



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Amar Thelidji- Laghouat

FACULTE : TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par : -Hamri khaoula

-Chegrani Halima

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Génie des Procédés

OPTION : Génie des Procédés des Matériaux

Thème

**Analyse par ajustement de courbe et par
déconvolution du spectre IR de films en polyéthylène
vieilli naturellement**

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
Dr. Djedid Mabrouk	MCA	Président
Dr. Taouti Mohamed Bachir	MCB	Examineur
Pr. Chabira Salem Fouad	Professeur	Rapporteur

Promotion : Juillet 2022



Dédicace

A mon très cher père, Abdelkader. Je te dois ce que je suis aujourd'hui et ce que je serai demain. Que Dieu le tout puissant te préserve, t'accorde santé, bonheur, qui étude de l'esprit et te protège de tout mal.

A ma très chère mère Messaouda Sleia pour ton soutien. Tes conseils ont toujours guidé mes pas vers ce jour mémorable, Je vous dédie aujourd'hui ma réussite. Puisse le tout puissant te donner santé, bonheur et longue vie afin que je puisse te combler à mon tour.

Je dédie mes salutations pleines et sincères à mon amie, sœur et camarade FERDAOUS TOUAT qui a été toujours mon plus grand soutien tout au long de mes années universitaire. Que Dieu réalise tous nos objectifs et ambitions.

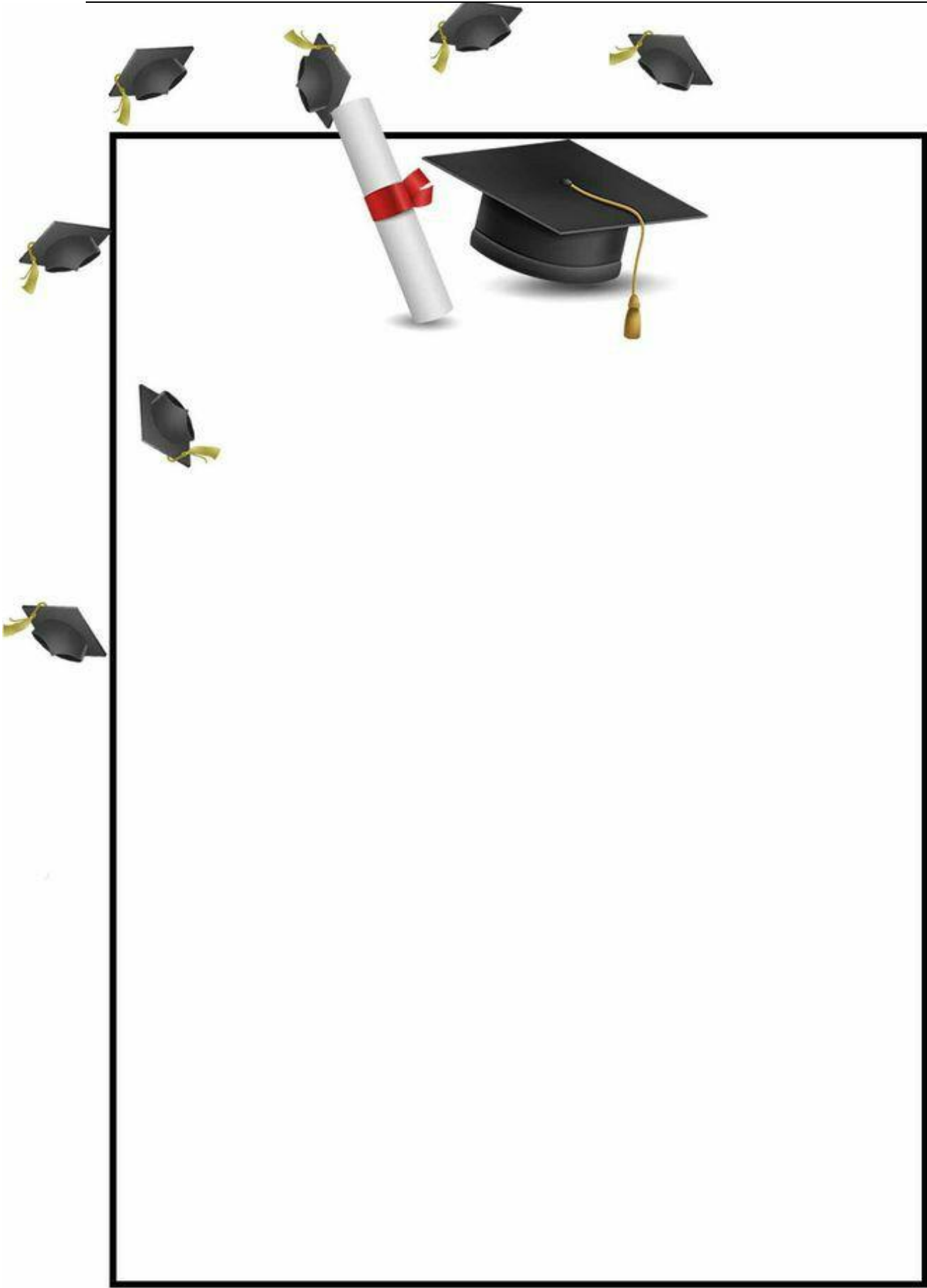
A ma chère sœur : DALAL merci pour toute ta confiance et tes encouragements envers moi.

