



HAL
open science

Contrôle avancé de production de polyéthylène par spectroscopie Raman

Richard Jumeau

► **To cite this version:**

Richard Jumeau. Contrôle avancé de production de polyéthylène par spectroscopie Raman. Alimentation et Nutrition. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0108 . tel-01750095v2

HAL Id: tel-01750095

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750095v2>

Submitted on 3 Mar 2023

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Université de Lorraine
Ecole Doctorale Energie, Mécanique et Matériaux (EMMA)

Mémoire de Thèse

CONTROLE AVANCE DE PRODUCTION DE POLYETHYLENE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

Pour l'obtention du grade de
Docteur de l'Université de Lorraine
Mention : Science des Matériaux

Présentée et soutenue à huis-clos le 13 février 2013 à Metz (France) par :

Richard JUMEAU

Ingénieur diplômé de Polytech' Lille

Directeur de thèse : Pr Patrice BOURSON

Co-directeur de thèse : Pr Michel FERRIOL

Jury composé de :

Jean-Luc GARDETTE	Professeur	Président	Université de Clermont-Ferrand
Maurice BROGLY	Professeur	Rapporteur	Université de Haute-Alsace
Roland SEGUELA	Docteur	Rapporteur	INSA de Lyon
Patrice BOURSON	Professeur	Examineur	Université de Lorraine
Michel FERRIOL	Professeur	Examineur	Université de Lorraine
François LAHURE	Ingénieur	Examineur	Total
Abdesselam DAHOUN	Professeur	Invité	Université de Lorraine
Sophie LEAUSTIC	Ingénieur	Invité	Total
Sébastien ZANETTI	Agent de Maîtrise	Invité	Total

« Les plus importantes découvertes scientifiques sont le résultat de la patiente observation de petits faits subsidiaires, si particuliers, si menus, inclinant si imperceptiblement les balances - que l'on ne consentait pas jusqu'alors à en tenir compte. »

André Gide, Pages de Journal 1929-1932 (1934)

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse s'inscrit dans un plan de revitalisation du territoire mosellan et plus particulièrement de la Moselle-Est. Il est ainsi le fruit du partenariat entre l'Université de Lorraine et Total Développement dont les acteurs principaux sont d'une part le Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS) de Metz, l'IUT Science et Génie des Matériaux (SGM) de Forbach et l'Institut Jean Lamour (IJL) de Nancy et d'autre part, l'atelier Polyéthylène de la plate-forme de Carling – Saint-Avold de Total Petrochemicals France (Branche Raffinage-Chimie de Total) ainsi que le centre de recherches Total Research & Technology Feluy en Belgique.

Bien que la couverture de ce présent document ne fasse apparaître qu'un seul auteur, ce manuscrit de thèse n'aurait pu voir le jour sans les conseils et le soutien d'une myriade d'autres personnes qui auraient presque mérité d'apparaître sur la première page de ce présent mémoire. Ces quelques pages ont donc pour but de réparer cette omission.

Aussi, que soient remerciés de manière générale l'ensemble des équipes de Total Petrochemicals, du LMOPS et de l'Université de Lorraine dont j'ai eu la chance de croiser le chemin. Plus particulièrement, mes remerciements vont pour monsieur le professeur *Patrice Bourson*, directeur de thèse, monsieur le professeur *Michel Ferriol*, co-directeur de thèse et monsieur *François Lahure*, ingénieur-encadrant industriel. Durant ces trois années, j'ai agréablement pu compter sur les expériences et les avis différents et complémentaires de ce trio d'encadrement.

Je tiens ensuite à remercier messieurs les professeurs *Maurice Brogly* et *Roland Séguéla* qui ont accepté de lire et rapporter ce présent mémoire tout comme ils ont pu l'examiner au même titre que monsieur le professeur *Jean-Luc Gardette*, président du jury.

Mes remerciements vont également aux responsables successifs de l'atelier PE de Carling, à savoir monsieur *Christian Michel* et madame *Sophie Leautic* ainsi qu'au directeur du LMOPS, monsieur le professeur *Jean-Paul Salvestrini*.

Plus particulièrement, j'adresse mes sincères remerciements à l'équipe du laboratoire de contrôle de l'atelier Polyéthylène de Carling, à savoir mesdemoiselles *Peggy Lambour*, *Déborah Walk* et *Arianne Zimmermann*, ainsi que messieurs *Christian Mandrier*, *Antoine Langbour*, *Armand Szymkowiak* sans oublier leur responsable monsieur *Sébastien Zanetti* pour l'accueil qu'ils m'ont fait au sein de leur équipe, tout le soutien et la culture industrielle

apportés durant ces trois années de recherche dans la bonne humeur et leur aide durant mes manipulations sur le site. Je n'oublie pas non plus les équipes de Feluy, mesdames *Chantal Goreux*, *Carine Gineste*, *Els Leemans* et messieurs *Christian Lamotte* et *Pierre Bernard* qui ont consacré un peu de leur temps pour me fournir des informations utiles à mon travail. Merci également à madame *Valérie Allègre* qui m'a invité à découvrir l'installation d'un spectromètre Raman au sein d'une unité de polyéthylène de Total Petrochemicals. Au sein des équipes de la plate-forme de Carling, j'adresse aussi mes remerciements à madame *Véronique Soulatges*, secrétaire ayant su gérer ma situation particulière dans l'unité de Carling, monsieur *Jean-Pascal Gehin* et son équipe pour le soutien informatique, monsieur *Nicolas Kieffer* pour les précieux conseils et monsieur *Joël Baumann* à la logistique pour les plus de six tonnes de PE analysés durant cette thèse.

Avant de remercier les personnes du monde universitaire, je souhaiterais adresser ma gratitude à un dernier industriel, monsieur *Jean Guilment* du CERDATO d'Arkema, spécialiste de spectroscopie infrarouge et chimométricien, avec qui j'ai pu avoir des échanges très constructifs lors de congrès tout en gardant les distances imposées par la confidentialité de ce sujet.

Que soit remercié également monsieur le professeur *Marc Fontana*, mademoiselle *Cécile Schreiber*, messieurs *David Chapron*, *Thomas Kauffmann*, *Hadrien Chaynes* et *Jean-Claude Petit* du LMOPS pour tout le suivi, la scolarité, la gestion du matériel et les aspects pratiques relatifs à mon travail au sein de mon laboratoire d'attachement. Je pense également à mes collègues doctorants, en particulier Mesdemoiselles *Sabrina Mignoni*, *Nadège Brun*, *Aurélië Filling* et monsieur *Nader Kozhaya* avec lesquels j'ai pu échanger dans le cadre de mon doctorat voire en dehors.

Bien entendu, je n'oublie pas la petite équipe de Forbach, messieurs *Franck Ducos*, *Jérôme Ligneron*, *Jean-Michel Oswald* et *Philippe Klein* ainsi que les autres enseignants que j'ai pu côtoyer. L'environnement privilégié de ce site universitaire ainsi que les personnes qui le composent furent un réel atout dans ce travail de thèse.

De même, je suis particulièrement reconnaissant envers monsieur le professeur *Abdesselam Dahoun*, messieurs *Marc Ponçot*, *Samuel Chaudemanche* et *Olivier Godard* de l'IJL de Nancy pour l'accueil, la mise à disposition des techniques de caractérisation et les compétences scientifiques dont ils font preuve. Et je remercie aussi messieurs *Frédéric Addiego* et *Alejandro Delgado-Rangel* du Centre de Recherche Public Henri Tudor au Luxembourg pour l'aide apportée à la réalisation d'échantillons spécifiques.

Un grand merci également aux stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer et qui ont réalisé un bon travail : mesdemoiselles *Marie Veitmann*, *Diane Heilmann* et monsieur *Florian Jonas*.

Je n'omet pas de remercier les sociétés Horiba Jobin-Yvon, Kaiser Optical System et Bruker Optics et en particulier Messieurs *Jean-Claude Boulou* et *Hervé Lucas* pour leur soutien.

Enfin, une pensée à Messieurs *David Silagy*, *Eric Gamache* et Mademoiselle *Perrine Babin* de la société Arkema qui m'ont incité durant mon stage-Ingénieur à poursuivre en thèse.

Et je souhaiterais clôturer mes remerciements en pensant aux personnes qui me sont le plus chers, *ma famille* et surtout *mes parents* qui m'ont toujours soutenu et *Blandine* dont l'amour, les conseils et le soutien m'ont aidé dans l'accomplissement de ce travail.



TABLE DES MATIERES

Epigraphe.....	iii
Remerciements	v
Table des matières	ix
Tables des figures et tableaux.....	xv
Introduction générale.....	21

Chapitre I : Contextes industriel et scientifique de l'étude25

I.1	Le Polyéthylène : de sa synthèse à son utilisation	28
I.1.1	Présentation, Synthèse et Mise en forme.....	28
I.1.1.1	Introduction au polyéthylène	28
I.1.1.2	Synthèse industrielle du polyéthylène	29
I.1.1.3	Mise en forme du polyéthylène	36
I.1.2	Morphologie et Structure multi-échelle du PEBD.....	38
I.1.2.1	Morphologie du PEBD lors de la cristallisation.....	38
I.1.2.2	Structure multi-échelle du PEBD	42
I.1.3	Caractéristiques, Propriétés et Applications du PEBD	51
I.1.3.1	Paramètres molaires induits par la synthèse	51
I.1.3.2	Relaxations dans le PEBD.....	53
I.1.3.3	Caractéristiques physiques.....	54
I.1.3.4	Propriétés applicatives	57
I.1.3.5	Applications principales du PEBD	64
I.1.4	Polyéthylène & Défauts.....	65
I.1.4.1	Les défauts de fabrication	66
I.1.4.2	Les défauts de mise en œuvre.....	72
I.1.4.3	Le vieillissement thermique.....	74
I.2	Contrôle en ligne de polymères	81
I.2.1	Type de contrôles en ligne	81
I.2.2	Machines de contrôles en ligne.....	82
I.2.3	Applications au PE	84
I.2.4	Historique du contrôle en ligne dans l'usine de Carling.....	85
I.2.5	La spectroscopie Raman pour divers contrôles	87
I.2.6	Les statistiques dont la chimiométrie : les alliées du contrôle	89
I.2.6.1	Principaux outils statistiques dans l'industrie	89
I.2.6.2	Usage de la chimiométrie dans l'industrie	93
I.3	La spectroscopie Raman : une technique non-destructive en plein essor	94
I.3.1	Historique de la technique	94
I.3.1.1	La découverte par Chandrashekhara Venkata Râman	94
I.3.1.2	Le développement de la technique	95

I.3.2	Présentation et Principe	95
I.3.2.1	Présentation	95
I.3.2.2	Principe	96
I.3.3	Structure et Instrumentation	97
I.3.4	Application aux polymères	98
I.3.4.1	Avantages de la technique pour les polymères.....	98
I.3.4.2	Interprétation physico-chimique d'une bande Raman pour un polymère	99
I.3.4.3	Modes de vibrations	100
I.4	Retour et bilan sur la bibliographie.....	102

Chapitre II : Matériaux, Techniques et Outils statistiques.....105

II.1	Matériaux : Les PEBD de l'usine de Carling parmi les PE du Groupe	107
II.1.1	Les PEBD haute pression	107
II.1.1.1	Présentation des grades et marchés	108
II.1.1.2	Formulation	111
II.1.2	Gamme de PE chez Total	114
II.2	Présentation des techniques.....	115
II.2.1	Techniques actuelles de contrôle at-line dans l'usine de Carling	115
II.2.1.1	Melt-Indexer Porpoise	116
II.2.1.2	Dispositif Brabender	119
II.2.1.3	NIRS.....	120
II.2.2	Techniques actuelles de contrôle off-line dans l'usine de Carling.....	122
II.2.2.1	Melt Indexer Zwick	122
II.2.2.2	Spectroscopie IRTF.....	123
II.2.2.3	Microscopie Optique	124
II.2.2.4	Hazemètre	124
II.2.2.5	Autres appareils (Balance hydrostatique, Fours et Etuves).....	125
II.2.3	Autres techniques de l'étude	126
II.2.3.1	Diffraction des Rayons X.....	126
II.2.3.2	Analyse Enthalpique Différentielle (AED)	128
II.2.3.3	Analyses mécaniques.....	131
II.2.4	Spectroscopie Raman & Synthèse des techniques	131
II.2.4.1	Horiba Jobin-Yvon LabRam Aramis™ et mesures post mortem	132
II.2.4.2	Kaiser Optical Systems RXN1™ et mesures en ligne.....	134
II.2.4.3	Synthèse des techniques	136
II.3	Outils Statistiques	138
II.3.1	Définitions et généralités	138
II.3.2	Boîtes de Tukey	139
II.3.3	Chimiométrie.....	140
II.3.3.1	Analyse en Composantes Principales (ACP)	142
II.3.3.2	Méthode de régression des moindres carrés partiels (Partial Least Square ou PLS)	144
II.3.3.3	Comparaison des logiciels	145
II.4	Retour sur le chapitre	147

Chapitre III : Approche exploratoire du PEBD par spectroscopie Raman149

III.1	Identification des pics et signatures diverses	151
III.1.1	Etude primaire du PEBD par spectroscopie Raman	151
III.1.1.1	Absorption du PEBD – Choix de la longueur d’onde	151
III.1.1.2	Signatures Raman des différents grades de PEBD.....	153
III.1.1.3	Identification des principaux pics du PEBD autoclave.....	154
III.1.1.4	Etude comparative en ligne vs post-mortem	156
III.1.2	Signatures des réactifs, additifs et autres constituants	157
III.1.2.1	Signature Raman des gaz : de l’éthylène au butane.....	157
III.1.2.2	Signature Raman des amorceurs de réactions	159
III.1.2.3	Signatures Raman des additifs.....	161
III.1.2.4	Signature Raman de l’huile HP	163
III.2	Etude du comportement thermique du PEBD	164
III.2.1	Paramètres expérimentaux.....	164
III.2.2	Suivi en température de la signature Raman du PEBD	165
III.2.3	Analyse Enthalpique Différentielle du PEBD	167
III.2.4	Corrélation, synthèse des résultats et perspectives	171
III.3	Attribution microstructurale des bandes CH ₂	176
III.3.1	Hypothèses formulées.....	176
III.3.1.1	1ère hypothèse : Attribution mécanique	177
III.3.1.2	2ème hypothèse : Invariance de la cristallinité	178
III.3.1.3	3ème hypothèse : Invariance de la masse molaire	178
III.3.2	Répartition des CH ₂ selon la microstructure et les grades.....	178
III.3.2.1	Nouvelle attribution des CH ₂ par la microstructure	178
III.3.2.2	Evolution des familles de CH ₂ selon les grades	179
III.3.3	Corrélation avec la taille des lamelles cristallines.....	183
III.3.3.1	Approche par AED.....	183
III.3.3.1	Approche par DRX.....	184
III.3.4	Conclusions de l’étude	185
III.4	Bilan de l’approche exploratoire du PEBD	187

Chapitre IV : Identification et quantification des défauts de production du PEBD189

IV.1	Approche globale et statistique des défauts de production du PEBD	193
IV.1.1	Echantillons et mode opératoire.....	193
IV.1.1.1	Synthèse statistique annuelle des défauts	194
IV.1.1.2	Protocole opératoire	196
IV.1.2	Distinction des quartiles de défauts.....	198
IV.1.2.1	Invariance de l’indice de fluidité.....	198

IV.1.2.2 Spectroscopie Raman et ACP.....	199
IV.1.3 Comparaison entre grades.....	205
IV.1.3.1 Facteurs des grades « film ».....	205
IV.1.3.2 Scores des grades « film ».....	206
IV.1.4 Prédiction des défauts S1 par PLS.....	208
IV.1.4.1 Grade FE8000.....	208
IV.1.4.2 Grade 1700MN18C.....	209
IV.1.5 Essai de répétabilité.....	212
IV.1.6 Conclusions de l'étude statistique des défauts.....	213
IV.2 Défauts de relargage.....	215
IV.2.1 Sources du défaut.....	215
IV.2.1.1 Mécanisme théorique de formation du défaut.....	215
IV.2.1.2 Standard de transition industriel.....	216
IV.2.2 Suivi de transitions par spectroscopie Raman.....	218
IV.2.2.1 Reproduction de transitions sur extrudeuse.....	218
IV.2.2.2 Suivi d'une transition en ligne LD0304 – LA0710.....	226
IV.2.3 Confirmation des défauts par microscopie.....	235
IV.2.3.1 Etude de mélanges de grades.....	236
IV.2.3.2 Etude de la transition en ligne.....	237
IV.2.4 Conclusions de l'étude.....	238
IV.3 Défauts de réticulation.....	240
IV.3.1 Sources et synthèse du défaut.....	240
IV.3.1.1 Sources industrielles du défaut.....	240
IV.3.1.2 Synthèse en laboratoire du défaut.....	241
IV.3.2 Analyses du défaut.....	243
IV.3.2.1 Observations par la méthode de contrôle interne des gels réticulés.....	243
IV.3.2.2 Analyses par ATR-IRTF et PLS.....	244
IV.3.2.3 Cartographie par spectroscopie Raman d'un défaut.....	248
IV.3.3 Conclusions de l'étude et conséquences du défaut.....	250
IV.4 Défauts d'oxydation.....	251
IV.4.1 Sources du défaut.....	251
IV.4.1.1 Conditions nécessaires.....	252
IV.4.1.2 Zones du procédé concernées.....	252
IV.4.2 Protocoles de synthèse et de caractérisations.....	254
IV.4.2.1 Protocole de synthèse des défauts.....	254
IV.4.2.2 Protocole de caractérisation des défauts.....	256
IV.4.3 Hypothèses et résultats primaires.....	259
IV.4.3.1 Hypothèses.....	259
IV.4.3.2 Evolution de la cristallinité avec l'oxydation.....	261
IV.4.3.3 Evolution de la masse volumique.....	262
IV.4.3.4 Evolution des propriétés mécaniques.....	264
IV.4.4 Modèles de prédiction du degré d'oxydation.....	265
IV.4.4.1 Spectroscopie infrarouge.....	265
IV.4.4.2 Spectroscopie Raman.....	268
IV.4.4.3 Modèles de prédiction primaires.....	270

IV.4.4.4	Relations de corrélation avec le temps d'oxydation	273
IV.4.4.5	Modèles finaux de prédiction du temps d'oxydation.....	275
IV.4.5	Mécanisme d'oxydation à l'état visqueux.....	280
IV.4.5.1	Mécanisme chimique d'oxydation du PEBD visqueux.....	281
IV.4.5.2	Mécanisme général de l'oxydation du PEBD visqueux.....	282
IV.4.6	Applications, conclusions et perspectives de l'étude	283
IV.4.6.1	Applications des modèles en ligne	284
IV.4.6.2	Conséquences du défaut et conclusion de l'étude.....	285
IV.4.6.3	Perspectives de l'étude.....	286
IV.5	Retour sur le chapitre	288

<p>Chapitre V : Etude par spectroscopie Raman d'autres propriétés du PEBD291</p>

V.1	Contrôle de l'Indice de Fluidité par spectroscopie Raman	292
V.1.1	Modélisation post-mortem	293
V.1.2	Application en ligne du modèle post-mortem	295
V.1.3	Amélioration du modèle - conclusions.....	296
V.2	Dosage des additifs par spectroscopie Raman	296
V.2.1	Modélisation en laboratoire.....	297
V.2.1.1	Modèle de prédiction de l'agent glissant	297
V.2.1.2	Modèle de prédiction de l'agent anti-bloquant	299
V.2.2	Application en ligne des modèles de laboratoire.....	301
V.2.3	Reconstruction des modèles	301
V.2.3.1	Modèle de prédiction de l'agent glissant	302
V.2.3.2	Modèle de prédiction de l'agent anti-bloquant	305
V.2.4	Amélioration des modèles - conclusions.....	306
V.3	Mesure du Haze par spectroscopie Raman	306
V.3.1	Mise en œuvre des échantillons	307
V.3.1.1	Protocole expérimental	307
V.3.1.2	Sensibilité du protocole et gamme d'échantillons	307
V.3.2	Etudes préliminaires du haze	308
V.3.2.1	Relation entre le haze et l'indice de fluidité.....	308
V.3.2.2	Etude du haze durant une transition de grades	309
V.3.3	Modélisation.....	311
V.3.3.1	Modèle de prédiction	311
V.3.3.2	Interprétations.....	311
V.4	Retour sur le chapitre	312
	Conclusion générale	315
	Références bibliographiques.....	321
	Glossaire – Index	339
	Annexes	343

TABLE DES FIGURES

Figure 0.1 :	Première ligne de polyéthylène basse densité sur le site de Carling à son ouverture en 1970.....	21
Figure 0.2 :	Schéma récapitulatif de l'actuel contrôle continu at-line à Carling.....	22
Figure I.1 :	Représentation semi-développée de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène.....	29
Figure I.2 :	Evolution du mode de synthèse du polyéthylène.....	31
Figure I.3 :	Schéma de principe de l'autoclave du site de Carling.....	32
Figure I.4 :	Part de marché mondial pour le PEBD.....	36
Figure I.5 :	Evolution des volumes de ventes du PEBD, par segment de marché.....	37
Figure I.6 :	(a) Extrusion soufflage d'une gaine destinée à une application film et (b) schéma de principe.....	37
Figure I.7 :	Description d'une extrudeuse.....	38
Figure I.8 :	Représentation du rayon de giration.....	39
Figure I.9 :	(a) Représentation de la chaîne (P) et des défauts (O), (b) Mécanisme de reptation.....	40
Figure I.10 :	Types des germes cristallins : (a) germe primaire, (b) germe secondaire et (c) germe tertiaire.....	41
Figure I.11 :	Microstructures multi-échelles du PE.....	43
Figure I.12 :	(a) Maille orthorhombique du PE, (b) position des plans cristallins dans la maille.....	44
Figure I.13 :	Micrographies in-situ de la cristallisation isotherme et isobare du PE.....	45
Figure I.14 :	Suivi in situ par WAXS de l'inversion isotherme de phase du PE durant un recuit à 68,5 °C.....	45
Figure I.15 :	Modèle de solidification de Fischer pour les polymères semi-cristallins.....	47
Figure I.16 :	Carte morphologique des superstructures en fonction de M_w et T_c	49
Figure I.17 :	Modèle des micelles frangées.....	49
Figure I.18 :	Les différents types de superstructure selon la masse volumique du polymère.....	50
Figure I.19 :	(a) Représentation schématique d'une sphérolite, (b) Micrographie en lumière polarisée de sphérolites.....	51
Figure I.20 :	Distributions molaires et propriétés induites.....	52
Figure I.21 :	Conformation des macromolécules du PE en zigzag planaire.....	52
Figure I.22 :	(a, b) Evolution des modules complexes de Young et (c) du facteur d'amortissement en fonction de la température pour différents PE.....	53
Figure I.23 :	Variation de la masse volumique du PE en fonction du taux et de la nature des branchements courts.....	56
Figure I.24 :	Effet de la température sur la viscosité d'un polymère.....	58
Figure I.25 :	(a) Influence de la masse molaire sur des PE types et (b) des PE produit par Total.....	58
Figure I.26 :	Diffusion de la lumière au travers d'un film PE.....	59
Figure I.27 :	Illustration du Haze d'un film de PE.....	60
Figure I.28 :	Résistance du fondu (étirabilité) en fonction de la vitesse d'étirage de différents PE.....	61
Figure I.29 :	Parts des différents matériaux dans la production d'emballages.....	64
Figure I.30 :	Parts de marchés de Total pour le polyéthylène basse densité.....	65
Figure I.31 :	Micrographie d'un défaut type « pointe de flèche ».....	67
Figure I.32 :	Micrographies de défauts type « grains de riz ».....	68
Figure I.33 :	Micrographies de défauts de réticulation.....	69
Figure I.34 :	(a) Illustration de la couche de protection et (b) illustration de la solubilisation des couches protectrices dans les capacités du procédé.....	69
Figure I.35 :	Illustration (a) des défauts de coupe et (b) des cheveux d'ange.....	70
Figure I.36 :	(a) Micrographie d'un défaut d'oxydation avant le test de fusion et (b) après ; (c) détail d'un oxydé et (d) point noir.....	71
Figure I.37 :	Micrographies de fibres présentes dans un film de PE.....	72
Figure I.38 :	Déformations de surface observées pour des extrudats émergeant d'une filière capillaire.....	73
Figure I.39 :	Déformations de volume observées pour des extrudats émergeant d'une filière capillaire.....	74
Figure I.40 :	Domaines de prépondérance des décompositions unimolaire et bimolaire des hydroperoxydes.....	76
Figure I.41 :	Variation de l'allongement à la rupture et de la concentration en groupements carbonyles (CO) au cours du vieillissement à 80 °C de films de PEmD.....	80
Figure I.42 :	Différents types de contrôle du procédé.....	81
Figure I.43 :	Schéma du contrôle en boucle fermée.....	82
Figure I.44 :	Exemple de laboratoire de contrôle équipé par des équipements OCS.....	83
Figure I.45 :	(a) Montage expérimental et (b) mesures par DRX et spectroscopie Raman de la cristallinité d'un film extrudé de PEBD.....	84
Figure I.46 :	Appareil Lumaquitaine 1001 et 101 développé par Ho Dac.....	85
Figure I.47 :	Mesure de transparence de produits commerciaux par Lumaquitaine.....	86

Figure I.48 : (a) Fibres SiC Hi-Nicalon™ dans une matrice céramique de celsian ; (b) Réaction entre le dépôt de SiC/BN entourant des fibres HPZ™ et une matrice de celsian	87
Figure I.49 : Instrumentation d'une filière d'extrusion	89
Figure I.50 : Définition de la dispersion	90
Figure I.51 : Exemple d'une carte de contrôle	91
Figure I.52 : Exemple d'une boîte à moustaches	92
Figure I.53 : Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser	96
Figure I.54 : Schéma de principe d'un micro-spectromètre Raman	97
Figure I.55 : Nature des informations accessibles à partir de l'étude d'une bande de diffusion Raman	99
Figure I.56 : Décomposition classique du spectre de diffusion Raman des polymères	100
Figure II.1 : Distribution en masse de PEBD autoclave et tubulaire	108
Figure II.2 : (a) Compresseur primaire Ingersoll Rand, (b) Compresseur secondaire Burckhardt	113
Figure II.3 : Position du PEBD parmi les PE du groupe en terme de masse volumique	115
Figure II.4 : Vue d'ensemble du laboratoire de contrôle at-line de l'atelier PEBD de Carling	116
Figure II.5 : Schéma récapitulatif de l'actuel contrôle continu at-line	116
Figure II.6 : Tête d'un Melt Indexer P5	117
Figure II.7 : Pression et vitesse durant un cycle de fonctionnement du Melt-Indexer P5	118
Figure II.8 : Principe de la mesure du MFI par un Melt Indexer	122
Figure II.9 : Support ATR pour l'IRTF Nicolet IMPACT 410	123
Figure II.10 : (a) Binoculaire Motic et (b) principe de polarisation de la lumière	124
Figure II.11 : (a) Schéma de principe de la mesure du haze, (b) schéma du XL-211 Hazegard®	124
Figure II.12 : Montage de la balance hydrostatique	125
Figure II.13 : Dispositif de diffraction des rayons X Bragg Brentano $\theta/2\theta$ en réflexion	127
Figure II.14 : Dispositif de diffraction des rayons X aux petits et grands angles	128
Figure II.15 : Représentation schématique du principe de la diffraction des rayons X sur film plan et en transmission selon la méthode de Debye-Scherrer (WAXS)	128
Figure II.16 : (a) Schéma de thermogrammes des polymères cristallin et amorphe, (b) exemple du thermogramme du poly(éthylène) téréphtalate	129
Figure II.17 : Principe de la mesure en analyse thermique différentielle	130
Figure II.18 : Instrumentation du micro-spectromètre Raman LabRam Aramis™ utilisé pour les mesures de diffusion Raman post mortem	132
Figure II.19 : Schématisation du montage micro-spectromètre Raman et platine thermostatée	133
Figure II.20 : Spectromètre RXN1 et ses sondes d'analyses	135
Figure II.21 : Illustration du fonctionnement d'un réseau de transmission holographique	135
Figure II.22 : Exemple d'une boîte à moustaches utilisée à Carling	139
Figure II.23 : Recherche de la droite du meilleur ajustement	142
Figure II.24 : Illustration du principe de l'ACP	143
Figure II.25 : Illustration en spectroscopie d'une ACP	143
Figure II.26 : Illustration d'un résultat d'ACP – Diagramme des scores	145
Figure II.27 : Illustration d'un résultat de PLS – Valeurs prédites en fonction des valeurs vraies	145
Figure II.28 : Illustrations de résultats graphiques obtenus avec R-project	147
Figure III.1 : Résultats de spectroscopie d'absorption pour quatre des grades et un défaut de relargage	152
Figure III.2 : Signatures Raman des grades PEBD	153
Figure III.3 : Spectre Raman indexé d'un grade de PEBD	154
Figure III.4 : Evolution du spectre Raman du PEBD lors de son repos après production	157
Figure III.5 : Signature Raman de l'éthylène	158
Figure III.6 : Comparaison des spectres Raman du PE et de l'éthylène gazeux	158
Figure III.7 : Spectre Raman du butane théorique vs expérimental	159
Figure III.8 : Signatures Raman des amorceurs de réaction et du solvant	160
Figure III.9 : Spectres Raman de différentes concentrations en amorceur C2	160
Figure III.10 : Modèle PLS pour le dosage de C2 par spectroscopie Raman : (a) Droite de validation (b) Facteurs utilisés	161
Figure III.11 : Signatures Raman des additifs AG2 et ATB comparées à un PEBD	162
Figure III.12 : Signature Raman du Talc de Luzenac	162
Figure III.13 : Signature Raman de l'huile HP comparée à la signature d'un PEBD	163
Figure III.14 : Photo du montage Raman-Température au sein de l'Aramis	164
Figure III.15 : Cartographie Raman en température du grade FE8000 Ech. 1 sur les zones : (a) 950-1550 cm^{-1} , (b) 1000-1150 cm^{-1} , (c) 1400-1500 cm^{-1}	166
Figure III.16 : Déconvolutions des bandes relatives aux liaisons C-C à : (a) température ambiante et (b) à 180 °C	167
Figure III.17 : Exemple de thermogramme du PEBD	168
Figure III.18 : Synthèse des résultats d'AED des huit grades sous forme de radar	170
Figure III.19 : Synthèse des résultats du comportement thermique par Raman et AED pour la phase cristalline des grades FE8000 et 1700MN18C	171

Figure III.20 : Comparaison du comportement thermique par Raman pour le grade 1700MN18C de la phase cristalline et amorphe.....	173
Figure III.21 : Résultats d'AMD pour trois grades de PEBD : (a) module complexe de Young, (b) facteur d'amortissement et leurs dérivées.....	174
Figure III.22 : Cartographie 2D en température de la zone spectrale relative aux bandes CH ₂ en cisaillement pour le grade 1700MN18C.....	175
Figure III.23 : Déconvolution et notation des bandes CH ₂ à température ambiante.....	177
Figure III.24 : Représentation des familles de CH ₂ selon la structure lamellaire du PEBD.....	179
Figure III.25 : Autre représentation schématique de la position des trois familles de liaisons CH ₂	179
Figure III.26 : Evolution relative de la proportion des familles de liaisons CH ₂ en fonction des différents grades.....	180
Figure III.27 : Représentation schématique des longueurs des lamelles cristallines et amorphes pour : (a) un grade visqueux et (b) un grade fluide.....	182
Figure III.28 : Détermination de la longueur des lamelles cristallines L _c par AED et DRX.....	183
Figure III.29 : (a) Diffractogrammes WAXS de trois grades de PEBD sur deux appareils différents, (b) représentation de Kratky avec la correction de Lorentz des signaux SAXS des trois grades.....	184
Figure III.30 : Prédiction du taux d'interphase en fonction de la pression réactionnelle par Raman.....	186
Figure IV.1 : Répartition des réclamations de clients pour des causes liées au PEBD.....	192
Figure IV.2 : Evolution annuelle des quatre classes de défauts de production pour le grade : (a) FE8000 et (b) 1700MN18C.....	194
Figure IV.3 : Synthèse 2011 des défauts de type S1 pour tous les grades.....	195
Figure IV.4 : Photographie du montage de l'analyse statistique par Raman.....	197
Figure IV.5 : Illustration des plages spectrales retenues pour l'étude statistique.....	198
Figure IV.6 : Comparaison de l'indice de fluidité (en haut) et du nombre de défauts S1 (en bas) des lots sélectionnés statistiquement pour représenter le grade FE8000.....	199
Figure IV.7 : Ensemble des spectres Raman prétraités sur la zone 1400-1520 cm ⁻¹ du grade LD0304 : lot B203U058 en bleu clair, lot B203U064 en bleu foncé, lot B202U205 en rouge.....	200
Figure IV.8 : Ensemble des spectres Raman prétraités sur la zone 1410-1424 cm ⁻¹ du grade LD0304 : lot B203U058 en bleu clair, lot B203U064 en bleu foncé, lot B202U205 en rouge.....	201
Figure IV.9 : Graphique des scores selon les facteurs (ou PC) PC3 vs PC2 pour les échantillons Qt1 (en bleu) et Qt3 (en rouge) du grade LD0304.....	202
Figure IV.10 : Facteurs un à trois calculés par ACP comparés à un spectre du grade LD0304.....	204
Figure IV.11 : (a) Ensemble des facteurs un des grades « film » comparé à un spectre du grade FE8000 et (b) à (e) comparaisons deux à deux.....	205
Figure IV.12 : Superposition des scores ACP des grades « film » : Qt1 en bleu, essai de répétabilité en jaune, Qt3 en orange, rouge et vert.....	207
Figure IV.13 : Prédiction des défauts S1 par Raman-PLS pour le grade FE8000 comparée aux mesures de Brabender.....	209
Figure IV.14 : Prédiction des défauts S1 par PLS pour le grade 1700MN18C comparée aux mesures de Brabender.....	210
Figure IV.15 : Coefficient de régression et facteurs un à quatre calculés par PLS pour le grade 1700MN18C.....	211
Figure IV.16 : Scores ACP des facteurs un et deux de l'essai de répétabilité du grade FE8000.....	212
Figure IV.17 : Facteurs un et deux de l'ACP de répétabilité du grade FE8000.....	213
Figure IV.18 : Schéma du mécanisme de formation des défauts de relargage.....	216
Figure IV.19 : Standard de transitions entre grades en bleu et lors des démarrages en rouge.....	217
Figure IV.20 : Spectres bruts des échantillons de la simulation des transitions sur la zone 1400-1500 cm ⁻¹	220
Figure IV.21 : Graphique des scores selon les facteurs (ou PC) PC2 vs PC3 pour tous les échantillons de la simulation des transitions.....	220
Figure IV.22 : Facteurs un à trois calculés par ACP comparés à un spectre moyen du grade LA0710.....	222
Figure IV.23 : Illustration de l'interprétation des facteurs deux et trois de l'ACP sur le graphique des scores.....	223
Figure IV.24 : Evolution du nombre de défauts mesuré par Brabender au cours de la simulation des transitions.....	225
Figure IV.25 : Evolution de l'indice de fluidité durant la transition.....	227
Figure IV.26 : Evolution de la transparence et du nombre de défauts S1 à S4 durant la transition.....	229
Figure IV.27 : Photographies du montage en ligne de la sonde Raman PhAT en mars 2011.....	231
Figure IV.28 : Graphiques des scores selon les facteurs (ou PC) : (a) PC4 vs PC1, (b) PC2 vs PC3, (c) PC2 vs PC4, (d) PC3 vs PC4, lors de la transition LD0304-LA0710 du 15 mars 2011.....	232
Figure IV.29 : Facteurs un à quatre calculés par ACP comparés à un spectre moyen du grade LA0710.....	234
Figure IV.30 : Aspect du film extrudé du grade LD0304 (a) jusqu'au grade LA0710 (f) en passant par des mélanges intermédiaires (b) à (e).....	236
Figure IV.31 : Micrographies présentant l'évolution de la transition et la quantité de défauts correspondante.....	237
Figure IV.32 : Micrographie d'un défaut de réticulation synthétisé en laboratoire.....	242
Figure IV.33 : Micrographies après le test de refusion de défauts de réticulation synthétisés (a et b) et de production (c et d) en lumière polarisée par transmission (a à c) et en réflexion (d).....	243
Figure IV.34 : Spectres IR prétraités sur les zones étudiées pour les défauts de réticulation d'un diamètre supérieur à 600 µm (en rouge), entre 300 et 600 µm (en vert) et une référence (en bleu).....	245
Figure IV.35 : Prédiction du diamètre des défauts de réticulation par IRTF et PLS.....	246

Figure IV.36 : Coefficient de régression et facteurs un à huit calculés par PLS pour les défauts de réticulation comparés au spectre de référence	247
Figure IV.37 : Abaque provisoire de la prédiction du diamètre des défauts réticulés de production par ATR.....	248
Figure IV.38 : Cartographie par points par spectroscopie Raman d'un défaut réticulé.....	249
Figure IV.39 : Spectres Raman en cinq points d'un défaut réticulé comparé à un spectre de LD0304	249
Figure IV.40 : Photographie de galettes de PEBD oxydées à 150 °C dans le four entre 508 et 15 h.....	254
Figure IV.41 : Photographie de quelques disques de PEBD oxydés à 150 °C dans l'étuve entre 10 et 591 h	255
Figure IV.42 : Cycles de température réalisés en AED	258
Figure IV.43 : Photographie d'une éprouvette sous traction de PEBD oxydé.....	258
Figure IV.44 : Structure du PEBD à l'état visqueux : réticulation (cercle bleu), branchement (cercle vert)	259
Figure IV.45 : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps d'oxydation	261
Figure IV.46 : Thermogrammes de trois échantillons oxydés entre 0 et 591 h et d'une référence.....	262
Figure IV.47 : Evolution de la masse volumique en fonction du temps d'oxydation.....	263
Figure IV.48 : Evolution du module de Young et de la limite d'élasticité de trois échantillons oxydés (de 24 à 144 h) et de la référence.	264
Figure IV.49 : Spectres infrarouges-ATR de trois échantillons oxydés (de 4 à 591 h) et du disque de référence sur toute la gamme spectrale	265
Figure IV.50 : Spectres infrarouges-ATR de trois échantillons oxydés (de 4 à 591 h) et du disque de référence sur la gamme spectrale 690-750 cm ⁻¹	266
Figure IV.51 : Evolution des indexa normalisés des fonctions cétone, ester, « 1775 » et alcène au cours de l'oxydation	267
Figure IV.52 : Spectres Raman de trois échantillons oxydés (de 16 à 591 h) et de l'échantillon 6 du grade FE8000	268
Figure IV.53 : Déconvolution des spectres Raman d'échantillons oxydés (a) 16 h et (b) 144 h et du disque de référence	269
Figure IV.54 : Comparaison des spectres Raman selon (a) le temps ou (b) la profondeur d'oxydation	269
Figure IV.55 : (a) Résultat de prédiction de la profondeur d'oxydation pour tous les spectres et (b) micrographie de la tranche de la galette analysée	271
Figure IV.56 : Résultat de prédiction corrigée de la profondeur d'oxydation pour une cartographie.....	271
Figure IV.57 : Prédiction de l'ester index par spectroscopie Raman et PLS.....	272
Figure IV.58 : Corrélation entre la profondeur et le temps d'oxydation	273
Figure IV.59 : Corrélation entre l'ester index en intensité et le temps d'oxydation.....	275
Figure IV.60 : Modèles de prédiction du temps d'oxydation par le biais (a) de la profondeur et (b) de l'ester index avec délimitations des faibles (bleu), moyennes (orange) et fortes (rouge) oxydations.....	276
Figure IV.61 : Coefficient de régression et facteurs calculés par PLS pour la modélisation des défauts d'oxydation via la profondeur, comparés au spectre de référence (disque 0 h).....	277
Figure IV.62 : Coefficient de régression et facteurs calculés par PLS pour la modélisation des défauts d'oxydation via l'ester-index, comparés au spectre de référence (disque 0 h).....	278
Figure IV.63 : Interprétation des scores selon les facteurs un et deux par la déconvolution des spectres Raman d'oxydation.....	279
Figure IV.64 : Réactions des fonctions carbonyles créées par l'oxydation	281
Figure IV.65 : Mécanisme général d'oxydation du PEBD visqueux	282
Figure IV.66 : Photographie de granulés oxydés par le procédé de fabrication	284
Figure IV.67 : Application des modèles à un défaut film en ligne : (a) Micrographie du défaut et prédiction du temps d'oxydation via le modèle (b) en profondeur et (c) de l'ester index	285
Figure V.1 : Modèle de laboratoire de prédiction de l'indice de fluidité pour tous les grades.....	293
Figure V.2 : Coefficient de régression et facteurs un à cinq calculés par PLS comparés au spectre de référence du grade 1200MN18C.....	294
Figure V.3 : Prédiction de l'indice de fluidité d'échantillons en ligne avec le modèle de laboratoire	295
Figure V.4 : Modèle de laboratoire de prédiction de la concentration en AG2.....	297
Figure V.5 : Coefficient de régression et facteurs un à trois calculés par PLS comparés au spectre de l'erucylamide (agent glissant)	298
Figure V.6 : Modèle de laboratoire de prédiction de la concentration en ATB	299
Figure V.7 : Coefficient de régression et facteurs un à trois calculés par PLS comparés au spectre du talc (agent anti-bloquant)	300
Figure V.8 : Prédiction sur des échantillons en ligne avec les modèles de laboratoire de la concentration en (a) AG2 et (b) ATB.....	301
Figure V.9 : Modèle en ligne de prédiction de la concentration en AG2	302
Figure V.10 : (a) Prédiction de la concentration en AG2 par l'analyseur NIRS et notre modèle Raman au cours du temps et (b) synthèse statistique des prédictions	303
Figure V.11 : Coefficient de régression et facteurs un à trois calculés par PLS pour la modélisation de la concentration en agent glissant, comparés aux spectres du grade FE8000 et de l'agent glissant pur	304
Figure V.12 : Modèle en ligne de prédiction de la concentration en ATB	305
Figure V.13 : Relation entre haze et indice de fluidité.....	309
Figure V.14 : Evolution du haze durant une transition 1200MN18C-1700MN18C.....	310
Figure V.15 : Résultat de prédiction du haze par spectroscopie Raman pour tous les grades de Carling	311

Figure VI.1 : Montage trans-Raman sur film.....	319
Figure VII.1 : Graphiques des scores selon les facteurs (ou PC) : (a) PC2 vs PC1 et (b) PC3 vs PC1 pour les échantillons Qt1 (en bleu) et Qt3 (en rouge) du grade LD0304.....	358
Figure VII.2 : Graphique des scores selon les facteurs deux et un pour les échantillons Qt1 (en bleu), référence (en vert) et Qt3 (en orange) du grade 1022FH24.....	359
Figure VII.3 : Graphique des scores selon les facteurs deux et trois pour les échantillons Qt1 (en bleu) et Qt3 (en rouge et orange) du grade 1700MN18C.....	359
Figure VII.4 : Graphiques des scores selon les facteurs (ou PC) : (a) PC2 vs PC1, (b) PC3 vs PC1 pour tous les échantillons de la simulation des transitions.....	360
Figure VII.5 : Graphiques des scores selon les facteurs (ou PC) : (a) PC2 vs PC et (b) PC3 vs PC1 lors de la transition LD0304-LA0710 du 15 mars 2011.....	361
Figure VII.6 : Comparaison des signatures infrarouges sur trois zones spectrales de granulés de référence, avant décomposition et au redémarrage de la ligne et d'un défaut réticulé sur film.....	366

TABLE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Tableau des énergies de liaison possibles dans un PE.....	55
Tableau I.2 : Propriétés optiques caractéristiques du PEBD.....	60
Tableau I.3 : Ordre de grandeur des principales propriétés mécaniques du PEBD.....	63
Tableau I.4 : Tableau récapitulatif des relations structure/propriétés.....	63
Tableau I.5 : Tableau récapitulatif des relations procédé/propriétés.....	63
Tableau II.1 : Principaux paramètres des grades de Carling.....	109
Tableau II.2 : Applications des grades de Carling.....	110
Tableau II.3 : Autres propriétés applicatives des grades de Carling.....	110
Tableau II.4 : Liste des amorceurs de réaction des PEBD de l'usine de Carling.....	112
Tableau II.5 : Principales caractéristiques du Melt-Indexer Porpoise®.....	117
Tableau II.6 : Principales caractéristiques de l'équipement Brabender®.....	120
Tableau II.7 : Définition des tailles de défauts mesurées par Brabender.....	120
Tableau II.8 : Zones spectrales utilisées par NIRS pour le dosage de l'agent glissant (AG2) et de l'agent anti-bloc (ATB) ..	121
Tableau II.9 : Récapitulatif des mesures effectuées en ligne actuellement à Carling.....	121
Tableau II.10 : Principales caractéristiques du spectromètre IR IMPACT 400.....	123
Tableau II.11 : Principaux paramètres de mesures en DRX.....	127
Tableau II.12 : Rampes de température majoritairement utilisées en AED.....	130
Tableau II.13 : Constat actuel des mesures de propriétés par les techniques d'analyse et potentiel de la spectroscopie Raman.....	136-137
Tableau II.14 : Outils de la chimiométrie.....	141
Tableau II.15 : Grandeurs chimiométriques utilisées par OPUS.....	146
Tableau III.1 : Liste des principales bandes de vibration Raman du PEBD.....	155
Tableau III.2 : Principaux modes de vibrations.....	155
Tableau III.3 : Conditions opératoires de l'analyse en température du PEBD.....	165
Tableau III.4 : Programme de température de l'étude en AED.....	168
Tableau IV.1 : Paramètres du modèle de prédiction des défauts S1 par Raman-PLS pour le grade FE8000.....	208
Tableau IV.2 : Paramètres du modèle de prédiction des défauts S1 par Raman-PLS pour le grade 1700MN18C.....	210
Tableau IV.3 : Transitions simulées sur l'extrudeuse B40.....	218
Tableau IV.4 : Signification des couleurs utilisées en termes d'indice de fluidité, défauts et d'évènements.....	228
Tableau IV.5 : Valeurs des énergies de rupture de différentes liaisons.....	260
Tableau V.1 : Liste des échantillons utilisés pour la modélisation du haze et valeurs et écart-types mesurées.....	308
Tableau VI.1 : Légende des tableaux VI.2 à VI.4.....	318
Tableau VI.2 : Résultats et perspectives de la thèse vis-à-vis des objectifs.....	318
Tableau VI.3 : Autres résultats de la thèse.....	318
Tableau VI.4 : Critères / exigences du capteur.....	318

INTRODUCTION GENERALE

Le polyéthylène est la polyoléfine la plus anciennement préparée industriellement. Fabriqué accidentellement en 1933 par la société ICI en étudiant la réaction de l'éthylène sur le benzaldéhyde à 180°C et 1400 bars, le polyéthylène a connu ensuite un essor industriel mondial important. En France, les premières unités industrielles sont mises en service en 1954 par Ethylène Plastique (Levresse 1985). A Carling, les deux premières lignes de Polyéthylène Basse Densité (PEBD) apparaissent en 1970, figure 0.1, pour une capacité de 50 kT chacune.



Figure 0.1 : Première ligne de polyéthylène basse densité sur le site de Carling à son ouverture en 1970.

Jusqu'en 1972, pour assurer une production conforme aux attentes principalement en termes de transparence de films, les procédés de contrôle et les méthodes de mesure étaient d'emploi peu pratique et n'avaient pas permis des critères universellement acceptés. Les travaux de thèse de Nghia Ho Dac ont visé à mettre au point un procédé rapide permettant de mesurer de façon rigoureuse la transparence, ceci afin de contrôler la qualité des films produits et d'améliorer les méthodes de soufflage et de tirage des gaines. Dans ce but, deux appareils ont été mis au point et installés à l'usine de polyéthylène de Mont, basés sur le principe du filtrage des fréquences spatiales et baptisés sous le nom de Lumaquitaine (Ho Dac 1972). Ces machines constituaient aussi le socle de contrôle du laboratoire Qualité de Carling.

Deux décennies après, de 1992 à 1995, ce sont les équipements automatiques de marque Brabender® qui sont mis en place dans le laboratoire de contrôle sous la responsabilité du

Dr Ho Dac. L'équipement composé d'une extrudeuse de film à plat, d'un dispositif photodiodes de mesure de transparence et des défauts film et d'un micro-ordinateur de commande et de mémorisation des données est couplé à deux autres appareils. Le premier, un Melt-Indexer, qui permet de mesurer la viscosité du produit de manière continue et le deuxième, un spectromètre proche-infrarouge, qui mesure la quantité d'additifs incorporés dans certains grades.

Ce travail de thèse s'inscrit donc dans cette continuité en cherchant à compléter toutes les études menées par le passé. Motivé par le souci constant de progrès dont font preuves les équipes de Carling, ce projet est aussi le résultat d'une grande concurrence avec de nombreux polymères dont le PEBD souffre aujourd'hui. En particulier, l'apparition du Polyéthylène Basse Densité Linéaire est venue contrarier l'évolution des lignes de production de PEBD. Pour rester compétitif et conquérir de nouveaux marchés, l'objectif de ces travaux est alors de repenser complètement le contrôle continu habituellement effectué sur un produit extrudé tel un film (figure 0.2) pour le réaliser directement sur un granulé. Les apports seraient alors multiples puisqu'aucune transformation de matière ne serait nécessaire ce qui engendrerait une plus grande réactivité du contrôle, des gains en terme de production et de maintenance d'appareils. De plus, aujourd'hui aucune machine de contrôle n'est capable de classifier et quantifier tous les types de défauts que la fabrication de PEBD entraîne ; ce qui a pour conséquence la dévalorisation de certaines productions. L'enjeu d'un nouveau contrôle serait de mieux connaître les productions afin d'améliorer les orientations client.

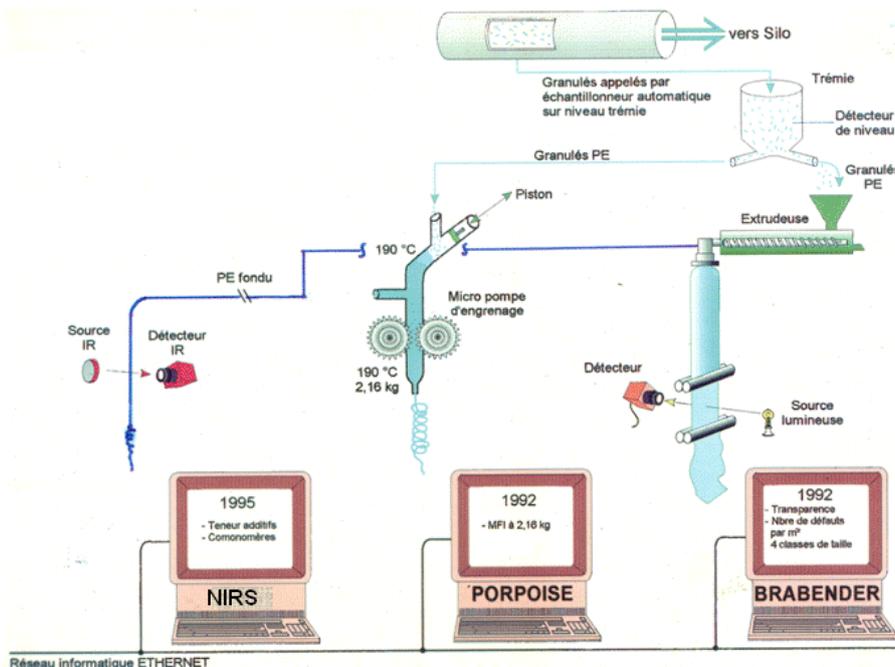


Figure 0.2 : Schéma récapitulatif de l'actuel contrôle continu at-line à Carling.

Par conséquent, la plate-forme de Carling – Saint-Avoid de Total, l'un des principaux producteurs mondiaux de PEBD, a choisi de faire évoluer son laboratoire Qualité vers une technologie en plein essor actuellement, à savoir la spectroscopie Raman dont le Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS) a une grande expérience.

L'objectif de notre étude consiste à montrer la faisabilité de l'utilisation de l'outil Raman pour la caractérisation du produit, des défauts qui apparaissent lors de la fabrication et le contrôle in-situ de fabrication sur granulés.

Ainsi, ce manuscrit débute par un résumé des éléments bibliographiques, au chapitre I, pertinents pour comprendre le contexte de l'étude, à la fois industriel et académique. Nous verrons principalement le polyéthylène, de sa synthèse à son utilisation puis le contrôle en ligne de polymères et comment la spectroscopie Raman se place dans ce domaine. Cette technique sera également présentée en détails.

Dans le chapitre II, nous nous attacherons à présenter les matériaux utilisés dans le cadre de notre étude et l'ensemble des techniques expérimentales utilisées à la fois at-line et off-line à Carling ainsi que les techniques nouvelles et en particulier la spectroscopie Raman et enfin les outils statistiques sans lesquels l'étude n'aurait pu être menée.

Le chapitre III quant à lui, aborde l'approche exploratoire qui a été faite sur le PEBD par la spectroscopie Raman, afin de déterminer les différentes signatures et le comportement thermique du matériau. Une attention particulière a été portée sur les bandes CH₂ du PEBD et les possibilités de distinction des grades.

Le chapitre IV est en quelque sorte le cœur du sujet, car il retrace l'identification et la quantification des défauts de production du PEBD, ce qui représente un résultat majeur pour l'industriel.

Le chapitre V est connexe au précédent et est consacré aux autres propriétés étudiées du PEBD.

Enfin en conclusion, la synthèse de ce travail sera réalisée, en démontrant la faisabilité de l'outil Raman pour les objectifs énoncés précédemment par la mise au point d'un démonstrateur in-situ sur granulés dont le détail sera donné dans les annexes.

CHAPITRE I : CONTEXTES INDUSTRIEL ET SCIENTIFIQUE DE L'ETUDE

Avant propos.....	28
I.1 Le Polyéthylène : de sa synthèse à son utilisation	28
I.1.1 Présentation, Synthèse et Mise en forme	28
I.1.1.1 Introduction au polyéthylène.....	28
I.1.1.2 Synthèse industrielle du polyéthylène	29
I.1.1.2.1 Historique industriel et types de polyéthylène	29
I.1.1.2.2 Le procédé autoclave de Total à Carling.....	31
I.1.1.2.3 Réactions de polymérisation en chaine.....	33
I.1.1.3 Mise en forme du polyéthylène	36
I.1.2 Morphologie et Structure multi-échelle du PEBD	38
I.1.2.1 Morphologie du PEBD lors de la cristallisation	38
I.1.2.1.1 Conformation des chaines dans le fondu	38
I.1.2.1.2 Principe de la cristallisation	40
I.1.2.1.2.1 La germination	40
I.1.2.1.2.2 La croissance cristalline ou Théorie de Lauritzen-Hoffman.....	41
I.1.2.1.3 Influence de la trempe sur la structure	42
I.1.2.2 Structure multi-échelle du PEBD	43
I.1.2.2.1 Présentation des microstructures	43
I.1.2.2.2 Le Cristal à l'échelle molaire	43
I.1.2.2.3 Les lamelles.....	46
I.1.2.2.3.1 Lamelles cristallines	46
I.1.2.2.3.2 Lamelles amorphes	46
I.1.2.2.4 L'interphase	47
I.1.2.2.5 Les agrégats cristallins à l'échelle mésoscopique.....	48
I.1.3 Caractéristiques, Propriétés et Applications du PEBD.....	51
I.1.3.1 Paramètres molaires induits par la synthèse	51
I.1.3.2 Relaxations dans le PEBD.....	53
I.1.3.2.1 La relaxation γ	53
I.1.3.2.2 La relaxation β	53
I.1.3.2.3 La relaxation α	54
I.1.3.3 Caractéristiques physiques.....	54
I.1.3.3.1 Interactions molaires et cohésion	54
I.1.3.3.2 Cristallinité et fusion.....	55
I.1.3.3.2.1 Cristallinité par densitométrie	55
I.1.3.3.2.2 Cristallinité par DRX	56

I.1.3.3.2.3	Cristallinité par AED	56
I.1.3.4	Propriétés applicatives	57
I.1.3.4.1	Indice de fluidité	57
I.1.3.4.2	Propriétés optiques (transparence, brillance, haze)	59
I.1.3.4.3	Masse volumique / densité	60
I.1.3.4.4	Etirabilité.....	61
I.1.3.4.5	Propriétés mécaniques	62
I.1.3.4.6	Relations structures – procédé – propriétés applicatives	63
I.1.3.5	Applications principales du PEBD	64
I.1.4	Polyéthylène & Défauts	65
I.1.4.1	Les défauts de fabrication	66
I.1.4.1.1	Défauts de relargage.....	66
I.1.4.1.2	Défauts d'humidité et de dégazage.....	67
I.1.4.1.3	Défauts de réticulation	68
I.1.4.1.4	Défauts d'oxydation.....	70
I.1.4.1.5	Pollutions externes	71
I.1.4.2	Les défauts de mise en œuvre.....	72
I.1.4.2.1	Déformations en surface	73
I.1.4.2.2	Déformations en volume	74
I.1.4.3	Le vieillissement thermique	74
I.1.4.3.1	Mécanisme général de thermo-oxydation	75
I.1.4.3.2	Etapes du mécanisme	75
I.1.4.3.2.1	L'amorçage	75
I.1.4.3.2.2	La propagation	76
I.1.4.3.2.3	La terminaison.....	76
I.1.4.3.2.4	Les réactions de Norrish pour la photo-oxydation	77
I.1.4.3.3	Cinétique d'oxydation du polyéthylène.....	78
I.1.4.3.4	Caractérisation de l'oxydation du polyéthylène.....	78
I.1.4.3.5	Modification des propriétés d'usage.....	79
I.2	Contrôle en ligne de polymères	81
I.2.1	Type de contrôles en ligne.....	81
I.2.2	Machines de contrôles en ligne.....	82
I.2.3	Applications au PE	84
I.2.4	Historique du contrôle en ligne dans l'usine de Carling.....	85
I.2.5	La spectroscopie Raman pour divers contrôles.....	87
I.2.6	Les statistiques dont la chimiométrie : les alliées du contrôle.....	89
I.2.6.1	Principaux outils statistiques dans l'industrie	89
I.2.6.1.1	Types de contrôles statistiques industriels.....	89
I.2.6.1.2	Maîtrise Statistique des Processus	90
I.2.6.1.3	Carte de contrôle	91
I.2.6.1.4	Boîtes à moustaches.....	92
I.2.6.2	Usage de la chimiométrie dans l'industrie	93
I.3	La spectroscopie Raman : une technique non-destructive en plein essor.....	94
I.3.1	Historique de la technique	94
I.3.1.1	La découverte par Chandrashekhara Venkata Râman	94

I.3.1.2	Le développement de la technique	95
I.3.2	Présentation et Principe	95
I.3.2.1	Présentation	95
I.3.2.2	Principe	95
I.3.3	Structure et Instrumentation	97
I.3.4	Application aux polymères	98
I.3.4.1	Avantages de la technique pour les polymères	98
I.3.4.2	Interprétation physico-chimique d'une bande Raman pour un polymère	98
I.3.4.2.1	Position et espèces chimiques.....	99
I.3.4.2.2	Décalage et contraintes	99
I.3.4.2.3	Intensité et concentration	99
I.3.4.2.4	Largeur à mi-hauteur et désordre structural.....	100
I.3.4.3	Modes de vibrations	100
I.3.4.3.1	Les modes externes	100
I.3.4.3.2	Les modes internes de déformation et d'élongation	101
I.3.4.3.3	Les modes d'interactions	101
I.4	Retour et bilan sur la bibliographie	102

AVANT PROPOS...

Durant ces soixante dernières années, de nombreux procédés de synthèse du polyéthylène ont été développés pour conduire à une grande plage de matériaux ayant des propriétés bien spécifiques. En effet, l'architecture chimique obtenue par ces procédés contrôle directement les propriétés rhéologiques et physiques du matériau. En général, sa structure branchée et semi-cristalline lui confère une souplesse surprenante, qui va imposer son domaine d'application dans les produits souples. Toutefois, lors de la production et la mise en œuvre du polyéthylène, des défauts peuvent subvenir et c'est en partie pourquoi le contrôle du matériau s'est largement développé et diversifié dans l'industrie. L'état de l'art dans ce domaine est très riche et la technique de la spectroscopie Raman s'avère de plus en plus adaptée pour répondre à cet enjeu.

Dans cette partie, nous présentons l'état de l'art du polyéthylène, de ses principaux modes de polymérisation à son utilisation en passant par une description structurale et des caractéristiques de ce matériau. Par la suite, nous décrirons les principales techniques de contrôle en ligne des polymères existantes actuellement pour conclure sur les avancées de la spectroscopie Raman dans ce domaine.

I.1 LE POLYETHYLENE : DE SA SYNTHÈSE A SON UTILISATION

Le polyéthylène basse densité (PEBD) est un thermoplastique dit de commodité de par ses utilisations mais également sa simplicité et son moindre coût de fabrication. Outre une minimisation des défauts, pour une application donnée le polyéthylène doit avoir les propriétés requises donc une microstructure adéquate et par conséquent un mode de synthèse spécifique.

I.1.1 PRESENTATION, SYNTHÈSE ET MISE EN FORME

I.1.1.1 Introduction au polyéthylène

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

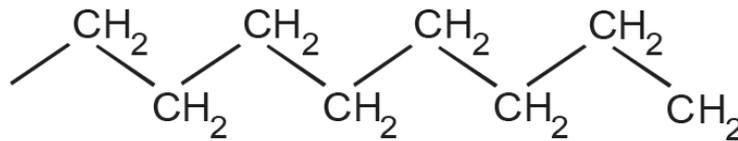


Figure I.1 : Représentation semi-développée de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène.

Le polyéthylène est le principal dérivé de l'éthylène avec une part de près de 60 %, viennent ensuite l'oxyde d'éthylène, l'éthylbenzène... En 2011, près de 30 % de la production totale de plastique est du polyéthylène soit 77 millions de tonnes (PlasticsEurope 2012). Ceci, en raison de son faible coût de fabrication et de ses propriétés physiques et mécaniques compatibles avec de nombreuses applications de la vie courante (Rault 2002). En effet, ce polymère permet une mise en forme généralement aisée (extrusion, injection), possède d'excellentes propriétés d'isolation électrique et de résistance aux chocs et présente une grande inertie chimique et biologique (contact alimentaire). Enfin, bien que le PE soit recyclable thermomécaniquement, le devenir des objets de PE en fin de vie reste encore la valorisation thermique pour une part majeure de la production.

I.1.1.2 Synthèse industrielle du polyéthylène

I.1.1.2.1 Historique industriel et types de polyéthylène

La première synthèse à l'échelle industrielle de ce matériau est réalisée en mars 1933 par la société anglaise ICI dans le cadre d'un programme de R&D sur les réactions à haute pression avec un équipement mis au point par le Pr. Michels à Amsterdam. L'histoire veut que l'expérience décisive ait dû sa conclusion au hasard : le réacteur contenait de l'éthylène à 180 °C sous 1400 bar, la pression s'est mise à baisser par suite d'une fuite. Pour compenser cette perte, ils ont injecté de l'éthylène qui se trouvait contenir suffisamment d'oxygène pour initier la réaction. En septembre 1939, la première unité de petite taille (300 t/an) démarrait. Ce produit servit essentiellement pour les câbles sous-marins et le matériel haute fréquence (utilisation dans les premiers radars).

Le procédé utilisé est fondé sur une polymérisation radicalaire de l'éthylène à haute pression conduisant à des chaînes ramifiées. Cette réaction de polymérisation consiste à faire réagir simultanément de l'éthylène avec divers comonomères (acétate de vinyle, esters acryliques...). Suivant le comonomère choisi, le matériau possède des propriétés particulières: résistance au froid, adhérence sur divers supports... On obtient ainsi des copolymères ou des terpolymères statistiques. L'architecture macromoléculaire irrégulière résultant de cette technique a pour conséquence une cristallisation difficile du matériau qui est alors appelé polyéthylène à basse densité (PEBD) et représenté en Figure I.2a.

Un autre mode de synthèse du PE apparaît dans les années 1950 : la polymérisation par complexe de coordination. De nombreuses entreprises pétrochimiques déposent des brevets de synthèse sur la base de divers catalyseurs. En 1953, Ziegler dépose un brevet en collaboration avec Natta sur un catalyseur complexe $TiCl_4-AlR_3$ (AlR_3 étant un composé alkyle de l'aluminium). La synthèse de ce matériau est caractérisée par une polymérisation à basse pression des chaînes de polymère polymérisation par insertion de chaque unité monomère grâce aux sites stéréospécifiques actifs du catalyseur $TiCl_4-AlR_3$. On obtient ainsi des chaînes avec moins de branchements (donc plus linéaires) qui mènent à un matériau plus cristallin, illustré en Figure I.2b. D'autres systèmes à basse pression apparaissent comme les procédés Philips et Standard Oil qui utilisent respectivement des catalyseurs à base d'oxydes de chrome hexavalent et de molybdène. Les synthèses haute pression et basse pression sont, à cette époque, synonymes de PEBD et PEHD, respectivement.

Cependant, en 1979, CDF-Chimie met au point une méthode haute pression de production du PEHD avec un catalyseur Ziegler-Natta. En 1980, cette même société développe un autre type de polyéthylène selon le même procédé, un polymère linéaire contenant des ramifications courtes. Ces dernières sont produites par copolymérisation de l'éthylène avec des alphaoléfinés (propène, butène, octène...). Il est appelé polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL), Figure I.2c.

De nouveaux catalyseurs sont développés dans les années 1990 par Dow et Exxon. Ce sont les métallocènes qui ont la particularité d'assurer un meilleur contrôle de la dispersion des masses molaires, de la dispersion des comonomères le long de la chaîne et du degré de branchement long / branchement court d'un polyéthylène (Figure I.2d). Ces catalyseurs solubles (contrairement aux catalyseurs Ziegler-Natta qui sont supportés) sont des complexes organométalliques de Zr ou de Ti associés à du méthylaluminoxane. De même, contrairement aux catalyseurs Ziegler-Natta Natta où tous les sites ne sont pas stéréospécifiques, ils présentent un site actif unique à caractéristiques stériques et électroniques bien définies permettant d'amorcer facilement la polymérisation et de conduire à des polymères stéréoréguliers dans le cas des alpha-oléfinés. Ce procédé permet de produire de nombreux grades de PE allant d'un matériau de moyenne densité (PEMD) à un matériau de haute densité (PEHD). Grâce à ce nouveau mode de préparation, le PE est capable de répondre à des exigences techniques pointues et permet ainsi la fabrication de produits de haute technologie (tuyaux pour eau ou gaz résistant à de fortes pressions et à la fissuration, réservoirs d'essence pour automobile résistant à la chaleur et aux rayonnements...). Deux autres types de PE sont créés : le polyéthylène à bas poids molaire (PEBPM) et à l'inverse le polyéthylène à ultra haut poids molaire (PEUHPM).

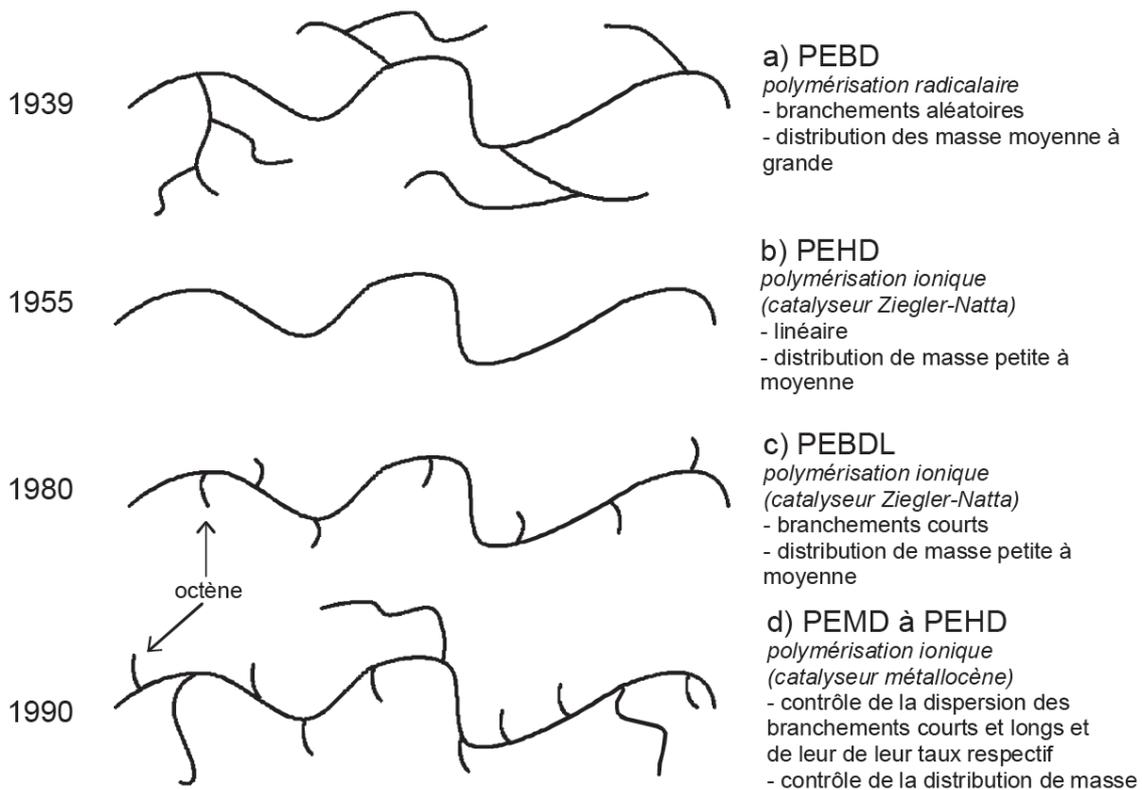


Figure 1.2 : Evolution du mode de synthèse du polyéthylène (Rault 2002).

L'architecture macromolaire des différents PE dicte les propriétés du matériau à l'état fondu (la rhéologie), ce qui influence le procédé de mise en forme, puis les propriétés mécaniques du produit fini (Trotignon, Dobraczinsky, Piperaud, Verdu 2006; Carrega, Agassant, Biron, Denizart 2006).

1.1.1.2.2 Le procédé autoclave de Total à Carling

On dénombre sur le site de Carling deux lignes de production de Polyéthylène Basse Densité (PEBD) sous Haute Pression. Ces lignes sont parmi les derniers autoclaves en fonctionnement en France. La production moyenne par ligne est de treize tonnes par heure pour le PEBD et cinq tonnes par heure pour les copolymères Ethylène Dérivés Acrylate (EDA). Sur le schéma de la Figure 1.3 suivante, on peut distinguer les principaux éléments constitutifs de la ligne de production, à savoir les compresseurs, le réacteur autoclave, le séparateur, la partie extrusion et enfin les silos de stockage.

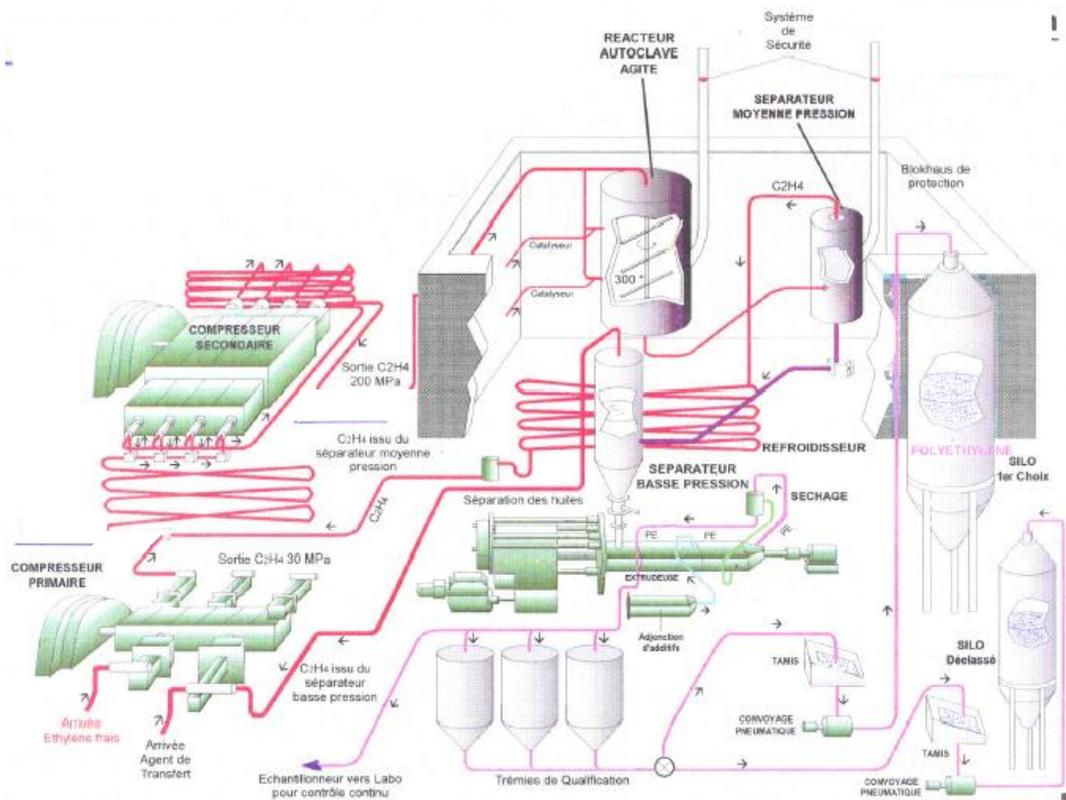


Figure I.3 : Schéma de principe de l'autoclave du site de Carling.

On peut remarquer également l'échantillonneur qui permet d'alimenter en continu le laboratoire d'analyses et qui permet ainsi d'interagir sur la production en amont, mais également de déterminer la qualité des lots produits et donc d'orienter le stockage des lots. Ce schéma permet simplement de comprendre en quoi le laboratoire Qualité est au centre de la production de polyéthylène à Carling et pourquoi il est nécessaire d'effectuer les contrôles en continu, afin de satisfaire les attentes des clients de Total avec un produit dont les caractéristiques sont maîtrisées.

L'éthylène frais, fourni par le vapocraqueur du site est stocké tout d'abord dans une réserve tampon à une pression de 12 bars. Ce gaz est successivement comprimé au travers de deux compresseurs placés en série pour atteindre la pression réactionnelle. Le compresseur primaire élève la pression à environ 250 bars puis le compresseur secondaire permet d'atteindre la pression réactionnelle comprise entre 1500 et 2000 bars. A l'aspiration de ce compresseur, l'agent de transfert (propène ou butane) est introduit ainsi que l'éthylène recyclé n'ayant pas réagi, issu du séparateur moyenne pression. L'introduction du gaz comprimé se fait ensuite en plusieurs points du réacteur auto-clave. Ce réacteur, dont le volume dépasse 1 000 litres, est muni d'un agitateur, d'électrodes étanches et de protections adéquates contre les surpressions (disques de rupture). La température (de 180 à 280 °C) est contrôlée en divers points du réacteur avec le débit des amorces injectés par des pompes volumétriques à haute pression. Le taux de conversion (éthylène polymérisé/éthylène introduit), de l'ordre de 22 %, est limité par la température maximale

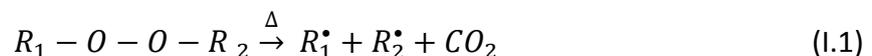
de sortie (environ 300 °C). Une première séparation gaz/polymère a lieu par détente, à 290 bars au sein du séparateur; l'éthylène qui n'a pas réagi est refroidi et recyclé à l'aspiration du compresseur secondaire. Le dégazage final se fait ensuite dans deux trémies d'extrusion, avec recyclage de l'éthylène résiduel vers le ballon d'entrée. Une petite partie du gaz recyclé est ramenée au vapocraqueur pour diluer les gaz inertes qui peuvent s'y accumuler (principalement le méthane et l'éthane). Le polymère fondu est repris dans une extrudeuse monovis, où l'on peut lui ajouter les agents glissants et antibloquants. Il est granulé (coupe à 230 °C sous l'eau), puis séché et dégazé dans les trémies d'attente avant stockage en vrac ou ensachage.

Les procédés autoclave et tubulaire sont deux modes de synthèse à haute pression qui se différencient par leur conception, les paramètres de synthèses et les propriétés du produit. Ainsi, le réacteur autoclave, agité en permanence, permet un mélange en retour parfait : le polymère est présent dans toute la zone réactionnelle, où il reste un temps relativement long (25 à 40 secondes). Par contre, dans le procédé tubulaire, le polymère n'est présent que dans la dernière partie du tube, où il ne demeure que quelques secondes (Gineste, Detournay, Leemans, Lagardère, Flacelière 2011). Le procédé autoclave permet également une meilleure polymolécularité et un taux de branchement supérieur.

1.1.1.2.3 Réactions de polymérisation en chaîne

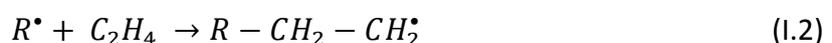
La polymérisation haute pression de l'éthylène obéit aux lois classiques de la polymérisation radicalaire, mais représente cependant un cas particulier. En effet, les conditions pratiques (pression et température) sont telles que les mesures cinétiques directes sont très délicates. De plus, un réacteur continu de polymérisation n'est jamais parfaitement homogène ; monomères et polymères ne sont pas toujours parfaitement miscibles, d'où des mécanismes différents dans les deux phases. Nous pouvons toutefois distinguer les étapes suivantes :

- Décomposition thermique de l'amorceur



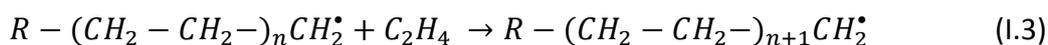
On crée par décomposition thermique des centres actifs, ou radicaux libres, qui vont alors pouvoir attaquer une molécule d'éthylène. Il est à noter que la cinétique d'homolyse (autodécomposition thermique) de l'amorceur est en général ralentie par la pression. Les amorceurs de réaction utilisés sont des peroxydes dont les spécifications sont résumées dans le tableau II.4 du chapitre II.

- Amorçage



La première molécule d'éthylène réagit sur le centre actif.

- Propagation



Les molécules d'éthylène réagissent par suite successivement avec le centre actif pour faire croître progressivement la chaîne. Il est à noter que la cinétique de cette réaction est fonction de la pression réactionnelle. Pour la suite, nous utiliserons la notation $\sim\sim$ pour représenter la chaîne molaire.

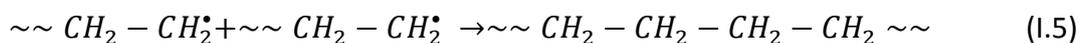
- Terminaison

Deux mécanismes sont possibles:

- La dismutation:



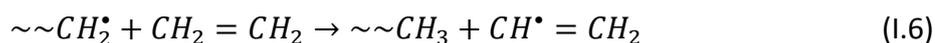
- La combinaison:



Selon les conditions de polymérisation, la proportion dismutation/recombinaison varie mais la dismutation reste prépondérante. Le processus de terminaison, disparition du centre actif, est un processus mineur (100 à 1000 transferts pour 1 terminaison) dont l'effet sur la structure du polymère est pratiquement négligeable. La longueur des chaînes est en effet réglée par les mécanismes de transfert et de dégradation des radicaux, détaillés ci-après.

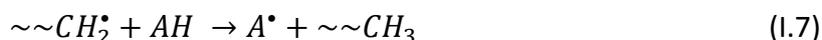
- Réactions de transfert

- Transfert au monomère



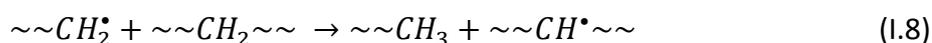
Ce processus est marginal sauf à température élevée.

- Transfert à l'agent de transfert AH:



Les agents de transfert qui sont utilisés, à savoir le propène et le butane à Carling, permettent de contrôler la longueur des chaînes. De manière générale, plus la température est importante et plus les chaînes seront courtes et donc l'Indice de Fluidité (IF) faible. De plus, une autre réaction de transfert est possible, entraînant la création de ramifications :

- Transfert au polymère:



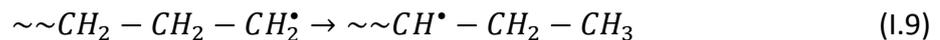
Les ramifications se créent par la propagation d'un branchement long à partir du nouveau site actif. Bien entendu, ce mécanisme est d'autant plus prépondérant que la température et la concentration en polymère (taux de conversion) sont plus élevées ainsi que le type et la

concentration en agent de transfert. La présence de branchements longs est caractéristique du PEBD, lui apporte une partie de ses propriétés particulières et rend difficile la connaissance exacte de sa structure. Enfin, d'autres réactions de transfert sont possibles, nous parlerons de réactions des macroradicaux.

- Réactions des macroradicaux

- Transferts internes:

- Transfert en β ou 1-3 :



On forme alors des branches courtes en C_2 .

- Transfert back-biting ou effet scorpion ou 1-5 :



Cette réaction est plus fréquente et on forme des branches courtes en C_4

- Dégradation thermique des radicaux:



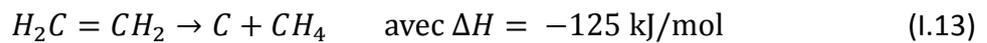
Cette réaction règle véritablement la masse molaire car, aux températures élevées ($> 200^\circ\text{C}$), chaque macroradical peut subir plusieurs centaines de fois cette dégradation avant terminaison et ainsi diminuer M_w .

Les radicaux secondaires, plus stables, donneront naissance à une insaturation du type vinyle. Les macromolécules de PEBD (dont la masse molaire moyenne va de 10 000 à 30 000) ne sont pas parfaitement linéaires et contiennent des impuretés de structure dont on mesure le taux:

- branchements courts (surtout en C_4) qui influent sur la cristallinité en perturbant la cristallisation: 10 à 25 CH_3 pour 1 000 CH_2 ;
- branchements longs qui affectent les propriétés élastiques à l'état fondu: 1 à 10 CH_3 pour 1 000 CH_2 ;
- insaturations, principalement de type vinylidène $> \text{C} = \text{CH}_2$: environ 1 par macromolécule.

- Décomposition de l'éthylène

Une concentration excessive en radicaux peut provoquer un emballement de la réaction. L'augmentation de température qui en résulte crée des radicaux par dégradation thermique du polymère présent. La réaction divergente conduit à la décomposition explosive de l'éthylène :



I.1.1.3 Mise en forme du polyéthylène

Dans le monde, le polyéthylène est utilisé de différentes manières car selon les propriétés du matériau, la mise en œuvre diffère.

Par exemple, le PEHD est utilisé à part égale en extrusion de film mais aussi en moulage par soufflage (27 % de part de marché). Le moulage par injection et l'extrusion de tuyaux et canalisations sont également deux marchés porteurs avec respectivement 20 et 12 % de parts de marché. A l'inverse, les PEBD sont très majoritairement utilisés pour le marché de l'extrusion des films d'emballage comme le montre la Figure I.4.

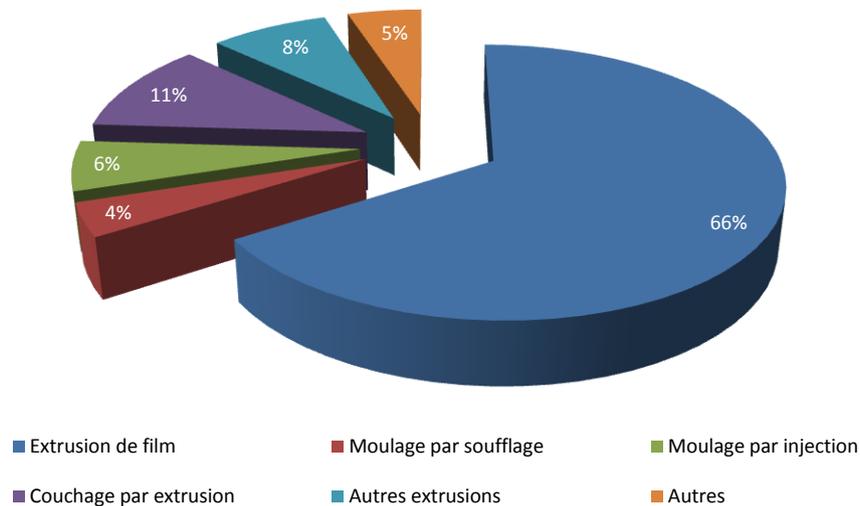


Figure I.4 : Part de marché mondial pour le PEBD (Huet 2007c).

La demande en PEBD représente au total 18 millions de tonnes avec la répartition que nous venons de voir. Toutefois, l'évolution des volumes de ventes du PEBD était en baisse fin mars 2012 quel que soit le segment de marché, comme le montre la Figure I.5.

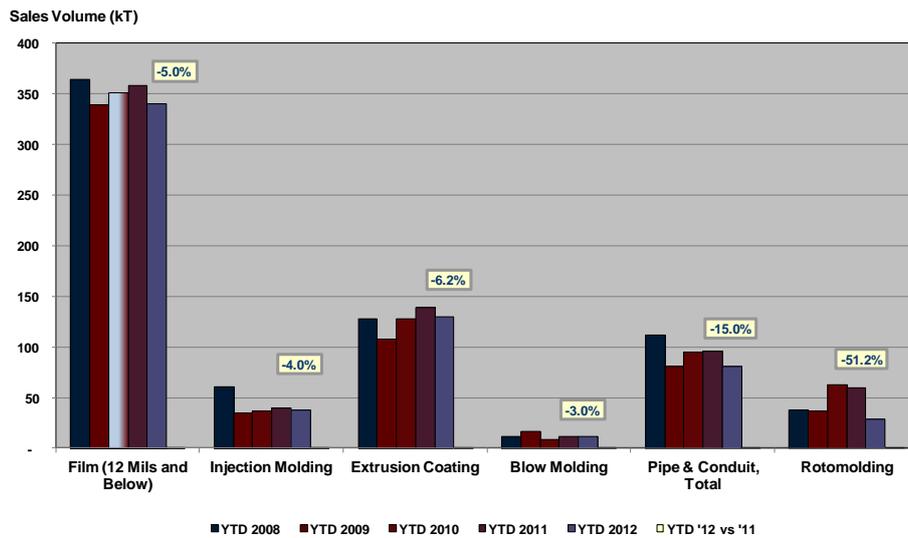


Figure I.5 : Evolution des volumes de ventes du PEBD, par segment de marché, (VERIS Consulting LLC 2011).

L'extrusion de films est réalisée essentiellement par extrusion soufflage. Nous allons nous intéresser par la suite uniquement à cette technique très répandue et dont on peut voir un exemple de transformation et le schéma de principe en Figure I.6.

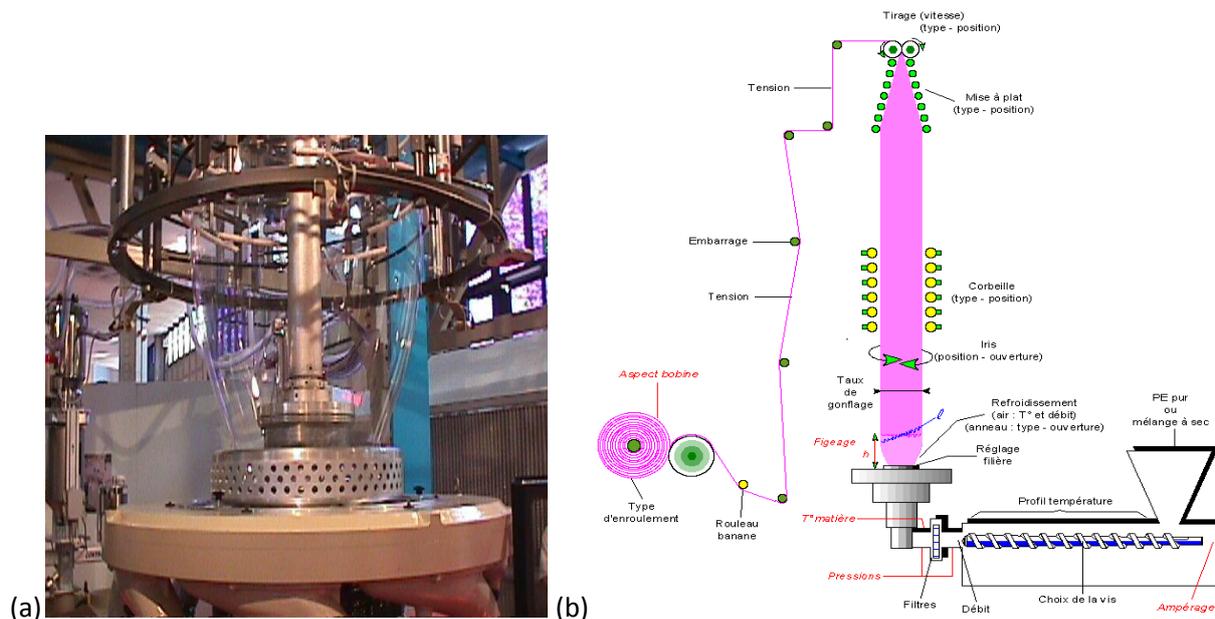


Figure I.6: (a) Extrusion soufflage d'une gaine destinée à une application film et (b) schéma de principe (Huet 2007d).

La matière est fondue et transportée au travers de l'extrudeuse pour ressortir par une filière annulaire. L'extrudeuse dont le détail est visible en Figure I.7, permet d'obtenir un débit régulier et amener le polymère à l'état fondu. Ensuite le tube extrudé est gonflé pour former une bulle qui est entraînée et refroidie progressivement, entraînant la cristallisation du PE. Cette bulle est ensuite pincée, mise à plat pour former un film qui est entraîné et enroulé en bobines.



Figure I.7: Description d'une extrudeuse.

Dans ce genre d'application, la présence de défauts dans le matériau est très problématique puisqu'ils entraînent l'instabilité de la bulle voire sa rupture et donc l'arrêt de la production. De plus, les industriels cherchent de plus en plus à réduire l'épaisseur du film, pour des questions de coût, ce qui peut entraîner aussi la rupture de la bulle pour le PEBD par la formation de trous. C'est pourquoi des mélanges sont utilisés comme le PEBDL et le mPE, qui ont des comportements opposés.

Comme nous venons de le voir, le PE existe sous différentes formes impliquant une utilisation différente pour chaque procédé de mise en forme. Nous allons voir à présent quelle est la morphologie et la structure du PEBD et en quoi elles répondent aux applications demandées.

I.1.2 MORPHOLOGIE ET STRUCTURE MULTI-ECHELLE DU PEBD

De l'état fondu à l'état cristallisé, les chaînes de PEBD s'arrangent partiellement pour former des structures microscopiques pour les plus petites, des lamelles et enfin des agrégats cristallins pour les plus grandes.

I.1.2.1 Morphologie du PEBD lors de la cristallisation

La forme et l'arrangement des cristallites formés à partir de solutions et à partir du fondu sont très différents. Il existe à ce sujet une vaste bibliographie, nous ne nous intéresserons dans ces paragraphes qu'à la morphologie du PEBD obtenu à partir du fondu.

I.1.2.1.1 Conformation des chaînes dans le fondu

A l'état fondu, les macromolécules sont orientées de manière aléatoire en étant néanmoins liées aux chaînes adjacentes, on parle d'enchevêtrements pour ces liens. La conformation en pelote statistique est le terme désignant l'ensemble des chaînes à l'état fondu et elle est définie par son rayon de giration R_g à l'aide de la formule I.14 et représentée en Figure I.8.

$$R_g^2 = \frac{1}{6} kn'l^2 \quad (I.14)$$

avec k : raideur de la molécule valant 6,8 pour le PE

n' : nombre de liaison C-C

l : longueur de la liaison C-C (0,154 pour le PE).

Nous nous contenterons de ce modèle le plus simple, dit modèle à articulations souples.



Figure I.8 : Représentation du rayon de giration (Fischer 1978).

De manière générale, le rayon de giration d'un polymère peut être relié à la masse molaire en nombre par la relation suivante :

$$R_g = a\sqrt{\overline{M}_n} \quad (I.14b)$$

avec a : constante

\overline{M}_n : masse molaire en nombre.

Ce rayon de giration défini pour l'état fondu conditionne ensuite la microstructure du PE, comme nous le verrons par la suite lors de la cristallisation.

Mais pour que la cristallisation soit possible, il faut que les chaînes dans le fondu soient mobiles. De Gennes a introduit la description de ce mouvement, appelé mécanisme de reptation (de Gennes 1971). La Figure I.9 donne une représentation de cette théorie, qui introduit le fait qu'une chaîne est piégée dans un réseau 3D de défauts environnants (O sur la Figure I.9a). Cette chaîne (P) peut se déplacer à l'intérieur d'un tube imaginaire (T) sans traverser le tube ni les défauts. Elle bouge ainsi de la manière d'un serpent d'où le terme employé.

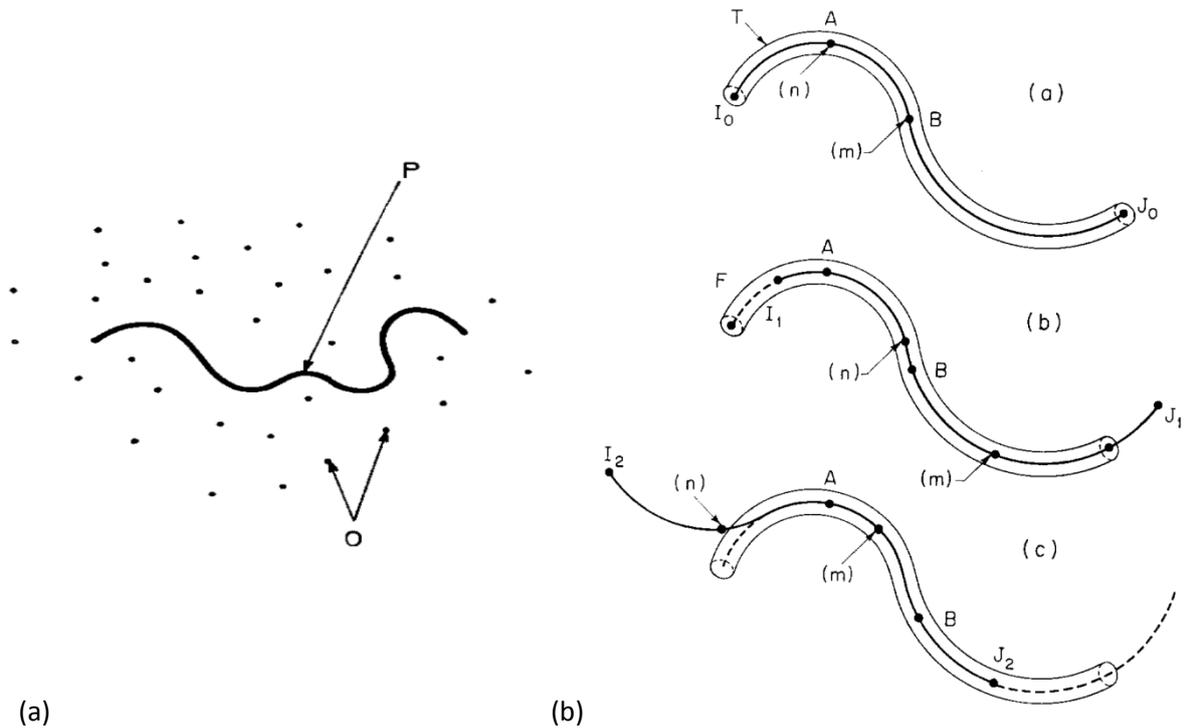


Figure I.9: (a) Représentation de la chaîne (P) et des défauts (O), (b) Mécanisme de reptation.

I.1.2.1.2 Principe de la cristallisation

Plusieurs théories de cristallisation ont été développées durant ces dernières années. La théorie qui permet d'expliquer les différentes caractéristiques des microstructures obtenues et la plus souvent utilisée est la théorie de Lauritzen-Hoffman (Hoffman, Miller 1997). Nous verrons par la suite uniquement les principaux aspects de cette théorie sans évoquer d'autres théories comme celle de Strobl sur la germination molaire (Strobl 2000).

Le processus de cristallisation à partir du fondu se décompose en deux étapes : la germination et la croissance.

I.1.2.1.2.1 LA GERMINATION

On distingue tout d'abord la germination dite homogène quand les germes sont constitués à partir du polymère fondu, de la germination dite hétérogène lorsque le germe se forme à la surface d'un agent extérieur ou d'un cristal du même polymère. Le germe est alors dit primaire quand il croît sans le support d'un substrat (Figure I.10a), secondaire quand il est déposé sur la surface d'un substrat (Figure I.10b), ou tertiaire quand il est déposé sur une marche du substrat (Figure I.10c).

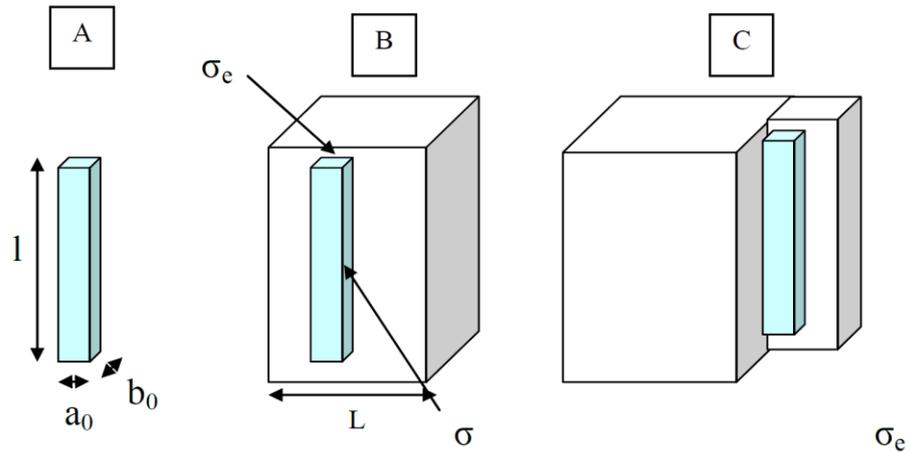


Figure I.10: Types des germes cristallins (Humbert 2009) :
 (a) germe primaire, (b) germe secondaire et (c) germe tertiaire.

La germination est essentiellement fonction d'une taille critique de germe l^* . Au-dessous de cette taille, le germe se résorbe de lui-même et la germination ne peut se déclencher. Les dimensions du germe critique l^* et L^* sont données par les relations I.15 et I.16.

$$l^* = \frac{2\sigma_e T_f^0}{\Delta H_f \Delta T} \quad (I.15)$$

$$L^* = \frac{4\sigma T_f^0}{\Delta H_f \Delta T} \quad (I.16)$$

Avec σ_e , l'énergie de surface des repliements de lamelles cristallines,

T_f^0 , la température de fusion d'un cristal parfait,

ΔH_f , l'enthalpie de fusion du PEBD et

ΔT , la surfusion.

Etant donné que le développement des cristaux se fait à partir des germes par apport de segments de macromolécules comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, il est alors supposé que l'épaisseur initiale l^* des cristallites est définie lors de la germination et qu'elle reste invariable lors de cette deuxième étape. Remarquons enfin que la germination hétérogène est le mécanisme le plus fréquent puisque qu'elle implique une diminution de l'énergie de surface σ_g et ainsi requiert une enthalpie libre plus faible pour former un germe.

I.1.2.1.2.2 LA CROISSANCE CRISTALLINE OU THEORIE DE LAURITZEN-HOFFMAN

Selon la théorie de Lauritzen-Hoffman (Hoffman, Miller 1997), la croissance des cristaux se réalise par dépôt successif de segments de chaînes sur les surfaces latérales du germe initial, c'est-à-dire sur le front de croissance cristallin. Pour les polymères semi-cristallins, tel que le PEBD, les cristaux ont la forme de lamelles, on parle de lamelles cristallines ou cristallites.

Le dépôt de proche en proche des segments de chaînes, le repliement, forment une même couche, la lamelle. En parallèle de cela, il peut y avoir formation de plusieurs germes qui donnent alors lieu à plusieurs couches, ce que l'on nomme un processus de dépôt de germes. Par conséquent, la vitesse de croissance cristalline G est régie par la vitesse de dépôt de germes i (ou vitesse de germination) et la vitesse de remplissage d'une couche g , ainsi que par la température de cristallisation choisie T_{cx} .

Ainsi, pour de faibles surfusions ($\Delta T = T_f^0 - T_x$), c'est-à-dire à température élevée, la germination est difficile et le régime est dit de mononucléation (régime I) et on a :

$$G_I = b_0 i L \quad (I.17)$$

Pour des surfusions intermédiaires, les deux processus cohabitent et on a :

$$G_{II} = b_0 \sqrt{2ig} \quad (I.18)$$

Enfin, pour les fortes surfusions, on a quasi uniquement du dépôt de germes et :

$$G_{III} = G_I = b_0 i L \quad (I.19)$$

La température de cristallisation T_c , température qui peut être mesurée par Analyse Enthalpique Différentielle ou AED, correspond à la température à laquelle la vitesse de cristallisation est maximale. Elle peut atteindre les 6000 $\mu\text{m}/\text{min}$ (Rault 2002).

Les polymères semi-cristallins, comme leur nom l'indique, ne peuvent pas cristalliser entièrement et il subsiste une phase amorphe après refroidissement comme nous le verrons plus loin. Il s'agit en fait d'une question de cinétique. Le désenchevêtrement des chaînes ne peut être complet, ce qui entraîne un processus de repliement des chaînes non total. En régime I, les chaînes ont plus le temps de se démêler et ainsi les cristaux peuvent croître davantage.

1.1.2.1.3 Influence de la trempe sur la structure

Une trempe consiste à faire fondre un PE puis à le refroidir de manière brutale jusqu'à température ambiante. Cette opération peut se faire sous eau ou à l'air et la vitesse de trempe et/ou la température du liquide de trempe sont alors déterminantes dans la microstructure obtenue. Lors d'une trempe, le régime de croissance est similaire au régime III décrit précédemment. Il en résulte des tailles de germe faibles et une épaisseur des cristaux petite. Ajoutons que le taux de cristallinité sera d'autant plus faible que la vitesse de trempe est élevée.

I.1.2.2 Structure multi-échelle du PEBD

Un système semi-cristallin, comme le polyéthylène, se décrit par une organisation à différents niveaux d'échelles (Seguela 2005).

I.1.2.2.1 Présentation des microstructures

De part la présence des deux phases amorphe et cristalline, la microstructure du PEBD est complexe (Bunn 1939) et s'organise telle que la Figure I.11 le présente.

- A l'échelle de quelques Angström, la phase cristalline peut être définie par sa maille et son motif. Le cristal est alors sous forme de lamelle.
- A l'échelle nanoscopique, les lamelles amorphes et cristallines sont organisées sous forme d'empilements lamellaires.
- A l'échelle mésoscopique, ce sont des agrégats polycristallins qui caractérisent la structure. Ils sont composés d'empilements lamellaires selon des arrangements particuliers. Par exemple pour le PEHD, ce sont des sphérolites. (Etienne, Laurent 2002)

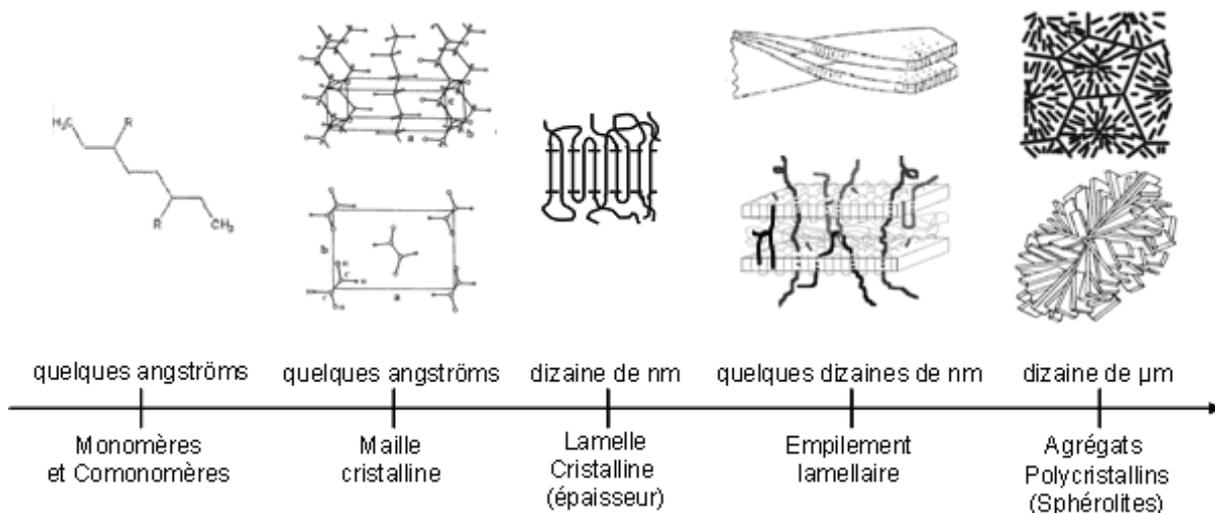


Figure I.11: Microstructures multi-échelles du PE (Amalou 2006).

Dans les paragraphes qui vont suivre, l'objectif est donc de définir et décrire ces différents éléments. Nous verrons comment les conditions de cristallisation influent sur ces structures.

I.1.2.2.2 Le Cristal à l'échelle molaire

A l'échelle molaire, dans des conditions de cristallisations habituelles, le polyéthylène forme une maille orthorhombique dont une illustration est donnée en Figure I.12a. Bunn (Bunn 1939) a déterminé pour la première fois les paramètres de maille et par convention les axes sont définis tels que l'axe c soit suivant l'axe des chaînes : $a=7,417\text{Å}$, $b=4,945\text{Å}$ et $c=2,547\text{Å}$.

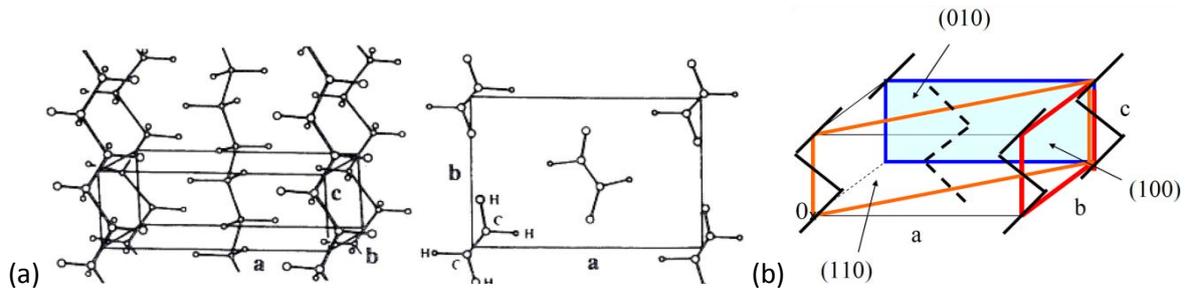


Figure I.12: (a) Maille orthorhombique du PE, (b) position des plans cristallins dans la maille.

La densité de la maille est estimée à environ 1,003. Deux groupes d'éthylène ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$) peuvent être distingués dans la maille (les quatre chaînes situées au sommet du plan basal et la chaîne centrale pivotée à 90° autour de son axe) qui appartient au groupe d'espace Pnam (n°62). Remarquons également que les plans (100) et (110) (Figure I.12b) sont particulièrement visibles par WAXS (Diffraction des Rayons X) compte-tenu qu'ils ont une importance particulière dans la déformation du cristal.

Deux autres mailles cristallographiques peuvent également décrire la structure. Il s'agit de la maille monoclinique, qui peut être obtenue sous certaines conditions de pression et/ou de contraintes (très basse température). Elle correspond à une phase cristalline métastable. Cette phase se transforme en phase orthorhombique, juste en dessous de son point de fusion. Enfin, la phase hexagonale, elle aussi métastable, est obtenue dans les cas extrêmes de cristallisation sous très hautes pressions (supérieure à 5000 bars) (Tsubakihara, Nakamura, Yasuniwa 1991). Dans cette maille, les chaînes sont étirées et la densité est très élevée

Rastogi et Kurelec (Rastogi, Kurelec 2000, 2001) ont réussi à observer par Microscopie Optique en Lumière Polarisée (MOLP) la cristallisation sous haute pression de la phase hexagonale métastable, illustrée en Figure I.13. Les flèches pleines indiquent la phase hexagonale tandis que les flèches creuses indiquent la phase orthorhombique.

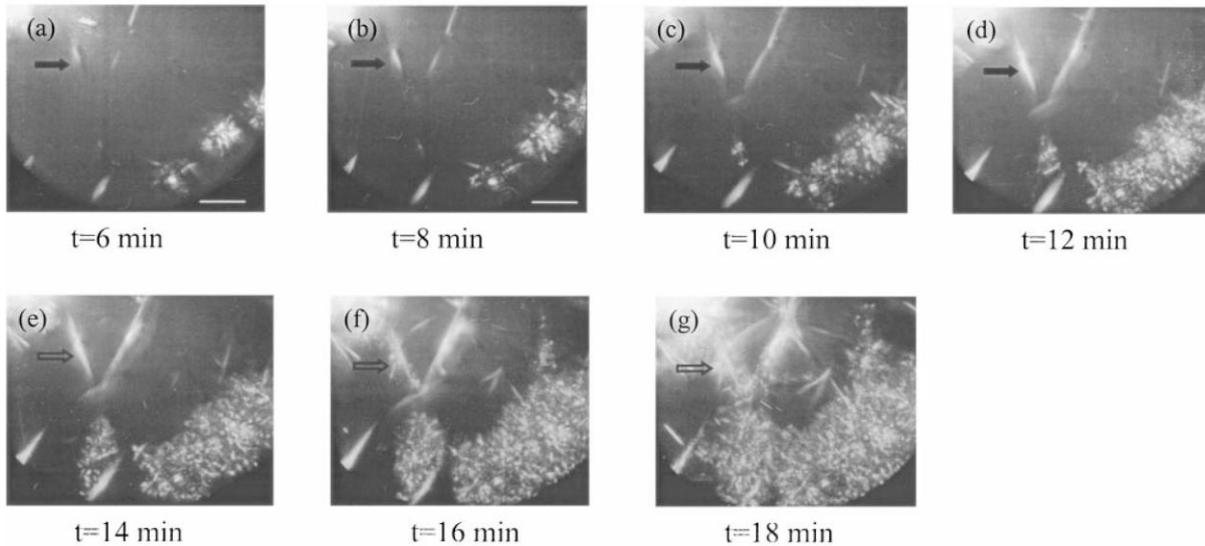


Figure I.13: Micrographies in-situ de la cristallisation isotherme et isobare du PE ($P=3200$ bars, $T_{\text{surfusion}}=5.7\text{K}$).

Ces auteurs ont également suivi par WAXS (Figure I.14), cette inversion de phase durant un recuit. Ils observent au début la transition de la phase monoclinique vers la phase hexagonale puis durant le recuit l'inversion de la phase hexagonale vers la phase monoclinique.

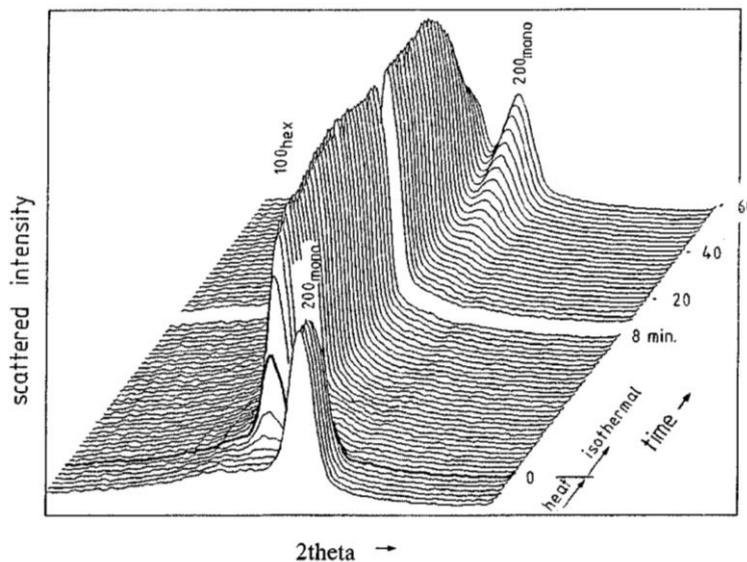


Figure I.14: Suivi in situ par WAXS de l'inversion isotherme de phase du PE durant un recuit à 68,5 °C.

Les résultats de cette étude démontrent qu'avant d'obtenir la phase orthorhombique, la cristallisation démarre toujours par une phase hexagonale. De plus, les auteurs démontrent mathématiquement, en appui avec leurs observations expérimentales que le cristal continue à croître jusqu'à obtenir un germe de la phase orthorhombique et que le temps de résidence des cristaux en phase hexagonale diminue avec la diminution de pression et de surfusion.

Ces travaux peuvent donc nous laisser penser qu'une proportion de phase hexagonale peut se retrouver figée dans son état si le processus de cristallisation est perturbé.

I.1.2.2.3 Les lamelles

La croissance radiale des lamelles cristallines d'épaisseur L_c séparées les unes des autres par des lamelles amorphes désordonnées d'épaisseur L_a dont l'illustration est donnée en Figure I.19a, conduit à l'existence des sphérolites dont nous parlerons plus longuement plus loin.

I.1.2.2.3.1 LAMELLES CRISTALLINES

La croissance de la lamelle cristalline est de nos jours généralement décrite comme s'opérant dans la direction de l'axe cristallographique b . Or, ce résultat a été uniquement observé lors de la cristallisation lente (Keller 1955; Nagasawa, Matsumura, Hoshino 1973). Lors d'une trempe, aucune observation n'a été rapportée à notre connaissance sur la direction de croissance des lamelles. Rien ne nous permet de dire qu'il s'agit aussi de la direction parallèle à l'axe b . Toutefois, Alizadeh rapporte que plus la trempe est rapide et plus les cristallites sont fines (Alizadeh, Richardson, Xu, McCartney, Marand, Cheung, Chum 1999).

En termes de dimensions, la mesure directe tridimensionnelle n'est pas possible. Classiquement, l'épaisseur des cristallites est obtenue par Diffraction des Rayons X ou par Analyse Enthalpique Différentielle. Cette dimension joue un rôle prépondérant dans les propriétés mécaniques du matériau. Pour s'affranchir des autres dimensions, certains auteurs (Phillips, Patel 1978) supposent que la longueur du cristal varie entre 30 et 60 % du rayon de la sphérolite et dépend des conditions de cristallisation donc du taux de cristallinité.

I.1.2.2.3.2 LAMELLES AMORPHES

Les lamelles cristallines, précédemment décrites, sont séparées par une phase amorphe. On parle alors de lamelles amorphes d'épaisseur L_a . L'association d'une lamelle cristalline et d'une lamelle amorphe peut être caractérisée par sa longue période, notée L_p , et définie par $L_p = L_c + L_a$. Le terme de longue période provient du fait que cette périodicité est facilement mesurable par SAXS.

Les lamelles amorphes sont la transposition de la pelote statistique lors du passage entre fondu et solide. Ainsi le rayon de giration R_g qui définit la pelote statistique ne change pas. L'origine des longues périodes est alors due à l'enchevêtrement des chaînes dans le fondu (Figure I.15). Lors de la cristallisation, les enchevêtrements sont piégés dans la phase amorphe, et l'épaississement des cristallites ne peut plus se faire.

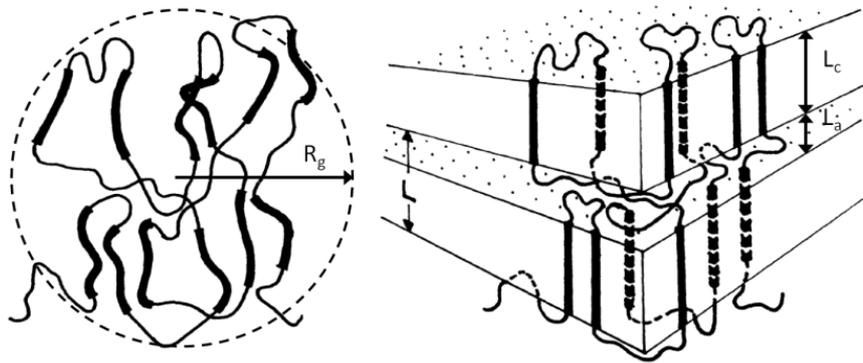


Figure 1.15: Modèle de solidification de Fischer pour les polymères semi-cristallins (Fischer 1978).

Par conséquent, on a :

$$L_p \approx R_g \propto \sqrt{\overline{M}_n} \quad (1.20)$$

avec \overline{M}_n , la masse molaire.

Un autre paramètre qui caractérise la phase amorphe est la masse molaire d'enchevêtrements M_e . Toutefois, cette masse entre enchevêtrements, indépendante de la masse molaire est très mal définie dans la bibliographie allant de 900 g/mole (Kitao 2001) à 1700 g/mole (Gul, McGarry 2004).

1.1.2.2.4 L'interphase

Le couplage entre les lamelles amorphes et cristallines fait l'objet de toute notre attention dans cette étude, comme nous le verrons au chapitre III. Cette phase intermédiaire est appelée différemment selon les auteurs : phase intermédiaire, mésophase, interphase, cristaux liquides, ...

Lors de la cristallisation, nous venons de voir que les chaînes se replient pour former les lamelles cristallines. Toutefois, durant ce processus, la chaîne peut également aller dans la phase amorphe avant de revenir se replier sur elle-même pour continuer la croissance de lamelles. Par conséquent, il se crée des boucles dans la phase amorphe, qui forment l'interphase, et les repliements ne sont pas réguliers. Le couplage physique entre les deux phases est donc fonction de la régularité de ces repliements, ce qui engendre des modifications dans le comportement mécanique du matériau mais aussi sur les propriétés optiques et la présence de défauts de fabrication.

Lors d'une cristallisation isotherme, lente, et à faible surfusion, la régularité des chaînes est importante (Mandelkern, Alamo, Kennedy 1990; Hoffman, Miller 1997; Rault 2002). En revanche, lors d'une trempe, la chaîne n'a pas le temps de se replier correctement, la régularité est alors plus faible. De plus, le taux de branchements influence aussi cette

régularité puisque d'après Wunderlich (Wunderlich 1973), les motifs comportant plus de deux carbones ne peuvent pas être intégrés dans le cristal, et sont rejetés du cristal entraînant avec eux la chaîne sur laquelle ils sont branchés. Cela perturbe donc le repliement des chaînes (Seguela, Darras 1994).

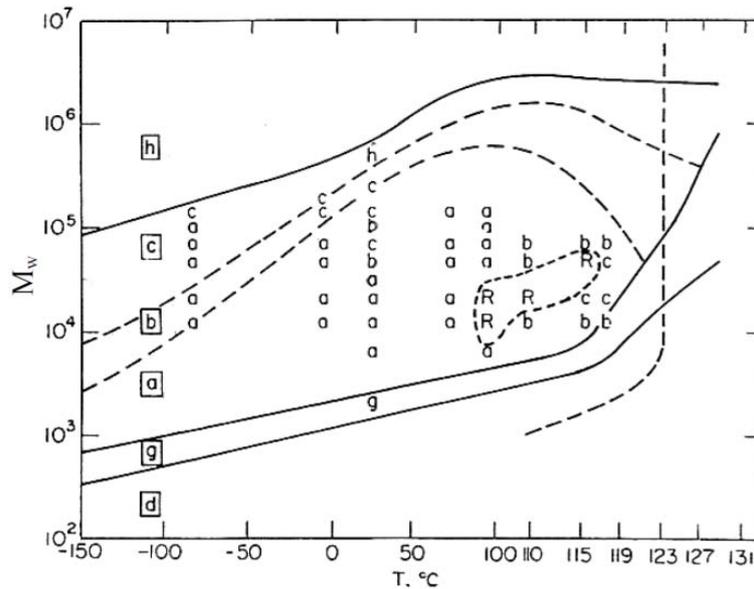
C'est Strobl et Hagedorn (Strobl, Hagedorn 1978) qui furent les premiers à mettre en évidence l'existence d'une troisième phase au sein du PE. Leur étude par spectroscopie Raman, reprise ensuite par Glotin et Mandelkern (Glotin, Mandelkern 1982), permit de distinguer à la fois les trois phases mais aussi d'estimer le degré de cristallinité du matériau. Ils montrent que la différence observée entre la mesure par la densité et l'analyse Raman est liée à la présence de cette interphase. Plus tard, d'autres auteurs ont montré quel rôle joue cette interphase dans la mobilité des chaînes et la fusion et cristallisation des polymères semi-cristallins (Rastogi, Lippits, Terry, Lemstra 2007; Rastogi, Hikosaka, Kawabata, Keller 1991; Ungar 1986; Mandelkern, Alamo, Kennedy 1990; Heck, Hugel, Iijima, Strobl 2000; de Langen, Prins 1999). Par ces études, il a été montré que la densité de l'interphase est comprise entre celle de la phase cristalline et celle de la phase amorphe. Shen et al. (Chen, Peacock, Alamo, Vickers, Mandelkern, Mann 1992) ont notamment mis en évidence par spectroscopie Raman que cette phase est ordonnée et que les segments de chaînes sont en conformation trans. D'autre part, plus le repliement des chaînes du cristal est régulier et plus le taux d'interphase est faible (Mandelkern 1992).

Outre la spectroscopie Raman (Mandelkern 1992; Naylor, Meier, Kip, Williams, Mason, Conroy, Gerrard 1995; Glotin, Mandelkern 1982), la AMD et la RMN (Popli, Glotin, Mandelkern, Benson 1984) sont deux autres techniques capables de détecter cette phase.

Le terme de cristal liquide ou mésophase par Friedel (Friedel 1922), qualifie l'état intermédiaire entre le liquide isotrope et l'ordre tridimensionnel. Ces cristaux liquides peuvent-ils être les prémisses de la phase intermédiaire ? A cette question, peu de scientifiques donnent des réponses. Toutefois, il est bon de remarquer que par microscopie optique en lumière polarisée, l'identification des mésophases, aux textures caractéristiques en croix de malte pour certaines, peut être réalisée par un expérimentateur exercé (Fontanille, Gnanou 1994).

I.1.2.2.5 Les agrégats cristallins à l'échelle mésoscopique

Les agrégats cristallins à l'échelle mésoscopique peuvent avoir des formes et des tailles très variables selon les conditions de cristallisation (par exemple, température de cristallisation T_c) et les paramètres molaires (par exemple, masse molaire en poids M_w) comme l'indique la Figure I.16.



a, b, c : sphérolites ; d : agrégats de tige ; g : plaquettes ; h : lamelles orientées aléatoirement

Figure I.16: Carte morphologique des superstructures en fonction de M_w et T_c
(Chiu, Alamo, Mandelkern 1990).

La plupart du temps, cet agrégat prend la forme de sphérolites, cependant pour le PEBD, d'autres structures peuvent exister, telles que les micelles frangées, illustrées à la Figure I.17.

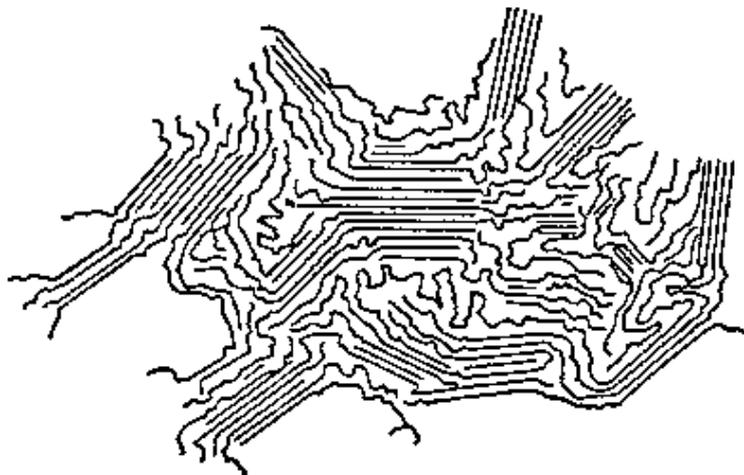


Figure I.17: Modèle des micelles frangées.

Les micelles frangées (type I sur la Figure I.18) ont été le premier modèle développé en 1930 pour représenter l'arrangement mésoscopique des zones cristallines et amorphes. Telle que l'illustre la Figure I.17, les zones cristallines sont représentées par des séquences ordonnées où les chaînes sont alignées parallèlement les unes aux autres avec entre deux les zones amorphes désordonnées. Dans ce modèle, la taille des zones cristallines, ou celle des micelles, est estimée entre 5 et 50 nm. Cette organisation correspond à des matériaux de très faible densité, typiquement entre 10 et 25 % de cristallinité.

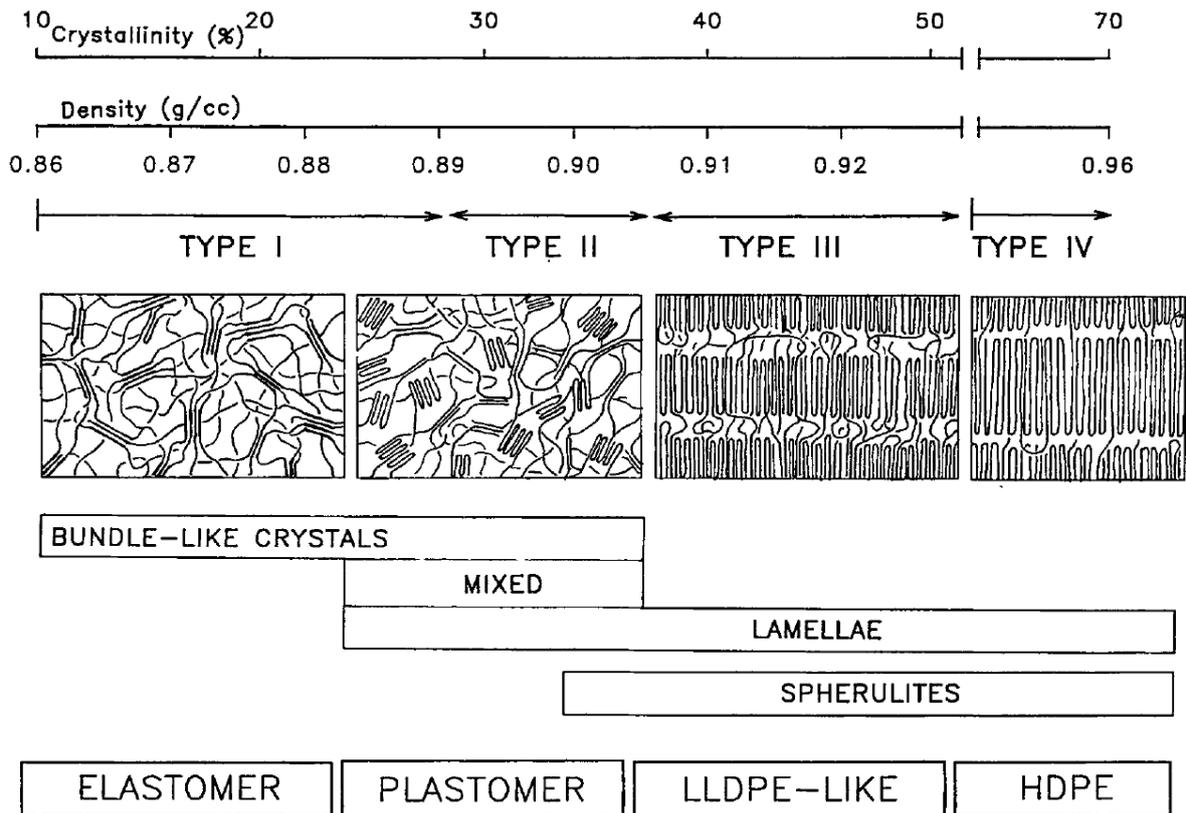


Figure I.18: Les différents types de superstructure selon la masse volumique du polymère (Bensason, Minick, Moet, Chum, Hiltner, Baer 1996).

Bien que longtemps accepté, ce modèle ne permettait pas de rendre compte des structures cristallines observées par microscopie optique sur des échantillons cristallisés à partir du fondu. Ces structures, appelées « sphérolites », observées déjà en minéralogie, représentent des entités symétriques essentiellement de forme sphérique ayant des propriétés de biréfringence.

Les sphérolites (type III et IV sur la Figure I.18) constituent un arrangement périodique (période $L_c + L_a$) dont la taille dépend essentiellement de la température de cristallisation. Pour de faibles surfusions, l'agitation thermique élevée favorise la croissance cristalline au détriment de la germination, ce qui aboutit à de gros sphérolites (Wunderlich 1973). Pour de fortes surfusions, c'est la germination qui est prépondérante, ce qui engendre un grand nombre de petits sphérolites (Hubert 2001). Ainsi, cette structure s'applique aux polymères dont la cristallinité dépasse les 35 % (Mandelkern, Glotin, Benson 1981). Les cristallites grandissent à partir d'un seul germe commun présent au centre de la sphérolite pour venir occuper la place disponible dans le milieu fondu (Figure I.19a). En lumière polarisée, les sphérolites présentent des extinctions en forme de croix de malte selon les axes du polariseur et de l'analyseur tel que l'on peut observer sur la Figure I.19b.

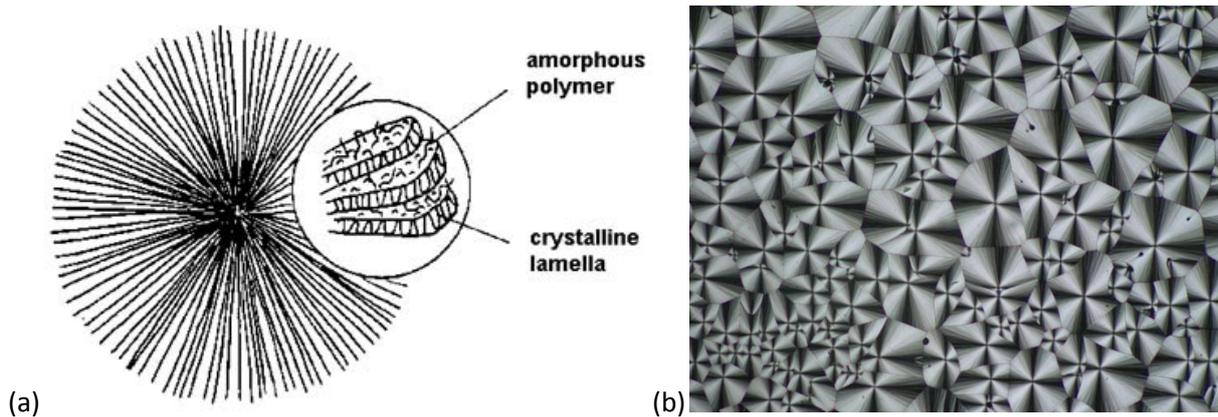


Figure 1.19: (a) Représentation schématique d'une sphérolite,
(b) Micrographie en lumière polarisée de sphérolites.

Bensason (Bensason, Minick, Moet, Chum, Hiltner, Baer 1996) a montré enfin qu'il existait une structure intermédiaire, formée de groupements d'empilements lamellaires voire de quelques sphérolites (type II sur la Figure 1.18). Cette structure se retrouve dans les polymères dont la cristallinité est comprise entre 25 et 35 %.

I.1.3 CARACTERISTIQUES, PROPRIETES ET APPLICATIONS DU PEBD

La morphologie et la structure multi-échelle du PEBD lui confère des caractéristiques physique particulières qui se répercutent sur les propriétés applicatives. Dans ce paragraphe, nous tenterons de comprendre pourquoi.

I.1.3.1 Paramètres molaires induits par la synthèse

Les paramètres molaires du polyéthylène influencent significativement les caractéristiques de la microstructure formée lors de la cristallisation dont nous avons vu l'impact sur la structure dans le paragraphe précédent. De ce fait, ces paramètres vont avoir une influence sur le comportement mécanique du matériau mais également sur la présence de défauts de fabrication et sur les propriétés optiques.

Parmi les paramètres molaires les plus utilisés, un polymère est défini par sa masse molaire en nombre \overline{M}_n , en poids \overline{M}_w et par son indice de polydispersité I_p définis par les relations suivantes :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad (I.21)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad (I.22)$$

$$I_p = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (I.23)$$

Ces masses molaires rendent compte de la taille des chaînes tandis que l'indice de polydispersité rend compte de la distribution de la taille des chaînes et est mesuré par Gel-Permeation Chromatography ou GPC. La présence de branchements courts dans le cas du PEBD influence ces paramètres. Ainsi par exemple, I_p est proche de 8 pour un PEBD alors qu'il est voisin de 2,5 pour un mPE. Ainsi, la distribution des masses molaires a un impact significatif sur plusieurs propriétés dont la processabilité (ou faculté de mise en œuvre) et les propriétés mécaniques. Pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques et optiques, on privilégiera une distribution étroite alors que pour augmenter la processabilité, une distribution large (présence de courts branchements en particulier) est préférable comme l'illustre la Figure I.20.

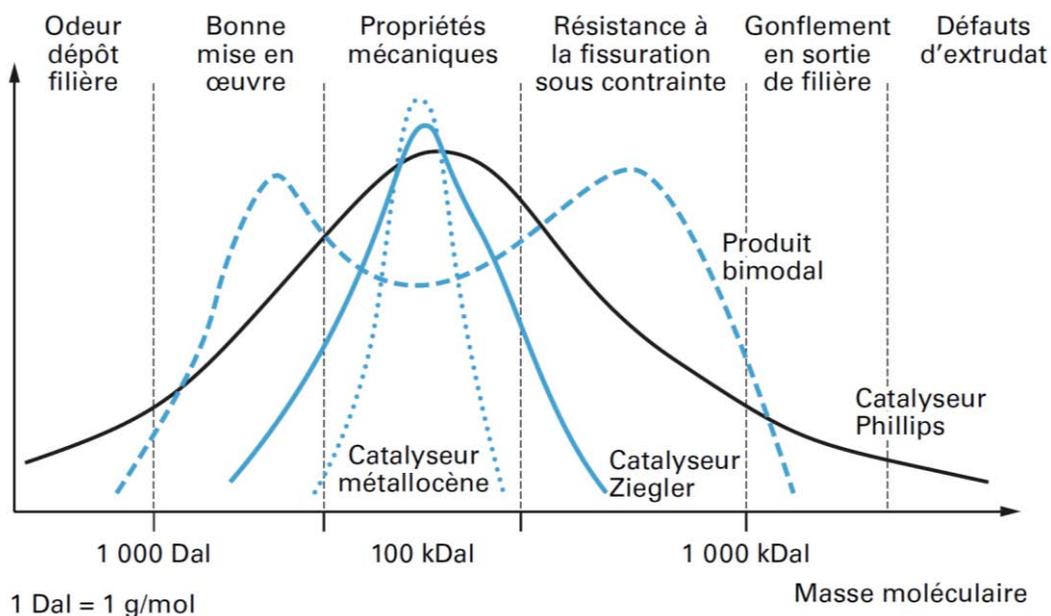


Figure I.20: Distributions molaires et propriétés induites (Maréchal 2011).

