

Modélisation de la Dégradation et Prédiction de la Durée de Vie de Canalisations en Polyéthylène Exposées aux Désinfectants Chlorés

Stage de Master 2 Recherche

Spécialité : Mécanique des Matériaux pour l'Ingénierie et l'Intégrité des
Structures (MAGIS)

Réalisé par :

Benmalk Achraf

Encadré par :

Xavier COLIN (Arts et Métiers – Laboratoire PIMM)

Juan-Pablo MARQUEZ-COSTA (Arts et Métiers – Laboratoire PIMM)

Résumé

Ce stage avait pour objectif d'évaluer la pertinence d'un modèle cinétique de dégradation existant, développé pour le système PE80/DOC, dans le contexte industriel d'un grade PE100 exposé à l'hypochlorite de sodium (HOCl). Pour ce faire, le modèle a été implémenté numériquement en Python, validé par rapport aux données de la littérature, puis confronté aux résultats de caractérisations expérimentales, menées au laboratoire sur des films vieillis fournis par SUEZ. L'implémentation numérique s'est avérée fonctionnelle et capable de reproduire avec une bonne fidélité les résultats de référence, validant ainsi notre outil de simulation. La confrontation avec les données de vieillissement en eau pure a permis de confirmer que le modèle, avec ses paramètres de transport d'origine, capture correctement la cinétique de perte physique d'antioxydant. Pour le vieillissement en eau de Javel, une approche exploratoire utilisant une concentration "DOC effective" a montré que le modèle pouvait simuler qualitativement l'accélération de la dégradation. Cependant, les écarts quantitatifs et le comportement non-monotone de l'indice carbonyle expérimental soulignent les limites de cette analogie et la nécessité de développer un schéma cinétique spécifique à l'HOCl. Enfin, l'analyse des propriétés mécaniques a mis en évidence une corrélation expérimentale directe et très nette entre la dégradation chimique (chute de l'OIT) et la fragilisation du matériau (chute de l'allongement à la rupture). Ce résultat clé valide qualitativement l'hypothèse fondamentale du couplage mécano-chimique sur laquelle repose le modèle et ouvre des perspectives prometteuses pour la prédiction de durée de vie.

Abstract

This internship aimed to assess the relevance of an existing kinetic degradation model, originally developed for the PE80/DOC system, in the industrial context of a PE100 grade exposed to sodium hypochlorite (HOCl). To achieve this, the model was numerically implemented in Python, validated against literature data, and then confronted with experimental characterization results, carried out in the laboratory on aged films provided by SUEZ. The numerical implementation proved to be functional and capable of faithfully reproducing the reference results, thereby validating our simulation tool. The confrontation with aging data in pure water confirmed that the model, with its original transport parameters, correctly captures the kinetics of physical antioxidant loss. For bleach aging, an exploratory approach using an "effective DOC" concentration showed that the model could qualitatively simulate accelerated degradation. However, quantitative discrepancies and the non-monotonic behavior of the experimental carbonyl index highlight the limitations of this analogy and the need to develop a specific kinetic scheme for HOCl. Finally, the analysis of mechanical properties revealed a direct and clear experimental correlation between chemical degradation (OIT drop) and material embrittlement (drop in elongation at break). This key result qualitatively validates the fundamental hypothesis of the chemo-mechanical coupling on which the model is based and opens promising prospects for lifetime prediction.

Table des matières

Résumé	1
Abstract	2
1 Introduction : Motivation de l'étude	1
2 Étude Bibliographique du Problème	2
2.1 Résultats Acquis : Mécanismes et Modèles de Dégradation	2
2.1.1 Rupture Différée des Polyéthylènes sous Contrainte	2
2.1.2 Le Modèle Cinétique Multi-Niveaux de Colin et al.	3
2.1.3 Modèles Chemo-Mécaniques pour l'Eau de Javel	6
2.2 Points Durs et Piste de Recherche	6
2.2.1 Les Verrous Scientifiques	6
2.2.2 Piste de Recherche et Objectifs du Stage	6
3 Démarche Scientifique et Outils Numériques	8
3.1 Formalisation Mathématique du Modèle	8
3.1.1 Système d'Équations de Réaction-Diffusion	8
3.1.2 Description du Problème Physique et Conditions aux Limites (CL)	9
3.2 Implémentation et Résolution Numérique	9
3.2.1 Discrétisation Spatiale : la Méthode des Lignes	9
3.2.2 Intégration Temporelle et Gestion de la Raideur	10
3.2.3 Calcul des Grandeur d'Intérêt	12
3.3 Matériaux et Méthodes Expérimentales	12
3.3.1 Matériau et Préparation des Échantillons	12
3.3.2 Conditions de Vieillissement	13
3.3.3 Techniques de Caractérisation	13
3.4 Stratégie de Confrontation Modèle/Expérience	14
4 Résultats et Analyses	16
4.1 Stratégie de Modélisation et Paramètres de Simulation	16
4.1.1 Paramètres du Système de Référence (Validation)	16

4.2	Analyse des Profils de Concentration Simulés (Résultats Préliminaires)	17
4.3	Validation du Modèle Numérique par Confrontation à la Littérature	18
4.3.1	Validation des Profils d'OIT (Réf. Figure 3, Colin et al. 2009)	18
4.3.2	Validation des Profils de Carbonyles et d'OIT (Réf. Figure 4, Colin et al. 2009)	18
4.4	Confrontation avec les Données SUEZ (Films PE100)	19
4.4.1	Vieillissement en Eau Pure (H_2O) : Cinétique de Perte Physique	19
4.4.2	Vieillissement en Eau de Javel (HOCl) : Dégradation Chimique Accélérée	20
4.4.3	Impact sur les Propriétés Mécaniques : Vers une Prédiction de Durée de Vie	22
5	Conclusions et Perspectives	24
	Bibliographie	26

Table des figures

2.1	Régimes de rupture du PE	2
2.2	Micrographie d'une fissure fragile initiée en paroi interne d'un tuyau PE après exposition au DOC. Adapté de Yu et al. [8].	3
2.3	Accumulation de produits chlorés ([PCl]) en fonction du temps d'exposition dans une solution de dioxyde de chlore, illustrant la réaction de greffage du désinfectant. Adapté de Colin et al. [2].	3
2.4	Formation de produits carbonylés ([CO]), signature de l'oxydation de la matrice, dans un film de PE exposé au dioxyde de chlore. Adapté de Colin et al. [2].	4
2.5	Illustration de la transition ductile-fragile : chute de l'allongement à la rupture (ε_r) lorsque la masse molaire (M_w) passe en dessous d'un seuil critique. Adapté de Fayolle et al. [5].	5
2.6	Simulation de courbes contrainte-durée de vie pour du PEHD, montrant l'accélération de la rupture en présence d'eau de Javel. Adapté de Tripathi et al. [7].	6
3.1	Illustration du principe d'une méthode de Runge-Kutta d'ordre 2 (RK2), un schéma explicite performant pour les problèmes non-raides. Adapté du support de cours MASC-FEM [6].	11
3.2	Approche globale du projet, montrant l'interconnexion entre les données d'entrée (A), les blocs de simulation (B), les prédictions (C) et les données de référence pour la validation (D).	14
4.1	Profils de concentration simulés pour l'Oxygène, l'Antioxydant (AH) et le Dioxyde de Chlore (DOC) à différents temps de vieillissement.	17
4.2	Confrontation des profils d'OIT simulés (a) et expérimentaux (b) pour 5 scénarios de vieillissement à 40°C.	18
4.3	Confrontation des profils d'OIT (pointillés) et de Carbonyles (symboles pleins) simulés (a) et expérimentaux (b) après 99 jours à 40°C.	19
4.4	Évolution de l'OIT vs. Temps pour films PE100 en eau pure à 40 °C. Confrontation : Données SUEZ (bleu) et Simulation (rouge).	19

4.5 Évolution de l'OIT (axe gauche) et de l'Indice Carbonyle (axe droit) en fonction du temps pour des films de PE100 sous HOCl à 40 °C. Données SUEZ : OIT (vert), Indice Carbonyle (orange). Simulation : OIT (violet), [CO] en surface z=0 (marron).	20
4.6 Évolution de la bande d'absorption carbonyle (1720 cm ⁻¹) dans les spectres FTIR des films de PE100 en fonction du temps de vieillissement sous HOCl.	21
4.7 Corrélation entre la dégradation chimique (OIT, axes de droite) et la dégradation mécanique (Allongement à la rupture, axes de gauche) pour des films de PE100 vieillis à 40°C en eau pure et en eau de Javel (HOCl).	22

Chapitre 1

Introduction : Motivation de l'étude

Le polyéthylène (PE) est le matériau prédominant pour les réseaux de distribution d'eau potable, apprécié pour sa durabilité, sa flexibilité et sa résistance à la corrosion. Les grades modernes comme le PE100 sont conçus pour une durée de vie de plus de 50 ans, un enjeu économique et sanitaire majeur pour les opérateurs de réseaux comme SUEZ.