A mes chères frères: Mohamed et Khalil.

A mes tantes : Kheira, kalthoum et naima

A tous mes amis et mes collègues : Fadoua, Fatima, Nadjet, Soulef, Batoul, Amaria, Imane et omhani.

Khaoula Hamri



Remerciement

Avant tout,

Nous tenons à remercier Dieu pour tout le courage et la force qui nous a donné pour faire ce travail.

Nous remercions notre encadreur Mr. Salem Fouad Chabira de son encadrement, sa disponibilité, sa compétence, son dévouement et de ses conseils judicieux qui m'ont amené à réaliser ce travail, les orientations et l'aide qu'il nous a accordés pour mener ce travail à terme.

Nos remerciements sont destinés également à tous nos enseignants et tous les employeurs du département génies des procédés.

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué à la réussite de ce projet de près ou de.

SOMMAIRE

Introduction générale01

Chapitre 1 : Partie expérimentale

II.1. Film et Exposition03

II.2. Spectroscopie IR04

II.3. Traitement Mathématique05

II.3.1. Correction de la ligne de base06

Chapitre 2 : Résultats et discussion

III.1. Le vieillissement14

III.2. Vieillissement climatique16

III.3. Influence du vieillissement sur les carbonyles ($1800-1700\text{ cm}^{-1}$)19

III.4. Evolution de la région des insaturations ($865-945\text{ cm}^{-1}$)21

Liste des abréviations

Symboles latins :

A : Absorbance

FTIR : Fourier-transform infrared spectroscopy

I_0 : Intensité de la lumière incidente

I' : Intensité de la lumière transmise

IA : Intensité Absorbance

IR: Infrarouge

OD: Optical density

PE: polyéthylène

PEBD : polyéthylène basse densité

R^2 : Coefficient de détermination

SSE: Sum of squares errors

SSR: Sum of squares regression

SST: Sum of squares total

UV: Ultraviolet

Symboles grecs:

ϵ : Coefficient d'extinction

χ^2 : Chi-carré

Liste des figures

Chapitre 1 : Partie expérimentale

Les figures	Page
Fig.1 : Ligne de production de film en PEBD; sortie du plastique de la filière suivi du gonflage de la bulle.	03
Fig.2: Support d'exposition des films	04
Fig.3 : Recherche de la ligne de base à l'aide de l'algorithme de Savitzky Golay afin d'effectuer une soustraction.	06
Fig. 4 : Recherche de la ligne de base à l'aide 8 points	07
Fig.5 : Courbe après la soustraction de la ligne de base.	07
Fig.6 : Courbe après sélection des différents pics ou épaulement susceptible d'être des fonctions existante.	08
Fig.7 : Courbe avec ses maximums avant itération.	09
Fig.8 : Courbe après convergence	09
Fig.9 : Modèle mathématique correspondant à l'enveloppe de la courbe.	10

