour le PEHD vieilli au contact de la solution d'acétate d'amyle. Nous notons que le modèle proposé est en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux, quelle que soit la durée du vieillissement physique. Les valeurs des paramètres identifiés pour le modèle élasto-viscoplastique du PEHD vieilli sont données dans le Tableau III-4.

Si l'on se réfère à l'équation (III-10), le module d'Young E dépend de la consistance K et par voie de conséquence, il varie donc avec le temps de vieillissement. La Figure III-17 représente l'évolution du module d'Young en fonction du temps, que nous avons également comparé aux mesures expérimentales réalisées à la température de 43 °C. La décroissance du module d'Young avec la durée du vieillissement est bien prédite par le modèle proposé dans le cadre de ce travail.

Tableau III-4. Paramètres identifiés pour le modèle élasto-viscoplastique du PEHD vieilli.

E_0 (MPa)	ε_0	K_0 (MPa)	τ_v (jours)	w	h
519.6	0.034	28.0	159.2	29.2	0.47

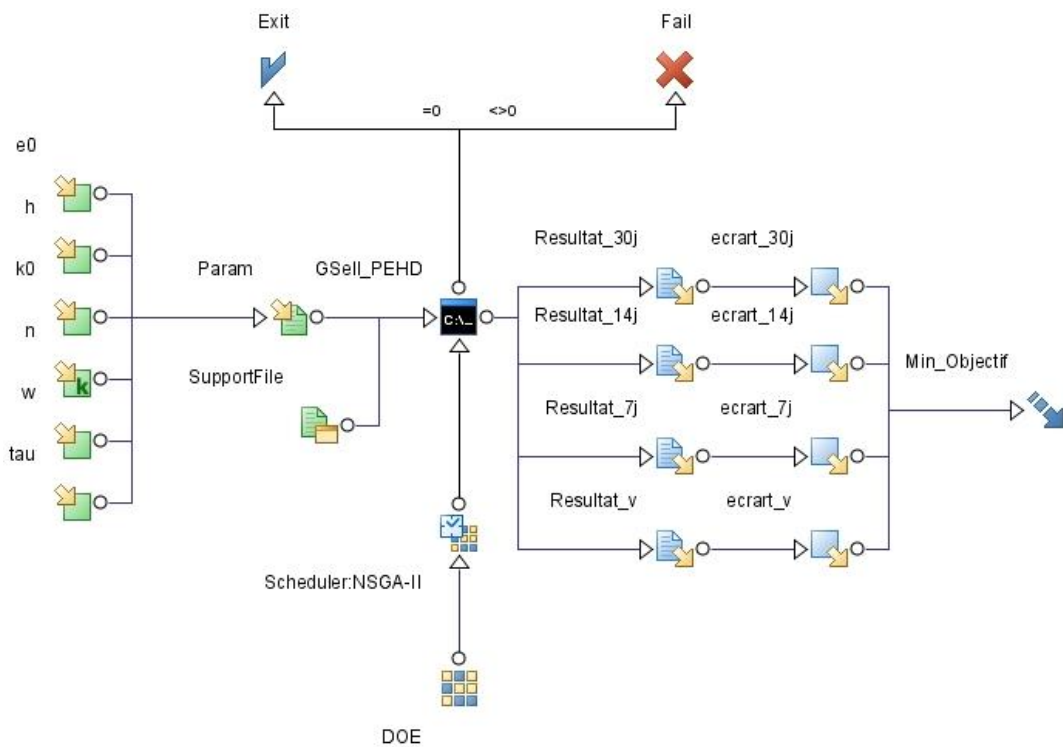


Figure III-15. Organigramme de la procédure d'identification des paramètres du modèle de comportement élasto-viscoplastique pour le PEHD vieilli.

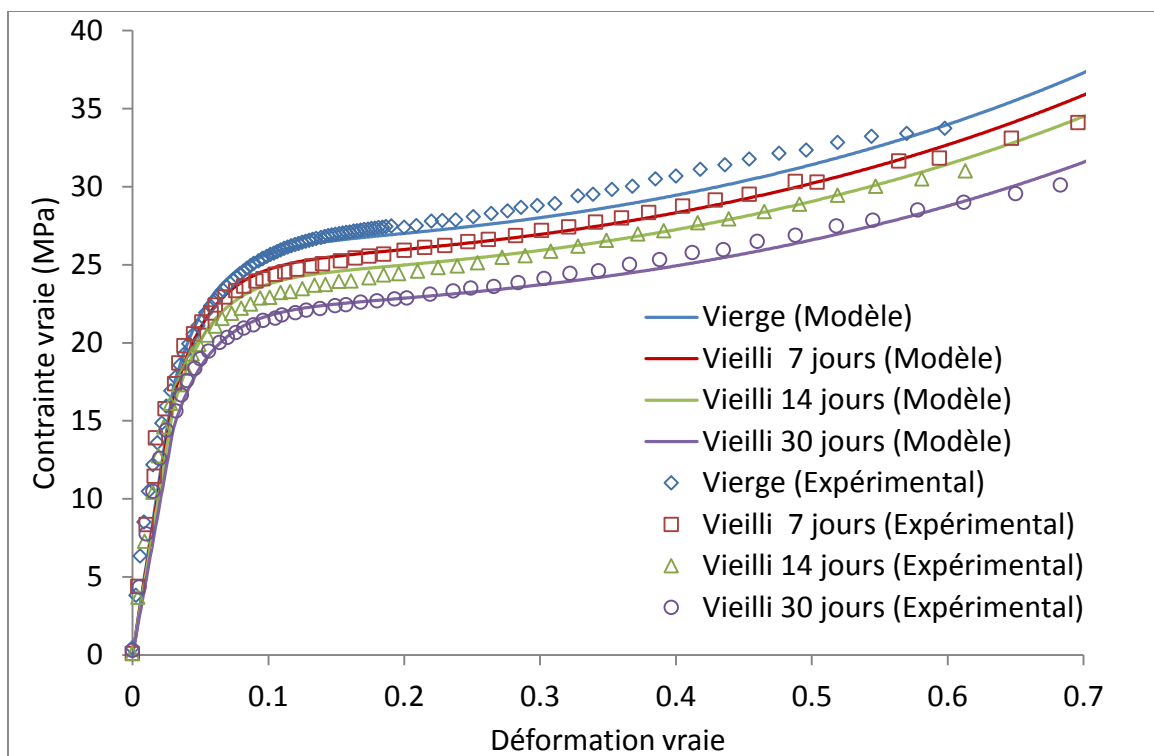


Figure III-16. Résultats de l'identification du modèle de comportement élasto-viscoplastique pour le PEHD vieilli.

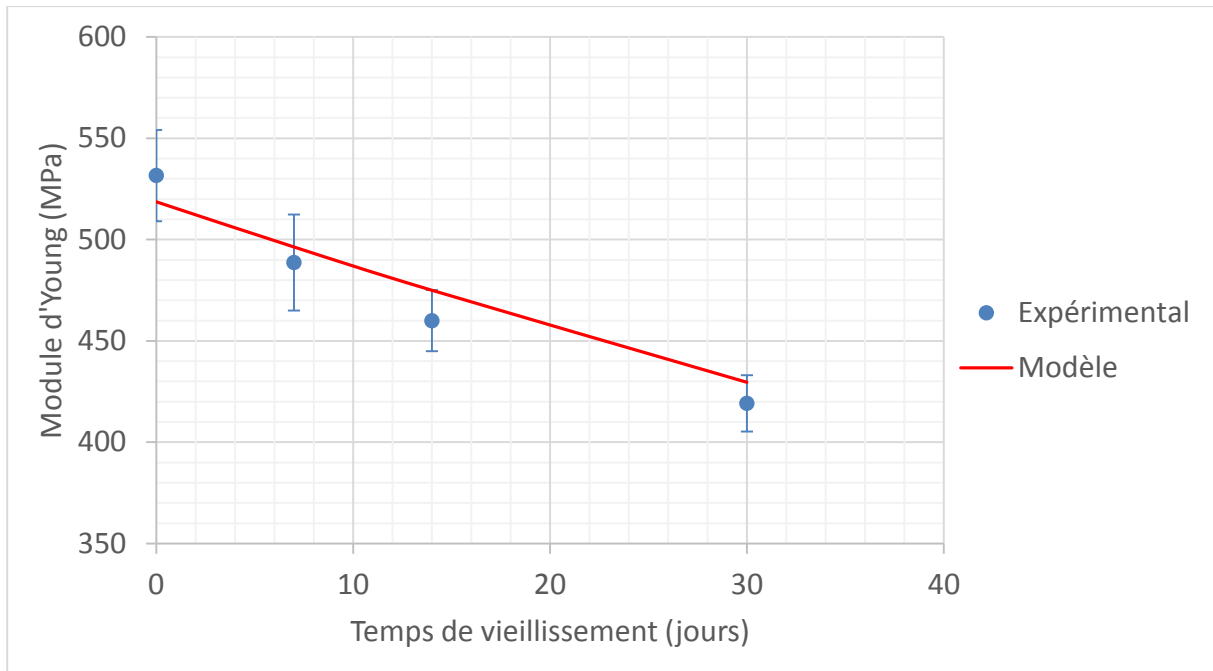


Figure III-17. Evolution du module d'Young du PEHD en fonction du temps de vieillissement dans la solution d'acétate d'amyle à 43°C.

III.6 Simulation de la compression verticale des flacons en PEHD vieillis

Afin de tester la robustesse du modèle précédemment identifié et de valider ainsi la loi de comportement élasto-viscoplastique avec prise en compte du vieillissement physique, nous avons simulé la compression verticale des flacons en PEHD vieillis à 43°C dans l'acétate d'amyle. Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel Abaqus/Standard, qui permet de modéliser le comportement statique non-linéaire des structures par la méthode des éléments finis.

Les flacons étudiés étant axisymétriques, nous avons donc utilisé un modèle axisymétrique, dont le maillage est représenté sur la Figure III-18(a). Ce dernier est constitué de 10703 éléments quadratiques axisymétriques bilinéaires à 4 nœuds avec intégration réduite (CAX4R). Nous avons utilisé le modèle élasto-viscoplastique précédemment identifié, que nous avons implémenté dans le logiciel ABAQUS à l'aide du sous-programme utilisateur UHARD. Nous avons également pris en compte les non-linéarités géométriques dans toutes les simulations.

S'agissant des conditions aux limites, le flacon est posé sur une plaque rigide encastree. Un déplacement vertical de 5 mm est appliqué sur une plaque rigide posée sur le goulot du flacon, comme cela est indiqué sur la Figure III-18(b).