Cependant, la garantie de cette longévité est remise en question par la nécessité de désinfecter l'eau. L'utilisation d'agents chlorés, comme le dioxyde de chlore (DOC) ou l'hypochlorite de sodium (HOCl), a été corrélée à des défaillances prématuées de canalisations. Ces ruptures, souvent de nature fragile, suggèrent qu'un mécanisme de dégradation chimique, initialement non pris en compte dans les modèles de durée de vie purement mécaniques, joue en réalité un rôle critique.

Le verrou scientifique réside donc dans la capacité à développer et valider des modèles de prédiction de durée de vie qui intègrent ces phénomènes de vieillissement chimique. Le laboratoire PIMM a développé un modèle mécano-chimique de référence pour le système PE80/DOC [1]. Ce modèle constitue une base théorique solide, mais sa validité pour d'autres systèmes reste une question ouverte.

L'objectif de ce stage est de relever ce défi en confrontant ce modèle à un double enjeu de transposition : évaluer sa pertinence et d'identifier ses limites pour un système différent, un grade plus récent, le PE100, exposé à un désinfectant très répandu, l'hypochlorite de sodium (HOCl). La démarche consiste à implémenter numériquement le modèle en Python et à le confronter à un jeu de données de vieillissement expérimentales inédites fournies par SUEZ.

Chapitre 2

Étude Bibliographique du Problème

2.1 Résultats Acquis : Mécanismes et Modèles de Dégradation

2.1.1 Rupture Différée des Polyéthylènes sous Contrainte

La durée de vie des canalisations en PE est traditionnellement évaluée par des essais de rupture sous pression hydrostatique constante. Les résultats sont présentés sous forme de courbes de régression (Figure 2.1), qui révèlent typiquement trois régimes de rupture [3].

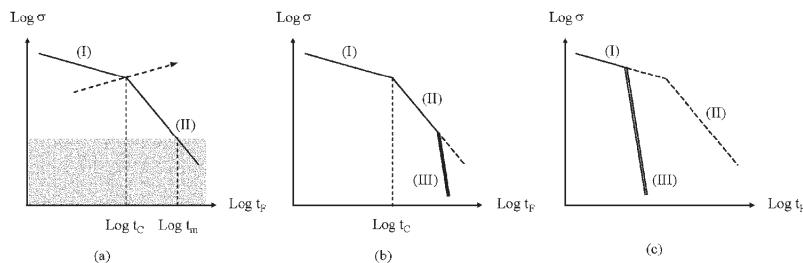


FIGURE 2.1 – Schéma des courbes contrainte-durée de vie pour le PE, illustrant les régimes de rupture : (I) Ductile, (II) Fragile différée (mécanique), et (III) Fragile accélérée (chimique).

Le **Régime II**, ou rupture fragile "physique", est gouverné par la propagation lente de fissure (Slow Crack Growth, SCG). Ce mécanisme complexe, initié à partir de défauts, implique la cavitation de la phase amorphe et l'étirage des macromolécules jusqu'à la rupture des chaînes d'attache reliant les cristallites [5]. En l'absence d'agression chimique, ce régime définit une durée de vie supérieure à 50 ans.

En présence de désinfectants, un **Régime III** apparaît, caractérisé par une chute verticale de la durée de vie. Cette rupture prématurée est la conséquence directe de la dégradation chimique du polymère (Figure 2.2).

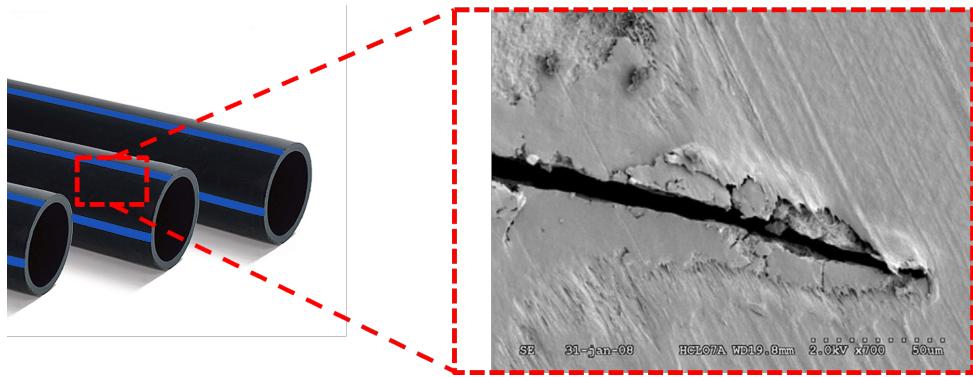


FIGURE 2.2 – Micrographie d'une fissure fragile initiée en paroi interne d'un tuyau PE après exposition au DOC. Adapté de Yu et al. [8].

2.1.2 Le Modèle Cinétique Multi-Niveaux de Colin et al.

Pour prédire l'apparition du régime III, le modèle de Colin et al. [1] couple la chimie et la mécanique via une approche multi-niveaux, où chaque niveau décrit un phénomène à une échelle différente.

Niveau 1 : Schéma Réactionnel et Produits d'Oxydation

Le cœur du modèle est un schéma cinétique d'autoxydation radicalaire en chaîne, qui décrit la formation et la consommation des espèces chimiques clés. L'oxydation est initiée par le désinfectant (DOC) et se propage via des radicaux peroxydes (PO_2^\bullet). Ce processus génère divers produits d'oxydation, notamment des produits chlorés ([PCl]) par greffage direct du désinfectant sur les chaînes polymères (réaction k_{4d}), comme l'illustre expérimentalement la Figure 2.3.

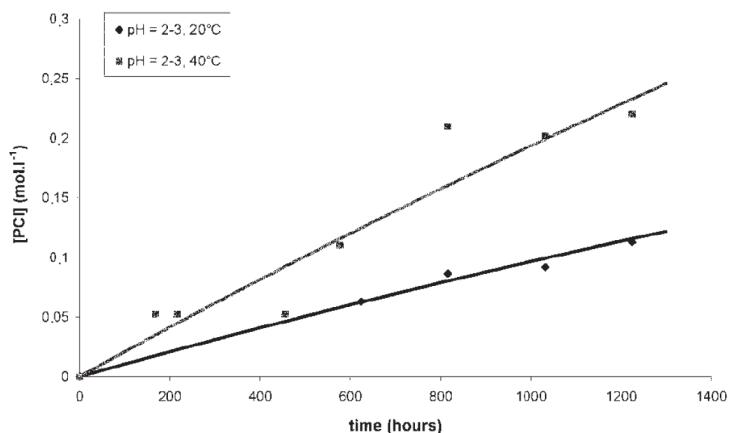
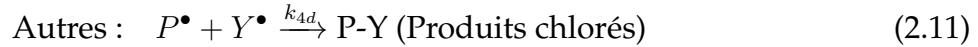
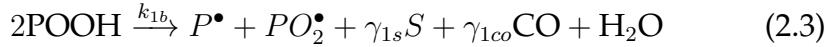
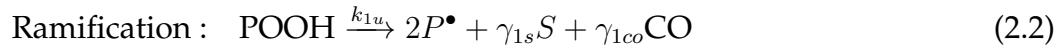


FIGURE 2.3 – Accumulation de produits chlorés ([PCl]) en fonction du temps d'exposition dans une solution de dioxyde de chlore, illustrant la réaction de greffage du désinfectant. Adapté de Colin et al. [2].

Le schéma réactionnel complet, incluant l'initiation, la propagation, la ramification

et la terminaison, est présenté ci-dessous :



Ce schéma, couplé à la diffusion des espèces mobiles, permet de calculer les profils de concentration dans l'épaisseur du matériau.

Le cœur du modèle est un schéma cinétique d'autoxydation radicalaire en chaîne (initiation, propagation, ramification, terminaison). Ce schéma, impliquant 12 réactions principales, est couplé à la diffusion 1D des espèces mobiles (O_2 , DOC, Anti-oxydant) via un système d'équations aux dérivées partielles (EDP). L'oxydation se manifeste par l'apparition de produits carbonylés ($[\text{CO}]$), comme illustré en Figure 2.4.

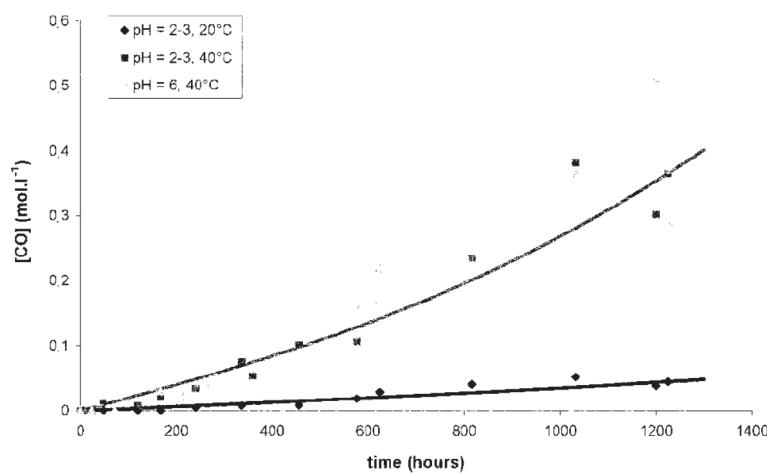


FIGURE 2.4 – Formation de produits carbonylés ($[\text{CO}]$), signature de l'oxydation de la matrice, dans un film de PE exposé au dioxyde de chlore. Adapté de Colin et al. [2].