Chapitre 2 : Résultats et discussion

Les figures	Page
Fig.10 : Processus de coupures de chaînes macromoléculaires.	15
Fig.11 : Processus de réticulation dans les polymères.	15
Fig.12 : Spectre infrarouge du film de PE pour trois états de vieillissement en mode transmittance.	17
Fig.13 : Spectre infrarouge du film de PE pour trois états de vieillissement en mode absorbance.	17
Fig.14 : Représentation de la bande d'absorption des carbonyles en mode absorbance, pour tous les états de vieillissement.	19
Fig.15 : Absorbance de l'acide carboxylique (1712 cm^{-1}) en fonction de la durée d'exposition.	20
Fig.16 : Variation de la région du spectre infrarouge correspondant aux vinyles et vinylidènes.	21
Fig.17 : Variation de la région du spectre infrarouge correspondant aux vinyles et vinylidènes après correction de la ligne de base.	22
Fig.18 : Variation des groupements vinyles (888 cm^{-1}) et des vinylidènes (908 cm^{-1}) en fonction du temps de vieillissement.	23

Fig.19: Formation des groupements vinyles via la réaction de coupure de chaîne NII.	<u>24</u>
Fig.20: Réaction de réticulation entre un vinylidène et un radical alkyle.	<u>24</u>
Fig. 21 : Ajustement de la bande d'absorption des insaturations avant exposition avec la mise en évidence de sous-pics, 1 ^{er} méthode.	<u>25</u>
Fig. 22 : Ajustement de la bande d'absorption des insaturations après 5 mois exposition avec la mise en évidence de sous-pics 1 ^{er} méthode.	<u>25</u>
Fig. 23 : Ajustement de la bande d'absorption des insaturations après 10 mois exposition avec la mise en évidence de sous-pics 1 ^{er} méthode.	<u>26</u>
Fig. 24 : Ajustement de la bande d'absorption des insaturations avant exposition avec la mise en évidence de sous-pics selon la deuxième méthode.	<u>27</u>
Fig.25 : Fonction trans-vinylènes	<u>27</u>
Fig.26 : Fonction carbonate (870 cm^{-1})	<u>28</u>

Liste des tableaux

Chapitre 2 : Résultats et discussion

Le tableau	Page
Tableau 1: Principales bandes du spectre IR du PE non vieilli (A0)	18
Tableau 2: les espèces carbonyles identifiées dans une étude précédentes par la quatrième dérivée et réalisé pour les différentes étapes du protocole de vieillissement.	18

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Le vieillissement des matériaux plastiques reste une problématique qui se pose avec acuité. En effet, tant d'un point de vue de leurs obsolescences que de leurs impacts sur l'environnement les matériaux plastiques sont l'une des principales causes de la pollution de notre environnement. Il est donc impératif tant pour le producteur que pour l'utilisateur de comprendre les raisons du vieillissement de ces matériaux. Ainsi, il deviendra possible de soit prévenir une détérioration précoce de ce types de matériau et donc de prolonger leur durée de vie et donc de diminuer le taux de rejet, soit d'accélééré le processus de vieillissement grâce à des activateurs incorporés permettant une disparition quasi-total du produits à l'issu de la validité de son temps d'utilisation réduisant ainsi les risques de pollution solide. Pour ce faire une étude du vieillissement de films en polyéthylène basse densité (PEBD) exposé dans les installations de l'université Ammar Télidji de Laghouat (région sub-saharienne), connu pour avoir un climat agressif surtout en termes d'ensoleillement, est préconisée. Des prélèvements réguliers d'échantillons sur lesquels des analyses physico-chimiques entre autre la spectroscopie IR a été réaliser et permettent de mettre en évidence l'évolution de la microstructure du matériau responsable de l'effondrement de ses propriétés.

Dans ce travail nous procédons à l'analyse par spectroscopie infrarouge sur des films destinés à la sericulture et exposé au vieillissement naturel.