Le paramètre de structure d'un polymère branché, noté g' , est aussi utilisé. Il est égal au rapport de viscosité d'un polymère branché par comparaison avec son homologue linéaire de même masse molaire. S'il est égal à 1, il s'agit d'un polymère linéaire ; s'il est inférieur à 1 alors on a un polymère branché (Huet 2007e).

Enfin, les macromolécules du PE adoptent une conformation stable en zigzag planaire (Bunn 1939) dont les dimensions sont indiquées dans la Figure I.21.

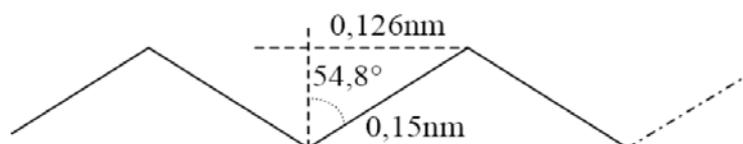


Figure I.21: Conformation des macromolécules du PE en zigzag planaire (Cazenave 2005).

I.1.3.2 Relaxations dans le PEBD

La température de transition vitreuse T_g d'un polymère est un paramètre très utilisé pour connaître le comportement d'un matériau à une température donnée. Toutefois, pour le PE, cette température n'est pas clairement définie dans la bibliographie et est donc attribuée selon les auteurs à une ou l'autre des relaxations. Ces relaxations, notées γ , β et α , sont directement reliées à la mobilité des chaînes ou des bouts de chaînes et sont étudiées par AMD (Figure I.22, mesures à une fréquence de 1 Hz). Leur origine exacte reste encore aujourd'hui controversée.

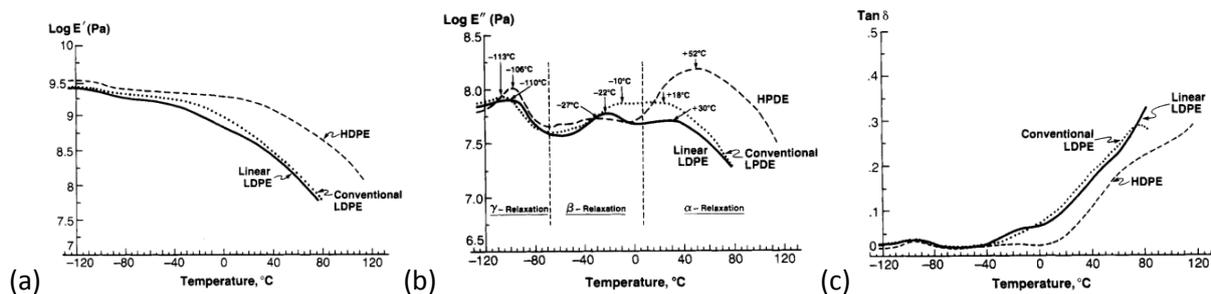


Figure I.22: (a, b) Evolution des modules complexes de Young et (c) du facteur d'amortissement en fonction de la température pour différents PE (Khanna, Turi, Taylor, Vickroy, Abbott 1985).

I.1.3.2.1 La relaxation γ

La première, la relaxation γ , a lieu vers -120 °C. Certains auteurs (Illers, Hendus 1968; Boyd 1979) rapportent qu'elle est représentative des mouvements de petits segments de chaînes présents dans la phase amorphe et que l'on peut même la considérer comme la transition vitreuse (Nitta, Tanaka 2001). Nitta et Khanna (Nitta, Tanaka 2001; Khanna, Turi, Taylor, Vickroy, Abbott 1985) revoient cette théorie en l'associant à des mouvements de petits segments (trois ou quatre CH_2) de l'amorphe ainsi qu'à la réorientation des chaînes pendantes présentes dans le cristal et dans l'amorphe. Pour finir Matthews (Matthews, Ward, Capaccio 1999) reprend la théorie de Boyd (Boyd 1985) qui associe la relaxation γ à une « sous transition vitreuse ». Selon eux, elle serait associée à des petits mouvements molaires de type « vilebrequin » qui prendraient place à la fois dans la phase amorphe et dans la phase cristalline.

I.1.3.2.2 La relaxation β

La relaxation β est particulièrement marquée pour les PE à haute masse molaire (Popli, Glotin, Mandelkern, Benson 1984) et a lieu vers -20 °C. Là encore, certains (Khanna, Turi, Taylor, Vickroy, Abbott 1985; Boyd 1985) la considèrent comme la transition vitreuse et la relient à la phase amorphe uniquement, à des mouvements de branches dans cette phase. Plus le polymère est amorphe et plus cette transition est visible en AMD, la température T_β est à corrélérer avec la masse molaire moyenne \overline{M}_w et aux types de branchements. Popli et al.

(Popli, Glotin, Mandelkern, Benson 1984) et plus tard Bensason et al. (Bensason, Minick, Moet, Chum, Hiltner, Baer 1996) considèrent plutôt cette transition comme la T_g de l'interphase.

I.1.3.2.3 La relaxation α

La relaxation α enfin apparait à partir de 25 °C. Cette relaxation est souvent double (Popli, Glotin, Mandelkern, Benson 1984) et décomposée en α_1 et α_2 . Pour cette relaxation, divers auteurs pensent qu'elle est liée à certains mouvements qui ont lieu dans le cristal comme le glissement de blocs suivant l'axe des chaînes (Popli, Glotin, Mandelkern, Benson 1984; Nitta, Tanaka 2001; Men, Rieger, Endeler, Lilge 2003). Quand à Boyd (Boyd 1985), il penche pour une relaxation de la phase amorphe concomitante à la mobilité du cristal. En fait, il s'agirait d'adoucissement d'éléments de la phase amorphe, tels les repliements par exemple, qui restent fixes si le cristal n'est pas mobile. Khanna (Khanna, Turi, Taylor, Vickroy, Abbott 1985), qui fait le lien avec l'interphase, ajoute que si T_α augmente avec l'épaisseur du cristal, c'est que la longueur des repliements de chaînes à l'interface du cristal est plus importante pour une cristallite épaisse, les deux autres paramètres n'étant pas liés.

I.1.3.3 Caractéristiques physiques

Le PEBD est utilisé pour ses différentes propriétés intéressantes que ce soit en termes mécaniques, recherchées dans la plupart des cas mais aussi pour ses propriétés optiques et sa grande faculté de mise en œuvre. Tout ceci est intimement lié aux caractéristiques physiques du matériau.

I.1.3.3.1 Interactions molaires et cohésion

Les interactions molaires sont des forces de faibles intensités, entre groupements molaires, mais dans le cas des polymères, elles se répètent autant de fois qu'il existe de motifs constitutifs de la macromolécule. Le Tableau I.1 donne les valeurs typiques de ces énergies de liaison.

Tableau I.1: Tableau des énergies de liaison possibles dans un PE (Booth, Price 1989).

Liaisons covalentes			Interactions de Van der Waals			Liaisons hydrogène	
Simple liaison - Hybridation sp ³		Double liaison - Hybridation sp ²	Forces de Keesom	Forces de Debye	Forces de London		
	C-C	C-H	C=C	Si moment dipolaire permanent	Important pour PE et PP	Entre H et un atome fortement électro-négatif	
Distance (nm)	0,154	0,109	0,134	variable			
Energie de liaison (kJ/mol)	347	426	σ : 347 π : 259	8 à 15	4 à 8	2 à 4	20 à 25

La cohésion d’une macromolécule, comme le PE, se définit par l’énergie cohésive molaire E_{cm} ou plus couramment par la densité d’énergie cohésive D_c . On la mesure par l’intermédiaire du paramètre de solubilité δ avec la relation I.24.

$$\delta = \left(\frac{E_{cm}}{V_{25}}\right)^{1/2} = D_c^{1/2} \tag{I.24}$$

avec V_{25} , le volume molaire à 25 °C. Pour le PE, $E \approx 9$ kJ/mol (Van Krevelen 1990).

Lors de la sollicitation du polymère, le PE comme les autres polymères, se déforme jusqu’à la rupture. En général, les polymères cèdent par craquelage ou cisaillement. Selon les conditions expérimentales, un mécanisme est favorisé par rapport à un autre et ces deux mécanismes conduisent à des résultats très différents : le craquelage aboutissant généralement à une rupture fragile et le cisaillement étant associé à une rupture ductile (Narisawa, Yee 1993). Nous reviendrons sur les propriétés mécaniques dans le paragraphe sur les propriétés applicatives.

I.1.3.3.2 Cristallinité et fusion

Le taux de cristallinité défini par le rapport massique ou volumique entre la phase cristalline et la phase amorphe est un paramètre important lorsque l’on étudie le PE. Le taux de cristallinité peut être exprimé en masse χ_{cm} ou en volume χ_{cv} et se détermine par des méthodes volumétriques comme la densitométrie et plus généralement par DRX ou AED.

I.1.3.3.2.1 CRISTALLINITE PAR DENSITOMETRIE

En effet, après avoir déterminé expérimentalement la masse volumique ρ , on considère que les fractions volumiques de la phase amorphe (de masse volumique ρ_a) et cristalline (ρ_c) s’additionnent. Par conséquent, on a :

$$\chi_{cv} = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (I.25)$$

$$\chi_{cm} = \chi_{cv} \times \frac{\rho_c}{\rho} \quad (I.26)$$

Pour le PE, on a ρ_a et ρ_c respectivement égaux à 0,852 et 1,003 g/cm³ (Crist, Fisher, Howard 1989). L'un et l'autre de ces taux de cristallinité sont indifféremment employés et ils ne diffèrent que de quelques centièmes. Le taux de branchements courts ainsi que leur nature influencent grandement la masse volumique du PE. On note sur la Figure I.23 une diminution de la densité du matériau lorsque le taux de branchements courts augmente. De plus, pour un même indice de branchements courts, on constate une diminution de la masse volumique lorsque la longueur des chaînes latérales augmente (Audureau 1982).

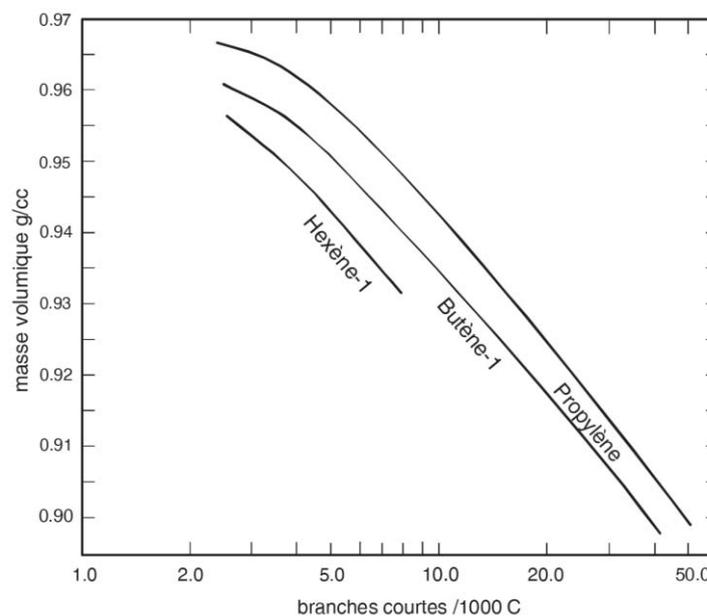


Figure I.23: Variation de la masse volumique du PE en fonction du taux et de la nature des branchements courts.

I.1.3.3.2.2 CRISTALLINITE PAR DRX

Une autre méthode, par DRX aux grands angles (WAXS), est possible et qui consiste à déconvoluer le diffractogramme en un halo amorphe et un spectre cristallin. En utilisant la méthode de Hermans et Weidinger, on détermine χ_{cm} par la relation suivante (Galeski, Argon, Cohen 1991).

$$\chi_{cm} = \frac{\text{Aire totale pics cristallins}}{\text{Aire totale pics cristallins} + \text{Aire halo amorphe}} \quad (I.27)$$

I.1.3.3.2.3 CRISTALLINITE PAR AED

La méthode de choix de mise en évidence et de mesure de la cristallinité est l'Analyse Enthalpique Différentielle ou AED. La fusion du PE vers 120 °C est une transformation endothermique et peut être étudié par les méthodes d'analyse thermique. En effet, la

mesure de l'enthalpie de fusion ΔH_f du matériau permet de déterminer χ_{cm} à partir de l'expression suivante :

$$\chi_{cm} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (I.28)$$

où ΔH_f^0 représente l'enthalpie de fusion du PE totalement cristallin. D'après Wunderlich, Ghijssels et Waals (Wunderlich 1973; Ghijssels, Waals 1980), cette valeur théorique vaut 292 J/g.

Comme nous avons vu précédemment, le PEBD possède une certaine distribution de taille de lamelles qui entraîne des tailles de cristaux différentes. Or, à chacune des lamelles correspond une température de fusion bien donnée par conséquent, la fusion du PE s'étale sur une plage de température. La température de fusion moyenne T_f est alors définie au maximum d'énergie absorbée par la fusion, c'est-à-dire lors de la fusion du plus grand nombre de lamelles de même taille. Selon la relation I.29 de Gibbs-Thomson, la taille de lamelle L_c est reliée à la température de fusion T par la relation suivante :

$$L_c = \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f^0 \rho_c^0} \left(\frac{T_0}{T_0 - T} \right) \quad (I.29)$$

où σ_e est l'énergie de surface des facettes principales d'extrémités de la lamelle cristalline (0,070 J/m² pour le PE)

ρ_c^0 , la masse volumique du cristal parfait (1000 kg/m³)

T_0 , la température de fusion théorique de la lamelle de taille infinie (143,5 °C pour le PE) (Wunderlich 1973)

Compte-tenu de la réorganisation du matériau possible par l'effet de recuit lors de l'analyse les valeurs peuvent être surestimées.

I.1.3.4 Propriétés applicatives

Les propriétés applicatives font l'objet pour les industriels producteurs de PEBD de toutes les attentions car ce sont ces propriétés qui vont déterminer la qualité de la production. C'est pourquoi nous allons nous attarder dans ce chapitre à les décrire.

I.1.3.4.1 Indice de fluidité

La principale propriété applicative qui est visée par les producteurs de PEBD, comme la plate-forme de Carling – Saint-Avold, est l'indice de fluidité (IF) ou Melt Flow Index (MFI) en anglais.

Cette grandeur est directement reliée à la viscosité du polymère, c'est-à-dire le rapport entre la force de cisaillement et le taux de cisaillement. Plus la viscosité d'un produit est élevée et plus l'IF est faible. Une viscosité élevée est rencontrée en présence de PE ayant de longues chaînes alors qu'une viscosité faible correspond aux polymères ayant de courtes chaînes. D'autre part, lorsque la température augmente, la viscosité diminue (Huet 2007e) comme le montre la Figure I.24.

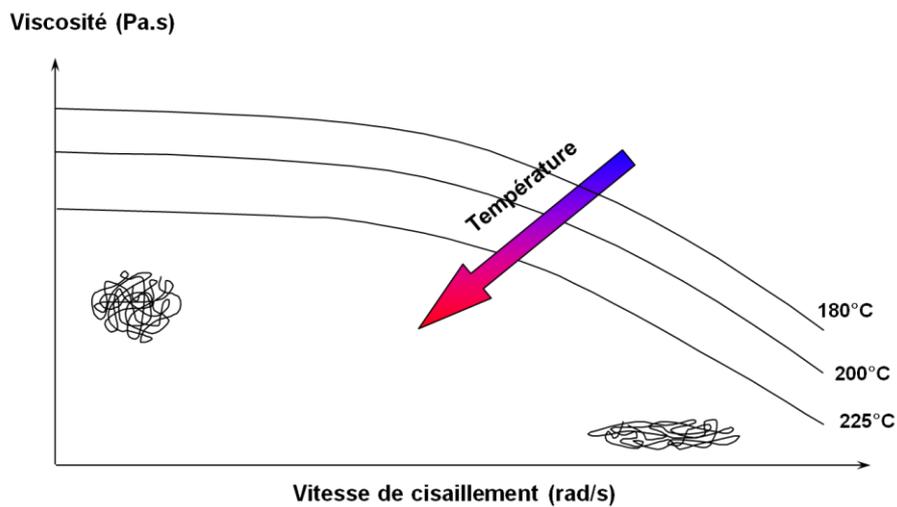


Figure I.24: Effet de la température sur la viscosité d'un polymère (Huet 2007e).

Cette mesure renseigne par ailleurs sur la masse molaire moyenne de l'échantillon, qui est reliée à la résistance mécanique de la matière (Figure I.25). L'indice de fluidité est inversement relié à la masse molaire. Un échantillon de MFI élevé (40, par exemple) sera facile à mettre en forme, mais aura une résistance mécanique relativement faible.

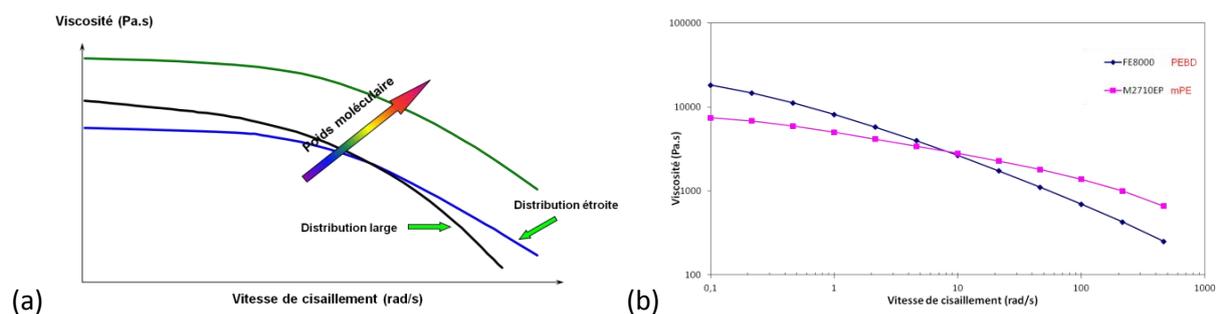


Figure I.25: (a) Influence de la masse molaire sur des PE types et (b) des PE produit par Total (Huet 2007e).

Nous verrons au chapitre II comment cette analyse s'effectue concrètement en industrie et quelle est la gamme de viscosité produite par l'atelier PE de Carling.

I.1.3.4.2 Propriétés optiques (transparence, brillance, haze)

Dès les premiers travaux de recherches sur le PEBD de Total, Ho Dac (Ho Dac 1972) cherche à mesurer la transparence du matériau, qui représentait à l'époque le critère principal de qualité du PE. Depuis, l'indice de fluidité est devenu un critère déterminant mais les propriétés optiques du PEBD sont toujours surveillées car l'ajout d'additifs et les cadences de fabrication ont une grande influence sur cette propriété.

Les propriétés optiques sont bel et bien des propriétés applicatives car selon l'application que l'on souhaite faire du PE, on orientera ces paramètres à la hausse ou à la baisse. Comme nous le verrons dans quelques paragraphes, les films d'emballage sont un des secteurs les plus importants pour le PEBD. Or, les films d'emballage dans l'industrie alimentaire sont toujours très clairs et transparents pour bien mettre en évidence le contenu alors que les films qui constituent les sacs à provisions sont plutôt translucides et opaques.

Le comportement à l'absorption et à la réfraction d'un produit transparent détermine la quantité de lumière transmise et l'apparence des objets derrière le film. Ainsi, la transmission totale, que l'on assimilera à la transparence, est le rapport de la quantité de lumière transmise à la quantité de lumière incidente (BYK-Gardner GmbH).

L'intensité de lumière qui traverse est formée d'une composante directe et dirigée et d'une composante diffuse. Un matériau plastique transparent révèle des effets différents selon la distribution angulaire de la composante diffuse. De plus, notre perception visuelle peut distinguer nettement deux phénomènes différents : la diffusion aux petits angles et sur un domaine angulaire élargi comme l'illustre la Figure I.26.

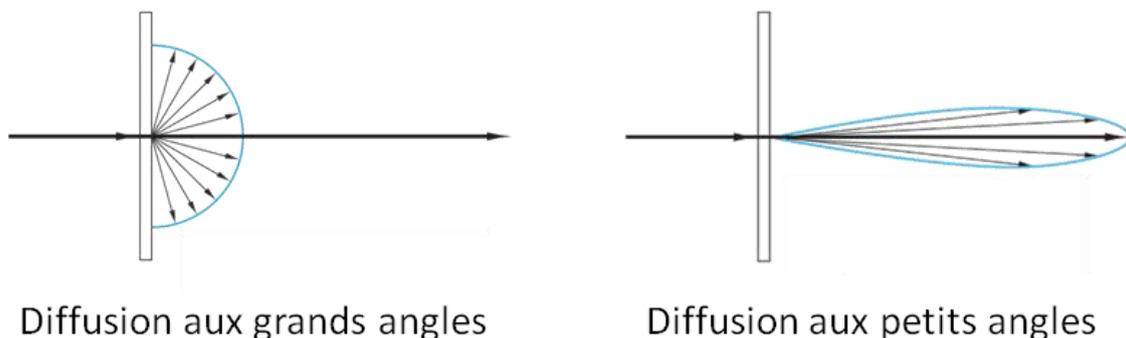


Figure I.26 : Diffusion de la lumière au travers d'un film PE.

La diffusion aux grands angles nous renseigne sur le voile, le trouble du film, ou Haze en anglais. La lumière est diffusée uniformément dans toutes les directions. Ceci provoque une atténuation de contraste et une image d'apparence trouble et terne comme l'illustre la Figure I.27. La norme ASTM D 1003 (ASTM 2011, D1003) et ISO 14782 (ISO 1999, 14782) définissent le voile comme étant la quantité de lumière qui dévie en moyenne de plus de 2,5 ° par rapport au faisceau de lumière incident – exprimée en pourcentage.



Figure I.27 : Illustration du Haze d'un film de PE.

La brillance, ou gloss en anglais, est une autre propriété optique importante pour les plasturgistes, bien qu'elle ne soit pas suivie régulièrement par l'unité de fabrication de PEBD de Carling. Cette propriété modifie notre perception des couleurs et des formes, et influence notre vision. Là encore, la norme ASTM D523 définit précisément la mesure. Globalement, lorsqu'une source de lumière définie illumine une surface, elle est partiellement diffuse et partiellement réfléchié dans l'angle égal opposé. Cette réflexion spéculaire détermine le niveau de brillance des surfaces (Brant Industrie 2012).

Lorsque la cristallinité du matériau augmente, on a alors une amélioration de la transparence et de la brillance qui vient du fait de la linéarité grandissante. Pour la même raison, une augmentation de la masse molaire dégrade ces deux paramètres. Remarquons par conséquent que leur d'une trempe, la masse volumique de l'objet fabriqué diminuant, la brillance se trouve améliorée.

Quelques propriétés optiques caractéristiques du PEBD sont données dans le Tableau I.2.

Tableau I.2 : Propriétés optiques caractéristiques du PEBD.

Propriété	Unité	Norme / Méthode	Valeur
Indice de réfraction		NF T 51-064	1,51 – 1,53
Transparence	%	Valeur interne (moyenne production 2011 sur film 80 µm)	84
Haze (trouble)	%	ASTM D 1003	4 – 10
Brillance (45 °)	%	ASTM D 1003	50 - 70

I.1.3.4.3 Masse volumique / densité

Outre l'Indice de Fluidité, la densité est le deuxième paramètre essentiellement mesuré par les industriels car il reflète le taux de cristallinité, qui comme nous l'avons vu est le reflet de

la microstructure. La densité du PEBD est calculée à partir de la masse volumique par la classique relation I.30.

$$d (\text{à } 25 \text{ } ^\circ\text{C}) = \frac{\rho_{PEBD}(\text{à } 25 \text{ } ^\circ\text{C})}{\rho_{H_2O}(\text{à } 25 \text{ } ^\circ\text{C})} \quad (\text{I.30})$$

Ensuite, le taux de cristallinité peut être calculé en utilisant les relations I.25 et I.26 précédemment décrite.

Ainsi, une augmentation de la cristallinité entraîne une augmentation de la masse volumique donc de la densité. En revanche, une augmentation de la masse molaire n'a pas d'influence, en première approximation, sur la masse volumique.

Typiquement, les PEBD fabriqués à partir du procédé autoclave ou tubulaire ont des masses volumiques comprises entre 0,915 et 0,935 g/cm³. Le lecteur se reportera au tableau II.1 pour connaître les valeurs de la gamme de produit de Carling, utilisée pour cette étude.

I.1.3.4.4 Etirabilité

L'étirabilité est la mesure de l'épaisseur minimale réalisable. Cette propriété applicative est très recherchée par les plasturgistes produisant des films d'emballage, ce qui représente la part de marché la plus importante pour le PEBD, ainsi que nous le verrons par la suite.

Toutefois, cette propriété ne fait pas l'objet d'un suivi régulier par les fabrications de PEBD, seuls les transformateurs étudient son optimisation en effectuant des mélanges entre du PEBD, PEBDL et PEMD essentiellement. L'étirabilité doit être reliée à la résistance du fondu (ou melt strength en anglais) puisqu'il s'agit de déterminer la contrainte que l'on peut appliquer au matériau à l'état fondu pour l'étirer sous forme de film. Au paragraphe I.1.1.3, nous avons vu que le procédé d'extrusion soufflage permettait de produire une bulle qui forme un film par étirage avec des rouleaux. La Figure I.28 montre qu'à faible vitesse d'étirage, le PEBD est préféré permettant d'atteindre une stabilité de bulle importante (étirabilité importante) et à plus haute vitesse, on utilisera des PEMD et PEBDL sans toutefois obtenir une stabilité suffisante. C'est pourquoi l'usage de mélange de grades est privilégié.

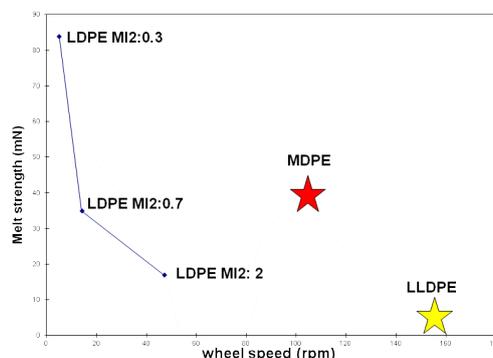


Figure I.28: Résistance du fondu (étirabilité) en fonction de la vitesse d'étirage de différents PE (Huet 2007e).

I.1.3.4.5 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont incontestablement les propriétés les plus étudiées pour les applications du PE. Le module de Young, la contrainte à la rupture ainsi que l'élongation à la rupture ne seront pourtant que peu développés dans ce chapitre car ne représentent pas une attention particulière dans ce travail de thèse. Toutefois, le lecteur pourra se reporter à de nombreux ouvrages dans la bibliographie. Ainsi, de nombreux auteurs se sont attachés à comprendre le comportement mécanique du polyéthylène à des températures comprises entre la transition vitreuse et la fusion cristalline, en caractérisant leur microstructure composite (Frank, Keller, O'connor, Wills 1958; Vincent 1960; Hay, Keller 1965; Peterlin 1971).

Il est à retenir simplement qu'en dessous de la température de transition vitreuse T_g , la déformation plastique s'opère par la formation et la propagation de bandes de cisaillement dans l'amorphe vitreux (Rault 2002; Halary, Lauprêtre, Monnerie 2008) et par cisaillement des lamelles. Au dessus de T_g , la phase amorphe possède un comportement caoutchoutique et le glissement des lamelles est facilité par l'activation thermique des processus de nucléation et de propagation des dislocations (Gaucher-Miri, Seguela 1997; Seguela, Gaucher-Miri, Elkoun 1998).

Le comportement thermique s'analyse couramment par les relations constitutives qui relient les contraintes subies par le matériau aux déformations qui en résultent ainsi que leur évolution au cours du temps suivant un essai de traction normalisé à vitesse d'allongement constante selon une des normes suivantes : ISO 527, ISO 3268 ou ISO 6239.

Au cours de cet essai normalisé, une éprouvette de dimension standard est étirée uniaxialement jusqu'à sa rupture. La machine de traction permet d'enregistrer la force, notée F , nécessaire à l'allongement progressif de l'éprouvette, noté $(L-L_0)$. Le résultat de l'essai est la courbe contrainte nominale σ_n – déformation nominale ε_n selon les deux relations suivantes :

$$\sigma_n = \frac{F}{A_0} \quad (I.31)$$

$$\varepsilon_n = \frac{L-L_0}{L_0} \quad (I.32)$$

où A_0 et L_0 sont respectivement la section droite transversale et la longueur initiale de l'éprouvette.

Pour le PEBD, l'ordre de grandeur de ces valeurs a été déterminé par la norme NF T 51-034 et sont retranscrites dans le Tableau I.3.

Tableau I.3 : Ordre de grandeur des principales propriétés mécaniques du PEBD (Maréchal 2011).

Contrainte à la traction au seuil d'écoulement	MPa	7 à 15,5
Résistance à la rupture	MPa	8 à 23
Allongement à la rupture	%	150 à 1000
Module de Young	MPa	190 à 500

I.1.3.4.6 Relations structures – procédé – propriétés applicatives

En conclusion, la masse volumique et l'Indice de Fluidité interviennent grandement dans les relations structure/propriétés comme l'illustre le Tableau I.4 récapitulatif.

Tableau I.4 : Tableau récapitulatif des relations structure/propriétés (Huet 2007e).

	↗	↘
↗ Masse volumique	Rigidité Température de fusion Température de ramollissement Résistance à la déchirure Propriétés optiques	Résistance à l'impact Flexibilité Soudabilité
↗ Indice de Fluidité	Processabilité Injectabilité	Résistance mécanique Retrait Fissuration sous contrainte

Il est intéressant également de connaître l'influence des paramètres du procédé de synthèse sur ces propriétés (Tableau I.5) car dans cette étude le lien vers ces paramètres est l'étape ultime de compréhension et d'ajustement.

Tableau I.5 : Tableau récapitulatif des relations procédé/propriétés (Huet 2007a).

	Indice de Fluidité	Masse volumique	Propriétés optiques	Taux de conversion
↗ Pression	↘	↗	↗	→
↗ Température	↗	↘	↘	↗
↗ Agent télogène	↗	→	→	→

I.1.3.5 Applications principales du PEBD

En France, la part du plastique dans la production d'emballages a augmenté entre 2000 et 2007 de 30 à 35 % comme le montre la Figure I.29.

en % des facturations

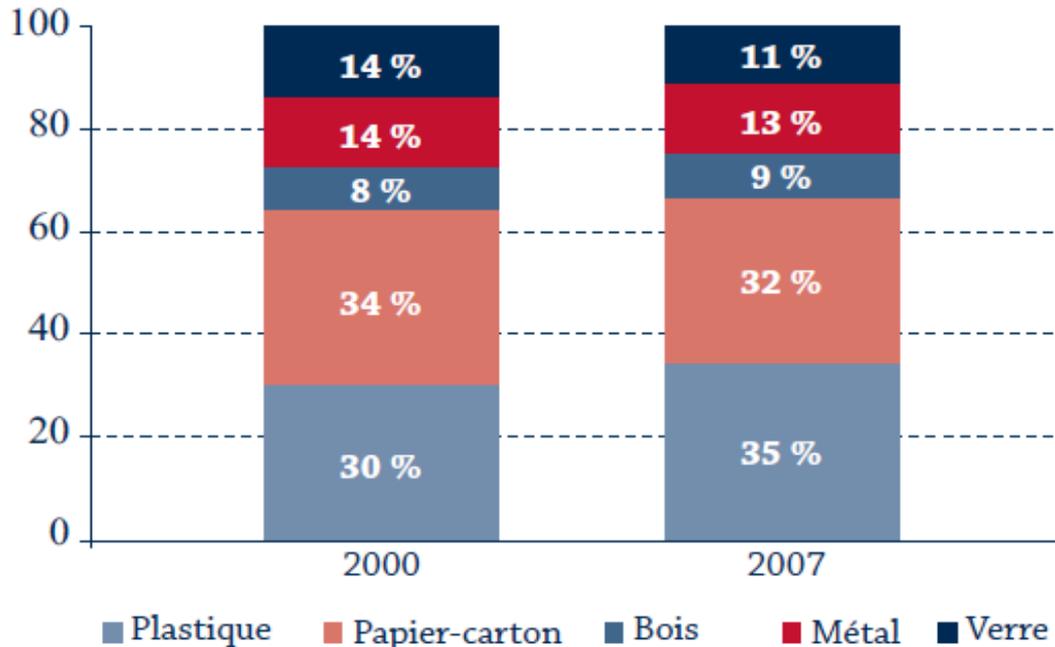


Figure I.29 : Parts des différents matériaux dans la production d'emballages (INSEE 2008).

En particulier, la structure branchée et semi-cristalline du PEBD lui confère une étirabilité surprenante, qui va imposer son domaine d'application dans les produits souples tels que les films ou les sachets par exemple avec un coût de fabrication relativement faible. Ainsi, la demande globale en PE est dominée par le marché de l'emballage et en particulier les films. Sur la Figure I.30, les parts de marchés de Total pour le polyéthylène sont indiquées.

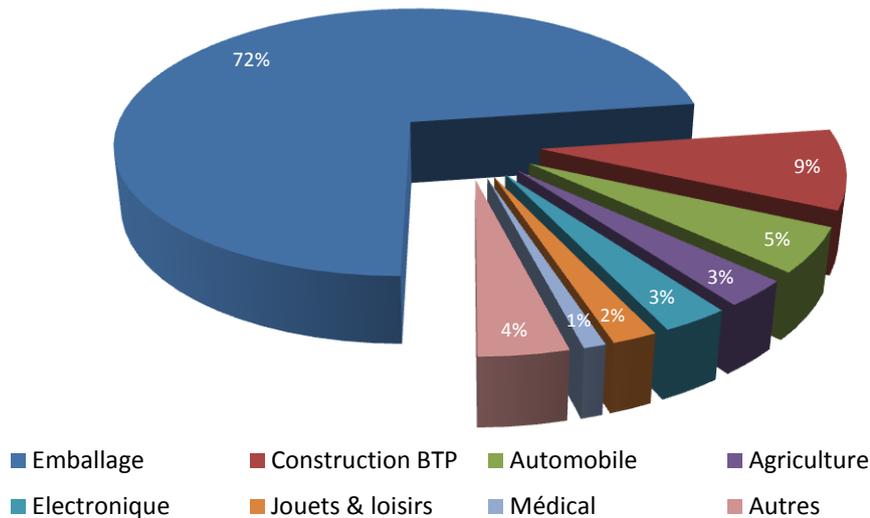


Figure I.30 : Parts de marchés de Total pour le polyéthylène basse densité (Gineste, Detournay, Leemans, Lagardère, Flacelière 2011).

Outre l'utilisation du PEBD pour les sachets et sacs, il est employé pour fabriquer des housses rétractables ou encore des films agricoles (serres, paillage). Les autres débouchés qui font appel au moulage par injection sont les articles ménagers, bouchons, etc. Les cartons de lait sont réalisés aussi en partie en PE, par couchage par extrusion ou enduction. On trouve enfin des débouchés dans l'isolation et le gainage des câbles électriques et téléphoniques (Levresse 1985).

Toutefois, pour toucher ces marchés, le PEBD est souvent utilisé en mélange avec des PEHD et PEMD comme par exemple pour les films d'emballage des packs d'eau car le PEBD apporte la transparence et le brillant du film en particulier, alors que les autres PE apportent les propriétés rétractables et la résistance (Huet 2007b).

I.1.4 POLYETHYLENE & DEFAUTS

La structure complexe du polyéthylène, résultant du mode de synthèse et des paramètres utilisés, entraînent les caractéristiques et les propriétés applicatives que nous venons de voir dans le paragraphe précédent, qui découlent sur les applications recherchées, essentiellement le secteur du film. Depuis sa découverte, la synthèse du PEBD s'est considérablement améliorée en termes de sécurité sur les installations industrielles avant tout, ce qui passe par la maîtrise du procédé. Aujourd'hui, cette maîtrise quasi complète n'empêche pas quelques accidents industriels, très rares heureusement mais aussi la présence de défauts de fabrication pouvant résulter d'un dysfonctionnement partiel, d'un phénomène d'encrassement ou encore de pollution externe. A cela s'ajoute, les défauts de surface ou volumique sur les extrudats qui sont générés lors de la transformation du PEBD

(citons le défaut de peau de requin par exemple). Enfin, lors de l'utilisation du PEBD, le matériau se dégrade dans le temps, on parle de vieillissement thermique par exemple, qui là encore altère la qualité du produit. L'ensemble de ces défauts fera l'objet d'une présentation détaillée dans les paragraphes qui suivent.

I.1.4.1 Les défauts de fabrication

Lors de la fabrication de polyéthylène, quel que soit le mode de synthèse, tous les industriels sont confrontés à la présence des défauts qui peuvent subvenir à tout moment et dont l'origine n'est pas toujours connue. Pour le cas du PEBD autoclave, les installations Haute Pression (HP) ont un certain niveau de technicité, avec des entrées multiples pour les flux de matière et une régulation des paramètres, pression et température entre autres, très pointue. De plus, le PEBD est en contact avec une huile alimentaire lors de la compression ou bien en contact avec l'eau lors de la coupe et tout ceci représente, en cas d'anomalie, des sources potentielles de défauts. Nous allons distinguer principalement cinq classes de défauts, listés ci-après par ordre décroissant de récurrence. Les illustrations sont issues d'un défauthèque interne d'images obtenues par microscopie optique sans polarisation de la lumière.

I.1.4.1.1 Défauts de relargage

Le premier type de défaut, le plus récurrent, est le défaut de mélanges de grades ou relargage. On parle aussi de gel non réticulé, infondu ou encore défaut en pointe de flèche. Il s'agit d'une particule de polymère, de couleur translucide, logée au cœur d'une autre matrice de polymère. Ce défaut est soluble (dans un solvant comme le trichloro benzène à 160 °C) et transformable (Fourcade 2009) et peuvent mesurer jusqu'à plusieurs centimètres de longueur sur un film. Ce type de défauts provient du fait que sur une même ligne de production, un industriel produit différents grades, aux indices de fluidité différents, avec ou sans additifs. A Carling, on dénombre huit grades différents couvrant une plage d'IF entre 0,8 et 70 g/10min. Or, les productions de ces grades s'enchainent les unes après les autres sans qu'il n'y ait systématiquement un arrêt pour nettoyage des capacités. Une purge est tout de même réalisée mais son efficacité dépend grandement de la viscosité du produit. Par conséquent, lors d'une transition d'un grade à l'autre, le PEBD qui est produit est un matériau peu homogène qui présente, lorsqu'il est mis en œuvre sous forme de film pour effectuer le contrôle, des défauts du type « pointe de flèche » dont un exemple est donnée en Figure I.31. Ces pointes de flèches sont dirigées dans le sens de l'extrusion (flèche sur la Figure I.31) avec une surépaisseur plus importante en pointe (Bascaules 1998).



Figure I.31 : Micrographie d'un défaut type « pointe de flèche » (Bessin, Jumeau 2012).

Compte-tenu de la différence de viscosité entre les deux grades, il se crée en filière d'extrudeuse des zones dont la forme reprend la forme de la ligne de courant à la sortie. Le polymère étant plus fluide, il peut s'écouler davantage avant de se figer. Ce type de défauts est très récurrent car l'atelier PEBD de Carling réalise en moyenne entre dix à quinze changements de qualité par mois dont la durée varie autour de 2 h soit près de 400 tonnes de PE concernés par mois.

Outre le changement de qualité, un autre phénomène peut expliquer l'apparition de ces défauts en cours de production, il s'agit de l'encrassement des lignes. En effet, il existe des zones dans le procédé qui accumulent des quantités de polymère, tel que le retour moyenne pression, le séparateur moyenne pression, les trémies d'extrusion, l'extrudeuse et les tronçons de tuyauterie entre ces éléments. Or, lors d'une variation de pression par exemple, cette proportion de PEBD peut se relarguer dans une nouvelle production en cours et ainsi créer un mélange de polymères. Nous verrons par la suite que cette source de défaut, lorsque le temps de séjour dans cette zone est prolongé, explique grandement la présence des défauts de réticulation et d'oxydation.

I.1.4.1.2 Défauts d'humidité et de dégazage

Les défauts d'humidité et de dégazage sont une catégorie bien particulière de défauts, car leur origine est mieux connue et ils n'ont pas d'incidence significative le plus souvent chez certains clients de Total. Ils se présentent sous la forme de « grains de riz » qui renferme une bulle de gaz d'éthylène ou une poche d'humidité. On parle également d'« œil de poisson » ou de microbulles. Leur taille varie généralement entre 1000 et 3000 µm et des illustrations sont données en Figure I.32.

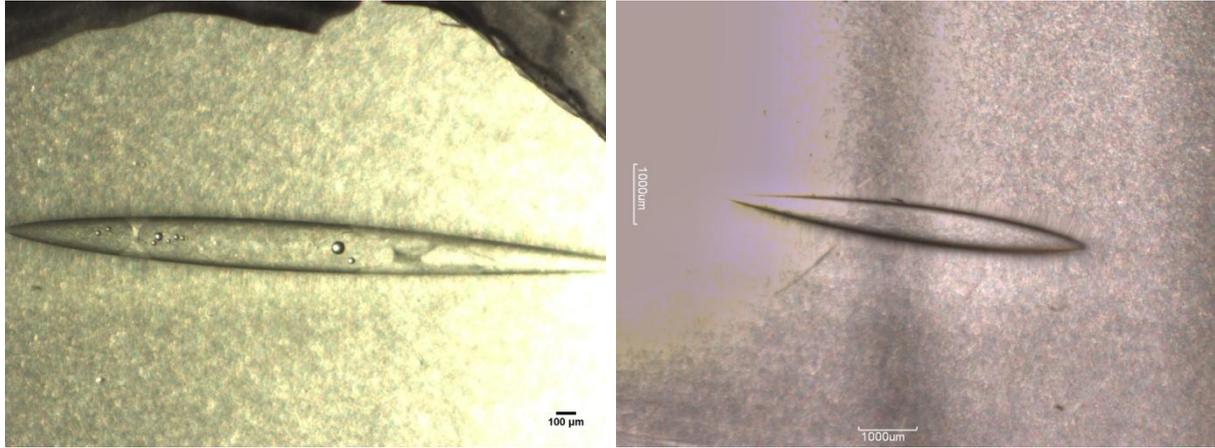


Figure I.32 : Micrographies de défauts type « grains de riz » (Bessin, Jumeau 2012).

Lorsqu'il s'agit d'un problème d'humidité, la source des défauts doit être recherchée au niveau de la coupe des granulés et du sécheur de granulés appelé aussi « essoreuse ». La température de l'eau (trop faible), l'état de propreté des grilles et enfin la condensation en hiver peuvent expliquer les causes de ce problème (Fourcade 2009).

Si le défaut est lié à un problème de dégazage, la source est la trémie d'extrusion dont la température et la pression favorisent la dissolution de l'éthylène dans le fondu. De plus, la température des granulés après la coupe influence la capacité à dégazer de l'éthylène résiduel.

I.1.4.1.3 Défauts de réticulation

Le défaut de réticulation se présente sous la forme d'une particule de polymère de couleur translucide, insoluble et non transformable dont la taille évolue de 200 à 300 µm. Sur film avant le test de refusion (test interne décrit au chapitre IV), ils apparaissent sous formes prismatiques ou d'agglomérats comme l'illustre la Figure I.33 et se désagrègent en nodules après le test ou après la mise en œuvre chez le client.

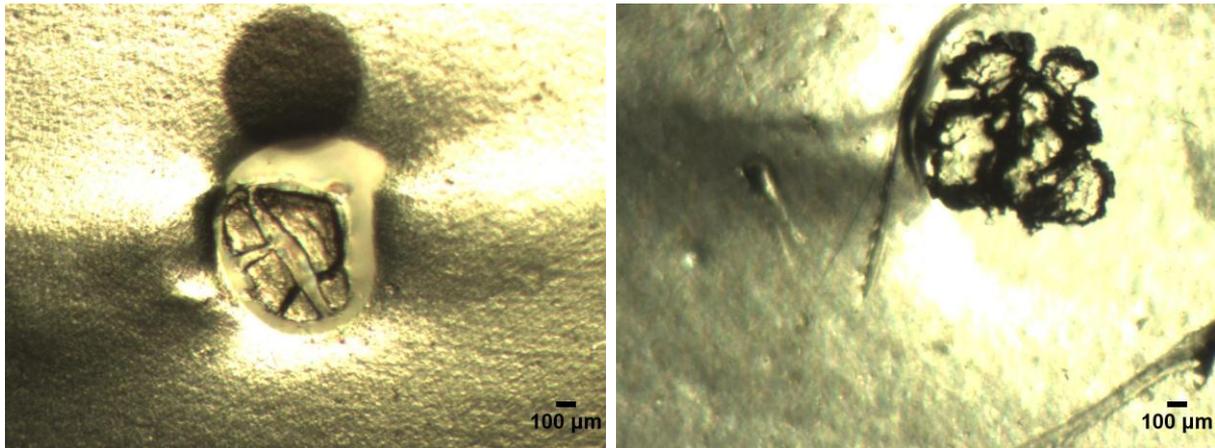


Figure I.33 : Micrographies de défauts de réticulation (Bessin, Jumeau 2012).

Pour comprendre leur provenance, il faut remonter au procédé. Pour produire dans de bonnes conditions, lors du démarrage de la production d'un grade, l'exploitant de la ligne de fabrication, réalise un enrobage de toutes les capacités comme l'illustre la Figure I.34a.

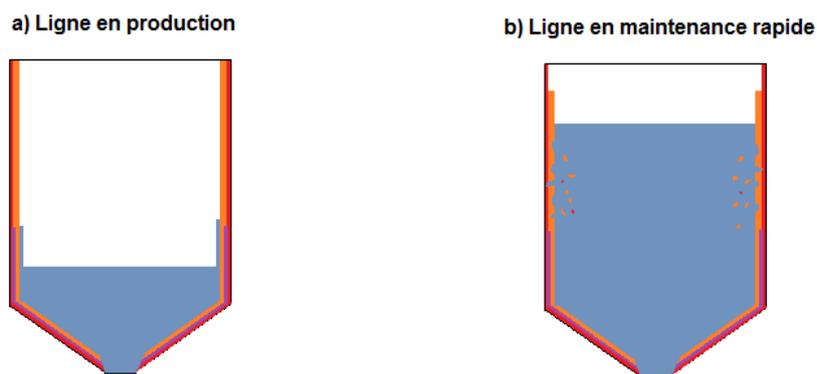


Figure I.34 : (a) Illustration de la couche de protection et (b) illustration de la solubilisation des couches protectrices dans les capacités du procédé.

Cet enrobage consiste à remplir toutes les capacités afin de déposer une couche de polymère conforme à la qualité qui doit être produite pour ainsi ne pas avoir de contact entre le polymère et les parois des capacités. Or cet enrobage est fragile et peut se dégrader dans le temps car il contient des peroxydes qui sous l'action du chauffage de la double enveloppe des capacités entraîne une modification de l'indice de fluidité dans le meilleur des cas (défaut de type relargage) voire de la réticulation. Lorsque le niveau du PEBD fondu monte, le PE dégradé présent sur la paroi est raclé et absorbé par la matrice de PE (Figure I.34b) et pollue ainsi le PE fraîchement produit.

Une autre source de ces défauts est le temps de purge nécessaire lors d'un changement de qualité. Pour un PE dont l'IF est faible (polymère visqueux), il est difficile de le purger en le chassant par un polymère dont l'IF est plus important et par conséquent, il aura le temps de réticuler dans cette zone de dépôt, d'autant plus que chaque capacité du procédé est maintenue en température par une double enveloppe chauffée.

Les défauts de type « cil » que l'on peut retrouver sur les films de PEBD sont aussi des défauts de réticulation partielle. Ils se présentent sous forme de ligne courbe d'une longueur d'environ 1 cm. On parle aussi de larmes, fines ou de cheveux d'ange. Ils proviennent la plupart du temps d'un défaut de coupe des granulés au niveau de la filière consécutif à une usure des couteaux et à l'agglomération et la réticulation de ces particules lors du convoyage (Bascaules 1998). Deux illustrations de ces défauts sont données en Figure I.35.

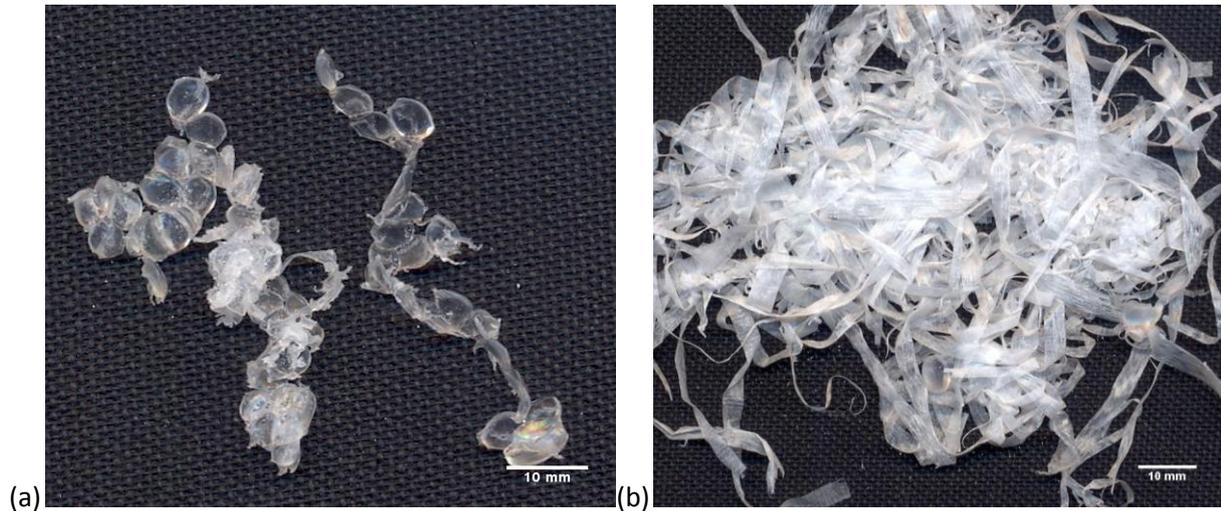


Figure I.35 : Illustrations (a) des défauts de coupe et (b) des cheveux d'ange.

La réticulation du PE n'est pas toujours considérée comme un défaut de fabrication et est même dans certains cas recherchés. Citons pour exemple, les polymères tridimensionnels, appelés aussi gels. Le lecteur pourra se reporter à l'abondante bibliographie dans ce domaine (de Gennes 1979; Audebert, Miomandre 2005; Verdu, Colin 2008). Pour le Polyéthylène, des industriels créent ainsi des PE réticulés dont l'application principale est le marché des tubes de canalisations.

I.1.4.1.4 Défauts d'oxydation

Ce type de défaut est directement relié au défaut de réticulation. On retrouve beaucoup de similitudes dans son aspect microscopique (Figure I.36), à la différence près que l'on observe une coloration du défaut et dans les causes possibles en ajoutant la présence d'oxygène dans le mécanisme.

L'oxydation du PEBD se présente sur film sous la forme d'une particule de polymère de couleur brune ou noire suivant le degré d'oxydation. Cette particule est insoluble et non transformable. On parle aussi de points noirs pour les états très avancés d'oxydation (Figure I.36d). La taille de ces défauts peut aller jusqu'au millimètre. Lorsqu'ils sont refondus pour une mise en œuvre ou un test de vérification, le défaut oxydé se désagrège en un agglomérat de petits défauts oxydés (Figure I.36a, b et c).

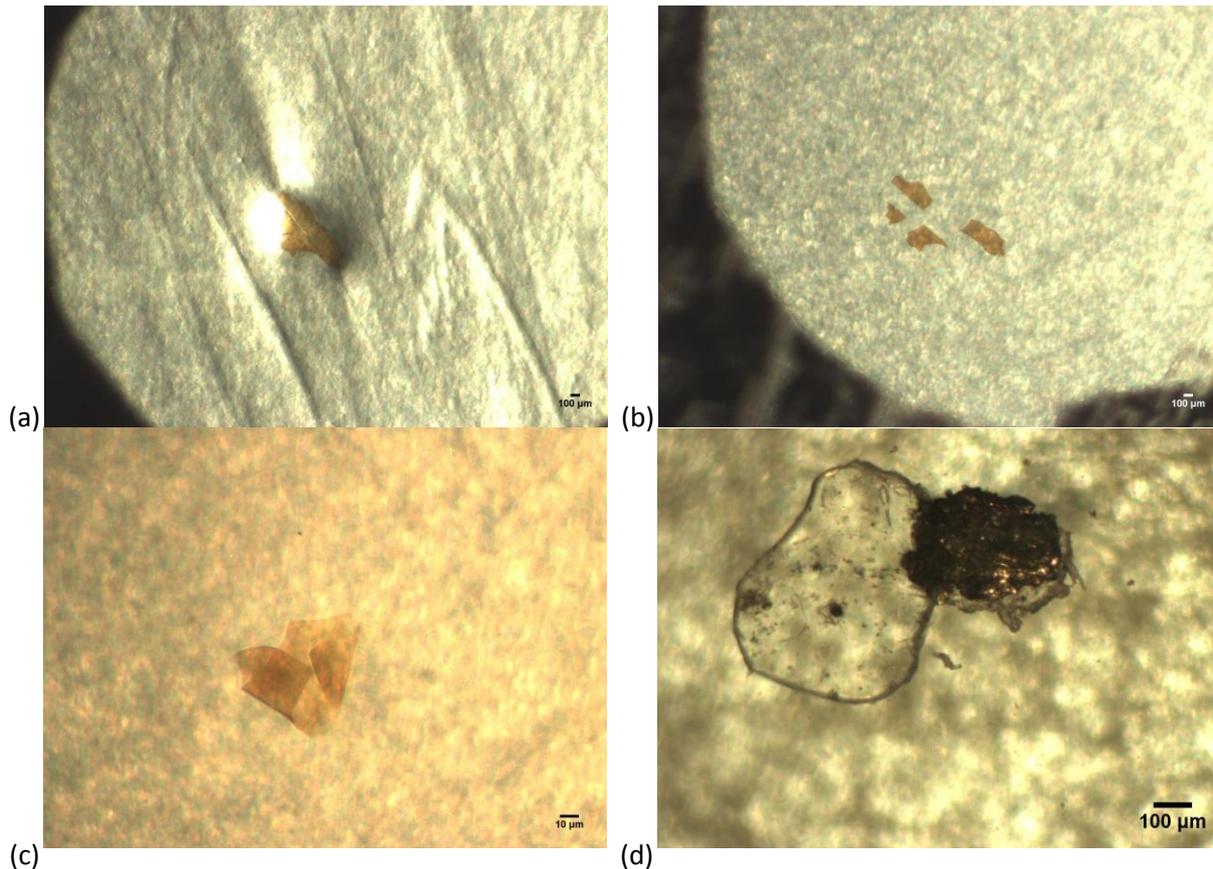


Figure I.36 : (a) Micrographie d'un défaut d'oxydation avant le test de fusion et (b) après ; (c) détail d'un oxydé et (d) point noir (Bessin, Jumeau 2012).

La chambre arrière de l'extrudeuse et la pressurisation de l'installation en général sont des paramètres à vérifier lors de crise de défauts de ce type car se sont des accès privilégiés pour l'oxygène, indispensable pour l'oxydation. L'autre hypothèse réside dans les phases d'arrêt des lignes de productions où les capacités sont ouvertes pour nettoyage et vérification. Une quantité d'oxygène pénètre l'installation et se loge dans les couches de dépôt (cf. Figure I.34). La décomposition des peroxydes est aussi une hypothèse de source de défaut d'oxydation, de par la présence d'atome d'oxygène dans la structure.

Après une décomposition où la réaction de polymérisation s'est emballée, ces défauts sont fréquents car ce sont des résidus de la réaction qui génère, selon les réactions I.12 et I.13, du noir de carbone (suie).

I.1.4.1.5 Pollutions externes

Toutes les inclusions pouvant subvenir dans la matrice de PEBD ont un aspect différent sur film. Ces corps étrangers peuvent être des huiles, des poussières, des particules métalliques ou encore des fibres présentes dans le polymère après extrusion.

Pour garantir un bon fonctionnement des lignes de production, des huiles Haute Pression (HP) permettent la lubrification des pompes et autre compresseur. Par exemple, au niveau

des pistons des compresseurs (cf. figure II.2), le polymère peut se retrouver en contact avec cette huile et ainsi être pollué.

En ce qui concerne les poussières, des grilles de filtration de l'air utilisé pour sécher les granulés peuvent laisser passer des poussières si elles sont encrassées et ainsi contaminer les granulés. On retrouve également parfois des particules métalliques au sein de granulés de PE. Elles peuvent provenir de résidus de nettoyage lors de grands arrêts des lignes pour nettoyage et vérification (brosses métalliques,...) ou tout simplement de la dégradation des paliers de l'agitateur du réacteur (Fourcade 2009).

Les pollutions externes peuvent s'expliquer dans certains des cas avec l'utilisation de mélanges-maîtres pour les grades additivés. Ces mélanges peuvent présenter eux-mêmes des défauts de pollution que l'on retrouvera dans le polymère final. On n'omettra pas de citer aussi les défauts comme les fibres textiles, de bois, de carton et les cheveux qui proviennent d'une inattention de l'opérateur et dont deux exemples sont donnés en Figure I.37.

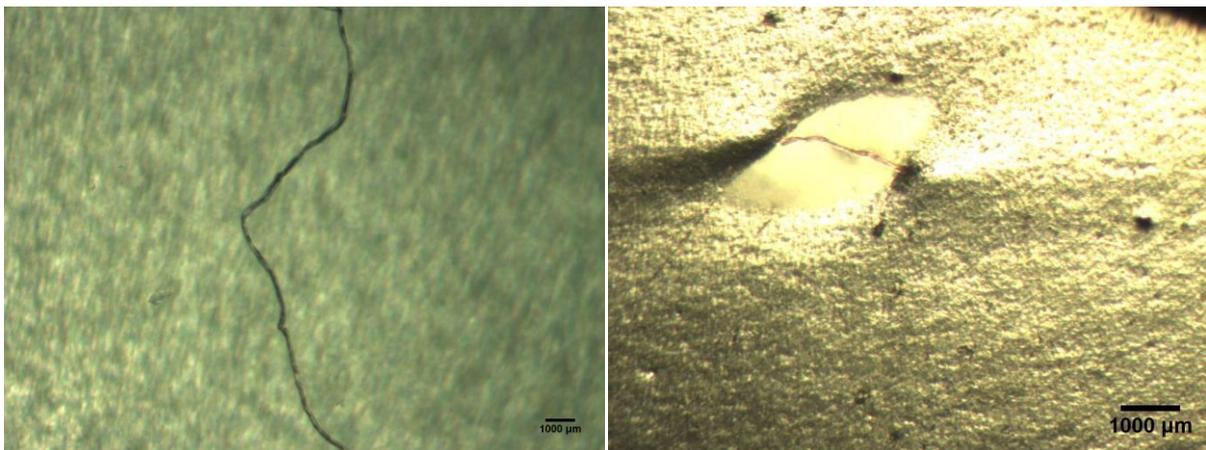


Figure I.37: Micrographies de fibres présentes dans un film de PE (Bessin, Jumeau 2012).

On trouve enfin des défauts plus particuliers comme un phénomène de fluorescence mais dont nous ne détaillerons pas ici les causes et les conséquences. Le lecteur se rapportera utilement à cet ouvrage (Goreux 2003).

Une vue du procédé illustrant les sources principales des défauts est présenté en annexe A complété par l'annexe B qui présente les sources de défauts chez les transformateurs de PE.

Les défauts liés à la mise en forme par l'extrudeuse de contrôle sont également considérés comme des défauts, c'est ce dont nous allons détailler à présent.

I.1.4.2 Les défauts de mise en œuvre

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser aux défauts de mise en œuvre du PE, c'est-à-dire les défauts d'extrusion puisqu'il s'agit de la technique principale de mise en œuvre

comme indiqué au paragraphe I.1.1.3. La terminologie souvent rencontrée est « melt fracture » qui fait suite aux travaux de John Tordella en 1956 (Tordella 1969). Les défauts localisés en surface de l'extrudat doivent être distingués des défauts concernant le volume tout entier de l'extrudat.

I.1.4.2.1 Déformations en surface

Ces défauts sont communément appelés « peau de requin » à cause de la forme qu'ils revêtent. Il s'agit du défaut le plus fréquent et problématique car il apparait en premier et limite les cadences de fabrication.

Ce défaut se caractérise par des déformations en surface sous forme d'ondulations à haute fréquence et de petites amplitudes superposées à un noyau d'extrudat uniforme (Figure I.38a). Transversalement à l'écoulement, des fissures peuvent apparaitre (Figure I.38b) qui deviennent très importantes aux débits les plus élevés (Figure I.38c) voire hélicoïdales (Figure I.38d).

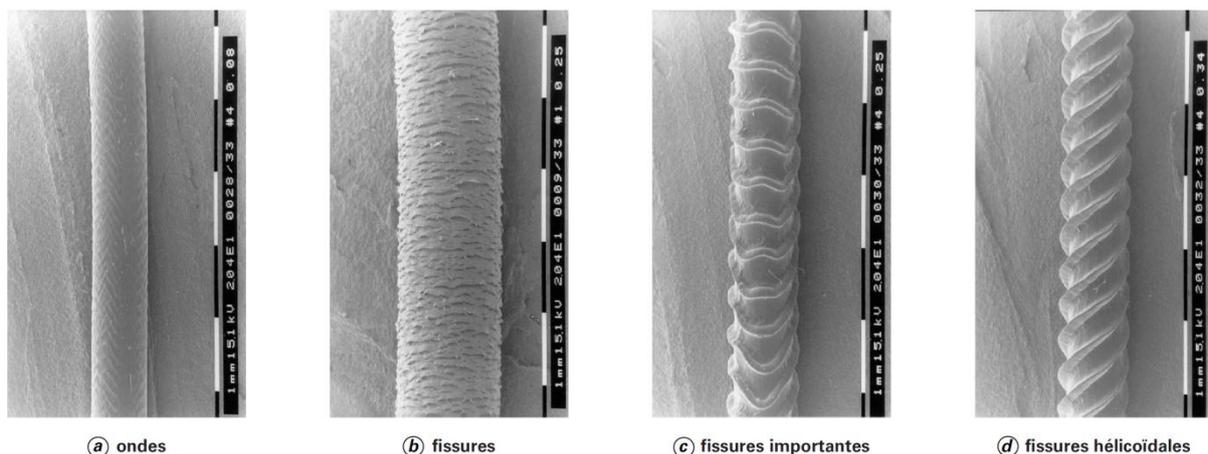


Figure I.38 : Déformations de surface observées pour des extrudats émergeant d'une filière capillaire (Koopmans 2002).

Lorsque ce défaut se produit alors les objets qui sont extrudés ne correspondent plus aux spécifications recherchées (perte de transparence, intégrité mécanique)

Pour y remédier ou du moins retarder leur apparition, des mesures correctives comme l'augmentation de la température de transformation, le mélange avec des polymères moins sensibles ou encore l'ajout d'additifs tels que les polymères fluorés connus sous le nom de PPAs (Jumeau 2009).

Pour l'extrusion de film à plat, les lignes de déformations de surface dans le sens d'écoulement sont souvent désignées sous le nom de « raies de filière » et sont donc considérés comme des défauts bien qu'ils ne soient pas imputables au matériau en lui-même.

1.1.4.2.2 Déformations en volume

Lorsque la déformation ne concerne plus uniquement la surface de l'extrudat, on parle alors de déformations en volume ou rupture d'extrudat. L'aspect peut alors être onduleux, de forme hélicoïdale (Figure I.39a) dont la surface est très souvent lisse. En revanche, lorsque le défaut se présente sous forme de torsade, des déformations de surface se superposent (Figure I.39b), puis aux débits très élevés, l'extrudat devient fortement tordu, prend une forme grumeleuse et très irrégulière (Figure I.39c et d). Les extrudats présentant des déformations de volume émergent de la filière d'une façon tourbillonnante.

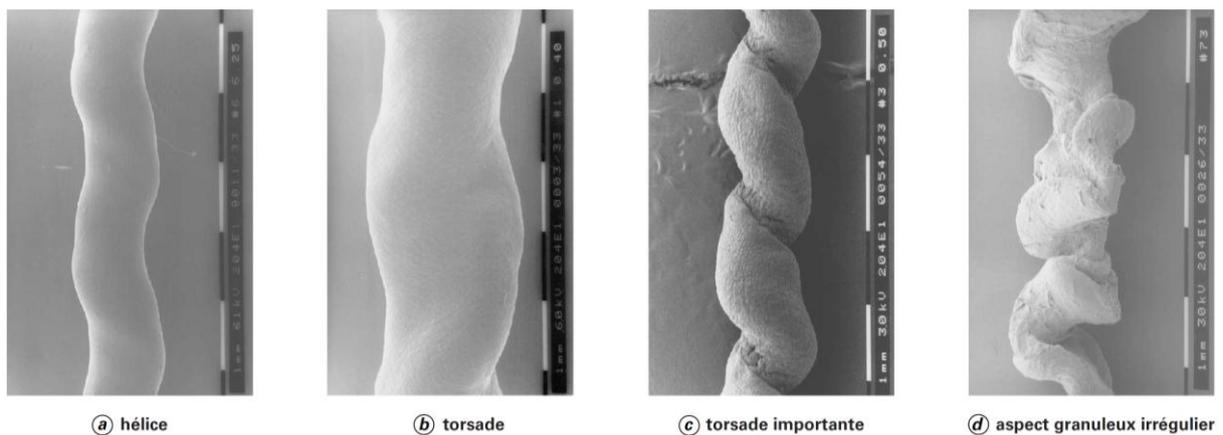


Figure I.39: Déformations de volume observées pour des extrudats émergent d'une filière capillaire (Koopmans 2002).

D'autres types de défauts de volume sont possibles, lorsque par exemple l'extrudat émerge de la filière d'une façon oscillante. Ce phénomène est connu sous le nom de défaut bouchon ou défaut oscillant.

Pour le PEBD, on observe de manière générale d'abord les déformations de volume, parfois en combinaison avec des déformations de surface.

1.1.4.3 Le vieillissement thermique

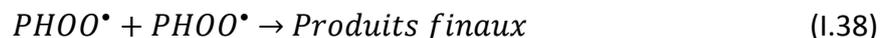
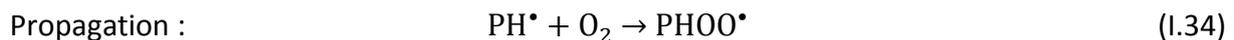
Le vieillissement thermique du polyéthylène est un des phénomènes les plus étudiés sur ce matériau car dans de nombreuses applications, le PE est soumis aux conditions atmosphériques et donc au rayonnement UV et à l'augmentation de la température. Ces conditions d'utilisation sont malheureusement néfastes sur les propriétés du matériau entraînant une dégradation (Halim Hamid, Hussain 2000). Une étude de Mendès (Mendes, Rufino, De Paula, Torres Jr. 2003) montre qu'un PE non stabilisé, par des anti-UV par exemple, est mécaniquement hors service après trois mois d'exposition. En fait, il est communément admis que la photo-oxydation est la principale cause de dégradation du PE (Gijsman 1994). Néanmoins, d'autres phénomènes physiques et chimiques, comme la perte physique et la consommation chimique des antioxydants (Colin, Audouin, Verdu, Rozental-

Evesque, Rabaud, Martin, Bourguine 2009a, 2009b), la thermo-oxydation (Delor, Teissedre, Baba, Lacoste 1998) ou des phénomènes de recuit (Castagnet, Deburck 2007) peuvent aussi contribuer à une dégradation générale des propriétés du matériau.

I.1.4.3.1 Mécanisme général de thermo-oxydation

Dans ce domaine de recherche, deux communautés de chercheurs étudient le phénomène de vieillissement d'un point de vue chimique pour les uns et mécanique pour les autres. Des parallèles entre ces deux approches, par l'étude du comportement à long terme et la fragilisation des polymères et composites à matrice organique dans leurs conditions d'utilisation, sont également proposés (Colin 2009).

D'un point de vue chimique, le premier schéma mécanistique a été proposé par Bolland et Ge (Bolland, Gee 1946a, 1946b). Il s'agissait de l'étude du vieillissement thermique de l'éthyl linoléate à 25 °C. Le mécanisme a été décomposé en trois étapes (Bolland 1946) :



avec POOH , PH^\bullet , PHOO^\bullet , PH_2 respectivement un hydroperoxyde, un radical alkyl, un radical peroxy et un site oxydable.

Dans un premier temps, ce mécanisme était destiné uniquement à décrire la dégradation oxydante du caoutchouc naturel mais compte-tenu que sa transposition aux polymères hydrocarburés saturés fonctionnait, telle que dans les travaux de Gillen et al. (Gillen, Clough 1981) ; il est très vite devenu le schéma « standard » d'oxydation.

I.1.4.3.2 Etapes du mécanisme

Dans ce paragraphe, nous nous attacherons à décrire les différentes étapes du mécanisme de thermo-oxydation, les variantes que certains auteurs rapportent, l'influence des paramètres sur ce mécanisme ainsi que les produits de dégradation qui en découlent.

I.1.4.3.2.1 L'AMORÇAGE

La première étape est l'amorçage par thermolyse des hydroperoxydes. Pour cette étape, il existe un consensus d'auteurs (Setnescu, Jipa, Osawa 1998; Audouin, Achimsky, Verdu 2000;

Kamiya, Niki 1978; Iring, László-Hedvig, Barabás, Kelen, Tüdős 1978) qui s'accordent à dire que les hydroperoxydes sont les principaux acteurs. Deux modes de décomposition sont alors proposés (Kamiya, Niki 1978; Wan 1970; Brown, Fish 1969), à savoir la décomposition unimolaire et bimolaire. Selon Achimsky (Achimsky 1996), la décomposition unimolaire prédominerait à haute température, au-delà de T_c , alors qu'à basse température, ce serait la décomposition bimolaire qui serait prépondérante, comme l'illustre la Figure I.40.

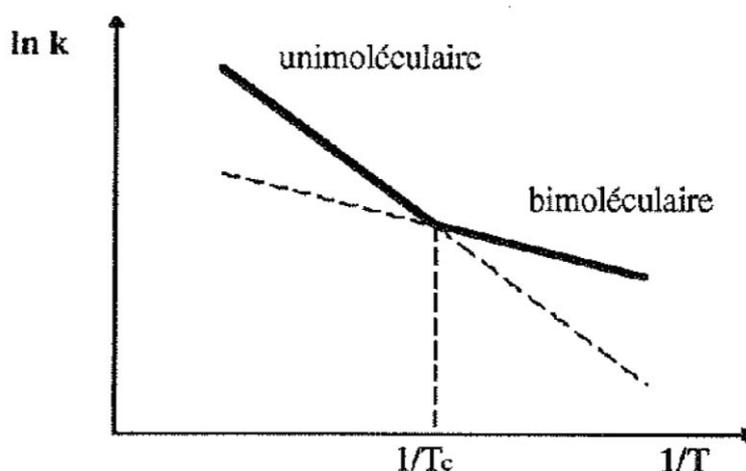


Figure I.40: Domaines de prépondérance des décompositions unimolaire et bimolaire des hydroperoxydes (avec T la température et k la constante de vitesse apparente de décomposition des hydroperoxydes).

D'autre part, Albertersson et al. décrivent l'étape d'initiation de l'oxydation par un processus photo-oxydant (Albertsson, Andersson, Karlsson 1987). Les radiations UV du soleil par exemple, permettent la formation d'un radical et de l'oxygène peut ainsi être absorbé sur les macro-radicaux pour former les peroxydes qui conduisent à des fonctions ester. Les réactions d'initiation peuvent être facilitées par la présence d'impuretés dans le polymère ou bien encore de résidus d'hydroperoxydes.

1.1.4.3.2.2 LA PROPAGATION

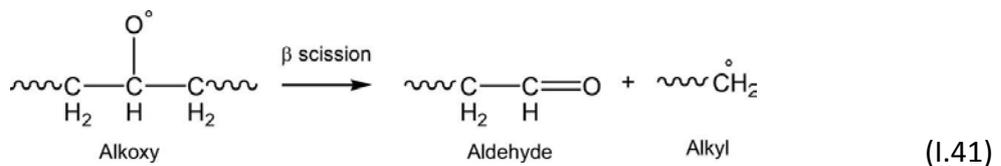
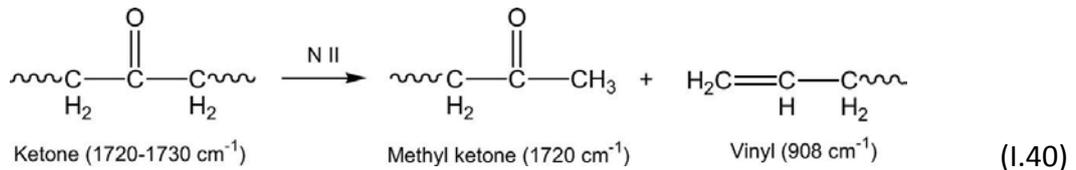
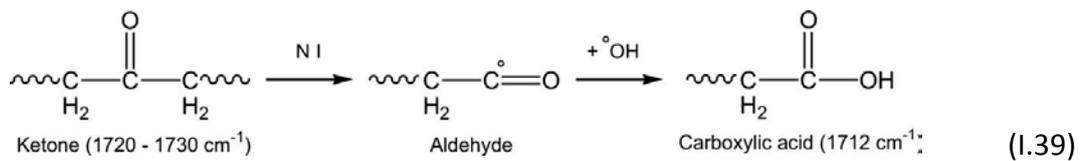
Concernant l'étape de propagation, plusieurs auteurs (Bolland 1946; Kamiya, Niki 1978; Iring, Tüdős, Fodor, Kelen 1980) affirment qu'elle a lieu en deux étapes. D'une part, la réaction d'addition de l'oxygène sur un radical alkyl, et d'autre part, l'arrachement d'un hydrogène labile par un radical peroxy entraînant la formation d'un nouveau radical alkyl et d'un hydroperoxyde.

1.1.4.3.2.3 LA TERMINAISON

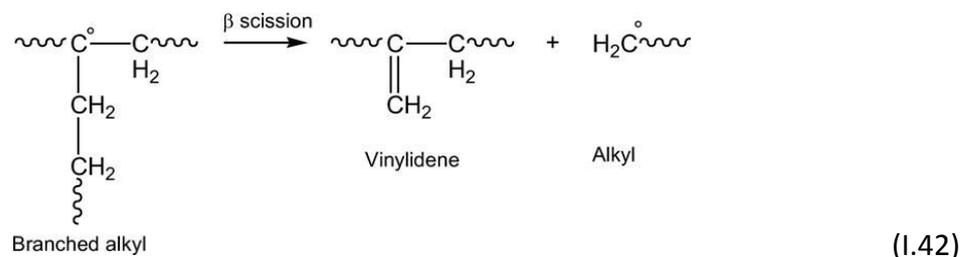
Enfin, concernant la réaction de terminaison, les avis divergent d'un auteur à l'autre. Il est à retenir que c'est la terminaison entre deux radicaux peroxydes qui est prédominante (Achimsky 1996; Richaud, Verdu 2011).

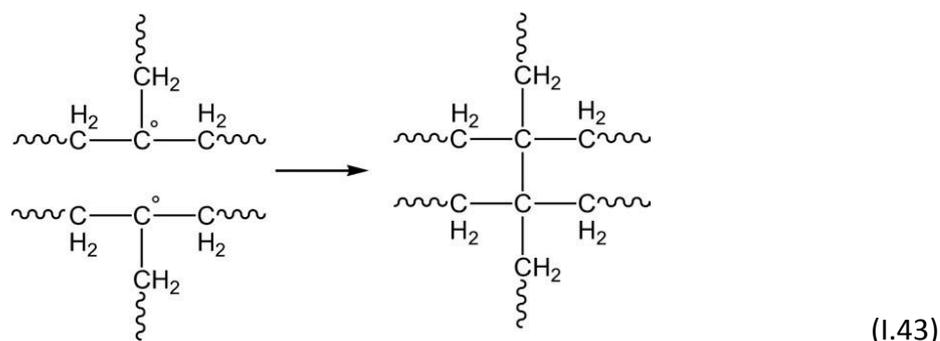
I.1.4.3.2.4 LES REACTIONS DE NORRISH POUR LA PHOTO-OXYDATION

En particulier, lors d'une exposition prolongée à une source radiante appelée photo-oxxydation, les groupements formés par l'oxydation suivent deux types de réactions appelés Norrish type I et Norrish type II (Albertsson, Andersson, Karlsson 1987; Maria, Rode, Brüll, Dorbath, Baudrit, Bastian, Brendlé 2011; Sudhakar, Trishul, Doble, Suresh Kumar, Syed Jahan, Inbakandan, Viduthalai, Umadevi, Sriyutha Murthy, Venkatesan 2007). La réaction I.39 de Norrish I est l'origine principale des coupures des chaînes transformant une fonction cétone en une fonction acide carboxylique. Quand à la réaction I.40 de Norrish II, elle génère également une coupure de chaîne, mais à proximité du groupement carbonyle. La formation d'aldéhyde est également permise par la β -scission de groupement alkoxy (réaction I.41).



Dans le cadre d'une thermo-oxxydation, Chabira et al. démontrent que la simple mise en température du polyéthylène engendre la β -scission des radicaux tertiaires qui conduit à la formation d'une double liaison et d'un alkyle radicalaire selon la réaction I.42. De plus, la recombinaison de deux alkyles radicalaires conduits à la réticulation du polymère selon la réaction I.43 (Chabira, Sebaa, G'ssell 2011).





1.1.4.3.3 Cinétique d'oxydation du polyéthylène

Plusieurs modèles de cinétique d'oxydation sont présentés dans la bibliographie, en particulier les travaux de Gugumus (Gugumus 1995, 1996, 1998). Colin et al. ont recueilli et compilé deux constantes relatives aux cinétiques dans cinquante ans de bibliographie (Colin, Fayolle, Audouin, Verdu 2003) :

- le temps d'induction à l'oxygène (OIT ou t_{i0}) et
- la vitesse maximale d'absorption d'oxydation (r_{s0}).

En plaçant ces différentes constantes dans un diagramme d'Arrhenius, ils ont remarqué que toutes les données formaient une ligne droite, indépendamment de la structure de polyéthylène, selon les relations des équations I.44 et I.45 :

$$\ln t_i = \ln(t_{i0}) + \frac{E_i}{RT} \quad (I.44)$$

$$\ln r_s = \ln(r_{s0}) + \frac{E_s}{RT} \quad (I.45)$$

avec : $\ln t_{i0} \approx -24,418$ et $E_i \approx 116 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

et $\ln r_{s0} \approx -34,23$ et $E_s \approx 146 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Deux caractéristiques communes à chaque modèle d'oxydation permettent de supposer que la cinétique d'oxydation du polyéthylène est quasi-universelle indépendamment du procédé d'oxydation. Ainsi, toujours selon Colin et al. l'oxydation est essentiellement initiée par les hydroperoxydes et l'état stationnaire est atteint lorsque la vitesse de destruction des peroxydes lors de l'initiation devient égale à leur vitesse de formation lors de la propagation.

1.1.4.3.4 Caractérisation de l'oxydation du polyéthylène

Plusieurs techniques de caractérisation sont utilisées dans la bibliographie pour suivre l'oxydation du polyéthylène, telles que la chimiluminescence (Setnescu, Jipa, Osawa 1998; Koutný, Václavková, Matisová-Rychlá, Rychlý 2008), l'analyse enthalpique différentielle (AED) (Antonetti, Berrada, El Idrissi, Claire, Kaloustian, Perichaud 1998)... mais la principale méthode est la spectroscopie infrarouge (Albertsson, Andersson, Karlsson 1987; Maria,

Rode, Brüll, Dorbath, Baudrit, Bastian, Brendlé 2011; Roy, Surekha, Rajagopal 2011; Suresh, Maruthamuthu, Khare, Palanisamy, Muralidharan, Ragunathan, Kannan, Pandiyaraj 2011).

Ainsi, l'oxydation du polyéthylène peut être suivie en mesurant l'absorption des groupements carbonyles par spectroscopie infrarouge. Pour cela, l'index carbonyle est utilisé dans plusieurs études (Albertsson, Andersson, Karlsson 1987; Roy, Surekha, Rajagopal 2011; Suresh, Maruthamuthu, Khare, Palanisamy, Muralidharan, Ragunathan, Kannan, Pandiyaraj 2011). Il est défini comme le ratio de l'absorbance du pic carbonyle en infrarouge sur l'absorbance d'un pic invariant, comme par exemple le pic méthylène à 1465 cm^{-1} . Sudhakar et Albertsson vont plus loin et définissent un ratio pour chaque espèce formée lors de l'oxydation (Sudhakar, Trishul, Doble, Suresh Kumar, Syed Jahan, Inbakandan, Viduthalai, Umadevi, Sriyutha Murthy, Venkatesan 2007). Ils ont ainsi évalué l'intensité relative du pic des cétones à 1715 cm^{-1} , du pic des esters à 1740 cm^{-1} et du pic des doubles liaisons C=C à 1640 cm^{-1} sur l'intensité du pic des méthylènes à 1465 cm^{-1} de la façon suivante :

$$\text{Cétoxe index : } \quad I_{1715}/I_{1465} \quad (1.46)$$

$$\text{Ester index : } \quad I_{1740}/I_{1465} \quad (1.47)$$

$$\text{Vinyle index : } \quad I_{1640}/I_{1465} \quad (1.48)$$

1.1.4.3.5 Modification des propriétés d'usage

Dans le cas d'un vieillissement thermique, de nombreux auteurs ont observé une augmentation du taux de cristallinité, conséquence des coupures de chaînes dans la phase amorphe (Mendes, Rufino, De Paula, Torres Jr. 2003; Valadez-González, Veleza 2004; Gedde, Ifwarson 1990; Jabarin, Lofgren 1994). Jabarin et al. ont observé par AED une augmentation du taux de cristallinité de 69 à 87 % après six mois d'exposition en Arizona (Jabarin, Lofgren 1994). Gedde et Ifwarson ont mis en évidence une augmentation de la température de fusion, attribuable selon eux à un épaississement des lamelles (Gedde, Ifwarson 1990). Ces auteurs introduisent la notion de « chimicristallisation » qui correspond à la migration en surface et la cristallisation secondaire des courts segments de chaînes issus de l'attaque de la phase amorphe.

A l'échelle macroscopique, c'est la diminution de l'allongement à la rupture qui est noté par divers auteurs (Fayolle, Colin, Audouin, Verdu 2007; Mendes, Rufino, de Paula, Torres Jr. 2003; Basfar, Idriss Ali 2006; Liu, Horrocks, Hall 1995; Naddeo, Guadagno, De Luca, Vittoria, Camino 2001). Fayolle et al. par exemple montrent que la transition ductile/fragile intervient de manière catastrophique lorsque la concentration en carbonyles est voisine de $0,1\text{ mol/L}$

ou encore, lorsque la masse molaire moyenne en poids atteint la valeur critique de l'ordre de 90 kg/mol comme l'illustre la Figure I.41.

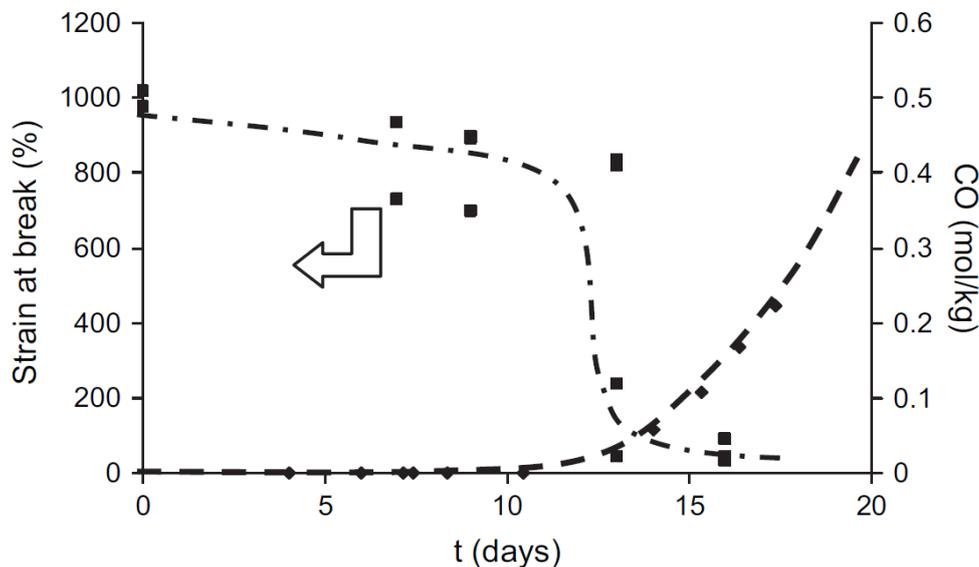


Figure I.41: Variation de l'allongement à la rupture et de la concentration en groupements carbonyles (CO) au cours du vieillissement à 80°C de films de PEmd (Fayolle, Colin, Audouin, Verdu 2007).

D'autre part, l'augmentation de la cristallinité génère une augmentation du module d'élasticité qui évolue graduellement au sein d'un polymère que l'on oxyde. On crée ainsi un multicouches en termes mécaniques qui au-delà d'une valeur critique rend possible l'apparition de contraintes internes qui peuvent déboucher sur une rupture de la pièce en PE.

Cette première partie du chapitre bibliographique nous a permis de revisiter le polyéthylène, ce polymère de grande consommation, étudié depuis des décennies mais n'ayant pas encore livré tous ses secrets comme nous avons pu le remarquer au travers des théories parfois contradictoires qui existent sur le sujet. Nous pouvons en retenir que tous les paragraphes précédents sont intimement liés car les caractéristiques et propriétés du PE découlent de la microstructure et imposent la mise en forme et l'application d'un polyéthylène. D'autre part, les sources de défauts potentiels du PE et les conséquences qu'ils engendrent sont à relier aussi à la structure et aux propriétés. Le contrôle du PE par les diverses techniques que nous allons voir à présent prend donc toute son importance, son intégration en ligne étant optimale.

I.2 CONTROLE EN LIGNE DE POLYMERES

Le contrôle en ligne de la fabrication d'un matériau ou d'un produit fini représente dans l'industrie un véritable apport depuis son introduction et son développement via le Système Qualité et la norme ISO 9001 qui dicte ses règles (AFNOR 2008).

Outre la maîtrise d'un procédé par les paramètres le régulant et l'utilisation de cartes de contrôle comme nous le verrons plus loin, il est un outil qui tranche pour connaître l'état actuel du procédé et c'est bien le contrôle d'un échantillon qui permet cela.

I.2.1 TYPE DE CONTROLES EN LIGNE

Plusieurs possibilités se présentent selon le type de contrôle et l'échantillon à analyser. On distingue tout d'abord le contrôle off-line, at-line, on-line et in-line comme l'illustre la Figure I.42.

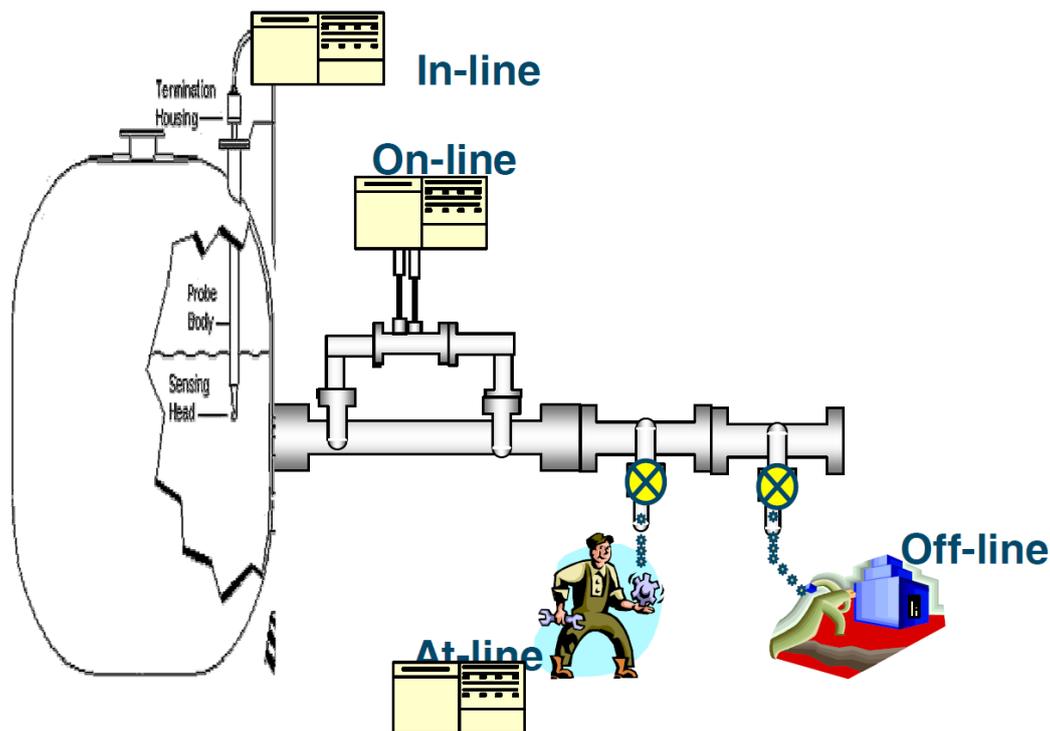


Figure I.42: Différents types de contrôle du procédé (Guilment 2011).

Le contrôle off-line est celui qui présente le moins d'avantage car il consiste à prélever l'échantillon et l'envoyer au laboratoire de contrôle où une méthode sophistiquée permet d'avoir une réponse bien après le moment du prélèvement. Le contrôle at-line permet d'avoir un temps de réponse plus court et de faire l'analyse sur place mais ces sont les analyses en ligne (on-line et in-line) les plus recherchées car l'analyse se fait in-situ sans manipulation d'échantillon avec un temps de réponse très court.

Quel que soit le mode de contrôle, le résultat de l'analyse permet la plupart du temps de remonter aux paramètres du procédé avec l'utilisation d'outils statistiques par exemple et ainsi réguler ce procédé pour l'optimiser au mieux. Cette boucle fermée de contrôle est schématisée par la Figure I.43.

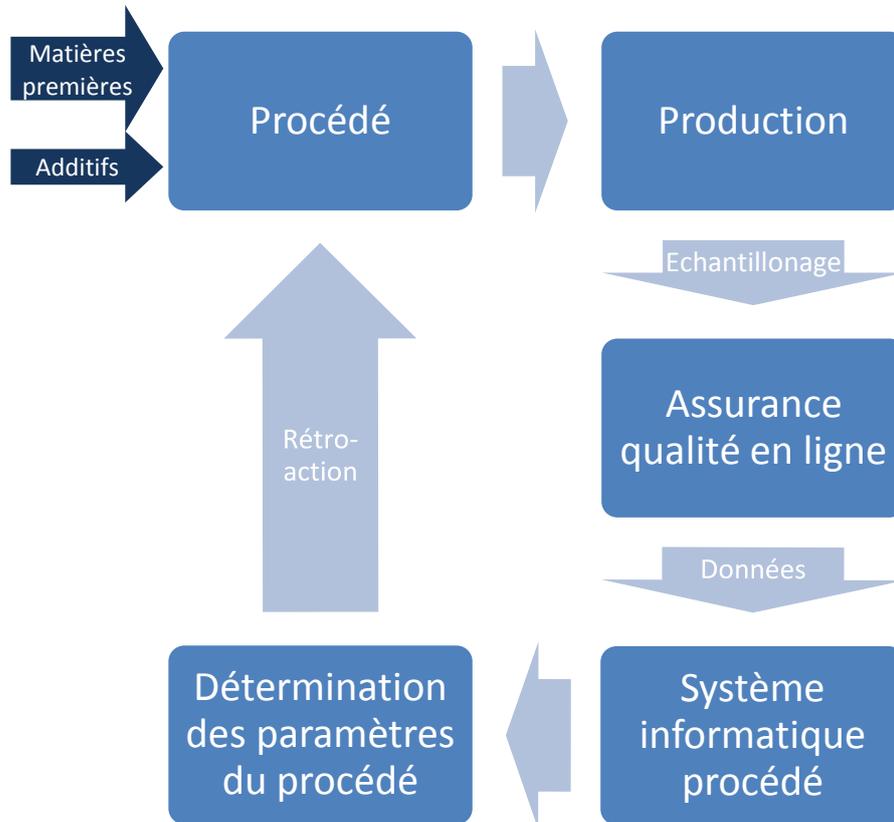


Figure I.43: Schéma du contrôle en boucle fermée (Hissmann 2010).

Tout ceci est applicable à n'importe quel procédé de fabrication et donc au domaine des polymères. En la matière, plusieurs brevets ont été déposés dont un sur l'analyse in-situ des propriétés de polymères pour le contrôle d'un système réactionnel en phase de solution (Marrow, Yahn 2007).

1.2.2 MACHINES DE CONTROLES EN LIGNE

Sur le marché des machines de contrôles en ligne de polymères, il existe incontestablement un leader : la société Optical Control Systems (OCS) GmbH dont l'extrudeuse couplée à une caméra numérique et une technique spectroscopique inonde les laboratoires de contrôle de polymères.

Ces machines se présentent telles que l'illustre la Figure I.44.



Figure I.44 : Exemple de laboratoire de contrôle équipé par des équipements OCS (Hissmann 2007).

Ce dispositif complet effectue un contrôle très développé du polymère car très souvent il est effectué sur granulés et sur le film extrudé. Ainsi, le premier contrôle permet d'obtenir des informations sur la couleur, la présence de poussières, d'impuretés et la forme des granulés alors que par le deuxième, on visualise les défauts de fabrication listés précédemment (infondus, points noirs, œil de poisson), la présence d'additifs, leurs concentrations et d'autres propriétés physiques par spectroscopie infrarouge et enfin la valeur du Haze et du Gloss avec d'autres appareils dédiés montés sur ce système (Hissmann 2010).

L'utilisation d'une caméra numérique couplée à une analyse d'images pointue réalisable par des outils de chimiométrie dont nous verrons des exemples par la suite rendent possible l'extraction d'une mine d'informations spatio-temporelles des produits extrudés telle que par exemple les propriétés mécaniques locales des pièces (Gosselin, Rodrigue, Duchesne 2011).

La spectroscopie proche-infrarouge (NIRS) est un excellent moyen de contrôler en ligne une extrusion de polymère et de nombreuses publications en attestent (Rohe, Becker, Krey, Nägele, Kölle, Eisenreich 1998; Hansen, Khettry 1994; Khettry, Hansen 1996). La combinaison des techniques NIRS, Raman, ultrasons et diélectrique fut également proposé par Alig en 2005 lui permettant de décrire la composition et la morphologie d'un polymère fondu (Alig, Dieter Fischer, Lellinger, Steinhoff 2005).

L'indice de fluidité, dont nous avons montré toute l'importance précédemment, peut être aussi approché de nos jours par la spectroscopie infrarouge mais reste encore traditionnellement mesuré en ligne par des viscosimètres tels que ceux que la société Porpoise commercialise et dont nous verrons dans le chapitre II le fonctionnement. Dans ce domaine, Park et al. écrivent qu'il est possible d'estimer et de contrôler la qualité d'un polymère dans une réaction de copolymérisation par l'utilisation d'un viscosimètre et densimètre en ligne (Park, Hur, Rhee 2002).

Enfin, d'autres études montrent qu'il est possible de faire une analyse calorimétrique en ligne pour estimer la conversion et la composition du copolymère dans une réaction de polymérisation en émulsion (De Buruaga, Echevarría, Armitage, De la Cal, Leiza, Asua 1997).

1.2.3 APPLICATIONS AU PE

Pour le polyéthylène, ces contrôles font également leur preuve et sont accompagnés aujourd'hui de nouvelles techniques de caractérisation en ligne telle que la Diffraction des Rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman qui peuvent depuis quelques années intégrer les unités de production de polymères. Citons les travaux de Giri Gururajan (Giri Gururajan, Shan, Lickfield, Ogale 2008) qui permettent de déterminer la cristallinité d'un film extrudé de PEBD par diffraction des rayons X (WAXS) en temps réel. Il corrèle cela à des mesures de spectroscopie Raman tel qu'on peut le voir sur son montage expérimental présenté en Figure I.45a.

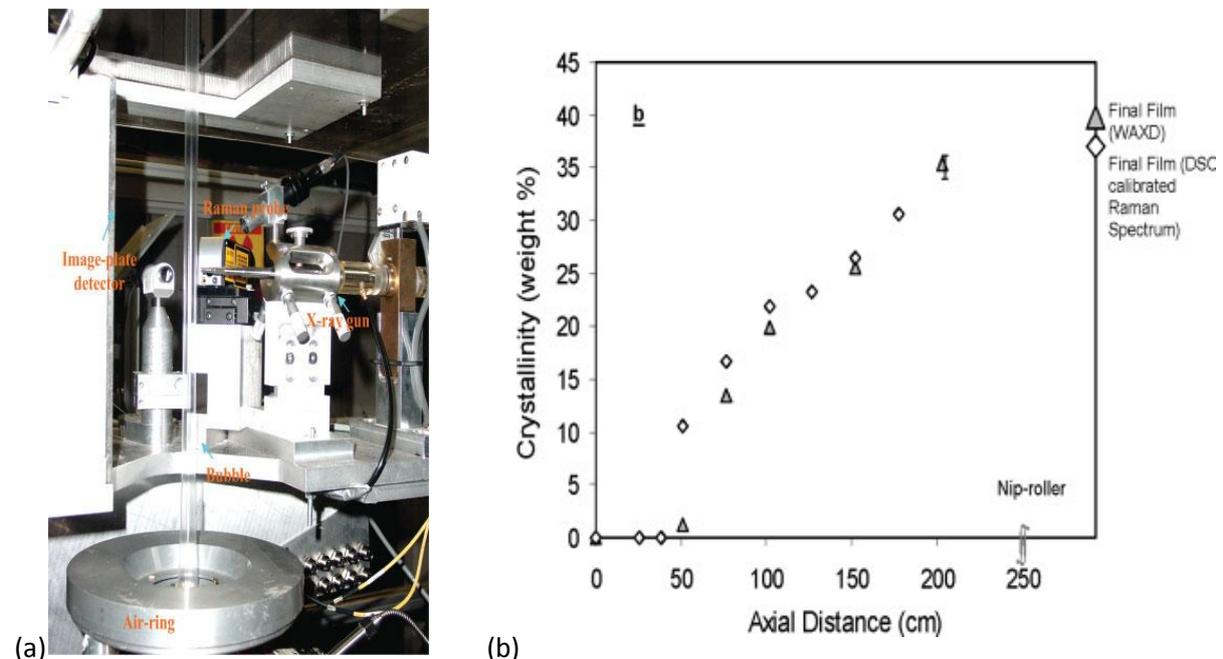


Figure I.45: (a) Montage expérimental et (b) mesures par DRX et spectroscopie Raman de la cristallinité d'un film extrudé de PEBD.

C'est par l'évolution des pics (110) et (200) que la cristallinité du PEBD est correctement estimée. En spectroscopie Raman, il s'agit du ratio entre le pic à 1418 et 1300 cm^{-1} qui permet cette mesure corrélée (Figure I.45b). Une autre approche via la bande à 1132 cm^{-1} a été démontrée aussi par ces auteurs (Gururajan, Ogale 2009).

Enfin, nous pouvons citer plusieurs demandes de brevets d'Exxon pour le contrôle par spectroscopie Raman de la polymérisation de polyoléfinés et des réactions à haute pression en général (Long, Young, Bartel 2001; Marrow, Yahn 2007; Long, Impelman, Chang, Andrews,

Yahn, Morrow 2005; Marrow, Yahn 2007). Ces demandes ne montrent en rien qu'il est possible de mesurer en ligne les propriétés du matériau ; simplement, la technique Raman permettrait de contrôler le procédé sans faire le lien avec les propriétés du PEBD.

1.2.4 HISTORIQUE DU CONTROLE EN LIGNE DANS L'USINE DE CARLING

A Carling, du démarrage des lignes en 1970 jusqu'en 1972, la production de PEBD était contrôlée uniquement en termes de transparence, et ce de manière visuelle car les procédés de contrôle et les méthodes de mesure étaient d'emploi peu pratique et n'avaient pas permis des critères universellement acceptés.

Les travaux de thèse de Nghia Ho Dac ont visé à mettre au point un premier contrôle continu permettant de mesurer de façon rigoureuse la transparence des films. L'appareil qui a été inventé et installé au laboratoire de contrôle de Carling porte le nom de Lumaquitaine et est représenté en Figure I.46.

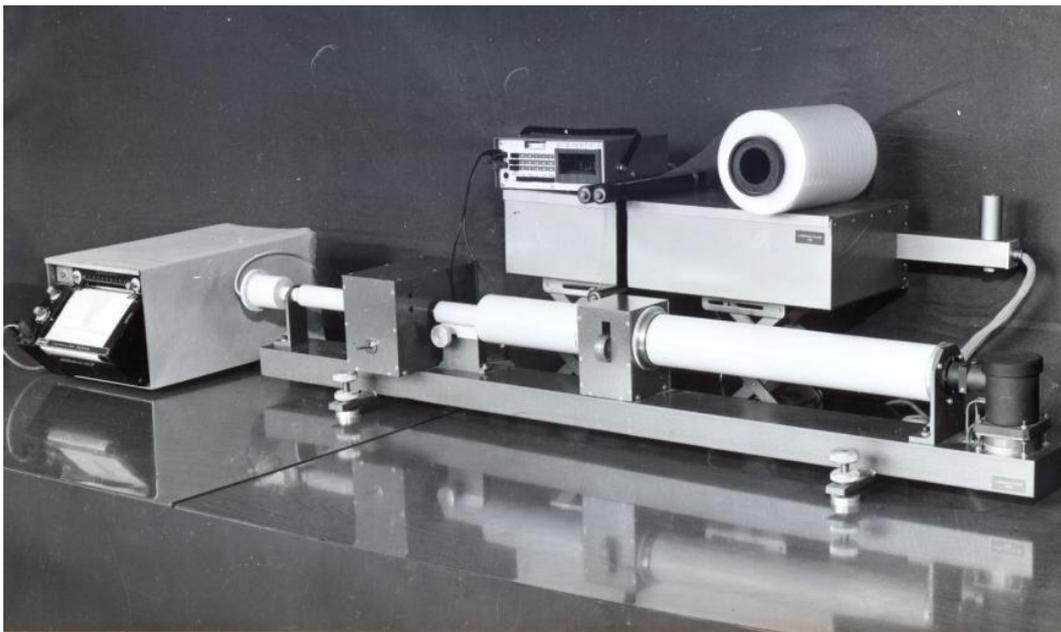


Figure I.46 : Appareil Lumaquitaine 1001 et 101 développé par Ho Dac (Ho Dac 1972).

Cet appareil est basé sur le principe du filtrage des fréquences spatiales en associant à chaque fréquence une valeur de transparence d'un film de PE (Ho Dac 1972). Un abaque avec les valeurs de transparence des différents produits commerciaux est rappelé en Figure I.47.

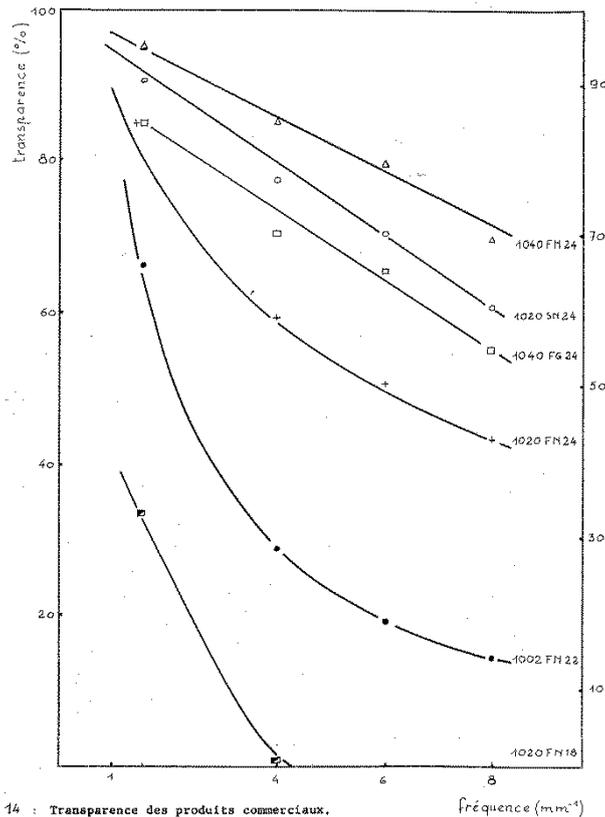


Figure I.47 : Mesure de transparence de produits commerciaux par Lumaquitaine.

Très vite, ce dispositif fut couplé avec des extrudeuses de marque Kiefel et Dolci pour produire en continu un film par extrusion soufflage, lequel était analysé ensuite par le Lumaquitaine évitant ainsi d'analyser un rouleau de PE préalablement produit. Il s'agissait alors du tout premier contrôle continu de Carling. Des mesures de trouble (Haze), brillance (Gloss) et un contrôle visuel des défauts complétaient l'analyse. Le Lumaquitaine fut ensuite abandonné ainsi que les extrudeuses pour des questions de coût (consommation électrique et de matière plastique : 15 kg/h) et de stabilité de la gaine. Des extrudeuses de plus petite taille, les Brabender®, sont venues en remplacement mais il subsistait toutefois le problème de stabilité de la gaine surtout avec les nouveaux polymères additivés EDA, et c'est pourquoi on opta pour un film à plat où l'instabilité se traduisait uniquement par un trou et non une rupture totale du contrôle.

C'est ainsi qu'au début des années 90, le Dr Ho Dac disposa à Carling d'un dispositif, très innovant pour l'époque, de contrôle continu du PE avec les équipements automatiques de marque Brabender® composés d'une extrudeuse de film à plat, d'un dispositif photodiodes de mesure de transparence et des défauts film et d'un micro-ordinateur de commande et de mémorisation des données. Il couple cela à deux autres appareils : un Melt-Indexer développé par Mr Alan George, qui permet de mesurer l'indice de fluidité du produit de manière continue et un spectromètre proche-infrarouge, qui mesure en continu sur le fondu

la quantité d'additifs incorporés dans certains grades pour perfectionner encore davantage le contrôle continu.

Au fil des années, le contrôle fit ses preuves aidé par une approche statistique des résultats mais ces dernières années, la vétusté des pièces, le coût de maintenance de plus en plus élevé et cette démarche constante de progrès ont poussé l'usine de Carling à s'orienter vers une technique actuellement en plein essor, la spectroscopie Raman, et déjà reconnue pour le contrôle de qualité dans d'autres domaines comme nous allons le voir.

1.2.5 LA SPECTROSCOPIE RAMAN POUR DIVERS CONTROLES

La spectroscopie Raman est une des rares méthodes permettant une identification, non seulement des phases constituantes d'un solide hétérogène, mais aussi de leur degré de désordre et de leur orientation (texture), cela avec une résolution latérale de quelques microns. Grâce à la finesse de ses pics, comparativement à la spectroscopie infrarouge et un principe optique simple, la spectroscopie Raman trouve de multiples applications pour les contrôles. Prenons pour exemple un composite à matrice céramique (Colomban 2002). Utilisés pour remplacer certaines pièces métalliques dans des systèmes de propulsion spatiaux et aéronautiques, on cherche à mettre à profit la stabilité thermique et chimique des constituants ainsi que leur légèreté. La Figure I.48a montre l'image de fibres SiC (Hi-Nicalon™ de Nippon Carbon, 12 μm de diamètre) noyées dans une matrice céramique. On utilise le signal des liaisons carbonées pour imager les fibres. La Figure I.48b montre l'image de la zone de réaction entre le dépôt SiC/BN recouvrant une fibre Hi-Nicalon et la matrice de celsian. Grâce à ce résultat, on peut contrôler les propriétés mécaniques qu'apporte ce dépôt.

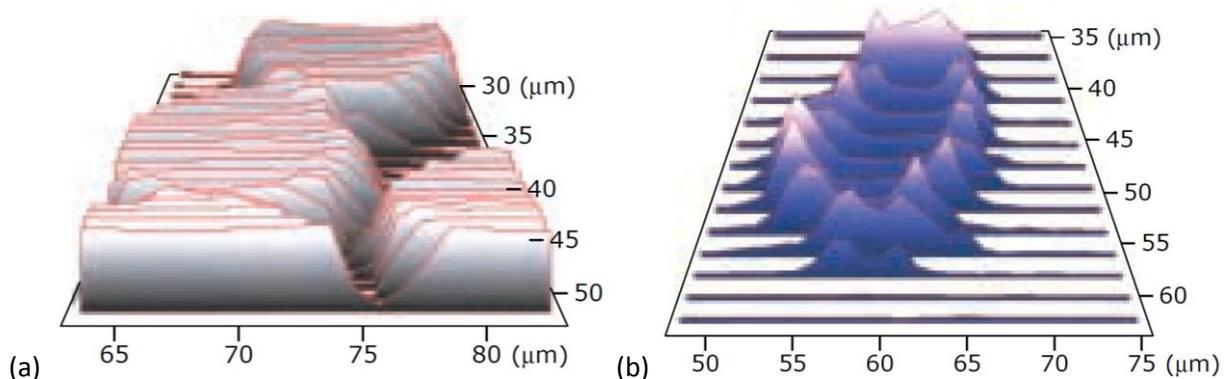


Figure I.48: (a) Fibres SiC Hi-Nicalon™ (Nippon Carbon) dans une matrice céramique de celsian ;
 (b) Réaction entre le dépôt de SiC/BN entourant des fibres HPZ™
 (Dow Corning, section d'environ $12 \times 6 \mu\text{m}^2$) et une matrice de celsian.

L'utilisation de la spectroscopie Raman pour suivre de manière quantitative les réactions de polymérisation des principaux monomères vinyliques tels que l'éthylène, le propène et le

styrène n'est pas nouveau et à déjà fait l'objet de publications scientifiques (Gerrard, Maddam 1986; Edwards, Johnson, Lewis 1993; Brookes, Dyke, Hendra, Strawn 1997).

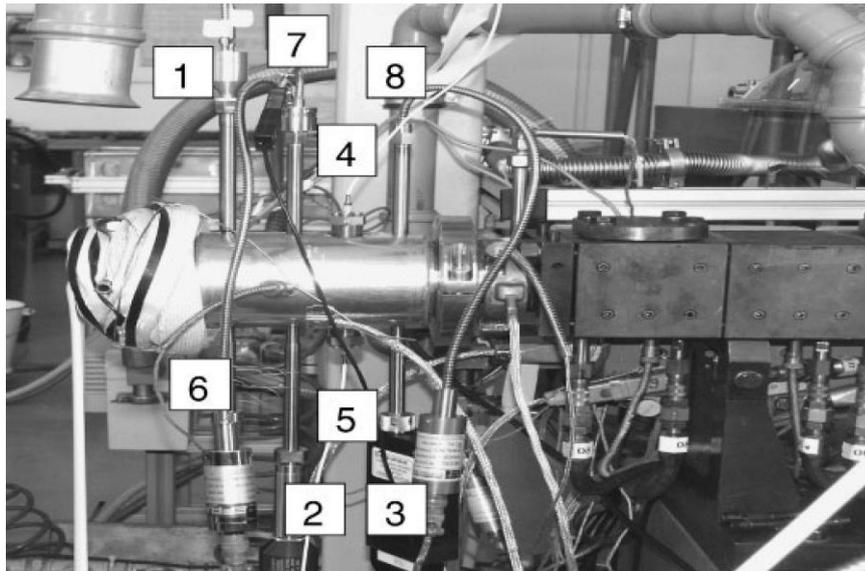
En effet, au cours de la réaction de polymérisation radicalaire en chaîne, il est possible de suivre la diminution progressive de l'intensité de la bande de diffusion Raman correspondante à la consommation des liaisons insaturées C=C des monomères (Gulari, McKeigue, Ng 1984). La spectrométrie Raman est très complémentaire de la spectrométrie infrarouge sur ce point car l'intensité des bandes de vibration de valence $\nu_{C=C}$, faible en infrarouge, est importante en Raman.

Toutefois, cette mesure est très sensible aux conditions opératoires et de ce fait, il convient de normer la mesure par rapport à une bande de référence du même spectre.

Le suivi des réactions de copolymérisation est également possible par spectroscopie Raman car les bandes de diffusion des liaisons C=C de chaque monomère sont généralement distinctes les unes des autres sur un spectre (Grasselli, Bulkin 1991).

Par ailleurs, les charges ou pigments minéraux ajoutés aux polymères sont souvent facilement identifiables par spectrométrie Raman en raison des absorptions importantes auxquelles ils donnent lieu.

Au-delà de la production de polymères, la spectroscopie Raman peut s'appliquer lors de la mise en forme. En effet, il est possible de coupler cette technique à celles déjà utilisées autour d'une extrudeuse et de suivre ainsi la caractérisation en continu du produit extrudé (Coates, Barnes, Sibley, Brown, Edwards, Scowen 2003; Alig, Dieter Fischer, Lellinger, Steinhoff 2005). La Figure I.49 illustre le dispositif.



1 : Sonde proche-infrarouge ; 2&3 : Sondes Raman ; 4&5 : Sondes ultrason ;
6 : Sonde de température ; 7&8 : Capteurs de pression

*Figure 1.49 : Instrumentation d'une filière d'extrusion
(Coates, Barnes, Sibley, Brown, Edwards, Scowen 2003).*

Enfin, l'étude de polymères hétérogènes (multicouches, polymères dégradés de manière hétérogène) ou d'échantillons de faible taille (fibres, particules, inclusions) est aussi possible (Gardette 1996).

1.2.6 LES STATISTIQUES DONT LA CHIMIOMETRIE : LES ALLIEES DU CONTROLE

Dans ce paragraphe, nous ferons un tour d'horizon des diverses méthodes statistiques rencontrées dans l'industrie et plus particulièrement l'usage de la chimiométrie dans l'industrie de la plasturgie. Cependant, nous ne présenterons pas les outils, le lecteur se reportera au chapitre II où les outils utilisés seront détaillés.

1.2.6.1 Principaux outils statistiques dans l'industrie

Les statistiques prennent très vite de l'importance lorsqu'une étude met en jeu un grand nombre de paramètres influents ou non sur le résultat recherché. Dans l'industrie, leur utilisation s'imposa très vite dès la deuxième guerre mondiale et l'effort industriel américain.

1.2.6.1.1 Types de contrôles statistiques industriels

Les contrôles de fabrication ont toujours constitué une préoccupation de l'industrie. Il faut distinguer plusieurs types de contrôles : les contrôles qualitatifs où l'on classe les éléments d'une production en bons ou mauvais par exemple, des contrôles qualitatifs dans lesquels un

certain nombre de paramètres des éléments de la fabrication, ou du prélèvement, est soumis à mesure.

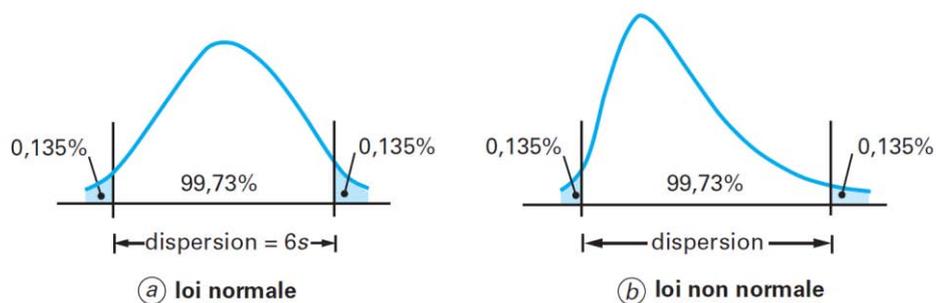
Par ailleurs, deux sortes de contrôles existent, d'une part le contrôle à 100 % qui consiste à inspecter la totalité des fabrications, et d'autre part le contrôle par prélèvement qui consiste à estimer la qualité des fabrications sur échantillon.

Le premier type n'est pas toujours réalisable, soit pour des raisons économiques, soit en raison de la nature du contrôle (contrôle destructif par exemple). Il n'offre d'ailleurs pas forcément des garanties beaucoup plus élevées que le contrôle par prélèvement (lassitude et négligence des contrôleurs effectuant à longueur de temps la même opération).

Le deuxième type de contrôle a été marqué, dans les dernières décennies, par des progrès considérables dus à l'application des méthodes statistiques les plus affinées. En particulier, l'effort industriel américain, pendant la deuxième guerre mondiale, a suscité l'essor et la mise en application de nombreuses techniques statistiques de contrôle (Lamboley 1970).

La notion de contrôle statistique suppose que la fabrication constitue une population statistique, et que, lorsque cette fabrication est conforme aux normes de qualité, cette population statistique soit connue ou, pour le moins, qu'on en connaisse une estimation. On appellera variabilité l'ensemble des estimations de la loi de répartition de la fabrication, et de ses paramètres (en particulier ceux qui caractérisent la moyenne (notée \bar{X}) et la dispersion (quartiles, étendue)).

Pratiquement, on suppose dans la plupart des cas que la loi de probabilité du caractère contrôlé est normale, dans le cas d'un contrôle par mesures et par conséquent que la dispersion est l'intervalle centré contenant 99,73 % des valeurs comme la Figure 1.50 l'expose.



s = estimation de l'écart-type σ

Figure 1.50: Définition de la dispersion (Boulangier, Chéroute, Jolivet 2006).

1.2.6.1.2 Maîtrise Statistique des Processus

L'objectif premier d'un industriel est la maîtrise du processus qu'il exploite. Il s'agit en fait d'être capable de prévoir les caractéristiques du produit étant donné le niveau de

l'ensemble des paramètres influents du processus. C'est aussi être capable d'ajuster les paramètres réglables du processus en fonction du niveau des facteurs influents subis pour que les caractéristiques du produit soient conformes aux attentes, c'est-à-dire avec une certaine variabilité des caractéristiques du produit ou ce qu'on appelle un intervalle de tolérance. On entend donc par processus de production l'ensemble des éléments qui concourent à la production : matières premières, moyen, main-d'œuvre, milieu, méthode ou les 5M.

Ainsi, on appelle Maîtrise Statistique de Processus (MSP), ou en anglais « Statistical Process Control » (SPC), l'ensemble des méthodes et des actions permettant d'évaluer de façon statistique les performances d'un processus de production (au sens large), et de décider de le régler, si nécessaire, pour maintenir les caractéristiques des produits stables et conformes aux spécifications retenues. C'est un des éléments dynamiques du système qualité qui concourt à l'amélioration permanente des productions (AFNOR 1992).

1.2.6.1.3 Carte de contrôle

L'idée des cartes de contrôle est due à l'américain W. Shewhart (Shewhart 1931); leur utilisation, d'abord lente, a connu un premier développement en 1939-1945 aux États-Unis, et en Europe dix ans plus tard. L'industrie française du textile les a employées plus systématiquement vers 1965 puis le moteur de leur développement actuel est les normes qualité NF EN ISO 9000.

Les méthodes statistiques de contrôle utilisées pour maîtriser un processus font appel à la théorie de l'échantillonnage comme nous l'avons vu précédemment et permettent de définir quand un processus a probablement dérivé (en position ou en dispersion) en s'aidant de tracés, appelés cartes de contrôle (Figure I.51), où l'on reporte les paramètres de position et de dispersion de la population estimés à partir d'un échantillon par rapport à des limites de contrôle.

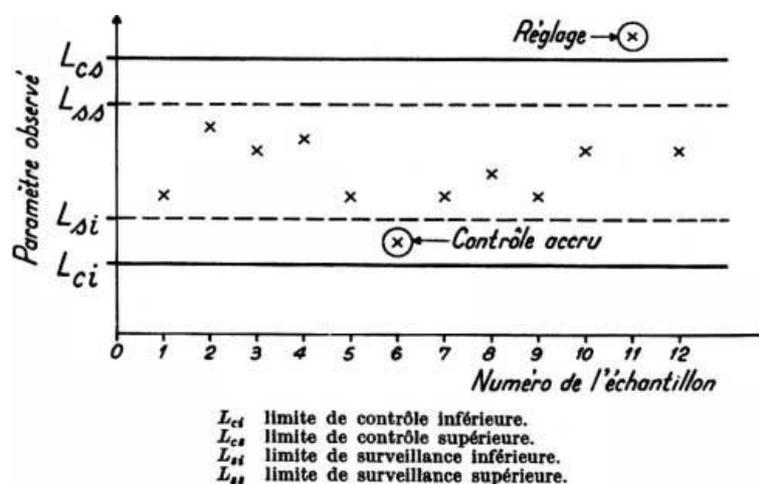


Figure I.51 : Exemple d'une carte de contrôle.

1.2.6.1.4 Boîtes à moustaches

Les boîtes à moustaches sont aussi un autre moyen statistique de représentation de la distribution d'une variable dont un exemple est donné en Figure I.52.

La boîte à moustaches qui vient de la traduction de Box & Whiskers Plot en anglais, est une invention de Tukey en 1977, c'est pourquoi on parle aussi de boîte de Tukey ou encore de boîte à pattes.

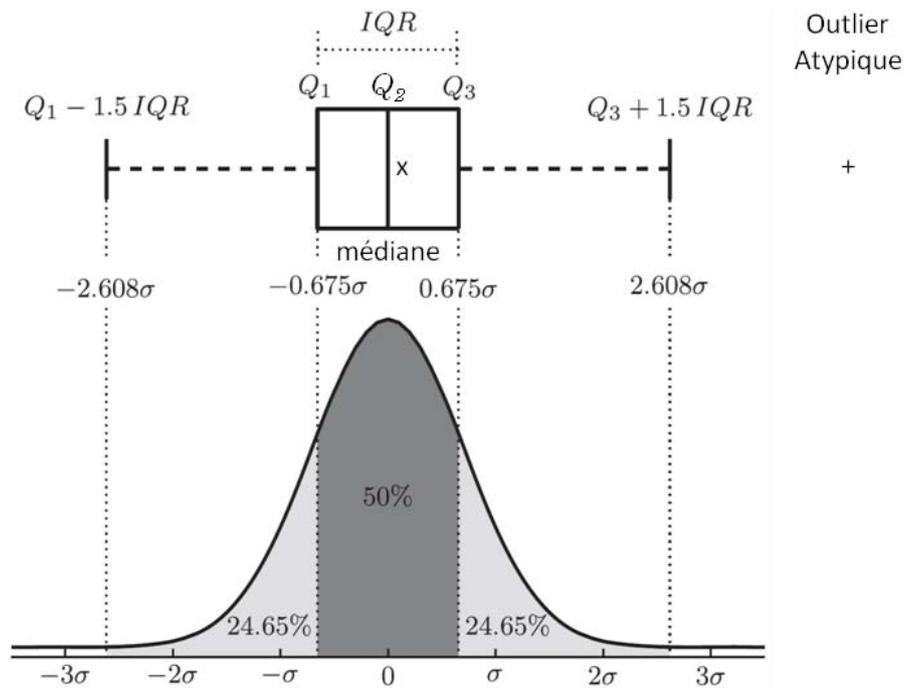


Figure I.52 : Exemple d'une boîte à moustaches (Bergamasco, Della Rossa, Piroddi 2012).

Le terme spécifique Box & Whiskers Plot et le terme générique Box Plot recouvrent une grande variété de diagrammes en forme de boîtes qui se différencient par leur construction, leurs interprétations, et leurs usages. Il existe environ une soixantaine de formes et de constructions différentes (Horber 2001). Nous utiliserons par la suite la traduction boîte à moustaches.

Sur une boîte à moustaches, les éléments suivants sont représentés :

- les bornes statistiques définies pour maximiser la distribution ;
- les quartiles Q_1 , Q_2 et Q_3 . Ils représentent un pourcentage de la distribution classée par ordre croissant et Q_2 correspond à la médiane ;
- les outliers ou valeurs atypiques. Il s'agit des valeurs au-delà des extrémités inférieure et supérieure ;
- la moyenne peut aussi être représentée (symbolisée souvent par une croix).

Nous verrons au chapitre II comment les extrémités inférieure et supérieure sont définies à Carling. Ces boîtes sont d'emploi bien plus classiques et par conséquent délaissées dans

l'industrie au profit des cartes de contrôle par exemple mais reste aujourd'hui un outil redoutable d'aide à la prise de décision pour le contrôle qualité de l'usine de Carling. Leur présentation détaillée, dans la forme adoptée à Carling, sera effectuée au chapitre II.

1.2.6.2 Usage de la chimométrie dans l'industrie

Une enquête menée par la société Eigenvector auprès d'industriels et scientifiques ayant participé au congrès FACSS 2006 montre que l'usage de la chimométrie dans l'industrie représente un réel atout mais que cela a un coût, qu'il convient d'opter pour un bon logiciel et qu'il faut former le personnel à ces techniques nouvelles (Eigenvector 2006).

Ces dernières années, l'analyse chimique a changé fondamentalement avec l'introduction de la chimométrie. Cela représente toutes les méthodes de calibration multivariées en chimie analytique (Conzen 2006). L'agronomie a été une des premières industries à utiliser largement la chimométrie pour améliorer les productions agricoles ainsi que connaître le plus précisément possible la composition des récoltes. Les travaux de Pierre Dardenne dans ce domaine sont nombreux bien qu'il n'y ait peu de publications scientifiques (Abbas, Dardenne, Baeten 2012).

La chimométrie s'est ensuite imposée dans divers domaines, dès qu'une technique analytique est présente et qu'une approche classique ne suffit plus. Le domaine des polymères n'échappe pas à la règle. Des travaux de plus en plus nombreux utilisent ces outils afin de caractériser des produits, des propriétés et ce quel que soit la technique. Ainsi, il est possible d'identifier un polymère par Analyse Mécanique Dynamique (AMD) et chimométrie (Faria, Duncan, Brereton 2007), d'optimiser la préparation d'échantillons en spectrométrie de masse (Brandt, Ehmann, Otto 2010) ou encore de mesurer la masse molaire d'un polymère par spectroscopie et chimométrie (Shenton, Herman, Stevens 2000).

Au niveau industriel, l'analyse de polymère par spectroscopie et chimométrie est le cheval de bataille de Jean Guilment dont les travaux en 1994 permettaient déjà de décrire un polymère multicouche par infrarouge et chimométrie (Guilment, Markel, Windig 1994) et aujourd'hui l'expertise dont il fait preuve lui permet de piloter des procédés industriels avec ces outils robustes.

Le contrôle en ligne de polymères est comme nous l'avons exploré avec l'exemple de l'usine de Carling, un domaine où les scientifiques du monde académique et industriel unissent leurs forces pour connaître de mieux en mieux le polymère et son procédé de fabrication. De plus en plus, les statistiques permettent de résoudre les nouveaux défis que ces communautés tentent de relever mais c'est aussi en faisant appel à des techniques en plein essor telle que la spectroscopie Raman.

I.3 LA SPECTROSCOPIE RAMAN : UNE TECHNIQUE NON-DESTRUCTIVE EN PLEIN ESSOR

Plusieurs techniques de contrôle sont aujourd'hui présentes dans l'industrie, certaines commençant à être désuètes et d'autres tendent à se développer considérablement, telle la spectroscopie Raman. Total a porté son choix sur cette dernière technique assez naturellement car elle est complémentaire de la spectrométrie infrarouge, déjà utilisée chez Total, en présentant de très nombreux avantages et enfin c'est une technologie mise en avant en région Lorraine, qui tente de convertir son activité industrielle en un pôle de plasturgie d'excellence.

Cette technique, découverte en 1928, connaît seulement aujourd'hui son heure de gloire à cause principalement de l'omniprésence de la spectrométrie infrarouge, beaucoup plus aisée à utiliser dans l'industrie.

I.3.1 HISTORIQUE DE LA TECHNIQUE

I.3.1.1 La découverte par Chandrashekhara Venkata Râman

La diffusion inélastique de la lumière a été prédite sur des bases théoriques par Brillouin en 1922 et Smekal en 1923. Elle n'a été observée expérimentalement qu'en 1928 indépendamment par Raman en Inde et par Landsberg et Mandelstam en URSS où elle était appelée diffusion combinée (Galaup 2006). C'est le 28 février 1928 précisément que Chandrashekhara Venkata Râman réalise l'acquisition du premier spectre Raman.

Raman fit un parallèle avec les travaux de Arthur Holly Compton sur la diffusion inélastique des photons X par la matière en transposant sa théorie à l'optique. Raman obtint alors le prix Nobel de Physique en 1930 pour ses travaux sur cet effet et la spectroscopie Raman devient à la fin des années 1930, la principale méthode non-destructive d'analyse chimique. Toutefois, cette technique restera très longtemps cantonnée aux laboratoires académiques car elle nécessitait des techniciens très qualifiés sachant étalonner l'appareillage suivant les conditions mais surtout, cette technique souffrait d'un grand inconvénient : le phénomène de fluorescence. Il s'agit d'une forte émission lumineuse venant de l'échantillon et qui interfère et noie le faible effet Raman. C'est ainsi que l'on préféra développer largement dans les laboratoires industriels la spectroscopie infrarouge, bien moins contraignante (Barbillat, Bougeard, Buntinx, Delhaye, Dhamelinourt, Fillaux 1999).

I.3.1.2 Le développement de la technique

En 1966, la micro-spectrométrie Raman était inventée par Delhayé et Migeon qui notèrent dans leur article que l'intensité de la diffusion Raman ne diminuait pas si la taille de l'échantillon diminuait ; et en parallèle, l'invention et le développement des lasers et les progrès plus récents aux travers de multiples études académiques qui montrent comment s'affranchir de la fluorescence permettent de remettre la spectrométrie Raman sur le devant de la scène.

Cet engouement récent s'explique dans un contexte actuel de développement durable et de crise économique, où les contrôles non destructifs au grand potentiel, sont préférés aux techniques actuelles et désuètes qui génèrent des pertes, et ce en particulier pour les polymères de grande consommation. Les industriels se tournent donc vers ces méthodes rapides et économiques tout en restant fiables et facilement intégrables au sein d'une unité de production.

A terme, et c'est l'objet de cette étude, il s'agit de mettre en place un contrôle qualité en ligne et en temps réel pouvant réguler de façon asservie les paramètres contrôlant une production de polymère (température, pression, débit, concentration, etc.).

I.3.2 PRESENTATION ET PRINCIPE

I.3.2.1 Présentation

A l'instar de l'absorption infrarouge, la spectrométrie de diffusion Raman est une technique permettant l'observation des états vibrationnels d'une molécule. L'analyse se fait par excitation du matériau et les vibrations molaires qui en résultent suivent le modèle de l'oscillateur masses-ressort. Cette émission très minoritaire, puisqu'elle ne représente qu'un seul photon diffusé sur 10 million émis, se traduit par un spectre décalé en fréquence dans la lumière diffusée par un échantillon soumis à une illumination monochromatique.

I.3.2.2 Principe

Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, le matériau réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes

(ou anti-Stokes) comme le schématise la Figure I.53. La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

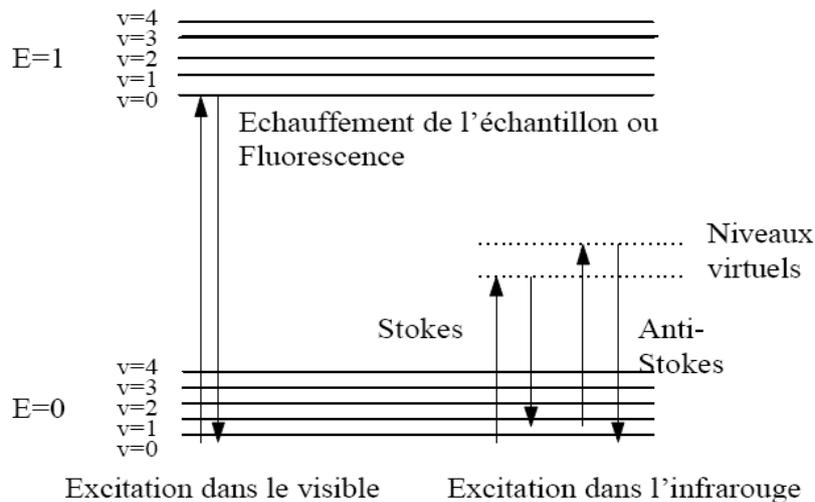


Figure I.53 : Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser (Galaup 2006).

Dans le cadre de la spectrométrie Raman, on s'intéresse aux énergies de vibration et de rotation, très faibles, en comparaison de celles des photons incidents. Comme l'indique le diagramme de Jablonski ci dessus, cette dernière ne correspond pas à un saut entre deux niveaux énergétiques et l'explication du phénomène Raman doit faire intervenir des niveaux énergétiques virtuels.

Pourtant une molécule ne peut à priori absorber un photon pour passer à un état plus excité que si l'énergie de ce dernier correspond à l'écart entre le niveau énergétique actuel de la molécule et un autre niveau "permis". C'est le principe de la quantification des niveaux d'énergie.

Or, ici, on observe que la molécule absorbe quand même une partie du rayonnement incident, juste ce qu'il faut pour sauter sur un niveau d'énergie possible. Du point de vue quantique, on peut l'expliquer en utilisant la relation d'incertitude d'Heisenberg:

$$\Delta E \times \Delta t \geq \frac{h}{2\pi} \quad (I.49)$$

Comme le laps de temps pendant lequel la molécule s'approprie l'énergie nécessaire est très court, l'incertitude sur l'énergie est très grande. La molécule peut donc utiliser une partie de l'énergie incidente. Le photon qui a cédé une fraction de son énergie a maintenant une énergie $h\nu - \Delta E$, où ΔE représente un saut énergétique entre deux niveaux d'énergie permis (de rotation ou de vibration translation). Il est donc caractérisé par une fréquence plus faible (raies Stokes). Le phénomène aboutissant à la formation des raies Anti-Stockes est similaire: lorsqu'une molécule est dans un état excité, ce qui est très peu probable, elle peut se désexciter en donnant de l'énergie à un photon incident. Le photon a alors l'énergie $h\nu + \Delta E$.

Ce qui se traduit en terme spectral par l'apparition de raies symétriques à celles de Stokes (par rapport à celle de Rayleigh i.e. la longueur d'onde incidente). Leur amplitude est toutefois faible (inférieure à celle des raies Stokes notamment) car conformément à la loi de répartition de Boltzmann la probabilité de présence des états excités est très faible.

De plus, la différence d'énergie entre le photon incident et le photon Raman diffusé est exactement égale à l'énergie de vibration de la molécule diffusante. Le décalage en longueur d'onde dépend donc de la matière et lui est caractéristique, il ne dépend en revanche pas de la longueur d'onde d'excitation.