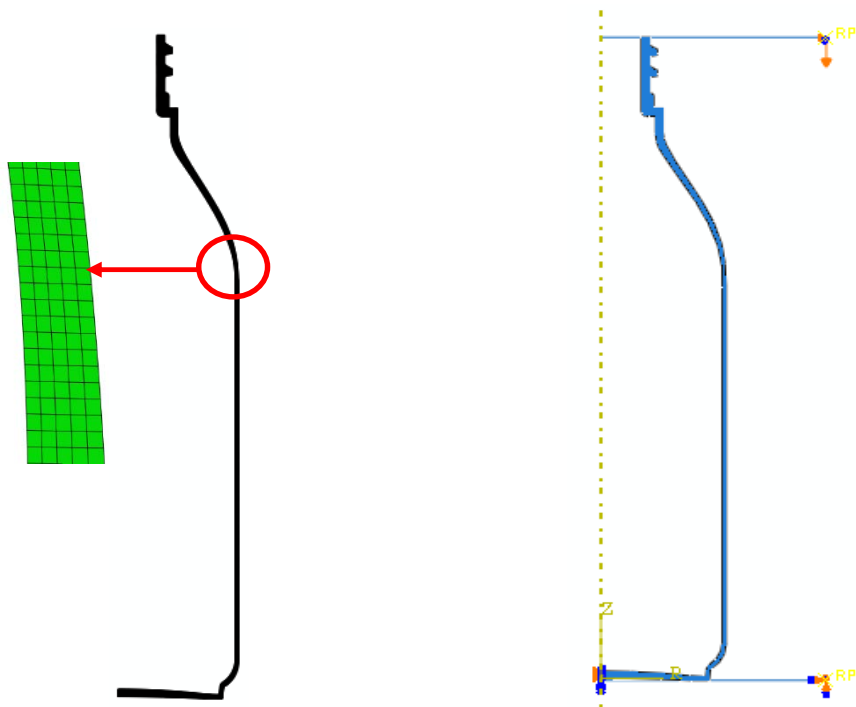


Figure III-18. Maillage et conditions aux limites pour la simulation numérique de la compression verticale du flacon.

Nous avons représenté sur la Figure III-19 et la Figure III-20 les isovaleurs des contraintes de von Mises pour les flacons vierge et vieilli pendant 30 jours respectivement. Les contraintes les plus importantes sont localisées sur le fond du flacon qui se déforme. L'écrasement qui en résulte provoque le flambement du flacon, se traduisant ainsi par une chute de la valeur de la résistance à la compression verticale. Notons que les contraintes qui provoquent le flambement sur le flacon vierge sont 17% fois plus importantes que celles pour le flacon vieilli pendant 30 jours, ce qui correspond exactement à la diminution de RCV observée expérimentalement. Par ailleurs, nous avons tracé sur la Figure III-21 les courbes de comportement "charge – déplacement" issues des essais expérimentaux de compression verticale réalisés sur des flacons en PEHD vierge et vieillis à une température de 43 °C, que nous avons comparé aux courbes de comportement obtenues par simulation numérique. Nous pouvons constater le très bon accord entre les résultats expérimentaux et numériques, indiquant que le modèle proposé et identifié sur les éprouvettes représente très bien le comportement global des flacons vierge et vieillis en compression verticale.

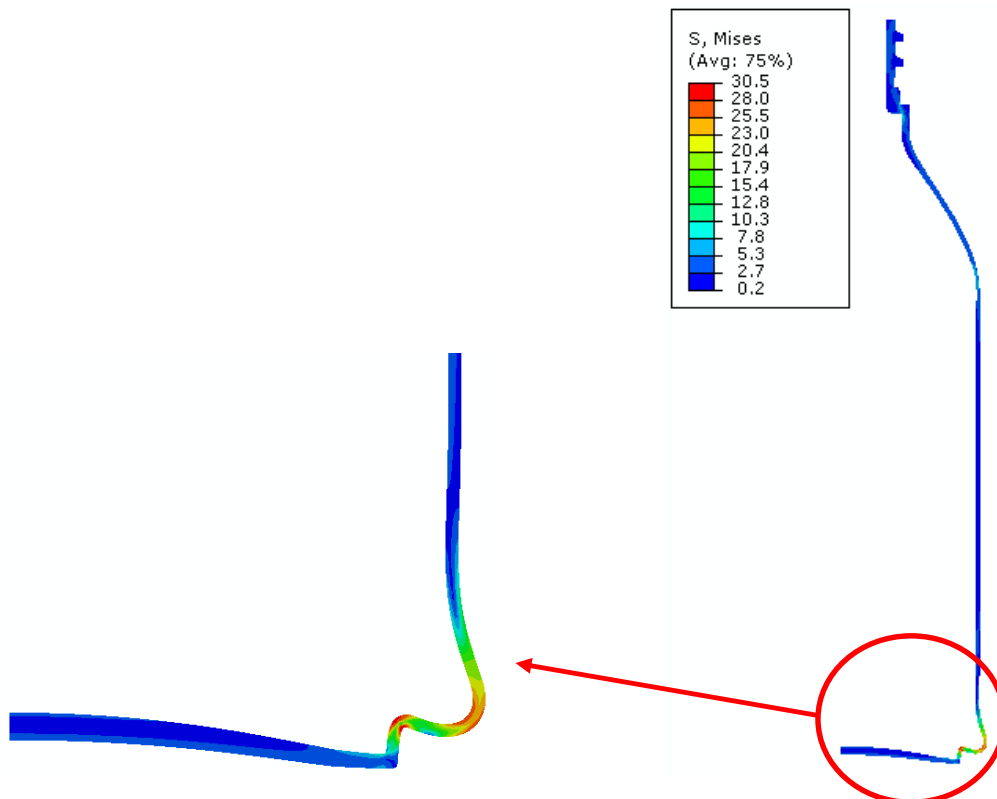


Figure III-19. Isovaleurs des contraintes de von Mises (en MPa) pour le flacon vierge.

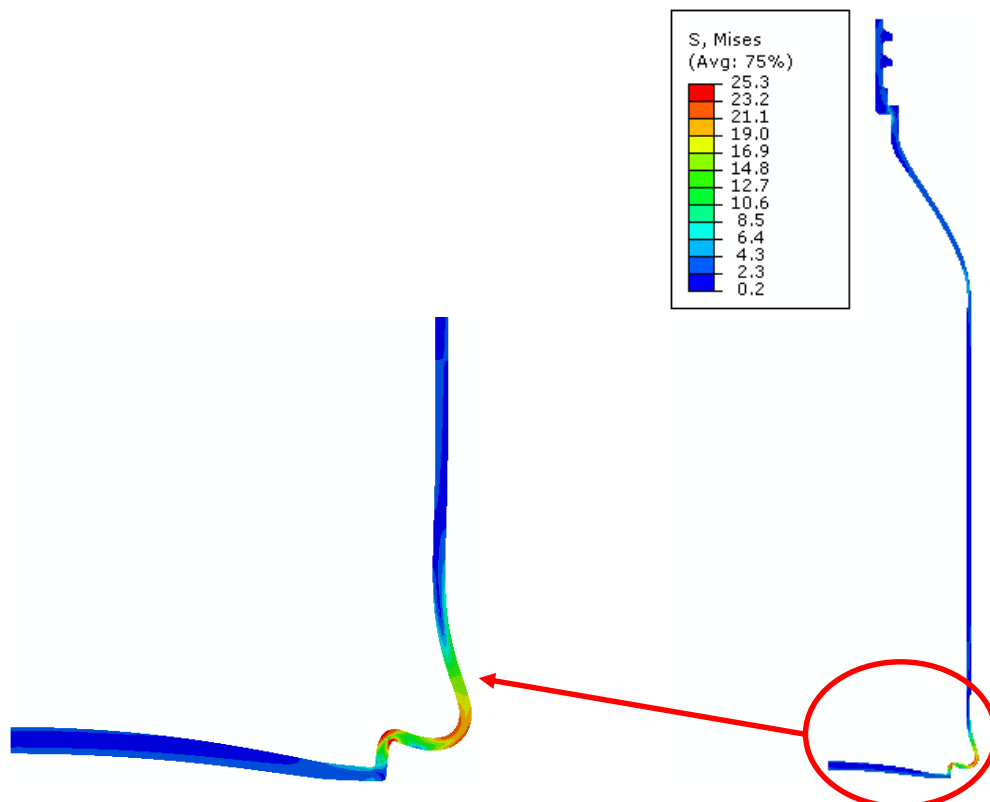


Figure III-20. Isovaleurs des contraintes de von Mises (en MPa) pour le flacon vieilli 30 jours.

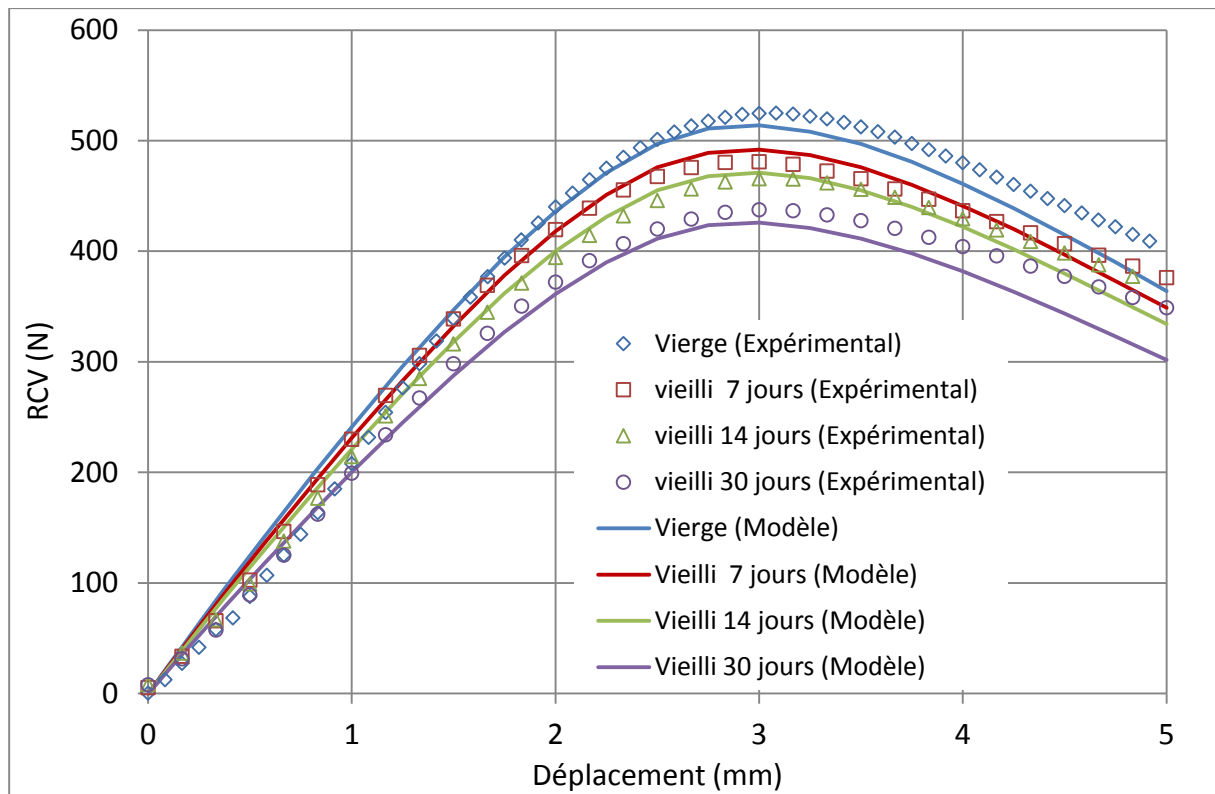


Figure III-21. Comparaison des résultats expérimentaux et numériques du test de compression verticale pour les flacons en PEHD vierge et vieillis à $T=43^{\circ}\text{C}$.