En zone subsaharienne les films pour couverture de serre agricole sont l'objet d'une détérioration rapide de leurs propriétés optiques, physiques et surtout mécaniques. En effet une exposition prolongé au rayonnement solaire et au vent de sable se solde par une détérioration des films qui deviennent cassant et se déchire jusqu'à ne plus pouvoir couvrir la serre. Les études menées dans ce domaine d'investigation ont révélé que l'oxygène environnant réagit avec le matériau conduisant à une oxydation rapide de la surface des films [1]. Cette oxydation s'accompagne par des réactions de coupures de chaines et de réticulations. Si ces dernières ont tendances à améliorer les propriétés à la rupture des films les réactions de coupures de chaines au contraire auront tendance à les détériorer. En effet, les études menées dans ce domaine ont montré que les réticulations retardent la chute des propriétés à la rupture tandis que les scissions de chaîne conduisent plutôt à une perte rapide de ces propriétés jusqu'à un niveau indésirable rendant ainsi les films inutilisables [2]. L'étude de la photo-oxydation des films en polyéthylène est une tâche très complexe et ardue mais elle

est à même d'expliquer les mécanismes réactionnels mise en jeux lors d'une exposition prolongée aux radiations UV solaire. Il devient alors possible de voir quand les réactions de réticulations prennent place et comment. De même pour les réactions de coupures de chaînes qui jouent un rôle prépondérant dans le processus de fragilisation du matériau. Dans notre étude nous allons tenter de comprendre les mécanismes réactionnels qui ont lieu lors d'une exposition aux rayonnements solaire de film exposés selon un protocole de vieillissement bien établi. Une analyse par spectroscopie infrarouge nous permettra d'identifier l'évolution, la formation ou la disparition d'espèces chimiques présentes dans un film de polyéthylène. Cependant il est important de savoir que les pics d'absorptions délivrés par le spectrophotomètre IR ne dévoilent pas tous les sous pics présents dans les bandes larges des carbonyles ainsi que ceux probable de la région des instauration telles que les vinyles et les vinylidènes. Aussi, pour y pallier la déconvolution de signal permet de mettre en évidence les sous pics constituant la large bande d'absorption des espèces carbonyles ou celle des instauration. Le logiciel mathématique "Origine Pro" et tout à fait indiqué pour ce type d'investigation.

Chapitre I: Partie expérimentale

II. Méthodes expérimentales

II.1. Film et Exposition

Le polyéthylène basse densité utilisé dans ce travail est produit par la société ENIP de Skikda (Algérie), sous le nom commercial B24/2. Ce polymère est un produit pur exempt d'agent de stabilisation. La production des films à l'aide de polyéthylène basse densité est réalisée à Sétif par la société Sofiplast. Le matériau est extrudé sous son état fondu à une température de 175 °C et il est gonflé à la sortie de l'extrudeuse, grâce à un processus continue de fabrication, qui permet de former une bulle de plastique ayant un diamètre de 4,4m et une épaisseur de paroi de 180 μm sous une vitesse de tirage de 15cm/s.



Fig.1 : Ligne de production de film en PEBD; sortie du plastique de la filière suivi du gonflage de la bulle.

Des morceaux de films découpés dans le film original sont placés sur un support inclinés de 45° et orienté vers le sud (fig.2) conformément à la norme NF T51-165. L'exposition des films est réalisée à Laghouat, Algérie (38° 48' N) de juillet à mai. Des prélèvements réguliers (mensuels) sont réalisés durant toute la durée du protocole de vieillissement à une distance suffisamment loin des points de contacts avec les fenêtres du support. Cette précaution est prise parce qu'au point de contact des films avec les fenêtres qui maintiennent les films en Sandwich une surchauffe du matériau est possible. En effet dans des études réalisées par

D'autres que nous il a été démontré qu'en zone tempérée la température du film peu atteindre 48° C alors qu'au niveau du point de contact cette dernière peu monté jusqu'à 70° C [2, 3, 4,5].



Fig.2: Support d'exposition des films.

