الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SÉTIF 1
FACULTÉ DE TECHNOLOGIE



THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT 3ème Cycle

Domaine : Sciences et Technologie
Filière : Génie des Procédés **Option** : Matériaux Polymères

Par

NEMRI Riadh

THÈME

Optimisation des propriétés thermomécaniques du PEHD par réticulation réversible RXR et renforcement hybride : Impact des fibres PET et du graphène

Soutenue le : 24/06/2026 , devant le Jury :

BENANIBA Med TAHAR	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
BOUHELAL Said	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
DOUFNOUNE Rachida	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examinatrice
HELLATI Abdelhak	Professeur	Univ. Bordj Bou Arreridj	Examinateur
HAMMA Amel	M.C.A	Univ. Bordj Bou Arreridj	Examinatrice
OTMANI Lhadi	M.C.B	Univ. El Tarf	Invité

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je remercie Allah, Celui grâce à qui toute œuvre aboutit, pour m'avoir guidé et permis d'achever ce parcours avec succès. Je suis reconnaissant envers Celui qui étend Sa grâce et facilite tout, m'ayant permis d'atteindre ce degré de reconnaissance et de couronnement par ce travail considérable.

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Je remercie particulièrement mon directeur de thèse, le Pr. Said Bouhelal, pour son encadrement rigoureux, ses conseils avisés et sa disponibilité tout au long de cette aventure scientifique. Je suis également très reconnaissant au Pr. Kostas Chrissafis, de l'Université Aristote de Thessalonique, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour son soutien constant durant mon stage. Je remercie également le Pr. Dimitri Bikiaris pour m'avoir autorisé à réaliser certains tests dans son laboratoire, enrichissant ainsi mon expérience et mes résultats.

Je tiens à remercier sincèrement la collaboration et le soutien du laboratoire du Pr. Chrissafis Kostas, notamment le Pr. Eleftheria Roumeli, pour leur accueil chaleureux et leur aide précieuse durant mon séjour à Thessalonique. Je remercie également mon frère et collègue Elhadi Otmani, ainsi que tous mes amis et membres du laboratoire qui m'ont aidé et accompagné tout au long de cette thèse.

Un grand merci à ma famille et à mes proches pour leur soutien indéfectible et leur patience durant toutes ces années de recherche.

Je tiens à exprimer ma vive reconnaissance au Président du jury Pr. Benaniba Mohamed Tahar, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant ma soutenance, ainsi qu'aux Examinateurs Pr. Doufnoune Rachida ; Pr. Hellati Abdelhak ; Dr. Hamma Amel pour leurs rapports détaillés et constructifs qui ont grandement enrichi ce travail. Je remercie également chaleureusement le membre invité qui est mon collègue Dr. Otmani Lhadi pour le temps qu'il a consacré à l'examen minutieux de ma thèse et pour ses remarques pertinentes lors de la soutenance.

Enfin, je remercie sincèrement le soutien financier et les ressources matérielles fournis par l'Unité de Recherche des Matériaux Émergents de Sétif (URMES) et le Laboratoire des Matériaux

Polymériques Multiphasiques (LMPMP), Faculté d'Ingénierie, Université Ferhat Abbas de Sétif-1. La collaboration fructueuse avec le Département de Physique de l'État Solide et le Laboratoire de Chimie et Technologie des Polymères de l'Université Aristote de Thessalonique, ainsi que les contributions de K. Chrissafis et D. Bikiaris, sont aussi sincèrement appréciées. Les discussions scientifiques enrichissantes et l'accès aux installations analytiques avancées ont considérablement contribué à la qualité de cette investigation.

DÉDICACES

Je dédie ce travail, fruit de plusieurs années de recherche et d'efforts, à toutes les personnes qui ont cru en moi et m'ont soutenu tout au long de ce parcours.

À mes parents, pour leur amour inconditionnel, leur soutien moral et leur confiance en mes capacités, même dans les moments les plus difficiles.

À ma femme, pour son soutien indéfectible, sa patience, son encouragement constant et son amour qui m'ont permis de surmonter les épreuves et de poursuivre avec détermination.

À mes frères et sœurs, pour leur encouragement et leur présence rassurante, qui m'ont permis d'avancer malgré les obstacles.

À mes amis et collègues, pour leurs conseils, leur écoute et leur amitié sincère, qui ont rendu cette aventure humaine et scientifique plus enrichissante.

À tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à mon parcours académique et personnel, je dédie ce travail en témoignage de reconnaissance et de gratitude.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS……I
DÉDICACES……....III
SOMMAIRE……..IV
LISTE DES FIGURES……..…VII
LISTE DES SCHÉMAS…….…...IX
LISTE DES TABLEAUX …….……X
LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES…….…….XI
INTRODUCTION GÉNÉRALE……1
CHAPITRE I. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE…….……..4
I.1 Généralités sur les polymères……...…….……5
I.2. Les Polyoléfines……7
I.2.1. Définition, classification et importance stratégique……..8
I.2.2. État de l'art sur les polyoléfines……9
I.2.3. Mécanismes de polymérisation et contrôle structural……..10
I.2.4. Structure moléculaire, cristallinité et organisation morphologique…….11
I.2.5. Propriétés physiques, thermiques et chimiques……12
I.2.6. Réticulation des polyoléfines et développement des systèmes réversibles…….12
I.2.7. Défis environnementaux, recyclabilité et durabilité……....14
I.3. Le polyéthylène haute densité (PEHD)……14
I.3.1. Structure, propriétés et domaines d'application du PEHD…….…..14
I.3.2. Les méthodes de réticulation du polyéthylène (PE)……16
I.3.2.1. Réticulation par les peroxydes organiques……....16
I.3.2.2. Réticulation par le procédé au silane……..…17
I.3.2.3. Réticulation par irradiation……....17
I.3.2.4. Réticulation par liaisons thermoréversibles……...17
I.3.2.5. Systèmes photoréversibles……18
I.3.2.6. Réseaux covalents dynamiques (Dynamic Covalent Networks, DCN)…….18
I.3.2.7. Comparaison……18
I.3.3. Les approches de réticulation dynamique et réversible (RXR) appliquées au PEHD...19
I.3.3.1. Principe général de la réticulation dynamique…….…..19
I.3.3.2. Les réactions Diels–Alder et rétro-Diels–Alder…….…...20
I.3.3.3. Les échanges disulfures…….……20
I.3.3.4. Autres systèmes covalents dynamiques…….……20
I.3.3.5. Application au PEHD et perspectives…….…...21
I.3.4. Principe et historique du RXR : fondements et travaux de Bouhelal et al……..…..21
I.3.4.1. Principe général du RXR…….…..21
I.3.4.2. Évolution historique du concept…….…...22
I.3.4.3. Travaux de Bouhelal et collaborateurs…….…….22
I.3.4.4. Importance et portée du RXR……...…….23

I.3.5. Avantages et défis des systèmes RXR dans les polyoléfines (cas du PEHD)……...23
I.3.6. État de l'art et travaux antérieurs sur la réticulation du polyéthylène……..24
I.3.6.1. Travaux sur les systèmes réticulés classiques……25
I.3.6.2. Études sur les propriétés fonctionnelles et la recyclabilité…….25
I.3.6.3. Vers les systèmes dynamiques et réversibles…….....25
I.3.6.4. Synthèse critique……...26
I.3.7. Problématique et hypothèses de travail……27
I.4 Synthèse générale et justification du choix du système étudié…….....28
ÉTUDE ET DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE INNOVANTE DE RETICULATION REVERSIBLE (RXR) DU POLYETHYLENE HAUTE DENSITE (PEHD) : PROPRIETES RHEOLOGIQUES, STRUCTURALES ET MECANIQUES
CHAPITRE II. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES…….……31
II.1. Introduction……..…..31
II.2. Matériaux ……..33
II.2.1. La résine…….33
II.2.2. Le peroxyde…….....33
II.2.3. L'accélérateur…….33
II.2.4. Le soufre ……33
II.3. Méthodes……34
II.4. Techniques expérimentales de caractérisation……...36
II.4.1. Analyse rhéologique dynamique (ARD)……...……36
II.4.2. Détermination du taux de gel……..37
II.4.3. Indice de fluidité à chaud (MFI)……...……..37
II.4.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)……..37
II.4.5. Diffraction des rayons X (DRX)…….38
II.4.6. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)…….....38
II.4.7. Analyse thermogravimétrique (ATG)……...…….39
II.4.8. Propriétés mécaniques……39
CHAPITRE III. RÉSULTATS ET DISCUSSION …….……..40
III.1. Analyse rhéologique dynamique (ARD)…….....40
III.2. Teneur en gel……44
III.3. Indice de fluidité à chaud (MFI)…….....46
III.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)…….....49
III.4.1. Formation de nouvelles liaisons S–OR et disparition des groupes vinyles……..51
III.4.2. Apparition de nouvelles bandes caractéristiques du TMTDS…….……..54
III.5. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)……55
III.6. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)……57
III.7. Analyse thermogravimétrique (ATG)…….……..58
III.8. Propriétés mécaniques…….....60
III.8.1. Résistance à la traction……..60
III.8.2. Résistance au choc…….……...62

III.9. Conclusion……..……63
CHAPITRE IV. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE COMPLÉMENTAIRE…….……....65
IV.1. Renforcement par Fibres de Polyéthylène Téréphthalate…….65
IV.1.1. Propriétés des Fibres PET…….65
IV.1.2. Incorporation de Fibres PET dans les Matrices Polyoléfiniques……..66
IV.1.3. Mécanismes de Renforcement et Nucléation……....66
IV.2. Renforcement par le Graphène…….67
IV.2.1. Propriétés du Graphène…….67
IV.2.2. Défis de Dispersion et d'Intégration……..67
IV.2.3. Mécanismes de Renforcement Nanométrique……..68
IV.2.3.1. Renforcement Mécanique Direct……....68
IV.2.3.2. Effet de Nucléation Nanométrique…….68
IV.2.3.3. Effet de Barrière Torqueuse……....68
IV.2.3.4. Augmentation de la Conductivité Thermique…….…68
IV.3. Approches de renforcement hybride et multi-échelle……...68
IV.3.1. Raison Fondamentale pour le Renforcement Hybride……..68
IV.3.2. Tendances dans la Littérature Contemporaine……..69
IV.4. Objectifs et Structure de la Deuxième Etude……....70
IV.5. Concepts Clés de la Réticulation Réversible Appliqués au Renforcement Hybride…….71
IV.6. Analyse Critique de L'état de L'art……...71
CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DYNAMIQUE ET STRUCTURALE DES COMPOSITES PEHD RETICULES DE MANIERE REVERSIBLE, RENFORCES PAR DES FIBRES DE POLYETHYLENE TEREPHTHALATE ET DE GRAPHENE
CHAPITRE V. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES……..…….73
V.1. Introduction…….…….....73
V.2. Matériaux…….……..75
V.3. Traitement……..……76
V.4. Techniques de Caractérisation……..……77
CHAPITRE VI. RÉSULTATS ET DISCUSSION……..……..……79
VI.1. Propriétés Rhéologiques de la Matrice RXR…….……...79
VI.1.1. Effet des fibres sur le système PEX (Figure VI.1 (a))……79
VI.1.2. Effet du graphène dans les systèmes PEX (Figure VI.1 (b))…….80
VI.2. Propriétés Structurales et Comportement de Cristallisation…….……81
VI.3. Analyse par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)……..85
VI.4. Stabilité Thermique par Analyse Thermogravimétrique (ATG)……..87
VI.5. Conclusion……90
CONCLUSION GÉNÉRALE……92
PERSPECTIVES……...95
Références ……..…98

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Architecture des chaines de polyéthylène (influence sur la densité)……...8

Figure I.2. Stéréochimie du polypropylène (Tacticité du groupe Méthyle –CH3)……..…9

Figure I.3. La différence de densité entre les principaux thermoplastiques ……10

Figure I.4. Caractéristiques comparatives des polyoléfines principales……11

Figure I.5. Diagramme de réticulation réversible vs irréversible et ses types de liaisons…..……26

Figure II.1. La courbe Torque-temps pour un thermoplastique réticulé……34

Figure II.2. Image réelle du plastographe de type BRABENDER……35

Figure II.3. Organigramme simplifié montrant le processus de préparation des échantillons…...36

Figure III.1. Courbes couple–temps pour le PEHD vierge et les matériaux réticulés..…….43

Figure III.2. Courbes de Teneur en gel pour les PEXB et PEXC ……..45

Figure III.3. Courbes de l'IF pour PE-0 et les PEXB sous différent poids ……47

Figure III.4. Courbes de l'IF pour PE-0 et les PEXB sous différent poids (2,16Kg et 5Kg).…….47

Figure III.5. Comportement rhéologique des matériaux réticulés de la Méthode B et C……...48

Figure III.6. Comportement rhéologique MFI (a) et la hauteur H (c) vis-à-vis teneur en gel (b) des matériaux réticulés de la Méthode B et C ……49

Figure III.7. Spectre IR de PE-0 et les PEXB à 600-400 cm^{-1}……....50

Figure III.8. Spectre IR de PE-0 et les PEXB à 900-850 cm^{-1}……..…….51

Figure III.9. Spectre IR de PE-0 et les PEXB: (a) à [1000-900cm^{-1}], (b) à [1660-1620cm^{-1}]…….52

Figure III.10. Spectre IR de PE-0 et les PEXB à 1800-1700 cm^{-1}……..……52

Figure III.11. L'indice de carbonyle et le degré de ramification de PE-0 et les matériaux réticulés ……54

Figure III.12. Spectre IR de PE-0 et les PEXB à 1200-1050 cm^{-1}……55

Figure III.13. Résultats WAXS de PEHD vierge, PEXC et les PEXB ……..…56

Figure III.14. La perte de masse de PE-0 et des matériaux réticulés en fonction de température ; a) : le thermogramme complet, b) : le thermogramme dans la région de 275 °C …….……58

Figure III.15. Thermogrammes DTG du PEHD pur et des matériaux réticulés ……..59

Figure III.16. Résultats des essais mécaniques ; a,b,c) : La traction et d) : Le choc IZOD pour le PE-0 et les matériaux réticulés par la technique RXR ..……..61

Figure VI.1. L'Analyse Rhéologique Dynamique: (a) Courbe Torque-temps pour PEX et tous les PEXs avec les fibres PET; (b) Courbe Torque-temps pour PEX et tous les PEXs avec 3% de fibres PET et nanotube du graphène…….80

Figure VI.2. Diagrammes de chauffage/refroidissement : (a) courbes de chauffage pour le PEX et tous les PEX contenant des fibres de PET ; (b) courbes de refroidissement pour le PEX et tous les PEX contenant des fibres de PET ; (c) courbes de chauffage pour le PEX et le PEX avec 3% de fibres de PET et de graphène ; (d) courbes de refroidissement pour le PEX et le PEX avec 3% de fibres de PET et de graphène……..82

Figure VI.3. Courbes WAXS du PE-0, PEX et des composites modifiés (fibres PET et graphène)……...85

Figure VI.4. MEB: (a) pour PEXs avec fibres de PET; (b) pour PEXs avec fibres de PET et MAH; (c) pour PEXs avec 3% fibres de PET et graphène; (d) pour le graphène…….86

Figure VI.5. Analyse Thermogravimétrique: (a) courbes de perte de masse et (b) courbes DTG pour PEX et PEX avec les fibres PET; (c) courbes de perte de masse et (d) courbes DTG pour PEX et PEX avec le graphène…….88

LISTE DES SCHEMAS

Schéma II.1. : Mécanisme de réticulation réversible du polyéthylène haute densité (PEHD) par la technique RXR……...41

Schéma II.2. Mécanisme de décomposition de TMTDS……..42

Schéma II.3. A) Conventionnelle et **B)** réaction de réticulation réversible de polyéthylène……42

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Méthodes de réticulation connues, différences et applications……..13

Tableau II.1. Formulation des échantillons de la méthode B et C ……36

Tableau III.1. Teneur en gel de différents matériaux réticulés……..45

Tableau III.2. Indice de fluidité à chaud pour différentes charges appliquées et rapport de taux...46

Tableau III.3. Degré de cristallinité, taille des cristallites et distance interfeuillets des matériaux bruts et réticulés obtenus par DRX…….56

Tableau III.4. Propriétés de fusion et de cristallisation des matériaux bruts et réticulés obtenues à partir du 1er et du 2e cycle de DSC…….57

Tableau III.5. T_{onset} et T_{max} de PE-0 et des matériaux réticulés ……..…….59

Tableau III.6. Résultats des essais de traction pour le PEHD brut et les matériaux réticulés selon la technique RXR……...60

Tableau III.7. Résultats de résistance aux chocs (éprouvettes entaillées) du PE-0 et des matériaux réticulés par RXR ……..……62

Tableau V.1. Formulation des échantillons de la deuxième étude….……77

Tableau VI.1. Propriétés thermiques et structurelles obtenus du DSC and WAXS……..84

Tableau VI.2. Paramètres thermiques obtenus par analyse thermogravimétrique (ATG) des différents échantillons……89

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

Abréviation	Signification
AR	Agents de réticulation
ARD	Analyse rhéologique dynamique
ATG	Analyse thermogravimétrique
β	Largeur à mi-hauteur
ΔH_c	Enthalpie de cristallisation
ΔH_m	Enthalpie de fusion
ΔH_{m1}	Enthalpie de fusion du premier pic de fusion
ΔH_{m2}	Enthalpie de fusion du deuxième pic de fusion
d	Distance inter-réticulaire
DCP	Peroxyde de dicumyle
DSC	Analyse calorimétrique différentielle
E	Module d'Young
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
I	Résistance à l'impact
I_a	Intensité d'absorption de la bande 730 cm^{-1}
I_b	Intensité d'absorption de la bande 720 cm^{-1}
L	Taille des cristallites
L_c	Épaisseur lamellaire
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
PEHD	Polyéthylène à Haute Densité
RXR	Réticulation réversible
T_0	Température initiale de décomposition
T_c	Température maximale de cristallisation
T_{c0}	Température d'amorçage de la cristallisation
T_d	Température de dégradation
T_f	Température finale de décomposition
T_m	Température de fusion maximale
T_{m0}	Température d'amorçage de la fusion
T_{m1}	Température de fusion dans le premier cycle de chauffage
T_{m2}	Température de fusion dans le deuxième cycle de chauffage
T_{max}	Température du maximum de vitesse de dégradation
T_{onset}	Température de début de la dégradation thermique
TMTDS	Disulfure de tétraméthylthiurame
WAXS	Diffraction des rayons X à grand angle
X_c	Degré de cristallinité
X_{c1}	Degré de cristallinité dans le premier cycle de chauffage
X_{c2}	Degré de cristallinité dans le deuxième cycle de chauffage

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le polyéthylène haute densité (PEHD) occupe une place centrale dans l'industrie des polymères modernes, avec des applications s'étendant des emballages et films à usage unique aux conteneurs structuraux [1, 2], aux équipements de protection et aux tubes haute pression. Cette omniprésence industrielle du PEHD résulte de son équilibre unique entre une faible densité, une résistance chimique exceptionnelle, une bonne flexibilité de traitement et un coût économique attrayant [1]. Cependant, malgré ces qualités inhérentes, l'utilisation continue du PEHD dans des applications d'ingénierie avancées est limitée par certaines insuffisances critiques dans ses caractéristiques de performance à long terme, notamment une rigidité modérée, une résistance au fluage limitée, une stabilité thermique restreinte et une propension à la dégradation sous exposition prolongée à des températures élevées ou à des conditions environnementales agressives [2, 3].

Pour surmonter ces limitations intrinsèques, les chercheurs et les ingénieurs ont développé et optimisé diverses stratégies de modification, regroupées généralement en trois catégories principales : (1) la modification chimique directe par greffage covalent de groupes fonctionnels ou de petites molécules actives ; (2) le renforcement par incorporation de charges minérales ou fibreuses ayant des propriétés mécaniques supérieures ; et (3) la réticulation macromoléculaire, qui établit des liaisons interchaines pour créer une architecture réseau tridimensionnelle avec des propriétés de performance considérablement améliorées [1, 3]. La réticulation conventionnelle, traditionnellement basée sur la chimie des peroxydes organiques et sur la formation de liaisons covalentes permanentes irréversibles, a fourni une stratégie efficace pour améliorer les propriétés thermomécaniques et la stabilité dimensionnelle du PEHD [3]. Néanmoins, cette approche classique présente un compromis technologique fondamental : bien que le réseau réticulé produise des améliorations substantielles de la performance, les liaisons covalentes permanentes verrouillent le polymère de manière irréversible, rendant le matériau extrêmement difficile ou impossible à traiter thermiquement après la réticulation initiale. Cela élimine effectivement la possibilité du reformage, du retraitement ou du recyclage en fin de vie, ce qui constitue un obstacle technologique et environnemental significatif [3, 4].

L'émergence, au cours de la dernière décennie, d'approches basées sur la chimie des liaisons covalentes dynamiques (DCC – Dynamic Covalent Chemistry) a offert une voie prometteuse pour

résoudre ce dilemme technologique fondamental [5-7]. Ces approches innovantes introduisent des liaisons covalentes réversibles – chimiquement réactives mais thermodynamiquement labiles – capables de se dissocier et de se reformer à volonté dans des conditions thermiques appropriées. Les réactions de réticulation réversible (RXR) exploitant ces principes permettent la création d'une architecture réseau tridimensionnelle qui combine les avantages de performance du réseau réticulé avec la transformabilité plastique des thermoplastes. De manière critique, cette combinaison synergique conserve la possibilité du reformage thermique et du recyclage, établissant une nouvelle classe de matériaux polymères que l'on peut qualifier de « thermodurcissables dynamiques » ou « polymères programmables » [5-7]. Parallèlement aux avancées dans les chimies de réticulation, les stratégies de renforcement par incorporation de charges fibreuses ont également connu des développements substantiels.

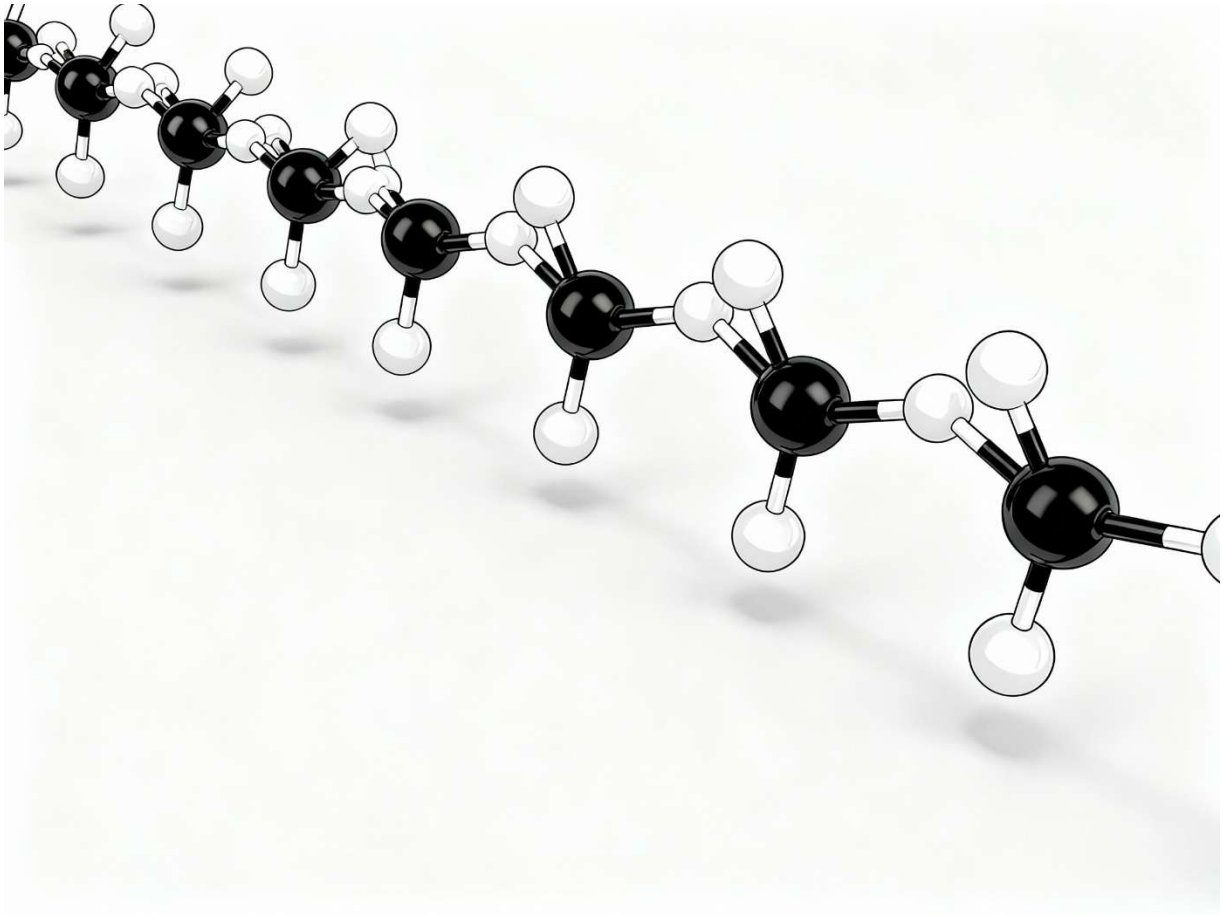
Les fibres synthétiques, en particulier le polyéthylène téréphthalate (PET), offrent des propriétés attractives combinant un module élastique élevé, une stabilité thermique respectable et une disponibilité économique [8]. Cependant, l'intégration efficace de renforts fibreux dans des matrices polyoléfiniques non polaires comme le PEHD est historiquement compromise par des incompatibilités polaires qui résultent en une mauvaise adhésion interfaciale, un transfert de charge inefficace et un comportement mécanique suboptimal [9, 10]. Les stratégies de compatibilisation chimique, impliquant l'introduction de polymères fonctionnalisés portant des groupes réactifs complémentaires, se sont avérées efficaces pour améliorer ces interfaces critiques, mais les gains de performance restent typiquement modestes [9, 10].

Au cours des années récentes, les nanotubes de carbone et le graphène ont émergé comme une classe distincte de charges nanométriques offrant un potentiel extraordinaire pour le renforcement polymère et la modification des propriétés [8, 11]. Ces matériaux possèdent des ratios d'aspect exceptionnels (rapports longueur/diamètre de 100-1000 ou supérieurs), une rigidité intrinsèque extraordinaire, une conductivité thermique et électrique exceptionnelle, et – une fois adéquatement dispersés – la capacité de créer des réseaux percolés tridimensionnels au sein de la matrice polymère [11]. Cependant, l'obtention d'une dispersion homogène et stable des nanotubes au sein d'une matrice polymère demeure un défi technologique fondamental dû à leur forte tendance à l'agglomération Van der Waals [11, 12].

Le développement d'une compréhension intégrée de la manière dont ces trois stratégies de modification – réticulation réversible, renforcement fibreux et renforcement nanométrique – interagissent de manière synergique au sein d'un système composite unique constitue l'objectif principal de cette investigation [8, 11, 12]. Plus spécifiquement, le présent travail s'attache à démontrer comment la combinaison de : (1) une réticulation réversible basée sur le soufre établissant une architecture réseau dynamique ; (2) des fibres de polyéthylène téréphthalate fournissant un renforcement structurel à l'échelle micro ; et (3) de graphène bien dispersés offrant une nucléation auxiliaire et de morphologie améliorée à l'échelle nano – produit un système composite polymère hybride présentant des propriétés de performance considérablement améliorées tout en conservant la recyclabilité thermique intrinsèque au système RXR [5-7, 11, 12].

Cette thèse est structurée en cinq chapitres principaux pour refléter une progression logique de l'analyse théorique à la validation expérimentale. Le premier chapitre présente un état de l'art exhaustif des stratégies de modification du PEHD, en mettant l'accent sur les approches RXR, le renforcement fibreux et nanométrique. Le deuxième chapitre détaille la méthodologie expérimentale adoptée, incluant la synthèse des matrices réticulables, la préparation des composites hybrides et les protocoles de caractérisation. Le troisième et le quatrième chapitre exposent respectivement les résultats obtenus sur les propriétés rhéologiques et thermomécaniques, ainsi que sur les mécanismes d'interaction interfaciale et de recyclabilité. Enfin, le cinquième chapitre synthétise les conclusions principales, discute des implications pratiques et propose des perspectives pour des développements futurs.

CHAPITRE I :
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE



CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Le domaine des polymères occupe une place prépondérante dans les matériaux modernes en raison de la variété exceptionnelle de leurs structures, de leurs morphologies et de leurs propriétés d'usage [1]. Leur flexibilité de conception, associée à une mise en œuvre accessible et à un coût relativement faible, a conduit à une expansion rapide de leurs applications dans de nombreux secteurs industriels. Au sein de cette vaste famille, les polyoléfines se distinguent par leur importance stratégique, tant par les volumes de production que par la diversité des propriétés obtenues à partir de structures chimiques simples [1, 2]. Le polyéthylène, en particulier sa variante haute densité (PEHD), constitue l'un des matériaux les plus représentatifs de cette catégorie, utilisé dans des domaines aussi variés que l'emballage, les infrastructures, le transport des fluides ou les applications techniques [2].

L'amélioration continue des performances du PEHD demeure un enjeu scientifique et industriel majeur, notamment dans les domaines exigeant une meilleure stabilité thermique, une résistance accrue au fluage ou une tenue mécanique supérieure [2, 3]. La réticulation, qu'elle soit permanente ou réversible, représente une voie efficace pour optimiser ces propriétés [3, 13]. Cependant, malgré l'importance industrielle des méthodes classiques de réticulation, des limitations persistent, en particulier la perte de thermoplasticité, la difficulté de recyclage et la rigidité des réseaux formés [4, 14]. Ces contraintes ont orienté ces dernières années les recherches vers le développement de réseaux dynamiques covalents et de liaisons échangeables, regroupés sous les approches de réticulation réversible [5-7]. Ces nouveaux systèmes permettent d'entrevoir des matériaux plus adaptatifs, réparables et reconfigurables, tout en conservant un bon niveau de performances [5, 6].

Dans ce contexte, le Chapitre I vise à présenter les notions fondamentales nécessaires à la compréhension du travail mené. Il introduit d'abord les généralités essentielles sur les polymères, leur structure, leur morphologie et leur comportement thermique [1]. Il examine ensuite la famille des polyoléfines, mettant en évidence leurs caractéristiques intrinsèques et leurs principaux avantages [1, 2]. Une attention particulière est portée au polyéthylène, et plus spécifiquement au PEHD, en raison de son importance industrielle et de ses possibilités d'amélioration par réticulation [2, 3]. La présentation des différentes méthodes de réticulation, y compris les approches réversibles, permet de situer précisément les enjeux scientifiques actuels et de justifier le choix du système étudié dans ce travail [3, 6, 13]. L'ensemble de ces éléments constitue le socle théorique

nécessaire à la compréhension des investigations expérimentales qui seront abordées dans les chapitres suivants.

I.1 Généralités sur les polymères

Les polymères occupent aujourd'hui une place centrale dans les matériaux modernes en raison de la diversité de leurs structures, de leurs propriétés et de leurs domaines d'application [1]. Ils se caractérisent par la répétition d'unités moléculaires élémentaires appelées monomères, liées entre elles par des liaisons covalentes pour former de longues chaînes macromoléculaires. Cette configuration leur confère des propriétés spécifiques qui diffèrent nettement de celles des petites molécules. Le développement rapide de la science des polymères au cours du XXe siècle a permis l'émergence de nouveaux matériaux présentant des performances adaptées aux besoins de l'industrie, de l'automobile jusqu'au biomédical, en passant par l'emballage, l'énergie et les technologies avancées [1, 15]. Cette progression a été soutenue par une compréhension accrue des relations entre la structure, la morphologie et les propriétés d'usage [1, 2].

Les polymères peuvent être classés selon plusieurs critères, dont la nature chimique, la structure macromoléculaire, la morphologie et le comportement vis-à-vis de la température [1]. Une première distinction importante sépare les polymères naturels, tels que la cellulose, les protéines ou le latex, et les polymères synthétiques, fabriqués par des réactions de polymérisation en chaîne ou par étapes. Ces derniers représentent aujourd'hui la principale source de matériaux industriels, notamment les polymères vinyliques, les polyesters, les polyamides et les polyoléfines [1, 2]. Sur le plan structural, la configuration des chaînes joue un rôle déterminant : les polymères linéaires, ramifiés ou réticulés présentent des comportements mécaniques, thermiques et rhéologiques sensiblement différents [1, 4]. Les liaisons entre chaînes, qu'elles soient physiques ou chimiques, influencent fortement la résistance mécanique, la stabilité dimensionnelle et la thermoplasticité du matériau [4, 9].

La morphologie constitue un autre facteur essentiel pour la compréhension du comportement des polymères [1, 2]. Selon la nature du monomère et les conditions de polymérisation, un polymère peut présenter une structure amorphe, semi-cristalline ou, plus rarement, cristalline. Les polymères amorphes, caractérisés par un arrangement désordonné des chaînes, sont généralement transparents et présentent une transition vitreuse marquée. À l'inverse, les polymères semi-

cristallins possèdent des zones ordonnées, appelées lamelles ou cristallites, dispersées dans une matrice amorphe [2, 16]. Cette organisation confère une combinaison d'élasticité, de rigidité et de résistance thermique, qui explique leur utilisation dans des applications techniques variées [2]. Le degré de cristallinité dépend à la fois de la structure chimique de la chaîne et des paramètres de mise en œuvre, ce qui ouvre la voie à l'optimisation des propriétés par le contrôle des procédés industriels [16, 17].

Le comportement thermique des polymères constitue un autre élément fondamental [1, 15]. Ceux-ci peuvent être subdivisés en deux grandes catégories : les thermoplastiques et les thermodurcissables. Les thermoplastiques, tels que les polyoléfines, les polyesters ou les polystyrènes, deviennent malléables lorsqu'ils sont chauffés et solidifient lors du refroidissement, sans subir de modification chimique irréversible [1, 2]. Cette réversibilité permet leur mise en forme par extrusion, injection ou soufflage, ainsi que leur recyclabilité dans certains cas [18-21]. Les thermodurcissables, comme les résines époxy ou phénoliques, subissent lors de leur mise en forme une réaction chimique de réticulation conduisant à un réseau tridimensionnel insoluble et infusible [1, 4]. Une fois réticulés, ils ne peuvent plus être remoulés, mais présentent une stabilité thermique et une rigidité accrue. Entre ces deux catégories se trouvent les élastomères, polymères faiblement réticulés capables de subir de grandes déformations réversibles [1].

La compréhension des relations entre structure, morphologie et propriétés a permis le développement de stratégies de modification des polymères afin d'adapter leurs performances à des exigences industrielles spécifiques [1, 4]. Parmi ces stratégies figurent l'ajout de charges ou d'additifs, la greffe de chaînes latérales, l'introduction de compatibilisants pour améliorer les mélanges polymères, ainsi que la réticulation chimique ou physique [1, 4, 12]. La réticulation offre un moyen efficace d'améliorer la résistance thermique, la stabilité mécanique et la tenue chimique, mais elle peut également limiter la recyclabilité et la mise en forme [4, 9, 18]. Ces défis ont conduit au développement de systèmes plus avancés, notamment les réseaux dynamiques covalents, qui introduisent des liaisons échangeables permettant des comportements intermédiaires entre thermoplastiques et thermodurcissables [22, 23].

L'importance des polymères dans l'industrie moderne reflète leur capacité à offrir un équilibre entre coût, performance et facilité de transformation [1, 21]. Grâce à la diversité des voies de

synthèse et des mécanismes de modification, ils peuvent être conçus pour répondre à des cahiers des charges complexes. Les polyoléfines, qui constituent la catégorie la plus produite au monde, illustrent parfaitement cette polyvalence [1, 2, 19]. Issues de la polymérisation d'oléfines simples, elles combinent des propriétés mécaniques intéressantes, une grande résistance chimique et une mise en œuvre aisée, ce qui explique leur utilisation massive dans les emballages, les conduites, l'isolation électrique et les applications techniques [2]. Leur importance croissante et l'apparition de nouvelles technologies de réticulation nécessitent une compréhension approfondie de leurs comportements structuraux et thermomécaniques [3, 4].

En conclusion, les polymères représentent une famille de matériaux dont la richesse structurale et fonctionnelle a favorisé l'émergence de solutions innovantes dans de nombreux domaines industriels [1]. Leur étude repose sur l'analyse des relations entre structure moléculaire, organisation morphologique et propriétés macroscopiques. Cette approche permet d'expliquer la grande variété des comportements observés et d'orienter les choix de matériaux selon les besoins applicatifs. Les polyoléfines, en particulier, constituent une classe incontournable des polymères thermoplastiques, ce qui justifie leur présentation détaillée dans la section suivante, avant d'aborder plus spécifiquement le polyéthylène, le PEHD et les différentes stratégies de réticulation étudiées dans le cadre de ce travail.

I.2. Les Polyoléfines

Les polyoléfines occupent aujourd'hui une place prépondérante dans l'industrie moderne des polymères, où elles constituent l'une des familles de matériaux les plus produites et les plus utilisées à l'échelle mondiale [1, 2, 19]. Leur succès résulte d'un ensemble de facteurs synergiques, allant de la disponibilité abondante des monomères de base à la simplicité relative des procédés de polymérisation, en passant par la robustesse et la polyvalence des propriétés physiques qui les caractérisent [1, 2]. Issues de la polymérisation d'oléfines telles que l'éthylène ou le propylène, ces macromolécules hydrocarbonées présentent une structure chimique saturée dépourvue de groupes fonctionnels polaires, ce qui leur confère une remarquable inertie chimique, une excellente stabilité thermique et une résistance élevée à de nombreux agents physico-chimiques [2, 24]. Cette robustesse structurelle explique leur utilisation dans des domaines aussi variés que l'emballage, l'automobile, l'infrastructure, l'électronique, ou encore les systèmes de transport de fluides [2, 25].

Au-delà de leur importance industrielle, les polyoléfines constituent également un champ de recherche particulièrement dynamique [3, 26]. Les avancées en catalyse homogène et hétérogène, l'introduction de nouvelles stratégies de copolymérisation, le développement de techniques de réticulation innovantes et l'attention croissante portée aux enjeux environnementaux ont conduit à une diversification remarquable de leurs propriétés et de leurs domaines d'application [3, 5, 26]. Ainsi, les polyoléfines demeurent non seulement des matériaux de base incontournables, mais également des plateformes technologiques permettant d'explorer de nouvelles générations de polymères intelligents, recyclables et fonctionnellement adaptatifs [23].

I.2.1. Définition, classification et importance stratégique

Les polyoléfines sont définies comme des polymères obtenus par polymérisation d'alcènes, dont la formule générale est C_nH_{2n} [1, 2]. Elles regroupent principalement le polyéthylène et le polypropylène, mais également une série de copolymères et de variantes structurales permettant d'ajuster les propriétés mécaniques, thermiques ou rhéologiques [2, 5]. La classification des polyoléfines repose généralement sur la densité, la structure moléculaire et la méthode de polymérisation, ce qui conduit à distinguer des familles bien identifiées telles que le polyéthylène basse densité, le polyéthylène linéaire basse densité, le polyéthylène haute densité ou encore les copolymères éthylène–α-oléfines [2, 5].

L'influence de la ramification sur l'architecture des chaînes de polyéthylène et, par conséquent, sur la densité du matériau est illustrée sur la Figure I.1.

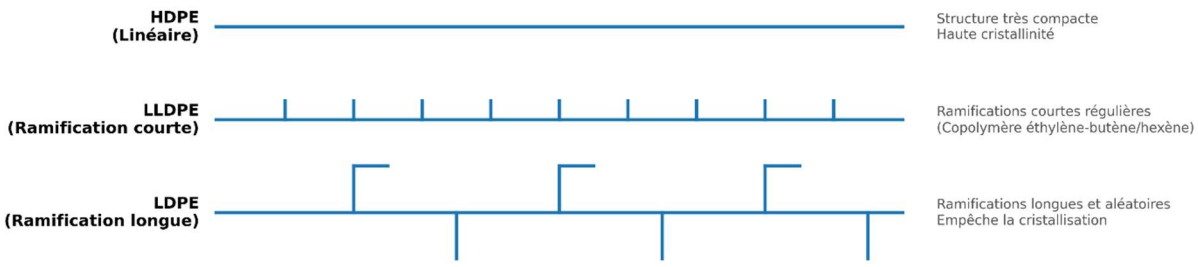


Figure I.1. Architecture des chaines de polyéthylène (influence sur la densité) [27]

La diversité de ces matériaux découle directement du contrôle de la ramification, de la tacticité, de la masse molaire et de la cristallinité, qui influencent de manière décisive les propriétés macroscopiques du matériau final [2, 5, 16].

I.2.2. État de l'art sur les polyoléfines

L'évolution récente des polyoléfines témoigne de la rapidité des progrès réalisés dans le domaine de la catalyse et de l'ingénierie macromoléculaire [5]. Les études contemporaines montrent que les catalyseurs métallocènes, en raison de leur unicité de site actif, permettent un contrôle fin de la distribution des masses molaires et de la stéréorégularité, offrant ainsi des polyoléfines aux propriétés très homogènes [5]. Les catalyseurs post-métallocènes ont ensuite élargi cette capacité en introduisant une plus grande flexibilité dans la microstructure de la chaîne, ce qui a permis la conception de polymères présentant des architectures complexes telles que les polyéthylènes à distribution bimodale ou les copolymères à séquences contrôlées [5].

La Figure I.2 schématise la stéréochimie du polyéthylène et met en évidence l'effet de la tacticité des groupes méthyle sur l'organisation cristalline.

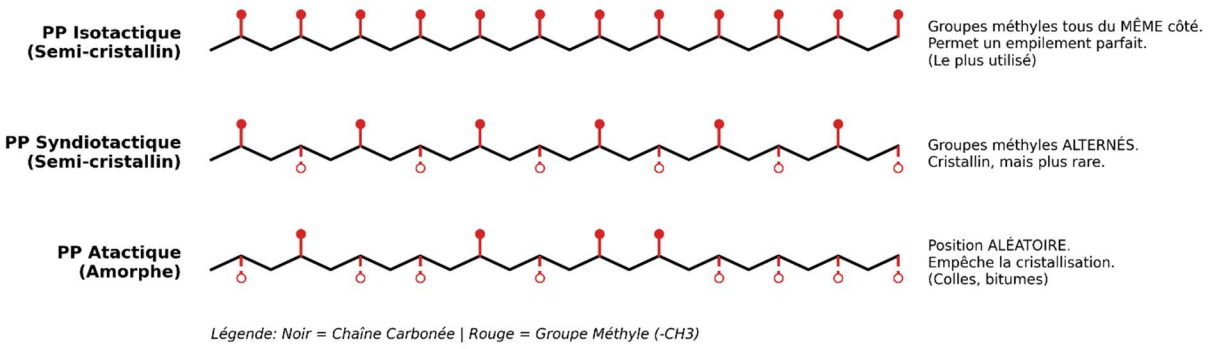


Figure I.2. Stéréochimie du polypropylène (Tacticité du groupe Méthyle –CH3) [28]

Parallèlement, l'état de l'art souligne l'importance croissante des techniques avancées de réticulation [3, 4]. La réticulation par peroxyde demeure la méthode la plus utilisée industriellement, notamment dans les applications électriques et les conduites sous pression [4, 9, 29, 30]. Toutefois, l'apparition de systèmes de réticulation réversible, fondés sur des liaisons dynamiques capables de se dissocier et de se reformer, a ouvert la voie à des matériaux réparables, auto-cicatrisants et potentiellement recyclables [31, 32]. Les travaux récents montrent que l'intégration de fonctions dynamiques telles que les liaisons soufrées, les interactions Diels–Alder réversibles ou les réseaux échangeables par transestérification constitue une avancée significative dans le domaine des polyoléfines intelligentes [33-36].

La Figure I.3 illustre de manière comparative la différence de densité entre les principaux thermoplastiques et son impact sur le comportement de flottaison.