Niveau 2 : Coupures de Chaînes et Chute de la Masse Molaire

La conséquence la plus dommageable de l'oxydation à l'échelle moléculaire est la coupure des chaînes macromoléculaires (scissions, S), principalement issue de la décomposition des hydroperoxydes (réactions k_{1u} et k_{1b}). Cette accumulation de défauts est directement liée à la chute de la masse molaire moyenne en poids (M_w) par les équations de Saito :

$$\frac{1}{M_w(z, t)} - \frac{1}{M_{w0}} = \frac{S(z, t)}{2} - X(z, t) \quad (2.13)$$

où X est le nombre de réticulations. La chute de M_w est l'indicateur quantitatif de l'endommagement moléculaire.

Niveau 3 : Critère de Rupture et Fragilisation Mécanique

La dégradation à l'échelle moléculaire (baisse de M_w) a une conséquence directe sur les propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique. En dessous d'une masse molaire critique ($M_{w,crit}$), le réseau de chaînes enchevêtrées dans la phase amorphe perd sa capacité à se déformer plastiquement, ce qui conduit à une fragilisation brutale du matériau. Cette transition ductile-fragile est illustrée par la chute de l'allongement à la rupture (ε_r) en fonction de M_w , comme le montre la Figure 2.5.

Le modèle couple cette fragilisation à la durée de vie via une loi de fluage empirique qui prédit le temps à la rupture (t_f) en fonction de la contrainte, de la température, et de la valeur de M_w à une profondeur critique.

$$\log(t_f) = A_0 + \frac{H_{app}}{2.3RT} + \alpha_m \log(M_w(z_{crit}, t)) - C \log(\sigma) \quad (2.14)$$

Cette équation finale lie tous les niveaux : la chimie (qui génère les scissions S) contrôle la masse molaire M_w , qui à son tour contrôle le temps à la rupture mécanique t_f .

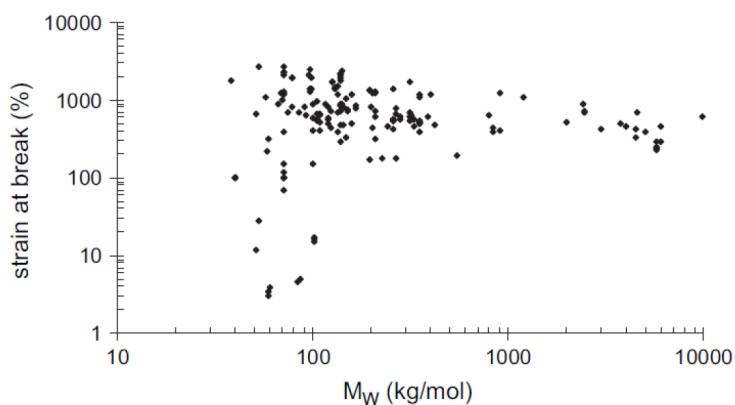


FIGURE 2.5 – Illustration de la transition ductile-fragile : chute de l'allongement à la rupture (ε_r) lorsque la masse molaire (M_w) passe en dessous d'un seuil critique. Adapté de Fayolle et al. [5].

2.1.3 Modèles Chemo-Mécaniques pour l'Eau de Javel

Des modèles plus récents ont tenté de simuler spécifiquement l'effet de l'eau de Javel (HOCl). Par exemple, Tripathi et al. [7] ont développé un modèle pour la fissuration sous contrainte (SCC) du PEHD. Leur approche, bien que plus axée sur la mécanique de la fracture, confirme la nécessité de coupler un modèle cinétique de diffusion-réaction pour l'oxydant avec un modèle constitutif pour le comportement mécanique. Ils montrent que la dégradation chimique accélère la propagation de fissure (Figure 2.6).

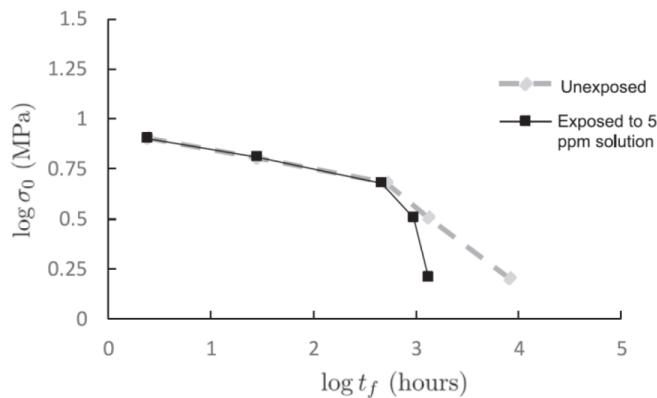


FIGURE 2.6 – Simulation de courbes contrainte-durée de vie pour du PEHD, montrant l'accélération de la rupture en présence d'eau de Javel. Adapté de Tripathi et al. [7].

2.2 Points Durs et Piste de Recherche

2.2.1 Les Verrous Scientifiques

1. **Transposition du grade de PE :** Les paramètres du modèle de Colin sont spécifiques au PE80. Le PE100, avec sa microstructure et ses additifs différents, a des propriétés de transport et de réaction qui peuvent varier significativement.
2. **Complexité de la chimie de l' HOCl :** Contrairement au DOC, l' HOCl est en équilibre avec l'ion ClO^- et peut générer des espèces radicalaires (Cl^\bullet , HO^\bullet). La nature exacte de l'espèce réactive qui diffuse dans le PE et sa cinétique de réaction sont des questions ouvertes majeures.

2.2.2 Piste de Recherche et Objectifs du Stage

Face à ces verrous, la piste de ce stage est une confrontation systématique du modèle existant aux données expérimentales. Cette démarche a pour but de :

- Implémenter numériquement le modèle de Colin et al. en Python.

- Le valider en reproduisant les résultats de la littérature pour le PE80/DOC.
- Le confronter à des données SUEZ sur le système PE100/HOCl, en utilisant une approche de "DOC effectif" comme première approximation.
- Quantifier les accords et les désaccords pour identifier les limites du modèle et guider les futures améliorations nécessaires.

Chapitre 3

Démarche Scientifique et Outils Numériques

Ce chapitre détaille la méthodologie employée pour simuler la dégradation du PE. Nous présentons la formalisation mathématique du modèle, en explicitant le système d'équations et en justifiant physiquement les conditions aux limites. Ensuite, nous décrivons son implémentation numérique, en mettant l'accent sur les défis liés à la raideur du système et les choix de solveurs numériques.

3.1 Formalisation Mathématique du Modèle

3.1.1 Système d'Équations de Réaction-Diffusion

Le modèle simule l'évolution spatio-temporelle de la concentration $C_i(z, t)$ de 12 espèces chimiques. Pour chaque espèce i , son évolution est gouvernée par une équation aux dérivées partielles (EDP) qui couple la diffusion Fickienne (pour les espèces mobiles) et les termes de réaction :

$$\frac{\partial C_i(z, t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(z, t)}{\partial z^2} + R_i(\mathbf{C}(z, t)) \quad (3.1)$$

où D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i (nul si l'espèce est immobile, comme les radicaux) et $R_i(\mathbf{C})$ est un terme de source chimique non-linéaire qui représente la somme algébrique des vitesses de toutes les réactions du schéma cinétique (Eq. 1.1 à 1.12) produisant ou consommant l'espèce i .

3.1.2 Description du Problème Physique et Conditions aux Limites (CL)

La résolution de ce système d'EDP requiert la définition de conditions aux limites (CL) qui décrivent les interactions du matériau avec son environnement. Deux cas sont considérés : le tuyau en service et le film mince immergé en laboratoire.

Cas du Tuyau en Service

Un tuyau en service possède une interface interne ($z = 0$) en contact avec l'eau désinfectée et une interface externe ($z = L$) en contact avec l'air.

- **Interface Eau/Polymère ($z = 0$) :**

- *Oxygène et Désinfectant* : On suppose que la concentration à la surface du polymère est constamment à l'équilibre avec la concentration dans l'eau. C'est une condition de **Dirichlet** : $C_i(0, t) = C_{i,eq}$.
 - *Antioxydant* : Le flux d'extraction par l'eau est proportionnel à la concentration de surface. C'est une condition de **Robin** : $-D_{AH} \frac{\partial C_{AH}}{\partial z}|_{z=0} = \beta_0 C_{AH}(0, t)$.

- **Interface Air/Polymère ($z = L$) :**

- *Oxygène* : La concentration est fixée à l'équilibre avec l'air (Dirichlet).
 - *Désinfectant (DOC)* : Le DOC est non-volatil. Son flux à travers cette interface est donc nul. C'est une condition de **Neumann** : $\frac{\partial C_{DOC}}{\partial z}|_{z=L} = 0$.
 - *Antioxydant* : Le flux d'évaporation est modélisé par une condition de Robin : $-D_{AH} \frac{\partial C_{AH}}{\partial z}|_{z=L} = \beta_L C_{AH}(L, t)$.

Cas du Film Mince Immergé

Pour les essais en laboratoire, un film mince est immergé dans la solution. Les deux faces ($z = 0$ et $z = L$) sont donc en contact avec le même environnement. Les conditions sont symétriques : les CL de l'interface Eau/Polymère s'appliquent aux deux frontières.