1.3.3 STRUCTURE ET INSTRUMENTATION

Un micro-spectromètre Raman comprend différents éléments représentés sur la Figure I.54 :

- une source laser dont le faisceau est focalisé sur l'échantillon par une optique appropriée,
- une platine porte échantillon,
- une optique de collection de la lumière diffusée et de couplage avec le dispositif d'analyse spectrale (spectrographe),
- un détecteur de rayonnement très sensible,
- une électronique d'acquisition et de traitement des données spectrales.

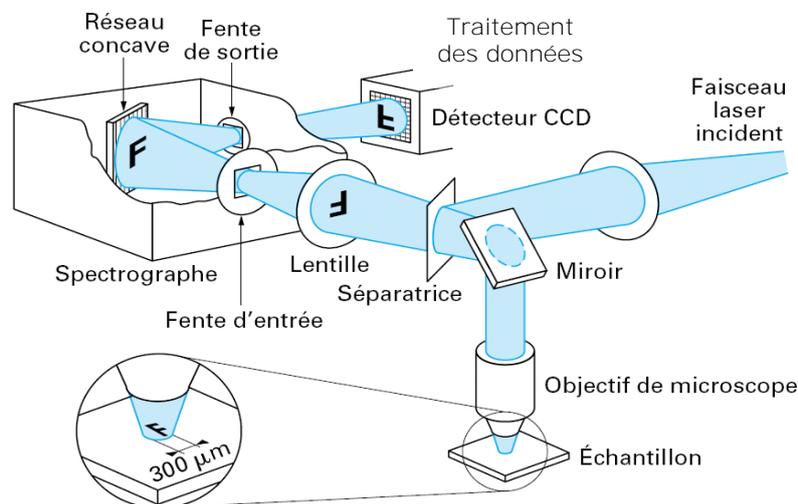


Figure I.54: Schéma de principe d'un micro-spectromètre Raman
(Barbillat, Bougeard, Buntinx, Delhay, Dhamelin court, Fillaux 1999).

La différence entre un micro-spectromètre Raman et un spectromètre Raman classique est l'usage d'un objectif de microscope sur la trajectoire du faisceau, appelé microsonde Mole. Cette sonde s'inspire à la fois de la microsonde de Castaing et de la microsonde de Slodzian.

Tous ces éléments peuvent être ajustés ensuite suivant le type de matériau analysé (par exemple, on travaillera dans le proche infrarouge avec un laser Nd-YAG émettant à 1064 nm pour limiter la fluorescence des polymères) ou suivant l'imagerie spectrale que l'on cherche à réaliser (ponctuelle ou cartographie).

1.3.4 APPLICATION AUX POLYMERES

1.3.4.1 Avantages de la technique pour les polymères

Les caractéristiques de la spectroscopie Raman confèrent à cette technique de nombreux avantages lorsque l'on recherche à analyser un polymère tel que le PEBD dans une usine de production.

Le premier avantage et non des moindres, est le côté non-destructif de la méthode et non intrusif qui permet de réduire les coûts de matière lors d'une analyse sur un polymère de grande consommation. La facilité de mise en œuvre est aussi fortement appréciée dans les laboratoires de contrôle continu car avec un temps de préparation quasi-nul d'échantillons de toute nature (solide, liquide ou gazeux) en faible quantité (1 µg), le champ des possibles est ouvert.

Même en cas d'orientation du matériau ou d'hétérogénéités comme peut présenter un film comportant un défaut, la spectroscopie Raman peut être utilisée.

Enfin, elle peut être couplée avec d'autres méthodes analytiques et offrir la possibilité de mesures in-situ tout en étant sensible aux petites structures comme un film très fin pour lequel une méthode de diffraction serait difficile à utiliser.

Les dernières avancées technologiques comme le laser Nd: YAG à 1064 nm, la miniaturisation et la sensibilité des lasers et des autres composantes du spectromètre rendent cette technique de plus en plus attractive dans le domaine du contrôle de polymère (Galaup 2006).

1.3.4.2 Interprétation physico-chimique d'une bande Raman pour un polymère

L'interprétation d'un spectre Raman permet d'accéder à diverses informations telles que l'état chimique et physique d'un matériau polymère. Les travaux de (Colomban, Corset 1999; Colomban 2002) et de (Gouadec, Colomban 2007) permettent d'avoir accès à ces données, comme le montre la Figure I.55.

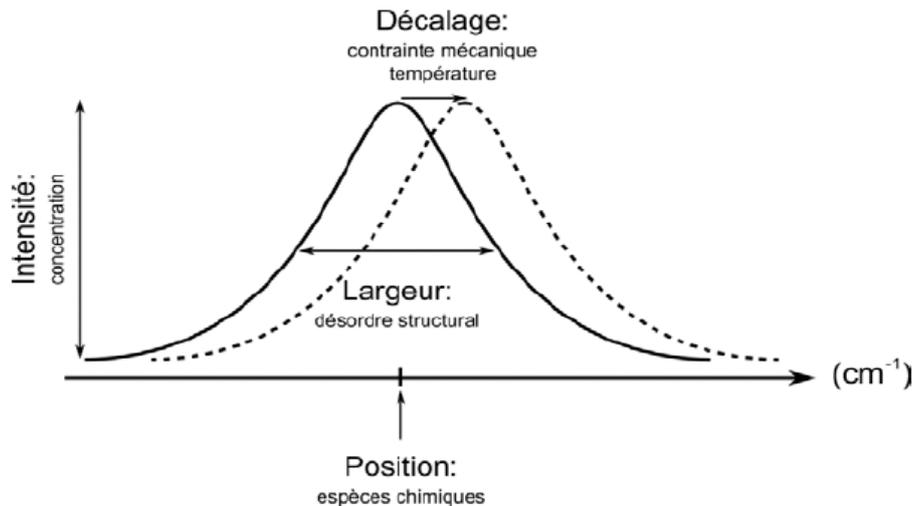


Figure 1.55 : Nature des informations accessibles à partir de l'étude d'une bande de diffusion Raman (Colomban 2002).

1.3.4.2.1 Position et espèces chimiques

La nature chimique des liaisons du matériau polymère est renseignée par la position de la bande de diffusion, noté ν et exprimée en cm^{-1} . Comme nous l'avons expliqué précédemment au paragraphe 1.3.2.2, grâce au modèle de l'oscillateur masses-ressort, la position d'une bande est directement reliée à l'énergie de vibration de la liaison chimique, fonction de la masse atomique des atomes et de la force de la liaison.

1.3.4.2.2 Décalage et contraintes

Le décalage d'une bande de diffusion s'explique par l'apparition de contraintes mécaniques et/ou thermiques. Plus précisément, lors d'une sollicitation mécanique macroscopique, une perturbation des distances interatomiques à l'échelle microscopique apparaît. En conséquence, les fréquences de vibrations se trouvent modifiées, vers les nombres d'onde supérieurs pour une contrainte de compression et inversement pour une contrainte de traction. Au final, on peut remonter aux champs de contraintes du matériau sollicité (Spells 1994, 6; Fawcett 1996, 8; Galiotis, Young, Yeung, Batchelder 1984; Gouadec, Karlin, P. Colomban 1998; Colomban 2002). A ces sollicitations mécaniques viennent s'ajouter également les sollicitations thermiques volontaires ou induites par l'irradiation du laser, ce qui complique l'exploitation du spectre.

1.3.4.2.3 Intensité et concentration

Plus l'intensité Raman est importante et plus la liaison sondée est fortement covalente. De plus, l'intensité de la bande de diffusion est proportionnelle à la concentration de l'espèce chimique sondée dans le volume exploré (Colomban 1992, 25). Or, la valeur absolue n'a de sens que si le volume et la section efficaces de diffusion restent inchangés.

I.3.4.2.4 Largeur à mi-hauteur et désordre structural

Le désordre local statistique et dynamique de la structure du matériau polymère est caractérisé par la largeur à mi-hauteur de la bande de diffusion. Plus la bande sera étroite et plus la structure sera régulière. Ainsi, on choisira de modéliser mathématiquement une bande de diffusion par une fonction lorentzienne, étroite, si la répartition des atomes est régulière dans l'espace (phase cristalline) et à l'inverse par une fonction gaussienne, plus large, lorsque l'arrangement atomique est irrégulier (phase amorphe) (Gouadec 2001).

I.3.4.3 Modes de vibrations

Selon la fréquence, le désordre peut se traduire de différentes manières. Ainsi, on décompose souvent un spectre Raman en trois domaines qui sont attribués à différents modes de vibrations, comme le montre la Figure I.56.

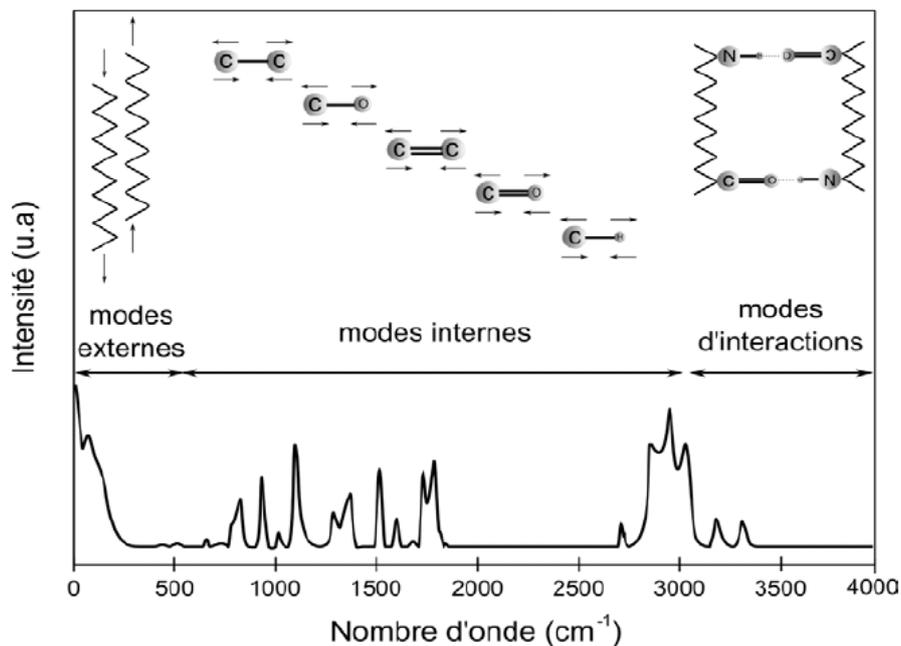


Figure I.56 : Décomposition classique du spectre de diffusion Raman des polymères.

I.3.4.3.1 Les modes externes

Ils sont situés aux basses fréquences, $\nu < 400 \text{ cm}^{-1}$ et sont propres aux mouvements collectifs à grande portée (0,4 à 30 nm) des chaînes au sein d'un réseau atomique ou molaire (Furukawa, White 1980; Loridant, Lucazeau, Le Bihan 2002; Colombari 2008). Les modes externes sont sensibles à la périodicité de l'édifice macromolaire. Ils peuvent être décrits grossièrement comme des translations d'une chaîne entière par rapport à une autre.

I.3.4.3.2 Les modes internes de déformation et d'élongation

Ils sont caractéristiques des mouvements locaux à courte portée (0,1 à 0,4 nm) des liaisons chimiques. Les modes internes se localisent aux moyennes fréquences dans le spectre généralement entre 400 et 1000 cm^{-1} pour les modes de déformation et entre 1000 et 3000 cm^{-1} pour ceux d'élongation. Ils permettent le plus souvent de caractériser la stéréorégularité (configuration et conformation) des chaînes de polymères (Painter, Coleman, Koenig 1982; Zerbi, Piseri 1968; Snyder, Schachtschneider 1964; Fraser, Hendra, Watson, Gall, Willis, Cudby 1973). C'est dans cette gamme spectrale que les polymères sont référencés (Dollish, Fateley, Bentley 1974; Boerio, Koenig 1970; Gerrard, Maddam 1986; Chalmers, Everall 2006) car la majorité des spectromètres Raman utilisés sont limités à ce domaine fréquentiel.

I.3.4.3.3 Les modes d'interactions

Ils sont générés par le rapprochement de groupements voisins (C-H, N-H et C=O) et qui établissent des liaisons électrostatiques de faible intensité (Van der Waals ou hydrogène) (Novak 1974; P. Colomban, Gruger, Novak, Regis 1994; Herrera Ramirez 2004). Ces modes se localisent vers les hautes fréquences du spectre Raman au-delà de 3000 cm^{-1} .

Les différentes gammes spectrales accessibles en spectroscopie Raman (basse, moyenne et haute fréquence) font de la technique une sonde multi-échelle pour la caractérisation des matériaux et particulièrement des matériaux polymères.

I.4 RETOUR ET BILAN SUR LA BIBLIOGRAPHIE

Ce chapitre bibliographique permet de comprendre l'engouement autour de ce projet, de ma part et de celle des partenaires de ma thèse, tant l'état de la technique est prometteur et laisse présager de réelles possibilités.

De nombreux travaux ont été réalisés sur le polyéthylène comme nous avons pu le voir tant sur l'aspect de sa synthèse et de sa mise en œuvre industrielle que sur ses caractéristiques propres. La présence de défauts et en particulier l'étude du vieillissement thermique sont l'objet de beaucoup de recherches actuellement encore car la compréhension de ce matériau pourtant si souvent étudié depuis des années n'est pas encore terminée.

Le contrôle de polymères en industrie fait moins l'objet de publications étant donné le côté confidentiel d'un travail industriel mais cependant le monde académique s'intéresse à cette problématique depuis des années et en particulier pour le contrôle du polyéthylène. La spectroscopie Raman est l'une des possibilités pour toutes les raisons citées.

Cette technique n'ayant pas toujours eu la popularité qu'elle a aujourd'hui semble refaire son retard car elle présente une liste d'avantages que peu de techniques présentent.

Dans le chapitre qui va suivre, nous allons à présent voir quels sont exactement les grades de PEBD étudiés dans ce travail de thèse et au travers de quelles techniques.

CHAPITRE II :

MATERIAUX, TECHNIQUES ET OUTILS STATISTIQUES

Avant propos.....	107
II.1 Matériaux : Les PEBD de l'usine de Carling parmi les PE du Groupe.....	107
II.1.1 Les PEBD haute pression	107
II.1.1.1 Présentation des grades et marchés	108
II.1.1.2 Formulation	111
II.1.1.2.1 L'éthylène	111
II.1.1.2.2 Les amorceurs de réaction	111
II.1.1.2.3 Les agents de transfert	112
II.1.1.2.4 Autres produits du procédé.....	113
II.1.1.2.5 Les additifs.....	113
II.1.1.2.5.1 L'agent glissant.....	113
II.1.1.2.5.2 L'agent anti-bloquant ou anti-bloc	114
II.1.2 Gamme de PE chez Total	114
II.2 Présentation des techniques	115
II.2.1 Techniques actuelles de contrôle at-line dans l'usine de Carling.....	115
II.2.1.1 Melt-Indexer Porpoise.....	116
II.2.1.2 Dispositif Brabender	119
II.2.1.3 NIRS	120
II.2.2 Techniques actuelles de contrôle off-line dans l'usine de Carling	122
II.2.2.1 Melt Indexer Zwick	122
II.2.2.2 Spectroscopie IRTF	123
II.2.2.3 Microscopie Optique	124
II.2.2.4 Hazemètre	124
II.2.2.5 Autres appareils (Balance hydrostatique, Fours et Etuves)	125
II.2.3 Autres techniques de l'étude	126
II.2.3.1 Diffraction des Rayons X.....	126
II.2.3.2 Analyse Enthalpique Différentielle (AED).....	128
II.2.3.3 Analyses mécaniques.....	131
II.2.3.3.1 Analyse Mécanique Dynamique	131
II.2.3.3.2 Machine de traction	131
II.2.4 Spectroscopie Raman & Synthèse des techniques.....	131
II.2.4.1 Horiba Jobin-Yvon LabRam Aramis™ et mesures post mortem	132
II.2.4.1.1 Description du micro-spectromètre	132
II.2.4.1.2 Collecte et déconvolution des données	133
II.2.4.1.3 Couplage avec une platine thermostatée	133

II.2.4.2	Kaiser Optical Systems RXN1™ et mesures en ligne.....	134
II.2.4.3	Synthèse des techniques.....	136
II.3	Outils statistiques.....	138
II.3.1	Définitions et généralités	138
II.3.2	Boîtes de Tukey.....	139
II.3.3	Chimométrie	140
II.3.3.1	Analyse en Composantes Principales (ACP)	142
II.3.3.2	Méthode de régression des moindres carrés partiels (Partial Least Square ou PLS)	144
II.3.3.3	Comparaison des logiciels	145
II.4	Retour sur le chapitre	147

AVANT PROPOS...

L'orientation industrielle de cette thèse implique un choix de matériaux et de techniques assez restreint. L'étude porte donc uniquement sur les Polyéthylènes Basse Densité (PEBD) produits par la plate-forme de Carling (à savoir des PEBD haute pression). Concernant les techniques, il en est de même : il s'agit de corrélérer les contrôles actuels de Carling avec une nouvelle technique. Ainsi, outre les techniques de Carling, nous présenterons la spectroscopie Raman, technique retenue pour ce projet, que nous corrélérerons avec d'autres techniques utilisées dans ces travaux de thèse.

II.1 MATERIAUX : LES PEBD DE L'USINE DE CARLING PARMIS LES PE DU GROUPE

Les travaux de cette thèse sont centrés sur les PEBD haute pression produits par la plate-forme Total de Carling, à l'initiative de laquelle ce projet est né. Nous allons les découvrir maintenant en détail.

II.1.1 LES PEBD HAUTE PRESSION

Les PEBD haute pression sont produits dans le Groupe Total uniquement à la plate-forme de Carling, qui exploite un des deux derniers autoclaves encore en fonctionnement en France, l'autre étant exploité par la société Polimeri Europa près de Dunkerque.

Comme nous l'avons vu au chapitre I, le mode de synthèse spécifique confère au PEBD autoclave, des propriétés et des applications propres. A chaque application et pour un indice de fluidité donné correspond un produit que l'on appelle communément un grade.

Sur la Figure II.1, un aperçu de la distribution en masse de quelques grades de chaque famille montre bien la distinction entre les grades issus du procédé autoclave et les grades issus du procédé tubulaire, dont nous avons établi les différences au premier chapitre. Avec une distribution plus large, les grades de PEBD autoclaves ont une résistance de mise en œuvre à l'état fondu, une cohésion et une résistance au choc supérieures à celles des PEBD tubulaires qui possèdent des propriétés optiques supérieures.

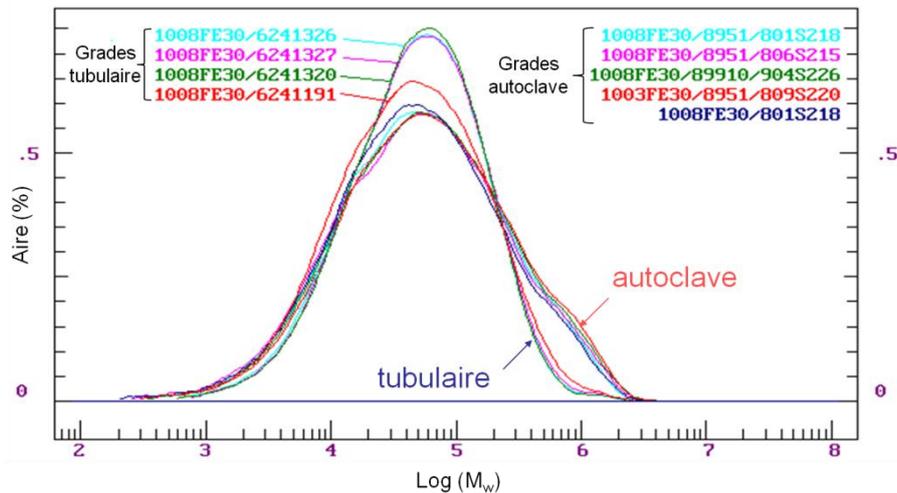


Figure II.1: Distribution en masse de PEBD autoclave et tubulaire (Huet 2007a).

La gamme de PEBD de Carling a évolué au fil des années pour correspondre aux attentes des clients et afin de rationaliser l'outil de production, la plate-forme de Carling produit aujourd'hui huit grades différents de PEBD.

II.1.1.1 Présentation des grades et marchés

Les huit grades produits à Carling couvrent une plage de densité comprise entre 0,918 et 0,924 et une plage d'indice de fluidité (IF) comprise entre 0,8 et 70 g/10min. Le Tableau II.1 présente ces huit grades selon les principaux paramètres, dont le taux de cristallinité calculé à partir de l'équation I.25. Toutefois, ces valeurs ne tiennent pas compte des spécifications de production qui oscillent sur une plage de valeurs définies comme nous pouvons le voir dans l'annexe C. Parmi ces huit grades, deux contiennent des additifs de type agent glissant (AG2) et antibloquant (ATB) en quantités variables.

Tableau II.1 : Principaux paramètres des grades de Carling.

Grades	FE8000	FE8004	1022FN24	1022FH24	LD0304	LA0710	1200MN18C	1700MN18C
IF (g/10min)	0,8	0,8	2,3	2,3	4	7,5	22	70
AG2 (ppm)	0	650	0	750	0	0	0	0
ATB (ppm)	0	500	0	750	0	0	0	0
Densité à 25°C	0,924	0,924	0,923	0,923	0,924	0,918	0,918	0,918
Taux de cristallinité (%)	51,8	51,8	51,1	51,1	51,8	47,8	47,8	47,8

Outre les plages d'indice de fluidité et de densité, la production de ces grades tolère des marges sur la mesure de la transparence (OP) et la quantité de défauts selon leurs tailles (des plus petits notés S1 aux plus importants notés S4). Nous verrons plus loin comment sont mesurées et à quoi correspondent ces grandeurs (cf. §II.2.1.2). Ainsi sur l'annexe C figure différentes qualités commerciales avec des dénominations différentes, selon les spécifications imposées pour ces produits.

Au-delà de ces grandeurs, auxquelles nous ferons souvent référence par la suite, il est important de revenir aux applications de ces grades chez les clients de Total pour comprendre finalement pourquoi ces grandeurs sont si importantes et en quoi elles déterminent la qualité des produits. On distingue trois grandes familles d'applications, les applications d'emballage en films, les laminages et les moulages ou enductions. A chaque famille correspond des plages d'IF et de densité bien déterminées, comme le montre le Tableau II.2.

Liées à ces propriétés, d'autres propriétés applicatives sont données à titre d'exemple dans le Tableau II.3. En dehors des mesures de température, les valeurs indiquées, extraites des fiches techniques, ont été mesurées sur un film de 40 µm d'épaisseur et les abréviations DM et DT correspondent à des mesures effectuées respectivement dans la direction d'étrirage de la machine et dans la direction transverse.

Tableau II.2 : Applications des grades de Carling (Huet 2007a).

IF	Principales applications	Principales caractéristiques	Grades	Epaisseur type
0,8	Film fin rétractable Film pour laminage Protection de surface Film hygiénique	Faible niveau de gels Compromis entre tirage, résistance mécanique et rétractabilité	FE8000 FE8004	20-80 µm
2,3	Emballage automatique Sac de haute qualité Protection de surface Sacs fins Film pour laminage	Tirage Scellabilité Transparence Coefficient de friction	1022FN24 1022FH24	15-35 µm
4-7,5	Laminage	Faculté de mise en œuvre, bonne adhésion aux substrats, scellabilité	LA0710 LD0304	Non applicable
2,3-70	Moulage Enduction		1022FN/H24 LD0304 LA0710 1200MN18C 1700MN18C	Non applicable

Tableau II.3 : Autres propriétés applicatives des grades de Carling (Total Petrochemicals 2010).

Propriété	Méthode	Unité	FE8000	FE8004	1022FN24	1022FH24	LD0304	LA0710	1200MN18C	1700MN18C
Température de fusion Tf	ISO 11357	°C	111	111	109	109	111	108	106	105
Température Vicat	ISO 306	°C	99	99	94	94	95	90	85	84
Limite d'élasticité DM/DT	ISO 527-3	MPa	12/12	12,5/12,5	12/11,5	12/11,5	11	9	8	8
Contrainte à la rupture DM/DT	ISO 527-3	MPa	27/23	28/24	22/20	22/20	13	12	8	7
Elongation à la rupture DM/DT	ISO 527-3	%	370/570	370/570	360/630	350/580	550	450	250	120
Module d'élasticité	ISO 527-3	MPa	ND	ND	ND	ND	250	170	160	150
Test de déchirure Elmendorf DM/DT	ISO 6383-2	N/mm	53/47	53/47	75/62	72/60	ND	ND	ND	ND
Résistance au choc	ISO 7765-1	g	120	120	95	95	ND	ND	ND	ND
Haze	ISO 14782	%	11	12	7	8	ND	ND	ND	ND

Le lecteur pourra également se reporter aux annexes D et E pour connaître les paramètres exacts des échantillons utilisés durant ces travaux de thèse et nous repèrerons par la suite les échantillons par leur grade et le numéro dans cette annexe. Pour connaître plus précisément les fiches de profil récapitulant les paramètres du procédé utilisé pour produire les différents grades, il est nécessaire de se référer à l'annexe F.

II.1.1.2 Formulation

Le polyéthylène radicalaire est un matériau dont la composition chimique est assez simple nécessitant un nombre réduit de matières premières. En effet, la réaction de polymérisation (cf. équation I.3) a comme réactif principal de l'éthylène.

II.1.1.2.1 L'éthylène

Cet éthylène est fourni sur la plate-forme par le vapocraqueur qui génère cette coupe du naphta et l'envoie par gazoduc à l'atelier PE. Cet éthylène est relativement pur. Sa pureté est régulièrement vérifiée en interne et avoisine les 99,85 % en volume d'éthylène avec un taux d'oxygène inférieur à 2 ml/m³. Cette teneur en éthylène peut varier dans le temps compte-tenu du renvoi vers le vapocraqueur de l'éthylène n'ayant pas réagi et qui s'est chargé en gaz inertes. La figure I.3 montre qu'il existe à Carling un circuit de retour moyenne pression, présentant des bouteilles à graisses qui éliminent les oligomères et autres cires du procédé. Toutefois, par effet d'encrassement, la pureté de l'éthylène stockée dans le ballon 12 bars peut se dégrader.

II.1.1.2.2 Les amorceurs de réaction

L'amorçage de la réaction de polymérisation (cf. équation I.2) nécessite des amorceurs de réactions, encore appelés initiateurs de réactions ou par abus de langage à l'usine de Carling, cata ou catalyseurs. Il est utile de rappeler la différence entre un amorceur de réaction et un catalyseur. Le premier, comme son nom l'indique, permet d'initier la réaction et se trouve ainsi consommé, dégradé en sous-produits qui sont ensuite séparés du polymère grâce au retour moyenne pression. En revanche, un catalyseur n'est pas consommé et sert uniquement à contrôler la vitesse de réaction et améliorer la conversion.

Les amorceurs de réaction sont souvent des peroxydes et on dénombre trois peroxydes différents dans les mélanges réactionnels de Carling ainsi qu'un solvant comme le rappelle le Tableau II.4.

Un peroxyde se définit à partir de son taux d'oxygène actif noté [O], qui est défini ainsi :

$$[O] = \frac{n \times M_O}{M_P} \times C \quad (\text{II.1})$$

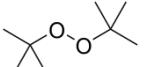
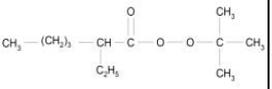
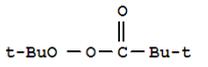
avec n : nombre de fonction peroxyde,

M_O et M_P : masses molaires de l'oxygène et du peroxyde respectivement,

C : concentration en peroxyde (wt%)

D'autres grandeurs caractéristiques sont à prendre en compte lors du choix de l'amorceur. Il s'agit du temps de demi-vie, noté $t_{1/2}$, qui est le temps requis pour décomposer 50 % du peroxyde à une température donnée. Les temps indiqués par les producteurs sont déterminés à $P=1$ atm et 0,1 mole dans un solvant. Ces valeurs commerciales doivent être majorées à haute pression.

Tableau II.4 : Liste des amorceurs de réaction des PEBD de l'usine de Carling.

Nom des produits	Formule	Appellation usuelle Carling	Taux d'oxygène actif (%)	Température de demi-vie (°C) (pour $t_{1/2}=1$ min)	Température de stockage maximale (°C)	Température d'utilisation recommandée (°C)
Isododécane	Hydrocarbures en C4	Solvant				
Peroxyde de di-tert-butyle		Catalyseur A	10,9	193	38	>270
2-éthylperoxyhexanoate de tert-butyle (AkzoNobel 2008)		Catalyseur C2	7,3	132	20	190 – 230
Peroxy-pivalate de tert-butyle solution à 75%		Catalyseur C5	6,9	116	0	160 – 200

II.1.1.2.3 Les agents de transfert

Les agents de transfert sont également des produits indispensables à la réaction de polymérisation du PEBD radicalaire. Comme le rappelle le chapitre I, les agents de transfert permettent de contrôler la longueur des chaînes et deux agents de transfert différents sont employés à Carling selon les grades produits. Il s'agit du butane et du propylène (ou propène). Le premier a une pureté supérieure à 95 % et est acheminé par citerne quant au deuxième, il est produit par Total sur la plate-forme de Carling avec une pureté d'environ 93 % en masse.

II.1.1.2.4 Autres produits du procédé

Le procédé haute pression nécessite de mettre sous haute pression l'éthylène, ce qui requiert des compresseurs et des étanchéités poussées. Le fonctionnement d'un compresseur de type Ingersoll Rand (Figure II.2a) ou de type Burckhardt (Figure II.2b), respectivement le compresseur primaire et secondaire nécessite une lubrification à la fois de l'embellage et des garnitures, mais aussi du plongeur c'est-à-dire le piston qui comprime le gaz et qui est donc en contact avec lui. Cette lubrification se fait grâce à une huile de paraffine et de polyisobutène alimentaire. Il s'agit d'un liquide limpide, apolaire, soluble dans l'éthylène, dont la densité à 20 °C est voisine de 865 kg/m³ et dont la viscosité cinématique à 40 °C avoisine les 250 mm²/s.

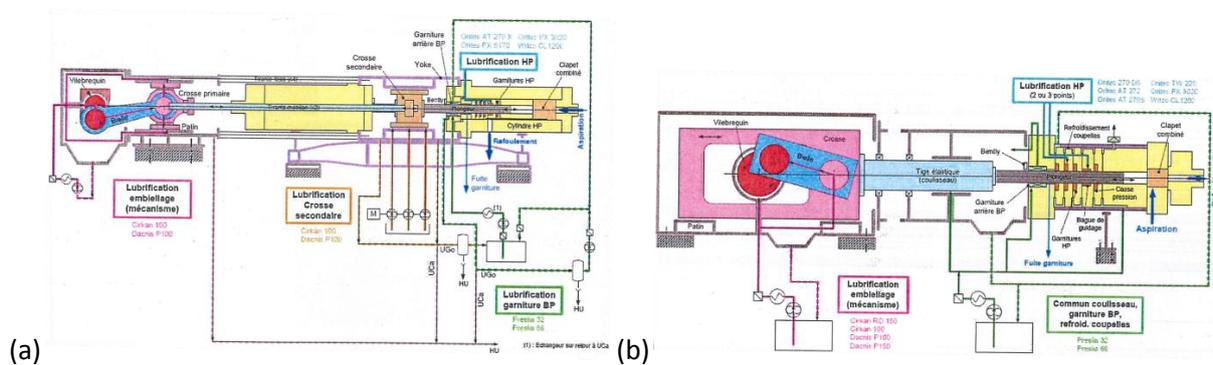


Figure II.2 : (a) Compresseur primaire Ingersoll Rand, (b) Compresseur secondaire Burckhardt.

De plus, au niveau de la chambre arrière de l'extrudeuse, l'étanchéité avec l'air ambiant est assurée par une mise sous azote à faible pression. Cet azote liquide a une teneur maximale en oxygène et en eau de 10 ppm chacun pour une pureté supérieure à 99,99 %.

II.1.1.2.5 Les additifs

Deux types d'additifs sont ajoutés à deux des grades de Carling, à savoir le FE8004 et le 1022FH24.

II.1.1.2.5.1 L'AGENT GLISSANT

Le premier additif est un agent glissant permettant de faciliter l'ouverture de la gaine et d'améliorer la machinabilité sur les chaînes de conditionnement automatique. Il permet en fait d'abaisser le coefficient de frottement du film en formant une interface glissante en surface entre le film et l'objet en contact (Huet 2007b). Il s'agit plus spécifiquement d'un erucylamide contenant plus de 78 % de C22 mono-insaturé et commercialisée sous le nom de Croda ER bead® par la société Croda. Ce produit se présente sous forme de microbilles dont la teneur en amide est supérieure à 98 %, l'indice d'iode voisin de 80 g/100g et une teneur en eau inférieure à 0,4 %. La température de fusion de cet additif est proche de 80 °C.

Comme le deuxième additif, il est injecté au PEBD au niveau de l'extrudeuse via une extrudeuse latérale, comme le montre la figure I.3.

II.1.1.2.5.2 L'AGENT ANTI-BLOQUANT OU ANTI-BLOC

L'agent anti-bloc aide aussi à l'ouverture de la gaine et au déroulage du film en aval de l'extrusion, mais il permet également un meilleur conditionnement, supprimant les problèmes d'humidité en évitant l'agglomération des granulés et augmente par ailleurs les propriétés optiques, précisément le haze.

Dans le cas d'un film, il augmente la rugosité de surface des parois des deux films en contact qui s'éloignent par la diminution des forces de Van der Waals (Huet 2007b). La charge minérale qui est utilisée pour cela est un talc (silicates de magnésium et d'aluminium). Il n'est pas injecté pur par l'extrudeuse latérale, car il se présente sous forme de poudre dont la granulométrie est inférieure à 14 μm ce qui aurait pour conséquence de boucher cette extrudeuse, c'est pourquoi l'atelier de Carling fait réaliser par la société Polytechs un mélange-maître à base de 30 % de talc 10MOOS de Luzenac et 70 % de PEHD Lacqtene 2008SN60 de Total Petrochemicals. Ce PEHD a un indice de fluidité proche de 0,75 g/10min et une masse volumique de 960 kg/m^3 . Le mélange-maître obtenu a ainsi un IF d'environ 5 g/10min.

Pour mieux connaître les formulations de chacun des grades de PEBD de Carling, le lecteur se réfèrera aux annexes C et F.

II.1.2 GAMME DE PE CHEZ TOTAL

Les PEBD fabriqués à Carling font parti d'une vaste gamme de produits éthyléniques dans le Groupe Total. Six sites de production existent à travers le monde en Belgique, en France, aux Etats-Unis et enfin au Qatar. Ces sites produisent plus de deux millions de tonnes par an de polyéthylène.

Ainsi, Total commercialise des polyéthylènes Haute Densité (PEHD), Moyenne Densité (PEMD), Basse Densité (PEBD), métallocène Lumicene® (mPE), Basse Densité Linéaire (PEBDL) et toute une gamme de copolymères d'acétate de vinyle.

Les polyéthylènes métallocène Lumicene® sont la dernière génération de polyéthylène dont les avantages sont nombreux tant au niveau du procédé avec une réduction de l'impact écologique mais aussi sur les propriétés du matériau qui présente une brillance, une transparence, une machinabilité et des propriétés mécaniques supérieures aux anciens métallocènes.

Pour situer le PEBD parmi ces autres polyéthylènes, la Figure II.3 permet de visualiser sur un axe de masse volumique, la position intermédiaire du PEBD entre le polyéthylène très basse densité (PETBD) et le PEMD.

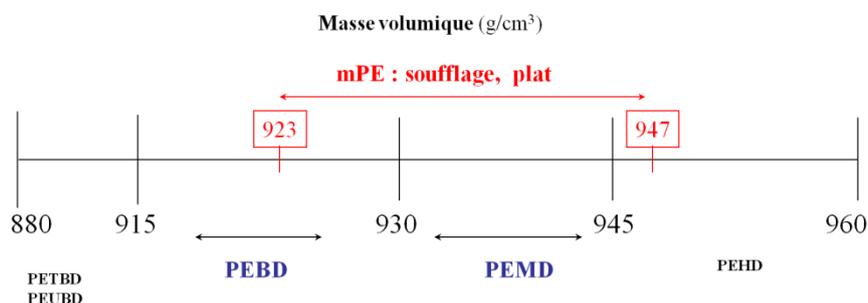


Figure II.3 : Position du PEBD parmi les PE du groupe en terme de masse volumique (Huet 2007a).

Après avoir présenté en détail la composition des différents matériaux intervenants dans cette étude, nous allons à présent faire l'état des techniques.

II.2 PRESENTATION DES TECHNIQUES

Dans ce paragraphe, nous nous attacherons à présenter l'ensemble des techniques utilisées durant ces travaux de thèse, des techniques actuelles de contrôle at-line implantées dans le laboratoire de contrôle de Carling depuis les années 1995, aux différents appareils de spectroscopie Raman en passant par les techniques off-line de Carling et les autres techniques utilisées dans le cadre de cette étude.

II.2.1 TECHNIQUES ACTUELLES DE CONTROLE AT-LINE DANS L'USINE DE CARLING

Depuis 1992, le laboratoire de contrôle de l'atelier PE de Carling dispose d'un ensemble de trois machines pour chacune des lignes de production. Nous allons voir dans les pages qui suivent quelles sont ces techniques et leur utilisation.

Une vue d'ensemble du laboratoire est donnée à la Figure II.4 ainsi qu'un schéma de principe, en Figure II.5, permettant d'illustrer plus précisément comment le contrôle continu s'opère.

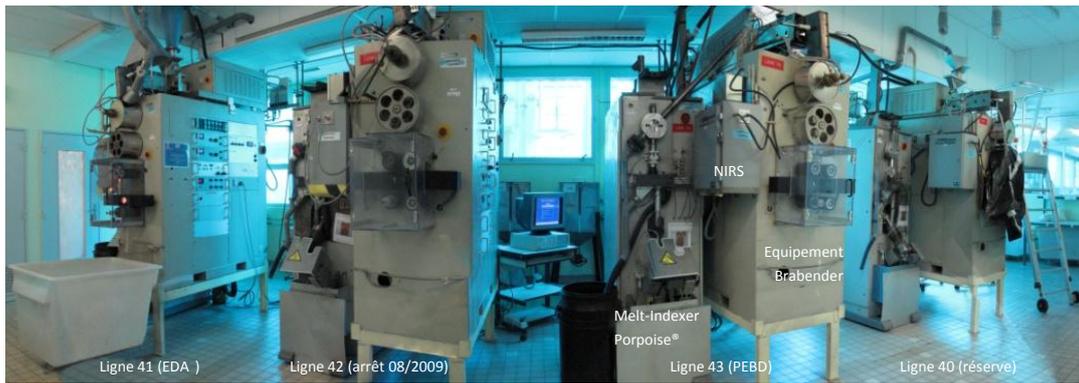


Figure II.4 : Vue d'ensemble du laboratoire de contrôle at-line de l'atelier PEBD de Carling.

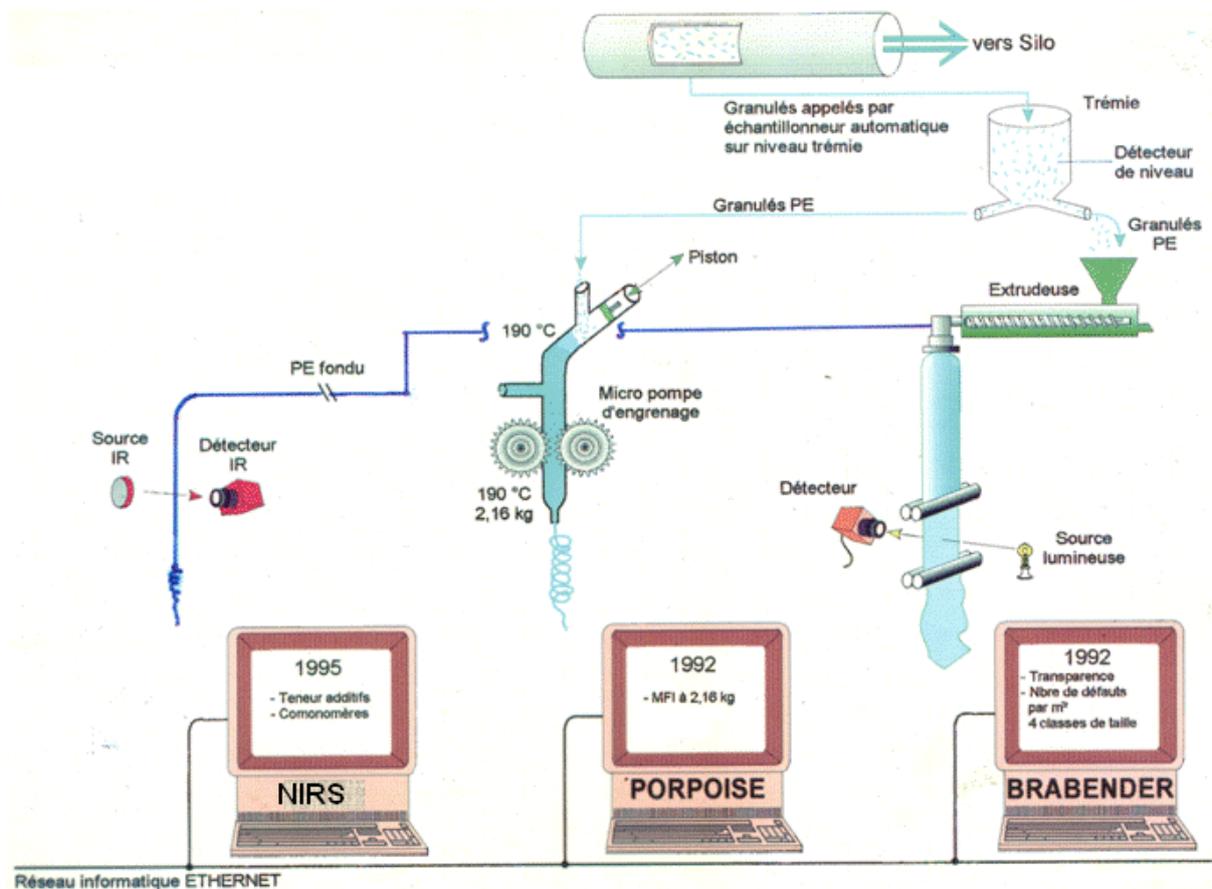


Figure II.5 : Schéma récapitulatif de l'actuel contrôle continu at-line.

II.2.1.1 Melt-Indexer Porpoise

Le Melt-Indexer Porpoise®, de type P5, est un Melt-Indexer automatisé qui mesure at-line l'Indice de Fluidité (IF) ou Melt Flow Index en anglais (MFI), caractéristique de la masse molaire du PEBD, à une température constante de 190 °C. L'appareil a été conçu et adapté pour le site de Carling par Mr Alan George de la société Porpoise Viscometers Limited. Chaque Melt-Indexer P5 est piloté individuellement par un calculateur "Sequence and Logic Controller" relié à un ordinateur pour la configuration du programme standard, la communication et la gestion des points de consignes. Deux Melt-Indexers sont utilisés dans

le cadre du contrôle du produit en cours de fabrication, les autres servent de secours en cas d'incident.

Le Melt-Indexer produit un flux de polymère fondu, par la pression du piston qui comprime l'échantillon de PE pour éliminer les bulles d'air et de gaz, puis la pompe à engrenage expulse ce polymère à des vitesses différentes à travers une filière calibrée. La pression développée par le polymère fondu est mesurée pendant la durée d'un cycle par une sonde de pression Dynisco® type PT422A. Ces valeurs sont traitées et transmises par réseau informatique vers le Système Informatique de Gestion des Analyses du Laboratoire (SIGAL).

Les principales caractéristiques du Melt-Indexer Porpoise®, d'après (Lambour 2012) sont résumées dans le Tableau II.5. Et d'après la bibliographie, (Porpoise Viscometers Limited 2000), les principaux composants de la tête d'un Melt-Indexer P5 sont détaillés sur la Figure II.6 et l'annexe G.

Tableau II.5 : Principales caractéristiques du Melt-Indexer Porpoise®.

Mesure	Indice de Fluidité (IF)	Largeur de l'ensemble	600 mm
Unité	grammes/10 minutes	Longueur de l'ensemble	1150 mm
Gamme utilisable	0,1 à 1100	Hauteur de l'ensemble	2150 mm
Gamme utilisée	0,1 à 100	Pression air	6 bars (propre et sec)
Reproductibilité	< 1 %		

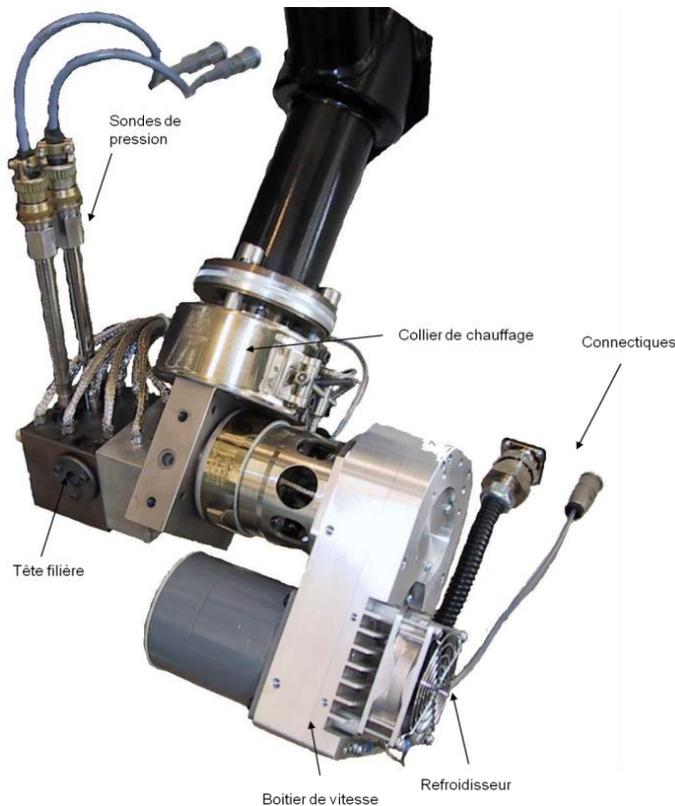


Figure II.6 : Tête d'un Melt Indexer P5.

Les Melt-Indexer P5, utilisés à l'usine de Carling, peuvent également mesurer la viscosité sur une large gamme de taux de cisaillement. Nous nous attacherons à présenter par la suite la démarche pour la mesure uniquement de l'IF.

Selon la norme (ASTM 2010, D1238), l'essai d'indice de fluidité doit être réalisé avec une masse standardisée de 2,16 kg, à pression constante et pendant lequel on mesure la masse de polymère extrudé au travers une filière standardisée pendant une durée de dix minutes. Ceci est une technique peu pratique pour une machine automatique du fait du nettoyage scrupuleux qui doit être fait entre chaque test et du temps de réponse très élevé (20-30 min). Le P5 utilise un moteur piloté par un boîtier de vitesse afin de fournir un flux précisément mesuré de polymère et grâce à un capteur de pression qui mesure la pression induite par le passage du flux par une filière de taille connue. Les dimensions de cette filière sont plus importantes que le standard défini dans la norme ASTM D1238, afin d'améliorer l'écoulement et le temps de réponse.

Sur la Figure II.7, le cycle de fonctionnement du Melt-Indexer est illustré. C'est à la fin du deuxième test que la valeur de l'IF est obtenue.

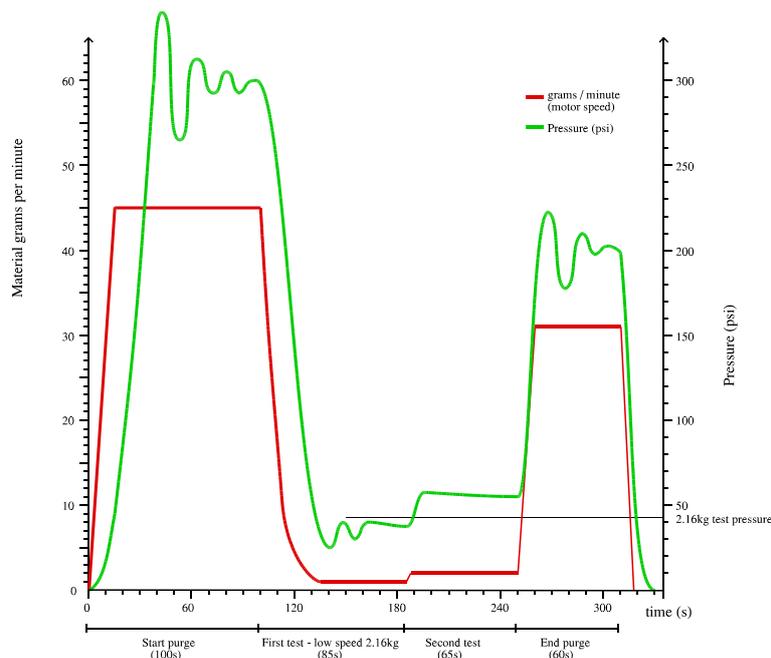


Figure II.7 : Pression et vitesse durant un cycle de fonctionnement du Melt-Indexer P5.

L'unité de commande du P5 calcule dans un premier temps le Flow Number (FN) qui est relié à la valeur de l'IF par la relation logarithmique II.2 suivante :

$$\text{MFI} = 10 \left(\frac{\text{FN}}{50} \right)^{-1} \quad (\text{II.2})$$

Cette grandeur est une caractéristique interne à l'appareil, liée à sa conception et dont le calcul n'a pu être obtenu auprès de la société Porpoise Viscometers Limited.

L'étalonnage de la machine s'effectue via le Melt Indexer Zwick off-line (cf. § II.2.2.1.) par la formule II.3 suivante :

$$FN_2 = FN_1 + 50 \times \log \frac{IF_{Zwick}}{IF_{Porpoise}} \quad (II.3)$$

avec FN_2 la nouvelle valeur de FN et FN_1 l'ancienne valeur de FN.

L'incertitude de la mesure par le Melt-Indexer Porpoise® est donc en partie reliée à la mesure par l'appareil off-line, mais aucune étude n'a clairement établi l'ordre de grandeur de cette incertitude, une estimation est donnée en annexe H. Nous considérerons pour la suite qu'elle est voisine de 10 %.

II.2.1.2 Dispositif Brabender

Toutes les productions des deux lignes de Carling sont contrôlées en continu par les installations Brabender®, afin de donner une préqualification-orientation et une aide à la conduite des lignes en termes de défauts et transparence.

L'équipement automatisé Brabender® est composé de :

- une extrudeuse de film à plat,
- un dispositif photo-diodes de mesure de transparence et des défauts sur film et
- un micro-ordinateur de commande et de mémorisation des données.

Deux équipements (B41 et B43, en illustration Figure II.4) sont alimentés par des échantillonneurs automatiques Seiscor® pour contrôler en continu la qualité des productions des deux lignes (L41 et L43) et un autre équipement (B40) est toujours disponible, en réserve, en cas de défaillance des équipements principaux. Un schéma de principe en annexe I illustre le dispositif.

A la sortie de l'extrudeuse, le film à plat est engagé dans le système optique constitué d'une source lumineuse (une lampe halogène 24 V) et d'un détecteur à barrette de photo-diodes qui en mesure la transparence et y repère les défauts. Les informations de transparence et nombres de défauts sont récupérées par le micro-ordinateur qui calcule leurs moyennes, toutes les deux minutes. Les défauts, classés par taille (quatre niveaux réglables, cf. Tableau II.7), sont exprimés en particules par mètre carré. La largeur de film lue est de 35 mm et le micro-ordinateur enregistre la vitesse linéaire d'étirage pour faire la conversion.

Les principales caractéristiques de l'équipement Brabender sont résumées dans le Tableau II.6 suivant :

Tableau II.6 : Principales caractéristiques de l'équipement Brabender®.

Transparence	0-100 %	Largeur de l'ensemble	800 mm
Niveaux de taille de défauts	4	Longueur de l'ensemble	2000 mm
Taille minimale des défauts	20 µm	Hauteur de l'ensemble	2100 mm
Unité des défauts	nombre/m ² de film	Masse de l'ensemble	600 kg
Succession de particules	1 à 20 /s	Type de vis	Acier nitruré et chromé
Surface de mesure	0,8 x 35 mm	Diamètre de la vis (D)	19 mm
Précision des mesures	5 %	Longueur de la vis	25 D
Reproductibilité	2 %	Taux de compression	3,1

Les quatre niveaux de taille de défauts sont les suivants :

Tableau II.7 : Définition des tailles de défauts mesurées par Brabender.

Niveau de réglage	Taille des défauts mesurée (µm)
N1 = 150	S1 = 500 - 750
N2 = 250	S2 = 750 – 1000
N3 = 400	S3 = 1000 – 2000
N4 = 600	S4 ≥ 2000

Il est à noter que cette taille de défauts est biaisée par la mesure de la caméra optique qui intègre à la fois l'ombre portée du défaut ainsi que son enrobage dans la matrice de PEBD. De plus, le calcul de l'incertitude est donné en annexe J.

II.2.1.3 NIRS

Pour effectuer le contrôle at-line des additifs, des spectromètres proche-infrarouge sont installés au niveau de la filière de l'extrudeuse Brabender. Il s'agit d'un équipement NIRSystem ONLINE 65000, qui est constitué d'une lampe halogène à quartz, d'un monochromateur et de deux détecteurs. L'ensemble est relié à une cellule de mesure par un réseau de fibres optiques. Cette cellule est placée dans la filière film et la mesure est faite sur du produit à l'état fondu.

Une source de lumière provenant d'une lampe halogène à quartz (42 W) est envoyée à l'aide d'un câble en fibres optiques à travers un saphir qui permet de concentrer la lumière. La lumière traverse le produit sur une épaisseur de 8 mm, avant d'être captée par un monochromateur. Le monochromateur extrait du rayonnement reçu une bande spectrale, de 700 à 2200 nm. Un traitement par chimométrie donne enfin les résultats, sous le logiciel VISION.

Le Tableau II.8 recense les zones spectrales utilisées selon le constituant que l'on cherche à doser dans le PEBD.

Tableau II.8 : Zones spectrales utilisées par NIRS pour le dosage de l'agent glissant (AG2) et de l'agent anti-bloc (ATB).

Constituants	Zones spectrales (nm)
ATB	700 - 1090
AG2	1800 - 2000

Le modèle de chimiométrie est construit à partir d'une sélection d'échantillons déterminée par ACP et par un calcul de distance de Mahalanobis, dont le détail n'a pu être identifié. Pour le modèle du dosage d'AG2, une dérivée seconde est appliquée en premier lieu alors qu'aucun prétraitement n'est fait dans le modèle pour l'ATB. Ensuite, une PLS est effectuée avec là aussi un prétraitement en dérivée seconde pour AG2 et sur les spectres bruts pour l'ATB pour obtenir le résultat.

Ces modèles de chimiométrie ont été développés en 1995 et n'ont pas fait l'objet de rectification depuis cette date. Par conséquent, les valeurs d'erreurs des modèles sont aujourd'hui très importantes compte-tenu des évolutions des produits de Carling, mais ne posent pas de problème en industrie, car les NIRS sont utilisés pour approximer le dosage des additifs en phase stationnaire de production et pour permettre de détecter des dérives, tout de suite confirmé par une analyse manuelle off-line via le spectromètre IR (cf. § II.2.2.2.).

Avant de présenter les techniques de contrôle off-line, le Tableau II.9 récapitule les mesures faites aujourd'hui en ligne sur la ligne de PEBD de Carling.

Tableau II.9 : Récapitulatif des mesures effectuées en ligne actuellement à Carling.

Propriété mesurée	Technique	Fréquence d'analyse (minutes)	Erreur relative estimée
Indice de fluidité	Melt indexer	4 en moyenne	10 %
Transparence	Caméra analogique	2	5 %
Nombre de défauts	Caméra analogique	2	5 %
Concentration des additifs	Spectromètre proche-infrarouge	1	> 10 %

II.2.2 TECHNIQUES ACTUELLES DE CONTROLE OFF-LINE DANS L'USINE DE CARLING

Pour répondre aux exigences de la certification ISO 9001 (AFNOR 2008, ISO 9001), le laboratoire de Carling dispose d'un ensemble de machines permettant de vérifier régulièrement le calibrage des machines on-line ainsi qu'effectuer des analyses complémentaires pour orienter au mieux les produits. Les paragraphes qui suivent illustrent ces techniques.

II.2.2.1 Melt Indexer Zwick

Le Melt-Indexer Zwick, ou plastomètre d'extrusion, mesure, tout comme le Porpoise® P5, l'indice de fluidité du produit exprimé en g/10min. Cette mesure est strictement encadrée par la norme ASTM D1238 à laquelle le laboratoire obéit dans le cadre de la certification ISO 9001. Ainsi, selon (ASTM 2010, D1238), la mesure d'IF correspond à la masse de polymère qui s'écoule sous une charge de 2,16 kg au travers d'une filière normalisée de longueur 8 mm et de diamètre 2,09 mm durant 10 min à une température de 190 °C. Le principe de la mesure est résumé sur la Figure II.8. La répétabilité de cette mesure a été déterminée en interne et est égale à 0,15 g/10min pour le grade LA0710.

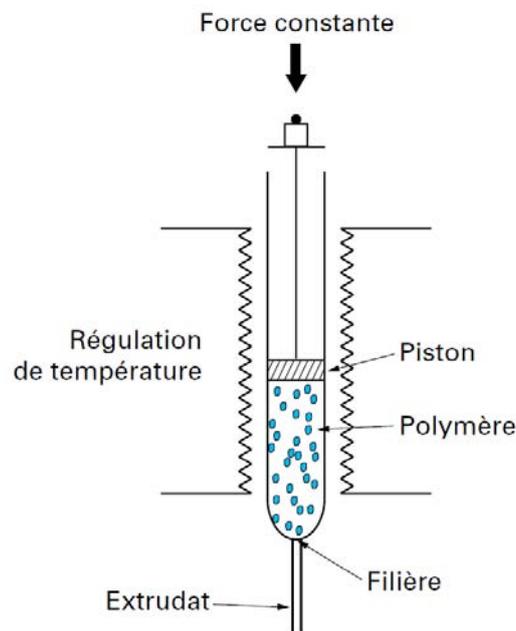


Figure II.8 : Principe de la mesure du MFI par un Melt Indexer (Verdu 1997).

Cet appareil est utilisé pour vérifier le bon fonctionnement des Melt-Indexer at-line Porpoise® ou pour des contrôles complémentaires sur des produits d'essais ou en cas de dysfonctionnement du contrôle at-line.

II.2.2.2 Spectroscopie IRTF

Deux spectroscopes infrarouges à Transformée de Fourier (IRTF) sont disponibles dans le laboratoire de contrôle de l'usine de Carling. De marque Thermo-Nicolet, les modèles IMPACT 400 et IMPACT 410 sont équipés d'une source IR et d'une source laser pour la calibration interne. Ils permettent de mesurer la proportion de lumière absorbée par un composé à une longueur d'onde donnée. Cette absorption est proportionnelle à la quantité de composé présent sur le trajet du faisceau.

Les principales caractéristiques de l'IMPACT 400, utilisé préférentiellement pour le contrôle laboratoire sont résumées dans le Tableau II.10 :

Tableau II.10 : Principales caractéristiques du spectromètre IR IMPACT 400.

Sources	Infrarouge moyen Ever-Glo™
	Laser hélium-néon (633 nm)
Cellules	CaF2 Trajet optique : 10 mm
	ZnSe Trajet optique : 0,025 mm
Gamme de mesure	400-6000 nm
Précision en longueur d'onde	±0,01 cm ⁻¹

L'interprétation des spectres s'effectue à l'aide des logiciels OMNIC et QUANTIR.

L'essentiel des analyses effectuées par IRTF se fait de manière traditionnelle au travers de l'échantillon, le plus souvent sous forme de plaquette de PEBD. Toutefois, pour l'étude des défauts de production en particulier, un support ATR (ou Attenuated Total Reflectance) peut être utilisé au laboratoire de contrôle. Il s'agit du modèle Dura SamplIR II de Smiths. Constitué d'un cristal de GeSi avec un indice de réfraction de 4, ce support, présenté en Figure II.9, permet d'analyser l'échantillon sur une profondeur entre 0,5 et 5 µm.



Figure II.9 : Support ATR pour l'IRTF Nicolet IMPACT 410.

II.2.2.3 Microscopie Optique

Lors des crises de défauts de production, l'utilisation de la microscopie optique en lumière polarisée MOLP se révèle utile pour déterminer le type de défauts en présence. Ainsi, le laboratoire de Carling dispose d'une binoculaire Motic® SMZ-168, similaire à la photo de la Figure II.10a, pour laquelle les grossissements varient de 6,7X à 50X. Elle est munie de verres polarisants pour l'observation en transmission et enfin d'une petite caméra Motic® 2300 (3,0 MPixel) pour la prise de clichés. Le principe de la polarisation de la lumière est rappelé sur la Figure II.10b.

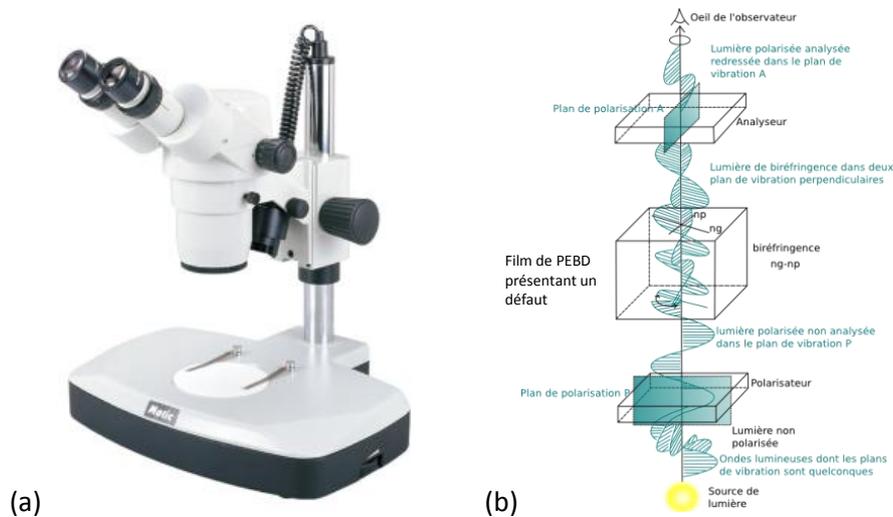


Figure II.10 : (a) Binoculaire Motic et (b) principe de polarisation de la lumière.

II.2.2.4 Hazemètre

La mesure du Haze s'effectue sur le Hazemètre XL-211 Hazegard® de Pacific Scientific, dont un schéma de présentation est donné en Figure II.11a. Cet appareil permet à la fois la mesure du Haze, mais aussi de la transmittance et de la réflectance. La source est une ampoule au tungstène-halogène d'une puissance de 20 W et le détecteur, situé au niveau de la sphère d'intégration sur le schéma de la Figure II.11b, est un photodétecteur silicone.

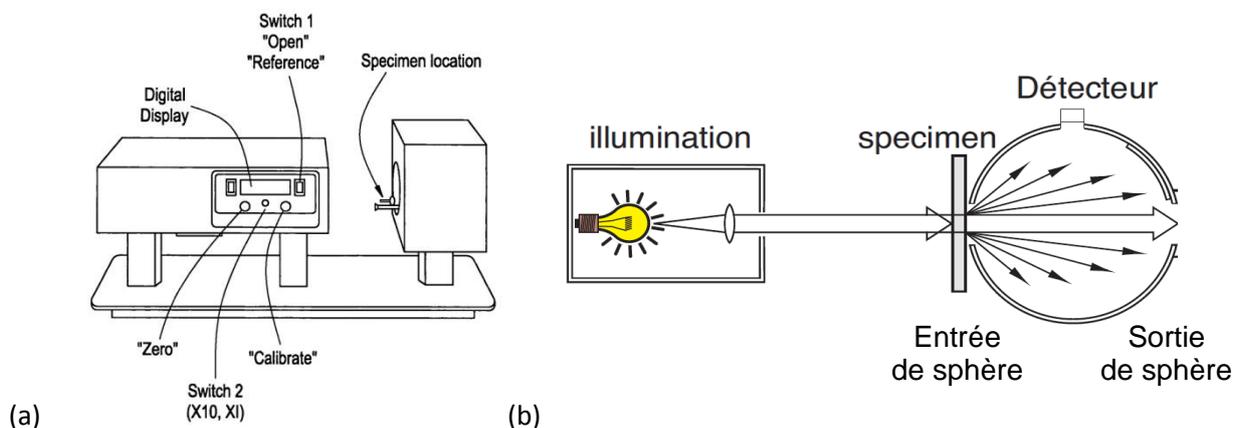


Figure II.11 : (a) Schéma de principe de la mesure du haze, (b) schéma du XL-211 Hazegard®.

II.2.2.5 Autres appareils (Balance hydrostatique, Fours et Etuves)

Plusieurs autres appareils du laboratoire de Carling sont utilisés pour le contrôle de production et ont été impliqués dans ce projet de thèse. Tout d’abord, nous allons présenter la balance hydrostatique, qui est utilisée pour déterminer la masse volumique du PEBD.

La balance hydrostatique fonctionne sur le principe d’Archimède. Deux pesées sont effectuées, l’une à l’air et l’autre dans de l’éthanol. Ainsi, la poussée d’Archimède permet d’écrire :

$$\rho_{\text{jonc}} = \frac{m_{\text{jonc dans l'air}} \times \rho_{\text{éthanol}}}{m_{\text{jonc dans l'air}} - m_{\text{jonc dans l'éthanol}}} \quad (\text{II.4})$$

avec ρ_{jonc} : masse volumique du jonc à 23 °C,

$\rho_{\text{éthanol}}$: masse volumique de l’éthanol à 23 °C,

$m_{\text{jonc dans l'air}}$: masse du jonc pesé dans l’air en grammes,

$m_{\text{jonc dans l'éthanol}}$: masse du jonc pesé dans l’éthanol en grammes.

Une photo du montage est donnée en Figure II.12.

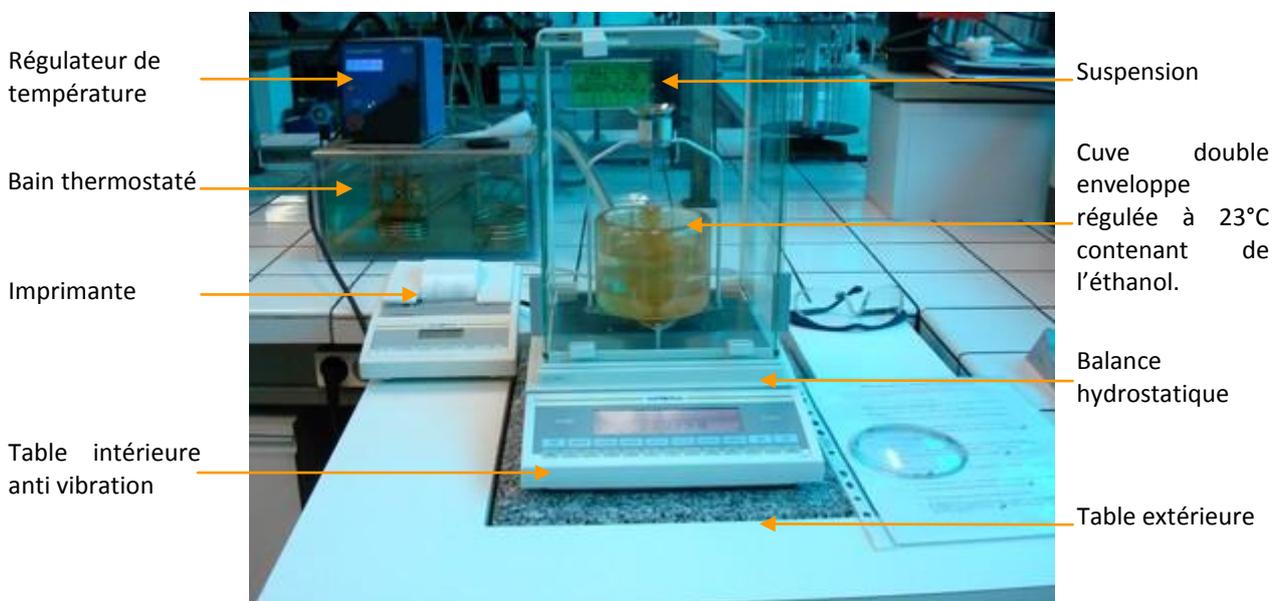


Figure II.12 : Montage de la balance hydrostatique.

Cette balance Sartorius LA230S a une précision de 0,1 mg et des essais d’incertitudes ont été réalisés en interne et d’après (Lambour 2001), l’erreur absolue de la mesure est d’environ 5.10^{-4} kg/m^3 .

D'autre part, pour réaliser des études complémentaires, sécher la verrerie et les dessiccateurs, un four Pekly Hermann-Moritz MF2 et deux étuves ventilées Binder et Firlabo sont disponibles dans le laboratoire de contrôle. Les étuves présentent l'avantage de ventiler l'enceinte pour assurer une atmosphère et une température stables et homogènes, de présenter de plus grandes capacités (197 L pour l'une) et d'atteindre une consigne de température jusqu'à 200 °C.

Enfin, une presse SPECAC permet de mettre en forme des échantillons en appliquant une pression allant jusqu'à 15 bars et des températures au-delà de 250 °C. Cette presse est dotée d'un moule permettant de réaliser des disques de fine épaisseur constante (de 15 à 500 µm).

II.2.3 AUTRES TECHNIQUES DE L'ETUDE

Dans l'esprit d'une démarche de progrès, plusieurs autres techniques nouvelles ont été utilisées afin d'orienter les recherches vers des propriétés non encore mesurées à Carling. Pour ce faire, la Diffraction des Rayons X (DRX), l'Analyse Enthalpique Différentielle (AED) et surtout la spectroscopie Raman ont été employées et vont être à présent présentées techniquement.

II.2.3.1 Diffraction des Rayons X

Les analyses par Diffraction des Rayons X ont été menées sur deux dispositifs expérimentaux différents :

- un dispositif Bragg-Brentano $\theta/2\theta$ pour une analyse aux grands angles (WAXS) et
- un dispositif sur film plan en transmission pour des analyses aux petits et grands angles (respectivement SAXS et WAXS).

Le premier appareil est installé au Département SGM de l'IUT de Moselle Est à Forbach et a été utilisé pour caractériser le matériau en termes de phases. Il est commercialisé par la société Bruker AXS GmbH (modèle D8 Advance), la Figure II.13 présente schématiquement le dispositif et le Tableau II.11 résume les paramètres de mesure.

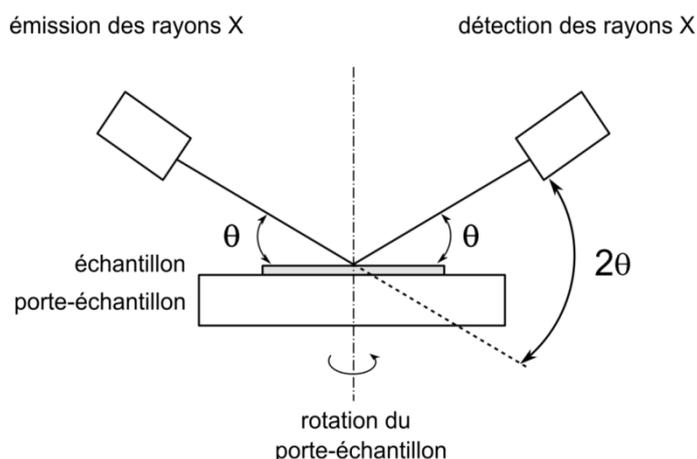


Figure II.13 : Dispositif de diffraction des rayons X Bragg Brentano $\theta/2\theta$ en réflexion.

Par la rotation symétrique et synchronisée de la source et du détecteur formant chacun un angle θ avec l'échantillon, on obtient un diffractogramme c'est-à-dire l'intensité en fonction de 2θ . Les échantillons sont placés sur un porte-échantillon qui est animé d'une rotation autour de l'axe perpendiculaire à la surface des échantillons. L'objectif de la rotation de l'échantillon est de minimiser l'influence des orientations préférentielles du matériau sur les pics de diffraction. Les diffractogrammes sont analysés à l'aide du logiciel Fityk (Wojdyr 2010), afin d'indexer les pics de diffraction et d'isoler la contribution de la phase cristalline de celle de la phase amorphe.

Tableau II.11 : Principaux paramètres de mesures en DRX.

Appareil	Bragg-Brentano $\theta/2\theta$	Film plan en transmission	
Type de mesure	WAXS	WAXS	SAXS
Source X	Anticathode en Cuivre ($\lambda_{K\alpha 1Cu} = 0,15406$ nm) Filament Tungstène (40 mA, 40 kV)	Anticathode en Cuivre ($\lambda_{K\alpha 1Cu} = 0,15406$ nm), 30 mA, 40 kV	
Monochromateur	Johansson	OSMIC	
Section efficace du faisceau de sortie	1 mm ²	250 x 250 μm^2	
Incrément de rotation (°)	0,0105	non	
Position de la source et du détecteur par rapport à l'échantillon	mobiles à 217,5 mm	Plaque radiographique	
		à 75 mm	à 830 mm
Temps acquisition	0,5 s	8 h	
Plage de mesure (°)	10 – 40	> 5	< 5
Rotation échantillon	1 tour/s	non	

Le second appareil est installé à l'Institut Jean Lamour de Nancy et a été utilisé pour faire également des mesures aux petits angles pour la détermination des distances interatomiques. Ce dispositif repose sur la méthode de Debye Scherrer et est commercialisé

par la société Inel S.A. Dans le Tableau II.11, le lecteur pourra visualiser les paramètres de mesure des WAXS et des SAXS et observer sur la Figure II.14 le dispositif complet.

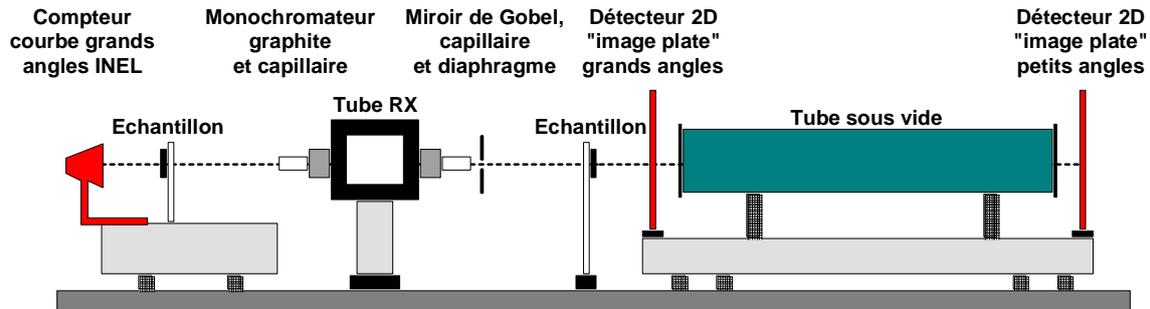


Figure II.14 : Dispositif de diffraction des rayons X aux petits et grands angles (Ponçot 2009).

Le rayonnement est sélectionné dans cet appareillage par un miroir multicouche parabolique (miroir de Gobel), puis ajustée à l'aide d'un collimateur de 350 μm de diamètre. Comme le montre le schéma du dispositif WAXS de la Figure II.15, les rayons X arrivent perpendiculairement à la surface de l'échantillon puis le traversent en diffractant. Un système de visée laser permet d'ajuster le point d'impact des rayons X sur l'échantillon. Après exposition, les plaques photosensibles sont numérisées par un scanner adapté FUJIFILM (modèle BAS 5000) et les clichés de diffraction WAXS obtenus sont des images numériques qui sont analysées par le logiciel d'analyse d'images TINA (Raytest Isotopenmessgeräte).

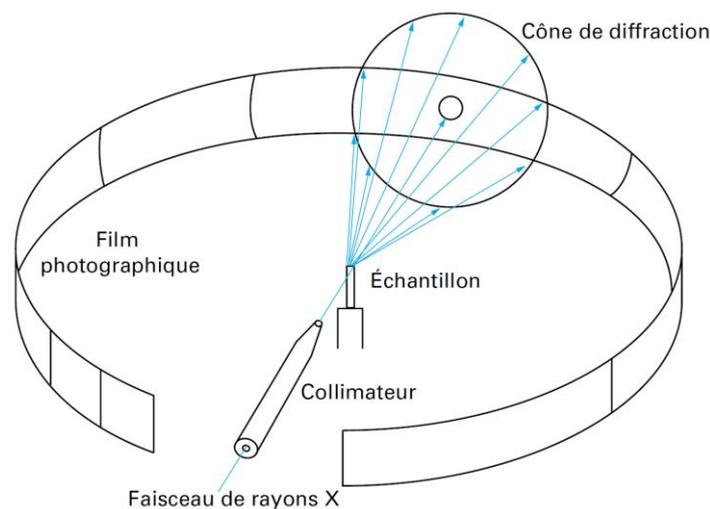


Figure II.15 : Représentation schématique du principe de la diffraction des rayons X sur film plan et en transmission selon la méthode de Debye-Scherrer (WAXS).

II.2.3.2 Analyse Enthalpique Différentielle (AED)

L'analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC en anglais) est une méthode calorimétrique permettant de déterminer les phénomènes thermiques accompagnant une transformation structurale du matériau analysé, ou bien suivre une réaction de dégradation. Le principe de

l'analyse consiste à quantifier l'énergie calorifique absorbée ou dégagée par le matériau lors d'un cycle thermique de chauffage (ou de refroidissement) par rapport à un matériau témoin.

Dans le cas des polymères semi-cristallin, l'AED donne principalement accès à la température de transition vitreuse T_g de la phase amorphe et à la température de fusion T_f de la phase cristalline. La première est une transition du second ordre, caractérisée par un changement de pente de la courbe énergie (ou flux thermique) en fonction de la température et marque un épaulement endothermique, comme l'illustre la Figure II.16. Il faut toutefois noter que cet épaulement est assez difficilement détectable pour ce type de matériau (Wunderlich 1973). La seconde est une transition du premier ordre, caractérisée par un pic endothermique de forte intensité. Sa position renseigne sur l'épaisseur moyenne des lamelles cristallines L_c par la relation I.29 de Gibbs-Thomson.

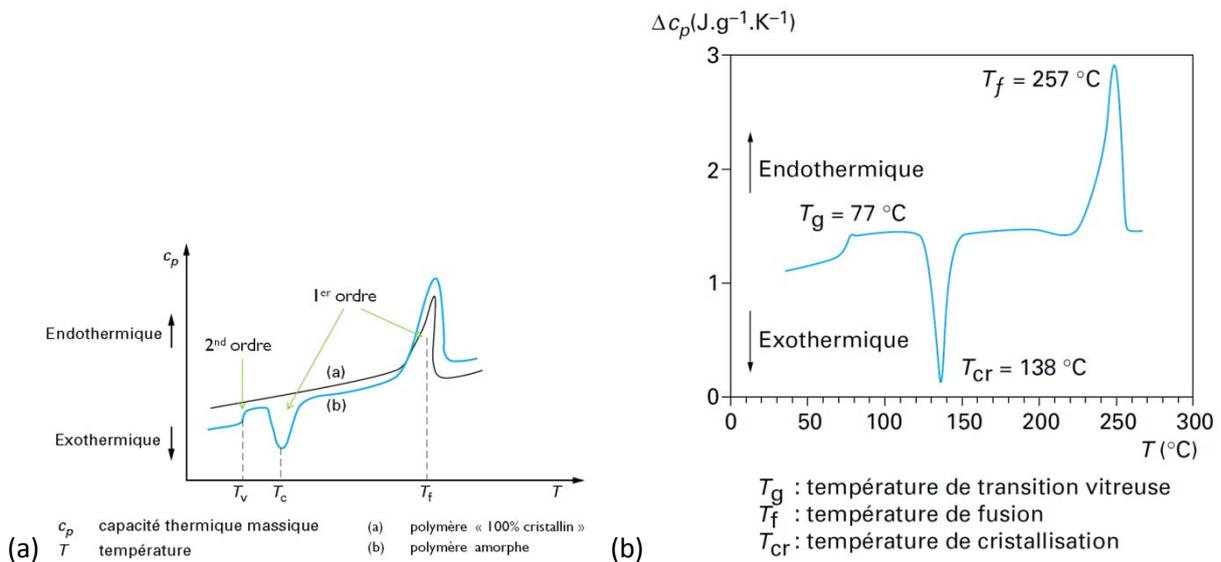


Figure II.16 : (a) Schéma de thermogrammes des polymères cristallin et amorphe, (b) exemple du thermogramme du poly(éthylène) téréphtalate (Teysède, Lacabanne 1996).

Les essais calorimétriques ont été effectués avec un appareil DSC 200 F3 Maia® de Netzsch. Il s'agit d'un appareil à flux de chaleur qui permet d'atteindre $-170^{\circ}C$ grâce à une alimentation en azote liquide au niveau de la chambre thermostatée, balayée elle-même en azote et régulée classiquement par un Intracooler. L'appareil est constitué de deux fours, l'un contenant la référence et l'autre l'échantillon. La Figure II.17 donne une représentation schématique du dispositif.

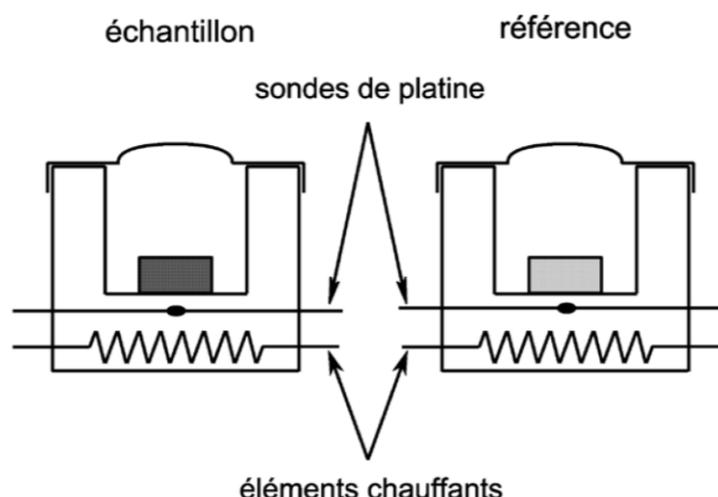


Figure II.17 : Principe de la mesure en analyse thermique différentielle.

La mesure est basée sur le principe de la compensation de puissance. Le calorimètre ajuste la puissance à fournir pour réduire la différence de température entre l'échantillon analysé et la référence induite par une réaction endothermique (ou exothermique) dans l'échantillon.

Les essais ont été réalisés dans des creusets en aluminium percés et calibrés à une masse de 38 mg, dans lesquels on insère une masse d'environ 20 mg de polyéthylène. Le calorimètre est au préalable calibré en température et en enthalpie de fusion par des étalons dont l'indium. La température et l'enthalpie de fusion de ce dernier sont connues avec une bonne précision ($T_f = 156,63 \text{ °C}$, $\Delta H_f = 28,45 \text{ J/g}$).

Pour la majorité des travaux de cette thèse, le programme en température présenté en Tableau II.12 a été suivi, à raison de 10 K/min pour chaque rampe de température.

Tableau II.12 : Rampes de température majoritairement utilisées en AED.

Rampe	Début (°C)	Fin (°C)	Isotherme (5 min) (°C)
1	25	170	
2			170
3	170	-170	
4			-170
5	-170	170	
6			170
7	170	-170	
8			-170
9	-170	25	

II.2.3.3 Analyses mécaniques

Quelques analyses viscoélastiques et mécaniques du polyéthylène ont été réalisées durant cette thèse par un Analyseur Mécanique Dynamique (AMD ou DMA en anglais) et par une machine de traction.

II.2.3.3.1 Analyse Mécanique Dynamique

Le comportement viscoélastique est étudié par un dispositif DMA 242C de marque Netzsch, installé à l'Institut Jean Lamour de Nancy. L'analyse s'effectue sur un échantillon de PE prélevé au centre d'une plaque moulée et qui se présente sous la forme d'un barreau parallélépipédique de dimensions 60x6x2 mm. Il est soumis à une déformation en flexion trois points (système à double encastrement avec une longueur utile de 32 mm) avec une force maximale de 6 N. Les fréquences de flexion sont choisies entre 0,25 Hz et 20 Hz. La plage de température sondée s'étend de $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, avec une vitesse de montée en température de $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. L'examen du spectre d'amortissement, pris pour une fréquence de sollicitation de 1 Hz, nous permet d'identifier les relaxations du PEBD, détaillées au chapitre I.

II.2.3.3.2 Machine de traction

Il s'agit là encore d'un appareil situé à l'Institut Jean Lamour de Nancy. Cette machine de traction hydraulique MTS (Réf. 810) a une capacité maximale 50 kN et est interfacée à un ordinateur qui enregistre la force appliquée à l'éprouvette en provenance de la cellule de force par l'intermédiaire d'une interface analogique-numérique (Analog Device 12 bits) ainsi que le déplacement. Les éprouvettes de traction sont usinées dans des plaques moulées de 70x50x3 mm à l'aide d'une fraiseuse à commande numérique CharlyRobot (MECANUMERIC Group). Chaque éprouvette se présente sous la forme d'un haltère parallélépipédique dont la zone utile mesure environ 30x6 mm.

II.2.4 SPECTROSCOPIE RAMAN & SYNTHÈSE DES TECHNIQUES

La dernière technique que nous allons aborder est la spectroscopie Raman. Non pas que cette technique a été peu utilisée pour être présentée en dernier, bien au contraire elle représente le cœur des analyses et à elle-seule permet de faire la mesure de quasiment toutes les techniques évoquées précédemment, comme nous le verrons dans le Tableau II.13. Ceci est en partie le but de cette thèse.

II.2.4.1 Horiba Jobin-Yvon LabRam Aramis™ et mesures post mortem

Les mesures de diffusion Raman *post mortem* ont été réalisées sur un micro-spectromètre Raman, modèle LabRam Aramis™, développé par la société Horiba Jobin-Yvon (Villeneuve d'Ascq, France).

II.2.4.1.1 Description du micro-spectromètre

La conception d'une telle machine réside dans le couplage d'un spectromètre avec un microscope optique qui permet la visualisation et la sélection précise de la zone à analyser. Le schéma de la Figure II.18 détaille les composants utiles du micro-spectromètre en complément de la figure I.54 du chapitre I.

La source lumineuse est une diode laser qui produit une radiation excitatrice monochromatique dont la longueur d'onde est $\lambda = 785 \text{ nm}$. Cette longueur d'onde est adaptée à l'étude des matériaux polymères, car elle permet de s'affranchir d'une partie de l'émission de fluorescence qui parasite le spectre Raman, du fait de la non absorption de cette longueur d'onde par le matériau. De plus, elle minimise la puissance lumineuse sur l'échantillon, diminuant ainsi le risque d'échauffement local du matériau.

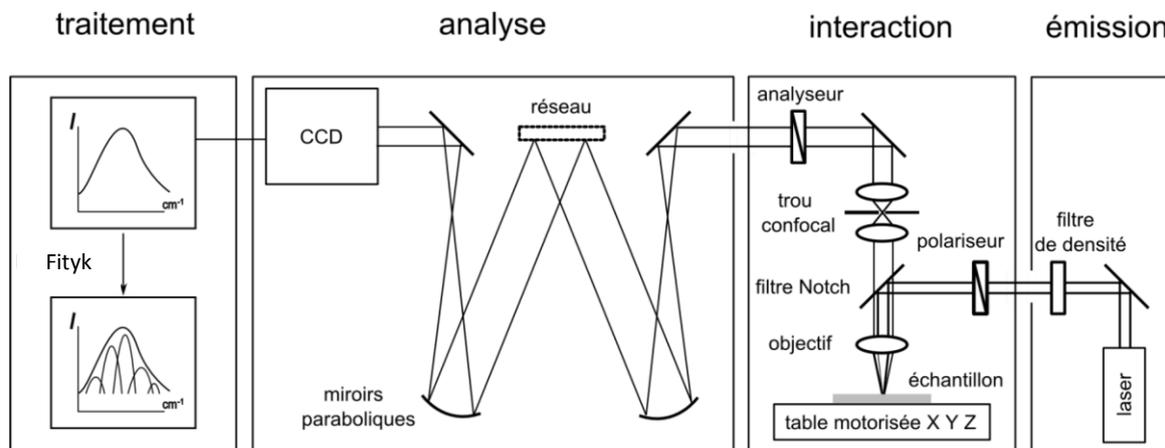


Figure II.18 : Instrumentation du micro-spectromètre Raman LabRam Aramis™ utilisé pour les mesures de diffusion Raman post mortem.

Un ensemble de miroirs permet de diriger le faisceau lumineux dans l'axe d'un microscope optique (Olympus MSPlan) qui focalise le rayonnement sur l'échantillon. La puissance mesurée au point de focalisation grâce à un détecteur photodiode (PD200) est d'environ 12 mW.

La table motorisée autorise des déplacements micrométriques dans les trois directions de l'espace. La lumière diffusée est collectée à 360 degrés selon une géométrie dite en

rétrodiffusion. Elle repasse par le même objectif du microscope. Sur le trajet optique de collection, la lumière diffusée élastiquement (diffusion Rayleigh) est éliminée par un filtre coupe bande (filtre Edge) ou filtre de réjection, dont la fréquence de coupure est de 80 cm^{-1} . Un trou confocal dont le diamètre peut varier de 0 à $1000 \mu\text{m}$ est placé au point focal image de l'objectif, le but étant de ne laisser passer dans la chambre d'analyse du spectrographe que la lumière diffusée provenant du point focal objet de l'objectif.

La lumière qui entre dans la chambre d'analyse est dispersée par un réseau de diffraction (1200 ou 600 traits/mm dont la résolution spectrale est de $0,6 \text{ cm}^{-1}$ pour le premier et $1,2 \text{ cm}^{-1}$ pour le second) puis collimatée par un miroir sphérique avant d'être détectée par un capteur CCD Synapse (Horiba Jobin Yvon). La polarisation du laser et de la réponse Raman est également possible avec cette machine. Avant chaque session de mesures, le spectromètre a été calibré en utilisant du silicium dont la position de la bande de diffusion Raman est connue avec précision à $520,6 \text{ cm}^{-1}$.

II.2.4.1.2 Collecte et déconvolution des données

Le spectromètre est relié à un ordinateur et interfacé par le logiciel d'acquisition LabSpec (Horiba Jobin Yvon). Ce dernier permet à la fois de gérer les conditions expérimentales de l'acquisition et de recueillir les spectres expérimentaux. L'automatisation du dispositif rend possible l'analyse d'un échantillon suivant une ligne (profilométrie), une aire (cartographie) ou un volume (tomographie).

La détermination des paramètres spectraux tels que la position, l'intensité et la largeur à mi-hauteur (FWHM) d'une bande de diffusion Raman est problématique lorsque celle-ci se superpose avec une ou plusieurs autres bandes. Le recours à une modélisation mathématique du spectre ou déconvolution permet d'avoir accès à ces paramètres. Comme évoqué au chapitre I, les bandes de diffusion Raman relatives à une phase cristalline et une phase amorphe sont respectivement modélisées par des fonctions Lorentziennes et Gaussiennes. Pour ce faire, le logiciel Fityk v0.9.8 (Wojdyr 2010) a été utilisé.

II.2.4.1.3 Couplage avec une platine thermostatée

Grâce au microscope intégré au spectromètre Raman Aramis™, une platine thermostatée miniature permet de réaliser des mesures à différentes températures de l'échantillon. Le dispositif expérimental est présenté schématiquement à la Figure II.19. La platine thermostatée que nous avons utilisée est développée par la société Linkam (modèle THMS 600). Son faible encombrement ($15 \times 10 \times 2 \text{ cm}$) permet de la positionner sous l'objectif du micro-spectromètre. La mesure de la température est précise à $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. La platine est interfacée à l'ordinateur qui pilote le spectromètre afin de synchroniser les cycles

thermiques avec l'acquisition des spectres. Le cycle thermique utilisé est identique à celui défini au Tableau II.12 pour les analyses enthalpiques différentielles.

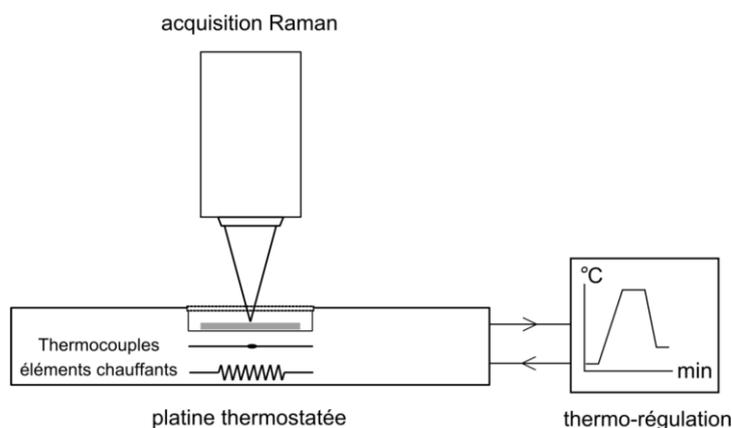


Figure II.19 : Schématisation du montage micro-spectromètre Raman et platine thermostatée (Martin 2009).

Les échantillons de faible épaisseur sont déposés dans un creuset puis disposés dans le four de la platine. L'ensemble est isolé thermiquement par une fenêtre transparente en verre de 0,17 mm d'épaisseur à travers laquelle le laser est focalisé sur l'échantillon.

II.2.4.2 Kaiser Optical Systems RXN1™ et mesures en ligne

Ce deuxième appareillage Raman se différencie de l'Aramis™ car il a l'avantage d'être un analyseur conçu pour suivre des procédés en ligne. Développé par la société Kaiser Optical Systems, le modèle RXN1™ a une compacité et une résistance qui lui permet d'intégrer les usines de production. En effet, les sondes à immersion peuvent accepter des températures jusqu'à 450 °C et plus de 200 bars.

La différence essentielle avec l'Aramis™ est l'absence du microscope mais la possibilité d'utiliser un panel de sondes pour analyser toute sorte de matériau et ceci à plusieurs mètres du spectromètre par l'utilisation d'une fibre optique comme l'illustre la Figure II.20.

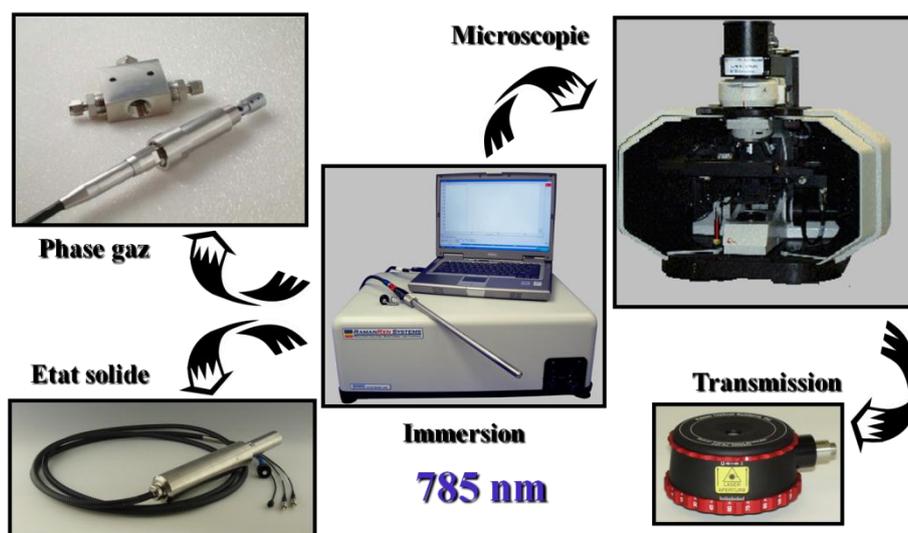


Figure II.20 : Spectromètre RXN1 et ses sondes d'analyses (Kaiser Optical Systems, Inc. 2012).

La puissance laser est également beaucoup plus importante avec 300 mW en sortie. L'autre nuance entre les machines, c'est l'utilisation d'un réseau de transmission holographique (HoloPlex™ grating) dont l'atout majeur est de pouvoir faire simultanément l'acquisition de plage spectrale donnant ainsi une résolution Raman bien plus importante comme l'illustre la Figure II.21.

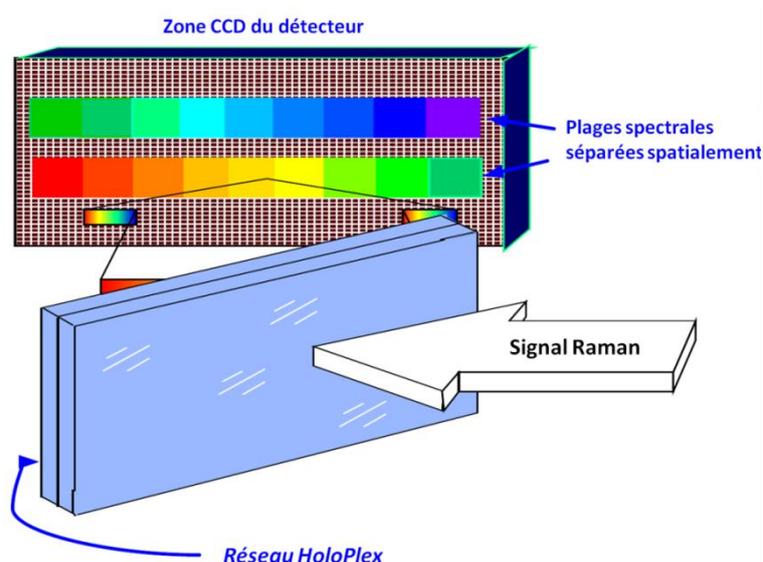


Figure II.21 : Illustration du fonctionnement d'un réseau de transmission holographique.

La calibration de la machine s'effectue dans ce cas avec le cyclohexane. Le logiciel iC Raman™ 4.0 est aussi développé pour piloter la machine et acquérir les données, tout en offrant des possibilités pour réaliser des suivis de production.

Enfin, il est à préciser que les nouveaux modèles de Kaiser Optical Systems ont la certification ATEX ITS05ATEX14891X, ce qui est un passeport indispensable pour l'implantation dans des unités à risque.

Notons enfin dans ce paragraphe qu'un spectromètre à transformée de Fourier FTIR, Vertex 80 de Bruker, a été utilisé en préambule des études suivantes pour réaliser des essais d'absorption de 300 nm à 5 μm , avec une résolution inférieure à 0,2 cm^{-1} .

II.2.4.3 Synthèse des techniques

Ayant passé en revue l'ensemble des techniques utilisées durant ces travaux de thèse, il est nécessaire à présent d'en faire une synthèse. L'objectif du Tableau II.13 est de faire un constat de ce qui est possible de mesurer par telle ou telle technique, de nos jours. En parallèle, la spectroscopie Raman, qui a été choisie comme unique technique, a été évaluée sur ses capacités à mesurer les propriétés citées dans le tableau. Ce tableau résume donc tous les enjeux de ce projet de thèse.

Tableau II.13 : Constat actuel des mesures de propriétés par les techniques d'analyse et potentiel de la spectroscopie Raman.

Autres techniques	😊	Technique permettant de mesurer cette propriété (ou exigence réalisée)
	😐	Technique pouvant approximativement mesurer cette propriété
	😞	Technique ne permettant pas de mesurer cette propriété
Spectroscopie Raman	+++	Potentiel de la technique très élevé
	++	Potentiel de la technique élevé
	+	Potentiel de la technique possible
	X	Non retenu pour ce projet

Ce tableau montre pourquoi notre choix s'est porté sur la spectroscopie Raman et plus précisément sur un appareil dédié à l'industrie. Mais au-delà des techniques, d'autres outils ont été indispensables au bon déroulement de ces travaux de thèse, il s'agit des outils statistiques.

II.3 OUTILS STATISTIQUES

Les statistiques peuvent être définies comme l'ensemble des techniques qui permettent d'étudier une vaste collection d'éléments, en limitant l'étude à une fraction bien choisie de cette collection. Pour y parvenir, les statisticiens utilisent de nombreux outils parmi lesquels on compte les boîtes de Tukey, encore appelées boîtes à moustaches, et des techniques appliquées au domaine de la chimie connu sous le nom d'outils chimiométriques (Analyse en Composantes Principales, méthode des moindres carrés (PLS),...).

II.3.1 DEFINITIONS ET GENERALITES

Avant de définir ces outils, revenons un instant sur la définition de certains termes de statistique.

La *justesse* du système de mesure est l'étroitesse d'accord entre la moyenne d'une grande série de résultats et une valeur de référence acceptée. On peut faire un parallèle de cette définition avec la *robustesse* d'une mesure ou d'un modèle de chimiométrie qui est la stabilité du résultat de prédiction, quelles que soient les conditions d'exploitation, donc en présence de perturbations extérieures (température, hygrométrie, etc.) (Ondalys 2012).

On pourra estimer la *répétabilité*, dispersion de résultats obtenus dans un temps court à partir d'un seul « objet », par un même opérateur dans un même lieu, sur un seul appareil, avec le même mode opératoire. Elle est surtout utilisée pour la comparaison de méthodes de mesure, car elle ne représente pas la dispersion de la mesure dans la vie réelle du processus.

En revanche, on pourra estimer la *reproductibilité* à partir d'un même « objet » et par la même méthode, mais avec des opérateurs différents, des appareils différents, etc. C'est en général la dispersion de reproductibilité qui est utilisée pour les études de variances et de capacités de la chaîne de mesure, car c'est elle qui intervient dans la vie du processus (Boulangier, Chéroutte, Jolivet 2006).

La *capabilité* est un indicateur qui permet de déterminer si le processus est capable de produire dans l'intervalle de tolérance requis, en l'absence de causes assignables. On distingue la capabilité machine, dit à court terme, de la capabilité intrinsèque du procédé. C'est cette dernière qui sera évoquée dans ces travaux de thèses. Elle est définie par l'intervalle

de spécifications ou de tolérance fixé pour la clientèle ($Spec_{haute}$ et $Spec_{basse}$) et l'écart-type σ de la mesure :

$$C_p = \frac{Spec_{haute} - Spec_{basse}}{6\sigma} \tag{II.5}$$

On y ajoute une notion de centrage relative à la moyenne \bar{X} pour identifier la dérive du procédé :

$$C_{PKmax} = \frac{Spec_{haute} - \bar{X}}{3\sigma} \tag{II.6}$$

$$C_{PKmin} = \frac{\bar{X} - Spec_{basse}}{3\sigma} \tag{II.7}$$

On considère que lorsque la valeur de C_p est supérieure à 1,33, le procédé est capable au minimum, dans le cas d'une loi normale.

II.3.2 BOITES DE TUKEY

Les boîtes de Tukey ou boîtes à moustaches utilisées dans ce manuscrit ont une représentation quelque peu différente de la figure I.52.

Nous les présenterons par la suite, comme le montre la Figure II.22, de manière verticale, les extrémités des moustaches correspondantes aux extrémités inférieure et supérieures sont symbolisées par deux petits traits qui correspondent aux limites fixées statistiquement à 0,03 et 99,97 % déterminées par les équations II.8 et II.9. Les valeurs atypiques au-delà de ces bornes sont représentées par un cercle.

$$Extr\acute{e}mit\acute{e}\ inf\acute{e}rieure = Qt1 - 1,5(Qt3 - Qt1) \tag{II.8}$$

$$Extr\acute{e}mit\acute{e}\ sup\acute{e}rieure = Qt3 + 1,5(Qt3 - Qt1) \tag{II.9}$$

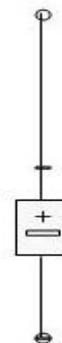


Figure II.22 : Exemple d'une boîte à moustaches utilisée à Carling.

Ces boîtes sont générées à partir d'une macro Excel développée par Claude Monteil (Le Guen 2001) et adaptée par l'usine de Carling.

II.3.3 CHIMIOMETRIE

La chimiométrie est une discipline récente, qui date des années 1990 et dont la paternité revient à deux auteurs : Svante Wold et Bruce Kowalski (Geladi, Esbensen 1990; Esbensen, Geladi 1990). La signification était restrictive à l'époque puisqu'elle associait analyse de données et chimie analytique alors qu'aujourd'hui, on parle de chimiométrie pour l'ensemble des applications en chimie des méthodes statistiques et mathématiques avec l'appui de l'outil informatique (Lanteri, Longera 1996).

Cette discipline a toujours du mal à s'imposer aujourd'hui compte-tenu du dogme du « cartésianisme » qui privilégie la démarche expérimentale reposant sur l'étude d'un seul facteur à la fois. Or, les méthodes de la chimiométrie dont nous allons voir les principales utilisées sont très éloignées de cela. En raison de la puissance des moyens de calculs, les méthodes chimiométriques ont été élaborées pour conduire et exploiter des processus faisant intervenir simultanément plusieurs facteurs ou pour élaborer des modèles complexes (Lanteri, Longera 1998).

Le développement de la chimiométrie dans le courant du XXème siècle est à associer avec les progrès des statistiques. En l'occurrence, les travaux de Fisher sur la méthode expérimentale pour le développement des théories statistiques sur les petits échantillons et la notion de variance ou encore ceux de Box, un des pères de la méthode expérimentale associant chimie et statistique (Box 1976). Le lecteur se reportera aux deux ouvrages reconnus de Box pour plus d'informations (Box, Hunter, Hunter, Hunter 1978; Box, Draper 1987).

Le Tableau II.14 suivant regroupe l'essentiel des outils de la chimiométrie, nous détaillerons ensuite l'Analyse en Composantes Principales (ACP ou PCA en anglais) et la méthode de régression des moindres carrés partiels (Partial Least Square ou PLS en anglais).

Les auteurs ne mentionnent pas son utilisation pour la spectroscopie Raman mais il convient de penser que lorsqu'ils mentionnent la spectroscopie IR pour une méthode, elle s'applique également à la spectroscopie Raman.

Tableau II.14 : Outils de la chimiométrie (Lanteri, Longerey 1998).

Thème	Méthodes / Outils	Domaines
Analyses de données	Analyse Statistique	Analyses NIR, IR-FT, UV
	Analyse factorielle	Chromatographies HPLC
	Analyse en composantes principales (PCA)	Spectrométrie Masse, Fluorescence
	Régression PLS-PCR	Cinétique, Propriétés Physicochimiques
	Réseaux neuronaux	Analyse des eaux, Archéologie, Biotechnologie, Géochimie
	Relation Structure Propriété	Huiles essentielles, Pharmacie, Pollution
Calibration	Régression MLR, PCR, PLS	UV, IR-FT, NIR
	Réseaux neuronaux	Fluorescence
	PCA	Médicament
	Validation croisée	Analyse chimique
Classification	Réseaux neuronaux	Arôme, Archéologie
	PCA	Dosage des vins
	Analyse Discriminante	Déchets plastiques
	Filtre de Kalman	NIR, HPLC, Contrôle qualité, Analyse chimique
Plans d'expérience & Optimisation	Plan factoriel	Agroalimentaire, Médicaments
	Plackett et Burman	Calorimétrie
	Taguchi	Analyse chimique, Chromatographie
	Simplexe	HPLC Electrochimie, Electrophorèse
	Doehlert	Environnement, Ecologie, Biologie
	Composite	Polarographie
	Surfaces de réponses	Mélanges
	D-Optimalité	
Algorithmes & Assistance ordinateur	Réseaux neuronaux	Analyses Chimiques
	Système flou	pH métrie, IR, Spectrométrie, Relations
	Algorithme Génétique	Structures-propriétés, Etalonnage, PLS/calibration

Les objectifs principaux de la chimiométrie sont donc la description des données sous une forme synthétique, la prédiction ou bien encore la planification expérimentale. Les méthodes synthétiques permettent de décorréliser les variables les unes des autres (ACP par exemple), alors que les méthodes prédictives permettent d'estimer au mieux les valeurs d'une ou plusieurs variables pour de nouveaux échantillons à partir de données connues (PLS par exemple).

II.3.3.1 Analyse en Composantes Principales (ACP)

L'Analyse en Composantes Principales (ACP) est une méthode de la famille de l'analyse des données, qui consiste à transformer des variables liées entre elles ou corrélées en de nouvelles variables décorrélées les unes des autres. Ces nouvelles variables sont nommées composantes principales ou Principal Component (PC) en anglais ou encore axes. Elle permet au praticien de réduire l'information en un nombre plus limité de composantes que le nombre initial de variables.

Il s'agit d'une approche à la fois géométrique (représentation des variables dans un nouvel espace géométrique selon des directions d'inertie maximale) et statistique (recherche d'axes indépendants expliquant au mieux la variabilité c'est-à-dire la variance des données).

En 1901, c'est Karl Pearson qui publie pour la première fois un article relatif à cette méthode (Pearson 1901). Pearson utilise ces corrélations non plus pour expliquer une variable à partir des autres (comme cela se fait en régression), mais pour décrire et résumer l'information contenue dans ces variables. La Figure II.23 illustre la recherche de la droite du meilleur ajustement.

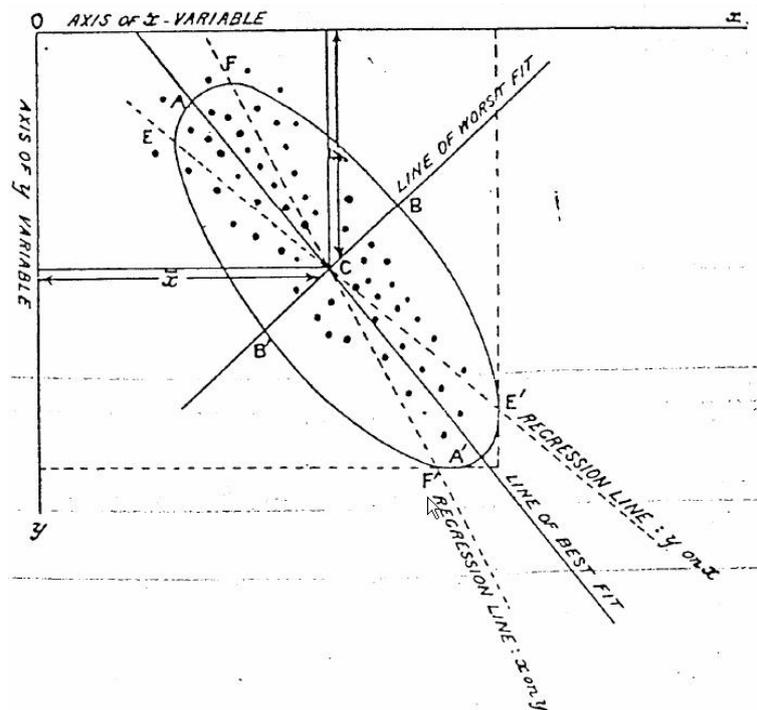


Figure II.23 : Recherche de la droite du meilleur ajustement (Pearson 1901).

L'ACP est majoritairement utilisée pour:

- décrire et visualiser des données ;
- les décorréler ; la nouvelle base est constituée d'axes qui ne sont pas corrélés entre eux ;

- les débruiter, en considérant que les axes que l'on décide d'oublier sont des axes bruités (Formation Ouverte et A Distance 2012).

Pour illustrer ce propos, prenons l'exemple de l'image de la Figure II.24 où les pixels sont représentés dans un plan et considérés comme une variable aléatoire à deux dimensions. L'ACP va déterminer les deux axes qui expliquent le mieux la dispersion de l'objet, interprété comme un nuage de points. Elle va aussi les ordonner par inertie expliquée, le second axe étant perpendiculaire au premier.

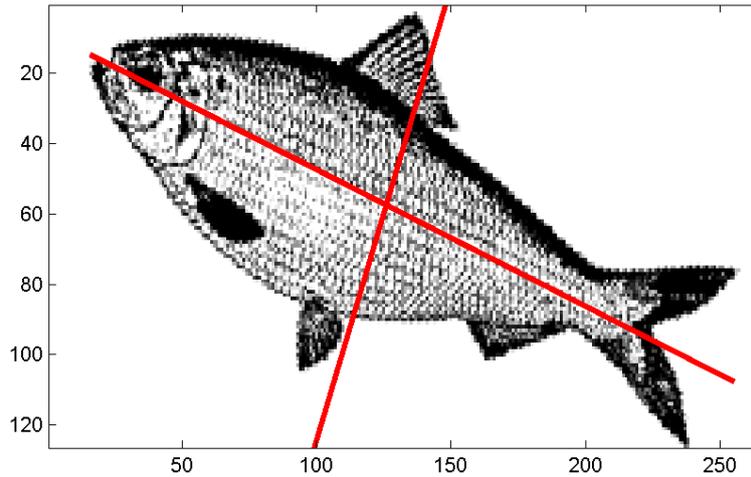


Figure II.24 : Illustration du principe de l'ACP.

L'application de cette méthode en spectroscopie peut s'illustrer par la Figure II.25.

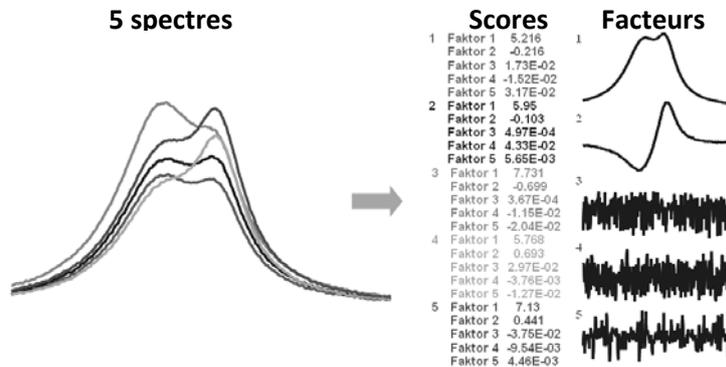


Figure II.25 : Illustration en spectroscopie d'une ACP (Bruker Optik GmbH 2006).

Mathématiquement, nous ne rentrerons pas dans le détail du calcul, simplement la question de l'ACP se ramène à un problème de diagonalisation de la matrice de corrélation. Cette matrice regroupe les corrélations de toutes les variables entre elles, les coefficients indiquant l'influence que les variables ont les unes sur les autres.

II.3.3.2 Méthode de régression des moindres carrés partiels (Partial Least Square ou PLS)

Cette méthode prédictive fait intervenir aussi le principe de l'ACP et est une extension du modèle de régression linéaire multiple. Dans sa forme la plus simple, un modèle linéaire spécifie la relation (linéaire) entre une (ou des) variables dépendantes (réponses) Y et un ensemble de variables prédictives X telles que :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_pX_p \quad (\text{II.10})$$

où les b_i sont les coefficients de régression.

Prédire Y en fonction de X constitue la principale difficulté de la régression. En effet, aucune composante Y_i n'est suffisante seule, car l'information pertinente est souvent noyée dans une masse d'informations. Pour réduire cette masse d'informations non pertinentes, on réalise une ACP, présentée précédemment.

Le rapport de chaque valeur propre sur la somme de l'ensemble des valeurs propres fournit le poids de toute l'information initiale visible sur chaque axe. La matrice des scores T peut alors être construite en tant que projection des objets dans l'espace des composantes par la relation II.11 :

$$T = X.W \quad (\text{II.11})$$

où W est la matrice de poids.

La particularité de la régression PLS réside dans le calcul des composantes de T qui doit se faire en tenant compte de la variable à prédire Y en effectuant une double modélisation correspondant aux deux relations II.12 et II.13 :

$$X = T.W + R \quad (\text{II.12})$$

avec R la matrice des résidus associés à la prédiction de X

et

$$Y = T.q + f \quad (\text{II.13})$$

avec f le vecteur des résidus associés à la prédiction de y et q la matrice des coefficients de régression pour T.

Une fois les coefficients de la matrice Q calculés, les deux modèles de régression sont équivalents et on a la relation II.14 :

$$B = W.Q \quad (\text{II.14})$$

Cette relation II.14 est alors utilisée comme un modèle de régression prédictive (Vancolen 2004).

II.3.3.3 Comparaison des logiciels

Nous avons utilisé dans cette étude principalement le logiciel OPUS développé par la société Bruker Optik GmbH. L'utilisation de ce logiciel fut permise dans le cadre d'une licence accordée au laboratoire de contrôle de Carling.

Il s'agit des versions 6.5 et 7.0 dotées du module QUANT 2 qui permet à la fois de réaliser des ACP et des PLS.

Après avoir renseigné les spectres à utiliser pour construire la méthode, une ACP peut être calculée et son résultat visualisé graphiquement en combinant tous les facteurs comme l'illustre la Figure II.26.

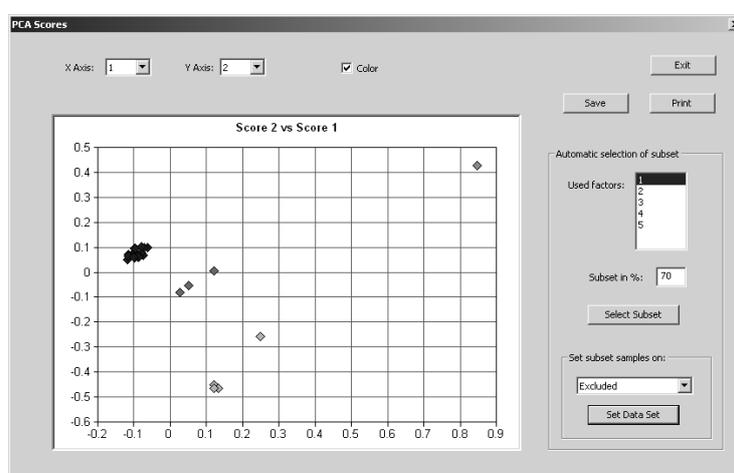


Figure II.26 : Illustration d'un résultat d'ACP – Diagramme des scores (Bruker Optik GmbH 2006).

En renseignant les valeurs associées à ces spectres, le logiciel exécute une PLS dont voici un exemple de résultat en Figure II.27.

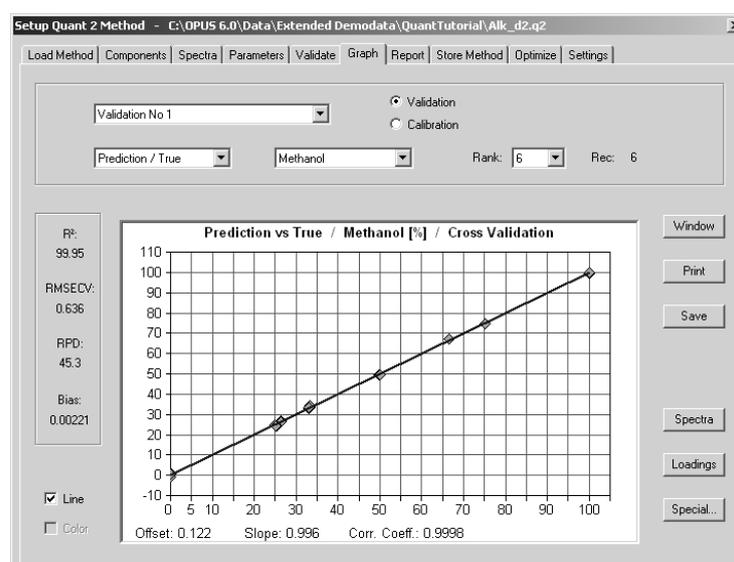


Figure II.27 : Illustration d'un résultat de PLS – Valeurs prédites en fonction des valeurs vraies (Bruker Optik GmbH 2006).

Le logiciel permet de visualiser et comparer l'ensemble des résultats en termes de prédiction, d'erreurs, de dispersion. Nous allons détailler à présent ces grandeurs via le Tableau II.15. Y_i est la grandeur modélisée et y_i et y_m sont respectivement une valeur de la composante principale et sa moyenne sur les M spectres.

Tableau II.15 : Grandeurs chimiométriques utilisées par OPUS.

Terme	Signification	Traduction - Définition	Calcul
Bias		Biais ou déviation moyenne	$Bias = \frac{\sum(Y_i^{vrai} - Y_i^{prédit})}{M}$
R ²		Coefficient de détermination	$R^2 = \left(1 - \frac{\sum(Y_i^{vrai} - Y_i^{prédit})^2}{\sum(y_i - y_m)^2}\right) \times 100$
R	Rank	Rang ou nombre de vecteurs PLS	
Residual		Résidu de variance entre la matrice des spectres et la matrice des valeurs vraies	
RMSEE	Root Mean Square Error of Estimation	Erreur de calibration	$RMSEE = \sqrt{\frac{\sum(Y_i^{vrai} - Y_i^{prédit})^2}{M - R - 1}}$
RMSECV	Root Mean Square Error of Cross Validation	Erreur de validation croisée	$RMSECV = \sqrt{\frac{1}{M} \sum(Y_i^{vrai} - Y_i^{prédit})^2}$
RMSEP	Root Mean Square Error of Prediction	Erreur de prédiction	$RMSEP = \sqrt{\frac{1}{M} \sum(Y_i^{vrai} - Y_i^{prédit})^2}$
SD	Standard Deviation	Ecart-type	$SD = \sqrt{\frac{\sum(y_i - y_m)^2}{M - 1}}$

Un autre logiciel, R-project, a également été employé à la fin de ces travaux de thèse pour pouvoir tendre vers un outil adaptable et configurable au niveau de l'industrie. En effet, il s'agit d'un logiciel libre sous licence GNU, similaire au langage S développé au début des années 1990 par Bill Venables et David M. Smith (Venables, Smith, R Core Team 2012).

Ce logiciel rassemble un grand nombre d'outils statistiques et graphiques (Figure II.28) tout en permettant de l'adapter selon les besoins. Ainsi, il est possible de faire appel au langage C, C++ et Fortran en même temps et l'usage de packages, dont ceux de chimiométrie, se révèlent très puissants.

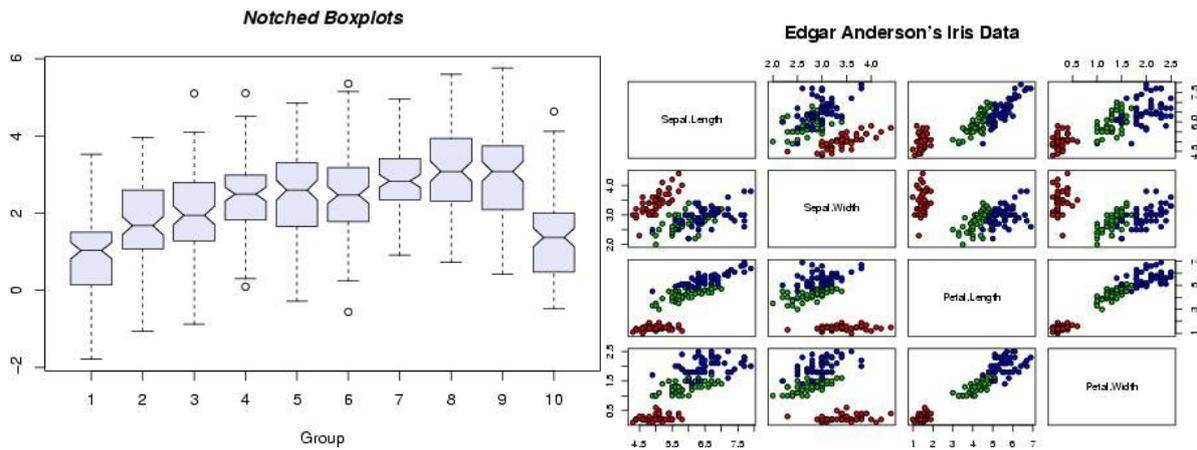


Figure II.28 : Illustrations de résultats graphiques obtenus avec R-project.

Enfin, citons le logiciel propriétaire The Unscrambler™ n'ayant pas été utilisé pour ces travaux mais dont le potentiel est très grand.

II.4 RETOUR SUR LE CHAPITRE

Au gré de ce chapitre dédié aux caractéristiques du matériau employé et les techniques utilisées pour assurer son contrôle, il en ressort que l'étude est prioritairement orientée vers les huit grades de PEBD de l'usine de Carling.

Concernant les techniques, il est en de même : la priorité est accordée à la spectroscopie Raman, technique combinant de nombreux avantages pour cette étude. Les autres techniques, qu'elles soient déjà implantées à l'usine de Carling pour la mesure de certaines propriétés en ligne ou de manière post-mortem ou encore les techniques nouvelles utilisées dans le cadre académique sont là pour corréler les recherches effectuées par spectroscopie Raman. La corrélation de ces techniques passe par l'usage de la chimiométrie, dont la présentation des outils nous a permis de nous familiariser avec les manipulations de données réalisées par ces puissants logiciels.

Une des premières étapes de cette recherche est l'approche exploratoire du PEBD par la spectroscopie Raman afin de comprendre ce que signifie la signature des grades, quel est le comportement thermique du PEBD et pourquoi les bandes relatives aux liaisons CH_2 évoluent d'un grade à l'autre. Cette approche, nous allons la traiter dans le chapitre III qui suit.

CHAPITRE III : APPROCHE EXPLORATOIRE

DU PEBD PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

Avant propos.....	151
III.1 Identification des pics et signatures diverses	151
III.1.1 Etude primaire du PEBD par spectroscopie Raman.....	151
III.1.1.1 Absorption du PEBD – Choix de la longueur d’onde	151
III.1.1.2 Signatures Raman des différents grades de PEBD	153
III.1.1.3 Identification des principaux pics du PEBD autoclave.....	154
III.1.1.4 Etude comparative en ligne vs post-mortem	156
III.1.2 Signatures des réactifs, additifs et autres constituants	157
III.1.2.1 Signature Raman des gaz : de l’éthylène au butane	157
III.1.2.1.1 Signature Raman de l’éthylène	157
III.1.2.1.2 Signature Raman du propène et du butane	158
III.1.2.2 Signature Raman des amorceurs de réactions.....	159
III.1.2.3 Signatures Raman des additifs	161
III.1.2.4 Signature Raman de l’huile HP	163
III.2 Etude du comportement thermique du PEBD	164
III.2.1 Paramètres expérimentaux	164
III.2.2 Suivi en température de la signature Raman du PEBD	165
III.2.3 Analyse Enthalpique Différentielle du PEBD	167
III.2.4 Corrélation, synthèse des résultats et perspectives.....	171
III.3 Attribution microstructurale des bandes CH ₂	176
III.3.1 Hypothèses formulées.....	176
III.3.1.1 1 ^{ère} hypothèse : Attribution mécanique	177
III.3.1.2 2 ^{ème} hypothèse : Invariance de la cristallinité	178
III.3.1.3 3 ^{ème} hypothèse : Invariance de la masse molaire.....	178
III.3.2 Répartition des CH ₂ selon la microstructure et les grades	178
III.3.2.1 Nouvelle attribution des CH ₂ par la microstructure.....	178
III.3.2.2 Evolution des familles de CH ₂ selon les grades	179
III.3.2.2.1 Interprétation en termes d’indice de fluidité.....	180
III.3.2.2.2 Interprétation des grades « film ».....	181
III.3.2.2.2.1 Additifs et interphase	181
III.3.2.2.2.2 Pression réactionnelle et interphase	181
III.3.2.2.3 Interprétation des grades « laminage et moulage »	181
III.3.3 Corrélation avec la taille des lamelles cristallines	183
III.3.3.1 Approche par AED	183
III.3.3.1 Approche par DRX	184

III.3.4	Conclusions de l'étude.....	185
III.4	Bilan de l'approche exploratoire du PEBD.....	187

AVANT PROPOS...

Afin de pouvoir mener à bien l'étude des défauts de fabrication et des autres propriétés du PEBD, une phase de recherches exploratoire a du être menée dans un premier temps. Les paragraphes qui suivent vont nous permettre de mieux connaître les matériaux de l'étude par la technique de la spectroscopie Raman. En d'autres termes, quelle est la signification de chacun des pics d'un spectre de PEBD, retrouve-t-on la signature des amorces de réactions et des additifs, comment varient les pics d'un grade à l'autre et avec la température ? De cette étude, nous verrons qu'il est possible de distinguer les grades par spectroscopie Raman, uniquement par le biais des bandes CH_2 . Une attribution microstructurale appropriée est proposée, celle-ci n'ayant pas encore été rapportée dans la bibliographie.

III.1 IDENTIFICATION DES PICS ET SIGNATURES DIVERSES

Comme nous l'avons vu au chapitre I, le PEBD de Carling est issu de la réaction de polymérisation de l'éthylène en présence d'amorceurs de réactions, d'agent de transfert et d'additifs éventuels (équations I.1 à I.11). Nous allons voir à présent quel spectre Raman caractérise ces produits et tout d'abord comment se présente un spectre de PEBD.

III.1.1 ETUDE PRIMAIRE DU PEBD PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

Avant d'observer un spectre Raman du PEBD autoclave, la quasi-intégralité des analyses Raman effectuées durant ces travaux de thèse a été faite à la longueur d'onde de 785 nm. Pourquoi ce choix de longueur d'onde ?

III.1.1.1 Absorption du PEBD – Choix de la longueur d'onde

Il est communément admis dans la bibliographie qu'afin d'obtenir un bon compromis entre l'absence de fluorescence et l'obtention d'un bon signal Raman, la longueur d'onde de 785 nm est de plus en plus utilisée pour l'analyse des polymères non chargés tel que le PEBD (Lewis, Edwards 2001; Smith, Dent 2005; Pelletier 1999; Coates 1998).

Toutefois, nous avons souhaité confirmer ce choix par des essais d'absorption sur une plage de longueur d'onde où émettent les lasers potentiellement utilisables.

La Figure III.1 présente ces résultats pour quatre grades couvrant la gamme d'applications, l'influence des additifs ainsi que la présence de défauts (ici de relargage) sur le résultat.

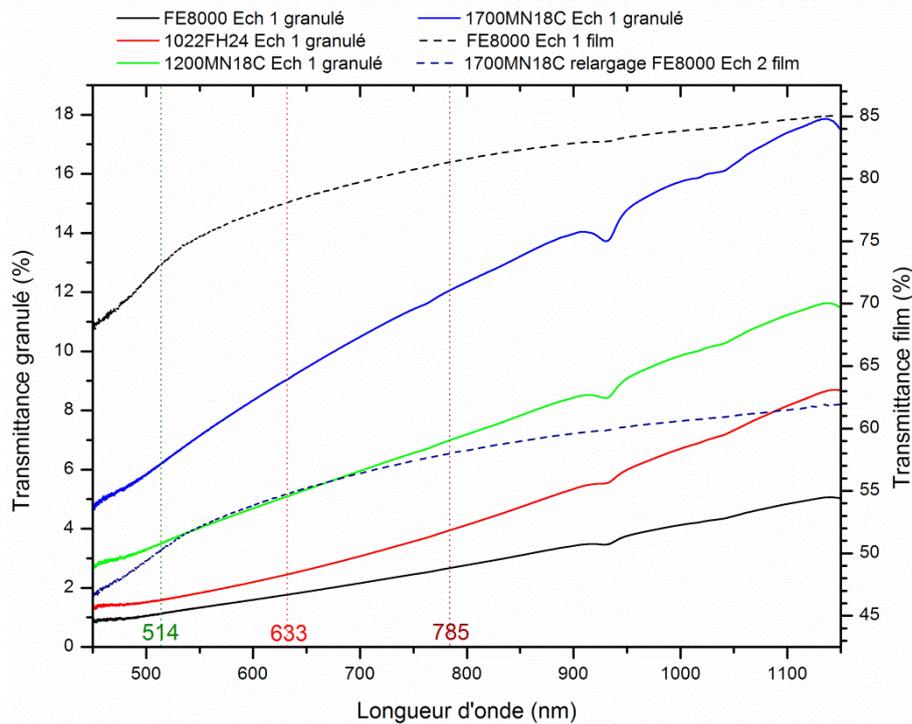


Figure III.1: Résultats de spectroscopie d'absorption pour quatre des grades et un défaut de relargage.

Ce résultat montre dans un premier temps que la transmittance du PEBD sous forme de granulé, quel que soit le grade, varie peu sur la gamme de longueur d'onde étudiée. En revanche, la transmittance est d'autant plus importante que le grade est fluide. En effet, à 785 nm, la transmittance d'un granulé de FE8000, grade le plus visqueux, est de 2,68 % alors qu'elle vaut 12,08 % pour le grade 1700MN18C, grade le plus fluide de la gamme. Ainsi, que l'on utilise un laser émettant à 514 nm ou à 633 nm ou encore à 785 nm, la réponse Raman sera similaire et d'intensité proche.

D'autre part, les essais sur films d'une épaisseur moyenne de 80 μm montrent des valeurs de transmittance beaucoup plus importantes. Mais là encore, l'allure de la courbe est la même pour les deux grades présentés. Même en présence d'un défaut de relargage, l'impact sur le résultat est négligeable : seule l'épaisseur du film est modifiée, ce qui entraîne un décalage de la valeur de la transmittance.

Par conséquent, nous privilégierons la longueur d'onde de 785 nm pour les essais Raman afin d'obtenir le minimum d'absorption. Quelques essais ont été accomplis aux autres longueurs d'onde lorsqu'il était matériellement impossible de réaliser ces expériences à 785 nm, en raison de difficultés de montage ou de disponibilité.

III.1.1.2 Signatures Raman des différents grades de PEBD

Le PEBD est un polymère dont la formule chimique est très simple comme nous l'avons rappelé au chapitre I. Composé de liaisons C-C et C-H, la signature Raman qui en découle est aussi assez simple. Ceci n'est d'ailleurs pas un avantage pour cette étude car n'ayant que peu de pics, le spectre Raman évolue peu d'un grade à l'autre ou lorsque les propriétés changent, comme nous allons le voir au fil des chapitres. L'apparition de pics supplémentaires pourra se produire, lors de l'oxydation du PEBD par exemple, mais se limitera à de très faibles intensités de pics. L'essentiel du raisonnement interviendra donc plutôt sur la forme générale du spectre, à l'intensité relative de certaines bandes par rapport à d'autres et c'est pourquoi on comprend que la chimiométrie, qui permet de détecter de très faibles variations de spectres, est l'outil indispensable dans ce travail de thèse.

La Figure III.2 illustre l'allure générale d'un spectre Raman de PEBD autoclave.

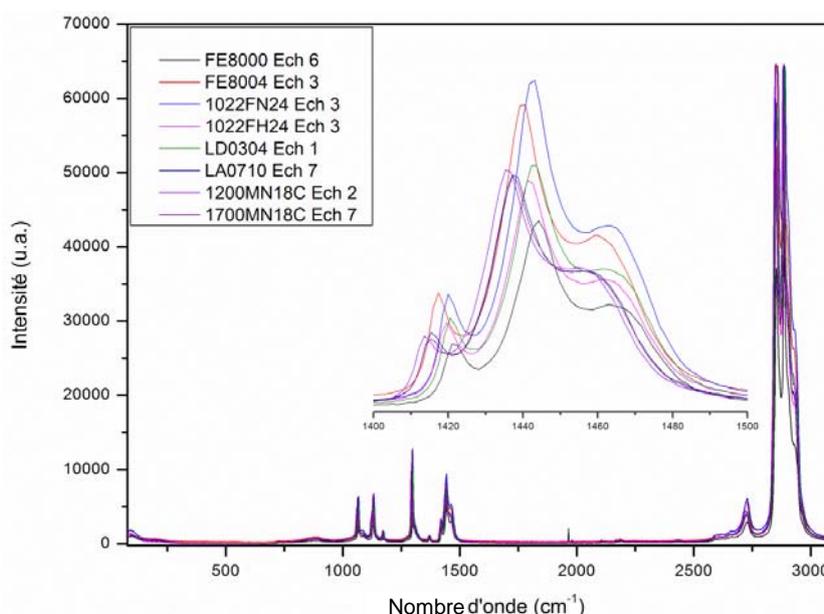


Figure III.2: Signatures Raman des grades PEBD.