II.2. Spectroscopie IR

L'analyse infrarouge a été réalisée avec un appareil FTIR (Spectrum Two, maintenu par Perkin Elmer) relié à un micro-ordinateur. Les données sont enregistrés instantanément pendant l'analyse et sont traité à l'aide du logiciel Perkin Elmer Spectrum (version n. 10.03.07.0112) fournit par le constructeur. Les spectres infrarouges sont dans un premier temps représenté en mode transmittance, le domaine de nombre d'onde balayé s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} (ce qui correspond à des longueurs d'ondes variant de 2,5 à 25 μm). La résolution spectrale est de 4 cm^{-1} et pour chaque spectre.

technique ne nécessite ni solvants ni préparation spéciale. L'analyse est réalisée directement

sur un film à l'état solide.

Pour pouvoir traité les spectres à l'aide d'un autre logiciel permettant la dé convolution les spectres sont traité afin de les représenter en mode absorbance. Pour ce faire les valeurs du spectre en transmission sont recalculées à l'aide de la relation suivante [6,7]:

L'absorbance ou la densité Optique (OD) se calcul comme suite :

$$\text{OD ou A} = \log (I_0 / I')$$

Où I_0 et I' sont les intensités respectives des faisceaux incident et transmis

$$T = I' / I_0 \text{ et } T (\%) = (I' / I_0) \cdot 100$$

$$100/T(\%) = I_0/I' \text{ aussi } A = \log (100/T(\%)) = \log 100 - \log T(\%)$$

$$\text{Donc } A = 2 - \log T(\%)$$

Où

{	A : Absorbance
{	I_0 : intensité de la lumière incidente
{	I' : intensité de la lumière transmise (I' toujours inférieure à I_0)

II.3. Traitement Mathématique

Afin de traité les signaux de nos spectres infrarouges, le logiciel Origine Pro (version 9.0) a été utilisé.

L'ajustement de courbe est une technique d'analyse, d'une courbe expérimentale, qui permet de construire une courbe à partir de fonctions mathématiques et d'ajuster les paramètres de ces fonctions pour se rapprocher de la courbe mesurée.

Pour la dé convolution par ajustement de courbe, on cherche à décomposer la zone du spectre considéré en une somme de sous pics individuels (gaussiennes) avec la meilleure qualité d'ajustement.

Le profil gaussien et la soustraction de la ligne de base des spectres ont été utilisés comme stratégie de dé convolution. Le profil gaussien permet un meilleur ajustement des courbes [8]. La qualité de l'ajustement de courbe est vérifiée à l'aide du coefficient de détermination R^2 qui doit être supérieur à 0,9998 pour la bande d'absorption de chaque échantillon. La somme résiduelle des carrés est vérifiée via le Chi-carré X^2 qui doit être inférieur à 10^{-5} . Pour la détermination des pics d'absorptions cachés où se chevauchant les dérivées de premier ordre et de second ordre se sont avérées efficace. Les dérivées de deuxième et de quatrième ordre des spectres IR dérivés sont obtenues en utilisant l'algorithme Savitzky Golay qui consiste

en un lissage de courbe avec 9 points. Ce travail à l'aide de la dérivée du quatrième ordre est à envisager dans un travail ultérieur pour vérifier la pertinence des résultats. En effet le signe de la dérivée à l'endroit de l'absorption est révélateur de la possibilité de l'existence ou non d'un produit. Dans notre cas nous nous sommes contentés d'une vérification visuelle de l'ajustement des courbes ainsi que des dérivations du second ordre pour identifier l'existence potentielle de sous-absorbances de produits d'oxydation [9].

Les épaulements des spectres infrarouges montrant un signal négatif après une dérivation du second ordre puis un signal positive avec une dérivation de quatrième ordre sont considérer correspondre à l'absorbance d'un produit d'oxydation. Les concentrations de composés carbonylés peuvent être calculées à partir de l'intensité de la surface du pic d'absorbance IA et leurs coefficients d'extinction molaire ϵ ($\text{l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Pour effectuer ces calculs, les coefficients d'extinction suivants peuvent-être utilisés: $\epsilon_{\text{acide}} = 680$, $\epsilon_{\text{cétone}} = 300$, $\epsilon_{\text{aldéhyde}} = 155$ et $\epsilon_{\text{ester}} = 450$ [8]. Aussi ce travail pourra être réalisé par d'autres que nous.