3.2 Implémentation et Résolution Numérique

3.2.1 Discrétisation Spatiale : la Méthode des Lignes

Le modèle a été implémenté en Python. Pour résoudre le système d'EDP, nous utilisons la méthode des lignes. Le domaine spatial $[0, L]$ est discréteisé en n_z points, formant une grille d'espacement Δz . Sur cette grille, l'opérateur de diffusion est approché par

une formule de différences finies centrées d'ordre 2 :

$$\frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \Big|_j \approx \frac{C_{i,j+1} - 2C_{i,j} + C_{i,j-1}}{(\Delta z)^2} \quad (3.2)$$

où j est l'indice du nœud spatial. Cette démarche transforme le système d'EDP en un grand système couplé de $12 \times n_z$ Équations Différentielles Ordinaires (EDO) en temps, de la forme matricielle $\frac{d\mathbf{Y}}{dt} = f(t, \mathbf{Y})$, où \mathbf{Y} est le vecteur contenant toutes les concentrations à tous les points de la grille.

3.2.2 Intégration Temporelle et Gestion de la Raideur

Le Défi de la Raideur Numérique

Le système d'EDO obtenu (Eq. 3.2) est numériquement "raide" (stiff). Cette propriété, commune dans les problèmes de cinétique chimique, signifie que les constantes de temps caractéristiques des différents processus (certaines réactions radicalaires très rapides vs. la diffusion très lente) s'étalent sur plusieurs ordres de grandeur. Cela pose un défi majeur pour l'intégration temporelle.

Limites des Schémas Explicites (ex : Runge-Kutta)

Un schéma d'intégration explicite calcule l'état du système au temps t_{n+1} en se basant uniquement sur l'état et sa dérivée au temps t_n .

La méthode la plus simple, celle d'Euler explicite, s'écrit : $y_{n+1} = y_n + \Delta t \cdot f(t_n, y_n)$. Cependant, sa faible précision (erreur en $O(\Delta t)$) la rend peu pratique.

Les méthodes de Runge-Kutta (RK) améliorent considérablement la précision en évaluant la pente en plusieurs points intermédiaires de l'intervalle de temps. Par exemple, la méthode Runge-Kutta d'ordre 2 (RK2), ou méthode du point milieu (Figure 3.1), utilise une prédiction à mi-pas pour améliorer l'estimation :

$$y^* = y_n + \frac{\Delta t}{2} f(t_n, y_n) \quad (3.3)$$

$$y_{n+1} = y_n + \Delta t \cdot f\left(t_n + \frac{\Delta t}{2}, y^*\right) \quad (3.4)$$

La méthode la plus courante est celle de Runge-Kutta d'ordre 4 (RK4), qui offre un excellent compromis entre précision (erreur en $O(\Delta t^4)$) et coût de calcul pour les

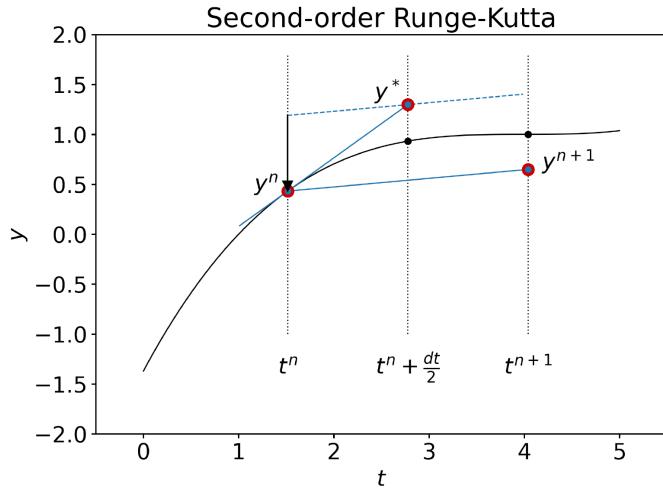


FIGURE 3.1 – Illustration du principe d’une méthode de Runge-Kutta d’ordre 2 (RK2), un schéma explicite performant pour les problèmes non-raides. Adapté du support de cours MASC-FEM [6].

problèmes non-raides. Elle calcule une moyenne pondérée de quatre pentes :

$$k_1 = f(t_n, y_n) \quad (3.5)$$

$$k_2 = f\left(t_n + \frac{\Delta t}{2}, y_n + \frac{\Delta t}{2} k_1\right) \quad (3.6)$$

$$k_3 = f\left(t_n + \frac{\Delta t}{2}, y_n + \frac{\Delta t}{2} k_2\right) \quad (3.7)$$

$$k_4 = f(t_n + \Delta t, y_n + \Delta t k_3) \quad (3.8)$$

$$y_{n+1} = y_n + \frac{\Delta t}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (3.9)$$

Cependant, pour un système raide, la stabilité des schémas explicites impose un pas de temps Δt extrêmement faible, dicté par la constante de temps la plus rapide du système. Cela rendrait le calcul pour des durées de vieillissement réelles numériquement non viable.

Nécessité des Schémas Implicites : BDF et Radau

Pour surmonter la raideur, il est impératif d’utiliser des schémas d’intégration implicites. Ces méthodes calculent l’état y_{n+1} en résolvant une équation qui dépend de y_{n+1} lui-même, ce qui les rend inconditionnellement stables (A-stables).

La méthode BDF (Backward Differentiation Formula) est une famille de méthodes multi-pas implicites très efficaces pour les problèmes raides. La formule d’ordre 1, aussi connue comme Euler implicite, s’écrit :

$$y_{n+1} = y_n + \Delta t \cdot f(t_{n+1}, y_{n+1}) \quad (3.10)$$

La méthode Radau est un type de schéma de Runge-Kutta implicite, également très performant.

Notre implémentation utilise la fonction `scipy.integrate.solve_ivp`, qui offre un accès direct à ces deux solveurs robustes, en ajustant les tolérances relatives (rtol) et absolues (atol) pour optimiser le compromis précision/temps de calcul.

3.2.3 Calcul des Grandeurs d'Intérêt

Une fois la résolution temporelle effectuée, plusieurs grandeurs d'intérêt sont calculées en post-traitement à partir des profils de concentration $C_i(z, t)$.

- **Mise à jour des paramètres** : Les constantes cinétiques k_i et de diffusion D_i sont mises à jour pour la température de simulation T (en Kelvin) via la loi d'Arrhenius :

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3.11)$$

où A est le facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation et R la constante des gaz parfaits.

- **Indice de Temps d'Oxydation (OIT)** : L'OIT est supposé proportionnel à la concentration restante en groupements antioxydants fonctionnels. Il est calculé par la relation suivante [3] :

$$OIT(z, t) = t_{i0} \times \frac{[AH](z, t)}{[AH]_0} \quad (3.12)$$

où t_{i0} est l'OIT initial du matériau et $[AH]_0$ sa concentration initiale. Pour les comparaisons avec les données expérimentales macroscopiques, une valeur moyenne d'OIT sur l'épaisseur est calculée.

3.3 Matériaux et Méthodes Expérimentales

Les simulations numériques présentées dans ce travail sont confrontées à un jeu de données expérimentales obtenues à partir de films de polyéthylène haute densité (PE100). Ce paragraphe détaille le matériau fourni par SUEZ et les protocoles expérimentaux mis en œuvre au sein du laboratoire PIMM pour caractériser son vieillissement.

3.3.1 Matériau et Préparation des Échantillons

Le matériau étudié est un grade de PE100 fourni par SUEZ. Des films d'une épaisseur nominale de 0,4 mm ont été préparés par compression à chaud à 180 °C à partir

de 5,6 g de granulés. Ces films constituent les échantillons de base pour les essais de vieillissement.

3.3.2 Conditions de Vieillissement

Deux types de vieillissement accéléré ont été menés en parallèle sur une durée de 9 mois à une température constante de 40 °C :

- **Vieillissement en eau pure** : Les films sont immergés dans de l'eau déminéralisée.
- **Vieillissement en eau de Javel** : Les films sont immergés dans une solution d'hypochlorite de sodium (HOCl).

3.3.3 Techniques de Caractérisation

Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Les analyses DSC ont été réalisées sur un appareil TA Instruments DSC2500 à partir d'échantillons d'environ **10 à 15 mg** prélevés dans les films vieillis.

Mesure de l'Indice de Temps d'Oxydation (OIT). L'OIT, qui quantifie la stabilité thermo-oxydative résiduelle du matériau, a été mesuré selon le protocole suivant : 1) Rampe de chauffe de la température ambiante à 190,00 °C à une vitesse de 20,00 °C/min × sous atmosphère inerte (azote). 2) Palier isotherme de 5 minutes pour assurer l'équilibre thermique. 3) Commutation du gaz vers l'oxygène pur et maintien de l'isotherme à 190 °C pendant 120 minutes. L'OIT est le temps écoulé entre l'introduction de l'oxygène et le début du pic exothermique de l'oxydation.

Détermination de la Cristallinité (X_c). Le taux de cristallinité a été déterminé à partir de l'enthalpie de fusion mesurée lors d'une rampe de chauffe de 25,00 °C à 220,00 °C à une vitesse de 10,00 °C/min. Cette valeur de X_c est un paramètre d'entrée important pour le modèle numérique.

Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les analyses FTIR ont été menées avec un instrument PerkinElmer Frontier FT-IR en mode de réflectance totale atténuee (ATR) avec un cristal de Diamant/ZnSe. Les spectres ont été enregistrés sur une gamme de 4000 à 650 cm⁻¹, avec une résolution de 4 cm⁻¹ et une accumulation de 24 balayages par mesure. L'objectif était de quantifier l'apparition de la bande d'absorption des groupements carbonyles (C=O), située autour de 1720-1740 cm⁻¹.

Essais de Traction Mécanique

Pour évaluer l'impact du vieillissement sur les propriétés mécaniques, des essais de traction ont été réalisés sur les films vieillis à différents temps d'exposition. Ces essais permettent de mesurer la courbe contrainte-déformation et d'en déduire des grandeurs clés telles que l'allongement à la rupture (ε_r), un indicateur particulièrement sensible à la fragilisation du matériau.

3.4 Stratégie de Confrontation Modèle/Expérience

L'objectif final de ce travail est de confronter les prédictions du modèle cinétique avec des données expérimentales, comme le synthétise la Figure 3.2. La démarche adoptée est une approche par étapes, conçue pour valider ou invalider progressivement les différentes briques du modèle.

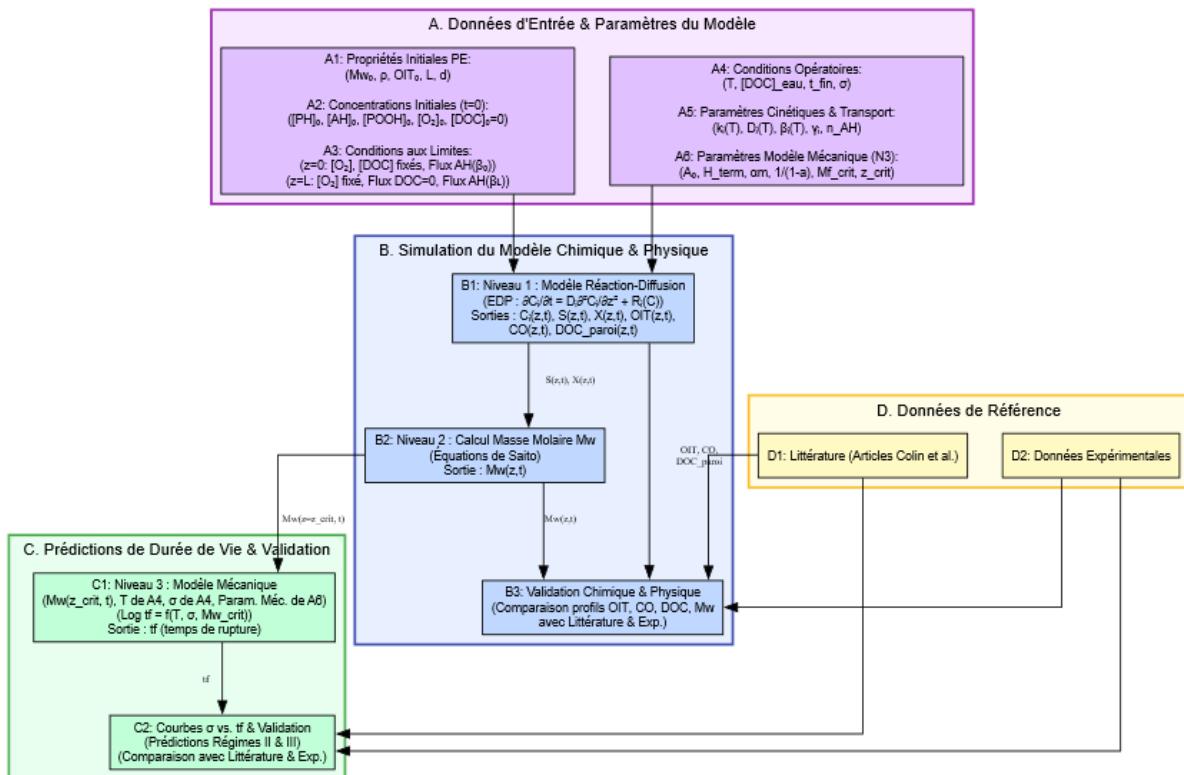


FIGURE 3.2 – Approche globale du projet, montrant l'interconnexion entre les données d'entrée (A), les blocs de simulation (B), les prédictions (C) et les données de référence pour la validation (D).

La stratégie de confrontation s'articule comme suit :

- 1. Validation de l'Implémentation Numérique :** La première étape, non détaillée dans les résultats mais cruciale, a été de valider l'implémentation en Python du

modèle de Colin et al. en reproduisant les résultats publiés pour le système de référence PE80/DOC [3]. Cette étape assure que notre outil de calcul est correct.

2. **Découplage des Phénomènes - Perte Physique** : Le vieillissement des films de PE100 en eau pure est étudié en premier. Ce cas permet d'isoler les mécanismes de perte physique d'antioxydant (diffusion et extraction) sans l'interférence de la dégradation chimique. La confrontation des simulations (avec $[DOC]=0$) avec les données d'OIT expérimentales permet de valider les paramètres de transport de l'antioxydant (D_{AH} , β_0) pour le système PE100 en film mince.
3. **Évaluation de la Dégradation Chimique - Approche "DOC Effectif"** : Pour le vieillissement en eau de Javel, en l'absence d'un schéma cinétique dédié à l' $HOCl$, une approche exploratoire est utilisée. Une concentration "DOC effective" est introduite dans le modèle. Cette approche permet une première évaluation qualitative de la capacité du modèle à simuler une dégradation accélérée. La confrontation des prédictions (OIT, $[CO]$) avec les données expérimentales SUEZ permet d'analyser les accords et, surtout, les désaccords, qui sont riches d'enseignements sur les différences de réactivité entre DOC et $HOCl$.
4. **Validation du Couplage Mécano-Chimique** : La dernière étape consiste à corrélérer les indicateurs de dégradation chimique (chute de l'OIT) avec les indicateurs de dégradation mécanique (chute de l'allongement à la rupture). Cette confrontation vise à vérifier expérimentalement la chaîne de causalité postulée par le modèle, où la dégradation chimique gouverne la fragilisation et donc la durée de vie du matériau.

Cette démarche progressive permet de tirer des conclusions robustes à chaque étape et d'identifier précisément les forces et les faiblesses du modèle lorsqu'il est appliqué en dehors de son domaine de validation initial. Les résultats de cette confrontation sont présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Résultats et Analyses

Ce chapitre présente les résultats obtenus par l'implémentation numérique du modèle cinétique. La première section détaille la stratégie et les paramètres de simulation. La seconde présente une analyse des résultats préliminaires de simulation pour un cas de référence. La troisième section est consacrée à la validation du modèle par confrontation directe avec les données de la littérature. Enfin, la dernière section aborde la confrontation avec les données expérimentales SUEZ.

4.1 Stratégie de Modélisation et Paramètres de Simulation

Toutes les simulations sont réalisées avec le code Python développé durant ce stage. Sauf mention contraire, les paramètres cinétiques (constantes de vitesse k_i , énergies d'activation E_a) et de transport (D_i, β_i) sont ceux publiés par Colin et al. [2, 3] pour le système de référence PE80/DOC.

4.1.1 Paramètres du Système de Référence (Validation)

Pour la validation du modèle par rapport à la littérature, les paramètres suivants sont utilisés pour simuler un tuyau de PE80 :

- **Géométrie** : Épaisseur $L = 4,5$ mm.
- **Propriétés Initiales** : Masse molaire $M_{w0} = 150$ kg/mol, concentration en sites oxydables $[PH]_0 = 60$ mol/L, OIT initial de référence $t_{i0} = 165$ min, et cristallinité de référence $X_c = 0.45$. Cette dernière valeur est cohérente avec les mesures DSC réalisées dans le cadre de ce stage.
- **Profil d'Antioxydant Initial** : Pour tenir compte de la perte de stabilisant lors de la mise en œuvre, un profil initial non-uniforme pour $[AH](z, t = 0)$ est implémenté, reproduisant une déplétion de 25% en surface externe (OSL) [4].

- **Conditions Opératoires :** Température et concentrations en DOC spécifiées pour chaque cas de validation.

4.2 Analyse des Profils de Concentration Simulés (Résultats Préliminaires)

Une première simulation pour un cas typique (tuyau PE80 exposé à 1 ppm de DOC à 40°C) permet d'observer l'évolution des profils de concentration des espèces mobiles (O_2 , DOC, AH) à travers l'épaisseur sur une durée de 15 ans (Figure 4.1).