Sur cette Figure III.2, est représenté le spectre Raman d'un échantillon granulé de chaque grade produit à Carling. L'analyse a été effectuée avec un spectromètre LabRam à la longueur d'onde de 514 nm, avec un réseau de 1800 traits/mm, un temps d'acquisition de 20 secondes, 3 accumulations et un objectif x10.

Globalement, on note peu de différences entre les spectres. L'agrandissement du spectre dans la zone 1440 cm^{-1} permet de rendre compte des fluctuations qui existent d'un grade à l'autre, que ce soit en termes d'intensité, de décalage en fréquence ou encore d'élargissement de pic. Nous verrons par la suite que ces bandes sont attribuées aux liaisons CH_2 et qu'elles peuvent être utilisées pour distinguer tous les grades.

Reprenons désormais un seul et unique spectre et détaillons à quoi correspond chaque pic observé.

III.1.1.3 Identification des principaux pics du PEBD autoclave

Sur la Figure III.3, nous avons choisi de représenter un spectre de PEBD pris aléatoirement. Il s'agit du grade FE8004, échantillon n°2 sous forme de granulé. Nous y avons représenté graphiquement l'essentiel des pics caractéristiques, avec l'indexation la plus courante et les remarques issues de la bibliographie que nous détaillons par la suite.

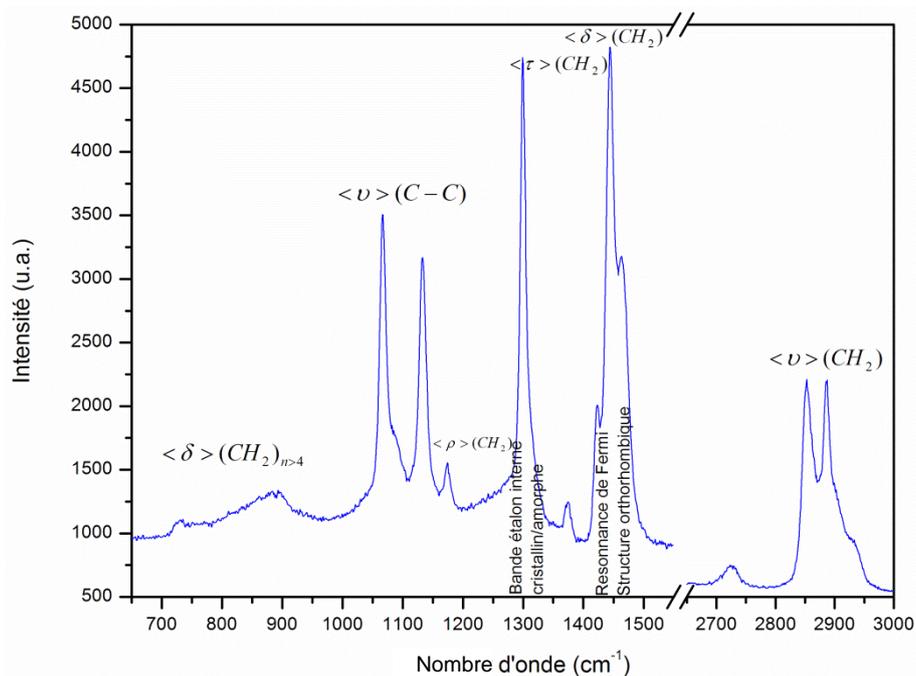


Figure III.3: Spectre Raman indexé d'un grade de PEBD (FE8004, Echantillon 2, granulé).

Trois ensembles de pics se distinguent. Un premier massif de pics, allant de 600 à 950 cm^{-1} , est relatif aux modes externes des liaisons CH_2 , un deuxième massif de 1000 à 1500 cm^{-1} , incluent les vibrations des bandes C-C et CH_2 et enfin un autre ensemble vers 2900 cm^{-1} , qui est uniquement attribuable aux vibrations d'étirement des bandes CH_2 (Snyder, Schachtschneider 1963; Pigeon, Prud'Homme, Pezolet 1991; Chan Park, Shinzawa, Qian, Chung, Ozaki, Arnold 2011; Szép, Anna, Csontos, Marosi, Matkó, Bertalan 2004).

Une approche plus détaillée est fournie par les Tableau III.1 et Tableau III.2 qui indiquent quel est le mode de vibration de la liaison concernée et si la bande est relative à la phase amorphe ou cristalline.

Tableau III.1: Liste des principales bandes de vibration Raman du PEBD (Snyder, Schachtschneider 1963; Pigeon, Prud'Homme, Pezolet 1991; Boerio, Koenig 1970; Szép, Anna, Csontos, Marosi, Matkó, Bertalan 2004; Gururajan, Ogale 2009; Shemouratov, Prokhorov, Sagitova, Nikolaeva, Pashinin, Lebedev, Antipov 2009; Lin-Vien 1991; Marcondes, Ueda, Kostov, Beloto, Leite, Gomes 2004).

En italique est indiquée la phase non majoritaire.

Nombre d'onde $\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Phase
689-953	< δ > (C-C)	Amorphe
1056-1066	< v_{as} > (C-C)	Cristalline + amorphe trans
1080	< v > (C-C)	Amorphe
1130-1133	< v_s > (C-C)	Cristalline + <i>amorphe trans</i>
1170	< ρ > (CH ₂)	Cristalline + <i>amorphe</i>
1295-1296	< τ > (CH ₂)	Cristalline (+ interphase)
1303-1310	< τ > (CH ₂)	Amorphe
1370	< ω > (CH ₂)	Cristalline
1385-1390	< ω > (CH ₂)	Cristalline
1416-1418*	< δ > (CH ₂)	Cristalline
1440-1441*	< δ > (CH ₂)	Amorphe trans (+ interphase)
1460-1463*	< δ > (CH ₂)	Amorphe
1680	(C=C)	Cristalline
1740	(C=O)	Cristalline
2722	< v > (-CH(=O))	Cristalline (oxydation de surface)
2846-2848	< v_s > (CH ₂)	Cristalline
2882	< v_{as} > (CH ₂)	Cristalline

* : Résonance de Fermi et structure orthorhombique

Tableau III.2: Principaux modes de vibrations.

Etirement symétrique	Etirement asymétrique	Flexion	Bascule	Agitation	Torsion
< v_s >	< v_{as} >	< δ >	< ρ >	< ω >	< τ >

Rappelons que conformément à la bibliographie et ce que nous avons décrit au chapitre I, les bandes relatives à la phase cristalline sont décomposées ou déconvoluées par des fonctions lorentziennes et que les bandes relatives à la phase amorphe sont déconvoluées par des fonctions gaussiennes, toutefois certains auteurs ont choisi de déconvoluer ces bandes par une fonction mixte avec 40 % de fonction lorentzienne et 60 % de fonction gaussienne (Keresztury, Földes 1990; Failla, Alamo, Mandelkern 1992; Keresztury, Földes 1994). Notons que nous utiliserons le terme mal à propos de déconvolution dans ce

mémoire pour décrire la décomposition mathématique d'une bande Raman, ceci dans le but de ne plus évoquer par la suite ce terme de décomposition, qui fait référence essentiellement dans l'industrie à la réaction de dégradation du polyéthylène.

Classiquement, la bande à 1295 cm^{-1} est prise en référence dans de nombreuses études (Shemouratov, Prokhorov, Sagitova, Nikolaeva, Pashinin, Lebedev, Antipov 2009). Elle est relative aux vibrations en spirale des liaisons CH_2 de la phase cristalline et est peu affectée dans la plupart des phénomènes touchant le PEBD. Par exemple, pour effectuer de la quantification, il est indispensable en spectroscopie Raman de normer l'intensité des pics par rapport à un pic de référence. Certaines autres bandes d'intensités plus faibles n'ont pu être identifiées dans la bibliographie mais ces bandes ne feront pas l'objet de considérations pour la suite des études.

D'autre part, il est à noter qu'un décalage en fréquence non linéaire sur toute la plage spectrale envisagée est présent sur certains spectres. Il s'agit de spectres obtenus grâce au spectrophotomètre Raman Aramis durant la première année de travail de thèse. Ce phénomène est imputable à un défaut machine (arbre sinus défectueux) ayant été résolu durant la période de la thèse. La plupart des résultats présentés dans ce présent mémoire ne présentent pas cette irrégularité et cela sera mentionné si tel est le cas.

III.1.1.4 Etude comparative en ligne vs post-mortem

Afin de s'assurer que la signature Raman évolue peu lors du temps de repos et de dégazage du PEBD après sa production, une étude comparative entre un spectre Raman acquis sur des granulés venant d'être produits et des spectres Raman sur les même granulés au cours du temps a été conduite.

Sur la Figure III.4, remarquons le résultat : une augmentation de l'intensité des lorentziennes et une diminution de l'intensité des gaussiennes, surtout aux basses fréquences peut être observée. Ceci s'explique par le fait que la cristallisation du PEBD n'est pas totalement achevée lors de l'analyse en ligne, le cœur du matériau et en l'occurrence du granulé continue à cristalliser légèrement durant les quelques heures qui suivent sa production. Un phénomène de dégazage a aussi été démontré par une étude interne et son influence sur le spectre peut aussi être de ce genre compte-tenu de la présence de nombreuses bandes Raman caractéristiques de l'éthylène dans cette zone du spectre, comme nous le verrons par la suite. Toutefois, aucune évolution n'est notable au-delà de 67 h, le produit est alors stabilisé. Cette durée est confirmée empiriquement par les équipes de Carling. L'étude interne a montré aussi que l'indice de fluidité pour le grade LA0710, diminue durant cette période de l'ordre de 0,3 à 0,6 g/10min, appelée couramment « MI shift ».

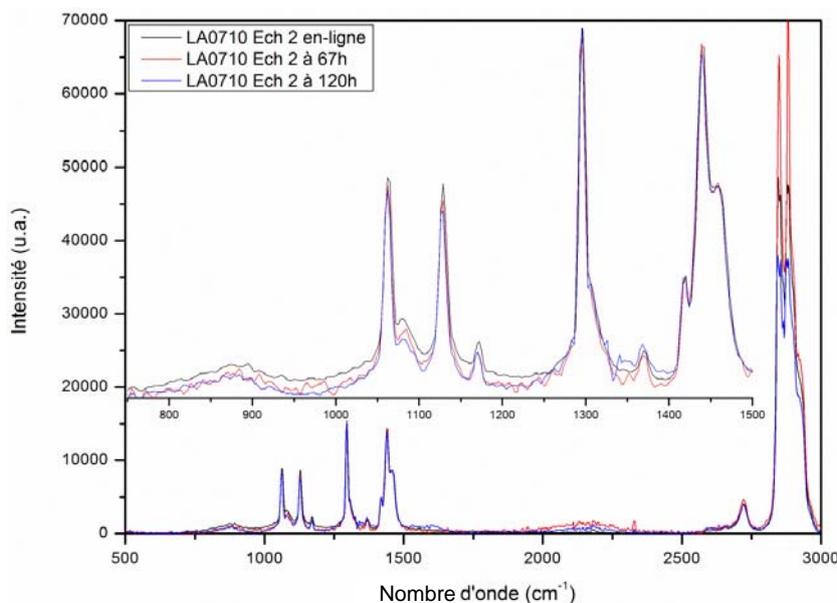


Figure III.4: Evolution du spectre Raman du PEBD lors de son repos après production.

Notons par ailleurs, que les pics relatifs aux bandes CH₂ ne sont pas du tout influencés par cette post-cristallisation, ce qui représente un réel atout pour la suite de l'étude étant donné la place accordée à ces bandes et à terme dans l'objectif de réaliser un contrôle de production. En effet, dans ce cas, l'analyse d'un lot issu de la production pourra tout aussi bien se faire en ligne que lors d'une réclamation par un client, plusieurs jours après la production avec les mêmes modèles de chimiométrie.

III.1.2 SIGNATURES DES REACTIFS, ADDITIFS ET AUTRES CONSTITUANTS

III.1.2.1 Signature Raman des gaz : de l'éthylène au butane

III.1.2.1.1 Signature Raman de l'éthylène

Le principal constituant du polyéthylène est l'éthylène. Dans les conditions usuelles de température et de pression, ce réactif se présente sous la forme gazeuse et toute la difficulté d'analyser l'éthylène gazeux réside dans son état physique, car peu de sonde permettent de faire cette mesure. Le résultat présenté ici en Figure III.5, a été obtenu par microspectrométrie sur l'Aramis où la focalisation a été effectuée au travers d'une pipette Pasteur dans laquelle une circulation d'éthylène a été créée durant l'analyse, ce qui explique la présence d'un massif Gaussien centré sur 1285 cm⁻¹ (bande caractéristique du verre amorphe).

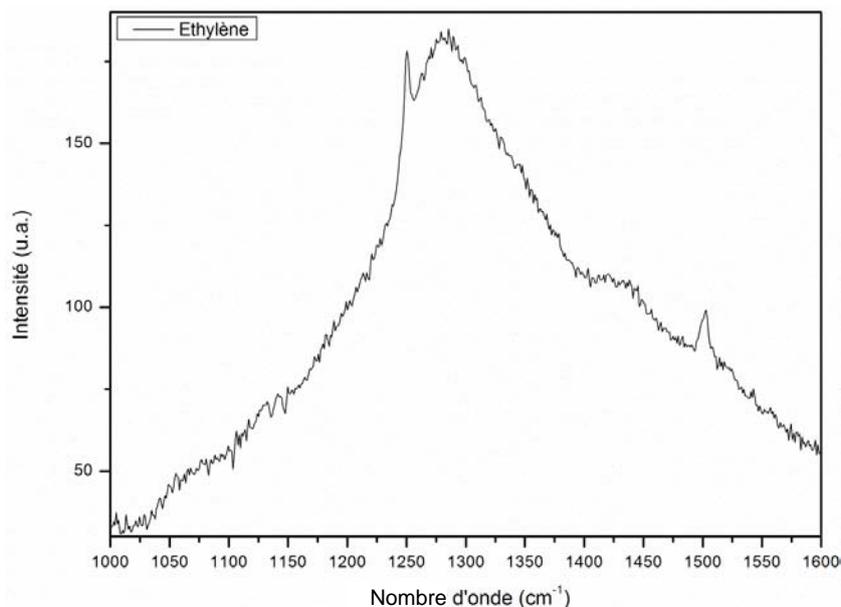


Figure III.5: Signature Raman de l'éthylène.

La faible qualité du signal et la présence de cette gaussienne relative au verre ne permet de distinguer que deux pics à 1250 cm^{-1} et à 1503 cm^{-1} . Aux plus basses fréquences, aucun pic n'est identifiable. Toutefois, dans la bibliographie et sur la Figure III.6, la signature de l'éthylène peut être comparée à la signature d'un PE.

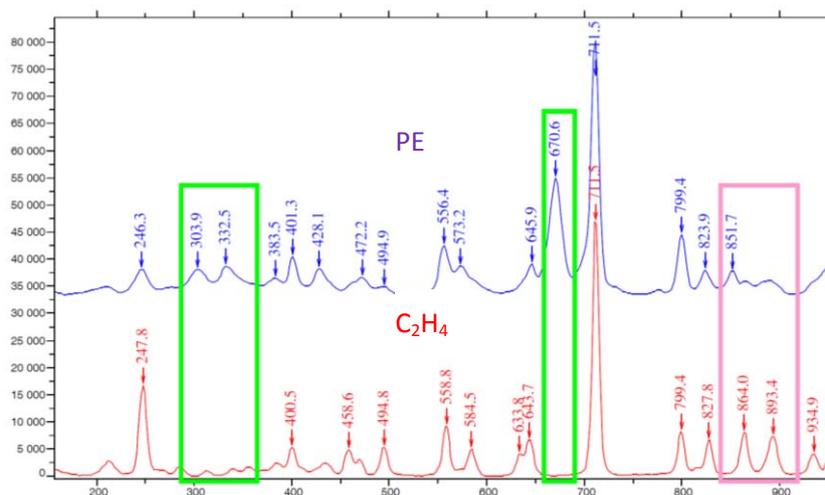


Figure III.6: Comparaison des spectres Raman du PE (en bleu) et de l'éthylène gazeux (en rouge) (Lancelot 2010).

III.1.2.1.2 Signature Raman du propène et du butane

Le propylène et le butane sont les deux agents de transfert utilisés dans le procédé pour contrôler la réaction de polymérisation, en termes de longueur de chaînes et de branchements.

Il ne fut malheureusement pas possible d'effectuer un prélèvement de ces produits car leur stockage et manipulation sont relativement compliqués et dangereux. En effet, ils se présentent sous la forme gazeuse et sont stockés dans des capacités spécifiques.

Cependant, pour avoir une idée de la signature Raman de ces deux composés relativement simples chimiquement, nous présentons ici, Figure III.7, des travaux issus de la bibliographie sur le butane. Ananthkrishnan fut un des premiers en 1936 à publier les spectres Raman de ces deux gaz. D'autre part, pour le propylène, Bourguel en 1932 listait déjà principalement cinq pics à 1295, 1414, 1647, 3007 et 3086 cm^{-1} (Bourguel 1932; Ananthkrishnan 1936).

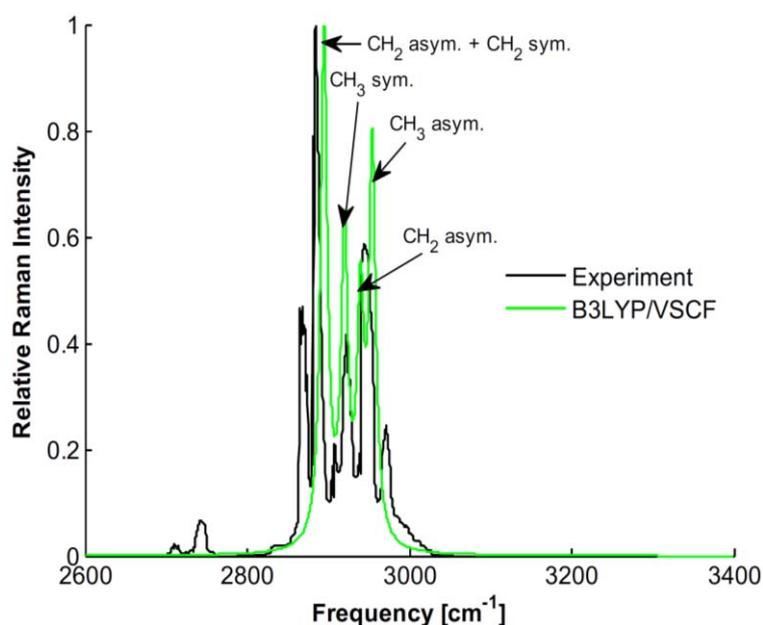


Figure III.7: Spectre Raman du butane théorique vs expérimental (Pele, Šebek, Potma, Benny Gerber 2011).

Plusieurs de ces bandes contribuent à la signature Raman du PEBD en se confondant à la signature des chaînes polymériques. Depuis, plusieurs auteurs ont cherché à modéliser les bandes raman du butane à température ambiante mais aussi son comportement thermique (Pele, Šebek, Potma, Benny Gerber 2011; Moskovits, Dilella 1980; Verma, Murphy, Bernstein 1974). Ainsi, Pele et al. déterminent et expliquent le rôle de chaque mode de vibration du butane et Verma et al. identifient les isomères rotationnels, selon la température.

III.1.2.2 Signature Raman des amorces de réactions

La signature Raman des amorces de réactions est beaucoup plus facilement analysable puisque ces produits se présentent sous la forme liquide à température ambiante. La signature des trois peroxydes et du solvant utilisés pour la synthèse du PEBD est présentée en Figure III.8.

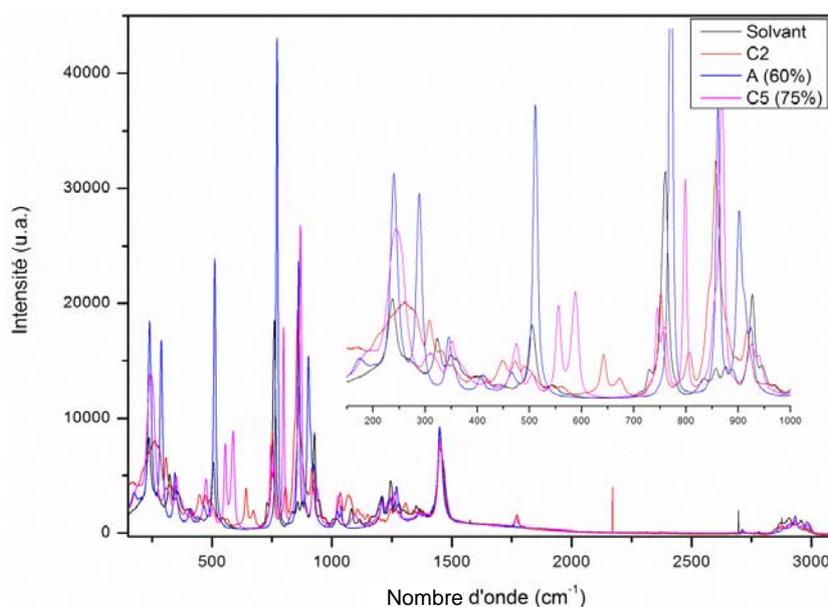


Figure III.8: Signatures Raman des amorceurs de réaction et du solvant.

La première chose qui saute aux yeux est la multitude de pics présents entre 200 et 1400 cm^{-1} . Cela est relatif à la formule chimique d'un peroxyde que nous avons présenté au chapitre II. Ce résultat montre dans un premier temps qu'il est possible de distinguer par spectroscopie Raman l'ensemble des peroxydes et ce faisant, la quantification est aussi possible comme l'illustre la Figure III.10. L'exemple, dont les spectres Raman sont donnés dans la Figure III.9, a été réalisé avec l'amorceur C2 d'une concentration nulle (solvant uniquement) jusqu'à une concentration de 60 % sachant que les concentrations utilisées industriellement sont de 6 et 30 %.

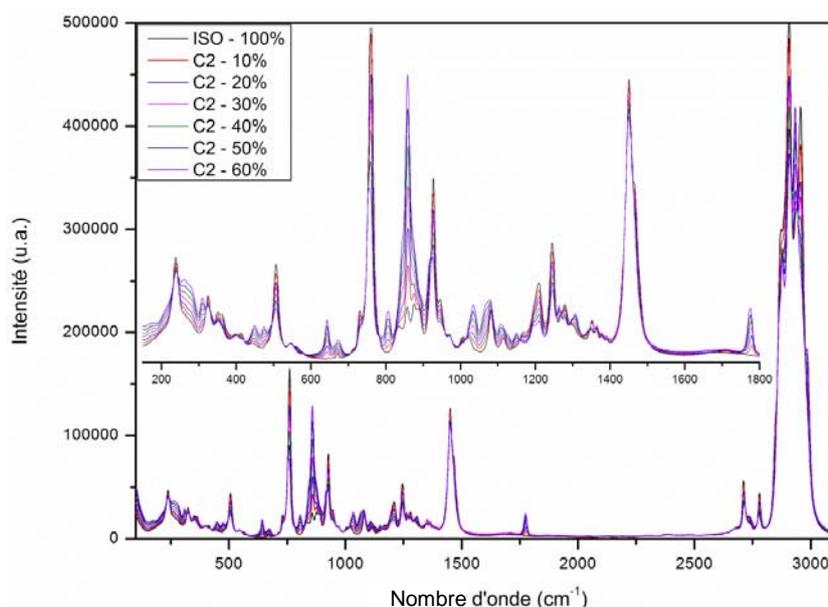


Figure III.9: Spectres Raman de différentes concentrations en amorceur C2.

Pour la construction du modèle, une PLS a été employée en retenant uniquement deux facteurs (les deux constituants du mélange c.à.d. le solvant et l'amorçeur C2) et la validation a été obtenue par validation croisée. Il n'y eu aucune difficulté à construire ce modèle, de même que sur des mélanges de A + C2 avec un coefficient de détermination proche de 100 %. Ce résultat supplémentaire durant ces travaux de thèse pourrait être utilisé dans le cadre du contrôle laboratoire pour le dosage et la vérification des concentrations de peroxydes et ce directement au niveau des cuves de préparation pour limiter la manipulation de ces produits dangereux.

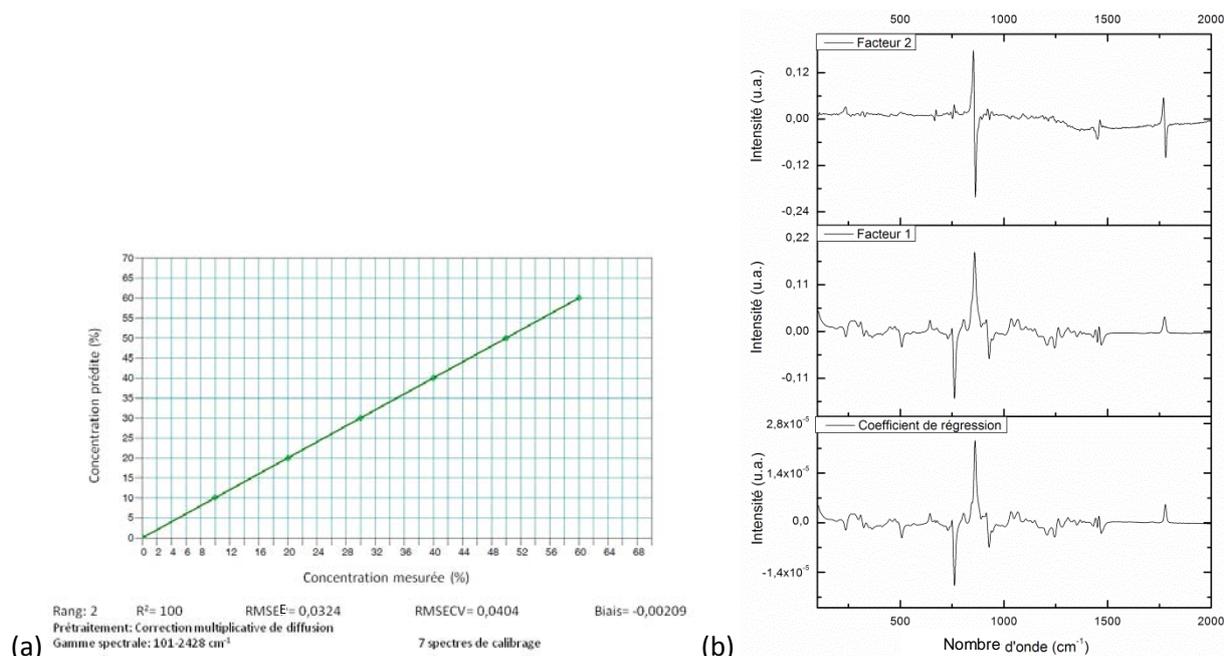


Figure III.10: Modèle PLS pour le dosage de C2 par spectroscopie Raman :

(a) Droite de validation (b) Facteurs utilisés.

III.1.2.3 Signatures Raman des additifs

Les deux additifs employés dans deux des grades de PEBD de Carling sont un agent glissant et un agent anti-bloquant. Le premier, noté AG2, est un erucylamide quant au deuxième, noté ATB, est du talc. Le lecteur se reportera au chapitre II pour plus de détails. Ces produits se présentent sous forme de mélange maître dont nous avons analysés des échantillons d'AG2, sous forme de billes et un mélange ATB-AG2. Les spectres Raman sont présentés à la Figure III.11.

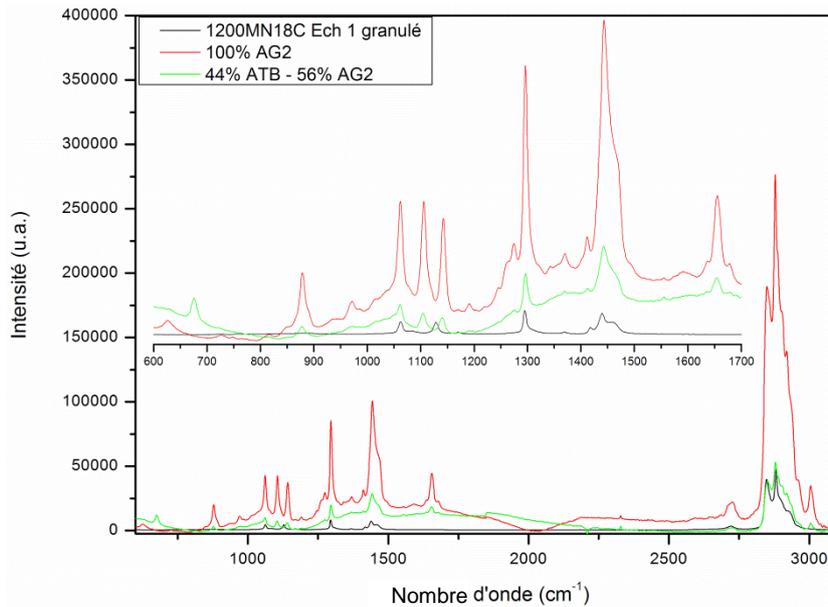


Figure III.11: Signatures Raman des additifs AG2 et ATB comparées à un PEBD.

Pour ces additifs, les signatures ont des similitudes avec la signature d'un PEBD. On peut noter principalement cinq pics qui se distinguent en dehors de la signature du PEBD et associés à AG2 : 879, 972, 1106, 1142 et 1655 cm^{-1} . En revanche, l'ATB a un seul pic caractéristique, il s'agit du pic à 676 cm^{-1} . Le talc présente d'autres bandes, à plus faibles fréquences, comme l'illustre la Figure III.12 mais celles-ci se retrouvent noyées dans le bruit de fond sur les spectres réalisés.

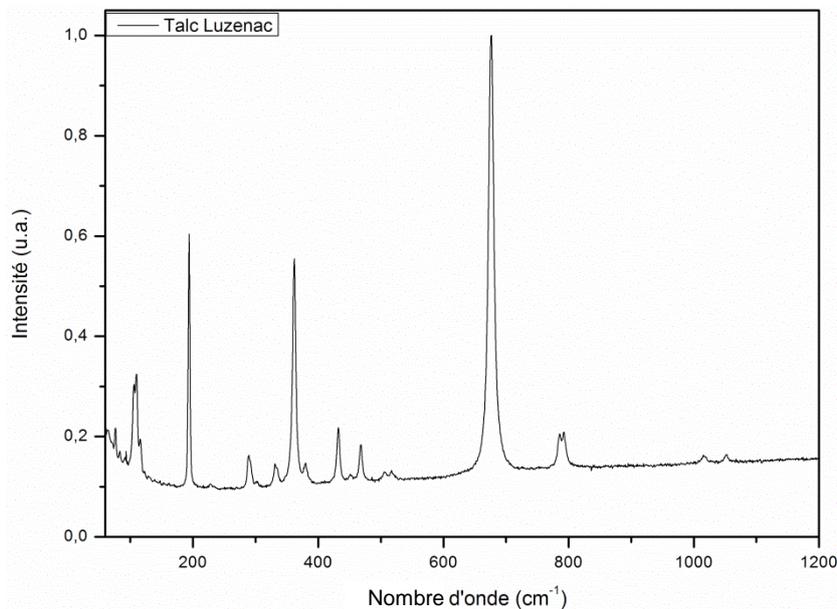


Figure III.12: Signature Raman du Talc de Luzenac (Holtz, Solin, Pinnavaia 1993).

III.1.2.4 Signature Raman de l'huile HP

L'huile HP est potentiellement présente au sein du PEBD car rappelons-le, elle est utilisée au niveau des éléments haute pression du procédé pour assurer la lubrification de ces organes. Rappelons aussi, son caractère alimentaire afin de répondre aux exigences en la matière. La signature Raman de cette huile est donnée sur la Figure III.13 et ressemble assez fortement à la signature du PEBD étant donné qu'il s'agit d'une huile de paraffine et de polyisobutène. Toutefois, cette signature nous permet de mieux identifier le massif de pics entre 700 et 900 cm^{-1} présent sur le PEBD et non encore identifié jusqu'à maintenant. En l'occurrence, il s'agit principalement de trois pics : le premier à 717, le deuxième à 849 et le dernier à 891 cm^{-1} .

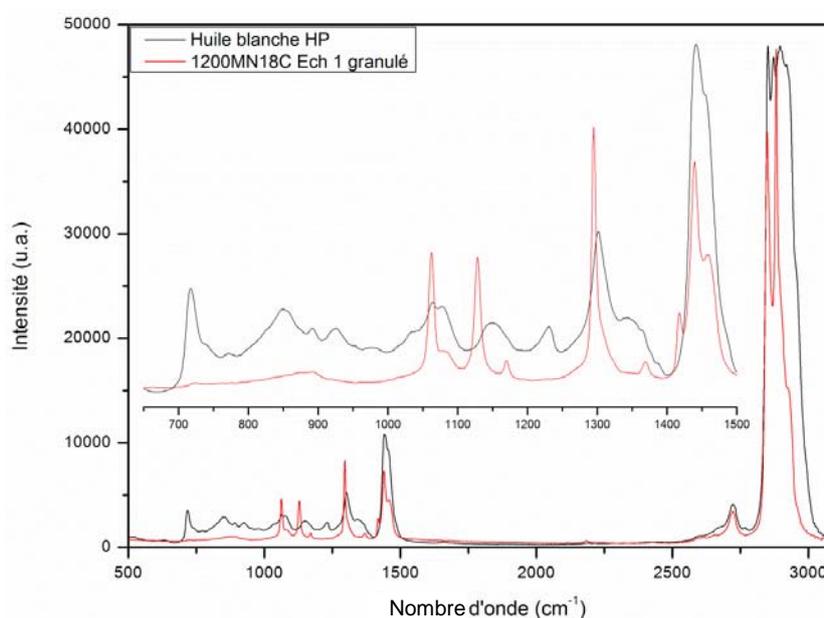


Figure III.13: Signature Raman de l'huile HP comparée à la signature d'un PEBD.

Cette première partie du chapitre III nous a permis de mieux faire connaissance avec le PEBD, du point de vue de la spectroscopie Raman. Outre les bandes caractéristiques et leurs attributions, nous avons listé l'essentiel des signatures Raman que nous pourrions retrouver dans le PEBD. Toutes ces analyses ont été effectuées à température ambiante, mais qu'en est-il à plus haute température pour le PEBD ?

III.2 ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DU PEBD

Grâce à la connaissance précise de l'attribution des bandes Raman du PEBD ainsi que les bandes caractéristiques des produits entrant dans la synthèse du PEBD, nous pouvons explorer davantage le comportement du PEBD lorsqu'il est soumis à certaines sollicitations. Lors de sa mise en œuvre par exemple, le PEBD passe par un état visqueux avant la granulation sous eau, au niveau de l'extrudeuse de production. Il semble évident que cet état visqueux influe sur les propriétés finales du matériau et afin de mieux comprendre l'impact sur le spectre Raman, nous allons étudier à présent son comportement thermique à l'aide de mesures à différentes températures en spectroscopie Raman dont les résultats seront corrélés avec ceux obtenus par Analyse Enthalpique Différentielle.

III.2.1 PARAMETRES EXPERIMENTAUX

Pour effectuer les mesures en température par spectroscopie Raman, une platine cryostat Linkam THMS600 a été couplée à un spectromètre Raman iHR320 de Jobin-Yvon. Sur la Figure III.14, il s'agit du montage avec le spectromètre Aramis, le montage avec l'iHR320 est similaire et les résultats davantage exploitables.



Figure III.14: Photo du montage Raman-Température au sein de l'Aramis.

La platine est alimentée en azote liquide pour atteindre les températures négatives et à l'inverse, la résistance permet d'amener le polymère dans son état visqueux. Ainsi, la plage de températures couverte permet de détecter les différents comportements du PEBD. Un seul granulé de PEBD est placé dans un creuset en quartz de 22 mm de diamètre. Une fois la

température stabilisée, les acquisitions Raman sont alors programmées pour obtenir un spectre Raman tous les 2 °C sans imposer d'isotherme durant la mesure. Les conditions d'acquisitions Raman sont résumées dans le Tableau III.3 et il est à noter que les huit grades ont été étudiés. Nous ne présenterons ici que quelques résultats.

Tableau III.3: Conditions opératoires de l'analyse en température du PEBD.

Raman iHR320 Jobin-Yvon	Cryostat THMS600 Linkam	DSC Maia [®] 200 F3 Netzsch
Laser: 532 nm	-170 – 190 °C	Flux de chaleur - Alimentation en LN ₂
1800 tt/mm, 500 µm X50 LF	Acquisition tous les 2 °C	Plage: -170 – 170 °C (isotherme: 5 min)
Plage spectrale: 640 – 1700 cm ⁻¹	Sans isotherme	Vitesse: 10 °C/min
2 s, 3 accumulations	Vitesse: 5 °C/min	Creuset Al, 20 mg

III.2.2 SUIVI EN TEMPERATURE DE LA SIGNATURE RAMAN DU PEBD

Le suivi en température de la signature Raman des différents grades de PEBD va nous permettre de déterminer à quelle phase chaque bande appartient puisqu'au-delà de la température de fusion qui est de l'ordre de 110 à 120 °C, la phase amorphe est la seule phase subsistant et par conséquent les bandes observables s'y rapporteront. La transformation de ces phases sera également dévoilée, comme d'autres auteurs ont pu le faire pour d'autres polymères (Ponçot, Martin, Hiver, Verchère, Dahoun 2012).

La Figure III.15a illustre l'évolution d'une partie du spectre du PEBD. Il s'agit du grade FE8000 et plus précisément de l'échantillon n°1. Pour la suite de l'interprétation, des agrandissements sur la zone 1000-1150 cm⁻¹ relative aux liaisons C-C en Figure III.15b et 1400-1500 cm⁻¹ relative aux liaisons CH₂ en Figure III.15c sont reportés.

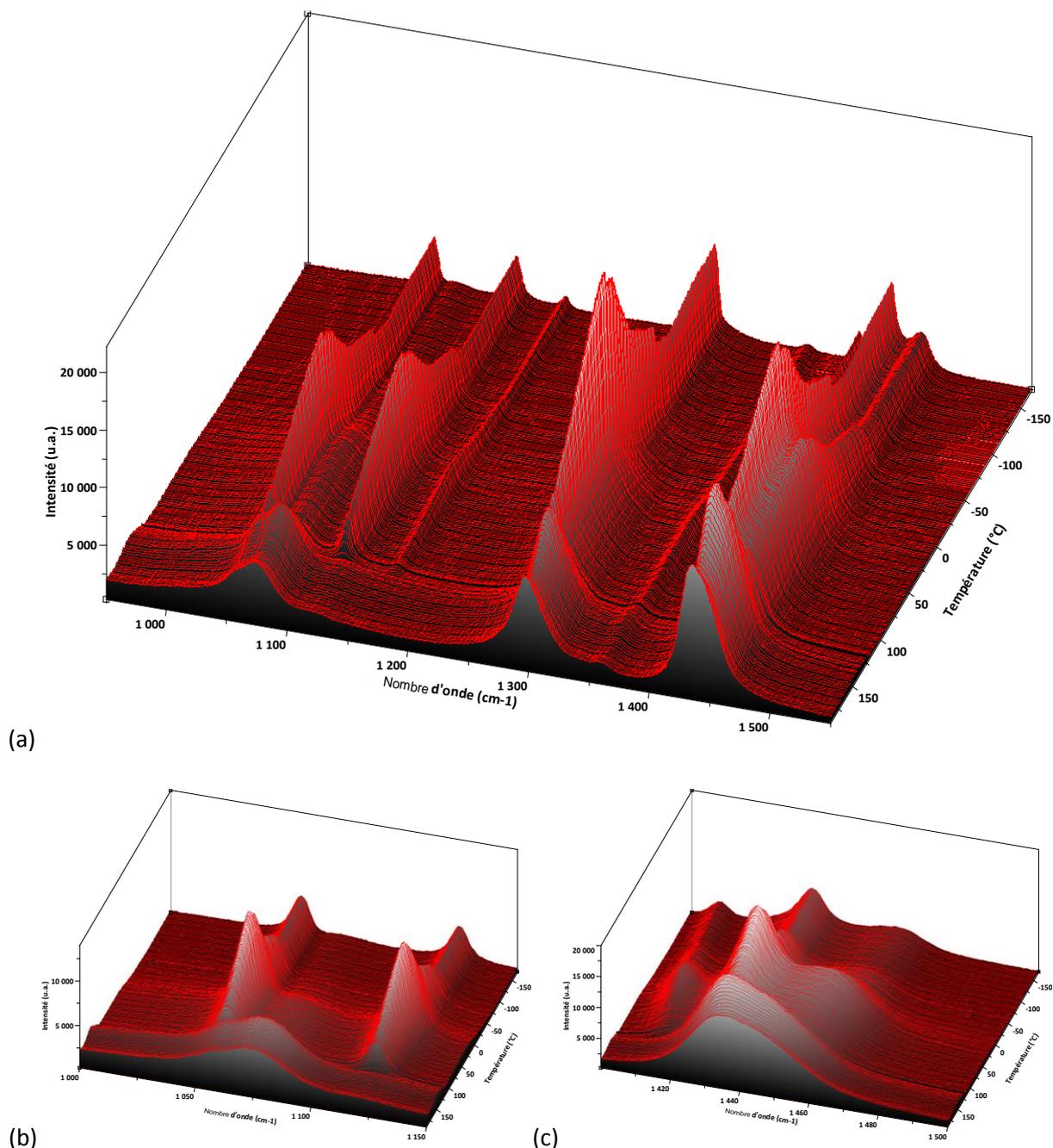


Figure III.15: Cartographie Raman en température du grade FE8000 Ech. 1 sur les zones :
 (a) 950-1550 cm^{-1} , (b) 1000-1150 cm^{-1} , (c) 1400-1500 cm^{-1} .

Ce résultat a été obtenu à l'issue d'un deuxième cycle, après avoir refroidi et chauffé le polymère une première fois à $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $190\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette démarche permet de remonter aux propriétés intrinsèques du matériau, sans son histoire thermique, à savoir son vieillissement qui peut varier d'un grade à l'autre suivant la durée et les conditions de stockage (température). Pour mieux visualiser et comprendre comment ces spectres se composent, nous avons réalisé une déconvolution de deux spectres sur la zone spectrale relative aux bandes C-C, à savoir le spectre acquis à température ambiante et celui acquis à $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le résultat de ces déconvolutions est donné par la Figure III.16a et b où le spectre brut en bleu

est déconvolué en un ensemble de gaussiennes et lorentziennes en rouge et dont la convolution théorique est indiqué par la courbe bleue. Le résidu est mentionné en vert sur chaque figure.

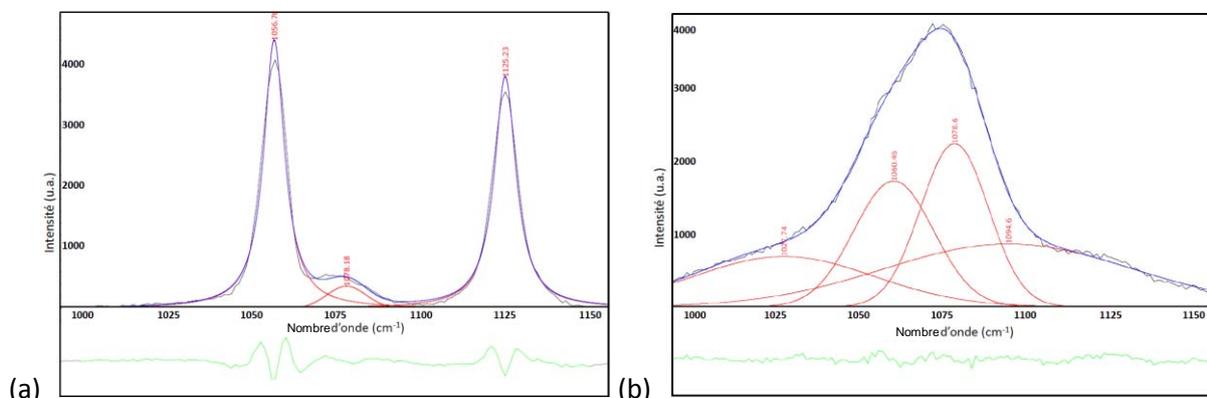


Figure III.16 : Déconvolutions des bandes relatives aux liaisons C-C à :
(a) température ambiante et (b) à 180°C.

D'après la bibliographie, rappelée au Tableau III.1, la bande à 1080 cm^{-1} correspond à la phase amorphe, elle est par conséquent, modélisée par une gaussienne (cf. chapitre I). Les deux autres bandes étant liées à la phase cristalline, et bien qu'attribuées à la phase amorphe dans certaines publications, compte-tenu du caractère semi-cristallin du PEBD, nous avons opté de les modéliser par deux fonctions lorentziennes. En revanche, au-delà de la température de fusion, nous avons choisis de déconvoluer le spectre uniquement par des fonctions gaussiennes, caractéristiques d'une phase amorphe (Figure III.16b). Nous pouvons remarquer que certaines bandes subsistent, évoluent parfois en intensité ou en position, comme par exemple la bande aux environs de 1080 cm^{-1} . Il y a en revanche complète disparition de la bande à 1125 cm^{-1} lors de la fusion du PEBD. Lorsque l'on observe l'évolution thermique de cette bande, on ne note aucun décalage en fréquence significatif, hormis des variations d'intensité comme celles observées sur toutes les autres bandes. Quant à la bande à 1095 cm^{-1} , celle-ci naît lors de la fusion du PEBD mais n'est nullement présente à température ambiante et en deçà.

Nous verrons plus loin, au paragraphe III.2.4, que l'évolution en intensité de certaines bandes permet de repérer quelques transitions de phase bien connues comme la fusion mais aussi des changements structuraux plus méconnus.

III.2.3 ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE DU PEBD

Afin de confronter nos résultats obtenus en spectroscopie Raman, nous avons réalisé des essais en Analyse Enthalpique Différentielle (AED) et ce, dans des conditions assez similaires. Nous avons réalisé aussi deux cycles de températures dans la limite des conditions

d'utilisation de l'appareil et à une vitesse standard de 10 °C/min proche de celle employée en spectroscopie Raman. Le Tableau III.4 résume les rampes imposées au matériau.

Tableau III.4: Programme de température de l'étude en AED.

Rampe	Début (°C)	Fin (°C)	Isotherme (°C) (5 min)
1	25	-170	
2			-170
3	-170	170	
4			170
5	170	-170	
6			-170
7	-170	170	
8			170
9	170	25	

Pour cette étude, tous les grades ont été employés, de même qu'en spectroscopie Raman. Un exemple de thermogramme est donné à la Figure III.17. Il s'agit du même échantillon, l'échantillon numéro 1 du grade FE8000. Les courbes de chauffage correspondent aux courbes dont le flux de chaleur est positif sur la figure et inversement pour les courbes de refroidissement.

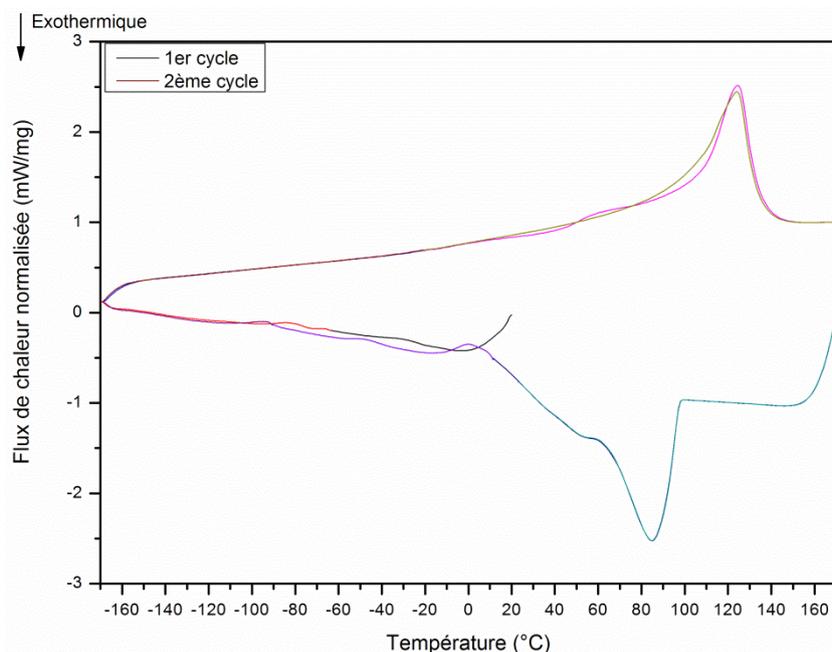


Figure III.17: Exemple de thermogramme du PEBD (FE8000, Ech. 1).

La méthode employée pour déterminer les températures est la suivante : le maximum du pic est relevé pour les transitions primaires telles que la fusion T_f et la cristallisation T_c . Pour les transitions secondaires, la méthode des tangentes permet de déterminer la température au point intermédiaire.

On peut relever sur ce résultat les températures de transitions, classiquement observées pour le PEBD, à savoir la température de fusion T_f qui correspond à l'importante transition de phase endothermique vers 119 °C ; ainsi que la température de cristallisation T_c vers 91 °C (transition de phase exothermique). Outre ces transitions majoritaires, qui correspondent au passage de la phase cristalline de l'état solide à liquide pour la fusion et inversement, on dénote de petites transitions d'ordre secondaire. La plus visible est la cristallisation secondaire T_{c2} se produisant vers 58 °C à chaque refroidissement ; un artefact de mesure vers 0 °C, à relier à la présence d'eau dans le milieu de mesure et enfin une transition secondaire avant la fusion, vers 51 °C uniquement lors du premier cycle, qui peut être relié au vieillissement du matériau et à son histoire thermique. Cette transition se dédouble pour certains grades comme nous le verrons sur la Figure III.18 et peut laisser penser qu'il s'agit de la relaxation α ($T_{\alpha1}$ et $T_{\alpha2}$) détaillée au chapitre I. Notons aussi les petites transitions observables vers -48 et -93 °C qui sont difficilement attribuables.

En relation avec la bibliographie et ce que nous avons décrit au chapitre I, la transition vitreuse T_g n'est pas réellement visible pour le PEBD et dans notre cas aucune transition n'est visible vers -120 °C, température à laquelle la relaxation γ est censée se produire. La relaxation β à -20 °C est aussi absente de nos résultats tout comme la relaxation α censée se produire pour certains vers 25 °C. Il est donc fortement probable que nous observions un décalage des températures dans notre cas. La calibration de l'appareil a été vérifiée ainsi que des essais pour confirmer ces résultats. De plus, les températures de fusion et cristallisation ne sont pas influencées dans cette étude. Nous avons par conséquent attribué ces transitions à celles connues de la bibliographie malgré le décalage.

Pour une visualisation rapide et originale de tous les résultats obtenus pour chacun des grades, la Figure III.18 les illustre sous forme de radar.

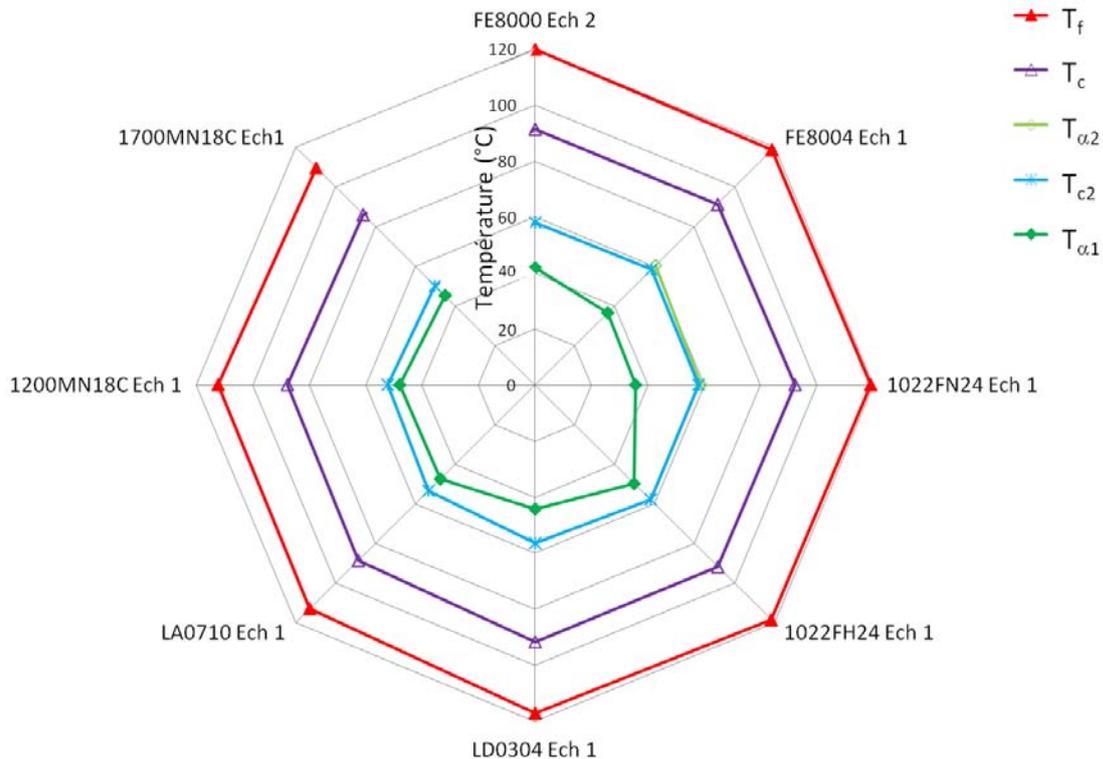


Figure III.18: Synthèse des résultats d'AED des huit grades sous forme de radar.

Outre les températures des transitions secondaires α_1 , α_2 , les autres températures diminuent lorsque l'on parcourt le radar dans le sens horaire, du plus visqueux au moins visqueux.

Grace à la combinaison de ces températures, les différents grades peuvent être distingués d'une part, et d'autre part, ces résultats confirment les hypothèses que nous avons exposées précédemment à savoir que plus un polymère est visqueux et plus la longueur des chaînes est importante, donc plus il y a d'enchevêtrements nécessitant davantage d'énergie pour se désenchevêtrer et donc pour passer à l'état fondu.

La transition secondaire α_1 qui correspond au glissement homogène des chaînes par cisaillement ou au glissement de blocs suivant l'axe des chaînes (Popli, Glotin, Mandelkern, Benson 1984; Nitta, Tanaka 2001; Men, Rieger, Endeler, Lilge 2003), n'a pas une évolution sensible mais montre que le grade 1022FH24 se distingue des autres grades. Cette transition est à relier à la présence d'une transition α_2 uniquement pour les grades FE8004 et 1022FN24 aux alentours de 60 °C. La bibliographie n'étant pas très précise sur l'origine de cette deuxième transition (cristallinité inhomogène au sein du matériau ou glissement inhomogène des lamelles (par blocs)), nous optons pour le point de vue de Khanna (Khanna, Turi, Taylor, Vickroy, Abbott 1985), qui fait le lien avec l'interphase. Les résultats de spectroscopie Raman qui suivent viendront confirmer cette approche. Il semblerait que les conditions du procédé pour la synthèse du 1022FN24 et 1022FH24 combinées à la présence de l'agent glissant et anti-bloc pour le FE8004 et 1022FH24 soient des paramètres favorisant

le développement de l'interphase, c'est-à-dire l'augmentation de la longueur de repliements des chaînes à l'interface du cristal. Pour le grade 1022FH24, on note expérimentalement un chevauchement des transitions. Nous reviendrons sur cette approche lors de l'interprétation des résultats de spectroscopie Raman de la Figure III.19.

III.2.4 CORRELATION, SYNTHESE DES RESULTATS ET PERSPECTIVES

Lorsque l'on fait un lien entre les essais de spectroscopie Raman et ceux d'Analyse Enthalpique Différentielle, plusieurs résultats se recourent et viennent confirmer les observations faites auparavant.

La Figure III.19 présente cette corrélation pour deux des grades, FE8000 et 1700MN18C. Nous avons choisi de représenter un ratio d'intensité de bandes Raman comparable d'un grade à l'autre à savoir l'intensité de l'unique bande cristalline caractéristique du mouvement de bascule des CH₂ (intensité maximale entre 1156 et 1173 cm⁻¹) rapporté au bruit de fond mesuré entre 1549 et 1699 cm⁻¹.

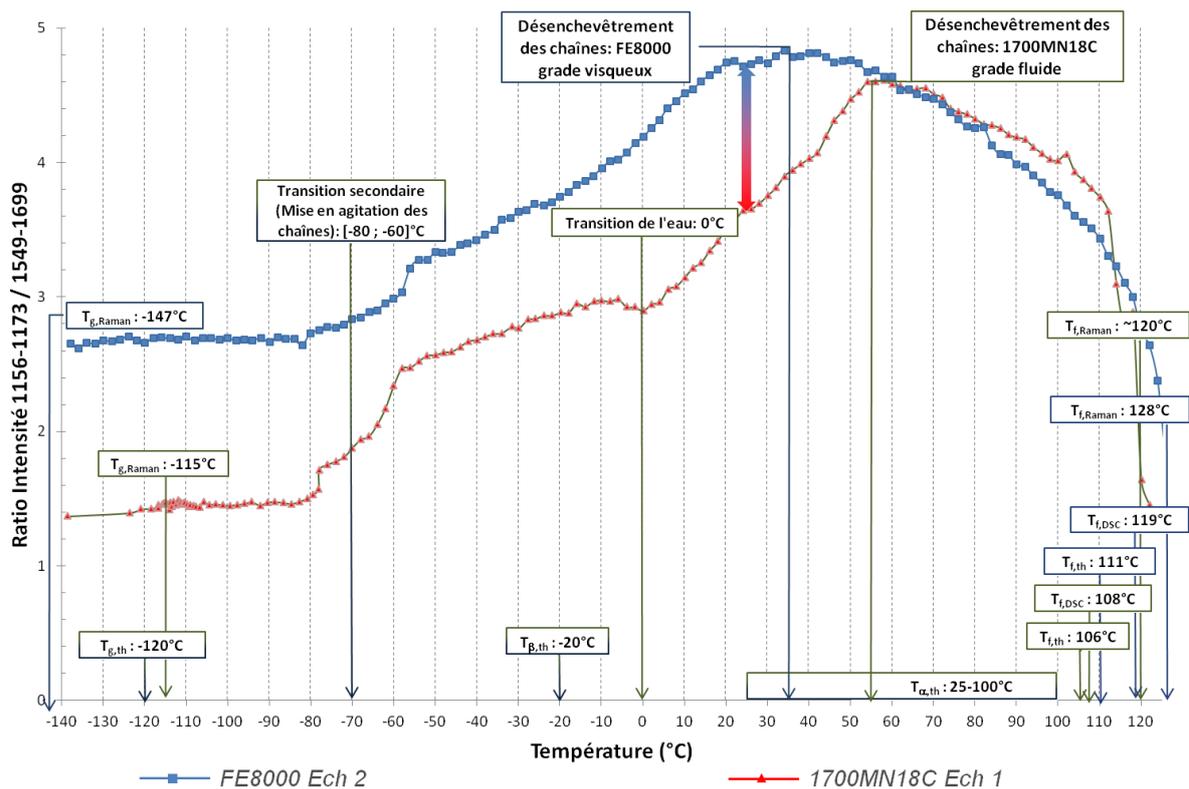


Figure III.19: Synthèse des résultats du comportement thermique par Raman et AED pour la phase cristalline des grades FE8000 (carré bleu) et 1700MN18C (triangle rouge).

Sur cette Figure III.19, nous retrouvons également toutes les observations réalisées en spectroscopie Raman (indexées Raman), AED (indexées AED) et les données de la bibliographie et des fiches de produits de Total (indexées th, pour théorique).

Avant de décrire le graphique, notons simplement qu'à température ambiante (flèche pleine), la valeur de ce ratio diffère d'un grade à l'autre et que par conséquent une simple acquisition Raman de quelques secondes, sans détruire le granulé, suffit pour distinguer ces grades et ceci par le simple calcul de ce ratio. Ce premier résultat majeur de ces travaux de thèse confirme les grandes potentialités de la technique Raman pour le contrôle de production du PEBD.

Décrivons maintenant le graphique depuis les températures les plus basses. Le premier apport de la spectroscopie Raman vis-à-vis de l'Analyse Enthalpique Différentielle est la visualisation possible, bien que faible, de la température de transition vitreuse T_g . Elle se caractérise par une transition secondaire peu marquée vers -115 °C pour le grade 1700MN18C et vers -147 °C pour le grade FE8000. Cela correspond approximativement à la valeur théorique donnée par les fiches de produits à -120 °C .

On distingue ensuite une transition commune aux deux grades entre -80 et -60 °C . Il s'agit là encore, d'une transition secondaire mais qui n'est pas répertoriée dans la bibliographie. Elle traduit une meilleure réponse Raman de la bande cristalline considérée, et par conséquent, peut être assimilée comme une mise en agitation des chaînes. Il serait difficile de penser qu'il s'agisse de la transition β située normalement aux alentours de -20 °C étant donné l'écart observé.

La transition vers 0 °C , visible majoritairement sur le grade 1700MN18C, est liée à la fusion de l'eau présente lors de l'analyse. Cette eau ne provient pas du dispositif de mesure car il n'y eu pas de buée au niveau de la fenêtre de mesure pour aucune des analyses de grades en spectroscopie Raman. De plus, cette présence d'eau a pu être mise en évidence pour les deux grades et surtout le grade 1700MN18C lors des essais d'AED et donc laisse à penser qu'il s'agit de traces d'eau présente au sein du matériau. En effet, il est fréquent que des traces d'eau soient mesurées au sein des granulés de PEBD (entre 50 et 200 ppm) et dont la source est liée à la coupe sous eau au niveau de la filière de l'extrudeuse de production. Le stockage peut aussi expliquer cela surtout en hiver, tel que ce fut le cas pour le lot analysé. Une réclamation pour ce type de problème a été enregistrée peu de temps avant la production du lot B003U042 analysé et nous invitons le lecteur à se reporter à la figure IV.1 du chapitre IV pour de plus amples détails à ce sujet. Ce résultat supplémentaire et anecdotique, montre que la spectroscopie Raman pourrait être aussi utilisée pour déterminer la présence d'eau au sein du PEBD afin de limiter les réclamations de ce type.

Le phénomène thermique le plus important se produit ensuite entre 35 et 55 °C. On a alors une inversion de l'intensité Raman de cette bande, ce qui pourrait correspondre à un début d'endommagement du matériau ou des mouvements de chaînes de grande ampleur. En faisant le lien avec l'interphase, il s'agirait de la température à partir de laquelle cette phase n'a plus de cohésion et qui se traduirait par une décohésion globale du matériau (phase amorphe et cristalline non liées). Le terme de désenchevêtrement des chaînes illustre ceci. Ces structures ont alors des températures de fusion plus basses et d'autant plus faibles que le grade est visqueux puisque la proportion d'interphase est d'autant plus importante, comme nous le confirmerons par la suite.

Enfin, la dernière transition nettement visible est la fusion du PEBD à environ 128 et 120 °C pour le FE8000 et le 1700MN18C respectivement. Ces valeurs correspondent aux ordres de grandeur donnés par les fiches de produits (111 et 106 °C respectivement) et les résultats d'AED (119 et 108 °C respectivement). Les valeurs déterminées par spectroscopie Raman sont surestimées car la cassure de la courbe n'est pas très franche. Pour se rapprocher davantage des valeurs théoriques et mesurées par AED, la température de fusion devrait être lue au début de la cassure soit vers 110 °C pour le 1700MN18C.

Tous les résultats explicités précédemment sont aussi valables pour les grades intermédiaires. De même, on peut comparer, Figure III.20, l'évolution de ce ratio cristallin avec l'évolution du ratio amorphe défini de manière similaire comme l'intensité du massif de pics gaussiens entre 689 et 953 cm^{-1} , rapporté au même bruit de fond mesuré entre 1549 et 1699 cm^{-1} .

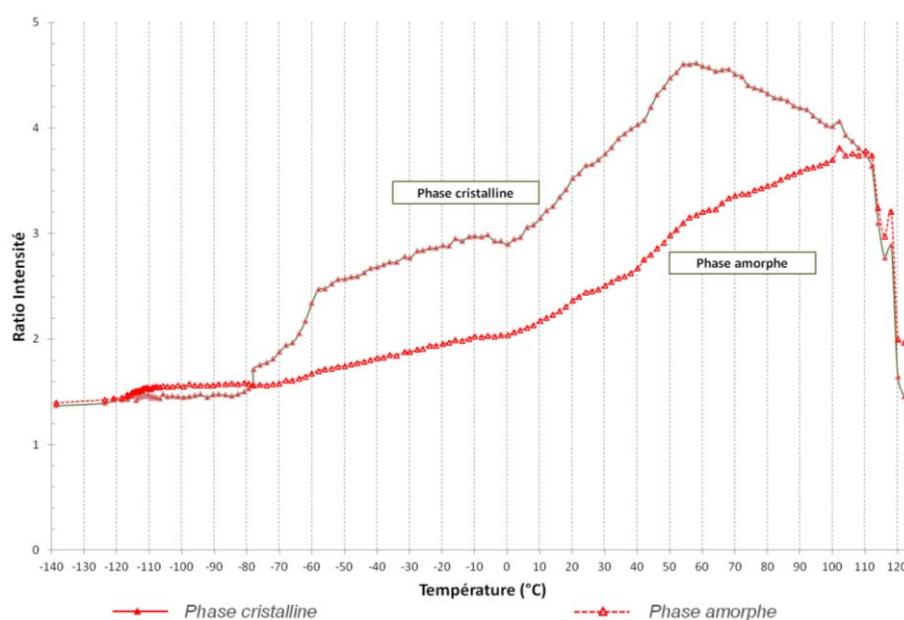


Figure III.20: Comparaison du comportement thermique par Raman pour le grade 1700MN18C de la phase cristalline (triangle plein) et amorphe (triangle vide).

On note ici une évolution monotone de la phase amorphe, avec une transition vitreuse assez perceptible et peu de transitions ensuite. Il n'y a pas de fusion pour cette phase, la transition observée vers 120 °C correspond aux répercussions de la fusion de la phase cristalline. Par conséquent, les interprétations que nous avons apportées précédemment sur la phase cristalline ne peuvent s'appliquer à la phase amorphe qui subit uniquement une transition : la transition vitreuse.

Pour confirmer in fine ces résultats et comprendre s'il s'agit bien des transitions que nous évoquons précédemment, trois tests d'Analyse Mécanique Dynamique (AMD) ont été entrepris et présentés à la Figure III.21.

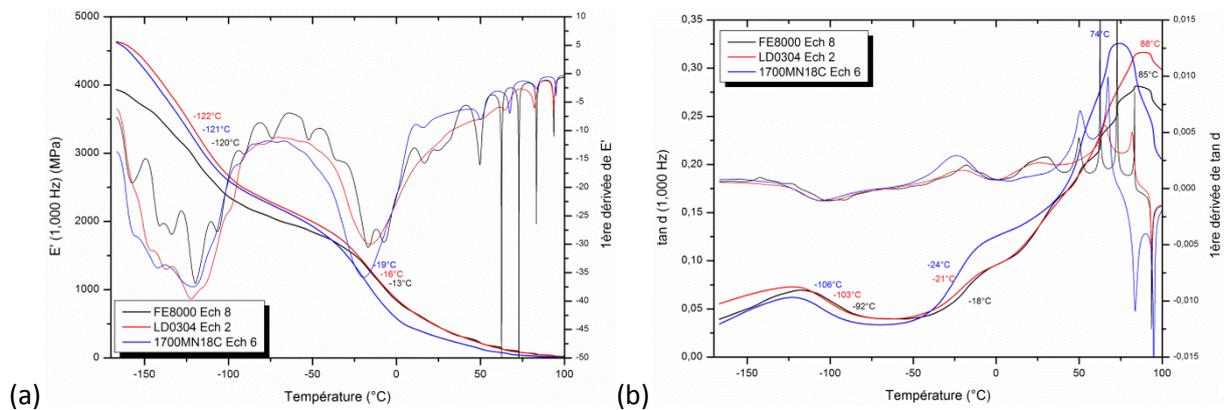


Figure III.21: Résultats d'AMD pour trois grades de PEBD : (a) module complexe de Young, (b) facteur d'amortissement, en gras et leurs dérivées.

Par cette technique, la transition vitreuse est habituellement plus facilement observable comme nous l'avons rappelé au chapitre I et II. En effet, à l'aide des maxima locaux de la dérivée du module complexe d'Young et du facteur d'amortissement, on révèle la transition vitreuse aux alentours de -120 °C et la transition β absente de nos résultats jusqu'à maintenant apparaît ici vers -20 °C. Puisque nous l'observons uniquement par cette technique d'analyse mécanique, cette transition ne peut être assimilée qu'à un phénomène purement mécanique.

Par cette étude, le premier résultat majeur de la thèse a été atteint à savoir, la distinction aisée des familles de grades (film, laminage, moulage) par le simple calcul d'un ratio d'intensité d'aire d'un spectre Raman établi à température ambiante. L'ensemble de ces résultats nous a conduits ensuite à mieux connaître le comportement thermique du PEBD au travers de ses transitions de phases plus ou moins marquées et plus ou moins connues de la bibliographie. Ces transitions ont une interprétation d'un point de vue mécanique, comme la transition vitreuse pour laquelle la bibliographie est abondante mais aussi, du point de vue structural où les notions d'interphase et de mouvements de chaînes ont été évoquées. Pour aller plus loin dans cette étude, nous nous sommes interrogés face à l'existence des trois bandes cristallines et amorphes relatives aux vibrations de flexion des liaisons CH_2 . En effet,

qu'est ce qui explique cette distinction des bandes et pourquoi évoluent-elles d'un grade à un autre ?

En regardant également une cartographie Raman en deux dimensions de cette zone, illustration de la Figure III.22 pour le grade 1700MN18C échantillon n°1, on remarque que la position des bandes cristallines évolue avec la température, comme l'ont déjà remarqué certains auteurs (Lagaron 2002). Par exemple, la bande à 1417 cm^{-1} à température ambiante se décale progressivement pour atteindre 1408 cm^{-1} à -170 °C .

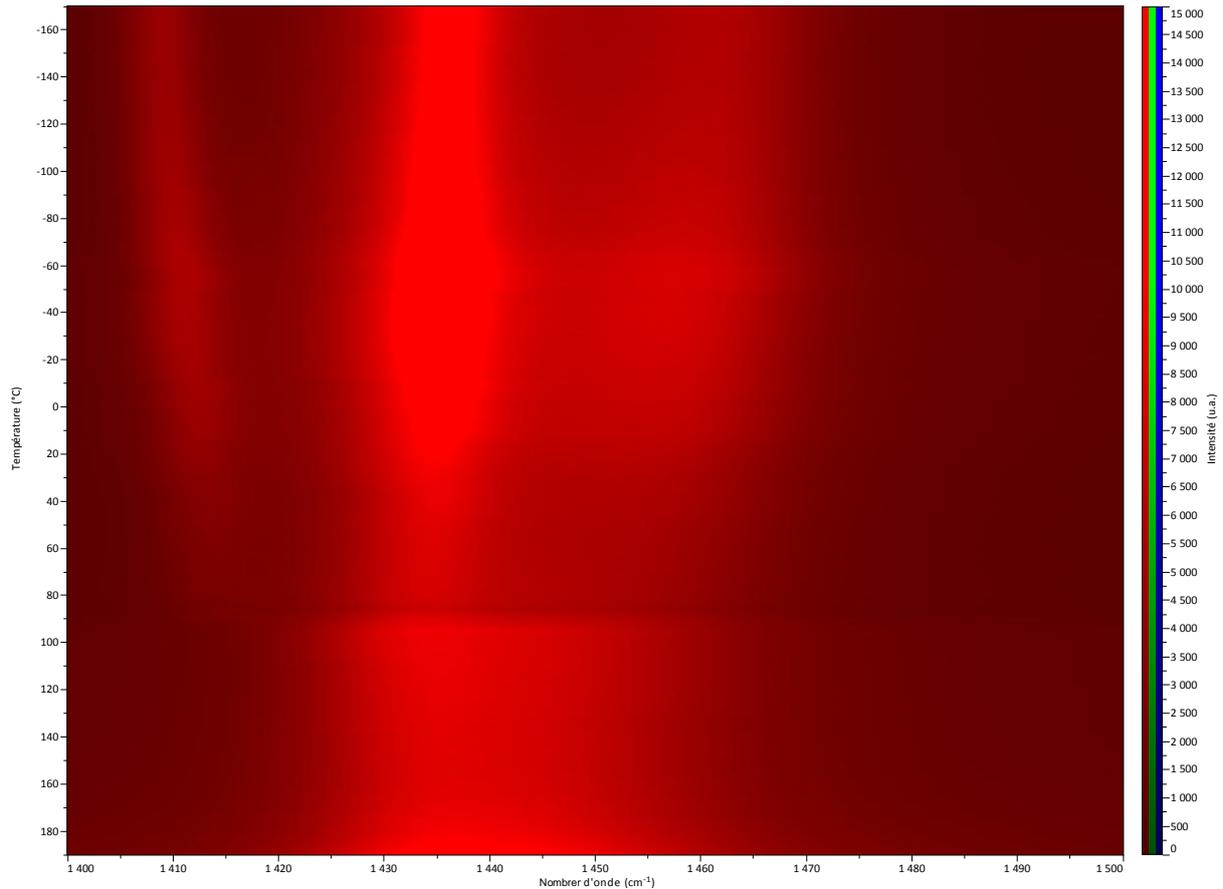


Figure III.22: Cartographie 2D en température de la zone spectrale relative aux bandes CH_2 en flexion pour le grade 1700MN18C, Ech. 1.

III.3 ATTRIBUTION MICROSTRUCTURALE DES BANDES CH₂

L'attribution des bandes des liaisons CH₂ en flexion, encore appelé bandes de déformation angulaire des groupements CH₂, fait l'objet ces dernières années de publications d'articles dans la bibliographie selon des approches différentes (Luu Dang Vinh, Abenzoza, Rault 1979; Lagaron 2002). Une d'entre elles est la détermination du taux de cristallinité par ces bandes (Strobl, Hagedorn 1978; Bertoluzza, Fagnano, Rossi, Tinti, Cacciari 2000; Minjung, Jaegeun, Hoeil 2009). Pour la suite de ce paragraphe, nous adopterons le terme usuel de bandes CH₂ par abus de langage pour se référer à ces bandes spécifiques et tout le raisonnement qui suit a été effectué à température ambiante, l'effet de la température sera discuté par ailleurs.

Effectuons quelques rappels. La cristallisation du polyéthylène est considérée comme une transition entre un état où les chaînes sont désordonnées à un état de chaînes partiellement ordonnées et d'enchevêtrements de chaînes désordonnées, ce que nous appelons respectivement la phase cristalline et la phase amorphe. La bibliographie mentionne aussi un état intermédiaire, dit métastable (Yamazaki, Hikosaka, Toda, Wataoka, Gu 2002) dont l'origine provient des travaux par spectroscopie Raman de Strobl, Hagedorn et plus tard Mandelkern (Mandelkern 1990). Naylor montra ensuite que la quantification des phases par cette méthode prête à caution du fait d'un chevauchement des bandes (Naylor, Meier, Kip, Williams, Mason, Conroy, Gerrard 1995). D'autre part, comme nous l'avons mentionné au chapitre I, le polyéthylène cristallise en un réseau orthorhombique contenant deux chaînes par maille orientées différemment et dans certaines conditions de cristallisation, il est possible de passer voire obtenir un réseau hexagonal métastable diversement étudié (Priest 1985; Ungar 1986; Wang, Pang, Huang 1990; Rastogi, Hikosaka, Kawabata, Keller 1991; Hikosaka, Tsukijima, Rastogi, Keller 1992; Tsubakihara, Nakamura, Yasuniwa 1996; de Langen, Prins 1999; Heck, Hugel, Iijima, Strobl 2000).

Pour notre part, nous opterons pour une démarche microstructurale similaire à celle que Glotin et Mandelkern ont adoptée il y a quelques années (Glotin, Mandelkern 1982), en tentant de comprendre si l'existence de ces bandes CH₂ n'est pas liée à des différences d'environnement de structure, en particulier des contraintes mécaniques au sein des lamelles cristallines. En effet, trop peu d'études font le lien avec une attribution microstructurale de ces bandes, d'autant que la spectroscopie Raman est très sensible à l'environnement des microstructures dont l'état de contrainte mécanique.

III.3.1 HYPOTHESES FORMULEES

Pour aborder cette démarche, nous formulons quelques hypothèses. Tout d'abord, résolvons la question de la résonance de Fermi. Le résultat de la Figure III.22 ainsi que

l'étude de Strobl et Hagedorn (Strobl, Hagedorn 1978) montre que l'intensité de la bande à 1416 cm^{-1} est indépendante de la température, la position des bandes varie et les trois bandes (A, B, C) ne sont pas symétriques. Cela ne peut donc être attribuable à l'apparition d'une résonance de Fermi à cette fréquence comme cela a pu être plusieurs fois proposé par le passé (Gall, Hendra, Peacock, Cudby, Willis 1972; Hendra, Jobic, Marsden, Bloor 1977). Détaillons à présent les hypothèses que nous formulons.

III.3.1.1 1^{ère} hypothèse : Attribution mécanique

Considérons uniquement la zone spectrale relative aux bandes de déformation angulaire des groupements CH_2 à température ambiante que nous déconvoluons en quatre bandes selon l'approche de la bibliographie (Boerio, Koenig 1970; Pigeon, Prud'Homme, Pezolet 1991). La première est une fonction gaussienne afin de rendre compte de la vibration de ces bandes au sein de la phase amorphe. Nous la représentons sur la Figure III.23 par un tracé en pointillés et notée a- CH_2 . Ensuite, il s'agit de trois bandes relatives à la phase cristalline (c- CH_2 sur la Figure III.23), donc déconvoluées par des fonctions lorentziennes. Pour cette attribution, nous considérons l'approche mécanique où les liaisons ne subissant pas de contrainte dans la phase cristalline telle que cela peut être le cas dans la phase amorphe, ont une position Raman donnée (1432 cm^{-1}), qui correspond à une bande appelée neutre, représentée en bleu et notée A sur la Figure III.23. Alors, une bande similaire à plus basse fréquence (1411 cm^{-1}) représenterait une même liaison sous élancement ou traction (représentée en vert et notée B sur la Figure III.23) alors qu'une bande à plus haute fréquence (1460 cm^{-1}) correspondrait à cette bande subissant une compression (représentée en rouge et notée C sur la Figure III.23). Les travaux de Colombaro pour ce type d'approche sont nombreux (Colombaro 2002, 2008).

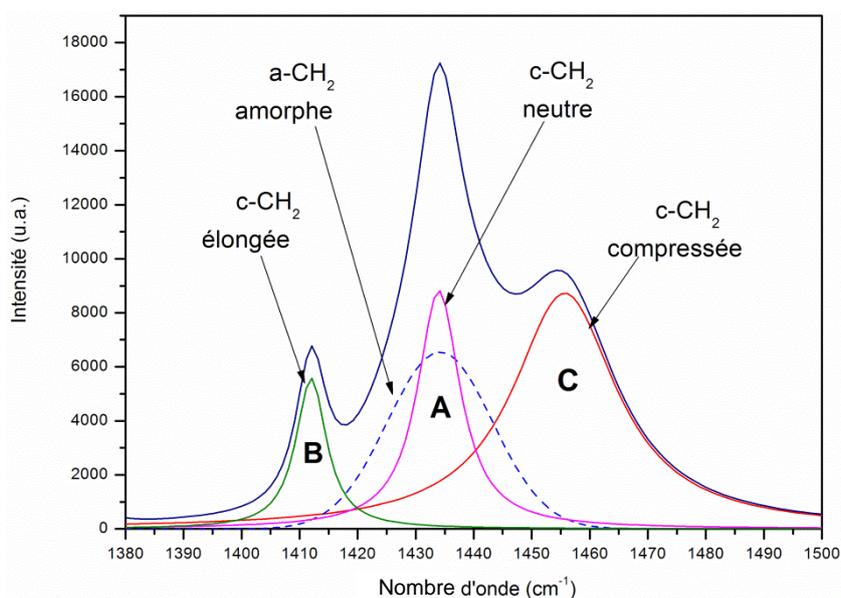


Figure III.23: Déconvolution et notation des bandes CH_2 à température ambiante.

III.3.1.2 2^{ème} hypothèse : Invariance de la cristallinité

L'autre hypothèse que nous émettons est qu'en première approche, l'aire de la bande amorphe ne varie pas d'un grade à l'autre. En effet, d'après le tableau II.1, le taux de cristallinité varie peu d'un grade à l'autre (4 %) donc la proportion entre la phase cristalline et la phase amorphe reste constante tout comme l'intensité des pics qui représentent ces deux phases. Ainsi, nous considérons que la fonction gaussienne des CH₂ reste inchangée quel que soit le grade (aire, intensité,...) et que par conséquent les trois bandes cristallines pourront être comparées entre elles d'un grade à l'autre.

III.3.1.3 3^{ème} hypothèse : Invariance de la masse molaire

La dernière hypothèse est relative à la microstructure même du PEBD. Comme nous l'avons vu au chapitre II, la distribution massique des grades autoclave comme tubulaire varie peu d'un grade à l'autre mais varie selon le procédé de synthèse choisi. Donc, la masse molaire varie peu selon le grade considéré à Carling. En terme de microstructure, la relation I.20 montre que la masse molaire est proportionnelle à la longue période L_p donc il vient que la longue période est, en première approximation, invariante selon le grade autoclave. Cette hypothèse est confirmée par la bibliographie (Etienne, Laurent 2002).

Nous avons par conséquent trois familles de bandes Raman, selon leur état de contraintes dans la phase cristalline dont nous allons voir la localisation, la proportion relative d'un grade à l'autre et comment cela s'explique.

III.3.2 REPARTITION DES CH₂ SELON LA MICROSTRUCTURE ET LES GRADES

III.3.2.1 Nouvelle attribution des CH₂ par la microstructure

L'attribution qui est proposée dans ces travaux de thèse est Figure III.24.

Selon leur position le long de la lamelle cristalline, les liaisons CH₂ situées dans un plan transversal au squelette C-C se retrouvent sollicitées différemment. Ainsi, les liaisons au cœur de la lamelle subissent des contraintes de compressions compte-tenu du volume disponible au sein de la structure et aux fortes interactions de Van der Waals qui y règnent. A l'inverse, en périphérie, les liaisons CH₂ ne subissent aucune compression de ce genre mais davantage une traction puisqu'elles sont soumises à l'interaction avec la phase amorphe environnante. La situation intermédiaire correspond aux liaisons ne subissant en moyenne aucune contrainte.

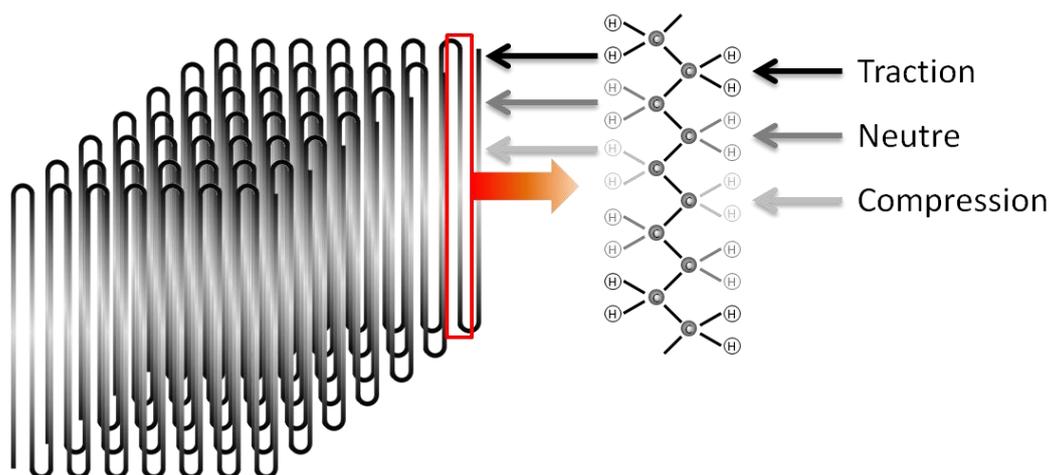


Figure III.24: Représentation des familles de CH_2 selon la structure lamellaire du PEBD.

Si on se penche sur l'intensité de ces bandes et leur largeur à mi-hauteur, cela coïncide avec l'attribution précédente puisque l'état de compression sur les liaisons CH_2 concerne beaucoup plus de liaisons que l'état d'élongation et de neutralité. Cela ne concerne dans un cas que la périphérie et dans l'autre cas, un état d'équilibre valable que pour quelques liaisons consécutives. La largeur à mi-hauteur traduit le désordre structural, comme présentée au chapitre I, ainsi son augmentation vers le cœur de la lamelle traduit effectivement la multitude de forces d'interactions présentes au cœur entre chaque groupement CH_2 .

Une autre représentation de cette attribution des bandes CH_2 est donnée à la Figure III.25 où le confinement à cœur et l'extension en surface sont mis en avant.

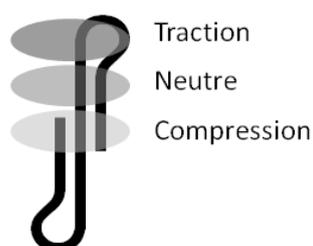


Figure III.25: Autre représentation schématique de la position des trois familles de liaisons CH_2 (le trait noir représente le squelette carboné, les liaisons CH_2 y sont perpendiculaires).

III.3.2.2 Evolution des familles de CH_2 selon les grades

Ayant établi cette attribution microstructurale sur certaines hypothèses, détaillons celle-ci selon les différents grades de Carling afin de suivre leur évolution et expliquer par ailleurs l'attribution défendue dans ce travail de thèse au moyen de techniques de corrélation.

La Figure III.26 illustre l'évolution de ces familles de liaisons CH₂ en fonction des différents grades.

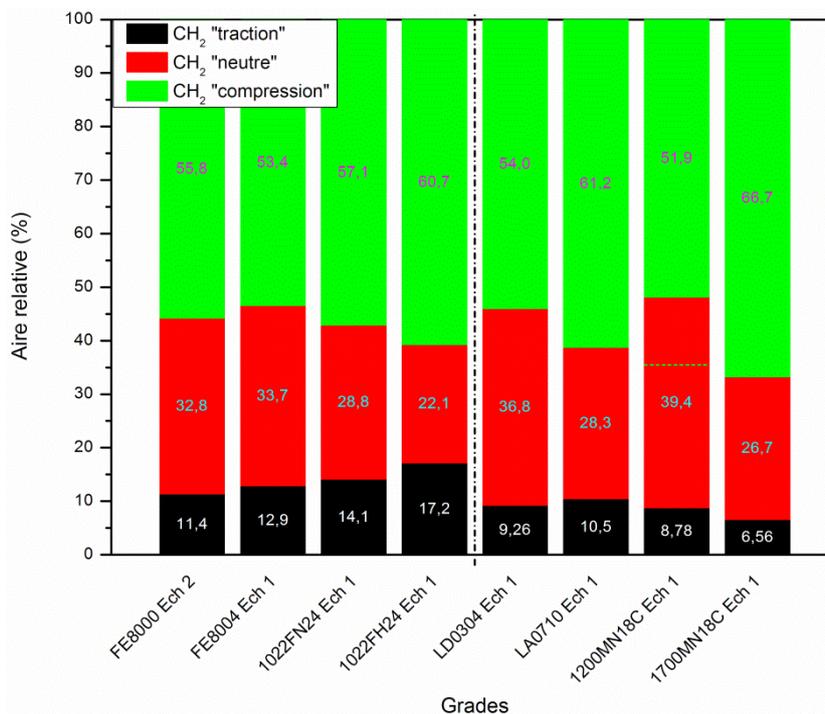


Figure III.26: Evolution relative de la proportion des familles de liaisons CH₂ en fonction des différents grades.

III.3.2.2.1 Interprétation en termes d'indice de fluidité

Globalement en termes d'indice de fluidité (c.à.d. selon l'axe X croissant), la tendance montre une augmentation de la proportion de bandes en compression au détriment des bandes représentant la zone neutre et la zone en traction.

Mais il s'agit d'une tendance et il va de soi que le graphique ne peut pas être interprété linéairement en termes d'indice de fluidité, du grade FE8000 au grade 1700MN18C. Il nous faut séparer le résultat en deux parties (trait discontinu sur la figure). Les grades pour applications film à gauche d'une part (grades FE8000/4 et 1022FN/H24) et d'autre part, à droite, les grades de laminage et moulage (LD0304, LA0710, 1200MN18C et 1700MN18C).

Cette distinction de familles selon l'application correspond aussi au type d'agent de transfert utilisé. Les grades pour les applications film sont produits avec du propylène alors que les autres grades sont produits avec du butane.

Une remarque doit enfin être apportée au résultat de la Figure III.26, portant sur la précision de celui-ci. Bien que la méthode classique de déconvolution que nous avons employée ait été reproduite scrupuleusement d'un spectre à l'autre en partant de mêmes fonctions gaussiennes et lorentziennes, il n'en reste pas moins que lors du calcul de déconvolution par le logiciel Fityk, une erreur peut se produire lorsque deux bandes de même type sont

proches l'une de l'autre en position et en aire. Ce fut le cas pour la bande en compression et la bande neutre de l'échantillon 1 du grade 1200MN18C. La proportion entre ces deux familles n'est pas correcte telle qu'elle est représentée dans ce rapport à la Figure III.26 et cette déconvolution aurait méritée plus d'attention afin de coller mieux au résultat (pointillés suggérées). Toutefois, dans une logique de développement d'un capteur Raman pour le contrôle de production de PEBD, cette démarche ne pouvait être envisagée et nous considérerons pour la suite du raisonnement ces points comme aberrants.

III.3.2.2.2 Interprétation des grades « film »

Si on considère à présent uniquement la première catégorie (les grades pour applications « film »), on note une augmentation des bandes CH₂ en traction et en compression, plus on se déplace sur la droite du graphique au détriment de la zone neutre des CH₂. Si l'on considère d'autres paramètres de la synthèse de ces grades, hormis la viscosité très proche (0,8 et 2,3 g/10min en moyenne), nous remarquons l'influence de la pression de réaction et de la présence des additifs.

III.3.2.2.2.1 ADDITIFS ET INTERPHASE

Les additifs introduits dans les grades FE8004 et 1022FH24 ont une action sur la proportion d'interphase comme nous l'avons découvert dans les résultats d'AED précédemment. En effet, l'interphase, encore appelée mésophase, est le couplage des lamelles amorphes et cristallines comme nous l'avons présenté au chapitre I. Par conséquent, il s'agit des zones de repliements des lamelles, ce qui correspond à la zone de traction définie précédemment. En faisant cette correspondance, nous confirmons ici par ces résultats de spectroscopie Raman que plus la concentration en additifs est élevée et plus la proportion d'interphase est importante (famille de CH₂ en traction). L'agent glissant tout particulièrement est responsable de ce résultat car l'effet de lubrification qu'il apporte entre les phases cristallines et amorphes favorise le rapprochement de ces phases et leur interaction.

III.3.2.2.2.2 PRESSION REACTIONNELLE ET INTERPHASE

La pression réactionnelle est aussi un facteur prépondérant dans l'explication de ce résultat. Selon les fiches de profil de production de ces quatre grades, les grades FE8000/4 sont produits à une pression de 1970 bars alors que les grades 1022FN/H24 sont produits à 2000 bars environ. L'augmentation de la pression entraîne un rapprochement des chaînes et des phases cristallines et amorphes donc une augmentation de l'interphase.

III.3.2.2.3 Interprétation des grades « laminage et moulage »

En considérant les autres familles de grades (laminage et moulage), l'évolution de la proportion des familles de CH₂ est un peu différente puisque l'augmentation des bandes CH₂

en compression, plus on se déplace sur la droite du graphique, se fait au détriment globalement des zones neutre et en traction des CH_2 . Pour ces grades, aucun additif n'est présent et c'est uniquement l'influence de la pression réactionnelle qui explique l'évolution constatée. La Figure III.30, présentée dans les conclusions de cette étude le montre bien.

Revenons à l'aspect mécanique de cette étude et pour confirmer nos résultats, intéressons nous à la longueur des lamelles cristallines et amorphes. N'y aurait-il pas un lien entre ces états de contrainte et la longueur des lamelles car plus un matériau est fluide et plus la liberté de ses chaînes est grande. Or, la phase possédant le plus de liberté est la phase amorphe et, une phase amorphe libre est une phase en extension, occupant plus de volume au détriment de la phase cristalline qui subit une compression. Or, notre hypothèse est que la longue période L_p est constante d'un grade à un autre, on aurait alors la longueur des lamelles cristallines L_c qui diminuerait plus le grade est fluide et la longueur des lamelles amorphes L_a varierait en sens inverse.

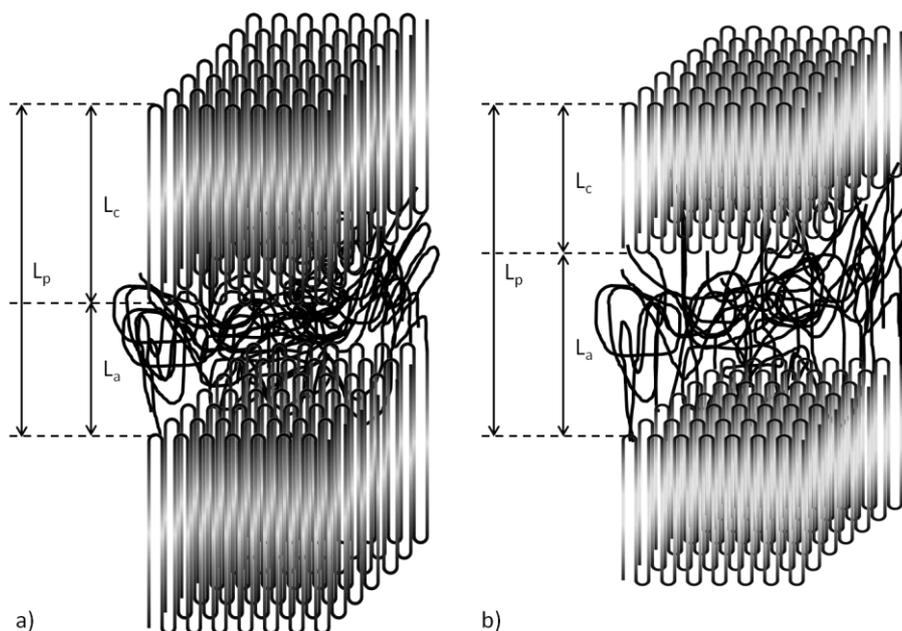


Figure III.27: Représentation schématique des longueurs des lamelles cristallines et amorphes pour :
(a) un grade visqueux et (b) un grade fluide.

Sur cette Figure III.27, les conséquences de cette variation de longueurs sont représentées par le dégradé plus ou moins marqué des familles de CH_2 au sein de la lamelle cristalline. L'augmentation des contraintes de compression se traduit par une augmentation de la proportion des CH_2 en compression (en gris clair sur la figure), au détriment des autres familles de CH_2 . Pour confirmer cette interprétation microstructurale en accord avec nos résultats Raman de la Figure III.26, reprenons les résultats d'AED et complétons avec des données de DRX.

III.3.3 CORRELATION AVEC LA TAILLE DES LAMELLES CRISTALLINES

III.3.3.1 Approche par AED

La relation de Gibbs-Thomson, rappelée au chapitre I (équation I.29), permet de déterminer la taille des lamelles cristallines L_c à partir de la température de fusion de la lamelle obtenue par AED. Nous allons considérer la température de fusion définie auparavant comme le maximum du pic endothermique de fusion du PEBD. Cela correspondra alors à la longueur des lamelles cristallines les plus nombreuses et pourra être comparée sur chacun des grades.

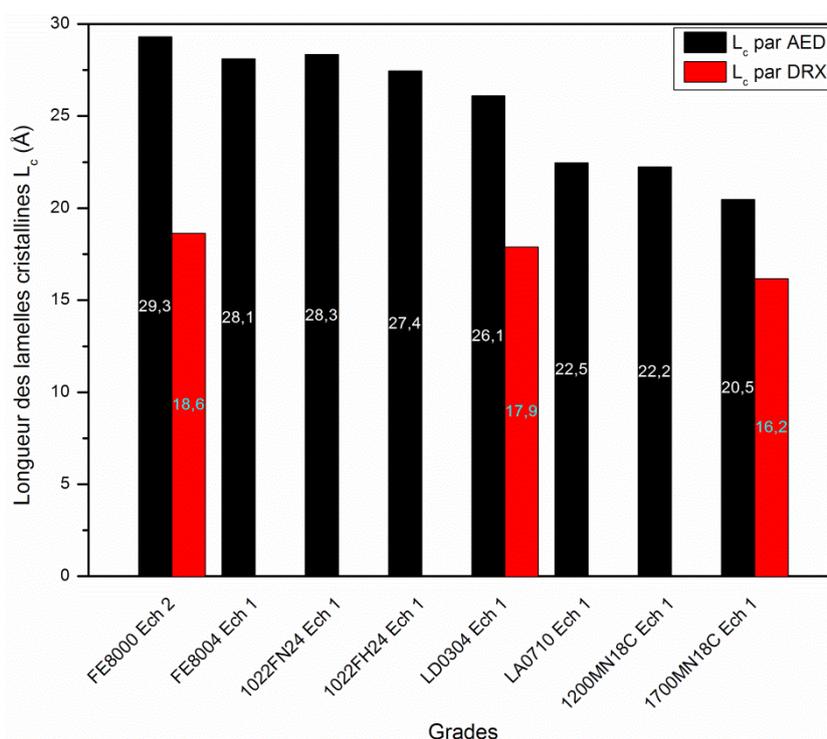


Figure III.28: Détermination de la longueur des lamelles cristallines L_c par AED et DRX.

Le constat est une diminution de la taille des lamelles cristallines des grades les plus visqueux (à gauche sur la Figure III.28) vers les grades les plus fluides (à droite). Ceci valide par conséquent les observations et interprétations effectuées auparavant vis-à-vis de la structure du PEBD.

Ainsi, lorsque la viscosité diminue (indice de fluidité qui augmente), la longueur des lamelles cristallines diminue ce qui provoque l'expansion de la phase amorphe et davantage d'interactions et de connections entre les deux phases amorphe et cristalline. Ces interactions se traduisent par un état général de compression des lamelles cristallines impliquant une proportion de liaisons CH_2 en compression plus importante au détriment des liaisons CH_2 présentes à la périphérie, aux ancrages des lamelles cristallines, qui subissent moins de traction. L'interphase est donc moins développée pour les grades fluides tels que

le 1700MN18C. Ses conditions de synthèse (pression réactionnelle plus faible et absence d'additifs) expliquent finalement ce résultat.

III.3.3.1 Approche par DRX

Nous confirmons la tendance observée sur la longueur des lamelles cristallines par le calcul via les résultats WAXS et SAXS en DRX. La longue période L_p peut être mesurée par SAXS par la relation III.1 développée par Guinier (Fournet, Guinier 1950) et la correction de Lorentz, équation III.2, à apporter à cette relation dans le cadre d'un polymère semi-cristallin (Cser 2001) :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (\text{III.1})$$

$$L_p = \frac{2\pi}{q} \quad (\text{III.2})$$

avec q : vecteur d'onde dans l'espace réciproque

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident (0,1542 nm)

θ : le demi-angle de diffraction.

D'autre part, les résultats WAXS permettent de calculer le taux de cristallinité χ_c via la relation I.27 de Debye-Scherrer pour les raies indexées du PE (Khanna, Turi, Taylor, Vickroy, Abbott 1985; Baker, Windle 2001; Calafati Moyses, Machado 2002), présentée au chapitre I. Enfin, il suffit de déterminer la longueur des lamelles cristallines L_c par cette relation :

$$L_c = \chi_c \times L_p \quad (\text{III.3})$$

Pour tenir compte de la correction de Lorentz, nous optons pour la représentation de Kratky (Kratky 1966) en Figure III.29b. Les résultats WAXS (Figure III.29a) ont été obtenus sur deux appareils différents, l'un à l'IUT de Forbach et l'autre à l'École des Mines de Nancy, quand aux résultats SAXS (Figure III.29b), ils proviennent uniquement du deuxième appareil.

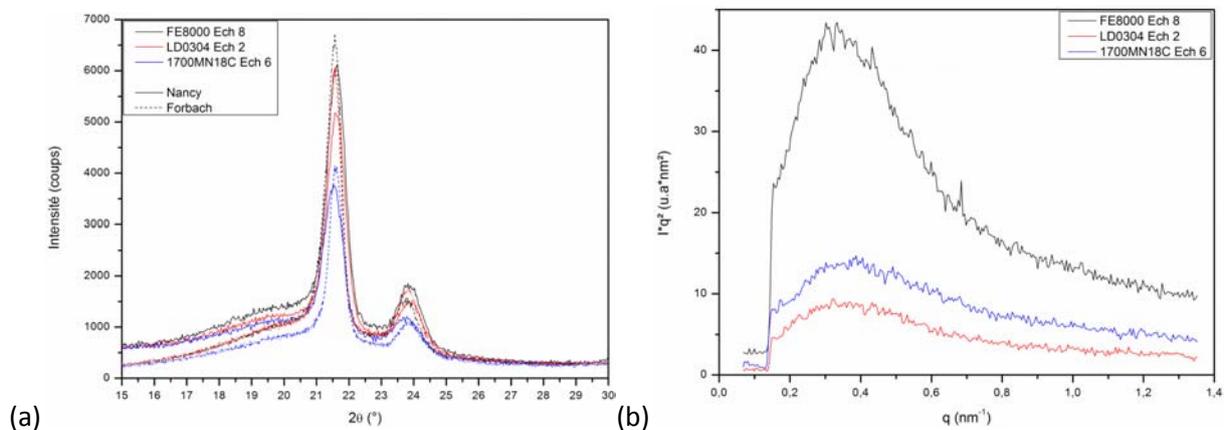


Figure III.29: (a) Diffractogrammes WAXS de trois grades de PEBD sur deux appareils différents, (b) représentation de Kratky avec la correction de Lorentz des signaux SAXS des trois grades.

Le résultat du calcul de la longueur de lamelle cristalline est présenté à la Figure III.28. On confirme que l'on a une surestimation de cette valeur par l'AED, comme nous l'avons évoqué au chapitre I, toutefois l'évolution est conforme à l'attribution microstructurale des CH₂ que nous proposons dans ce travail de thèse.

III.3.4 CONCLUSIONS DE L'ETUDE

L'étude qui vient d'être présentée dans cette fin de chapitre, concernant l'attribution microstructurale des bandes de vibration en flexion des liaisons CH₂, apporte une nouvelle approche de l'existence de ces bandes dans la bibliographie. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication à *International Journal of Spectroscopy*.

L'attribution, que nous proposons sur la Figure III.23, a pu être confirmé par la détermination de la longueur des lamelles cristallines pour chacun des grades et par les effets mécaniques que cela engendre sur les lamelles. D'autre part, comme en préambule de cette étude avec le comportement thermique du PEBD, nous sommes en mesure d'identifier un grade par la comparaison de l'aire des bandes CH₂ étudiées. Toute cette approche repose sur la propriété que possède la spectroscopie Raman d'être très sensible à l'environnement chimique, en particulier l'état de contrainte, mais également les longueurs et les angles des groupements CH₂. En effet, une autre interprétation des familles de CH₂ est possible en considérant ces paramètres structuraux. Toutefois, l'état de contrainte est aussi visible par le décalage en fréquence que l'on observe à la Figure III.22. Lorsque la température augmente, les contraintes présentes à température ambiante se relâchent jusqu'à complète disparition lorsque le polymère passe à l'état fondu. A l'inverse, plus la température diminue et plus les contraintes sont importantes, la mobilité des chaînes se trouvant réduites.

La notion d'interphase s'est faite très présente dans cette étude car elle suscite aujourd'hui beaucoup d'interrogations et fut déjà évoquée lors d'études précédentes de ces bandes. Ici, nous avons cherché à comprendre ce qui pouvait expliquer sa présence en plus ou moins grande quantité selon les grades de PEBD de Carling. Trois paramètres se sont révélés intéressants à savoir, la présence d'additifs dans certains grades, le type d'agent de transfert et la pression réactionnelle. En quantité suffisamment importante (au-delà de 750 ppm), l'agent glissant et l'agent anti-bloc favorisent son apparition lors de la cristallisation du PEBD en filière de l'extrudeuse de production. Le type d'agent télogène ou agent de transfert est aussi très influent sur le développement de la mésophase. Selon qu'il s'agisse de propylène pour les grades à applications « film » ou de butane pour les autres, la mésophase évolue sensiblement. Dans les applications « film », une des propriétés recherchées est une bonne résistance mécanique afin de supporter des conditions de mise en œuvre de plus en plus sévères (contrainte à la rupture d'environ 20 à 30 MPa contre 10 MPa environ pour les autres grades (cf. tableau II.3). Cela confirme l'observation que nous faisons sur l'interphase puisque les grades avec propylène ont un taux de 15 à 20 % d'interphase contre 5 à 10 %

pour les autres grades. Or, c'est l'interphase qui assure la cohésion de la matière, c'est-à-dire le lien entre la phase amorphe et la phase cristalline, donc elle est directement responsable des propriétés mécaniques de ces grades. Au-delà de l'indice de fluidité qu'il est nécessaire de diminuer pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques (cf. tableau II.3), la pression réactionnelle est un paramètre beaucoup plus influent. Nous avons donc cherché à établir une loi qui relie le taux d'interphase à la pression réactionnelle (Figure III.30).

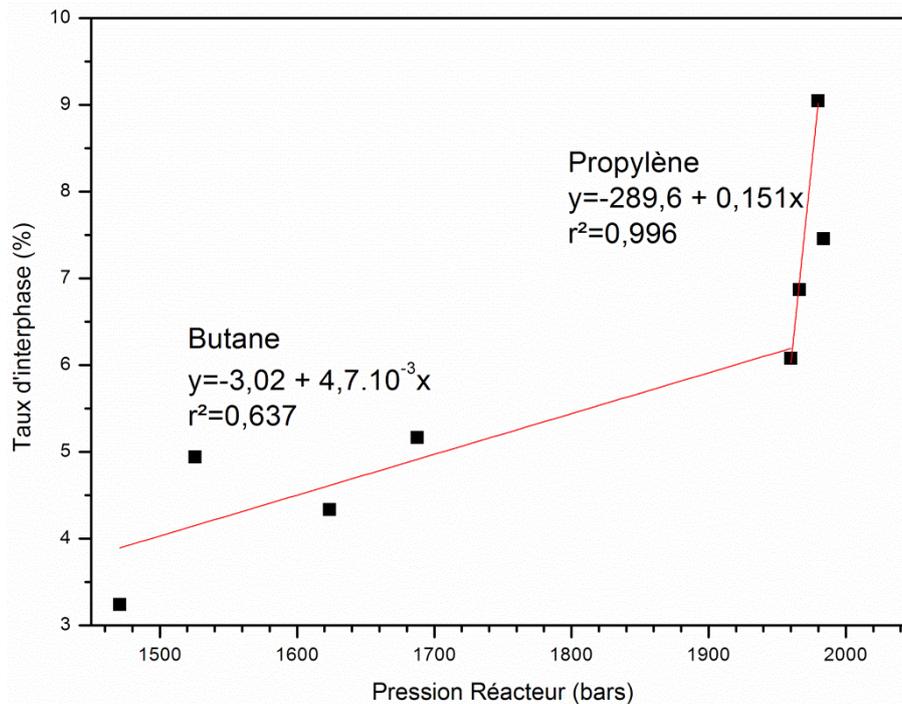


Figure III.30: Prédiction du taux d'interphase en fonction de la pression réactionnelle par Raman.

Ainsi, on distingue deux ensembles de points sur la Figure III.30, consécutifs aux deux types d'agent de transfert en présence. Nous proposons deux lois linéaires dont les expressions sont indiquées sur cette même figure.

III.4 BILAN DE L'APPROCHE EXPLORATOIRE DU PEBD

Ce chapitre est la base de toute l'étude qui va suivre dans ces pages car il s'agissait ici de bien comprendre le matériau par la spectroscopie Raman principalement.

Dans une première partie, nous avons exploré la signature Raman du PEBD et de tous les produits entrant dans sa composition, dans son élaboration ou encore potentiellement en contact avec lui durant sa synthèse industrielle par procédé autoclave à Carling.

L'ensemble de ces analyses a été effectué à température ambiante mais pour en savoir plus sur le comportement thermique du PEBD, l'étude a été étendue sur une large plage de température.

Outre la température de fusion, cristallisation et vitreuse classiquement étudiée par AED, d'autres transitions sont apparues par l'AED et surtout par spectroscopie Raman. La conjugaison de ces températures de transition permet de distinguer de manière aisée les différents grades de Carling. Des interprétations mécaniques et structurelles comme la notion d'interphase ont été développées.

De plus, cette étude a permis de mettre en évidence qu'une simple analyse Raman à température ambiante permet de distinguer les différentes familles de produits, à savoir les grades pour les applications « film », des grades de « laminage » et des grades de « moulage ».

Au-delà de ce premier résultat de thèse dans l'approche d'un contrôle avancé de PEBD, le lien entre un spectre Raman et la microstructure du PEBD qu'il représente se devait d'être revue et corrigée en intégrant la notion d'interphase afin d'évoluer dans ce travail de recherche.

C'est au travers des bandes de flexion des liaisons CH_2 , que nous avons abordé la question en formulant une nouvelle attribution de ces bandes en liaison avec la structure semi-cristalline du matériau sous forme de lamelles. Le raisonnement basé sur des considérations d'environnement de structure, en particulier les contraintes mécaniques auxquelles la spectroscopie Raman est sensible, a permis de montrer d'une part qu'il est possible de distinguer tous les grades, et d'autre part, que l'état de contrainte qui évolue selon la température peut être relié à la notion de longueur de lamelles et d'interphase. Trois paramètres ont été alors invoqués pour expliquer l'existence de cette phase de cohésion, intermédiaire entre la phase amorphe et cristalline, à savoir la présence d'additifs, le type d'agent de transfert et enfin la pression réactionnelle. Pour cette dernière, nous proposons une loi qui permet de relier ce paramètre directement au taux d'interphase par un simple spectre Raman acquis en quelques secondes à température ambiante sans détruire le moindre granulé.

Cette notion d'interphase restera notre fil conducteur pour la suite de ce mémoire de thèse. Nous tenterons d'y faire référence afin d'expliquer les phénomènes étudiés et en particulier les défauts de production dont nous allons voir à présent comment leur étude a été menée.

CHAPITRE IV : IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DES DEFAUTS DE PRODUCTION DU PEBD

Avant propos.....	192
IV.1 Approche globale et statistique des défauts de production du PEBD.....	193
IV.1.1 Echantillons et mode opératoire.....	193
IV.1.1.1 Synthèse statistique annuelle des défauts.....	194
IV.1.1.1.1 Approche globale.....	194
IV.1.1.1.2 Approche par grades.....	195
IV.1.1.1.3 Choix du sac étalon.....	196
IV.1.1.2 Protocole opératoire.....	196
IV.1.1.2.1 Echantillonnage.....	196
IV.1.1.2.2 Spectrométrie Raman et chimiométrie.....	197
IV.1.2 Distinction des quartiles de défauts.....	198
IV.1.2.1 Invariance de l'indice de fluidité.....	198
IV.1.2.2 Spectroscopie Raman et ACP.....	199
IV.1.2.2.1 Spectres prétraités.....	199
IV.1.2.2.2 Scores.....	201
IV.1.2.2.3 Facteurs.....	203
IV.1.3 Comparaison entre grades.....	205
IV.1.3.1 Facteurs des grades « film ».....	205
IV.1.3.2 Scores des grades « film ».....	206
IV.1.4 Prédiction des défauts S1 par PLS.....	208
IV.1.4.1 Grade FE8000.....	208
IV.1.4.2 Grade 1700MN18C.....	209
IV.1.5 Essai de répétabilité.....	212
IV.1.6 Conclusions de l'étude statistique des défauts.....	213
IV.2 Défauts de relargage.....	215
IV.2.1 Sources du défaut.....	215
IV.2.1.1 Mécanisme théorique de formation du défaut.....	215
IV.2.1.2 Standard de transition industriel.....	216
IV.2.2 Suivi de transitions par spectroscopie Raman.....	218
IV.2.2.1 Reproduction de transitions sur extrudeuse.....	218
IV.2.2.1.1 Protocole opératoire.....	218
IV.2.2.1.2 Spectroscopie Raman et ACP.....	219
IV.2.2.1.2.1 Spectres prétraités.....	219

IV.2.2.1.2.2	Scores.....	220
IV.2.2.1.2.3	Facteurs	221
IV.2.2.1.1	Suivi du nombre de défauts par le dispositif Brabender.....	224
IV.2.2.2	Suivi d'une transition en ligne LD0304 – LA0710	226
IV.2.2.2.1	Suivi de la transition par le contrôle continu	226
IV.2.2.2.1.1	Indice de fluidité	226
IV.2.2.2.1.2	Transparence et défauts.....	229
IV.2.2.2.2	Montage expérimental et rappel des étapes de la transition.....	230
IV.2.2.2.3	Spectroscopie Raman et ACP	231
IV.2.2.2.3.1	Scores.....	232
IV.2.2.2.3.2	Facteurs	234
IV.2.3	Confirmation des défauts par microscopie	235
IV.2.3.1	Etude de mélanges de grades	236
IV.2.3.2	Etude de la transition en ligne.....	237
IV.2.4	Conclusions de l'étude.....	238
IV.3	Défauts de réticulation	240
IV.3.1	Sources et synthèse du défaut	240
IV.3.1.1	Sources industrielles du défaut	240
IV.3.1.2	Synthèse en laboratoire du défaut.....	241
IV.3.2	Analyses du défaut	243
IV.3.2.1	Observations par la méthode de contrôle interne des gels réticulés.	243
IV.3.2.2	Analyses par ATR-IRTF et PLS	244
IV.3.2.2.1	Spectres prétraités.....	244
IV.3.2.2.2	Résultat de prédiction.....	245
IV.3.2.2.3	Facteurs.....	246
IV.3.2.3	Cartographie par spectroscopie Raman d'un défaut	248
IV.3.3	Conclusions de l'étude et conséquences du défaut.....	250
IV.4	Défauts d'oxydation.....	251
IV.4.1	Sources du défaut.....	251
IV.4.1.1	Conditions nécessaires	252
IV.4.1.2	Zones du procédé concernées.....	252
IV.4.1.2.1	Le réacteur et le séparateur.....	253
IV.4.1.2.2	Les trémies	253
IV.4.1.2.3	L'extrudeuse.....	253
IV.4.2	Protocoles de synthèse et de caractérisations.....	254
IV.4.2.1	Protocole de synthèse des défauts	254
IV.4.2.1.1	Galettes de PE oxydées	254
IV.4.2.1.2	Disques de PE oxydés	255
IV.4.2.2	Protocole de caractérisation des défauts.....	256
IV.4.2.2.1	Spectroscopie Raman.....	256
IV.4.2.2.2	Spectroscopie infrarouge	257
IV.4.2.2.3	Diffraction des rayons X	257
IV.4.2.2.4	Analyse Enthalpique Différentielle.....	257
IV.4.2.2.5	Essais de traction.....	258
IV.4.3	Hypothèses et résultats primaires.....	259

IV.4.3.1	Hypothèses	259
IV.4.3.2	Evolution de la cristallinité avec l'oxydation	261
IV.4.3.3	Evolution de la masse volumique	262
IV.4.3.4	Evolution des propriétés mécaniques	264
IV.4.4	Modèles de prédiction du degré d'oxydation	265
IV.4.4.1	Spectroscopie infrarouge	265
IV.4.4.2	Spectroscopie Raman	268
IV.4.4.3	Modèles de prédiction primaires	270
IV.4.4.3.1	Modèle de prédiction de la profondeur d'oxydation	270
IV.4.4.3.2	Modèle de prédiction de l'ester index	272
IV.4.4.4	Relations de corrélation avec le temps d'oxydation	273
IV.4.4.4.1	Relation entre profondeur et temps d'oxydation	273
IV.4.4.4.2	Relation entre ester index et temps d'oxydation	274
IV.4.4.5	Modèles finaux de prédiction du temps d'oxydation	275
IV.4.4.5.1	Facteurs	276
IV.4.4.5.2	Scores et interphase	279
IV.4.5	Mécanisme d'oxydation à l'état visqueux	280
IV.4.5.1	Mécanisme chimique d'oxydation du PEBD visqueux	281
IV.4.5.2	Mécanisme général de l'oxydation du PEBD visqueux	282
IV.4.6	Applications, conclusions et perspectives de l'étude	283
IV.4.6.1	Applications des modèles en ligne	284
IV.4.6.1.1	Etude de granulés	284
IV.4.6.1.2	Cartographie d'un film	284
IV.4.6.2	Conséquences du défaut et conclusion de l'étude	285
IV.4.6.3	Perspectives de l'étude	286
IV.5	Retour sur le chapitre	288

AVANT PROPOS...

Un des enjeux majeurs de ces travaux de thèse est la détermination et la quantification des défauts de production qui peuvent survenir durant la production de PEBD sur le site de Carling. Ce n'est d'ailleurs pas un problème spécifique à l'usine de production de Carling car tous les producteurs, quel que soit le mode de synthèse, y sont confrontés. L'enjeu de ce travail a donc une portée bien plus importante que le simple sujet de thèse. Nous nous restreignons ici aux défauts de production de l'usine de Carling, par un procédé haute-pression, dit autoclave et uniquement au PEBD sachant que les copolymères Ethylène Dérivés Acrylates (EDA) produits à Carling également présentent des défauts spécifiques. Précisons en quelques chiffres que sur près de 80 000 tonnes de PEBD produit en 2011, plus de 1 600 tonnes ont été déclassées lors de transitions de grades, 200 tonnes pour des pertes en cours de production et plus de 1 000 tonnes lors des redémarrages de la ligne. Tous ces produits ont été déclassés essentiellement pour un problème de défauts qu'ils présentaient (relargage pour les premiers, crises diverses de défauts pour les seconds et oxydation pour les troisièmes).

Le suivi du nombre de réclamations montre aussi l'importance du contrôle des défauts de production. Une des sources de réclamations assez récurrent, qui ne sera pas étudié dans ce chapitre, est la teneur en eau du PEBD. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, cela est davantage lié aux conditionnements et aux expéditions des granulés de PEBD mais cela peut être aussi parfois lié au procédé. Le graphique de la Figure IV.1 illustre la répartition des réclamations pour 1000 livraisons selon les années dont celles générant chez le client des défauts de mise en œuvre imputables aux produits (non barrées).

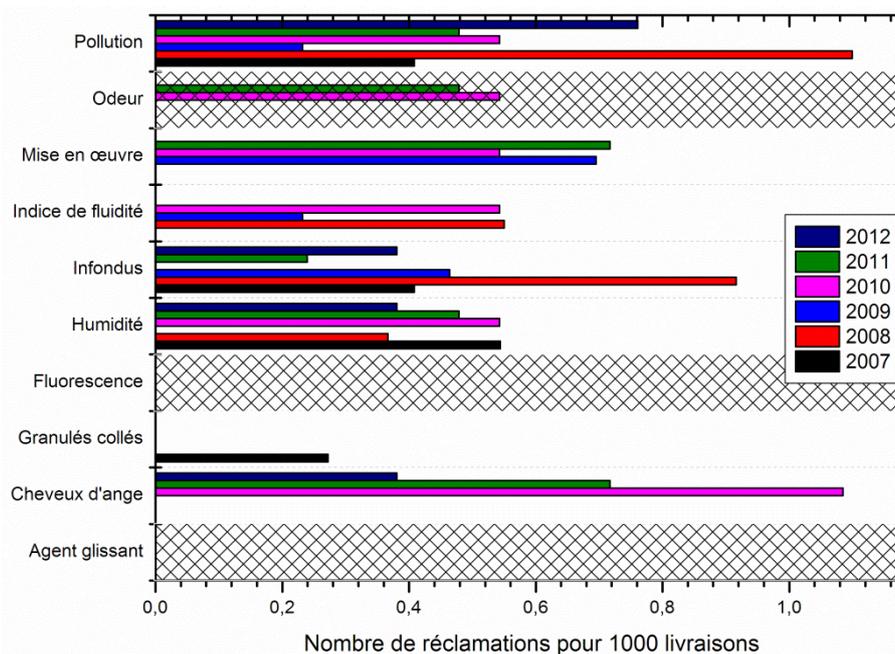


Figure IV.1 : Répartition des réclamations de clients pour des causes liées au PEBD.

Les pollutions sont une source importante de défauts mais leurs origines peuvent être très variées. En revanche, les réclamations pour infondus sont liées très souvent à des mélanges de grades ou relargages dont ces travaux de thèse ont pour but de diminuer. Globalement, diminuer le nombre total de réclamations imputables au produit est donc un véritable enjeu de ces travaux de thèse.

Pour aborder ce chapitre, nous optons dans un premier temps par une approche globale et statistique en lien direct avec la mesure effectuée sur film par caméra analogique. Nous montrerons comment la spectroscopie Raman associée à la chimiométrie permet de réaliser cette approche globale sur granulés, sans la moindre transformation de matière. Ensuite nous rentrerons dans le détail des défauts que nous avons présentés au chapitre I. A chaque fois, l'utilisation combinée de la spectroscopie Raman, de la chimiométrie (ACP, PLS) et l'approche statistique classique permettent d'apporter, outre la qualification du défaut, à la fois une meilleure connaissance d'un point de vue théorique, en faisant le lien régulièrement avec la notion d'interphase mais aussi d'un point de vue quantitatif. L'occurrence, la sévérité et les conséquences du défaut en termes de production et chez les clients seront aussi évoquées.

IV.1 APPROCHE GLOBALE ET STATISTIQUE DES DEFAUTS DE PRODUCTION DU PEBD

Cette première approche du chapitre IV a pour objectif de montrer si la spectroscopie Raman et la chimiométrie pourraient être les outils de demain pour classer la production de PEBD en termes de défauts, comme cela se fait aujourd'hui par le dispositif Brabender implanté au laboratoire de contrôle. Rappelons que ce dispositif est vieillissant, lourd de maintenance, nécessitant la transformation de matières plastiques (coûts de matière et d'énergie, temps d'analyse), ce qui confère au couple spectroscopie Raman et chimiométrie des atouts. De plus, nous verrons dans ce chapitre qu'au-delà de cette mesure, un capteur Raman en ligne serait capable de qualifier le type de défaut, ce que très peu de machines sont capables de faire aujourd'hui de la sorte.

IV.1.1 ÉCHANTILLONS ET MODE OPERATOIRE

Pour mener à bien cette étude statistique, le choix des échantillons est primordial. En effet, il s'agit de montrer la capabilité de la méthode Raman pour effectuer une analyse aujourd'hui maîtrisée et archivée depuis de nombreuses années et très suivie en particulier ces quatre dernières années. Nous limiterons l'étude aux spécifications client de première

qualité commerciale. Les produits en dehors de cette gamme (classés OG pour Over Grade) ne seront pas étudiés.

IV.1.1.1 Synthèse statistique annuelle des défauts

IV.1.1.1.1 Approche globale

Nous devons donc vérifier dans un premier temps que la méthodologie, que nous allons proposer au travers de ce travail de thèse permet de distinguer les extrema de production en termes de défauts, relevés annuellement. Il est à noter que le dispositif actuel donne les valeurs des quatre classes de défauts, définis au chapitre II, calculées en particules/m² toutes les deux minutes. Afin de traiter ces données, la méthodologie au laboratoire est de raisonner par trémies de production, soit l'équivalent en moyenne de quarante minutes de production. Sur la Figure IV.2, la synthèse statistique de ces données est représentée à l'aide de boîtes à moustaches sur la période allant de 2009 à 2011, pour les quatre classes de défauts et pour les grades FE8000 (Figure IV.2a) et 1700MN18C (Figure IV.2b).

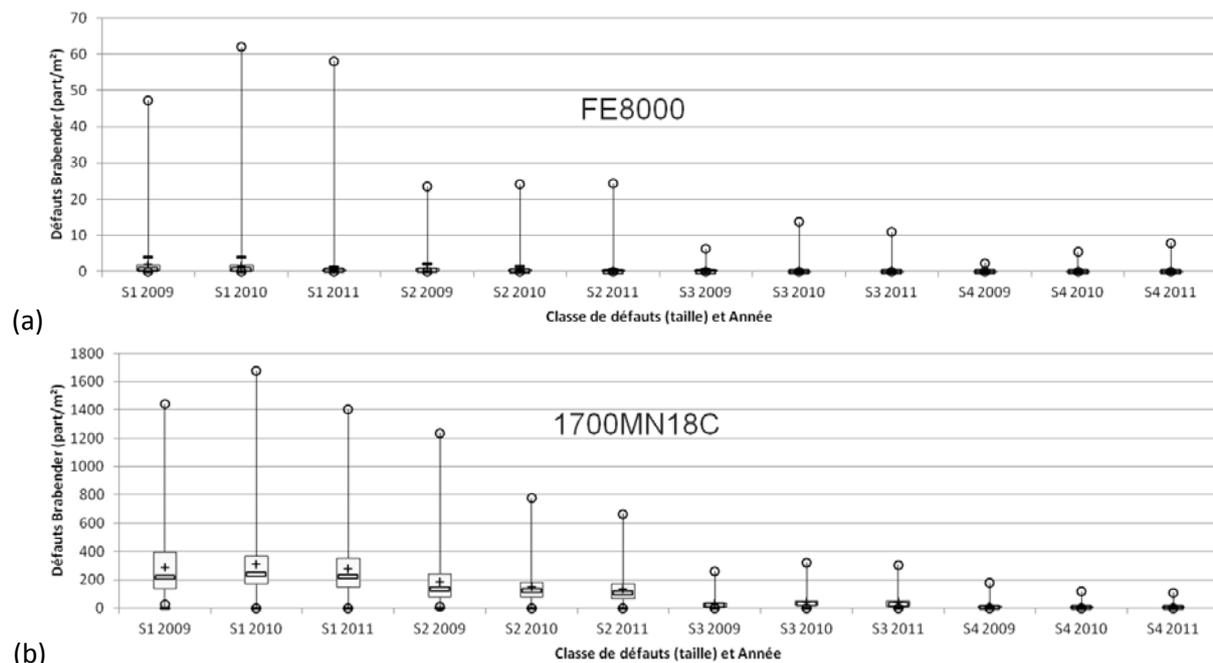


Figure IV.2 : Evolution annuelle des quatre classes de défauts de production pour le grade :
(a) FE8000 et (b) 1700MN18C (Zimmermann, Zanetti, Jumeau 2011).

Ce résultat montre que le grade FE8000 est moins sensible aux défauts que le grade 1700MN18C. Cette observation résulte du fait que le grade FE8000 est le grade le plus visqueux que l'unité PE produit. Il a donc tendance à bien racler les couches se formant sur les parois des capacités de production lors du démarrage de la campagne de ce grade (cf. figure I.34). De plus, la nouvelle couche créée est davantage stable compte-tenu de cette viscosité d'où un faible relargage de défauts de tous types durant la suite de la campagne de

production. D'autre part, et cela est plus visible pour le grade 1700MN18C, quelle que soit la classe de défauts, la tendance ces dernières années est à la diminution globale du nombre de défauts de production de PEBD. Ce résultat cache toutefois des disparités, des passages ponctuels que l'on appela des crises de défauts, qu'il reste à résoudre et que nous verrons par la suite.

Une autre remarque qui peut être apportée sur cette Figure IV.2 est l'évolution des boîtes lorsque l'on regarde les différentes classes de défauts. Si l'on revient au principe de la mesure par la caméra analogique, reposant sur le niveau de gris qu'un défaut occasionne sur un film et à la mesure de son diamètre, il est à noter qu'un défaut mesurant 1500 µm (ombre comprise, rappelons-le), par exemple, sera comptabilisé comme un défaut de type S3 mais aussi S2 et S1. Cela explique donc l'observation réalisée.

IV.1.1.1.2 Approche par grades

A partir de cette synthèse statistique annuelle, on comprend qu'il est important de choisir des échantillons les plus représentatifs de la réalité de la ligne de production sans toutefois aborder le problème des échantillons atypiques, au-delà des moustaches de la boîte. Nous avons donc orienté notre choix pour des échantillons (lot de produit) proches du premier quartile (Qt1) et du troisième quartile (Qt3) en termes de défauts S1 pour l'année 2011. Sur la Figure IV.3, nous détaillons ici toutes ces boîtes pour chacun des grades, pour les défauts S1 en 2011.

NOM	FE8000 S1 2011	FE8004 S1 2011	1022FN24 S1 2011	1022FH24 S1 2011	LD0304 S1 2011	LA0710 S1 2011	1200MN18C S1 2011	1700MN18C S1 2011
Qt1	0,00	0,00	0,00	0,23	0,00	0,00	20,23	147,36
min	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
moust. inf.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
med	0,24	0,28	0,25	0,44	0,41	0,39	44,27	222,32
moy	0,61	1,23	0,79	0,68	1,25	1,29	72,42	278,25
moust. sup.	1,27	2,04	1,93	1,61	2,35	2,02	156,73	647,49
max	58,02	30,15	21,42	22,71	76,32	112,98	1445,32	1403,34
Qt3	0,51	0,83	0,77	0,78	0,95	0,81	75,55	348,24
nb atyp. inf.					10	7		
nb atyp. sup.	249	69	44	46	92	124	40	32
Effectif	2418	629	485	481	968	1638	455	553

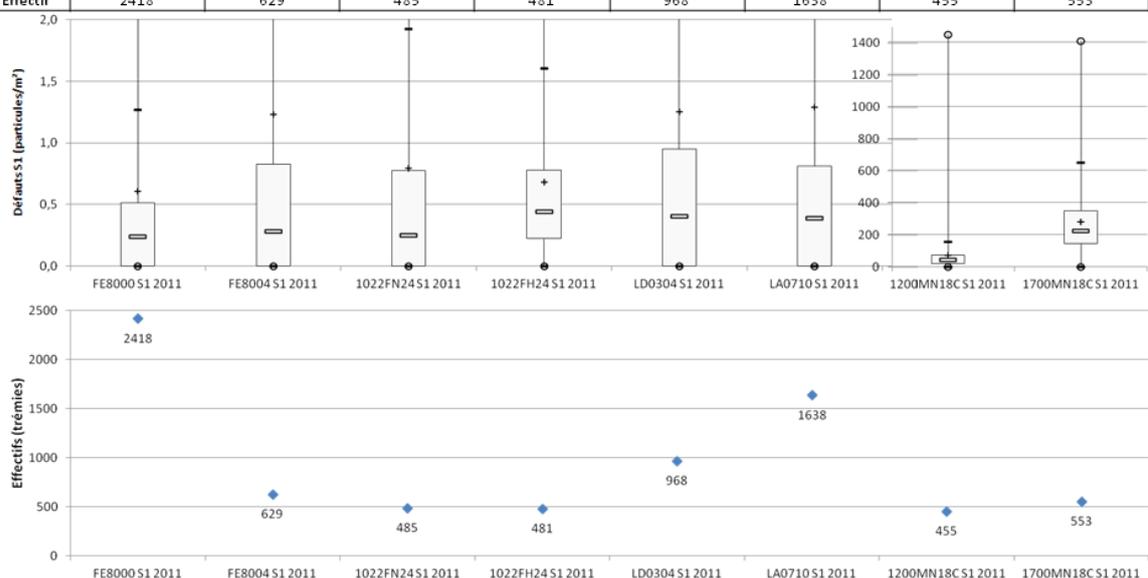


Figure IV.3 : Synthèse 2011 des défauts de type S1 pour tous les grades.

La construction de ces boîtes est établie avec au moins 400 valeurs moyennes de trémies (40 minutes de production pour rappel) et jusqu'à près de 2500 trémies, ce qui en fait de bonnes références de la capacité de la ligne. De plus, le choix de l'année 2011 permet de refléter au mieux la production de la ligne telle que nous la connaissons aujourd'hui.

Il est intéressant de reprendre la remarque faite précédemment sur le nombre de défauts selon le grade et se rendre compte que le grade 1700MN18C et en moindre mesure le grade 1200MN18C (applications moulage) présentent un nombre de défauts beaucoup plus élevé que le reste de la gamme (applications film et laminage). Il conviendra donc pour la suite de cette étude de bien se référer à ces valeurs de défauts lorsque l'on distinguera les échantillons du quartile un et trois.

A partir de ces boîtes de référence, nous avons sélectionné selon les contraintes de production et le stock disponible, quarante-cinq lots pour obtenir au minimum deux lots représentant le premier quartile et deux lots représentant le troisième quartile de chaque grade. Toutes les boîtes de Tukey représentant ces lots selon le nombre de défauts S1 sont représentées en annexe E. Notons au passage que pour avoir la meilleure représentation possible d'un lot, six sacs de 25 kg de granulés ont été choisis, deux en début d'ensachage du lot, deux au milieu et enfin deux en fin d'ensachage de lot.

IV.1.1.1.3 Choix du sac étalon

Afin de vérifier que le spectromètre Raman ne subit pas de dérive durant la longue période d'analyse de tous ces échantillons et afin d'estimer la répétabilité de la mesure, un sac étalon a été sélectionné parmi ceux disponibles. Le choix s'est orienté vers un échantillon le plus homogène possible donc présentant peu de défauts S1 et dont la boîte de Tukey est la plus réduite possible. Le lot B203U069 du grade FE8000 est le meilleur candidat. Le sac 1406 choisi ensuite a été pris en milieu de phase d'ensachage pour représenter au mieux le lot. Enfin, nous avons vérifié plus finement les valeurs de défauts, toutes les deux minutes et il s'avère qu'aucun passage anormal de production ne fut relevé.

IV.1.1.2 Protocole opératoire

IV.1.1.2.1 Echantillonnage

Pour réaliser les analyses Raman de ces 240 sacs de 25 kg de granulés de manière la plus répétable possible, dans des conditions de mesure Raman optimales et dans un temps raisonnable, le protocole suivant a été adopté. Tout d'abord, nous avons opté pour la sonde à immersion, habituellement utilisée pour l'analyse de liquide mais aussi particulièrement efficace pour analyser des granulés contenus dans un sac sans effectuer de grosses ouvertures au sac. Les sacs ont été simplement percés de dix trous de 6mm, numérotés,

pour permettre à la sonde de pénétrer. Dix mesures Raman sont effectuées par sac, dans chaque zone de celui-ci et toujours éloignée de la paroi du sac à l'aide d'un gabarit en carton et d'un support pour la sonde telle que la Figure IV.4 l'illustre.