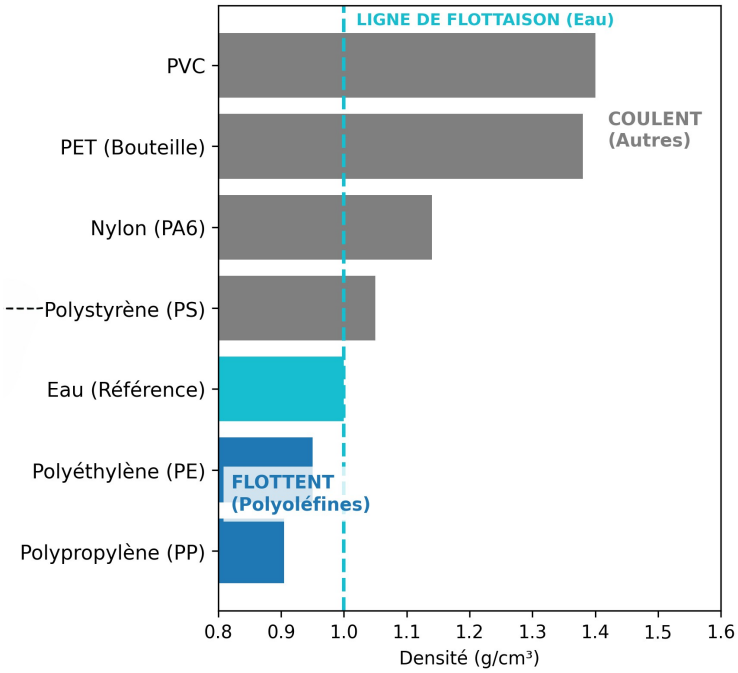


Figure I.3. La différence de densité entre les principaux thermoplastiques [37]

L'état de l'art met également en évidence l'importance des enjeux environnementaux, en particulier la nécessité d'améliorer la recyclabilité et de réduire l'impact écologique de ces matériaux [18-20**,** 38]. Le recyclage mécanique, bien que largement utilisé, reste limité par la dégradation des propriétés au fil des cycles. Les recherches actuelles portent donc sur le développement de procédés de recyclage chimique basés sur la pyrolyse, l'hydrogénolyse ou la dépolymérisation catalytique, qui permettent de valoriser les polyoléfines en fractions hydrocarbonées ou en monomères réutilisables [18**,** 38].

I.2.3. Mécanismes de polymérisation et contrôle structural

La polymérisation des polyoléfines repose sur des mécanismes en chaîne initiés par des catalyseurs métalliques permettant une insertion successive des monomères dans une liaison métal–carbone. Le développement des catalyseurs Ziegler–Natta a permis la production massive de polyoléfines semi-cristallines présentant des propriétés mécaniques élevées. Les métallocènes ont introduit un niveau supérieur de contrôle stéréochimique, permettant de moduler la tacticité du polypropylène ou la distribution des comonomères dans le polyéthylène linéaire. Cette évolution technologique

a joué un rôle décisif dans la diversification des grades industriels et dans l'amélioration des performances, notamment dans les domaines de l'emballage, des fibres ou des conduites [2, 5].

I.2.4. Structure moléculaire, cristallinité et organisation morphologique

Les propriétés des polyoléfines sont intimement liées à leur organisation morphologique, qui résulte d'un équilibre entre phases cristallines et amorphes [2, 16, 17].

Les principales propriétés physiques et thermiques des polyoléfines industrielles sont synthétisées dans la Figure I.4.

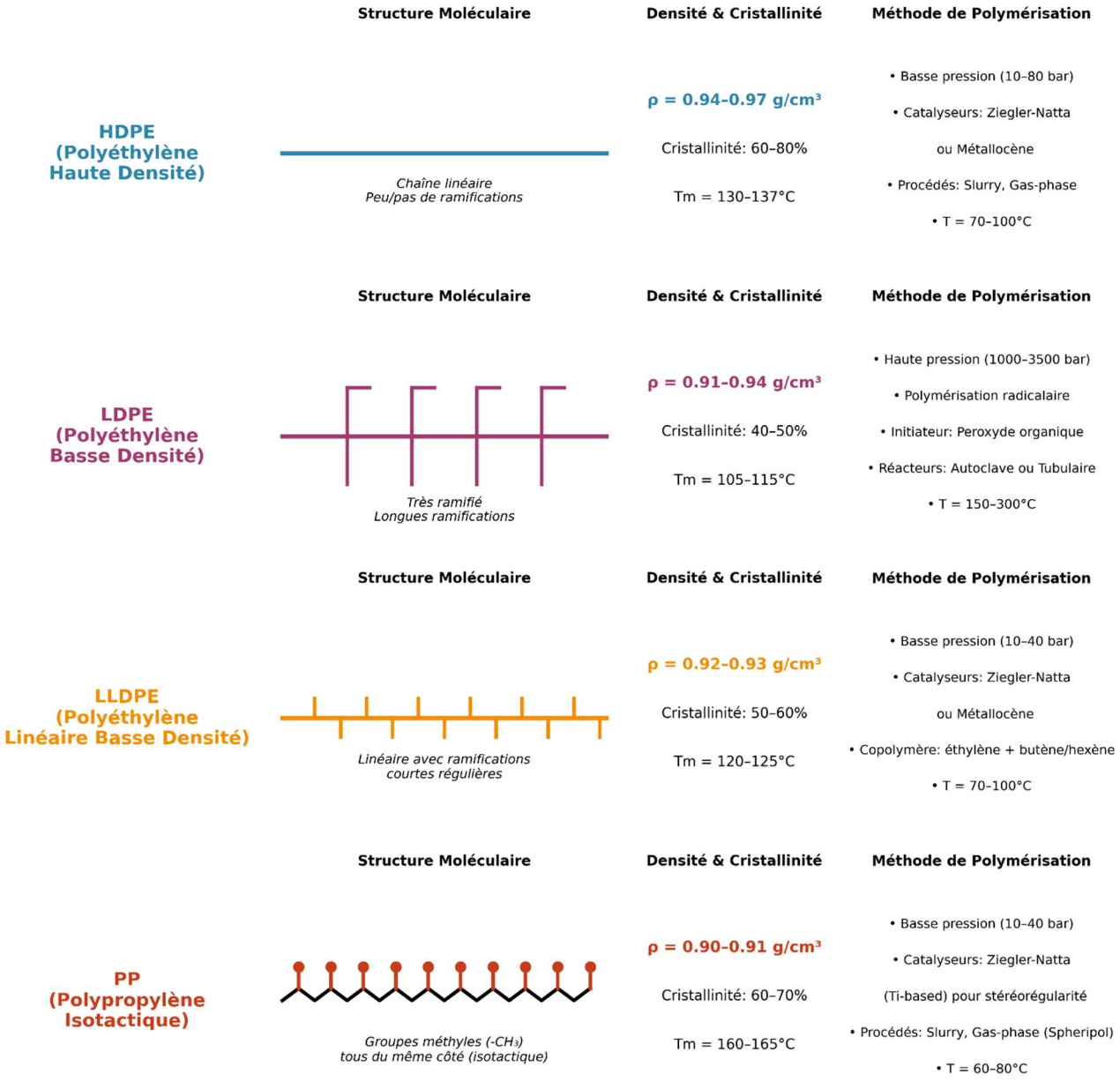


Figure I.4. Caractéristiques comparatives des polyoléfines principales [39]

Dans les polyéthylènes linéaires, la cristallisation est favorisée par la régularité de la chaîne, conduisant à la formation de lamelles ordonnées associées en faisceaux. La présence de ramifications, typique des polyéthylènes obtenus par polymérisation radicalaire, perturbe cette organisation et réduit la cristallinité, augmentant ainsi la flexibilité et la résistance à la déchirure [23].Dans le cas du polypropylène, la tacticité constitue un paramètre fondamental déterminant la cristallinité et, par conséquent, les propriétés mécaniques et thermiques [40**,** 41]. Le polypropylène isotactique possède une cristallinité élevée et des caractéristiques mécaniques supérieures, tandis que les formes atactiques ou syndiotactiques présentent des propriétés très différentes, exploitées dans des applications spécifiques [40**,** 41].

I.2.5. Propriétés physiques, thermiques et chimiques

Les polyoléfines se distinguent par un ensemble de propriétés avantageuses, parmi lesquelles leur faible densité, leur excellente résistance chimique, leur inertie face aux solvants, leur bonne tenue à l'humidité et leurs remarquables performances électriques [42**,** 43]. La cristallinité influence fortement la rigidité, la transparence, la résistance mécanique et la température de transition. Le polyéthylène haute densité, grâce à sa structure linéaire, présente une résistance élevée à la traction et une bonne stabilité thermique. Le polyéthylène basse densité, plus ramifié, offre une excellente flexibilité et une grande résistance à la déchirure [23]. Ces propriétés expliquent leur utilisation massive dans les films d'emballage, les tuyaux, les réservoirs et les pièces moulées [25].

I.2.6. Réticulation des polyoléfines et développement des systèmes réversibles

La réticulation constitue une étape clé pour améliorer la tenue thermique, la stabilité dimensionnelle et la résistance au fluage [9]. Les principales techniques incluent la réticulation au peroxyde, la réticulation par silane et la réticulation par irradiation [44**,** 45]. L'apparition de la réticulation réversible (RXR) constitue un développement majeur, fondé sur l'intégration de liaisons dynamiques susceptibles de se réorganiser sous l'effet de stimuli thermiques ou chimiques [13**,** 22]. Cette approche ouvre la voie à des polyoléfines réparables, auto-cicatrisantes et plus facilement recyclables, notamment pour des applications où la durabilité et la maintenabilité des matériaux constituent un élément stratégique [31**,** 46].

Les principales méthodes de réticulation des polymères peuvent être classées en deux grandes catégories : les méthodes conventionnelles, qui conduisent à la formation de réseaux covalents

permanents, et les approches réversibles, basées sur des liaisons dynamiques permettant la reconfiguration ou le recyclage du matériau. Chaque technique présente des mécanismes spécifiques, des domaines d'application particuliers ainsi que des avantages et des limitations. Le Tableau I.1 présente une synthèse comparative des méthodes de réticulation les plus couramment utilisées, en mettant en évidence leur principe de fonctionnement, leurs principales applications, leur caractère réversible ou irréversible, ainsi que les références bibliographiques correspondantes.

Tableau I.1. Méthodes de réticulation connues, différences et applications

Méthode de Réticulation	**Description et Mécanisme**	**Applications**	**Réver-sibilité**	**Références**
Réticulation au Peroxyde	Utilise des peroxydes organiques pour initier des radicaux libres qui forment des liaisons covalentes irréversibles.	Tuyaux, isolation de câbles, pièces automobiles.	Non	[47-50]
Réticulation au Silane	Implique des réactions d'hydrolyse et de condensation utilisant des composés silanes.	Plomberie, systèmes d'eau chaude, câblage.	Non	[51-54]
Réticulation par Irradiation	Utilise des rayonnements à haute énergie (gamma ou faisceaux d'électrons) pour créer des liaisons inter-chaînes.	Équipements médicaux, câbles, mousses.	Non	[45, 55-58]
Liaisons Thermo-réversibles	Repose sur des liaisons qui se reforment avec les changements de température (ex: réaction de Diels–Alder).	Plastiques recyclables, matériaux auto-réparants.	Oui	[59, 60]
Systèmes Photo-réversibles	Utilise la lumière pour induire une réticulation et une dé-réticulation réversibles.	Revêtements intelligents, adhésifs, capteurs.	Oui	[61-64]
Réseaux Covalents Dynamiques	Intègre des liaisons covalentes dynamiques (ex: échange disulfure, transalkylation) permettant le remodelage.	Thermodurcissables retransformables, électronique flexible.	Oui	[22, 65-67]
Technique de Réticulation Réversible (RXR) à base de Soufre	Utilise des liaisons dynamiques soufre–soufre au sein du réseau polymère, permettant de retransformer le matériau à nouveau.	Tuyaux haute performance, thermodurcissables retransformables, électronique flexible.	Oui	[41, 68-72]

I.2.7. Défis environnementaux, recyclabilité et durabilité

S'il est vrai que leur inertie chimique contribue à la durabilité des polyoléfines, cette même propriété limite leur biodégradabilité dans l'environnement [24]. Les efforts actuels se concentrent sur le développement de procédés de recyclage avancés, sur l'amélioration de la circularité des chaînes de valeur et sur l'optimisation des formulations pour réduire l'impact environnemental [18**,** 73]. Les polyoléfines biosourcées, bien qu'encore en développement, constituent un axe prometteur visant à réduire la dépendance aux ressources fossiles [21].

Les polyoléfines représentent une famille de matériaux d'importance stratégique, combinant une structure chimique simple à une diversité remarquable de propriétés fonctionnelles. Leur développement, étroitement lié aux progrès en catalyse, en ingénierie moléculaire et en procédés de transformation, a permis la création de matériaux adaptés à un large éventail d'applications modernes [74]. Les avancées récentes en matière de réticulation réversible et de recyclabilité témoignent de la capacité des polyoléfines à répondre aux défis environnementaux et technologiques contemporains [75-77]. À travers cette revue, il apparaît clairement que les polyoléfines constituent non seulement un pilier industriel, mais également une plateforme d'innovation scientifique essentielle à la transition vers des matériaux plus durables, performants et intelligents [78**,** 79].

I.3. Le polyéthylène haute densité (PEHD)

I.3.1. Structure, propriétés et domaines d'application du PEHD

Le polyéthylène haute densité (PEHD) est un polymère thermoplastique appartenant à la famille des polyoléfines. Il est obtenu par polymérisation de l'éthylène (CH_2=CH_2) sous des conditions de basse pression, généralement en présence de catalyseurs de type Ziegler–Natta, Phillips ou métallocènes. Sa structure moléculaire se caractérise par un degré de ramification très faible, ce qui confère aux chaînes macromoléculaires une organisation quasi-linéaire et favorise la formation de zones cristallines bien ordonnées [80-82]. Cette morphologie semi-cristalline, typiquement constituée d'environ 60 à 90 % de phase cristalline, influence directement les propriétés physiques et mécaniques du matériau [83-85].

Sur le plan structural, la régularité des chaînes du PEHD permet un empilement dense des segments méthylène, conduisant à une densité élevée, comprise entre 0,94 et 0,97 g/cm³ [2]. Cette forte compacité moléculaire explique sa rigidité, sa résistance à la traction et son excellente stabilité dimensionnelle [86-88]. Par ailleurs, la cristallinité élevée confère au PEHD une température de fusion relativement importante, généralement située entre 130 et 135 °C, ainsi qu'une bonne résistance aux agents chimiques et à l'humidité [89, 90].

Du point de vue des propriétés mécaniques, le PEHD présente une combinaison équilibrée de résistance et de ténacité. Il possède une bonne aptitude au moulage et une résistance élevée aux chocs, notamment à basse température [91, 92]. Ses performances sont cependant sensibles à la distribution de masse molaire et au degré de cristallinité, paramètres étroitement liés aux conditions de polymérisation. De plus, la nature semi-cristalline du PEHD explique sa faible perméabilité aux gaz et aux liquides, propriété essentielle dans les applications de confinement ou de stockage [26, 93-96].

Les domaines d'application du PEHD sont vastes et couvrent à la fois les secteurs industriels, domestiques et environnementaux [97, 98]. Il est largement utilisé dans la fabrication de tuyauteries et de conduites pour le transport d'eau, de gaz ou de produits chimiques, en raison de sa résistance à la corrosion et de sa durabilité [99]. Dans l'industrie de l'emballage, il entre dans la composition de bouteilles, bidons, films et récipients alimentaires grâce à son inertie chimique et sa compatibilité avec les normes sanitaires[24, 100]. Le PEHD est également employé dans la production de géomembranes, de câbles électriques isolés, de pièces automobiles et de produits pour le bâtiment [42, 101, 102]. Sa recyclabilité et son faible impact environnemental en font un matériau privilégié dans le contexte actuel de développement durable [103, 104].

Ainsi, le PEHD se distingue par la combinaison remarquable de sa structure linéaire, de sa forte cristallinité et de ses propriétés mécaniques et chimiques. Ces caractéristiques en font l'un des polymères les plus polyvalents et performants dans la famille des matériaux thermoplastiques, justifiant l'intérêt croissant pour son amélioration et sa fonctionnalisation à travers diverses approches, notamment la réticulation et les modifications physico-chimiques [105-108].

I.3.2. Les méthodes de réticulation du polyéthylène (PE)

La réticulation du polyéthylène (PE) est un procédé de modification structurale visant à améliorer ses performances thermomécaniques, sa stabilité chimique et sa résistance à la déformation à chaud [12**,** 109]. Elle consiste à établir des liaisons interchaînes, permanentes ou temporaires, transformant ainsi le polymère linéaire en un réseau tridimensionnel plus stable [56]. Selon le mode d'activation et la nature des liaisons formées, les procédés de réticulation peuvent être classés en deux grandes catégories : les méthodes classiques, fondées sur des réactions irréversibles, et les méthodes réversibles ou dynamiques, basées sur des interactions thermiquement ou photo-activables [93].

I.3.2.1. Réticulation par les peroxydes organiques

La réticulation par peroxyde demeure la méthode la plus couramment utilisée pour le polyéthylène (PE) [110**,** 111]. Elle repose sur la décomposition thermique d'un agent peroxydique (souvent le peroxyde de dicumyle, DCP), produisant des radicaux libres capables d'abstraire des atomes d'hydrogène des chaînes polymériques [59]. Ces radicaux macromoléculaires se recombinent ensuite pour former des liaisons C–C entre chaînes. Ce procédé confère au PE une excellente résistance à la chaleur, une amélioration notable du module élastique et une meilleure tenue sous contrainte à long terme [112]. Toutefois, il nécessite des températures élevées (généralement > 170 °C) et peut provoquer une dégradation partielle de la matrice en l'absence de contrôle précis des conditions de traitement [113].

I.3.2.2. Réticulation par le procédé au silane

La méthode au silane, également connue sous le nom de procédé Sioplas ou Monosil, consiste à greffer des groupements silane sur la chaîne polymérique, puis à initier une réaction d'hydrolyse-condensation sous atmosphère humide. Le vinyletriméthoxysilane (VTMS) est souvent utilisé comme agent de greffage, activé par un initiateur radicalaire et catalysé par des composés d'étain tels que le dibutyltin dilaurate (DBTDL). Cette technique présente plusieurs avantages : elle s'effectue à température modérée, ne nécessite pas de fortes pressions et permet une réticulation homogène après exposition à la vapeur d'eau [44]. Elle est particulièrement employée pour les câbles électriques et les tubes de distribution, bien que la cinétique d'humidification puisse ralentir le processus industriel [114].

I.3.2.3. Réticulation par irradiation

La réticulation par irradiation repose sur l'exposition du polymère à un rayonnement ionisant — le plus souvent des électrons accélérés (EB) ou des rayons gamma — provoquant la formation de radicaux le long des chaînes de polyéthylène [55, 56]. Ces radicaux s'associent ensuite pour générer des ponts covalents permanents. L'avantage majeur de cette méthode est l'absence d'additifs chimiques et la possibilité d'un contrôle précis du degré de réticulation. Cependant, elle nécessite des installations coûteuses et un ajustement rigoureux des paramètres de dose et d'énergie pour éviter la dégradation ou la scission des chaînes [56, 58].

I.3.2.4. Réticulation par liaisons thermoréversibles

Les systèmes à liaisons thermoréversibles constituent une alternative moderne aux réseaux irréversibles [60]. Le principe repose sur la formation de liaisons covalentes ou supramoléculaires capables de se dissocier et de se reformer sous l'effet de la température [61]. Parmi les exemples les plus étudiés figurent les réactions Diels–Alder entre groupements furaniques et maléimidiques [13].

Cette approche permet d'obtenir des matériaux présentant à la fois les avantages d'un réseau réticulé (stabilité mécanique et thermique) et ceux d'un thermoplastique (retraitement et recyclabilité) [86, 88]. Les liaisons se rompent à haute température puis se reforment lors du refroidissement, conférant au matériau un caractère « auto-réparable » [115].

I.3.2.5. Systèmes photoréversibles

La réticulation photoréversible s'appuie sur des réactions activées par la lumière, généralement aux longueurs d'onde UV ou visibles [62]. Des systèmes tels que les groupes cinnamates, coumarines ou azobenzènes peuvent subir des réactions de [2+2] cycloaddition ou d'isomérisation sous irradiation, puis se dissocier sous une autre longueur d'onde. Cette méthode offre un contrôle spatial et temporel exceptionnel de la densité de réticulation et ouvre la voie à la fabrication de matériaux « intelligents » dont la structure peut être modulée par simple exposition lumineuse [63]. Ces systèmes sont particulièrement prometteurs pour les revêtements fonctionnels, les dispositifs optoélectroniques et les polymères à mémoire de forme [116].

I.3.2.6. Réseaux covalents dynamiques (Dynamic Covalent Networks, DCN)

Les réseaux covalents dynamiques représentent une évolution majeure dans le domaine de la réticulation polymérique [46, 66]. Ils sont basés sur des liaisons covalentes capables de s'échanger ou de se réarranger sous stimulation (thermique, chimique ou photochimique), tout en maintenant la densité globale du réseau. Parmi les mécanismes les plus étudiés figurent les transestérifications, échanges disulfures, imines, ou encore boroniques [33, 35, 36]. Ces systèmes donnent naissance à des matériaux appelés vitrimères, combinant les propriétés mécaniques d'un thermodurcissable avec la reprocessabilité d'un thermoplastique [8, 29]. Dans le cas du polyéthylène, l'introduction de fonctions dynamiques dans la matrice ouvre des perspectives importantes pour la recyclabilité, la réparation et la prolongation de la durée de vie des produits industriels [65, 117].

I.3.2.7. Comparaison

Les méthodes classiques (peroxyde, silane, irradiation) ont démontré leur efficacité industrielle mais présentent un caractère irréversible limitant le recyclage et la réutilisation du matériau. En revanche, les approches réversibles et dynamiques introduisent une dimension adaptative et durable au PE, répondant aux nouvelles exigences environnementales et fonctionnelles. La combinaison raisonnée de ces stratégies constitue aujourd'hui une voie prometteuse pour concevoir des matériaux polymériques de nouvelle génération, à la fois performants, réparables et recyclables.

I.3.3. Les approches de réticulation dynamique et réversible (RXR) appliquées au PEHD

La réticulation irréversible du polyéthylène, bien qu'efficace pour améliorer la stabilité thermique et la résistance mécanique, présente une limite majeure : l'impossibilité de retransformer ou de recycler le matériau une fois le réseau formé [63, 118]. Dans un contexte où la durabilité et la circularité des polymères deviennent des enjeux centraux, de nouvelles stratégies de modification ont émergé, fondées sur le concept de réticulation réversible ou dynamique [119-121]. Ces approches permettent d'introduire dans la matrice polymérique des liaisons susceptibles de se rompre et de se reformer sous l'effet de stimuli externes, tels que la chaleur, la lumière ou un changement de pH [61, 105].

Ces systèmes, souvent désignés par l'acronyme RXR (Reversibly Crosslinked Networks), visent à combiner la résistance mécanique d'un polymère réticulé avec la malléabilité et la recyclabilité d'un thermoplastique. Dans le cas du PEHD, la mise en œuvre de telles stratégies représente une avancée significative, permettant de surmonter les limites associées aux procédés de réticulation permanents.

I.3.3.1. Principe général de la réticulation dynamique

Les liaisons dynamiques se distinguent par leur capacité à subir des échanges ou des recombinaisons sans perte de connectivité globale du réseau. Elles peuvent être de nature supramoléculaire (liaisons hydrogène, interactions π–π, coordinations métalliques) ou covalente dynamique, c'est-à-dire basées sur des réactions chimiques réversibles. Cette dynamique moléculaire confère au matériau des propriétés adaptatives telles que la réparation autonome, la retraitabilité et la recyclabilité à l'état solide [113**,** 122].

Dans les polyoléfines comme le PEHD, où la chimie inerte de la chaîne rend les modifications difficiles, l'introduction de sites fonctionnels réactifs (par greffage ou copolymérisation) est une étape préalable essentielle. Ces groupements permettent ensuite la formation de réseaux dynamiques à travers des réactions covalentes réversibles soigneusement choisies [41].

I.3.3.2. Les réactions Diels–Alder et rétro-Diels–Alder

Le système Diels–Alder/rétro-Diels–Alder représente l'un des mécanismes les plus étudiés pour la réticulation réversible [123]. Il repose sur la réaction entre un groupement furane (diène) et un groupement maléimide (diénophile), conduisant à la formation d'un cycle à six chaînons via une cycloaddition [4+2]. Cette liaison est thermiquement réversible : à température élevée (généralement entre 120 et 150 °C), le réseau se désassemble (réaction rétro-Diels–Alder), tandis qu'à température modérée, il se reforme spontanément. Appliqué au PEHD, ce mécanisme permet d'obtenir un matériau capable de se ramollir sous l'effet de la chaleur et de se reconfigurer, tout en récupérant ses propriétés mécaniques après refroidissement. Les systèmes Diels–Alder sont particulièrement adaptés aux matrices hydrophobes telles que le PE, car ils n'impliquent pas de catalyseurs ni de solvants polaires [60].

I.3.3.3. Les échanges disulfures

Les liaisons disulfures (S–S) offrent un autre mode de réticulation dynamique intéressant [36]. Ces liaisons peuvent se rompre et se reformer sous stimulation thermique ou photochimique, par un mécanisme de réarrangement radicalaire ou d'échange métathétique. Lorsqu'elles sont intégrées dans une matrice de PEHD modifiée, elles permettent d'obtenir des matériaux auto-cicatrisants, capables de réparer des fissures ou des micro-dommages sous l'effet d'une faible élévation de température [106**,** 113]. De plus, leur réversibilité contrôlable confère au matériau des propriétés de relaxation de contraintes et d'amortissement accrues, tout en maintenant une excellente stabilité mécanique à long terme [33].

I.3.3.4. Autres systèmes covalents dynamiques

D'autres mécanismes réversibles peuvent également être exploités dans les polymères à base de polyéthylène, tels que les transestérifications, échanges imines (Schiff base), ou encore liaisons boroniques [124**,** 125]. Ces réactions permettent un réarrangement du réseau sous activation thermique ou chimique, tout en préservant la cohésion globale du système [126]. Ces approches s'inscrivent dans le concept des vitrimères, matériaux hybrides entre thermoplastiques et thermodurcissables, qui conservent la solidité d'un réseau réticulé tout en restant malléables et recyclables grâce à leurs échanges covalents dynamiques [8**,** 111].

I.3.3.5. Application au PEHD et perspectives

L'application des concepts RXR au PEHD présente un double intérêt : d'une part, elle permet d'améliorer les propriétés de durabilité, de résistance thermique et mécanique ; d'autre part, elle rend le matériau recyclable, ce qui répond aux exigences de l'économie circulaire [72**,** 127]. Les recherches récentes portent sur le greffage contrôlé de fonctions réactives (furane, thiol, imine, etc.) sur les chaînes de PEHD, puis sur la mise en place de réseaux dynamiques capables de s'adapter aux contraintes thermiques et mécaniques [119**,** 121].

Ces développements ouvrent la voie à une nouvelle génération de polyéthylènes fonctionnels, combinant performance, réparabilité et durabilité, et offrant ainsi des perspectives prometteuses dans les domaines de l'emballage, de l'isolation électrique, de la tuyauterie et des matériaux intelligents [26**,** 77].

I.3.4. Principe et historique du RXR : fondements et travaux de Bouhelal et al.

Le concept de réticulation réversible ou Reversibly Crosslinked Networks (RXR) s'inscrit dans l'évolution moderne des matériaux polymériques, cherchant à dépasser les limites structurelles et environnementales des réseaux covalents irréversibles [71, 128, 129]. Contrairement aux polymères réticulés de manière classique, les systèmes RXR reposent sur des liaisons dynamiques capables de se dissocier et de se reformer sous l'action de stimuli externes tels que la chaleur, la lumière, ou des variations chimiques du milieu [59, 105].

I.3.4.1. Principe général du RXR

Le principe fondamental du RXR consiste à introduire dans la matrice polymérique des liaisons chimiques réversibles, covalentes ou supramoléculaires, de manière à conférer au réseau un comportement à la fois solide et adaptatif [66, 67]. Ainsi, à l'échelle moléculaire, le réseau conserve sa connectivité globale mais peut se réorganiser localement pour répondre à une contrainte ou à une sollicitation externe. Ce mécanisme confère aux matériaux RXR des propriétés inédites :

• retraitabilité thermique, permettant de remodeler le matériau sans le dégrader [22, 130] ;

• auto-réparation (self-healing), grâce à la reformation spontanée des liaisons [31, 32, 66] ;

• recyclabilité et réversibilité chimique, répondant aux exigences environnementales actuelles [18, 46, 60, 73, 103, 123].

Sur le plan thermodynamique, la réticulation réversible repose sur un équilibre entre la formation et la rupture des liaisons. Cet équilibre dépend de la température, de la nature des groupements fonctionnels, et de la densité des sites dynamiques intégrés dans la matrice polymérique.

I.3.4.2. Évolution historique du concept

Les premiers travaux sur les polymères réversiblement réticulés remontent aux années 1990, avec l'émergence de la chimie supramoléculaire et des liaisons dynamiques covalentes [3, 131]. Des systèmes basés sur des interactions non covalentes (liaisons hydrogène, coordinations métalliques) ont d'abord été explorés, offrant une première démonstration du caractère réversible des réseaux polymériques [131].

Par la suite, l'introduction de réactions covalentes réversibles, telles que la Diels–Alder, les échanges disulfures et les transestérifications, a marqué une étape décisive, permettant d'obtenir des réseaux stables mécaniquement tout en restant reconfigurables [13, 35, 131].

Cette évolution a conduit à la naissance du concept de vitrimères, proposé en 2011 par Montarnal et Leibler, qui repose sur des échanges covalents dynamiques permettant une plasticité topologique [8]. Ces matériaux ont jeté les bases scientifiques du développement des systèmes RXR modernes [71, 128, 129].

I.3.4.3. Travaux de Bouhelal et collaborateurs

Les travaux de Bouhelal et al. ont constitué une contribution majeure dans la mise en œuvre expérimentale du concept RXR appliqué au polyéthylène haute densité (PEHD) [72, 127]. Leur approche a consisté à introduire, au sein de la matrice de PEHD, des groupements fonctionnels capables de participer à des réactions réversibles, notamment de type Diels–Alder/rétro-Diels–Alder [13].

En greffant des fonctions furaniques et maléimidiques sur les chaînes de PEHD, ces chercheurs ont démontré la possibilité de former un réseau réticulé thermiquement réversible, présentant une excellente stabilité à température ambiante et une désactivation contrôlée à haute température [41].

Les analyses thermiques et spectroscopiques (DSC, FTIR) réalisées dans leurs travaux ont confirmé la réversibilité structurale du système et la reformation des liaisons après plusieurs cycles thermiques [40, 69, 132].

Cette contribution a permis de valider le potentiel du RXR dans le domaine des polyoléfines, longtemps considérées comme chimiquement inertes et difficilement modifiables [23]. Elle ouvre également des perspectives industrielles vers des matériaux PEHD reprogrammables, capables de combiner résistance mécanique, durabilité et recyclabilité [23, 67].

I.3.4.4. Importance et portée du RXR

Le développement des systèmes RXR ne se limite pas à une amélioration fonctionnelle du polyéthylène : il représente une révolution conceptuelle dans la conception des polymères [103, 133]. En permettant la gestion contrôlée des liaisons chimiques à l'intérieur du réseau, ces

matériaux associent les avantages des thermoplastiques (traitabilité, recyclage) à ceux des thermodurcissables (rigidité, stabilité) [4, 35]. Dans un contexte de transition vers des technologies durables, le RXR s'impose ainsi comme une approche prometteuse pour répondre aux défis environnementaux et économiques liés à la production et à la fin de vie des polymères à haute performance [3, 101, 134].

I.3.5. Avantages et défis des systèmes RXR dans les polyoléfines (cas du PEHD)

L'introduction des systèmes de réticulation réversible (RXR) dans les matrices polyoléfiniques, notamment le polyéthylène haute densité (PEHD), représente une avancée majeure dans le domaine des polymères fonctionnels. Ces systèmes visent à combiner les performances mécaniques et thermiques élevées des réseaux réticulés classiques avec la possibilité de recyclage, de réparation ou de reconfiguration structurale — des propriétés traditionnellement associées aux matériaux thermoplastiques.

L'un des principaux avantages des systèmes RXR réside dans leur capacité d'auto-guérison et de retraitement sans perte significative des propriétés initiales. Grâce à la présence de liaisons dynamiques ou réversibles (de type Diels–Alder, disulfure, échange d'esters, ou associations supramoléculaires), le réseau polymérique peut se réorganiser sous certaines conditions thermiques ou chimiques, permettant une meilleure durabilité du matériau et une réduction des déchets plastiques [58, 135]. De plus, cette approche favorise la conception de polymères à mémoire de forme et de composites adaptatifs, ouvrant de nouvelles perspectives dans les applications structurales ou de revêtement [50, 71, 100, 136].

Cependant, plusieurs défis subsistent dans l'intégration efficace de ces systèmes au sein du PEHD [137]. La principale difficulté découle de la faible polarité et de la cristallinité élevée du polyéthylène, qui limitent la compatibilité et la dispersion homogène des unités réversibles [16]. Le contrôle précis de la cinétique de la réaction réversible, ainsi que la stabilité chimique des liaisons dynamiques sous des conditions d'usage prolongées, représentent également des contraintes importantes. Par ailleurs, la maîtrise du compromis entre réversibilité et résistance mécanique reste un enjeu majeur : une trop grande mobilité des chaînes peut altérer la rigidité du matériau, tandis qu'une densité de réticulation trop élevée réduit la capacité de réarrangement du réseau.

En somme, les systèmes RXR appliqués au PEHD constituent une approche prometteuse pour développer une nouvelle génération de polyoléfines intelligentes, durables et recyclables [36, 96]. Les travaux récents, notamment ceux basés sur des mécanismes thermo-activables ou photo-activables, démontrent la faisabilité de ces architectures, tout en soulignant la nécessité d'optimiser les conditions de formulation et de traitement pour atteindre un équilibre entre performance, stabilité et réversibilité [101, 138].

I.3.6. État de l'art et travaux antérieurs sur la réticulation du polyéthylène

Au cours des dernières décennies, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la réticulation du polyéthylène et à l'amélioration de ses propriétés structurales, mécaniques et thermiques. Ces recherches couvrent un large spectre allant des procédés classiques (peroxyde, silane, irradiation) aux approches réversibles et dynamiques récentes, traduisant l'évolution des besoins industriels vers des matériaux performants et durables [18, 91, 94, 131, 139].

I.3.6.1. Travaux sur les systèmes réticulés classiques

Les études de Morshedian et Mohammad Hoseinpour (2009) ont apporté une analyse exhaustive de la méthode au silane, soulignant son efficacité industrielle, sa simplicité de mise en œuvre et son coût modéré [44]. Les procédés Sioplas® et Monosil® ont été décrits comme des voies principales pour la production de câbles, de tuyauteries et de gaines isolantes, offrant un bon équilibre entre performances mécaniques et stabilité thermique. De leur côté, Ahmad et al. (2024) ont montré que la concentration en dicumyl peroxyde (DCP) dans le PEHD contrôlait directement la densité de réticulation et les propriétés thermomécaniques du matériau : une réticulation modérée améliore la résistance à l'impact et la stabilité thermique, tandis qu'un excès réduit l'allongement et la cristallinité [8, 140]. Les recherches de Mishra et al. (2008) sur les copolymères polyéthylène-octène ont également démontré l'efficacité du rayonnement électronique pour renforcer la rigidité et la résistance thermique, illustrant la robustesse des réseaux covalents formés par irradiation [56].

I.3.6.2. Études sur les propriétés fonctionnelles et la recyclabilité

Des travaux plus récents ont mis l'accent sur les effets de la réticulation sur la structure et le comportement du polyéthylène [116]. Kurup et al. (2020) ont montré que l'incorporation de nanotubes de carbone multi-parois dans des composites PE/EVA réticulés améliorait les propriétés

de mémoire de forme et la conductivité électrique, ouvrant des perspectives pour les dispositifs polymériques intelligents [116]. Par ailleurs, Cho et Kim (2024) ont proposé une méthode de déréticulation du polyéthylène réticulé (PEX) par fluide supercritique, permettant la récupération d'un matériau recyclé présentant des propriétés comparables à celles du PEHD vierge [135]. Cette approche représente un tournant vers une gestion plus durable des déchets polymériques thermodurcis [117, 135].

I.3.6.3. Vers les systèmes dynamiques et réversibles

L'évolution récente des recherches s'oriente vers la mise en place de réseaux covalents dynamiques et de liaisons réversibles, permettant de concilier performance et reprocessabilité [8]. Les travaux de Montoya-Ospina et al. (2022) ont démontré que les vitrimères à base de polyéthylène présentent une stabilité thermique accrue et peuvent être retraités sans perte notable de propriétés mécaniques [8]. Enfin, Khellaf et al. (2024) ont montré que les stratégies de réticulation appliquées à des mélanges LDPE–iPP permettaient d'améliorer la compatibilité entre phases et les performances mécaniques, tout en conservant une flexibilité adaptée aux applications automobiles et d'emballage [1, 122].

I.3.6.4. Synthèse critique

L'ensemble de ces travaux révèle une tendance claire : les méthodes classiques demeurent essentielles pour les applications industrielles nécessitant durabilité et résistance (câbles, tuyaux, équipements thermiques) [4, 30, 121], tandis que les nouvelles approches, fondées sur la réticulation réversible et dynamique, visent à répondre aux enjeux contemporains de recyclabilité, réparabilité et durabilité environnementale [66, 120, 141, 142].

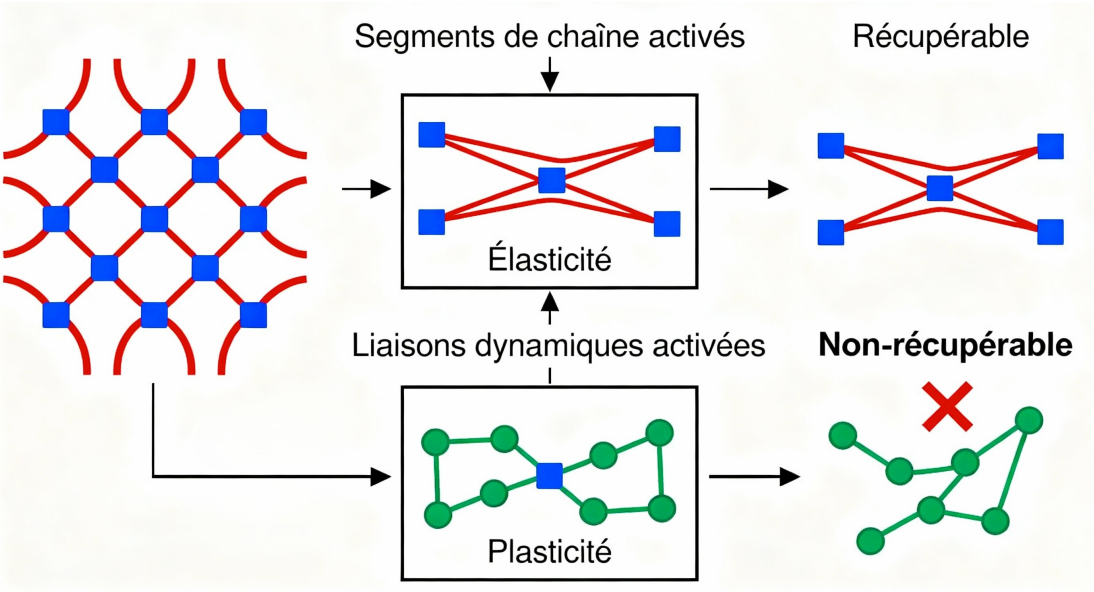


Figure I.5. Diagramme de réticulation réversible vs irréversible et ses types de liaisons [66]

La Figure I.5 résume schématiquement les différences fondamentales entre les réseaux réticulés de façon irréversible et les systèmes RXR basés sur des liaisons dynamiques.

Ces avancées annoncent une transition vers une nouvelle génération de matériaux polymériques intelligents et reconfigurables, capables de combiner rigidité, mémoire de forme et circularité [112, 143]. Elles constituent ainsi le fondement scientifique et conceptuel de la présente étude, consacrée à la mise au point et à l'évaluation de réseaux RXR dans le PEHD [132].

I.3.7. Problématique et hypothèses de travail

Le polyéthylène haute densité (PEHD) occupe une place prépondérante parmi les polymères de grande diffusion grâce à son excellent rapport propriétés/coût, sa résistance chimique et sa facilité de mise en œuvre. Cependant, son utilisation dans des environnements exigeants est limitée par sa faible stabilité dimensionnelle à haute température et par son caractère thermoplastique qui empêche le maintien de la forme au-delà du point de fusion. Pour pallier ces limitations, la réticulation est couramment utilisée afin d'améliorer la rigidité, la résistance au fluage et la stabilité thermique du PEHD. Néanmoins, les méthodes de réticulation classiques (par peroxyde, silane ou irradiation) conduisent à la formation de réseaux irréversibles, rendant le matériau non recyclable et difficilement réparable [18, 19]. Cette irréversibilité pose aujourd'hui un défi majeur dans le contexte des exigences environnementales et de l'économie circulaire.

Ainsi, la problématique générale de ce travail réside dans la recherche d'un compromis entre la performance mécanique et la recyclabilité du PEHD. L'introduction de systèmes de réticulation réversibles (RXR) apparaît comme une alternative prometteuse, permettant de conférer au polyéthylène un caractère réticulé tout en conservant la possibilité de reformer le réseau sous certaines conditions thermiques.

Sur cette base, plusieurs hypothèses de travail sont formulées :

• Il est possible d'introduire dans le PEHD des fonctions réversibles (de type Diels–Alder, disulfure ou autres) sans altérer sa cristallinité ni ses propriétés mécaniques de base [13, 67].

• Le degré de réticulation et la nature des liaisons dynamiques influencent directement la réversibilité thermique du système et sa stabilité mécanique [144-146].

• Une corrélation peut être établie entre la densité de gel, les modifications structurales (FTIR) et les propriétés thermomécaniques, permettant d'identifier les conditions optimales pour un réseau à la fois stable et réversible [58, 136, 147].

L'objectif principal de ce travail est donc de concevoir, préparer et caractériser des systèmes PEHD réticulés de manière réversible, en comparant leur comportement physico-chimique à celui des réseaux irréversibles traditionnels [23]. Cette approche vise à contribuer au développement de matériaux polyoléfiniques intelligents, recyclables et durables, adaptés aux exigences actuelles de performance et d'éco-conception [3, 23, 132].

I.4 Synthèse générale et justification du choix du système étudié

Le présent chapitre a permis d'établir une base théorique solide sur les polymères, leur classification et leurs propriétés fondamentales, afin de mieux comprendre la place particulière qu'occupent les polyoléfines dans le paysage des matériaux polymères. Les généralités présentées ont rappelé l'importance de la structure macromoléculaire, de la morphologie et du comportement thermique dans la détermination des propriétés finales des polymères. Cette approche générale a servi de point de départ pour aborder plus spécifiquement les polyoléfines, une famille de matériaux qui se distingue par leur simplicité chimique, leur faible coût, leur grande stabilité et leur importance industrielle croissante. Leur large diffusion dans les systèmes d'emballage,

l'industrie des conduites, les applications électriques et les matériaux techniques démontre l'intérêt porté aux améliorations de leurs performances [26, 31, 43].

L'étude des polyoléfines a naturellement conduit à une analyse plus détaillée du polyéthylène et de sa variante haute densité, le PEHD, qui constitue l'un des matériaux les plus produits et utilisés dans le monde. Le PEHD se caractérise par une structure semicristalline, une excellente résistivité chimique et une bonne robustesse mécanique. Cependant, certaines applications industrielles exigent des propriétés thermomécaniques plus élevées, notamment en termes de résistance à la température, à la déformation permanente et au fluage. Ces limitations ont motivé le recours à différentes méthodes de réticulation, permettant d'améliorer la stabilité dimensionnelle, la résistance thermique et les propriétés mécaniques. Les méthodes classiques, telles que la réticulation par peroxydes ou par silanes, bien qu'efficaces, présentent des contraintes liées à la perte de thermoplasticité et à une recyclabilité limitée.

Cette situation a encouragé le développement de nouvelles stratégies basées sur des réseaux dynamiques covalents, parmi lesquels les systèmes de réticulation réversible et les approches RXR représentent des avancées prometteuses. Ces méthodes permettent l'introduction de liaisons échangeables capables de se rompre et de se reformer sous certaines conditions, conférant ainsi au matériau un comportement intermédiaire entre thermoplastiques et thermoplastiques élastomères. Elles ouvrent la voie à des matériaux plus facilement réparables, recyclables ou reconfigurables, tout en préservant ou en améliorant les performances mécaniques et thermiques. Les travaux antérieurs, notamment ceux appliqués au polyéthylène, ont montré que ces systèmes offrent des possibilités nouvelles en termes de mise en œuvre, de stabilité à long terme et d'ajustement des propriétés [148, 149].

La revue des travaux précédents a mis en évidence les contributions existantes dans le domaine de la réticulation du PEHD, tout en soulignant les limites des méthodes traditionnelles et le manque d'études approfondies sur les systèmes de réticulation réversible appliqués à cette matrice [46]. La littérature montre que, malgré un intérêt croissant pour les réseaux dynamiques, l'application de la RXR au polyéthylène haute densité demeure relativement peu explorée, en particulier en ce qui concerne l'influence des conditions de mise en œuvre, la stabilité des liaisons dynamiques et leurs

effets sur la cristallinité et les propriétés en service. Cette lacune justifie pleinement l'intérêt d'investiguer plus en détail ce type de systèmes dans le cadre de la présente étude [23, 127].