III.7 Modélisation du fluage du PEHD vierge

Pour les matériaux polymères, l'application prolongée d'une contrainte constante s'accompagne d'une augmentation de la déformation de l'échantillon avec le temps. De nombreux modèles phénoménologiques ont été proposés pour tenir compte de la déformation viscoélastique des matériaux polymères. En utilisant des systèmes simples constitués d'éléments élastiques (ressorts) et d'éléments visqueux (amortisseurs) mis en série ou en parallèle, des modèles de comportement simples sont déduits, parmi lesquels les modèles de Maxwell, de Kelvin-Voigt et de Burgers. Simples et par conséquent pas assez précis pour décrire les résultats expérimentaux, ces modèles ont été généralisés pour obtenir les modèles de Maxwell (Figure III-22) et Kelvin-Voigt généralisés (Figure III-23). Le modèle de Maxwell généralisé est utilisé pour représenter le comportement en relaxation des polymères alors que le modèle de Kelvin-Voigt généralisé est utilisé pour décrire le comportement en fluage de ces derniers.

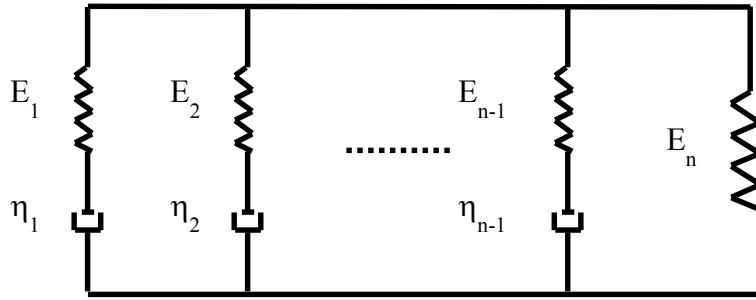


Figure III-22. Modèle de Maxwell généralisé.

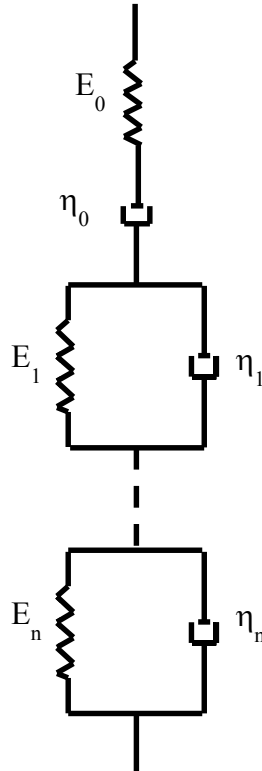


Figure III-23. Modèle de Kelvin-Voigt généralisé.

Pour représenter le fluage avec une contrainte σ_0 constante, on utilise la fonction fluage $f(t) = \varepsilon(t)/\sigma_0$ qui s'exprime pour le modèle de Kelvin-Voigt généralisé sous la forme :

$$f(t) = \frac{1}{E_0} + \frac{t}{\eta_0} + \sum_{i=1}^n \frac{1}{E_i} (1 - e^{-t/\tau_i}) \quad (\text{III-13})$$

où $\tau_i = \eta_i/E_i$ représentent les temps caractéristiques, E_i et η_i sont les paramètres du modèle.

Afin d'identifier les paramètres du modèle de Kelvin-Voigt généralisé, nous avons utilisé la méthode mathématique d'Inokuchi (Inokuchi, 1955). Cette méthode comporte les étapes suivantes :

1. Dans un premier temps, on détermine l'ordonnée à l'origine de la courbe $f(t)$, et on pose : $1/E_0 = f(0)$.
2. On trace ensuite l'asymptote $As(t)$ à la courbe de fluage $f(t)$, puis on détermine les paramètres suivants :
 - $1/\eta_0$: qui est l'inverse de la pente de l'asymptote à la courbe quand $t \rightarrow +\infty$.
 - $As(0) = 1/E_0 + \sum_{i=1}^n 1/E_i$: qui est l'ordonnée à l'origine de l'asymptote $As(t)$
3. Il reste à déterminer les paires de paramètres $(E_1, \tau_1), (E_2, \tau_2), \dots, (E_n, \tau_n)$. Pour cela, on détermine à chaque instant t l'écart entre l'asymptote $As(t)$ et la courbe de fluage $f(t)$ (Figure III-24) tel que :

$$Q_1(t) = As(t) - f(t) = \sum_{i=1}^n \frac{1}{E_i} e^{-t/\tau_i} \quad (\text{III-14})$$

Les temps caractéristiques τ_i sont tous différents, on peut donc les ranger dans un ordre croissant tel que : $\tau_1 > \tau_2 > \dots > \tau_i > \dots > \tau_n$. Pour les temps t suffisamment longs, on a alors un comportement asymptotique tel que :

$$Q_1(t) \approx \frac{1}{E_1} e^{-t/\tau_1} \quad \text{ou} \quad \ln(Q_1(t)) \approx \ln\left(\frac{1}{E_1}\right) - \frac{t}{\tau_1} \quad (\text{III-15})$$

On trace enfin la courbe $\ln(Q_1(t)) = \ln(As(t) - f(t))$ (Figure III-25) et son asymptote.

- $-\frac{1}{\tau_1}$: est la pente de l'asymptote.

- $\ln\left(\frac{1}{E_1}\right)$: est l'ordonnée à l'origine de l'asymptote.

4. En adoptant le même raisonnement pour la courbe $\ln(Q_1(t))$ et son asymptote, on écrit :

$$Q_2(t) = Q_1(t) - \frac{1}{E_1} e^{-t/\tau_1} \approx \frac{1}{E_2} e^{-t/\tau_2} \quad \text{ou} \quad \ln(Q_2(t)) = \ln\left(\frac{1}{E_2}\right) - \frac{t}{\tau_2} \quad (\text{III-16})$$

On détermine alors E_2 et τ_2 de la même manière que pour E_1 et τ_1 .

Finalement, on procède de manière identique pour déterminer les termes d'ordre 3 jusqu'à n .

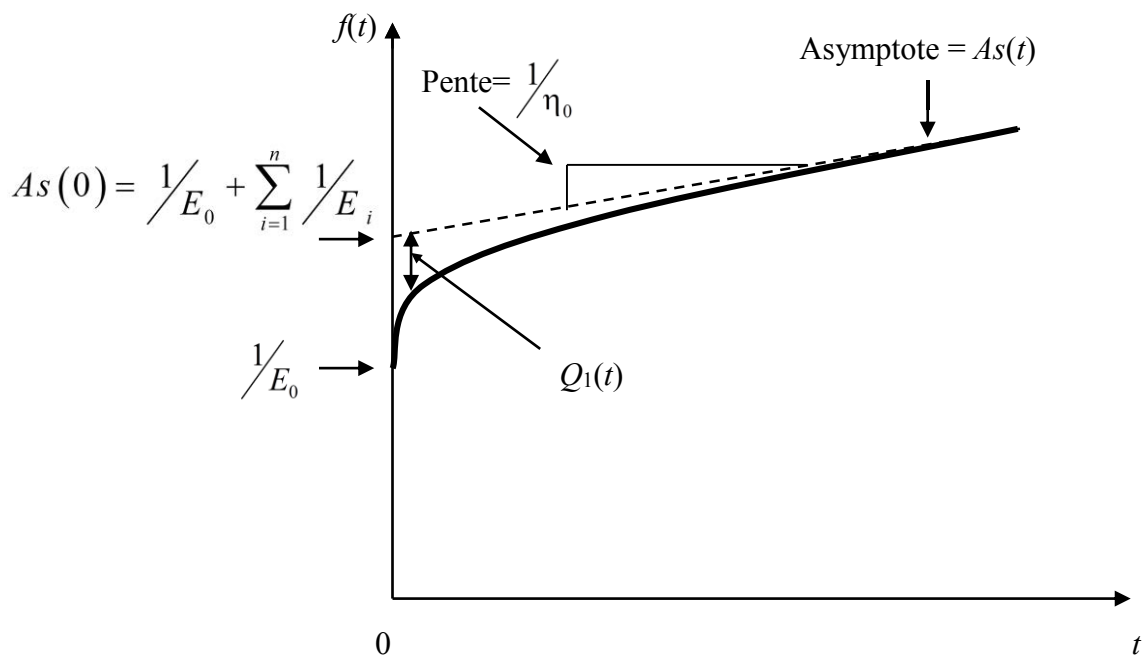


Figure III-24. Allure d'une courbe de fluage $f(t)$.

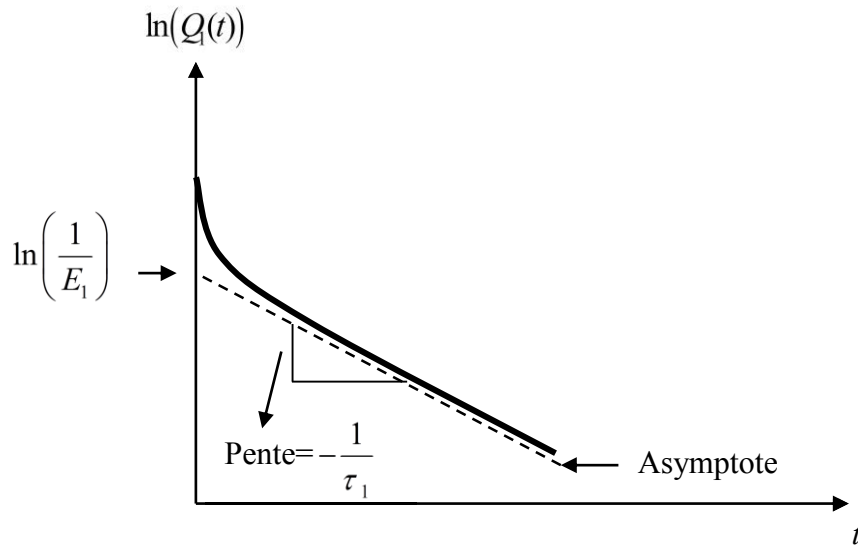


Figure III-25. Allure de la courbe $\ln(Q_1(t))$.

En pratique, nous avons utilisé un modèle de Kelvin-Voigt généralisé d'ordre 4. La Figure III-26 représente la comparaison des résultats du modèle de Kelvin-Voigt généralisé ainsi identifié avec les résultats expérimentaux obtenus pour le PEHD vierge. Nous notons que le modèle proposé décrit très bien le comportement en fluage expérimentalement observé et mesuré. Les paramètres identifiés pour le PEHD vierge sont donnés dans le Tableau III-2.