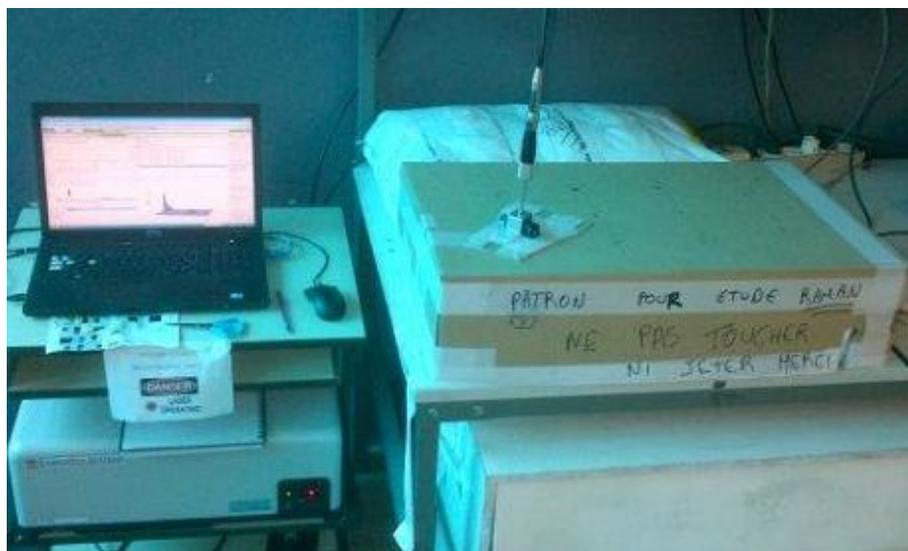


Figure IV.4 : Photographie du montage de l'analyse statistique par Raman (Jonas 2012).

L'analyse s'effectue ensuite à une température de 20 °C, dans une pièce climatisée où les sacs sont préalablement entreposés pour atteindre cette température. Le déroulement de la campagne d'analyse des sacs s'effectue aléatoirement : grade, quartile, lot et sacs étant mélangés. Tous les douze sacs, l'analyse du sac étalon est répétée.

IV.1.1.2.2 Spectrométrie Raman et chimiométrie

Côté spectrométrie Raman, l'appareil qui a été utilisé est le Kaiser RXN1™ présenté au chapitre I. Rappelons seulement que la longueur d'onde du laser est de 785 nm, la sonde à immersion a été utilisée avec un temps d'acquisition de 10 secondes pour 3 accumulations à chaque mesure.

Pour l'aspect chimiométrie, nous tentons d'établir dans un premier temps une discrimination entre les produits de très bonne qualité (Qt1) et les produits de moins bonne qualité (Qt3) par conséquent, le choix d'une Analyse en Composantes Principales (ACP) est à privilégier. L'intégralité du spectre n'apportant guère plus d'information que quelques zones prises séparément et afin d'alléger les temps de calcul, nous nous limiterons aux cinq zones spectrales les plus influentes du spectre, notamment le massif numéro trois des bandes CH₂ en flexion, de 1400 à 1520 cm⁻¹, étudiée au chapitre précédent et dont le potentiel a été démontré. Ces zones sont représentées et numérotées sur la Figure IV.5. Notons que la zone numéro un, de 101-150 cm⁻¹, a été retenue car elle reflète les modes externes de vibration (cf. chapitre I) et donc les défauts structuraux et d'autre part la zone numéro quatre, 1700-1750 cm⁻¹, car elle sera au centre de notre attention pour l'étude des défauts d'oxydation.

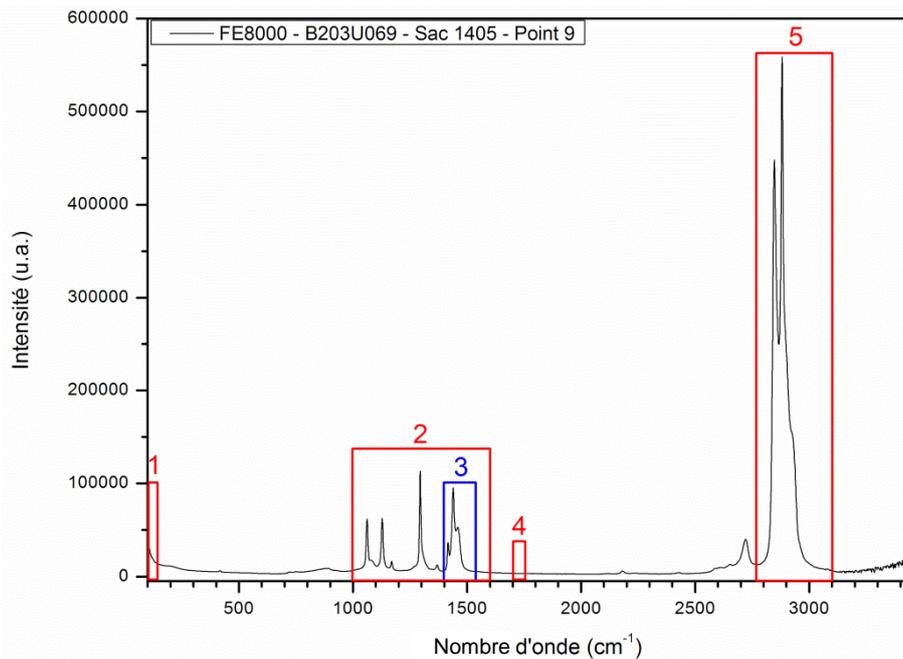


Figure IV.5 : Illustration des plages spectrales retenues pour l'étude statistique.

IV.1.2 DISTINCTION DES QUARTILES DE DEFAUTS

L'objectif de ce paragraphe est de montrer que le couplage spectroscopie Raman et chimiométrie (ACP) permet de distinguer deux catégories de produits, uniquement sur un critère de défauts de production comptabilisés par le dispositif Brabender du laboratoire de contrôle de Carling.

IV.1.2.1 Invariance de l'indice de fluidité

Dans un premier temps, vérifions que la distinction que nous allons opérer n'est pas le fait d'un indice de fluidité différent puisqu'il y a souvent une crise de défauts lors du démarrage d'une campagne de production donc lorsque l'indice de fluidité n'est pas encore stabilisé. La Figure IV.6 montre que l'ensemble des lots choisis pour représenter la capacité de la ligne de production en termes de défauts pour le grade FE8000 présente une évolution non significative de l'indice de fluidité.

En effet, alors que le nombre global de défauts de type S1 croît pour les lots pris de la gauche vers la droite sur la Figure IV.6 (boîte de Tukey du bas), les boîtes du haut donnant la variabilité de l'indice de fluidité de ces lots n'ont pas d'évolution significative et les valeurs restent autour de la valeur cible de 0,8 g/10min.

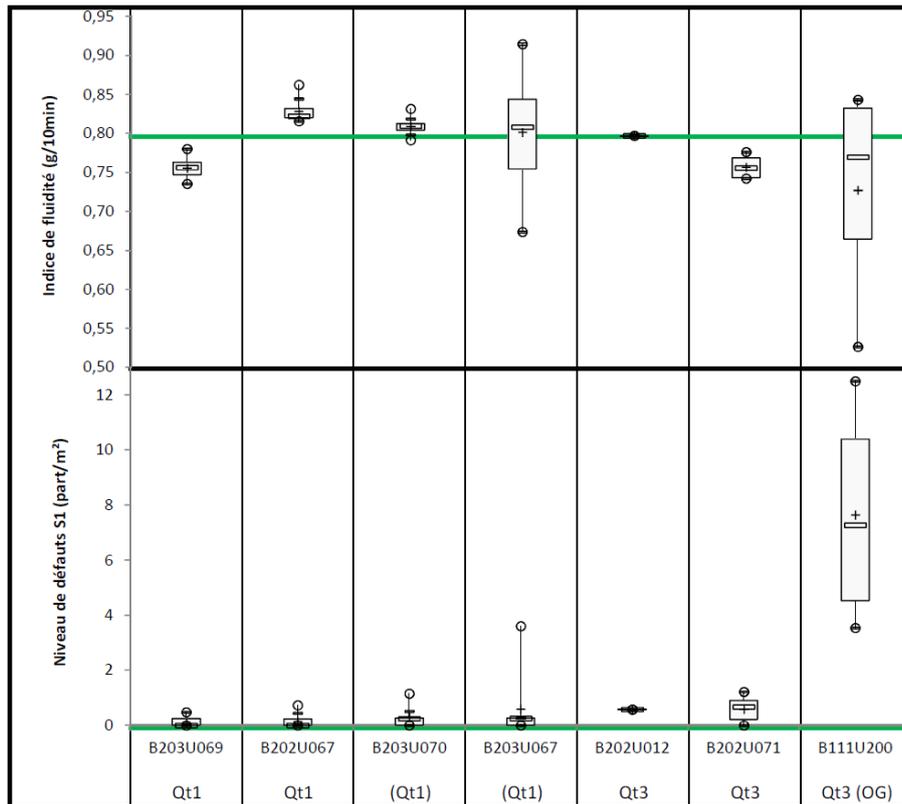


Figure IV.6 : Comparaison de l'indice de fluidité (en haut) et du nombre de défauts S1 (en bas) des lots sélectionnés statistiquement pour représenter le grade FE8000.

Remarquons ici que la présence de deux valeurs atypiques de défauts pour deux trémies (ce qui peut correspondre à une crise de défauts en cours de production ou bien à un changement de qualité (passage d'une campagne de production d'un grade à un autre)), se traduit aussi par une boîte plus étendue de l'indice de fluidité. Toutefois, les deux valeurs atypiques du lot B203U070 et celle du lot B202U067 n'ont pas d'incidence sur l'étendue des boîtes correspondantes en indice de fluidité. Le cas du lot B111U200 est particulier car il est au-delà des bornes que nous nous sommes fixées pour cette étude ($Qt3_{FE8000} = 0,51 \text{ part/m}^2$), il servira ici à extrapoler les résultats pour les produits hors spécifications client (grade classé OG ou Over Grade).

IV.1.2.2 Spectroscopie Raman et ACP

IV.1.2.2.1 Spectres prétraités

Avant de détailler les résultats d'ACP sur tous les grades, prenons l'exemple du grade LD0304 pour lequel nous allons comparer entre eux les spectres des quartiles un et trois.

La zone spectrale qui fut retenue in fine pour cette comparaison est relative aux vibrations des bandes CH₂ en flexion c'est-à-dire de 1400 à 1520 cm⁻¹ dont nous avons fait l'étude au chapitre précédent. Afin de s'affranchir du problème de la réponse Raman plus ou moins

intense selon la position de la sonde à immersion contre un granulé c'est-à-dire le problème de la focalisation du faisceau, nous avons testé différents prétraitements et il s'avère que la normalisation vectorielle (SNV) est la plus efficace. D'autres prétraitements ou l'extension à d'autres zones spectrales ne favorise en rien les résultats d'ACP que nous verrons par la suite.

Sur la Figure IV.7, nous représentons les 180 spectres du grade LD0304 pour cette étude statistique. En bleu clair sont représentés les 60 spectres du lot B203U058 et en bleu foncé les 60 spectres du lot B203U064. Nous distinguerons en bleu marine le spectre dont l'intensité du pic à 1416 cm^{-1} est plus importante pour la suite de l'étude. Il s'agit du spectre n°2 du sac 2109 du lot B203U058. De même, les spectres relatifs au lot Qt3, lot B202U205, sont représentés en rouge et le spectre n'ayant pas la même allure au-delà de 1470 cm^{-1} sera décrit par la couleur bordeaux. Il s'agit là du spectre n°5 du sac 1811 de ce lot.

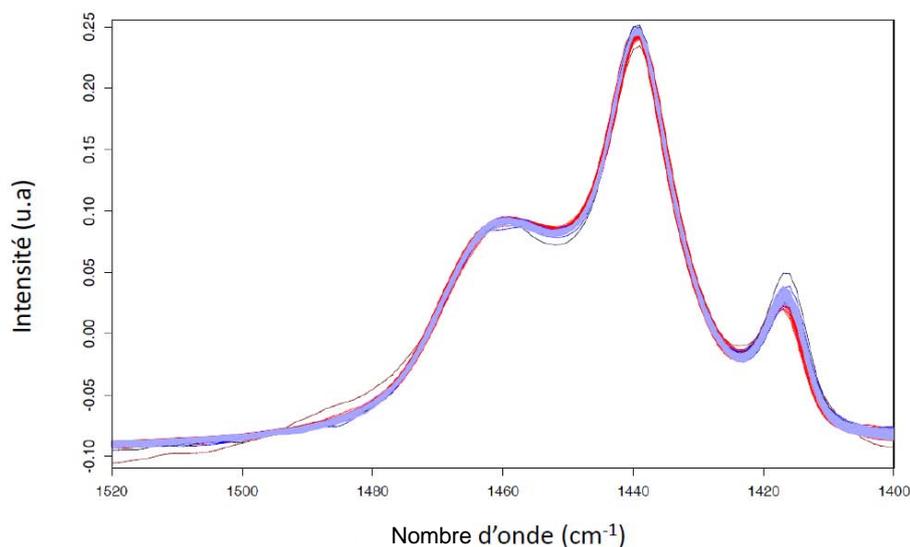


Figure IV.7 : Ensemble des spectres Raman prétraités sur la zone $1400\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$ du grade LD0304 : lot B203U058 en bleu clair, lot B203U064 en bleu foncé, lot B202U205 en rouge.

L'observation de ces spectres prétraités ne révèle a priori aucune modification d'un quartile à un autre bien que certaines zones pourraient laisser à penser qu'il existe un épaulement de certains pics et en particulier le pic à 1416 cm^{-1} dont la Figure IV.8 donne un agrandissement.

Sur cette représentation, une amorce de distinction peut être effectuée car bien que les spectres en bleu soient deux fois plus nombreux, une grande partie des spectres du troisième quartile subissent un décalage d'intensité vers les hautes fréquences avec une légère diminution d'intensité de cette bande au profit des autres bandes du massif comme on peut le constater vers 1423 cm^{-1} . Nous verrons plus loin, lorsque nous examinerons les facteurs ou composantes principales de l'ACP, que nous retrouvons cette notion.

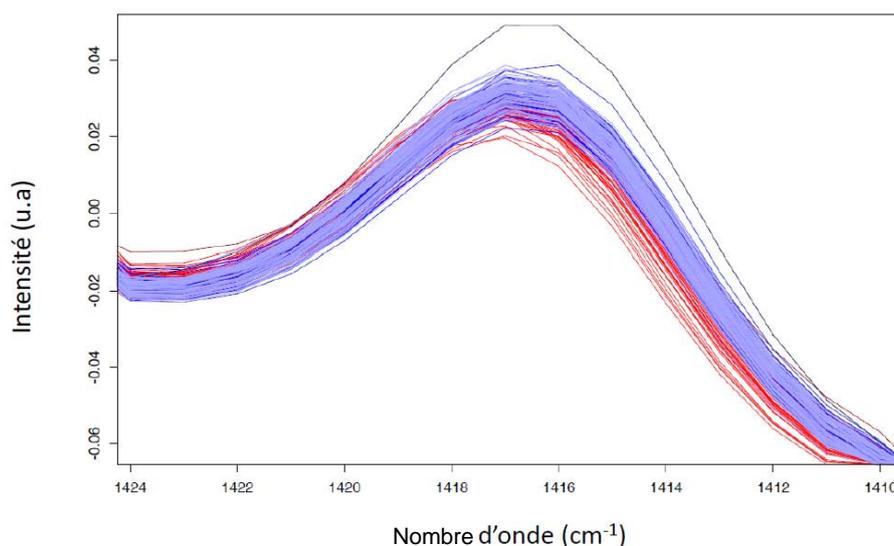


Figure IV.8 : Ensemble des spectres Raman prétraités sur la zone 1410-1424 cm^{-1} du grade LD0304 : lot B203U058 en bleu clair, lot B203U064 en bleu foncé, lot B202U205 en rouge.

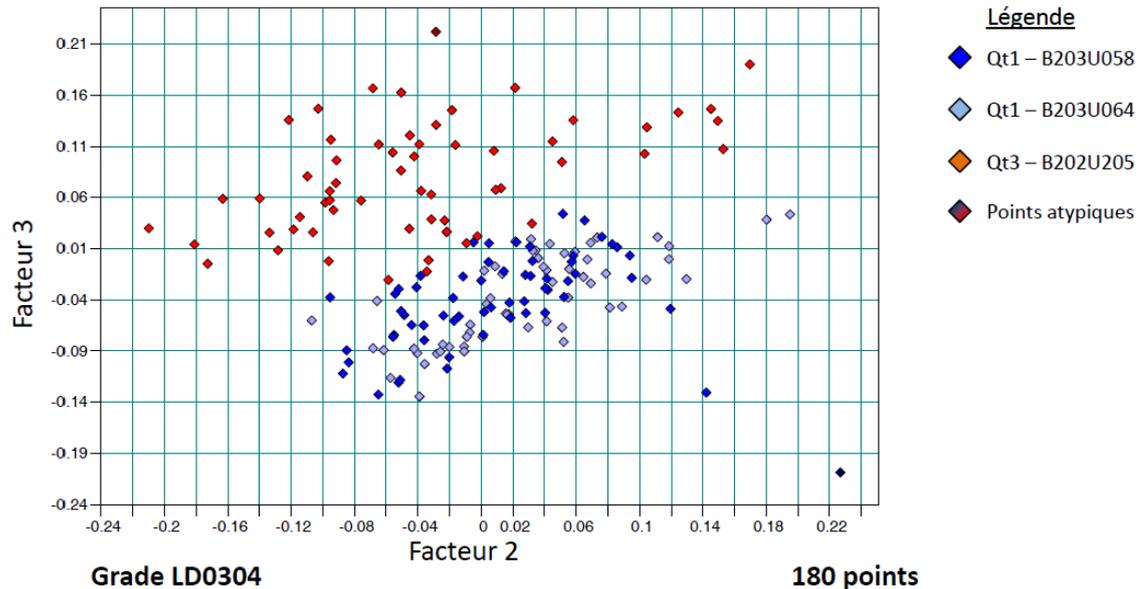
D'un point de vue structural et en liaison avec le chapitre précédent, il semble évident que les notions d'interphase et de contraintes mécaniques soient liées à la présence de défauts. La présence de défauts se traduirait de prime abord par une proportion moins importante de liaisons CH_2 soumises au cisaillement et subissant une élévation à l'extrémité des lamelles cristallines également moins importante. Cela pourrait être la traduction d'un état de compression globalement plus important par l'insertion de défauts entre les chaînes de polymères. Cette interprétation microstructurale sera davantage développée lors de l'interprétation des facteurs.

IV.1.2.2.2 Scores

Comme nous l'avons expliqué au chapitre I et II, l'ACP consiste à décorrélérer des variables en un nouveau jeu de variables (les facteurs ou composantes principales et les scores). Le premier facteur représente le maximum de variance du jeu de données puis les suivants représentent le reste de variance par ordre décroissant. Quant aux scores, ce sont les coefficients de pondération des différents facteurs pour chacun des échantillons. Ainsi, si l'on suppose que la présence de défauts de production modifie une partie du spectre (prenons les bandes des CH_2 en flexion), à la fois en intensité (facteur un) et en position (facteur deux) par exemple, alors on peut imaginer que sur la représentation graphique des scores relatifs aux facteurs un et deux, les grades Qt1 et Qt3 formeront deux familles distinctes de points. Eh bien, c'est à peu près ce que l'on observe pour la plupart des grades, en considérant tel ou tel facteur ayant tel ou tel allure. Nous reviendrons plus tard sur la signification exacte des facteurs considérés pour chacun des grades.

Sur la Figure IV.9 et la figure VII.1 en annexe, sont représentés les scores calculés des différents échantillons du grade LD0304 selon les trois premières composantes principales

(PC pour Principal Component) ou encore appelées facteurs et en conservant le même code couleur que précédemment. Nous avons placé en annexe les tracés relatifs aux facteurs un car ils présentent un moindre intérêt. De même, le tracé pour les facteurs au-delà du troisième n'a pas révélé de meilleurs résultats.



Prétraitement: Normalisation vectorielle (SNV)

Gamme spectrale: 1400-1520 cm^{-1}

Figure IV.9 : Graphique des scores selon les facteurs (ou PC) PC3 vs PC2 pour les échantillons Qt1 (en bleu) et Qt3 (en rouge) du grade LD0304.

Parmi les échantillons Qt1, la nuance de couleur permet de se rendre compte que la répartition des points est homogène. Nous retrouvons aussi les deux points particuliers (en bordeaux et en bleu marine) qui se démarquent des autres points dans les résultats.

C'est la combinaison du facteur deux et trois qui permet de bien séparer les deux nuages de points. La séparation se faisant surtout grâce au facteur trois. Les deux points atypiques repérés dans les spectres prétraités correspondent en fait à une situation extrême de défauts (minimum et maximum respectivement pour le bleu marine et le bordeaux). En particulier, le point de couleur bordeaux et de coordonnées (-0,03 ; 0,23) dont nous avons vu précédemment l'épaule du spectre, correspond à une augmentation de la phase amorphe et qui se traduit par un niveau de défauts supérieur (facteur trois maximal). Ainsi, par ce point atypique, nous en déduisons que le facteur trois est relatif à la phase amorphe et que les défauts que présente ce lot ont un impact sur la phase amorphe du PEBD.

Hormis ces extrema, la répartition des points est également très intéressante car elle montre que les lots Qt1 forment un nuage de points relativement restreint vis-à-vis du lot Qt3 qui a lui seul forme un nuage beaucoup plus étendu. Si l'on reprend la forme de la boîte de Tukey le caractérisant pour les défauts S1 (annexe E), cela confirme cette hétérogénéité du nombre de défauts. La moustache supérieure est confondue avec le troisième quartile (1,54 part/m^2) mais la moyenne est calculée à 3,12 part/m^2 et le maximum est relevé à 11,53 part/m^2 . Ce

lot présente donc une crise de défauts qui, après homogénéisation et ensachage, entraîne une pollution diffuse du lot.

Ce résultat montre qu'il est possible de développer un capteur Raman associé à un calcul d'ACP pour distinguer des produits LD0304 présentant très peu de défauts de ceux qui en présentent davantage, dans les limites fixées. Pour des produits au-delà de ces limites, tels que les lots OG, la séparation des points devrait être davantage marquée mais cela n'a pu être vérifiée car peu de lots présentent un taux de défauts supérieur à ceux étudiés tout en conservant un indice de fluidité du même ordre de grandeur.

Les résultats d'ACP pour quelques uns des autres grades représentant les familles de produits selon leurs applications, sont donnés en annexe K.

Considérons enfin l'allure des facteurs afin de comprendre comment la distinction des quartiles s'effectue précisément.

IV.1.2.2.3 Facteurs

L'interprétation des facteurs obtenus après ACP est l'étape la plus importante dans ce travail de recherche car l'observation des spectres prétraités ne permet pas d'expliquer totalement pourquoi la distinction s'opère parmi les scores qui eux apportent très peu d'information sur les raisons de la séparation. Ce sont donc les facteurs qui amènent cette explication puisqu'ils reflètent la variance du système.

La Figure IV.10 compare les trois facteurs de l'ACP des grades LD0304 avec un spectre de LD0304 de l'étude pris au hasard.

Le premier facteur, n'ayant pas permis la distinction, est positif de 1400 à 1440 cm^{-1} et négatif ensuite ce qui signifie qu'il est plutôt représentatif d'évolution antagoniste des positions des bandes A et C de l'étude du chapitre III par rapport à la position de la bande B. Le facteur deux a une forme assez complexe (similaire à la position des pics), dont nous ne donnerons pas le détail ici. Le facteur trois qui explique quasiment à lui seul la distinction des quartiles, est le témoin de l'intensité du spectre en donnant une importance aux épaulements des pics à basse et haute fréquence (élongation et compression ou interphase et cœur des lamelles) et minimise la bande neutre. Cela signifie bel et bien que la présence de défauts qui apporte un désordre structural, modifie la largeur à mi-hauteur de ces pics et ce sont les zones en compression et élongation, donc le cœur des lamelles, et l'interphase qui se trouvent affectées.

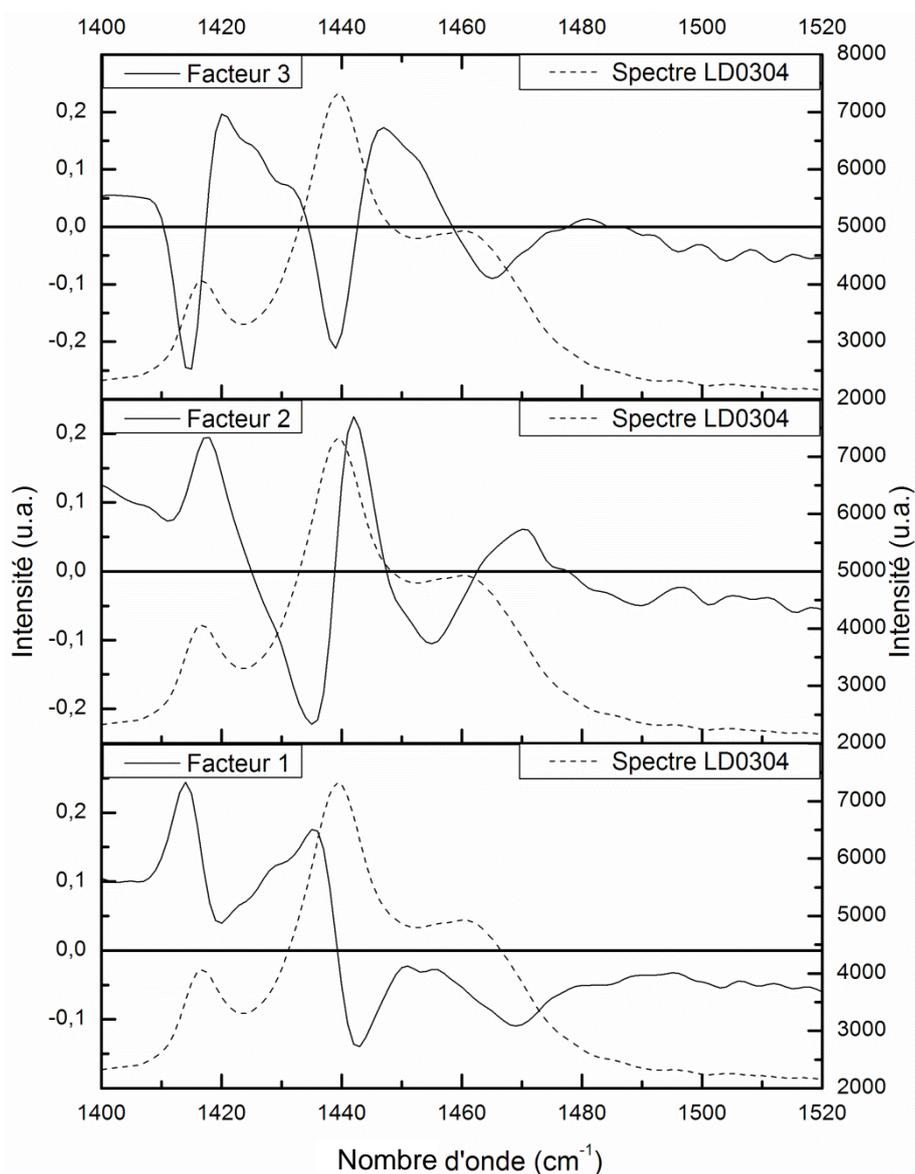


Figure IV.10 : Facteurs un à trois calculés par ACP comparés à un spectre du grade LD0304.

Ces défauts apportent des contraintes supplémentaires de compression par leur présence mais aussi rompent les interactions pouvant se former entre phase cristalline et phase amorphe. Et par conséquent, la phase amorphe augmente lorsque le niveau de défauts devient important.

L'interprétation réalisée ici sur les échantillons du grade LD0304 peut être reproduite sur les échantillons des autres grades bien qu'il faille distinguer les grades selon le type d'agent de transfert utilisé (applications différentes), comme ce fut le cas au chapitre III lors de l'interprétation de l'attribution microstructurale des bandes CH₂ en flexion.

IV.1.3 COMPARAISON ENTRE GRADES

IV.1.3.1 Facteurs des grades « film »

Pour les grades « film », le facteur un et en moindre mesure le facteur deux, permettent de séparer les quartiles de la meilleure façon qu'il soit. Nous représentons à la Figure IV.11, l'allure du facteur un pour ces grades, comparé à un spectre de FE8000 de l'étude pris aléatoirement.

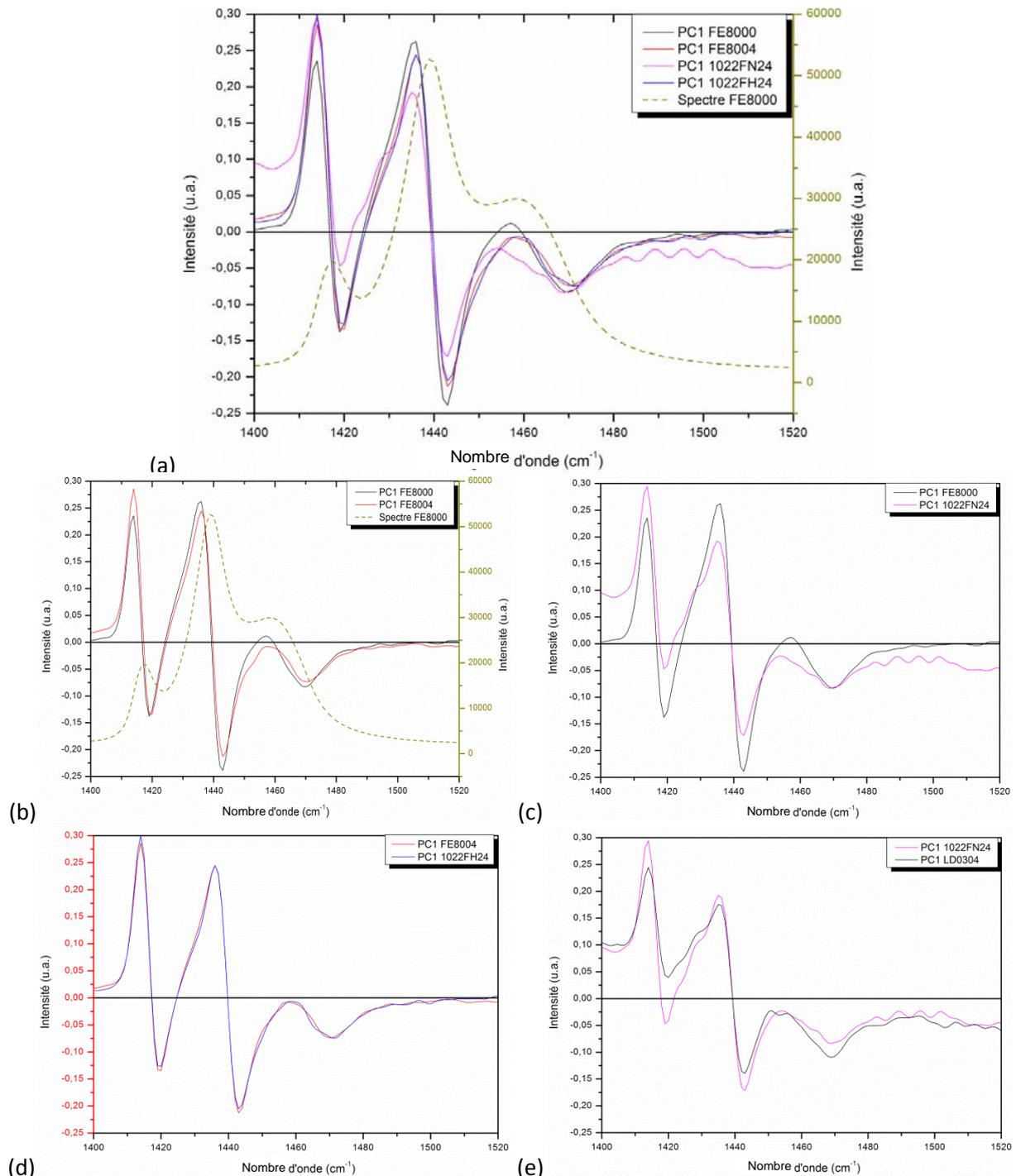


Figure IV.11 : (a) Ensemble des facteurs un des grades « film » comparé à un spectre du grade FE8000 et (b) à (e) comparaisons deux à deux.

On note sur la Figure IV.11a la similitude du facteur un d'un grade film à un autre, qui ne ressemble pas en revanche aux facteurs un des autres familles de produits. Comparés deux à deux, les facteurs un de la Figure IV.11b révèle que l'ajout d'additifs dans la composition du polymère entraîne un élargissement du pic B, relatif à l'interphase, vers les basses fréquences donc à une augmentation de l'effet de traction subit par ces bandes au détriment des autres bandes. En effet, l'additivation gêne les interactions phase cristalline / phase amorphe par la présence des additifs dans cette zone. La Figure IV.11c illustre bien quand à elle que les grades FE8000 et 1022FN24 sont structurellement différents. Grâce à la Figure IV.11e, nous comprenons alors l'allure du facteur un du grade 1022FN24, qui s'apparente au facteur un du grade LD0304. Cette ressemblance permet de prédire que les défauts subis pour ce grade sont du type relargage du grade LD0304. En effet, le lot B204U031 étudié pour son niveau de défauts élevé a été produit à la fin d'une campagne de production et avant une nouvelle campagne du grade LD0304. Or, ce lot contient deux trémies de transitions, ne répondant ni aux spécifications du premier grade ni au deuxième. Il est donc logique de retrouver du relargage du grade LD0304 dans le grade 1022FN24 pour ce lot. Enfin, la Figure IV.11d est la comparaison des deux grades avec additifs et il est édifiant de constater que de la Figure IV.11c où nous avons les mêmes grades sans additifs à cette Figure IV.11d, les divergences du facteur un se trouvent toutes gommées, hormis une légère différence d'intensité (imputable aux grades). Cela signifie que l'additivation a pour conséquence sur les liaisons CH₂, d'homogénéiser l'aspect mécanique. L'état de compression interne aux lamelles est similaire et seule une légère élongation supplémentaire est à noter pour le grade FE8004.

Outre le fait que ces facteurs permettent de distinguer les quartiles de défauts pour un même grade, ils nous renseignent aussi sur le type de défauts en présence et l'impact que ces défauts ont sur la microstructure.

IV.1.3.2 Scores des grades « film »

L'allure générale des facteurs des grades « film » est, comme nous venons de le voir, similaire d'un grade à l'autre avec des nuances propres à chaque grade selon la répartition des CH₂ en flexion évoquée au chapitre précédent. Cela laisse à penser qu'un tel résultat pourrait être un élément déterminant dans l'étude des défauts de relargage en définissant des intervalles de scores pour les échantillons Qt1 de chacun des grades. Ainsi, la position d'un point anormal (Qt3) pourrait alors correspondre à un autre intervalle Qt1, grade supposé relarguer.

La Figure IV.12 illustre ce propos, puisqu'elle présente la superposition des scores pour les grades « film ». Une ACP commune n'a pas donné de bons résultats puisque, rappelons-le, les bandes considérées pour l'ACP (CH₂ en flexion) font l'objet d'une répartition différente

d'un grade à l'autre (cf. chapitre III). Il s'agit donc bien d'une superposition des scores dans l'espace des facteurs un et deux propres à chaque grade.

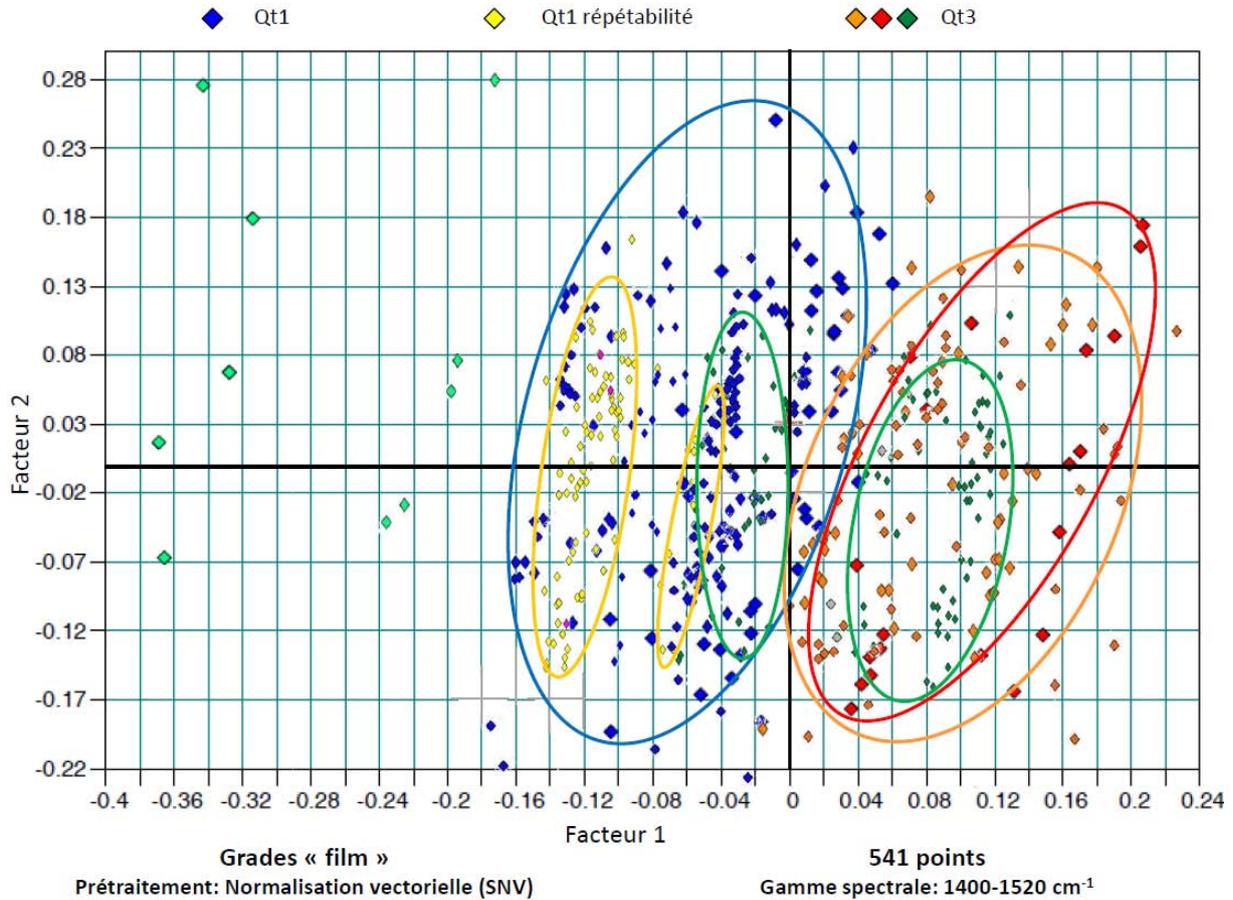


Figure IV.12 : Superposition des scores ACP des grades « film » : Qt1 en bleu, essai de répétabilité en jaune, Qt3 en orange, rouge et vert.

Rappelons que l'origine de ce graphique correspond au spectre moyen du jeu de données. Cette figure montre qu'il existe un intervalle commun à la distinction de tous les grades « film », la frontière se situe entre le nuage bleu et orange. Il ressort aussi de ce résultat quelques points placés dans la mauvaise zone dont un échantillon Qt1 (en bleu) dont la valeur du facteur un est un peu trop élevée (0,04 au lieu de 0,02). Hormis cet échantillon aberrant, un ensemble d'échantillons Qt3 (en vert) se situe dans la zone Qt1. Il ne s'agit pas là d'un échantillon aberrant pouvant résulter d'une mauvaise acquisition Raman ou d'un défaut très ponctuel mais cela correspond à l'ensemble des spectres acquis pour le lot B202U012 du grade FE8000. Si l'on considère la constitution de ce grade, on remarque qu'il n'est constitué que d'une seule trémie de production et que par conséquent, l'approche statistique employée n'a pas réellement de sens pour ce lot. Toutefois, le résultat obtenu ici démontre que le niveau de défauts S1 pour ce lot n'est pas aussi élevé que le dispositif Brabender l'a mesuré et classé.

IV.1.4 PREDICTION DES DEFAUTS S1 PAR PLS

Nous venons de démontrer qu'il est possible par spectroscopie Raman et Analyse en Composantes Principales de distinguer des granulés de PEBD présentant peu de défauts, de ce qui en présentent une quantité élevée, aux bornes statistiques de la production de Carling. Pouvoir faire cette distinction apporte tout d'abord, la preuve de la faisabilité de cette méthode mais, dans un contexte industriel, ce résultat ne peut suffire pour effectuer du contrôle qualité.

Ainsi, nous présentons dans ce paragraphe les résultats de modélisation par PLS du nombre de défauts S1 de deux grades, FE8000 et 1700MN18C.

IV.1.4.1 Grade FE8000

Sur la Figure IV.13, il s'agit du résultat de prédiction des lots du grade FE8000 contenant aucun défaut (échantillon 8) pour les boîtes de couleur noire, des échantillons Qt1 en vert et en rouge (essai de répétabilité que nous verrons en détail par la suite) et enfin les échantillons Qt3 en bleu et magenta. Les paramètres du modèle de prédiction sont résumés au Tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Paramètres du modèle de prédiction des défauts S1 par Raman-PLS pour le grade FE8000.

Prétraitement	Normalisation vectorielle (SNV)
Gamme spectrale	1400-1520
Nombre de spectres de calibrage	167
Rang	5
R²	90,79
RMSEE	0,0663
RMSECV	0,0805
Biais	$4,17 \times 10^{-4}$

Nous présentons dans chacun des cas la boîte de Tukey des résultats de mesure par Brabender et la boîte des résultats de prédiction par Raman et PLS.

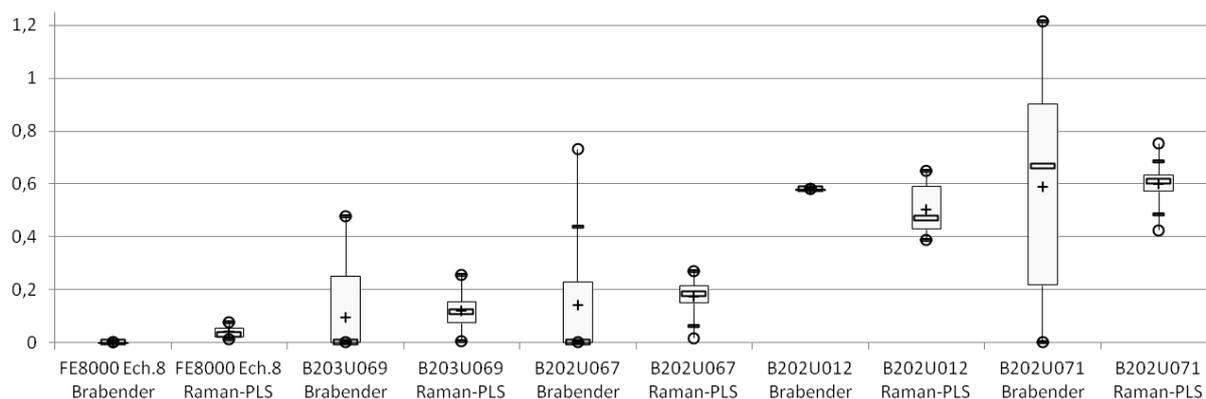


Figure IV.13 : Prédiction des défauts S1 par Raman-PLS pour le grade FE8000 comparée aux mesures de Brabender.

Pour établir ce modèle, toutes les valeurs de défauts S1 des échantillons du même lot sont définies à la valeur moyenne calculée pour le lot à partir des valeurs de trémies. Notons que l'échantillon de référence est une valeur ponctuelle et que le lot B202U012 ne possède qu'une seule trémie. Cette méthode ne prend donc pas en compte la variabilité du lot et entraîne sur la Figure IV.13 des écarts de prédiction par rapport aux valeurs mesurées. Toutefois, l'erreur de validation du modèle est d'environ 0,08 part/m² (soit environ 15 %), ce qui est acceptable au regard des boîtes Raman-PLS dont l'étendue est comprise dans la boîte de mesure Brabender de chaque lot. La diversité du type de défauts ainsi que l'évolution de certaines propriétés ou paramètres de synthèse industrielle expliquent le nombre un peu plus élevé de facteurs pour cette PLS, à savoir cinq. Les erreurs de prédiction et validation sont proches et le coefficient de détermination est de 90,71 %, ce qui est plutôt acceptable étant donné le mode de construction de ce modèle. D'autre part, les lots Qt3 se détachent toujours des lots Qt1 lors de la prédiction avec une limite autour de 0,25 part/m².

IV.1.4.2 Grade 1700MN18C

Étudions désormais le grade 1700MN18C, présentant davantage de défauts afin de confirmer si l'usage d'un capteur Raman associé à la chimométrie, peut quantifier approximativement la quantité de défauts mesurée aujourd'hui par l'équipement Brabender.

Sur la Figure IV.14, la modélisation pour ce grade est reportée sous forme de boîtes de Tukey. Il n'y avait que trois lots étudiés pour ce grade et là encore la variabilité des résultats est importante.

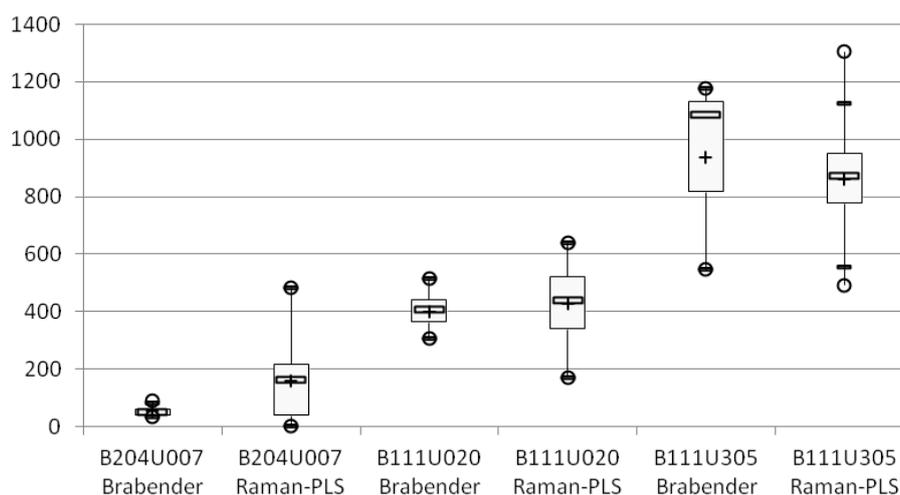


Figure IV.14 : Prédiction des défauts S1 par PLS pour le grade 1700MN18C comparée aux mesures de Brabender.

Pour ce grade, les erreurs sont plus importantes (161 en validation) avec un coefficient de détermination plus faible aux alentours de 80 %, Tableau IV.2. Pourquoi un tel résultat ?

Tableau IV.2 : Paramètres du modèle de prédiction des défauts S1 par Raman-PLS pour le grade 1700MN18C.

Prétraitement	Normalisation vectorielle (SNV)
Gammes spectrales	1350-1600 et 1700-1750
Nombre de spectres de calibrage	150
Rang	5
R²	80,41
RMSEE	131
RMSECV	161
Biais	1,12

Bien que les boîtes soient plus étendues, elles incluent globalement les bornes statistiques définies par la mesure Brabender. La spectroscopie Raman est donc plus sensible que la méthode primaire et la dispersion de nos résultats de prédiction s'explique davantage par la typologie des défauts que par l'erreur du modèle de prédiction même. En effet, en regardant de près la boîte « Brabender » du lot B204U007, on note la présence de points atypiques pour ce lot (moustache supérieure représentée par un tiret non confondu avec le maximum). En fait, le suivi toutes les deux minutes de la valeur de défauts S1 apporte la réelle explication de cette dispersité puisque durant la production de ce lot, deux crises de défauts ont eu lieu avec des valeurs relevées à 547 et 651 part/m² en milieu et toute fin de production, ce qui correspond aux numéros de sacs analysés (2841 et 2842).

Exprimée en pourcentage, l'erreur de notre modèle vaut environ 17 % alors que la mesure par caméra analogique est d'environ de 6,5 %.

Il est donc possible de prédire de manière approximative le nombre de défauts S1 sur des granulés sans même devoir procéder à la mise en forme d'un film, avec une précision inférieure à la technique actuelle de contrôle mais permettant tout de même de distinguer les produits dont les qualités sont proches du premier et du troisième quartile.

L'observation des cinq facteurs déterminés pour bâtir ce modèle apporte un complément d'explication à la dispersion de nos prédictions. En effet, on peut noter sur la Figure IV.15, représentation des facteurs, que le signal Raman est assez bruité à la seule vue du coefficient de régression ce qui rend compte d'un bruit de fond important sur les spectres de départ. Il est intéressant de noter en passant, la présence d'un pic à 1555 cm^{-1} qui intervient dans le facteur deux et dont l'origine est liée à des bandes C-O, prémices d'un phénomène d'oxydation qui sera étudié plus loin dans ce chapitre.

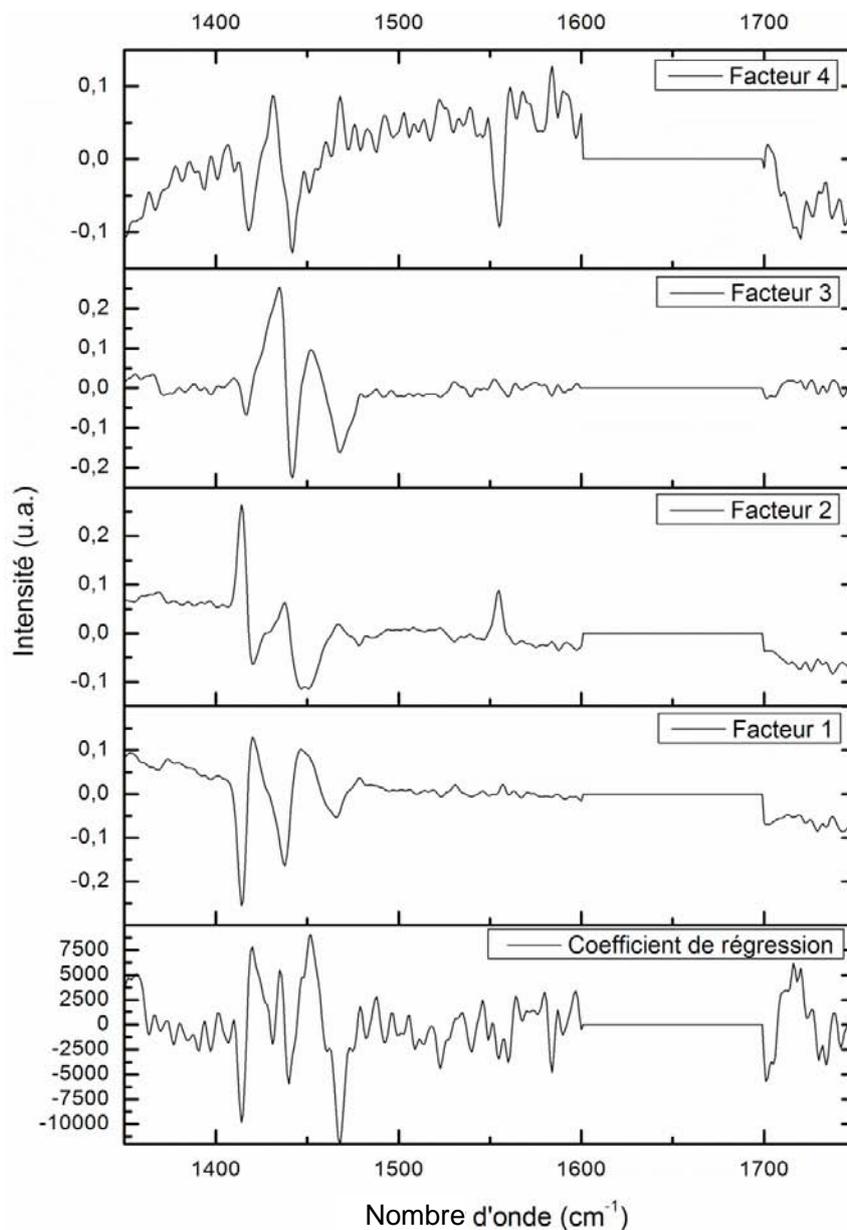


Figure IV.15 : Coefficient de régression et facteurs un à quatre calculés par PLS pour le grade 1700MN18C.

Le grade 1700MN18C est connu pour présenter davantage de défauts que les grades « film », en types et quantité différents. Afin de valider cette méthode, vérifions maintenant que l'essai de répétabilité est conforme aux attentes.

IV.1.5 ESSAI DE REPETABILITE

Pour réaliser cette mesure de répétabilité, nous avons analysé le sac dont nous avons expliqué le choix au début de ce chapitre à intervalle régulier durant la campagne de mesure soit douze fois au total.

Les spectres relatifs à cette analyse sont représentés en jaune sur la Figure IV.16 alors que les autres spectres Qt1 sont en bleu et les Qt3 en vert.

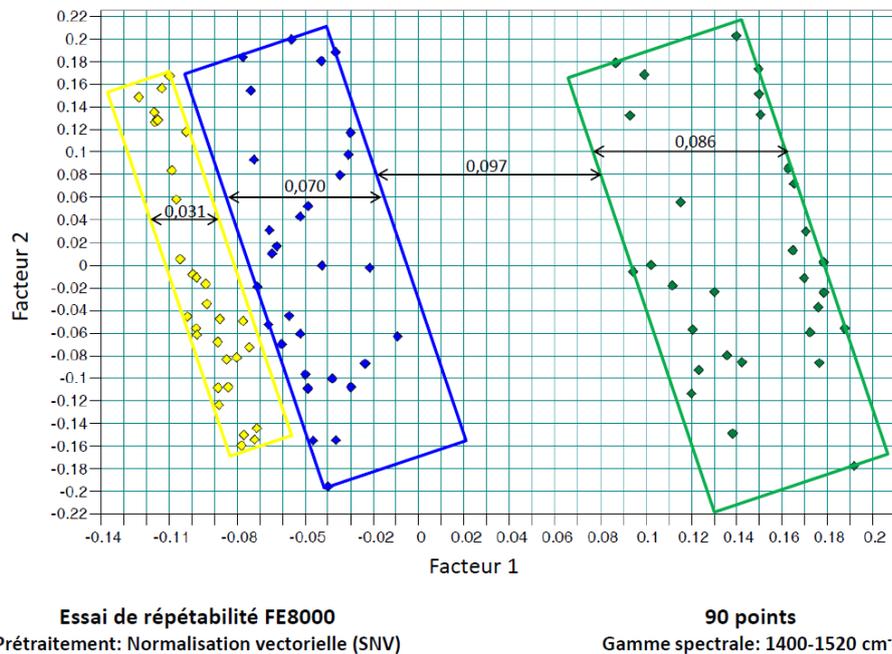


Figure IV.16 : Scores ACP des facteurs un et deux de l'essai de répétabilité du grade FE8000.

Pour valider cette étude, nous avons sélectionné aléatoirement trente échantillons qui représentent au mieux chacune des familles de points (essai de répétabilité, Qt1 et Qt3). La sélection a été effectuée via l'option de sélection intégrée au logiciel Opus.

Comme énoncé au cours du paragraphe précédent, les paramètres pour le calcul de cette ACP sont les mêmes : SNV sur la zone des CH_2 en flexion.

La séparation s'effectue pour ce grade très facilement entre les Qt1 et les Qt3 par les valeurs des scores relatives au facteur un majoritairement. Les échantillons de répétabilité ont été choisis pour leur seuil de défauts S1 le plus bas possible et cela se confirme dans cet espace de composantes, car ils se situent pour des valeurs du facteur un les plus faibles. Les points forment des espaces rectangulaires orientés de 19° par rapport à la normale. Ainsi, les

facteurs un et deux, qui représentent respectivement et en majorité la phase cristalline et amorphe, présente une convolution non séparée par ACP.

En effet, l'apparence des facteurs un et deux calculés pour cette ACP (Figure IV.17) est similaire hormis un décalage en intensité pour le facteur deux et une différence à noter pour la bande relative à l'interphase (1414 cm^{-1}). On retrouve par ailleurs le résultat précédent où nous comparions le facteur un de tous les grades « film ». La notion de phase amorphe se distingue sur le facteur deux par le décrochement de la courbe vers 1428 cm^{-1} .

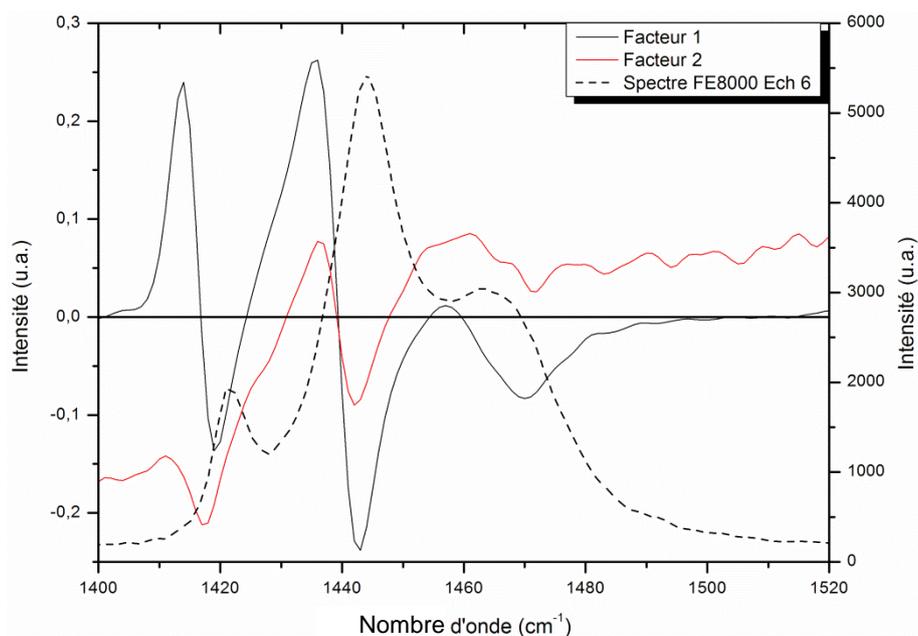


Figure IV.17 : Facteurs un et deux de l'ACP de répétabilité du grade FE8000.

Enfin, sur la Figure IV.16 sont indiquées les valeurs d'amplitude de chaque famille selon la composante une. La répétabilité de la méthode est alors démontrée, car la répartition des points de répétabilité couvre une plage du facteur un de 0,031, alors que l'espace interquartile est de 0,097, soit plus de trois fois cette valeur.

IV.1.6 CONCLUSIONS DE L'ETUDE STATISTIQUE DES DEFAUTS

L'approche statistique de l'échantillonnage de la production de Carling basée sur une étude annuelle de la capabilité de la ligne de production de PEBD en termes de défauts S1 dont le diamètre n'excède pas $750 \mu\text{m}$ fut une bonne démarche pour la démonstration de la faisabilité de la méthode Raman pour le contrôle des défauts. Nous avons ainsi montré, par l'exemple de certains grades dont FE8000, qu'il était possible de distinguer un produit présentant moins d'une particule pour 10 m^2 de film extrudé d'un autre produit en présentant sept pour la même surface ; ceci sans même devoir extruder un film et en quelques secondes d'analyse.

Ce résultat très important a été validé par un essai de répétabilité et fonctionne pour d'autres grades, quelle que soit la famille de produits considérés (LD0304 et 1700MN18C). En revanche, la quantification exacte avec l'erreur actuelle de la mesure ne peut être atteinte mais le type de défaut pourrait être une information supplémentaire intéressante pour le contrôle du PEBD.

Par exemple, nous avons évoqué dans cette étude la notion de relargage qui pouvait subvenir lors d'une crise de défauts en imaginant des correspondances de scores ACP dans un système de composantes par rapport à un autre, nous allons revenir à présent spécifiquement à ces défauts dans le paragraphe qui suit.

IV.2 DEFANTS DE RELARGAGE

Les défauts de relargage, encore appelés mélanges de grades, gels non réticulés, infondus ou défauts en pointe de flèches, sont les défauts les plus fréquemment rencontrés à Carling mais dont les conséquences sont les moins importantes. Nous avons chiffré en introduction de ce chapitre que ce type de défaut est à l'origine du déclassement d'environ cent trente tonnes de PEBD par mois. Quelles sont les sources de ce défaut et comment est-il minimisé aujourd'hui à Carling ? Comment se caractérise-t-il par spectroscopie Raman ? Nous allons répondre à ces questions dans cette partie.

IV.2.1 SOURCES DU DEFAUT

Les sources de ce défaut récurrent ont déjà été en partie citées au chapitre I. Produire huit grades, dont les indices de fluidité varient de 0,8 à 70 g/10min, entraîne au sein de la ligne de production des mélanges de grades dans les zones mortes et en paroi des capacités si un arrêt pour nettoyage n'a pas été observé entre chaque production, ce qui est industriellement impossible. L'étape de purge qui consiste à diminuer l'indice de fluidité (grade visqueux solubilisant dans sa matrice ces résidus) produit alors ces défauts. Ce défaut est donc directement relié à la notion de viscosité du produit et à son hétérogénéité durant ces phases de transition. Physiquement, le mécanisme est similaire et relié au mécanisme de création des défauts de surface pouvant subvenir lorsque les paramètres d'extrusion ne sont pas appropriés comme nous l'avons vu au chapitre I. Nous nous proposons ici d'établir un schéma mécanistique pour expliquer la formation du défaut en cours d'extrusion de film par exemple.

IV.2.1.1 Mécanisme théorique de formation du défaut

Schématiquement représenté Figure IV.18, l'écoulement de polymère au sein d'une filière plate obéit à un profil discontinu de vitesse d'écoulement puisque la vitesse à la paroi est considérée comme nulle. En émergeant hors de la filière une réorganisation du profil de vitesse doit avoir lieu pour passer d'un profil de type Poiseuille à un profil uniforme par suite de la conservation de la masse. Ceci induit une forte accélération à la paroi de la filière, provoquant une forte extension des couches périphériques de l'extrudat et la décélération des couches centrales de polymère (Koopmans 2002).

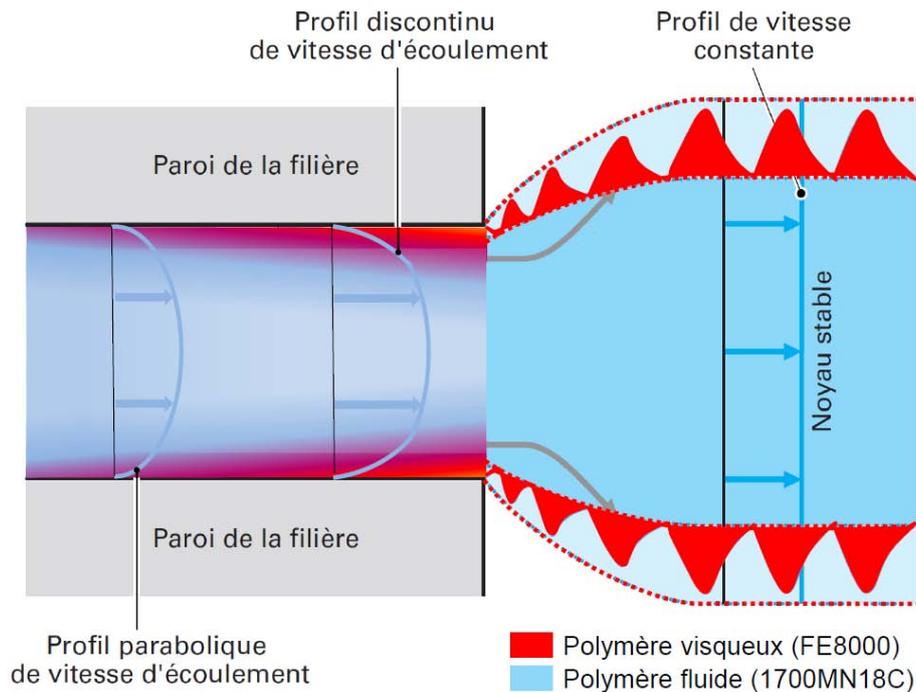


Figure IV.18 : Schéma du mécanisme de formation des défauts de relargage.

Dans notre cas, ce ne sont pas uniquement les paramètres d'extrusion qui sont responsables de l'apparition de défauts, mais la constitution hétérogène de la matrice polymère y contribue également. Plus un polymère est fluide et plus sa vitesse d'écoulement est importante. Ainsi, au sein de la filière, il se crée une hétérogénéité avec le grade le plus visqueux (par exemple FE8000) qui vient se fixer en paroi et le grade le plus fluide (ici 1700MN18C) qui constitue l'essentiel de la matrice et qui reste au centre de la filière. En sortie, la forte accélération du polymère à la paroi arrache progressivement des chaînes polymère du grade visqueux. L'état de contrainte est alors localement diminué, ce qui permet au polymère visqueux d'adhérer à nouveau, ce qui entraîne de facto, une nouvelle croissance des contraintes et la répétition de ces défauts.

IV.2.1.2 Standard de transition industriel

Afin de minimiser l'occurrence de ces défauts, une étude statistique des pertes de production lors de transition a été effectuée durant plusieurs années afin de rendre compte des transitions entre grades qu'il faut privilégier et celles qu'il faut éviter. Cette étude n'est pas propre aux défauts de relargage mais comme nous venons de le préciser, il s'agit du défaut le plus récurrent et apparaissant traditionnellement lors des transitions. Le diagramme en radar de la Figure IV.19 illustre le résultat de cette étude où chaque transition est évaluée ainsi que l'impact d'un arrêt complet de la ligne puis d'un redémarrage (A/D, points en rouge).

IV.2.2 SUIVI DE TRANSITIONS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

Avant d'étudier de réelles transitions avec l'utilisation de la spectroscopie Raman en ligne, intéressons nous tout d'abord, à l'évolution des spectres Raman lorsque l'on reproduit les transitions sur une extrudeuse de laboratoire, sans produits de transition. Cette approche est très importante pour la suite du raisonnement afin de déterminer si les défauts de relargage sont bien relatifs à la composition du polyéthylène de transition dont la variation des multiples paramètres de production implique une mise en œuvre plus difficile (défaut de relargage) que ce soit en contrôle qualité ou chez le client. Il nous faudra alors déterminer la signature Raman de ce produit générant ce défaut bien précis. Mais il nous faut aussi vérifier qu'il ne s'agisse pas d'un défaut uniquement lié à la mise en œuvre par l'extrudeuse Brabender (problème de purge par exemple) ou bien encore si la signature Raman de deux grades mélangés se distingue des signatures des grades respectifs.

IV.2.2.1 Reproduction de transitions sur extrudeuse

IV.2.2.1.1 Protocole opératoire

Pour réaliser cette simulation de transitions sur l'extrudeuse de laboratoire B40 de Carling, dédiée aux essais de recherche et copie conforme des extrudeuses utilisées pour le contrôle continu, nous avons extrudé en continu un film analysable par le dispositif classique du laboratoire depuis le grade 1700MN18C, le plus fluide, jusqu'au grade le plus visqueux, FE8000. Nous avons ainsi simulé dans l'extrudeuse sept transitions rappelées dans le Tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Transitions simulées sur l'extrudeuse B40.

Grade de départ	N° échantillon	Grade d'arrivée	N° échantillon	Standard de trémies déclassées
1700MN18C	10	1200MN18C	5	2
1200MN18C	5	LA0710	11	2
LA0710	11	LD0304	3	5
LD0304	3	1022FN24	7	3
1022FN24	7	1022FH24	1	0,5
1022FH24	1	FE8000	12	2
FE8000	12	FE8004	1	0,5

Les grades sans additifs ont été extrudés avant les grades avec additifs afin d'étudier uniquement l'influence de l'additivation lors d'une transition.

Pour le montage expérimental, le capteur Raman est installé au niveau de la trémie et le lecteur se reportera aux annexes Q et R où toute cette approche du montage en ligne du capteur et de la synchronisation des données sera abordée.

Afin de mener cette étude de manière continue dans un temps donné, nous choisissons d'extruder un film pendant environ une heure pour chacun des grades. D'autre part, pour garantir une période de stabilisation de chacun des grades, similaire à une marche normale de fabrication, nous avons suffisamment vidé la trémie de l'extrudeuse (jusqu'au déclenchement de la sonde de remplissage) avant de la réalimenter avec le grade suivant. Il se peut alors que la sonde Raman n'ait pas eu suffisamment de granulés pour produire un spectre d'intensité correcte durant quelques instants. De plus, cela engendrera une période de transition assez courte (quelques minutes pour la plupart des grades) durant laquelle la sonde analysera des granulés des deux grades aléatoirement.

Pour l'aspect spectroscopique, il s'agit comme pour l'étude précédente du Kaiser RXN1™ à la longueur d'onde de 785 nm muni de la sonde non-contact avec une lentille de 100 mm de distance focale (cf. montage annexe Q).

IV.2.2.1.2 Spectroscopie Raman et ACP

Grâce à l'étude exploratoire que nous avons abordée au chapitre précédent, nous pouvons orienter nos recherches vers la zone spectrale relative aux liaisons CH₂ en flexion, car il s'agit de pouvoir distinguer les différents grades insérés dans l'extrudeuse mais surtout de déterminer s'il apparait des familles de produits intermédiaires dont la signature Raman serait une combinaison des signatures des deux grades considérés.

IV.2.2.1.2.1 SPECTRES PRETRAITES

Avant de s'intéresser aux résultats d'Analyse en Composantes Principales, observons si les spectres bruts, sans aucun prétraitement, présentent des particularités, Figure IV.20.

On remarque que le grade 1022FN24 se distingue par une ligne de base plus importante. En revanche, le grand nombre de spectres analysés, à savoir 1067, empêche d'observer des nuances flagrantes d'un grade à l'autre, c'est pourquoi nous faisons appel à la chimiométrie. Par ailleurs, certains spectres présentent des intensités moins importantes voire nulles. Ces derniers correspondent aux moments où la sonde n'a plus de granulés à analyser.

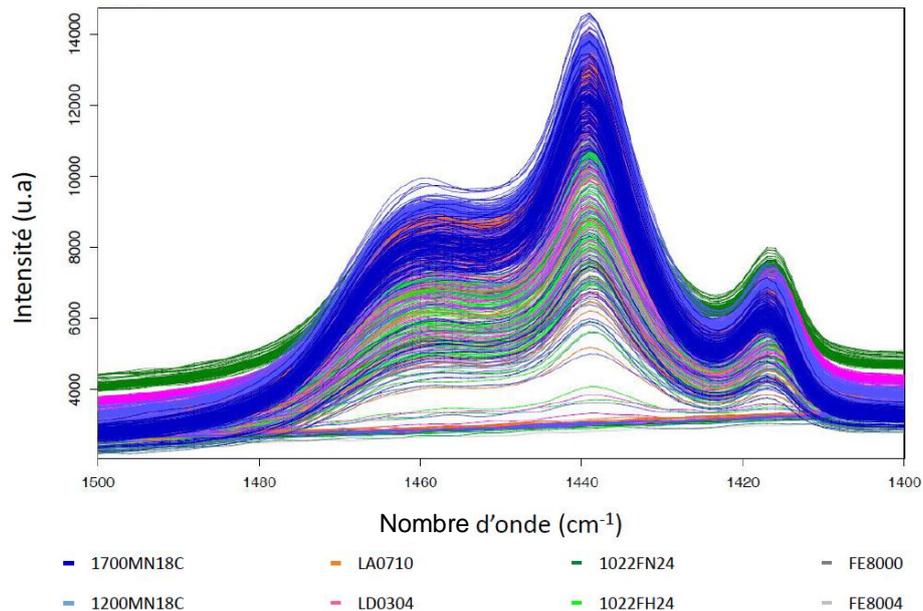


Figure IV.20 : Spectres bruts des échantillons de la simulation des transitions sur la zone 1400-1500 cm^{-1} .

IV.2.2.1.2.2 SCORES

Pour mieux visualiser ces grades et ces transitions, la Figure IV.21 et la figure VII.4 en annexe L, donnent le résultat d'ACP effectuée sans prétraitement des spectres et sur la zone 1400-1500 cm^{-1} pour l'obtention de meilleurs résultats.

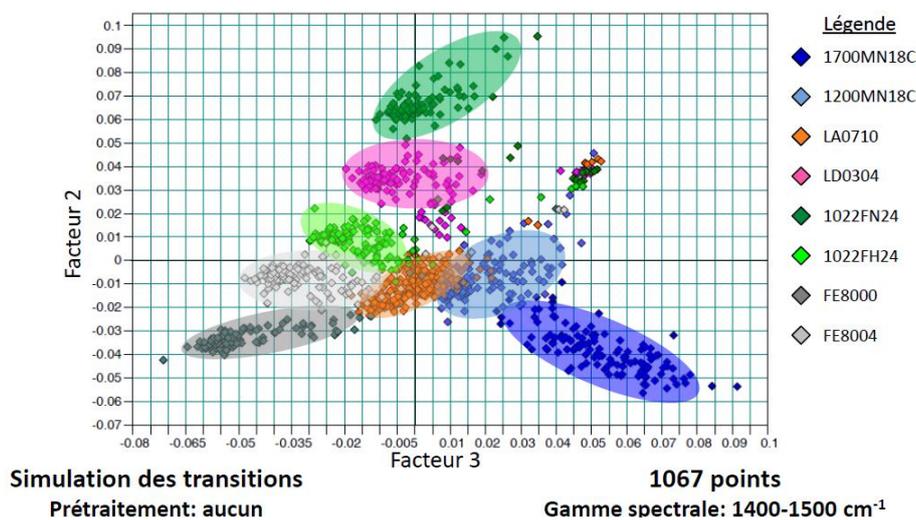


Figure IV.21 : Graphique des scores selon les facteurs (ou PC) PC2 vs PC3 pour tous les échantillons de la simulation des transitions.

La représentation ici dans l'espace des composantes deux et trois apporte la meilleure distinction des grades tout en laissant apparaître des points transitoires entre ces derniers. Il est à noter que pour le grade LA0710, en orange, le nuage est plus dense car le temps d'extrusion en phase stationnaire est quasiment le double par rapport aux autres grades. Cela n'a pour autant pas étendu le nuage de points. A propos de l'étendue des nuages de

points, remarquons que pour le grade 1700MN18C, en bleu foncé, les points forment un nuage homogène de grande étendue. Deux hypothèses peuvent expliquer cela : soit un indice de fluidité instable, soit la présence de défauts. La première hypothèse n'est pas justifiée, car les granulés utilisés pour cette étude ont été prélevés lors d'une production stabilisée de ce paramètre. En revanche, le nombre de défauts théorique de cet échantillon est le plus élevé parmi tous les grades considérés, si l'on se réfère à l'annexe D pour l'échantillon 10 de 1700MN18C ($S_1=76,1 \text{ part/m}^2$). Il s'agit ici d'une valeur moyenne pour l'ensemble du lot, nous verrons plus loin ce qu'il en est pour les granulés utilisés. A l'inverse, prenons l'exemple du grade FE8000, un nuage de points resserrés, correspond à un échantillon dont l'indice de fluidité est stable et a un niveau de défauts faible. Mais nous reviendrons par la suite sur cette dispersion des points pour les autres grades.

Considérons à présent le nuage de points multicolore dont le barycentre est à la coordonnée (0,038 ; 0,048). Il correspond aux spectres d'intensité insignifiante dont nous avons évoqué la cause précédemment. Ces points, selon la composante une, ont des valeurs extrémales proche de -0,1 (figure VII.4 en annexe) et forment aussi un nuage distinct. Cette composante permet donc de déterminer les spectres valides des autres, en fixant un seuil à -0,08.

Si la représentation dans le repère des composantes deux et trois permet de marquer l'espace de chaque grade, les autres représentations sont aussi utiles pour rendre compte des transitions. En effet, il convient de penser que les points n'appartenant pas au nuage principal du grade sont les échantillons qui produisent le relargage, par effet de mélange, après mise en forme. On peut donc imaginer une méthode consistant à déterminer le barycentre d'un nuage de points puis ensuite fixer un rayon à partir du barycentre au-delà duquel, le produit est source de défauts de relargage.

IV.2.2.1.2.3 FACTEURS

L'allure des composantes principales (PC ou facteurs) de la Figure IV.22, nous renseigne aussi sur la signature de mélanges de grades et sur le mécanisme de ce défaut de relargage.

La première composante, PC1, est la plus facile d'interprétation puisqu'elle reproduit un spectre moyen de PEBD. La comparaison avec le grade LA0710 en Figure IV.22, majoritaire dans cette étude, le confirme. Un léger décalage en fréquence est à noter ainsi qu'une légère prédominance de la bande relative à l'interphase (CH_2 en élongation). Cette composante confirme l'observation faite pour les spectres d'intensité nulle puisque, lorsque le score relatif à ce facteur diminue, cela signifie que l'intensité du spectre en question diminue par rapport au spectre moyen jusqu'à devenir nulle. Ce facteur permet donc de valider les spectres à étudier et la diminution des scores selon ce facteur pourrait être un moyen d'alerter l'opérateur du manque de granulés à analyser.

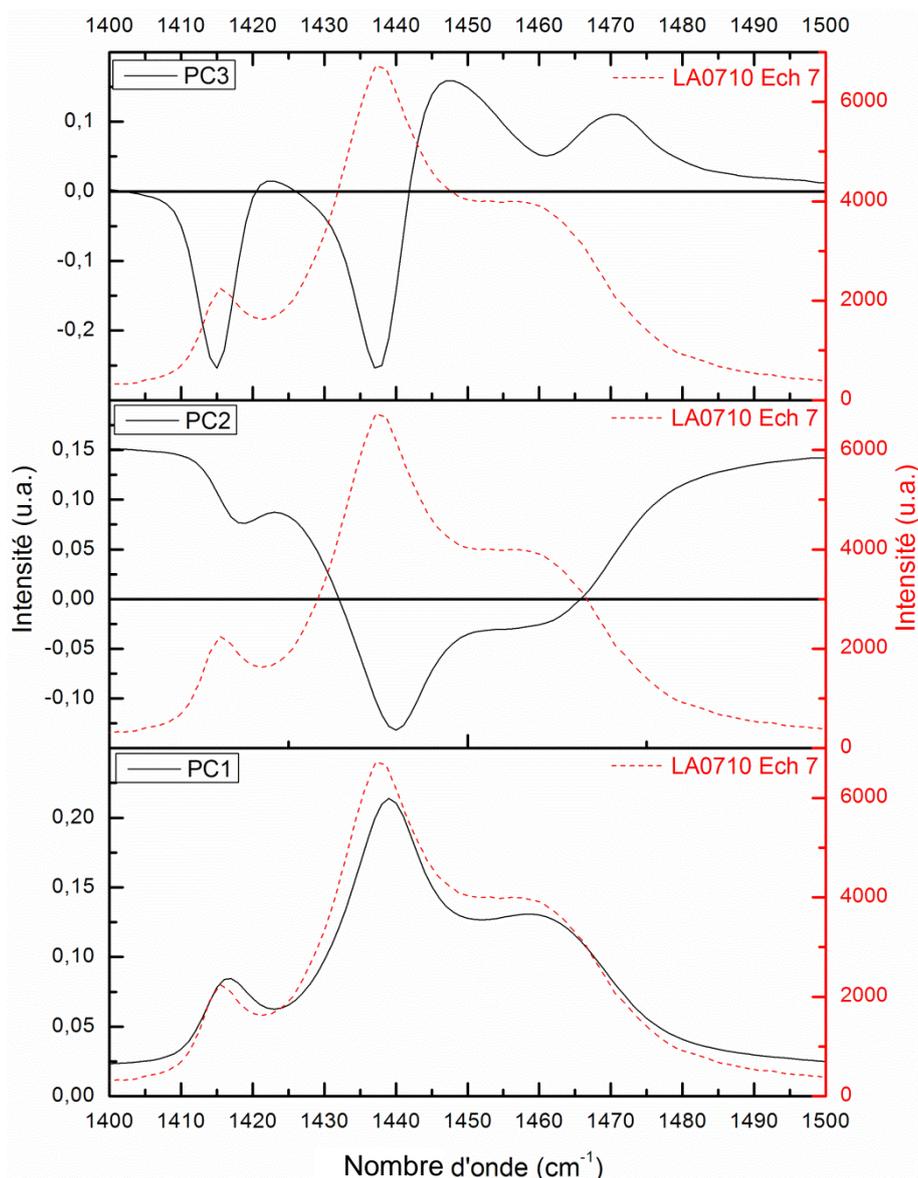


Figure IV.22 : Facteurs un à trois calculés par ACP comparés à un spectre moyen du grade LA0710.

Pour la deuxième composante, il s'agit du spectre opposé avec un décalage de l'origine. Ici, pour des scores négatifs, l'intensité du spectre considéré sera plus grande, du moins pour l'ensemble des liaisons CH_2 en traction (composante positive valant 0,075) au détriment des liaisons neutres et comprimés. Ainsi, un score négatif signifie un état de traction plus important et un score positif, un état de compression plus important.

Enfin, le facteur trois est plus complexe, car il est relatif à la phase cristalline pour les liaisons CH_2 subissant l'élongation et en situation neutre et, relatif aux phases cristalline et amorphe pour les liaisons en compression. Ceci vient du type de fonctions que le facteur présente à savoir des fonctions lorentzienne et gaussienne, comme nous en avons déjà fait la démonstration par ailleurs. Les intensités données aux états d'élongation et neutre sont similaires et beaucoup plus importantes que pour l'état de compression. Ainsi, si le score selon ce facteur devient négatif, alors cela traduit une diminution de l'état d'élongation et

neutre des lamelles cristallines et une augmentation générale de l'état de compression. Donc au niveau des lamelles cristallines, nous aurons un état de compression plus important. Pour illustrer ces propos, définissons sur la Figure IV.23, qui reprend la représentation des scores dans l'espace des composantes deux et trois, les zones où l'état de contraintes diffère.

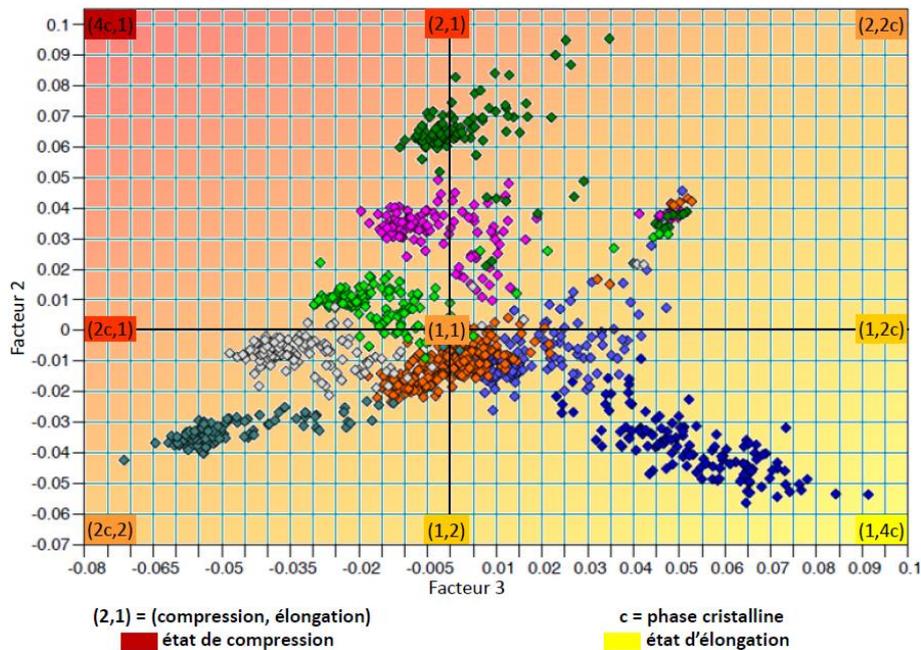


Figure IV.23 : Illustration de l'interprétation des facteurs deux et trois de l'ACP sur le graphique des scores.

Nous fixons à l'origine de ce graphique un état de contrainte fixé arbitrairement à un en compression et élancement et de couleur orange. L'indexation « c » signifie que l'état de contrainte concerne plus spécifiquement la phase cristalline.

Cette illustration permet de faire le lien avec le chapitre précédent concernant la notion d'interphase. Le grade 1700MN18C est le grade dont les liaisons CH₂ en flexion subissent l'élancement la plus importante. Il s'agit du grade le plus fluide pour lequel l'absence de compression ne favorise pas la cohésion des phases cristalline et amorphe, ce qui entraîne un taux d'interphase moins important. A l'inverse, les quatre grades « film » présentent un état de compression plus important des lamelles cristallines pour les grades FE8000, FE8004 et 1022FH24 et généralisé à l'ensemble du matériau pour le grade 1022FN24. Pour ce dernier, le niveau élevé de contraintes permet le développement de l'interphase à la différence du grade LD0304 dont les propriétés pour les applications laminages et un plus faible état de contrainte ne favorisent pas le développement de l'interphase.

Avant d'aborder la suite de cette étude, apportons quelques conclusions sur les travaux que nous venons de synthétiser. Le volet spectroscopie Raman a permis de confirmer de

nouveau l'approche exploratoire du chapitre précédent sur la notion d'interphase parmi les grades. D'autre part, le facteur un de l'ACP présentée, permet de faire le tri des spectres exploitables lors d'analyses en ligne et aussi de repérer une dérive d'intensité dont nous n'avons pas la preuve pour le moment qu'il s'agit bien de défaut de relargage car un manque de granulés devant la sonde Raman pourrait subvenir en dehors de toute transition de grade. Toutefois, les signatures Raman combinant l'analyse de granulés de deux grades différents n'amènent pas réellement une nouvelle famille de points. Nous constatons uniquement que ces points peuvent alors se retrouver entre les deux nuages considérés ou vers le nuage des spectres invalides par manque d'intensité. Ainsi, pour revenir plus spécifiquement aux défauts de relargage, vérifions désormais que les observations et déductions établies par spectroscopie Raman et les valeurs théoriques de défauts coïncident avec le relevé du nombre exact de défauts établi par la caméra du dispositif Brabender.

IV.2.2.1.1 Suivi du nombre de défauts par le dispositif Brabender

Au cours de l'essai, nous relevons le nombre de défauts mesuré par la caméra du dispositif Brabender afin de corrélérer ces données avec les acquisitions Raman effectuées au niveau de la trémie, en corrigeant le décalage temporel correspondant au temps de séjour du produit dans l'extrudeuse. Le relevé de ces valeurs est présenté à la Figure IV.24 en utilisant le même code couleur que précédemment.

Chaque rectangle représente la phase supposée stationnaire d'extrusion du grade en question. Les grades pour les applications de moulage, en bleu, présentent un nombre de défauts de type S1 à S4 très élevés par rapport aux autres, comme nous l'avons déjà soulevé dans l'approche statistique des grades. Les valeurs mesurées pour les granulés extrudés sont même plus élevées que la valeur moyenne du lot en question, la phase stationnaire n'a donc pas pu être atteinte et l'ensemble des défauts mesurés correspond à la fois aux défauts propres au produit et à ceux générés par la mise en forme. Rappelons qu'à l'échelle industrielle, il est nécessaire de déclasser en moyenne deux trémies lors des transitions de ces grades, soit environ 1h20 de production. De plus, les transitions pour ces grades s'accompagnent d'une augmentation du nombre de défauts S4 au-delà de 100 part/m², mais des valeurs du même ordre de grandeur ont été relevées durant les phases d'extrusion ce qui confirme l'état transitoire observé tout au long de l'extrusion de ces grades.

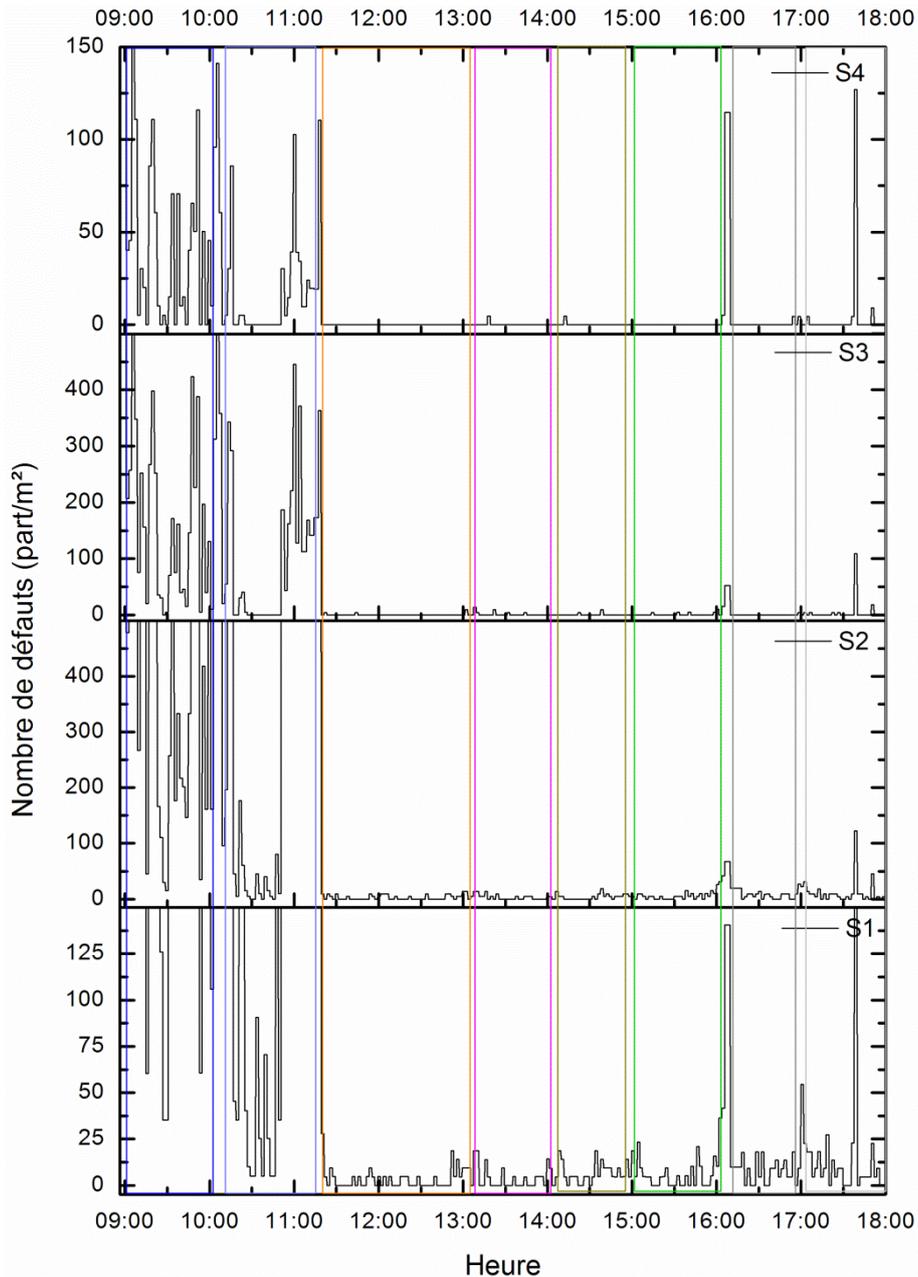


Figure IV.24 : Evolution du nombre de défauts mesuré par Brabender au cours de la simulation des transitions.

Pour les autres grades, on note un nombre de défauts assez important pour les transitions 1022FH24 – FE8000 et FE8000 – FE8004, il s’agit là donc exclusivement de défauts de relargage, mais ce résultat ne confirme pas la présence des points dispersés dans l’espace des composantes deux et trois de la Figure IV.21, car il peut s’agir uniquement d’un manque d’alimentation en granulés durant cette transition. En revanche, le fond continu de défauts S1 pour les grades 1022FN24 et 1022FH24 coïncide avec une dispersion des points dans l’espace des composantes citées précédemment avec un relargage plus important au moment de la transition. Nous avons la confirmation de cette observation grâce à la crise de défauts avec le grade FE8004 qui se relie à la dispersion importante des points gris clair.

Pour conclure sur cet aspect de mise en œuvre et de mesure de défauts par la caméra Brabender, il semble qu'il y ait un lien entre la notion de dispersion des points au sein d'un nuage et la notion de défauts de relargage. Cela est intéressant pour la suite de l'étude en ligne mais ne peut constituer un critère de qualification des défauts puisque l'origine de la dispersion des points peut être liée au manque d'alimentation de la trémie ou à la présence de défaut de relargage. Lors d'une transition, où les défauts de relargage surviennent le plus souvent, la première hypothèse est la plus vraisemblable, ce qui est problématique dans notre cas mais lorsqu'il s'agit d'un fond continu de défauts, nous pouvons plus lier les deux notions : dispersion et relargage. Mais il vient alors la question de savoir si, industriellement, les défauts de relargage mesurés par la caméra Brabender sont le fait d'un mélange de produit issu du procédé, auquel cas, il convient bien de déclasser ce produit pour cette raison ou est-ce le simple fait d'une mauvaise purge de l'extrudeuse Brabender auquel cas ces produits issus de l'extrudeuse de production, ne présentant pas d'hétérogénéités entre grades, ne devraient pas être déclassés pour cette raison. A moins qu'il s'agisse de la combinaison de ces deux explications. Nous y reviendrons lors de la confirmation des résultats lors de l'étude de la transition en ligne.

IV.2.2.2 Suivi d'une transition en ligne LD0304 – LA0710

Pour valider notre approche expérimentale de reproduction de transitions, nous allons dans ce paragraphe suivre l'évolution de la signature Raman lors d'une transition industrielle du grade LD0304 vers le grade LA0710, qui est survenue le 15 mars 2011 en soirée. Rappelons que cette transition n'est pas la plus facile puisqu'elle engendre en moyenne le déclassement de quatre trémies de production (soit environ trente deux tonnes de PEBD).

IV.2.2.2.1 Suivi de la transition par le contrôle continu

Avant d'étudier les résultats de spectroscopie Raman et de chimométrie, nous retraçons dans ce paragraphe les étapes de cette transition par les valeurs du contrôle continu. Nous pourrons alors corrélérer ces valeurs mesurées d'indice de fluidité, de transparence et du nombre de défauts avec nos résultats afin de comprendre les observations et comment se caractérisent réellement des défauts de relargage.

IV.2.2.2.1.1 INDICE DE FLUIDITE

Sur la Figure IV.25, nous suivons l'évolution de l'indice de fluidité durant cette transition du grade LD0304, dont la cible est 4 g/10min vers le grade LA0710, dont la cible est 7,5 g/10min.

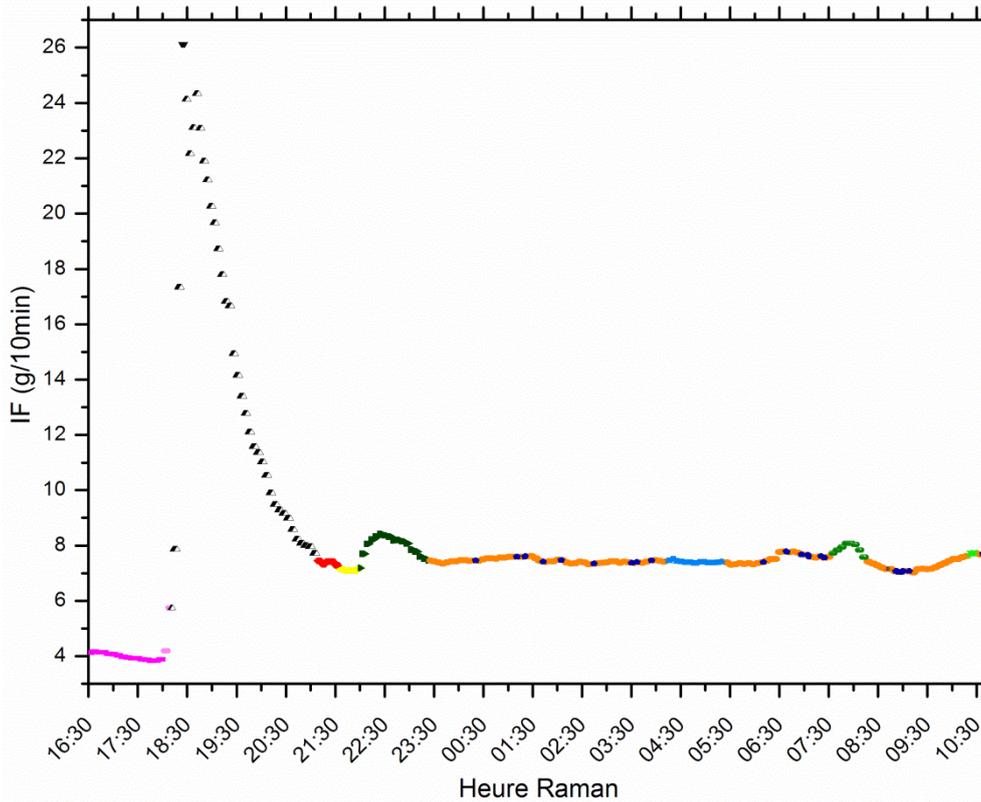


Figure IV.25 : Evolution de l'indice de fluidité durant la transition.

Cette courbe est constituée de différentes évolutions dont le code couleur qui la décrit illustre la plupart d'entre elles. Durant cette transition, comme pour de nombreuses transitions, les paramètres de productions et les propriétés du matériau n'évoluent pas de façon linéaire et des événements particuliers peuvent affectés à la fois les valeurs du contrôle continu et les résultats que nous aborderons ensuite. Par conséquent, nous avons indiqué dans le Tableau IV.4, la liste des événements qui se sont déroulés ainsi que l'évolution des propriétés du PEBD durant ces phases (indice de fluidité et niveaux de défauts). Pour toute cette étude, nous adopterons le code couleur qui est proposé dans ce tableau et rappelons que l'ensemble des observations est synchronisé par rapport à l'acquisition du spectre Raman, que ce soient les propriétés du matériau ou les événements de la ligne.

Tableau IV.4 : Signification des couleurs utilisées en termes d'indice de fluidité, défauts et d'évènements.

Couleur	Indice de fluidité	Défauts	Evènements
◆ Magenta	Stable	Aucun	Production LD0304
◆ Rose clair	Légère augmentation	Apparition	Début transition
◇ Blanc	Très variable	Très nombreux	Transition
◆ Noir	Maximal	Maximal	Milieu transition
◆ Rouge	Légère diminution	Disparition	Stabilisation ligne
◆ Jaune	Stable	Aucun	Fin transition
◆ Vert foncé	Faiblement variable	Moyen	Equilibrage IF
◆ Orange	Stable	Aucun	Production LA0710
◆ Bleu clair	Stable	Crise de défauts	Production LA0710
◆ Bleu foncé	Stable	Passages ponctuels	Production LA0710
◆ Vert	Faiblement variable	Faible	« Ramonage » de ligne
◆ Marron	Stable	Insignifiant	Nettoyage Brabender
◆ Vert fluo	Légère augmentation	Aucun	Remise en marche chaudière

Si l'on commente la Figure IV.25, il est à noter que l'IF atteint des valeurs au-delà de 26 g/10min vers 18h24 avant de se stabiliser après avoir effectué un harmonique correspondant à la phase que nous appellerons « l'équilibrage de l'IF ». Le décalage de la courbe à 6h27 n'est pas imputable à une évolution du produit mais correspond à une calibration du melt indexer Porpoise®, dont il est fait état dans le rapport des analyses manuelles du laboratoire de contrôle. Le coefficient Flow Number ou FN, présenté au chapitre II, a été corrigé de -7,5 à -6,5. L'oscillation observée après cette calibration correspond en partie à une phase de « ramonage » de la ligne (en vert), pratiquée quotidiennement à cette heure, et qui consiste à augmenter le retour moyenne pression afin d'éliminer un maximum d'oligomères. Elle est suivie elle-même d'une phase où l'IF évolue progressivement pour revenir à la valeur de consigne pour le grade LA0710. Un évènement particulier, le redémarrage de la chaudière (en vert fluo), a également eu lieu vers 10 h. Sans rentrer dans les détails, cette chaudière permet d'apporter les calories nécessaires au fonctionnement de la ligne (chauffage des capacités via un fluide calorifique appelé Marlo) et son fonctionnement n'a pu être assuré en début de transition, supplanté alors par un autre dispositif de maintien des calories. Sa remise en route ne s'accompagne d'aucune variation significative de l'IF, en revanche a-t-elle eu un impact sur les autres propriétés du matériau, c'est ce dont nous allons découvrir dans les pages suivantes.

IV.2.2.2.1.2 TRANSPARENCE ET DEFAUTS

Outre l'IF, paramètre important pour la tenue de la ligne et le classement du produit, il est un autre paramètre qui évolue beaucoup durant une transition de ce genre comme le montre la Figure IV.26, il s'agit du nombre de défauts. Nous y représentons aussi l'autre paramètre mesuré par la caméra Brabender, la transparence du film extrudé.

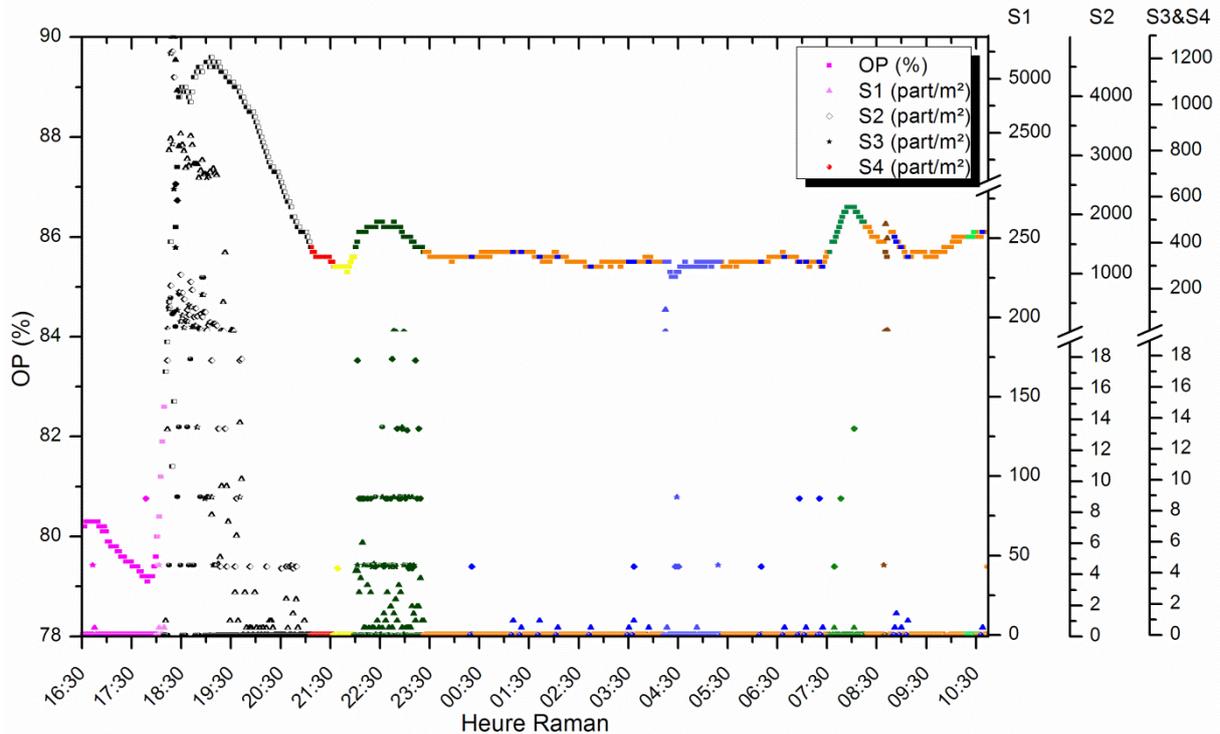


Figure IV.26 : Evolution de la transparence et du nombre de défauts S1 à S4 durant la transition.

Commençons par commenter l'évolution de la transparence. Ce paramètre est peu étudié et peu suivi à présent à l'atelier PE de Carling mais n'en demeure pas moins intéressant lorsqu'on le relie à la présence de défauts et à l'indice de fluidité. Il semble à première vue que son évolution soit la même que celle de l'indice de fluidité que nous venons de détailler mais lorsque l'on observe la phase de préparation de la transition, fin de production du grade LD0304, en magenta, malgré un IF stable et un nombre de défaut quasiment nul, ce paramètre évolue de 80 à 79 %. Une faible diminution qui dénote une diminution de la pression ou une augmentation de la température du réacteur d'après le tableau I.5, qui fait le lien entre structures et propriétés applicatives. En fait, le paramètre qui prédomine ici est la faible augmentation de la température du réacteur comme le récapitulatif des fiches de profil, en annexe F, le rappelle et un relevé archivée des paramètres de la ligne le confirme.

Expliquons à présent l'artefact de mesure illustré par les points de couleur marron. Ils correspondent à la phase de nettoyage de l'extrudeuse qui a lieu quotidiennement et qui entraîne une augmentation du nombre de défauts mais non imputable au produit. Nous le confirmerons en spectroscopie Raman.

Remarquons aussi que les passages ponctuels de défauts engendrent de petites modifications de la transparence du film. La crise de défauts, en bleu clair, et les nombreux défauts survenus à la suite du nettoyage de l'extrudeuse Brabender ont diminué légèrement la transparence du film car ces défauts localisés sur le film, mesurés par la caméra par le niveau de gris qu'ils représentent, modifient macroscopiquement la valeur de la transparence du film.

Si l'on observe à présent l'évolution du nombre de défauts, la hiérarchie est respectée des défauts S1 les plus nombreux aux défauts S4 les moins nombreux. Les valeurs les plus importantes sont relevées au pire de la transition (18h20), lorsque l'IF est lui aussi maximal. Nous verrons dans un prochain paragraphe, grâce aux prélèvements d'échantillons effectués, si la présence de défauts de relargage est avérée. Lors de l'harmonique d'équilibrage de l'IF en vert, une nouvelle crise de défauts se déclenche pour laisser place ensuite à la production du grade LA0710 présentant parfois quelques passages de défauts (en bleu foncé). Le ramonage de la ligne entraîne aussi l'apparition de quelques défauts dont l'origine est connue et consécutive à l'entretien de la ligne de production. Enfin le redémarrage de la chaudière n'entraîne pas de défauts particuliers, nous verrons par la suite pourquoi nous avons décidé de mettre en évidence cet instant de production alors que le contrôle classique n'a rien détecté.

Avant de passer au montage expérimental et aux résultats de spectroscopie Raman, un dernier événement de production doit être mentionné pour le lecteur, à savoir le passage à un profil de marche à 2h17. Cela correspond au moment où les derniers paramètres de production propres au grade LA0710 sont adoptés mais cette étape n'a relativement aucun impact sur les propriétés du matériau, ni par le contrôle continu, ni par spectroscopie Raman.

Les heures que nous venons de mentionner à différents niveaux du procédé de production ont toutes été synchronisées et ramenées à l'instant où les granulés ayant subi ces événements ont été analysés par la sonde Raman. Il en est de même entre les différents organes de mesure du laboratoire. Nous allons revenir sur cet aspect de synchronisation lors du paragraphe suivant et dans l'annexe R.

IV.2.2.2 Montage expérimental et rappel des étapes de la transition

Lors de l'analyse de cette transition en ligne par spectroscopie Raman, une sonde PhAT connectée au spectromètre RXN1 a été testée. Son installation a été faite, non pas en trémie d'extrudeuse mais au niveau du Melt Indexer Porpoise à travers une fenêtre de mesure dont l'illustration est donnée en Figure IV.27.

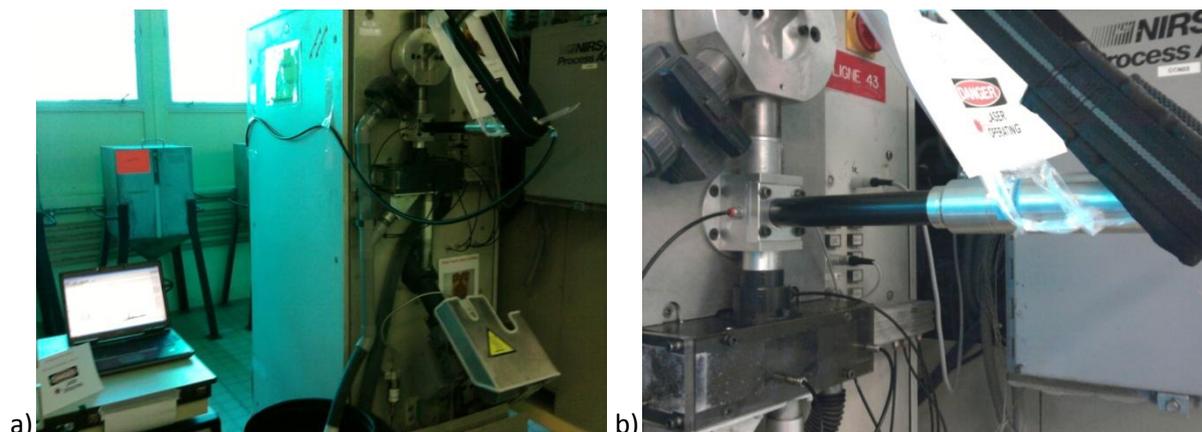


Figure IV.27 : Photographies du montage en ligne de la sonde Raman PhAT en mars 2011.

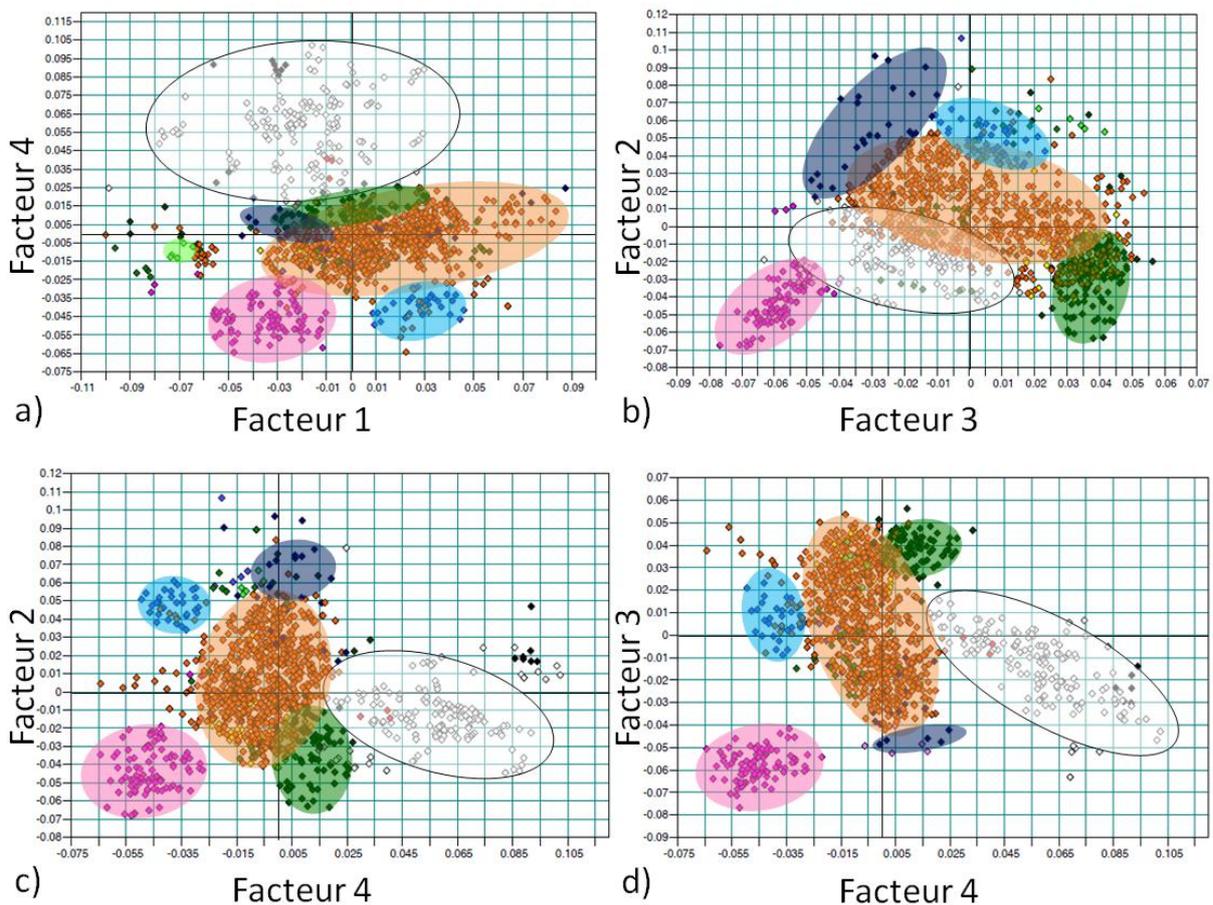
Ce montage expérimental présente l'avantage de ne pas être en contact direct avec les granulés ce qui limite les problèmes liés à l'encrassement de la sonde et son obstruction par les poussières générées lors du convoyage des granulés. Toutefois, cela entraîne aussi un phénomène d'interférences sur les résultats comme nous le verrons pour les facteurs car la fenêtre de mesure joue le rôle de miroir en réfléchissant le signal Raman plusieurs fois avant sa collecte par la sonde. Il y a également d'autres avantages à effectuer l'analyse à cet endroit et avec cette sonde, notamment la chambre d'échantillonnage qui est close et hermétique à la lumière et dont le volume de granulés reste inchangé. En revanche, ici encore l'échantillonnage se fait de manière continue via des sondes d'appel et un échantillonneur de type SEISCOR dont la fréquence et la durée de l'appel sont variables et incluent des phases où la sonde Raman n'a plus de granulés à analyser. Sur les 2160 spectres acquis durant cette transition, 1153 ont une intensité suffisante pour être analysés. Pour résoudre ce problème, nous avons donc trié ces spectres à l'aide d'un programme développé spécifiquement pour cette application en langage C++ qui permet à la fois de trier les spectres selon un critère d'intensité mais aussi de convertir les fichiers pour les rendre exploitables sur n'importe quel logiciel de chimiométrie et enfin et surtout, de faire correspondre à chaque spectre, les valeurs correspondantes d'indice de fluidité, de transparence et de défauts mesurées par les autres appareils du contrôle continu. Le lecteur se reportera pour cet aspect pratique à l'annexe R.

IV.2.2.2.3 Spectroscopie Raman et ACP

Pour aborder cette étude industrielle, nous allons reproduire le raisonnement effectué sur l'extrudeuse de recherche. Nous ne présentons pas ici les spectres prétraités car ils ne font apparaître aucune particularité. Abordons dans un premier temps, le résultat des scores d'ACP.

IV.2.2.2.3.1 SCORES

La Figure IV.28 et la figure VII.5 en annexe représentent les scores, résultats de l'Analyse en Composantes Principales calculée dans les mêmes conditions que précédemment, c'est-à-dire même zone spectrale relative aux liaisons CH₂ en flexion et sans prétraitement des spectres. Le code couleur utilisé est présenté au Tableau IV.4 et nous présentons la combinaison des quatre premiers facteurs sur la Figure IV.28.



Transition LD0304-LA0710 (15/03/11)

Prétraitement: aucun

1153 points

Gamme spectrale: 1400-1500 cm⁻¹

Figure IV.28 : Graphiques des scores selon les facteurs (ou PC) : (a) PC4 vs PC1, (b) PC2 vs PC3, (c) PC2 vs PC4, (d) PC3 vs PC4, lors de la transition LD0304-LA0710 du 15 mars 2011.

Ces différentes combinaisons de facteurs apportent chacune une vision différente de la répartition des phases de transition. Revenons sur chacune de ces phases, trouvons quelle représentation la met la plus en évidence et que cela signifie-t-il ?

Tout d'abord, quelle que soit l'espace des composantes considéré, les nuages de points représentant chacun des deux grades se distinguent assez facilement. Les facteurs deux, trois et quatre sont les plus sensibles à cette distinction et la combinaison trois et quatre est la meilleure d'entre elles. Elle met en évidence deux nuages de points et quelques points

atypiques. Ces deux nuages sont le grade LD0304 stabilisé et le grade LA0710 dans lequel un amas pour les points dont l'abscisse (facteur quatre) est importante, semble se détacher. Il s'agit en fait des points de transitions en blanc, moments durant lesquels la sonde Raman analyse des granulés dont la synthèse n'est pas stable et qui, par conséquent, présentent des propriétés très variables dont l'indice de fluidité et le nombre de défauts. Nous verrons plus loin que ce facteur pourrait être directement relié à l'indice de fluidité. D'autre part, les points relatifs au début de transition en rose clair et au maximum de transition en noir se retrouvent dans la quasi-totalité des graphiques dans les zones intermédiaires aux nuages des grades et à l'extrémité du nuage des points transitoires respectivement. Pour faire le lien enfin avec l'étude préliminaire de reproduction des transitions, la position des nuages de points n'est pas la même pour le grade LD0304 dans l'espace des composantes deux et trois (et même deux et quatre car nous verrons après que le facteur trois de la première étude est semblable au facteur quatre de cette étude) mais cette première interprétation du résultat du calcul de l'ACP vient confirmer l'hypothèse que les produits de transition forment un nuage propre et que la dispersion des points est liée à la présence de défauts de relargage. En effet, les points transitoires en blanc viennent agrandir le nuage du grade LA0710 du côté du grade LD0304. En fixant le barycentre du nuage de chaque grade et un rayon de dispersion naturel du grade, il serait alors possible de déterminer les échantillons (granulés non encore mis en forme) qui produiront des défauts de relargage. Ainsi, quelques échantillons (en vert) sont venus dans cette zone. Il s'agit de l'étape de ramonage de ligne, laquelle permet aussi d'éliminer quelques traces résiduelles de production passée, ici le grade de la veille. Nous reviendrons plus en détail sur cet aspect de défaut en cours de transition.

Les étapes de stabilisation de la ligne et de fin de transition ne se distinguent dans aucune des représentations. En revanche l'équilibrage de l'IF et le ramonage de la ligne forment des excroissances du nuage du grade LA0710 assez notables sur les représentations des facteurs deux et quatre. Il s'agira de vérifier plus loin si cela correspond uniquement à une variation d'indice de fluidité ou si l'impact des défauts peut être noté.

Le nettoyage de l'extrudeuse Brabender n'a aucun impact sur la position de ces points comme on pouvait s'y attendre, les points marron sont noyés dans la matrice des points orange. En revanche, la remise en marche de la chaudière qui ne devrait pas influencer les propriétés du matériau se révèle dans les résultats d'ACP en positionnant ces spectres dans les graphiques des composantes un, deux et trois, en position extrême. A savoir, une diminution notable du facteur un et une augmentation anormale des facteurs deux et trois. Nous reviendrons sur ce point en analysant les facteurs s'y rapportant.

Pour finir, la crise de défauts en bleu clair et les passages ponctuels de défauts en bleu foncé forment aussi des nuages de points dans les graphiques faisant intervenir le facteur deux

majoritairement. Que cela signifie-t-il et à quoi correspondent ces défauts, c'est ce dont nous allons rediscuter dans la suite de ce mémoire.

IV.2.2.2.3.2 FACTEURS

Pour comprendre physiquement à quoi correspondent chacune des étapes de la transition, l'effet que cela engendre sur les spectres Raman, nous allons dans ce paragraphe décrire les quatre facteurs de l'ACP, au travers de la Figure IV.29. Revenons à la remarque effectuée en préambule concernant le montage expérimental à savoir, le problème d'interférences lié à la fenêtre de mesure : ce bruit se note sur chacun des facteurs mais reste toutefois acceptable pour la suite de l'interprétation.

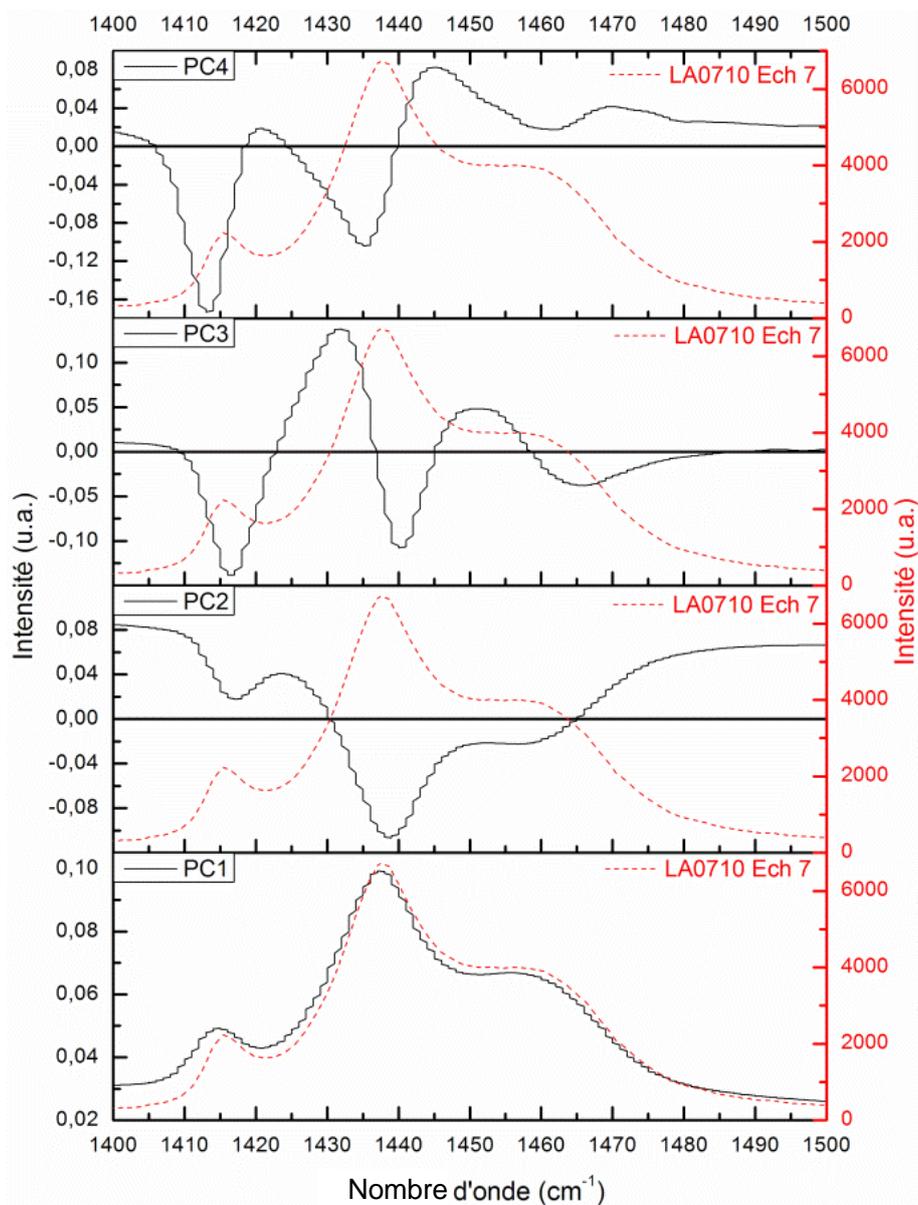


Figure IV.29 : Facteurs un à quatre calculés par ACP comparés à un spectre moyen du grade LA0710.

Faisons tout d'abord un lien avec l'étude préliminaire de reproduction des transitions et la Figure IV.29. Le facteur un est ici encore, la reproduction quasi identique d'un spectre de LA0710, avec un faible décalage vers les basses fréquences pour le pic des CH₂ en élongation (1414 cm⁻¹) accompagné d'une augmentation de la ligne de base. On note peu de différence car il s'agit uniquement de deux grades proches en indice de fluidité dans cette étude. Le facteur deux ensuite est similaire au facteur deux de la première étude avec là encore, une prédominance un peu plus importante de la phase en élongation. Le facteur quatre est l'équivalent du facteur trois de la première étude à la différence qu'il ressemble plus à l'opposée de la dérivée du spectre pour la zone neutre et qu'il y a une forte prédominance de la phase en élongation comparativement à la phase en compression. Cette dernière nuance rend ce facteur quatre très sensible aux défauts de relargage puisque ces défauts représentent un état de la matière sous forte élongation, ce dont ce facteur représente lorsque le score augmente. Il est aussi le témoin de l'indice de fluidité car la position de la bande centrale indique sur la longueur des chaînes donc sur l'indice de fluidité.

Le facteur trois est constitué de la dérivée du pic neutre ainsi que du pic en compression et l'opposée du pic en traction. Il renseigne en partie sur les défauts de relargage mais en moindre mesure.

Enfin, revenons sur l'aspect de dispersion selon les facteurs deux et quatre relevé sur l'étude précédente et sur l'impact du redémarrage de la chaudière : cela est révélateur de l'état de la matière qui se trouve sous contraintes dans ces situations comme nous l'avons noté sur les graphiques des scores.

Afin de corrélérer les résultats d'ACP et confirmer la présence des défauts de relargage, abordons à présent l'étude par microscopie des défauts de cette étude.

IV.2.3 CONFIRMATION DES DEFAUTS PAR MICROSCOPIE

Dans cette étude des défauts de relargage ou de mélanges de grades, il s'agissait de comprendre si ces défauts ont pour origine la mise en œuvre en extrusion, la composition du produit ou enfin une combinaison de ces deux aspects. Pour cela, nous avons modélisé les défauts de relargage par l'extrusion en continu des différents grades de PEBD de Carling, à partir de produits ne présentant pas ce type de défaut. Il s'avéra que la spectroscopie Raman associée à l'Analyse en Composantes Principales permettaient de distinguer les différents grades, comme nous l'avons fait dans une étude précédente mais aussi, de montrer une certaine dispersion des points et quelques points atypiques pouvant expliquer la présence de ce type de défauts au sein de certains grades (les grades de moulage) et de déterminer les instants où la sonde Raman analyse une quantité de granulés insuffisante.

Toutefois, cela ne nous a pas permis de montrer si ces défauts ont pour origine le produit, la mise en œuvre ou les deux à la fois. Pour répondre à cette question, nous avons effectué ici l'extrusion du mélange de deux grades, dont nous allons voir le résultat, par l'exemple du mélange LD0304-LA0710, grades entrant en jeu dans la transition en ligne qui fit l'objet de notre attention ensuite.

IV.2.3.1 Etude de mélanges de grades

Il s'agit dans cette approche du problème de suivre l'évolution de l'aspect du film extrudé en continu, en partant d'un grade (LD0304), puis en introduisant progressivement un autre grade en mélange (LA0710), jusqu'à l'extrusion unique du nouveau grade LA0710.

L'aspect du film au cours de cette extrusion est présenté par la Figure IV.30.

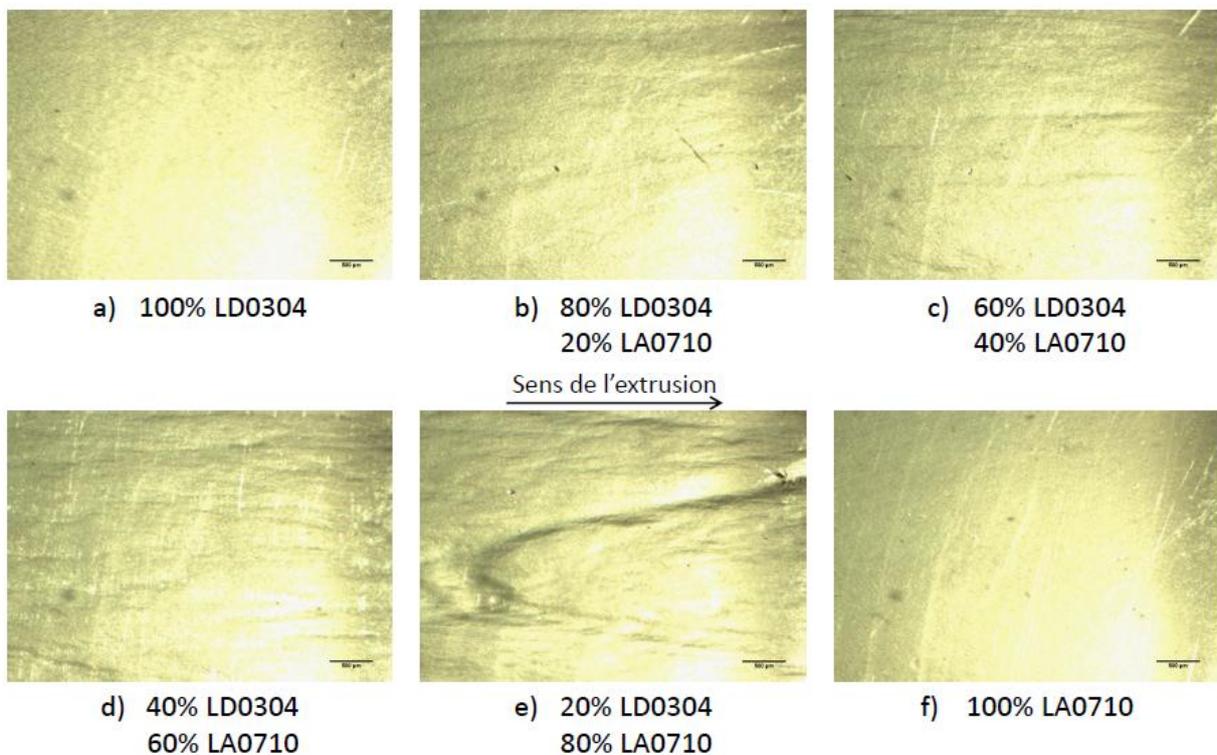


Figure IV.30 : Aspect du film extrudé du grade LD0304 (a) jusqu'au grade LA0710 (f) en passant par des mélanges intermédiaires (b) à (e).

Il apparaît que ces films présentent progressivement de plus en plus de défauts en pointes de flèches avec un aspect granuleux de plus en plus prononcé lors de l'extrusion des mélanges avant l'obtention d'un film beaucoup plus lisse pour le grade LA0710. L'apparition de pointes de flèches très marquées s'opère avec le mélange présentant 20 % du grade LD0304 et 80 % du grade LA0710, Figure IV.30e. Ceci est lié au fait que l'aspect de surface du grade LA0710 est lisse (Figure IV.30f) et que la présence d'une faible quantité du grade LD0304 détériore très fortement cet aspect de surface, en formant ce type de défauts.

Cette étude démontre qu'en extrudant des produits ne présentant pas de défauts de relargage, pris séparément, ils occasionnent l'apparition de ce défaut après extrusion lorsqu'ils sont extrudés en mélanges. Par conséquent, nous montrons que les défauts de relargage ont pour origine en partie, la mise en œuvre du mélange de deux grades. Que deviennent ces défauts lorsque l'on extrude des produits de transition dont les paramètres d'extrusion ne sont pas encore stabilisés.

IV.2.3.2 Etude de la transition en ligne

Grace aux prélèvements d'échantillons de films effectués aux moments les plus critiques de la transition en ligne du 15 mars 2011, nous allons confirmer dans ce paragraphe que les défauts dont nous avons déterminés la présence par le contrôle continu classique (caméra analogique) et la spectroscopie Raman sont du bien du type envisagé, c'est-à-dire le relargage du grade LA0710 dans le grade LD0304 et inversement. Pour cela, les cinq micrographies de la Figure IV.31 vont apporter l'élément de réponse.

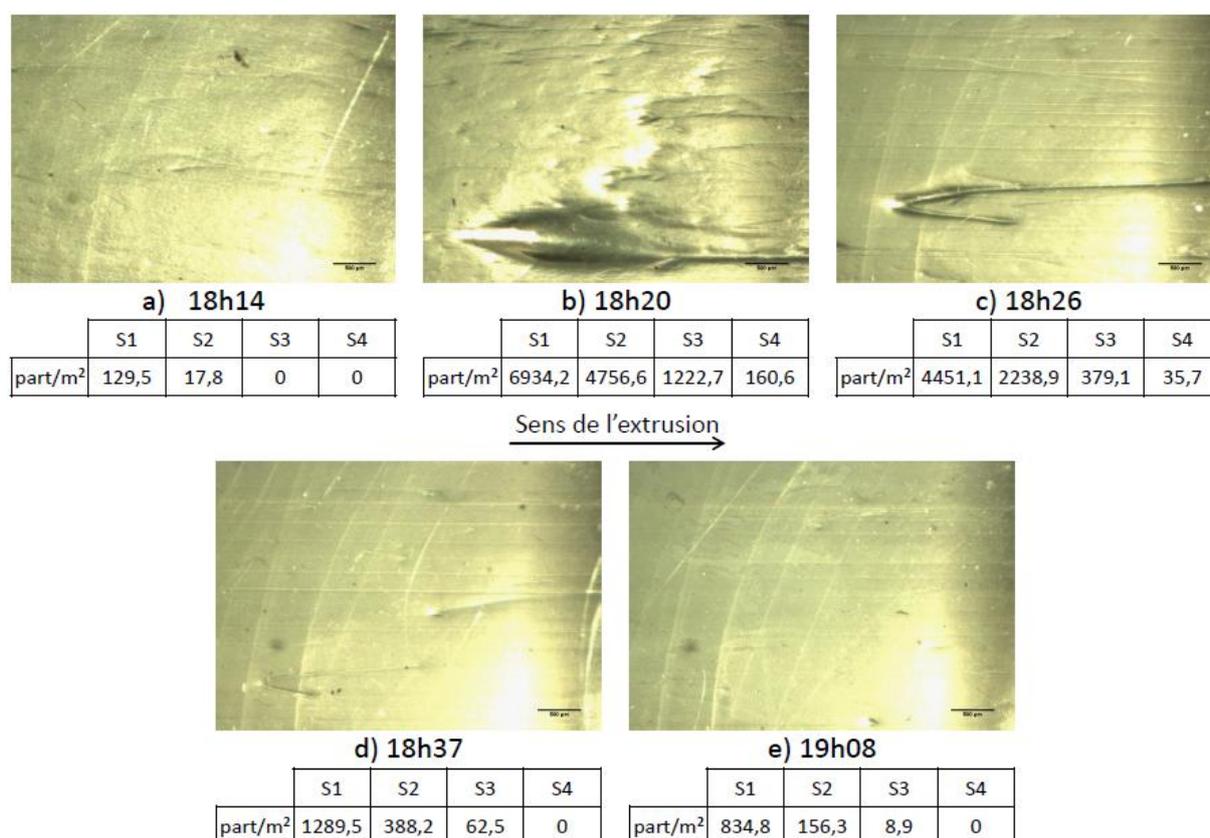


Figure IV.31 : Micrographies présentant l'évolution de la transition et la quantité de défauts correspondante.