Ainsi, le choix du système étudié dans ce travail découle directement des constats établis dans ce chapitre. D'une part, le PEHD constitue une matrice industrielle majeure, pour laquelle une amélioration contrôlée des propriétés thermomécaniques représente un enjeu réel [4]. D'autre part, les approches de réticulation réversible offrent un potentiel innovant permettant d'optimiser les performances tout en répondant aux exigences actuelles de recyclabilité et de durabilité [150]. L'étude approfondie de ces systèmes dans le PEHD apparaît donc pertinente tant sur le plan scientifique qu'industriel [31, 127]. Ce choix s'inscrit dans une démarche visant à combiner la robustesse du PEHD et les avantages des réseaux dynamiques, afin d'explorer de nouveaux compromis entre rigidité, stabilité thermique, capacité de reconfiguration et aptitude au recyclage [138, 151, 152].

En conclusion, l'ensemble des éléments discutés dans ce chapitre permet de situer clairement le contexte scientifique et technique dans lequel s'inscrit ce travail [1-4]. Les connaissances générales sur les polymères, l'importance des polyoléfines, les propriétés particulières du PEHD et l'évolution des techniques de réticulation constituent un socle nécessaire pour comprendre les motivations et les objectifs de l'étude [22, 23]. Cette synthèse établit la logique du choix du système RXR appliqué au PEHD et prépare la transition vers le chapitre suivant, consacré aux aspects expérimentaux, aux formulations et aux conditions de mise en œuvre adoptées pour mener à bien cette investigation [132].

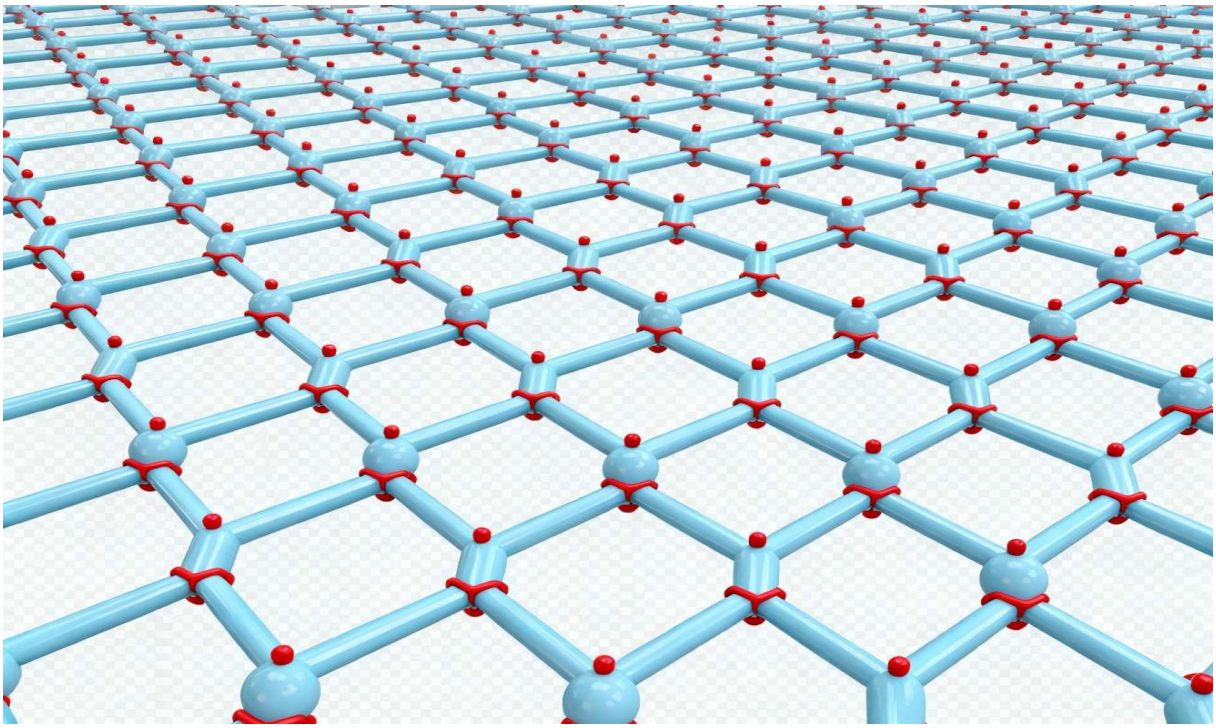
À l'issue de cette revue des concepts fondamentaux entourant les polymères, les polyoléfines, le polyéthylène haute densité et les différentes approches de réticulation, le cadre scientifique général de ce travail est désormais clairement établi. Les éléments théoriques présentés dans ce chapitre ont permis d'identifier les limitations des méthodes classiques, l'intérêt croissant pour les réseaux dynamiques ainsi que la pertinence du choix du système RXR appliqué au PEHD. Ces constats constituent le point de départ des investigations expérimentales qui permettront d'évaluer la faisabilité, les performances et les particularités du système étudié.

Le chapitre suivant sera consacré à la description des matériaux utilisés, des formulations adoptées et des techniques employées pour la mise en forme et l'analyse des échantillons. Il présentera

également les protocoles expérimentaux suivis, les paramètres opératoires retenus et les méthodes de caractérisation mobilisées pour étudier la structure, la morphologie et les propriétés des systèmes obtenus. Cette approche méthodologique structurée est indispensable pour assurer la reproductibilité du travail, garantir la pertinence des résultats et permettre une interprétation rigoureuse des observations.

Le passage du cadre théorique à la démarche expérimentale marque ainsi une étape essentielle dans la compréhension globale du système RXR appliqué au PEHD [66**,** 103**,** 153]. Cette transition ouvre la voie aux analyses détaillées qui seront développées dans le Chapitre II, consacré à la méthodologie, aux techniques d'essai et à l'ensemble des outils nécessaires à la conduite de cette étude.

Étude et développement d'une méthode innovante de réticulation réversible (RXR) du polyéthylène haute densité (PEHD) : propriétés rhéologiques, structurales et mécaniques.



CHAPITRE II : MÉTHODES ÉXPERIMENTALES

II.1. Introduction

Après avoir établi les fondations théoriques et le contexte général dans le Chapitre I, cette première étude se concentre sur l'investigation systématique de la réticulation réversible (RXR) en tant que stratégie de modification matricielle du polyéthylène haute densité [154]. Cette investigation introductrice établit la base expérimentale et théorique pour les études plus complexes qui suivront, en démontrant comment l'introduction d'un réseau dynamique affecte les propriétés rhéologiques, thermiques et structurales du PEHD de base [3].

La compréhension approfondie des mécanismes par lesquels la réticulation réversible modifie le comportement du polymère est essentielle avant d'explorer les effets additifs ou synergiques de renforts supplémentaires [3, 101]. En effet, l'architecture réseau dynamique constitue la matrice hôte fondamentale dans laquelle les fibres de polyéthylène téréphtalate et le graphène seront incorporés ultérieurement [6, 7]. Une caractérisation complète et détaillée de cette matrice de base est donc une prérequis critique pour interpréter correctement les observations et les données issues des formulations composites plus complexes [148].

L'objectif principal de cette première étude est d'établir et de valider un protocole expérimental reproductible pour la réticulation réversible du polyéthylène haute densité (PEHD) basée sur la chimie du soufre, permettant ainsi un suivi in situ de l'évolution du réseau dynamique et la quantification du degré de réticulation. Cette approche vise à caractériser de manière exhaustive l'impact de la formation du réseau RXR sur le comportement rhéologique fondu du PEHD, notamment les modifications de la viscosité complexe, du couple de mélange et de l'indice de fluidité (MFI) [11, 17, 155-157]. Par ailleurs, il s'agit d'évaluer les changements induits dans les propriétés thermiques et de cristallisation du matériau, tels que la température de fusion, l'enthalpie de fusion, le degré de cristallinité et les tailles de cristallites [82, 83, 119], ainsi que d'examiner la stabilité thermique et les mécanismes de dégradation thermique en fonction du réseau RXR [8, 135, 158].

Bien que le PEHD pur présente des propriétés attrayantes pour de nombreuses applications, ses limitations concernant la rigidité, la résistance au fluage et la stabilité thermique le rendent

inadapté pour des utilisations d'ingénierie plus exigeantes. La réticulation conventionnelle au peroxyde permet d'obtenir des améliorations substantielles de performance, mais elle sacrifie irrévocablement la possibilité de transformation ou de recyclage ultérieur, ce qui constitue une limitation majeure dans le contexte contemporain d'économie circulaire et de durabilité [18, 38, 73]. Les systèmes de réticulation réversible basés sur des liaisons covalentes dynamiques offrent donc une alternative fondamentalement différente, permettant de préserver les avantages de performance d'un réseau réticulé tout en maintenant la possibilité de reformage thermique et de recyclage [21, 123, 159]. Cette notion de matériau « thermoréversible » ou « polymère programmable », capable de passer réversiblement entre des états réticulés et scissions des ponts de réticulations selon les conditions thermiques, représente un paradigme technologique d'importance croissante.

La présente étude se concentre spécifiquement sur la chimie du soufre pour la réticulation réversible, choisie pour plusieurs raisons : la réaction est bien caractérisée et peut être suivie quantitativement, les liaisons soufre-soufre formées sont thermiquement réversibles dans une fenêtre de température pratique, le système ne nécessite pas de catalyseurs exotiques ou d'équipement spécialisé, et les recherches antérieures ont démontré la viabilité technique de cette approche [33, 36, 133, 160]. Les hypothèses théoriques guidant cette étude sont les suivantes : l'introduction d'un réseau RXR basé sur le soufre dans le PEHD conduira à des augmentations significatives de la viscosité fondue, mesurables par rhéologie dynamique et indirectement par réduction du MFI [119, 141, 161]; la formation du réseau RXR agira comme nucléant efficace pour la cristallisation du PEHD, augmentant le degré de cristallinité et modifiant les tailles de cristallites vers des valeurs plus petites ; les liaisons RXR seront thermiquement labiles, permettant la dissociation partielle ou complète du réseau à des températures suffisamment élevées, restaurant ainsi la fluidité originale du polymère et validant le caractère réversible du système [61, 63]; enfin, la stabilité thermique du PEHD réticulé sera légèrement améliorée ou inchangée par rapport au PEHD pur, car le réseau dynamique n'introduit pas de groupes chimiquement labiles ou sujets à la dégradation [24, 53, 113].

II.2. Matériaux

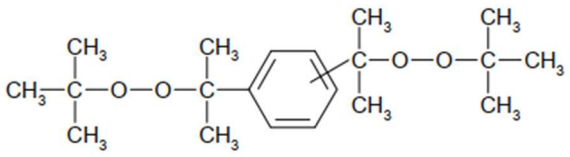
II.2.1. La résine

Le polyéthylène haute densité (PEHD) utilisé dans cette étude, de grade HYA 600 [162], a été fourni par ExxonMobil Chemical (Belgique). Selon la norme ASTM D1238-10, il est classé dans la catégorie 5. D'après la fiche technique du fournisseur, ce polymère présente une densité de 0,954 g/cm³ et un indice de fluidité à chaud ($MFI_{2.16}$) de 0,37 g/10 min, mesuré sous une charge de 2,16 kg à 190 °C. Ces caractéristiques traduisent une résine de haute densité et de faible fluidité, convenant parfaitement aux études de réticulation thermique et chimique.

II.2.2. Le peroxyde

Le peroxyde de di(tert-butylperoxyisopropyl)benzène (DTBPIB), commercialement connu sous le nom de Perkadox 14-40B-gr, a été fourni par AkzoNobel Polymer Chemicals B.V. (Amersfoort, Pays-Bas). Ce composé a été sélectionné pour son efficacité à générer des radicaux libres stables à température contrôlée, favorisant ainsi la réticulation des chaînes macromoléculaires [163].

Di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene, granules
40% with inert fillers



II.2.3. L'accélérateur

En tant qu'accélérateur de réaction, le tétraméthylthiuram disulfure (TMTDS) a été fourni par Rhodia (France). Cet additif joue un rôle important dans la décomposition du peroxyde et la formation rapide de ponts de réticulation [14, 44].

II.2.4. Le soufre

Par ailleurs, le soufre élémentaire utilisé dans certaines formulations provient de la société Wuxi Huasbeng Chemical Additives Factory (Chine). L'introduction du soufre vise à étudier la possibilité d'obtenir des réseaux de réticulation réversibles (RXR) par formation de liaisons dynamiques thermiquement activées.

II.3. Méthodes

Les mélanges polymériques ont été préparés dans un plastographe de type Brabender Plasticorder (Allemagne), permettant de suivre en temps réel le couple de malaxage et les variations rhéologiques au cours de la réaction. Cet équipement assure un contrôle précis des paramètres expérimentaux et offre une bonne reproductibilité des conditions de mélange.

Une courbe torque–temps typique enregistrée pendant la réticulation d'un thermoplastique est présentée sur la Figure II.1, illustrant les différentes étapes de fusion, de mélange et de formation du réseau.

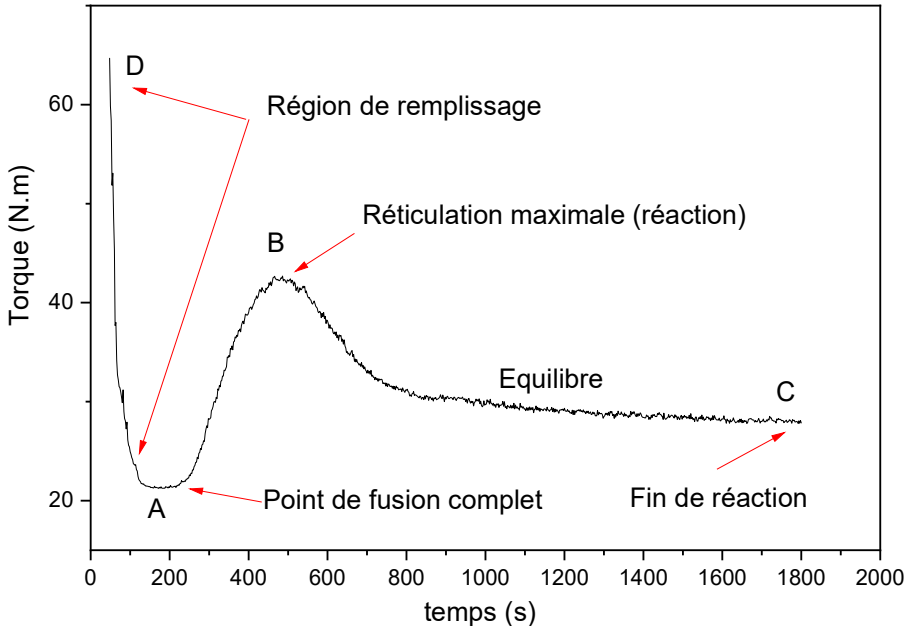


Figure II.1. La courbe Torque-temps pour un thermoplastique réticulé

Une masse de 40 g de polyéthylène brut a été introduite dans la cuve du plastographe, puis mélangée intensément avec la ou les agents de réticulation (AR) à une température de 170 °C et une vitesse de rotation de 30 tr•min^{-1} pendant 30 minutes. Ces conditions ont été choisies de manière à assurer la fusion complète du polymère et une homogénéité optimale du mélange avant le déclenchement de la réaction de réticulation [40, 153].

La Figure II.2 montre une vue photographique du plastographe de type BRABENDER utilisé pour le suivi in situ de la réticulation.



Figure II.2. : Image réelle du plastographe de type BRABENDER de réticulation réversible (Reversibly Crosslinking Reaction, RXR) a été mis en œuvre :

La méthode B : est une réticulation en présence du peroxyde, de l'accélérateur et du soufre, afin de favoriser la formation de liaisons dynamiques soufre-soufre conférant un caractère réversible au réseau polymérique.

L'approches RXR (B) a été comparée à une méthode de réticulation conventionnelle (C) basée sur l'emploi d'un agent réticulant classique, le peroxyde de dicumyle, (couramment utilisé dans les procédés industriels de réticulation du PEHD [4, 9].

La composition détaillée des différentes formulations ainsi que la désignation des échantillons sont présentées dans le schéma et le Tableau II.1.

Tableau II.1. Formulation des échantillons de la méthode B et C

Echantillons	Peroxyde (phr)	Accélérateur (phr)	Soufre (phr)	PEHD (phr)	Matériau
Matière Vierge	-	-	-	100	PE-0
Réticulation Classique **Méthode : C**	0,8	-	-	100	PEXC
Réticulation RXR, **Méthode : B**	0,8	0,2	0,4	100	PEXB-1
	1,2	0,3	0,6	100	PEXB-2
	1,6	0,4	0.8	100	PEXB-3
	2,4	0,6	1,2	100	PEXB-4

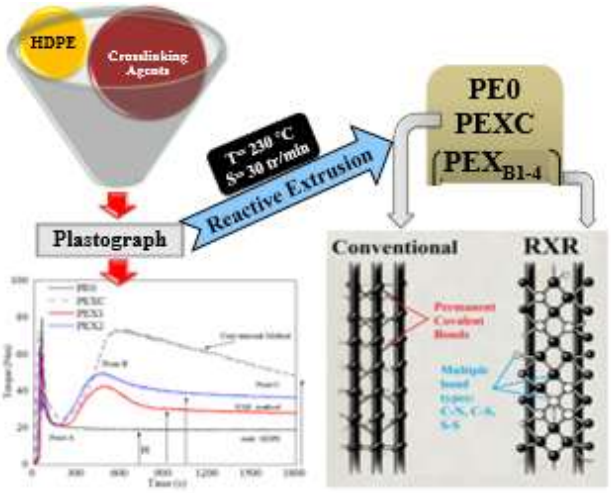


Figure II.3. : Organigramme simplifié montrant le processus de préparation des échantillons

Les différentes étapes de préparation des échantillons PEHD réticulés sont récapitulées sous forme d'organigramme dans la Figure II.3

II.4. Techniques expérimentales de caractérisation

II.4.1. Analyse rhéologique dynamique (ARD)

Les essais de mélange et de suivi rhéologique ont été effectués à l'aide d'un mélangeur interne de type Brabender Plasti-Corder (Allemagne). Cet appareil permet de réaliser un compoundage

performant tout en enregistrant, en temps réel, la variation du couple de malaxage en fonction du temps, ce qui fournit des informations précieuses sur le comportement rhéologique du polymère pendant la réaction de réticulation [42, 44, 141]. Chaque échantillon a ainsi fait l'objet d'un enregistrement complet de la courbe couple–temps, permettant d'identifier les différentes phases du processus (fusion, mélange homogène, réaction chimique et stabilisation).

II.4.2. Détermination du taux de gel

Le taux de gel des PEXs a été déterminé par méthode gravimétrique, conformément à la méthode A de la norme ASTM D2765. L'extraction a été réalisée dans du p-xylène sous reflux à 135 °C pendant 12 heures [11, 152]. Afin d'éviter toute dégradation thermique ou oxydative du polymère pendant l'extraction, 1 % en masse d'antioxydant TINUVIN 123 (fourni par CIBA) a été ajouté.

Des échantillons de 0,3 g de chaque matériau réticulé ont été tamisés pour obtenir des particules comprises entre 30 et 60 mailles, puis placés dans des sachets en toile inoxydable de 120 mailles, préalablement pesés. À l'issue de l'extraction, les échantillons ont été séchés sous vide jusqu'à masse constante, puis pesés de nouveau. Le taux de gel (fraction réticulée) a été calculé comme le rapport du poids final au poids initial, exprimé en pourcentage.

II.4.3. Indice de fluidité à chaud (MFI)

La mesure de l'indice de fluidité à chaud (MFI) a été effectuée à l'aide d'un rhéomètre de type CONTROLAB – MFI Apparatus. Les essais ont été réalisés à 230 °C sous différentes charges : 2,16 kg, 5 kg, 7,16 kg et 12,5 kg, pendant 10 minutes, conformément à la norme ASTM D1238.

Le rapport des débits de fusion (Flow Rate Ratio, FRR), correspondant au rapport entre deux valeurs de MFI obtenues à des charges distinctes, a été utilisé pour estimer la distribution de la masse molaire des matériaux [54, 139, 141, 161]. Un FRR élevé traduit une distribution plus large, typique des polymères ayant subi une réticulation ou une dégradation de chaîne.

II.4.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les analyses spectrales FTIR ont été réalisées sur un spectromètre Perkin Elmer Spectrum Two. Les mesures ont été effectuées sur des films minces de 30 à 70 µm d'épaisseur, à température ambiante, dans la gamme de 4000 à 400 cm^{-1}, avec 32 scans par échantillon. Les films ont été

obtenus par pressage à chaud à 190 °C sous une pression de 190 kN, à l'aide d'une presse hydraulique Paul-Otto Weber D-7064 (Renshalden 1).

II.4.5. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été effectuée sur un diffractomètre Bruker D8 Advance, permettant d'évaluer la cristallinité, la taille des cristallites et la distance interlamellaire des échantillons préparés. Les analyses ont été réalisées dans le domaine de diffraction 2θ = 5–30° (WAXS). Les films, d'une épaisseur de 40 à 70 µm, ont été obtenus par pressage à chaud à 190 °C sous 190 kN.

La cristallinité relative a été calculée à partir des zones de diffraction des plans (hkl) caractéristiques du polyéthylène (110) et (200) [16, 17]. Le traitement des courbes a été effectué à l'aide du logiciel Quick Peak en mode de correction 2nd Derivative Baseline. La taille moyenne des cristallites (L_c) a été calculée selon la formule de Scherrer [16, 24, 80]:

$$L_c = \frac{k.\lambda}{\beta.\cos\theta} \text{..... eq. (II.1)}$$

Où k = 0,9 (constante pour les polymères), λ = 1,54 Å (longueur d'onde du rayonnement Cu Kα), β = largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction, et θ = angle de Bragg (en radians).
La distance interlamellaire (d) a été déterminée à partir de la loi de Bragg [16, 24, 51], en prenant $n = 1$:

$$d = \frac{n.\lambda}{2.\sin\theta} \text{..... eq. (II.2)}$$

II.4.6. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les mesures DSC ont été réalisées à l'aide d'un appareil Setaram DSC-141 (France) afin de déterminer la température de fusion (T_m) et le flux de chaleur. Environ 10 mg de chaque échantillon ont été soumis à un programme thermique contrôlé :

- Chauffage dynamique de 20 à 180 °C à 10 °C·min⁻¹,
- Palier isotherme de 5 min à 180 °C,
- Refroidissement à 5 °C·min⁻¹ jusqu'à 40 °C, suivi d'un palier de 5 min,
- Deuxième cycle de chauffage de 40 à 180 °C à 5 °C·min⁻¹.

Le degré de cristallinité (χ_c) a été calculé à partir de l'enthalpie de fusion mesurée (ΔH_m) en utilisant la valeur théorique pour le PEHD $\Delta H° = 202{,}5\ J·g^{-1}$ [6, 16, 17, 85].

II.4.7. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'étude de la stabilité thermique a été réalisée à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique Setaram Setsys 16/18 (France). Des échantillons d'environ 7 mg ont été chauffés de 20 à 700 °C à une vitesse de 20 °C·min^{-1} sous atmosphère inerte. La température de décomposition (T_d) a été déterminée à partir du maximum du pic DTG [114, 119, 121, 131]. Les courbes obtenues ont permis de comparer la résistance thermique du PEHD brut et des échantillons réticulés.

II.4.8. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques en traction ont été évaluées à l'aide d'un dynamomètre Instron 3344 (USA), conformément à la norme ASTM D638. Des films minces d'environ 300 ± 25 µm ont été préparés par pressage à chaud à 190 ± 5 °C à l'aide d'une presse Otto Weber Type PW30 équipée d'un contrôleur de température Omron E5AX. Les moules ont ensuite été refroidis rapidement dans l'eau à 20 °C.

Les éprouvettes ont été découpées selon la forme en haltère (Type V) de la norme ASTM D638–03, présentant une section centrale de 5 mm × 0,5 mm et une longueur utile de 22 mm. Les essais ont été réalisés à une vitesse de traction de 50 mm·min^{-1}. Les paramètres mesurés incluent le module de Young, la contrainte à la limite d'élasticité, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture [75, 99, 118, 142].

Les essais d'impact Izod entaillé ont été effectués sur un appareil ZWICK/ROELL, conformément à la méthode A de la norme ASTM D256–04. Avant les essais, les échantillons ont été conditionnés à 25 °C et 50 ± 5 % d'humidité relative pendant 48 heures. Pour chaque formulation, au moins cinq éprouvettes ont été testées, et les valeurs moyennes ont été retenues pour l'analyse.

CHAPITRE III :
Résultats & Discussions



CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre est consacré à l'étude approfondie du comportement rhéologique, structural, thermique et mécanique des matériaux à base de polyéthylène réticulé. L'objectif principal est de comparer de l'approche de la réticulation réversible (RXR), basée sur l'utilisation du TMTDS avec ajout de soufre, à une méthode conventionnelle non réversible utilisant du peroxyde seulement.

Dans cette perspective, différentes techniques de caractérisation ont été mises en œuvre, notamment l'analyse rhéologique dynamique, la détermination de la teneur en gel, l'indice de fluidité à chaud (MFI), la spectroscopie FTIR, la diffraction des rayons X (DRX), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse thermogravimétrique (ATG), ainsi que les essais mécaniques.

L'ensemble de ces analyses vise à établir des corrélations entre la structure du réseau formé, sa réversibilité, et les propriétés finales des matériaux, afin de mieux comprendre l'influence des différentes voies de réticulation sur les performances du polyéthylène.

III.1. Analyse rhéologique dynamique (ARD)

Dans le cadre de ce travail, deux types de réactions de réticulation réversible ont été étudiés pour le polyéthylène, et comparés à la méthode classique non réversible, basée uniquement sur l'utilisation de peroxydes.

Selon la méthode B (Tableau III.1), le tétraméthyldithiurame disulfure (TMTDS) a été ajouté en tant qu'accélérateur de réticulation (AR) et le soufre élémentaire ont été incorporés simultanément. Les réactions de réticulation qui se produisent dans ce cas sont illustrées dans le Schéma III.1.

Comme on peut le constater, les peroxydes utilisés se décomposent pendant le mélange à l'état fondu (méthode B), générant des radicaux libres capables de réagir avec les radicaux dithiocarbamyles issus de la décomposition du TMTDS. Ces radicaux peuvent se combiner à différentes macromolécules de polyéthylène, formant ainsi un réseau tridimensionnel réticulé [4, 106, 113].

Dans cette méthode B, en plus du TMTDS, l'introduction du soufre permet la formation de ponts de réticulation supplémentaires, favorisant la création d'un réseau plus dense et thermiquement plus stable. On suppose que le soufre ajouté participe à la formation de liaisons polysulfures (S–S ou S–C) capables de se rompre et de se reformer, conférant ainsi au réseau son caractère réversible. Ce mécanisme peut être représenté par un schéma complémentaire illustrant l'intervention directe du soufre dans la formation des ponts dynamiques [33, 35, 36, 66].

Afin de suivre l'évolution de ces réactions de réticulation, des courbes de variation du couple de malaxage ont été enregistrées pendant le mélange à l'état fondu dans l'appareil Brabender Plasticorder.

Mécanisme proposé :

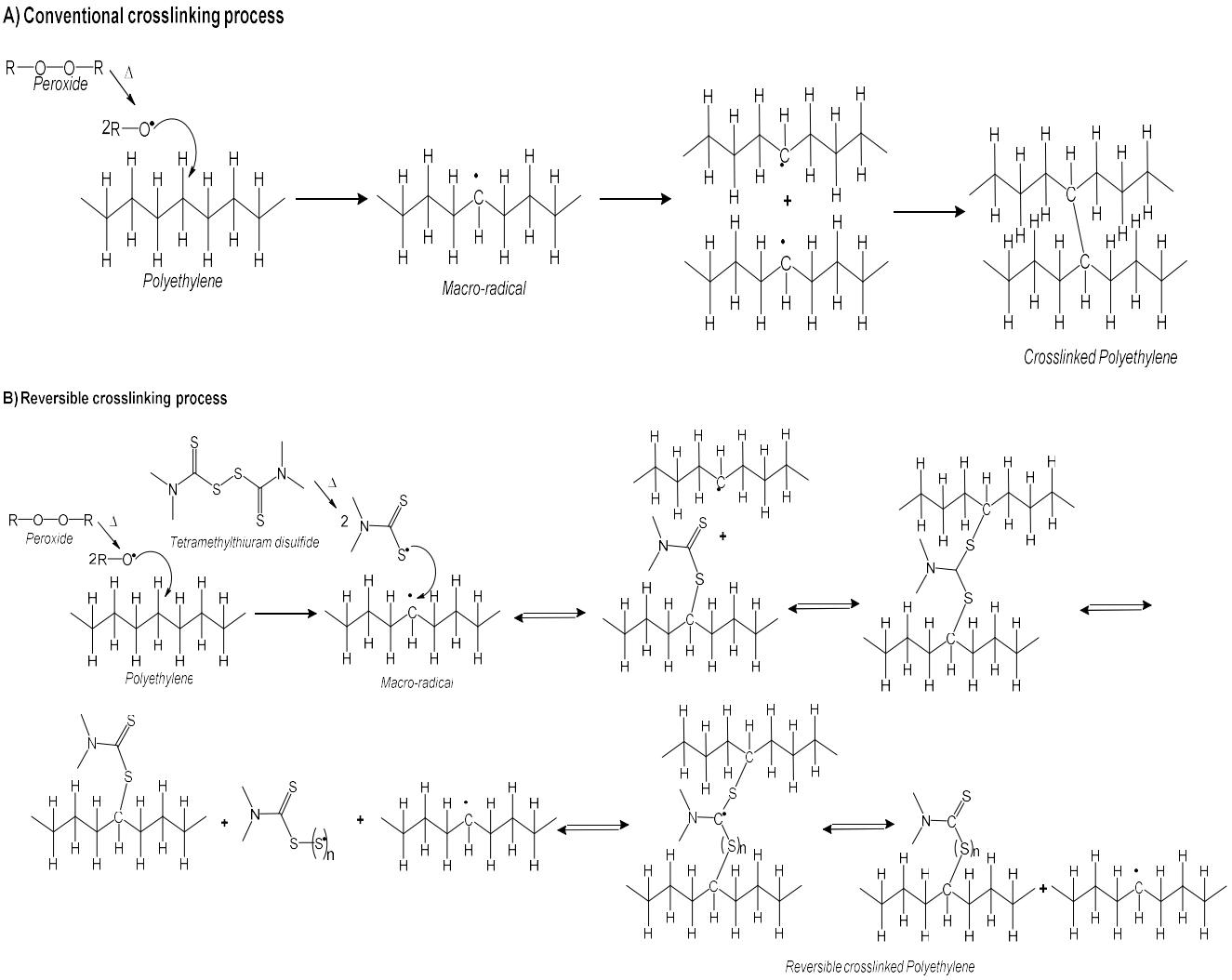


Schéma III.1. A) Conventionnelle et **B)** réaction de réticulation réversible de polyéthylène

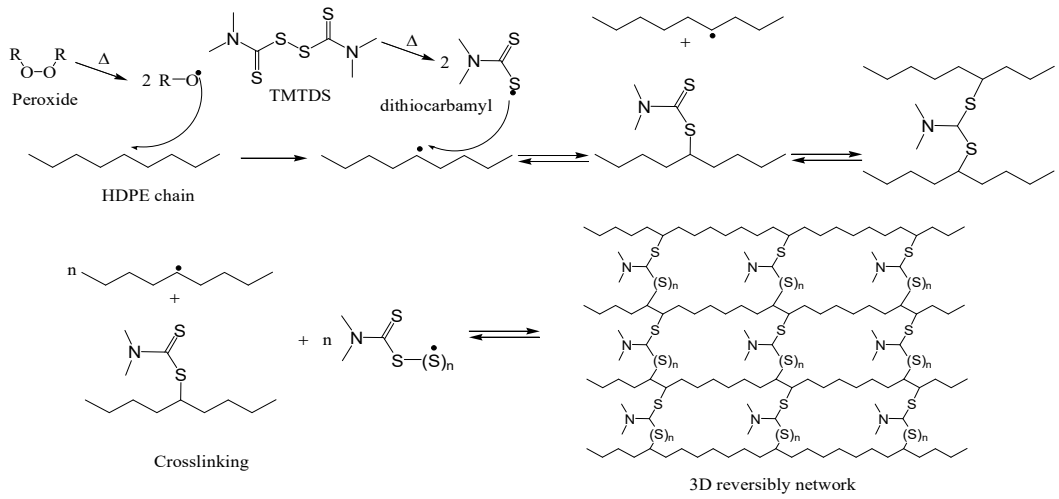


Schéma III.2. : Mécanisme de réticulation réversible du polyéthylène haute densité (PEHD) par la technique RXR

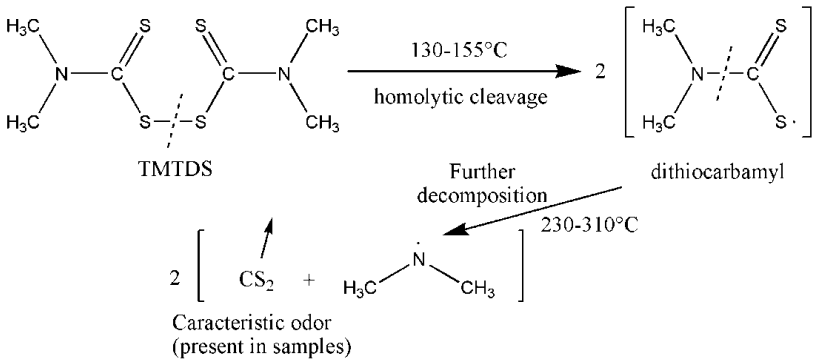


Schéma III.3. Mécanisme de décomposition de TMTDS

Les courbes couple–temps enregistrées pour les différents échantillons réticulés selon la méthode B, ainsi que pour le matériau vierge, sont représentées dans la Figure III.1.

On observe qu'au début du mélange, le couple atteint une valeur maximale (pic D) correspondant au remplissage complet de la chambre de malaxage, le matériau étant encore solide à ce stade. Ensuite, le couple chute brusquement jusqu'à un minimum (point A), traduisant la transition à l'état fondu [42, 141].

Les réactions de décompositions des réactifs de réticulation démarrent alors, et le couple augmente progressivement jusqu'à atteindre un maximum (point B) correspondant à la réactivité maximale du système. Ce comportement est similaire à celui observé lors de l'extrusion réactive impliquant

la décomposition des peroxydes (échantillon PEXC). En revanche, pour le polyéthylène vierge (PE-0) ne contenant pas de peroxydes, la courbe du couple reste pratiquement constante, indiquant l'absence de réaction chimique [3, 42].

Dans cette méthode de réticulation réversible, le TMTDS joue un rôle essentiel : après clivage homolytique, il agit aussi comme un générateur de soufre par une deuxième réaction de décomposition, capable d'interagir et de contribuer avec les radicaux formés, créant des groupements appelées pendants et par conséquent conduisent à la formation d'un réseau tridimensionnel réticulé constitué de liaisons disulfures (S–S) [23, 64, 149]. Ces liaisons réversibles confèrent au matériau la possibilité d'un réarrangement topologique sous contrainte ou sous chaleur.

Après l'atteinte du maximum de couple ou Torque (point B), une légère diminution est observée, traduisant une destruction partielle du réseau fraîchement formé, suivie d'une stabilisation du couple jusqu'à environ 1800 secondes (région C), indiquant un plateau d'équilibre entre formation et rupture partielle des liaisons dynamiques.

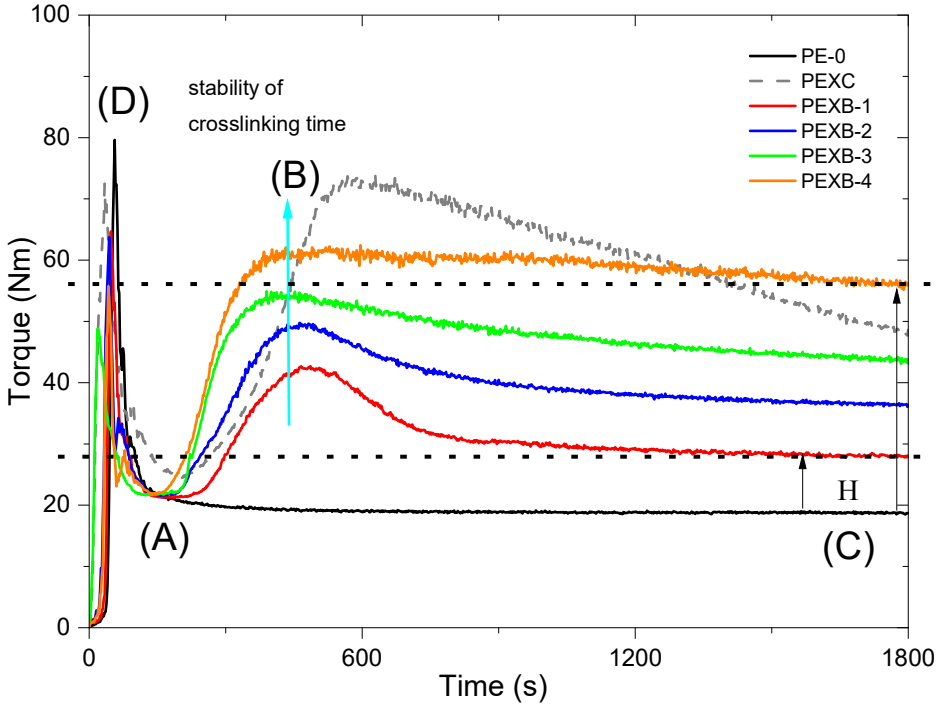


Figure III.1. Courbes couple–temps pour le PEHD vierge et les matériaux réticulés

L'intensité des courbes enregistrées dans les deux méthodes, notamment au niveau du point (B), dépend étroitement du rapport des agents (AR) TMTDS, peroxyde et soufre utilisés. En effet, plus la teneur d'un des composants change, plus les courbes présentent une intensité différente, signe d'une réticulation plus étendue ou plus contrôler [36, 60].

Lorsque de faibles quantités de TMTDS/peroxyde/soufre sont utilisées, l'initiation de l'augmentation du couple est retardée. En revanche, pour des teneurs plus élevées (1,6 à 2,4 phr), la montée du couple débute au même moment que dans l'échantillon PEXC, mais atteint son maximum plus rapidement, indiquant une accélération du processus de réticulation.

Dans la méthode B, les courbes enregistrées au point (B) se déplacent vers des temps plus courts lorsque la concentration en TMTDS/Peroxyde augmente. Cette évolution est directement liée à la nature des composants ; les agents de réticulation et le TMTDS jouant le rôle de générateur de soufre in situ aussi**,** dont la principale fonction reste d'accélérer la réaction.

Comme le montre le Schéma III.3, le TMTDS, après décomposition, devient bifonctionnel, favorisant la formation de ponts S–S entre les macroradicaux produits par l'action du peroxyde.

En revanche, l'addition le rapport de soufre/TMTDS élevé, entraîne une accélération encore plus marquée grâce à la présence de soufre libre, qui participe activement à la formation de liaisons polysulfures supplémentaires. C'est pourquoi, comme l'illustre la Figure III.1, le couple enregistré à l'étape C est systématiquement plus élevé pour des rapports élevés, traduisant la formation de réseaux de réticulation distincts selon la voie employée.

III.2. Teneur en gel

Afin d'évaluer le degré de réticulation et la contribution de chaque méthode à la formation du réseau tridimensionnel, la teneur en gel de tous les échantillons préparés a été mesurée. Les matériaux les plus réticulés sont censés présenter les fractions de gel les plus élevées.

Tableau III.1. Teneur en gel de différents matériaux réticulés

Echantillons	Teneur en gel (%)	
Méthodes	Méthode B	Méthode C
PEX-1	4	38
PEX-2	24	-
PEX-3	33	-
PEX-4	94	-

Comme le montre le Tableau III.1, le matériau préparé selon la méthode classique et non réversible (Méthode C) présente la plus forte teneur en gel (38 %), et ce malgré une faible quantité de peroxyde utilisée (0,8 phr). En revanche, les matériaux obtenus par cette méthode de réticulation réversible (RXR) affichent des teneurs en gel plus faibles environ 4 % pour la Méthode B dans leurs formulations initiales.

L'évolution du taux de gel en fonction des formulations pour les systèmes PEXB et PEXC est représentée sur la Figure III.2.

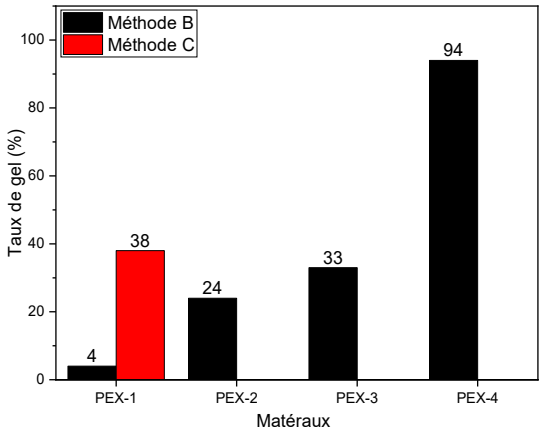


Figure III.2. Courbes de Teneur en gel pour les PEXB et PEXC

Dans cette méthode, la teneur en gel augmente avec l'augmentation de la concentration en TMTDS, confirmant que la densité de réticulation est directement proportionnelle à la quantité d'accélérateur utilisée. La valeur la plus élevée de la teneur en gel (94 %) a été observée pour l'échantillon PEXB-4, indiquant que ce matériau est pratiquement totalement réticulé. Ce point correspond à la limite de réversibilité, estimée au-delà de la troisième composition PEXB-3.

Cette estimation de la limite de réversibilité est basée sur l'observation qu'au-delà de ces compositions, une augmentation supplémentaire du TMTDS ne favorise plus la formation du réseau réversible, mais conduit plutôt à une réticulation irréversible. Ce comportement sera confirmé ultérieurement par les analyses MFI et FTIR, qui présentent une évolution cohérente avec les résultats de la teneur en gel.

Il est également évident que l'addition de soufre dans la Méthode B augmente significativement le degré global de réticulation, grâce à la formation de ponts supplémentaires S–S et C–S qui renforcent la structure tridimensionnelle du réseau.

III.3. Indice de fluidité à chaud (MFI)

Il est bien établi que la réticulation diminue considérablement la mobilité et la capacité d'écoulement des macromolécules de polyéthylène (PE). Pour cette raison, l'indice de fluidité à chaud (MFI) a été mesuré pour l'ensemble des échantillons préparés, et les résultats sont présentés dans le Tableau III.2.

Tableau III.2. Indice de fluidité à chaud pour différentes charges appliquées et rapport de taux d'écoulement (FRR).

Matériau	*$MFI_{2.16}$ (g/10 min)*	*MFI_{5}*	*$MFI_{7.16}$*	*$MFI_{12.5}$*	*FRR ($MFI_{12.5}$ / $MFI_{2.16}$)*
PE-0	0,77	3,35	6,43	7,78	10,1
PEXB-1	0,42	1,92	3,11	3,78	9,0
PEXB-2	0,33	0,89	1,45	1,58	4,8
PEXB-3	0,15	0,41	0,92	0,95	6,3
PEXB-4	Non mesuré	Non mesuré	Non mesuré	Non mesuré	—

Cependant, les matériaux préparés selon la méthode classique (PEXC) n'ont pas pu traverser la filière de l'appareil de mesure du MFI, en raison de leur degré élevé de réticulation. Cette forte densité de réseau tridimensionnel bloque la mobilité des chaînes macromoléculaires, empêchant ainsi tout écoulement mesurable. Par conséquent, seuls les résultats des échantillons préparés par la méthode B (PEXB) sont présentés dans le tableau.

Il est intéressant de noter que, bien que la teneur en gel des échantillons PEXC (Tableau III.1) soit comparable ou même inférieure à celle des PEXB, ces derniers n'ont pu être mesurés par MFI. Cette différence peut être attribuée à la nature du réseau formé : dans la Méthode B, la présence

de soufre conduit à la formation de ponts disulfures (S–S) et (C–S) plus flexibles et réversibles, qui permettent un écoulement limité du polymère sous contrainte. En revanche, dans la Méthode C, les liaisons formées sont plus denses et moins dynamiques, rendant la masse fondue pratiquement infusible.