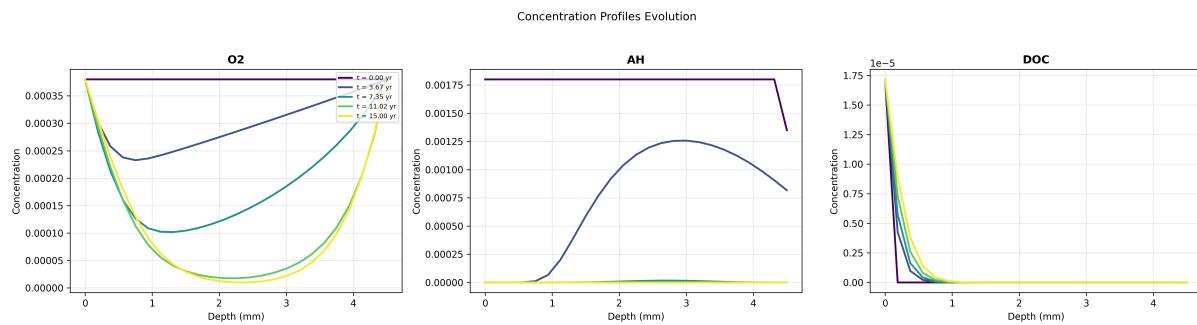


FIGURE 4.1 – Profils de concentration simulés pour l'Oxygène, l'Antioxydant (AH) et le Dioxyde de Chlore (DOC) à différents temps de vieillissement.

L'analyse de ces profils révèle plusieurs phénomènes physiques et chimiques clés prédicts par le modèle :

- **Profil de [DOC] :** Le désinfectant pénètre depuis la surface interne ($z = 0$) et est rapidement consommé. Sa concentration devient négligeable au-delà de 0,5 mm, indiquant que sa pénétration est limitée par sa consommation réactive.
- **Profil de [AH] :** L'antioxydant est consommé en surface interne par réaction avec le DOC, créant un "front de déplétion" qui progresse dans l'épaisseur avec le temps. Dans le cœur du matériau, sa concentration diminue plus lentement par diffusion vers les deux interfaces.
- **Phénomène Asymétrique de [O₂] :** Le profil d'oxygène présente un comportement non trivial. Aux temps courts (ex : 3.67 ans), un "puits" de concentration apparaît près de la surface interne. Cela s'explique par le fait que l'initiation de l'oxydation par le DOC consomme localement de l'oxygène plus rapidement qu'il n'est fourni par la diffusion depuis l'eau. Ce phénomène, signature du couplage réaction-diffusion, disparaît aux temps longs lorsque la consommation d'oxygène devient limitée par la diffusion depuis les deux interfaces.

4.3 Validation du Modèle Numérique par Confrontation à la Littérature

Cette étape vise à valider notre implémentation en comparant ses prédictions à des résultats publiés.

4.3.1 Validation des Profils d’OIT (Réf. Figure 3, Colin et al. 2009)

La Figure 4.2 confronte les profils d’OIT simulés (gauche) avec la figure de référence de la littérature (droite). L’accord qualitatif est très bon : les plateaux d’OIT, les fronts de déplétion et leur évolution avec la concentration en DOC sont bien reproduits. L’écart quantitatif sur la position exacte des fronts est attribuable aux incertitudes sur les paramètres cinétiques et de transport du modèle de base.

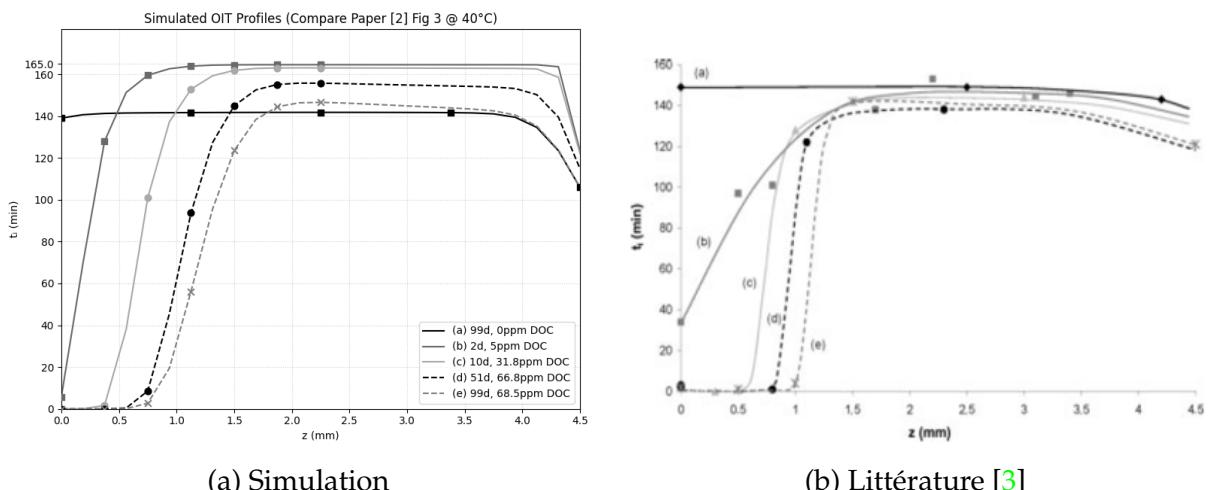


FIGURE 4.2 – Confrontation des profils d’OIT simulés (a) et expérimentaux (b) pour 5 scénarios de vieillissement à 40°C.

4.3.2 Validation des Profils de Carbonyles et d’OIT (Réf. Figure 4, Colin et al. 2009)

La Figure 4.3 confronte les profils simulés d’OIT et de [CO] avec ceux de la littérature pour un cas de vieillissement sévère. L’accord est excellent et valide le couplage clé du modèle : la formation de produits d’oxydation ([CO]) est correctement prédite comme étant confinée à la zone de surface où l’antioxydant (OIT) a été totalement consommé.

Cette double validation confirme que notre implémentation numérique est fonctionnelle et apte à être utilisée pour la confrontation avec les nouvelles données expérimentales.

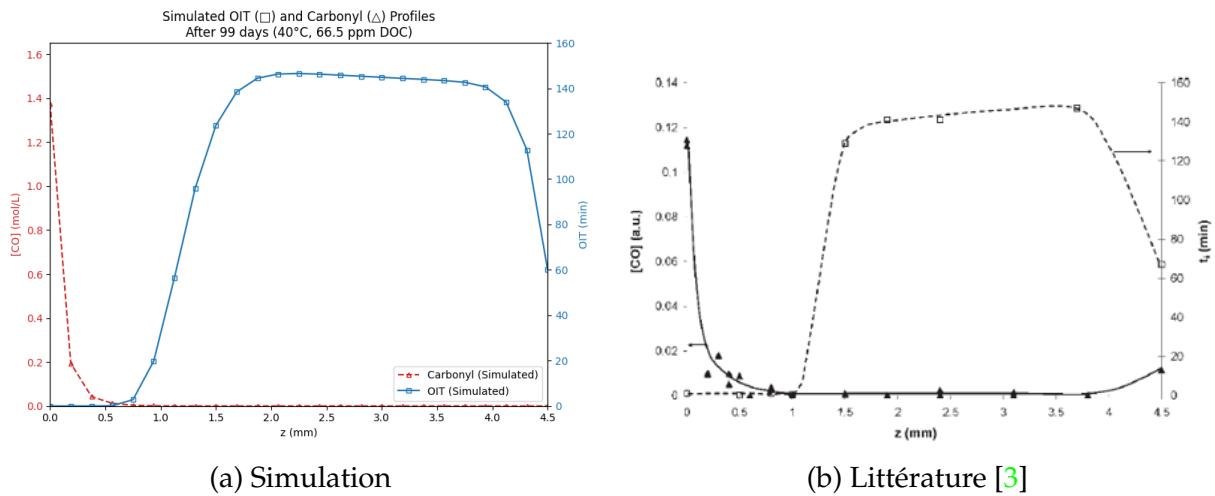


FIGURE 4.3 – Confrontation des profils d’OIT (pointillés) et de Carbonyles (symboles pleins) simulés (a) et expérimentaux (b) après 99 jours à 40°C.

4.4 Confrontation avec les Données SUEZ (Films PE100)

4.4.1 Vieillissement en Eau Pure (H_2O) : Cinétique de Perte Physique

L'étude du vieillissement en eau pure permet d'isoler la perte physique d'antioxydant. L'OIT simulé, présenté en Figure 4.4, est calculé comme la moyenne du profil ‘OIT(z,t)’ sur l’épaisseur du film. La Figure 4.4 montre un accord qualitatif satisfaisant.