En faisant un parallèle avec la figure I.31 et la Figure IV.31, ces micrographies prouvent qu'il s'agit bien de défauts de relargage. Ces pointes de flèches sont présentes sur les films dès 18h14, en faible quantité et la taille n'excède pas 500 µm dans le sens de l'extrusion et

250 μm dans le sens transversal. A 18h20, alors que le nombre de défauts et l'indice de fluidité sont maximaux, les pointes de flèches sont si développées qu'elles s'entremêlent et ne sont plus distinguables comme en atteste la Figure IV.31b. Par la suite, de 18h26 à 19h08, les défauts s'estompent de par leur taille et leur nombre. L'aspect relativement lisse du film à partir de 18h26 montre que la matrice majoritaire est le grade LA0710. Il y a donc relargage du grade LA0710 au début de la transition de manière minoritaire dans le grade LD0304 puis le relargage s'inverse assez rapidement à partir de 18h20 compte-tenu de l'indice de fluidité plus important du grade LA0710.

En comparant l'aspect du film et la taille des défauts, il apparaît que l'extrusion de produits de transition (Figure IV.31b), aux propriétés différentes par rapport aux mélanges de grades simulés dans la première étude (Figure IV.31e), génèrent des défauts plus marqués qui peuvent s'expliquer en grande partie par ces propriétés très différentes (indice de fluidité) mais aussi par la combinaison de l'apparition d'autres défauts tels que les défauts de réticulation et d'oxydation dont nous ferons l'étude dans les paragraphes qui suivent.

IV.2.4 CONCLUSIONS DE L'ETUDE

Cette première étude spécifique de défauts, après avoir fait l'étude statistique globale, nous a concentrés sur les défauts de relargage, un des défauts les plus récurrents de la production de Carling.

Les conclusions que nous apportons ici sont issues de la corrélation entre l'étude de reproduction de défauts sur extrudeuse, l'étude de transition en ligne et les observations microscopiques.

A l'issue de cette investigation, nous montrons que la spectroscopie Raman couplée à l'Analyse en Composantes Principales peuvent être employées pour détecter ce type de défauts en fixant pour chacun des grades produits à Carling les contours du nuage de points dans l'espace des composantes appropriées pour chacun des couples et définir une limite au-delà de laquelle, les points sont considérés comme atypiques. Il s'agit finalement de définir une distance de Mahalanobis correspondante au résidu spectral.

L'enjeu de la thèse relatif à ce type de défaut très récurrent à Carling est de démontrer que l'usage d'un capteur Raman sur granulés, ne demandant pas de mise en œuvre du matériau, permet d'identifier les défauts de relargage propres au matériau en dehors de tous défauts liés à la mise en œuvre de l'extrudeuse de contrôle. En effet, nous avons démontré ici que certains défauts de relargage ont été générés par l'extrusion d'un mélange de deux grades, ne présentant pas ce type de défaut lorsqu'ils sont extrudés séparément.

Bien que ce défaut soit récurrent, les conséquences de celui-ci chez la majeure partie des clients de Total ne sont pas perceptibles puisque qu'il s'agit de défauts solubles et transformables à plus haute température et avec un malaxage plus important. Ainsi, selon la mise en œuvre utilisée, ils peuvent se révéler ou non. Prenons pour exemple un client effectuant du rotomoulage : il ne sera pas impacté alors que les grades 1200MN18C et 1700MN18C qu'ils utilisent présentent généralement un taux élevé de ce type de défauts. En effet, le malaxage de la matière est très important pour cette technique. De même, les clients transformant le PEBD de Carling pour produire un film auront peu de problème avec ce type de défauts car les grades concernés présentent moins de défauts et le malaxage de la matière diminuant son apparition.

Si ce défaut de relargage n'est pas toujours lié à la composition du PEBD, les investigations qui suivent sur les défauts de réticulation et d'oxydation s'y réfèrent plus souvent. Lorsque la synthèse de PEBD est altérée par des températures trop élevées, la présence d'oxygène ou des temps de séjour trop importants, le produit se trouve dégradé et lorsqu'il se détache dans la matrice, vient créer des défauts spécifiques que nous allons voir à présent.

IV.3 DEFANTS DE RETICULATION

Les défauts de réticulation font partis des défauts minoritaires de la production de Carling mais dont les conséquences sont très importantes. La présentation que nous en avons faite au chapitre I, par l'état de l'art avant ces travaux de thèse, montrait que l'origine de ces défauts est au sein du procédé de fabrication et qu'ils revêtent différentes formes que ce soit pour les granulés en eux même (inclusions, défauts de coupe, cheveux d'ange) ou sur un film extrudé (boursouflures). D'autre part, aucune technique de contrôle en ligne n'est capable, à l'heure actuelle, de faire sa distinction parmi les autres défauts comme les gels de relargage. Ils sont entièrement subis lors de la production et ils ne peuvent être revalorisés car ils ne sont pas transformables.

Revenons un instant sur les sources de ce défaut pour mieux comprendre comment il peut être détecté et interprété en spectroscopie.

IV.3.1 SOURCES ET SYNTHÈSE DU DÉFAUT

Nous avons vu au chapitre I que lors de la production d'un grade de PEBD, les parois des différentes capacités de la ligne sont recouvertes d'une couche protectrice. A chaque changement de grade, le remplacement de cette couche s'effectue de manière plus ou moins complète selon l'indice de fluidité du nouveau grade. Il peut, par conséquent, subsister quelques couches ou particules de polymères stagnant sur les parois chauffées des capacités de production, à l'origine des défauts de réticulation.

IV.3.1.1 Sources industrielles du défaut

Lors du renouvellement de cette couche protectrice durant une transition, les défauts produits au niveau des granulés sont du type relargage, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, en partie à cause de cette élimination de couche. Toutefois, lorsque des particules se décrochent, elles peuvent avoir séjourné plusieurs centaines d'heures avant de relarguer.

La stagnation du produit est la première condition sine qua none pour obtenir des défauts de réticulation car le réarrangement de chaînes polymériques est un phénomène assimilable au vieillissement du matériau dont la cinétique est très lente, il est donc nécessaire que le produit qui se dégrade, sous l'effet de la température, de la pression, sans présence d'oxygène, soit maintenu dans ces conditions suffisamment longtemps. Or, le temps de séjour du polyéthylène dans le procédé est assez court (moins d'une heure), ce qui ne peut permettre de réticuler le PEBD autrement qu'en phase stationnaire. De plus, il sera alors plus facile de trouver des conditions de température élevée, de plus hautes pressions et subies

plus longtemps, de manière assez constante que tout au long du procédé haute pression, qui fait passer la matière de 2 000 bars, pression réactionnelle, à la pression ambiante après la granulation.

Dans cette étude, il sera alors encore question de contraintes subies par le matériau mais aussi de nouvelles liaisons chimiques, puisque la réticulation engendre un réarrangement de la matière. Nous pourrions alors obtenir des doubles liaisons C=C ou des modes de vibrations plus favorisés que d'autres.

IV.3.1.2 Synthèse en laboratoire du défaut

Reproduire ces défauts au laboratoire n'est pas aisée car il s'agit de reproduire des pressions de plusieurs centaines de bars avec une température de l'ordre de 200 °C et en l'absence de toute trace d'oxygène. Des tentatives ont été réalisées avec la platine Linkam, utilisée pour l'approche exploratoire au chapitre III, avec un balayage en azote mais aussi avec une étuve sous vide mais à chaque fois, la présence d'oxygène même résiduelle ne nous a pas permis d'observer une pure réticulation telle qu'elle peut se produire au sein du procédé autoclave. Finalement, c'est après de multiples tentatives avec différents grades et échantillons que les paramètres optimaux pour la synthèse et l'observation de ces défauts ont été déterminés, à l'aide d'un moule à disques et de la presse présentée au chapitre II.

Ainsi, nous avons réussi à synthétiser ces défauts uniquement avec l'échantillon n°2 du grade LD0304. Une vingtaine de granulés sont introduits directement dans le moule à disques pour des échantillons de 100 µm d'épaisseur. L'ensemble est placé entre les plateaux de la presse, chauffés préalablement à 150 °C. On exerce alors une pression croissante allant jusqu'à 3 bars puis on relâche aussitôt cette pression. On place ensuite le moule dans le refroidisseur à eau durant 6 minutes au bout desquelles, l'échantillon peut être démoulé.

En faisant varier ces différents paramètres, les défauts n'apparaissent plus soit par dégradation totale du disque (gondolement et aspect trouble) soit au contraire, le disque est parfaitement homogène et transparent. Pourquoi n'avons-nous réussi à synthétiser ces défauts qu'avec cet échantillon et en passe de le faire avec l'échantillon 8 du grade FE8000 ? Ces échantillons ne présentaient pas de défauts lorsqu'ils ont été produits (cf. annexe D), ce qui laisse à penser que certains grades sont plus sensibles à ce défaut et qu'il est nécessaire d'avoir un échantillon exempt de tout défauts de type relargage et gels non réticulés afin de pouvoir mettre en évidence un défaut synthétisé de faible degré de réticulation, comme nous le verrons par la suite.

Nous reviendrons au chapitre suivant sur un protocole assez similaire, qui a été utilisé pour effectuer les échantillons pour l'analyse du haze.

En Figure IV.32, nous représentons une micrographie de l'un de ces défauts obtenus.

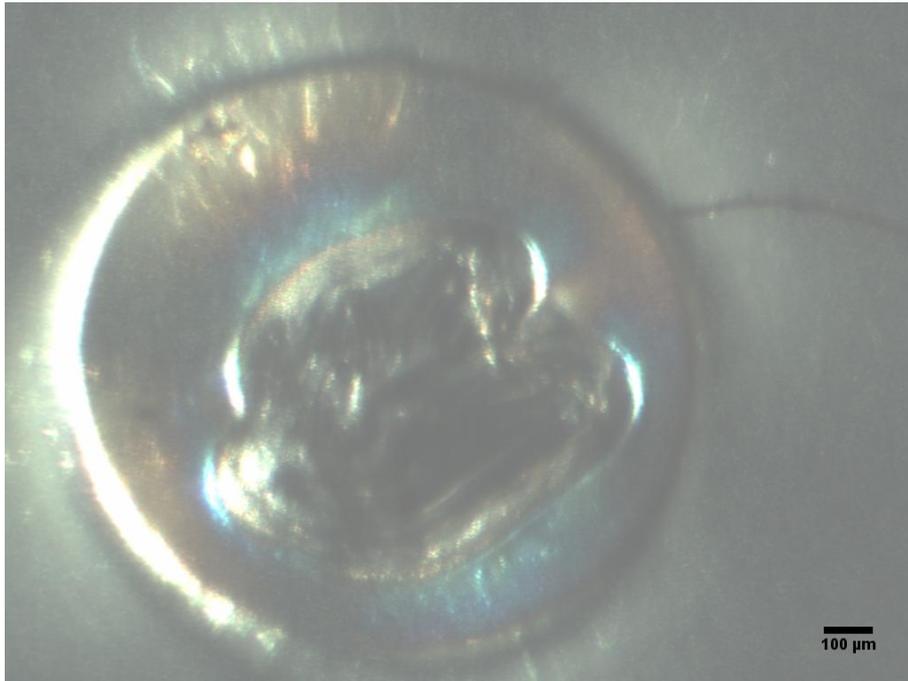


Figure IV.32 : Micrographie d'un défaut de réticulation synthétisé en laboratoire.

Il se présente de manière analogue aux défauts réticulés que l'unité PE de Carling subie aléatoirement : un agglomérat au sein duquel, on peut observer des nodules sombres. L'avantage de ce mode de synthèse, pour effectuer des analyses spectroscopiques ensuite, est l'absence de matrice emprisonnant le défaut, comme c'est le cas avec les défauts réticulés issus de l'extrudeuse de contrôle. Ici, le défaut est directement accessible en surface et ils sont tous obtenus dans des conditions similaires et contrôlées de mise en œuvre. Nous remarquons toutefois une différence de la taille de défauts. Nous avons réussi à synthétiser des défauts allant de 300 μm à près de 1 mm alors qu'il a été montré qu'ils mesurent généralement 300 μm avant le test de refusion. Ceci peut s'expliquer par une hétérogénéité locale de la matrice PE (zone plus cristalline par exemple donnant plus de réticulation) ou par la pression exercée durant la synthèse. De plus, les défauts dont la taille est inférieure à 300 μm ne peuvent être distingués par la binoculaire, ce qui représentera notre seuil de référence.

Les défauts réticulés synthétisés ont été confirmés par plusieurs essais et par le test de contrôle déjà en place à Carling que nous découvrons à présent.

IV.3.2 ANALYSES DU DEFAUT

IV.3.2.1 Observations par la méthode de contrôle interne des gels réticulés.

La méthode de contrôle interne des gels réticulés est présentée en annexe M. Concernant nos défauts synthétisés, nous avons utilisé ce test pour confirmer que nous avons créé de la réticulation (Figure IV.33a et Figure IV.33b).

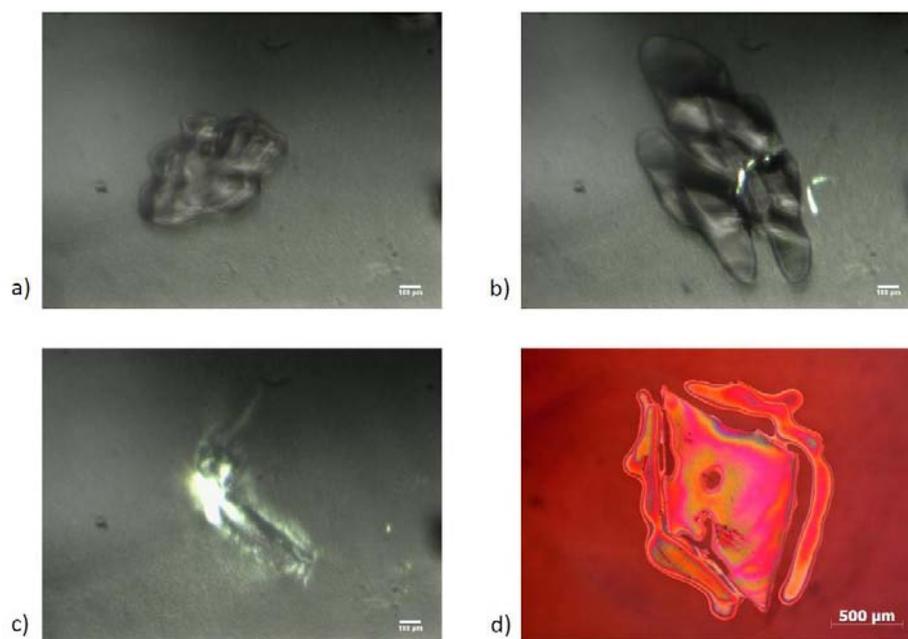


Figure IV.33 : Micrographies après le test de refusion de défauts de réticulation synthétisés (a et b) et de production (c et d) en lumière polarisée par transmission (a à c) et en réflexion (d).

Celle-ci n'est pas aussi importante que la réticulation naturelle du procédé car la taille et le contraste des nodules réticulés sont moins importants. En effet, bien qu'ils se présentent sous la forme d'un agglomérat dont le diamètre varie entre 300 et 1 000 μm alors que les défauts en ligne sont aux alentours de 300 μm avant le test de refusion, il y a une inversion des dimensions lors de ce test. Nos défauts de grande taille peu réticulés sont tellement dispersés dans la matrice par le test qu'il ne subsiste que de faibles nodules observables, au contraste moins important et avec des arêtes moins vives. En revanche, les petits défauts de production, fortement réticulés se dispersent peu et forment un ensemble de nodules dont le diamètre total est plus important qu'avant le test. On distingue aussi un voile blanchâtre (phase plus cristalline) autour de ces défauts (Figure IV.33c) et des arêtes très vives (Figure IV.33d). Les défauts de réticulation présentent une ségrégation de la phase cristalline et de la phase amorphe.

Toutefois, dans le cadre de ce travail de thèse, ces défauts synthétisés ont été analysés par cartographie en spectroscopie Raman et à l'aide du support ATR en infrarouge pour déterminer la signature de ces petits défauts, peu réticulés.

IV.3.2.2 Analyses par ATR-IRTF et PLS

Pour cette analyse, afin de réduire le rapport signal/bruit, trente deux balayages ont été réalisés avec une résolution de 4 cm^{-1} . Quatorze défauts ont été analysés sur un ensemble de trois disques et une zone sans défaut a été prise en référence pour chacun des disques. Toutefois, une seule zone a été retenue comme référence absolue, les autres révélant après analyse ATR que la zone dissimulait un début de réticulation (inférieure à $300 \mu\text{m}$), caractérisée par un voile blanchâtre parmi la matrice et mise en évidence par la pression exercée sous forme de très petits nodules.

Pour se rapporter à la mesure de défauts par l'équipement Brabender, nous mesurons le diamètre de chacun des défauts à l'aide d'un œilleton avec une précision de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres puisqu'il s'agit d'apprécier un diamètre moyen entre 300 et $1\,000 \mu\text{m}$, le plus gros défaut relevé. Rappelons au passage que la taille des défauts mesurée par Brabender comprend l'enrobage du défaut dans la matrice ainsi que l'ombre projeté du défaut.

Pour corrélérer ces deux mesures approximatives, un appel aux outils de chimiométrie a été effectué, ici la méthode PLS. Rappelons que l'utilisation d'un support ATR ne permet pas, en principe, de faire de la quantification : cela dépendant de l'interface entre le matériau et le diamant ATR et de la pression exercée sur le matériau.

IV.3.2.2.1 Spectres prétraités

Pour effectuer cette nouvelle modélisation, à partir de spectres infrarouges, nous avons testés différentes zones du spectre et nous avons retenu celles qui présentent le plus de variation lorsque la réticulation apparaît, reprises sur la Figure IV.34.

Il s'agit des plages spectrales $650\text{-}750$, $900\text{-}1200$ et $1616\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$. Le prétraitement qui donne le meilleur résultat est une normalisation min-max.

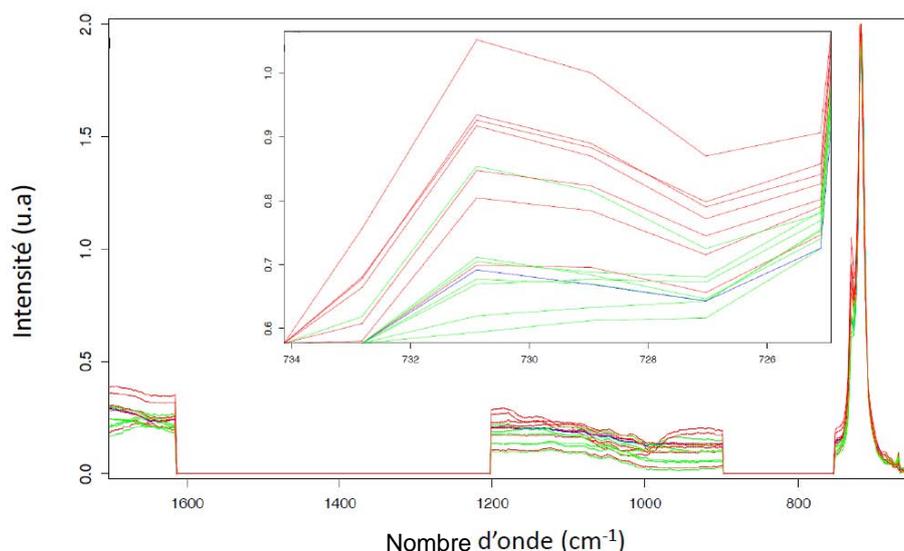


Figure IV.34 : Spectres IR prétraités sur les zones étudiées pour les défauts de réticulation d'un diamètre supérieur à 600 μm (en rouge), entre 300 et 600 μm (en vert) et une référence (en bleu).

Seul un pic apparaît sur la première plage spectrale, de 650 à 750 cm^{-1} . Il s'agit de la vibration d'élongation $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ hors du plan et selon la source bibliographique, ce pic permet de mesurer la densité ou le taux de branchements (Spectra Analysis 2009; D20 Committee 2006). Il est fait état aussi qu'il peut traduire des branchements entre réseaux cristallins dans le cas de gels non-réticulés (Pakhomov, Khizhnyak, Kober, Tshmel 2001). L'intensité de ce pic est assez faible pour la référence et devient important pour les défauts dont le diamètre dépasse les 600 μm . Pour les autres plages spectrales, on observe simplement un décalage de la ligne de base.

Notre approche concorde donc avec la bibliographie puisque la réticulation du PEBD se traduit par une augmentation du taux de branchements et étant donné que nous n'avons que très peu réticulé le matériau, l'augmentation de cette bande peut expliquer l'augmentation de branchements thermoréversibles, comme c'est le cas pour des gels non-réticulés.

Tentons à présent de prédire le diamètre d'un défaut réticulé par la méthode des moindres carrés.

IV.3.2.2.2 Résultat de prédiction

La prédiction du diamètre d'un défaut réticulé est présentée à la Figure IV.35.

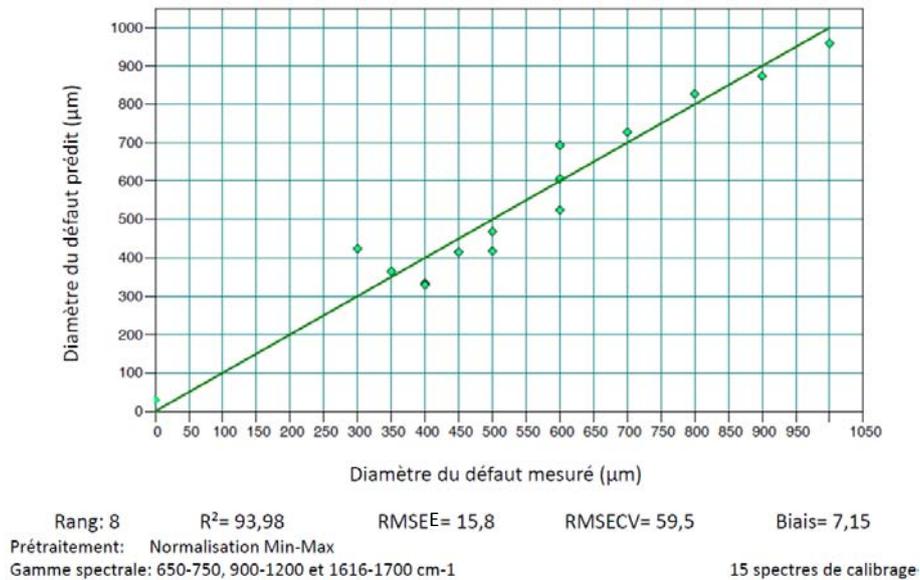


Figure IV.35 : Prédiction du diamètre des défauts de réticulation par IRTF et PLS.

Le nombre de facteurs utilisé est huit et le coefficient de détermination est proche de 94 %, pour une erreur en validation (RMSECV) d'environ 60 μm . Cette prédiction est donc acceptable puisque l'erreur sur la valeur mesurée est du même ordre de grandeur avec un nombre de facteurs raisonnable et un coefficient de détermination acceptable. La validité de ce modèle est comprise entre 0 et 1000 μm , bien que nous n'ayons pu mesurer et prédire des défauts dont le diamètre est compris entre 0 et 300 μm . Il convient donc, à l'usage de ce modèle, de considérer toute prédiction dans cette plage comme relative à un défaut non réticulé ou bien à une absence de défaut. En l'espèce, les autres références choisies, mais ayant révélées par microscopie la présence d'une très faible réticulation, sont prédites par ce modèle à 0,28 μm .

Passons désormais aux facteurs pour comprendre le fonctionnement de ce modèle.

IV.3.2.2.3 Facteurs

Pour l'interprétation des facteurs, nous représentons Figure IV.36, les facteurs utilisés ainsi que le coefficient de régression en comparaison avec le spectre de référence normalisé.

Il en ressort que la forme que prend chacun des facteurs ne peut s'expliquer entièrement, comme pour les études précédentes. Du coefficient de régression au facteur huit, les zones spectrales entre 900 et 1700 cm^{-1} ne s'apparente à aucune fonction et doit nous mettre en garde sur l'utilisation de ce bruit de fond dans la modélisation. Le facteur trois est d'ailleurs ciblé sur cette zone. En revanche, nous pouvons interpréter partiellement les facteurs un, trois et cinq pour lesquelles, l'épaule du pic à 731 cm^{-1} est prépondérant dans l'intensité du facteur. De même, les facteurs quatre, six et sept s'y réfèrent en termes de position, puisqu'il s'agit de la dérivée du pic.

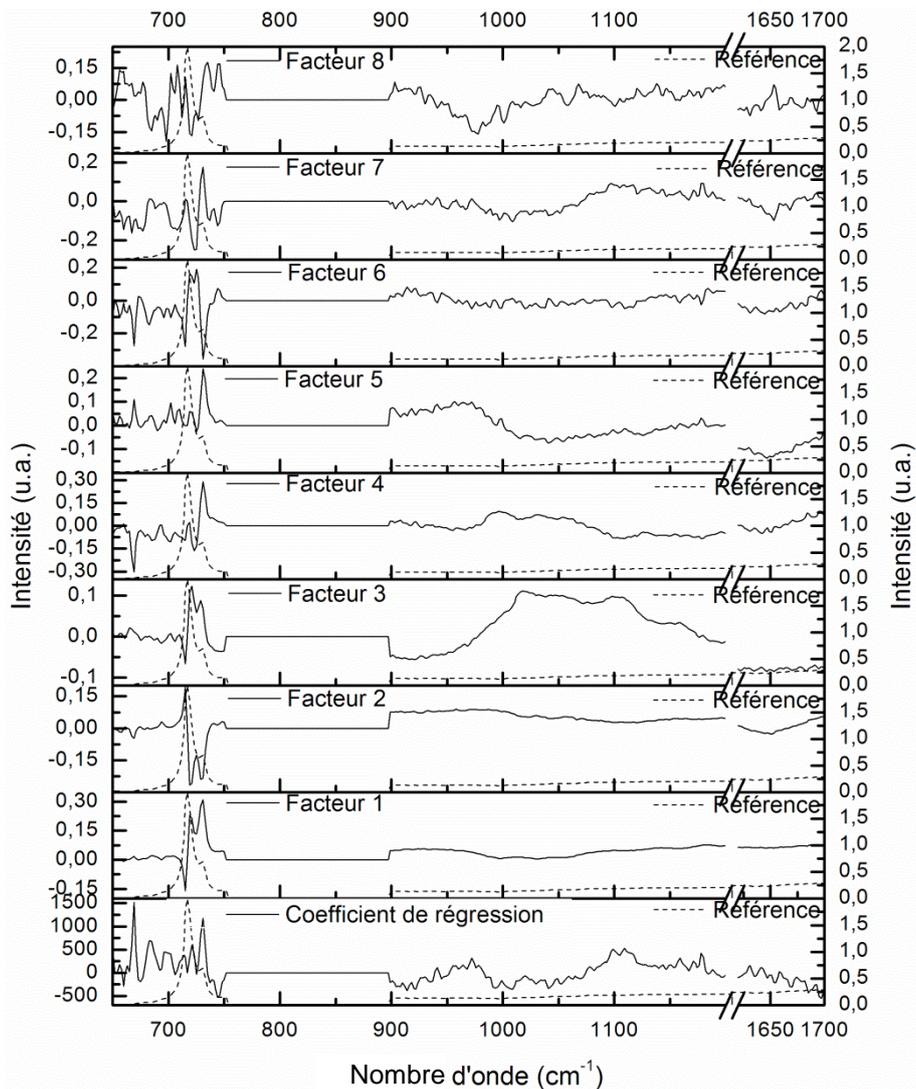


Figure IV.36 : Coefficient de régression et facteurs un à huit calculés par PLS pour les défauts de réticulation comparés au spectre de référence.

En conclusion, notre modélisation correcte de la taille des défauts réticulés que nous avons synthétisé repose à la fois sur une mesure imprécise du diamètre des défauts, diamètre qui ne représente pas à lui seul le degré de réticulation mais qui peut toutefois l'estimer et sur des facteurs qui, par conséquent, intègre une part de bruit de fond dont nous ne pouvons donner un fort crédit mais également la bande à 731 cm^{-1} déjà considérée dans la bibliographie pour cette étude.

Pour apporter une expertise un peu plus complète dans l'immédiat à l'unité de Carling, un abaque simple, Figure IV.37, a été créé avec l'intensité du pic principal de l'étude chimométrique positionné à 731 cm^{-1} rapporté à la ligne de base. Cela permet de donner une grosseur approximative de la taille d'un défaut de type réticulé, à condition de pouvoir extraire ce défaut pour l'analyser par ATR. Cet abaque a été construit avec des défauts réels de production, survenu sur une production du grade FE8000, afin de prédire au mieux le diamètre réel. Cela permet surtout rapidement de confirmer ou non l'aspect réticulé des

défauts de production, dans un esprit de contrôle continu, mais doit être pour le moment confirmé par le test classique de refusion.

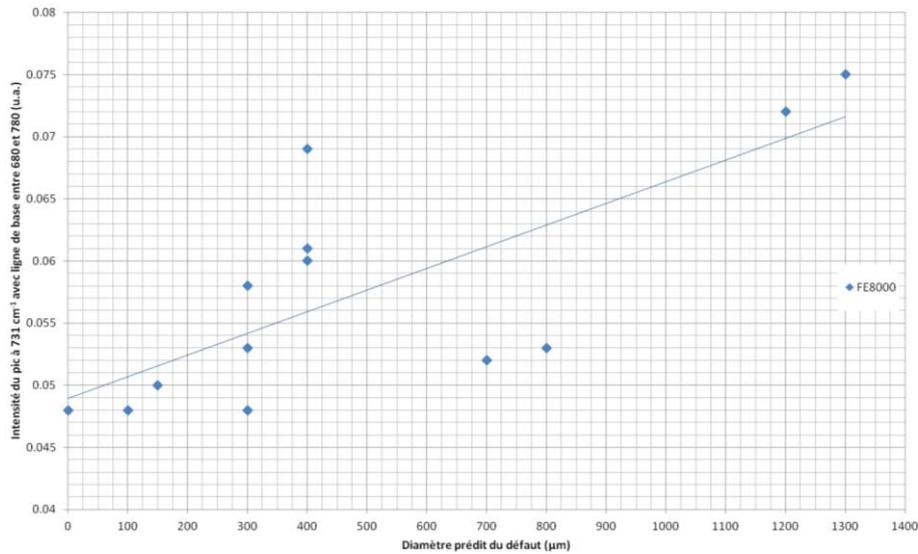


Figure IV.37 : Abaque provisoire de la prédiction du diamètre des défauts réticulés de production par ATR.

Dans un contexte de démonstration de la faisabilité Raman pour l'analyse de la réticulation du PEBD, passons au paragraphe suivant où la cartographie Raman par point d'un défaut réticulé a été étudiée.

IV.3.2.3 Cartographie par spectroscopie Raman d'un défaut

Nous avons ici cherché à déterminer la signature Raman d'un défaut réticulé en pointant différemment un défaut dans les zones sombres et claires qu'il présente. Ainsi, nous pourrions préciser si la mesure du diamètre est suffisante pour estimer le degré de réticulation, si la signature spécifique de la réticulation se trouve en périphérie ou si, au contraire, un défaut présente une grande hétérogénéité de degré de réticulation en son sein, ce qui alors rendrait l'analyse Raman en ligne sur granulés encore plus difficile.

Quatre points vont être présentés ici, ils apparaissent sous forme d'étoile sur la Figure IV.38, à la périphérie d'un défaut (B et C) et au cœur (A et D).

Notons que l'on retrouve sur ce défaut des zones claires et sombres en périphérie comme au cœur du défaut, avec des contrastes très importants. La taille du spot Raman est de l'ordre de 1 ou 2 μm, ce qui nous permet de bien focaliser sur les points que nous avons choisi de comparer.

La Figure IV.39 indique les spectres Raman sur la plage spectrale 1000-1500 cm⁻¹ pour ces cinq points ainsi qu'un spectre de référence de LD0304.

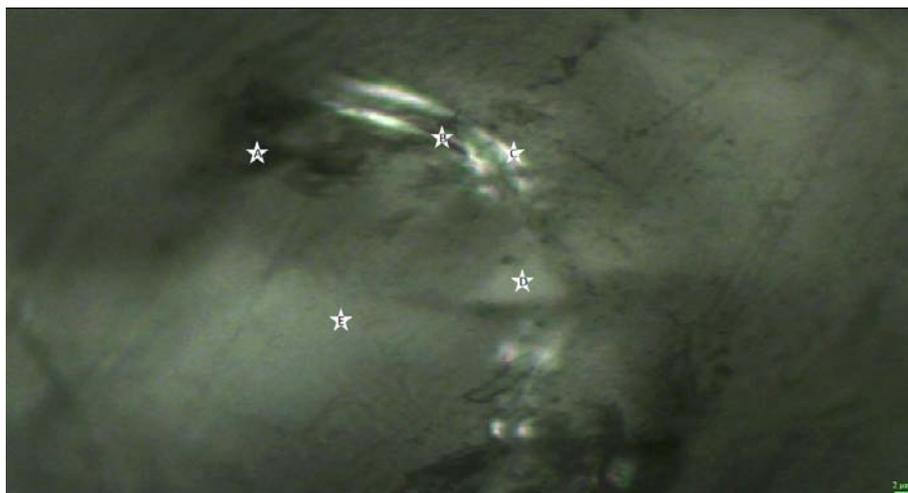


Figure IV.38 : Cartographie par points par spectroscopie Raman d'un défaut réticulé.

Les spectres sont présentés sans aucun traitement de normalisation ou de soustraction de ligne de base pour apprécier le phénomène de luminescence qui apparaît dans certaines zones du défaut. Il s'agit en particulier des points D et E, situés dans de vastes zones claires.

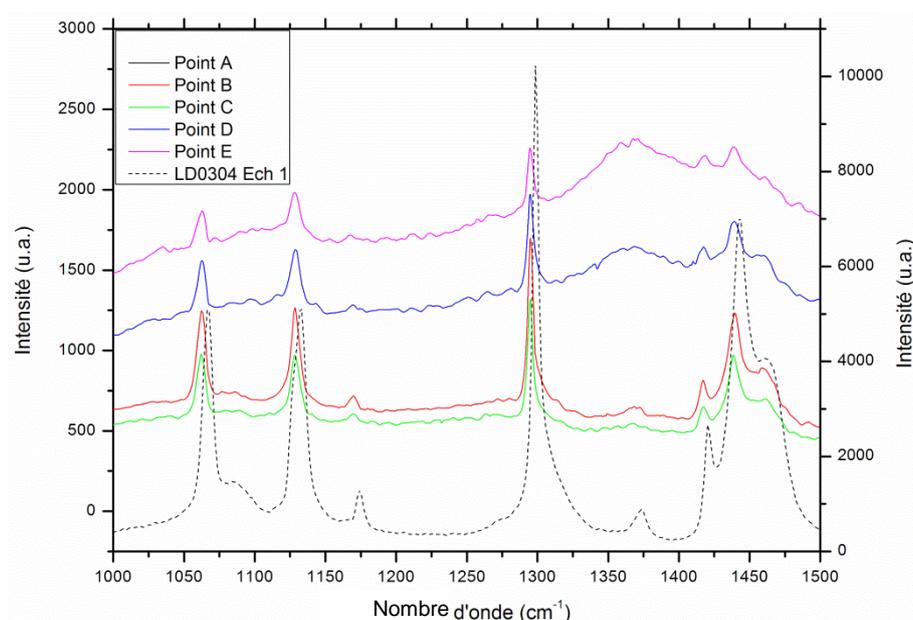


Figure IV.39 : Spectres Raman en cinq points d'un défaut réticulé comparé à un spectre de LD0304.

Notons aussi que le phénomène de luminescence s'accompagne de la croissance d'une bande amorphe vers 1370 cm^{-1} . En se référant au tableau III.1, il s'agit pour le spectre de référence d'une bande de vibration des liaisons CH_2 cristallines, en agitation. Les autres bandes cristallines disparaissent également ou leurs intensités diminuent fortement. Nous pouvons en conclure que ces défauts de réticulation sont des zones où le degré de cristallinité diminue fortement ce qui est en contradiction, a priori, avec l'augmentation du taux de branchements, rapportée dans la bibliographie. Pour comprendre ce résultat, rappelons que les défauts synthétisés présentent certainement une zone réticulée à un

certain degré et une zone plus importante de défaut de type gel non réticulé qui est thermoréversible. La contribution de la part non réticulée étant plus importante, elle introduit majoritairement un désordre structural qui se traduit par cette bande amorphe. De plus l'observation microscopique montre qu'au sein du défaut, un contraste s'effectue caractéristique d'une ségrégation entre phase cristalline et amorphe tout en s'accompagnant d'un voile blanchâtre dans la matrice environnante. Par conséquent, il y a bien une augmentation du taux de cristallinité au sein de ces défauts.

Sur ces spectres apparaît aussi la zone de vibration en flexion des liaisons CH_2 . Elles aussi sont influencées en ne présentant plus de gaussienne lorsque la réticulation augmente, ce qui confirme une fois de plus le caractère cristallin des défauts de réticulation.

IV.3.3 CONCLUSIONS DE L'ETUDE ET CONSEQUENCES DU DEFAUT

Cette étude d'un type de défaut particulier parmi ces travaux de thèse montre que la spectroscopie Raman est un bon outil pour déterminer le phénomène de réticulation du polyéthylène. Nous avons ainsi confirmé ce qui est rapporté dans la bibliographie à savoir que la réticulation s'accompagne de la création de branchements qui entraîne la ségrégation entre la phase cristalline et la phase amorphe. La phase amorphe se retrouve très contrainte en ne vibrant principalement qu'en agitation au sein de ces défauts et la phase cristalline s'organise pour former des agglomérats aux arêtes vives.

Le défaut de réticulation est un des défauts le plus préjudiciable à l'unité PE de Carling. Lorsque ces défauts apparaissent sporadiquement, de petites tailles et de degré peu avancé, la production n'est pas déclassée et cela ne pose aucun problème pour les clients de Total. En revanche, lorsque les crises se font plus fréquentes avec des diamètres plus importants et un degré plus avancé de réticulation, les lots concernés sont déclassés, avec le coût que cela engendre. Cela se produit généralement lors d'arrêt de la ligne pour maintenance ou bien après un arrêt prolongé, pour des raisons conjoncturelles par exemple. Pouvoir apporter une expertise en ligne du degré de réticulation représente, par conséquent, un enjeu majeur de ces travaux de thèse. Les résultats de cette étude préliminaire sont donc très encourageants puisque la spectroscopie IR ou Raman permettent de détecter et quantifier la taille des défauts. Pour le moment, ces études ont été réalisées de manière post-mortem, sur des échantillons synthétisés ou issus de crise de défauts, il serait nécessaire de transférer cela en ligne. L'obstacle majeur pour cette opération est de cibler les défauts car leur présence au sein d'un granulé ne peut être détectée par la spectroscopie Raman classique. Le développement du trans-Raman couplé aux outils de chimiométrie devrait pouvoir aider à relever ces défis. Nous y reviendrons à la conclusion générale.

IV.4 DEFANTS D'OXYDATION

Ce dernier volet sur les défauts de production touche au défaut le plus problématique de l'unité de Carling car comme le précédent, le défaut de réticulation dont il dérive, il est non transformable par les clients de Total et présente en plus des propriétés optiques très dégradées. Il peut parfois se présenter sous forme de fluorescence généralisée à tous les granulés qui est le signe dans le pire des cas d'une décomposition de la ligne si rien n'est fait pour y remédier. Nous y reviendrons à la fin de ce paragraphe.

Dans cette nouvelle approche, il sera encore question de synthétiser et modéliser les défauts d'oxydation qui sont heureusement assez rares sur l'unité de production. Afin de pouvoir réaliser les modèles de prédiction de l'oxydation, des échantillons des trois qualités produites à Carling ont été réalisés en laboratoire. Deux modèles différents de chimométrie ont été faits, un modèle de prédiction du temps d'oxydation en spectroscopie Raman et un modèle de prédiction de l'ester-index en spectroscopie infrarouge. En parallèle, des essais de caractérisation ont été réalisés à l'aide de diverses techniques (AED, DRX, essais mécaniques). Grâce à ces essais, couplés à une recherche bibliographique, nous avons proposé des mécanismes responsables de l'oxydation du polymère en phase visqueuse, très peu détaillés dans la bibliographie.

Nous répondrons ainsi à ces questions :

- Quelles sont les sources de ce défaut ?
- Comment synthétiser et caractériser au laboratoire ces défauts ?
- Comment construire un modèle de prédiction du degré d'oxydation ?
- Quel est l'impact de l'oxydation sur les propriétés et la structure du polymère ?
- Quel est le mécanisme chimique de ce phénomène d'oxydation en phase visqueuse ?
- Le modèle est-il applicable avec un capteur Raman en ligne ?

IV.4.1 SOURCES DU DEFANT

Comme nous l'avons précisé au cours du premier chapitre, les défauts d'oxydation sont reliés aux défauts de réticulation car leur source est similaire et leur aspect microscopique également. La seule nuance est l'apport d'atomes d'oxygène, provenant de l'air ou des produits de dégradation des peroxydes qui se traduit par une coloration du défaut en marron voire noire.

IV.4.1.1 Conditions nécessaires

Ainsi, les défauts d'oxydation subis par l'unité de production de Carling nécessitent impérativement deux conditions pour se développer : la présence d'oxygène et une température élevée. Nous considérerons dans ces travaux de thèse que l'intégration d'oxygène dans la molécule à une température inférieure à la température de fusion du polyéthylène vers 120 °C, est considérée comme du vieillissement thermique et non comme l'oxydation que nous étudions. C'est pourquoi, nous nous intéressons uniquement à une plage de température supérieure ou égale à 80 °C, température déterminée empiriquement et historiquement par les équipes de Total à laquelle l'oxygène n'attaque plus le polyéthylène.

Il est donc possible de cibler les différentes zones du procédé sujette à l'oxydation afin de pouvoir remonter à la température et à la durée d'exposition du polymère à l'oxygène. Nous supposons dans un premier temps que les atomes d'oxygène proviennent de l'air, même s'il est possible que ces atomes proviennent des résidus des amorceurs utilisées.

IV.4.1.2 Zones du procédé concernées

Le polymère produit à l'usine de Carling est à une température supérieure à 80 °C uniquement durant sa synthèse. Afin de cibler les zones sensibles à l'oxydation, rappelons que la réaction de polymérisation a lieu dans le réacteur, ce qui implique que tous les éléments de procédé en amont ne sont pas à prendre en compte pour notre étude. De même, les granulés produits à la sortie de l'extrudeuse sont refroidis par une eau de coupe à 45 °C, ce qui rend l'oxydation impossible au-delà. Ainsi, du réacteur à la plaque filière en sortie d'extrudeuse, chaque capacité, vannes et conduites peuvent être le siège d'une oxydation.

Pour mettre la ligne de production en marche, les capacités doivent être purgées de toute trace d'oxygène par une circulation d'azote et le démarrage de la ligne n'est possible que s'il subsiste un maximum de 3 ppm d'oxygène. Le circuit est totalement imperméable à l'air, la réaction d'oxydation n'est donc pas à craindre. Le problème se pose lorsque la ligne est à l'arrêt pour une opération de maintenance sur une zone du procédé. La capacité ou le tronçon de tuyauterie est isolé du reste puis ouvert pour l'opération de maintenance. Bien que de nombreuses procédures (comme le respect d'une température inférieure à 80 °C) sont en place lors d'une intervention de ce genre, pour éviter la formation de ces défauts d'oxydation, des risques subsistent.

IV.4.1.2.1 Le réacteur et le séparateur

Concernant le réacteur, il peut être ouvert à chaud lorsqu'une intervention est nécessaire mais il est soigneusement nettoyé ainsi que l'agitateur en son centre. Les risques de retrouver des défauts d'oxydation provenant de cette zone sont donc minimes. Par contre, c'est au niveau du séparateur que l'on va retrouver les plus gros risques. En effet, il s'agit de la plus grande capacité de la ligne et il est rarement nettoyé. Si l'oxydation y apparaît, il sera très difficile de la détecter et de la faire disparaître. De plus, il peut être maintenu à haute température lors de l'arrêt des lignes, ce qui engendre une oxydation continue. On peut alors imaginer un relargage de fines particules de polymère oxydées lorsque la production redémarre.

IV.4.1.2.2 Les trémies

Les trémies haute et basse pression vont également être des zones à risque, notamment la vanne de régulation et les conduits qui les lient. Bien que chacune de ces deux trémies ne soit ouverte qu'une fois la température inférieure à 80 °C, le fond de la trémie est difficile d'accès pour son nettoyage. Ainsi, le polyéthylène étant perméable à l'air, une petite quantité d'oxygène est susceptible d'être stockée dans sa structure et d'attaquer les chaînes de polymère lors de la remise en chauffe de la trémie. De la même façon que pour le séparateur, il faut craindre que des agglomérats de polymères oxydés se décrochent et se mêlent à la production en cours.

IV.4.1.2.3 L'extrudeuse

Enfin, l'extrudeuse est la dernière zone sujette à l'oxydation. Elle est maintenue en température durant les arrêts de lignes et la vis est rarement nettoyée. De plus, la plaque filière est directement exposée à l'air lorsque la ligne est à l'arrêt, ce qui provoque la formation d'une couche tampon de polymère oxydé à ce niveau. Bien entendu, cette couche est soigneusement retirée avant le redémarrage de la ligne mais des résidus de polyéthylène oxydé peuvent resterés présent dans chacun des trous de la filière.

Il est donc impossible de prévoir la zone exacte et la température d'oxydation, qui peut varier de 80°C à 275 °C. Toutefois, nous pouvons en conclure qu'il est probable qu'elle ait lieu au-delà de la température de fusion et en phase stationnaire, comme pour la réticulation avec une présence d'oxygène supplémentaire.

IV.4.2 PROTOCOLES DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATIONS

Pour la réalisation de cette étude, un protocole de synthèse des défauts a été déterminé pour créer des échantillons analysables par différentes techniques de caractérisations dont nous verrons par la suite les conditions d'analyse.

IV.4.2.1 Protocole de synthèse des défauts

Deux catégories d'échantillons ont été réalisés afin d'essayer de reproduire au mieux les défauts d'oxydation qui peuvent apparaître lors de la production du PEBD et afin d'effectuer toutes les analyses nécessaires.

IV.4.2.1.1 Galettes de PE oxydées

Des échantillons suffisamment épais ont été tout d'abord produits. Nous parlerons de galettes car ils ont été réalisés à partir de 30 g de granulés de l'échantillon n°1 du grade FE8000 placés dans des moules en silicone alimentaire (moule à muffin) puis le moule est placé dans un four chauffé à 150 °C. Les granulés vont ainsi passer à l'état visqueux dans le moule et s'oxyder au fur et à mesure du temps qu'ils passent dans le four. Nous réalisons ainsi différents temps d'oxydation de 15 h à 508 h (soit 21 jours). Chacune des galettes, lorsque qu'elle est retirée du four, est refroidie rapidement pendant 10 minutes au réfrigérateur à 3 °C afin de respecter des conditions de refroidissement identiques pour chaque échantillon.

Nous avons ainsi réalisé quinze galettes de polymère oxydées de 15 h à 508 h et présentées en Figure IV.40.



Figure IV.40 : Photographie de galettes de PEBD oxydées à 150 °C dans le four entre 508 et 15 h (de la gauche vers la droite).

D'une épaisseur d'environ 3 cm, la pénétration de l'oxygène au cœur du matériau en fonction du temps d'oxydation a pu être étudiée sur une tranche, en découpant sur la hauteur les galettes et en polissant la tranche.

Nous avons remarqué que les galettes présentaient une oxydation hétérogène, caractérisée par la couleur marron voire noire qu'elles prenaient. En effet, en fonction de la position occupée dans le four, les échantillons s'oxydent différemment, ceci à cause du manque d'étanchéité de la porte du four et de la température non identique en différents points.

Cette disparité s'est retrouvée dans les résultats des premiers essais de caractérisation, c'est pourquoi seule la galette oxydée pendant 21 jours a été conservée pour effectuer les essais nécessitant un échantillon suffisamment grand et un deuxième jeu d'échantillon a été créé à l'aide d'une étuve ventilée. Une autre galette de 21 jours a été oxydée dans cette étuve, et les résultats obtenus avec cette galette seront comparés avec les résultats obtenus avec la galette oxydée dans le four.

IV.4.2.1.2 Disques de PE oxydés

Le jeu d'échantillon qui a été le plus utilisé par la suite ressemble un peu au précédent à la différence qu'un seul gramme de granulés est nécessaire et qu'il ne présente pas d'hétérogénéité d'oxydation. Pour la plupart des analyses que nous verrons, cet échantillon est suffisant. Ils ont été mis en forme grâce à un moule à disques et une presse chauffante présentée au chapitre I. Pour obtenir ces disques, une vingtaine de granulés sont placés dans le moule, qui est lui-même placé ensuite entre les plateaux de la presse chauffés à 150 °C pendant 2 minutes. Une pression de 4 bars est ensuite appliquée pendant 30 secondes puis le moule est rapidement refroidi par le système de circulation d'eau froide. Chaque échantillon est ainsi assuré d'avoir subi les mêmes contraintes de mise en forme et de refroidissement. Une fois les disques préparés, un disque de référence est isolé et les autres sont déposés sur des moules en aluminium et ensuite oxydés dans l'étuve ventilée à 150 °C. De même que précédemment, à la sortie de l'étuve, les échantillons sont placés au réfrigérateur pour assurer un refroidissement rapide et identique pour tous les échantillons. D'un diamètre de 3 cm, pour une épaisseur d'environ 700 µm, quelques disques sont présentés à la Figure IV.41.



Figure IV.41 : Photographie de quelques disques de PEBD oxydés à 150 °C dans l'étuve entre 10 et 591 h (de la gauche vers la droite).

Nous remarquons une plus grande homogénéité de la surface oxydée bien que quelques taches plus colorées se distinguent sur certains échantillons, il sera donc nécessaire de faire plusieurs analyses sur le même disque pour se soustraire de cette hétérogénéité.

La taille et la forme des échantillons sont particulièrement adaptées pour les différents essais de caractérisation réalisés. Ainsi, la faible épaisseur des disques permet d'effectuer aisément la spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR). La surface plane des disques est idéale pour les essais de diffraction des rayons X et permet de découper

facilement l'échantillon à la taille désirée pour les essais d'Analyse Enthalpique Différentielle.

Cependant, la mise en forme des échantillons ne comporte pas que des avantages. En effet, la presse a engendré des contraintes et a orienté la surface du matériau. Cela va poser problème, car nous ne pouvons pas garantir que les échantillons créés en laboratoire soient fidèles aux échantillons que l'on peut retrouver en ligne. Il faut donc garder en mémoire ce facteur, même si la mise en température prolongée des échantillons lors de l'oxydation a relaxé la majeure partie des contraintes induites lors de la mise sous pression des échantillons. De plus, la comparaison des résultats obtenus à l'aide des disques avec les résultats obtenus avec les galettes qui n'ont pas subi de contrainte de mise en forme, est un argument majeur qui prouve que l'influence de la presse est négligeable.

Outre des échantillons du grade FE8000, nous avons étendu l'étude de ces défauts d'oxydation au grade 1022FN24, LD0304 et 1700MN18C (respectivement les échantillons 7, 3 et 10). Nous ne présenterons pas dans ce mémoire de thèse les résultats pour ces autres grades, le lecteur est invité à consulter l'extrait du rapport de stage de Mademoiselle Marie Veitmann pour des résultats plus détaillés (en annexe N).

IV.4.2.2 Protocole de caractérisation des défauts

Pour effectuer la caractérisation de ces défauts principalement par spectroscopie Raman et infrarouge, un protocole d'analyse a été mis au point et est détaillé dans les pages qui suivent. Au total, nous avons fait appel à six techniques différentes pour caractériser l'oxydation.

La première analyse effectuée pour vérifier l'état d'oxydation du PEBD est une observation par la binoculaire de l'usine de Carling, sur la tranche ou en surface avec un grossissement X24. Une deuxième mesure est la masse volumique, selon le protocole indiqué au chapitre II en répétant trois fois la mesure. Ensuite viennent les techniques dont nous détaillons ici le protocole respectif.

IV.4.2.2.1 Spectroscopie Raman

Le spectroscope Aramis™ fut le plus adapté pour cette étude, à la longueur d'onde de 785 nm, un objectif x100, un réseau de 1200 tt/mm et avec un trou confocal de 250 µm. Quatre acquisitions pour chaque échantillon ont été effectuées sur la plage spectrale de 800 à 3000 cm⁻¹, avec un temps d'intégration de 30 secondes et 3 accumulations.

Pour les cartographies entreprises sur les tranches de galettes, la plage spectrale s'étend de 1400 à 1800 cm⁻¹, avec 2 accumulations et un objectif x10. Un spectre est acquis tous les 50 µm de la surface de la galette jusqu'à 2 500 µm de profondeur.

Pour la partie chimiométrique, des PLS ont été calculées avec des validations croisées après avoir effectué une normalisation vectorielle (SNV) des spectres.

IV.4.2.2.2 Spectroscopie infrarouge

Les disques créés en laboratoire sont trop épais pour mener des investigations de spectroscopie infrarouge en transmission. Pour pallier à ce problème, nous avons utilisé le support de réflexion totale atténuée (ATR) qui permet d'acquérir des spectres infrarouges sur quelques microns de profondeur (< 5 µm) dans la surface des disques. Cette technique est particulièrement adaptée puisque la couche d'oxydation en surface est très fine, surtout pour les faibles taux d'oxydation. De cette façon, nous faisons l'acquisition majoritairement de la couche de polymère oxydé.

Cinq spectres ont été réalisés, à raison de 32 scans, un gain du récepteur de 8 et une résolution de 4 cm⁻¹. Une pression identique a été appliquée sur chaque échantillon grâce au débrayage du support.

IV.4.2.2.3 Diffraction des rayons X

Pour la diffraction des rayons X (WAXS), le diffractogramme en 2θ a été intégré de 15° à 28° puis déconvolué par le logiciel Fityk. Le taux de cristallinité du disque de référence a été mesuré à 77 %, ce qui est nettement supérieur à la valeur théorique de 42 %. Comme nous l'évoquions précédemment, cela peut s'expliquer par la mise en forme des échantillons, notamment par la presse qui a engendré des contraintes en surface des disques. Ainsi, pour palier à ces effets d'anisotropie, il est nécessaire de normer chaque résultat par le taux de cristallinité initiale par la relation IV.1 suivante :

$$\chi_{C_{\text{corrigé}}} = \frac{\chi_{C_0}}{\chi_c} \quad (\text{IV.1})$$

De cette façon, nous pouvons connaître l'évolution du taux de cristallinité en fonction du taux d'oxydation subi par les échantillons. De plus, pour vérifier que cette évolution ne soit pas faussée par les effets d'orientation de surface des disques, les résultats ont été validés par une deuxième méthode de calcul du taux de cristallinité : l'AED.

IV.4.2.2.4 Analyse Enthalpique Différentielle

En ce qui concerne les essais d'AED, deux cycles en température ont été réalisés sur trois échantillons représentatifs de l'ensemble de la gamme d'échantillons oxydés ainsi que sur l'échantillon témoin. Les faibles oxydations sont représentées par l'échantillon oxydé 73 heures, les moyennes oxydations par celui oxydé 309 heures et finalement les plus fortes oxydations par celui oxydé 591 heures. Le schéma de la Figure IV.42 représente les deux

cycles de chauffe et de refroidissement effectués. La vitesse est de 10 °C/min et un palier de 5 minutes est respecté à chaque température extrême atteinte.

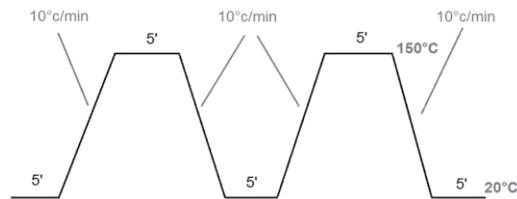


Figure IV.42 : Cycles de température réalisés en AED.

IV.4.2.2.5 Essais de traction

Un jeu spécial d'échantillon a été créé pour cette analyse où des éprouvettes adaptées à la machine de VideoTraction ont été découpées dans des plaques de polymère de 70x50 mm et 3 mm d'épaisseur. La vitesse d'étirage est fixée à 0,0005 s⁻¹ pour chaque échantillon et la mesure des contraintes et déformations vraies sont effectuées par ce dispositif (G'Sell, Hiver, Dahoun, Souahi 1992).

Les plaques ont été réalisées dans la presse et oxydées pendant 1, 3 et 6 jours. Les éprouvettes ne sont pas normalisées mais chacune des éprouvettes est usinée de la même façon à l'aide d'une fraiseuse assistée par ordinateur, de manière à avoir une zone utile d'environ 30 mm sur 6 mm. Une photographie durant un des essais est donnée en Figure IV.43.

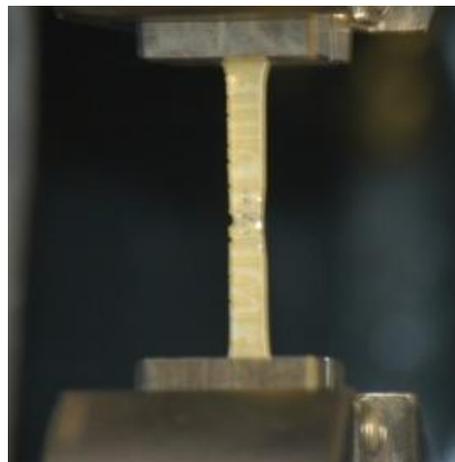


Figure IV.43 : Photographie d'une éprouvette sous traction de PEBD oxydé.

L'oxydation des plaquettes fut délicate car il est important de réussir à garder la même épaisseur pour toutes les éprouvettes afin de pouvoir comparer les résultats. Pour empêcher ce fluage, les plaquettes ont été oxydées dans les moules utilisés pour la presse sans la plaque supérieure. Ainsi, une seule face a été oxydée ce qui engendre un très fort effet cœur-peau. En effet, nous avons pu nous rendre compte sur les galettes que l'oxydation pénètre très peu en profondeur, surtout sur les faibles taux d'oxydation. Ainsi, la couche

oxydée des éprouvettes ne représente pas plus de 10 % de l'épaisseur totale de l'éprouvette, ce qui signifie qu'au moins 90 % de l'éprouvette est constituée de polymère vierge. L'évolution des propriétés mécaniques que nous observons durant les essais de traction est donc atténuée.

IV.4.3 HYPOTHESES ET RESULTATS PRIMAIRES

Pour l'étude de l'oxydation en phase visqueuse du polyéthylène basse densité, commençons par émettre quelques hypothèses en rapport avec l'état de l'art pour le vieillissement thermique et suivons l'évolution de quelques propriétés du matériau au cours de l'oxydation.

IV.4.3.1 Hypothèses

A l'état visqueux, les chaînes se présentent sous forme de pelote statistique sans régularité configurationnelle. Seule la phase amorphe peut être attaquée car il n'existe pas de zones cristallines à la différence du vieillissement thermique, où la bibliographie rapporte que le cœur des lamelles cristallines ne peut être attaqué massivement par l'oxygène. Nous supposons que l'oxydation est consécutive du phénomène de réticulation, en présence d'oxygène. D'après Chabira (Chabira, Sebaa, G'sell 2011), les pontages et les branchements qui se forment durant l'étape de réticulation, créent de nouvelles liaisons C-C voire C=C et une certaine quantité de carbones secondaires se transforme en carbones tertiaires. Cela est représenté en Figure IV.44, où la réticulation apparaît dans le cercle bleu et les branchements dans les cercles verts.

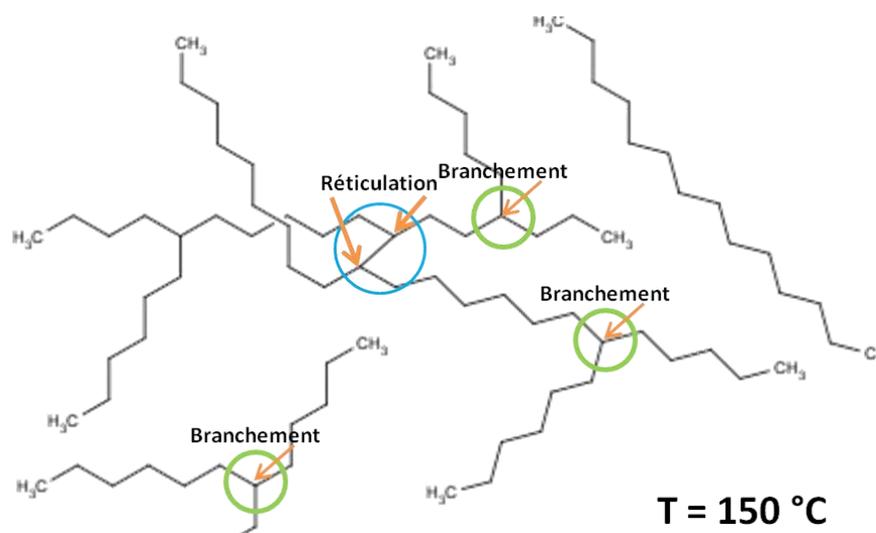


Figure IV.44 : Structure du PEBD à l'état visqueux : réticulation (cercle bleu), branchement (cercle vert).

Pour compléter le tableau I.1, rappelons quelques valeurs d'énergie de liaison des carbones primaires, secondaires et tertiaires issues de la bibliographie (Albertsson, Andersson, Karlsson 1987) dans le Tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Valeurs des énergies de rupture de différentes liaisons.

Energie de rupture (kJ/mol)	CH ₃ - Primaire (fin de chaîne)	CH ₂ - Secondaire (chaîne)	CH - Tertiaire (branchements)
C – H	410	395	381
C – C	356	351	335
C = O	708		
C = C	612		

Les lois de la thermodynamique prévoient l'attaque prioritaire des liaisons les plus faibles. Ainsi, les liaisons mettant en jeu des carbones tertiaires étant plus faibles que celles relatives aux carbones secondaires, elles vont donc être plus facilement attaquées par l'oxygène pour former une liaison C=O très stable. Ces atomes d'oxygène vont donc intégrer la structure de la molécule en coupant les branchements et les réticulations, relâchant ainsi des petites chaînes de polyéthylène dans le matériau.

Si l'on se penche sur les propriétés optiques, une coloration orange apparaît lors de l'oxydation et devient de plus en plus foncée jusqu'à atteindre un rouge très sombre (Figure IV.40 et Figure IV.41). Cette coloration, en partie causée par la coloration des oxydes, traduit également la présence de doubles liaisons carbone-carbone provenant soit des réticulations, soit du réarrangement des chaînes coupées par l'attaque de l'oxygène. En effet, la théorie de Witt (Mansoor 2008) indique que la coloration d'un polymère est due à la présence d'au moins deux groupes, des chromophores et des auxochromes.

Les chromophores sont des polymères conjugués produisant la coloration dans le visible par la délocalisation de la liaison π de chaque double liaison. Le nuage électronique ainsi formé entre en résonance au passage d'un rayonnement de fréquence particulière et l'absorbe. Plus le nombre de doubles liaisons augmente, plus le nombre d'électrons du nuage est important et plus sa fréquence de résonance est faible. L'éthylène et les groupements carbonyles peuvent être des chromophores et montrer une coloration lorsqu'ils sont en quantité suffisante dans la molécule et qu'ils sont conjugués.

Les auxochromes sont des groupements capables d'intensifier la coloration quand ils sont en présence de chromophores, tels que les groupements –OH et –COOH. Nous pouvons ainsi imaginer que l'apparition de la coloration orangée est due à la présence de polymère conjugué, et que la variation de cette couleur est due à la présence des oxydes.

De plus, les échantillons oxydés sont d'autant moins troubles que l'oxydation augmente. L'épaisseur de nos disques ne permet pas la mesure convenable du Haze et nous empêche donc de quantifier le trouble. Cependant, nous pouvons justifier cette remarque par l'observation d'un texte, qui est plus perceptible derrière les échantillons oxydés malgré la coloration que disque non oxydé. Nous verrons plus loin que cela s'explique par la baisse du taux de cristallinité lorsque l'oxydation augmente. En effet, la lumière est moins diffractée lorsque la phase cristalline est moins importante. La coloration des échantillons en fonction de l'oxydation est donc le témoin de la transformation de la structure et de la composition du matériau.

IV.4.3.2 Evolution de la cristallinité avec l'oxydation

Le taux de cristallinité χ_c des matériaux ayant subi différents temps d'oxydation est calculé à partir des diffractogrammes obtenus par la diffraction des rayons X (DRX). L'évolution de ce taux, normé par la relation IV.1, en fonction du temps d'oxydation est présentée à la Figure IV.45.

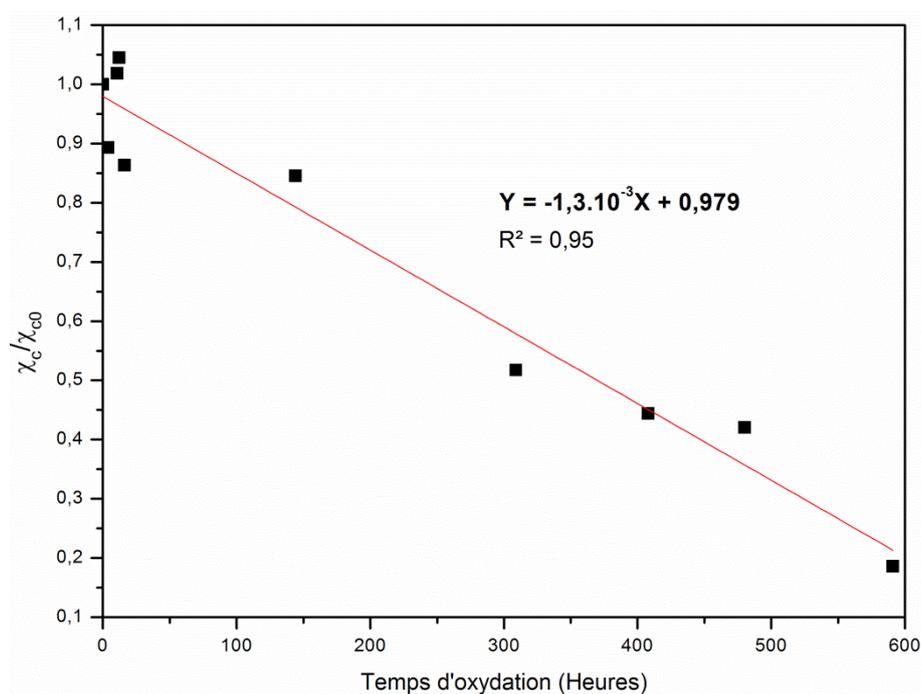


Figure IV.45 : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps d'oxydation.

Il apparait clairement que le taux de cristallinité décroît de manière linéaire en fonction du temps d'oxydation subi par les échantillons. Pour les échantillons de faible oxydation, moins de 100 h, l'erreur de mesure est assez grande compte-tenu de l'hétérogénéité de l'oxydation mentionnée auparavant. Cette évolution est également confirmée par les résultats obtenus en AED présentés à la Figure IV.46.

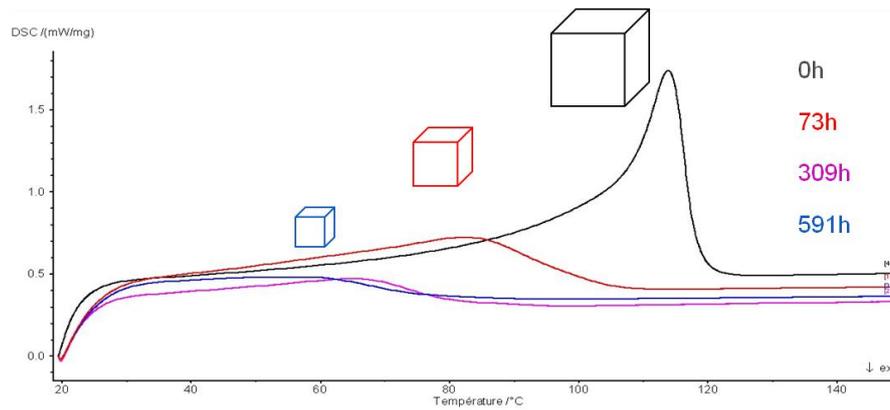


Figure IV.46 : Thermogrammes de trois échantillons oxydés entre 0 et 591 h et d'une référence.

La transformation du pic de fusion après 73 heures d'oxydation en un pic endothermique se décalant vers les basses températures plus l'oxydation augmente, témoigne de la disparition des grands cristaux présents dans le polymère sain et de l'apparition de cristaux de plus en plus petits si on se réfère à l'équation I.29 de Gibbs-Thomson indiquée au chapitre I. Ainsi, l'attaque de l'oxygène a pour conséquence de gêner la croissance des cristaux lors du refroidissement du polyéthylène oxydé, en les empêchant de se développer aussi bien que lors de la cristallisation du polymère sain. La présence des oxydes formés par l'oxydation va affecter la régularité des chaînes, facteur primordial à la cristallisation. De plus, leurs tailles volumineuses et encombrantes vont gêner les mouvements de chaînes, rendant la croissance des cristaux plus difficiles. La réticulation va également jouer un rôle dans la « non-cristallisation » du polymère oxydé car elle va avoir tendance à figer les chaînes.

IV.4.3.3 Evolution de la masse volumique

Mesurée à l'aide de la balance hydrostatique présentée au chapitre II et à l'aide de la relation II.4, l'évolution de la masse volumique des différents échantillons oxydés en fonction du temps d'oxydation qu'ils ont subi, est retracé à la Figure IV.47.

La masse volumique des échantillons oxydés augmente suivant une loi exponentielle avec le degré d'oxydation. Cela peut sembler aller à l'encontre des précédents résultats où l'on remarque la diminution du taux de cristallinité. En effet, l'augmentation de la masse volumique est généralement liée à l'augmentation du taux de cristallinité puisque l'arrangement en cristaux réduit considérablement le volume occupé par la molécule. Cependant cette remarque n'est valable que lorsqu'il s'agit de matériaux avec la même structure. Or, la formation d'oxydes dans le matériau modifie la structure du matériau, ce qui explique la diminution du taux de cristallinité et l'augmentation de la masse volumique du polymère pris dans son ensemble. En effet, lorsqu'un atome d'oxygène, de masse molaire 16 g.mol^{-1} , attaque le polymère, il remplace un atome d'hydrogène de masse molaire 1 g.mol^{-1} , soit seize fois moins lourd que lui. Les oxydes sont très lourds et bien qu'ils soient

également plus volumineux, ils entraînent une augmentation de masse volumique. Il ne s'agit pas d'une graphitisation du matériau car aucune bande Raman carbonée n'est apparue vers 1000 cm^{-1} .

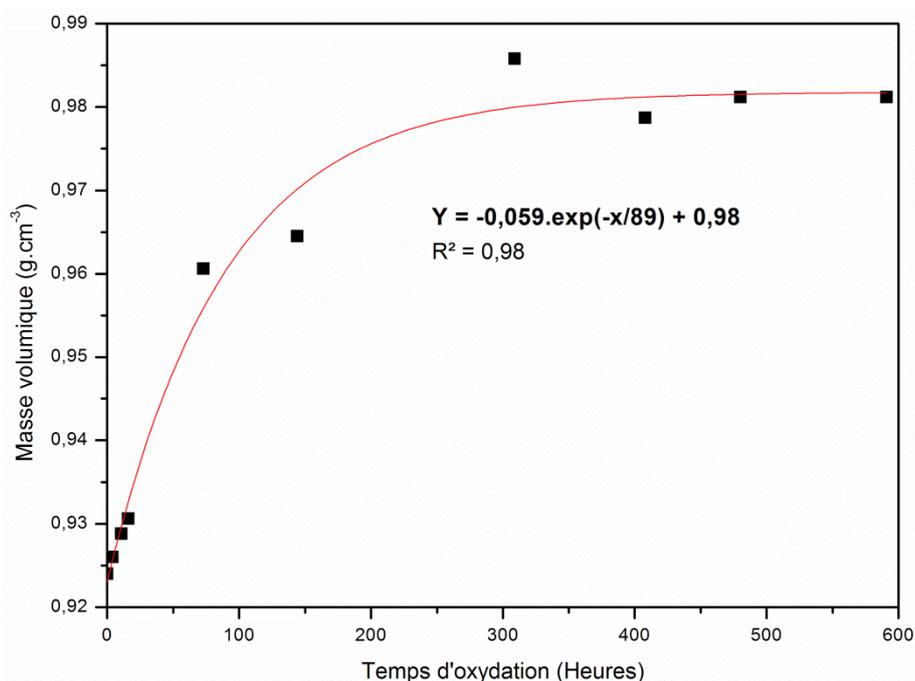


Figure IV.47 : Evolution de la masse volumique en fonction du temps d'oxydation.

La relation de type exponentielle est aussi une source de renseignements concernant les mécanismes qui régissent l'oxydation. L'augmentation de la masse volumique est maximale lors des 150 premières heures d'oxydation, puis tend vers une valeur maximale plus lentement pour l'atteindre vers 300 heures d'oxydation. Nous pouvons ainsi supposer que l'intégration d'oxygène dans la molécule est progressive et rapide au début, lorsque les chaînes du polyéthylène ne sont pas encore trop affectées par l'oxydation. Une fois le polymère largement contaminé, les oxydes et la réticulation forme une barrière qui rend l'intégration d'oxygène plus difficile, jusqu'à un seuil limite d'environ 300 heures, où le polymère intègre très peu d'oxygène, mais subit simplement un réarrangement des atomes déjà présents. Nous reviendrons sur ce mécanisme un peu plus tard.

Enfin concernant la relation mathématique, on retrouve les valeurs de masse volumique du disque non oxydé de 0,921 pour 0,924 g.cm⁻³ mesurée, soit une erreur de 0,3 %, ainsi que la masse volumique correspondant à un échantillon oxydé durant un temps infini, qui serait de 0,98 g.cm⁻³. Or, un échantillon issu de la production, ayant tellement été oxydé qu'il avait un aspect complètement noir, et n'ayant pu être mesuré par cette technique, coulait lorsqu'on le plongeait dans l'eau. Cela montre qu'un PEBD très oxydé, proche du noir de carbone, a une densité supérieure à un et que notre loi mathématique n'est pas extrapolable pour des

valeurs d'oxydation supérieure à 600 heures. Pour la constante de temps, nous y reviendrons plus loin avec les résultats de modélisation.

IV.4.3.4 Evolution des propriétés mécaniques

Le module de Young E et la limite d'élasticité R_e , ont été calculés par des essais de tractions pour trois taux d'oxydation et les résultats sont regroupés dans la Figure IV.48.

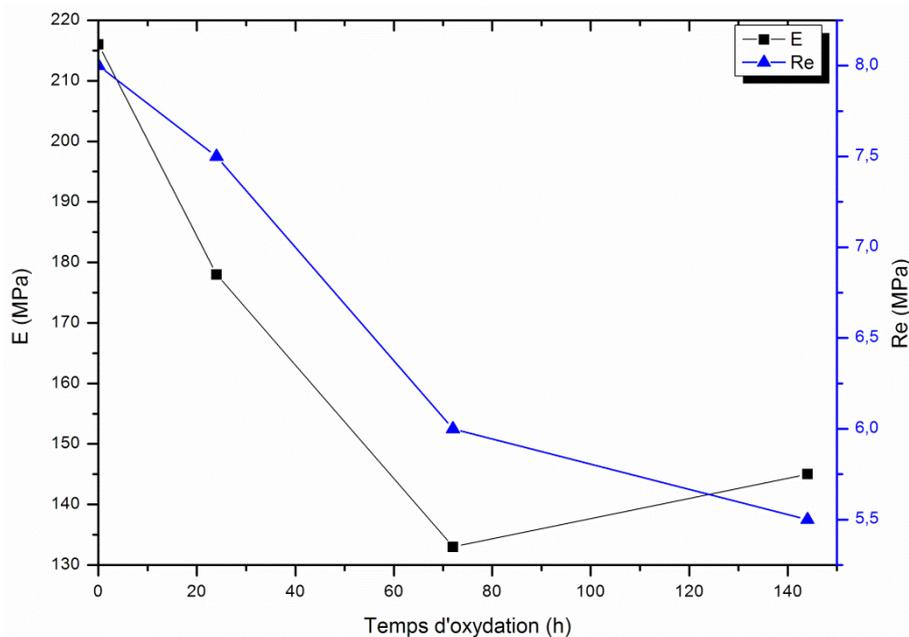


Figure IV.48 : Evolution du module de Young et de la limite d'élasticité de trois échantillons oxydés (de 24 à 144 h) et de la référence.

Rappelons qu'environ un tiers de l'éprouvette seulement a été oxydée et que par conséquent, l'influence de l'oxydation est atténuée. Nous pouvons cependant noter la baisse du module de Young en fonction de l'oxydation, ce qui est le témoin d'un affaiblissement des liaisons des matériaux oxydés. La diminution de la limite élastique, quand à elle, est en accord avec l'hypothèse formulée précédemment sur la coupure des chaînes par l'oxydation. En effet, plus les chaînes sont courtes et plus il est facile de les rompre.

D'autre part, des irrégularités apparaissent sur les courbes contrainte-déformation vers 40 % de déformation pour les échantillons de 1 et 6 jours (24 et 144 heures). Les effets de craquellement de la peau observés sur la Figure IV.43 peuvent être à l'origine de ces artefacts. Nous n'avons pu faire l'essai jusqu'à la rupture car les éprouvettes avaient tendance à glisser des mors auparavant.

Avec ces résultats préliminaires, complétés par des essais de spectroscopie, nous allons pouvoir modéliser par chimométrie la prédiction du degré d'oxydation par deux méthodes.

IV.4.4 MODELES DE PREDICTION DU DEGRE D'OXYDATION

Avant de passer à la chimiométrie, commençons comme pour les études précédentes par observer l'évolution des spectres infrarouges et Raman lorsque l'oxydation augmente. L'union de la spectroscopie Raman et infrarouge va permettre de caractériser et de suivre l'évolution des différentes espèces d'oxydes présentes dans les matériaux oxydés. En effet, la précision de détection des liaisons symétriques du Raman combinée à la haute sensibilité de détection des liaisons asymétriques de l'infrarouge font de ces techniques de bons outils pour suivre l'évolution des différents fonctions du polyéthylène basse densité oxydé, principalement les liaisons C=O, les liaisons C=C et les groupements CH₂.

IV.4.4.1 Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges du polyéthylène oxydé en laboratoire sont présentés en Figure IV.49.

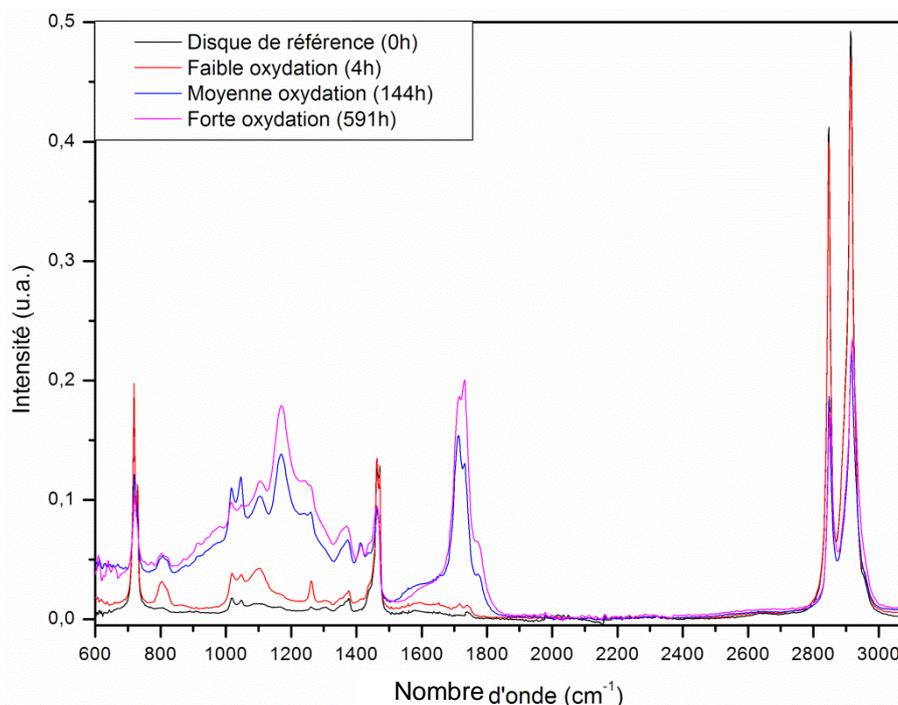


Figure IV.49 : Spectres infrarouges-ATR de trois échantillons oxydés (de 4 à 591 h) et du disque de référence sur toute la gamme spectrale.

La signature infrarouge de l'oxydation du PEBD est très nette. Principalement, deux massifs de bandes apparaissent sur les plages spectrales 750-1300 cm⁻¹ et 1500-1850 cm⁻¹. Le premier massif est relatif aux liaisons C-O selon la bibliographie (Lin-Vien 1991) et le deuxième traduit les liaisons C=C de 1550 à 1660 cm⁻¹ et les liaisons C=O de 1700 à 1800 cm⁻¹.

Nous normalisons chacun des spectres avec l'aire du pic des liaisons CH₂ à 1472 cm⁻¹ car, en première estimation, le pic ne semble pas influencé par l'oxydation.

Pour relier notre présente investigation à l'étude de la réticulation dont nous supposons qu'un lien existait entre ces deux phénomènes au niveau du procédé de fabrication, la Figure IV.50 permet de suivre l'évolution de la bande à 731 cm^{-1} que nous utilisons auparavant pour estimer le degré de réticulation.

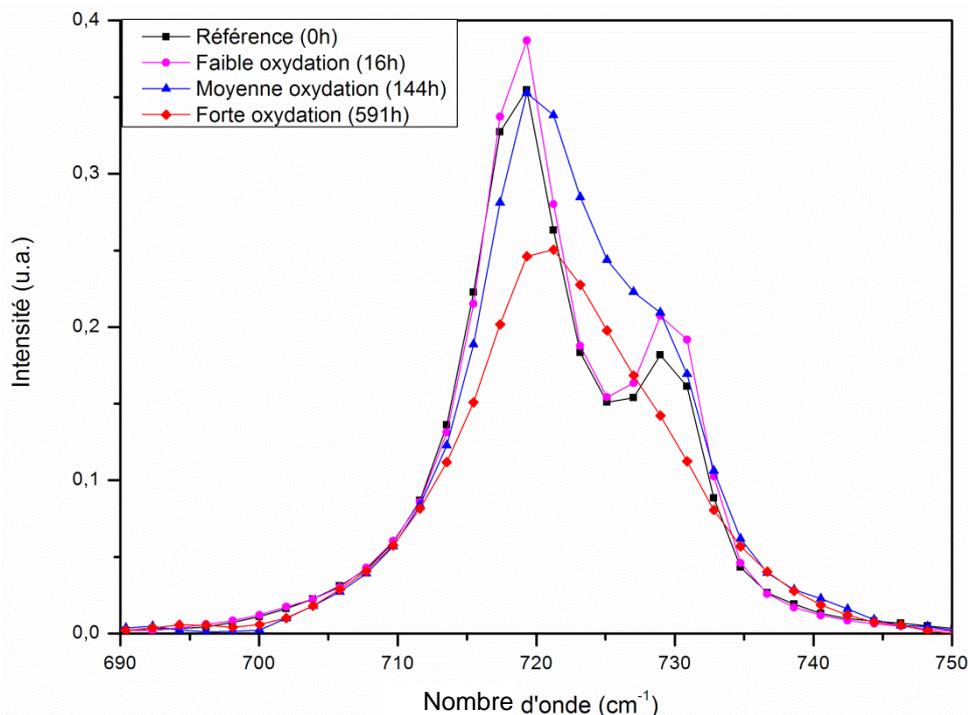


Figure IV.50 : Spectres infrarouges-ATR de trois échantillons oxydés (de 4 à 591 h) et du disque de référence sur la gamme spectrale $690\text{-}750\text{ cm}^{-1}$.

Ce résultat permet de confirmer nos hypothèses à ce sujet puisque l'on note une augmentation de l'intensité de cette bande durant les premières heures d'oxydation (environ 50 h), le signe que le phénomène de réticulation est majoritaire. Puis ce pic déconvolué par une fonction lorentzienne s'élargit pour se transformer en fonction gaussienne et l'intensité décroît alors. Ceci est le constat d'un désordre structural croissant et d'un endommagement de la matière qui intervient lorsque l'oxydation devient importante.

La présence éventuelle d'insaturations présentes initialement dans les macromolécules n'a pu être mise en évidence par IRTF, compte-tenu du seuil de détection de cette technique. Il est très intéressant toutefois de constater une phase de réticulation majoritaire au début du processus d'oxydation. Cela dénote qu'il n'est pas nécessaire d'exercer une pression pour réticuler le PEBD, l'intégration d'atome d'oxygène parmi les chaînes entraînent localement des pressions et des contraintes qui rapprochent les chaînes et favorise la réticulation. Ce processus s'inverse dès lors que la quantité d'oxygène atteint une certaine limite, les atomes d'oxygène ayant attaqué tous les branchements, ils s'attaquent alors aux réticulations. Nous reviendrons en détail sur ce mécanisme dans un prochain paragraphe.

Si l'on revient à la déconvolution des spectres infrarouges, celle-ci laisse apparaître trois pics lorentziens à 1714 cm^{-1} , 1733 cm^{-1} et 1775 cm^{-1} et plusieurs pics gaussiens dans la zone spectrale $1550 - 1660\text{ cm}^{-1}$. Contrairement à Albertsson et al (Albertsson, Andersson, Karlsson 1987), et comme nous l'avons présenté au chapitre I, nous avons choisi de suivre dans un premier temps l'évolution durant l'oxydation de l'aire de ces pics, nous reviendrons par la suite à l'intensité des pics. Nous employons ainsi le terme de céto index_a et d'ester index_a respectivement pour les aires des pic des cétones à 1714 cm^{-1} et du pic des esters à 1733 cm^{-1} normée par l'aire du pic correspondant aux groupements CH_2 à 1462 cm^{-1} . Le pic à 1775 cm^{-1} n'est pas référencé dans les travaux cités précédemment sur la biodégradation du polyéthylène, ni sur ceux du vieillissement thermique. Cela laisse supposer qu'il correspond à une espèce complexe formée par l'oxydation à haute température, comme un ester aromatique par exemple (Mansoor 2008). Nous définirons donc le 1775 index_a pour suivre l'évolution de cette espèce au cours de l'oxydation ainsi qu'enfin le vinyle index_a relatif au pic gaussien à 1640 cm^{-1} . Tous ces indices, ou index_a , sont représentés à la Figure IV.51.

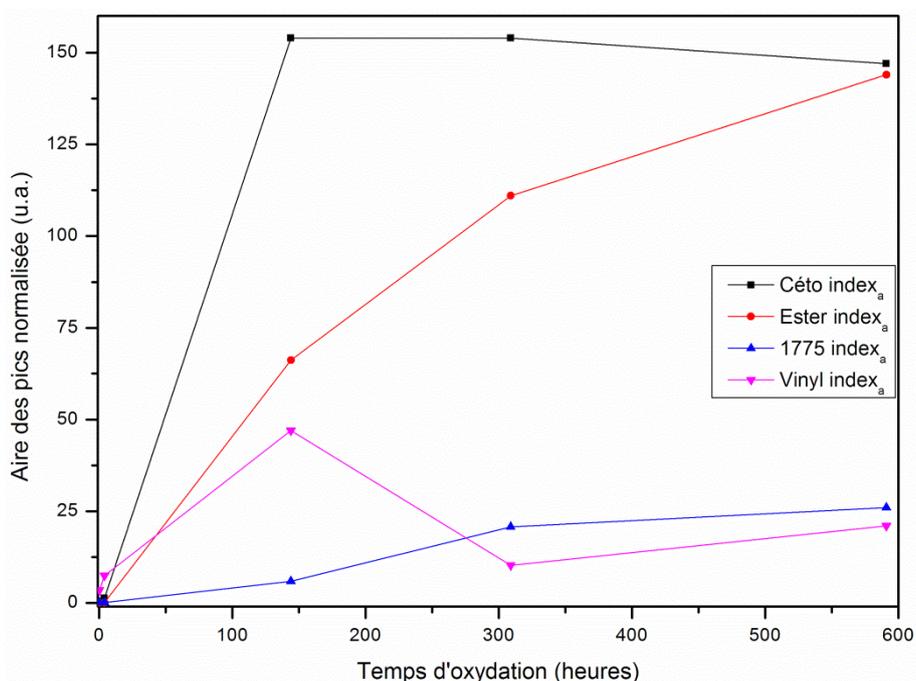


Figure IV.51 : Evolution des index_a normalisés des fonctions cétone, ester, « 1775 » et alcène au cours de l'oxydation.

Nous pouvons remarquer que la concentration des fonctions cétones (et aldéhydes confondus) augmente très fortement au début de l'oxydation, jusqu'à environ 120 heures, puis diminue très légèrement. L'aire du pic à 1775 cm^{-1} quant à lui, se forme progressivement jusqu'à 300 heures d'oxydation, puis évolue très peu au-delà de cette limite. Seule la concentration en ester croît tout au long du mécanisme d'oxydation, mais avec une cinétique de plus en plus lente. Les fonctions vinyloxydes semblent augmenter en nombre jusqu'à 120 heures, puis diminuer jusqu'à stabilisation à partir de 300 heures.

L'interprétation de ces évolutions concorde avec les travaux de Albertsson et al. sur le vieillissement photo-chimique. Le mécanisme se rapproche des réactions de Norrish, valables uniquement pour la photo-oxydation, en formant dans un premier temps des fonctions carbonyles avec un seul atome d'oxygène puis des fonctions avec deux atomes, suivant les réactions rappelées au chapitre I. Tout ceci sera discuté et détaillé lors de la présentation du mécanisme d'oxydation par la suite.

Passons à la spectroscopie Raman pour voir si l'oxydation est aussi marquée et quelles conclusions pouvons-nous en tirer.

IV.4.4.2 Spectroscopie Raman

Pour l'étude de l'oxydation du PEBD, la spectroscopie Raman est moins adaptée pour observer les modifications spectrales que subies le matériau comme le montre l'apparition de la luminescence sur les spectres de la Figure IV.52. En revanche, ce phénomène de luminescence pourra être utilisé par la suite pour caractériser l'oxydation.

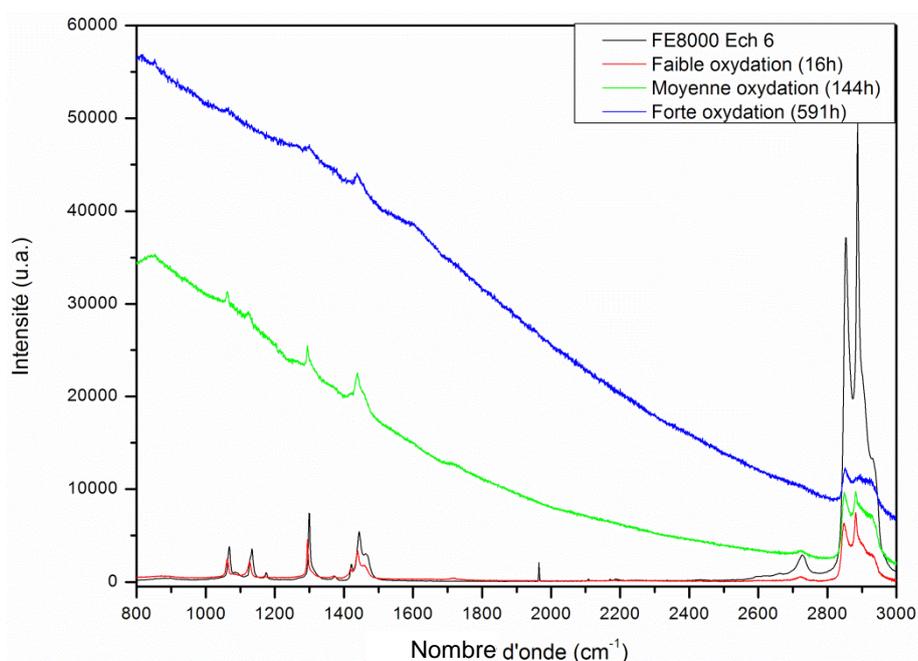


Figure IV.52 : Spectres Raman de trois échantillons oxydés (de 16 à 591 h) et de l'échantillon 6 du grade FE8000.

Ce phénomène de luminescence dû à la coloration des échantillons rend la déconvolution et l'observation des spectres difficiles et seules les courbes de faible et moyenne oxydations sont représentées car au-delà, le spectre semble inexploitable sans chimiométrie. Il est toutefois possible de retrouver la croissance des fonctions carbonyles en déconvoluant le spectre sur la gamme spectrale 1600-1800 cm^{-1} (Figure IV.53b). Ainsi, la croissance du pic des cétones à 1740 cm^{-1} dès les plus faibles oxydations et celle du pic plus intense à 1680 cm^{-1} des fonctions vinyles sont visibles. Nous observons également l'apparition d'un

nouveau pic correspondant aux liaisons C=C à partir des moyennes oxydations que l'on peut mettre en parallèle avec les multiples gaussiennes que présentent les spectres infrarouges.

La Figure IV.53a est relative à la déconvolution des spectres sur la zone spectrale, déjà bien étudiée, des vibrations en flexion des liaisons CH₂. Il est difficile ici de faire un parallèle avec l'étude exploratoire relative à la microstructure des lamelles cristallines car nous avons fait l'hypothèse que la phase amorphe reste inchangée quel que soit le grade. Dans le cas de l'oxydation du PEBD, la phase amorphe est attaquée ce qui implique une cristallisation différente du matériau. Nous pouvons simplement relever que l'intégralité des bandes Raman de ces vibrations est affectée de la même manière par l'oxydation. La décroissance de ces fonctions confirme l'état d'endommagement du matériau et la scission des chaînes.

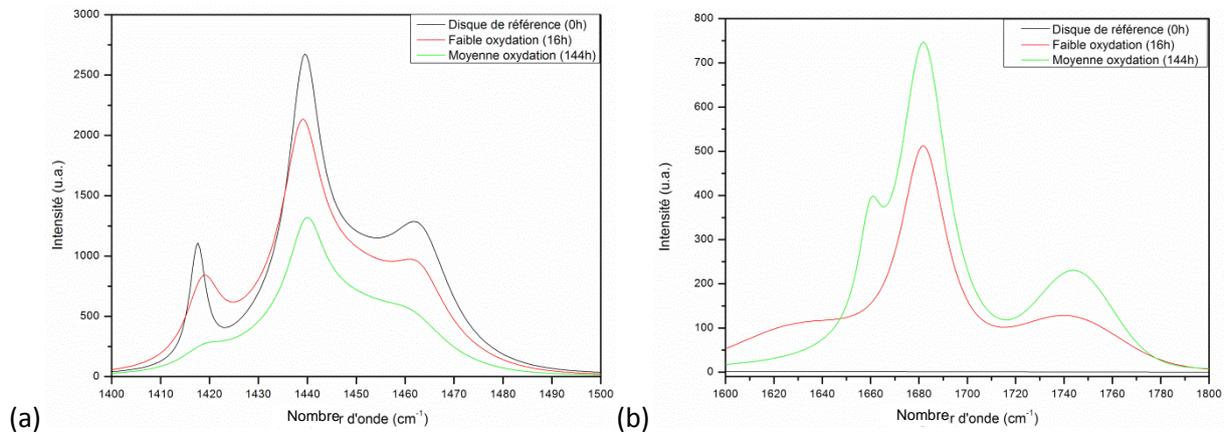


Figure IV.53 : Déconvolution des spectres Raman d'échantillons oxydés (a) 16 h et (b) 144 h et du disque de référence.

Il est intéressant de comparer la signature Raman de l'oxydation en surface des disques à différents temps avec la signature Raman à différentes profondeurs selon une tranche de galette oxydée durant 21 jours, Figure IV.54.

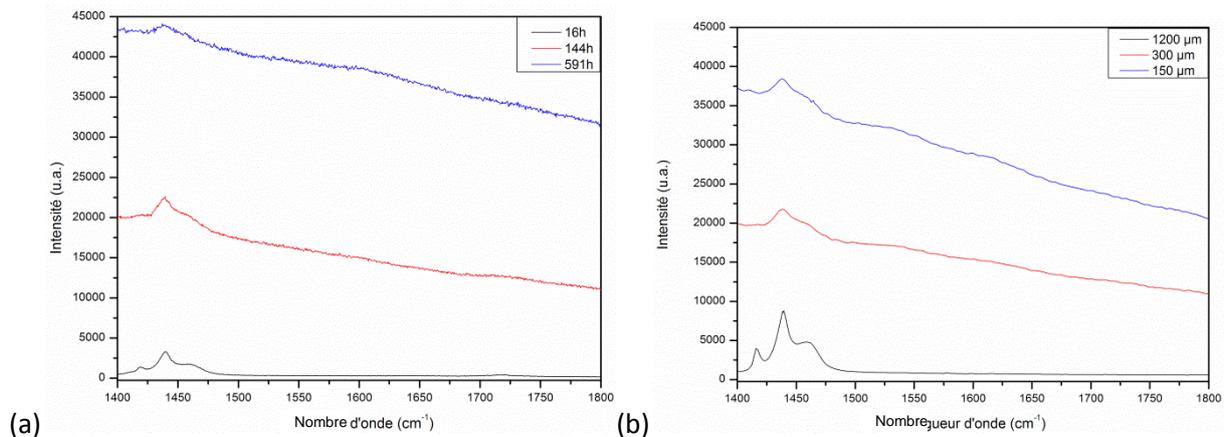


Figure IV.54 : Comparaison des spectres Raman selon (a) le temps ou (b) la profondeur d'oxydation.

Cette figure permet de montrer le parallèle qui peut être fait entre profondeur et temps d'oxydation. Plus on se rapproche de la surface de la galette et plus l'oxydation est forte et semblable aux temps d'oxydation longs. La luminescence évolue de manière similaire entraînant la disparition des pics du spectre de PEBD. Ainsi par exemple, la signature Raman de 144 h d'oxydation correspond à 300 μm de profondeur d'oxydation de la galette à 21 jours.

L'alliance des spectroscopies infrarouge et Raman permet donc d'avoir un aperçu global de l'évolution des différentes fonctions et groupements créés lors de l'oxydation et l'utilisation de la chimométrie devrait palier au problème de luminescence observée en spectroscopie Raman. Le parallèle établi entre temps et profondeur d'oxydation va constituer la base des modèles de prédiction que nous allons détailler à présent.

IV.4.4.3 Modèles de prédiction primaires

Pour cette partie de l'étude des défauts d'oxydation du PEBD que nous avons synthétisés au laboratoire et dont nous cherchons à prédire le degré d'oxydation à partir des spectres Raman, nous faisons intervenir la méthode chimométrique de régression des moindres carrés (PLS).

Deux modèles de prédiction du taux d'oxydation ont été créés. Le premier modèle prédit le temps d'oxydation qu'ont subi les échantillons oxydés en laboratoire par corrélation avec la profondeur d'oxydation tandis que le deuxième modèle, tente de s'affranchir de cette profondeur d'oxydation en utilisant une donnée chimique obtenue grâce à la spectroscopie infrarouge. Pour réaliser chacun des différents modèles, nous avons utilisé la méthode PLS sur des spectres prétraités par normalisation vectorielle (SNV) sur les zones spectrales 1400-1480 cm^{-1} , 1560-1680 cm^{-1} et 1720-1760 cm^{-1} , voire sur des plages plus réduites qui seront alors indiquées. Une validation croisée a été utilisée pour la validation du modèle.

IV.4.4.3.1 Modèle de prédiction de la profondeur d'oxydation

Le principe du premier modèle est basé sur le constat que nous avons fait précédemment à savoir que le gradient d'oxydation observé en profondeur correspond à un temps d'oxydation donné. A partir des spectres obtenus sur la tranche de la galette de 21 jours d'oxydation, nous obtenons le modèle de la Figure IV.55a. Nous mélangeons ici deux cartographies (bleu et magenta) réalisées à partir de différents points de la surface afin de tester la robustesse du modèle. D'autre part, des modèles similaires en mélangeant le mode d'oxydation au sein du four et de l'étuve ont été testés et donnent des résultats équivalents.

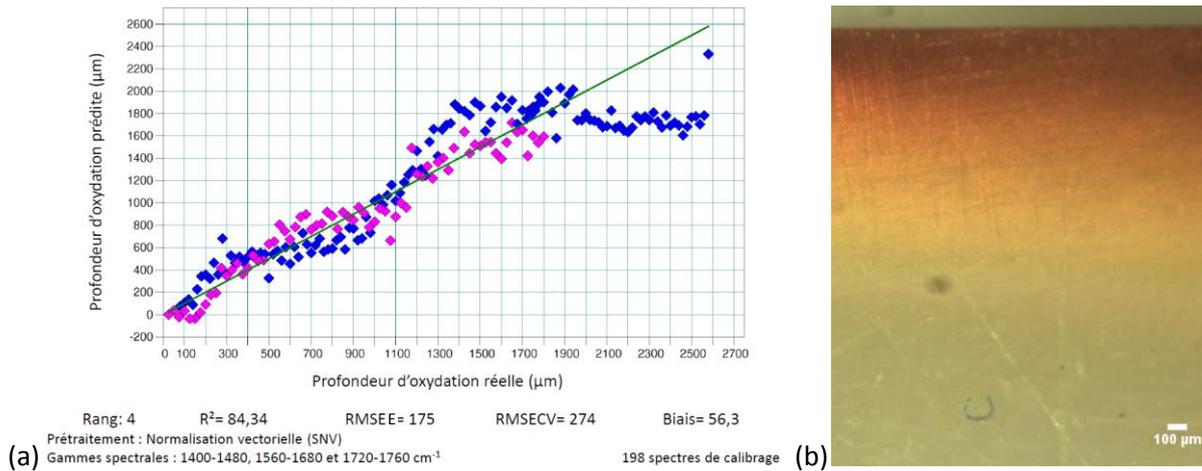


Figure IV.55 : (a) Résultat de prédiction de la profondeur d'oxydation pour tous les spectres et (b) micrographie de la tranche de la galette analysée.

Nous pouvons remarquer que le jeu de données présente trois allures différentes malgré la droite de corrélation et le coefficient de détermination proche de 100 %. Ces allures sont associées à trois mécanismes d'oxydation du PEBD. Une distinction peut être faite entre les faibles, moyennes et fortes oxydations, sur laquelle nous reviendrons lorsque nous exposerons le mécanisme global d'oxydation un peu plus loin.

La prédiction avec tous les spectres de la cartographie en Figure IV.55a n'est pas convenable car à partir de 1400 μm , une asymptote se crée. En fait, à partir de cette valeur, le modèle n'est plus capable de reconnaître les différentes profondeurs auxquelles ont été acquis les spectres car le cœur du matériau n'a pas été affecté par l'oxydation. En fait, l'oxygène n'a pas pu pénétrer dans le matériau au delà de 1400 μm de profondeur. Cette valeur limite est confirmée par l'absence de coloration du matériau plus en profondeur comme on peut le constater sur la Figure IV.55b. Ainsi, pour ne pas biaiser le modèle, nous avons fixé la valeur de 1400 μm de profondeur à tous les spectres acquis au-delà de cette valeur (en vert sur la Figure IV.56). Le résultat de la modélisation est indiqué à la Figure IV.56.

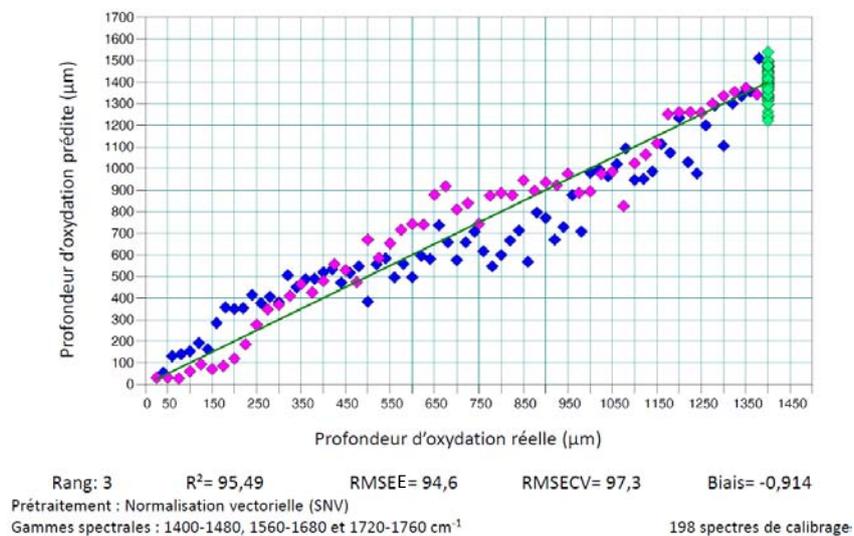


Figure IV.56 : Résultat de prédiction corrigée de la profondeur d'oxydation pour une cartographie.

L'erreur de validation est beaucoup moins importante, pour les deux raisons invoquées précédemment, passant de 274 à 97,3 μm avec l'utilisation d'un facteur en moins dont nous reviendrons à leur analyse ensuite.

Le coefficient de détermination est aussi amélioré, de 84,34 à 95,49 % et pour un biais plus proche de zéro. Notons enfin qu'avec l'utilisation d'une seule cartographie, le coefficient de détermination est de 99,49 % avec une erreur de 27,4 μm , soit un résultat très satisfaisant.

Nous gardons pour la suite du raisonnement, le mélange de deux cartographies pour s'assurer de la robustesse du modèle.

IV.4.4.3.2 Modèle de prédiction de l'ester index

Ce deuxième modèle de prédiction repose sur les techniques de spectroscopies Raman et infrarouge combinées. Ici, le temps d'oxydation n'est pas modélisé dans un premier temps mais nous cherchons à prédire la valeur de l'ester index, facilement mesurable en infrarouge-ATR sur les disques, par la spectroscopie Raman qui ne permet pas de quantifier aisément cette grandeur. Nous reprenons ici la définition donnée par Albertsson et indiquée au chapitre I, en considérant l'intensité des pics. Ainsi, il est défini comme l'absorbance du pic des esters à 1733-1740 cm^{-1} en infrarouge normée par l'intensité du pic des groupements CH_2 à 1462-1465 cm^{-1} . L'ester index a été calculé pour cinq spectres d'un même disque et pour différents temps d'oxydation et la moyenne a été prédite ensuite par spectroscopie Raman, Figure IV.57.

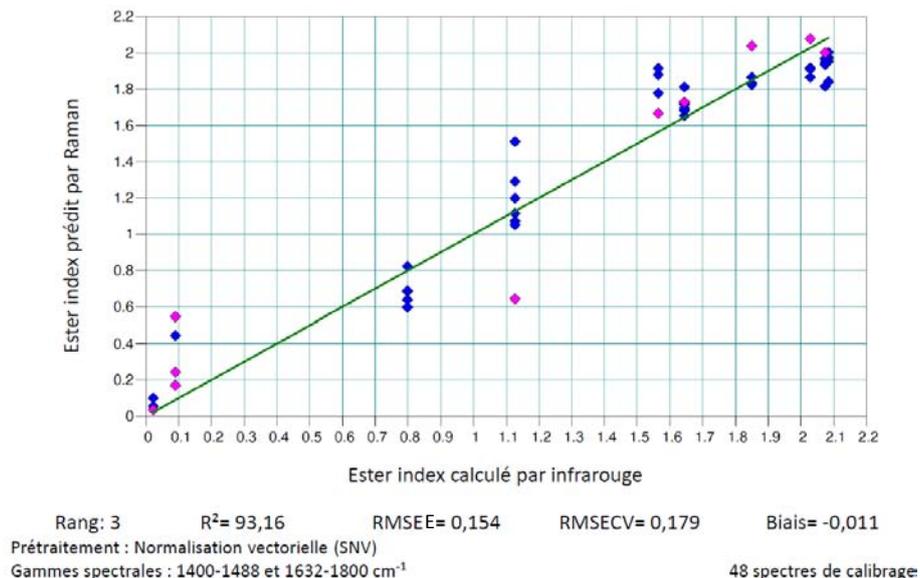


Figure IV.57 : Prédiction de l'ester index par spectroscopie Raman et PLS.

Pour cette prédiction primaire de l'ester index, les valeurs d'erreurs extraites de ce modèle sont un peu moins bonnes que précédemment. Pour deux points principalement (d'abscisse 0,09 et 1,12), aux limites des domaines d'oxydation que nous avons déterminé par le

premier modèle, il en ressort que ce modèle ne peut déterminer précisément l'ester index par spectroscopie Raman. Nous allons toutefois le retenir pour la suite de l'étude et voir si les erreurs s'accroissent.

Ayant ces deux modèles, établissons à présent un lien avec le temps d'oxydation.

IV.4.4.4 Relations de corrélation avec le temps d'oxydation

IV.4.4.4.1 Relation entre profondeur et temps d'oxydation

Fort de ce premier modèle sur la prédiction de la profondeur d'oxydation sur une galette de PEBD oxydée durant 21 jours, il nous faut à présent relier la profondeur au temps d'oxydation dont nous évoquions précédemment le lien potentiel.

Pour cela, nous faisons l'acquisition de spectres Raman à la surface des disques oxydés durant des périodes différentes. A l'aide du modèle précédent, nous prédisons ainsi la profondeur d'oxydation correspondante sur la galette de 21 jours. Pour cette étape de corrélation, nous répétons l'opération cinq fois par disques afin de déterminer une valeur moyenne représentative de la profondeur et un écart-type. Le résultat de cette corrélation est illustrée à la Figure IV.58 suivante.

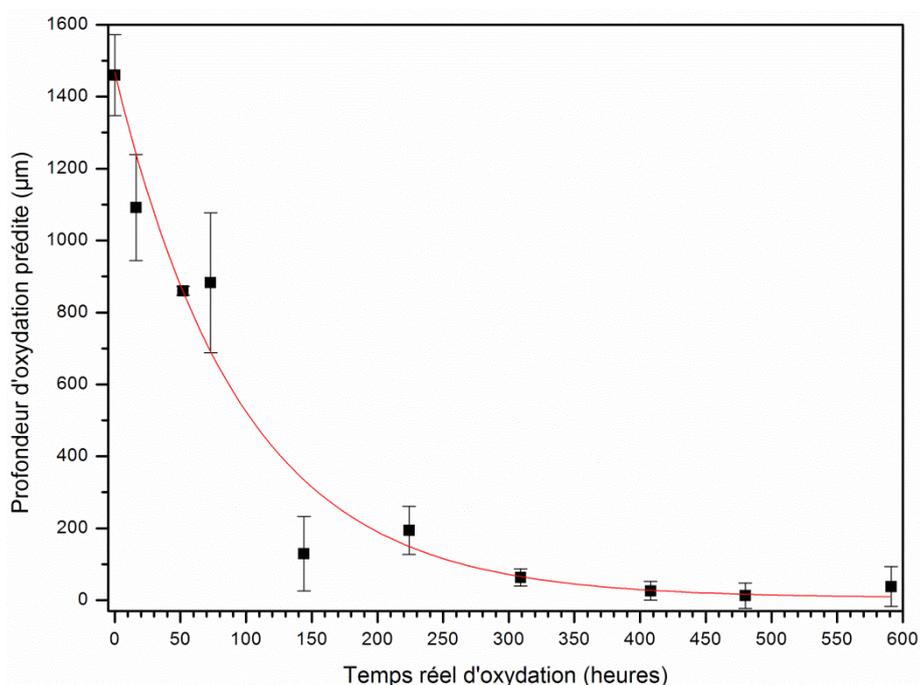


Figure IV.58 : Corrélation entre la profondeur et le temps d'oxydation.

Il apparaît que la loi liant la profondeur au temps d'oxydation est de type exponentiel. Le coefficient de régression est de 99 % et l'expression mathématique de la loi, équation IV.2, fait intervenir trois constantes.

$$Profondeur = 1461 \times e^{-\frac{Temps}{96}} + 7 \quad (IV.2)$$

Par extrapolation de cette loi, on retrouve approximativement le résultat précédent concernant la profondeur maximale de pénétration de l'oxygène dans la galette (1468 pour 1400 μm), qui correspond à un temps nul.

La valeur limite inférieure apparaît aussi dans cette loi. La valeur de 7 μm correspond à l'erreur supplémentaire qu'apporte cette corrélation car il s'agit en fait de la profondeur d'oxydation nulle qui en l'occurrence doit être la plus proche possible de la surface soit 0 μm .

Enfin, le terme dans l'exponentiel est relatif à une constante de temps. Cette valeur de 96 h est proche de la constante de temps que nous avons déterminé lors du suivi de la masse volumique en fonction du temps d'oxydation (89 h) mais loin de la valeur de l'OIT, ou t_{i0} , dont le calcul défini au chapitre I donne une valeur proche de l'heure à 150 °C. Pour obtenir ces valeurs d'OIT proches des 100 h, il nous aurait fallu oxyder le PEBD à 100 °C. Nous ne pouvons donc conclure sur la signification physique de cette constante de temps.

Enfin, remarquons que les allures différentes que nous notions au paragraphe précédent où nous fixions des bornes vers 175 et 700 μm correspondent à des temps d'oxydation respectivement de 208 h et 72 h, ce qui se rapproche approximativement des limites que nous avons fixé auparavant entre les faibles, les moyennes et les fortes oxydations.

Après avoir établi cette relation, il a été vérifié qu'intégrer ou rejeter des spectres d'oxydation nulle dans le premier modèle n'améliorait en rien l'erreur du premier modèle ni cette loi reliant la profondeur au temps d'oxydation. De même, nous aurions pu choisir deux lois linéaires pour exprimer cette relation, équation IV.3 valable pour des temps compris entre 0 et 150 h et équation IV.4 pour des temps au-delà de 150 h, mais cela n'apporte pas une précision supplémentaire pour la suite du raisonnement.

$$Profondeur = 1362 - 8,37 \times Temps \quad (IV.3)$$

$$Profondeur = 196 - 0,33 \times Temps \quad (IV.4)$$

IV.4.4.4.2 Relation entre ester index et temps d'oxydation

Nous pouvons faire un parallèle entre ce paragraphe et le tracé de la Figure IV.51. Il s'agit en effet, de représenter l'ester index défini par l'intensité des pics infrarouges, en fonction du temps d'oxydation subi. La Figure IV.59 en est l'illustration et nous permet de déterminer qu'une loi exponentielle décrit cette évolution, équation IV.5.

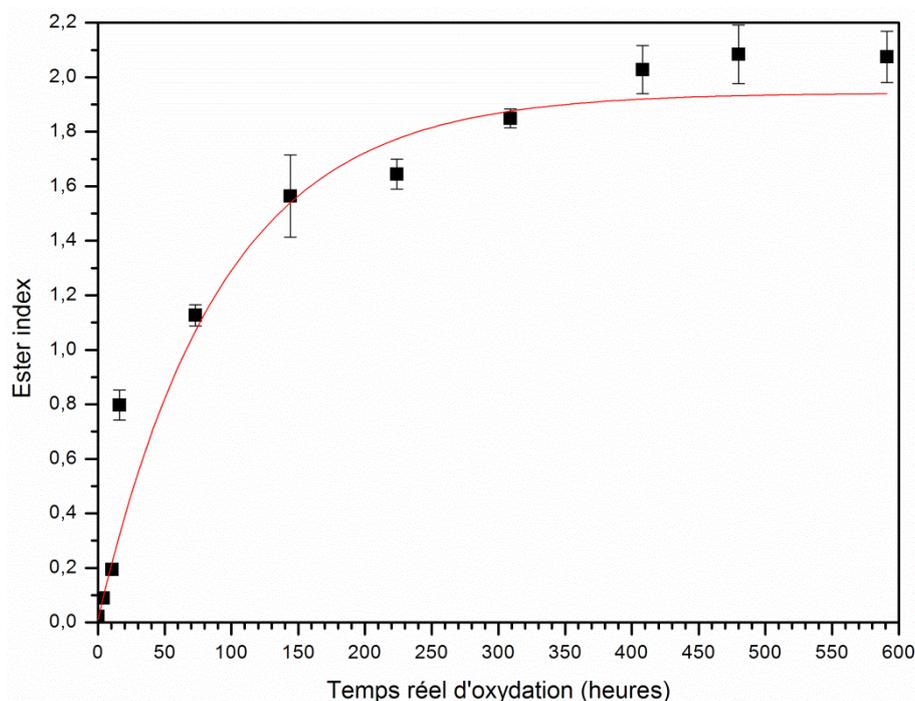


Figure IV.59 : Corrélation entre l'ester index en intensité et le temps d'oxydation.

$$Ester\ index = -1,89 \times e^{-\frac{Temps}{101}} + 2,02 \quad (IV.5)$$

Cette relation exponentielle est tout à fait cohérente avec l'ensemble des résultats précédents dans la mesure où nous retrouvons la constante de temps d'environ 100 heures et avec un coefficient de corrélation de 97 %.

Grâce à cette relation IV.5, nous pouvons transformer les valeurs d'ester index prédites par le modèle en temps d'oxydation afin de supprimer cette grandeur chimique. De même, on peut supprimer la notion de profondeur d'oxydation au sein d'une galette de PEBD oxydée durant 21 jours par la relation IV.2, ce qui représente peu de choses physiquement en l'état. Voyons donc à présent comment est construit le modèle prédisant le temps d'oxydation subi par un échantillon et comparons les différents modèles.

IV.4.4.5 Modèles finaux de prédiction du temps d'oxydation

En définitive, nous pouvons établir les modèles prédisant directement le temps d'oxydation (sous sa forme exponentielle via les relations IV.2 et IV.5) qu'un échantillon a subi dans un four chauffé à 150 °C. Ces modèles, Figure IV.60, sont réalisés avec les spectres issus de la cartographie et des disques. Ils font intervenir dans leur construction la notion, soit de profondeur d'oxydation (Figure IV.60a), soit l'ester index mesuré par infrarouge (Figure IV.60b) et font intervenir respectivement cinq et trois facteurs.

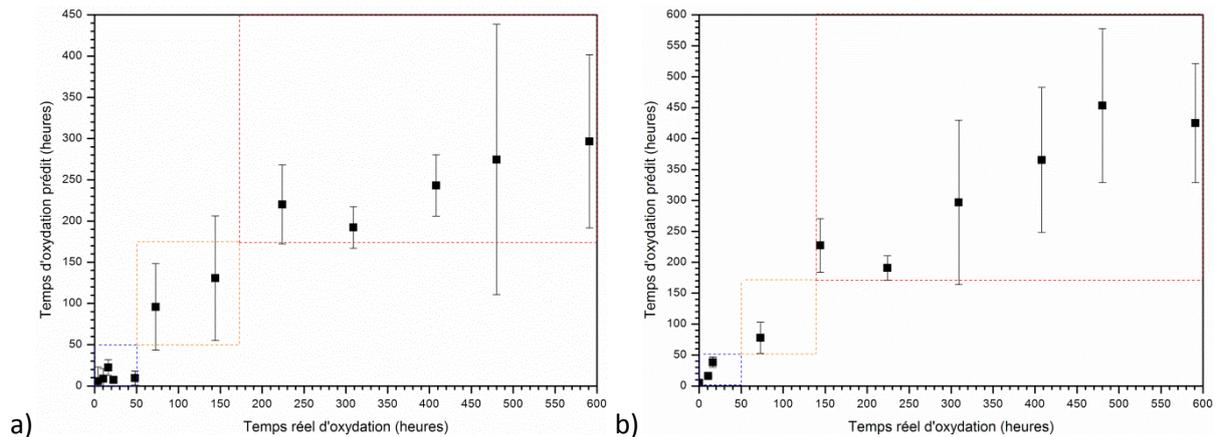


Figure IV.60 : Modèles de prédiction du temps d'oxydation par le biais (a) de la profondeur et (b) de l'ester index avec délimitations des faibles (bleu), moyennes (orange) et fortes (rouge) oxydations.

Comparons numériquement pour commencer ces modèles. L'erreur de validation vaut respectivement approximativement quelques heures pour le modèle en profondeur et le modèle ester index. Les coefficients de détermination valent respectivement 95,81 et 93,16 %. Nous pouvons en conclure que les deux modèles peuvent être utilisées pour prédire un temps d'oxydation et nous privilégions le deuxième modèle, qui présente un meilleur RMSECV. Nous avons choisi de représenter les limites d'oxydations que nous avons déterminé auparavant et nous en concluons qu'il est plus adapté de parler de faible, moyenne et forte oxydations que d'un temps précis qui rappelons-le se rapporte à une expérience bien précise d'oxydation à l'air libre dans un four chauffé à 150 °C. Nous verrons que ces trois domaines d'oxydation correspondent à des mécanismes différents et que cela peut suffire dans le cadre d'un contrôle qualité pour l'orientation d'un produit oxydé.

Comparons désormais les facteurs utilisés dans les deux modèles pour voir si la validité de ces modèles peut être estimée également par ce biais et comprendre le fonctionnement de la modélisation chimiométrique.

IV.4.4.5.1 Facteurs

L'interprétation des facteurs est une étape importante dans la compréhension d'un modèle. Ici encore, les figures qui suivent montrent l'allure des composantes principales des modèles finaux dans le cas où on passe par la prédiction de la profondeur (Figure IV.61) ou dans le cas où l'on prédit l'ester index (Figure IV.62) avec trois facteurs dans chacun des cas.

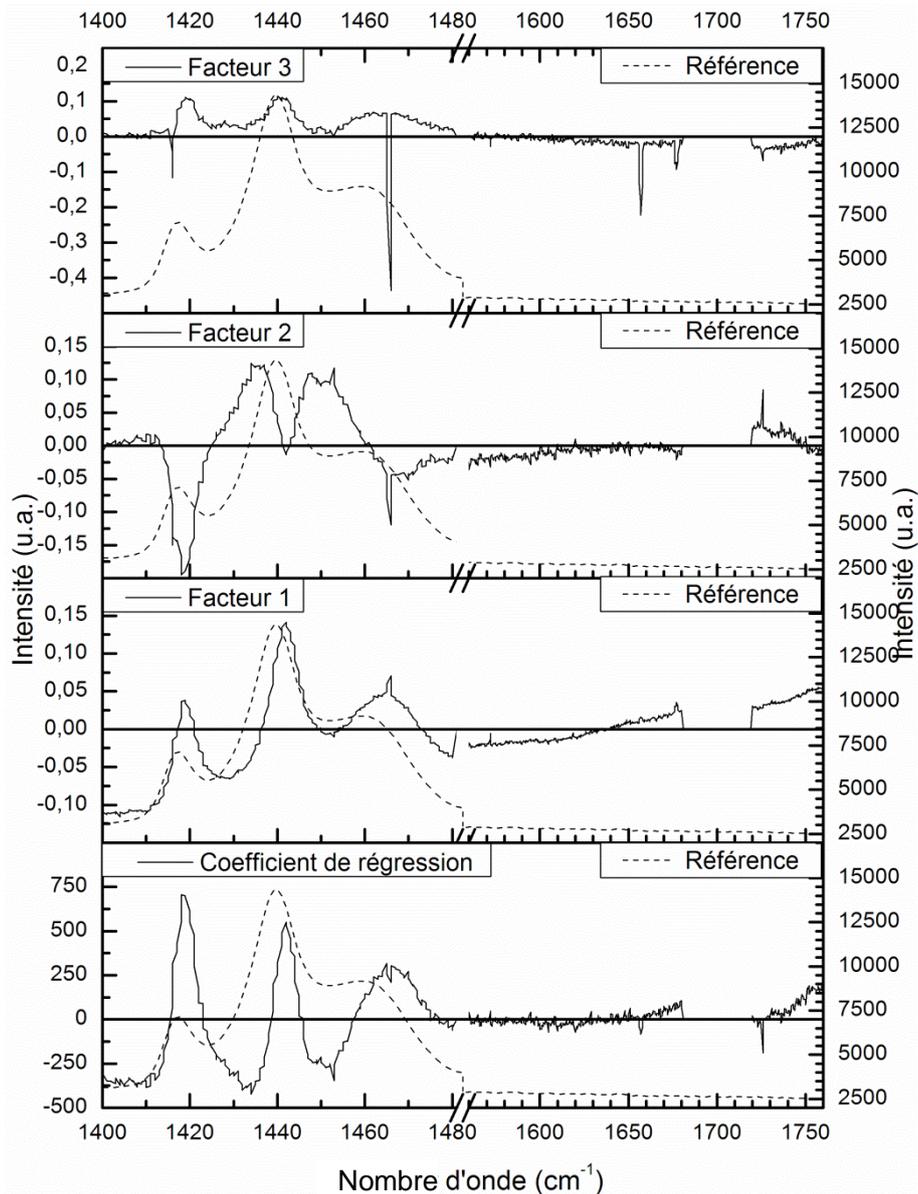


Figure IV.61 : Coefficient de régression et facteurs calculés par PLS pour la modélisation des défauts d'oxydation via la profondeur, comparés au spectre de référence (disque 0 h).

Le coefficient de régression traduit l'intensité du spectre et en particulier les bandes cristallines de vibration en flexion des liaisons CH_2 . Le facteur un donne de l'importance aux bandes CH_2 et surtout à la bande neutre ainsi que l'influence de l'opposée de la luminescence par le fait de l'augmentation de l'intensité du facteur entre 1480 et 1760 cm^{-1} . Le facteur deux donne une importance négative aux bandes en traction, donc à l'interphase quasi exclusivement. Enfin, le facteur trois n'apporte que très peu d'information, en ciblant les spikes ou rayons cosmiques qui ne sont pas propres à la mesure de l'oxydation.

Comparons ces facteurs avec ceux du modèle faisant intervenir l'ester index, en Figure IV.62.

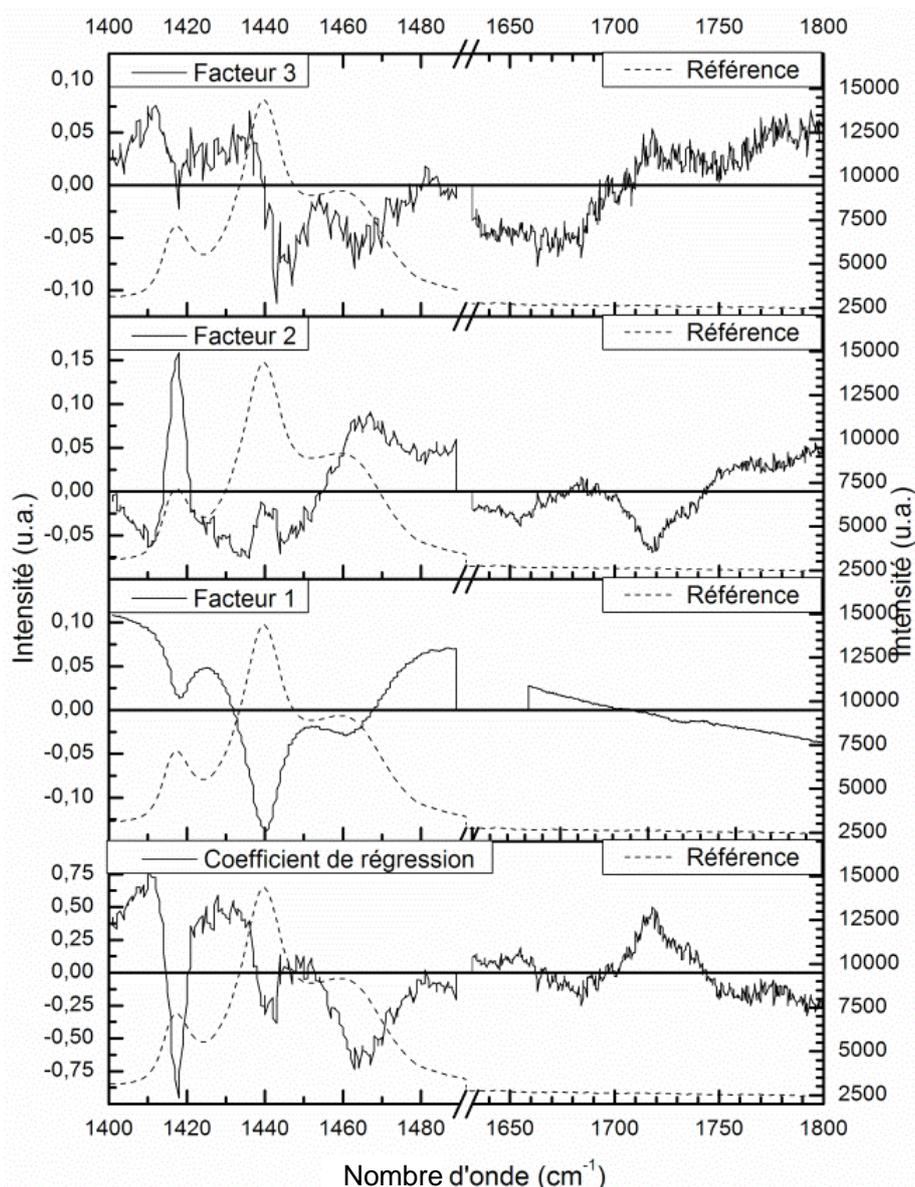


Figure IV.62 : Coefficient de régression et facteurs calculés par PLS pour la modélisation des défauts d'oxydation via l'ester-index, comparés au spectre de référence (disque 0 h).

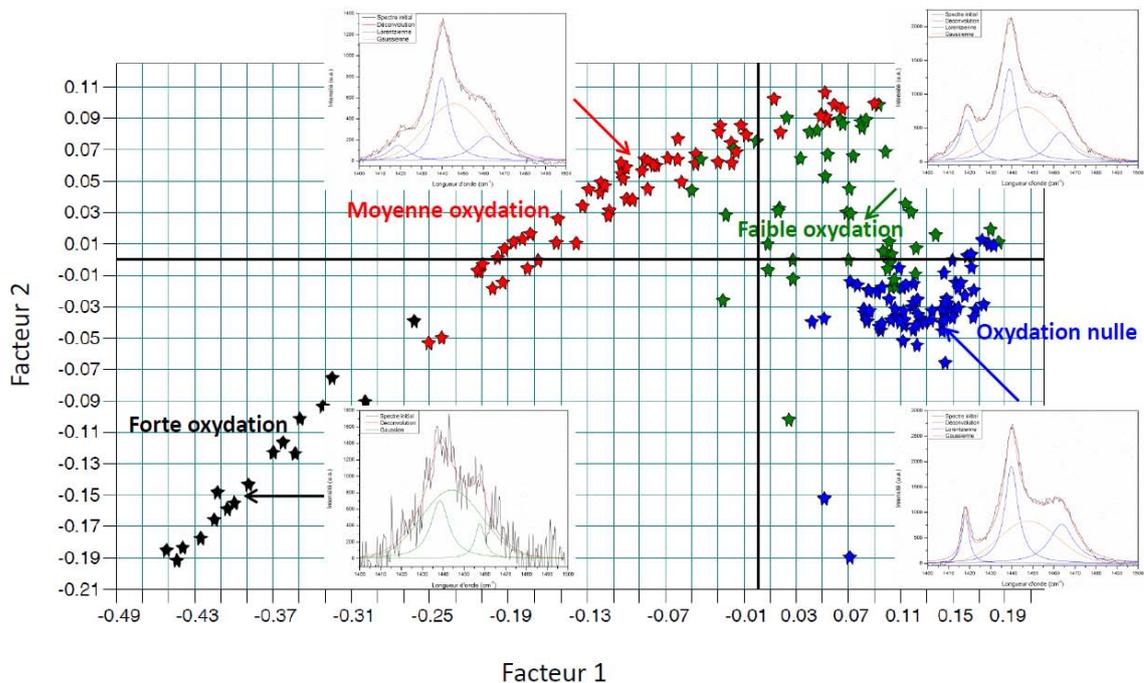
Ces facteurs ne sont pas semblables aux facteurs du premier modèle. Dans ce modèle, l'utilisation des bandes d'oxydation vers 1720 cm^{-1} est ajoutée, ce qui explique au final, les meilleures prédictions de ce modèle puisqu'il s'agit bien de prédire l'oxydation du PEBD qui se manifeste par l'apparition de bandes de vibration propres aux liaisons C=O et à la modification des bandes de vibration en flexion des liaisons CH₂. Le coefficient de régression en est l'exemple, avec une contribution des CH₂ plus orientée vers le pic des liaisons en traction, donc l'interphase et le pic gaussien à 1720 cm^{-1} . Le facteur un ne présente pas de bruit de fond et donne de l'importance au pic en traction au détriment du pic neutre et en compression. Il retranscrit aussi la luminescence. Le facteur deux ensuite est quasiment l'opposé du coefficient de régression. Quand au facteur trois, il est assez bruité et peu exploitable.

Si l'on analyse minutieusement la plage spectrale de 1640 à 1800 cm^{-1} , quatre pics semblent se dessiner sur le coefficient de régression et sur les facteurs deux et trois. Tout d'abord, un premier pic à 1650 cm^{-1} que nous pouvions observer sur les spectres non traités (Figure IV.53b) et qui est attribuable aux doubles liaisons C=C. Deux autres pics, à 1720 et 1740 cm^{-1} , correspondent respectivement aux cétones et/ou aldéhydes et aux fonctions ester. Nous les avons également identifiés dans les spectres IR. Finalement, le quatrième pic à 1775 cm^{-1} , qui se dessinait aussi sur les spectres infrarouges, est attribuable à des fonctions carbonyles plus complexes. Ainsi, l'utilisation de régressions PLS permet de retrouver la signature sur les spectres Raman des fonctions carbonyles imperceptibles à l'œil nu. Cependant la simple utilisation de cette zone n'est pas suffisante pour distinguer et prédire l'oxydation. En effet, il est nécessaire d'utiliser la zone spectrale des groupements CH_2 pour obtenir des résultats convenables.

Concernant cette zone spectrale, nous allons à présent mieux comprendre quel est l'impact de l'oxydation sur l'aspect microstructural des bandes CH_2 , par l'interprétation des scores.

IV.4.4.5.2 Scores et interphase

Afin de rendre compte de la seule évolution des bandes CH_2 en flexion durant l'oxydation en profondeur de la galette, nous représentons à la Figure IV.63, les scores selon les facteurs un et deux de ce premier modèle.



Rang: 3 $R^2= 95,49$ RMSE E= 94,6 RMSECV= 97,3 Biais= -0,914

Prétraitement : Normalisation vectorielle (SNV)

Gammes spectrales : 1400-1480, 1560-1680 et 1720-1760 cm^{-1}

198 spectres de calibrage

Figure IV.63 : Interprétation des scores selon les facteurs un et deux par la déconvolution des spectres Raman d'oxydation.

L'oxydation se déroule en trois temps. Dans un premier temps, on note l'augmentation du facteur deux qui passe de valeurs négatives jusqu'à un maximum proche de 0,1 alors que le facteur un reste quasiment constant. Il s'agit alors du début de l'oxydation. Cela se traduit spectralement par une diminution de la bande des liaisons CH₂ en traction, donc à une attaque de l'interphase ou du moins le polymère étant à l'état fondu, à un désenchevêtrement des chaînes.

Ensuite, l'oxydation se poursuit (moyenne oxydation) avec une inversion des tendances : le facteur deux devient quasiment constant et c'est le facteur un qui diminue de 0,07 à -0,15 environ. Cette étape est interprétable par les facteurs comme la destruction des lamelles cristallines potentiellement cristallisables. La luminescence augmente quand à elle et traduit la formation des espèces oxydées que nous avons mentionnées précédemment.