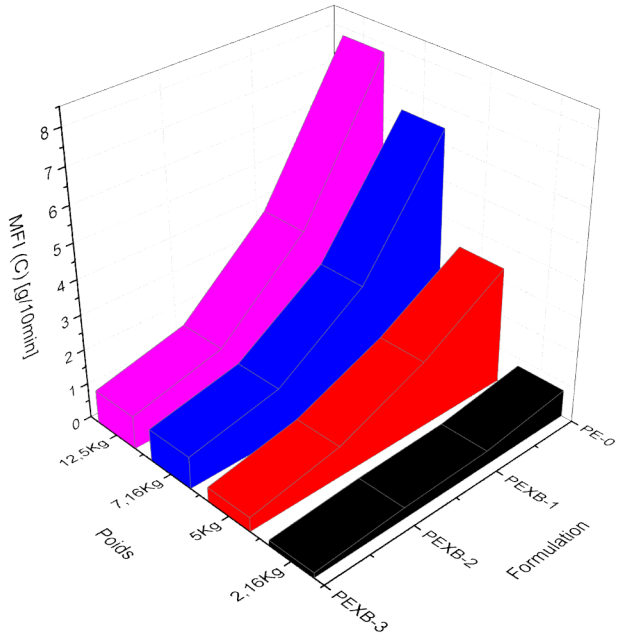


Figure III.3. Courbes de l'IF pour PE-0 et les PEXB sous différent poids

Les variations de l'indice de fluidité en fonction de la charge appliquée et de la teneur en agent de réticulation sont illustrées par les Figures III.3 et III.4, qui confirment la diminution progressive du MFI avec l'augmentation de la densité de réticulation.

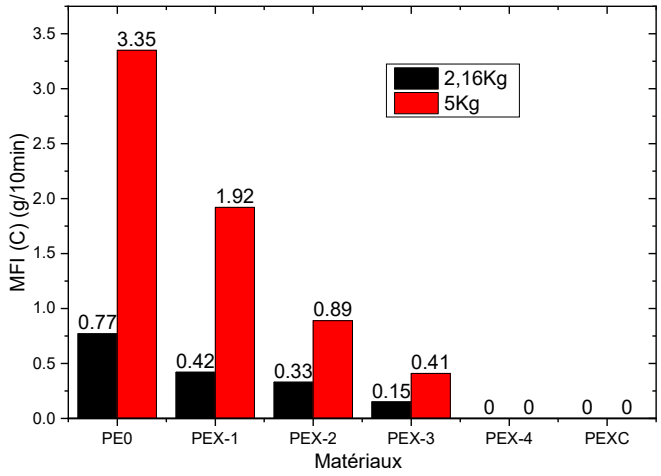


Figure III.4. Courbes de l'IF pour PE-0 et les PEXB sous différent poids (2,16Kg et 5Kg)

Dans tous les échantillons analysés, on observe une diminution progressive du MFI lorsque la teneur en agent de réticulation (AR) augmente, quel que soit le poids appliqué (2,16 – 12,5 kg). Cette diminution traduit la réaction effective de l'ensemble du AR ajouté, qui entraîne une élévation de la viscosité de la masse fondue et confirme la formation du réseau tridimensionnel au sein du matériau [139, 141, 161]. Ces résultats sont en excellent accord avec ceux obtenus pour la teneur en gel (Tableau III.1).

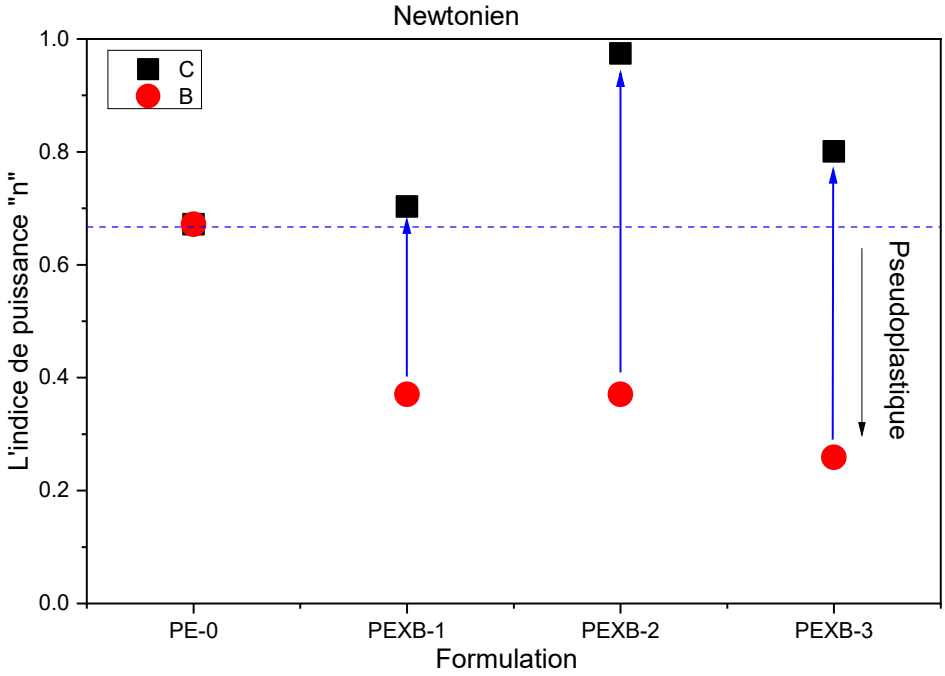


Figure III.5. Comportement rhéologique des matériaux réticulés de la Méthode B et C

Les corrélations entre le comportement rhéologique (MFI, hauteur H) et la teneur en gel pour les différentes méthodes de réticulation sont présentées sur les Figures III.5 et III.6.

Selon les valeurs du rapport de taux d'écoulement (FRR) calculées et reportées dans le Tableau III-2, les échantillons PE-0 et PEXB-1 présentent un comportement newtonien, leurs rapports étant proches de 10. En revanche, les autres matériaux réticulés montrent un comportement pseudoplastique à mesure que la teneur en agent de réticulation augmente.

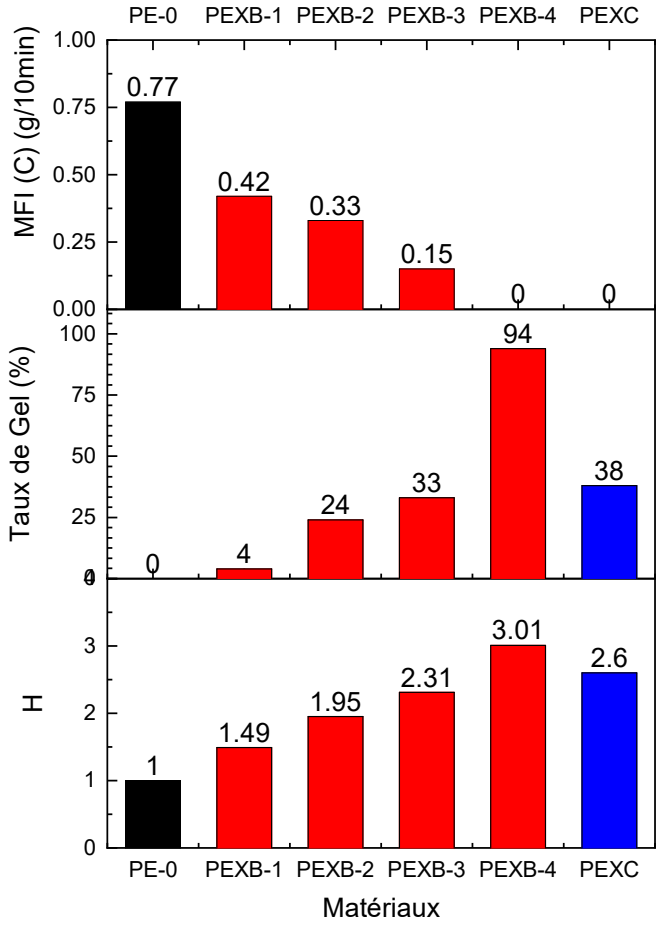


Figure III.6. Comportement rhéologique MFI (a) et la hauteur H (c) vis-à-vis teneur en gel (b) des matériaux réticulés de la Méthode B et C

Cela indique que le profil d'écoulement supposé parabolique dans la filière se transforme progressivement en un écoulement de type bouchon (plug flow) [22, 139, 161], confirmant ainsi la validité de l'interprétation basée sur les variations du MFI.

III.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie FTIR a été utilisée afin d'identifier les réactions de réticulation se produisant lors du malaxage à l'état fondu du polyéthylène en présence de peroxydes et d'accélérateurs.

Selon la Figure III.7, une nouvelle bande apparaît à 473 cm^{-1} dans tous les échantillons PEXB. Elle est attribuée à la vibration des liaisons aryl–S–S–aryl [36, 106, 113]. Cette bande n'a pas été observée dans le matériau réticulé par la méthode classique (PEXC), ce qui confirme que ce type de liaison soufrée provient spécifiquement de la décomposition du TMTDS et, dans le cas de la méthode B, également du soufre ajouté. Par ailleurs, l'intensité de cette bande augmente proportionnellement à la teneur en agent de réticulation (AR), traduisant ainsi la formation accrue de ponts disulfures au sein des réseaux tridimensionnels formés.

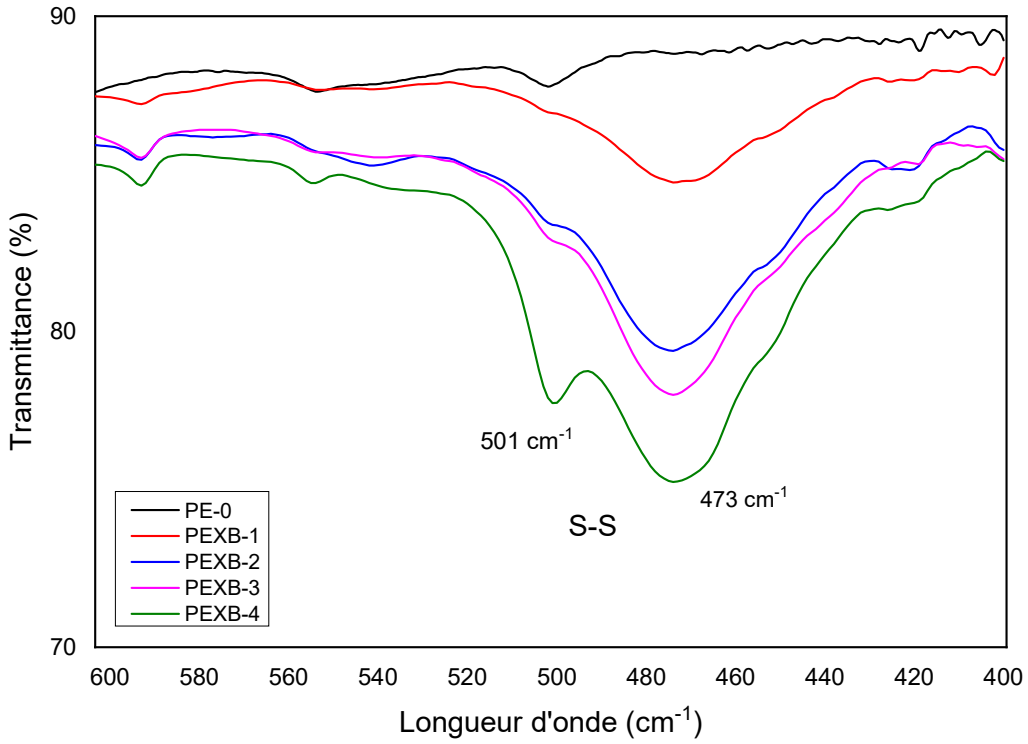


Figure III.7. Spectre IR de PE-0 et les PEXB à 600-400 cm^{-1}

Cette observation peut s'expliquer par la présence de liaisons soufrées dans les structures de type dithiocarbamyle générées au cours des réactions de réticulation réversible (RXR). En revanche, dans la méthode conventionnelle (C), le TMTDS est totalement absent, ce qui justifie l'absence de tels signaux caractéristiques. Par ailleurs, une seconde bande faible est observée à 501 cm^{-1}, correspondant aux liaisons alkyl–S–S–alkyl [64, 150] dans tous les matériaux réticulés. L'intensité de cette dernière augmente également avec la quantité d'agent de réticulation introduit.

La coexistence de deux sources de soufre dans la méthode B — le soufre pur ajouté et celui libéré par la décomposition du TMTDS — favorise la formation préférentielle de ponts –S–S– entre les

chaînes de PE. Ces liaisons, plus souples et dynamiques, expliquent le caractère réversible du réseau dans la méthode B. Aussi des ponts disulfures, mais en proportion plus faible et moins réversible, en raison de l'absence de soufre libre [35, 36, 66]. La comparaison entre les spectres de PEXB-2 et PEXB-4 met ainsi clairement en évidence l'influence du soufre additionnel sur la flexibilité du réseau réticulé et sur sa capacité de déliaison thermique.

III.4.1. Formation de nouvelles liaisons S–OR et disparition des groupes vinyles

Comme le montre la Figure III.8, une nouvelle bande à 875 cm^{-1} apparaît dans les spectres FTIR de tous PEXB, mais est absente dans PEXC. Ce signal, dont l'intensité augmente avec la teneur en CA, est attribué à la formation de liaisons inter-chaînes de type S–OR [36, 66], résultant de la réaction entre les radicaux oxygénés du peroxyde DCP et les sources de soufre présentes. Ce phénomène illustre la coexistence possible de réactions d'oxydation partielle au sein du réseau réticulé.

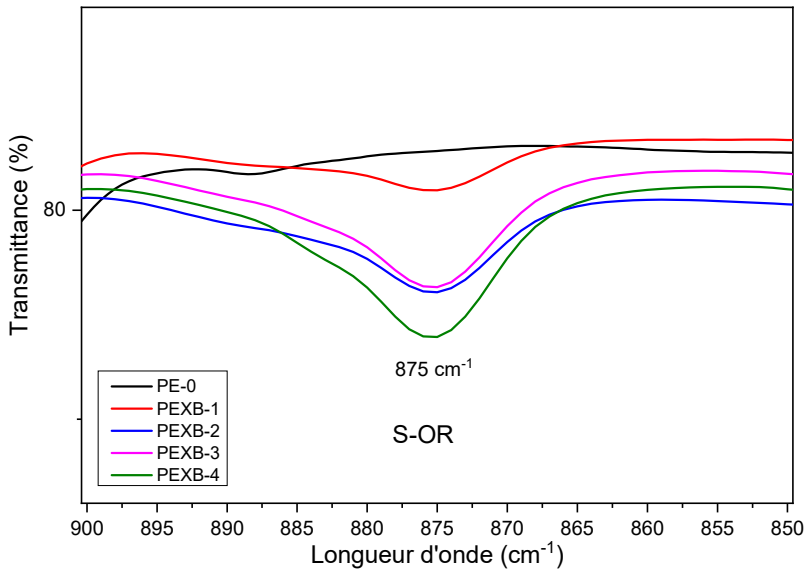


Figure III.8. Spectre IR de PE-0 et les PEXB à 900-850 cm^{-1}

Dans la Figure III.9.(a), deux bandes situées à 990 cm^{-1} et 910 cm^{-1} sont observées dans le spectre du polyéthylène brut. Elles correspondent aux groupes vinyles terminaux [23, 25]. L'intensité de ces deux bandes diminue progressivement avec l'augmentation de la teneur en CA, ce qui indique que les doubles liaisons C=C ont été consommées pour former des liaisons covalentes permanentes C–C au sein du réseau tridimensionnel. Cette hypothèse est renforcée par l'augmentation de

l'intensité des bandes à 965 cm^{-1} et 1640 cm^{-1} Figure III.9.(b), attribuées aux liaisons C=C impliquées dans la création du réseau polymérique.

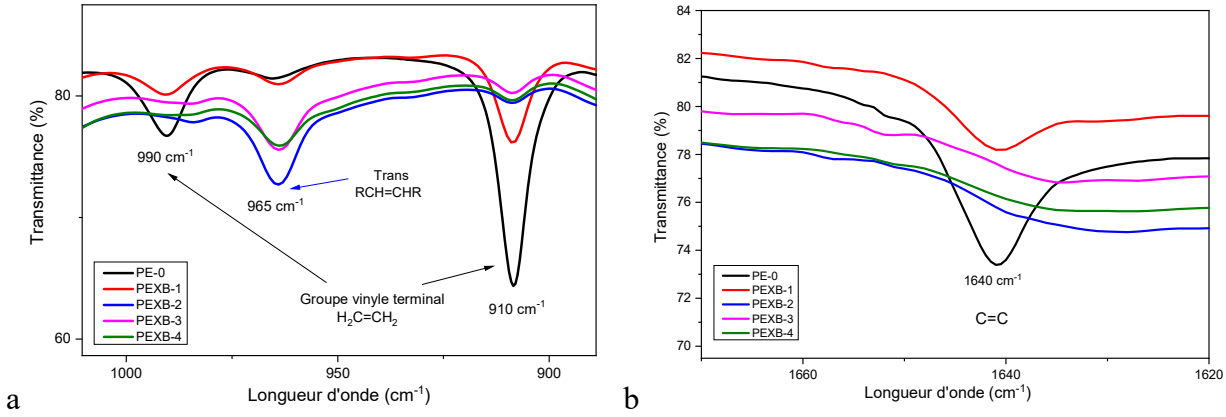


Figure III.9. Spectre IR de PE-0 et les PEXB: (a) à [1000-900cm^{-1}], (b) à [1660-1620cm^{-1}]

La dégradation oxydative du PEHD et des matériaux réticulés peut être quantifiée en surveillant le changement dans la bande carbonyle (1800-1700 cm^{-1}), Figure III.10. Les groupes fonctionnels carbonyle comprennent : l'acide carboxylique (1705-1710 cm^{-1}), la cétone (1718 cm^{-1}), l'aldéhyde (1735 cm^{-1}) et l'ester (1740 cm^{-1}) [104], ainsi que la cétone conjuguée (1693 cm^{-1}) [64].

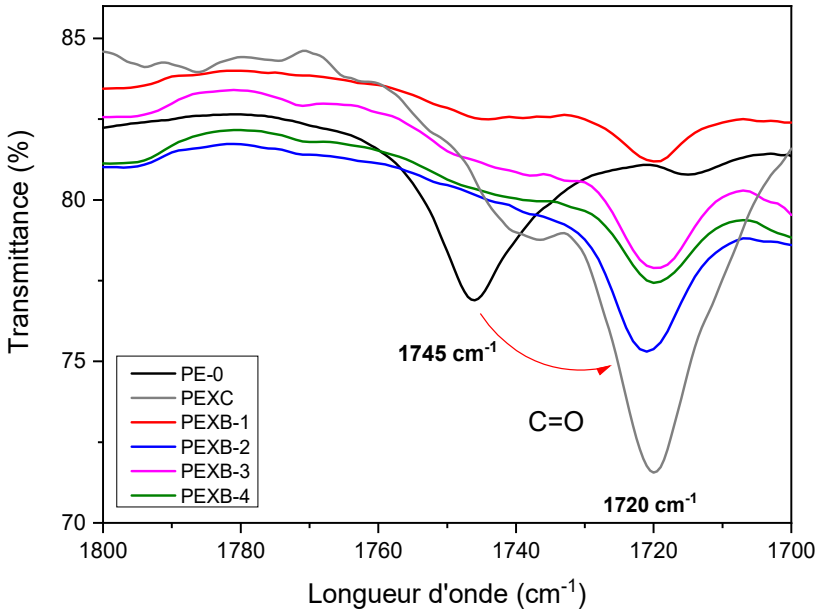


Figure III.10: Spectre IR de PE-0 et les PEXB à 1800-1700 cm^{-1}

L'indice de carbonyle (IC) est une mesure quantitative de la bande carbonyle. L'une des méthodes les plus utilisées pour calculer l'IC consiste à utiliser le rapport entre l'aire autour de la bande

carbonyle et l'aire d'un pic de référence [104]. Dans la présente étude, l'IC est calculé comme le rapport entre l'aire de la bande d'intérêt A_{1720} et l'aire de la bande de référence A_{1465}.

$$CI = \frac{A_{peak}}{A_{ref}} \text{..... Eq. (III.1)}$$

Les résultats de l'indice de carbonyle de tous les échantillons en fonction des agents de réticulation (Figure III.11) ont montré une augmentation drastique dans le cas de la réticulation conventionnelle, ce qui signifie que ce matériau présente une faible résistance à la dégradation. En revanche, la dégradabilité des matériaux RXR a été principalement améliorée de 35 à 61%.

Selon Zerbi G. et al. [164], la relation empirique proposée a été utilisée pour évaluer la cristallinité:

$$x_C = 1 - \frac{\frac{1 - {}^{I_a}/_{I_b}}{1.233}}{1 + {}^{I_a}/_{I_b}} \text{..... Eq. (III.2)}$$

Où χ_c représente le pourcentage de contenu cristallin, I_a et I_b les intensités d'absorption dans les bandes de 730 et 720 cm^{-1}, respectivement. La constante 1,233 correspond au rapport des intensités des bandes du PEHD entièrement cristallin.

La Figure III.11 illustre la variation du taux de cristallinité du PEHD en fonction des agents de réticulation (AR).

La cristallinité élevée caractérisant le PEHD n'a pas été affectée par le processus de réticulation réversible et reste proche de celle du matériau brut. À l'inverse, la cristallinité du PEXC a diminué, comme c'est le cas pour la plupart des autres réticulations connues du PEHD. En calculant le rapport des absorbances pour les bandes à 1378 et 1369 cm^{-1}, le degré de ramification du PEHD peut être mesuré. La bande à 1378 cm^{-1} est attribuée à la déformation du CH_3, tandis que la bande à 1369 cm^{-1} correspond à une bande de balancement du CH_2 [147].

À partir de la cristallinité et du degré de ramification, la même concordance a été observée. Ainsi, lorsque la cristallinité diminue, le degré de ramification augmente. De plus, la cristallinité des matériaux RXR n'a pas été principalement affectée ; il semble que les enchevêtrements dans PEX1-4 soient exempts de réticulants covalents C-C et reposent sur de nouveaux types de liaisons fournies par l'agent de réticulation, telles que : S-S, C=S, S-OR, C-N…

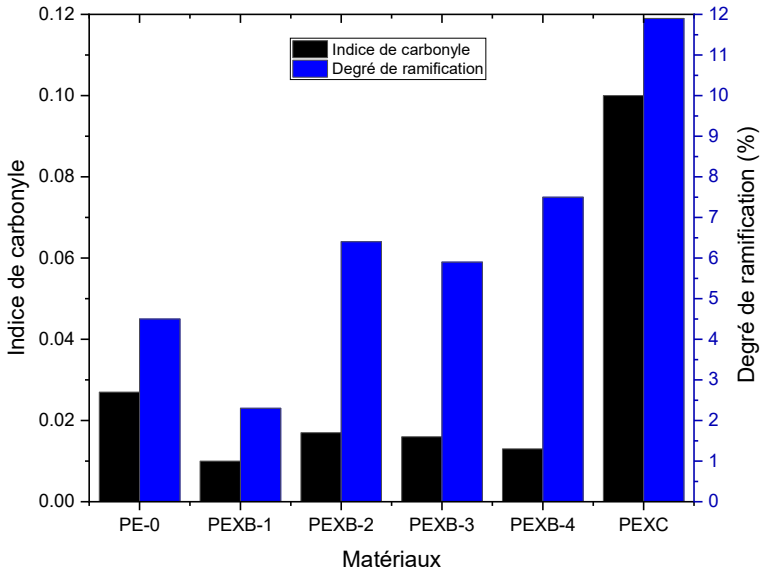


Figure III.11. L'indice de carbonyle et le degré de ramification de PE-0 et les matériaux réticulés

Les résultats de l'indice de carbonyle de tous les échantillons en fonction des agents de réticulation (Figure III.11) ont montré une augmentation drastique dans le cas de la réticulation conventionnelle, ce qui signifie que ce matériau présente une faible résistance à la dégradation.

III.4.2. Apparition de nouvelles bandes caractéristiques du TMTDS

La Figure II.15 révèle l'apparition d'une bande à 1110 cm^{-1}, assignée à la vibration des liaisons C=S caractéristiques des groupes dithiocarbamyles, dans tous les matériaux réticulés [23, 64, 150]. L'intensité de cette bande augmente avec la teneur en CA, indiquant une incorporation croissante de ces entités soufrées dans le réseau. Ces groupes peuvent se former lorsque des fragments du TMTDS sont greffés latéralement sur les chaînes macromoléculaires ou entre deux chaînes éloignées n'ayant pas pu se relier directement.

Une autre bande, observé à 1155 cm^{-1} (Figure III.12.), est attribuée à la vibration des liaisons C–N [23, 64], caractéristiques des produits dérivés du TMTDS. Ce signal disparaît toutefois pour les formulations contenant les plus faibles proportions de AR dans la série PEXB. Cette observation confirme la sélectivité des réactions de réticulation : dans la méthode B, la majorité des ponts inter-chaînes sont de type –S–S–, issus du soufre pur, tandis que la contribution du TMTDS devient secondaire.

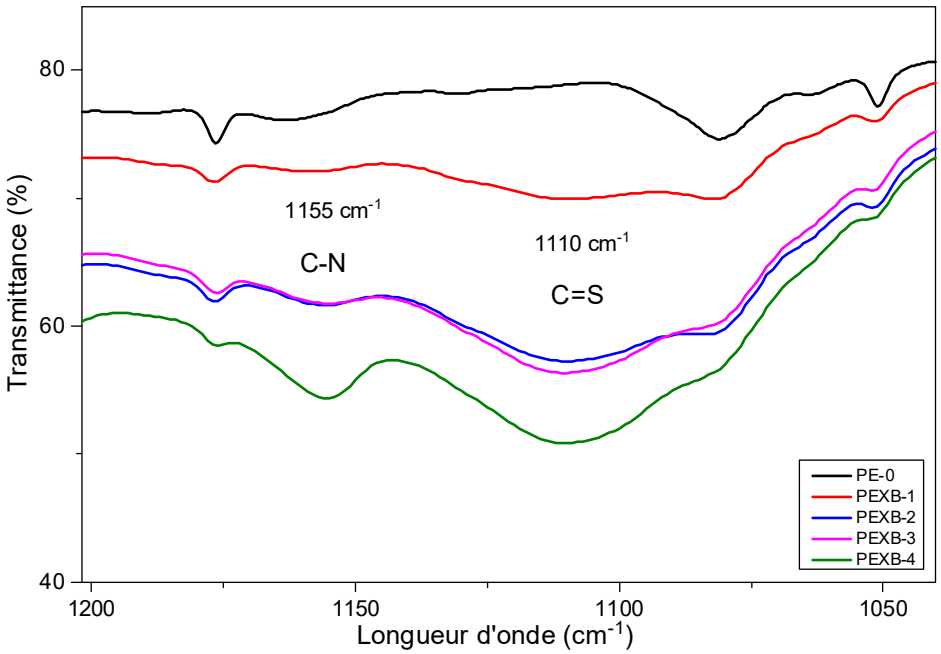


Figure III.12. Spectre IR de PE-0 et les PEXB à 1200-1050 cm^{-1}

En résumé, l'ensemble des spectres FTIR démontre clairement la nature hybride du réseau réticulé formé dans la méthode B, où coexistent des liaisons S–S, C–S, C–N et C=S. Ces résultats confirment le rôle synergique du TMTDS et du soufre dans la formation d'un réseau tridimensionnel réversible, capable d'offrir à la fois stabilité chimique et possibilité de déliaison sous certaines conditions thermiques.

Ces observations spectroscopiques constituent une base essentielle pour comprendre le mécanisme de réticulation réversible et expliquent la différence de comportement entre les matériaux préparés selon la méthode B.

III.5. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La réticulation peut affecter de manière significative l'état physique des matériaux préparés, en particulier leur capacité à cristalliser. Le polyéthylène (PE) est l'un des polymères les plus cristallins, car il est constitué uniquement d'unités répétitives d'éthylène, qui possèdent une grande mobilité et une forte aptitude à se replier pour former des structures cristallines. Cependant, cette capacité est considérablement réduite dans les échantillons réticulés, du fait de la formation d'un réseau tridimensionnel moins flexible [17, 82, 83, 85, 95, 116, 165].

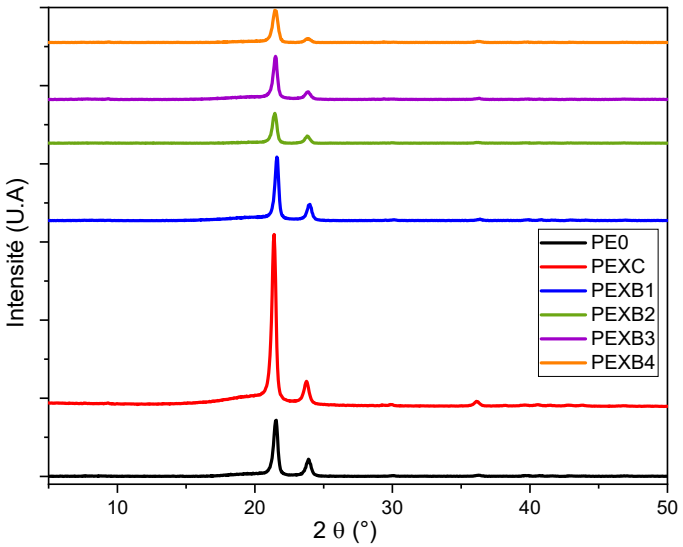


Figure III.13. Résultats WAXS de PEHD vierge, PEXC et les PEXB

Ce comportement a été confirmé par les mesures de diffraction des rayons X (Figure III.13). Comme l'illustre le Tableau III.3, pour tous les échantillons réticulés préparés selon les deux méthodes (B + C), le degré de cristallinité ainsi que la taille des cristallites diminuent avec l'augmentation de la teneur en agent de réticulation (AR). Cette diminution est toutefois moins marquée pour la méthode B, dans laquelle une certaine réversibilité du système peut être observée jusqu'à une concentration de 1,6 phr de peroxyde. En revanche, pour l'échantillon PEXB-4, les valeurs chutent brusquement, traduisant l'irréversibilité du système, comme c'est le cas pour la méthode C.

Tableau III.3. Degré de cristallinité, taille des cristallites et distance interfeuillets des matériaux bruts et réticulés obtenus par DRX

Échantillon	χ_c (%)	L_c110 (nm)	L_c200 (nm)	d110 (Å)	d200 (Å)
PE-0	65,1	20,9	17,2	4,1	3,7
PEXC	58,9	23,5	22,6	4,1	3,7
PEXB-1	62,5	21,5	18,0	4,1	3,7
PEXB-2	60,1	21,3	17,5	4,1	3,7
PEXB-3	59,5	20,5	17,6	4,1	3,7
PEXB-4	58,1	14,8	13,9	4,1	3,7

Un comportement similaire est observé pour les échantillons PEXA-4, où le système reste réversible. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que la réaction chimique de réticulation, impliquant l'agent CA, entrave la cristallisation des chaînes de polyéthylène et provoque ainsi une

réduction de la taille des cristallites et du degré de cristallinité, en raison de la perturbation de la mobilité des chaînes par la structure réticulée du polymère.

Par ailleurs, la distance interfeuillets « d » demeure pratiquement constante, en raison de la forte attraction entre les éléments réticulés et du taux élevé de réticulation [7, 16, 17, 40]. En revanche, la taille des empilements cristallins diminue à cause de la destruction de certaines couches externes (cas des échantillons PEXB-4). Ainsi, il apparaît que la taille cristallite dépend essentiellement de la teneur en agent AR et non du mode de réticulation adopté [16, 40].

III.6. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les valeurs d'enthalpie des matériaux RXR présentent une légère diminution lorsque la teneur en agent de réticulation (AR) augmente. Cependant, cette diminution devient beaucoup plus marquée pour les échantillons PEXB-4, correspondant au domaine irréversible de la réticulation. Un comportement similaire à celui observé par DRX est également constaté avec la DSC, ce qui confirme la cohérence entre les deux techniques d'analyse.

Le taux de cristallinité, déterminé à partir du deuxième cycle de chauffage, diminue avec l'ajout de CA, pour la méthode RXR (B) que pour la méthode classique. Cependant, cette diminution est nettement plus importante avec la méthode classique C. Ainsi, il est logique d'affirmer que les méthodes RXR permettent d'obtenir une certaine réversibilité dans la réaction de réticulation, caractérisée par un taux de cristallinité supérieur à 61 % dans ce système. Par ailleurs, une légère diminution des températures de fusion (T_m) et de cristallisation (Tc) est observée lorsque la teneur en AR augmente.

Tableau III.4. Propriétés de fusion et de cristallisation des matériaux bruts et réticulés obtenues à partir du 1er et du 2e cycle de DSC

Échantillon	T_{m2} (°C)	T_{c2} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	ΔH_{m2} (J/g)	χ_{c1} (%)	χ_{c2} (%)
PE-0	133	114	140	140	69	69
PEXC	127	112	145	123	72	61
PEXB-1	131	116	138	142	68	70
PEXB-2	130	116	133	136	66	67
PEXB-3	129	115	130	132	64	65
PEXB-4	128	115	116	111	57	55

(Les indices 1 et 2 se réfèrent respectivement au premier et au second cycle de mesure.)

En ce qui concerne les températures de fusion (T_m) et de cristallisation (Tc), une faible variation — de l'ordre de 2 à 3 °C — est observée entre les deux cycles pour l'ensemble des matériaux. En revanche, les valeurs d'enthalpie (ΔH_{m_1}, ΔH_{m_2}) et de cristallinité (χ_{c_1}, χ_{c_2}) augmentent du premier au second cycle pour les matériaux réversibles, tandis qu'elles diminuent pour les échantillons irréversibles (voir Tableau III.4). Cette diminution est la plus prononcée dans le cas de la méthode classique C.

III.7. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les thermogrammes de perte de masse des matériaux bruts et réticulés, représentés sur la Figure III.14.a, montrent une légère perte de masse pour tous les échantillons réticulés par la technique RXR, autour de 275 °C (voir Figure III.14.b). Selon la littérature [53, 64, 121, 131], cette perte de masse est attribuée à la décomposition secondaire de l'accélérateur TMTDS, suivant le mécanisme illustré dans le Schéma III.3. La diminution de la masse est plus marquée dans le cas des échantillons PEXB, car elle est proportionnelle à la teneur en AR et, par conséquent, à la quantité de TMTDS introduite. Conformément aux résultats obtenus par FTIR, cette observation confirme la présence d'une double source (soufre pur + TMTDS) dans les matériaux PEXB, ce qui explique une importante quantité de soufre détectée dans leur matrice.

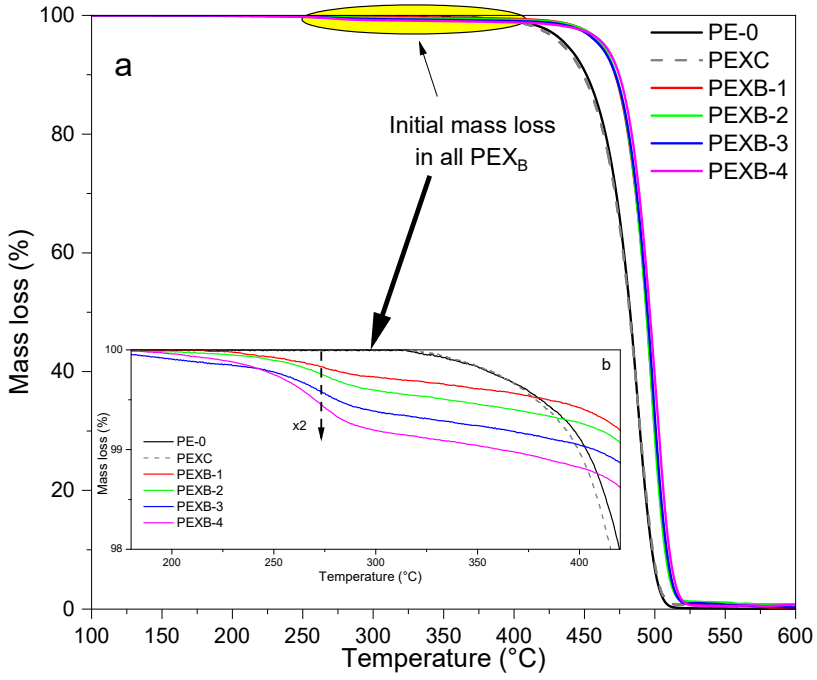


Figure III.14. La perte de masse de PE-0 et des matériaux réticulés en fonction de température ; **a)** : le thermogramme complet, **b)** : le thermogramme dans la région de 275 °C

Les courbes de perte de masse et les dérivées thermogravimétriques (DTG) pour le PEHD brut et les différents matériaux réticulés sont présentées dans les Figures III.14 et III.15, permettant de comparer directement la stabilité thermique des deux méthodes de réticulation.

Comme le montrent les courbes DTG des Figure III.15, les matériaux préparés par la méthode B (PEXB) présentent une amélioration de la stabilité thermique de l'ordre de 10 à 13 °C qui est considérer comme intéressante et importante. Ce comportement n'est pas observé pour la méthode classique C, dont la température de décomposition (487 °C) reste comparable à celle du PE-0.

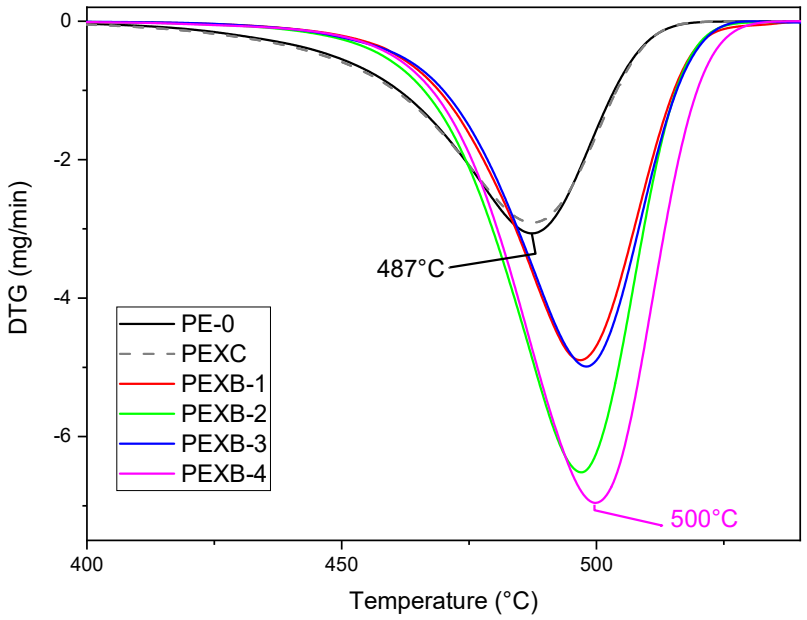


Figure III.15. Thermogrammes DTG du PEHD pur et des matériaux réticulés

Les températures d'amorçage (T_{onset}) et les températures de décomposition maximale (T_{max}) de tous les échantillons sont présentées dans le Tableau III.5.

Tableau III.5. T_{onset} et T_{max} de PE-0 et des matériaux réticulés

Échantillon	**T_{onset}(°C)**	**T_{max}(°C)**
PE-0	382	487
PEXC	380	487
PEXB-1	420	497
PEXB-2	421	497
PEXB-3	422	498
PEXB-4	419	500

De plus, selon l'intensité des pics (voir Figure III.15), la vitesse de décomposition est plus lente pour les matériaux PEXB. Cela signifie que la dégradation thermique diminue de manière significative dans les matériaux PEXB,

Ainsi, le matériau le plus sensible à la dégradation thermique reste PEXC, obtenu par la méthode classique, dont l'intensité du pic est presque identique à celle du PEHD brut (Figure III.15).

III.8. Propriétés mécaniques

III.8.1. Résistance à la traction

La réticulation peut modifier de manière significative les propriétés mécaniques du polyéthylène (PE) [75, 99, 118, 142]. Pour cette raison, la résistance à la traction ainsi que la résistance à l'impact ont été mesurées.

Comme le montre le Tableau III.6, le comportement des échantillons varie fortement selon la méthode de réticulation employée ; voir aussi Figure III.16

Tableau III.6. Résultats des essais de traction pour le PEHD brut et les matériaux réticulés selon la technique RXR

Échantillon	Module de Young E (GPa)	Résistance à la traction à l'écoulement (MPa)	Résistance à la traction à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PE-0	0,870±0,07	21,0±2,3	16,5±2,1	529±67
PEXB-1	1,020±0,05	25,5±1,1	20,5±1,4	448±43
PEXB-2	0,910±0,05	21,0±1,4	21,0±1,7	469±28
PEXB-3	0,680±0,07	15,0±1,2	13,0±2,3	354±17
PEXB-4	0,850±0,07	21,0±3,3	20,2±2,8	439±34

Le module de Young présente une légère progressivement pour les échantillons PEXB avec l'augmentation du degré de réticulation, cette légère augmentation est observée pour les formulations faiblement réticulées (PEXB-1 et PEXB-2), suivie d'une petite diminution pour les compositions plus réticulées. Une tendance similaire est observée pour la résistance à la traction au point d'écoulement.

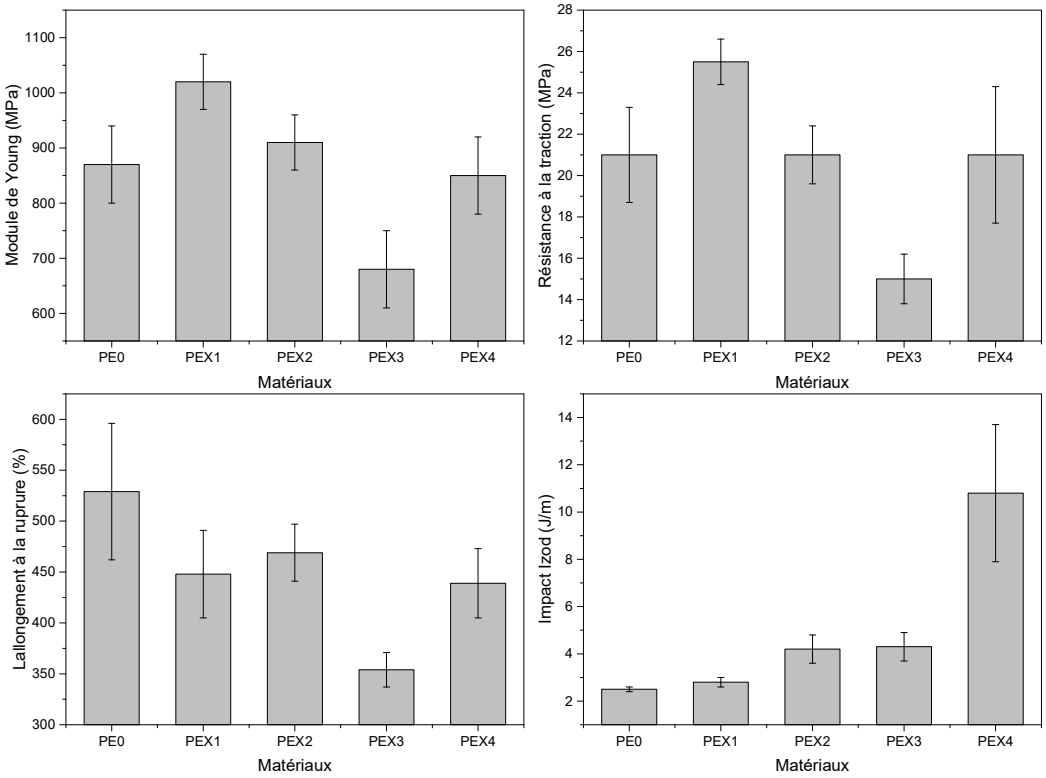


Figure III.16. Résultats des essais mécaniques ; **a,b,c) :** La traction et **d) :** Le choc IZOD pour le PE-0 et les matériaux réticulés par la technique RXR

Cependant, un comportement différent est constaté pour la résistance à la rupture, où — dans la méthode B — tous les échantillons réticulés présentent une résistance supérieure à celle du PE-0 non réticulé. Cela indique une augmentation de la rigidité des matériaux réticulés par rapport à l'échantillon de référence.

Les échantillons obtenus par la méthode B apparaissent légèrement plus rigides obtenus pour le PE-0, mais cette amélioration s'accompagne d'une diminution de l'allongement à la rupture, phénomène attendu après la formation d'un réseau tridimensionnel.

Cette diminution entraine des phases discontinues est peuvent probablement attribuée à la formation de nodules réticulés qui bloquent le glissement des chaînes macromoléculaires et favorisent l'apparition de microfissures dans le cas où le système est mal effectué [6, 41, 142].

À ce stade, aucune explication précise n'a encore été proposée quant à la meilleure performance des échantillons préparés par la méthode B comparativement au système classique et qui nécessite une investigation plus approfondie.

III.8.2. Résistance au choc

L'amélioration la plus notable est observée au niveau de la résistance aux chocs des matériaux réticulés.

Comme indiqué dans le Tableau III.7, cette résistance augmente avec la teneur en CA, dans la méthode B, par rapport au PEHD brut (PE-0).

Tableau III.7. Résultats de résistance aux chocs (éprouvettes entaillées) du PE-0 et des matériaux réticulés par RXR

Échantillon	Résistance à l'impact (J/m)
PE-0	2,5 ± 0,1
PEXB-1	2,8 ± 0,2
PEXB-2	4,2 ± 0,6
PEXB-3	4,3 ± 0,6
PEXB-4	10,8 ± 2,9

Dans ce cas, la résistance au choc croît avec la fraction de gel, c'est-à-dire le taux de réticulation. Cependant, les valeurs mesurées sont un peu élevées, ce qui suggère qu'il y a une partie qui n'a pas complètement contribuer à la formation des réseaux ou bien une réticulation bidimensionnelle avec des ouvertures des réseaux aussi Il est très difficile de statuer sans les tests de XPS pour déterminer avec certitude les résultats obtenues avec la méthode B.