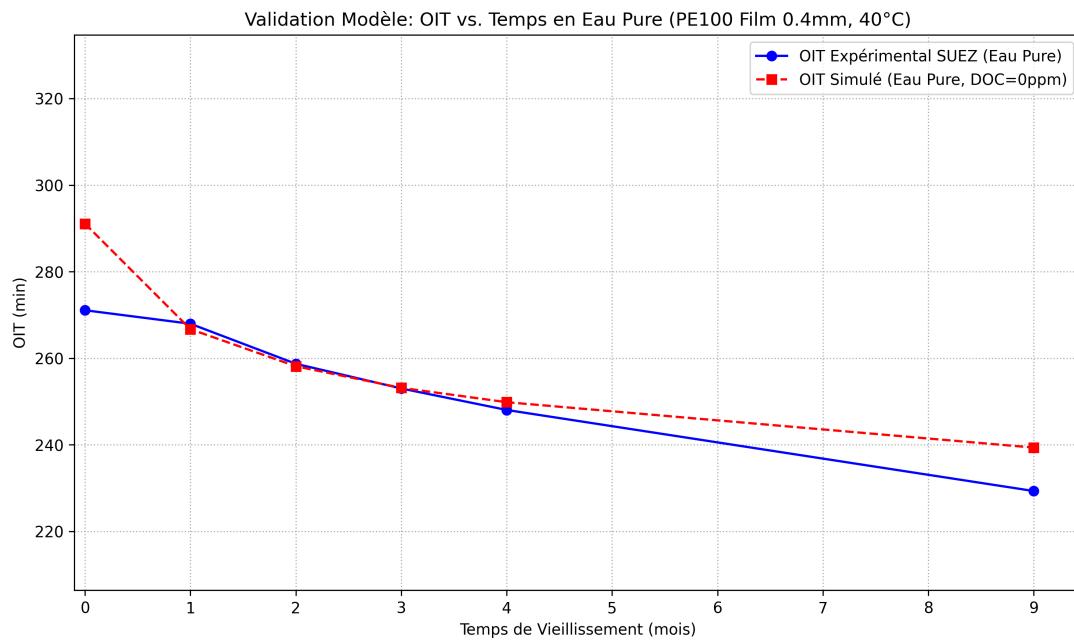


FIGURE 4.4 – Évolution de l'OIT vs. Temps pour films PE100 en eau pure à 40 °C. Confrontation : Données SUEZ (bleu) et Simulation (rouge).

Quantitativement, le modèle prédit une perte d'OIT légèrement plus rapide que celle observée expérimentalement. À 9 mois, la perte simulée est de 52 min contre une perte

expérimentale de 41,8 min. Cela suggère que les paramètres de transport (D_{AH} , β_0) issus de la littérature pour des tuyaux PE80 surestiment légèrement la cinétique de perte pour ces films minces de PE100.

4.4.2 Vieillissement en Eau de Javel (HOCl) : Dégradation Chimique Accélérée

La confrontation en milieu HOCl (Figure 4.5) évalue l'impact chimique du désinfectant. L'analyse de la Figure 4.5 révèle deux points majeurs :

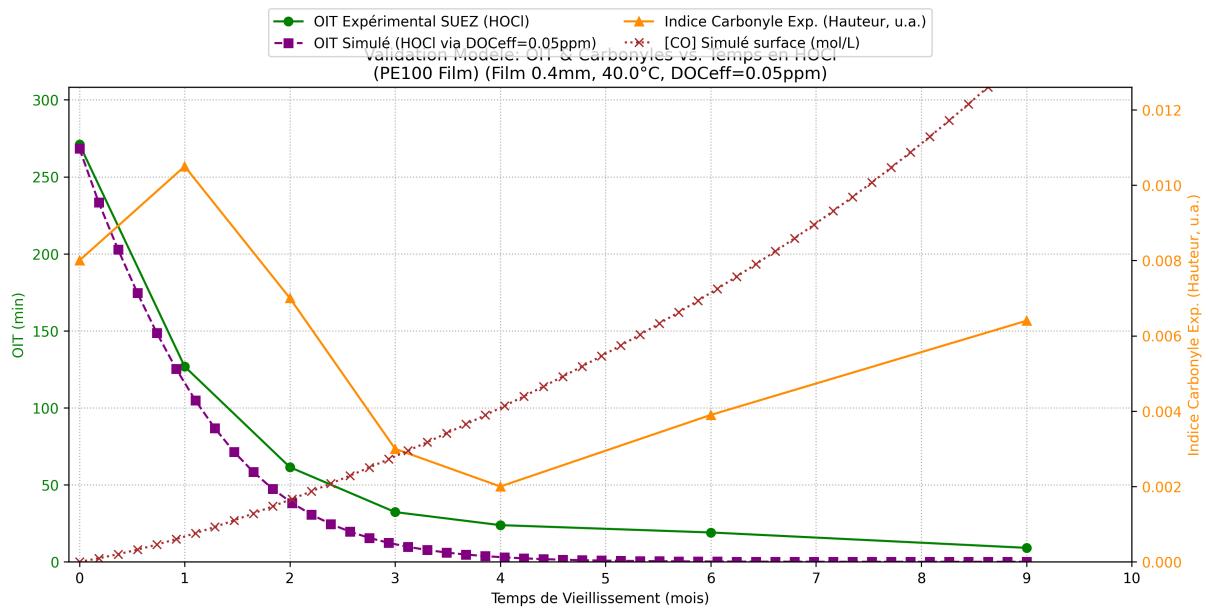


FIGURE 4.5 – Évolution de l’OIT (axe gauche) et de l’Indice Carbonyle (axe droit) en fonction du temps pour des films de PE100 sous HOCl à 40 °C. Données SUEZ : OIT (vert), Indice Carbonyle (orange). Simulation : OIT (violet), [CO] en surface $z=0$ (marron).

- Consommation de l’antioxydant (OIT) :** L’approche du “DOC effectif” reproduit bien la chute rapide initiale de l’OIT, mais surestime la vitesse de dégradation aux temps longs, prédisant une déplétion totale plus précoce que dans l’expérience.
- Formation des produits d’oxydation ([CO]) :** Le modèle prédit une augmentation monotone de la concentration en carbonyles en surface ($[CO](z = 0, t)$), tandis que les données expérimentales montrent un comportement non-monotone. Ce dernier pourrait s’expliquer par une compétition entre la formation de produits oxydés et leur lixiviation hors du film, un phénomène non inclus dans le modèle actuel.

Ces résultats confirment que l'HOCl accélère significativement la dégradation. Cependant, les écarts quantitatifs soulignent les limites de l'analogie avec le DOC et la nécessité d'un modèle cinétique spécifique à l'HOCl pour des prédictions fines.

Analyse Spectroscopique de l'Oxydation par FTIR

L'oxydation de la matrice polyéthylène se manifeste par l'apparition de groupements fonctionnels oxygénés, notamment des cétones et des acides carboxyliques. Ces groupements présentent une bande d'absorption caractéristique dans la région de 1700 à 1740 cm^{-1} due à la vibration d'elongation de la double liaison carbonyle (C=O).

La Figure 4.6 présente la superposition des spectres FTIR, obtenus en mode ATR et normalisés sur une bande de référence, pour les films de PE100 vieillis en eau de Javel (HOCl) à différents temps d'exposition.

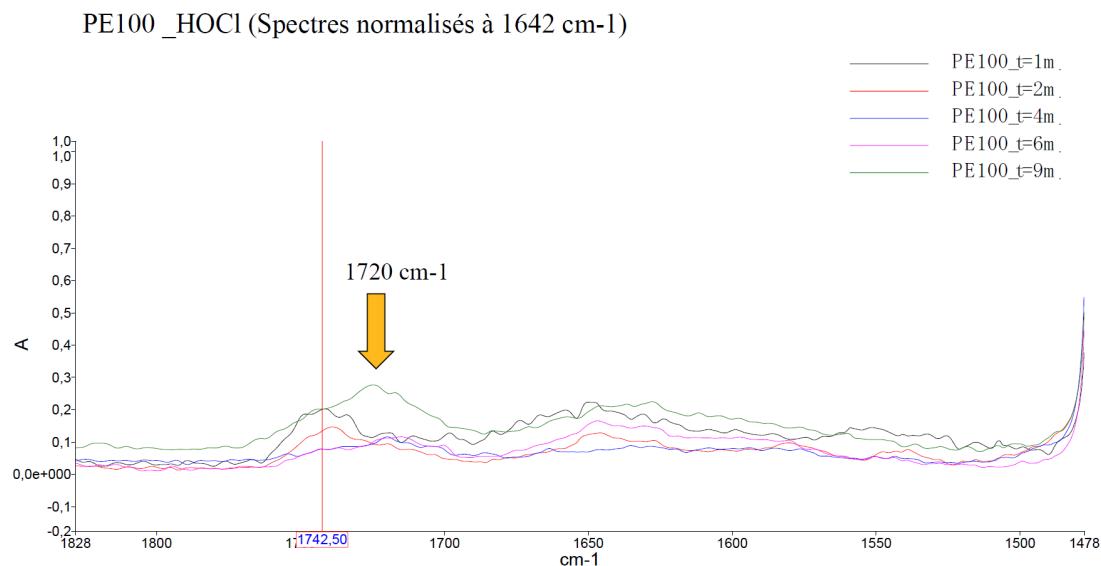


FIGURE 4.6 – Évolution de la bande d'absorption carbonyle (1720 cm^{-1}) dans les spectres FTIR des films de PE100 en fonction du temps de vieillissement sous HOCl.

L'analyse de ces spectres confirme une oxydation progressive de la surface du polymère. On observe l'émergence et la croissance d'une bande d'absorption large centrée autour de 1720 cm^{-1} . L'intensité de ce pic, qui est absente sur le matériau non-vieilli, augmente avec la durée d'exposition, ce qui constitue une preuve qualitative directe de l'accumulation de produits d'oxydation.

La hauteur de ce pic est donc utilisée dans la suite de ce travail comme un indicateur quantitatif, appelé "Indice Carbonyle", pour suivre la cinétique de la dégradation chimique de la matrice polymère.