Enfin, l'oxydation devient de plus en plus forte et correspond toujours à une diminution du facteur un couplée à présent avec la diminution du facteur deux. La destruction des lamelles se poursuit tout comme la formation des espèces oxydées. Ces espèces oxydées s'arrangent au sein du matériau en réagissant selon un mécanisme encore mal élucidé et d'origine nécessairement différente de celui des réactions de Norrish I et II mais conduisant à des espèces chimiques similaires pour former un réseau tridimensionnel avec les morceaux de chaînes de polymères capturées. Cela s'apparente à un enchevêtrement ou à un arrangement dont la diminution du facteur deux est le témoin. Ces espèces oxydées forment alors une barrière de protection imperméable à l'oxygène de l'air. Nous reviendrons sur cet aspect lors de la présentation du mécanisme final au prochain paragraphe.

Le facteur un donne de l'importance aux bandes CH₂ et surtout à la bande neutre ainsi qu'à la luminescence par l'augmentation d'intensité entre 1480 et 1760 cm⁻¹. Le facteur deux s'oppose aux bandes en traction, donc à l'interphase quasi exclusivement.

Enfin, si l'on souhaite faire un parallèle avec le raisonnement du chapitre III concernant l'interphase, l'évolution des aires relatives de chaque bande est difficile à obtenir compte-tenu des hypothèses que nous formulons dans ce chapitre, à savoir l'invariance de la phase amorphe qui est ici très affectée et le bruit de fond et la luminescence qui empêchent de bien déconvoluer les spectres. Toutefois, on peut noter que la bande relative à l'interphase et aux bandes CH₂ en traction passe d'une proportion de 12,9 % à 16 h d'oxydation à près de 2 % vers 500 h d'oxydation. Cela confirme l'évolution des scores que nous venons d'interpréter.

IV.4.5 MECANISME D'OXYDATION A L'ETAT VISQUEUX

Le mécanisme chimique d'oxydation à l'état visqueux que nous proposons dans ce paragraphe provient des différentes observations et interprétations que nous avons pu faire

lors de cette étude et ce mécanisme est corrélé par les travaux de la bibliographie. En particulier, nous faisons un parallèle avec les travaux de Albertsson et Chabira (Albertsson, Andersson, Karlsson 1987) sur les mécanismes de biodégradation du polyéthylène que nous avons détaillé au chapitre I.

IV.4.5.1 Mécanisme chimique d'oxydation du PEBD visqueux

La Figure IV.64 propose de rappeler l'ensemble des réactions mises en jeu lors de l'oxydation en phase visqueuse du PEBD.

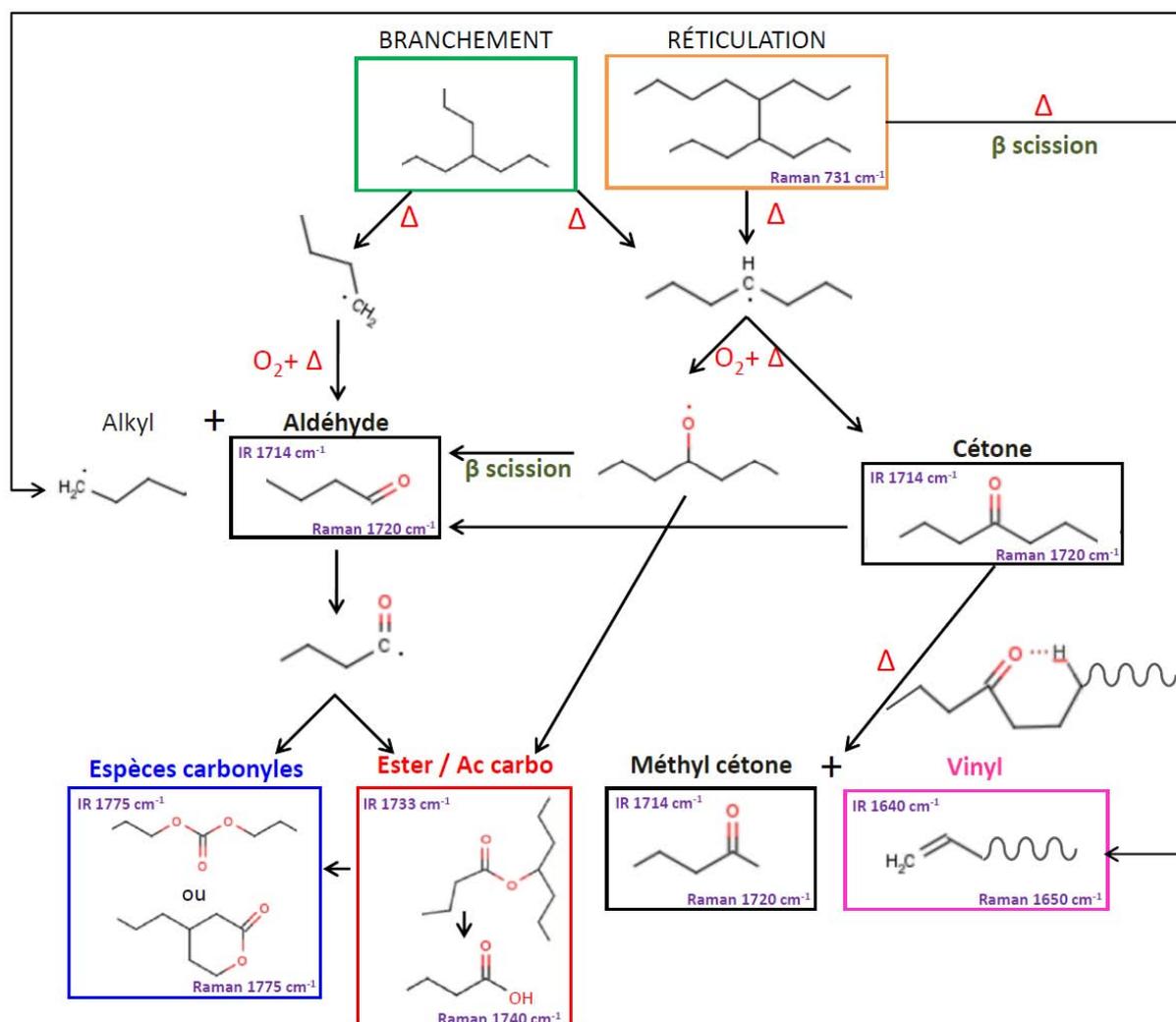


Figure IV.64 : Réactions des fonctions carbonyles créées par l'oxydation.

Si l'on se réfère à la Figure IV.51, où nous suivons l'évolution des fonctions carbonyles créées, on comprend pourquoi avec ce schéma mécanistique, l'ester index_a et le 1775 index_a sont les deux index ayant une croissance régulière puisqu'ils correspondent aux fonctions ultimes du mécanisme. De la même manière, le céto index_a a une forte croissance pour les faibles oxydations puisque ce sont les premières espèces créées, puis il devient quasiment constant par l'équilibre entre la consommation des aldéhyde et cétone formés et la création

des méthyl cétone. Enfin, le vinyl index croît rapidement au début lorsque l'oxygène n'a pas encore réagi par la β scission des réticulations qui se forment elles aussi avec les hautes températures. Lorsque l'oxydation débute, ce processus s'arrête et ce n'est que dans un second temps que des espèces vinyliques sont de nouveau créées.

IV.4.5.2 Mécanisme général de l'oxydation du PEBD visqueux

L'ensemble des résultats présentés précédemment est en accord sur le fait que l'oxydation se déroule par étape, avec des réactions et des propriétés différentes sur le polymère oxydé.

Nous proposons de résumer tout le mécanisme et les propriétés associées à chaque phase d'oxydation par la Figure IV.65.

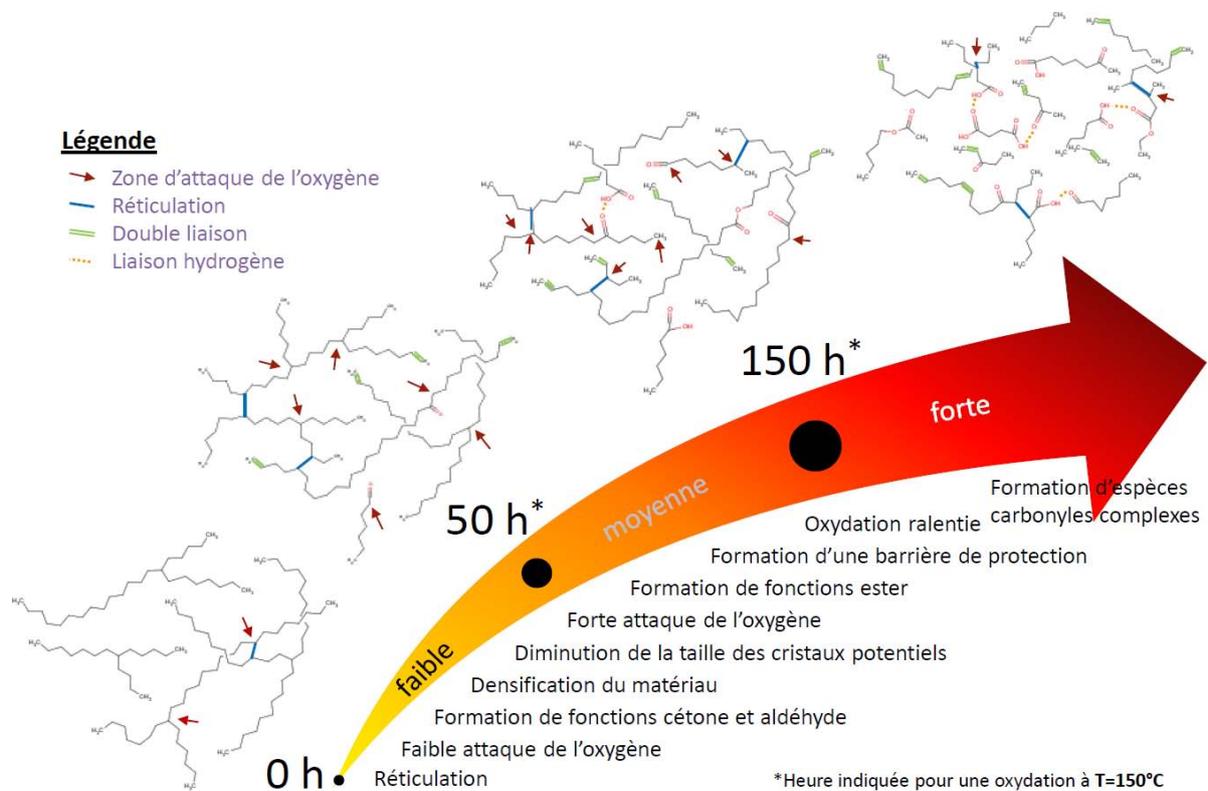


Figure IV.65 : Mécanisme général d'oxydation du PEBD visqueux.

Pour résumer, l'oxydation est précédée d'une étape de réticulation dont nous avons déjà fait l'étude au paragraphe précédent. Cela a pour conséquence de créer des pontages entre les chaînes qui vont ensuite être attaqués par l'oxygène ambiant.

En premier lieu, de 0 à 50 heures d'oxydation environ, à 150 °C, le polymère est peu affecté par l'oxydation. L'oxygène cible son attaque principalement sur les carbones tertiaires présents au niveau des branchements et des réticulations, formant ainsi des cétones et des aldéhydes. La masse volumique du polymère augmente fortement au fur et à mesure de la formation d'oxydes. La cristallisation du polymère sera également affectée par la présence

des oxydes, qui empêcheront la croissance des cristaux lors du refroidissement. Les matériaux ainsi oxydés, possèdent des plus petits cristaux que le polymère sain. Nous parlerons alors de faible oxydation.

Dans un second temps, lorsqu'un certain nombre de fonctions cétones et aldéhydes sont déjà formées en surface, le mécanisme évolue. Ainsi, les branchements et les réticulations continuent à être attaqués, plus en profondeur dans le matériau par une partie de l'oxygène n'ayant pas encore réagi en pénétrant le matériau, mais en parallèle de cela l'oxygène commence aussi à attaquer les fonctions déjà créées, transformant ainsi des cétones et des aldéhydes en esters. La surface va avoir tendance à se densifier de plus en plus avec l'apparition de ces fonctions volumineuses, formant peu à peu une barrière d'oxyde préservant le cœur du matériau de l'attaque de l'oxygène. L'oxygène va donc avoir de plus en plus de mal à attaquer la molécule et l'évolution des propriétés du matériau va progressivement tendre vers un état stationnaire. Ainsi, le nombre et la taille des cristaux va diminuer petit à petit, jusqu'à ne pouvoir former aucun cristaux de PEBD. Ces mécanismes sont observés lors d'une oxydation d'environ 50 à 150 heures à une température de 150 °C sous air ambiant. Nous qualifierons alors les matériaux de moyennement oxydés.

Finalement, après 150 heures d'oxydation dans ces conditions, l'oxygène a attaqué l'ensemble des cétones et aldéhydes et formé une barrière de protection imperméable à l'oxygène de l'air. N'ayant plus accès au cœur du matériau, l'oxygène n'a plus de liaisons faibles à sa portée. La mise en température n'a alors pour conséquence que le réarrangement des fonctions ester déjà présentes en acide carboxylique et surtout en espèces carbonyles complexes, tel que des acides anhydrique aromatique, des β -cétoster. La masse volumique n'évolue plus et le polymère sera amorphe. Nous parlerons alors de polymère fortement oxydé. On parle aussi industriellement de points noirs, lorsqu'un défaut de ce type est relevé.

Nous allons revenir dans les conclusions de l'étude à cet aspect industriel et comprendre si notre approche de l'étude des défauts d'oxydation peut être utilisée pour réaliser du contrôle en ligne de PEBD.

IV.4.6 APPLICATIONS, CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES DE L'ETUDE

L'approche que nous avons choisie pour l'étude des défauts d'oxydation est quelque peu différente de celles que nous avons optés pour l'étude des autres défauts de production. Ici, comme en partie pour la réticulation, la modélisation des défauts se base sur des défauts synthétisés au laboratoire compte-tenu de la très faible occurrence de ces défauts en cours de production.

IV.4.6.1 Applications des modèles en ligne

Hormis les phases de démarrage de la ligne de production à Carling, où une multitude de défauts surviennent dans un court laps de temps et pendant lesquelles de nombreux paramètres de production ne sont pas stabilisés, il survient parfois de petites crises de défauts d'oxydation qu'il est assez rare de repérer pour effectuer un prélèvement d'échantillon venant confirmer le type de défauts. Toutefois, avec l'expérience du contrôle de production des techniciens associée à un contrôle minutieux à l'œil nu des granulés produits, nous avons pu ainsi tester nos modèles de laboratoires sur quelques granulés oxydés par le procédé de fabrication et le film associé, à la suite d'une crise le 30 janvier 2012.

IV.4.6.1.1 Etude de granulés

Après avoir extrait le défaut de couleur orangée du centre du granulé pour cibler au mieux l'analyse Raman, la durée d'oxydation, qui a été prédite à l'aide des deux modèles de cette étude, est estimée entre 150 et 200 h d'oxydation à 150 °C. Cela correspond à une oxydation moyenne telle que la couleur pouvait le laisser penser (Figure IV.66).



Figure IV.66 : Photographie de granulés oxydés par le procédé de fabrication.

IV.4.6.1.2 Cartographie d'un film

Pour compléter et confirmer ce résultat, l'analyse par cartographie Raman du film extrudé lors de cette crise de défaut a été menée. Le défaut se révèle plus facilement sur film, ce qui rend l'analyse Raman plus aisée et sans préparation d'échantillon.

Un défaut visiblement aussi coloré a été sélectionné sur le film en sortie de l'extrudeuse du laboratoire pour être étudié. La micrographie du défaut ainsi que les prédictions du temps d'oxydation via le modèle en profondeur et de l'ester index pour chacun des spectres de la cartographie sont représentées en Figure IV.67.

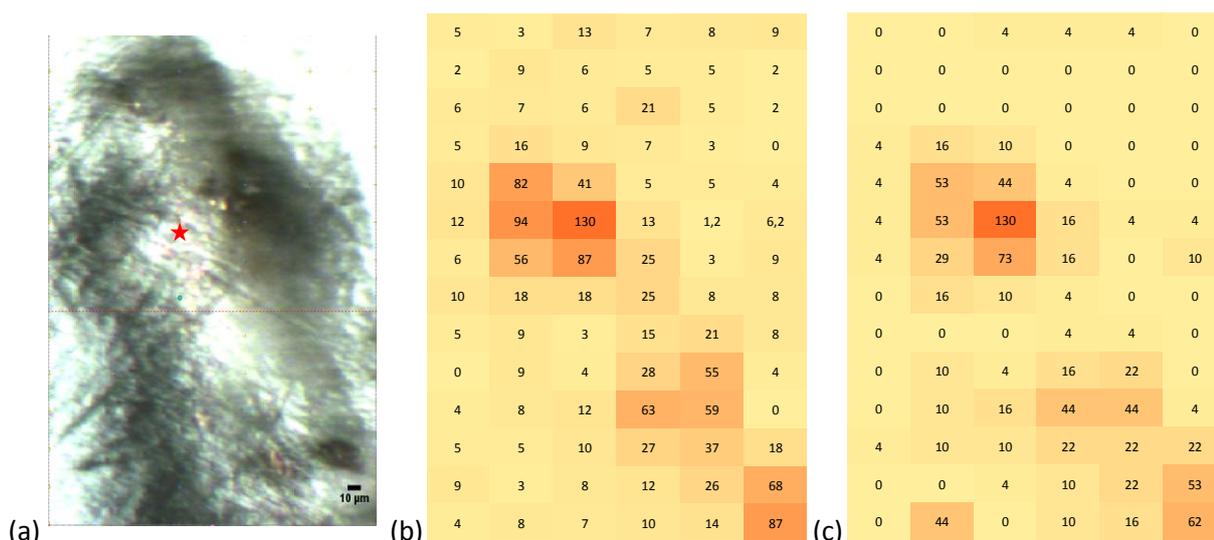


Figure IV.67 : Application des modèles à un défaut film en ligne : (a) Micrographie du défaut et prédiction du temps d'oxydation via le modèle (b) en profondeur et (c) de l'ester index.

Avec cette prédiction sur des défauts en ligne, on remarque ici encore la concordance des deux modèles qui prédisent sensiblement au même endroit des temps d'oxydation équivalents. On relève une valeur maximale de 130 heures, ce qui correspond approximativement à la prédiction que nous faisons sur le granulé. Il s'agit donc en toute vraisemblance d'une oxydation moyenne lors de cette crise de défauts survenue le 30 janvier 2012. Nous pouvons repérer sur la Figure IV.67a, la position exacte du défaut : il se situe au cœur d'un agglomérat de polymère formé autour de ce défaut lors de l'extrusion du film. Remarquons aussi que ce résultat peut être minoré par le fait que le défaut, bien qu'au cœur de l'agglomérat, se situe dans l'épaisseur du film, sous une couche de polymère sein, qui minimise la signature Raman de l'oxydation.

IV.4.6.2 Conséquences du défaut et conclusion de l'étude

Cette deuxième et dernière étude d'un type de défaut particulier parmi ces travaux de thèse montre que la spectroscopie Raman est encore un bon outil pour déterminer le phénomène d'oxydation du polyéthylène.

Le défaut d'oxydation est le défaut le plus préjudiciable à l'unité PE de Carling. Lorsque ces défauts apparaissent sporadiquement, de petites tailles et de degré peu avancé, la production n'est pas déclassée mais cela peut tout de même poser des problèmes pour les clients de Total. De même que pour les défauts de réticulation, lorsque les crises se font plus fréquentes avec des diamètres plus importants et un degré d'oxydation plus avancé, les lots concernés sont déclassés, avec le coût que cela engendre. Cela se produit généralement lors d'arrêt de la ligne pour maintenance ou bien après un arrêt prolongé, pour des raisons conjecturales, par exemple. Pouvoir apporter une expertise en ligne du degré d'oxydation représente, par conséquent, un autre enjeu majeur de ces travaux de thèse.

Les résultats de cette étude sont donc très encourageants puisque la spectroscopie IR et Raman permettent de détecter et quantifier le degré d'oxydation (faible, moyen, fort) via deux modèles concordants entre eux et avec des défauts réels de production. Des essais de caractérisation ont également été menés afin de connaître au mieux les échantillons oxydés, dans le but d'améliorer l'orientation client. Nous avons déterminé dans quelles mesures chaque propriété est modifiée selon le degré d'oxydation. D'autre part, des modèles similaires ont été développés pour quelques autres grades (1022FN24 et LD0304) avec des perspectives encourageantes. Le lecteur se reportera à l'annexe N pour de plus amples détails.

L'étude s'est aussi orientée vers un but plus académique à savoir, la compréhension des mécanismes d'oxydation du polyéthylène en phase visqueuse. Pour cela, nous avons tenté de comprendre comment et pourquoi les propriétés du PEBD sont modifiées lors de l'attaque de l'oxygène. Le fruit de ce travail a fait l'objet d'une publication vers laquelle nous invitons le lecteur à se référer pour un autre aperçu des résultats.

IV.4.6.3 Perspectives de l'étude

Plusieurs perspectives à cette étude peuvent être envisagées. La première concerne la température à laquelle l'oxydation a été réalisée puisque industriellement l'oxydation du PEBD à l'état visqueux se déroule dans des conditions de température et pression différentes. Les températures peuvent osciller entre 80 et 280 °C au sein du procédé, quand aux pressions, elles évoluent aussi de la pression atmosphérique à plus de 2000 bars. L'étude de l'oxydation sous pression est une des perspectives que nous n'avons pas du tout abordé durant ces travaux de thèse. En revanche, concernant la température, quelques disques ont été oxydés à 194 °C puis analysés par spectroscopie Raman et montre que l'oxydation est beaucoup plus rapide, comme nous pouvions nous y attendre en se référant aux lois de cinétiques I.44 et I.45, présentées au chapitre I.

Ainsi, jusqu'à 3 heures nous obtenons les faibles oxydations puis les moyennes de 4 à 10 heures et au-delà, les fortes oxydations.

Une autre perspective plus pratique de l'étude est l'utilisation d'un microtome pour l'analyse des défauts d'oxydation, comme pour les autres défauts présents sur granulés et films. Pouvoir effectuer des découpes très fines d'un granulé ou d'un film afin d'extraire les défauts sans les endommager permettrait d'effectuer des analyses, spectroscopiques en particulier, plus pointues.

Enfin et surtout, la perspective la plus importante réside dans le développement actuel de la technique du trans-Raman qui consiste à analyser un échantillon, non plus par réflexion mais par transmission. En effet, cette nouvelle technique en plein développement, permettrait

l'analyse des granulés dans leur intégralité et la présence de défauts au sein des granulés pourrait être révélée par l'usage des outils de chimiométrie dont nous venons de voir le grand potentiel pour ce type de défaut en particulier. Il serait alors envisageable d'effectuer ce contrôle en ligne à l'aide d'un capteur Raman spécifique. Cela fait l'objet de recherches actives actuellement au laboratoire MOPS.

IV.5 RETOUR SUR LE CHAPITRE

Ce long chapitre sur les défauts de production de la ligne de PEBD de l'unité de Carling résume l'essentiel des résultats obtenus pour leur détermination et leur quantification, ce qui représente un des enjeux majeurs de ces travaux de thèse. De l'approche globale et statistique à l'étude des différents types de défauts, l'utilisation combinée de la spectroscopie Raman, de la chimiométrie (ACP, PLS) et des statistiques classiques permettent d'apporter, outre la qualification du défaut, à la fois une meilleure connaissance de ces défauts d'un point de vue théorique, en faisant le lien régulièrement avec la notion d'interphase mais aussi d'un point de vue quantitatif dont l'erreur de mesure a été estimée.

L'approche statistique de l'échantillonnage de la production de Carling basée sur une étude annuelle de la capacité de la ligne de production de PEBD en termes de défauts S1, a permis de montrer qu'il était possible de distinguer un produit présentant moins d'une particule, dont le diamètre est inférieur à 750 μm pour 10 m^2 de film extrudé, d'un autre produit en présentant sept pour la même surface ; ceci sans même devoir extruder un film et en quelques secondes d'analyse.

Ensuite, l'étude spécifique des défauts de relargage, un des défauts les plus récurrents de la production de Carling est le fruit de la corrélation entre une étude de reproduction de défauts sur extrudeuse, une étude de transition entre grades en ligne et des observations microscopiques. Il en ressort que la spectroscopie Raman couplée à l'Analyse en Composantes Principales peuvent être employées pour détecter ce type de défauts en fixant pour chacun des grades produits à Carling les contours du nuage de points dans l'espace des composantes appropriées pour chacun des couples et en définissant une distance de Mahalanobis au-delà de laquelle, les points sont considérés comme atypiques. Cette étude spécifique des défauts de relargage a montré un nouvel atout de la technique Raman pour le contrôle de production puisque cette dernière ne génère pas de défauts supplémentaires liés à la mise en œuvre comme cela peut être le cas, parfois, avec l'extrusion par l'équipement Brabender.

Les deux derniers types de défauts de production étudiés sont liés de par leurs sources et leurs résultats. La technique mise en avant dans ces travaux de thèse répond encore une fois au besoin de ce contrôle. Elle permet dans un premier temps, d'apporter une expertise au laboratoire du degré de réticulation par la détection et la quantification de la taille de défauts synthétisés. Il est encore nécessaire de pouvoir faire cette expertise en ligne, ce qui pourrait être réalisable grâce au développement du trans Raman.

Enfin, l'étude de l'oxydation du PEBD fut complète. Tout d'abord, les spectroscopies IR et Raman permettent de détecter et quantifier le degré d'oxydation (faible, moyen, fort) via

deux modèles concordants entre eux et avec des défauts réels de production. Ensuite, des essais de caractérisation ont également été menés afin de connaître au mieux les propriétés des échantillons oxydés, dans le but d'améliorer l'orientation client. Enfin, l'étude s'est orientée vers la compréhension des mécanismes d'oxydation du polyéthylène en phase visqueuse.

Par ce chapitre, la faisabilité de la technique Raman a été démontrée parfois jusqu'à l'étape industrielle avec un contrôle en ligne facilement développable ou simplement avec des échantillons de défauts de synthèse mais pour lesquelles le développement industriel nécessiterait davantage de temps d'analyse en ligne et la technique trans-Raman pour capturer les rares passages de production où ces défauts se produisent.

Bien que l'étude des défauts de production soit un enjeu majeur de ces travaux de thèse car cela représente un complément important au contrôle actuel, l'étude des propriétés mesurées actuellement à Carling est tout aussi important dans la perspective d'un remplacement intégral du dispositif de contrôle en ligne. C'est ce dont nous allons voir dans le chapitre suivant.

CHAPITRE V : ETUDE PAR SPECTROSCOPIE

RAMAN D'AUTRES PROPRIETES DU PEBD

Avant propos.....	292
V.1 Contrôle de l'Indice de Fluidité par spectroscopie Raman	292
V.1.1 Modélisation post-mortem	293
V.1.2 Application en ligne du modèle post-mortem	295
V.1.3 Amélioration du modèle - conclusions.....	296
V.2 Dosage des additifs par spectroscopie Raman	296
V.2.1 Modélisation en laboratoire.....	297
V.2.1.1 Modèle de prédiction de l'agent glissant.....	297
V.2.1.2 Modèle de prédiction de l'agent anti-bloquant.....	299
V.2.2 Application en ligne des modèles de laboratoire.....	301
V.2.3 Reconstruction des modèles	301
V.2.3.1 Modèle de prédiction de l'agent glissant.....	302
V.2.3.2 Modèle de prédiction de l'agent anti-bloquant.....	305
V.2.4 Amélioration des modèles - conclusions.....	306
V.3 Mesure du Haze par spectroscopie Raman	306
V.3.1 Mise en œuvre des échantillons.....	307
V.3.1.1 Protocole expérimental.....	307
V.3.1.2 Sensibilité du protocole et gamme d'échantillons.....	307
V.3.2 Etudes préliminaires du haze	308
V.3.2.1 Relation entre le haze et l'indice de fluidité.....	308
V.3.2.2 Etude du haze durant une transition de grades.....	309
V.3.3 Modélisation.....	311
V.3.3.1 Modèle de prédiction	311
V.3.3.2 Interprétations	311
V.4 Retour sur le chapitre	312

AVANT PROPOS...

Dans ce travail de thèse de recherche sur le contrôle de production de PEBD par spectroscopie Raman, nous avons abordé dans les chapitres précédents les phases de recherches relatives essentiellement à l'aspect fondamental du PEBD (comportement thermique, microstructure,...) et à la principale problématique de tout fabricant de PEBD, c'est-à-dire le contrôle des gels et des défauts de tout type. La liaison entre ces chapitres se révéla nécessaire pour comprendre physiquement les phénomènes en jeu. Ce nouveau chapitre que nous abordons à présent se rapporte davantage au contrôle existant des propriétés du PEBD de Carling puisqu'il s'agit de démontrer la faisabilité d'un contrôle non destructif par spectroscopie Raman de l'indice de fluidité (IF), du dosage des additifs et du Haze.

Nous formulons ici une remarque valable pour tout ce chapitre concernant notre démarche de modélisation et que nous avons déjà soulevé dans les chapitres précédents. Les résultats de notre démarche chimiométrique qui sont présentés sont ceux présentant la meilleure modélisation à nos yeux et sous-entendent que les autres prétraitements et leurs combinaisons ainsi que l'extension aux autres gammes spectrales n'apportent pas de meilleurs résultats dans le cadre strict de l'étude menée. En revanche, il convient d'être vigilant quant à la robustesse des modèles, si la plage spectrale retenue est courte, si la méthode de référence n'est pas suffisamment précise et si enfin le modèle est bâti uniquement sur des échantillons de synthèse. Comme dans les études précédentes, nous avons complété nos modélisations, dans la mesure du possible, avec des échantillons en ligne, pour tester cette robustesse, les adapter si besoin et ainsi répondre à l'objectif d'un contrôle en ligne de production.

V.1 CONTROLE DE L'INDICE DE FLUIDITE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

Le premier volet de ce chapitre concerne l'étude de faisabilité d'un contrôle de l'indice de fluidité (IF) par spectroscopie Raman. Comme pour le chapitre précédent et pour l'étude des autres propriétés de ce chapitre, nous ferons appel à une étude en laboratoire pour tester la faisabilité sur des échantillons dégazés, dont on sait au passage l'influence sur la valeur de l'indice de fluidité (cf. chapitre III), et dont l'indice de fluidité varie très peu, d'un granulé à un autre. Cette étude débouchera ensuite sur une étude de faisabilité avec des échantillons analysés directement en ligne, objectif final de ces travaux de recherche.

V.1.1 MODELISATION POST-MORTEM

Pour réaliser cette modélisation, nous reprenons l'étude de la reproduction des transitions sur extrudeuse du chapitre IV, où nous avons pour objectif de déterminer les défauts de relargage par ACP. En effet, cette étude a permis d'analyser des granulés de PEBD de tous les grades de Carling, issus d'un même prélèvement en ligne et en théorie avec un indice de fluidité constant. Tous les grades ont été identifiés ainsi que les mélanges entre eux et nous rappelons que l'IF est la principale propriété qui varie d'un grade à l'autre, hormis pour les grades additivés.

Pour cette nouvelle approche quantitative, nous attribuons, en première approximation à chaque spectre de granulés analysés la même valeur, à savoir la valeur moyenne mesurée par l'analyseur viscosimètre en ligne, P5, au moment du prélèvement. Notons, dès à présent, que cette valeur n'est pas exacte puisqu'il peut y avoir une dérive de l'analyseur en ligne mais aussi un phénomène de « MI shift » évoqué précédemment entre le moment du prélèvement et cette étude Raman.

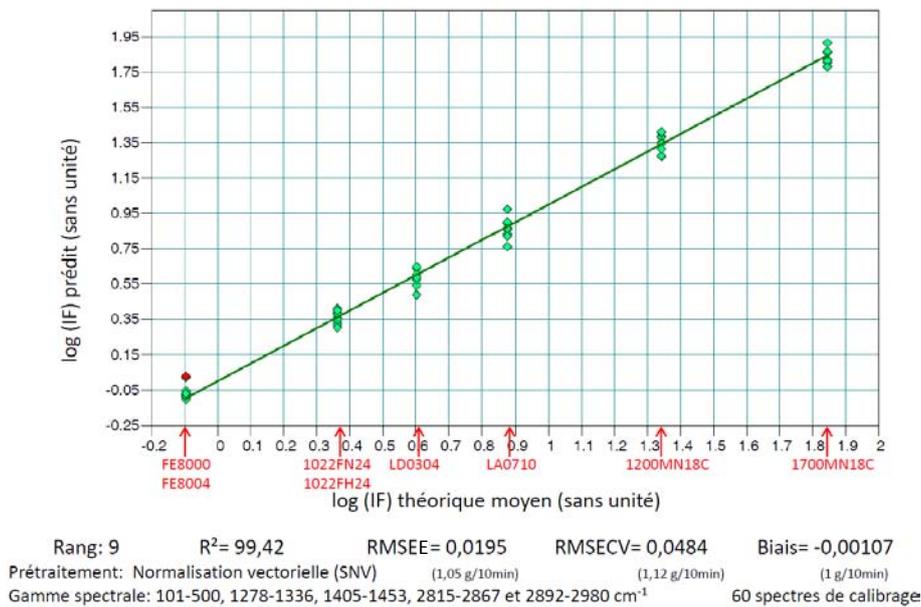


Figure V.1 : Modèle de laboratoire de prédiction de l'indice de fluidité pour tous les grades.

Il est très difficile de modéliser directement l'indice de fluidité puisqu'il s'agit d'une fonction logarithmique, comme nous avons pu le voir dans sa définition à partir du Flow Number au chapitre II. Par conséquent, nous modélisons à la Figure V.1, log(IF), pour des échantillons sélectionnés aléatoirement parmi ceux analysés dans l'étude de la reproduction des transitions et pour lesquels, nous attribuons la même valeur d'indice de fluidité, à savoir la valeur moyenne du lot.

Ce modèle est construit par normalisation vectorielle de soixante spectres sur plusieurs gammes spectrales relatives aux pics principaux du PEBD. Les soixante spectres sont

équitablement répartis sur les six nuages de points que représentent les six indices de fluidité de Carling. En effet, les grades FE8004 et 1022FH24 ont le même indice de fluidité que les grades sans additifs et par conséquent, nous avons choisi cinq spectres de chaque pour ces grades.

Nous pouvons noter la justesse de ce modèle avec un coefficient de détermination de 99,42 % et des RMSEE et RMSECV proche de 1 g/10min. Toutefois, le modèle nécessite neuf composantes principales, ce qui est beaucoup pour la modélisation d'un tel paramètre. Ce modèle permet donc de démontrer la faisabilité de la mesure et risque de ne pas être transposable à des analyses en ligne, comme nous le verrons par la suite. Nous reviendrons également plus loin sur l'amélioration du modèle qui peut être apportée.

La Figure V.2 est la représentation des cinq premiers facteurs de ce modèle.

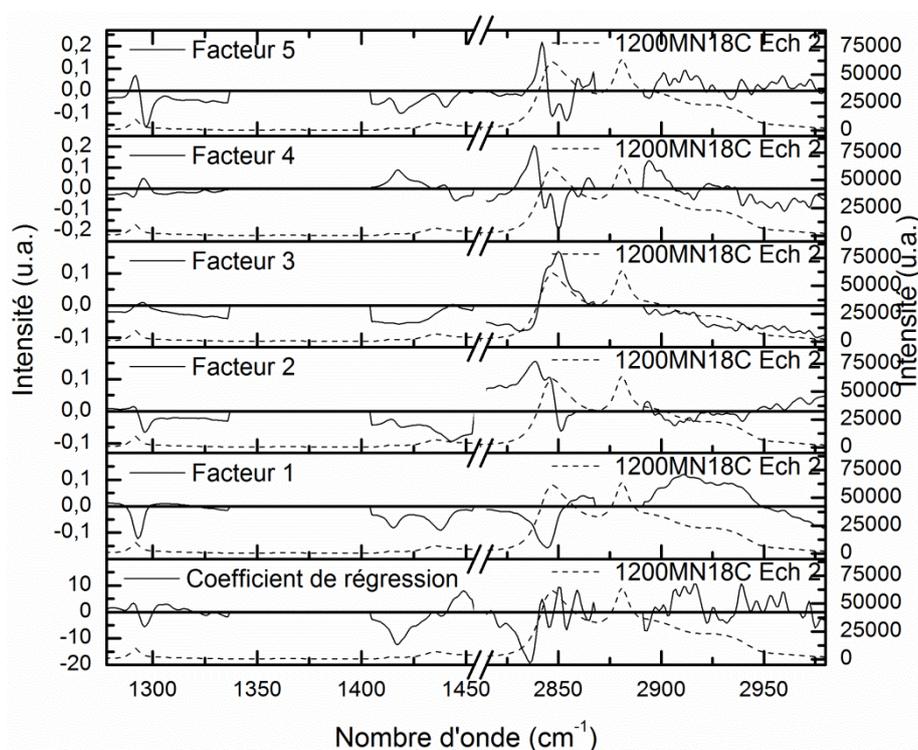


Figure V.2 : Coefficient de régression et facteurs un à cinq calculés par PLS comparés au spectre de référence du grade 1200MN18C.

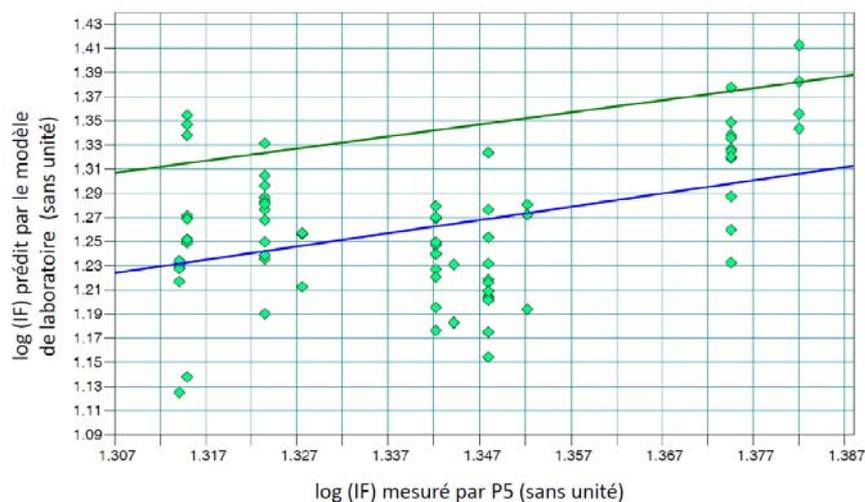
Ces nombreux facteurs et le nombre de plages spectrales considérées rendent difficile leur interprétation. Pour simplifier leur visualisation, nous n'avons pas représenté la zone spectrale des basses fréquences, ni les facteurs au-delà du rang cinq, car ils n'apportent pas d'informations. Nous interpréterons ici les facteurs dans leur globalité, à savoir que c'est essentiellement le pic à 2853 cm^{-1} qui explique le maximum de variance, relativement aux autres pics du massif au-delà de 2875 cm^{-1} et les pics des CH_2 en flexion ainsi qu'en torsion à 1295 cm^{-1} . Ce pic, dont l'attribution est peu détaillée dans la bibliographie, est certainement relatif aux terminaisons de chaînes du PEBD puisque c'est leur nombre qui détermine la

viscosité d'un polymère. Là encore, l'erreur induite par les valeurs de corrélation du Porpoise® P5 a une influence sur le bruit des facteurs et complique d'autant l'interprétation des facteurs.

Apprécions la validité de ce modèle dans la suite de ce mémoire, par l'application en ligne de celui-ci.

V.1.2 APPLICATION EN LIGNE DU MODELE POST-MORTEM

Nous avons appliqué le modèle précédemment développé à divers échantillons de PEBD durant la campagne de mesures Raman d'août 2011. Tous les grades ont été passés en revue ainsi que les transitions entre ceux-ci. Comme la construction du modèle le laissait supposer, le modèle ne peut s'appliquer en l'état car on note un décalage de prédiction assez important. Sur la Figure V.3, nous représentons la prédiction de l'indice de fluidité uniquement pour deux cents échantillons du grade 1200MN18C, pris aléatoirement durant deux jours de production puis sur une autre campagne de production, afin de représenter au mieux le grade.



RMSEP= 0,096 Biais= 0,0798 Offset: -0,21 Pente: 1,097 Coeff. Corr.: 0,4071

Figure V.3 : Prédiction de l'indice de fluidité d'échantillons en ligne avec le modèle de laboratoire.

Pour ces échantillons de ce grade, on note un décalage faible et constant du modèle (pente de la courbe bleue proche de un) avec une tendance à sous-estimer la valeur de l'indice de fluidité mesuré par P5 (courbe verte). Pour les autres grades, non représentés dans ce mémoire, la prédiction est à l'opposée une surestimation de l'IF, ce qui va dans le sens du « MI shift » classiquement observé pour le grade LA0710. Il y a donc une contrebalance du modèle. Ce décalage, dont nous pouvons apporter la signification physique n'empêche pas de démontrer la faisabilité de la méthode car cette prédiction est simplement décalée, avec

une erreur de prédiction de 0,096 soit environ 1,25 g/10min et un coefficient de corrélation de 40 % environ.

V.1.3 AMELIORATION DU MODELE - CONCLUSIONS

Les erreurs constatées sur le modèle post-mortem sont liées à la fois, comme nous l'avons mentionné, à l'erreur sur la mesure de corrélation, donnée par le viscosimètre en ligne Porpoise® P5 mais aussi à la synchronisation des données entre elles puisque comme nous l'avons découvert au chapitre II, cet appareil réalise la mesure selon des cycles de mises sous pression de la matière dont la période dépend de l'indice de fluidité même. Cela complique par conséquent l'étape de synchronisation. L'autre source d'erreur est le « MI shift », déjà étudié pour le grade LA0710 mais ayant certainement une influence similaire sur d'autres grades de la gamme de Carling. Pour contrer ces deux sources d'erreur, un nouveau modèle doit être développé à partir d'échantillons prélevés en ligne et analysés aussitôt et simultanément par spectroscopie Raman et le viscosimètre Zwick de référence du laboratoire. D'autre part, pour améliorer considérablement le modèle, il serait nécessaire de faire l'analyse d'échantillons dont l'indice de fluidité couvre une gamme de valeurs suffisamment grande au sein même d'un grade, au-delà des spécifications de clientèle. Cela peut se produire inopinément à Carling (surtout en phase de transition), mais ne peut pas faire l'objet d'une demande industrielle, ce qui limite le champ des améliorations à apporter.

Pour conclure sur cette étude proprement dite, les résultats sont prometteurs puisqu'ils ont apportés la preuve, qu'il était possible de mesurer l'indice de fluidité du PEBD sur des échantillons stabilisés et que l'application du modèle en ligne est possible, à condition de tenir compte des erreurs de corrélation et du décalage d'IF induit par le temps. L'étude qui suit au prochain paragraphe se rapporte aussi à une autre mesure effectuée à Carling, le dosage des additifs.

V.2 DOSAGE DES ADDITIFS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

La dernière propriété des PEBD qui est actuellement mesurée de façon continue à l'usine de Carling et dont nous n'avons pas encore abordé l'étude est le dosage des additifs lors des productions des grades FE8004 et 1022FH24. Cette nouvelle mesure que nous souhaitons réaliser sur granulés par spectroscopie Raman semble totalement abordable puisque la spectroscopie est une technique reine pour ce genre de mesure. Toutefois, il s'agit de faire la mesure sur granulés de quelques centaines de ppm de deux additifs. Comment est-il possible de faire cette mesure ? Les modèles chimiométriques développés au laboratoire sont ils applicables en ligne ? Quelles sont les limites ? A ces questions, les paragraphes qui suivent tenteront de répondre.

V.2.1 MODELISATION EN LABORATOIRE

Dans un premier temps, l'étape de modélisation au laboratoire a été développée avec plusieurs mélanges-maîtres à base d'erucylamide, talc et PEHD qui ont été produits par la société Polytechs. Ces mélanges-maîtres se présentent sous la forme de poudres compactées et nous permettent d'obtenir diverses concentrations des composants. Ces échantillons ont donc été utilisés en complément des références PEBD et erucylamide, à disposition. Nous corrèlerons nos données spectroscopiques avec les valeurs théoriques, bien qu'approximatives, de concentration. Nous présentons ici les modèles de prédiction pour ces deux additifs.

V.2.1.1 Modèle de prédiction de l'agent glissant

Le premier modèle est relatif à l'agent glissant. Nous nous sommes inspirés des résultats du chapitre III sur la signature Raman de cet additif pour construire ce modèle. En effet, les zones spectrales présentant les pics prépondérants de cet additif ont été privilégiées, à savoir en particulier, le doublet à 1106 et 1142 cm^{-1} . Il s'avère que seule la zone spectrale 1130-1160 cm^{-1} suffit pour prédire la concentration en agent glissant, comme le montre la Figure V.4.

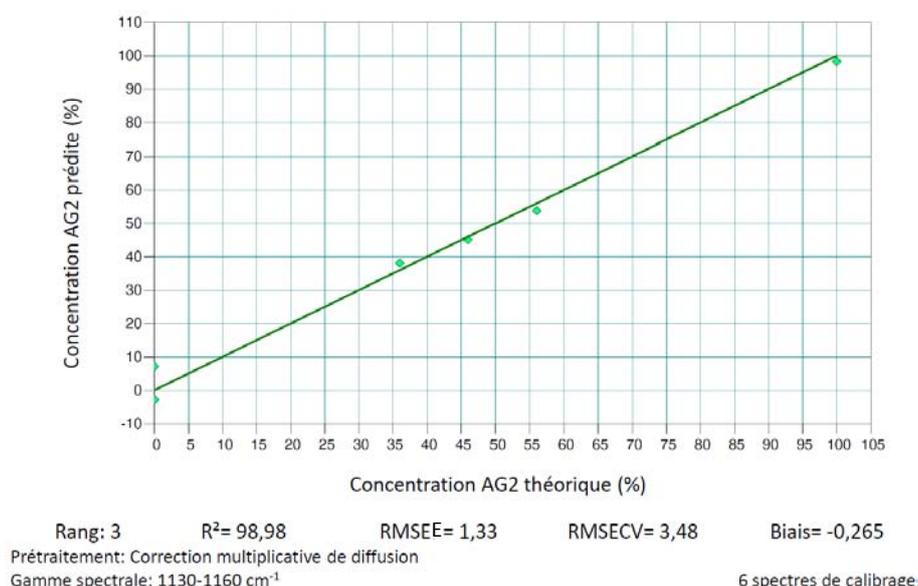


Figure V.4 : Modèle de laboratoire de prédiction de la concentration en AG2.

Le modèle est établi à l'aide de trois facteurs, tout naturellement, puisque nous avons principalement trois variables, que sont les concentrations des deux additifs et de la matrice PEHD. Le coefficient de détermination est proche de 100 % et les erreurs de calibration et validation sont acceptables pour la plage de concentration considérée. Le modèle est toutefois peu valable pour les faibles concentrations, de l'ordre de quelques centaines de

ppm. Cela aurait nécessité d'avoir davantage d'échantillons dont les concentrations varient de zéro à quelques pourcents en agent glissant. Le modèle ne semble donc pas robuste sur cette gamme or, il s'agit des concentrations que nous souhaitons mesurer en ligne.

Pour mieux comprendre le fonctionnement du modèle, observons à la Figure V.5, la signification de chacun des facteurs.

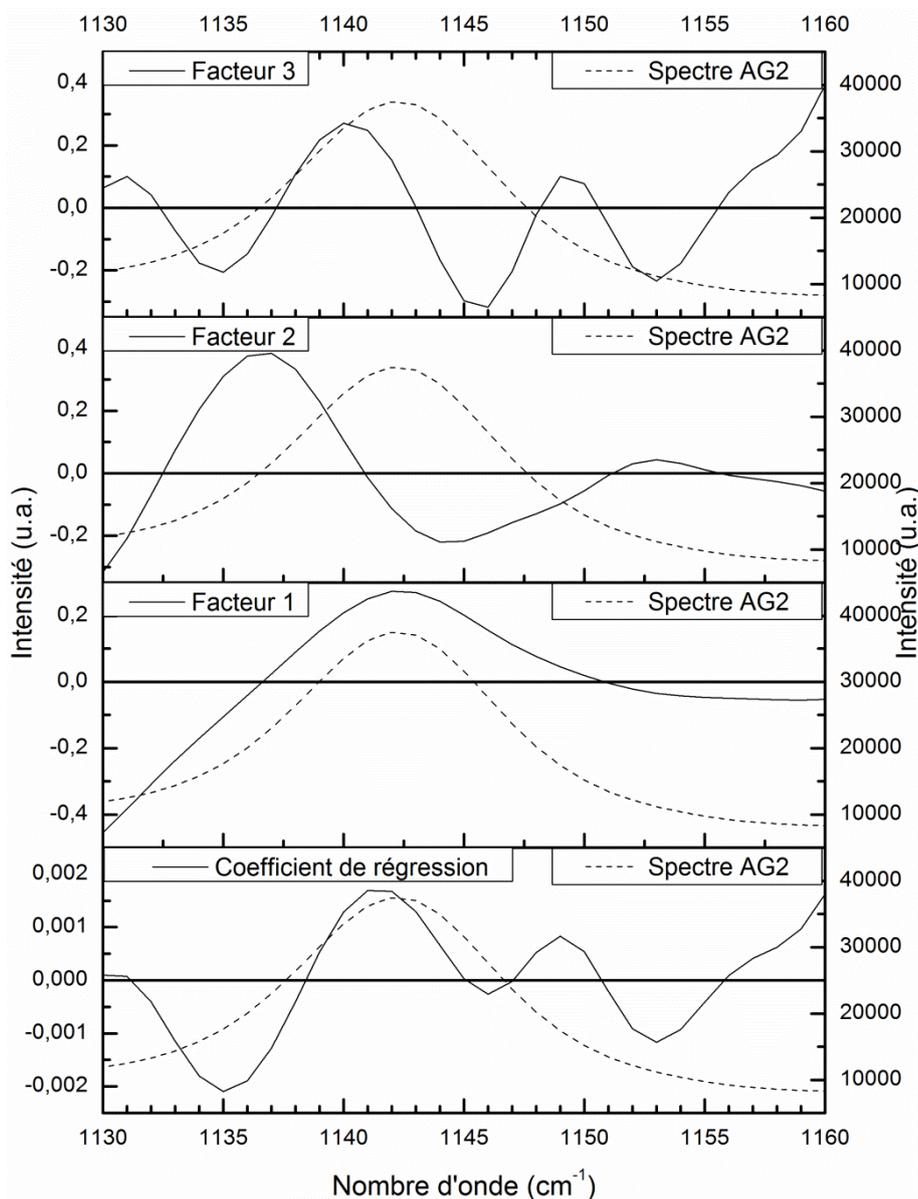


Figure V.5 : Coefficient de régression et facteurs un à trois calculés par PLS comparés au spectre de l'erucylamide (agent glissant).

Sur cette zone spectrale, uniquement un pic est caractéristique de l'erucylamide à 1142 cm^{-1} . Son intensité est utilisée par le premier facteur et le deuxième facteur attache de l'importance à l'épaule du pic vers les basses fréquences. Le troisième facteur est l'atténuation du coefficient de régression.

Utilisons à présent ces mêmes échantillons pour le modèle de prédiction de l'agent anti-bloquant.

V.2.1.2 Modèle de prédiction de l'agent anti-bloquant

De la même manière, nous faisons référence à la figure III.12 pour orienter la modélisation du talc qui représente l'agent anti-bloquant. Pour ce modèle, le pic principal situé à 717 cm^{-1} est utilisé ainsi qu'une zone de référence de $950\text{ à }985\text{ cm}^{-1}$. La Figure V.6 est l'illustration de la prédiction.

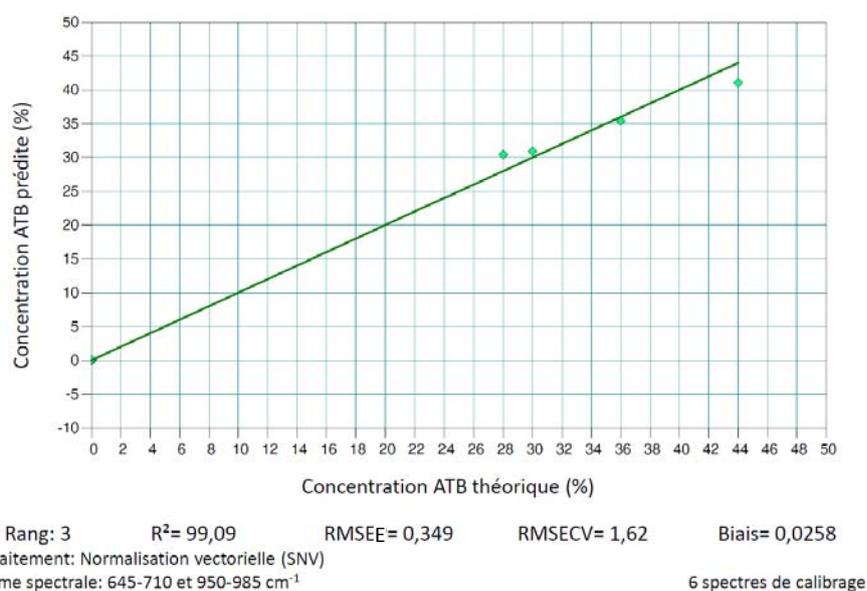


Figure V.6 : Modèle de laboratoire de prédiction de la concentration en ATB.

Ce modèle est meilleur que le précédent car on ne note pas de dérive pour les concentrations nulles. Ainsi, le coefficient de détermination est de 99 %, avec ici encore trois facteurs et des erreurs acceptables sur cette étendue de concentration. Toutefois, l'erreur de validation croisée vaut approximativement cinq fois celle de calibration, ce qui fait penser que ce modèle n'est pas suffisamment robuste.

Etudions la signification des facteurs à la Figure V.7 pour mieux comprendre le modèle.

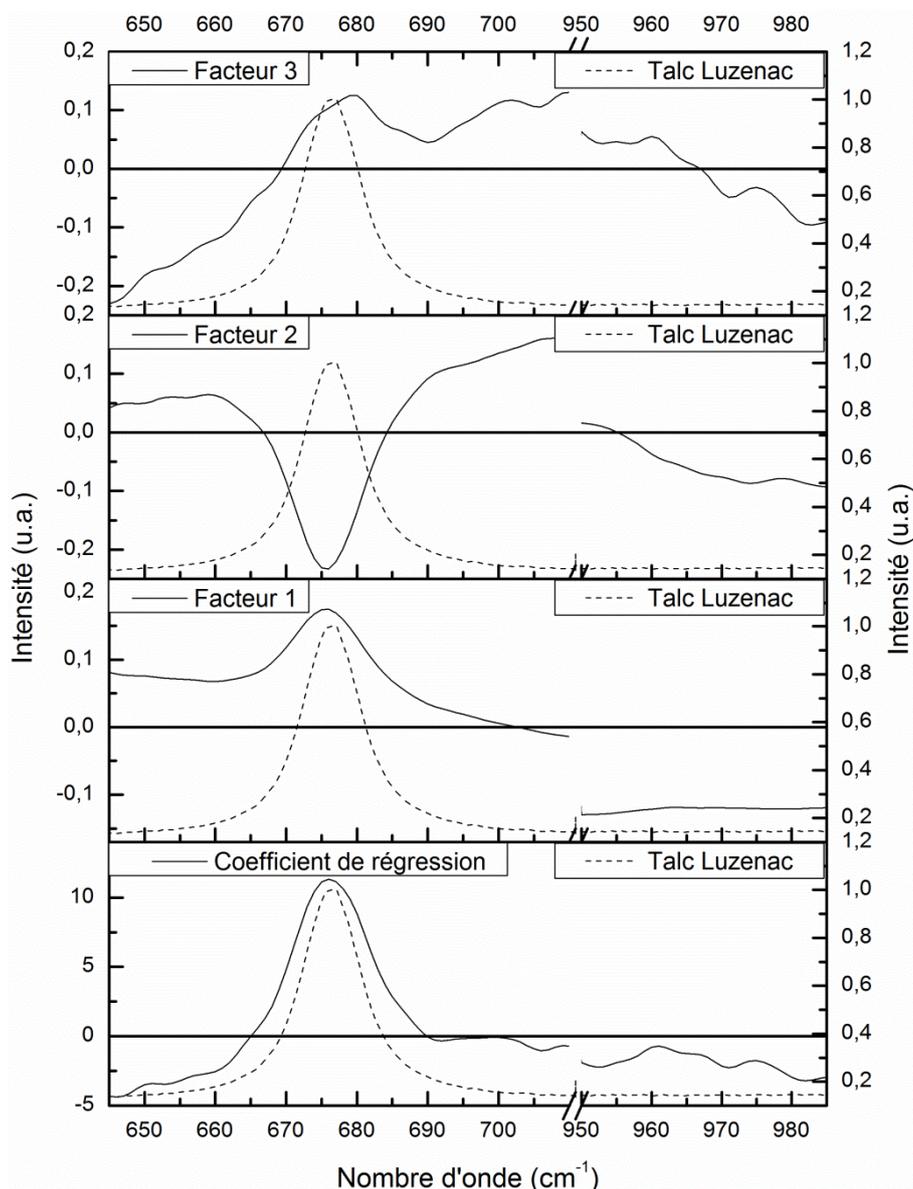


Figure V.7 : Coefficient de régression et facteurs un à trois calculés par PLS comparés au spectre du talc (agent anti-bloquant).

La faiblesse du modèle évoquée précédemment se retrouve dans l'interprétation des facteurs. Bien que la zone spectrale relative au pic principal du talc soit utilisée, la zone spectrale de 950 à 985 cm⁻¹ ne révèle pas de grande variation quel que soit le facteur. Il s'agit en fait d'une zone de référence qui permet d'estimer la ligne de base, voire la luminescence puisque l'on retrouve ce dernier phénomène dans le facteur un et à l'opposé dans le facteur trois autour du pic à 676 cm⁻¹. De plus, l'intensité du pic du talc est utilisée dans le coefficient de régression et tous les autres facteurs.

Pour valider ces deux modèles voire les améliorer, passons au paragraphe suivant avec l'application des modèles sur des échantillons réels de PEBD, tel que nous souhaitons le faire dans ces travaux de thèse.

V.2.2 APPLICATION EN LIGNE DES MODELES DE LABORATOIRE

L'application d'un modèle en ligne est l'étape ultime pour sa validation. Il n'est pas rare en chimométrie qu'un modèle fonctionnant parfaitement avec des échantillons de laboratoire deviennent complètement aberrant lorsqu'il est testé sur des échantillons réels, en ligne. C'est le cas ici, illustré par la Figure V.8, mais comme pour l'étude de l'indice de fluidité, nous allons pouvoir interpréter et corriger ces modèles.

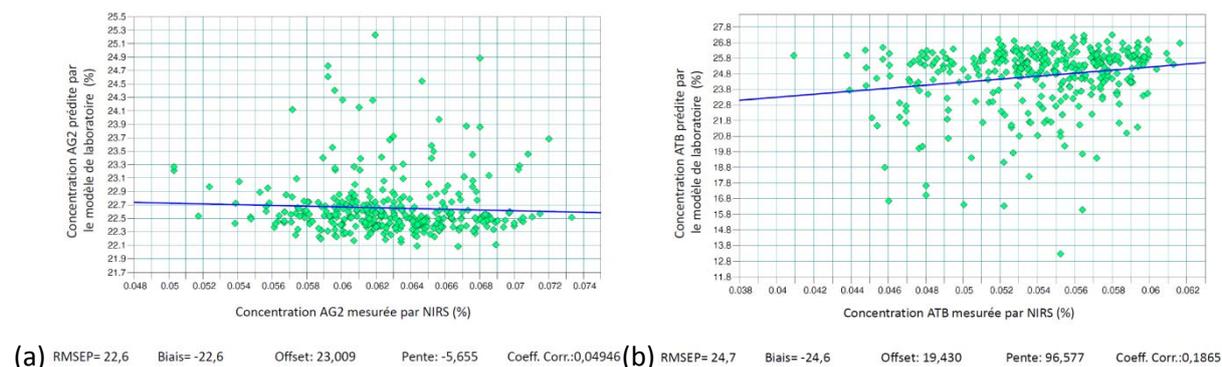


Figure V.8 : Prédiction sur des échantillons en ligne avec les modèles de laboratoire de la concentration en (a) AG2 et (b) ATB.

Les prédictions dans le cas du modèle de l'agent glissant et anti-bloquant ne sont pas du tout conformes aux résultats escomptés. Bien que la prédiction de la concentration par l'analyseur NIRS soit approximative, la corrélation avec la spectroscopie Raman est très mauvaise en l'état. En effet, malgré la plage de concentration couverte par les modèles jusqu'aux concentrations nulles, les valeurs prédites sont de l'ordre de 20 à 25 % pour des valeurs mesurées par NIRS autour de 0,05 et 0,06% (soit 500 et 600 ppm).

Nous nous proposons par conséquent de créer de nouveaux modèles uniquement basés sur des échantillons granulés de PEBD, analysés directement en ligne et dont la prédiction de la concentration se basera sur la prédiction effectuée par l'analyse NIRS en ligne, au laboratoire de contrôle. Ces nouveaux modèles seront ainsi plus justes, car basés sur des échantillons réels, mais ils souffriront toujours de l'approximation de prédiction des modèles NIRS.

V.2.3 RECONSTRUCTION DES MODELES

Bien que les modèles précédents ne puissent s'appliquer en l'état à des échantillons en ligne sous forme de granulés de PEBD dont la concentration en additifs est de l'ordre de quelques centaines de ppm, nous proposons dans ces paragraphes de nouveaux modèles qui s'inspirent des zones spectrales propres à chaque additif. Notons aussi que nous emploierons l'unité ppm au lieu du pourcent pour la suite de l'étude.

V.2.3.1 Modèle de prédiction de l'agent glissant

Nous représentons à la Figure V.9 le résultat du modèle de prédiction en ligne du dosage de l'agent glissant AG2 par spectroscopie Raman, corrélée à la spectroscopie proche-infrarouge.

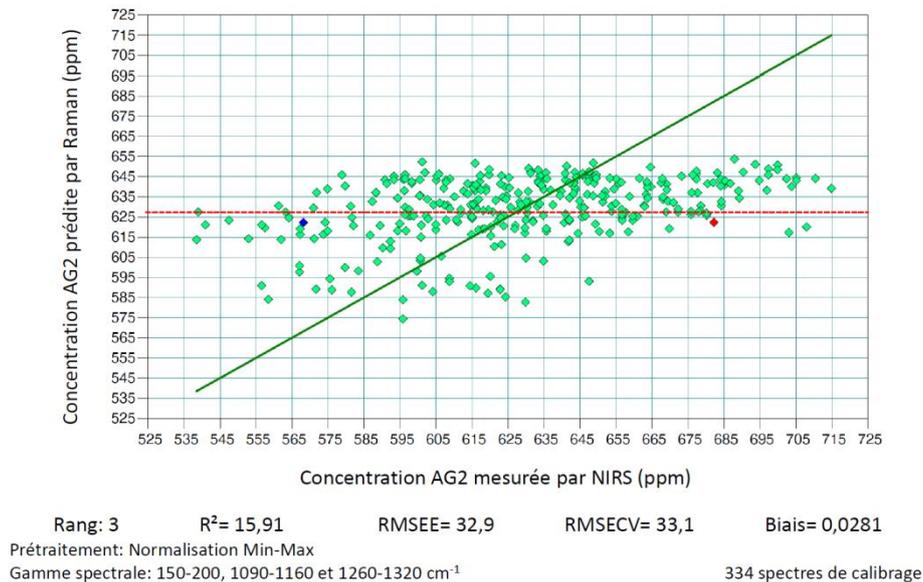


Figure V.9 : Modèle en ligne de prédiction de la concentration en AG2.

Ce modèle est construit par normalisation Min-Max, en considérant la zone spectrale relative au pic à 1142 cm^{-1} ainsi que les basses fréquences et la zone $1260-1320 \text{ cm}^{-1}$. Le rang est toujours de trois et les erreurs proches de 33 ppm. Toutefois le coefficient de détermination est très mauvais.

A première vue, ce modèle ne réussit donc pas à prédire la concentration en agent glissant calculée par le modèle de spectroscopie proche-infrarouge, développé pour l'analyse en ligne en 1995. La question qui se pose alors est de savoir si la concentration en AG2 varie belle et bien entre 535 et 715 ppm comme le prédit le NIRS ou si la concentration est relativement stable et proche de la valeur moyenne, calculée sur la période d'analyse à 627,5 ppm et symbolisée par la droite en pointillés rouge. Dans ce deuxième cas, la variabilité de la mesure et prédiction Raman entre 575 et 655 ppm pourrait être acceptée et représentative de la concentration réelle en additif.

Les points bleu et rouge, représentatifs des extrémités de la gamme de concentration mesurée par NIRS, sont deux mesures et prédictions NIRS successives, espacées de cinq minutes, qui donnent des valeurs respectivement de 568,1 et 682,2 ppm. Pour comprendre si cette variabilité est exceptionnelle, suivons l'évolution des mesures NIRS durant les quinze heures de production analysées du grade FE8004, dont la Figure V.10a en est l'illustration.

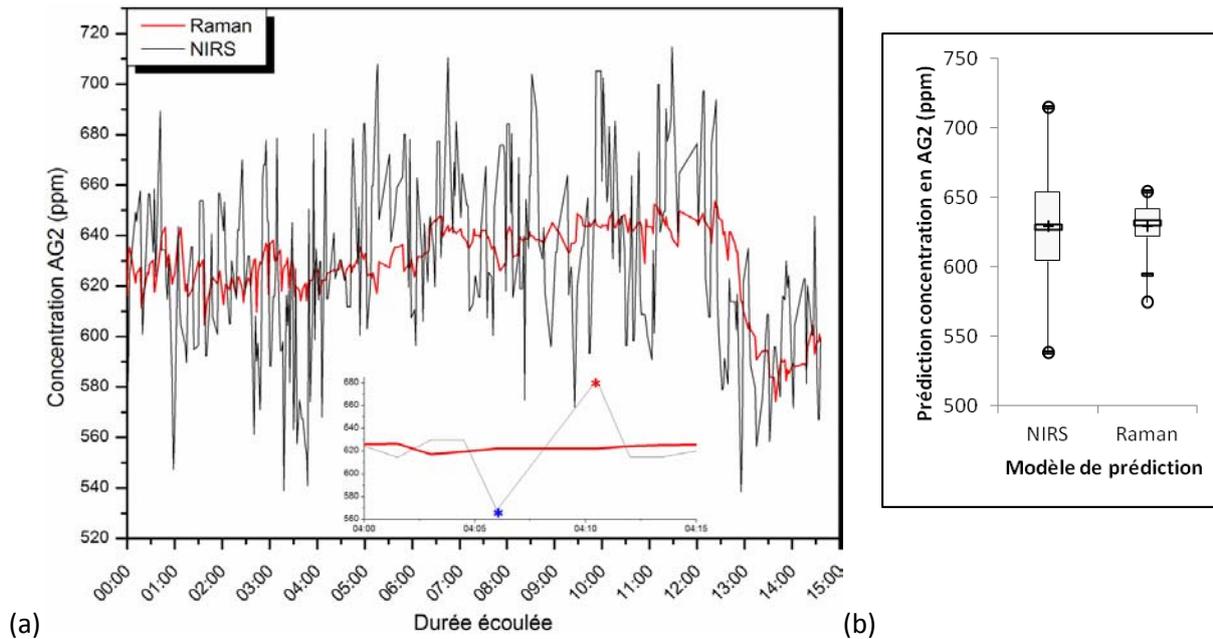


Figure V.10 : (a) Prédiction de la concentration en AG2 par l'analyseur NIRS et notre modèle Raman au cours du temps et (b) synthèse statistique des prédictions.

Ce résultat confirme nos intuitions sur la dérive du modèle NIRS depuis 1995, puisque l'on note de grandes variations de la concentration en AG2 sur de courts laps de temps tout au long de la période d'analyse. En miniature sur la Figure V.10a, nous retrouvons les deux mesures mises en évidence précédemment et l'on peut constater que la concentration est relativement constante autour de ces points (environ 620 ppm), comme le prédit notre modèle. D'autre part, les relevés du débit et de la puissance active de l'extrudeuse latérale qui injecte cet additif en production durant cette période, ne montrent aucune variation significative.

Par conséquent, nous en concluons que le modèle que nous proposons n'est pas mauvais puisqu'il permet de quantifier la teneur en agent glissant avec un intervalle interquartile de 20 ppm, que l'on peut attribuer approximativement à la variabilité de la concentration réelle en additif, contre 50 ppm avec le modèle NIRS sur la période d'analyse considérée. Notons aussi que les spécifications données pour ce grade entre 550 et 750 ppm pour la première qualité commerciale correspondent non pas à la variabilité de la concentration réelle en AG2 dans le grade FE8004, mais plutôt à la variabilité de la mesure et surtout de la prédiction. Dix-huit points atypiques ont été relevés par notre prédiction et représentés à la Figure V.10b. Ils correspondent à la fin de l'analyse qui correspond elle-même à la fin de la production du grade FE8004.

Ainsi, l'utilisation d'un capteur Raman sur granulés associé à un traitement chimiométrique par PLS permettrait demain d'effectuer cette analyse en ligne, de manière non destructive, et avec une précision de mesure bien plus grande que celle réalisée aujourd'hui par NIRS sur le polymère fondu en filière de l'extrudeuse de laboratoire.

Ce résultat de prédiction montre la force de la spectroscopie Raman et de la chimiométrie puisque nous avons réussi à montrer que le dosage en agent glissant est possible sur granulés, quand bien même nous avons utilisé des données de corrélation erronées, du moins très bruitées.

L'observation des facteurs utilisés pour cette prédiction, à la Figure V.11, montre comment s'établit le modèle.

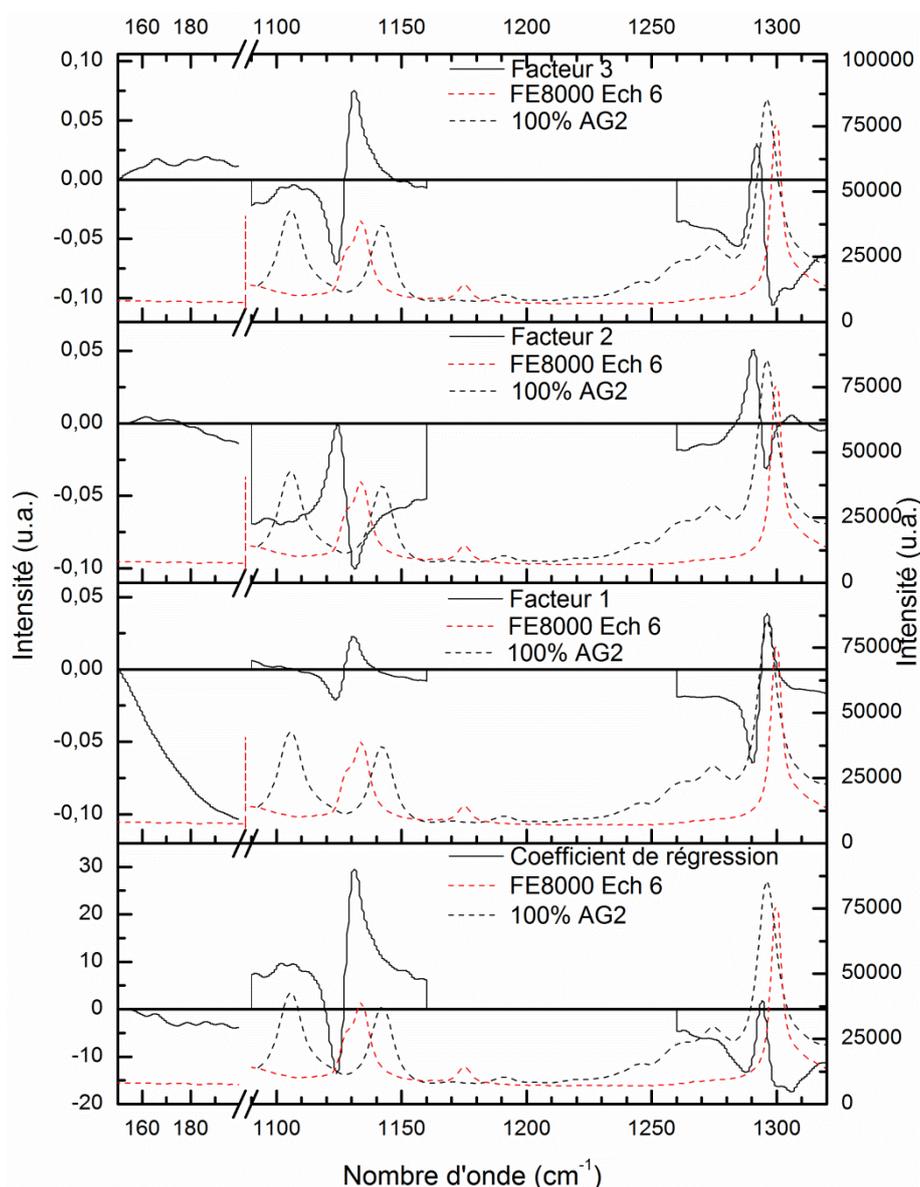


Figure V.11 : Coefficient de régression et facteurs un à trois calculés par PLS pour la modélisation de la concentration en agent glissant, comparés aux spectres du grade FE8000 et de l'agent glissant pur.

La zone spectrale des basses fréquences est utilisée principalement par le facteur un, mais son interprétation physique liée à la raie Rayleigh est difficile. Ensuite, les autres facteurs considèrent la position d'un pic négatif intermédiaire entre les deux pics de l'agent glissant à 1125 cm^{-1} , hormis pour le facteur deux où il s'agit d'un pic positif mais pour lequel on note

un décalage vers les intensités négatives. Enfin, pour le pic à 1300 cm^{-1} , il s'agit soit de la position de ce pic (facteurs deux et trois) soit de l'opposé (facteur un). Ces facteurs ont donc des interprétations simples en termes de position de pic, ce qui confirme la cohérence du modèle proposé dans ces travaux de thèse.

Retrouve-t-on les mêmes observations pour le modèle prédisant la concentration en agent anti-bloquant ? Nous allons le découvrir à présent.

V.2.3.2 Modèle de prédiction de l'agent anti-bloquant

Pour ce deuxième modèle de prédiction de la concentration en agent anti-bloquant sur des échantillons granulés de PEBD, le résultat qui apparaît à la Figure V.12 montre une meilleure prédiction mais cela doit être relativisé, suite aux conclusions que nous venons de formuler pour le modèle précédent.

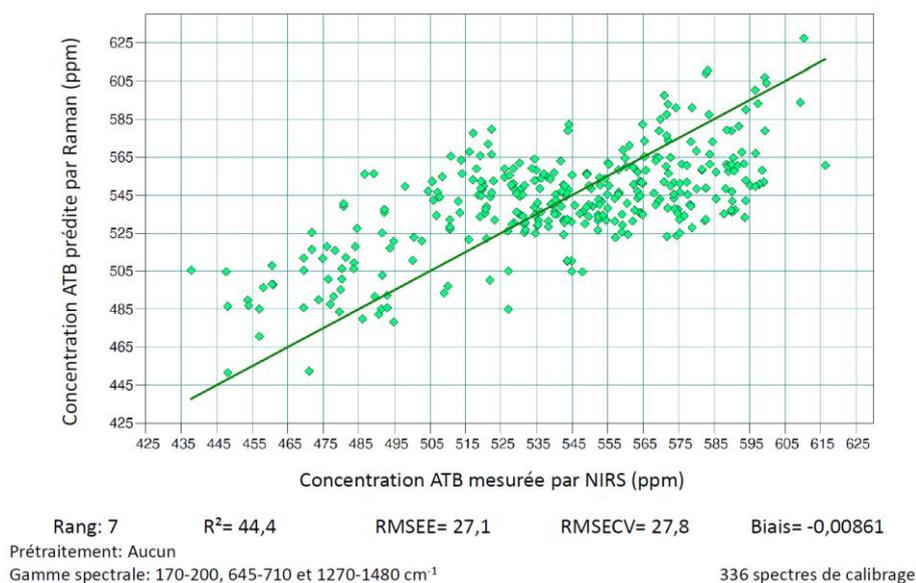


Figure V.12 : Modèle en ligne de prédiction de la concentration en ATB.

En effet, ce modèle est moins bon que le modèle de prédiction de la concentration en AG2 car bien que son coefficient de détermination soit plus élevé, le nombre important de facteurs est le signe d'une difficulté de modélisation. Nous ne présenterons pas ces facteurs, car ils apportent peu d'explications et sont bruités pour les plus élevés. En fait, avec un nombre de facteurs plus élevé, nous réussissons à prédire grossièrement la concentration prédite par NIRS ou plutôt l'erreur que ce modèle fourni au laboratoire de contrôle de Carling. L'erreur de ce modèle est donc essentiellement due à la méthode primaire.

Ce modèle a donc été retenu, car il considère les zones spectrales relatives au talc et il serait perfectible si la méthode primaire est améliorée voire repensée.

V.2.4 AMELIORATION DES MODELES - CONCLUSIONS

Pour améliorer ces deux modèles de prédiction en ligne, nous aurions dû analyser un autre jeu d'échantillon, sagement choisi pour représenter les échantillons en ligne, à savoir des granulés de PEBD additivés et avec des concentrations s'étalant sur une plage suffisamment grande, de 0 à 1000 ppm typiquement. Cela ne fut pas la priorité dans ces travaux de thèse et aurait nécessité par exemple de faire produire par l'atelier de Carling des grades dont l'additivation aurait dépassée les spécifications recommandées pour ces grades.

Une autre solution pour améliorer ces modèles, consisterait à produire ces grades additivés à partir des additifs purs, en laboratoire à l'aide d'une extrudeuse munie d'une filière à jonc et d'un granulateur.

Enfin, pour effectuer une étude chimométrique convenable, la mesure de référence doit être revue et cela passe par une analyse manuelle en laboratoire avec les méthodes internes de dosage de ces additifs, c'est-à-dire le dosage par spectroscopie infrarouge de l'agent glissant et le test de calcination du talc. Nous apportons pour cette étude des perspectives similaires à l'étude précédente de l'IF.

Nous pouvons conclure que la faisabilité de la mesure Raman pour le dosage des additifs a été démontrée ici. Nos modèles sont perfectibles avec des échantillons et des analyses de corrélation plus adaptés pour pouvoir demain faire l'analyse directement sur granulés, avec une précision bien meilleure qu'aujourd'hui. L'objectif de ces travaux de thèse est atteint et le développement d'autres axes de recherche a été privilégié au cours de la thèse, comme par exemple la mesure du haze par spectroscopie Raman.

V.3 MESURE DU HAZE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

La mesure du haze ou du trouble par spectroscopie Raman est le dernier volet de la recherche de cette thèse que nous présentons. Cette propriété faisait l'objet d'un contrôle régulier et systématique durant les premières années de production de PEBD à Carling. Il s'agissait d'une mesure en laboratoire à intervalle régulier durant une campagne de production mais c'est davantage la mesure de transparence qui faisait l'objet d'un contrôle en ligne grâce au Lumaquitaine, que nous avons présenté au chapitre I. Aujourd'hui, la demande de la clientèle de Total s'oriente de nouveau vers cette propriété qui s'avère très importante pour les applications « film » et c'est pourquoi la modélisation de cette propriété par la spectroscopie Raman appliquée aux granulés est l'un des objectifs de cette thèse.

V.3.1 MISE EN ŒUVRE DES ECHANTILLONS

Pour réaliser une bonne mesure du haze par spectroscopie Raman, il n'est nullement nécessaire de mettre en œuvre un échantillon puisque l'objectif est de réaliser cette mesure directement sur granulés. En revanche, comme pour les études précédentes, une étape de corrélation est nécessaire pour la mesure du haze par la technique de référence. Nous avons présenté au chapitre II, l'appareillage pour réaliser la mesure qui repose sur un principe de mesure assez simple. En revanche, nous allons présenter à présent quel est le mode opératoire à suivre pour la préparation des échantillons qui doivent répondre à plusieurs critères dont une épaisseur constante, ne dépassant pas les 150 μm pour le PEBD, ainsi qu'un état de surface exempt de toute imperfection liée à la mise en œuvre, qui fausse la mesure.

V.3.1.1 Protocole expérimental

Nous utilisons la presse et le moule à disques que nous avons présenté au chapitre II et auxquels nous avons recouru pour réaliser les échantillons d'oxydations.

La bague D permet d'obtenir des échantillons dont l'épaisseur est d'environ 85 μm , à quelques microns près. Cette épaisseur est l'épaisseur typique des films de PEBD. Nous normaliserons nos résultats avec une épaisseur moyenne de 80 μm pour plus de précision. Après s'être assuré que les surfaces du moule soient propres, on place une vingtaine de granulés bien au centre dans le moule, puis on ferme le moule sans y placer de papier aluminium ou sulfurisé. La presse est alors chauffée et stabilisée à une température de 150 °C pour y placer le moule, serré entre les deux plateaux chauffants. Après nouvelle stabilisation, une pression de trois bars est appliquée et aussitôt relâchée pour extraire rapidement le moule de la presse. Six minutes au sein du refroidisseur permettent ensuite de cristalliser l'échantillon qui peut enfin être extrait et analysé au hazemètre, dont nous invitons le lecteur à se reporter au manuel pour connaître la procédure spécifique.

V.3.1.2 Sensibilité du protocole et gamme d'échantillons

Si nous avons souhaité expliquer le protocole de synthèse des échantillons de l'analyse haze, c'est que selon les paramètres, l'échantillon devient inutilisable. L'ajout de film facilitant le démoulage donne à l'échantillon un aspect mat ; une pression trop faible durant un laps de temps plus long entraîne la réticulation homogène de l'échantillon (voile blanchâtre évoqué au chapitre précédent) et une pression plus importante dégrade l'échantillon. Cette réticulation apparaît aussi lorsque la température est plus ou moins importante. Le court laps de temps passé dans la presse et la trempe empêchent également la réticulation de se développer.

Tous les grades ont été analysés afin de couvrir une large gamme de haze et la répétabilité de la mesure a été déterminée par la reproduction de trois échantillons par grade et par la mesure huit fois du haze par échantillon. Les échantillons analysés sont repérés dans le Tableau V.1.

Tableau V.1 : Liste des échantillons utilisés pour la modélisation du haze et valeurs et écart-types mesurées.

Grade	Echantillon	Haze moyen normalisé à 80 µm (%)	Ecart-type
FE8000	1	16,2	0,6
FE8004	1	14,4	0,4
1022FN24	1	22,2	1,3
1022FH24	1	21,2	0,7
LD0304	1	21,7	0,8
LA0710	1	24,4	1,5
1200MN18C	1	34,1	1,8
1700MN18C	1	38	0,9

Les valeurs que nous mesurons ici sont surestimées par rapport aux valeurs théoriques mentionnées au tableau II.3. En effet, les valeurs théoriques sont données pour un film de 40 µm d'épaisseur soit la moitié de celui estimé ici. L'écart est d'ailleurs plus important pour les grades 1022FN24 et 1022FH24. Il s'agit soit de la mesure même du haze via le hazemètre qui diffère soit, et plus vraisemblablement, du protocole de mise en œuvre des échantillons qui influence directement cette propriété optique et qui n'est pas très répétable. D'après la norme ISO 14782, il existe d'autres types de mesures selon l'appareillage, ce qui expliquerait en partie cette différence (ISO 1999).

V.3.2 ETUDES PRELIMINAIRES DU HAZE

V.3.2.1 Relation entre le haze et l'indice de fluidité

Avant de déterminer si le haze peut être prédit par spectroscopie Raman et chimométrie, étudions dans un premier temps s'il existe une relation simple entre le haze et l'indice de fluidité afin de simplifier la modélisation ou du moins l'orienter.

La Figure V.13 illustre le résultat de nos investigations.

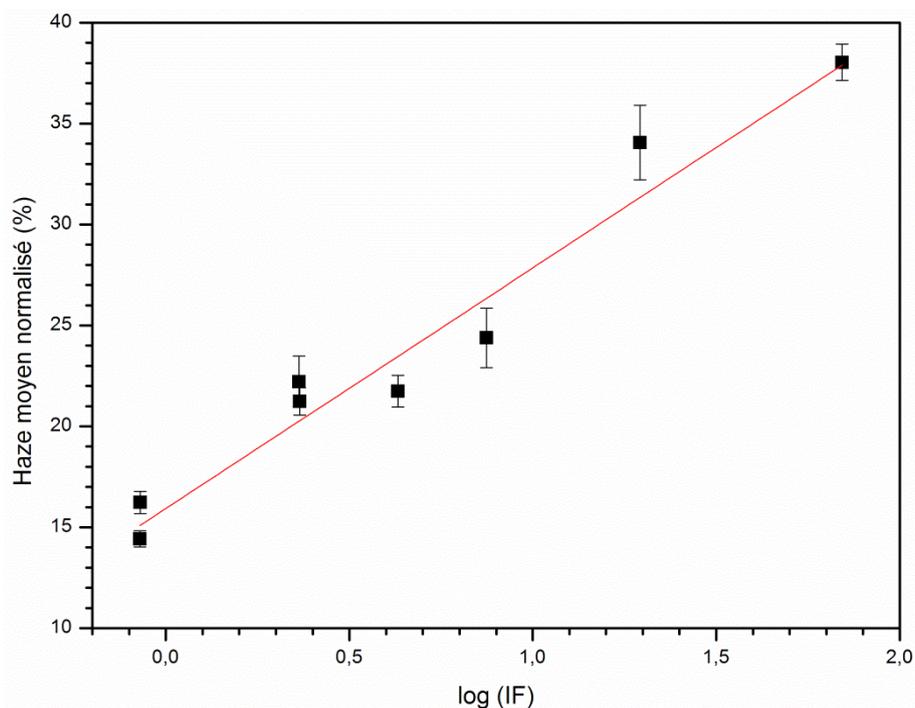


Figure V.13 : Relation entre haze et indice de fluidité.

Il apparaît que le haze est proportionnel à la fonction logarithmique de l'indice de fluidité par la relation V.1 suivante.

$$Haze = 11,92 \times \log IF + 15,93 \quad (V.1)$$

Cette fonction a été déterminée avec un coefficient de corrélation de 96,7 %. Ainsi, lorsque l'indice de fluidité tend vers zéro (PEBD très visqueux), le haze est faible, ce qui explique pourquoi ces grades soient utilisés pour les applications « film », le trouble étant le plus souvent une propriété non souhaitée dans ces applications.

En revanche, pour les grades les plus fluides, le haze tend vers des valeurs extrêmes mais dont l'impact n'est pas une problématique pour ces grades aux applications de moulages.

Remarquons également l'influence des additifs sur la valeur du haze. Pour un même indice de fluidité, ou du moins très proche, on note une diminution du haze de un à deux pourcent par l'ajout des additifs. Plus précisément, l'ajout de l'agent glissant permet de fortement abaisser la valeur du haze alors que l'agent anti-bloc a une action inverse plus faible, ce qui est rapporté par la bibliographie (cf. chapitre II) et correspond aux proportions incorporées. Nous allons vérifier à présent si cette relation V.1 va également à l'encontre des résultats lors du suivi d'une transition.

V.3.2.2 Etude du haze durant une transition de grades

Nous venons de voir que le haze et l'indice de fluidité étaient liés par une relation logarithmique sur toute la gamme des grades de Carling. Qu'en est-il durant une transition

de grade où l'analyse se fait sur produit non dégazé et pour lequel l'indice de fluidité est rapidement modifié, tout comme les autres propriétés du PEBD ainsi que les paramètres procédé ?

Nous avons réalisé les mesures en suivant le même mode opératoire que précédemment et nous présentons ici le suivi du haze durant une transition du grade 1200MMN18C vers le grade 1700MN18C, survenue le 31 mai 2012. La Figure V.14 illustre ce suivi des valeurs du haze au cours de la transition avec également l'évolution de l'indice de fluidité et la comparaison avec le haze théorique selon la relation V.1.

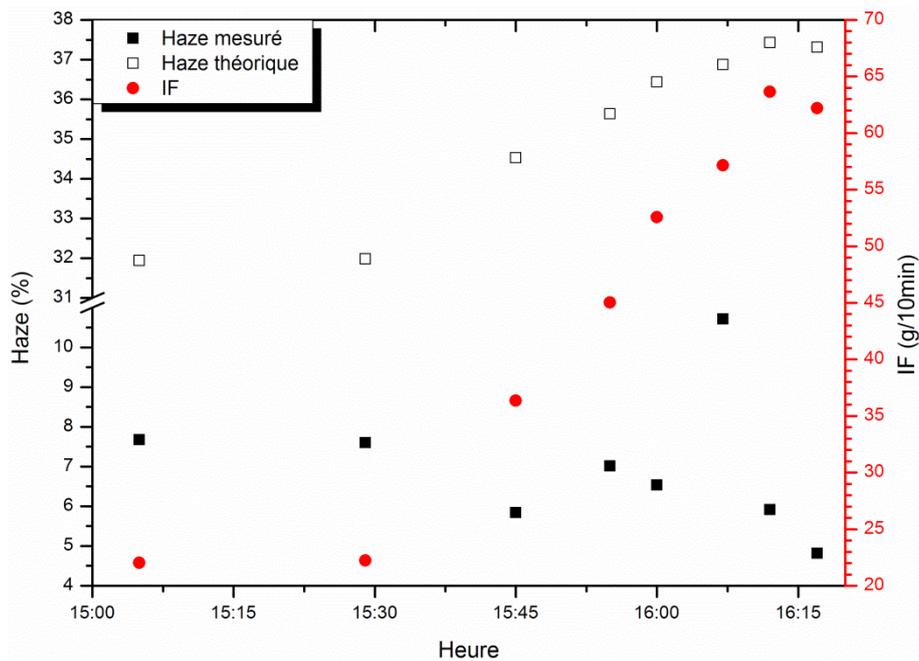


Figure V.14 : Evolution du haze durant une transition 1200MMN18C-1700MN18C.

Nous notons que ce résultat va à l'inverse de la loi déterminée précédemment avec un décalage des valeurs de près de 25 %, et se conforme donc davantage aux valeurs théoriques. Effectuer l'analyse du haze sur un PEBD non reposé, non dégazé peut être une première explication du décalage de ces valeurs. Ensuite, le point aberrant à 16h07, s'explique davantage par la présence des défauts durant la transition. Enfin, la tendance que l'on relève montre que le mode opératoire pour la synthèse des échantillons est conforme à celui utilisé lors de l'analyse de référence de la fiche produit.

En définitive, trop de paramètres influent durant une transition et il est illusoire de vouloir suivre la valeur du haze voire la relier à l'indice de fluidité puisque la valeur du trouble fluctue finalement peu d'un grade stabilisé à l'autre. D'autre part, le haze est une propriété importante pour l'extrusion de films mais n'est nullement demandée pour les autres grades. Cependant, pour faciliter la modélisation du haze par spectroscopie Raman, il convient d'étudier tous ces grades, ce qui permet d'étendre la gamme de valeurs d'étalonnage.

V.3.3 MODELISATION

Pour cette prédiction, nous avons réalisé cinq spectres Raman de granulés de tous les échantillons présentés au Tableau V.1, que nous corrélons à la valeur moyenne du haze de chaque échantillon.

V.3.3.1 Modèle de prédiction

Le modèle de prédiction que nous obtenons est présenté à la Figure V.15.

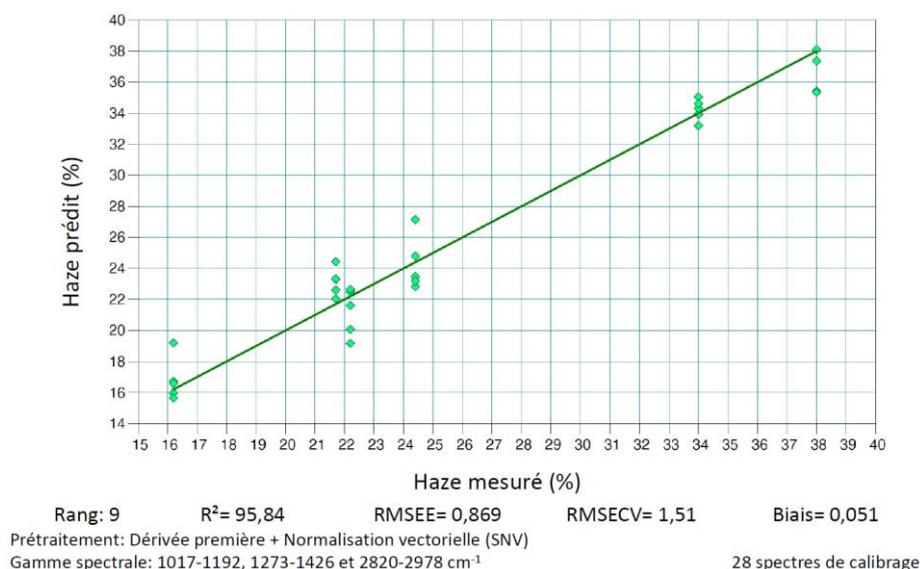


Figure V.15 : Résultat de prédiction du haze par spectroscopie Raman pour tous les grades de Carling.

Il convient d'être vigilant vis-à-vis de ce résultat car avec neuf facteurs et un coefficient de détermination de 95,84 %, ce résultat démontre la faisabilité de la mesure du haze par spectroscopie Raman mais avec une erreur relativement importante, à l'état actuel des recherches. Ce modèle a été construit sans les échantillons des grades présentant des additifs, comme nous avons remarqué l'influence sur les résultats. De plus, il convient de préciser que certains des spectres présentent un décalage en fréquence, lié à l'appareillage Raman comme nous l'avons mentionné au deuxième chapitre.

V.3.3.2 Interprétations

Les facteurs du modèle regroupant tous les grades, hormis ceux présentant une additivation ne sont pas représentés ici compte-tenu de leur nombre élevé et de la faible interprétation que nous pouvons apporter. Le lecteur se reportera à l'annexe P pour leur visualisation. Nous noterons ici que le modèle est bâti avec un ensemble de paramètres peu fiables, tels les spectres Raman qui accusent un décalage en fréquence pour certains, un protocole de mesure de corrélation par le hazemètre qui ne permet pas d'obtenir des valeurs conformes

aux valeurs théoriques, que l'échantillon soit dégazé ou non. Par conséquent, le modèle se construit avec un prétraitement complexe, neuf facteurs et des zones spectrales peu communes et cela en fait un modèle peu fiable pour une mesure en ligne du haze sur granulés.

V.4 RETOUR SUR LE CHAPITRE

Pour ce dernier chapitre du manuscrit sur l'étude d'autres propriétés du PEBD actuellement mesurées à Carling, il en ressort que la faisabilité a pu être démontrée sans toutefois obtenir de robustes modèles, applicables directement à des analyses en ligne.

En effet, pour la modélisation de l'indice de fluidité, la faisabilité de la mesure a été étudiée avec des échantillons stabilisés (sans le phénomène du « MI shift ») et pour des valeurs moyennes de chaque grade. La faiblesse du modèle s'est révélée en l'appliquant sur des échantillons en ligne, marqué par un biais (corrigeable dans l'absolu). La mesure de référence dans cette étude est aussi à revoir pour assurer la robustesse du modèle.

Pour le dosage des additifs, la faisabilité a aussi été totalement démontrée. L'analyse Raman directement sur les granulés en ligne, avec une précision bien meilleure qu'aujourd'hui, est quasiment atteinte, si l'on adapte la mesure de corrélation, telle qu'elle est définie aujourd'hui au laboratoire de contrôle de Carling par infrarouge et calcination.

Enfin, concernant la mesure du Haze, la faisabilité qui a été démontrée est plus problématique. Que ce soient les spectres Raman, le protocole de mesure de corrélation ou le type d'échantillon (en ligne ou non), ces éléments ont engendré un modèle de prédiction peu fiable qu'il serait nécessaire de revoir avant une application en ligne.

L'objectif de ces travaux de thèse sur ce chapitre a été atteint mais un développement supplémentaire de travaux de recherche doit être envisagé afin d'industrialiser ces résultats.

CONCLUSION GENERALE

Ce projet de recherche, fruit de la collaboration entre l'usine Total de Carling – Saint-Avoid et le laboratoire MOPS de l'Université de Lorraine – Supélec, avait pour objectif de montrer la faisabilité de l'utilisation d'un capteur Raman en ligne, sur granulés, pour la caractérisation du polyéthylène, en particulier la qualification et la quantification des défauts qui apparaissent lors de la fabrication.

Ces travaux s'inscrivent dans la continuité d'une démarche d'innovation du contrôle en ligne du polyéthylène basse densité qui permet à l'atelier PE de Carling de rester compétitif et conquérir de nouveaux marchés. L'objectif de ces travaux fut de repenser complètement le contrôle continu habituellement effectué sur un produit extrudé pour le réaliser directement sur un granulé afin de faire un contrôle non destructif, plus réactif et moins coûteux. La classification et la quantification des différents types de défauts fut un enjeu majeur pour mieux caractériser le produit en vue de satisfaire les clients.

Nous avons replacé, dans un premier temps, cette étude dans le contexte à la fois industriel et académique afin de comprendre la synthèse, les propriétés et l'utilisation du polyéthylène. Ce polymère très étudié, suscite encore beaucoup d'intérêt dans la communauté scientifique. Ensuite, nous avons passé en revue la spectroscopie Raman et les outils statistiques qui s'y rattachent et comment ils s'intègrent dans le domaine du contrôle en ligne de polymères. Les matériaux et les techniques de l'étude ont été présentés et comparés afin d'établir un constat : les objectifs de cette thèse peuvent être atteints par l'utilisation de la spectroscopie Raman et de la chimométrie (tableau II.13).

En effet, de l'approche exploratoire que nous avons menée sur le PEBD par la spectroscopie Raman, et en particulier la signature Raman des grades et le comportement thermique, il en ressort que les bandes relatives aux vibrations en flexion des liaisons CH_2 évoluent d'un grade à l'autre et sont légèrement influencées dans la plupart des phénomènes étudiés dans ces travaux. La chimométrie, ACP et méthode PLS, sont alors indispensables pour les qualifier et les quantifier.

La distinction des grades est possible selon diverses approches. On dénote par exemple un comportement thermique différent d'un grade à l'autre, caractérisé par des températures de transition propres à chaque grade que la spectroscopie Raman peut révéler. A température ambiante, que l'on considère la bande à 1170 cm^{-1} (figure III.19) ou la proportion des trois bandes cristallines de la vibration en flexion des liaisons CH_2 vers

1450 cm^{-1} en termes d'aires (figure III.26) ou étudiée par ACP (figure IV.21), chacun des grades se distingue. D'autre part, la quantification de l'indice de fluidité a été démontrée pour l'ensemble des grades (figure V.1) bien qu'elle nécessiterait l'établissement de modèle propre à chaque grade, considérant uniquement des échantillons en ligne et sur des gammes de valeurs traduisant la capacité de la production. Au-delà de ce premier objectif atteint, des interprétations mécanique et structurelle ont été réalisées corroborant l'attribution de la bande à 1416 cm^{-1} à la notion d'interphase.

Cette phase, qui assure la cohésion entre la phase amorphe et cristalline, d'après la bibliographie, procure au polymère de meilleures propriétés mécaniques (contrainte à la rupture par exemple). D'autre part, nous avons établi qu'elle se développait favorablement en présence de l'agent de transfert propène, pour une pression réactionnelle élevée (proche de 2 000 bars) et par l'ajout des additifs (talc et erucylamide) (figure III.30). Ainsi, par ces travaux, nous pouvons faire un lien entre les paramètres du procédé de fabrication du PEBD autoclave, une donnée microstructurale et des propriétés applicatives par un simple spectre Raman acquis en quelques secondes à température ambiante, sans détruire le moindre granulé. La notion d'interphase fut notre fil conducteur dans ce mémoire, car à chaque étude où nous faisons appel à cette zone du spectre, l'interprétation des facteurs, ou composantes principales, déboucha sur les conséquences des défauts sur cette phase par exemple.

Cette étude des défauts de production, cœur du sujet de thèse, est allée de leur identification à leur quantification et d'une manière globale et statistique, comme le contrôle laboratoire le réalise, à une étude spécifique de chacun d'entre eux. Il en ressort qu'il est possible de distinguer un polyéthylène présentant moins d'un défaut S1 pour 10 m^2 de film extrudé, d'un autre polyéthylène qui en présente sept pour la même surface (figure IV.13). L'étude fut menée par spectroscopie Raman et ACP sur granulés et en quelques secondes d'analyse. La quantification des défauts a également été démontrée avec une précision similaire à celle de la caméra analogique Brabender® (figures IV.13-14-16). La distinction par type de défauts a aussi été démontrée, majoritairement sur des échantillons synthétisés de laboratoire. Ainsi, les défauts de relargage ont pu être discriminés par ACP et en fixant une distance de Mahalanobis (figure IV.28).

La quantification respective de chaque type de défauts a également été démontrée, en particulier pour les défauts de réticulation et d'oxydation, qui sont intimement liés. Nous avons proposé quelques modèles de quantification relatifs à la taille et au degré de sévérité de ces défauts (figures IV.35 et IV.60) mais il sera encore nécessaire d'étudier davantage d'échantillons issus du procédé de fabrication (les défauts sont des phénomènes relativement rares), afin d'établir les causes de ces défauts. Nous proposons de s'orienter vers une technique Raman en pleine essor, le trans-Raman, afin de faire l'analyse non plus

en surface des granulés par rétrodiffusion, mais sur l'intégralité du volume des granulés. Nous reviendrons un peu plus loin sur cette technique.

Outre le fait que ces études nécessiteraient de pouvoir mieux corrélérer les données de spectroscopie Raman aux techniques de références et aux données pertinentes industriellement, nous avons complété l'étude de l'oxydation du polyéthylène par d'autres essais de caractérisations qui ont permis de montrer que l'oxydation s'accompagnait d'une augmentation de la masse volumique (figure IV.47) et de la diminution du taux de cristallinité (figure IV.45), du Haze et des propriétés mécaniques (figure IV.48). Pour illustrer enfin nos conclusions, nous avons présenté un mécanisme d'oxydation du PEBD à l'état visqueux (figure IV.65) qui résume les différentes étapes d'oxydation, allant de la réticulation à la formation d'une barrière protectrice d'espèces carbonyles complexes, en passant par la formation de fonctions simples et l'évolution des propriétés du matériau.

Une autre perspective de ces travaux de recherche sur les défauts de fabrication est apparue suite à un accident industriel, aux conséquences limitées, survenu en octobre 2012. Les causes de la décomposition industrielle du PEBD qui s'est produite, n'ont pas été établies avec exactitude mais la présence d'hydroperoxydes en très faible quantité, une oxydation anormale accompagnée de fluorescence des granulés, sont des pistes de recherche.

Enfin, la quantification du Haze a mis en évidence la faiblesse de la mesure de corrélation et de sa répétabilité, ce qui affaiblit notre propre modélisation. En revanche, la faisabilité d'un dosage sur granulés de la concentration des additifs du PEBD a été largement démontrée dans le dernier chapitre. Que ce soit le talc ou l'erucylamide, la spectroscopie Raman et la PLS permettent de quantifier leur concentration respective avec une meilleure précision que cela n'est fait aujourd'hui par spectroscopie proche-infrarouge, en ligne.

Pour synthétiser ces conclusions, nous proposons de reprendre le tableau II.13 et de voir quels sont les objectifs qui ont été atteints (tableau VI.2), quels sont les résultats supplémentaires obtenus (tableau VI.3) et de rappeler que la spectroscopie Raman répond aux critères fixés (tableau VI.4).

Tableau VI.1 : Légende des tableaux VI.2 à VI.4.

Faisabilité impossible	Faisabilité non démontrée, étude non menée	
Faisabilité en cours de démonstration ou à définir	Faisabilité partiellement démontrée (qualification)	Faisabilité totalement démontrée (qualification et quantification)

Tableau VI.2 : Résultats et perspectives de la thèse vis-à-vis des objectifs.

		Propriétés recherchées du matériau / Objectifs de la thèse									
		Indice de fluidité	Défauts				Propriétés optiques		Composition additifs		Propriétés mécaniques
			Tous confondus	Relargage	Réticulés	Oxydés	OP	Haze	ATB	AG2	
Résultats	Distinction des grades	Distinction 1 ^{er} et 3 ^{ème} quartiles S1 2011	Distinction en ligne et identification du grade	Distinction en laboratoire	Distinction en surface de granulés		Faible répétabilité	Ok	Ok		
Perspectives	Quantification à améliorer	Quantification par nombre à améliorer	Quantification à définir	Sur granulés Quantification par taille à confirmer en ligne	Sur granulés Quantification par degré à confirmer en ligne		Quantification à améliorer	Quantification à corriger			

Tableau VI.3 : Autres résultats de la thèse.

		Autres résultats de la thèse						
		Taux de cristallinité - Densité	Orientation moléculaire	Interphase	Composition de matériau		Décomposition	
					Eau	Dosage amorceurs	Hydroperoxydes	Fluorescence
Résultats				Reliée aux paramètres réactionnels et propriétés mécaniques	Qualification non applicable en ligne	Grande précision		

Tableau VI.4 : Critères / exigences du capteur.

		Exigences du capteur			
		Non destructif	Rapidité	Capteur at/on-line	Prix
Résultats		Avec Kaiser RXN	Avec Kaiser RXN	Avec Kaiser RXN	Comparativement au coût de maintenance P5

Ces tableaux montrent que la faisabilité est avérée concernant toutes les propriétés du matériau que nous souhaitons aborder. L'étude de la transparence n'a pas été menée, car cette propriété n'est plus suivie lors du contrôle de production et sera à l'avenir remplacée

par le contrôle du Haze. Les propriétés mécaniques n'ont pas non plus été abordées directement et restent par conséquent une perspective de ce travail.

Le développement de ces travaux de thèse permettra d'effectuer prochainement un contrôle laboratoire similaire voire amélioré de la production de polyéthylène. Dans cette démarche, l'apport de la chimimétrie sera conséquent et ce travail montre combien cet outil statistique est la clé du contrôle qualité du PEBD de demain.

Un autre axe de développement de ces travaux passera par la technique Raman. La Figure VI.1 est un exemple de montage trans-Raman que nous avons réalisé, avec la source laser sur la gauche qui illumine un film de PEBD et le capteur Raman sur la droite qui collecte la réponse. Ce montage serait facilement transférable à une cellule de mesure de granulés, telle que celle existante sur Porpoise® P5 (annexe Q).



Figure VI.1 : Montage trans-Raman sur film.

L'avantage de cette technique sera d'analyser sur la globalité du volume des granulés et ainsi détecter le moindre défaut de production.

Nous proposons pour terminer un système-expert, en annexe S, qui a pour vocation de répondre à tous les critères d'un contrôle complet du PEBD, tel que nous l'avons envisagé dans ces travaux, en précisant le degré de faisabilité et les perspectives. Cet outil est une ouverture vers l'étape préindustrielle.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Les références bibliographiques sont présentées selon la norme ISO 690.

ABBAS, O., DARDENNE, P. et BAETEN, V., 2012. Chapter 3 - Near-Infrared, Mid-Infrared, and Raman Spectroscopy. In : Chemical Analysis of Food: Techniques and Applications [en ligne]. Boston : Academic Press. pp. 59-89. [Consulté le 24 août 2012]. ISBN 978-0-12-384862-8. Disponible à l'adresse : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123848628000030>.

ACHIMSKY, L., 1996. Etude cinétique de la thermo-oxydation du polypropylène [en ligne]. Thèse de doctorat. Paris : Paris VI. [Consulté le 7 août 2012]. Disponible à l'adresse : <http://www.sudoc.fr/043662366>.

AFNOR, 1992. X06-030 : Application de la statistique - Guide pour la mise en place de la Maîtrise Statistique des Processus. Norme française. AFNOR.

AFNOR, 2008. ISO 9001 : Systèmes de management de la qualité — Exigences. Norme ISO. ISO.

AKZONOBEL, 2008. Product Data Sheet - Trigonox 21S. août 2008.

ALBERTSSON, A.-C., ANDERSSON, S. O. et KARLSSON, S., 1987. The mechanism of biodegradation of polyethylene. In : Polymer Degradation and Stability. 1987. Vol. 18, n° 1, pp. 73-87. DOI 10.1016/0141-3910(87)90084-X.

ALIG, I., FISCHER, D., LELLINGER, D. et STEINHOFF, B., 2005. Combination of NIR, Raman, Ultrasonic and Dielectric Spectroscopy for In-Line Monitoring of the Extrusion Process. In : Macromolecular Symposia. décembre 2005. Vol. 230, n° 1, pp. 51-58. DOI 10.1002/masy.200551141.

ALIZADEH, A., RICHARDSON, L., XU, J., MCCARTNEY, S., MARAND, H., CHEUNG, Y. W. et CHUM, S., 1999. Influence of Structural and Topological Constraints on the Crystallization and Melting Behavior of Polymers. 1. Ethylene/1-Octene Copolymers. In : Macromolecules. septembre 1999. Vol. 32, n° 19, pp. 6221-6235. DOI 10.1021/ma990669u.

AMALOU, Z., 2006. Contribution à l'étude de la structure semi-cristalline des polymères à chaînes semi-rigides. [en ligne]. : Université Libre de Bruxelles. [Consulté le 8 août 2012]. Disponible à l'adresse : http://theses.ulb.ac.be/ETD-db/collection/available/ULBetd-09142006-152357/unrestricted/zamalou_these.pdf.

ANANTHAKRISHNAN, R., 1936. The Raman spectra of propylene and ISO-Butane. In : Proceedings Mathematical Sciences. 1936. Vol. 3, n° 6, pp. 527-532.

ANTONETTI, P., BERRADA, A., EL IDRISSE, M. C., CLAIRE, Y., KALOUSTIAN, J. et PERICHAUD, A., 1998. Etude de l'oxydation de polyéthylènes par analyse thermique: Identification des produits de dégradation par infra-rouge. In : Journal of thermal analysis and calorimetry. 1998. Vol. 53, n° 3, pp. 923-930.

ASTM, 2010. ASTM D1238 : Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer [en ligne]. Norme ASTM. ASTM International. [Consulté le 19 juillet 2012]. Disponible à l'adresse : <http://www.astm.org/doiLink.cgi?D1238>.

ASTM, 2011. D1003 : Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics [en ligne]. Norme ASTM. ASTM International. [Consulté le 14 août 2012]. Disponible à l'adresse : <http://www.astm.org/Standards/D1003.htm>.

AUDEBERT, P. et MIOMANDRE, F., 2005. Procédé sol-gel de polymérisation. Ed. Techniques Ingénieur. AM 3048.

AUDOUIN, L., ACHIMSKY, L. et VERDU, J., 2000. Kinetic Modeling of Low-Temperature oxidation of hydrocarbon Polymers. New York : Marcel Dekker.

AUDUREAU, J., 1982. Synthèse industrielle des polyéthylènes. In : Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires. Groupement français d'étude et d'application des polymères (GFP). pp. 1-58.

BAKER, A. M. E. et WINDLE, A. H., 2001. An X-ray diffraction and modelling study of short chain branch location within the structure of polyethylene. In : Polymer. 2001. Vol. 42, n° 2, pp. 681-698.

BARBILLAT, J., BOUGEARD, D., BUNTINX, G., DELHAYE, M., DHAMELIN COURT, P. et FILLAUX, F., 1999. Spectrométrie Raman. Techniques de l'Ingénieur, P2865.

BASCAULES, T., 1998. Défauthèque sur films Polyéthylène. Rapport de stage. Mont / Lacq. Elf Atochem Laboratoire d'Applications Plastiques.

BASFAR, A.A. et IDRIS ALI, K.M., 2006. Natural weathering test for films of various formulations of low density polyethylene (LDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE). In : Polymer Degradation and Stability. mars 2006. Vol. 91, n° 3, pp. 437-443. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2004.11.027.

BENSASON, S., MINICK, J., MOET, A., CHUM, S., HILTNER, A. et BAER, E., 1996. Classification of homogeneous ethylene-octene copolymers based on comonomer content. In : Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 1996. Vol. 34, n° 7, pp. 1301-1315. DOI 10.1002/(SICI)1099-0488(199605)34:7<1301::AID-POLB12>3.0.CO;2-E.

BERGAMASCO, M., DELLA ROSSA, F. et PIRODDI, L., 2012. Active noise control with on-line estimation of non-Gaussian noise characteristics. In : Journal of Sound and Vibration. 2 janvier 2012. Vol. 331, n° 1, pp. 27-40. DOI 10.1016/j.jsv.2011.08.025.

BERTOLUZZA, A., FAGNANO, C., ROSSI, M., TINTI, A. et CACCIARI, G. L., 2000. Micro-Raman spectroscopy for the crystallinity characterization of UHMWPE hip cups run on joint simulators. In : Journal of Molecular Structure. 2000. Vol. 521, n° 1, pp. 89-95.

BESSIN, Y. et JUMEAU, R., 2012. Défauthèque PE Carling revRJ. août 2012.

BOERIO, F. J. et KOENIG, J. L., 1970. Raman Scattering in Crystalline Polyethylene. In : The Journal of Chemical Physics. 1 avril 1970. Vol. 52, n° 7, pp. 3425-3431. DOI 10.1063/1.1673506.

BOLLAND, J. L. et GEE, G., 1946a. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins. In : Transactions of the Faraday Society. 1 janvier 1946. Vol. 42, n° 0, pp. 236-243. DOI 10.1039/TF9464200236.

BOLLAND, J. L. et GEE, G., 1946b. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. III. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation. In : Transactions of the Faraday Society. 1 janvier 1946. Vol. 42, n° 0, pp. 244-252. DOI 10.1039/TF9464200244.

BOLLAND, J. L., 1946. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. I. The thermal oxidation of ethyl linoleate. In : Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. 9 juillet 1946. Vol. 186, n° 1005, pp. 218-236. DOI 10.1098/rspa.1946.0040.

- BOOTH, C. et PRICE, J.C., 1989. Comprehensive polymer science [en ligne]. Oxford : Pergamon Press. [Consulté le 13 août 2012]. Disponible à l'adresse : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pi.4980210614/abstract>.
- BOULANGER, F., CHÉROUTE, G. et JOLIVET, V., 2006. Maîtrise statistique des processus - Utilisation des cartes de contrôles. In : Techniques de l'ingénieur. Capteurs et méthodes de mesure. 10 mars 2006. n° R 290, pp. 18.
- BOURGUÉL, M., 1932. Comptes rendus. In : Comptes rendus hebdomadaire de l'Académie des Sciences. 1932. n° 194, pp. 1736.
- BOX, G. E. P. et DRAPER, N. R., 1987. Empirical Model-Building and Response Surfaces. 1. Wiley. ISBN 0471810339.
- BOX, G. E. P., 1976. 455 : Chemometrics. Rapport technique. Madison. Département de statistiques - Université du Wisconsin.
- BOX, G. E. P., HUNTER, W. G., HUNTER, J. S. et HUNTER, W. G., 1978. Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building. John Wiley & Sons. ISBN 0471093157.
- BOYD, R. H., 1979. The modulus of the amorphous component in polyethylenes. In : Polymer Engineering & Science. 1979. Vol. 19, n° 14, pp. 1010–1016. DOI 10.1002/pen.760191408.
- BOYD, R. H., 1985. Relaxation processes in crystalline polymers: molecular interpretation — a review. In : Polymer. août 1985. Vol. 26, n° 8, pp. 1123-1133. DOI 10.1016/0032-3861(85)90240-X.
- BRANDT, H., EHMANN, T. et OTTO, M., 2010. Toward prediction: using chemometrics for the optimization of sample preparation in MALDI-TOF MS of synthetic polymers. In : Analytical chemistry. 1 octobre 2010. Vol. 82, n° 19, pp. 8169-8175. DOI 10.1021/ac101526w.
- BRANT INDUSTRIE, 2012. Brilliance - Introduction. 2012.
- BROOKES, A., DYKE, J. M., HENDRA, P. J. et STRAWN, A., 1997. The investigation of polymerisation reactions in situ using FT-Raman spectroscopy. In : Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 1997. Vol. 53, n° 13, pp. 2303–2311.
- BROWN, D. M. et FISH, A., 1969. The Extension to Long-Chain Alkanes and to High Temperatures of the Hydroperoxide Chain Mechanism of Autoxidation. In : Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. 28 janvier 1969. Vol. 308, n° 1495, pp. 547 - 568. DOI 10.1098/rspa.1969.0025.
- BRUKER OPTIK GMBH, 2006. User Manual - Quant. 2006.
- BUNN, C. W., 1939. The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. In : Trans. Faraday Soc. 1939. Vol. 35, pp. 482-491.
- BYK-GARDNER GMBH. Transparence - Introduction - Haze.
- C**ALAFATI MOYSES, S. et MACHADO, R., 2002. A study of melting of low density polyethylene by in situ WAXD. In : European polymer journal. 2002. Vol. 38, n° 10, pp. 2041-2044.
- CARREGA, M., AGASSANT, J.-F., BIRON, M. et DENIZART, O., 2006. Matériaux polymères. 2e édition. Dunod. ISBN 2100507907.
- CASTAGNET, S. et DEBURCK, Y., 2007. Relative influence of microstructure and macroscopic triaxiality on cavitation damage in a semi-crystalline polymer. In : Materials Science and Engineering: A. 15 mars 2007. Vol. 448, n° 1–2, pp. 56-66. DOI 10.1016/j.msea.2006.11.100.

- CAZENAVE, J., 2005. Sur le compromis rigidité/durabilité du Polyéthylène Haute Densité en relation avec la structure de chaîne, la microstructure et la topologie moléculaire issues de la cristallisation. [en ligne]. Thèse de doctorat. Lyon : Ecole Doctorale de Lyon - INSA. [Consulté le 8 août 2012]. Disponible à l'adresse : <http://docinsa.insa-lyon.fr/these/2005/cazenave/these.pdf>.
- CHABIRA, S. F., SEBAA, M. et G'SELL, C., 2011. Oxidation and crosslinking processes during thermal aging of low-density polyethylene films. In : Journal of Applied Polymer Science. décembre 2011. Vol. 24, pp. 5200-5208. DOI 10.1002/app.34080.
- CHALMERS, J. M. et EVERALL, N. J., 2006. Qualitative and Quantitative Analysis of Plastics, Polymers and Rubbers by Vibrational Spectroscopy. In : Handbook of Vibrational Spectroscopy [en ligne]. John Wiley & Sons, Ltd. [Consulté le 10 juillet 2012]. ISBN 9780470027325. Disponible à l'adresse : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470027325.s6101.pub2/abstract>.
- CHAN PARK, S., SHINZAWA, H., QIAN, J., CHUNG, H., OZAKI, Y. et ARNOLD, M. A., 2011. Improved accuracy for Raman spectroscopic determination of polyethylene property by optimization of measurement temperature and elucidation of its origin by multiple perturbation two-dimensional correlation spectroscopy. In : The Analyst. 2011. Vol. 136, n° 15, pp. 3121. DOI 10.1039/c1an15231a.
- CHEN, C., PEACOCK, A. J., ALAMO, R. G., VICKERS, T. J., MANDELKERN, L. et MANN, C. K., 1992. Structural studies of crystalline linear polyethylenes as revealed by factor analysis of their Raman spectra. In : Applied spectroscopy. 1992. Vol. 46, n° 8, pp. 1226-1230.
- CHIU, G., ALAMO, R. G. et MANDELKERN, L., 1990. Formation of ringed spherulites in polyethylenes. In : Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 1990. Vol. 28, n° 8, pp. 1207-1221. DOI 10.1002/polb.1990.090280801.
- COATES, J., 1998. Vibrational Spectroscopy: Instrumentation for Infrared and Raman Spectroscopy. In : Applied Spectroscopy Reviews. 1998. Vol. 33, n° 4, pp. 267-425. DOI 10.1080/05704929808002060.
- COATES, P.D., BARNES, S.E., SIBLEY, M.G., BROWN, E.C., EDWARDS, H.G.M. et SCOWEN, I.J., 2003. In-process vibrational spectroscopy and ultrasound measurements in polymer melt extrusion. In : Polymer. septembre 2003. Vol. 44, n° 19, pp. 5937-5949. DOI 10.1016/S0032-3861(03)00544-5.
- COLIN, X., 2009. Modèle de prédiction de durée de vie – Étude du comportement des polymères et composites à matrice organique. In : 2009. Vol. 97, n° 4.
- COLIN, X., AUDOUIN, L., VERDU, J., ROZENTAL-EVESQUE, M., RABAU, B., MARTIN, F. et BOURGINE, F., 2009a. Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. I. Chemical aspects. In : Polymer Engineering & Science. 2009. Vol. 49, n° 7, pp. 1429-1437. DOI 10.1002/pen.21258.
- COLIN, X., AUDOUIN, L., VERDU, J., ROZENTAL-EVESQUE, M., RABAU, B., MARTIN, F. et BOURGINE, F., 2009b. Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. Part II—Lifetime prediction. In : Polymer Engineering & Science. 2009. Vol. 49, n° 8, pp. 1642-1652. DOI 10.1002/pen.21387.
- COLIN, X., FAYOLLE, B., AUDOUIN, L. et VERDU, J., 2003. About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics. In : Polymer Degradation and Stability. 2003. Vol. 80, n° 1, pp. 67-74. DOI 10.1016/S0141-3910(02)00384-1.
- COLOMBAN, P., 1992. Proton conductors: solids, membranes, and gels—materials and devices. Cambridge: Cambridge University Press. ISBN 052138317X.
- COLOMBAN, P. et CORSET, J., 1999. Foreword to the special issue on Raman (micro)spectrometry and materials science. In : Journal of Raman Spectroscopy. 1999. Vol. 30, n° 10, pp. 863-866. DOI 10.1002/(SICI)1097-4555(199910)30:10<863::AID-JRS492>3.0.CO;2-L.

COLOMBAN, P., 2002. Analysis of Strain and Stress in Ceramic, Polymer and Metal Matrix Composites by Raman Spectroscopy. In : Advanced Engineering Materials. 2002. Vol. 4, n° 8, pp. 535–542. DOI 10.1002/1527-2648(20020806)4:8<535::AID-ADEM535>3.0.CO;2-E.

COLOMBAN, P., 2002. Imagerie Raman de matériaux et dispositifs hétérogènes. Techniques de l'Ingénieur, RE 5.

COLOMBAN, P., 2008. Stress- and nanostructures-imaging of ceramic fibers and abradable thermal barrier coatings by Raman microspectrometry: state of the art and perspectives. In : USTUNDAG, E. et JESSEN, T. (éd.), 24th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: A: Ceramic Engineering and Science Proceedings [en ligne]. John Wiley & Sons, Inc. pp. i–xv. [Consulté le 10 juillet 2012]. ISBN 9780470294628. Disponible à l'adresse : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470294628.fmatter/summary>.

COLOMBAN, P., GRUGER, A., NOVAK, A. et REGIS, A., 1994. Infrared and Raman study of polyaniline. I: Hydrogen bonding and electronic mobility in emeraldine salts. In : Journal of molecular structure. 1994. Vol. 317, n° 3, pp. 261–271.

CONZEN, J.-P., 2006. Multivariate Calibration. A practical guide for developing methods in the quantitative analytical Chemistry, 2006. 2nd English edition. Bruker Optik GmbH.

CRIST, B., FISHER, C. J. et HOWARD, P. R., 1989. Mechanical properties of model polyethylenes: tensile elastic modulus and yield stress. In : Macromolecules. juillet 1989. Vol. 22, n° 4, pp. 1709 - 1718. DOI 10.1021/ma00194a035.

CSER, F., 2001. About the Lorentz correction used in the interpretation of small angle X-ray scattering data of semicrystalline polymers. In : Journal of Applied Polymer Science. 2001. Vol. 80, n° 12, pp. 2300–2308. DOI 10.1002/app.1335.

D₂₀ COMMITTEE, 2006. Practice for Determination of Structural Features in Polyolefins and Polyolefin Copolymers by Infrared Spectrophotometry (FT-IR) [en ligne]. ASTM International. [Consulté le 6 novembre 2012]. Disponible à l'adresse : <http://www.astm.org/Standards/D5576.htm>.

DE BURUAGA, I. S., ECHEVARRÍA, A., ARMITAGE, P. D., DE LA CAL, J. C., LEIZA, J. R. et ASUA, J. M., 1997. On-line control of a semibatch emulsion polymerization reactor based on calorimetry. In : AIChE Journal. 1997. Vol. 43, n° 4, pp. 1069–1081. DOI 10.1002/aic.690430420.

DE GENNES, P. G., 1971. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles. In : The Journal of Chemical Physics. 1971. Vol. 55, n° 2, pp. 572. DOI 10.1063/1.1675789.

DE GENNES, P.-G., 1979. Scaling concepts in polymer physics [en ligne]. Ithaca; London : Cornell University press. [Consulté le 21 août 2012]. ISBN 0-8014-1203-X. Disponible à l'adresse : <http://www.sudoc.fr/004834593>.

DE LANGEN, M. et PRINS, K.O., 1999. Mobility of polyethylene chains in the orthorhombic and hexagonal phases investigated by NMR. In : Chemical Physics Letters. 6 janvier 1999. Vol. 299, n° 2, pp. 195–200. DOI 10.1016/S0009-2614(98)01250-0.

DELOR, F., TEISSEBRE, G., BABA, M. et LACOSTE, J., 1998. Ageing of EPDM—2. Role of hydroperoxides in photo- and thermo-oxidation. In : Polymer Degradation and Stability. 1998. Vol. 60, n° 2–3, pp. 321 - 331. DOI 10.1016/S0141-3910(97)00087-6.

DOLLISH, F. R., FATELEY, W. G. et BENTLEY, F. F., 1974. Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds. Wiley Interscience. New York.

EDWARDS, H. G. M., JOHNSON, A. F. et LEWIS, I. R., 1993. Applications of Raman spectroscopy to the study of polymers and polymerization processes. In : Journal of Raman Spectroscopy. 1993. Vol. 24, n° 8, pp. 475-483. DOI 10.1002/jrs.1250240803.

EIGENVECTOR, 2006. Chemometrics and Industry a Successful Marriage? (I could tell you but then I'd have to kill you.). Résultat de sondage.

ESBENSEN, K. et GELADI, P., 1990. The start and early history of chemometrics: Selected interviews. Part 2. In : Journal of Chemometrics. 1990. Vol. 4, n° 6, pp. 389-412. DOI 10.1002/cem.1180040604.

ETIENNE, S. et LAURENT, D., 2002. Introduction à la physique des polymères. Dunod. Sciences Sup.

FAILLA, M., ALAMO, R.G. et MANDELKERN, L., 1992. On the analysis of the Raman internal modes of crystalline polyethylene. In : Polymer Testing. 1992. Vol. 11, n° 2, pp. 151-159. DOI 10.1016/0142-9418(92)90044-C.

FARIA, R., DUNCAN, J. C. et BRERETON, R. G., 2007. Dynamic mechanical analysis and chemometrics for polymer identification. In : Polymer Testing. mai 2007. Vol. 26, n° 3, pp. 402 - 412. DOI 10.1016/j.polymertesting.2006.12.012.

FAWCETT, A. H., 1996. Polymer Spectroscopy [en ligne]. Chichester : BARNES & NOBLE. [Consulté le 10 juillet 2012]. Disponible à l'adresse : <http://www.bn.com/w/polymer-spectroscopy-fawcett/1101189553>.

FAYOLLE, B., COLIN, X., AUDOUIN, L. et VERDU, J., 2007. Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene. In : Polymer Degradation and Stability. février 2007. Vol. 92, n° 2, pp. 231 - 238. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2006.11.012.

FISCHER, E. W., 1978. Studies of structure and dynamics of solid polymers by elastic and inelastic neutron scattering. In : Pure and Applied Chemistry. 1978. Vol. 50, n° 11-12, pp. 1319 - 1341. DOI 10.1351/pac197850111319.

FONTANILLE, M. et GNANOU, Y., 1994. Structure moléculaire et morphologie des polymères. In : Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites. 10 août 1994. n° A3042, pp. 28.

FORMATION OUVERTE ET A DISTANCE, 2012. L'analyse en composantes principales en pratique. In : <http://foad.refer.org>. 19 novembre 2012.

FOURCADE, P., 2009. HPPG/PF/7033/09-005 : Guide sur la nature et l'origine des gels sur les lignes autoclaves de Carling et actions proposées. Rapport d'étude. Mont / Lacq. Total Petrochemicals Pôle R&D HPPG.

FOURNET, G. et GUINIER, A., 1950. L'état actuel de la théorie de la diffusion des rayons X aux petits angles. In : Journal de Physique et le Radium. 1950. Vol. 11, n° 8-9, pp. 516-520. DOI 10.1051/jphysrad:01950001108-9051600.

FRANK, F. C., KELLER, A., O'CONNOR, A. et WILLS, H. H., 1958. Deformation processes in polyethylene interpreted in terms of crystal plasticity. In : Philosophical Magazine. janvier 1958. Vol. 3, n° 25, pp. 64-74. DOI 10.1080/14786435808243227.

FRASER, G.V., HENDRA, P.J., WATSON, D.S., GALL, M.J., WILLIS, H.A. et CUDBY, M.E.A., 1973. The vibrational spectrum of polypropylene. In : Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. juillet 1973. Vol. 29, n° 7, pp. 1525-1533. DOI 10.1016/0584-8539(73)80216-8.

FRIEDEL, G., 1922. Les états mésomorphes de la matière. In : Annales de Physique. 1922. Vol. 18, n° 273-274.

FURUKAWA, T. et WHITE, W. B., 1980. Vibrational spectra and glass structure. In : Journal of Non-Crystalline Solids. mai 1980. Vol. 38-39, Part 1, pp. 87-92. DOI 10.1016/0022-3093(80)90399-3.

- G'SELL, C., HIVER, J. M., DAHOUN, A. et SOUABI, A., 1992. Video-controlled tensile testing of polymers and metals beyond the necking point. In : Journal of Materials Science. 1992. Vol. 27, n° 18, pp. 5031-5039. DOI 10.1007/BF01105270.
- GALAUP, J-P, 2006. Spectroscopie Raman [en ligne]. avril 2006. Disponible à l'adresse : pegasus.udea.edu.co/~undheim/Raman_Curso_Galaup.pdf.
- GALESKI, A., ARGON, A. S. et COHEN, R. E., 1991. Deconvolution of X-ray diffraction data to elucidate plastic deformation mechanisms in the uniaxial extension of bulk nylon 6. In : Macromolecules. 1991. Vol. 24, n° 13, pp. 3945-3952.
- GALIOTIS, C., YOUNG, R. J., YEUNG, P. H. J. et BATCHELDER, D. N., 1984. The study of model polydiacetylene/epoxy composites. In : Journal of Materials Science. 1984. Vol. 19, n° 11, pp. 3640-3648.
- GALL, M.J., HENDRA, P.J., PEACOCK, O.J., CUDBY, M.E.A. et WILLIS, H.A., 1972. The laser-Raman spectrum of polyethylene: The assignment of the spectrum to fundamental modes of vibration. In : Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. août 1972. Vol. 28, n° 8, pp. 1485-1496. DOI 10.1016/0584-8539(72)80118-1.
- GARDETTE, J. L., 1996. Caractérisation des polymères par spectrométrie optique. Ed. Techniques Ingénieur.
- GAUCHER-MIRI, V. et SEGUELA, R., 1997. Tensile yield of polyethylene and related copolymers: Mechanical and structural evidences of two thermally activated processes. In : Macromolecules. 1997. Vol. 30, n° 4, pp. 1158-1167.
- GEDDE, U. W. et IFWARSON, M., 1990. Molecular structure and morphology of crosslinked polyethylene in an aged hot-water pipe. In : Polymer Engineering & Science. 1990. Vol. 30, n° 4, pp. 202 - 210. DOI 10.1002/pen.760300403.
- GELADI, P. et ESBENSEN, K., 1990. The start and early history of chemometrics: Selected interviews. Part 1. In : Journal of Chemometrics. 1990. Vol. 4, n° 5, pp. 337-354. DOI 10.1002/cem.1180040503.
- GERRARD, D. L. et MADDAM, W. F., 1986. Polymer Characterization by Raman Spectroscopy. In : Applied Spectroscopy Reviews. 1986. Vol. 22, n° 2-3, pp. 251-334. DOI 10.1080/05704928608070179.
- GHIJSELS, A. et WAALS, F.M.T.A.M., 1980. Differential scanning calorimetry: A powerful tool for the characterization of thermoplastics. In : Polymer Testing. avril 1980. Vol. 1, n° 2, pp. 149 - 160. DOI 10.1016/0142-9418(80)90038-0.
- GIJSMAN, P, 1994. The long term stability of polyolefins. Helmond : wibro dissertatiedrukkerij.
- GILLEN, K. T. et CLOUGH, R. L., 1981. Occurrence and implications of radiation dose-rate effects for material aging studies. In : Radiation Physics and Chemistry (1977). 1981. Vol. 18, n° 3-4, pp. 679 - 687. DOI 10.1016/0146-5724(81)90191-6.
- GINESTE, C., DETOURNAY, P., LEEMANS, E., LAGARDÈRE, P. et FLACELIÈRE, L., 2011. Introduction au procédé Haute pression. février 2011. Document de présentation interne.
- GLOTIN, M. et MANDELKERN, L., 1982. A Raman spectroscopic study of the morphological structure of the polyethylenes. In : Colloid & Polymer Science. 1982. Vol. 260, n° 2, pp. 182-192.
- GOREUX, C., 2003. Etude de la fluorescence de polyéthylène par spectrofluorimétrie. Rapport d'étude. Feluy. Atofina.
- GOSSELIN, R., RODRIGUE, D. et DUCHESNE, C., 2011. A hyperspectral imaging sensor for on-line quality control of extruded polymer composite products. In : Computers & Chemical Engineering. février 2011. Vol. 35, n° 2, pp. 296-306. DOI 10.1016/j.compchemeng.2010.07.020.

GOUADEC, G. et COLOMBAN, P., 2007. Raman Spectroscopy of Nanomaterials: How Spectra Relate to Disorder, Particle Size and Mechanical Properties. In : Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2007. Vol. 53, n° 1, pp. 1-56. DOI 10.1016/j.pcrysgrow.2007.01.001.

GOUADEC, G., 2001. Analyse (micro)mécanique et (nano)structurale de solides hétérogènes par spectroscopie Raman. Université de Rennes 1, Sciences de la Matière.

GOUADEC, G., KARLIN, S. et COLOMBAN, P., 1998. Raman extensometry study of NLM202® and Hi-nicalon® SiC fibres. In : Composites Part B: Engineering. 1998. Vol. 29, n° 3, pp. 251 - 261. DOI 10.1016/S1359-8368(97)00027-9.