II.3.1. Correction de la ligne de base

Il va de soi que pour représenter les pics d'absorptions des carbonyles de manière à les rendre comparatifs nous avons procédé à plusieurs traitements. Le premier consiste en la correction de la ligne de base tel que représenté en fig.3 et 4.

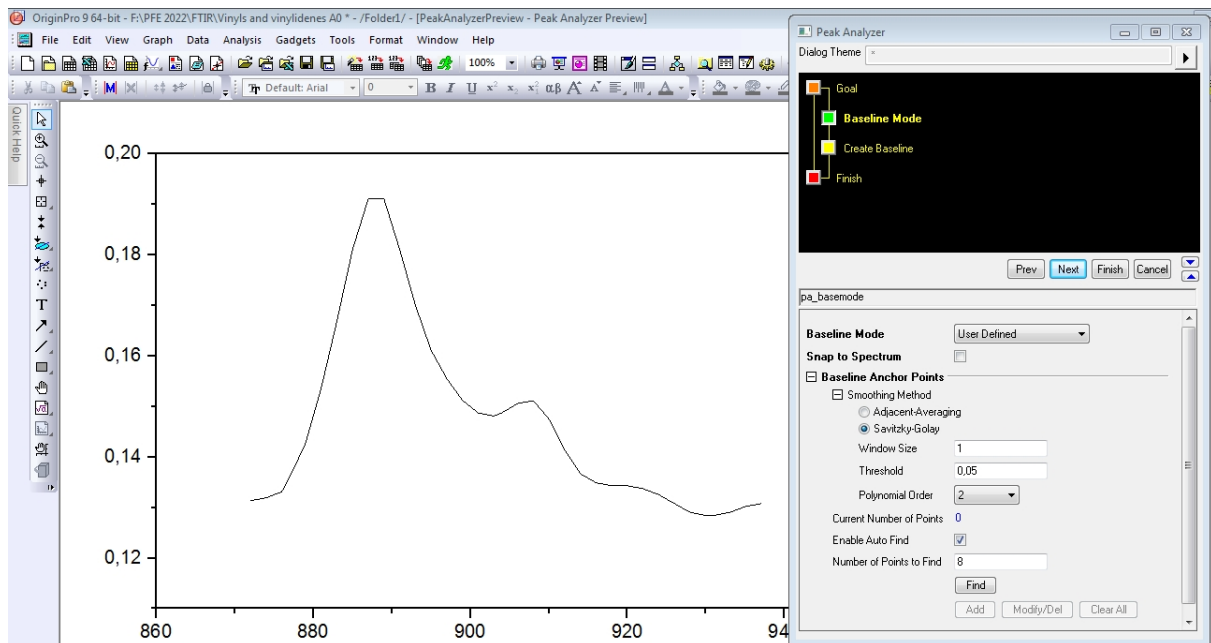


Fig.3 : Recherche de la ligne de base à l'aide de l'algorithme de SavitzkyGolay afin d'effectuer une soustraction.