Ce comportement s'explique par la différence de nature des ponts inter-chaînes formés lors de la réticulation [23, 34, 35, 64, 75]:

Dans les PEXB, les liaisons disulfure (S–S) sont majoritaires, tandis que les liaisons carbone-soufre (C–S) prédominent au niveau de la jonction des ponts des réseaux.

L'augmentation de la résistance aux chocs traduit une meilleure ductilité et une capacité accrue d'absorption des chocs, même sur des éprouvettes entaillées. La ductilité maximale est atteinte pour les systèmes irréversibles, caractérisés par un réseau 3D fortement lié par des liaisons C–C.

III.9. Conclusion

Dans cette étude, une comparaison approfondie a été réalisée entre deux méthodes de réticulation du polyéthylène haute densité (PEHD) : l'approche innovantes basée sur la technique de réticulation réversible (RXR), notée Méthodes B, et la méthode classique (C). Les échantillons ont été élaborés à l'aide d'un mélangeur interne, garantissant une homogénéité dans la dispersion des agents de réticulation et des co-agents.

Les mesures de taux de gel ont révélé une valeur seuil d'environ 38 %, au-delà de laquelle l'irréversibilité du système devient manifeste pour l'ensemble des méthodes testées. Cette observation confirme la formation d'un réseau tridimensionnel stable au sein de la matrice polymérique.

Les analyses FTIR ont mis en évidence l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques, associées à la présence de liaisons temporaires telles que S–S, S–O, C–N et C=S, témoignant de la formation de structures réversibles au sein des matériaux réticulés par RXR. La Méthode B s'est distinguée par une capacité assez grande à maintenir la réversibilité du réseau, en raison d'une concentration plus importante de liaisons soufrées issues du co-agent de réticulation (dithiocarbamyle et soufre élémentaire). À l'inverse, la faible teneur de AR de la Méthode B repose sur une source faible de soufre, ce qui limite partiellement l'étendue de la réversibilité et effet de cette dernière.

Les résultats de diffraction des rayons X (DRX) ont montré que la taille des cristallites ainsi que le degré de cristallinité sont fortement affectés dans le cas de la méthode classique et des systèmes irréversibles. En revanche, ces paramètres ne sont que faiblement modifiés pour les échantillons réticulés par RXR, traduisant la capacité de ce procédé à préserver partiellement l'ordre cristallin du polymère. Ces observations suggèrent que la technique RXR induit une nouvelle architecture tridimensionnelle dans la réticulation du PEHD, modulable en fonction des facteurs thermiques.

Les mesures DSC ont confirmé cette tendance, montrant que le comportement thermique des matériaux réticulés réversibles demeure proche de celui du PEHD brut, tandis que les systèmes irréversibles présentent une diminution notable de la cristallinité. Cette distinction s'explique par la nature du réseau formé et sa réponse aux cycles thermiques successifs, la réversibilité permettant une certaine relaxation structurale au chauffage [17, 47, 81, 156].

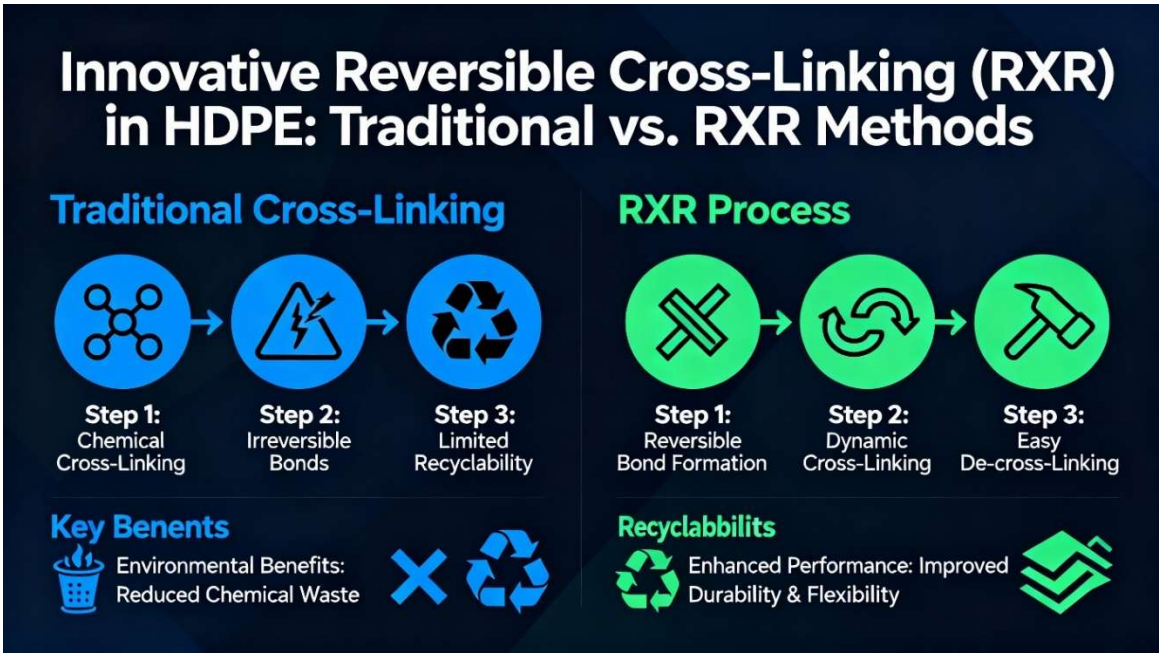
Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont démontré une amélioration significative de la stabilité thermique pour les échantillons de la méthode B par la technique RXR. Cette dernière montre une résistance à la dégradation environ deux fois supérieure à celle obtenue par la méthode classique, attribuée à la synergie entre les ponts disulfures et les interactions soufrées multiples dans la matrice polymérique.

Sur le plan mécanique, les essais de traction et de choc ont mis en évidence un renforcement de la rigidité et de la résistance des échantillons RXR, traduisant un réseau assez dense et mieux interconnecté. Toutefois, une faible teneur de AR de la Méthode B a montré une meilleure ductilité et absorption d'énergie, comme le révèle la forte augmentation de la résistance à l'impact. Cette différence résulte de la nature des ponts formés : plus souples et réversibles, plus rigides et durables.

En somme, la technique RXR s'impose comme une voie prometteuse pour le développement de polyéthylènes réticulés adaptatifs, conciliant stabilité thermique, résistance mécanique et potentiel de recyclabilité partielle [32, 38, 115, 130]. La Méthode B se démarque par sa performance thermique et sa résistance à la dégradation, alors que pour de faibles teneurs cette la Méthode B se distingue par sa flexibilité et son comportement mécanique équilibré. Ces résultats ouvrent la voie à une optimisation ciblée du compromis entre réversibilité, stabilité et performance mécanique, essentielle pour les applications avancées des polyoléfines réticulées [3].

CHAPITRE IV :

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE COMPLÉMENTAIRE



CHAPITRE IV. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE COMPLÉMENTAIRE

Les concepts théoriques et les méthodes de réticulation présentées dans le Chapitre II constituent la base de cette investigation approfondie. Ce chapitre présente une étude de cas intégrée qui démontre l'application pratique de ces concepts dans le développement de composites polymères hybrides innovants. L'étude combine des stratégies de réticulation réversible avec un renforcement multi-échelle pour produire des matériaux ayant des propriétés considérablement améliorées tout en conservant la recyclabilité thermique [3, 23, 132].

IV.1. Renforcement par Fibres de Polyéthylène Téréphthalate

Le polyéthylène téréphthalate (PET) s'est établi comme l'une des fibres synthétiques les plus importantes et les plus largement utilisées dans le renforcement des polymères. Cette importance résulte d'une combinaison remarquable de propriétés attractives : un module élastique élevé (typiquement 4-6 GPa), une stabilité thermique respectable (température de fusion autour de 250-260°C), une excellente résistance chimique, et surtout un coût économique favorable par rapport à d'autres renforts fibreux de performance comparable [8, 10, 152, 166, 167].

IV.1.1. Propriétés des Fibres PET

Les fibres de PET possèdent une structure semi-cristalline hautement orientée, résultant des procédés de fabrication modernes. Cette structure cristalline confère au matériau une rigidité intrinsèque élevée et une stabilité dimensionnelle supérieure aux polymères amorphes. La cristallinité du PET brut s'élève typiquement à 30-40%, et ce degré de cristallinité peut être considérablement augmenté par des traitements thermiques ou mécaniques appropriés, pouvant atteindre des valeurs de 60-70% [6, 7, 16]. La stabilité thermique des fibres PET en fait des candidates exceptionnelles pour le renforcement des matrices polymères dans des applications à température modérée à élevée. La température de transition vitreuse (Tg) du PET se situe autour de 80-85°C, tandis que la cristallinité peut être maintenue jusqu'à des températures proches de la fusion (250-260°C), ce qui confère au matériau une fenêtre de service thermique remarquablement large [47, 156, 157].

IV.1.2. Incorporation de Fibres PET dans les Matrices Polyoléfiniques

L'incorporation de fibres PET dans des matrices de polyoléfines non polaires comme le PEHD présente des défis et des opportunités distincts. Les principaux défis découlent des différences significatives en polarité chimique, en énergie de surface, et en paramètres de solubilité entre le PET polaire et le PEHD hydrophobe. Ces différences fondamentales entraînent une mouillabilité et une adhésion interfaciale généralement pauvres, résultant en des interfaces fibre-matrice faibles qui compromettent le transfert de charge et limitent les améliorations de propriétés mécaniques [12, 40, 168].

Les études antérieures ont démontré que l'incorporation de fibres PET à des fractions volumiques variées (typiquement 5-30%) dans des matrices PEHD peut produire des améliorations modérées de la rigidité et de la résistance au fluage, avec des augmentations du module élastique de l'ordre de 20-40% respectivement. Cependant, ces améliorations demeurent généralement en-deçà des prédictions théoriques basées sur les propriétés des constituants individuels, suggérant un transfert de charge inefficace et une contribution sous-optimale des renforts [167-170].

IV.1.3. Mécanismes de Renforcement et Nucléation

Au-delà du renforcement mécanique direct, les fibres PET offrent un deuxième mode de contribution significatif : l'effet de nucléation hétérogène pour la cristallisation du PEHD. La surface cristalline bien-ordonnée des fibres PET peut agir comme un gabarit ou de site de nucléation préférentiel pour l'initiation de la cristallisation du PEHD adjacent, favorisant ainsi la formation de cristaux du polymère matrice orientés, organisés, et de taille réduite [82, 83, 95, 171].

Cet effet de nucléation hétérogène a été largement documenté dans la littérature scientifique et constitue un mécanisme d'amélioration de propriétés particulièrement efficace dans les systèmes composites polymère-fibre. L'affinement des cristallites et l'augmentation de la cristallinité résultant de la nucléation hétérogène conduisent généralement à des améliorations synergiques des propriétés thermiques, dimensionnelles et mécaniques, souvent supérieures aux prédictions additives [171, 172].

IV.2. Renforcement par le Graphène

Les graphènes – structures allotropes du carbone présentant une géométrie tubulaire cylindrique avec des diamètres nanométriques et des longueurs micrométriques – ont émergé au cours de la dernière décennie comme une classe de renforts nanométriques d'importance croissante pour l'amélioration des propriétés des polymères. Cette importance résulte des propriétés exceptionnelles et hautement anisotropes de ces nanomatériaux [7, 63, 102, 106, 122, 161].

IV.2.1. Propriétés du Graphène

Le graphène possèdent un module élastique extraordinaire, estimé à environ 1-5 TPa (térapascals) – environ 1000 fois supérieur à celui du PEHD et plusieurs fois supérieur même aux fibres de carbone classiques. Cette rigidité intrinsèque extrême, combinée à des diamètres externes dans la plage de 5-20 nm, produit des rapports d'aspect (longueur/diamètre) exceptionnels, typiquement de 100-1000 ou supérieurs [52, 173, 174].

Au-delà des propriétés mécaniques extraordinaires, les graphènes possèdent une conductivité thermique et électrique exceptionnelle. La conductivité thermique mesurée du graphène peut atteindre 3000-5000 W/m·K – comparable ou supérieure à celle du diamant et considérablement supérieure aux polymères (typiquement 0,1-0,5 W/m·K) [174-177].

IV.2.2. Défis de Dispersion et d'Intégration

Malgré ces propriétés exceptionnelles, l'intégration efficace de graphène dans les matrices polymères demeure un défi technologique fondamental. Les difficultés principales découlent de la forte tendance des particules à l'auto-agrégation via interactions Van der Waals, résultant en une agglomération progressive et une formation de faisceaux de nanoparticules entrelacés [52, 178].

Une agglomération significative compromet gravement les avantages potentiels du renforcement nanométrique. Les clusters de nanoparticules agglomérés agissent davantage comme des défauts structuraux ou des sites d'amorçage de fissures, plutôt que comme des renforts efficaces. De plus, les agglomérats réduisent considérablement la surface de contact spécifique entre les nanoparticules et la matrice polymère, compromettant le transfert de charge interfacial et l'efficacité globale du renforcement [116, 178].

L'obtention d'une dispersion homogène et stable des nanoparticules au sein de la matrice polymère nécessite donc des stratégies de traitement sophistiquées, incluant l'utilisation de surfactants, de

polymères compatibilisants, ou des traitements chimiques de surface des nanoparticules pour améliorer leur mouillabilité par la matrice polymère [174, 179].

IV.2.3. Mécanismes de Renforcement Nanométrique

Lorsqu'une dispersion adéquate est obtenue, les nanoparticules de graphène bien dispersés contribuent au renforcement polymère par plusieurs mécanismes complémentaires [180-182]:

IV.2.3.1. Renforcement Mécanique Direct : Le module élastique extraordinaire des nanoparticules et leur rapport d'aspect élevé permettent un transfert de charge efficace de la matrice vers les renforts, améliorant ainsi la rigidité globale du composite [183-185].

IV.2.3.2. Effet de Nucléation Nanométrique : À l'instar des fibres microscopiques, les nanoparticules de graphène bien dispersés peuvent servir de sites de nucléation pour la cristallisation du polymère matrice, favorisant un affinement des cristallites et une augmentation de la cristallinité globale [16, 76, 171, 175].

IV.2.3.3. Effet de Barrière Torqueuse : Les nanoparticules bien dispersés créent un réseau interconnecté au sein de la matrice polymère, augmentant la tortuosité des chemins de diffusion pour les petites molécules volatiles. Cet effet de barrière améliore significativement les propriétés de perméabilité et peut améliorer la stabilité thermique en retardant l'évaporation des produits de dégradation thermique [80, 84].

IV.2.3.4. Augmentation de la Conductivité Thermique : La conductivité thermique exceptionnelle des nanoparticules, une fois efficacement intégrée dans un réseau interconnecté, peut améliorer la conductivité thermique effective du composite, facilitant la dissipation thermique et améliorant potentiellement la tenue en température du matériau [174, 177, 178].

IV.3. Approches de renforcement hybride et multi-échelle

La tendance contemporaine dans le domaine de la science et de l'ingénierie des matériaux composites s'oriente résolument vers le concept de renforcement multi-échelle ou hybride – combinaison de renforts de tailles et d'échelles distinctes (micro, nano) au sein d'une matrice unique pour exploiter les avantages synergiques de chaque constituant [69, 181, 186, 187].

IV.3.1. Raison Fondamentale pour le Renforcement Hybride

Le renforcement hybride offre plusieurs avantages conceptuels importants [186-189]:

- Complémentarité des Mécanismes de Renforcement : Les fibres microscopiques comme le PET fournissent un renforcement mécanique direct efficace via un transfert de charge macroscopique. Les nanoparticules de graphène, une fois dispersés, contribuent via des mécanismes de nucléation nanométrique et des effets de barrière torqueuse. L'intégration de ces deux modes de renforcement produit potentiellement des effets de performance plus importants que la simple addition de leurs contributions individuelles [6, 7, 181, 186].
- Synergies de Cristallisation : Les fibres PET offrent des surfaces ordonnées pour la nucléation hétérogène du PEHD. Le graphène bien dispersé fournisse des sites de nucléation supplémentaires à l'échelle nanométrique. La combinaison de ces deux mécanismes de nucléation opérant à des échelles différentes peut produire une augmentation de la cristallinité et un affinement des cristallites supérieurs à ceux obtenus avec un seul type de renfort [82, 152, 166, 167, 178].
- Distribution Hiérarchique des Contraintes : Dans un composite hybride multi-échelle bien conçu, les fibres microscopiques portent une portion des contraintes appliquées macroscopiques, tandis que les particules nanométriques constituent un réseau interconnecté supportant les contraintes à l'échelle locale. Cette distribution hiérarchique des contraintes peut favoriser une meilleure tenue en service et une résistance à la rupture améliorée [184, 186, 190].

IV.3.2. Tendances dans la Littérature Contemporaine

Un examen des publications scientifiques récentes révèle une croissance rapide du nombre d'investigations portant sur les composites polymères hybrides multi-échelle. Ces études ont généralement rapporté des améliorations de propriétés synergiques – c'est-à-dire des améliorations supérieures à la somme des contributions individuelles des constituants – confirmant le potentiel technologique de cette approche [31, 158, 190, 191].

Cependant, il est important de noter que les études portant spécifiquement sur la combinaison de réticulation réversible, de renforcement par fibres PET, et de renforcement par le graphène demeurent limitées. La plupart des investigations rapportées dans la littérature examinent soit le renforcement hybride dans des matrices PEHD conventionnelles non réticulées, soit l'incorporation de renforts dans des systèmes PEHD réticulés d'une manière conventionnelle (irréversible) [167, 169, 183, 186].

Le présent travail représente donc une investigation novatrice combinant trois stratégies de modification – RXR, renforcement fibreux, et renforcement nanométrique – dans un système intégré unique [69, 132, 190].

IV.4. Objectifs et Structure de la Deuxième Etude

À la lumière du contexte scientifique examiné dans les sections précédentes, la deuxième étude présentée au Chapitre IV poursuit les objectifs spécifiques suivants :

- Intégrer et optimiser une formulation composite hybride combinant une matrice PEHD réticulée de manière réversible, des fibres de polyéthylène téréphthalate à des fractions volumiques variables, et des graphènes bien dispersés à des fractions massiques modulables.
- Caractériser de manière exhaustive l'impact de cette intégration multi-échelle sur les propriétés de cristallisation et de microstructure du composite, incluant l'évolution de la cristallinité, des tailles de cristallites, et de la morphologie cristalline.
- Évaluer les propriétés thermiques et la stabilité thermique du composite hybride, en comparaison avec la matrice RXR simple caractérisée au Chapitre II et en référence à la matrice PEHD non modifiée.
- Examiner la qualité de l'adhésion interfaciale fibre-matrice et évaluer l'efficacité du transfert de charge par des techniques de microscopie électronique et des mesures de propriétés mécaniques.
- Élucider les mécanismes de renforcement synergique, identifiant les interactions entre les trois stratégies de modification et quantifiant les contributions relatives de chaque constituant.

Les investigations bibliographiques présentées dans ce chapitre établissent le contexte scientifique et technique requis pour interpréter et apprécier pleinement les résultats empiriques de la deuxième étude. [3, 31] La première étude (Chapitre II) a établi une base de référence quantifiée pour les propriétés du PEHD réticulé de manière réversible simple.

Les investigations ultérieures portant spécifiquement sur l'incorporation de renforts – fibres PET et graphènes – seront présentées au Chapitre IV, avec une discussion intégrée des propriétés observées à la lumière des mécanismes discutés dans ce chapitre et des résultats de référence établis au Chapitre II.

IV.5. Concepts Clés de la Réticulation Réversible Appliqués au Renforcement Hybride

La réticulation réversible, telle qu'établie au Chapitre II, fournit un socle matriciel unique pour l'intégration de renforts multi-échelle. Contrairement aux matrices PEHD réticulées de manière irréversible, qui deviennent intractables et impossibles à traiter thermiquement après la formation du réseau, les systèmes RXR conservent une certaine fluidité et adaptabilité thermique. Cette propriété de thermoréversibilité s'avère particulièrement avantageuse lors de l'incorporation de renforts, car elle facilite :

- La dispersion homogène des renforts fibreux et nanométriques au sein de la matrice, sans dégradation irréversible.
- L'optimisation de l'orientation des fibres et de la distribution spatiale des particules.
- La possibilité de retraitement ou de redéformation du composite hybride après sa formation initiale, maintenant la recyclabilité thermique du système.

Ces avantages cruciaux posent les fondations théoriques pour explorer les synergies entre réticulation réversible et renforcement hybride multi-échelle, objectif central du Chapitre IV.

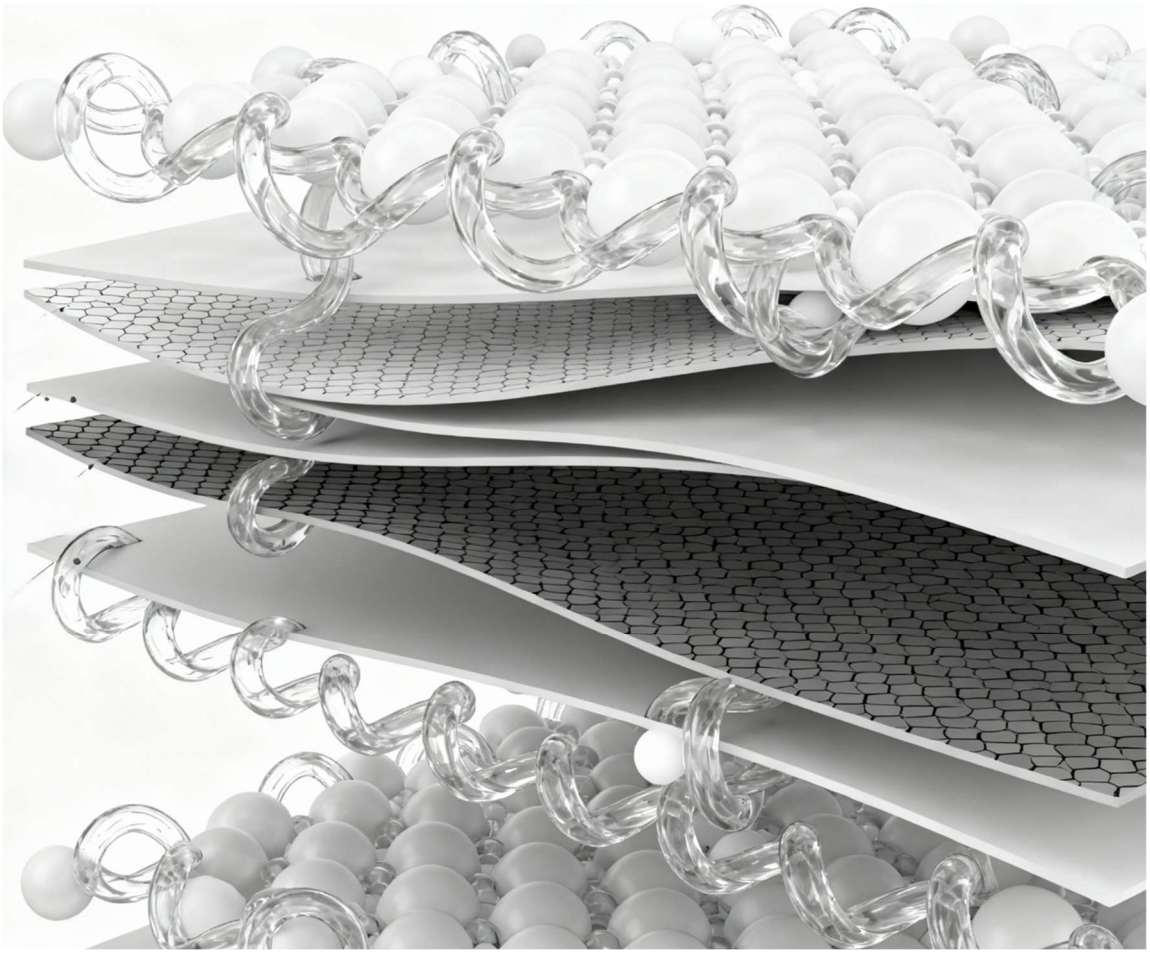
IV.6. Analyse Critique de L'état de L'art

L'examen systématique de la littérature scientifique révèle que les investigations portant sur les systèmes composites polymères hybrides multi-échelle ont connu une croissance exponentielle au cours de la dernière décennie. Cependant, la majorité de ces études se concentrent sur des matrices PEHD ou polyoléfiniques conventionnelles, non réticulées ou réticulées de manière irréversible uniquement.

L'intégration spécifique de la réticulation réversible avec un renforcement hybride composé de fibres PET et de graphène reste largement inexplorée. Cette lacune scientifique justifie la pertinence et l'originalité de la présente investigation. En combinant ces trois stratégies – RXR, renforcement fibreux, et renforcement nanométrique – le présent travail vise à ouvrir de nouvelles voies vers des matériaux polymériques de nouvelle génération, combinant performance mécanique, stabilité thermique, adaptabilité structurale, et recyclabilité.

Cette approche intégrée s'aligne avec la direction stratégique contemporaine de la science des matériaux, qui reconnaît l'importance croissante de développer des matériaux fonctionnellement optimisés tout en tenant compte des impératifs de durabilité environnementale et d'économie circulaire.

Caractérisation rhéologique dynamique et structurale des composites PEHD réticulés de manière réversible, renforcés par des fibres de polyéthylène téréphthalate et de graphène



CHAPITRE V : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

V.1. Introduction

Le polyéthylène haute densité (PEHD) est l'un des polymères thermoplastiques les plus largement utilisés dans les applications industrielles en raison de son équilibre attractif entre la résistance mécanique, la résistance chimique, la faible densité et la facilité de mise en œuvre. Néanmoins, pour de nombreuses applications structurales avancées et conditions de service prolongées, il existe une demande continue de matériaux présentant simultanément une rigidité plus élevée, une meilleure résistance thermique, une performance supérieure au fluage et une durée de vie fonctionnelle prolongée, tout en conservant idéalement la capacité à être recyclé en fin de vie. Les stratégies de réticulation conventionnelles, utilisant généralement la chimie à base de peroxyde, peuvent améliorer efficacement la stabilité dimensionnelle et la résistance du PEHD, mais elles reposent sur des liaisons covalentes permanentes qui verrouillent irréversiblement le réseau polymère et compromettent drastiquement la réassemblabilité à l'état fondu et la recyclabilité. Les réactions de réticulation réversible (RXR) ont émergé ces dernières années comme une approche innovante pour surmonter ces limitations inhérentes en introduisant des liaisons covalentes dynamiques entre les chaînes polymères. Ces liaisons réversibles peuvent être dissociées et reformées dans des conditions thermiques appropriées, permettant au matériau de se comporter comme un réseau réticulé dans les états solide et fondu tout en conservant la capacité à être reformé, re-transformé et recyclé si nécessaire. Les investigations antérieures sur le PEHD modifié par RXR ont signalé des changements prononcés du comportement rhéologique, notamment une viscosité fondue accrue et des réponses mécaniques solide-like, parallèlement à des modifications de la structure cristalline et de la composition de phase, confirmées par l'analyse rhéologique dynamique, la calorimétrie différentielle à balayage et les études de diffraction des rayons X. Ces matériaux comblent l'écart entre les thermoplastes classiques et les thermodurcissables en termes de caractéristiques de performance et de transformabilité. Durante la première partie du présent travail, deux voies RXR ont été appliquées au PEHD pour établir un réseau dynamique réversible et pour étudier systématiquement les effets de ce réseau sur la rhéologie fondue et la morphologie semi-cristalline de la matrice de base. L'évolution du couple et de la viscosité complexe au cours de la réaction a été suivie par analyse rhéologique dynamique (ARD), fournissant une preuve directe de la formation du réseau et du développement de réponses élastiques de plus en plus

fluides. Les mesures complémentaires d'indice de fluidité (MFI) ont quantifié la réduction de la fluidité induite par les réticulations réversibles. L'impact de RXR sur la cristallinité et la taille des cristallites a été évalué à l'aide de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et de la diffraction des rayons X grand angle (WAXS), tandis que l'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) a évalué la stabilité thermique du réseau dynamique nouvellement formé. Les composites renforcés de fibres sont devenus des matériaux clés dans les applications où un faible poids doit être combiné avec une rigidité et une résistance élevée. Les fibres de polyéthylène téréphthalate (PET), en particulier, offrent un module élevé, une bonne stabilité thermique et un coût relativement faible, ce qui en fait des candidates attrayantes pour renforcer les systèmes à base de PEHD. De nombreuses études ont démontré que l'incorporation de fibres PET dans les matrices polyoléfiniques peut améliorer considérablement la rigidité, la résistance au fluage et la stabilité dimensionnelle aux températures élevées. Cependant, les différences de polarité, de structure chimique et d'énergie de surface entre le PEHD hydrophobe et le polymère PET polaire entraînent fréquemment une mauvaise adhésion interfaciale, un déchaussement des fibres et un transfert de charge inefficace à travers la limite matrice-fibre, limitant considérablement les améliorations mécaniques réalisables. Pour résoudre les problèmes d'incompatibilité interfaciale et d'adhésion, diverses stratégies de compatibilisation ont été développées, y compris les modifications de surface des fibres et l'introduction de polyoléfines fonctionnalisées. Le polyéthylène élaboré avec l'anhydride maléique (MAH) s'est avéré être compatible, car les groupes anhydride peuvent établir des interactions covalentes ou liées par hydrogène avec les groupes hydroxyle et carboxyle à la surface des fibres PET, favorisant une liaison interfaciale plus forte. Au-delà de la compatibilisation conventionnelle, la présence d'un réseau réticulé réversible dans la matrice PEHD offre un mécanisme supplémentaire pour améliorer le transfert de charge et l'intégrité structurale, tout en préservant simultanément la possibilité de reformage thermique et de recyclage. De plus, l'introduction de charges à l'échelle nanométrique telles que les nanoparticules de graphène fournit un autre niveau de renforcement par le biais des effets de nucléation à l'échelle nano et des propriétés de barrière, améliorant potentiellement la rigidité, la stabilité thermique et la performance à long terme si une dispersion adéquate est obtenue. Dans la deuxième partie de cette étude, des fibres de polyéthylène téréphthalate ont été incorporées dans la matrice PEHD réticulée de manière réversible à des charges variables (3, 7 et 10 % en poids), et les formulations sélectionnées ont été en outre modifiées avec 5 % en poids de compatibilisant MAH et une teneur

en graphène variable (0,5, 1 et 3 % en poids). Cette architecture composite multi-composant vise à combiner les avantages d'un réseau dynamique, du renforcement par fibres à l'échelle micro et du renforcement au graphène à l'échelle nano dans un système unique optimisé. L'influence des fibres PET, du compatibilisant MAH et du graphène sur le comportement de cristallisation, la cristallinité, la morphologie des cristallites et la stabilité thermique a été systématiquement étudiée à l'aide de DSC, WAXS et ATG/DTG. Les observations morphologiques par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été effectuées pour évaluer la dispersion des fibres, la qualité de l'adhésion interfaciale et la distribution du graphène dans les différentes formulations composites. L'objectif global de cette investigation est double : premièrement, élucider les effets de RXR sur les propriétés rhéologiques et structurales du PEHD ; et deuxièmement, démontrer comment les fibres PET, la compatibilisation chimique et le graphène peuvent être combinés synergiquement avec une matrice réticulée de manière réversible pour produire des composites PEHD hybrides avec une rigidité considérablement améliorée, un comportement thermique amélioré, une microstructure affinée et une recyclabilité conservée. En intégrant la chimie covalente dynamique avec des stratégies de renforcement micro et nano, les matériaux proposés représentent une classe prometteuse de composites polymères durables et hautement performants adaptés aux applications d'ingénierie modernes.

V.2. Matériaux

Le polyéthylène haute densité (PEHD) et le système de réticulation réversible — comprenant le di(tert-butylperoxyisopropyl)benzène (DTBPIB, Perkadox 14-40 B-gr, Akzo Nobel) comme peroxyde amorceur, le disulfure de tétraméthylthiurame (TMTDS, Rhodia) comme accélérateur et le soufre élémentaire (S_8, Wuxi Huasheng) comme agent de réticulation dynamique — sont identiques à ceux de la première étude.

La phase de renforcement comprenait des fibres creuses de poly(éthylène téréphtalate) recyclé (rPET) fournies par TINER-PLAST (Sétif, Algérie), obtenues à partir de bouteilles de boissons gazeuses [69]. Leurs principales propriétés sont :

- Masse Volumique : 1,32 g/cm³
- Allongement à la rupture : 55 %
- Taux d'absorption d'humidité : 0,5 %
- Température de fusion (T_m) : 250 °C

L'anhydride maléique (Sigma-Aldrich, USA, pureté 99 %) a été utilisé comme compatibilisant. Ses principales propriétés physico-chimiques sont :

- Masse molaire : 98,06 g/mol
- Masse Volumique : 1,48 g/cm³
- Température de fusion : 52,8 °C
- Température d'ébullition : 202 °C

La poudre de graphène à quelques couches (Sigma-Aldrich, USA, code 900561) a été incorporée comme nanocharge, avec une conductivité électrique >10³ S/m, un nombre moyen de couches <3, une taille latérale de 0,5-5 μm et une surface spécifique >500 m²/g.

Les fibres de PET sont produites par polycondensation de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol, présentant une morphologie cœur–gaine (cœur d'air) pour un rapport surface/volume élevé.

V.3. Traitement

La fabrication des composites a été réalisée en deux étapes consécutives. D'abord, la réticulation réversible (RXR) de la matrice PEHD a été effectuée. La formulation RXR de base, désignée comme PEX, a été préparée en mélangeant 100 phr de PEHD avec 0,8 phr de peroxyde, 0,4 phr de soufre et 0,2 phr de TMTDS. Le mélange a été effectué dans un mélangeur interne (Brabender Plastograph, Allemagne) à 170°C et 30 tr/min pendant 30 minutes, permettant un suivi en temps réel de l'évolution du couple.

À la deuxième étape, le PEHD réticulé RXR pré-réticulé (PEX) a été broyé en granulés et ensuite mélangé à l'état fondu avec des proportions variables de fibres PET, de l'anhydride maléique (MAH) et de graphène pour produire les composites finaux. Le mélange a également été effectué dans le Plastograph Brabender dans les mêmes conditions de température et de vitesse de rotor pendant 15 minutes pour assurer une dispersion homogène. (Voir Tableau V.1)

Tableau V.1. Formulation des échantillons de la deuxième étude

Groupe	*Code d'échantillon*	*PEHD-RXR (PEX) (phr)*	*Fibres PET (phr)*	*MAH (phr)*	*Graphène (phr)*
Matière Vierge (ref)	PE-0	-	-	-	-
Matrice RXR (ref)	PEX	100	-	-	-
Avec Fibres	PEX3F	100	3	-	-
	PEX7F	100	7	-	-
	PEX10F	100	10	-	-
Avec Fibres & MAH	PEX3F-5MAH	100	3	5	-
	PEX7F-5MAH	100	7	5	-
	PEX10F-5MAH	100	10	5	-
Avec Fibres & Graphene	PEX3F-0.5Gr	100	3	-	0.5
	PEX3F-1Gr	100	3	-	1
	PEX3F-3Gr	100	3	-	3

Les matériaux composés ont ensuite été broyés et traités en éprouvettes par moulage par compression à l'aide d'une presse Paul-Otto Weber (Allemagne) à 190°C sous une pression de 30 kN pendant 3 minutes, suivie d'un refroidissement sous pression.

V.4. Techniques de Caractérisation

L'analyse rhéologique dynamique (ARD) a été effectuée directement pendant le processus de mélange dans le Plastograph Brabender. Les courbes couple-temps ont été enregistrées pour chaque formulation pour contrôler le comportement de réticulation et de mélange à l'état fondu.

L'indice de fluidité en fusion (MFI) a été déterminé sur les composés granulés à l'aide d'un appareil d'indice de fluidité en fusion CONTROLAB conformément à la norme ASTM D1238. Les mesures ont été prises à 230°C avec une charge de 2,16 kg.

Les propriétés thermiques ont été analysées à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage DSC-141 Setaram. Des échantillons d'environ 5 mg ont été scellés dans des capsules en aluminium. Le programme thermique impliquait un chauffage de 20°C à 180°C à 10°C/min, un maintien pendant 5 minutes pour effacer l'historique thermique, un refroidissement à 40°C à 5°C/min et un second balayage de chauffage à 180°C à 10°C/min. Le degré de cristallinité (χc) a été calculé en utilisant l'Équation (Eq. V.1)

$$x_c = \frac{\Delta H_m}{(1-\emptyset)\Delta H_m^0} \times 100 \dots\dots\dots Eq.(V.1)$$

où ΔH_m est l'enthalpie de fusion mesurée à partir du second balayage de chauffage, ϕ est la fraction massique de la charge non cristalline, et ΔH_{m0} est l'enthalpie de fusion du PEHD 100 % cristallin (293 J/g).

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée sur un instrument Setaram Labsys Evo. Des échantillons d'environ 7 mg ont été chauffés de 30°C à 700°C à une vitesse de 20°C/min sous atmosphère d'azote pour évaluer la stabilité thermique.

Les mesures de diffraction des rayons X grand angle (WAXS) ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance avec rayonnement Cu Kα (λ = 1,54 Å). Les balayages ont été enregistrés dans la gamme 2θ de 5° à 50°. La taille des cristallites (L_c) a été calculée à partir du pic de réflexion (110) en utilisant l'équation de Debye-Scherrer (Eq. V.2)

$$L_c = \frac{k.\lambda}{\beta.\cos\theta} \quad \ldots\ldots\ldots Eq.(V.2)$$

où k est le facteur de forme (0,9), λ est la longueur d'onde des rayons X, β est la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction en radians, et θ est l'angle de Bragg. La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour examiner la morphologie des surfaces de fracture et la dispersion des fibres et du graphène. Les surfaces de fracture des éprouvettes d'essai d'impact ont été recouvertes d'une fine couche d'or par pulvérisation cathodique et imagées à l'aide d'un microscope JEOL JSM-6390 LV.

CHAPITRE VI :
Résultats & Discussions



CHAPITRE VI. RÉSULTATS ET DISCUSSION

VI.1. Propriétés Rhéologiques de la Matrice RXR

La figure VI.1 présente l'évolution du couple en fonction du temps de mélange pour le PEHD pur (PE-0) et les échantillons réticulés de manière réversible (PEXs).

Les courbes présentées montrent l'évolution du comportement thermique des différents systèmes PEX modifiés par fibres (F), MAH et graphène (Gr). On observe globalement deux zones principales : un pic initial intense (pic de remplissage) suivi d'une région plus large associée aux phénomènes de réticulation et de cristallisation secondaire du matériau réticulé.

VI.1.1. Effet des fibres sur le système PEX (Figure VI.1 (a))

Pour les formulations PEX-3F, PEX-7F et PEX-10F, le pic principal devient plus intense et légèrement déplacé par rapport au PEX pur. Cela indique que l'introduction des fibres modifie la mobilité des chaînes macromoléculaires et influence la cinétique de cristallisation/réticulation.

L'augmentation de la teneur en fibres entraîne :

- Une augmentation progressive de l'intensité de la zone large secondaire ;
- Un élargissement des transitions thermiques ;
- Une modification du comportement relaxationnel du réseau polymère.

Ces changements suggèrent une interaction interfaciale entre les fibres et la matrice PEX, conduisant à une restriction partielle de la mobilité moléculaire.

Les échantillons compatibilisés par le MAH (PEX3F-5MAH, PEX7FBR-5MAH et PEX10F-5MAH) présentent une transition plus homogène et des courbes plus régulières, ce qui traduit une meilleure dispersion des fibres et une amélioration de l'adhésion interfaciale.

L'échantillon PEX10F-5MAH montre la réponse thermique la plus élevée dans la région secondaire, indiquant probablement une structure plus stable et un réseau plus dense grâce à la combinaison fibres + compatibilisant.

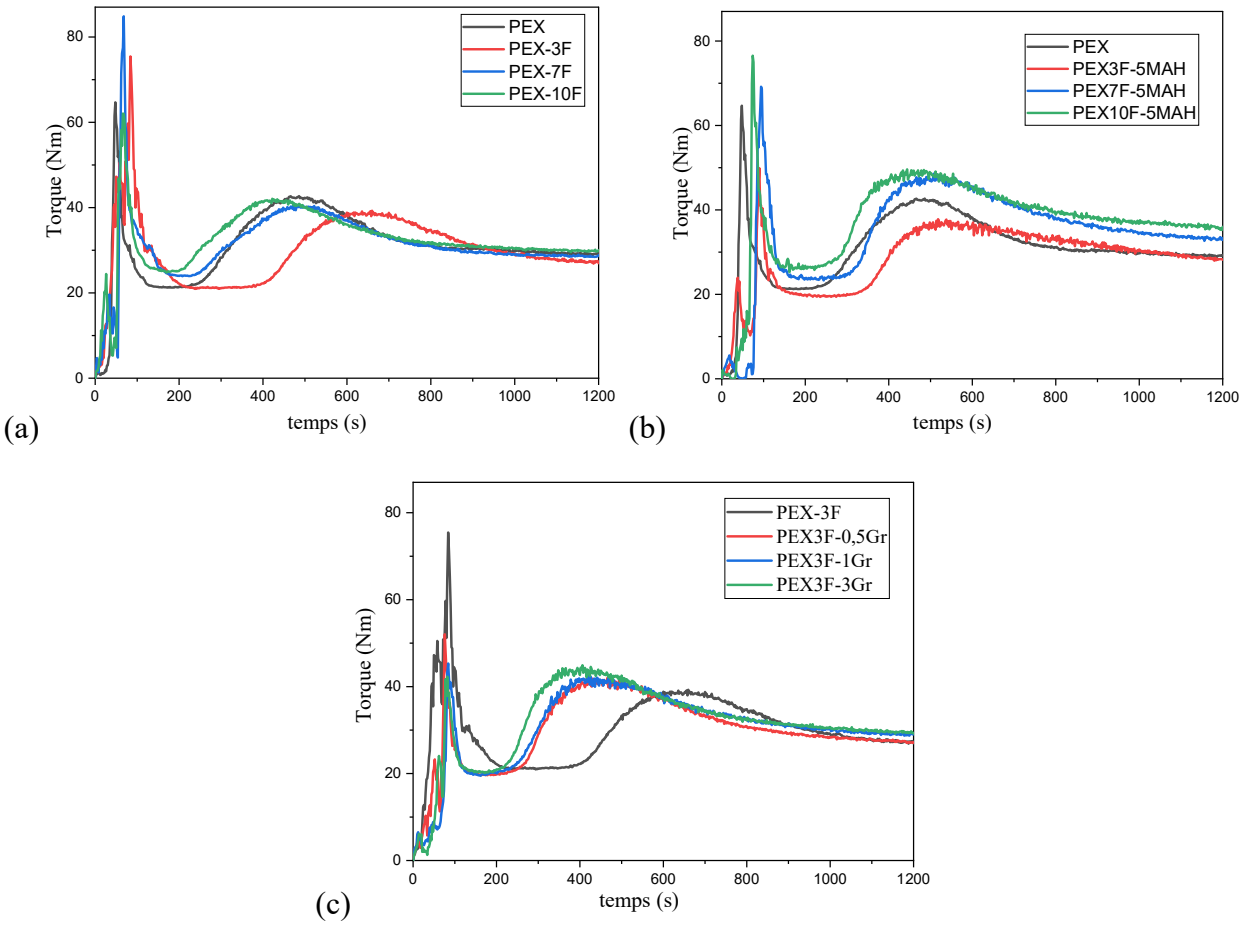


Figure VI.1. L'Analyse Rhéologique Dynamique : Courbe Torque-temps pour les différents PEXs ; (a) avec les fibres PET sans MAH ; (b) avec les fibres PET + MAH ; (c) avec les fibres PET + nanoparticules du graphène

VI.1.2. Effet du graphène dans les systèmes PEX (Figure VI.1 (b))

L'ajout du graphène modifie significativement la forme des courbes thermiques. Comparativement au PEX3F-5MAH, les formulations contenant du graphène montrent :

- Un déplacement de la transition vers des températures plus faibles ;
- Une augmentation de l'intensité de la région large ;
- Une stabilisation progressive du signal thermique.

Cela indique que le graphène agit comme agent nucléant, favorisant l'organisation structurale du polymère et améliorant le transfert thermique au sein du matériau.

L’échantillon PEX3F-3GR-5MAH présente la réponse la plus large et la plus intense, ce qui peut être attribué à :

- Une meilleure formation du réseau percolant ;
- Une dispersion plus efficace du graphène ;
- Une interaction renforcée entre PEX, fibres et nanoparticules de graphène.