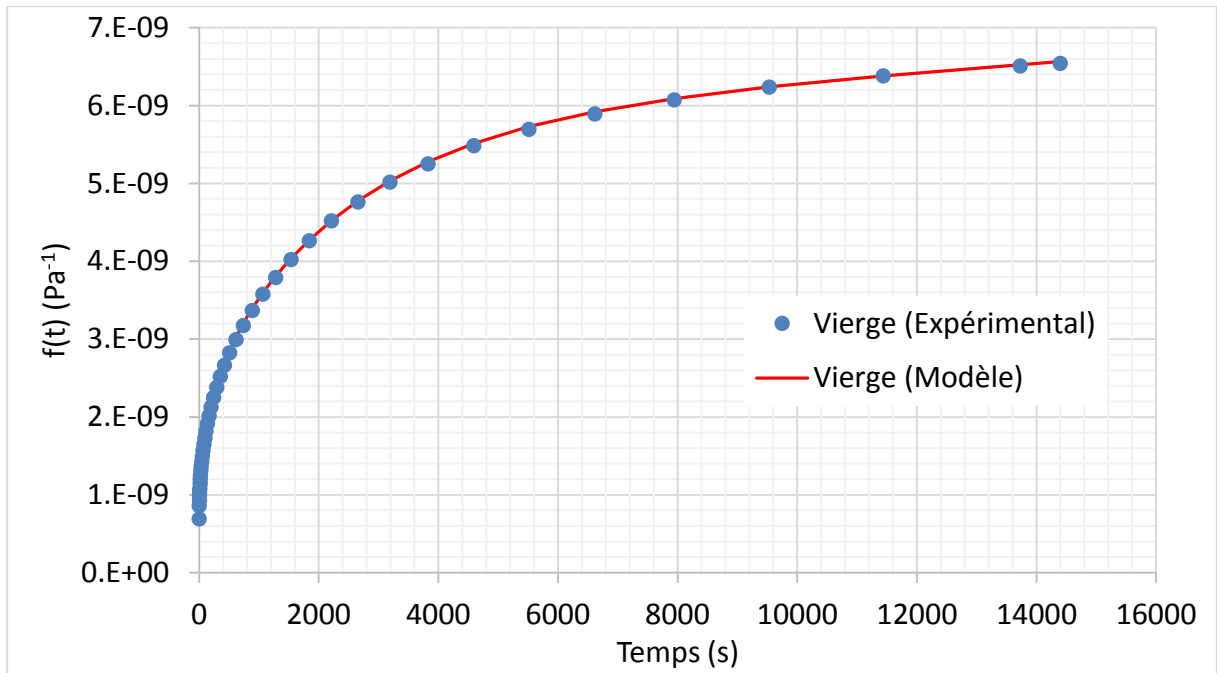


Figure III-26. Résultats de l'identification du modèle de Kelvin-Voigt généralisé pour le PEHD vierge.

Tableau III-5. Paramètres identifiés pour le modèle de Kelvin-Voigt généralisé du PEHD vierge.

E_0 (MPa)	η_0 (MPa.s)	E_1 (MPa)	τ_1 (s)	E_2 (MPa)	τ_2 (s)	E_3 (MPa)	τ_3 (s)	E_4 (MPa)	τ_4 (s)
1445.7	$1.84 \cdot 10^7$	291.1	2451.0	1060.5	312.1	2315.8	40.4	3376.1	5.0

III.8 Modélisation du fluage du PEHD vieilli

Pour modéliser le vieillissement physique du PEHD dans la solution d'acétate d'amylo, nous nous sommes inspirés du principe d'équivalence temps-température, qui permet de préciser la dépendance à la température des fonctions viscoélastiques telles que la fonction fluage $f(t)$ (Ferry, 1980). Après avoir déterminé les courbes de fluage à plusieurs temps de vieillissement, ce principe peut être utilisé, en faisant intervenir un facteur de translation, pour corrélérer ces

grandeurs dans toute la gamme de temps de vieillissement. L'application de ce principe aux courbes de fluage à différents temps de vieillissement revient à écrire la relation suivante :

$$a_{t_v} = \frac{f_{t_v}(t)}{f_0(t)} = \exp(t_v / \tau) \quad (\text{III-17})$$

où $f_0(t)$ est la fonction fluage du PEHD vierge, $f_{t_v}(t)$ est la fonction fluage au temps de vieillissement t_v , τ est un paramètre à identifier.

Pour identifier le paramètre de ce modèle (τ), nous avons minimisé l'écart quadratique Q (Equation (III-11)) entre le modèle et les résultats expérimentaux issus des tests de fluage effectués sur les éprouvettes vierges et vieilles à un niveau de contrainte constante $\sigma_0 = 2$ MPa. La procédure d'identification est la même que celle précédemment utilisée et illustré dans la Figure III-15 pour l'identification du modèle élasto-viscoplastique.

La Figure III-27 représente la comparaison des résultats du modèle identifié avec les résultats expérimentaux de fluage pour le PEHD vieilli au contact de la solution d'acétate d'amyle. Nous notons que le modèle proposé représente bien les résultats expérimentaux, d'une part quel que soit l'état du matériau (vierge ou vieilli), et d'autre part quelle que soit la durée de vieillissement. Le paramètre identifié est $\tau = 47.5$ jours.

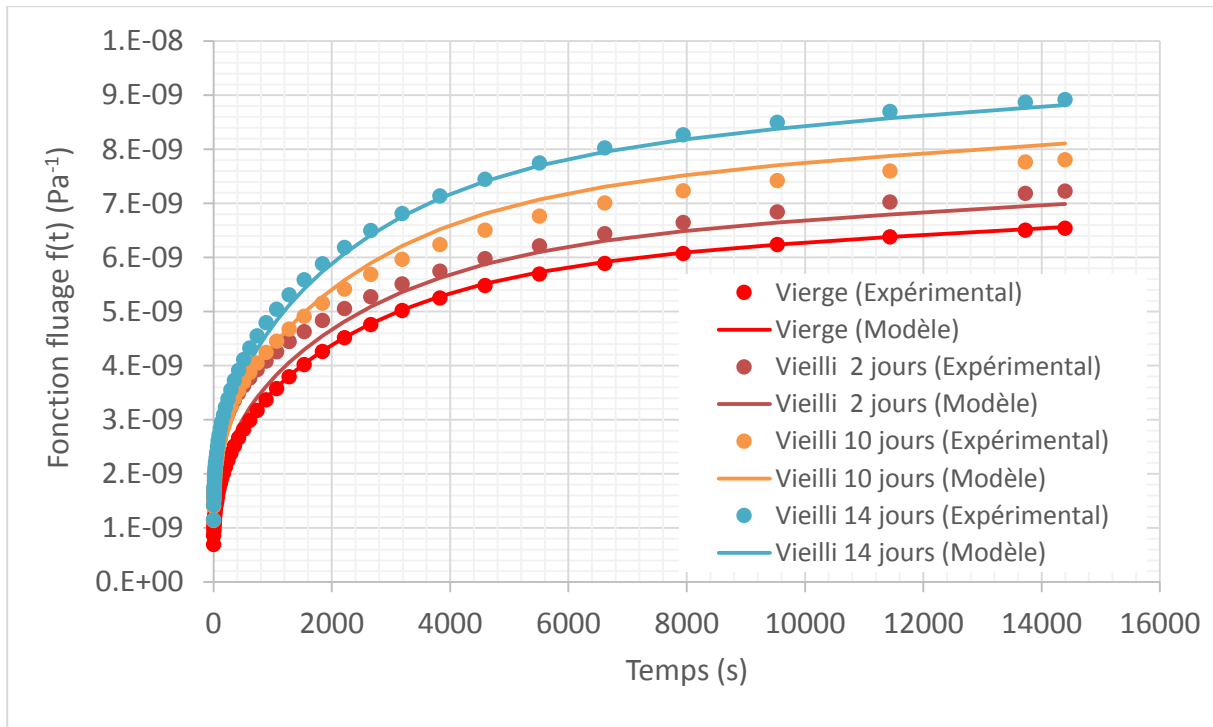


Figure III-27. Résultats de l'identification du modèle de Kelvin-Voigt généralisé pour le PEHD vieilli.

III.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mené une modélisation numérique du comportement élasto-viscoplastique du PEHD, avec prise en compte du vieillissement physique du matériau au contact de l'acétate d'amyle.

Dans un premier temps, nous avons identifié le coefficient de diffusion D de la première loi de Fick. Les essais expérimentaux de vieillissement ont mis en évidence que le phénomène de sorption et de diffusion de l'acétate d'amyle dans le PEHD suivait une cinétique fickienne. Deux températures d'essais (23°C et 43°C) ont été considérées, pour lesquelles les résultats expérimentaux obtenus ont permis de supposer que le coefficient de diffusion pouvait être considéré comme indépendant à la fois du temps et des coordonnées spatiales.

Les modèles 1D et 3D de la loi de Fick ont alors été utilisés. Les résultats en termes de masse normalisée d'acétate d'amyle M_t/M_{∞} sorbée par le PEHD issus de la simulation numérique sont en très bon accord avec les mesures expérimentales, quelles que soient les températures d'essais. Par ailleurs, nous avons montré que le modèle 1D conduisait à une diffusivité D

légèrement surestimée (d'environ 6%) en comparaison avec celle obtenue à partir du modèle 3D, plus proche de la configuration réelle étudiée.

Le coefficient de diffusion identifié, nous avons ensuite procédé à la simulation du phénomène de diffusion dans les flacons de PEHD, à une température de 43°C. Nous avons notamment tracé l'évolution de la concentration normalisée C_t/C_∞ le long d'une section donnée du flacon, et ce pour différentes durées de vieillissement. Les profils ainsi obtenus montrent que la teneur en diffusant évolue très vite (dès la première heure) dans l'épaisseur du flacon. De plus, cette distribution a tendance à se stabiliser pour un temps de vieillissement proche de 14 jours, quand l'équilibre thermodynamique est presque atteint. Ce résultat est ainsi en très bonne adéquation avec les observations expérimentales.

Dans un second temps, nous nous sommes ensuite intéressés à l'étude de l'influence du vieillissement physique induit par ce phénomène de transport d'amyle acétate sur les propriétés mécaniques du contenant en PEHD. La première étape a consisté en l'identification des paramètres de la loi de comportement élasto-viscoplastique du PEHD vierge. Nous avons choisi le modèle de G'Sell, qui permet la séparation des effets viscoélastique et de durcissement structural à vitesse de déformation constante. Ce modèle a été implémenté dans ABAQUS via un sous-programme utilisateur, et les paramètres du modèle ont été identifiés par résolution d'un problème d'optimisation (algorithme génétique NGA-II) développé dans le logiciel modeFRONTIER™. La base de données expérimentales utilisée pour l'identification de ces paramètres était constituée des courbes de comportement contrainte vraie – déformation vraie obtenues en traction uniaxiale sur des éprouvettes prélevées sur les flacons vierges.

A partir du jeu de paramètres ainsi obtenu, nous avons mené une analyse de sensibilité afin de définir l'influence de chacun des paramètres sur l'allure de la courbe de comportement. Cette dernière a consisté à perturber individuellement chaque paramètre, tout en maintenant les autres paramètres constants. Cette analyse a mis en évidence que, parmi les 4 paramètres du modèle, la consistance K du matériau était le paramètre prépondérant qui permettrait de tenir compte du vieillissement physique du PEHD au contact plus ou moins prolongé avec le produit simulateur.