4.4.3 Impact sur les Propriétés Mécaniques : Vers une Prédiction de Durée de Vie

Après avoir caractérisé et modélisé la dégradation chimique du PE100, l'étape finale consiste à évaluer l'impact de cette dégradation sur les propriétés mécaniques, qui gouvernent la durée de vie en service du matériau. L'allongement à la rupture (ε_r) est un indicateur particulièrement sensible à la fragilisation induite par les coupures de chaînes.

La Figure 4.7 met en corrélation directe l'évolution de cet indicateur mécanique avec l'indicateur chimique (OIT) pour les deux milieux de vieillissement.

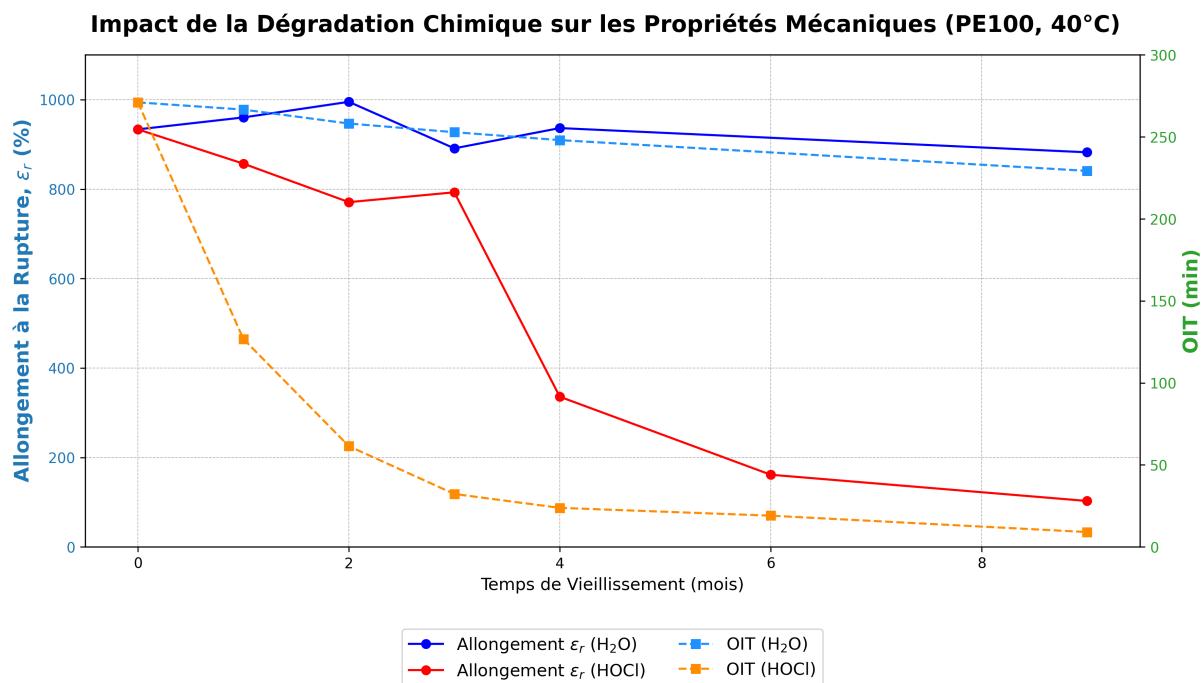


FIGURE 4.7 – Corrélation entre la dégradation chimique (OIT, axes de droite) et la dégradation mécanique (Allongement à la rupture, axes de gauche) pour des films de PE100 vieillis à 40°C en eau pure et en eau de Javel (HOCl).

L'analyse de ce graphique révèle une corrélation très nette :

- **En eau pure (H_2O) :** La perte d'OIT est très limitée sur 9 mois. Parallèlement, l'allongement à la rupture reste élevé et stable, aux alentours de 950 %. L'absence de dégradation chimique significative se traduit par une absence de fragilisation mécanique.
- **En eau de Javel (HOCl) :** Le comportement est radicalement différent. On observe une chute simultanée et drastique de l'OIT et de l'allongement à la rupture. Après seulement 6 mois, alors que l'OIT a chuté de près de 93 % (de 271 min à 19 min), l'allongement à la rupture s'est effondré de plus de 80 % (passant de ≈ 930 % à moins de 200 %).

Ces résultats expérimentaux démontrent de manière claire la chaîne de causalité postulée par le modèle de Colin et al. : la consommation de l'antioxydant (chute de l'OIT) permet l'oxydation de la matrice polymère, qui induit des coupures de chaînes (baisse de M_w), lesquelles provoquent à leur tour une fragilisation sévère du matériau (chute de ε_r).

Perspective : Vers la Prédiction de Durée de Vie. Le Niveau 3 du modèle cinétique formalise ce lien via une loi de durée de vie (Eq. 2.14) qui relie le temps à la rupture (t_f) à la masse molaire (M_w). Les données présentées ici valident qualitativement l'hypothèse fondamentale de ce couplage mécano-chimique.

La validation quantitative complète, qui consisterait à simuler les temps de rupture pour différentes contraintes et à les comparer à des données expérimentales de rupture sous charge, constitue une perspective de recherche directe et prometteuse, s'appuyant sur les fondations établies par ce travail.

Chapitre 5

Conclusions et Perspectives

Ce stage avait pour objectif d'évaluer la pertinence d'un modèle cinétique de dégradation existant, développé pour le système PE80/DOC, dans le contexte industriel d'un grade PE100 exposé à l'hypochlorite de sodium (HOCl). Pour ce faire, le modèle a été implémenté numériquement en Python, validé par rapport aux données de la littérature, puis confronté à des données expérimentales de vieillissement fournies par SUEZ.

Les principales conclusions de ce travail sont les suivantes :

- L'implémentation numérique du modèle s'est avérée fonctionnelle et capable de reproduire avec une bonne fidélité les résultats de référence publiés, validant ainsi notre outil de simulation.
- La confrontation avec les données de vieillissement en eau pure a permis de confirmer que le modèle, avec ses paramètres de transport d'origine, capture correctement la cinétique de perte physique d'antioxydant, bien qu'avec une légère surestimation de la vitesse.
- Pour le vieillissement en eau de Javel, une approche exploratoire utilisant une concentration "DOC effective" a montré que le modèle pouvait simuler qualitativement l'accélération de la dégradation. Cependant, les écarts quantitatifs et le comportement non-monotone de l'indice carbonyle expérimental soulignent les limites de cette analogie et la nécessité de développer un schéma cinétique spécifique à l'HOCl.
- L'analyse des propriétés mécaniques a mis en évidence une corrélation expérimentale directe et très nette entre la dégradation chimique (chute de l'OIT) et la fragilisation du matériau (chute de l'allongement à la rupture). Ce résultat clé valide l'hypothèse fondamentale du couplage mécano-chimique sur laquelle repose le modèle.

Perspectives. Ce travail a permis de poser des fondations solides et ouvre plusieurs pistes de recherche prometteuses. À court terme, une étude de sensibilité sur les para-

mètres les plus influents (D_{DOC} , k_{8d}) pourrait permettre d'améliorer l'ajustement quantitatif du modèle. À plus long terme, le développement d'un schéma cinétique dédié à la chimie complexe de l' HOCl est indispensable pour atteindre une capacité de prédiction fine. La validation finale du modèle de durée de vie, en confrontant les temps de rupture simulés à des essais expérimentaux sous charge, constitue l'étape ultime de ce projet de recherche.

Bibliographie

- [1] Xavier Colin, Ludmila Audouin, and Jacques Verdu. Towards a non empirical kinetic model for the lifetime prediction of polyethylene pipes transporting drinking water. *286(1)* :81–88, 2009.
- [2] Xavier Colin, Ludmila Audouin, Jacques Verdu, Magali Rozental-Evesque, Benjamin Rabaud, Florencio Martin, and Francis Bourgine. Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. i. chemical aspects. *Polymer Engineering & Science*, *49(7)* :1429–1437, 2009.
- [3] Xavier Colin, Ludmila Audouin, Jacques Verdu, Magali Rozental-Evesque, Benjamin Rabaud, Florencio Martin, and Francis Bourgine. Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. part ii—lifetime prediction. *Polymer Engineering & Science*, *49(8)* :1642–1652, 2009.
- [4] Xavier Colin, Jacques Verdu, and Benjamin Rabaud. Stabilizer thickness profiles in polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by bleach. *Polymer Engineering & Science*, *51(8)* :1541–1549, 2011.
- [5] B. Fayolle, E. Richaud, X. Colin, and J. Verdu. Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, *92(2)* :231–238, 2007.
- [6] Juan-Pablo Marquez Costa and Jan Neggers. Material and structural computation by fem (masc-fem), session 7 - implicit schemes for integration of material behaviour laws. Support de cours, Master MAGIS, Arts et Métiers, 2023.
- [7] Anshul Tripathi, Susan C. Mantell, and Jia-Liang Le. Chemo-mechanical modeling of static fatigue of high density polyethylene in bleach solution. *International Journal of Solids and Structures*, *217-218* :90–105, 2021.
- [8] W. Yu, B. Azhdar, D. Andersson, T. Reitberger, J. Hassinen, T. Hjertberg, and U. W. Gedde. Deterioration of polyethylene pipes exposed to water containing chlorine dioxide. *Polymer Degradation and Stability*, *96(5)* :790–797, 2011.