GRASELLI, J. G. et BULKIN, B. J., 1991. Analytical Raman Spectroscopy [en ligne]. Wiley New York. [Consulté le 9 juillet 2012]. Disponible à l'adresse : <http://www.bcin.ca/Interface/openbcin.cgi?submit=submit&Chinkey=127864>.

GUGUMUS, F., 1995. Re-examination of the role of hydroperoxides in polyethylene and polypropylene: chemical and physical aspects of hydroperoxides in polyethylene. In : Polymer Degradation and Stability. 1995. Vol. 49, n° 1, pp. 29-50. DOI 10.1016/0141-3910(95)00060-Y.

GUGUMUS, F., 1996. Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state: Part 1. Experimental kinetics of functional group formation. In : Polymer Degradation and Stability. mai 1996. Vol. 52, n° 2, pp. 131-144. DOI 10.1016/0141-3910(95)00229-4.

GUGUMUS, F., 1998. Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state: Part 6. Kinetics of thermal oxidation of polypropylene. In : Polymer Degradation and Stability. novembre 1998. Vol. 62, n° 2, pp. 235-243. DOI 10.1016/S0141-3910(98)00004-4.

GUILMENT, J., 2011. La chimiométrie pour les nuls et par les nuls. In : Atelier chimiométrie. Metz : 7 décembre 2011. pp. 59.

GUILMENT, J., MARKEL, S. et WINDIG, W., 1994. Infrared Chemical Micro-Imaging Assisted by Interactive Self-Modeling Multivariate Analysis. In : Applied Spectroscopy. 1994. Vol. 48, n° 3, pp. 320 - 326. DOI 10.1366/0003702944028308.

GUL, R. M. et MCGARRY, F. J., 2004. Processing of ultra-high molecular weight polyethylene by hot isostatic pressing, and the effect of processing parameters on its microstructure. In : Polymer Engineering & Science. 2004. Vol. 44, n° 10, pp. 1848-1857. DOI 10.1002/pen.20186.

GULARI, E., MCKEIGUE, K. et NG, K. Y. S., 1984. Raman and FTIR spectroscopy of polymerization: bulk polymerization of methyl methacrylate and styrene. In : Macromolecules. 1984. Vol. 17, n° 9, pp. 1822-1825. DOI 10.1021/ma00139a034.

GURURAJAN, G. et OGALE, A. A., 2009. Molecular orientation evolution during low-density polyethylene blown film extrusion using real-time Raman spectroscopy. In : Journal of Raman Spectroscopy. février 2009. Vol. 40, n° 2, pp. 212-217. DOI 10.1002/jrs.2112.

GURURAJAN, G., SHAN, H., LICKFIELD, G. et OGALE, A.A., 2008. Real-time wide-angle X-ray diffraction during polyethylene blown film extrusion. In : Polymer Engineering & Science. août 2008. Vol. 48, n° 8, pp. 1487-1494. DOI 10.1002/pen.21111.

HALARY, J. L., LAUPRÊTRE, F. et MONNERIE, L., 2008. Mécanique des matériaux polymères. Belin. ISBN 2701145910.

HALIM HAMID, S. et HUSSAIN, I., 2000. Lifetime Prediction of Plastics. New York : Marcel Dekker.

- HANSEN, M. G. et KHETTRY, A., 1994. In-line monitoring of molten polymers: Near infrared spectroscopy, robust probes, and rapid data analysis. In : Polymer Engineering & Science. 1994. Vol. 34, n° 23, pp. 1758–1766. DOI 10.1002/pen.760342307.
- HAY, I. L. et KELLER, A., 1965. Polymer deformation in terms of spherulites. In : Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere. août 1965. Vol. 204, n° 1-2, pp. 43–74. DOI 10.1007/BF01500379.
- HECK, B., HUGEL, T., IJIMA, M. et STROBL, G., 2000. Steps in the formation of the partially crystalline state. In : Polymer. décembre 2000. Vol. 41, n° 25, pp. 8839–8848. DOI 10.1016/S0032-3861(00)00227-5.
- HENDRA, P.J., JOBIC, H.P., MARSDEN, E.P. et BLOOR, D., 1977. The vibrational spectrum of polyethylene—III. Polarized Raman spectra of « single crystal texture » polyethylene and a single crystal of C23H48. In : Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. 1977. Vol. 33, n° 3–4, pp. 445–452. DOI 10.1016/0584-8539(77)80054-8.
- HERRERA RAMIREZ, J. M., 2004. Les mécanismes de fatigue dans les fibres thermoplastiques. Paris : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Science et Génie des Matériaux.
- HIKOSAKA, M., TSUKIJIMA, K., RASTOGI, S. et KELLER, A., 1992. Equilibrium triple point pressure and pressure-temperature phase diagram of polyethylene. In : Polymer. 1992. Vol. 33, n° 12, pp. 2502 – 2507. DOI 10.1016/0032-3861(92)91130-T.
- HISSMANN, O., 2007. Online quality control of polymers and extruded films. In : European PLACE Conference. Athènes : 14 mai 2007. pp. 51.
- HISSMANN, O., 2010. Online inspection of polymers, films and coatings/laminates. In : European PLACE Conference. Albuquerque : 18 avril 2010. pp. 74.
- HO DAC, N., 1972. Transparence du polyéthylène. Thèse doctorat d'Etat. Pau : Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- HOFFMAN, J. D. et MILLER, R. L., 1997. Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment. In : Polymer. 1997. Vol. 38, n° 13, pp. 3151 – 3212. DOI 10.1016/S0032-3861(97)00071-2.
- HOLTZ, M., SOLIN, S. A. et PINNAVAIA, T. J., 1993. Effect of pressure on the Raman vibrational modes of layered aluminosilicate compounds. In : Physical Review B. 1 novembre 1993. Vol. 48, n° 18, pp. 13312–13317. DOI 10.1103/PhysRevB.48.13312.
- HORBER, E., 2001. Nouvelles Juin 2001. In : [en ligne]. juin 2001. [Consulté le 23 août 2012]. Disponible à l'adresse : <http://www.unige.ch/ses/sococ/mirage/news/juin2001.html>.
- HUBERT, L., 2001. Propriétés physiques et mécaniques du polyéthylène pour application tube en relation avec l'architecture moléculaire [en ligne]. Thèse de doctorat. Villeurbanne : ANSA Lyon. [Consulté le 8 août 2012]. Disponible à l'adresse : <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsid=207512>.
- HUET, B., 2007a. Gamme PE Total Petrochemicals. 11 avril 2007. Document de présentation interne.
- HUET, B., 2007a. LDPE Process overview. 11 avril 2007. Document de présentation interne.
- HUET, B., 2007b. Les additifs PE. 11 avril 2007. Document de présentation interne.
- HUET, B., 2007b. Les applications films. 11 avril 2007. Document de présentation interne.
- HUET, B., 2007c. PE general presentation. 11 avril 2007. Document de présentation interne.
- HUET, B., 2007d. Procédés de transformations. 11 avril 2007. Document de présentation interne.
- HUET, B., 2007e. Relation structure propriété PE. 11 avril 2007. Document de présentation interne.

HUMBERT, S., 2009. Influence de la topologie moléculaire et de la microstructure sur les propriétés mécaniques des Polyéthylènes. Thèse de doctorat. Lyon : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

ILLERS, Von K.-H. et HENDUS, H., 1968. Schmelzpunkt und kristallitgröße von aus schmelze und lösung kristallisiertem polyäthylen. In : Die Makromolekulare Chemie. 1968. Vol. 113, n° 1, pp. 1–22. DOI 10.1002/macp.1968.021130101.

INSEE, 2008. L'industrie française de l'emballage en chiffres. Production industrielle (hors série).

IRING, M., LÁSZLÓ-HEDVIG, S., BARABÁS, K., KELEN, T. et TÜDŐS, F., 1978. Study of the thermal oxidation of polyolefines—IX: Some differences in the oxidation of polyethylene and polypropylene. In : European Polymer Journal. 1978. Vol. 14, n° 6, pp. 439-442. DOI 10.1016/0014-3057(78)90065-4.

IRING, M., TÜDŐS, F., FODOR, Zs. et KELEN, T., 1980. The thermo-oxidative degradation of polyolefines—Part 10. Correlation between the formation of carboxyl groups and scission in the oxidation of polyethylene in the melt phase. In : Polymer Degradation and Stability. avril 1980. Vol. 2, n° 2, pp. 143-153. DOI 10.1016/0141-3910(80)90036-1.

ISO COMMITTEE, 2000. ISO 3146:2000 : Détermination du comportement à la fusion (température de fusion ou plage de températures de fusion) des polymères semi-cristallins par méthodes du tube capillaire et du microscope polarisant. Norme ISO. ISO. Plastiques.

ISO, 1999. 14782 : Plastiques — Détermination du trouble des matériaux transparents. Norme ISO. ISO.

JABARIN, S. A. et LOFGREN, E. A., 1994. Photooxidative effects on properties and structure of high-density polyethylene. In : Journal of Applied Polymer Science. 1994. Vol. 53, n° 4, pp. 411 - 423. DOI 10.1002/app.1994.070530404.

JONAS, F., 2012. Contrôle laboratoire de polyéthylène basse densité: la spectroscopie Raman et la chimométrie au service de l'orientation client. Rapport de stage Technicien. Carling - Saint-Avoid. Total Petrochemicals France & IUT de Moselle Est.

JUMEAU, R., 2009. Caractérisation du dépôt, en filière, de PPAs en cours d'extrusion. Rapport de stage Ingénieur. Serquigny. Arkema - Ecole Polytechnique Universitaire de Lille.

KAISER OPTICAL SYSTEMS, INC., 2012. Raman Spectroscopy. In : Site de Kaiser Optical Systems [en ligne]. 2012. [Consulté le 22 août 2012]. Disponible à l'adresse : www.kosi.com/Raman_spectroscopy/index.php.

KAMIYA, Y. et NIKI, E., 1978. Oxidative degradation in Aspects of degradation and stabilization of polymers. In : HHG Jellinek. pp. 79-147.

KELLER, A., 1955. The spherulitic structure of crystalline polymers. Part II. The problem of molecular orientation in polymer spherulites. In : Journal of Polymer Science. 1955. Vol. 17, n° 85, pp. 351–364. DOI 10.1002/pol.1955.120178503.

KERESZTURY, G. et FÖLDES, E., 1990. On the Raman spectroscopic determination of phase distribution in polyethylene. In : Polymer Testing. 1990. Vol. 9, n° 5, pp. 329-339. DOI 10.1016/0142-9418(90)90004-W.

KERESZTURY, G. et FÖLDES, E., 1994. On the evaluation of raman internal modes of polyethylene. In : Polymer Testing. 1994. Vol. 13, n° 1, pp. 89-91. DOI 10.1016/0142-9418(94)90043-4.

- KHANNA, Y. P., TURI, E. A., TAYLOR, T. J., VICKROY, V. V. et ABBOTT, R. F., 1985. Dynamic mechanical relaxations in polyethylene. In : Macromolecules. juin 1985. Vol. 18, n° 6, pp. 1302 - 1309. DOI 10.1021/ma00148a045.
- KHETTRY, A. et HANSEN, M. G., 1996. Real-time analysis of ethylene vinyl acetate random copolymers using near infrared spectroscopy during extrusion. In : Polymer Engineering & Science. 1996. Vol. 36, n° 9, pp. 1232-1243. DOI 10.1002/pen.10517.
- KITAO, K., 2001. Effect of entanglement on brittle-ductile transition in polyethylene. In : Polymer Engineering & Science. 2001. Vol. 41, n° 7, pp. 1146-1155. DOI 10.1002/pen.10816.
- KOOPMANS, R., 2002. Défauts d'extrusion. In : Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites. 10 octobre 2002. n° AM 3657, pp. 16.
- KOUTNÝ, M., VÁCLAVKOVÁ, T., MATISOVÁ-RYCHLÁ, L. et RYCHLÝ, J., 2008. Characterization of oxidation progress by chemiluminescence: A study of polyethylene with pro-oxidant additives. In : Polymer Degradation and Stability. août 2008. Vol. 93, n° 8, pp. 1515-1519. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2008.05.007.
- KRATKY, O., 1966. Possibilities of X-ray small angle analysis in the investigation of dissolved and solid high polymer substances. In : Pure and Applied Chemistry. 1966. Vol. 12, n° 1-4, pp. 483 - 524. DOI 10.1351/pac196612010483.
- LAGARON, J. M., 2002. On the use of a Raman spectroscopy band to assess the crystalline lateral packing in polyethylene. In : Journal of materials science. 2002. Vol. 37, n° 19, pp. 4101-4107.
- LAMBOLEY, A., 1970. Statistiques. In : Techniques de l'ingénieur. Mathématiques pour l'ingénieur. 10 novembre 1970. n° A166, pp. 43.
- LAMBOUR, P., 2001. Manuel exploitation Balance hydrostatique vA. 8 septembre 2001. LAB.01.ME.021
- LAMBOUR, P., 2009. Méthode de contrôle des gels. 1 septembre 2009. LAB.01.MI.014
- LAMBOUR, P., 2012. Manuel exploitation P5 vG. 1 avril 2012. LAB.01.ME.002
- LANCELOT, E., 2010. La Spectroscopie Raman et ses applications. In : Metz. 1 juillet 2010.
- LANTERI, P. et LONGERAY, R., 1996. Chimie-métrie: le mariage réussi entre les sciences analytiques et l'informatique: Informatique et analyse. II. In : Analysis. 1996. Vol. 24, n° 2, pp. M17-M27.
- LANTERI, P. et LONGERAY, R., 1998. Chemometrics: Tools of XXth century, methods of XXIst century? (in French). In : Analysis. octobre 1998. Vol. 26, n° 8, pp. 15-18. DOI 10.1051/analysis:199826080015.
- LE GUEN, M., 2001. La boîte à moustaches de TUKEY, un outil pour initier à la Statistique. In : [en ligne]. 2001. [Consulté le 23 août 2012]. Disponible à l'adresse : http://halshs.archives-ouvertes.fr/docs/00/28/76/97/PDF/12_Boite-a-moustaches-StatVotre.pdf.
- LEVRESSE, B., 1985. Polyéthylène basse densité (-CH₂)_n-. Techniques de l'Ingénieur, J6539.
- LEWIS, I. R. et EDWARDS, H. G. M., 2001. Handbook of Raman spectroscopy: from the research laboratory to the process line. New York, N.Y.; Basel : Dekker. ISBN 0824705572 9780824705572.
- LIN-VIEN, D., 1991. The Handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules. In : [en ligne]. 1991. [Consulté le 2 octobre 2012]. Disponible à l'adresse : <http://www.bcin.ca/Interface/openbcin.cgi?submit=submit&Chinkey=127844>.
- LIU, M., HORROCKS, A.R. et HALL, M. E., 1995. Correlation of physicochemical changes in UV-exposed low density polyethylene films containing various UV stabilisers. In : Polymer Degradation and Stability. 1995. Vol. 49, n° 1, pp. 151-161. DOI 10.1016/0141-3910(95)00036-L.

LONG, R., IMPELMAN, R., CHANG, S., ANDREWS, T., YAHN, D. et MORROW, D., 2005. Mesure et régulation en ligne des propriétés de polymères par spectroscopie Raman [en ligne]. WO 2005/049663 A2. 2 juin 2005. WO. Disponible à l'adresse : http://www.patentlens.net/patentlens/patent/WO_2005_049663_A2/fr/.

LONG, R., YOUNG, R. et BARTEL, P., 2001. Système Raman d'analyse destiné à réguler la polymérisation d'oléfines [en ligne]. WO 2001/009203 A1. 8 février 2001. WO. Disponible à l'adresse : http://www.patentlens.net/patentlens/patent/WO_2001_009203_A1/fr/.

LORIDANT, S., LUCAZEAU, G. et LE BIHAN, T., 2002. A high pressure Raman and X-ray diffraction study of the perovskite SrCeO₃. In : Journal of Physics and Chemistry of Solids. novembre 2002. Vol. 63, n° 11, pp. 1983-1992. DOI 10.1016/S0022-3697(02)00184-1.

LUU DANG VINH, ABENOZA, M. et RAULT, J., 1979. Etude des modes Raman de déformation angulaire des CH₂ dans le polyéthylène. In : Journal de Physique. 1979. Vol. 40, n° 6, pp. 597 - 605. DOI 10.1051/jphys:01979004006059700.

MANDELKERN, L., 1990. The structure of crystalline polymers. In : Accounts of Chemical Research. 1 novembre 1990. Vol. 23, n° 11, pp. 380-386. DOI 10.1021/ar00179a006.

MANDELKERN, L., 1992. Crystalline-Amorphous interphase in polymeric systems. In : Chemtracts. Macromolecular chemistry. 1992. Vol. 3, pp. 347-375.

MANDELKERN, L., ALAMO, R. G. et KENNEDY, M. A., 1990. The interphase thickness of linear polyethylene. In : Macromolecules. 1 octobre 1990. Vol. 23, n° 21, pp. 4721-4723. DOI 10.1021/ma00223a034.

MANDELKERN, L., GLOTIN, M. et BENSON, R. S., 1981. Supermolecular structure and thermodynamic properties of linear and branched polyethylenes under rapid crystallization conditions. In : Macromolecules. 1981. Vol. 14, n° 1, pp. 22-34.

MANSOOR, I., 2008. Textile Dyes [en ligne]. Rahber Publishers. Karachi : [Consulté le 8 novembre 2012]. Disponible à l'adresse : <http://www.scribd.com/doc/88434000/Textile-Dyes-by-Mansoor-Iqbal>.

MARCONDES, A. R., UEDA, M., KOSTOV, K. G., BELOTO, A. F., LEITE, N. F., GOMES, G. F. et LEPIENSKI, C. M., 2004. Improvements of ultra-high molecular weight polyethylene mechanical properties by nitrogen plasma immersion ion implantation. In : Brazilian Journal of Physics. décembre 2004. Vol. 34, n° 4B, pp. 1667-1672. DOI 10.1590/S0103-97332004000800029.

MARÉCHAL, P., 2011. Polyéthylènes basse densité PE-BD et PE-BDL. In : Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites. 10 juillet 2011. n° AM 3310, pp. 21.

MARIA, R., RODE, K., BRÜLL, R., DORBATH, F., BAUDRIT, B., BASTIAN, M. et BRENDLÉ, E., 2011. Monitoring the influence of different weathering conditions on polyethylene pipes by IR-microscopy. In : Polymer Degradation and Stability. octobre 2011. Vol. 96, n° 10, pp. 1901-1910. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2011.07.004.

MARROW, D. et YAHN, D., 2007. Analyse raman en ligne et commande d'un système réactionnel sous haute pression [en ligne]. WO 2007/018706 A1. 15 février 2007. WO. Disponible à l'adresse : http://www.patentlens.net/patentlens/patent/WO_2007_018706_A1/fr/.

MARTIN, J., 2009. Etude par spectroscopie Raman du polypropylène isotactique au cours de sa déformation uniaxiale [en ligne]. Metz. [Consulté le 5 septembre 2012]. Disponible à l'adresse : <http://www.theses.fr/2009METZ021S>.

MATTHEWS, R.G., WARD, I.M. et CAPACCIO, G., 1999. The relationship between the dynamic mechanical relaxations and the tensile deformation behaviour of polyethylene. In : Journal of Materials Science. 1999. Vol. 34, n° 12, pp. 2781-2787. DOI 10.1023/A:1004610713203.

MEN, Y., RIEGER, J., ENDELER, H.-F. et LILGE, D., 2003. Mechanical α -Process in Polyethylene. In : Macromolecules. juillet 2003. Vol. 36, n° 13, pp. 4689-4691. DOI 10.1021/ma0344902.

MENDES, L.C., RUFINO, E.S., DE PAULA, F. O.C. et TORRES JR., A.C., 2003. Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City. In : Polymer Degradation and Stability. mars 2003. Vol. 79, n° 3, pp. 371-383. DOI 10.1016/S0141-3910(02)00337-3.

MINJUNG, K., JAEGEUN, N. et HOEIL, C., 2009. Comparison of near-infrared and Raman spectroscopy for the determination of the density of polyethylene pellets. In : Analytica Chimica Acta. janvier 2009. Vol. 632, n° 1, pp. 122-127. DOI 10.1016/j.aca.2008.10.057.

MOSKOVITS, M. et DILELLA, D. P., 1980. Enhanced raman spectra of ethylene and propylene adsorbed on silver. In : Chemical Physics Letters. août 1980. Vol. 73, n° 3, pp. 500-505. DOI 10.1016/0009-2614(80)80704-4.

NADDEO, C., GUADAGNO, L., DE LUCA, S., VITTORIA, V. et CAMINO, G., 2001. Mechanical and transport properties of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE). In : Polymer Degradation and Stability. mai 2001. Vol. 72, n° 2, pp. 239-247. DOI 10.1016/S0141-3910(01)00025-8.

NAGASAWA, T., MATSUMURA, T. et HOSHINO, S., 1973. Film forming process of crystalline polymer. II. Microstructure. In : Journal of Applied Polymer Science. 1973. Vol. Applied Polymer Symposia, n° 20, pp. 295-313.

NARISAWA, I. et YEE, A.F., 1993. Crazing and fracture of polymers. In : THOMAS, Edwin L. (éd.), Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment, Vol. 12, Structure and Properties of Polymers. Volume 12. New York : Wiley-VCH. ISBN 3527268251.

NAYLOR, C. C., MEIER, R. J., KIP, B. J., WILLIAMS, K. P. J., MASON, S. M., CONROY, N. et GERRARD, D. L., 1995. Raman spectroscopy employed for the determination of the intermediate phase in polyethylene. In : Macromolecules. 1995. Vol. 28, n° 8, pp. 2969-2978.

NITTA, K.-h. et TANAKA, A., 2001. Dynamic mechanical properties of metallocene catalyzed linear polyethylenes. In : Polymer. février 2001. Vol. 42, n° 3, pp. 1219-1226. DOI 10.1016/S0032-3861(00)00418-3.

NOVAK, A., 1974. Hydrogen bonding in solids correlation of spectroscopic and crystallographic data. In : Large Molecules [en ligne]. Springer Berlin / Heidelberg. Structure & Bonding. pp. 177-216. ISBN 978-3-540-06658-3. Disponible à l'adresse : <http://dx.doi.org/10.1007/BFb0116438>.

ONDALYS, 2012. Chimométrie: robustesse. In : Ondalys Multivariate data Analysis [en ligne]. 5 septembre 2012. Disponible à l'adresse : <http://ondalys.fr/fr/rd/chimimetrie--robustesse/>.

PAINTER, P. C., COLEMAN, M. M. et KOENIG, J. L., 1982. The Theory of Vibrational Spectroscopy and its Application to Polymeric Materials. In : BUBACK, M. (éd.), Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. 1982. Vol. 86, n° 10, pp. 960-960. DOI 10.1002/bbpc.19820861027.

PAKHOMOV, P., KHIZHNYAK, S., KOBER, K. et TSHMEL, A., 2001. Network junctions in polyethylene thermo-reversible gels. In : European polymer journal. 2001. Vol. 37, n° 3, pp. 623-625.

PARK, M.-J., HUR, S.-M. et RHEE, H.-K., 2002. Online estimation and control of polymer quality in a copolymerization reactor. In : AIChE Journal. 2002. Vol. 48, n° 5, pp. 1013-1021. DOI 10.1002/aic.690480511.

PEARSON, K., 1901. On lines and planes of closest fit to systems of points in space. In : Philosophical Magazine. 1901. Vol. 2, n° 6, pp. 559-572.

PELE, L., ŠEBEK, J., POTMA, E. O. et BENNY GERBER, R., 2011. Raman and IR spectra of butane: Anharmonic calculations and interpretation of room temperature spectra. In : Chemical Physics Letters. 17 octobre 2011. Vol. 515, n° 1-3, pp. 7-12. DOI 10.1016/j.cplett.2011.09.015.

PELLETIER, M. J., 1999. Analytical Applications of Raman Spectroscopy. John Wiley & Sons. ISBN 9780632053056.

PETERLIN, A., 1971. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene. In : Journal of Materials Science. 1971. Vol. 6, n° 6, pp. 490-508. DOI 10.1007/BF00550305.

PHILLIPS, P. J. et PATEL, J., 1978. The influence of morphology on the tensile properties of polyethylenes. In : Polymer Engineering & Science. 1978. Vol. 18, n° 12, pp. 943-950. DOI 10.1002/pen.760181207.

PIGEON, M., PRUD'HOMME, R. E. et PEZOLET, M., 1991. Characterization of molecular orientation in polyethylene by Raman spectroscopy. In : Macromolecules. 1991. Vol. 24, n° 20, pp. 5687-5694.

PLASTICSEUROPE, 2012. Plastic statistics - the Facts 2011. In : [en ligne]. 7 octobre 2012. [Consulté le 10 juillet 2012]. Disponible à l'adresse : <http://www.plasticseurope.org/plastics-industry/market-and-economics.aspx>.

PONÇOT, M., 2009. Comportements thermomécaniques de polymères chargés selon différents chemins de déformation et traitements thermiques [en ligne]. INPL. [Consulté le 19 septembre 2012]. Disponible à l'adresse : <http://www.theses.fr/2009INPL064N>.

PONÇOT, M., MARTIN, J., HIVER, J. M., VERCHÈRE, D. et DAHOUN, A., 2012. Study of the dimensional instabilities of laminated polypropylene films during heating treatments. In : Journal of Applied Polymer Science. 2012. Vol. 125, n° 5, pp. 3385-3395. DOI 10.1002/app.36450.

POPLI, R., GLOTIN, M., MANDELKERN, L. et BENSON, R. S., 1984. Dynamic mechanical studies of α and β relaxations of polyethylenes. In : Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. 1984. Vol. 22, n° 3, pp. 407-448. DOI 10.1002/pol.1984.180220306.

PORPOISE VISCOMETERS LIMITED, 2000. Porpoise P5 User Manuel v2.0. 13 mars 2000.

PRIEST, R. G., 1985. Calculation of the high-pressure phase diagram of polyethylene. In : Macromolecules. juillet 1985. Vol. 18, n° 7, pp. 1504-1508. DOI 10.1021/ma00149a024.

RASTOGI, S. et KURELEC, L., 2000. Polymorphism in polymers; its implications for polymer crystallisation. In : Journal of materials science. 2000. Vol. 35, n° 20, pp. 5121-5138.

RASTOGI, S. et KURELEC, L., 2001. Polymer Crystallization under High Pressure.

RASTOGI, S., HIKOSAKA, M., KAWABATA, H. et KELLER, A., 1991. Role of mobile phases in the crystallization of polyethylene. Part 1. Metastability and lateral growth. In : Macromolecules. 1 novembre 1991. Vol. 24, n° 24, pp. 6384-6391. DOI 10.1021/ma00024a003.

RASTOGI, S., LIPPITS, D. R., TERRY, A. E. et LEMSTRA, P. J., 2007. The Role of the Interphase on the Chain Mobility and Melting of Semi-crystalline Polymers; A Study on Polyethylenes. In : REITER, G. et STROBL, G. R. (éd.), Progress in Understanding of Polymer Crystallization [en ligne]. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg. pp. 285-327. [Consulté le 9 août 2012]. ISBN 978-3-540-47305-3. Disponible à l'adresse : <http://adsabs.harvard.edu/abs/2007LNP...714..285R>.

RAULT, J., 2002. Les polymères solides, amorphes, élastomères, semi-cristallins: propriétés microscopiques et macroscopiques [en ligne]. Cépaduès Editions. Toulouse : [Consulté le 10 juillet 2012]. ISBN 978-2-85428-554-3. Disponible à l'adresse : <http://www.librairiedialogues.fr/livre/1618070-les-polymeres-solides-amorphes-elastomeres-s-jacques-rault-cepadues-ed>.

RICHAUD, E. et VERDU, J., 2011. Vieillesse chimique des polymères - Cinétiques de dégradation. In : 10 juillet 2011. n° AM3152, pp. 15.

ROHE, Th., BECKER, W., KREY, A., NÄGELE, N., KÖLLE, S. et EISENREICH, N., 1998. In-line monitoring of polymer extrusion processes by NIR spectroscopy. In : Journal of Near Infrared Spectroscopy. 1998. Vol. 6, n° 1, pp. 325. DOI 10.1255/jnirs.153.

ROY, P. K., SUREKHA, P. et RAJAGOPAL, C., 2011. Surface oxidation of low-density polyethylene films to improve their susceptibility toward environmental degradation. In : Journal of Applied Polymer Science. 2011. Vol. 122, n° 4, pp. 2765–2773. DOI 10.1002/app.34097.

SEGUÉLA, R, GAUCHER-MIRI, V et ELKOUN, S, 1998. Plastic deformation of polyethylene and ethylene copolymers: Part I Homogeneous crystal slip and molecular mobility. In : Journal of Materials Science. 1998. Vol. 33, n° 5, pp. 1273-1279. DOI 10.1023/A:1004342113141.

SEGUÉLA, R. et DARRAS, O., 1994. Phenomenological aspects of the double yield of polyethylene and related copolymers under tensile loading. In : 1994. Vol. 29, n° 20, pp. 5342-5352. DOI 10.1007/BF01171546.

SEGUÉLA, R., 2005. Critical review of the molecular topology of semicrystalline polymers: The origin and assessment of intercrystalline tie molecules and chain entanglements. In : Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2005. Vol. 43, n° 14, pp. 1729–1748. DOI 10.1002/polb.20414.

SETNESCU, R., JIPA, S. et OSAWA, Z., 1998. Chemiluminescence study on the oxidation of several polyolefins—I. Thermal-induced degradation of additive-free polyolefins. In : Polymer Degradation and Stability. 1998. Vol. 60, n° 2–3, pp. 377-383. DOI 10.1016/S0141-3910(97)00096-7.

SHEMOURATOV, Y. V., PROKHOROV, K. A., SAGITOVA, E. A., NIKOLAEVA, G. Y., PASHININ, P. P., LEBEDEV, Y. A. et ANTIPOV, E. M., 2009. Raman study of polyethylene-polypropylene blends. In : Laser Physics. 8 décembre 2009. Vol. 19, n° 12, pp. 2179-2183. DOI 10.1134/S1054660X09220010.

SHENTON, M. J, HERMAN, H. et STEVENS, G. C, 2000. Using spectroscopy with chemometrics to measure polymer molar mass. In : Polymer International. 2000. Vol. 49, n° 9, pp. 1007–1013. DOI 10.1002/1097-0126(200009)49:9<1007::AID-PI511>3.0.CO;2-H.

SHEWHART, W. A., 1931. Economic Control of Quality of Manufactured Product. ASQ Quality Press. ISBN 9780873890762.

SMITH, E. et DENT, G., 2005. Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach [en ligne]. John Wiley & Sons, Ltd. [Consulté le 27 septembre 2012]. ISBN 9780470011836. Disponible à l'adresse : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0470011831.fmatter/summary>.

SNYDER, R.G. et SCHACHTSCHNEIDER, J.H., 1963. Vibrational analysis of the n-paraffins—I: Assignments of infrared bands in the spectra of C₃H₈ through n-C₁₉H₄₀. In : Spectrochimica Acta. janvier 1963. Vol. 19, n° 1, pp. 85-116. DOI 10.1016/0371-1951(63)80095-8.

SNYDER, R.G. et SCHACHTSCHNEIDER, J.H., 1964. Valence force calculation of the vibrational spectra of crystalline isotactic polypropylene and some deuterated polypropylenes. In : Spectrochimica Acta. mai 1964. Vol. 20, n° 5, pp. 853-869. DOI 10.1016/0371-1951(64)80084-9.

SPECTRA ANALYSIS, 2009. Application Note 032. novembre 2009.

SPELLS, S. J, 1994. Characterization of solid polymers: new techniques and developments. London; New York : Chapman & Hall. ISBN 0412584905 9780412584909.

STROBL, G. R. et HAGEDORN, W., 1978. Raman spectroscopic method for determining the crystallinity of polyethylene. In : Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. 1978. Vol. 16, n° 7, pp. 1181–1193. DOI 10.1002/pol.1978.180160704.

STROBL, G., 2000. From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: A major route followed in polymer crystallization? In : The European Physical Journal E. octobre 2000. Vol. 3, n° 2, pp. 165-183. DOI 10.1007/s101890070030.

SUDHAKAR, M., TRISHUL, A., DOBLE, M., SURESH KUMAR, K., SYED JAHAN, S., INBAKANDAN, D., VIDUTHALAI, R. R., UMADEVI, V. R., SRIYUTHA MURTHY, P. et VENKATESAN, R., 2007. Biofouling and biodegradation of polyolefins in ocean waters. In : Polymer Degradation and Stability. septembre 2007. Vol. 92, n° 9, pp. 1743-1752. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.029.

SURESH, B., MARUTHAMUTHU, S., KHARE, A., PALANISAMY, N., MURALIDHARAN, V., RAGUNATHAN, R., KANNAN, M. et PANDIYARAJ, K., 2011. Influence of thermal oxidation on surface and thermo-mechanical properties of polyethylene. In : Journal of Polymer Research. 2011. Vol. 18, n° 6, pp. 2175 - 2184. DOI 10.1007/s10965-011-9628-0.

SZÉP, A., ANNA, P., CSONTOS, I., MAROSI, G., MATKÓ, S. et BERTALAN, G., 2004. Micro Raman and atomic force microscopy analysis of naturally aged polyethylene. In : Polymer Degradation and Stability. septembre 2004. Vol. 85, n° 3, pp. 1023-1027. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2003.05.004.

TEYSSÈDRE, G. et LACABANNE, C., 1996. Caractérisation des polymères par analyse thermique. In : Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation. 10 octobre 1996. n° P3770, pp. 9.

TORDELLA, J. P., 1969. Unstable flow of molten polymers. Academic Press. New York.

TOTAL PETROCHEMICALS, 2010. Catalogue des produits. In : Site de Total Petrochemicals [en ligne]. 2010. [Consulté le 3 septembre 2012]. Disponible à l'adresse : <http://www.totalpetrochemicals.com/EN/ProductCatalog/Catalog/Pages/default.aspx?biz=PE>.

TROTIGNON, J. P., DOBRACZINSKY, A., PIPERAUD, M. et VERDU, J., 2006. Précis de matières plastiques Structures-propriétés, mise en oeuvre, normalisation [en ligne]. Éditions NATHAN. [Consulté le 10 juillet 2012]. ISBN 978-2-09-179581-2. Disponible à l'adresse : http://www.nathan.fr/catalogue/catalogue_detail_enseignants.asp?ean13=9782091795812#fichetechnique.

TSUBAKIHARA, S., NAKAMURA, A. et YASUNIWA, M., 1996. Melting and crystallization of ultra-high molecular weight polyethylene with appearance of hexagonal phase. I. Melting processes of fibers under constrained state. In : Polymer journal. 1996. Vol. 28, n° 6, pp. 489-495.

TSUBAKIHARA, S., NAKAMURA, A. et YASUNIWA, M., 1991. Hexagonal Phase of Polyethylene Fibers under High Pressure. In : Polymer Journal. 1991. Vol. 23, n° 11, pp. 1317-1324.

UNGAR, G., 1986. From plastic-crystal paraffins to liquid-crystal polyethylene: continuity of the mesophase in hydrocarbons. In : Macromolecules. 1986. Vol. 19, n° 5, pp. 1317-1324.

VALADEZ-GONZÁLEZ, A. et VELEVA, L., 2004. Mineral filler influence on the photo-oxidation mechanism degradation of high density polyethylene. Part II: natural exposure test. In : Polymer Degradation and Stability. janvier 2004. Vol. 83, n° 1, pp. 139-148. DOI 10.1016/S0141-3910(03)00246-5.

VAN KREVELEN, D. W., 1990. Properties of polymers [en ligne]. 3ème. Amsterdam, Oxford, New York : Elsevier Science Publishers. [Consulté le 13 août 2012]. Disponible à l'adresse : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/polb.1991.090291313/abstract>.

VANCOLEN, S., 2004. La régression PLS. Université de Neuchâtel [Faculté des sciences économiques et sociales].

VENABLES, W. N., SMITH, D. M. et R CORE TEAM, 2012. An Introduction to R: Notes on R: A Programming Environment for Data Analysis and Graphics. 22 juin 2012.

VERDU, J. et COLIN, X., 2008. Structures macromoléculaires tridimensionnelles. In : Techniques de l'Ingénieur, Plastochimie et analyse physico-chimique. 10 janvier 2008. n° AM3045, pp. 16.

VERDU, J., 1997. Analyse physico-chimique des polymères. In : Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation. 1997. Vol. 6, n° P3760, pp. P3760–1.

VERIS CONSULTING LLC, 2011. ACC Plastics Industry Producers' Statistics Group.

VERMA, A. L., MURPHY, W. F. et BERNSTEIN, H. J., 1974. Rotational isomerism. XI. Raman spectra of n-butane, 2-methylbutane, and 2, 3-dimethylbutane. In : The Journal of Chemical Physics. 15 février 1974. Vol. 60, n° 4, pp. 1540-1544. DOI doi:10.1063/1.1681228.

VINCENT, P.I., 1960. The necking and cold-drawing of rigid plastics. In : Polymer. 1960. Vol. 1, n° 0, pp. 7-19. DOI 10.1016/0032-3861(60)90003-3.

WAN, L. S. C., 1970. Autoxidation of hydrocarbons and polyolefins: Kinetics and mechanisms. In : Journal of Pharmaceutical Sciences. 1970. Vol. 59, n° 1, pp. 131–132. DOI 10.1002/jps.2600590136.

WANG, J., PANG, D. et HUANG, B., 1990. Phase diagrams of polyethylene blends by Raman spectroscopy. In : Polymer Bulletin. 1990. Vol. 24, n° 2, pp. 241-246. DOI 10.1007/BF00297324.

WOJDYR, M., 2010. Fityk: a general-purpose peak fitting program. In : Journal of Applied Crystallography. 10 septembre 2010. Vol. 43, n° 5, pp. 1126-1128. DOI 10.1107/S0021889810030499.

WUNDERLICH, B., 1973. Macromolecular Physics. 1st. Academic Press. ISBN 0127656014.

YAMAZAKI, S., HIKOSAKA, M., TODA, A., WATAOKA, I. et GU, F., 2002. Role of entanglement in nucleation and 'melt relaxation' of polyethylene. In : Polymer. 2002. Vol. 43, n° 24, pp. 6585–6593.

ZANETTI, S., 2012. Matrice de transition PE. 30 janvier 2012.

ZERBI, G. et PISERI, L., 1968. Dispersion Curves and Frequency Distributions of Isotactic Polypropylene. In : The Journal of Chemical Physics. 1 novembre 1968. Vol. 49, n° 9, pp. 3840-3844. DOI doi:10.1063/1.1670688.

ZIMMERMANN, A., ZANETTI, S. et JUMEAU, R., 2011. Etude statistique annuelle. 20 décembre 2011.

GLOSSAIRE

Constante du rayon de giration.....	a
Section droite transversale de l'éprouvette de traction.....	A_0
Angström.....	Å
Analyse en Composantes Principales.....	ACP
Analyse Enthalpique Différentielle (ou DSC).....	AED
Agent Glissant n°2 (Erucylamide).....	AG2
Aluminium.....	Al
Analyseur Mécanique Dynamique (ou DMA).....	AMD
Agent AnTi-Bloc.....	ATB
Attenuated Total Reflectance.....	ATR
Centimètre.....	cm
Densité (à 25°C).....	d
Densité d'énergie cohésive.....	D_c
Direction d'étirage de la machine.....	DM
Direction transversale à l'étirage de la machine.....	DT
Module de Young.....	E
Echantillon.....	Ech
Energie cohésive molaire.....	E_{cm}
Copolymères Ethylène Dérivés Acrylate.....	EDA
Force appliquée durant essai de traction.....	F
Flow Number.....	FN
Largeur à mi-hauteur.....	FWHM
Vitesse de remplissage d'une couche.....	g
Vitesse de croissance cristalline.....	G
Constante de Planck.....	h
Horiba Jobin Yvon.....	HJY
Haute Pression.....	HP
Hertz.....	Hz
Vitesse de germination.....	i
Indice de Fluidité.....	IF
Indice de Polydispersité.....	I_p
InfraRouge à Transformée de Fourier.....	IRTF
Raideur de la molécule de PE.....	k
Longueur de la liaison C-C.....	l
Epaisseur du germe critique.....	l^*
Longueur nominale de l'éprouvette à l'instant t.....	L
Longueur nominale de l'éprouvette à l'instant initial.....	L_0

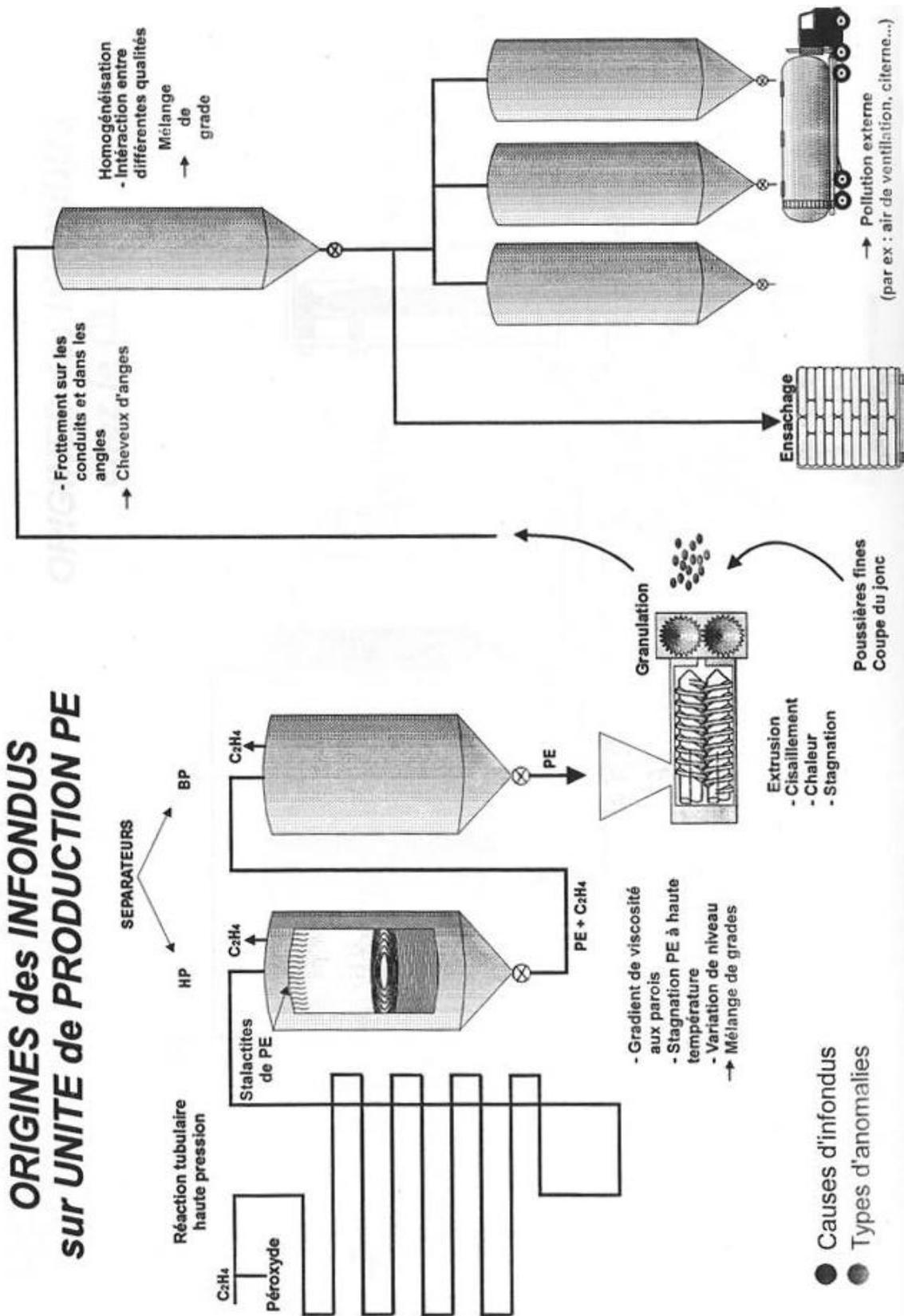
Epaisseur du substrat critique	L*
Epaisseur des lamelles amorphes.....	L _a
Epaisseur des lamelles cristallines.....	L _c
Longue focale	LF
Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes	LMOPS
Azote liquide.....	LN ₂
Longue période.....	L _p
Nombre d'enchevêtrements	M _e
Melt Flow Index	MFI
Milligramme	mg
Minute	min
Millimètre	mm
Masse moléculaire en nombre.....	M _n
Microscopie Optique à Lumière Polarisée	MOLP
PolyÉthylène métallocène	mPE
Maîtrise Statistique de Processus	MSP
Masse moléculaire en poids.....	M _w
Nombre de liaison C-C.....	n'
Non Défini.....	ND
Spectroscopie proche-infrarouge.....	NIRS
Nanomètre	nm
Optical Control Systems	OCS
Over Grade	OG
Temps d'Induction à l'Oxygène	OIT
Composante Principale (Principal Component)	PC
PolyÉthylène.....	PE
PolyÉthylène Basse Densité.....	PEBD
PolyÉthylène Basse Densité Linéaire.....	PEBDL
PolyÉthylène à Bas Poids Moléculaire.....	PEBPM
PolyÉthylène Haute Densité	PEHD
PolyÉthylène Moyenne Densité	PEMD
PolyÉthylène Très Basse Densité.....	PETBD
PolyÉthylène à Ultra Haut Poids Moléculaire.....	PEUHPM
PolyÉthylène Ultra Basse Densité.....	PEUBD
Méthode de régression des moindres carrés partiels (Partial Least Square)	PLS
Premier quartile.....	Q1 ou Qt1
Troisième quartile	Q3 ou Qt3
Limite d'élasticité	R _e
Rayon de giration.....	R _g
Résonance Magnétique Nucléaire	RMN
Seconde	s
Small Angle X-ray Scattering.....	SAXS
Système Informatique de Gestion des Analyses du Laboratoire	SIGAL
Standard Normalization Vector	SNV
Spécification clientèle haute	Spec _{haute}

Spécification clientèle basse.....	Spec _{basse}
Température de fusion théorique de la lamelle de taille infinie.....	T ₀
Température de cristallisation	T _c
Température de fusion.....	T _f
Température de fusion d'un cristal parfait	T _f ⁰
Température de transition vitreuse	T _g
Théorique	th
Traits.....	tt
Température de la relaxation α.....	T _α
Température de la relaxation β.....	T _β
Température de la relaxation γ	T _γ
Unité arbitraire	u.a.
Volume molaire à 25°C.....	V ₂₅
Wide Angle X-ray Scattering.....	WAXS
Pourcentage massique	wt%
Valeur moyenne	\bar{X}
Solubilité.....	δ
Saut énergétique	ΔE
Enthalpie de fusion du PE totalement cristallin	ΔH _f ⁰
Enthalpie de fusion du PEBD	ΔH _f
Intervalle de temps.....	Δt
Surfusion.....	ΔT
Déformation nominale	ε _n
Longueur d'onde d'excitation Raman	λ
Micromètre.....	μm
Fréquence.....	ν
Masse volumique	ρ
Masse volumique de la phase amorphe.....	ρ _a
Masse volumique de la phase cristalline.....	ρ _c
Masse volumique du cristal parfait	ρ _c ⁰
Ecart-type	σ
Energie de surface des repliements de lamelles cristallines	σ _e
Energie de surface latérale du germe	σ _g
Contrainte nominale.....	σ _n
Taux de cristallinité en masse.....	χ _{cm}
Taux de cristallinité en volume.....	χ _{cv}
Chaîne molaire.....	~ ~
Degré Celsius	°C
Flexion	<δ>
Etirement asymétrique.....	<v _{as} >
Etirement symétrique.....	<v _s >
Bascule.....	<ρ>
Torsion	<τ>
Agitation	<ω>

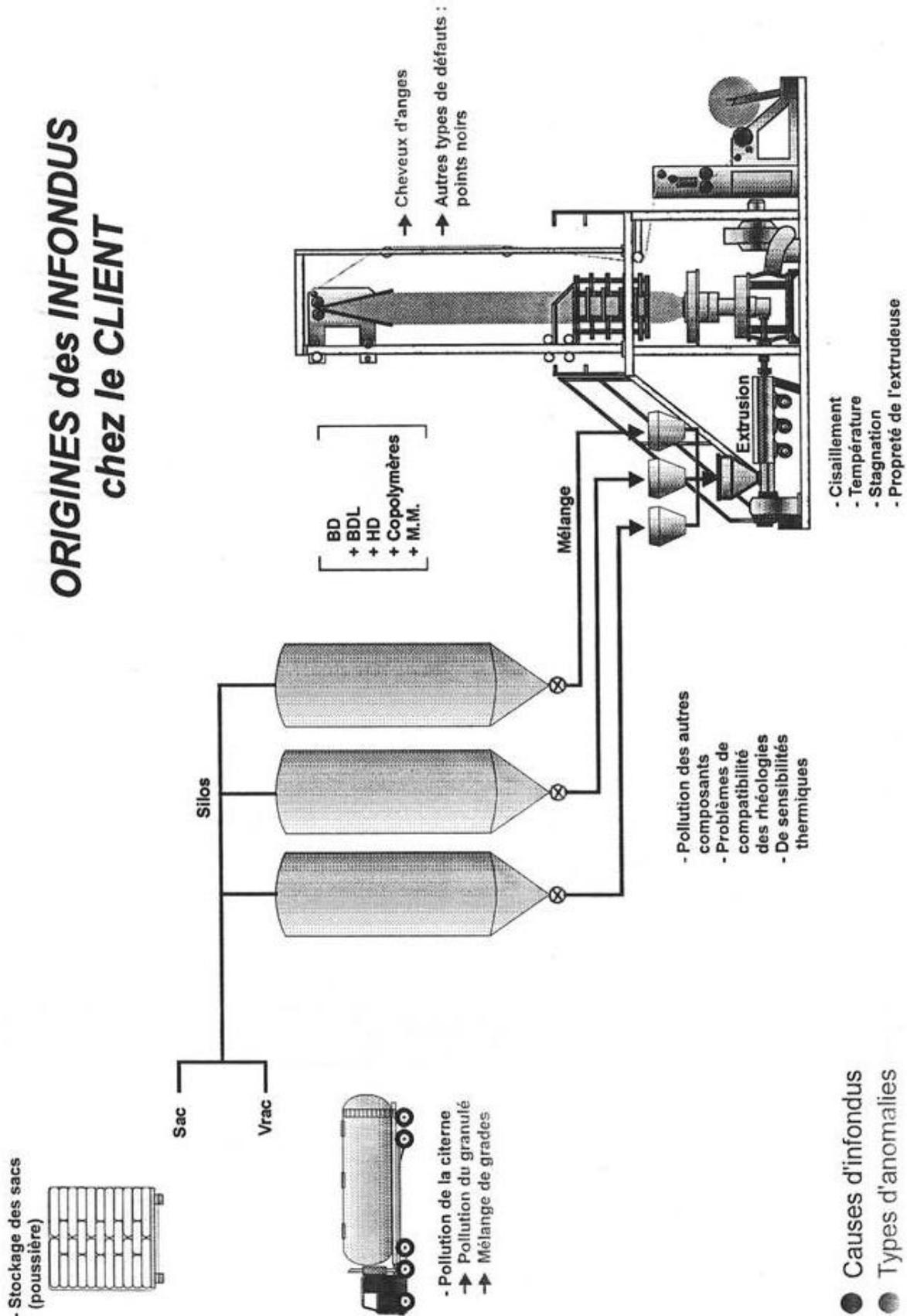
ANNEXES

A. Origine des défauts sur unité de production de PE tubulaire et autoclave.....	344
B. Origine des défauts chez les transformateurs de PE	345
C. Tableau des spécifications des grades de Carling.....	346
D. Liste des échantillons utilisés et leurs paramètres	347
E. Liste spécifique des échantillons utilisés pour l'étude statistique	348
F. Récapitulatif des fiches de profil des paramètres procédé	349
G. Schéma de principe du Melt Indexer Porpoise®	351
H. Evaluation de l'incertitude de la mesure de l'Indice de Fluidité par le rhéomètre Porpoise® P5	352
I. Schéma de principe de l'équipement Brabender®	354
J. Evaluation de l'incertitude du comptage des défauts par la caméra du dispositif Brabender®	355
K. Approche globale et statistique des défauts de production du PEBD.....	358
L. Etude des défauts de relargage	360
M. Méthode de contrôle interne des gels réticulés.....	362
N. Extrait du rapport de stage-Ingénieur de Marie Veitmann sur l'étude des défauts d'oxydation	363
O. Etude de la décomposition industrielle du PEBD.....	365
P. Facteurs du modèle de prédiction du Haze	367
Q. Montages en ligne de spectroscopie Raman	368
R. Outils informatiques pour le traitement des données	370
S. De l'étude de faisabilité au système-expert.....	373

A. ORIGINE DES DEFAUTS SUR UNITE DE PRODUCTION DE PE TUBULAIRE ET AUTOCLAVE



B. ORIGINE DES DEFAUTS CHEZ LES TRANSFORMATEURS DE PE



C. TABLEAU DES SPECIFICATIONS DES GRADES DE CARLING

STRICTEMENT CONFIDENTIEL

D. LISTE DES ECHANTILLONS UTILISES ET LEURS PARAMETRES

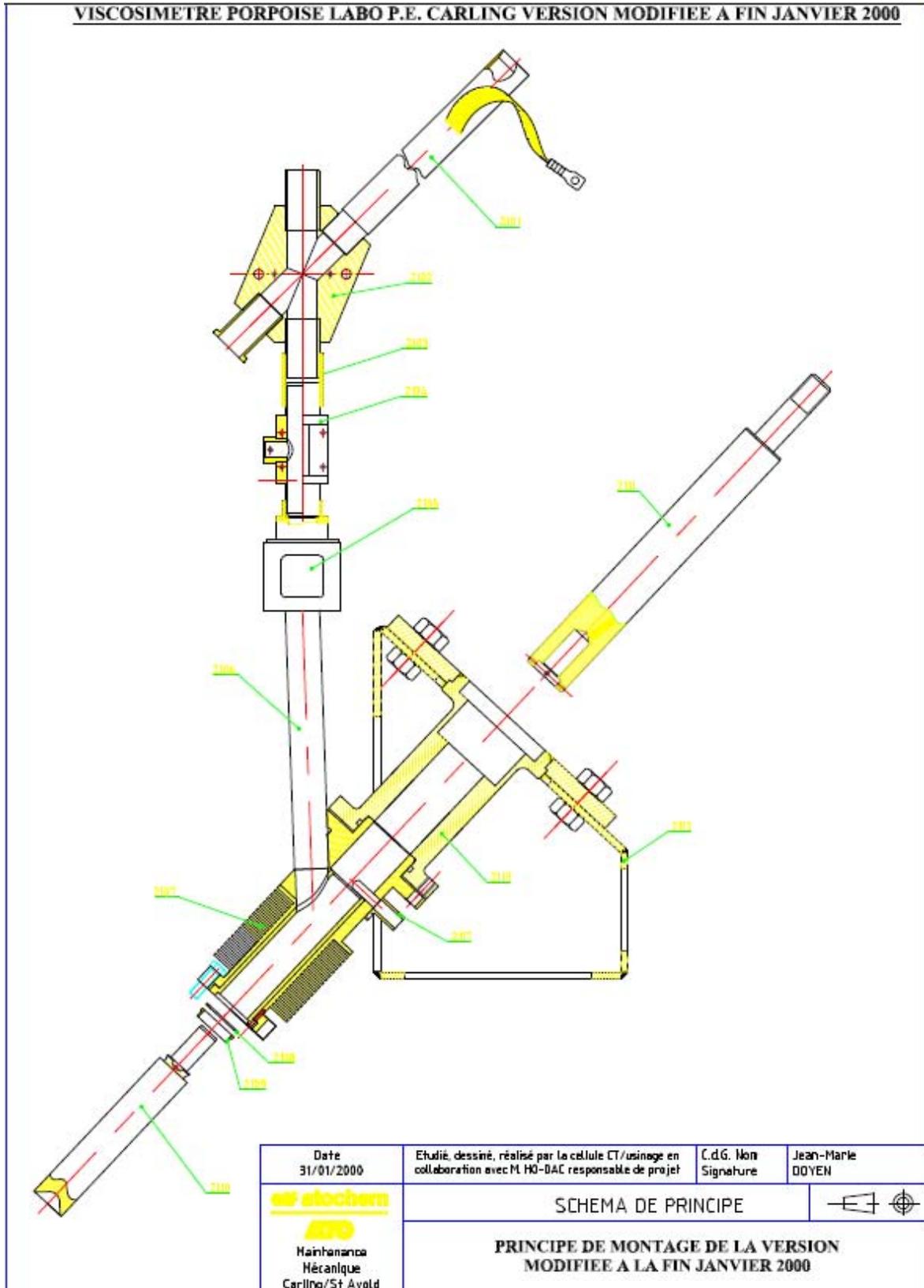
Grade	Echantillon	Type	Etat	Date	Heure	Lot	IF (g/10min)	OP (%)	A62 (ppm)	ATB (ppm)	Paramètres					Défauts	Autre	Etude statistique, haze et réticulés
											S1 (part/m ³)	S2 (part/m ³)	S3 (part/m ³)	S4 (part/m ³)	S5 (part/m ³)			
FEB000	1	Référence absolue	Granulés&film	09/07/2010	10h	B007U006	0,850	80,300				0,000	0,000	0,000	0,000	Aucun		
	2	Blanc provisoire	Granulés	18/01/2010		B001U009	0,952	81,220				0,000	0,000	0,000	0,000	Aucun		
	3	Autre	Granulés	23/07/2010	9h58	B007U306	2,370	73,100				0,307	0,118	0,000	0,000	Aucun		
	4	Autre	Granulés	23/07/2010	11h27	B007U202	0,740	82,900				6898,700	8695,600	922,700	0,000	A déterminer	Grand démarrage L43	
	5	Autre	Granulés	24/07/2010	14h15	B007U046	0,850	83,500				26,500	5,200	0,000	0,000	A déterminer	Grand démarrage L43	
	6	1er échantillon	Granulés	28/02/2010		B002U016	0,833	81,143				0,905	0,347	0,000	0,000	Aucun		
	7	?	Film	22/03/2011	11h50	B103U056	0,639	82,815				0,710	0,000	0,000	0,000	A déterminer		
	8	Blanc essenceuse	Granulés	30/03/2012	17h45	B201U050	0,888	83,586				0,000	0,000	0,000	0,000	Aucun		
	9	Défauts	Granulés	23/02/2012	11h20	B202U058	0,810	83,200				80,900	69,200	0,000	0,000	Oxydés	Gros sac : Noté (A)	X
	10	Blanc essenceuse	Granulés	02/12/2011		B112U005	0,830	75,700				0,823	0,389	0,161	0,000	Faible		
	11	?	Granulés	31/07/2009		B905U007	0,796	82,690				0,778	0,444	0,066	0,000	Faible	Filt PE - Ref Brabender	
	12	Référence absolue	Granulés	11/03/2010		B003U023	0,850	79,009				0,385	0,202	0,018	0,000	Aucun		
FEB004	1	Blanc provisoire	Granulés	04/09/2009		B909U009	0,831	81,170				4,321	0,421	0,082	0,000	Aucun		
	2	Autre	Granulés	14/03/2010		B003U031	0,858	78,060				2,008	0,371	0,111	0,000	Non réticulés	Référence Aramis 2010	
	3	1er échantillon	Granulés&film	24/03/2011	14h42	B103U307	0,777	79,723				510,436	44,572	44,572	30,971	A déterminer		
	4	Défauts	Granulés	28/03/2012	19h05	B203U082	0,820	78,600				0,000	0,000	0,000	0,000	Aucun		X
	5	Blanc essenceuse	Granulés	09/08/2012		B008U018	0,844	81,075				0,957	0,215	0,087	0,000	Faible		
	6	?	Granulés	24/01/2010		B001U025	2,306	86,430				0,393	0,075	0,015	0,000	Aucun		
	7	Référence absolue	Granulés	02/05/2010		B005U004	2,314	87,307				3,996	0,716	0,110	0,047	Aucun	lode emmexe bi-vis Forbach	
1022FN24	1	Blanc provisoire	Granulés	03/05/2010		B005U005	2,314	87,307				0,510	0,000	0,000	0,000	Aucun		
	2	Blanc P5	Granulés	17/08/2011	14h30	B108U046	2,181	86,433				0,000	0,000	0,000	0,000	Aucun		
	3	Blanc essenceuse	Granulés	28/02/2012	19h15	B202U072	2,300	87,300				9,800	0,000	0,000	0,000	Aucun		
	4	Blanc essenceuse	Granulés	04/03/2012	15h	B203U012	2,300	79,000				0,000	0,000	0,000	0,000	Aucun		X
	5	Référence absolue	Granulés	07/03/2010		B003U013	2,317	84,907				2,375	1,011	0,299	0,077	Aucun	Filt PE - Ref Brabender	
	6	Défauts	Film	16/06/2010	14h40	B006U204	2,470	85,200				792,443	712,194	0,000	0,000	Aucun		
	7	1er échantillon	Granulés	04/05/2010		B001U020	2,301	85,356				634,030	678,009	3,264	0,244	Aucun	en pleine prod	
LD0304	1	Blanc provisoire	Granulés	29/02/2012	16h40	B202U075	2,340	85,300				0,000	0,000	0,000	0,000	Aucun		
	2	Autre	Granulés	12/12/2011	19h20	B112U027	2,290	80,520				29,820	39,020	0,000	0,000	Faible	A62 chargé pr ech IR-TE	
	3	Blanc P5	Granulés	28/03/2010		B003U043	4,282	77,188				1,090	0,519	0,095	0,105	Aucun		
	4	Référence absolue	Granulés	09/04/2011	16h	B104U013	3,866	80,844				0,000	0,000	0,000	0,000	Aucun	Gros sac : Noté (E)	X
	5	Blanc provisoire	Granulés	06/04/2010		B004U014	7,469	82,745				0,429	0,321	0,126	0,000	Aucun	Filt PE - Ref Brabender	
	6	Blanc essenceuse	Granulés	06/08/2010	16h05	B008U011	7,650	81,200				0,000	0,000	0,000	0,000	Aucun	Etude emmexe Reman	
	7	Défauts	Granulés&film	09/08/2010	19h01	B008U403	39,370	87,500				657,100	80,900	4,700	4,800	Aucun	début CQ LA vs 1700	
	8	Défauts	Granulés&film	09/08/2010	19h24	B008U020	51,760	87,100				1566,400	492,400	76,100	4,800	Relargage (double matrice)		
	9	Défauts	Film	20/04/2010	16h56	B004U307	7,520	86,500				341,600	132,500	45,900	5,100	Relargage (double matrice)	jours de prod + file ml grad	
	10	Défauts	Granulés	04/03/2010		B003U009	7,489	85,532				876,500	445,900	92,300	?	Relargage - Mélange de grades	en cours de prod	
LA0710	1	Blanc provisoire	Granulés	15/03/2011	18h20	B103U402	19,891	88,228				466,330	209,516	34,343	22,396	A déterminer	CQ LD vs LA	
	2	Blanc P5	Granulés	17/03/2011	11h35	B103U039	7,849	85,614				2,993	0,000	0,000	0,000	Aucun	Gros sac	X
	3	Blanc P5	Granulés	29/08/2011	17h15	B108U072	7,439	86,886				0,227	0,000	0,000	0,000	Aucun	Gros sac	
	4	Référence absolue	Granulés	30/07/2009		B906U043	7,572	86,356				3,200	2,900	1,400	0,300	Faible	Filt PE - Ref Brabender	
	5	Blanc provisoire	Granulés&film	19/04/2010		B004U047	19,589	88,653				25,631	6,356	0,744	0,271	Aucun		
	6	1er échantillon	Granulés	02/03/2010		B003U004	20,010	87,274				44,265	0,363	0,000	0,000	Aucun		
	7	?	Granulés	30/03/2011	20h30	B103U078	21,611	84,753				41,968	8,621	1,198	0,000	A déterminer		
	8	Blanc P5	Granulés	18/08/2011	17h45	B108U050	19,84	87,231				50,39,013	5,5651	0,438	0,000	Faible	Gros sac	
	9	Référence absolue	Granulés	31/07/2009		B903U002	18,535	84,803				57,871	20,181	1,998	0,394	Aucun	Filt PE - Ref Brabender	X
	10	Défauts	Film	27/07/2010		B003U042	69,574	88,984				159,388	79,464	16,393	1,934	Aucun		
	1700MN18C	1	Blanc provisoire	Granulés&film	09/08/2010	20h20	B008U020	74,150	88,300				1514,800	917,500	498,900	266,400	Relargage (double matrice)	CQ 1700 vs FE
2		Défauts	Granulés&film	09/08/2010	20h20	B008U020	71,330	87,800				1385,500	604,700	19,000	19,000	Relargage (double matrice)	CQ LA vs 1700	
3		Défauts	Granulés&film	09/08/2010	23h20	B008U020	69,250	90,000				648,200	252,600	33,400	9,500	Relargage (double matrice)	fin CQ LA vs 1700	
4		Défauts	Granulés	19/08/2011	20h30	B108U053	72,763	86,039				287,997	163,464	49,629	1,936	Faible	fin CQ LA vs 1700	
5		Blanc P5	Granulés	04/04/2010		B004U007	71,613	89,673				379,952	201,134	64,076	17,247	Faible	Gros sac : Noté (H)	
6		1er échantillon	Granulés	31/03/2011	6h12h	B103U079	69,363	86,363				103,300	34,760	8,963	?	Faible	pos sac	May à recalculer
7		Blanc P5	Granulés	31/03/2011	19h45	B103U081	66,263	89,132				210,408	111,187	49,091	17,967	Faible		
8		Référence absolue	Granulés	30/07/2009		B906U035	69,303	91,568				76,050	48,063	10,288	6,461	Aucun	Filt PE - Ref Brabender	X

F. RECAPITULATIF DES FICHES DE PROFIL DES PARAMETRES
PROCEDE (JEANJEAN, GERECKE 2011)

STRICTEMENT CONFIDENTIEL

STRICTEMENT CONFIDENTIEL

G. SCHEMA DE PRINCIPE DU MELT INDEXER PORPOISE® (LAMBOUR 2012B)



H. EVALUATION DE L'INCERTITUDE DE LA MESURE DE L'INDICE DE FLUIDITE PAR LE RHEOMETRE PORPOISE® P5

Le rhéomètre Porpoise® P5 (cf § II.2.1.1) est un Melt-Indexer automatisé qui mesure l'Indice de Fluidité (IF). L'unité de commande du P5 passe par le calcul du Flow Number (FN) qui est relié à la valeur de l'IF par la relation logarithmique suivante :

$$MFI = 10^{(FN/50)-1} \quad (\text{VII.1})$$

L'étalonnage de la machine s'effectue via le Melt Indexer Zwick® off-line (cf § II.2.2.1) par la formule suivante :

$$FN_2 = FN_1 + 50 \times \log \frac{IF_{Zwick}}{IF_{Porpoise}} \quad (\text{VII.2})$$

avec FN_2 la nouvelle valeur de FN et FN_1 l'ancienne valeur de FN.

Ainsi, les sources d'incertitudes sont liées à l'incertitude type du Zwick®, l'incertitude de recalage par rapport au Zwick® et enfin l'incertitude-type du Porpoise®.

Soit : $u(\text{recalage})$ l'incertitude type de recalage, qui dépend de la qualité.

$u(\text{zwick})$ l'incertitude type du Zwick.

$u(\text{total})$ l'incertitude type du Porpoise.

Or d'après la norme (AFNOR 1999, ENV 13005), le calcul d'incertitude type théorique de $u(\text{total})$ est donné par la loi composée des incertitudes suivante :

$$u(\text{total}) = \sqrt{u^2(\text{recalage}) + u^2(\text{zwick})} \quad (\text{VII.3})$$

or
$$u(\text{recalage}) = r \times (SH - SB) \quad (\text{VII.4})$$

où r = Répétabilité du Zwick et d'après (Lambour 2012c) $r=0,15$

SH = Seuil haut de la qualité,

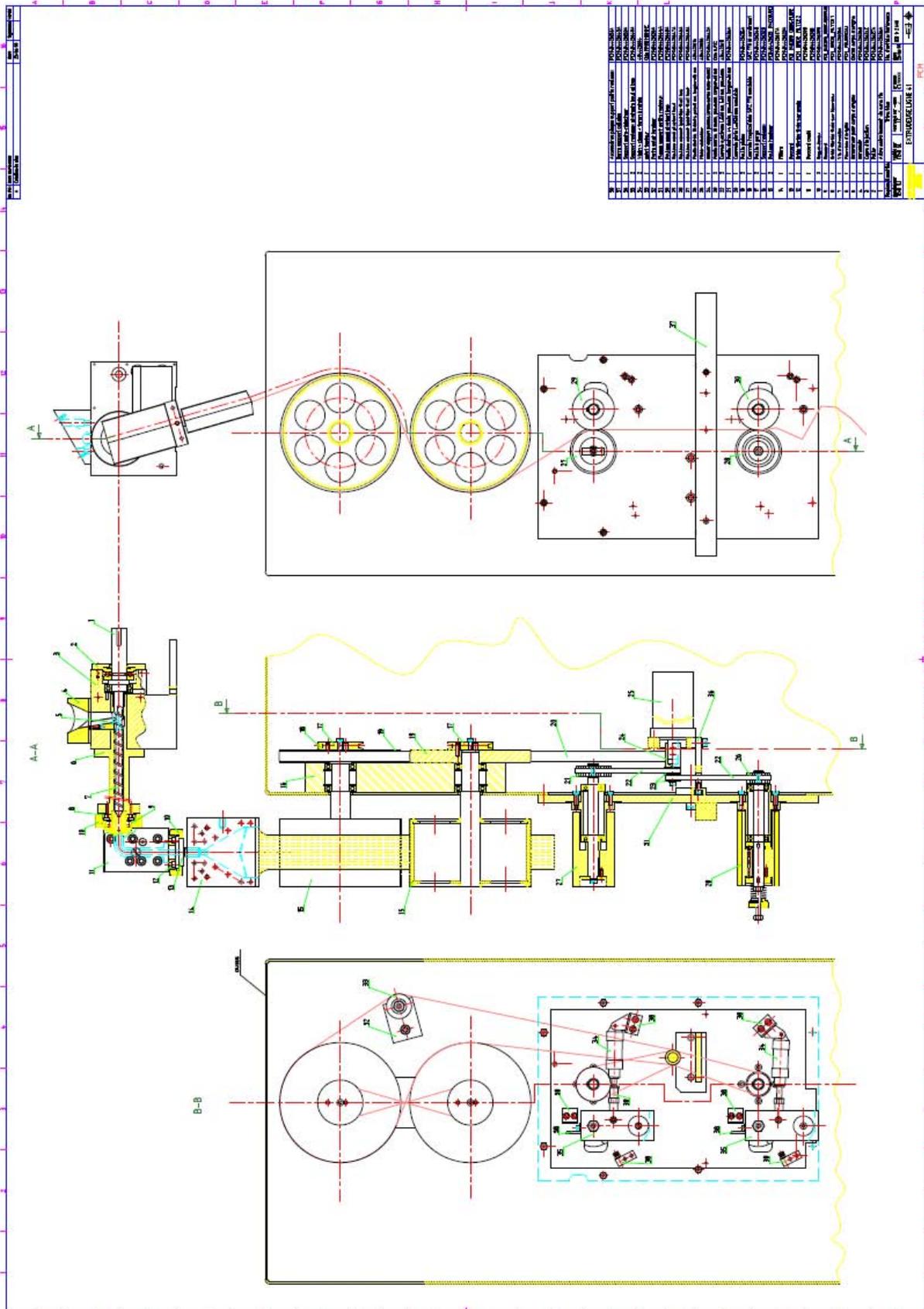
SB = Seuil bas de la qualité.

et (Lambour 2012c)
$$u(\text{zwick}) = 3\% \quad (\text{VII.5})$$

Ainsi, nous obtenons les résultats suivants en choisissant un facteur d'élargissement de deux pour obtenir un intervalle de confiance de 95.45%.

Qualité	SB	SH	Erreur de recalage	Erreur Zwick	Incertitude totale (k=2) en %
FE8000	0,7	0,95	0,0375	0,02475	8,1 ou 13.41
FE8004	0,7	0,95	0,0375	0,02475	8,1
1022FN24	2,1	2,5	0,06	0,069	6,2
1022FH24	2,1	2,5	0,06	0,069	6,2
LD0304	3,8	4,5	0,105	0,1245	3,3
LA0710	6,5	8	0,225	0,2175	4,3
1200MN18C	16	24	1,2	0,6	10,0
1700MN18C	60	80	3	2,1	9,1

I. SCHEMA DE PRINCIPE DE L'ÉQUIPEMENT BRABENDER® (LAMBOUR 2012A)



J. EVALUATION DE L'INCERTITUDE DU COMPTAGE DES DÉFAUTS PAR LA CAMERA DU DISPOSITIF BRABENDER®

Le contrôle des défauts sur les films de Polyéthylène est effectué par une caméra montée sur l'extrudeuse Brabender®, Les défauts sont comptés en continu suivant quatre niveaux qui dépendent de leur taille, Une moyenne du nombre de défauts relevés est effectuée toutes les deux minutes, puis ramené au m² en fonction de la vitesse de rotation des rouleaux de tirage.

Les 4 niveaux de taille de défauts sont les suivants (Lambour 2012a) :

Niveau de réglage	Taille des défauts mesurée
N1 = 150	S1 = 500µm - 750µm
N2 = 250	S2 = 750µm - 1000µm
N3 = 400	S3 = 1000µm - 2000µm
N4 = 600	S4 ≥ 2000µm

Le résultat du nombre de défauts moyen au m² pour un niveau, noté R, est fonction du nombre de défauts comptés, de la vitesse des rouleaux et de la largeur mesurée, Ces valeurs présentent des incertitudes que l'on retrouve dans le calcul de R et dont la formule est :

$$R = \frac{Nb}{(Vr \times L \times 2)} \quad (\text{VII.6})$$

Avec : Nb : le nombre de défauts comptés,

Vr : la vitesse de tirage des rouleaux (Vr = 3,5m/min),

L : la largeur du champ de vision de la caméra (L = 0,035m),

On multiplie par deux car il s'agit d'une moyenne des défauts comptés, toutes les deux minutes,

Or d'après la norme (AFNOR 1999, ENV 13005), le calcul d'incertitude type théorique pour R est donné par la formule suivante :

$$u^2(R) = \left[\frac{1}{(Vr \times L \times 2)} \right]^2 \times u^2(Nb) + \left[\frac{-Nb}{(2 \times L \times Vr^2)} \right]^2 \times u^2(Vr) + \left[\frac{-Nb}{(2 \times Vr \times L^2)} \right]^2 \times u^2(L) \quad (\text{VII.7})$$

D'autre part, l'expression de la dispersion, ou écart-type, est définie différemment suivant le type de loi qui s'applique en fonction de l'erreur, Pour rappel, leur expression est donnée dans le tableau suivant :

Lois	Ecart-type	Cas d'application
Normale	$u = \frac{a}{3}$	Tout type d'erreurs dépendantes d'un nombre important de paramètres, chacun étant de faible effet individuel, A utiliser en l'absence d'informations sur les phénomènes physiques engendrant ces erreurs,
Uniforme	$u = \frac{a}{\sqrt{3}}$	Résolution d'un appareil numérique, Hystérésis, Instrument vérifié conforme à une classe, Géométrie de machine, Dérive supposée d'un étalon,
Arcsinus	$u = \frac{a}{\sqrt{2}}$	Erreur variant entre deux extremums de façon sensiblement sinusoïdale, Température d'un local, Produit à faible inertie thermique,

Application pour un niveau S1 de défauts de 25 part/m², spécification client pour le grade LA0710 :

Ainsi le calcul d'erreur pour Nb est :

$$25 = \frac{Nb}{(3,5 \times 0,035 \times 2)} \quad (\text{VII.8})$$

d'où,
$$Nb = 25 \times (3,5 \times 0,035 \times 2) = 6,125 \quad (\text{VII.9})$$

Or, sur l'intervalle S1 de 500 à 750µm, 2 erreurs peuvent être commises aux bornes soit $\frac{2}{250} = 0,8\%$

Alors
$$a = \frac{0,8 \times 6,125}{100} = 0,049 \quad (\text{VII.10})$$

Donc d'après la loi normale :

$$u^2(Nb) = \left(\frac{0,049}{3} \right)^2 \approx 2,67 \times 10^{-4} \quad (\text{VII.11})$$

De même pour Vr, l'erreur possible est de 0,1 car la résolution de l'affichage est limitée à un chiffre après la virgule,

Donc d'après la loi uniforme qui s'applique dans ce cas :

$$u^2(Vr) = \left(\frac{0,1}{\sqrt{3}} \right)^2 \approx 3,33 \times 10^{-3} \quad (\text{VII.12})$$

Enfin pour L, l'erreur possible est de 0,001 car la documentation technique du constructeur indique que le diamètre du champ de vision de la caméra est de 0,035mm,

Donc d'après la loi normale :

$$u^2(L) = \left(\frac{0,001}{3} \right)^2 \approx 1,11 \times 10^{-7} \quad (\text{VII.13})$$

Au final :

$$u^2(R) \approx \left[\frac{1}{(3,5 \times 0,035 \times 2)} \right]^2 \times 2,67 \times 10^{-4} + \left[\frac{-6,125}{(2 \times 0,035 \times 3,5^2)} \right]^2 \times 3,33 \times 10^{-3} + \left[\frac{-6,125}{(2 \times 3,5 \times 0,035^2)} \right]^2 \times 1,11 \times 10^{-7}$$

$$u^2(R) \approx 4,45 \times 10^{-3} + 0,17 + 0,06 \approx 0,23 \quad (\text{VII.14})$$

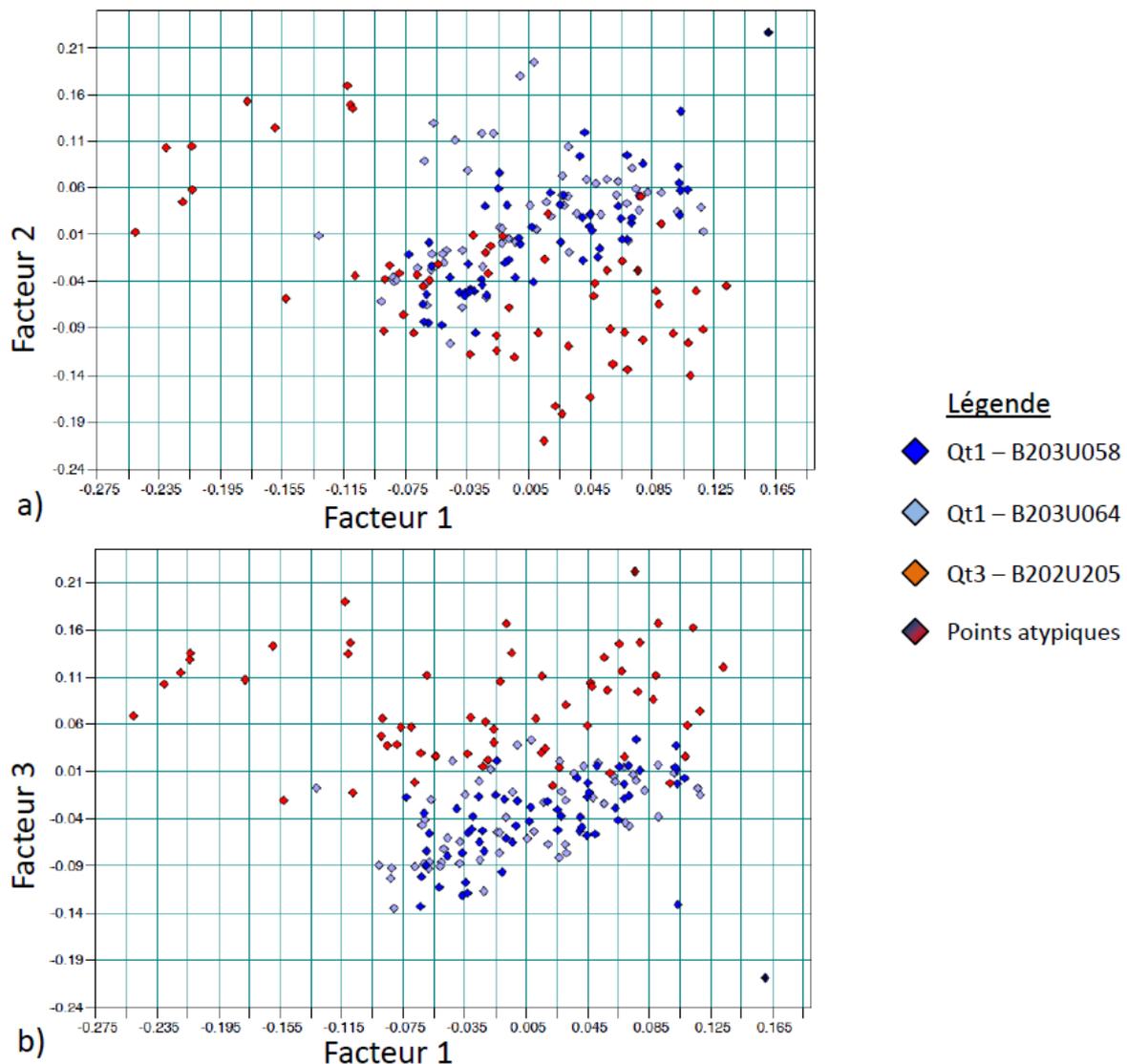
$$d'où \quad u(R) = \sqrt{u^2(R)} \approx \sqrt{0,23} \approx 0,48 \quad (\text{VII.15})$$

On multiplie enfin u(R) par un facteur trois pour obtenir un intervalle de confiance de 99,9%, donc l'incertitude pour S1 est de

$$\boxed{25 \pm 1.44} \quad (\text{VII.16})$$

K. APPROCHE GLOBALE ET STATISTIQUE DES DEFAUTS DE PRODUCTION DU PEBD

K.a. Représentations des scores ACP du grade LD0304 selon le facteur un pour la distinction des quartiles de défauts.



Grade LD0304

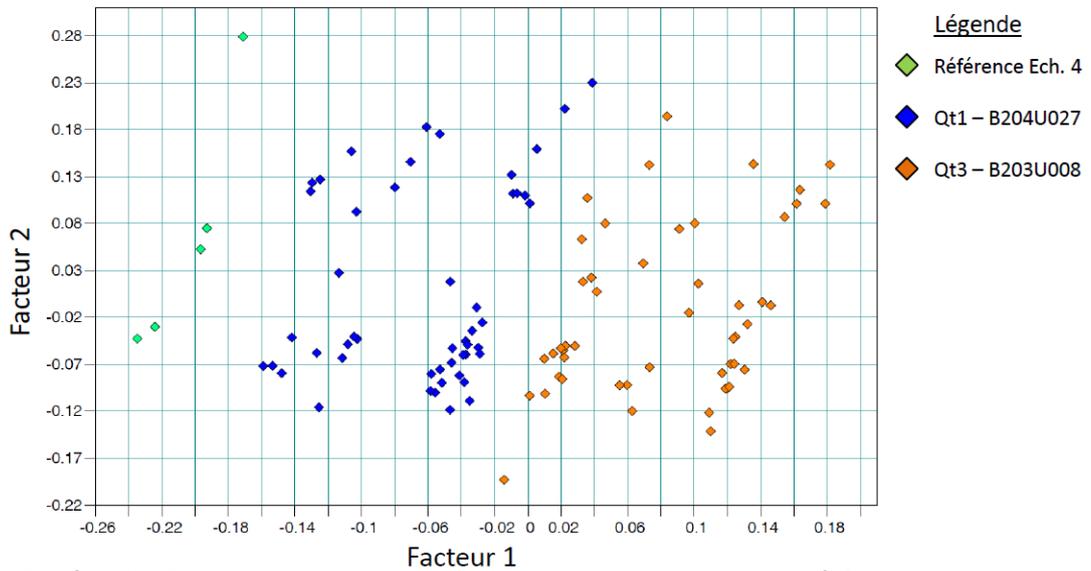
180 points

Prétraitement: Normalisation vectorielle (SNV)

Gamme spectrale: 1400-1520 cm^{-1}

Figure VII.1 : Graphiques des scores selon les facteurs (ou PC) : (a) PC2 vs PC1 et (b) PC3 vs PC1 pour les échantillons Qt1 (en bleu) et Qt3 (en rouge) du grade LD0304.

K.b. Distinction des quartiles de défauts pour différents grades par ACP



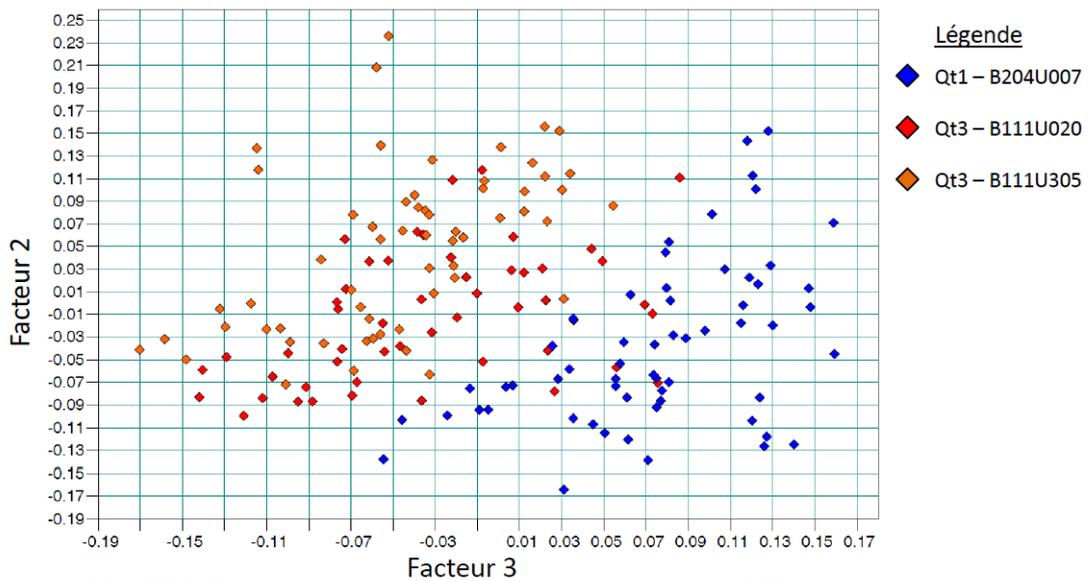
Grade 1022FH24

104 points

Prétraitement: Normalisation vectorielle (SNV)

Gamme spectrale: 1400-1520 cm⁻¹

Figure VII.2 : Graphique des scores selon les facteurs deux et un pour les échantillons Qt1 (en bleu), référence (en vert) et Qt3 (en orange) du grade 1022FH24.



Grade 1700MN18C

170 points

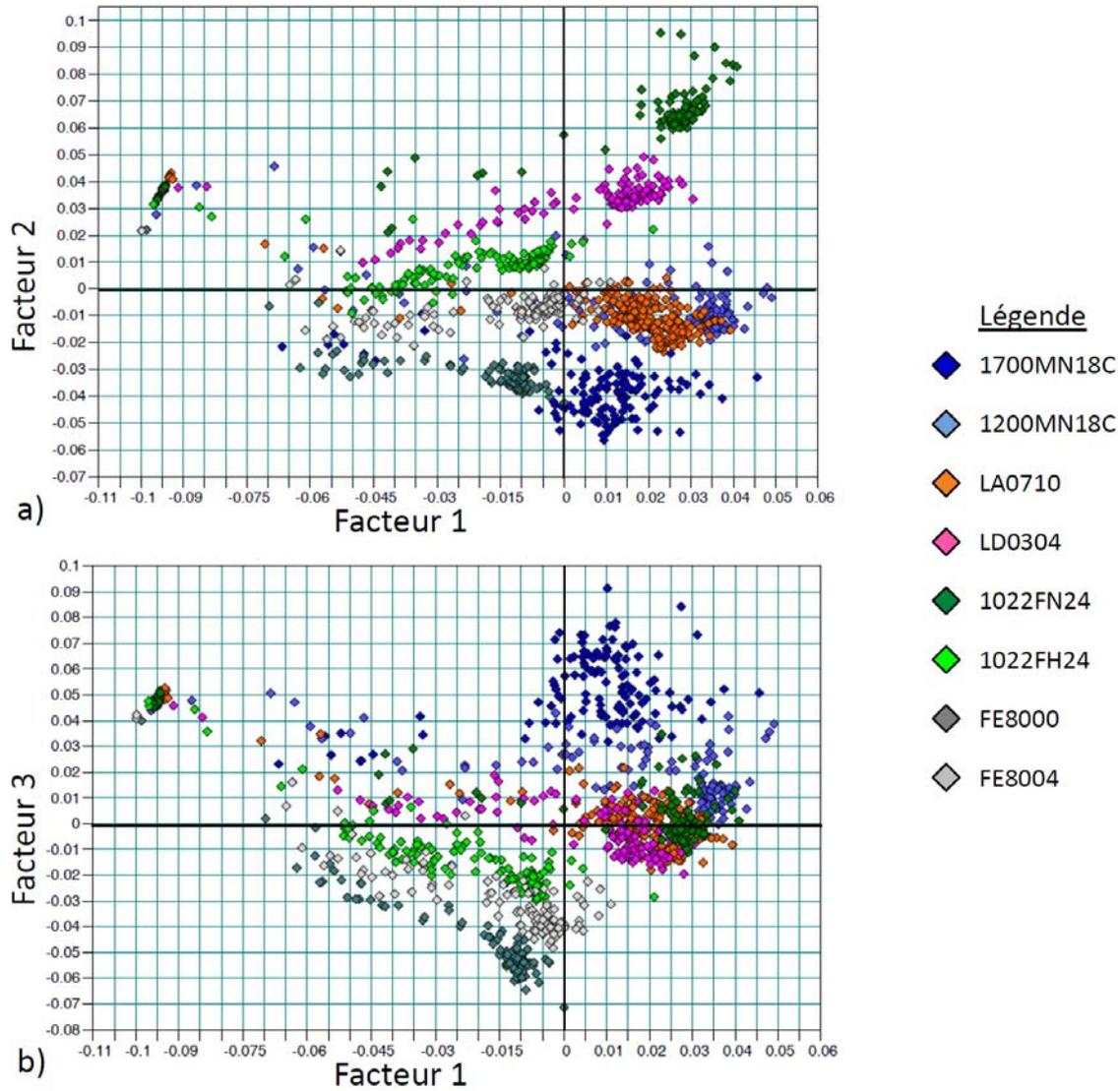
Prétraitement: Normalisation vectorielle (SNV)

Gamme spectrale: 1400-1520 cm⁻¹

Figure VII.3 : Graphique des scores selon les facteurs deux et trois pour les échantillons Qt1 (en bleu) et Qt3 (en rouge et orange) du grade 1700MN18C.

L. ETUDE DES DEFAUTS DE RELARGAGE

L.a. Représentations des scores ACP selon le facteur un pour la simulation des transitions.



Simulation des transitions

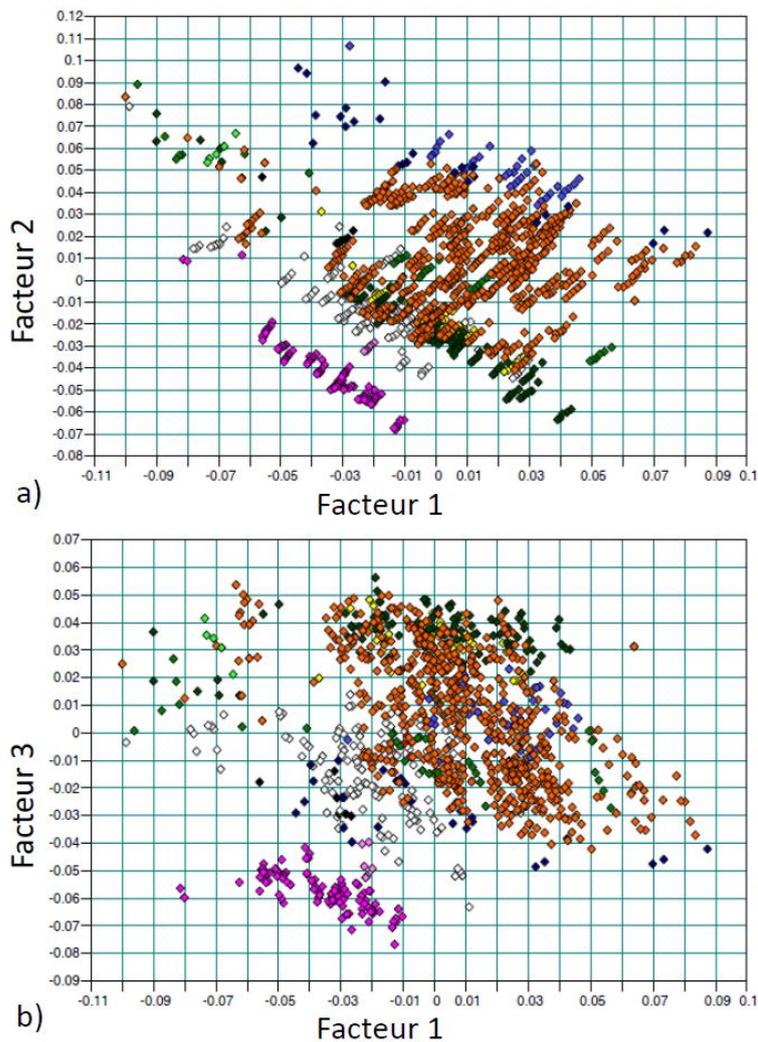
1067 points

Prétraitement: aucun

Gamme spectrale: 1400-1500 cm^{-1}

Figure VII.4 : Graphiques des scores selon les facteurs (ou PC) : (a) PC2 vs PC1, (b) PC3 vs PC1 pour tous les échantillons de la simulation des transitions.

L.b. Autres représentations des scores ACP pour la transition LD0304-LA0710.



Transition LD0304-LA0710 (15/03/11) 1153 points
Prétraitement: aucun Gamme spectrale: 1400-1500 cm⁻¹

Figure VII.5 : Graphiques des scores selon les facteurs (ou PC) : (a) PC2 vs PC et (b) PC3 vs PC1 lors de la transition LD0304-LA0710 du 15 mars 2011.

M. METHODE DE CONTROLE INTERNE DES GELS RETICULES

Le test développé par Lambour (Lambour 2009) consiste à observer à l'aide de la binoculaire l'aspect d'un défaut de type gel après une étape de mise en forme. En effet, rappelons que les défauts non réticulés, encore appelés gels, sont transformables à chaud et sont translucides (par exemple le relargage) alors que les défauts réticulés ne sont pas transformables à chaud et présentent des nodules très visibles à la binoculaire, et plus particulièrement en lumière polarisée. C'est pourquoi l'usage de verres polariseurs a été introduit au test à compter de 2011.

Ainsi, après avoir repéré le défaut sur le film, il est découpé et placé entre deux lamelles de verres. Ces lamelles sont introduites entre les plaques chauffantes de la presse, préalablement chauffées à la température de 200 °C puis l'ensemble est serré légèrement, sans pression. Au bout de 2 minutes, les lames sont retirées et laissées à refroidir à température ambiante.

L'observation en lumière polarisée par la binoculaire est effectuée pour révéler le résultat, en champ sombre. Si le défaut a disparu dans la matrice alors il s'agit d'un défaut non réticulé ; en revanche, s'il se désagrège en de petits nodules comme ceux présentés aux figures I.33 et IV.33, la réticulation est avérée.

Ces nodules sont révélateurs de particules ayant formées un réseau tridimensionnel dont les propriétés optiques ont été modifiées. En lumière polarisée et en champ sombre, les zones réticulés aux formes et arêtes vives et de couleur claire correspondent aux parties cristallines du polymère. A l'inverse, les zones les plus sombres correspondent à la phase amorphe (ISO commitee 2000).

Ce test est également utilisé pour l'étude des défauts d'oxydation, la coloration que présentent les nodules est alors synonyme d'oxydation.

L'inconvénient de ce test est l'emprisonnement du défaut entre les lamelles de verre, ce qui empêche une bonne analyse spectroscopique ensuite ; en revanche, l'introduction des verres polariseurs a permis de rendre cette méthode de contrôle interne plus fiable et réalisable par la totalité des techniciens du laboratoire de Carling.

N. EXTRAIT DU RAPPORT DE STAGE-INGENIEUR DE MARIE VEITMANN SUR L'ETUDE DES DEFATS D'OXYDATION

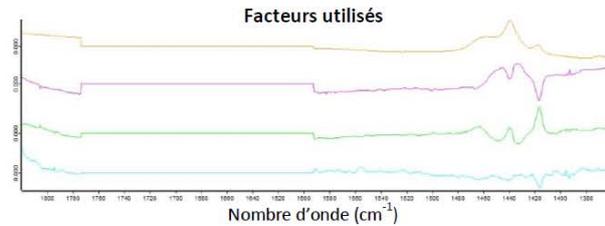
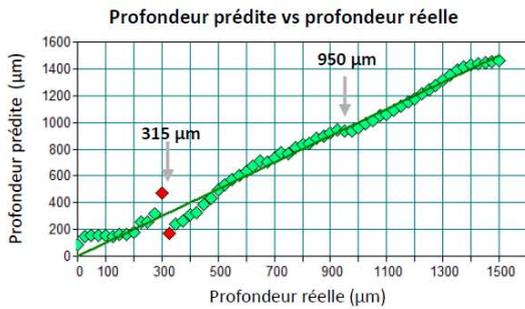
PREDICTION DU TEMPS D'OXYDATION -GRADE LD0304-

Echantillons utilisés: (lot B812S015)

Lot 5 disques oxydés (x 3 spectres)

Cartographie sur tranche (galette 492h étuve)

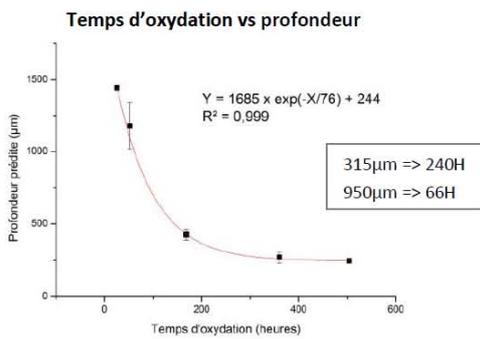
1^{er} étape : Prédiction de la profondeur



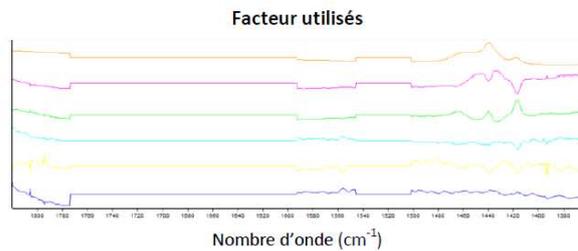
Information sur le modèle

Zone spectrale	Rang	R ²	RMSECV
1820-1774 cm ⁻¹	4	98,43	55,2
1592-1363 cm ⁻¹			

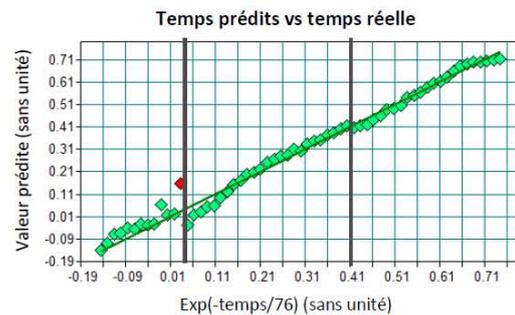
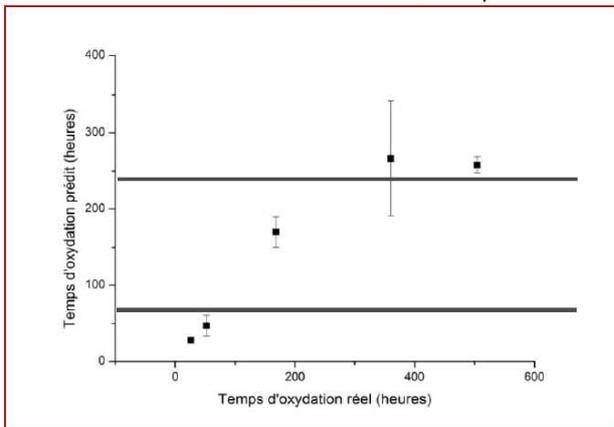
2^{ème} étape : Relation temps vs profondeur



3^{ème} étape : Prédiction du temps d'oxydation



Validation du modèle avec les disques



Information sur le modèle

Zone spectrale	Rang	R ²	RMSECV
1820-1774 cm ⁻¹	6	98,7	0,0298
1592-1546 cm ⁻¹			
1500-1363 cm ⁻¹			

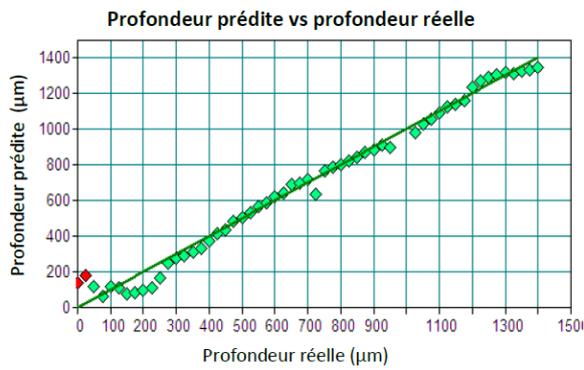
PREDICTION DU TEMPS D'OXYDATION -GRADE 1700MN18C-

Echantillons utilisés : (lot B909U035)

Lot 5 disques oxydés (x 3 spectres)

Cartographie sur tranche (galette 492h étuve)

1^{er} étape : Prédiction de la profondeur

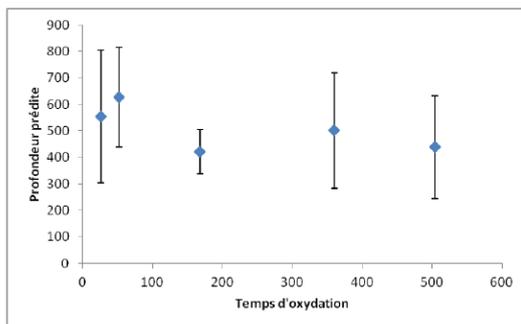


Information sur le modèle

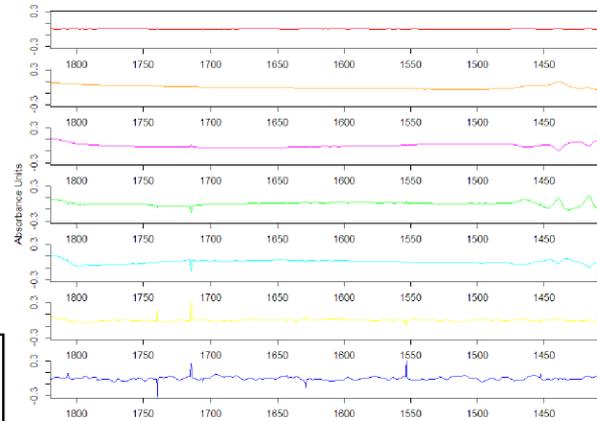
Zone spectrale	Rang	R ²	RMSECV
1409 cm ⁻¹	6	98,63	48,5
1820 cm ⁻¹			

2^{ème} étape : Relation temps vs profondeur

Temps d'oxydation vs profondeur



Facteurs utilisés



3^{ème} étape : Impossible

O. ÉTUDE DE LA DECOMPOSITION INDUSTRIELLE DU PEBD

Cette étude est une extension du travail de recherche sur les défauts d'oxydation. Elle a pu être menée suite à l'accident industriel survenu le 10 octobre 2012 à 5 h 11. Il s'agit de la décomposition industrielle du PEBD, accident majeur mais heureusement rare, dont les causes n'ont pu être établies avec exactitude et les conséquences limitées par le bon fonctionnement des sécurités. Cet emballement de la réaction est survenu durant une phase de redémarrage de la ligne de production après un arrêt prolongé de plusieurs semaines. Plusieurs anomalies ont été relevées, sans toutefois être déterminantes lors d'une décomposition. Au sein des mélanges réactionnels d'amorceurs de réaction, une des premières hypothèses émises, fut la présence d'hydroperoxydes mais leurs concentrations ont été mesurées et ne dépassaient pas les seuils limites. L'analyse par spectroscopie Raman de ces mélanges serait à envisager.

Il s'agit d'une extension du travail de recherche sur l'oxydation du PEBD car un phénomène d'oxydation s'est produit durant cette phase de démarrage. Habituellement, le démarrage s'accompagne d'une crise de défauts où se mélangent toutes sortes d'impuretés, de défauts réticulés et oxydés (points noirs) et autres mélanges de grades. Lors de ce démarrage, cette étape a été suivie de la production de plusieurs tonnes de PEBD légèrement oxydés et présentant une coloration verte, qui a pu être révélée, a posteriori, par lampe fluorescente. Les analyses de ces granulés plusieurs jours après, par spectroscopie Raman et par spectrofluorométrie n'ont plus révélées de fluorescence, celle-ci ayant disparue finalement des granulés. En effet, il s'agit d'un phénomène transitoire qu'il aurait été nécessaire d'étudier très rapidement après l'accident. En revanche, l'analyse du polymère extrait de la filière de l'extrudeuse de production a révélée une oxydation sévère du polymère. Nous avons procédé enfin à des analyses par spectroscopie infrarouge, présentées à la Figure VII.6.

Cette comparaison de spectres infrarouges illustre les phénomènes qui ont affectés la production avant et après cette phase d'arrêt prolongé de la ligne. Ainsi, la Figure VII.6a montre qu'avant l'arrêt, une crise de défauts réticulés s'est produite, par l'absence du pic à 731 cm^{-1} , corrélés à un niveau de défauts S3 relevé par le contrôle laboratoire à 24 part/m^2 et le test de refusion. Peu d'explications de ce phénomène anormal ont pu être apportées et le caractère ponctuel n'a pas alarmé le personnel de l'unité de production. Quelques heures plus tard, la ligne de production s'arrêtait normalement pour une période de quinze jours durant laquelle les capacités de la ligne emprisonnent du polymère pouvant se dégrader sous l'effet de la chaleur (inertie des capacités) et l'attaque potentielle de l'oxygène et des produits de décomposition des peroxydes. En effet, il s'avère que lors du redémarrage à

plusieurs reprises, suite à des problèmes liés au procédé, plusieurs tonnes de PEBD furent produites et présentaient une oxydation diffuse donnant aux granulés, une couleur verte.

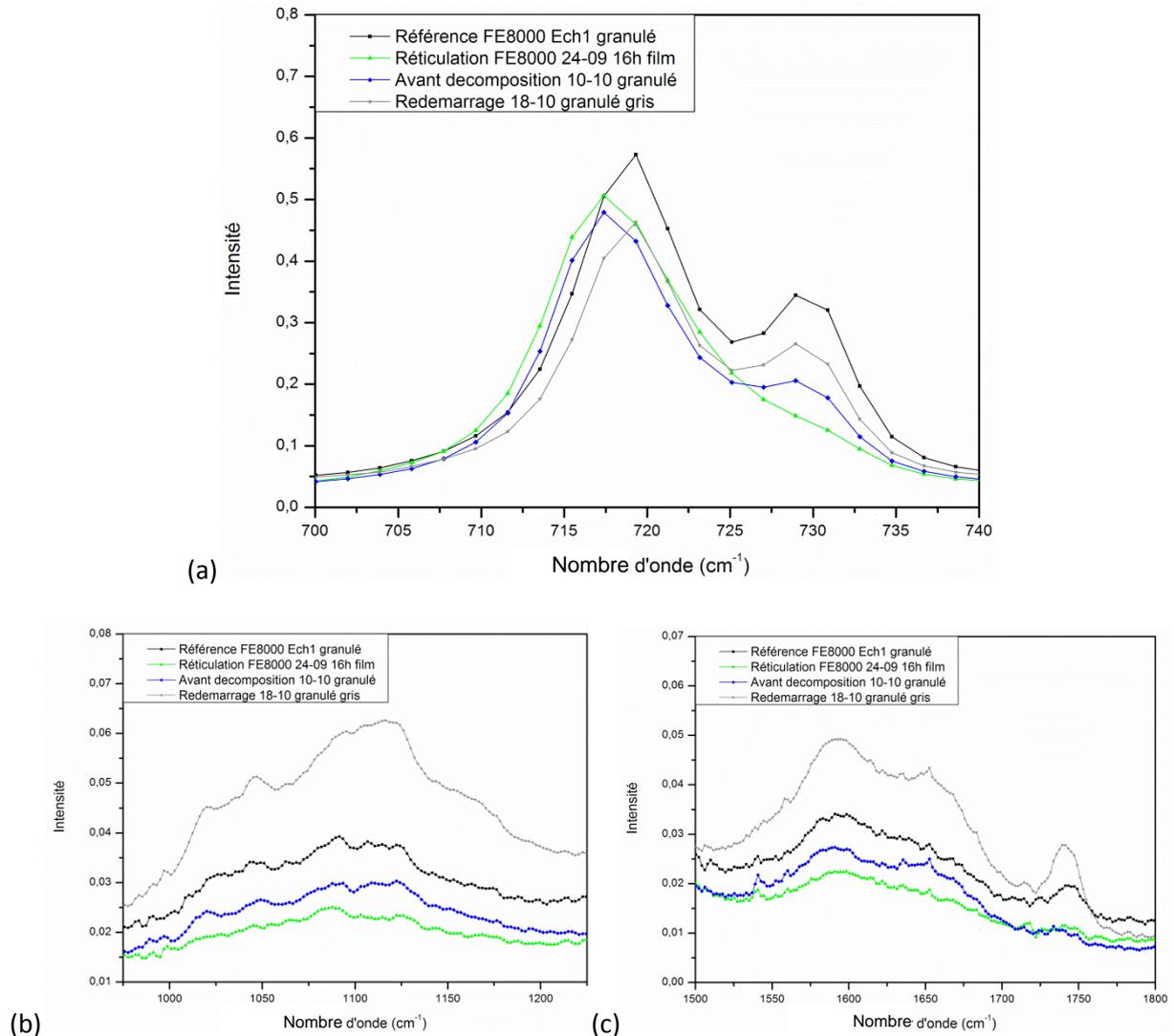
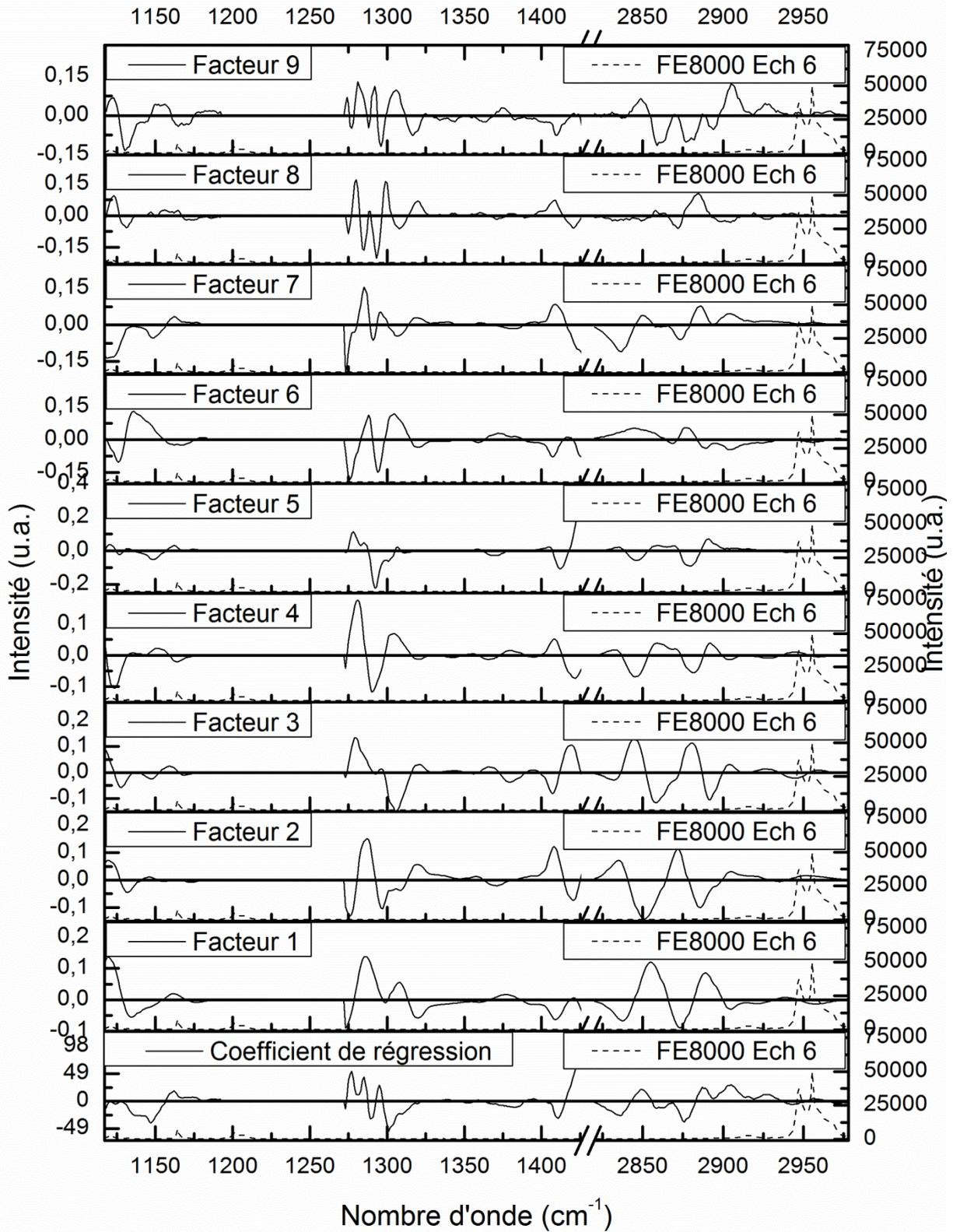


Figure VII.6 : Comparaison des signatures infrarouges sur trois zones spectrales de granulés de référence, avant décomposition et au redémarrage de la ligne et d'un défaut réticulé sur film.

Les spectres infrarouges illustrent en majorité le caractère réticulé des granulés avant décomposition et lors du redémarrage le 18/10 (pics gaussiens vers 1100 et 1600 cm^{-1}), l'oxydation n'étant pas anormale (pics lorentziens vers 1750 cm^{-1}) et équivalente à deux heures d'oxydation de laboratoire, telle que nous l'avons étudiée dans ce mémoire de thèse.

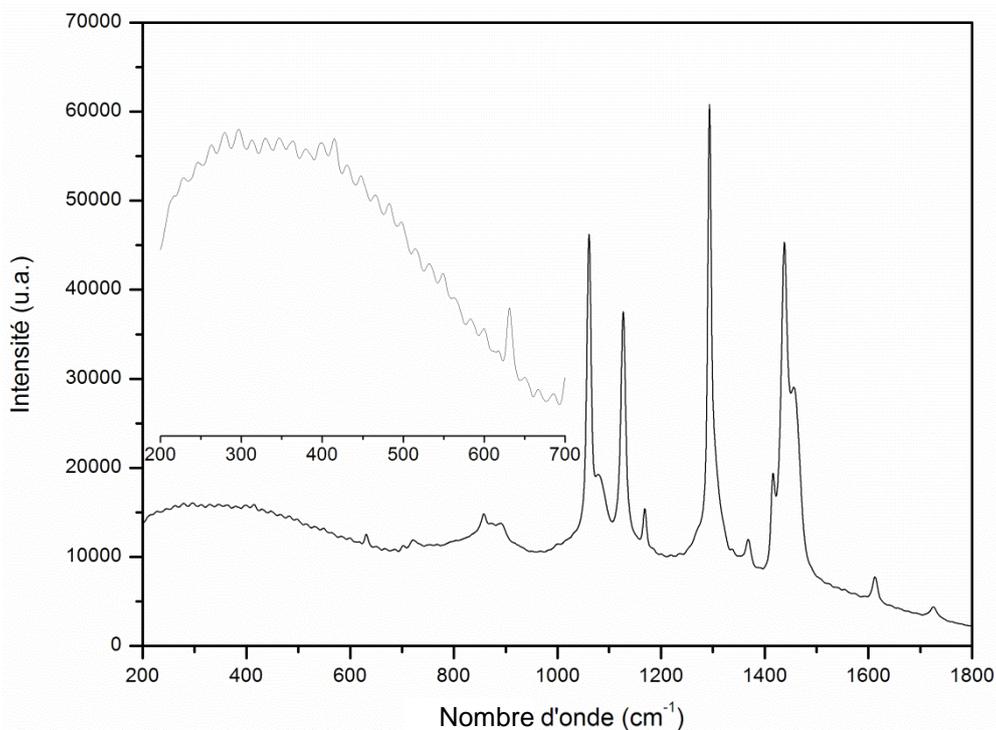
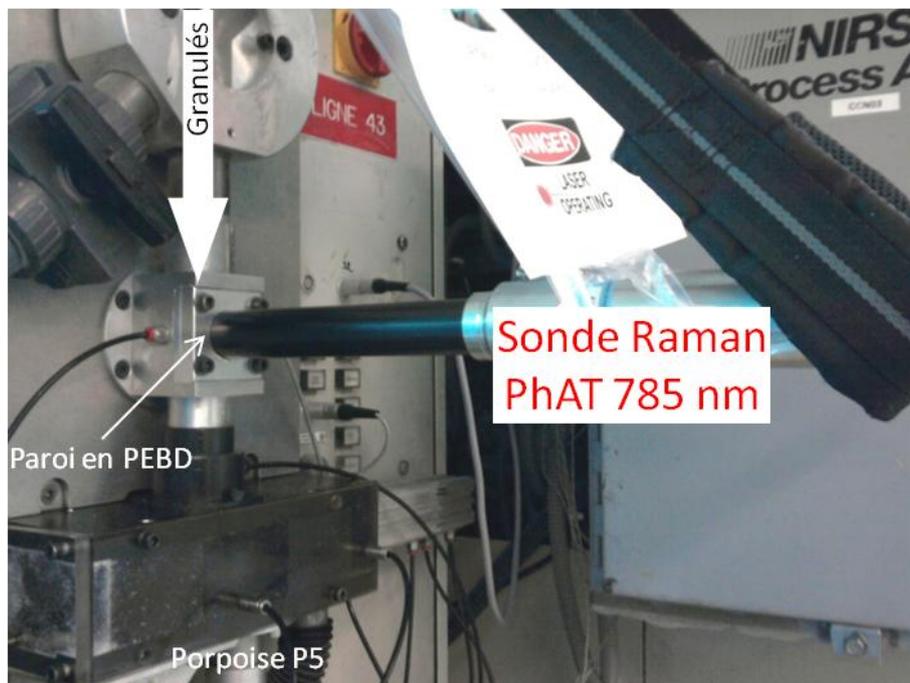
Ces investigations permettent facilement d'imaginer que l'installation d'un spectromètre Raman en ligne, associée à des modèles chimiométriques d'analyse des défauts d'oxydation aurait très certainement permis d'éviter cet accident dont les conséquences ne furent que matérielles et financières. Cette perspective finale a fait l'objet, comme nous venons de le voir, de quelques investigations qui permettent de montrer le potentiel de la technique Raman pour ce genre de contrôle de production mais mériterait de plus amples recherches.

P. FACTEURS DU MODELE DE PREDICTION DU HAZE



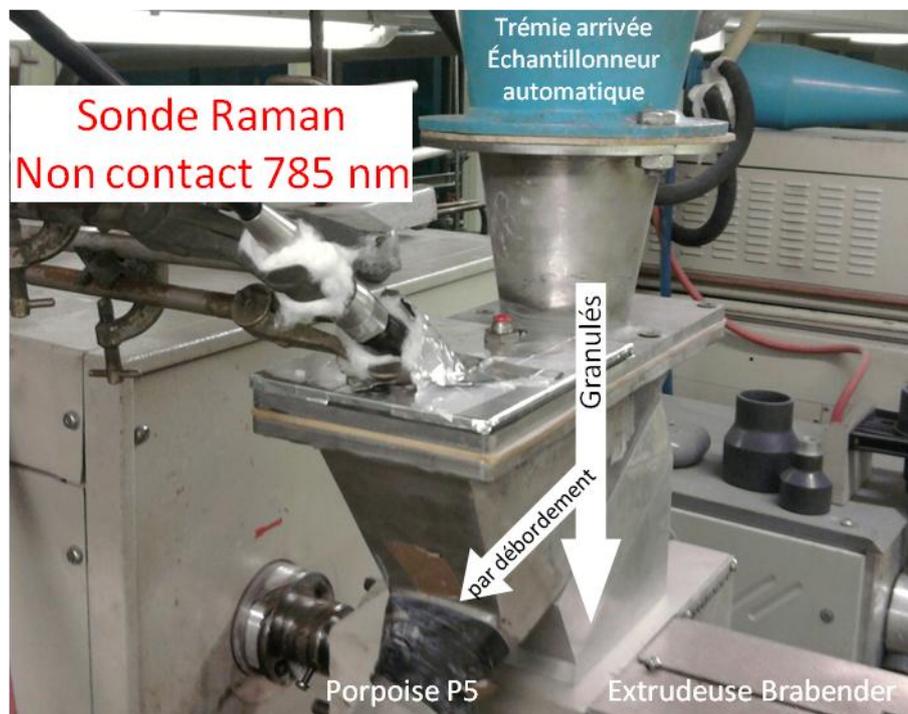
Q. MONTAGES EN LIGNE DE SPECTROSCOPIE RAMAN

Le montage en mars 2011 est représenté ci-dessous ainsi qu'un exemple de spectre Raman obtenu.



Ce montage engendre des interférences sur les spectres, dues à la paroi en PEBD entre les granulés et la sonde. De plus, l'échantillonnage n'est pas continu, c'est pourquoi un nouveau

montage a été envisagée, ci-après, pour les campagnes de mesures à partir de novembre 2011.

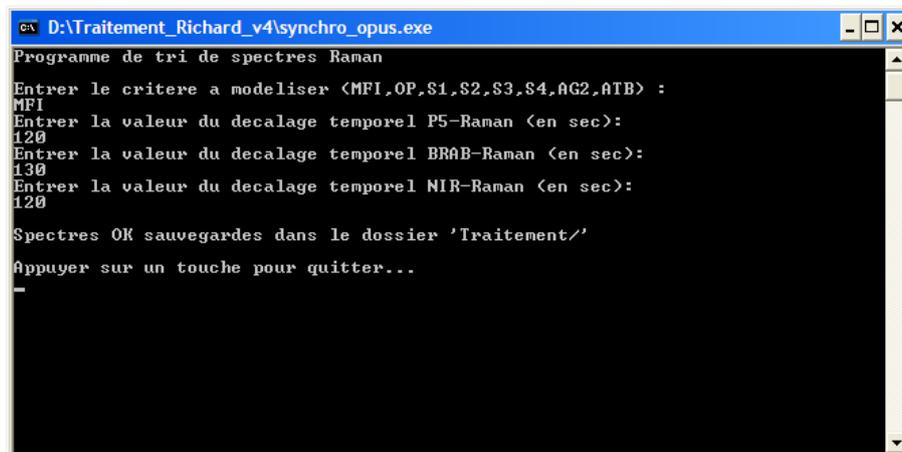


Ce montage a l'avantage de faire l'analyse à 100 mm de distance des granulés se trouvant dans la zone de débordement de la trémie de l'extrudeuse vers l'analyseur P5. L'échantillonnage est suffisamment continu par l'arrivée régulière de granulés de l'échantillonneur SEISCOR. En revanche, l'encrassement de la sonde non-contact fut un phénomène constaté lors de certaines campagnes de mesures, lié à la production anormalement élevée de poussières de PEBD par le procédé de fabrication et le convoyage pneumatique des granulés. Cette version du montage en trémie a été amélioré ensuite pour une plus grande stabilité et une meilleure focalisation du spot Raman.

R. OUTILS INFORMATIQUES POUR LE TRAITEMENT DES DONNEES

Des outils informatiques ont été développés spécifiquement pour ces travaux de thèse afin de traiter les données spectroscopiques et les comparer aux autres données du contrôle continu. Pour faire le lien avec le procédé de fabrication, un outil de suivi de des paramètres de production du PEBD a aussi été développé.

Nous représentons ci-dessous la fenêtre du programme informatique qui a été mis au point, en langage C++, ainsi qu'un extrait des lignes de code, pour convertir les fichiers, trier les spectres non exploitables (par manque de granulés en trémie) et synchroniser les valeurs entre les appareils du contrôle en ligne et la spectroscopie Raman.



```
D:\Traitement_Richard_v4\synchro_opus.exe
Programme de tri de spectres Raman
Entrez le critere a modeliser <MFI,OP,S1,S2,S3,S4,AG2,ATB> :
MFI
Entrez la valeur du decalage temporel P5-Raman <en sec>:
120
Entrez la valeur du decalage temporel BRAB-Raman <en sec>:
130
Entrez la valeur du decalage temporel NIR-Raman <en sec>:
120
Spectres OK sauvegardes dans le dossier 'Traitement/'
Appuyer sur un touche pour quitter...
-
```

```

//change .csv en .txt + tri par " (bon spectre)
DIR * rep = opendir(".");
if (rep != NULL)
{
    struct dirent * ent;

    while ((ent = readdir (rep)) != NULL)
    {
        fichier = ent->d_name;
        if(strstr (fichier,"csv"))
        {
            //fp = fopen(fichier,"r"); //ouverture fichier texte
            //car = fgetc(fp);
            //if(fgetc(fp) == '')
            {
                char** nom;
                nom=split(fichier,".",0);
                strcat(nom[0],".txt");
                rename(fichier,nom[0]);
            }
            //fclose(fp);
        }
    }
}
closedir (rep);

//traitement fichier texte
DIR * rep2 = opendir (".");
if (rep2 != NULL)
{
    struct dirent * ent2;

    while ((ent2 = readdir (rep2)) != NULL)
    {
        spectre = ent2->d_name;
        if(strstr (spectre,"txt"))
        {
            fp = fopen(spectre,"r"); //ouverture fichier texte
            i=0;
            while(!feof(fp)) //jusqu'à la fin du fichier
            {
                fscanf(fp,"%f\n", "%f\n", &abs, &ord); //lecture fichier texte
                wavenumber[i] = abs; //nombre d'onde
                intensity[i]= ord; //intensité
                maxi=i; //compte le nombre de point
                i++;
            }
            fclose(fp); //fermeture fichier texte

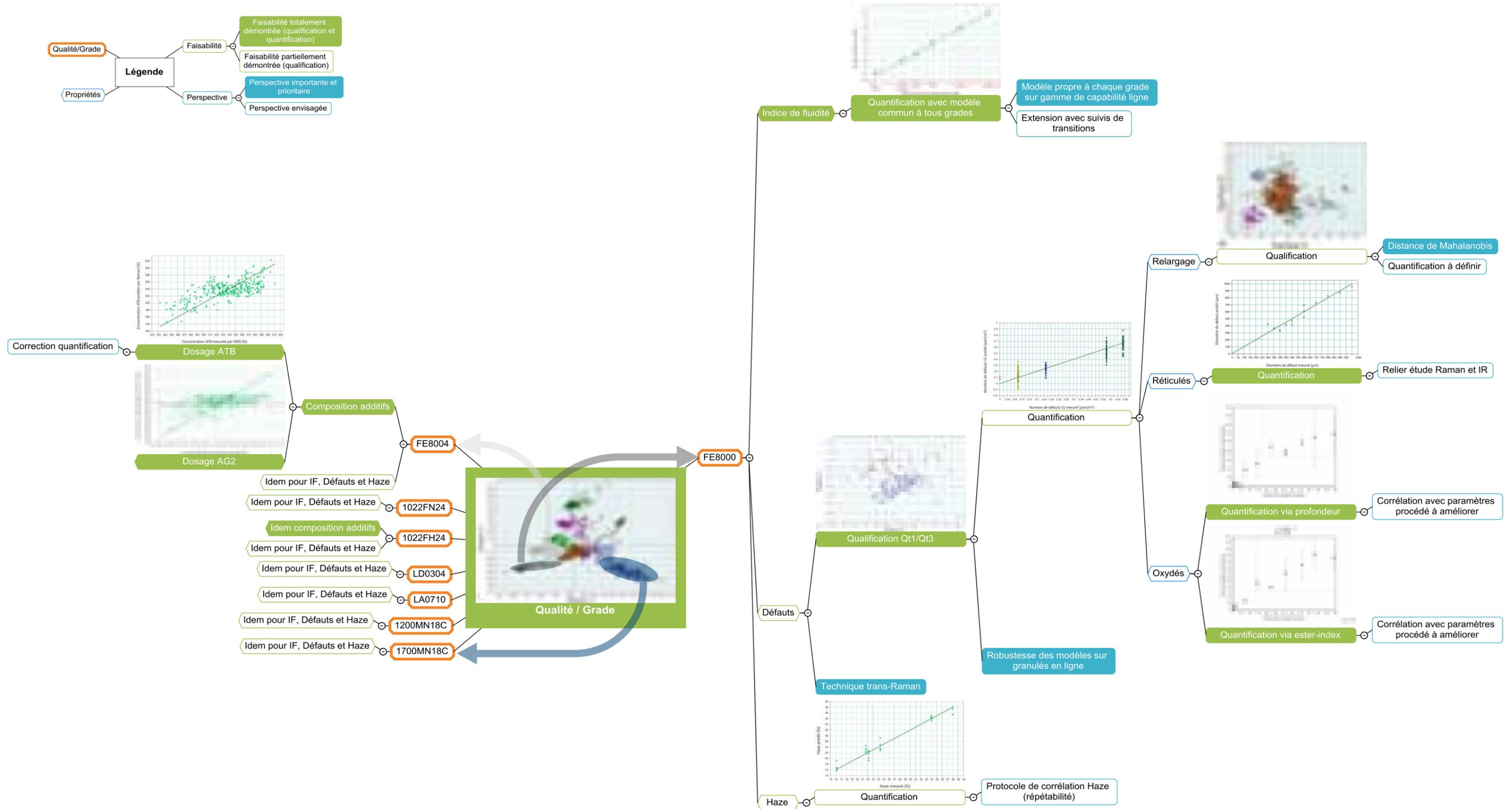
            //recherche des index
            i=0;
            while(wavenumber[i++] > 1295) //borne "inferieure" a 1295 cm-1 (ordre decroissant)
                index_inf = i;
            i=0;
        }
    }
}

```

D'autre part, dans cette démarche de suivi en ligne et de compréhension des phénomènes observés dans ces travaux de thèse, un module de suivi des paramètres du procédé de Carling a été développé via PI Process Book et Excel. Son usage a permis de détecter les moments atypiques de production et d'effectuer les prélèvements nécessaires. De manière similaire, il a permis après coup de faire une étude comparative de ces paramètres pour expliquer les observations que nous avons pu formuler par spectroscopie Raman (en particulier lors de l'étude en ligne de la transition LD0304-LA0710 du 15 mars 2011 (cf. chapitre IV).

STRICTEMENT CONFIDENTIEL

S. DE L'ETUDE DE FAISABILITE AU SYSTEME-EXPERT...



Contrôle avancé de production de polyéthylène par spectroscopie Raman

Résumé : Depuis sa découverte en 1933, le polyéthylène a connu un essor industriel mondial important. Aujourd'hui, le Polyéthylène Basse Densité (PEBD) souffre d'une grande concurrence avec de nombreux polymères. Ainsi, pour conserver ses marchés et répondre exactement aux besoins des clients, des contrôles de laboratoire de plus en plus précis et de nouvelle génération doivent être envisagés dans les usines de production pour obtenir un produit de la meilleure qualité possible. Ce travail de thèse s'inscrit dans cette optique en faisant le choix de la spectroscopie Raman car, cette technique très performante, d'analyse qualitative et quantitative, est non-destructive et peut s'intégrer parfaitement dans l'industrie. L'usage des statistiques et de la chimiométrie se révèlent indispensable pour mener à bien ce projet.

Dans un premier temps, une étude exploratoire par spectroscopie Raman des différents grades produits par l'usine Total à Carling, avec l'attribution précise des pics du PEBD, la signature des divers réactifs ainsi que le comportement thermique du polymère nous permet une approche microstructurale du problème. Les résultats sont corrélés par Analyse Enthalpique Différentielle (AED) ainsi que par Diffraction des Rayons X (DRX). Ainsi, l'attribution des bandes de vibration en flexion des liaisons CH_2 s'explique d'un point de vue mécanique et diffère d'un grade à l'autre permettant ainsi leur distinction par spectroscopie Raman.

Par ailleurs, au-delà de la mesure de l'indice de Fluidité (IF), du Haze et du dosage des additifs par spectroscopie Raman, les résultats de cette étude montrent qu'il est possible de déterminer et de quantifier la plupart des défauts de production (de type gels, réticulation et oxydation). Des conséquences sur les propriétés applicatives sont mises en évidence et des causes au niveau du procédé de fabrication ont également été recherchées.

L'ensemble des résultats de cette thèse trouve son application dans le développement d'un démonstrateur at-line, lequel permet de valoriser ces travaux en démontrant la faisabilité de la technique Raman pour un contrôle avancé de la production du PEBD.

Mots-clés : Polyéthylène, spectroscopie Raman, AED, DRX, défauts de production, chimiométrie, démonstrateur

On-line control of polyethylene production by Raman spectroscopy

Abstract: Since its discovery in 1933, polyethylene has known an important global industrial development. Today, Low Density Polyethylene (LDPE) suffers from high competition with many polymers. In order to preserve its market shares and meet the exact needs of the customers, more and more precise new generation laboratory controls must be considered in production plants to obtain a product with the best possible quality. This thesis work fits into this context by choosing the Raman spectroscopy, a successful technique of qualitative and quantitative analysis that is non-destructive and can be perfectly integrated into an industrial plant. The use of statistics and chemometrics are necessary in order to successfully implement this project.

First, an exploratory study by Raman spectroscopy of the various grades produced by Total Carling, with the precise identification of LDPE peaks, the signature of the various reactives, as well as the thermal behavior of the polymer allows us a microstructural approach of the problem. The results are correlated by Differential Scanning Calorimetry (DSC) as well as by X-ray Diffraction (XRD). Thus the attribution of CH_2 bending vibration bands is comprehensible from a mechanical point of view and differs from one grade to another, allowing their differentiation by Raman spectroscopy.

Beyond the measurement of Melt Flow Index (MFI), Haze and additives concentration, the results of this study show that it is possible to determine and to quantify most of the production flaws (gels, cross-linking, and oxidation types). Consequences on the applicative properties are estimated and causes from within manufacturing process were also investigated.

All the results of this thesis find their application in the development of an at-line demonstrator, which allows highlighting these works by demonstrating the feasibility of the Raman technique for an advanced control of the LDPE production.

Keywords: Polyethylene, Raman spectroscopy, DSC, XRD, production flaws, chemometrics, demonstrator.