Afin de modéliser le comportement mécanique du PEHD vieilli, le modèle de G'Sell a été modifié, en considérant une décroissance exponentielle de la consistance en fonction de la durée de vieillissement. Les six paramètres du modèle ainsi modifié ont été identifiés par minimisation d'une fonction écart quadratique entre contraintes vraies analytiques et expérimentales issues d'essais en traction uniaxiale sur des éprouvettes vierges et vieilles. La

très bonne adéquation entre résultats expérimentaux et numériques a démontré la capacité du modèle à appréhender le vieillissement physique induit par le phénomène de diffusion, et à prédire la réponse du matériau.

La validation de ce modèle a été réalisée par la simulation de la compression verticale de flacons en PEHD vieillis. La chute de la résistance à la compression verticale (RCV) obtenue numériquement est en parfaite conformité avec celle expérimentalement mesurée.

La dernière partie de ce chapitre concerne la modélisation du comportement en fluage du PEHD vierge et vieilli. Concernant le PEHD vierge, nous avons utilisé un modèle de Kelvin-Voigt généralisé, déterminées par la méthode d'Inokuchi. Pour la prise en compte du vieillissement physique, nous nous sommes basés sur le principe d'équivalence temps – température. Nous avons plus précisément introduit un facteur de translation permettant de corréliser entre les différentes courbes de fluage à différents stades du vieillissement. Les différents paramètres ainsi introduits ont été identifiés à partir d'essais de fluage réalisés sur des éprouvettes en PEHD vierge et vieilli. La comparaison entre les courbes de fluage expérimentales et numériques a montré que le modèle proposé représentait bien les résultats expérimentaux, d'une part quel que soit l'état du matériau (vierge ou vieilli), et d'autre part quelle que soit la durée de vieillissement.

Conclusion générale et perspectives

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié expérimentalement et numériquement l'influence des interactions contenant/contenu sur le comportement élasto-viscoplastique de flacons en polyéthylène haute densité vieillis dans une solution d'acétate d'amyle.

L'étude bibliographique sur les interactions contenant/contenu a montré qu'il existait principalement trois phénomènes de transport de masse : la migration, la perméabilité et la sorption. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la sorption, pour laquelle nous avons passé en revue les différentes techniques de caractérisation et les paramètres dont elle dépend. Les interactions peuvent avoir des conséquences néfastes sur le produit (altération des propriétés organoleptiques ou problèmes toxicologiques) et sur l'emballage (diminution des propriétés mécaniques). Nous avons alors présenté la modélisation de la diffusion des molécules dans les polymères solides, qui est principalement régie par les première et seconde lois de Fick. Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés au comportement des polymères solides en présentant les mécanismes de déformation des macromolécules à différents états (amorphe, cristallin) du point de vue microstructural. Les différents modèles de comportement mécanique des polymères solides présents dans la littérature ont été analysés. Nous avons ensuite détaillé le modèle de G'Sell, qui a servi de base pour le développement de notre loi de comportement.

La deuxième partie de la thèse a été consacrée à l'étude expérimentale, où l'emballage et le produit simulateur étudiés ont d'abord été présentés. L'accent a été mis sur la technique de vieillissement et la méthode utilisée pour suivre la diffusion et caractériser ses effets sur la tenue de mécanique l'emballage. Afin de caractériser le comportement mécanique des flacons étudiés, nous avons défini différents types d'éprouvettes, et présenté les différentes techniques et protocoles de caractérisation physico-chimiques et thermomécaniques permettant d'étudier le comportement du PEHD et flacons en sollicitations statique et en fluage. Les résultats de sorption ont montré que l'augmentation de la température de vieillissement de 23°C à 43°C augmentait d'une part la quantité d'ester qui diffusait dans le polymère (3.3% à 23 °C à 4% à 43 °C), et d'autre part que les molécules diffusaient plus rapidement à 43°C. Ces effets sont principalement dus à l'augmentation de la mobilité des macromolécules constituant le polymère avec la température, favorisant l'apparition de sites actifs. Par ailleurs, nous avons montré que

la cinétique de diffusion de l'acétate d'amyle dans le PEHD était fickienne pour les deux températures de vieillissement considérées, la vitesse de relaxation des macromolécules du polymère étant beaucoup plus importante que la vitesse de diffusion de l'acétate d'amyle.

L'analyse par FTIR nous a permis de montrer que le taux de cristallinité augmentait les premiers jours, puis présentait un début de stabilisation vers 14 jours de vieillissement dans la solution d'acétate d'amyle. Les résultats de cristallinité obtenus par DSC ont confirmé cette tendance.

Les résultats des essais de traction uniaxiale sur les éprouvettes vieilles ont montré une diminution du module d'Young du PEHD en fonction du temps de vieillissement dans la solution d'acétate d'amyle à 43°C. Cette diminution est directement liée à l'effet de la diffusion des molécules d'acétate d'amyle dans le polyéthylène haute densité, qui joue le rôle d'un plastifiant provoquant une diminution des interactions intermoléculaires dans la phase amorphe du polymère.

Les résultats des essais de fluage en traction réalisés sur les éprouvettes vieilles ont également montré l'influence de la diffusion des molécules d'acétate d'amyle dans le PEHD sur le comportement en fluage de celui-ci (augmentation de la déformation de fluage avec la durée de vieillissement).

Enfin, pour conclure la partie relative à la caractérisation expérimentale de la diffusion d'acétate d'amyle dans le PEHD, nous avons effectué des essais de compression verticale sur des flacons vierges et vieillis. La résistance à la compression verticale (RCV) des flacons vieillis dans la solution d'acétate d'amyle à 43°C chute de 11% après 14 jours de vieillissement, et de 17% au bout de 30 jours de vieillissement. Ces résultats sont en accord avec la diminution des propriétés mécaniques du PEHD mesurées sur les éprouvettes en traction uniaxiale et en fluage. Les essais de fluage en compression sur les flacons vieillis montrent également la même tendance, la déformation de fluage augmentant avec la durée de vieillissement.

Dans partie modélisation de cette thèse, nous avons proposé une modélisation numérique du comportement élasto-viscoplastique du PEHD, avec prise en compte du vieillissement physique du matériau au contact de l'acétate d'amyle. Nous avons d'abord identifié le coefficient de diffusion D à partir des essais expérimentaux de vieillissement, qui ont mis en évidence que le phénomène de diffusion de l'acétate d'amyle dans le PEHD suivait une cinétique fickienne. Les deux températures d'essais (23°C et 43°C) considérées ont montré que le coefficient de

diffusion dépendait de la température, mais pouvait être considéré comme indépendant à la fois du temps et des coordonnées spatiales.

Les modèles 1D et 3D de la loi de Fick ont alors été utilisés. Les résultats en termes de masse normalisée d'acétate d'amyle M_t/M_∞ sorbée par le PEHD issus de la simulation numérique sont en très bon accord avec les mesures expérimentales, quelles que soient les températures d'essais.

Le coefficient de diffusion identifié, nous avons ensuite simulé, par la méthode des éléments finis dans le logiciel ABAQUS, le phénomène de diffusion dans les flacons de PEHD. Les profils de concentration le long d'une section donnée du flacon pour différentes durées de vieillissement, ont montré que la teneur en diffusant évoluait très vite dans l'épaisseur du flacon, avant de se stabiliser après 14 jours de vieillissement. Ce résultat était par ailleurs en très bon accord avec les observations expérimentales.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence du vieillissement physique induit par ce phénomène de transport sur les propriétés mécaniques du contenant en PEHD. Nous avons choisi la loi de comportement élasto-viscoplastique de G'Sell, qui permet la séparation des effets viscoélastique et de durcissement structural à vitesse de déformation constante, dont nous avons identifié les paramètres sur le PEHD vierge. Ce modèle a été implémenté dans ABAQUS via le sous-programme utilisateur UHARD, et les paramètres du modèle ont été identifiés par résolution d'un problème d'optimisation (algorithme génétique NGS-II) développé dans le logiciel modeFRONTIERTM. La base de données expérimentales utilisée pour l'identification de ces paramètres était constituée des courbes de comportement contrainte vraie – déformation vraie obtenues en traction uniaxiale sur des éprouvettes prélevées sur les flacons vierges.

A partir du jeu de paramètres ainsi obtenu, nous avons réalisé une analyse de sensibilité afin de définir l'influence de chacun des paramètres du modèle sur l'allure de la courbe de comportement. Cette analyse a mis en évidence que, parmi les 4 paramètres du modèle, la consistance K du matériau était le paramètre prépondérant qui permettait de tenir compte du vieillissement physique du PEHD au contact du produit simulateur.

Afin de modéliser le comportement mécanique du PEHD vieilli, le modèle de G'Sell a été modifié, en considérant une décroissance exponentielle de la consistance K en fonction de la durée de vieillissement. Les six paramètres du modèle ainsi modifié ont été identifiés par

minimisation d'une fonction écart quadratique entre contraintes vraies analytiques et expérimentales issues d'essais de traction uniaxiale sur des éprouvettes vierges et vieilles. La très bonne adéquation entre les résultats expérimentaux et numériques a démontré la capacité du modèle proposé à appréhender le vieillissement physique induit par le phénomène de diffusion, et à prédire la réponse du matériau.

La validation de ce modèle a été réalisée par la simulation de la compression verticale de flacons en PEHD vieillis. La chute de la résistance à la compression verticale (RCV) obtenue numériquement est en parfaite accord avec celle expérimentalement mesurée.

La dernière partie de notre travail a concerné la modélisation du comportement en fluage du PEHD vierge et vieilli. Concernant le PEHD vierge, nous avons utilisé un modèle de Kelvin-Voigt généralisé, dont les paramètres ont été déterminés par la méthode d'Inokuchi. Pour la prise en compte du vieillissement physique, nous avons introduit un facteur de translation permettant de corrélérer les différentes courbes de fluage à différents stades du vieillissement. Les différents paramètres ainsi introduits ont été identifiés à partir d'essais de fluage réalisés sur des éprouvettes en PEHD vierge et vieilli. La comparaison entre les courbes de fluage expérimentales et numériques a montré que le modèle proposé représentait bien les résultats expérimentaux, d'une part quel que soit l'état du matériau (vierge ou vieilli), et d'autre part quelle que soit la durée de vieillissement.

En guise de perspectives à ce travail, les méthodes et modèles proposés dans le cadre de cette thèse peuvent être appliqués à différents couples contenant/contenu. Par ailleurs, des développements supplémentaires relatifs à la modélisation du fluage peuvent être envisagés. En effet, les modèles actuellement disponibles dans les logiciels de calculs de structures tel que ABAQUS ne sont pas à même de bien modéliser le fluage. Nous avons proposé dans cette thèse le modèle de Kelvin-Voigt généralisé, qui représente très bien les phénoménologies observées lors des essais expérimentaux à différents stades de vieillissement. Cependant, ce modèle n'est pas disponible dans le logiciel ABAQUS et nous n'avons donc pas pu le valider avec les essais de fluage sur les flacons en PEHD vieillis. Il serait donc très intéressant dans un travail futur d'implémenter ce modèle dans le code ABAQUS à travers le sous-programme utilisateur UMAT.