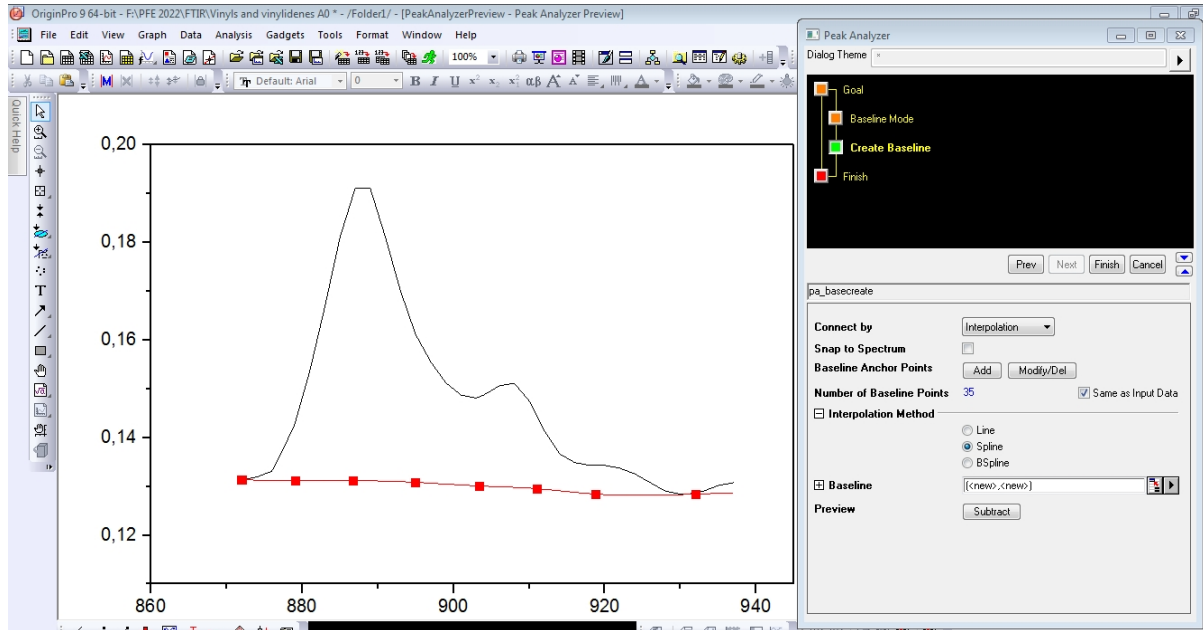


Fig. 4 : Recherche de la ligne de base à l'aide 8 points

La ligne de base de la portion de courbe se fait à l'aide de 8 points (fig. 4). Une fois la ligne de base déterminée le logiciel exécute la soustraction et ajuste la courbe sur l'axe des abscisses (fig.5)

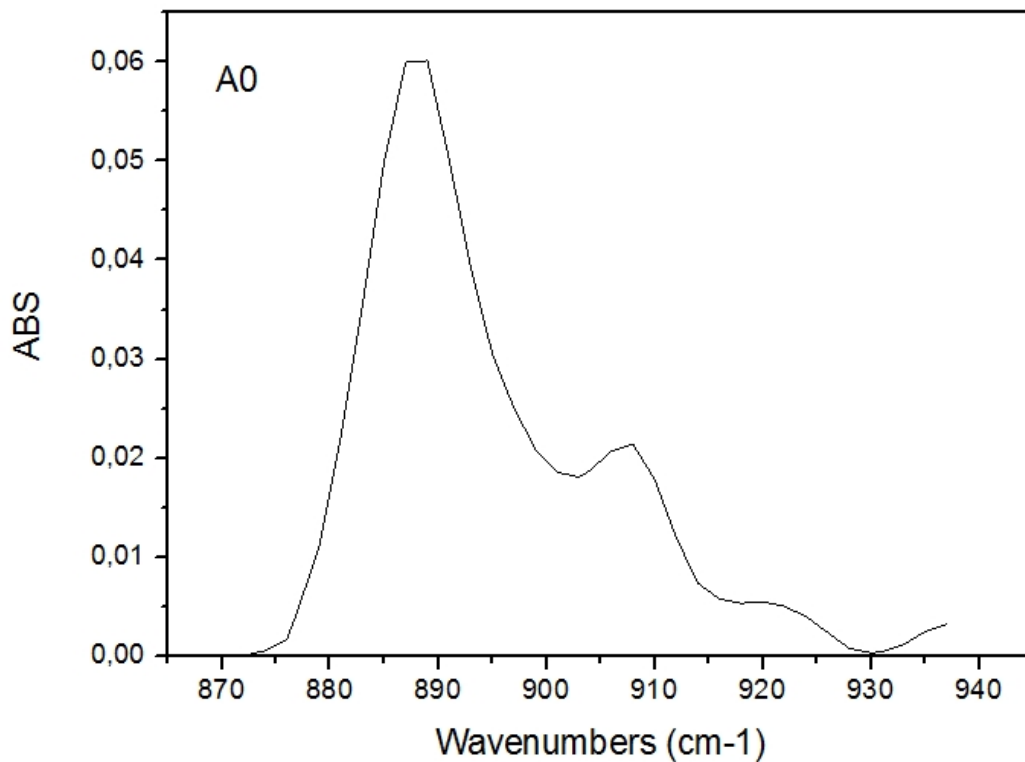


Fig.5 : Courbe après la soustraction de la ligne de base

Il devient donc possible maintenant de procéder au traitement mathématique de la courbe. Nous commençons par ouvrir l'onglet « Analysis » qui nous permet d'accéder à l'invite « peak and base line » puis « multipeak fit » et enfin nous ouvrons l'onglet « open dialaog ».