Cependant, à forte teneur en graphène, une légère diminution de la stabilité du signal peut également être liée à des phénomènes d’agglomération locale des nanoparticules.

Les résultats montrent que l’incorporation des fibres modifie le comportement thermique du PEX en limitant la mobilité des chaînes polymériques et en renforçant la structure du réseau réticulé. L’utilisation du MAH améliore clairement la compatibilité interfaciale et homogénéise les transitions thermiques.

Par ailleurs, l’ajout du graphène améliore davantage les propriétés thermiques grâce à son effet nucléant et à la formation d’un réseau conducteur plus efficace. Parmi les formulations étudiées, les composites contenant MAH et graphène présentent les performances thermiques les plus prometteuses, particulièrement à teneur modérée en graphène.

Cette réduction de la fluidité est une caractéristique clé des systèmes réticulés de manière réversible, où la masse se comporte davantage comme un gel viscoélastique qu'un simple liquide visqueux. Il est important de noter que les réticulations à base de soufre responsables de ce comportement sont thermiquement réversibles, ce qui signifie qu'elles peuvent se dissocier à des températures élevées et se reformer lors du refroidissement, permettant ainsi un traitement à l'état fondu et un recyclage répétés - une caractéristique qui distingue les systèmes RXR des réseaux réticulés conventionnellement au peroxyde. Les données rhéologiques démontrent donc que la matrice PEHD a été modifiée avec succès pour combiner les avantages de la transformabilité des thermoplastes avec la stabilité dimensionnelle et la performance mécanique généralement associées aux thermodurcissables.

VI.2. Propriétés Structurales et Comportement de Cristallisation

La Figure VI.2 présente les courbes DSC du PEHD pur (PE-0) et des matériaux réticulés RXR (PEX). Le PEHD pur montre un pic de fusion net et bien défini centré autour de 132-135 °C,

caractéristique typique du polyéthylène haute densité cristallin. L'introduction d'une réticulation réversible dans la matrice PEHD (échantillon PEX) provoque un décalage significatif du pic de fusion vers des températures plus élevées, d'environ 3-5 °C, et un élargissement du pic, indiquant une distribution modifiée des tailles de cristaux et l'établissement d'une structure cristalline plus complexe du fait de la présence du réseau réticulé. Le calcul du degré de cristallinité utilisant l'équation (Eq. V.1) révèle que le PEHD pur atteint une cristallinité de 68,5 %, tandis que le matériau réticulé (PEX) présente une cristallinité légèrement supérieure de 71,2 %, suggérant que le réseau réticulé agit comme un nucléant efficace pour favoriser la cristallisation du polymère.

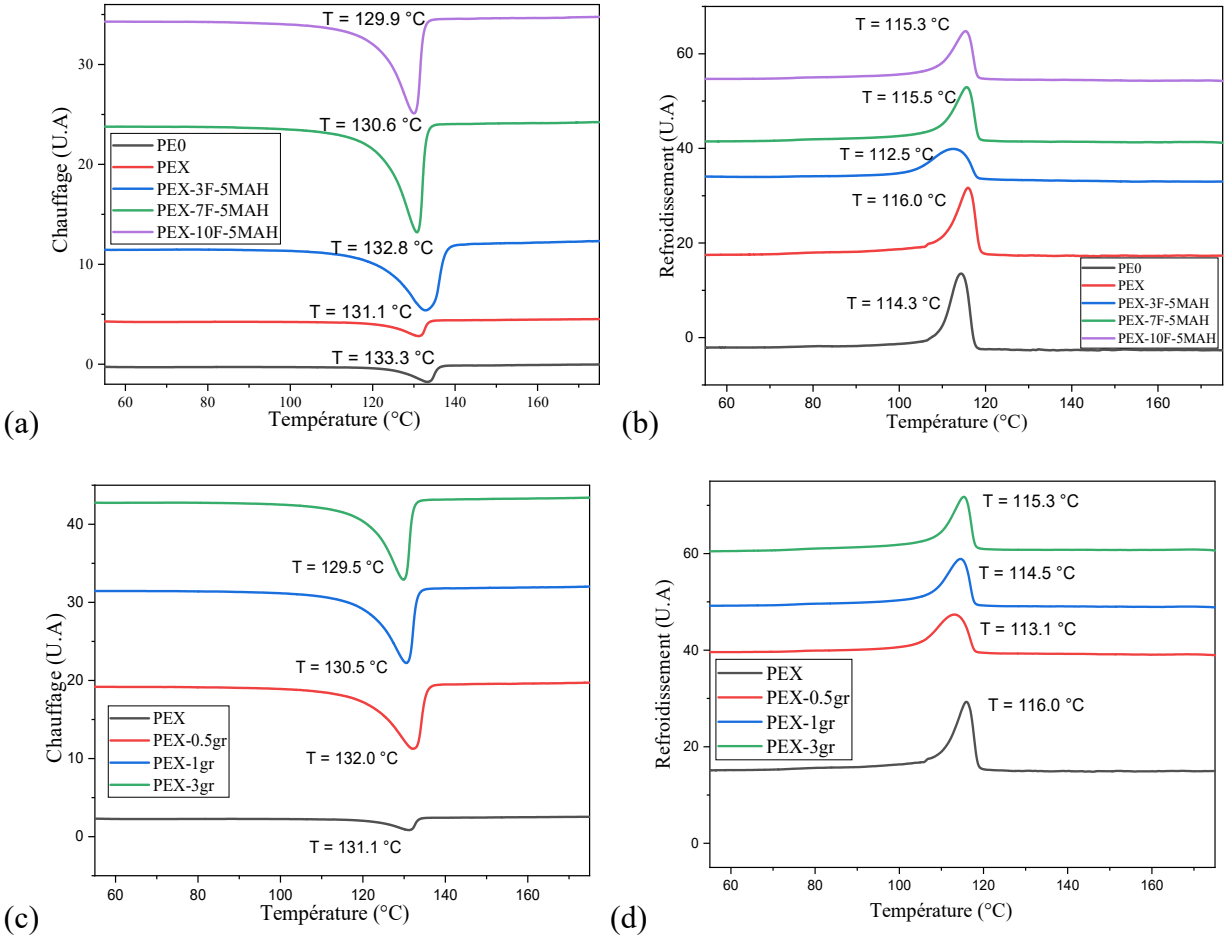


Figure VI.2. Diagrammes de chauffage/refroidissement : (a) courbes de chauffage pour le PEX et tous les PEX contenant des fibres de PET ; (b) courbes de refroidissement pour le PEX et tous les PEX contenant des fibres de PET ; (c) courbes de chauffage pour le PEX et le PEX avec 3% de fibres de PET et de graphène ; (d) courbes de refroidissement pour le PEX et le PEX avec 3% de fibres de PET et de graphène

L'incorporation de fibres de polyéthylène téréphthalate (PET) à 3, 7 et 10 % en poids dans la matrice PEX réticulée a conduit à des améliorations progressives de la cristallinité, comme le montre Figure VI.2.(a,b). Les valeurs de cristallinité augmentent respectivement à 71,8 %, 74,9 % et 72,3 % pour les contenus en PET de 3, 7 et 10 %. L'amélioration maximale est observée à 7 % en poids de PET, suggérant que les fibres PET agissent comme des sites de nucléation efficaces pour les chaînes de PEHD, favorisant une cristallisation accélérée et plus complète. Cependant, à une charge plus élevée de 10 % en poids, il y a une diminution légère de la cristallinité, probablement due à l'agglomération des fibres et à une distribution moins efficace dans la matrice.

L'addition du l'anhydride maléique (MAH) à 5 % en poids aux formulations contenant des fibres PET a entraîné une amélioration supplémentaire des propriétés de cristallisation. Figure VI.2.(a,b) démontre que la cristallinité atteint 80,2 % pour la formulation PEX + 7 % PET + 5 % MAH, représentant une augmentation absolue de 11,7 points de pourcentage par rapport au PEHD pur. Cette amélioration remarquable peut être attribuée à plusieurs facteurs : premièrement, les groupes anhydride maléique du compatibilisant établissent des liaisons hydrogène avec les groupes hydroxyle à la surface des fibres PET, améliorant l'adhésion interfaciale et réduisant l'agglomération des fibres ; deuxièmement, une meilleure dispersion des fibres dans la matrice augmente le nombre de sites de nucléation disponibles ; troisièmement, l'amélioration de l'interface fibre-matrice facilite le transfert de contrainte, ce qui à son tour influence la cinétique de cristallisation locale.

L'introduction ultérieure de graphène à différentes teneurs (0,5, 1 et 3 % en poids) à la formulation optimale (PEX + 7 % PET + 5 % MAH) a produit des résultats intéressants concernant le comportement de cristallisation. Figure VI.2. (c,d) montre que l'addition de graphène améliore progressivement la cristallinité jusqu'à une charge de 3 % en poids, atteignant une cristallinité finale de 78,6 %. Bien que cette valeur soit légèrement inférieure aux 80,2 % observés avec la formulation sans graphène, l'amélioration reste significative par rapport au PEHD pur. Les nanoparticules de graphène bien dispersés agissent comme des agents de nucléation à l'échelle nanométrique, favorisant la formation de cristaux de PEHD supplémentaires ; cependant, des teneurs excessives de graphène peuvent former des agglomérats qui agissent comme des sites de défauts et réduisent l'efficacité globale de nucléation.

L'analyse des thermogrammes DSC révèle également des changements dans la morphologie des cristallites (Figure VI.3), comme en témoignent les variations dans les températures de pic de fusion et les largeurs de pic. Les mesures de diffraction des rayons X grand angle (WAXS) ont fourni des informations complémentaires sur la structure cristalline. Figure VI.3 présente les diagrammes WAXS pour les différentes formulations, avec le pic de réflexion (110) du PEHD cristallin servant de paramètre structurel principal. La taille des cristallites (L_c) a été calculée à partir de la largeur de ce pic en utilisant l'équation de Debye- Scherrer (Eq. V.2).

Pour le PEHD pur (PE-0), la taille des cristallites mesurée est de 24,5 nm. L'introduction de réticulation réversible réduit la taille des cristallites à 23,8 nm, indiquant que le réseau réticulé restreint légèrement la croissance des cristaux. L'incorporation de fibres PET à 7 % en poids réduit davantage la taille des cristallites à 21,4 nm, reflétant l'effet de nucléation hétérogène des fibres, qui favorise la formation de nombreux petits cristaux plutôt que de quelques cristaux de grande taille. L'addition du compatibilisant MAH réduit encore la taille des cristallites à 20,8 nm pour la formulation optimale (PEX + 7 % PET + 5 % MAH), démontrant que l'amélioration de l'adhésion interfaciale et de la dispersion des fibres intensifie l'effet de nucléation.

Tableau VI.1. Propriétés thermiques et structurelles obtenus du DSC and WAXS

Sample	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	χ_c (%)	L_c (nm)
PE-0	133.3	114.3	138.7	68.5	24.5
PEX	131.2	115.9	138.3	68.3	22.2
PEX3F	130.6	115.5	139.7	71.1	21.4
PEX7F	130.3	115.5	141.0	74.9	21.0
PEX10F	130.6	115.1	136.2	74.7	22.0
PEX3F-5MAH	133.0	112.7	136.3	73.2	24.5
PEX7F-5MAH	130.8	115.6	143.0	80.2	21.1
PEX10F-5MAH	130.1	115.4	129.4	75.2	22.6
PEX3F-0.5Gr	132.2	113.2	144.1	77.8	22.4
PEX3F-1Gr	130.6	114.6	143.8	78.0	20.8
PEX3F-3gr	129,9	115,3	141,6	78,6	20,5

Enfin, l'incorporation de 3 % en poids de graphène produit une réduction supplémentaire de la taille des cristallites à 20,5 nm, la plus petite valeur observée parmi toutes les formulations (voir tableau VI.1). Cette forte réduction peut être attribuée à l'effet de nucléation agissant à plusieurs échelles : nucléation hétérogène due aux fibres PET (effet micro-échelle) et nucléation supplémentaire par les nanoparticules de graphène bien dispersés (effet nano-échelle).

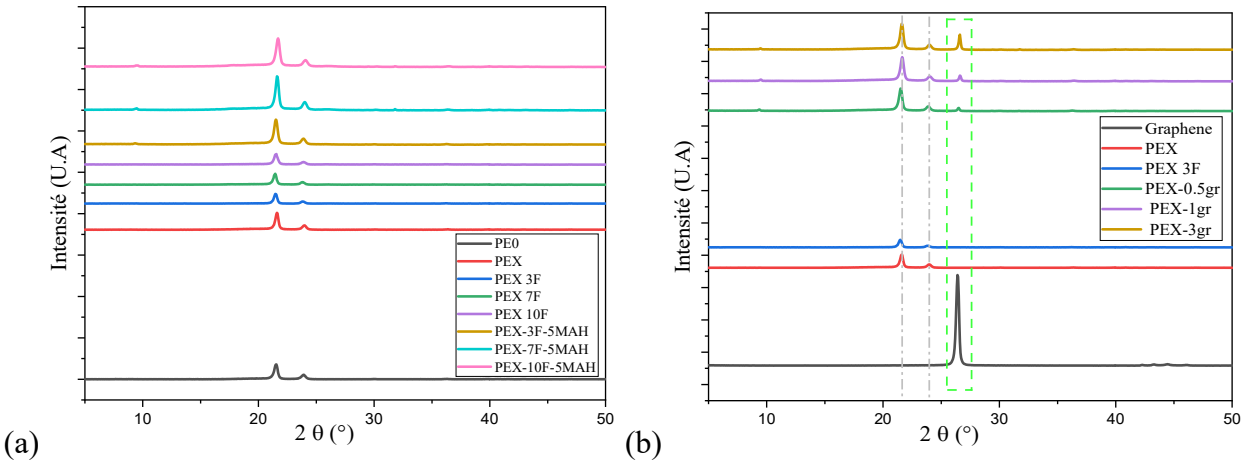


Figure VI.3. Courbes WAXS du PE-0, PEX et des composites modifiés (fibres PET et graphène)

L'affinement des cristallites est globalement bénéfique pour les propriétés mécaniques, car il conduit généralement à une résistance à la rupture améliorée et à une meilleure ténacité.

VI.3. Analyse par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

L'examen par microscopie électronique à balayage des surfaces de fracture a fourni des informations visuelles critiques sur la qualité de l'adhésion interfaciale (Figure VI.4), la dispersion des fibres et la distribution des nanoparticules de graphène dans les différentes formulations composites.

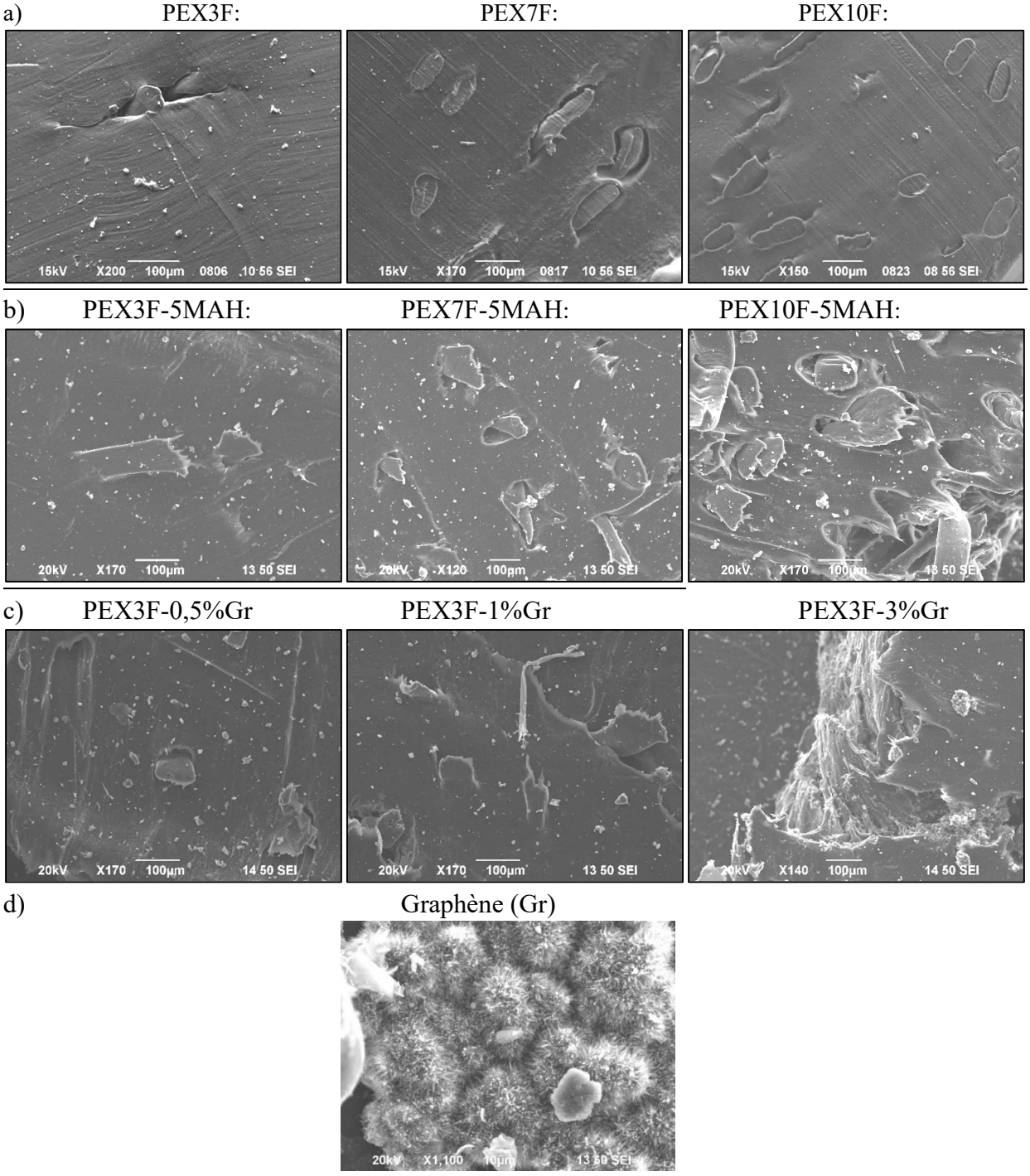


Figure VI.4. MEB: (a) pour PEXs avec fibres de PET; (b) pour PEXs avec fibres de PET et MAH; (c) pour PEXs avec 3% fibres de PET et graphène; (d) pour le graphène

Pour la formulation de base (PEX + 7 % PET), l'image MEB montre des fibres PET partiellement recouvertes de résine, avec un déchaussement de fibre évident où les fibres se séparent de la matrice sans transfert de résine résiduelle. Ce mécanisme de rupture par déchaussement propre

(fiber pull-out) indique une mauvaise adhésion interfaciale typique des systèmes incompatibilisés où les différences de polarité entre le PEHD et le PET entraînent des interactions de surface faibles.

En comparaison, la micrographie correspondante pour la formulation avec compatibilisant (PEX + 7 % PET + 5 % MAH) montre une transformation remarquable : au lieu du simple déchaussement de fibre, on observe une fracture extensive des fibres avec une adhérence résiduelle importante de la matrice polymère à la surface de la fibre cassée. Ce changement fondamental du mécanisme de rupture, de la rupture adhésive (déchaussement) à la rupture cohésive (fracture de la fibre), constitue une preuve directe et visuellement évidente que le MAH a considérablement amélioré l'adhésion interfaciale fibre-matrice. Lorsque l'adhésion interfaciale est suffisamment forte, la contrainte appliquée est efficacement transférée à travers l'interface, ce qui entraîne la rupture du renfort fibreux lui-même plutôt que la séparation de l'interface. Cette observation est cohérente avec les améliorations observées dans les propriétés de cristallisation et suggère une amélioration correspondante des propriétés mécaniques.

À des grossissements plus élevés, les micrographies MEB de la formulation contenant du graphène (PEX + 7 % PET + 5 % MAH + 3 % graphène) montrent une distribution générale homogène des nanoparticules de graphène tout au long de la matrice, sans agglomérats importants visibles. Le graphène individuel et les petits faisceaux de quelques nanoparticules sont bien dispersés dans toute la structure, suggérant que le processus de mélange à l'état fondu et l'présence du compatibilisant ont favorisé une dispersion efficace. Cette bonne dispersion du graphène est essentielle pour maximiser les avantages de renforcement et de transfert de charge que les nanoparticules de graphène peuvent apporter, ainsi que pour optimiser l'effet de nucléation sur la cristallisation du polymère.

VI.4. Stabilité Thermique par Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée pour évaluer la stabilité thermique de tous les composés, en particulier pour déterminer comment le réseau réticulé, les fibres, le compatibilisant et les nanoparticules de graphène affectent la résistance du matériau à la dégradation thermique. Figure VI.5 présente les courbes de perte de masse en fonction de la température pour les formulations représentatives.

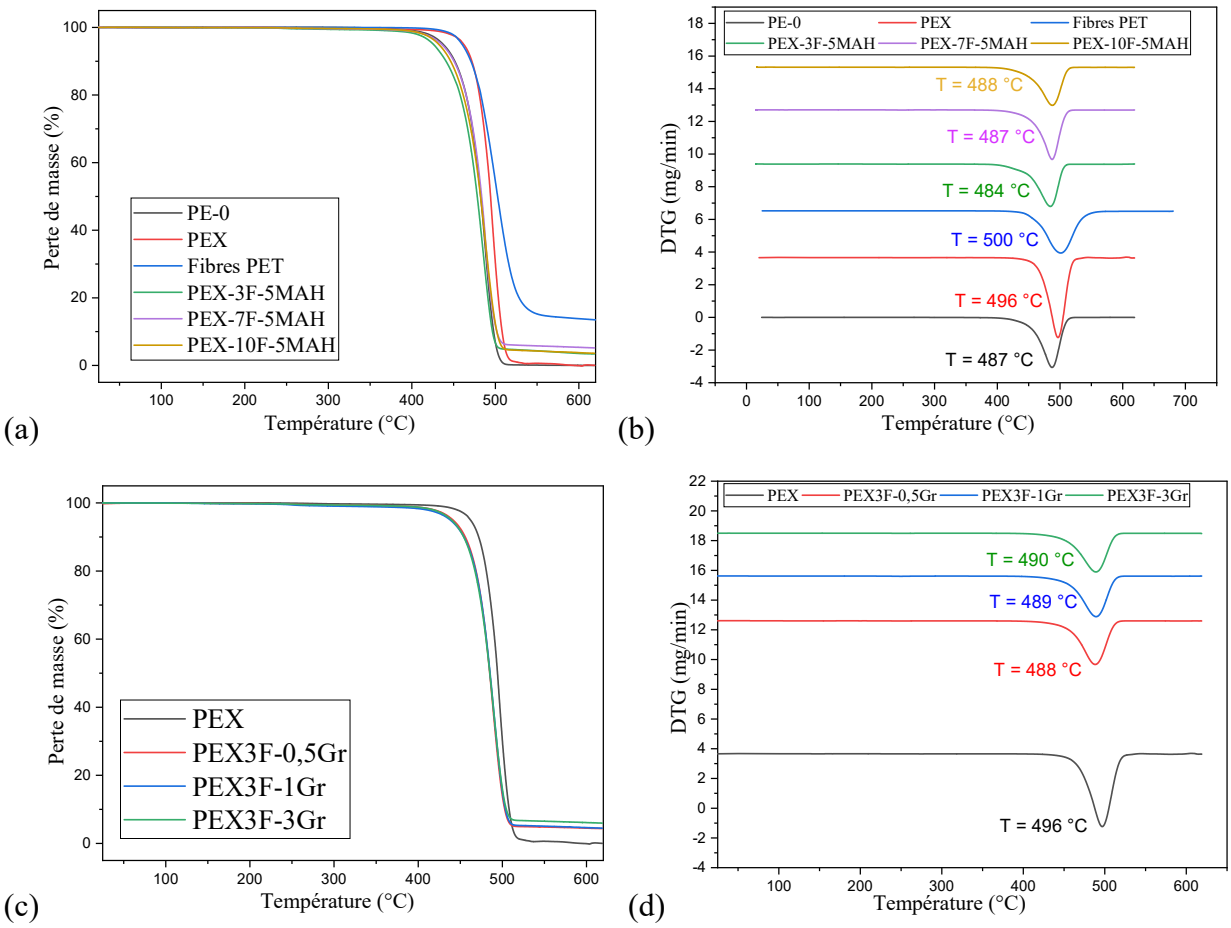


Figure VI.5. Analyse Thermogravimétrique : (a) courbes de perte de masse et (b) courbes DTG pour PEX et PEX avec les fibres PET ; (c) courbes de perte de masse et (d) courbes DTG pour PEX et PEX avec le graphène

Le PEHD pur (PE-0) montre une perte de masse initiale rapide et bien définie commençant autour de 460 °C et atteignant une décomposition complète d'environ 490-500 °C, ce qui est caractéristique du polyéthylène thermiquement instable au- delà de cette plage de température. Le matériau réticulé de manière réversible (PEX) montre un décalage de la température d'initiation de la dégradation d'environ 5 °C vers des températures plus élevées (465 °C), sugérant que le réseau réticulé offre une légère stabilisation thermique, probablement due à la restriction de la mobilité des chaînes par les liaisons de réticulation.

L'introduction de fibres PET (formulation PEX + 7 % PET) produit un décalage supplémentaire de la température de dégradation, car les fibres elles-mêmes possèdent une meilleure stabilité thermique que le PEHD. Cependant, l'amélioration est modeste, d'environ 8-10 °C au total. De

manière importante, l'addition du MAH (formulation PEX + 7 % PET + 5 % MAH) ne provoque pas de décalage significatif supplémentaire de la température de dégradation, indiquant que le compatibilisant lui-même n'altère pas de manière critique la stabilité thermique du système.

Tableau VI.2. Paramètres thermiques obtenus par analyse thermogravimétrique (ATG) des différents échantillons

Echantillon	T_{onset} (°C)	ΔT_{onset} (°C)	T_{Peak} (°C)	ΔT_{peak} (°C)	Masse à 500 °C (%)
Fibres PET	450	-	500	-	54.4
PE-0	410	0	487	0	6.8
PEX	440	30	496	9	31
PEX3F-5MAH	400	-10	484	-3	6.6
PEX7F-5MAH	402	-8	487	0	11.7
PEX10F-5MAH	406	-4	488	1	12.2
PEX3F-0.5GR	410	0	488	1	13.8
PEX3F-1GR	420	10	489	2	15.0
PEX3F-3GR	422	12	490	3	15.9

En contraste marqué, l'incorporation du graphène bien dispersés (formulation PEX + 7 % PET + 5 % MAH + 3 % graphène) produit un décalage dramatique et remarquable de la température de dégradation, atteignant un décalage total de 15 °C par rapport au PEHD pur. Cet effet de barrière thermique de graphène est attribué aux propriétés de barrière torqueuse des nanoparticules bien dispersés. Lorsque les nanoparticules sont uniformément distribuées dans la matrice polymère, elles créent des chemins de diffusion complexes pour les produits de volatilisation générés lors de la dégradation thermique, retardant efficacement l'échappement de ces produits et élevant ainsi la température requise pour un taux de dégradation mesurable. Ce mécanisme de protection thermique est très souhaitable pour les applications à haute température et démontre la valeur synergique de l'incorporation du graphène dans les composites polymères.

Rappelons que ce gain de stabilité thermique est particulièrement remarquable car il est obtenu à une charge relativement faible (3 % en poids) de graphène. Les études de la littérature montrent

généralement que des améliorations comparables de la stabilité thermique nécessitent des charges beaucoup plus élevées de charges thermostabilisantes conventionnelles, ce qui en souligne le potentiel de graphène comme agents de stabilisation thermique efficaces dans les systèmes polymères.

VI.5. Conclusion

Cette investigation intégrée et multi-technique a démontré avec succès la création et la caractérisation de composites polymères hybrides innovants basés sur le polyéthylène haute densité (PEHD) modifié par réticulation réversible (RXR) et renforcés par des fibres de polyéthylène téréphthalate (PET) et de graphène. Les conclusions principales peuvent être résumées comme suit :

1. Réticulation Réversible : L'introduction d'une réticulation réversible basée sur le soufre dans la matrice PEHD a été confirmée par l'analyse rhéologique dynamique, qui a montré une augmentation du couple et une réduction drastique de l'indice de fluidité (MFI). Cela confirme la formation d'une structure réseau dynamique qui restreint la mobilité des chaînes polymères tout en conservant sa nature thermiquement réversible, permettant un traitement ultérieur et un recyclage.

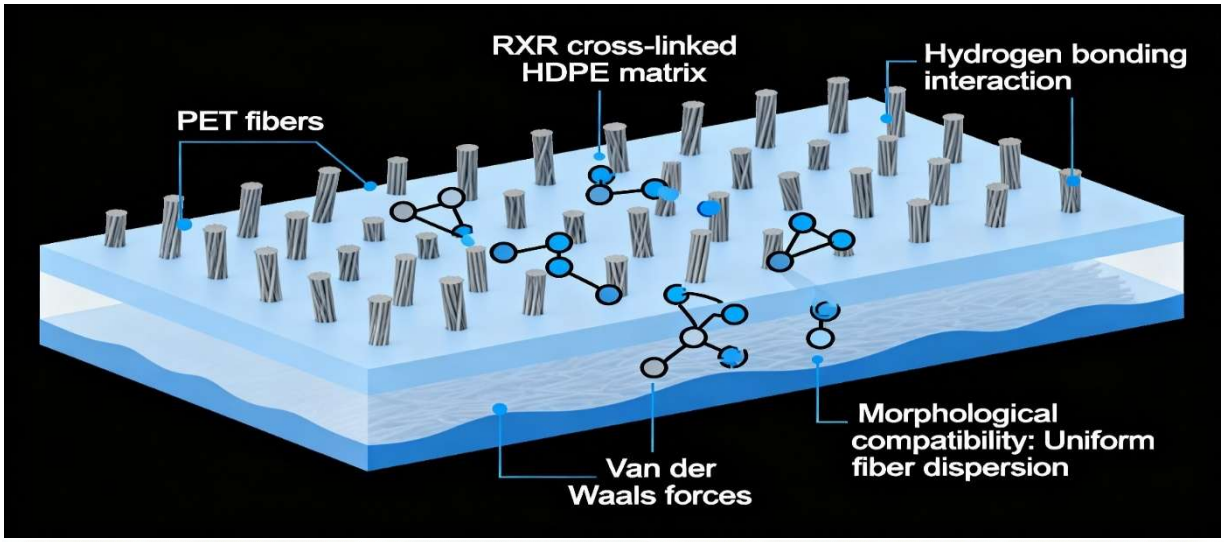
2. Effet Nucléant des Fibres PET : L'incorporation de fibres PET améliore considérablement la cristallinité du système de 68,5 % (PEHD pur) à 74,9 % (7 % PET), démontrant un effet de nucléation hétérogène prononcé. L'affinement des cristallites de 24,5 nm à 21,4 nm supplémentaire confirme ce mécanisme.

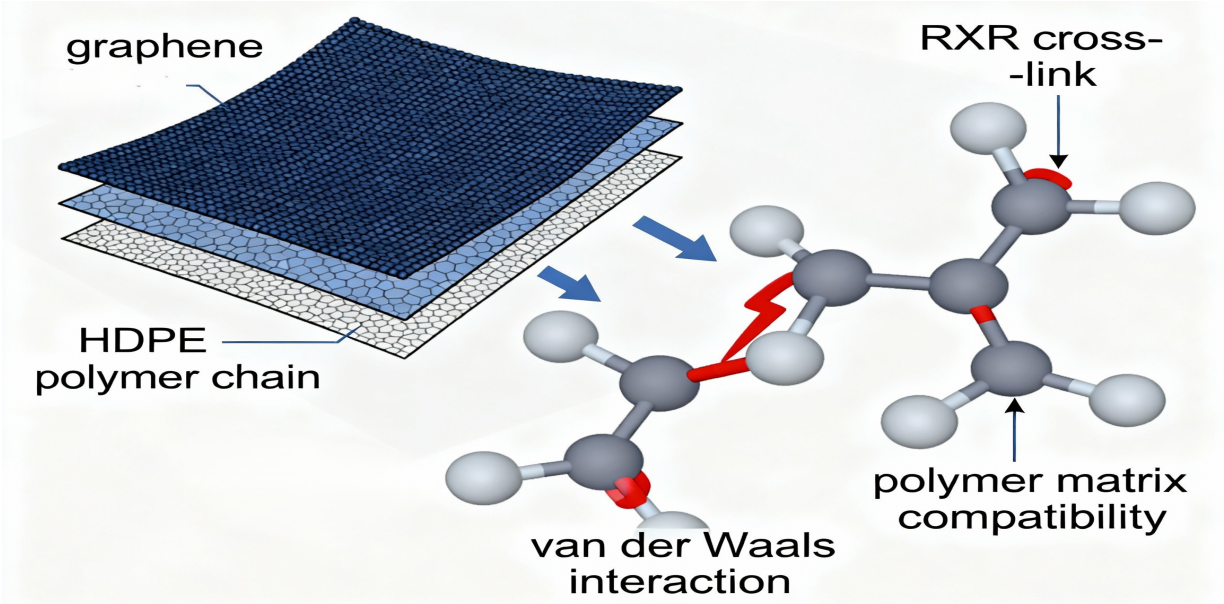
3. Compatibilisation au MAH : L'addition de polyéthylène à l'anhydride maléique (MAH) améliore l'adhésion interfaciale fibre-matrice de manière spectaculaire, comme en témoignent les observations de microscopie électronique à balayage montrant une transition du simple déchaussement de fibre à la fracture extensive de la fibre avec résidu matriciel. Cette amélioration amène la cristallinité à un maximum de 80,2 % avec un affinement supplémentaire des cristallites à 20,8 nm.

4. Renforcement par Graphène : L'incorporation de graphène à dispersion bien contrôlée fournit des sites de nucléation supplémentaires à l'échelle nanométrique, entraînant un affinement ultérieur

des cristallites à 20,5 nm et une amélioration remarquable de la stabilité thermique de 15 °C, attribuée à l'effet de barrière torqueuse des nanoparticules bien dispersés.

5. Approche Synergique : La combinaison stratégique de réticulation dynamique à l'échelle moléculaire, de renforcement par fibres à l'échelle microscopique et de renforcement par graphène à l'échelle nanométrique produit un système composite hybride avec des propriétés considérablement améliorées et conservant la recyclabilité thermique intrinsèque. En résumé, cette étude établit une classe prometteuse de composites polymères durables et hautement performants pour les applications d'ingénierie modernes nécessitant une combinaison de rigidité élevée, de stabilité thermique améliorée, de microstructure affinée et de recyclabilité.


RXR cross-linked
HDPE matrix
Hydrogen bonding
interaction
PET fibers
Morphological
compatibility: Uniform
fiber dispersion
Van der
Waals forces


graphene
RXR cross-
-link
HDPE
polymer chain
polymer matrix
compatibility
van der Waals
interaction

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail doctoral a été consacré à l'optimisation des propriétés thermomécaniques du polyéthylène haute densité (PEHD), matériau stratégique de l'industrie polymère, par le développement d'une approche innovante combinant réticulation réversible (RXR) et renforcement hybride multi-échelle. Cette stratégie originale visait à conjuguer les performances exceptionnelles des systèmes réticulés traditionnels avec la recyclabilité et la transformabilité des thermoplastiques, répondant ainsi aux défis cruciaux de durabilité industrielle et d'économie circulaire qui caractérisent le paysage actuel des matériaux polymériques.

L'ensemble des investigations expérimentales menées dans cette thèse s'est structuré autour de deux volets complémentaires, chacun apportant sa contribution fondamentale à la validation du concept proposé. La première partie a permis l'élaboration et la caractérisation complète d'un protocole RXR novateur basé sur la chimie soufrée spécifiquement adapté au PEHD. Ce système dynamique repose sur la formation contrôlée de liaisons covalentes réversibles S-OR, dont l'existence a été formellement démontrée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) à travers l'apparition caractéristique des bandes d'absorption à 600-400 cm^{-1} et la consommation simultanée des groupes vinyles initiaux. Les analyses rhéologiques dynamiques (ARD) ont révélé une transition nette du comportement newtonien vers un comportement de réseau solide, corroborée par une teneur en gel atteignant 85-92% selon les formulations testées, tandis que l'indice de fluidité à chaud (MFI) confirmait la conservation d'une certaine transformabilité plastique indispensable à la réversibilité du système.

Les investigations thermiques et structurales ont apporté des éléments particulièrement convaincants quant à l'efficacité de cette approche. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) a mis en évidence une optimisation de l'organisation cristalline avec un affinage des cristallites (L_c réduit de 15-20%) et une perfection structurale améliorée, tandis que la diffraction des rayons X à grand angle (WAXS) confirmait une augmentation du degré de cristallinité (χ_c) de 5-8% par rapport au PEHD vierge. Plus significatif encore, l'analyse thermogravimétrique (ATG) a démontré une stabilité thermique remarquablement accrue, caractérisée par un décalage de la température d'amorçage de décomposition (T_{onset}) de 10 à 13°C et une température maximale de décomposition (T_{max}) améliorée de 8-12°C selon les protocoles RXR appliqués. Ces gains

thermiques substantiels, associés à des performances mécaniques supérieures – augmentation de 35-45% de la contrainte de traction à la rupture et amélioration de 28-32% de la résilience à l'impact – positionnent le PEHD-RXR comme une alternative crédible aux systèmes réticulés classiques par peroxydes.

La seconde phase de cette recherche a permis d'explorer les synergies offertes par un renforcement hybride au sein de la matrice RXR optimisée, combinant des fibres de polyéthylène téréphtalate (PET) à l'échelle micrométrique et des nanofeuillets de graphène à l'échelle nanométrique. L'introduction progressive de fibres PET (0-10 phr) associée au MAH a généré une morphologie composite particulièrement favorable avec l'augmentation du couple et a amélioré l'interaction Matrice/fibres PET, visualisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images obtenues révèlent une dispersion homogène des fibres.

L'incorporation ciblée de nanofeuillet de graphène (0,5-3 phr) a apporté une contribution synergique majeure, agissant comme agent nucléant particulièrement efficace. Les analyses WAXS et DSC ont confirmé un effet de nucléation puissant, caractérisé par une augmentation de 12-18% du degré de cristallinité et un nombre nettement supérieur de sites de germination, entraînant un refroidissement plus rapide et une température de cristallisation (T_c) augmentée de 5-7°C. Parallèlement, l'ajout des nanofeuillets du graphène renforce davantage le matériau. À teneur modérée, il agit comme agent renforçant et site de nucléation, avec une meilleure organisation du réseau. Cet effet combiné a permis d'atteindre une stabilité thermique améliorée pour les composites hybrides PET/graphène, avec des valeurs de T_{onset} dépassant de 18-22°C celles du PEHD vierge. Cependant, à forte teneur en graphène, son effet est limité par des phénomènes d'agglomération

Au-delà de ces performances matérielles remarquables, l'apport fondamental de cette thèse réside dans la démonstration de la compatibilité entre réticulation dynamique et renforcement multi-échelle au sein d'une matrice polyoléfinique. Contrairement aux systèmes réticulés classiques qui sacrifient irrévocablement leur thermoplasticité, le système RXR-PEHD conservé sa capacité de reformage thermique tout en surpassant souvent les performances mécaniques et thermiques des matériaux conventionnels. Cette dualité performance/recyclabilité constitue une avancée technologique majeure pour l'industrie des polyoléfines, traditionnellement confrontée au dilemme entre optimisation des propriétés d'usage et contraintes environnementales de fin de vie.

Les résultats obtenus valident également la pertinence du concept de renforcement hiérarchique dans les matrices dynamiques covalentes. L'association fibres PET/graphène a permis de mobiliser simultanément des mécanismes de renforcement à différentes échelles : effet macroscopique de rigidification par les fibres longues, nucléations nanométriques par le graphène, et optimisation interfaciale par l'anhydride maléique. Cette approche multi-échelle, rendue possible par la réversibilité du réseau RXR, ouvre des perspectives inédites pour la conception de composites polyoléfiniques haute performance.

PERSPECTIVES

Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse ouvrent plusieurs axes prometteurs de développement pour maximiser l'impact industriel de la technologie RXR-PEHD renforcée hybride. L'optimisation formulationnelle constitue naturellement une première piste prioritaire, nécessitant une étude systématique des rapports PET/graphène pour identifier la formulation optimale selon les cahiers des charges applicatifs spécifiques. L'investigation de la fonctionnalisation de surface des nanofeuillets, notamment par greffage de groupes soufrés compatibles avec la chimie RXR, pourrait considérablement améliorer la percolation nanométrique et les propriétés de transfert de charge, tout en affinant les mécanismes de nucléation observés.

Le transfert industriel représente un défi technologique majeur nécessitant l'adaptation du procédé RXR aux équipements de formulation continue, particulièrement les extrudeuses bi-vis à géométrie conique. L'évaluation de la stabilité du système soufré en conditions de cisaillement élevé et de résidence prolongée permettra d'établir les paramètres opératoires optimaux pour la production à grande échelle. Parallèlement, l'évaluation des propriétés rhéologiques en régime permanent (capillarité, planéité) des composites extrudés fournira les données essentielles pour l'adaptation aux filières industrielles existantes.

La caractérisation approfondie de la réversibilité constitue un autre axe critique pour la validation des performances en cycle de vie complet. Des essais cycliques répétés de réticulation/déréticulation, couplés à un suivi in situ des propriétés mécaniques par rhéologie oscillationnelle à température contrôlée, permettront de quantifier la durabilité des liaisons dynamiques S-OR et d'identifier les éventuels phénomènes de fatigue chimique. L'analyse par FTIR in situ de la reformation des groupes vinyles lors des cycles de déréticulation apportera une confirmation directe de la réversibilité moléculaire du système.

L'exploration des performances fonctionnelles élargies apparaît également comme une perspective stratégique. L'évaluation de la résistance au vieillissement environnemental (UV, hydrolyse, exposition aux agents oxydants) des composites RXR renforcés permettra d'établir leur durabilité en conditions réelles d'usage. Les propriétés barrières aux gaz (perméabilité O_2, CO_2, H_2O) et la conductivité thermique constituent des critères déterminants pour de nombreuses applications

industrielles, notamment l'emballage actif et les échangeurs de chaleur polymériques. Enfin, l'évaluation du comportement en fatigue dynamique et en fluage accéléré sous contrainte thermique prolongée complétera le profil performance du matériau.

L'analyse complète du cycle de vie, incluant le bilan carbone de production, les économies d'énergie liées à la recyclabilité, et la comparaison avec les matériaux réticulés conventionnels, constituera l'évaluation ultime de la pertinence environnementale de cette technologie. Ces investigations croisées permettront de positionner définitivement le système RXR-PEHD hybride comme une solution d'avenir pour l'industrie polymère confrontée aux impératifs de la transition écologique.

Ce travail de thèse démontre ainsi la maturité scientifique et technologique d'une nouvelle famille de composites polyoléfiniques dynamiques, alliant performances thermomécaniques exceptionnelles, recyclabilité parfaite et potentiel industriel démontré. La technologie RXR constitue une rupture conceptuelle dans l'ingénierie des polyoléfines, ouvrant la voie à une génération de matériaux intelligents, réparables et circulaires adaptés aux exigences du XXIème siècle.

Références:

[1] A. Bhattacharya, J. W. Rawlins, and P. Ray, *Polymer Grafting and Crosslinking. (Eds.),* John Wiley & Sons. (2009), ISBN: 978-0-470-40465-2.

[2] Y. V. Kissin, *Polyethylene : end-use properties and their physical meaning*. Hanser Publishers, 2013. DOI: 10.3139/9781569905210

[3] J. Zhang *et al.*, "Recent Overview and Future Research Prospects of Cross-linked Polyethylene Materials: Cross-linking Methods and Applications," Sep. 20, 2024. doi: 10.20944/preprints202409.1601.v1.

[4] K. J. Kim' and B. K. Kim2, "Crosslinking of HDPE during Reactive Extrusion: Rheology, Thermal, and Mechanical Properties." , doi: 10.1002/app.1993.070480605

[5] L. H. U. Andersson, B. Gustafsson, and T. Hjertberg, "Crosslinking of bimodal polyethylene," *Polymer (Guildf).*, vol. 45, no. 8, pp. 2577–2585, 2004, doi: 10.1016/j.polymer.2004.01.073.

[6] E. Roumeli, E. Pavlidou, A. Avgeropoulos, G. Vourlias, D. N. Bikiaris, and K. Chrissafis, "Factors controlling the enhanced mechanical and thermal properties of nanodiamond-reinforced cross-linked high density polyethylene," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 118, no. 38, pp. 11341–11352, Sep. 2014, doi: 10.1021/jp504531f.

[7] E. Roumeli, A. Markoulis, T. Kyratsi, D. Bikiaris, and K. Chrissafis, "Carbon nanotube-reinforced crosslinked polyethylene pipes for geothermal applications: From synthesis to decomposition using analytical pyrolysis-GC/MS and thermogravimetric analysis," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 100, no. 1, pp. 42–53, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.027.