Références bibliographiques

- ABBES, B., ABBES, F. et GUO, Y.Q. 2014.** *Interaction Phenomena Between Packaging and Product. Chapter 2 in Polymers for Packaging Applications.* [éd.] Sabu Thomas, K. P. Sandeep, Nandakumar Kalarikkal, Jini Varghese, Srinivasarao Yaragalla Sajid Alavi. Toronto : Apple Academic Press, 2014. ISBN: 9781926895772.
- ABBES, B., ZAKI, O. et SAFA, L. 2010.** Experimental and numerical study of the aging effects of sorption conditions on the mechanical behaviour of polypropylene bottles under columnar crush conditions. *Polymer Testing.* 2010, Vol. 29, 7, pp. 902–909.
- AL-MALAIKA, S., GOONETILEKA, M.D. et G., SCOTT. 1991.** Migration of 4-substituted 2-hydroxy benzophenones in low density polyethylene: part I – Diffusion characteristics. *Polymer Degradation and stability.* 1991, Vol. 32, pp. 231-247.
- AMINABHAVI, T.M., et al. 1996.** Sorption/diffusion of aliphatic esters into tetrafluoroethylene/propylene copolymeric membranes in the temperature interval from 25 to 70°C. *European Polymer Journal.* 1996, Vol. 6, 32, pp. 1117-1126.
- ANILKUMAR, S. et THOMAS, S. 2008.** Molecular Transport Characteristics of Poly (Ethylene-co-vinyl Acetate) Membranes in the Presence of Normal Alkanes. *Packaging Technology and Sciences.* 2008, Vol. 21, pp. 103–114.
- AURAS, R., HARTE, B. et SELKE, S. 2006.** Sorption of ethyl acetate and d-limonene in poly(lactide) polymers. *Journal of the Science of Food and Agriculture.* 2006, Vol. 86, pp. 648–656.
- Begley, T.H., et al. 2008.** Diffusion behaviour of additives in polypropylene in correlation with polymer properties. *Food Additives and Contaminants.* 2008, Vol. 25, pp. 1409–1415.
- BELOFSKY, H. 1995.** *Plastics: Product Design and Process Engineering.* Cincinnati : Hanser Publisher, 1995.
- BOYCE, C. et ARRUDA, E.M. 1990.** An Experimental and Analytical Investigation of the Large Strain Compressive and Tensile Response of Glassy Polymers. An Experimental and Analytical Investigation of the Large Strain Compressive and Tensile Response of Glassy Polymers. *Polymer Engineering and Science.* 1990, Vol. 30, 20, pp. 1288-1298.
- BOYCE, C. et M., ARRUDA E. 1990.** An Experimental and Analytical Investigation of the Large Strain Compressive and Tensile Response of Glassy Polymers. An Experimental and Analytical Investigation of the Large Strain Compressive and Tensile Response of Glassy Polymers. *Polymer Engineering and Science.* 1990, Vol. 30, 20, pp. 1288-1298.
- BRANDSH, J., et al. 2002.** Migration modelling as a tool for quality assurance of food packaging. *Food Additives and Contaminants.* 2002, Vol. 19, Supplement, pp. 29-41.

- CASTAGNET, S., GACOUGNOLLE, J.L. et DANG, P. 2000.** Correlation between macroscopical viscoelastic behaviour and micromechanisms in strained polyvinylidene fluoride (PVDF). *Materials Science and Engineering*. 2000, Vol. A276, pp. 152-159.
- CHARARA, Z.N., et al. 1992.** Orange flavor absorption into various polymeric packaging materials. *Journal of Food Science*. 1992, Vol. 57, pp. 963-966.
- CHIANG, I.J., CHAU, C.C. et LEE, S. 2002.** The Mass Transport of Ethyl Acetate in Syndiotactic Polystyrene. *Polymer Engineering and Science*. 2002, Vol. 42, 4, pp. 724-732.
- COATES, P.D. et WARD, I.M. 1978.** The plastic deformation behaviour of linear polyethylene and polyoxymethylene. *Journal of Materials Science*. 1978, Vol. 13, 9, pp. 1957-1970.
- Colom, X., et al. 2000.** Changes in crystallinity of the HDPE matrix in composites with cellulosic fiber. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2000, Vol. 19, 10, pp. 818-830.
- CRANK, J. 1980.** *The Mathematics of Diffusion*. Oxford : Oxford University Press, 1980.
- Deb, K., et al. 2002.** A Fast Elitist Multiobjective Genetic Algorithm: NSGA-II. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*. 2002, Vol. 6, 2, pp. 182-197.
- Del Nobile, M.A., et al. 2007.** Design of plastic packages for minimally processed fruits. *Journal of Food Engineering*. 2007, Vol. 79, pp. 217-224.
- DHOOT, S.N., et al. 2001.** Sorption and Transport of Linear Alkane Hydrocarbons in Biaxially Oriented Polyethylene Terephthalate. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 2001, Vol. 39, pp. 1160-1172.
- DOLE, P., et al. 2006.** Modelling of migration from multi-layers and functional barriers: Estimation of parameters. *Food Additives and Contaminants*. 2006, Vol. 23, 10, pp. 1038-1052.
- ESCOBAL, A., IRIONDO, C. et KATIMED, I. 1999.** Organic solvents adsorbed in polymeric films used in food packaging: Determination by head-space gas chromatography. *Polymer Testing*. 1999, Vol. 18, pp. 249-255.
- Ferrara, G., et al. 2001.** Diffusion coefficient and activation energy of Irganox 1010 in poly(propylene-co-ethylene) copolymers. *Polymer Degradation and Stability*. 2001, Vol. 73, pp. 411-416.
- Ferry, John D. 1980.** *Viscoelastic properties of polymers*. 3ème Edition. s.l. : John Wiley & Sons, 1980. p. 672. ISBN: 978-0-471-04894-7.
- FICK, A. 1855.** Über diffusion. *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*. 1855, Vol. 94, pp. 59-86.

- FOND, C. et G'SELL, C. 2002.** Localisation des déformations et mécanismes d'endommagements dans les polymères multiphasés. *Mécanique et Industries*. 2002, Vol. 3, 5, pp. 431-438.
- FRIEDRICH, K. 1983.** *Crazes and Shear bands in semi-crystalline thermoplastics*. In : *Polymer Science, Crazing in polymers*. [éd.] Kausch H.H. Berlin-Heidelberg : Springer-Verlag, 1983. Vol. 52-53.
- G'SELL, C. et JONAS, J. J. 1979.** Determination of the plastic behaviour of solid polymers at constant true strain rate. *Journal Materials Science*. 1979, Vol. 14, pp. 583-591.
- G'sell, C., Aly-Helal, N.A. et Jonas, J.J. 1983.** Effect of stress triaxiality on neck propagation during the tensile stretching of solid polymers. *Journal of Materials Science*. 1983, Vol. 18, 6, pp. 1731–1742.
- G'SELL, C., et al. 1989.** Effect of Plastic Deformation on the Microstructure and Properties of Amorphous Polycarbonate. *Materials Science and Engineering*. 1989, Vol. A. 110, pp. 223-229.
- GARDE, J., et al. 2001.** Characterizing the migration of antioxidants from polypropylene into fatty food simulants. *Food Additives and Contaminants*. 2001, Vol. 18, 8, pp. 750-762.
- Gaucher-Miri, V., Francois, P. et Seguela, R. 1996.** On the mechanisms of initiation and propagation of plastic instability in polyethylene under tensile drawing. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 1996, Vol. 34, 6, p. 1113.
- GOM. 2009.** *ARAMIS User Manual*. 2009.
- GORVAL, E.G. et SVEJDA, P. 2001.** Sorption and Desorption of n-Alkanes in Polypropylene Polymerized in the Gas Phase. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2001, Vol. 40, pp. 814-825.
- G'SELL, C. et DAHOUN, A. 1994.** Evolution of microstructure in semi-crystalline polymers under large plastic deformation. *Materials Science and Engineering*. 1994, Vol. A175, pp. 183-199.
- G'SELL, C. et HAUDIN, J.M. 1995.** *Introduction à la mécanique des polymères*. Nancy : Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995.
- HAN, J.K., et al. 2003.** Application of a Computer Model to Evaluate the Ability of Plastics to Act as Functional Barriers. *Packaging Technology and Science*. 2003, Vol. 16, pp. 107–118.
- Haward, R.N. 1993.** Strain hardening of thermoplastics. *Macromolecules*. 1993, Vol. 26, 22, pp. 5860–5869.
- HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P., CATALÁ, R. et GAVARA, R. 1999.** Effect of Sorbed Oil on Food Aroma Loss through Packaging Materials. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1999, Vol. 47, pp. 4370-4374.

- . **2001.** Food aroma partition between packaging materials and fatty food simulants. *Food Additives and Contaminants*. 2001, Vol. 18, 7, pp. 673-682.
- IGWE, I.O., EWULONU, C.M. et IGBOANUGO, I. 2006.** Studies on the Diffusion Characteristics of Some Aromatic Solvents into Polypropylene Film. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006, Vol. 102, pp. 1985–1989.
- Inokuchi, K. 1955.** Rheology of surface films. IV. Viscoelastic properties of 6-nylon films at air/water interface. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1955, Vol. 28, 7, pp. 453-465.
- JABARIN, S.A. et KOLLEN, W.J. 1988.** Polyolefin Properties for Rigid Food Packaging. *Polymer Engineering and Science*. 1988, Vol. 28, 18, pp. 1156-1161.
- Jasenka, G., et al. 2000.** Gas permeability and DSC characteristics of polymers used in food packaging. *Polymer Testing*. 2000, Vol. 20, pp. 49-57.
- JOHANSSON, F. 1993.** *Packages for food - materials, concepts and interactions, a literature review*. Göteborg : SIK - The Swedish Institute for Food and Biotechnology, 1993. p. 118.
- Kaci, M., T., Sadoun et Cimmino, S. 2001.** Crystallinity Measurements of Unstabilized and HALS-stabilized LDPE Films exposed to natural weathering by FT-IR, DSC and WAXS analyses. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. 2001, Vol. 6, 5, pp. 455-464.
- Kata, G. et Nada, C. 2001.** Permeability characterisation of solvent treated polymer materials. *Polymer Testing*. 2001, Vol. 20, pp. 599-606.
- KAUSHC, H.H. 2005.** The effect of Degradation and Stabilization on the Mechanical Properties of Polymers Using Polypropylene Blends as the Main Example. *Macromolecular Symposia*. 2005, Vol. 225, pp. 165-178.
- KULKAMI, S.B., KARIDURAGANAVAR, M.Y. et AMINABHAVI, T.M. 2003.** Molecular Migration of Aromatic Liquids into a Commercial Fluoroelastomeric Membrane at 30, 40 and 50°C. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003, Vol. 90, pp. 3100-3106.
- KUMARA, H. et SIDDARAMAIAH, B. 2005.** A study of sorption/desorption and diffusion of substituted aromatic probe molecules into semi interpenetrating polymer network of polyurethane/polymethyl methacrylate. *Polymer*. 2005, Vol. 46, pp. 7140–7155.
- KWON, H.J. et JAR, P.-Y.B. 2008.** On the application of FEM to deformation of high-density polyethylene. *International Journal of Solids and Structures*. 2008, Vol. 45, pp. 3521-3543.
- LEZAK, E. et BARTCZAK, Z. 2008.** Plastic Deformation Behavior of Phase Isotactic Polypropylene in Plane-Strain Compression at Elevated Temperatures. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 2008, Vol. 46, pp. 92-108.

- LICKLY, L.D., LEHR, K.M. et WELSH, G.C. 1995.** Migration of styrene from polystyrene Foam Food-contact Articles. *Food and Chemical Toxicology*. 1995, Vol. 33, 6, pp. 475-481.
- LIN, L. et ARGON, A.S. 1994.** Structure and plastic deformation of polyethylene. *Journal of Materials Science*. 1994, Vol. 29, pp. 294-323.
- LUTZOW, N., TIHMINLIOGLU, A., et al. 1999.** Diffusion of toluene and n-heptane in polyethylenes of different crystallinity. *Polymer*. 1999, Vol. 40, 7, pp. 2797-2803.
- MEIMON, Y. 2000.** Enjeux du développement de lois de comportement de polymères semi-cristallins pour le calcul de structure. *Oil & Gas Science and Technology – Revue de l’Institut Français du Pétrole*. 2000, Vol. 55, 6, pp. 649-659.
- MESSADI, D. et DJILANI, S.E. 1998.** Simulation mathématique du transfert du DOP à partir d’échantillons de PVC plastifié plongés dans de l’huile d’olive: Comparaison des profils calculés et expérimentaux. *European Polymer Journal*. 1998, Vol. 34, 5-6, pp. 815-818.
- MOHNEY, S.M., et al. 1988.** Permeability and solubility of d-limonene vapor in cereal package liners. *Journal of Food Science*. 1988, Vol. 53, pp. 253-257.
- MOISAN, J.Y. 1980.** Les additifs du polyéthylène – II : Influence de l’orientation. *European Polymer Journal*. 1980, Vol. 16, pp. 997-1002.
- MOYLAN, C.R., BEST, M. E. et REE, M. 1991.** Solubility of water in polyimides. Quartz crystal microbalance measurements. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 1991, Vol. 29, 1, pp. 87-92.
- NIELSEN, T.J. et JÄGERSTAD, I.M. 1994.** Flavour scalping by food packaging. *Food Science and Technology*. 1994, Vol. 5, pp. 353-356.
- NIR, M.M. et RAM, A. 1996.** Sorption and Migration of Organic Liquids in Poly(Ethylene Terephthalate). *Polymer Engineering and Science*. 1996, Vol. 36, 6, pp. 862-868.
- Nuñez, A.J., Marcovich, N.E. et Aranguren, M.I. 2004.** Analysis of the creep behavior of polypropylene-woodflour composites. *Polymer Engineering and Science*. 2004, Vol. 44, 8, pp. 1594–1603.
- O’BRIEN, A. et COOPER, I. 2001.** Polymer additive migration to foods-a direct comparison of experimental data and values calculated from migration models for polypropylene. *Food Additives and Contaminants*. 2001, Vol. 18, 4, pp. 343-355.
- PATZLAFF, M., WITTEBROCK, A. et REICHERT, K.H. 2006.** Sorption Studies of Propylene in Polypropylene. Diffusivity in Polymer Particles Formed by Different Polymerization Processes. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006, Vol. 100, pp. 2642–2648.

- Pérez, C. J., Alvarez, V. A. et Vázquez. 2008.** Creep behaviour of layered silicate/starch–polycaprolactone blends nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*. 2008, Vol. 480, 1-2, pp. 259-265.
- PETERLIN, A. 1971.** Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene. *Journal of Materials Science*. 1971, Vol. 6, pp. 490-508.
- REYNIER, A. 2000.** *Modélisation et prédiction de la migration des additifs des emballages alimentaires*. Université de Reims Champagne-Ardenne. 2000. Thèse de doctorat.
- REYNIER, A., DOLE, P. et FEIGENBAUM, A. 2002.** Integrated approach of migration prediction using numerical modelling associated to experimental determination of key parameters. *Food Additives and Contaminants*. 2002, Vol. 19, Supplement, pp. 42-55.
- Reynier, A., et al. 2001.** Diffusion coefficients of additives in Polymers. I. Correlation with geometric parameters. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001, Vol. 82, pp. 2422-2433.
- Riquet, A.M., et al. 1998.** Food and packaging interactions: determination of the kinetic parameters of olive oil diffusion in polypropylene using concentration profiles. *Food Additives and Contaminants*. 1998, Vol. 15, 6, pp. 690-700.
- RITCHIE, S.J.K. 2000.** A model for the large-strain deformation of polyethylene. *Journal of Materials Science*. 2000, Vol. 35, pp. 5829-5837.
- RODUIT, B., et al. 2005.** Application of Finite Element Analysis (FEA) for the simulation of release of additives from multilayer polymeric packaging structures. *Food Additives and Contaminants*. 2005, Vol. 22, 10, pp. 945-955.
- ROSCA, I.D. et VERGNAUD, J.M. 2007.** Problems of food protection by polymer packages. *Journal of Chemical Health and Safety*. 2007, Vol. 14, 2, pp. 14-20.
- SADLER, G.D. et BRADDOCK, R.J. 1990.** Oxygen permeability of low density polyethylene as a function of limonene absorption: An approach to modeling flavor scalping. *Journal of Food Science*. 1990, Vol. 55, pp. 587-588.
- SAENGER, K.L. et TONG, H.M. 2004.** Laser interferometry: A measurement technique for diffusion studies in thin polymer films. *Polymer Engineering and Science*. 2004, Vol. 31, 6, pp. 432-435.
- Safa, L. et Abbès, B. 2002.** Experimental and numerical study of sorption/diffusion of esters into polypropylene packaging films. *Packaging Technology and Science*. 2002, Vol. 15, pp. 55-64.
- SAFA, L., et al. 2008.** Evaluation of Model Compounds – Polypropylene Film Interactions by Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) Method. *Packaging Technology and Science*. 2008, Vol. 21, pp. 149–157.

- SESSI, 2008.** *L'industrie française de l'emballage en chiffre*. Paris : Service des études et statistiques industrielles, 2008.
- SIDDARAMAIA, H. et MALLU, P. 1998.** Sorption and Diffusion of Aldehydes and Ketones Through Castor Oil-Based Interpenetrating Polymer Networks of PU-PS. *Journal of Applied Polymer Science*. 1998, Vol. 67, pp. 2047-2055.
- SOARES, N.F.F. et HOTCHKISS, J.H. 1999.** Comparative Effects of De-aeration and Package Permeability on Ascorbic Acid Loss in Refrigerated Orange Juice. *Packaging Technology and Science*. 1999, Vol. 12, pp. 111-118.
- Tang, X.G., et al. 2012.** The creep behaviour of poly(vinylidene fluoride)/"bud-branched" nanotubes nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 2012, Vol. 72, 14, pp. 1656-1664.
- TAWFIK, M.S., DEVLIEGHEREA, F. et HUYGHEBAERT, A. 1998.** Influence of D-limonene absorption on the physical properties of refillable PET. *Food chemistry*. 1998, Vol. 61, 1-2, pp. 157-162.
- Techavises, N. et Hikida, Y. 2008.** Development of a mathematical model for simulating gas and water vapor exchanges in modified atmosphere packaging with macroscopic perforations. *Journal of Food Engineering*. 2008, Vol. 85, pp. 94-104.
- TIJSSEN, M.G.A., VAN DER GIESSEN, E. et SLUYSA, L.J. 2000.** Simulation of mode I crack growth in polymers by crazing. *International Journal of Solids and Structures*. 2000, Vol. 37, pp. 7307-7327.
- ULLSTEN, N.H. et M.S., HEDENQVIST. 2003.** A new test method based on head space analysis to determine permeability to oxygen and carbon dioxide of flexible packaging. *Polymer Testing*. 2003, Vol. 22, pp. 291-295.
- VAN DIJK, R., et al. 1998.** Lateral Deformation of Plastic Bottles: Experiments, Simulations and Prevention. *Packaging Technology and Science*. 1998, Vol. 11, pp. 91-117.
- VERDU, J. 1985.** Traité des matières plastiques : Action de l'eau. *Techniques de l'ingénieur*. 1985, Vol. A3165.
- . **1990.** Traité des matières plastiques: Vieillessement chimique, Vieillessement physique. *Techniques de l'ingénieur*. 1990, Vol. A3150-A3151.
- VOM BRUCK, C.G., FIGGE, K. et RUDOLPH, F.B. 1981.** Interaction of fat- containing food with plastics packaging. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1981, Vol. 58, 8,, pp. 811-.
- WESSELINGH, J.A. et KRISHNA, R. 2000.** *Mass transfer in multicomponent mixtures*. Delft : University Press, 2000. p. 329.

- Widiastuti, I., Sbarski, I. et S.H., Masood. 2014.** Mechanical Response of Poly(lactic acid)-Based Packaging Under Liquid. *Journal of Applied Polymer Science*. 2014, Vol. 40600, pp. 1-10.
- ZAKI, O., ABBES, B. et SAFA, L. 2009.** Non-Fickian diffusion of amyl acetate in polypropylene packaging : Experiments and modelling. *Polymer Testing*. 2009, Vol. 28, pp. 315-323.
- Zerbi, G., et al. 1989.** Structural depth profiling in polyethylene films by multiple internal reflection infrared spectroscopy. *Polymers*. 1989, Vol. 30, 12, pp. 2324-2327.