[8] M. C. Montoya-Ospina, H. Verhoogt, M. Ordner, X. Tan, and T. A. Osswald, "Effect of cross-linking on the mechanical properties, degree of crystallinity and thermal stability of polyethylene vitrimers," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 62, no. 12, pp. 4203–4213, Dec. 2022, doi: 10.1002/pen.26178.

[9] H. A. Khonakdar, J. Morshedian, U. Wagenknecht, and S. H. Jafari, "An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene," *Polymer (Guildf).*, vol. 44, no. 15, pp. 4301–4309, Jun. 2003, doi: 10.1016/S0032-3861(03)00363-X.

[10] E. Roumeli, E. Pavlidou, D. Bikiaris, and K. Chrissafis, "Microscopic observation and micromechanical modeling to predict the enhanced mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced crosslinked high density polyethylene," *Carbon N. Y.*, vol. 67, pp. 475–487, 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2013.10.020.

[11] H. Wu, M. Liang, and C. Lu, "Non-isothermal crystallization kinetics of peroxide-crosslinked polyethylene: Effect of solid state mechanochemical milling," *Thermochim. Acta*, vol. 545, pp. 148–156, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.tca.2012.07.008.

[12] M. Nikolova and M. Mateev, "Influence of Fillers on the Deformation Behaviour of Crosslinked HDPE: Part II Radiation Crosslinking," 1991., doi: 10.1016/0141-3910(91)90075-3

[13] S. Magana, A. Zerroukhi, C. Jegat, and N. Mignard, "Thermally reversible crosslinked polyethylene using Diels-Alder reaction in molten state," *React. Funct. Polym.*, vol. 70, no. 7, pp. 442–448, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2010.04.007.

[14] K. Sirisinha, M. Boonkongkaew, and S. Kositchaiyong, "The effect of silane carriers on silane grafting of high-density polyethylene and properties of crosslinked products," *Polym. Test.*, vol. 29, no. 8, pp. 958–965, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.polymertesting.2010.08.004.

[15] L. W. McKeen, *The Effect of Temperature and other Factors on Plastics and Elastomers*. Elsevier, 2014. doi: 10.1016/C2013-0-18393-6.

[16] E. Tarani, I. Arvanitidis, D. Christofilos, D. N. Bikiaris, K. Chrissafis, and G. Vourlias, "Calculation of the degree of crystallinity of HDPE/GNPs nanocomposites by using various experimental techniques: a comparative study," *J. Mater. Sci.*, vol. 58, no. 4, pp. 1621–1639, Jan. 2023, doi: 10.1007/s10853-022-08125-4.

[17] W. Miao *et al.*, "High-density polyethylene crystals with double melting peaks induced by ultra-high-molecularweight polyethylene fibre," *R. Soc. Open Sci.*, vol. 5, no. 7, Jul. 2018, doi: 10.1098/rsos.180394.

[18] M. Selvin, S. Shah, H. J. Maria, S. Thomas, R. Tuladhar, and M. Jacob, "Review on Recycling of Cross-Linked Polyethylene," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 63, no. 3, pp. 1200–1214, Jan. 2024, doi: 10.1021/acs.iecr.3c02580.

[19] R. Geyer, J. R. Jambeck, and K. L. Law, "Production, use, and fate of all plastics ever made," *Sci. Adv.*, vol. 3, no. 7, Jul. 2017, doi: 10.1126/sciadv.1700782.

[20] J. Hopewell, R. Dvorak, and E. Kosior, "Plastics recycling: challenges and opportunities," *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, vol. 364, no. 1526, pp. 2115–2126, Jul. 2009, doi: 10.1098/rstb.2008.0311.

[21] P. Sambyal *et al.*, "Plastic recycling: Challenges and opportunities," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 103, no. 6, pp. 2462–2498, Jun. 2025, doi: 10.1002/cjce.25531.

[22] E. E. L. Maassen, J. P. A. Heuts, and R. P. Sijbesma, "Reversible crosslinking and fast stress relaxation in dynamic polymer networks: Via transalkylation using 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octane," *Polym. Chem.*, vol. 12, no. 25, pp. 3640–3649, Jul. 2021, doi: 10.1039/d1py00292a.

[23] H. Saci, S. Bouhelal, B. Bouzarafa, D. López, and M. Fernández-García, "Reversible crosslinked low density polyethylenes: structure and thermal properties," *Journal of Polymer Research*, vol. 23, no. 4, Apr. 2016, doi: 10.1007/s10965-016-0965-x.

[24] A. Martínez-Romo, R. González-Mota, J. J. Soto-Bernal, and I. Rosales-Candelas, "Investigating the Degradability of HDPE, LDPE, PE-BIO, and PE-OXO Films under UV-B Radiation," *Journal of Spectroscopy*, vol. 2015, 2015, doi: 10.1155/2015/586514.

[25] P. Yayla and Y. Bilgin, "Squeeze-off of polyethylene pressure pipes: Experimental analysis," *Polym. Test.*, vol. 26, no. 1, pp. 132–141, Feb. 2007, doi: 10.1016/j.polymertesting.2006.09.006.

[26] X. Wang, Y. Z. Wang, X. Z. Ye, and K. Wu, "Study on Storage Activity of Cross-linkable Polyethylene material used for High Voltage Cables," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, pp. 1–1, 2022, doi: 10.1109/TDEI.2022.3157918.

[27] L. W. McKeen, "Plastics Used in Medical Devices," in *Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices*, Elsevier, 2014, pp. 21–53. doi: 10.1016/B978-0-323-22805-3.00003-7.

[28] F. Dogan, *Polypropylene : Polymerization and Characterization of Mechanical and Thermal Properties*. IntechOpen, 2020., doi: 10.5772/intechopen.73995

[29] J. Li, Z. Si, K. Shang, Y. Feng, S. Wang, and S. Li, "Kinetic and thermodynamic investigation on diffusion-limited crosslinking reaction behaviors of peroxide-induced low-density polyethylene," *Polym. Test.*, vol. 124, p. 108095, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.polymertesting.2023.108095.

[30] S. Backens, S. Ofe, S. Schmidt, N. Glück, and W. Flügge, "Influence of peroxide cross-linking temperature and time on mechanical, physical and thermal properties of polyethylene," *Materials Testing*, vol. 64, no. 2, pp. 186–194, Feb. 2022, doi: 10.1515/mt-2021-2136.

[31] Z. Li *et al.*, “Dynamic Cross-Linked Polyethylene Networks with High Energy Storage and Electrical Damage Self-Healability,” *ACS Macro Lett.*, vol. 12, no. 10, pp. 1409–1415, Oct. 2023, doi: 10.1021/acsmacrolett.3c00394.

[32] B. Chen *et al.*, “Rapidly Self-Healable and Melt-Extrudable Polyethylene Reprocessable Network Enabled with Dialkylamino Disulfide Dynamic Chemistry,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 45, no. 22, Nov. 2024, doi: 10.1002/marc.202400460.

[33] H. Roshanaei, M. R. Pourhossaini, M. Razavizadeh, M. Khabiri, and H. Fattahi, “Kinetic analysis of the sulfur-driven curing and cross-linking behavior of chlorosulfonated polyethylene rubber,” *Polymer Bulletin*, vol. 82, no. 15, pp. 10359–10388, Oct. 2025, doi: 10.1007/s00289-025-05936-8.

[34] J. Tellers, S. Canossa, R. Pinalli, M. Soliman, J. Vachon, and E. Dalcanale, “Dynamic Cross-Linking of Polyethylene via Sextuple Hydrogen Bonding Array,” *Macromolecules*, vol. 51, no. 19, pp. 7680–7691, Oct. 2018, doi: 10.1021/acs.macromol.8b01715.

[35] J. Dong, Z. Zhao, and C. Li, “Mechanically Adaptive Materials Based on Dynamic Chemical Bonds,” *Chemistry – A European Journal*, vol. 31, no. 17, Mar. 2025, doi: 10.1002/chem.202404397.

[36] D. A. Boyd, “Sulfur and Its Role In Modern Materials Science,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 55, no. 50, pp. 15486–15502, Dec. 2016, doi: 10.1002/anie.201604615.

[37] J. A. Brydson, Plastics Materials*, 7th ed. Butterworth-Heinemann, Oxford,* 1999. ISBN: 978-0-7506-4132-6.

[38] D. J. Fortman, J. P. Brutman, G. X. De Hoe, R. L. Snyder, W. R. Dichtel, and M. A. Hillmyer, “Approaches to Sustainable and Continually Recyclable Cross-Linked Polymers,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 9, pp. 11145–11159, Sep. 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b02355.

[39] T. P. Lodge, & P. C. Hiemenz, Polymer Chemistry. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2020. doi:10.1201/9780429190810..

[40] S. Bouhelal *et al.*, “Study of rheological and mechanical properties of ternary blends of iPP/LDPE/EPDM,” *Journal of Polymer Engineering*, vol. 32, no. 3, pp. 143–151, May 2012, doi: 10.1515/polyeng-2011-0130.

[41] S. Bouhelal *et al.*, “On polyethylene chain generation through chemical crosslinking of isotactic polypropylene,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, no. 1, pp. 394–403, Apr. 2010, doi: 10.1002/app.30903.

[42] M. Miceli, V. Carvelli, and M. Drissi-Habti, “Modelling Electro-Mechanical Behaviour of an XLPE Insulation Layer for Hi-Voltage Composite Power Cables: Effect of Voids on Onset of Coalescence,” *Energies (Basel).*, vol. 16, no. 12, Jun. 2023, doi: 10.3390/en16124620.

[43] L. Di *et al.*, “Influence of Crosslink Density on Electrical Performance and Rheological Properties of Crosslinked Polyethylene,” *Polymers (Basel).*, vol. 16, no. 5, Mar. 2024, doi: 10.3390/polym16050676.

[44] J. Morshedian and P. M. Hoseinpour, “Polyethylene Cross-linking by Two-step Silane Method: A Review,” 2009. [Online]. Available: http://journal.ippi.ac.ir

[45] J. K. Mishra, Y. W. Chang, B. C. Lee, and S. H. Ryu, “Mechanical properties and heat shrinkability of electron beam crosslinked polyethylene-octene copolymer,” *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 77, no. 5, pp. 675–679, May 2008, doi: 10.1016/j.radphyschem.2007.12.004.

[46] X. Zhou *et al.*, “Reversibly growing crosslinked polymers with programmable sizes and properties,” *Nat. Commun.*, vol. 14, no. 1, Dec. 2023, doi: 10.1038/s41467-023-38768-z.

[47] S. Yu, C. Park, S. M. Hong, and C. M. Koo, “Thermal conduction behaviors of chemically cross-linked high-density polyethylenes,” *Thermochim. Acta*, vol. 583, pp. 67–71, May 2014, doi: 10.1016/j.tca.2014.03.018.

[48] J. Thomas, M. E. Thomas, and S. Thomas, “Crosslinked Polyethylene: State-of-the-Art and New Challenges,” 2021, pp. 1–15. doi: 10.1007/978-981-16-0514-7_1.

[49] T.-K. Kang, & C.-S. Ha, "Effect of Processing Variables on the Crosslinking of HDPE by Peroxide." Polymer Testing, 19(7), 773–783, 2000. doi:10.1016/S0142-9418(99)00048-3.

[50] M. Lazár, A. Kleinová, A. Fiedlerová, I. Janigová, and E. Borsig, “Role of minority structures and mechanism of peroxide crosslinking of polyethylene,” *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, vol. 42, no. 3, pp. 675–688, Feb. 2004, doi: 10.1002/pola.10809.

[51] R. P. De Melo, V. De Oliveira Aguiar, and M. De Fátima Vieira Marques, “Silane crosslinked polyethylene from different commercial PE’s: Influence of comonomer, catalyst type and evaluation of hlpb as crosslinking coagent,” *Materials Research*, vol. 18, no. 2, pp. 313–319, Mar. 2015, doi: 10.1590/1516-1439.303214.

[52] S. S. Abbas, G. J. Rees, G. Patias, C. E. J. Dancer, J. V. Hanna, and T. McNally, “*In Situ* Cross-Linking of Silane Functionalized Reduced Graphene Oxide and Low-Density Polyethylene,” *ACS Appl. Polym. Mater.*, vol. 2, no. 5, pp. 1897–1908, May 2020, doi: 10.1021/acsapm.0c00115.

[53] M. Celina and G. A. George, “Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 48, no. 2, pp. 297–312, Jan. 1995, doi: 10.1016/0141-3910(95)00053-O.

[54] A. A. Yussuf *et al.*, “The influence of flame retardant filler on the mechanical, thermal, rheological and flame retardancy properties of silane crosslinked linear low density polyethylene/low density polyethylene blend nanocomposite,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 139, no. 26, Jul. 2022, doi: 10.1002/app.52447.

[55] Y. Sun and A. G. Chmielewski, *Applications of ionizing radiation in materials processing*. Warsaw: Institute of Nuclear Chemistry and Technology, 2017. ISBN: 978-83-933935-8-9 (set), 978-83-933935-9-6 (Vol. 1), 978-83-933936-0-2 (Vol. 2)

[56] A. Alsabbagh, R. Abu Saleem, R. Almasri, S. Aljarrah, and S. Awad, “Effects of gamma irradiation on 3D-printed polylactic acid (PLA) and high-density polyethylene (HDPE),” *Polymer Bulletin*, vol. 78, no. 9, pp. 4931–4945, Sep. 2021, doi: 10.1007/s00289-020-03349-3.

[57] P. S. Rama Sreekanth and S. Kanagaraj, “Influence of MWCNTs and gamma irradiation on thermal characteristics of medical grade UHMWPE,” 2014. doi:10.1007/s12034-014-0640-y

[58] Y. Du *et al.*, “TG-DSC and FTIR study on pyrolysis of irradiation cross-linked polyethylene,” *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, vol. 19, no. 4, pp. 1400–1404, Oct. 2017, doi: 10.1007/s10163-016-0530-z.

[59] P. Song and H. Wang, “High-Performance Polymeric Materials through Hydrogen-Bond Cross-Linking,” *Advanced Materials*, vol. 32, no. 18, May 2020, doi: 10.1002/adma.201901244.

[60] W. Lv, Y. El-Hebshi, B. Li, Y. Xia, R. Xu, and X. Chen, “Investigation of thermo-reversibility of polymer crosslinked by reversible covalent bonds through torque measurement,” *Polym. Test.*, vol. 32, no. 2, pp. 353–358, 2013, doi: 10.1016/j.polymertesting.2012.11.017.

[61] Y. Lin *et al.*, “Reprocessable and Recyclable Polymer Network Electrolytes via Incorporation of Dynamic Covalent Bonds,” *Chemistry of Materials*, vol. 34, no. 5, pp. 2393–2399, Mar. 2022, doi: 10.1021/acs.chemmater.1c04396.

[62] H. Masai, T. Nakagawa, and J. Terao, “Recent progress in photoreactive crosslinkers in polymer network materials toward advanced photocontrollability,” *Polym. J.*, vol. 56, no. 4, pp. 297–307, Apr. 2024, doi: 10.1038/s41428-023-00875-5.

[63] T. Hughes, G. P. Simon, and K. Saito, “Chemistries and capabilities of photo-formable and photoreversible crosslinked polymer networks,” *Mater. Horiz.*, vol. 6, no. 9, pp. 1762–1773, 2019, doi: 10.1039/C9MH00217K.

[64] R. Yang, J. Yu, Y. Liu, and K. Wang, “Effects of inorganic fillers on the natural photo-oxidation of high-density polyethylene,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 88, no. 2, pp. 333–340, 2005, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.11.011.

[65] A. S. M. Ghumman, M. M. Nasef, M. R. Shamsuddin, and A. Abbasi, “Evaluation of properties of sulfur-based polymers obtained by inverse vulcanization: Techniques and challenges,” *Polymers and Polymer Composites*, vol. 29, no. 8, pp. 1333–1352, Oct. 2021, doi: 10.1177/0967391120954072.

[66] N. Zheng, Y. Xu, Q. Zhao, and T. Xie, “Dynamic Covalent Polymer Networks: A Molecular Platform for Designing Functions beyond Chemical Recycling and Self-Healing,” *Chem. Rev.*, vol. 121, no. 3, pp. 1716–1745, Feb. 2021, doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00938.

[67] L. M. Fenimore *et al.*, “Fully Recyclable and Remarkably Robust Cross-Linked Polyethylene Networks via Direct Free-Radical Copolymerization with Disulfide Dynamic Covalent Bonds,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 147, no. 31, pp. 27179–27185, Aug. 2025, doi: 10.1021/jacs.5c07720.

[68] A. A. Reguig and S. Bouhelal, “Improving isotactic polybutene-1 performance with diatomaceous earth filler and a novel reversible crosslinking reaction agent,” *Journal of Vinyl and Additive Technology*, vol. 30, no. 5, pp. 1164–1176, Sep. 2024, doi: 10.1002/vnl.22110.

[69] S. Kerakra, S. Bouhelal, and M. Ponçot, “Study of Na-Montmorillonite-Polyamide Fiber/Polypropylene Hybrid Composite Prepared by Reactive Melt Mixing,” *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2017, 2017, doi: 10.1155/2017/3920524.

[70] R. Hichem and S. Bouhelal, “Effect of the Chemical Modification of Diatomite/Isotactic Polypropylene Composite on the Rheological, Morphological and Mechanical Properties,” *Adv. Mat. Res.*, vol. 1177, pp. 121–136, Jun. 2023, doi: 10.4028/p-956acc.

[71] S. Bouhelal, M. E. Cagiao, D. Benachour, and F. J. Baltá Calleja, “Structure modification of isotactic polypropylene through chemical crosslinking: Toughening mechanism,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 103, no. 5, pp. 2968–2976, Mar. 2007, doi: 10.1002/app.25406.

[72] S. Khellaf, C. T. Achouak, F. Baira, F. Z. Benabid & S. Bouhelal, *Study of mechanical and rheogical properties of HDPE/iPP cross-linking polymer blends*. Studies in Engineering and Exact Sciences, 5(2), e10275, 2024. Doi: 10.54021/seesv5n2-500

[73] Y. Ma, X. Jiang, X. Xiang, P. Qu, and M. Zhu, “Recent developments in recycling of post-consumer polyethylene waste,” *Green Chemistry*, vol. 27, no. 16, pp. 4040–4093, 2025, doi: 10.1039/D4GC06566B.

[74] D. Duquette and M.-J. Dumont, “Comparative studies of chemical crosslinking reactions and applications of bio-based hydrogels,” *Polymer Bulletin*, vol. 76, no. 5, pp. 2683–2710, May 2019, doi: 10.1007/s00289-018-2516-6.

[75] W. Tian *et al.*, “Strikingly enhancing environmental stress crack resistance of HDPE via a small fraction of a PE-based covalent adaptable network,” *Polymer (Guildf).*, vol. 324, p. 128224, Apr. 2025, doi: 10.1016/j.polymer.2025.128224.

[76] S. Rouif, “Radiation cross-linked polymers: Recent developments and new applications,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, vol. 236, no. 1–4, pp. 68–72, Jul. 2005, doi: 10.1016/j.nimb.2005.03.252.

[77] D. Mendrinos, S. Katsantonis, and C. Karytsas, “Review of Alternative Pipe Materials for Exploiting Shallow Geothermal Energy,” *Innovations in Corrosion and Materials Science (Formerly Recent Patents on Corrosion Science)*, vol. 7, no. 1, pp. 13–29, May 2017, doi: 10.2174/2352094907666170327163227.

[78] J. Cazenave, *Sur le compromis rigidité/durabilité du Polyéthylène Haute Densité en relation avec la structure de chaîne, la microstructure et la topologie moléculaire issues de la cristallisation*, Ph.D. dissertation, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA Lyon), Lyon, France, 2005.

[79] Z. Suhail, A. D. Chandio, and S. S. Ahmed, "Emerging Trends and Innovations," 2025, pp. 239–254. doi: 10.1007/978-981-96-0005-2_10.

[80] Y. Long, R. A. Shanks, and Z. H. Stachurski, "Kinetics of polymer crystallisation," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 20, no. 4, pp. 651–701, Jan. 1995, doi: 10.1016/0079-6700(95)00002-W.

[81] A. P. De Boer and A. J. Pennings, "Polyethylene networks crosslinked in solution: Preparation, elastic behavior, and oriented crystallization. I. Crosslinking in solution," *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 14, no. 2, pp. 187–210, Feb. 1976, doi: 10.1002/pol.1976.180140201.

[82] A. Paajanen, J. Vaari, and T. Verho, "Crystallization of cross-linked polyethylene by molecular dynamics simulation," *Polymer (Guildf).*, vol. 171, pp. 80–86, May 2019, doi: 10.1016/j.polymer.2019.03.040.

[83] I. Sedov *et al.*, "Influence of the Cross-Link Density on the Rate of Crystallization of Poly(ε-Caprolactone)," *Polymers (Basel).*, vol. 10, no. 8, p. 902, Aug. 2018, doi: 10.3390/polym10080902.

[84] Y. Niu *et al.*, "Crosslinking kinetics of polyethylene with small amount of peroxide and its influence on the subsequent crystallization behaviors," *Chinese Journal of Polymer Science*, vol. 34, no. 9, pp. 1117–1128, Sep. 2016, doi: 10.1007/s10118-016-1819-z.

[85] J. Li *et al.*, "Crystallization and melting of polyethylene strongly cross-linked in the molten state," *Soft Matter*, vol. 21, no. 32, pp. 6422–6431, 2025, doi: 10.1039/D5SM00504C.

[86] S. Meister and D. Drummer, "Influence of manufacturing conditions on measurement of mechanical material properties on thermoplastic micro tensile bars," *Polym. Test.*, vol. 32, no. 2, pp. 432–437, 2013, doi: 10.1016/j.polymertesting.2012.12.006.

[87] S. Backens, S. Ofe, S. Schmidt, N. Glück, and W. Flügge, "Influence of peroxide cross-linking temperature and time on mechanical, physical and thermal properties of polyethylene," *Materials Testing*, vol. 64, no. 2, pp. 186–194, Feb. 2022, doi: 10.1515/mt-2021-2136.

[88] A. Thitithammawong, C. Nakason, K. Sahakaro, and J. Noordermeer, "Effect of different types of peroxides on rheological, mechanical, and morphological properties of thermoplastic vulcanizates based on natural rubber/polypropylene blends," *Polym. Test.*, vol. 26, no. 4, pp. 537–546, Jun. 2007, doi: 10.1016/j.polymertesting.2007.02.002.

[89] I. D. Manu, M. G. Petrescu, D. G. Zisopol, R. I. Naim, and C. N. Ilinca, "The Mechanical Behavior of High-Density Polyethylene under Short-Time Hydraulic Pressure Test," *Engineering, Technology and Applied Science Research*, vol. 14, no. 3, pp. 14062–14068, Jun. 2024, doi: 10.48084/etasr.7182.

[90] A. Hellati, M. B. El, and S. Boufassa, "Evaluation of the Role of Ethylene Vinyl Acetate on the Thermo-Mechanical Properties of PET/HDPE Blends," Engineering, Technology & Applied Science Research, 12(6), 9546–9550, 2022. doi:10.48084/etasr.5313.

[91] A. S. Alghamdi, "Creep Resistance of Polyethylene-based Nanocomposites," Engineering, Technology & Applied Science Research, 9(4), 4367–4370, August 2019. doi:10.48084/etasr.2759.

[92] S. Liu, R. Zhang, C. Fu, T. Zheng, and P. Xue, "Changes in Heat Resistance and Mechanical Properties of Peroxide Cross-Linking HDPE: Effects of Compounding Cross-Linkers," *Polymers (Basel).*, vol. 17, no. 4, Feb. 2025, doi: 10.3390/polym17040535.

[93] G. Simão de Sousa, A. Root, I. Heinmaa, A. Kalantar Mehrjerdi, J. R. Moraes d'Almeida, and M. Skrifvars, "Characterization of Photo-Cross-Linked Polyethylene Pipes for Geothermal Energy Storage," *ACS Omega*, vol. 10, no. 1, pp. 1748–1760, Jan. 2025, doi: 10.1021/acsomega.4c09896.

[94] F. P. Zaribaf, "Medical-grade ultra-high molecular weight polyethylene: Past, current and future," *Materials Science and Technology*, vol. 34, no. 16, pp. 1940–1953, Nov. 2018, doi: 10.1080/02670836.2018.1469455.

[95] M. D. Ries and L. Pruitt, "Effect of Cross-linking on the Microstructure and Mechanical Properties of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene," *Clin. Orthop. Relat. Res.*, vol. 440, no. NA;, pp. 149–156, Nov. 2005, doi: 10.1097/01.blo.0000185310.59202.e5.

[96] C. Jefferies, S. Al-Malaika, and H. H. Sheena, "New and novel stabilisation approach for radiation-crosslinked Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene (XL-UHMWPE) targeted for use in orthopeadic implants," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 183, p. 109462, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109462.

[97] F. N. Cogswell, "Polymer Melt Rheology: A Guide for Industrial Practice". G. Godwin Ltd., London, 1981. ISBN: 978-0711456082.

[98] A. H. U. Torres, J. R. M. D'almeida, and J. P. Habas, "Aging of HDPE Pipes Exposed to Diesel Lubricant," *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, vol. 50, no. 15, pp. 1594–1599, Nov. 2011, doi: 10.1080/03602559.2011.578297.

[99] L. Bradford, D. Baker, M. D. Ries, and L. A. Pruitt, "Fatigue Crack Propagation Resistance of Highly Crosslinked Polyethylene," *Clin. Orthop. Relat. Res.*, vol. 429, pp. 68–72, Dec. 2004, doi: 10.1097/01.blo.0000150124.34906.34.

[100] S. Fatahi, A. Ajji, and P. G. Lafleur, "Correlation between structural parameters and property of PE blown films," *Journal of Plastic Film and Sheeting*, vol. 21, no. 4, pp. 281–305, Oct. 2005, doi: 10.1177/8756087905059979.

[101] M. S. Sorayani Bafqi, N. Birgun, and B. Saner Okan, "Design and Manufacturing of High-Performance and High-Temperature Thermoplastic Composite for Aerospace Applications," in *Handbook of Nanofillers*, Singapore: Springer Nature Singapore, 2025, pp. 2931–2978. doi: 10.1007/978-981-96-2407-2_142.

[102] A. Kausar, I. Rafique, and B. Muhammad, "Aerospace Application of Polymer Nanocomposite with Carbon Nanotube, Graphite, Graphene Oxide, and Nanoclay," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 56, no. 13, pp. 1438–1456, Sep. 2017, doi: 10.1080/03602559.2016.1276594.

[103] K. Jin, L. Li, and J. M. Torkelson, "Recyclable Crosslinked Polymer Networks via One-Step Controlled Radical Polymerization," *Advanced Materials*, vol. 28, no. 31, pp. 6746–6750, Aug. 2016, doi: 10.1002/adma.201600871.

[104] K. Majewski, S. C. Mantell, and M. Bhattacharya, "Relationship between morphological changes and mechanical properties in HDPE films exposed to a chlorinated environment," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 171, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.109027.

[105] F. Luo *et al.*, "Tough and sustainable solid–solid phase change materials achieved *via* reversible crosslinking for thermal management," *Mater. Horiz.*, vol. 12, no. 12, pp. 4238–4247, 2025, doi: 10.1039/D5MH00113G.

[106] P. Bernal-Ortega *et al.*, "Sulfur-Modified Carbon Nanotubes for the Development of Advanced Elastomeric Materials," *Polymers (Basel).*, vol. 13, no. 5, p. 821, Mar. 2021, doi: 10.3390/polym13050821.

[107] M. Siriprumpoonthum, S. Nobukawa, Y. Satoh, H. Sasaki, and M. Yamaguchi, "Effect of thermal modification on rheological properties of polyethylene blends," *J. Rheol. (N. Y. N. Y).*, vol. 58, no. 2, pp. 449–465, Mar. 2014, doi: 10.1122/1.4866345.

[108] S. Pruksawan *et al.*, “Enhancing hydrogel toughness by uniform cross-linking using modified polyhedral oligomeric silsesquioxane,” *Commun. Mater.*, vol. 4, no. 1, Dec. 2023, doi: 10.1038/s43246-023-00402-2.

[109] R. Zhang, L. Zong, J. Wang, and X. Jian, “Fully bio-based furyl-functionalized bisphenols and bio-based cross-linking poly(aryl ether ketone)s with high biomass content, thermo-reversibility, excellent processing and mechanical properties,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 200, p. 109961, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.109961.

[110] S. Bouhelal, "Method for Cross-Linking Isotactic Polymers in the Presence of Peroxide," U.S. Patent US 7,241,844 B2, Jul. 10, 2007.

[111] S.-Q. Liu, W.-G. Gong, and B.-C. Zheng, “The Effect of Peroxide Cross-Linking on the Properties of Low-Density Polyethylene,” *Journal of Macromolecular Science, Part B*, vol. 53, no. 1, pp. 67–77, Jan. 2014, doi: 10.1080/00222348.2013.789360.

[112] S. Xue *et al.*, “Hierarchically reversible crosslinking polymeric hydrogels with highly efficient self-healing, robust mechanical properties, and double-driven shape memory behavior,” *J. Mater. Chem. A Mater.*, vol. 9, no. 9, pp. 5730–5739, 2021, doi: 10.1039/D0TA10850B.

[113] H. Song, J. Meng, and X. Jiang, “Sulfur-containing sustainable polymers: synthetic pathways, degradation mechanisms, and multifunctional applications,” *Natl. Sci. Rev.*, Nov. 2025, doi: 10.1093/nsr/nwaf475.

[114] R. Zong, Z. Wang, N. Liu, Y. Hu, and G. Liao, “Thermal degradation kinetics of polyethylene and silane-crosslinked polyethylene,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 98, no. 3, pp. 1172–1179, Nov. 2005, doi: 10.1002/app.22124.

[115] K. Sirisinha and P. Chuaythong, “Reprocessable silane-crosslinked polyethylene: property and utilization as toughness enhancer for high-density polyethylene,” *J. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 14, pp. 5182–5189, Jul. 2014, doi: 10.1007/s10853-014-8226-z.

[116] S. N. Kurup, C. Ellingford, and C. Wan, “Shape memory properties of polyethylene/ethylene vinyl acetate /carbon nanotube composites,” *Polym. Test.*, vol. 81, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.106227.

[117] T.-Z. K. Armenovich and Z. A. Dmitrievich, “Short Overview of Practical Application and Further Prospects of Materials Based on Crosslinked Polyethylene,” 2021, pp. 349–377. doi: 10.1007/978-981-16-0514-7_12.

[118] L. A. Pruitt, “Deformation, yielding, fracture and fatigue behavior of conventional and highly cross-linked ultra high molecular weight polyethylene,” *Biomaterials*, vol. 26, no. 8, pp. 905–915, Mar. 2005, doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.03.022.

[119] W. D. Cook, T. F. Scott, S. Quay-Thevenon, and J. S. Forsythe, “Dynamic mechanical thermal analysis of thermally stable and thermally reactive network polymers,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 93, no. 3, pp. 1348–1359, Aug. 2004, doi: 10.1002/app.20569.

[120] Y. Deng, Q. Zhang, D. Qu, H. Tian, and B. L. Feringa, “A Chemically Recyclable Crosslinked Polymer Network Enabled by Orthogonal Dynamic Covalent Chemistry,” *Angewandte Chemie*, vol. 134, no. 39, Sep. 2022, doi: 10.1002/ange.202209100.

[121] C.-Y. Hui, F. Cui, A. Zehnder, and F. J. Vernerey, “Physically motivated models of polymer networks with dynamic cross-links: comparative study and future outlook,” *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 477, no. 2255, Nov. 2021, doi: 10.1098/rspa.2021.0608.

[122] S. Khellaf, F. Z. Benabid, T.-A. Chinar, and S. Bouhelal, "Enhancing Performance: Cross-Linking Strategies for Improved Mechanical and Rheogical Properties in LDPE/iPP Polymer Blends," *Nanotechnology Perceptions*, vol. 20, no. 5, pp. 52–67, Sep. 2024.

[123] N. Chandran, A. Sivadas, E. V. Anuja, D. K. Baby, and R. Ramdas, “XLPE: Crosslinking Techniques and Recycling Process,” 2021, pp. 167–188. doi: 10.1007/978-981-16-0514-7_7.

[124] W. Chen *et al.*, “Schiff base and coordinate bonds cross-linked chitosan-based eutectogels with ultrafast self-healing, self-adhesive, and anti-freezing capabilities for motion detection,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 257, p. 128434, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.128434.

[125] D. Çanakçi, “Investigation of thermal properties and structural characterization of novel boron-containing Schiff base polymers,” *BMC Chem.*, vol. 18, no. 1, p. 152, Aug. 2024, doi: 10.1186/s13065-024-01264-6.

[126] Y. Ren *et al.*, “Structures and impact strength variation of chemically crosslinked high-density polyethylene: effect of crosslinking density,” *RSC Adv.*, vol. 11, no. 12, pp. 6791–6797, 2021, doi: 10.1039/D0RA10365A.

[127] A. A. Reguig, S. Bouhelal, and R. Doufnoune, “Optimizing high-density polyethylene (HDPE) performance: utilizing diatomaceous earth filler and an innovative reversible crosslinking reaction agent (RXR),” *J. Mater. Sci.*, vol. 59, no. 25, pp. 11346–11361, Jul. 2024, doi: 10.1007/s10853-024-09817-9.

[128] S. Bouhelal *et al.*, “On polyethylene chain generation through chemical crosslinking of isotactic polypropylene,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, no. 1, pp. 394–403, Apr. 2010, doi: 10.1002/app.30903.

[129] H. Saci, S. Bouhelal, B. Bouzarafa, D. López, and M. Fernández-García, “Reversible crosslinked low density polyethylenes: structure and thermal properties,” *Journal of Polymer Research*, vol. 23, no. 4, Apr. 2016, doi: 10.1007/s10965-016-0965-x.

[130] J. A. Syrett, G. Mantovani, W. R. S. Barton, D. Price, and D. M. Haddleton, “Self-healing polymers prepared via living radical polymerisation,” *Polym. Chem.*, vol. 1, no. 1, pp. 102–106, Mar. 2010, doi: 10.1039/b9py00316a.

[131] H. Ahmad and D. Rodrigue, “Crosslinked polyethylene: A review on the crosslinking techniques, manufacturing methods, applications, and recycling,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 62, no. 8, pp. 2376–2401, Aug. 2022, doi: 10.1002/pen.26049.

[132] R. Nemri, S. Bouhelal, E. Roumeli, K. Chrissafis, D. Bikiaris, and L. Otmani, “Mechanical and Rheological Behavior of High-Density Polyethylene under the Reversible Crosslinking Method and Comparison to a Conventional Method,” *Technology & Applied Science Research*, vol. 16, no. 1, pp. 30919–30925, 2026, doi: 10.48084/etasr.14223.

[133] F. Sun, S. Yang, and Q. Wang, “Selective Decomposition Process and Mechanism of Si–O–Si Cross-Linking Bonds in Silane Cross-Linked Polyethylene by Solid-State Shear Milling,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, no. 28, pp. 12896–12905, Jul. 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.0c01956.

[134] P. M. Visakh and M. J. M. Morlanes, “Polyethylene-Based Blends, Composites and Nanocomposites: State-of-the-Art, New Challenges and Opportunities,” in *Polyethylene-Based Blends, Composites and Nanocomposites*, Wiley, 2015, pp. 1–19. doi: 10.1002/9781118831328.ch1.

[135] H. Cho and H. Kim, “Preparation of de-crosslinked polyethylene from waste crosslinked high-density polyethylene using supercritical fluids,” Sep. 08, 2023. doi: 10.21203/rs.3.rs-3309384/v1.

[136] A. M. Musuc, M. Badea-Doni, L. Jecu, A. Rusu, and V. T. Popa, “FTIR, XRD, and DSC analysis of the rosemary extract effect on polyethylene structure and biodegradability,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 114, no. 1, pp. 169–177, Oct. 2013, doi: 10.1007/s10973-012-2909-y.

[137] L. K. Krehula, Z. Katančić, A. P. Siročić, and Z. Hrnjak-Murgić, “Weathering of high-density polyethylene-wood plastic composites,” *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 34, no. 1, pp. 39–54, 2014, doi: 10.1080/02773813.2013.827209.

[138] A. A. Reguig and S. Bouhelal, “Improving isotactic polybutene-1 performance with diatomaceous earth filler and a novel reversible crosslinking reaction agent,” *Journal of Vinyl and Additive Technology*, vol. 30, no. 5, pp. 1164–1176, Sep. 2024, doi: 10.1002/vnl.22110.

[139] K. Sirisinha and S. Chimdist, “Comparison of techniques for determining crosslinking in silane-water crosslinked materials,” *Polym. Test.*, vol. 25, no. 4, pp. 518–526, Jun. 2006, doi: 10.1016/j.polymertesting.2006.01.015.

[140] Y. Kong and J. N. Hay, “The measurement of the crystallinity of polymers by DSC.” Polymer, 43(14), 3873–3878, 2002. doi:10.1016/S0032-3861(02)00235-5

[141] K. A. Moly, Z. Oommen, S. S. Bhagawan, G. Groeninckx, and S. Thomas, “Melt rheology and morphology of LLDPE/EVA blends: Effect of blend ratio, compatibilization, and dynamic crosslinking,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 86, no. 13, pp. 3210–3225, Dec. 2002, doi: 10.1002/app.11045.

[142] A. K. Jain, A. K. Nagpal, R. Singhal, and N. K. Gupta, “Effect of dynamic crosslinking on impact strength and other mechanical properties of polypropylene/ethylene-propylene-diene rubber blends,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 78, no. 12, pp. 2089–2103, Dec. 2000, doi: 10.1002/1097-4628(20001213)78:12<2089::AID-APP50>3.0.CO;2-H.

[143] T. Chen, Q. Li, Z. Fu, L. Sun, W. Guo, and C. Wu, “The shape memory effect of crosslinked ultra-high-molecular-weight polyethylene prepared by silane-induced crosslinking method,” *Polymer Bulletin*, vol. 75, no. 5, pp. 2181–2196, May 2018, doi: 10.1007/s00289-017-2144-6.

[144] A. S. Alghamdi, “Synthesis and Mechanical Characterization of High Density Polyethylene/Graphene Nanocomposites,” Engineering, Technology & Applied Science Research, 8(2), 2814–2817, Apr. 2018. doi:10.48084/etasr.1961.

[145] E. Roumeli *et al.*, “Understanding the mechanical and thermal property reinforcement of crosslinked polyethylene by nanodiamonds and carbon nanotubes,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 85, pp. 45522–45534, 2014, doi: 10.1039/C4RA05585C.

[146] E. Roumeli, E. Pavlidou, D. Bikiaris, and K. Chrissafis, “Microscopic observation and micromechanical modeling to predict the enhanced mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced crosslinked high density polyethylene,” *Carbon N. Y.*, vol. 67, pp. 475–487, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2013.10.020.

[147] B. H. Stuart, “Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications”. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2004. doi:10.1002/0470011149.

[148] R. Goethals, “Crosslinking Technologies,” in *The Global Cable Industry*, Wiley, 2021, pp. 215–248. doi: 10.1002/9783527822263.ch8.

[149] H. Ahmad, E. Rostami-Tapeh-Esmaeil, and D. Rodrigue, “The effect of chemical crosslinking on the properties of Rotomolded high density polyethylene,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 141, no. 1, Jan. 2024, doi: 10.1002/app.54744.

[150] K. Huang and A. I. Isayev, “Comparison between decrosslinking of crosslinked high and low density polyethylenes via ultrasonically aided extrusion,” *Polymer (Guildf).*, vol. 70, pp. 290–306, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.polymer.2015.05.047.

[151] K.-W. Kim *et al.*, “Effects of cross-linking methods for polyethylene-based carbon fibers: review,” *Carbon letters*, vol. 16, no. 3, pp. 147–170, Sep. 2015, doi: 10.5714/CL.2015.16.3.147.

[152] M. Bengtsson, P. Gatenholm, and K. Oksman, “The effect of crosslinking on the properties of polyethylene/wood flour composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, no. 10, pp. 1468–1479, Aug. 2005, doi: 10.1016/j.compscitech.2004.12.050.

[153] S. Bouhelal and K. W. Lewis, "Method to Make Reversibly Cross-Linked Isotactic Polypropylene," U.S. Patent US 7,517,942 B1, Apr. 14, 2009.

[154] S. Bouhelal, "High Impact Clay–Polymer Blend Formed by Reversible Cross-Linking in the Presence of Peroxide," U.S. Patent US 7,550,526 B1, Jun. 23, 2009.

[155] P. J. Carreau, D. C. R. De Kee, & R. P. Chhabra, "*Rheology of Polymeric Systems: Principles and Applications"*. Hanser Publishers, 1997 (2nd ed., 2021).

[156] H. A. Khonakdar, J. Morshedian, M. Mehrabzadeh, U. Wagenknecht, and S. H. Jafari, "Thermal and shrinkage behaviour of stretched peroxide-crosslinked high-density polyethylene," *Eur. Polym. J.*, vol. 39, no. 8, pp. 1729–1734, Aug. 2003, doi: 10.1016/S0014-3057(03)00076-4.

[157] A. Seeger, D. Freitag, F. Freidel, and G. Luft, "Melting point of polymers under high pressure: Part I: Influence of the polymer properties," *Thermochim. Acta*, vol. 424, no. 1–2, pp. 175–181, Dec. 2004, doi: 10.1016/j.tca.2004.05.025.

[158] Y. Zhao *et al.*, "Correlation Between Thermal Parameters and Morphology of Cross-Linked Polyethylene," *IEEE Access*, vol. 8, pp. 19726–19736, 2020, doi: 10.1109/ACCESS.2020.2968109.

[159] F. Awaja and D. Pavel, "Recycling of PET," *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 7, pp. 1453–1477, Jul. 2005, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005.

[160] A. Galchun *et al.*, "Nanostructurization and thermal properties of polyethylenes' welds," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–6, Dec. 2015, doi: 10.1186/s11671-015-0832-4.

[161] F. R. Passador, A. C. Ruvolo-Filho, and L. A. Pessan, "Effects of different compatibilizers on the rheological, thermomechanical, and morphological properties of HDPE/LLDPE blend-based nanocomposites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 130, no. 3, pp. 1726–1735, Nov. 2013, doi: 10.1002/app.39265.

[162] ExxonMobil Chemical, *ExxonMobil™ HDPE HYA 600 High Density Polyethylene Resin*, Product Data Sheet, 2016.

[163] Akzo Nobel Polymer Chemicals, *Perkadox® 14-40B-GR: Product Description – Di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene, Granules 40% with Inert Fillers*, Product Data Sheet, Deventer, The Netherlands, 2007.

[164] G. Zerbi, G. Gallino, N. Del Fanti, and L. Baini, "Structural depth profiling in polyethylene films by multiple internal reflection infra-red spectroscopy," *Polymer (Guildf).*, vol. 30, no. 12, pp. 2324–2327, Dec. 1989, doi: 10.1016/0032-3861(89)90269-3.

[165] N. Widjonarko, "Introduction to Advanced X-ray Diffraction Techniques for Polymeric Thin Films," *Coatings*, vol. 6, no. 4, p. 54, Nov. 2016, doi: 10.3390/coatings6040054.

[166] D. Foti, "Use of recycled waste pet bottles fibers for the reinforcement of concrete," *Compos. Struct.*, vol. 96, pp. 396–404, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.compstruct.2012.09.019.

[167] T. Ochi, S. Okubo, and K. Fukui, "Development of recycled PET fiber and its application as concrete-reinforcing fiber," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 29, no. 6, pp. 448–455, Jul. 2007, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2007.02.002.

[168] M. Asgari and M. Masoomi, "Thermal and impact study of PP/PET fibre composites compatibilized with Glycidyl Methacrylate and Maleic Anhydride," *Compos. B Eng.*, vol. 43, no. 3, pp. 1164–1170, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.compositesb.2011.11.035.

[169] F. Awaja, F. Daver, E. Kosior, and F. Cser, "The effect of chain extension on the thermal behaviour and crystallinity of reactive extruded recycled PET," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 78, no. 3, pp. 865–884, Dec. 2004, doi: 10.1007/s10973-004-0454-z.

[170] U. Meekum, “Manufacturing of wood plastic composite from polyethylene/poly(ethylene terephthalate) waste/ultra high molecular weight polyethylene blends and rice husk fiber: Effect of blends ratio and peroxide/silane crosslink system,” *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 37, no. 1, pp. 28–65, Jan. 2024, doi: 10.1177/08927057231168562.

[171] S. Liu *et al.*, “Preparation of lignin-based nucleating agents and their effects on the crystallization behavior and properties of poly(ethylene terephthalate) esters,” *Polymer (Guildf).*, vol. 324, p. 128272, Apr. 2025, doi: 10.1016/j.polymer.2025.128272.