Liste des figures

Figure I-1. Part des différents matériaux dans la production d’emballages (SESSI, 2008).....	6
Figure I-2. Les différentes interactions entre l’emballage, le produit et l’environnement (NIELSEN, et al., 1994).....	8
Figure I-3. Les différents types de cinétique de diffusion (ABBES, et al., 2014).	14
Figure I-4. Mécanismes de déformation inter lamellaire, a) État non déformé, b) Glissement inter-lamellaire et c) Séparation inter-lamellaire (G'SELL, et al., 1995).	16
Figure I-5. Mécanismes de glissements : a) parallèle et b) perpendiculaire aux chaînes des lamelles cristallines (G'SELL, et al., 1994).....	17
Figure I-6. Mécanismes de fragmentation des lamelles cristallines. a) état non déformé, b) extension des molécules de liaison, c) fragmentation des lamelles, d) alignement selon la direction d’étirage (FRIEDRICH, 1983).....	18
Figure I-7. Courbe typique contrainte nominale-déformation nominale au cours d'un essai de traction simple sur un polymère.	19
Figure I-8. Courbes typiques contrainte vraie-déformation vraie au cours d'essais de traction simple sur des polymères (G'SELL, et al., 1995).....	19
Figure I-9. Représentation des modèles de Maxwell et de Kelvin-Voigt.	21
Figure I-10. Représentation des modèles de Zener et de Burgers.....	22
Figure I-11. Représentation des modèles de Maxwell et Kelvin-Voigt généralisés.	22
Figure II-1. Formule topologique de l’acétate d’amyle	29
Figure II-2. La demande européenne de matériaux plastiques par segment.	30
Figure II-3. La demande européenne de matériaux plastiques par segment et par polymère. .	31
Figure II-4. Fiche technique des flacons en PEHD.	31
Figure II-5. Sonde à effet Hall pour la mesure d’épaisseur des flacons.....	32
Figure II-6. Répartition des épaisseurs dans le flacon en PEHD.	33
Figure II-7. Photo des éprouvettes utilisée pour le vieillissement.	33
Figure II-8. Empreinte d’une éprouvette haltère sur le flacon utilisée pour les essais de traction.	34
Figure II-9. Schéma d’une éprouvette haltère utilisée pour les essais de traction.	34
Figure II-10. Plage de fonctionnement du mode traction de l’appareil DMA Q800 (TA Instruments).....	35

Figure II-11. Balance électronique METTLER TOLEDO (Modèle XS 204).	36
Figure II-12. Schéma représentant l'interféromètre de Michelson.	38
Figure II-13. Image du spectromètre infrarouge SHIMADZU 8400S.	38
Figure II-14. Schéma du principe de fonctionnement de la DSC.	39
Figure II-15. Calorimétrie différentielle à balayage NETZSCH – DSC 204 F1 Phoenix.	40
Figure II-16. Montage de l'essai de traction de type Instron 33R 4204 couplé au système de mesure de déformation ARAMIS.	41
Figure II-17. Image d'un mouchetis obtenu sur une éprouvette de traction.	41
Figure II-18. Représentation schématique du montage ARAMIS (GOM, 2009).	42
Figure II-19. Flacon PEHD et schéma coté.	43
Figure II-20. Photo du montage en compression.	44
Figure II-21. Photo de l'appareil DMA Q800 (TA Instruments).	45
Figure II-22. Montage de traction de l'appareil DMA.	45
Figure II-23. Courbe de sorption de la solution d'acétate d'amyle dans les éprouvettes en PEHD à 23°C et à 43°C.	46
Figure II-24. Cinétique de sorption de l'acétate d'amyle dans les éprouvettes en PEHD en fonction de la racine carrée du temps à 23°C et à 43°C.	47
Figure II-25. Courbe de sorption de l'acétate d'amyle dans le flacon en PEHD en fonction de la racine carrée du temps à 43°C.	48
Figure II-26. Cinétique de sorption de l'acétate d'amyle dans les flacons en PEHD en fonction de la racine carrée du temps à 43°C.	49
Figure II-27. Spectre infrarouge de l'acétate d'amyle pur.	50
Figure II-28. Spectre infrarouge du PEHD vierge.	51
Figure II-29. Spectre infrarouge du PEHD pour le calcul du taux de cristallinité.	52
Figure II-30. Evolution des bandes 720 et 731 cm^{-1} en fonction du temps de vieillissement. ..	53
Figure II-31. Thermogramme DSC du PEHD vierge à 10°C/min.	54
Figure II-32. Evolution des pics de fusion obtenus par DSC à 10°C/min en fonction du temps de vieillissement du PEHD à 43°C.	55
Figure II-33. Variation du taux de cristallinité du PEHD vieilli dans la solution d'acétate d'amyle à 43°C : Comparaison des résultats obtenus par FTIR et DSC.	56
Figure II-34. Déformations logarithmiques longitudinale et transversale d'une éprouvette en PEHD vierge avant et après le seuil d'écoulement plastique (stéréovision ARAMIS). ..	57

Figure II-35. Courbe typique de contrainte vraie – déformation vraie en traction uniaxiale d’une éprouvette en PEHD vierge.....	58
Figure II-36. Courbes de comportement contrainte vraie – déformation vraie en traction uniaxiale des éprouvettes en PEHD vierge et vieilles à 43°C dans la solution d’acétate d’amyle.....	59
Figure II-37. Evolution du module d’Young du PEHD en fonction de la durée de vieillissement dans la solution d’acétate d’amyle à 43°C.	60
Figure II-38. Evolution de la déformation en fonction du temps pour le PEHD vierge et vieilli à 43°C dans la solution d’acétate d’amyle ($\sigma = 2$ MPa).	62
Figure II-39. Evolution de la déformation en fonction du temps pour le PEHD vierge et vieilli à 43°C dans la solution d’acétate d’amyle ($\sigma = 3$ MPa).	62
Figure II-40. Courbes de compression verticale (charge – déplacement) des flacons de PEHD vierge et vieillis à la température de 43°C dans la solution d’acétate d’amyle.....	64
Figure II-41. Evolution de la résistance à la compression verticale (RCV) des flacons en PEHD en fonction du temps de vieillissement dans la solution d’acétate d’amyle à 43°C.....	64
Figure II-42. Evolution de la déformation en fonction du temps pour les flacons en PEHD vierges et vieillis à 43°C dans la solution d’acétate d’amyle.	65
Figure III-1. Diffusion 3D dans une plaque rectangulaire.	71
Figure III-2. Organigramme de la procédure d’identification du coefficient de diffusion.	73
Figure III-3. Résultats de l’identification du coefficient de diffusion à T=23°C.....	74
Figure III-4. Résultats de l’identification du coefficient de diffusion à T=43°C.....	75
Figure III-5. Maillage et conditions aux limites du flacon pour la simulation de la diffusion.	76
Figure III-6. Isovaleurs de la concentration normalisée à $t = 50$ heures.	77
Figure III-7. Profils des concentrations normalisées le long de la section AB du flacon en PEHD.	78
Figure III-8. Comparaison des courbes expérimentale et numérique de diffusion de l’amyle acétate à T=43°C dans les flacons en PEHD.	79
Figure III-9. Organigramme de la procédure d’identification des paramètres du modèle de comportement élasto-viscoplastique pour le PEHD vierge.....	81
Figure III-10. Résultats de l’identification du modèle de comportement élasto-viscoplastique pour le PEHD vierge.	81
Figure III-11. Courbes de contrainte-déformation pour l’étude de la sensibilité au paramètre ϵ_0	83

Figure III-12. Courbes de contrainte-déformation pour l'étude de la sensibilité au paramètre K .	84
.....	
Figure III-13. Courbes de contrainte-déformation pour l'étude de la sensibilité au paramètre w .	85
.....	
Figure III-14. Courbes de contrainte-déformation pour l'étude de la sensibilité au paramètre h .	85
.....	
Figure III-15. Organigramme de la procédure d'identification des paramètres du modèle de comportement élasto-viscoplastique pour le PEHD vieilli.	87
Figure III-16. Résultats de l'identification du modèle de comportement élasto-viscoplastique pour le PEHD vieilli.	87
Figure III-17. Evolution du module d'Young du PEHD en fonction du temps de vieillissement dans la solution d'acétate d'amyle à 43°C.	88
Figure III-18. Maillage et conditions aux limites pour la simulation numérique de la compression verticale du flacon.	89
Figure III-19. Isovaleurs des contraintes de von Mises (en MPa) pour le flacon vierge.	90
Figure III-20. Isovaleurs des contraintes de von Mises (en MPa) pour le flacon vieilli 30 jours.	90
.....	
Figure III-21. Comparaison des résultats expérimentaux et numériques du test de compression verticale pour les flacons en PEHD vierge et vieillis à T=43°C.	91
Figure III-22. Modèle de Maxwell généralisé.	92
Figure III-23. Modèle de Kelvin-Voigt généralisé.	92
Figure III-24. Allure d'une courbe de fluage $f(t)$.	94
Figure III-25. Allure de la courbe $\ln(Q_1(t))$.	95
Figure III-26. Résultats de l'identification du modèle de Kelvin-Voigt généralisé pour le PEHD vierge.	96
Figure III-27. Résultats de l'identification du modèle de Kelvin-Voigt généralisé pour le PEHD vieilli.	98

Liste des tableaux

Tableau II-1. Propriétés physiques de l'acétate d'amyle.	29
Tableau II-2. Principales vibrations du PEHD.....	51
Tableau II-3. Taux de cristallinité du PEHD vieilli calculé par FTIR.	53
Tableau III-1. Coefficients de diffusion identifiés.	75
Tableau III-2. Paramètres identifiés pour le modèle élasto-viscoplastique du PEHD vierge..	80
Tableau III-3. Valeurs des paramètres matériau pour l'analyse de sensibilité.....	82
Tableau III-4. Paramètres identifiés pour le modèle élasto-viscoplastique du PEHD vieilli...	86
Tableau III-5. Paramètres identifiés pour le modèle de Kelvin-Voigt généralisé du PEHD vierge.....	96

Résumé

Etude expérimentale et numérique de l'influence des interactions contenant/contenu sur le comportement élasto-viscoplastique d'emballages en polyéthylène haute densité

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié l'interaction contenant-contenu entre un emballage à base de polyéthylène haute densité (PEHD) et l'acétate d'amyle considéré comme diffusant. Nous nous sommes plus précisément intéressés à l'impact du phénomène de sorption et de diffusion sur les propriétés mécaniques en sollicitations statique et de fluage de flacons en PEHD à différents stades du vieillissement physique. Une campagne expérimentale a été menée et une base de données issue d'essais menés sur des éprouvettes prélevées sur des flacons ainsi que d'essais de structure réalisés sur des flacons a été constituée. L'analyse des différents résultats expérimentaux a notamment mis en évidence la nature fickienne du phénomène de diffusion et la chute de la résistance à la compression verticale des flacons. Nous avons ensuite proposé la modélisation du comportement mécanique du PEHD avec prise en compte du transfert de masse induit par le phénomène de diffusion. Des modèles élasto-viscoplastique et de fluage ont été proposés et implémentés dans le code de calcul en éléments finis ABAQUS. Les paramètres de ces modèles ont été identifiés à partir de sollicitations simples par la résolution d'un problème d'optimisation, et les modèles ainsi identifiés ont été validés par la simulation numérique d'essais réalisés sur des flacons. Les résultats numériques obtenus sont en très bonne adéquation avec les mesures expérimentales.

Mots clés : polyéthylène haute densité, emballage, interactions contenant/contenu, comportement élasto-viscoplastique, modélisation.

Abstract

Experimental and numerical study of the influence of interactions container/content on the elasto-viscoplastic behaviour of high density polyethylene based-packaging

As part of this thesis, we studied the container-content interaction between a high-density polyethylene-based packaging (HDPE) and amyl acetate considered as diffusing agent. We were specifically interested in the impact of sorption and diffusion phenomenon on mechanical properties of HDPE bottles under static and creep conditions at different stages of physical aging. Several uniaxial tests have been performed on samples cut from bottles and structural tests have been performed on bottles. The analysis of such various experimental results has highlighted in particular the Fickian nature of the diffusion phenomenon and the fall of the vertical compression strength. We have then focused on the modeling of the mechanical behavior of HDPE taking into account the mass transfer induced by the diffusion phenomenon. Elasto-viscoplastic and creep models have been proposed and implemented in the finite elements code ABAQUS. The parameters of these models have been identified from simple tests by solving an optimization problem, and thus identified models have been validated by numerical simulation of vertical compression of HDPE bottles. Numerical results are in very good agreement with experimental measurements.

Key words: High density polyethylene, packaging, interactions container/content, elasto-viscoplastic behaviour, modelling.