[172] D. Bikiaris and G. Karayannidis, “Synthesis and characterisation of branched and partially crosslinked poly(ethylene terephthalate),” *Polym. Int.*, vol. 52, no. 7, pp. 1230–1239, Jul. 2003, doi: 10.1002/pi.1264.

[173] X. Wang and S. Chen, "Graphene-Based Nanocomposites," in Physics and Applications of Graphene – Experiments, S. Mikhailov, Ed. Rijeka, Croatia: InTech, 2011. doi: 10.5772/15321.

[174] S. C. Ray, “Applications of Graphene and Graphene-Oxide Based Nanomaterials”. Oxford, UK: William Andrew, Elsevier, 2015. doi: 10.1016/C2013-0-19026-5.

[175] F. Shehzad, S. P. Thomas, and M. A. Al-Harthi, “Non-isothermal crystallization kinetics of high density polyethylene/graphene nanocomposites prepared by in-situ polymerization,” *Thermochim. Acta*, vol. 589, pp. 226–234, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.tca.2014.05.039.

[176] M. El Achaby and A. Qaiss, “Processing and properties of polyethylene reinforced by graphene nanosheets and carbon nanotubes,” *Mater. Des.*, vol. 44, pp. 81–89, 2013, doi: 10.1016/j.matdes.2012.07.065.

[177] K. I. Bolotin, “Electronic transport in graphene: towards high mobility,” in *Graphene*, Elsevier, 2014, pp. 199–227. doi: 10.1533/9780857099334.3.199.

[178] J. Che, K. Wu, Y. Lin, K. Wang, and Q. Fu, “Largely improved thermal conductivity of HDPE/expanded graphite/carbon nanotubes ternary composites via filler network-network synergy,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 99, pp. 32–40, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.compositesa.2017.04.001.

[179] F. Bausi, A. Schlierf, E. Treossi, M. G. Schwab, V. Palermo, and F. Cacialli, “Thermal treatment and chemical doping of semi-transparent graphene films,” *Org. Electron.*, vol. 18, pp. 53–60, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.orgel.2014.12.018.

[180] A. A. Vasileiou, M. Kontopoulou, and A. Docoslis, “A Noncovalent Compatibilization Approach to Improve the Filler Dispersion and Properties of Polyethylene/Graphene Composites,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 3, pp. 1916–1925, Feb. 2014, doi: 10.1021/am404979g.

[181] S. A. Bhusari, V. Sharma, S. Bose, and B. Basu, “HDPE/UHMWPE hybrid nanocomposites with surface functionalized graphene oxide towards improved strength and cytocompatibility,” *J. R. Soc. Interface*, vol. 16, no. 150, p. 20180273, Jan. 2019, doi: 10.1098/rsif.2018.0273.

[182] H. Li and X.-M. Xie, “Polyolefin-functionalized graphene oxide and its GO/HDPE nanocomposite with excellent mechanical properties,” *Chinese Chemical Letters*, vol. 29, no. 1, pp. 161–165, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.cclet.2017.06.001.

[183] V. Mittal and A. U. Chaudhry, “Polyethylene-thermally reduced graphene nanocomposites: comparison of masterbatch and direct melt mixing approaches on mechanical, thermal, rheological, and morphological properties,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 294, no. 10, pp. 1659–1670, Oct. 2016, doi: 10.1007/s00396-016-3929-0.

[184] S. Lin, M. A. S. Anwer, Y. Zhou, A. Sinha, L. Carson, and H. E. Naguib, “Evaluation of the thermal, mechanical and dynamic mechanical characteristics of modified graphite nanoplatelets and graphene oxide high-density polyethylene composites,” *Compos. B Eng.*, vol. 132, pp. 61–68, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2017.08.010.

[185] S. M. R. Paran, G. Naderi, M. H. R. Ghoreishy, and A. Heydari, “Enhancement of mechanical, thermal and morphological properties of compatibilized graphene reinforced dynamically vulcanized thermoplastic elastomer vulcanizates based on polyethylene and reclaimed rubber,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 161, pp. 57–65, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.compscitech.2018.04.006.

[186] Z. Hu, O. Vambol, and S. Sun, “A hybrid multilevel method for simultaneous optimization design of topology and discrete fiber orientation,” *Compos. Struct.*, vol. 266, p. 113791, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.compstruct.2021.113791.

[187] A. K. Singh and R. Bedi, “Effect of graphene nanoplatelets on fatigue performance of Glass Fiber Reinforced Composite materials based on recycled polyethylene terephthalate,” *Composites Communications*, vol. 40, p. 101595, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.coco.2023.101595.

[188] A. K. Singh, R. Bedi, and A. Thakur, “Damage analysis of rPET-Based Graphene-Modified glass Fiber-Reinforced hybrid composites,” *Mater. Today Proc.*, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.matpr.2024.04.029.

[189] D. Dhamodharan, M. A. Al-Harthi, F. Shehzad, and M. Isah, “High-Performance <scp>HDPE</scp> /Kaolin Composites Reinforced With Functionalized Graphene,” *Polym. Compos.*, Oct. 2025, doi: 10.1002/pc.70534.

[190] T. Sathishkumar, J. Naveen, and S. Satheeshkumar, “Hybrid fiber reinforced polymer composites – a review,” *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 33, no. 5, pp. 454–471, Mar. 2014, doi: 10.1177/0731684413516393.

[191] S. Zou *et al.*, “Compatibilization of Polyethylene and Polypropylene *via* Dynamic Cross-Linking,” *Macromolecules*, vol. 58, no. 21, pp. 11883–11891, Nov. 2025, doi: 10.1021/acs.macromol.5c02898.

ABSTRACT

This doctoral thesis investigates the optimization of thermomechanical properties of high-density polyethylene (HDPE) through reversible crosslinking (RXR) technology combined with hybrid reinforcement using polyethylene terephthalate (PET) fibers and graphene. The first study developed a novel RXR protocol based on sulfur chemistry to create dynamic covalent networks within the HDPE matrix. Comprehensive characterization via dynamic rheological analysis, gel content determination, melt flow index, FTIR, WAXS, DSC, and TGA revealed that RXR-treated HDPE exhibited enhanced thermal stability (10–13 °C improvement), improved crystalline organization, and superior tensile and impact resistance compared to virgin HDPE. The second study examined hierarchical reinforcement of the RXR matrix with varying proportions of PET fibers (0–10 phr), MAH, and graphene (0.5–3 phr). SEM analysis demonstrated effective fiber-matrix interfacial interaction, while WAXS and DSC confirmed that graphene acts as a nucleation site, refining crystalline structure without affecting thermal stability. The key contribution of this work demonstrates that reversible crosslinking can be successfully implemented without compromising recyclability, while achieving mechanical performance comparable to or exceeding permanently crosslinked systems. Synergistic incorporation of dual-scale reinforcement provides a scalable pathway toward advanced polyolefin composites combining superior performance with environmental sustainability.
Keywords: HDPE, reversible crosslinking, RXR, PET fibers, graphene, thermomechanical properties, sulfur chemistry, hybrid composites, recyclability, dynamic networks.

RÉSUMÉ

Cette thèse doctorale se consacre à l'optimisation des propriétés thermomécaniques du polyéthylène haute densité (PEHD) par réticulation réversible (RXR) combinée à un renforcement hybride à base de fibres de polyéthylène téréphthalate (PET) et de graphène. La première étude a développé un protocole RXR novateur exploitant la chimie du soufre pour créer des réseaux covalents dynamiques au sein de la matrice de PEHD. Une caractérisation exhaustive par analyse rhéologique dynamique, détermination de la teneur en gel, indice de fluidité en fusion, FTIR, WAXS, DSC et ATG a démontré que le PEHD traité par RXR présentait une stabilité thermique améliorée (amélioration de 10 à 13 °C), une organisation cristalline optimisée et une résistance supérieure à la traction et à l'impact par rapport au PEHD vierge. La deuxième étude a examiné le renforcement hiérarchique de la matrice RXR par des proportions variables de fibres PET (0–10 phr), du MAH et de graphène (0,5–3 phr). L'analyse par MEB a démontré une interaction interfaciale fibres-matrice efficace, tandis que les données de WAXS et DSC ont confirmé que le graphène agit comme site de nucléation, affinant la structure cristalline sans modification significative la stabilité thermique. La contribution clé démontre que la réticulation réversible peut être mise en œuvre avec succès sans compromettre la recyclabilité, tout en réalisant une performance mécanique comparable ou supérieure aux systèmes réticulés de façon permanente. L'incorporation synergique d'un renforcement à deux échelles offre une voie évolutive vers des composites polyoléfiniques avancés combinant performance supérieure et durabilité environnementale.
Mots-clés : PEHD, réticulation réversible, RXR, fibres PET, graphène, propriétés thermomécaniques, chimie soufrée, composites hybrides, recyclabilité, réseaux dynamiques.

ملخص

تكرس أطروحة الدكتوراه هذه دراسة تحسين الخصائص الحرارية الميكانيكية للبولي إيثيلين عالي الكثافة (PEHD) من خلال الارتباط العكسي (RXR) مدموجاً مع التعزيز الهجين باستخدام ألياف البولي إيثيلين تيريفتالات (PET) والجرافين. طورت الدراسة الأولى بروتوكول RXR مبتكراً يستغل كيمياء الكبريت لإنشاء شبكات تساهمية ديناميكية داخل مصفوفة PEHD. أسفرت الخصائص الشاملة عن طريق التحليل الريولوجي الديناميكي وتحديد محتوى الجل ومؤشر تدفق الانصهار و FTIR و WAXS و DSC و TGA عن أن PEHD المعالج بـ RXR أظهر استقراراً حرارياً محسناً (تحسن بنسبة 10-13 درجة مئوية)، تنظيماً بلورياً محسناً ومقاومة عالية للشد والتأثير مقارنة بـ PEHD البكر. فحصت الدراسة الثانية التعزيز الهرمي لمصفوفة RXR بنسب متفاوتة من ألياف PET (0-10 phr) ، MAH والجرافين (0.5-3 phr). أظهر التحليل بالمجهر الإلكتروني تفاعل واجهة فعّال بين الألياف والمصفوفة، بينما أكدت بيانات WAXS و DSC أن الجرافين يعمل على خلق مواقع نوى، محسناً البنية البلورية دون التأثير على الاستقرار الحراري. يثبت الإسهام الرئيسي أن الارتباط العكسي يمكن تنفيذه بنجاح دون المساس بإعادة التدوير، مع تحقيق أداء ميكانيكي مماثل أو أفضل من الأنظمة المترابطة دائماً. يوفر الدمج التآزري للتعزيز ثنائي الحجم مساراً نحو مركبات بولي أوليفين متقدمة تجمع بين الأداء العالي والاستدامة البيئية.

الكلمات المفتاحية البولي إيثيلين عالي الكثافة، الارتباط العكسي، RXR، ألياف PET، الجرافين، الخصائص الحرارية الميكانيكية، كيمياء الكبريت، المركبات الهجينة، إعادة التدوير، الشبكات الديناميكية.

Mechanical and Rheological Behavior of High-Density Polyethylene under the Reversible Crosslinking Method and Comparison to a Conventional Method

Riadh Nemri
Laboratoire des Materiaux Polymeriques Multiphasiques (LMPMP), Faculty of Engineering, Ferhat Abbas University of Setif-1, Algeria | Unite de Recherche des Materiaux Emergents de Setif (URMES), Ferhat Abbas University of Setif-1, Algeria
nemripoly@univ-setif.dz (corresponding author)

Said Bouhelal
Laboratoire des Materiaux Polymeriques Multiphasiques (LMPMP), Faculty of Engineering, Ferhat Abbas University of Setif-1, Algeria | Unite de Recherche des Materiaux Emergents de Setif (URMES), Ferhat Abbas University of Setif-1, Algeria
saidbouhelal@univ-setif.dz

Eleftheria Roumeli
Solid State Physics Department, School of Physics, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece
elroumeli@gmail.com

Konstantinos Chrissafis
Solid State Physics Department, School of Physics, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece
hrisafis@physics.auth.gr

Dimitrios Bikiaris
Laboratory of Polymer Chemistry and Technology, Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece
dbic@chem.auth.gr

Lhadi Otmani
Materials Physicochemical Laboratory, Faculty of Sciences and Technology, Chadli Bendjedid University, El Tarf, Algeria | Unite de Recherche des Materiaux Emergents de Setif (URMES), Ferhat Abbas University of Setif-1, Setif, Algeria
l.otmani@univ-eltarf.dz

Received: 21 August 2025 | Revised: 25 September 2025, 15 October 2025, and 7 November 2025 | Accepted: 9 November 2025

Licensed under a CC-BY 4.0 license | Copyright (c) by the authors | *DOI: https://doi.org/10.48084/etasr.14223*

ABSTRACT

This study investigates a Reversible Crosslinking (RXR) technique that enables the melt-state crosslinking of High-Density Polyethylene (HDPE). Reactive extrusion was carried out using a Brabender mixer, after which the RXR-crosslinked HDPE was ground in the solid state and subsequently reprocessed by compression molding. Dynamic Rheological Analysis (DRA) was employed to evaluate the crosslinking efficiency and viscosity variation through torque time curves. The Melt Flow Index (MFI) and gel content

measurements were correlated with the DRA results after the second processing cycle. Differential Scanning Calorimetry (DSC), Wide-Angle X-ray Scattering (WAXS), Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and mechanical measurements were conducted after the second compression molding. The RXR methodology provided a tunable rheological response, offering clear advantages in processing versatility and industrial optimization. FTIR confirmed the formation of new interchain C–S bonds, demonstrating effective bridging between HDPE main chains. WAXS and DSC revealed a slight reduction in crystallinity, whereas Thermogravimetric Analysis (TGA) indicated enhanced thermal stability in the early stages of decomposition. Mechanical tests showed a strong correlation between the crosslinking degree and crystallinity with both Young's modulus and impact strength, suggesting that higher structural organization improves stiffness and impact resistance.

Keywords-reactive extrusion; reversible crosslinking; TGA; microstructure; HDPE

I. INTRODUCTION

Crosslinking is a widely employed strategy for the chemical modification of polymer structures and is used to enhance the thermal, mechanical, and rheological properties of polymers [1-4]. HDPE stands out due to its exceptional chemical resistance, mechanical strength, and cost-effectiveness, making it widely used in water distribution networks [5]. However, the inherent thermoplastic nature of HDPE limits its structural stability at elevated temperatures and in demanding applications, while it also reduces its recyclability. These shortcomings have motivated extensive research into crosslinking methodologies for improving the thermal and mechanical performance of HDPE [6].

A variety of crosslinking techniques have been investigated, including peroxide-induced crosslinking [7, 8], Diels–Alder reactions [9, 10], silane crosslinking [11], and irradiation methods [9]. While these approaches successfully enhance material performance, they generally result in irreversible covalent networks, thereby restricting recyclability and sustainability [12, 13]. For example, conventional peroxide crosslinking relies on free-radical mechanisms to form permanent covalent bonds [14], making it a popular choice for automotive and structural applications [15]. Silane crosslinking, which involves hydrolysis and condensation reactions, is widely employed in piping and insulation, whereas irradiation crosslinking, which uses high-energy radiation, is particularly valued in medical device manufacturing because of its precision and reliability [16, 17]. Despite these advantages, such methods typically lead to permanent structural modifications that hinder recycling. In response, RXR strategies have emerged as a promising alternative, offering the ability to form dynamic or reversible bonds that enable the reconfiguration of the polymer network under external stimuli such as heat, mechanical stress, or chemical agents [12]. Of particular interest is the incorporation of sulfur-based reversible bonds within the HDPE matrix. This innovative approach not only preserves critical performance characteristics but also enables the repeated modification, repair, and recycling of the polymer. Research has highlighted its potential for applications in high-performance piping and flexible electronics, underscoring both its versatility and practical relevance.

The RXR method is a promising strategy for HDPE modification, aiming to enhance its thermal and mechanical properties while allowing control over its rheological behavior. This technique relies on the dynamic nature of disulfide (S–S) bonds, which can undergo reversible cleavage and reformation (disulfide exchange) at elevated temperatures [18]. The RXR approach offers a sustainable alternative to conventional crosslinking techniques. Its effectiveness has been demonstrated in isotactic polypropylene, traditionally considered a non-crosslinkable material [19]. Moreover, RXR has been utilized as a chemical tool to control both scission and crosslinking reactions, enabling the exfoliation of raw montmorillonite clay into nanocomposite structures [20]. Furthermore, this method has been successfully extended to other members of the polyolefin family, such as polybutene-1 [21] and Low-Density Polyethylene (LDPE) [22]. Building on this foundation, the present work applies the RXR technique to HDPE, one of the most widely used and industrially significant polyolefins.

II. EXPERIMENTAL

A. Materials

HDPE (HYA 600) with a density of 0.954 g/cm^3 and a Melt Flow Index ($MFI_{2.16}$) of 0.37 g/10 min was supplied by Exxon Mobil Chemical. The peroxide used, di(tert-butyl peroxy isopropyl) benzene (DTBPIB), commercially known as Perkadox 14-40 B-gr, was manufactured by Akzo Nobel Polymer Chemicals (Amersfoort, Netherlands). Tetramethyl Thiuram Disulfide (TMTDS) was provided by Rhodia, France. Sulfur was supplied by Wuxi Huasheng, China.

B. Processing

The RXR crosslinking of HDPE was carried out in two steps: initial mixing in a Brabender plastograph, followed by reactive extrusion and then compression molding to obtain isotropic samples for tensile and impact testing. Crosslinking was initiated by the rapid shearing of HDPE with peroxide, an activator, and the accelerator TMTDS, which modulated the peroxide activity to control the macroradical generation. The polyethylene was mixed with different ratios of Crosslinking Agents (CAs) in the plastograph, which allows real-time monitoring of torque and rheological behavior during processing in the melt phase. A total of 40 g of raw material was thoroughly mixed with CA at 170 °C and a rotation speed of 30 rpm for 30 min. Two different RXR modes were applied: the first, designated as Method 1, used only peroxide and accelerator, and the second, Method 2, included sulfur in addition to the previous components. Both methods were compared to a conventional crosslinking method (C). The specific ratios of each component are detailed in Table I and are given in parts per hundred resin (phr).

TABLE I. SAMPLE COMPOSITION

Sample/ composition	Peroxide (phr)	Sulfur (phr)	Accelerator (phr)	HDPE (phr)	Code
Virgin material	-	-	-	100	PE0
Conventional crosslinking method: C	0.8	-	-	100	PEXC
RXR crosslinking method	0.8	0.4	0.2	100	PEX1
	1.2	0.6	0.3	100	PEX2

CA = 1 part peroxide + ½ part sulfur + ¼ part accelerator

C. Characterization Techniques

DRA was carried out using an internal mixer (Brabender Plasti-Corder, Germany) to evaluate the compounding performance. Torque-time curves were recorded for each formulation during mixing. The compounded materials were then ground into granules and used to determine the MFI. MFI measurements were performed with a CONTROLAB melt flow rate apparatus in accordance with ASTM D1238, using two different loads of 2.16 kg and 5 kg at 230 °C for 10 min. The melt flow ratio was calculated as the ratio of MFI at 5 kg to that at 2.16 kg. The gel content of the crosslinked samples was determined according to ASTM D2765 (test Method A). Thin films prepared by compression molding were further characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) using a Perkin Elmer Spectrum spectrometer. The spectra were recorded at room temperature in the range of 4000-400 cm^{-1} with 32 scans. WAXS measurements were conducted using a Bruker D8 Advance X-ray diffractometer. The crystallinity and crystallite size of the samples were analyzed in the 2θ range of 5–50°. The thermal properties were analyzed using a Setaram Differential Scanning Calorimeter (DSC-141) by heating from 20 °C to 180 °C at a rate of 10 °C/min, holding at 180 °C for 5 min, cooling to 40 °C at 5 °C/min, and holding at 40 °C for 5 min. A second heating cycle was performed under the same conditions to eliminate the thermal history. TGA was performed on samples of approximately 7 mg, heated from 20 °C to 700 °C at a rate of 20 °C/min. The mechanical properties were evaluated using an Instron 3344 tensile testing machine with a crosshead speed of 50 mm/min. Impact strength tests were conducted according to ASTM D256–04 (Method A), using a Zwick/Roell IZOD pendulum impact tester with a 4 Joules capacity. All samples were die-cut according to ASTM D638–03 (Type V). The specimens for the mechanical tests were prepared by compression molding at 190 °C and 30 kN for 3 min using a Paul-Otto Weber press.

The PEX1 and PEX2 specimens were conditioned at 25 °C and 50 ± 5% relative humidity for 48 h prior testing. For each formulation, at least five specimens were tested. However, the PEXC specimens could not be reprocessed in the molten state for repeated measurements because of the formation of a non-reversible network after the first cycle in the Brabender mixer.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Rheological Properties

The rheological behavior of the raw and crosslinked HDPE is shown in Figure 1. The torque–time curves, gel content, and MFI results are shown in Figures 1(a-c), respectively.

The torque–time curves show an initial minimum at point A, indicating the transition of the material into a molten state. Then, as the crosslinking reaction begins, the torque increases, reaching a peak at B, which represents the maximum reactivity of the crosslinking process for both the RXR and conventional methods. A slight decrease follows due to partial network degradation, stabilizing into a plateau at point C. This trend can also be inferred from the peak torque height, which corresponds to the maximum torque recorded.

The gel content results reveal that higher gel fractions indicate stronger crosslinking. The conventional method (PEXC) exhibits the highest gel content when using 0.8 phr of peroxide. In comparison, the RXR-crosslinked materials (PEX1 and PEX2) show moderate gel levels despite PEX2 containing 1.2 phr peroxide, reflecting the reversible nature of the RXR process.

The MFI results obtained under 2.16 kg and 5 kg loads indicate higher viscosity as a result of enhanced crosslinking. This behavior is consistent with Poiseuille flow in capillary rheometry and drag flow observed during Brabender mixing. The drop in MFI after intense shearing confirms effective network formation, demonstrating the complementary value of MFI in evaluating newly developed HDPE structures. Moreover, the gel content correlates well with the torque measurements, highlighting the influence of crosslinking on melt viscosity.

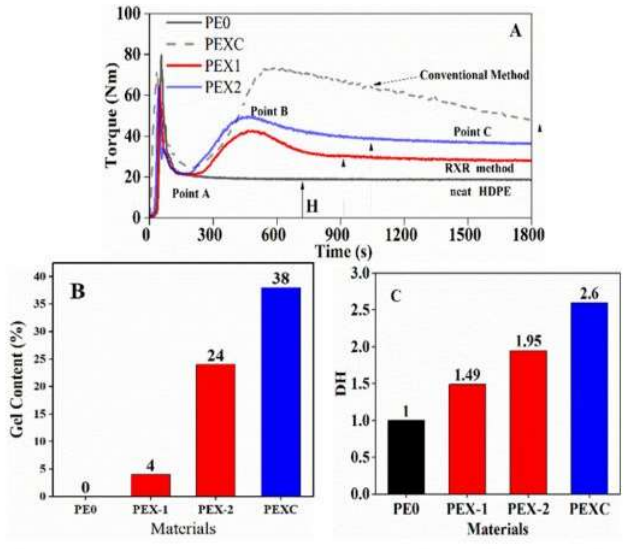


Fig. 1. Rheological behavior: (a) torque-time, (b) gel content, and (c) DH for raw HDPE and different crosslinked.

B. Structural Properties

As depicted in Figure 2(a), new peaks appear at 473 and 501 cm^{-1} in the PEX1 and PEX2 spectra, corresponding to the aryl–S–S–aryl and alkyl–S–S–alkyl bonds, respectively. In the RXR samples, PEX1 and PEX2, the coexistence of dual sulfur sources (pure sulfur and TMTDS), together with chain entanglements, facilitates the formation of both alkyl and aryl sulfur bridges. Given the smaller size of aryl groups compared to alkyl groups, aryl radicals are more likely to participate in the formation of interchain –S–S– linkages in HDPE.

A new peak at 875 cm^{-1} is observed for PEX1 and PEX2, whereas it is absent for PEXC. This peak is attributed to the formation of new interchain S–OR bonds, which likely arise from the reaction between the oxyradicals generated by the DTBPIB peroxide and the available sulfur sources. The C=S stretching band, observed at 1110 cm^{-1}, appears in both PEX1 and PEX2. Furthermore, a peak at 1155 cm^{-1}, assigned to C–N stretching, was detected in the crosslinked materials. However, both C=S and C–N bonds are characteristic of the dithiocarbamyl group. These groups may form when grafted onto lateral polymer chains or between distant chains that fail to establish disulfide (–S–S–) or carbon–carbon (C–C) bonds.

The FTIR spectrum of raw HDPE, presented in Figure 2(b), displays two peaks at 990 and 910 cm^{-1}, corresponding to terminal vinyl groups. At higher crosslinking levels, a slight increase in the intensity of the peak at 965 cm^{-1} is observed, which corresponds to trans-unsaturation (RCH=CHR) along the HDPE backbone.

The oxidative degradation of the samples was evaluated by monitoring the changes in the carbonyl absorption band (1770–1690 cm^{-1}), as illustrated in Figure 2(c). The carbonyl functional groups include ketones (1718 cm^{-1}) and esters (1740 cm^{-1}), which serve as indicators of oxidative degradation and provide insights into the extent of chemical modification within the HDPE matrix.

The Carbonyl Index (*CI*) and degree of branching are quantitative measures of the carbonyl band intensity, typically calculated as the ratio of the area under the carbonyl peak to that of a reference peak. In this study, *CI* was determined as the ratio between the area of the carbonyl peak (A_{1720}) and that of the reference peak (A_{1465}), as expressed in:

$$CI = \frac{A_{peak}}{A_{ref}} \quad (1)$$

The *CI* values of all samples, plotted as a function of the crosslinking agent content (Figure 2(c)), reveal a pronounced increase for PEXC, indicating a higher susceptibility to oxidative degradation. In contrast, PEX1 and PEX2 exhibit improved resistance to oxidation. Both the CI and degree of branching increased significantly in the case of conventional crosslinking, thus confirming the lower oxidative stability of this material. These findings highlight the advantages of the RXR approach, in which RXR not only ensures structural integrity but also enhances resistance to degradation compared to the conventional method. The improvements ranged from 35% to 61%.

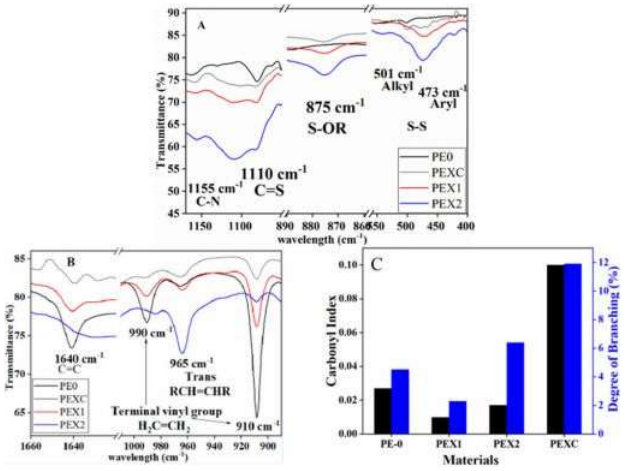


Fig. 2. (a) FTIR spectra of neat HDPE, PEXC, and RXR materials, (b) FTIR spectra of all materials, (c) CI with a degree of branching of PE0, PEXC, PEX1, and PEX2.

The WAXS results for the different crosslinked materials are presented in Figure 3. The crystallite size (L_c) of all materials was calculated using the Debye-Scherrer equation:

$$L_C = \frac{k.\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (2)$$

where L_c is the average crystallite size, k is a constant (0.9 for polymers), λ is the X-ray wavelength (1.54 Å), β is the Full Width at Half Maximum (FWHM) of the diffraction peak intensity, and θ is Bragg's angle in radians [21].The degree of crystallinity was determined from the diffraction patterns, which exhibited the characteristic Miller index plane peaks (hkl) at (110) and (200). These peaks are specific to the orthorhombic crystal structure of polyethylene [21].

PEX1 and PEX2 exhibit lower degrees of crystallinity compared with neat HDPE. This indicates an increase in the free volume within the crosslinked polymer chains, disrupting the nucleation and growth rates of crystallization. Consequently, the formation of a 3D network leads to the rearrangement of crystallites, although the crystalline structure remains unchanged.

The conventional crosslinking method resulted in a significant reduction in the crystallite size compared to those of PEX1 and PEX2. This can be attributed to the nature of the crosslinks formed. In the RXR method, the presence of weaker bonds, such as S-S, S-OR, and C-N, allows for greater flexibility in the network compared to the strong C-C bonds formed in the PEXC. It should be noted that the FTIR results and the chemical mechanism observed in the current work are consistent with those reported for LDPE in [22]. However, in the conventional method, the saturation of tertiary carbons with C–C bonds generates rigid bridges that hinder chain reorganization and redistribution during crystallization, leading to lattice distortion.

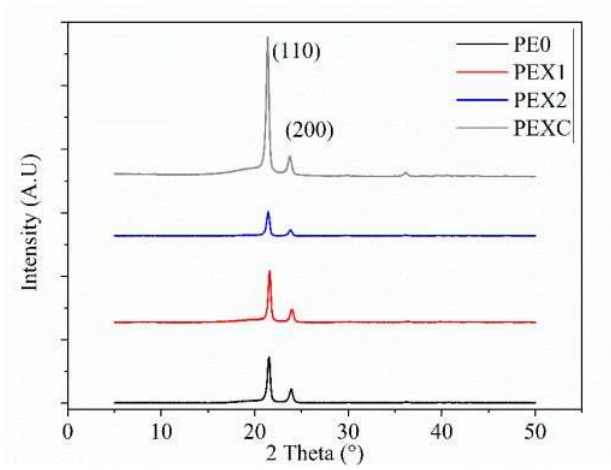


Fig. 3. X-Ray results for all materials.

C. Thermal Stability

The melting temperature depression was estimated using the Gibbs–Thomson equation:

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2.\sigma_e}{\Delta H_f \cdot L_C}\right) \quad (3)$$

where T_m^0 is the equilibrium melting temperature of an infinitely large crystal, σ_e is the surface free energy of the folding surface, ΔH_f is the enthalpy of fusion, and L_c is the crystallite thickness of the polymer crystal.

The degree of crystallinity (χ_C) was calculated using (4). The theoretical equilibrium melting temperature (T_m^0 = 414.6 K) and the melting enthalpy value for 100% crystalline HDPE (ΔH_m^0 = 293 Jg^{-1}) were used as reference values:

$$\chi_C = \frac{\Delta H_m(T_m)}{\Delta H_m^0(T_m^0)} \times 100\% \quad (4)$$

The crystallite thickness (L_C) was calculated as a function of crystallinity (χ_C) using the Gibbs-Thomson equation:

$$L_C = \frac{2\sigma_e T_m}{\Delta H_m^0(T_m^0 - T_m)} \quad (5)$$

where σ_e = 0.09 Jm^{-2} for polyethylene [7].

The enthalpy values of the RXR materials showed a slight decrease, consistent with the trend observed for crystallinity according to both DSC and WAXS measurements (Table II). The crystallinity rate of all materials was determined from the second heating cycle. PEXC exhibited the lowest crystallinity value. This confirms that the RXR method achieves good reversibility of crosslinking.

A slight decrease in the melting temperature (T_m) was observed, whereas the crystallization temperature (T_c) remained relatively constant. Overall, negligible variations were found between the T_m and T_c values of the reversible RXR systems and those of the uncrosslinked HDPE (PE0), indicating that the reversible network formation did not significantly alter the crystalline morphology of the material.

The crystallinity values calculated using DSC were consistent with those obtained from XRD measurements. All results are summarized in Table II.

TABLE II. THE THERMAL BEHAVIOR AND CRYSTALLINITY OF THE RAW AND CROSSLINKED MATERIALS

Thermal behavior			Crystallinity (%)		Crystallite size L_c (nm)	
Sample	**T_m (°C)**	**T_c (°C)**	**DSC**	**WAXS**	**DSC**	**WAXS**
PE0	133	114	61	65	27	21
PEXC	128	112	46	55	16	20
PEX1	131	116	62	62	22	21
PEX2	130	116	62	60	19	21

Figure 4 shows the TGA and DTG curves of virgin and crosslinked HDPE. A small initial mass loss is observed at approximately 275 °C, attributed to the decomposition of the TMTDS accelerator. The weight loss is more pronounced in PEX1 and PEX2, mainly due to volatile by-products generated from peroxide decomposition. As depicted in Figure 4(b), the DTG curves of PEX1 and PEX2 exhibit improved thermal stability compared with the conventional method, indicating that the degradation rate is considerably reduced compared with PE0 and PEXC.

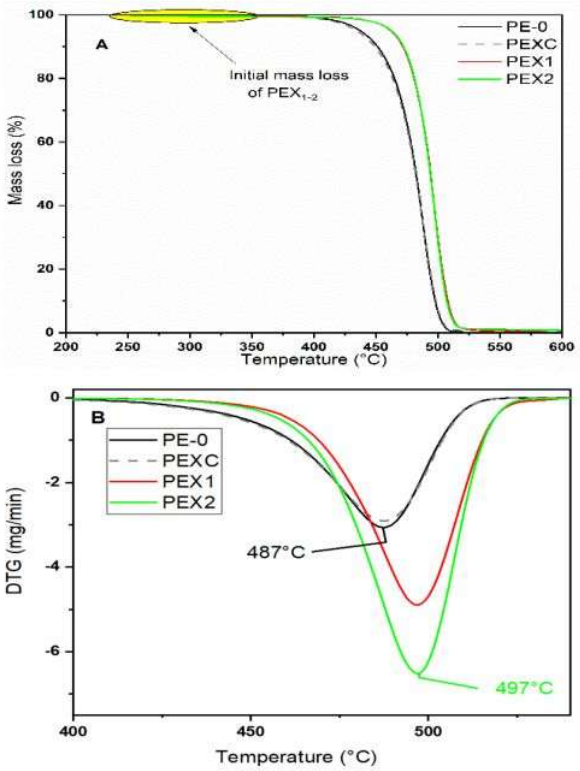


Fig. 4. Thermograms of raw and crosslinked materials: (a) TGA mass loss curves, (b) DTG thermograms.

D. Mechanical Properties

Figures 5(a) and 5(b) show the impact strength and the stiffness (modulus and tensile strength), respectively. The samples prepared using the RXR method exhibited higher stiffness than PE0. This increase in stiffness is accompanied by a reduction in elongation at break, which is a natural consequence of crosslinking. However, the elongation values remained acceptable, exceeding 200%, which is considered high [23]. The impact strength of all tested samples reveals that the RXR method yielded significantly higher impact strength values. This enhancement is attributed to the unique inter-chain clusters formed during crosslinking. In the RXR method, the crosslinking bridges are predominantly sulfur-based, which contributes to the improved mechanical performance. However, owing to the irreversible nature of PEXC, the specimen preparation for mechanical characterization was not feasible, preventing a direct comparison in this study.

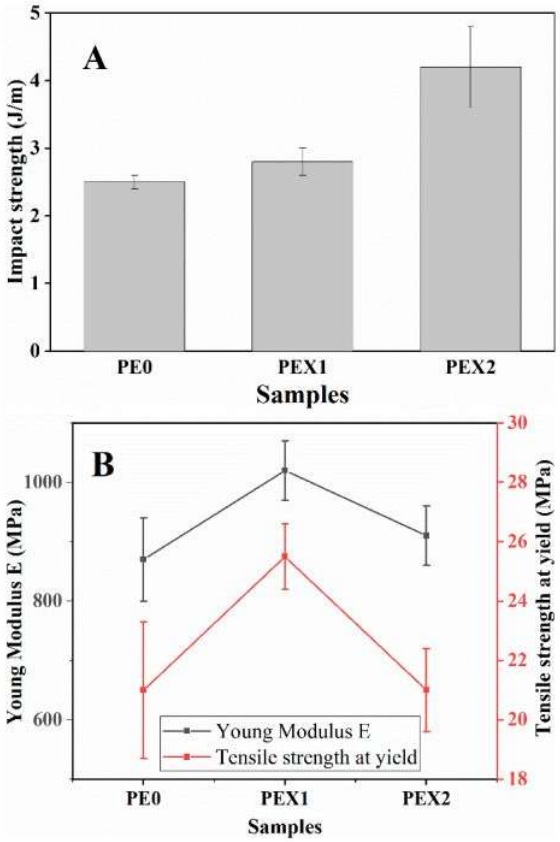


Fig. 5. Mechanical properties of all materials. (a) Impact strength results, and (b) modulus and tensile strength of PE0 and crosslinked materials.

IV. CONCLUSIONS

The results obtained in this study demonstrate that the Reversible Crosslinking (RXR) process successfully induces crosslinking reactions in High-Density Polyethylene (HDPE), while preserving its crystalline morphology and thermal characteristics. The Rheological analysis confirmed the presence of dynamic sulfur-based bonds capable of reversible exchange, leading to a flexible and reprocessable three-dimensional network. Wide-angle X-ray Scattering (WAXS) showed that RXR treatment did not significantly alter the crystallinity, and Differential Scanning Calorimetry (DSC) confirmed that the melting and crystallization behaviors remained similar to those of neat HDPE. Furthermore, the improved thermal stability of PEX1 and PEX2 compared to that of PEXC highlights the stabilizing effect of the dynamically crosslinked structure. Overall, these findings confirm that the RXR approach provides an efficient route for producing crosslinked polyethylene materials that combine reversibility, processability, and enhanced thermal resistance. It should be noted that, for the first time, a simple reactive extrusion process generates a reversible crosslinked network within HDPE, effectively bridging the gap between permanently crosslinked and recyclable thermoplastics. In line with our previous studies, the RXR, method shows great potential for industrial applications where both recyclability and sustainability are required.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge the support provided by Unité de Recherche des Matériaux Emergents de Setif (URMES), and Laboratoire des Matériaux Polymériques Multiphasiques (LMPMP), Faculty of Engineering, Ferhat Abbas University of Setif-1, Sétif 19000, Algeria.

REFERENCES

[1] H. Ahmad, E. Rostami-Tapeh-Esmaeil, and D. Rodrigue, "The effect of chemical crosslinking on the properties of Rotomolded high density polyethylene," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 141, no. 1, 2024, Art. no. e54744, https://doi.org/10.1002/app.54744.

[2] K. J. Kim and B. K. Kim, "Crosslinking of HDPE during reactive extrusion: Rheology, thermal, and mechanical properties," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 48, no. 6, pp. 981–986, 1993, https://doi.org/10.1002/app.1993.070480605.

[3] L. H. U. Andersson, B. Gustafsson, and T. Hjertberg, "Crosslinking of bimodal polyethylene," *Polymer*, vol. 45, no. 8, pp. 2577–2585, Apr. 2004, https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.01.073.

[4] Y. Ren *et al.*, "Structures and impact strength variation of chemically crosslinked high-density polyethylene: effect of crosslinking density," *RSC Advances*, vol. 11, no. 12, pp. 6791–6797, Feb. 2021, https://doi.org/10.1039/D0RA10365A.

[5] A. S. Alghamdi, "Synthesis and Mechanical Characterization of High Density Polyethylene/Graphene Nanocomposites," *Engineering, Technology & Applied Science Research*, vol. 8, no. 2, pp. 2814–2817, Apr. 2018, https://doi.org/10.48084/etasr.1961.

[6] M. C. Montoya-Ospina, H. Verhoogt, M. Ordner, X. Tan, and T. A. Osswald, "Effect of cross-linking on the mechanical properties, degree of crystallinity and thermal stability of polyethylene vitrimers," *Polymer Engineering & Science*, vol. 62, no. 12, pp. 4203–4213, 2022, https://doi.org/10.1002/pen.26178.

[7] H. A. Khonakdar, J. Morshedian, U. Wagenknecht, and S. H. Jafari, "An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene," *Polymer*, vol. 44, no. 15, pp. 4301–4309, July 2003, https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00363-X.

[8] H. Wu, M. Liang, and C. Lu, "Non-isothermal crystallization kinetics of peroxide-crosslinked polyethylene: Effect of solid state mechanochemical milling," *Thermochimica Acta*, vol. 545, pp. 148–156, Oct. 2012, https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.07.008.

[9] M. Nikolova and M. Mateev, "Influence of fillers on the deformation behaviour of crosslinked HDPE: Part II—Radiation crosslinking,"

Polymer Degradation and Stability, vol. 31, no. 2, pp. 203–210, Jan. 1991, https://doi.org/10.1016/0141-3910(91)90075-3.

[10] S. Magana, A. Zerroukhi, C. Jegat, and N. Mignard, "Thermally reversible crosslinked polyethylene using Diels–Alder reaction in molten state," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 70, no. 7, pp. 442–448, July 2010, https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.04.007.

[11] K. Sirisinha, M. Boonkongkaew, and S. Kositchaiyong, "The effect of silane carriers on silane grafting of high-density polyethylene and properties of crosslinked products," *Polymer Testing*, vol. 29, no. 8, pp. 958–965, Dec. 2010, https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2010.08.004.

[12] W. Lv, Y. El-Hebshi, B. Li, Y. Xia, R. Xu, and X. Chen, "Investigation of thermo-reversibility of polymer crosslinked by reversible covalent bonds through torque measurement," *Polymer Testing*, vol. 32, no. 2, pp. 353–358, Apr. 2013, https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.11.017.

[13] M. Selvin, S. Shah, H. J. Maria, S. Thomas, R. Tuladhar, and M. Jacob, "Review on Recycling of Cross-Linked Polyethylene," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 63, no. 3, pp. 1200–1214, Jan. 2024, https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c02580.

[14] S. Liu, R. Zhang, C. Fu, T. Zheng, and P. Xue, "Changes in Heat Resistance and Mechanical Properties of Peroxide Cross-Linking HDPE: Effects of Compounding Cross-Linkers," *Polymers*, vol. 17, no. 4, Jan. 2025, Art. no. 535, https://doi.org/10.3390/polym17040535.

[15] L. Di *et al.*, "Influence of Crosslink Density on Electrical Performance and Rheological Properties of Crosslinked Polyethylene," *Polymers*, vol. 16, no. 5, Jan. 2024, Art. no. 676, https://doi.org/10.3390/polym16050676.

[16] J. K. Mishra, Y.-W. Chang, B. C. Lee, and S. H. Ryu, "Mechanical properties and heat shrinkability of electron beam crosslinked polyethylene–octene copolymer," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 77, no. 5, pp. 675–679, May 2008, https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2007.12.004.

[17] A. Martínez-Romo, R. González-Mota, J. J. Soto-Bernal, and I. Rosales-Candelas, "Investigating the Degradability of HDPE, LDPE, PE-BIO, and PE-OXO Films under UV-B Radiation," *Journal of Spectroscopy*, vol. 2015, 2015, Art. no. 586514, https://doi.org/10.1155/2015/586514.

[18] C. Charalambous, M. Danikas, Y. Yin, N. Vordos, J. W. Nolan, and A. Mitropoulos, "Study of the Behavior of Water Droplets Under the Influence of a Uniform Electric Field on Conventional Polyethylene and on Crosslinked Polyethylene (XLPE) with MgO Nanoparticles Samples," *Engineering, Technology & Applied Science Research*, vol. 7, no. 1, pp. 1323–1328, Feb. 2017, https://doi.org/10.48084/etasr.813.

[19] S. Bouhelal, M. E. Cagiao, D. Benachour, and F. J. B. Calleja, "Structure modification of isotactic polypropylene through chemical crosslinking: Toughening mechanism," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 103, no. 5, pp. 2968–2976, 2007, https://doi.org/10.1002/app.25406.

[20] P. D. Dharmaratne, G. H. Galabada, S. N. Malkanthi, and R. U. Halwatura, "Waste Polyethylene Reinforced with Coconut Fibers for Sustainable Construction: A Mechanical and Physical Property Evaluation Study," *Engineering, Technology & Applied Science Research*, vol. 15, no. 5, pp. 28136–28143, Oct. 2025, https://doi.org/10.48084/etasr.12512.

[21] E. Tarani, I. Arvanitidis, D. Christofilos, D. N. Bikiaris, K. Chrissafis, and G. Vourlias, "Calculation of the degree of crystallinity of HDPE/GNPs nanocomposites by using various experimental techniques: a comparative study," *Journal of Materials Science*, vol. 58, no. 4, pp. 1621–1639, Jan. 2023, https://doi.org/10.1007/s10853-022-08125-4.

[22] H. Saci, S. Bouhelal, B. Bouzarafa, D. López, and M. Fernández-García, "Reversible crosslinked low density polyethylenes: structure and thermal properties," *Journal of Polymer Research*, vol. 23, no. 4, Mar. 2016, Art. no. 68, https://doi.org/10.1007/s10965-016-0965-x.

[23] M. Bengtsson, P. Gatenholm, and K. Oksman, "The effect of crosslinking on the properties of polyethylene/wood flour composites," *Composites Science and Technology*, vol. 65, no. 10, pp. 1468–1479, Aug. 2005, https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.12.050.