Une invite s'ouvre et nous choisissons peakfunction « Gaussian». Le profil gaussien permet un meilleur ajustement des courbes [8]. Cette invite nous permet de choisir les pics et épaulements de la courbe susceptible d'être des maximums que le logiciel devra mettre en évidence (fig.6).

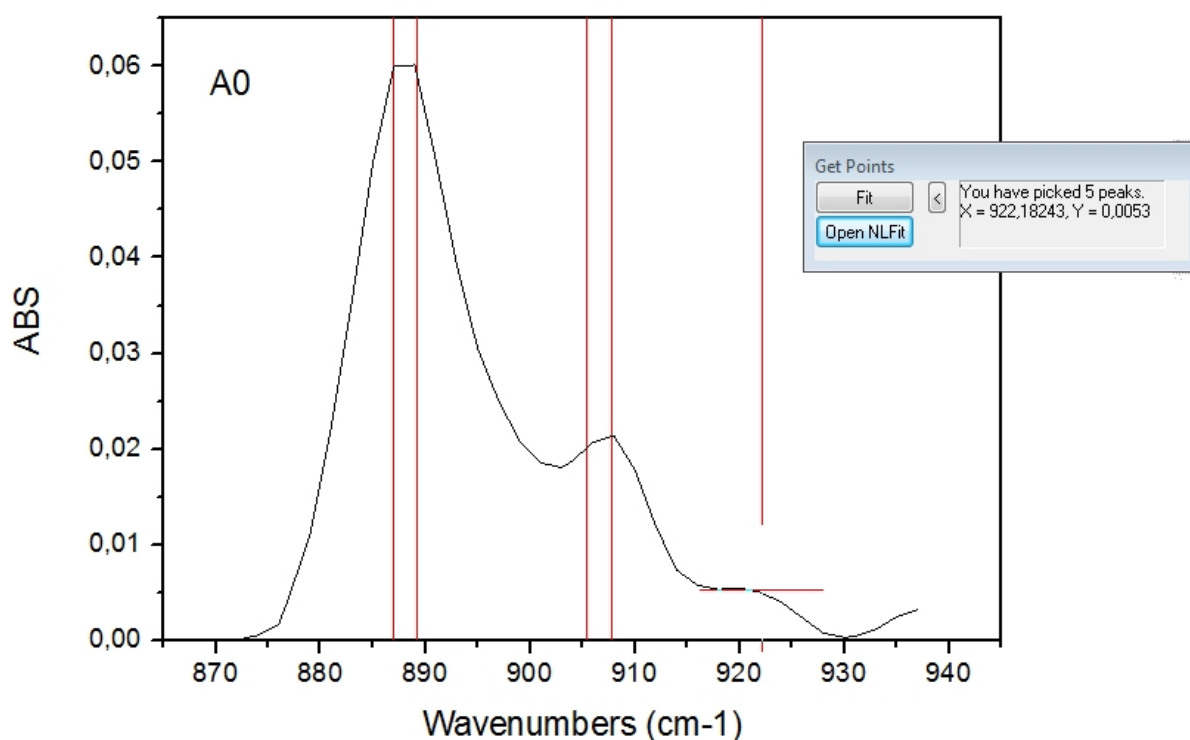


Fig.6 : Courbe après sélection des différents pics ou épaulement susceptible d'être des fonctions existante.

Une fois cette opération terminée, nous activons l'onglet Open NL fit qui procède à la représentation des différents maximums possibles (fig7). Cependant, cette opération n'est pas encore suffisante car nous devons procéder à un ajustement de courbe via le logiciel qui va par le biais d'itérations ajuster au maximum le modèle mathématique.

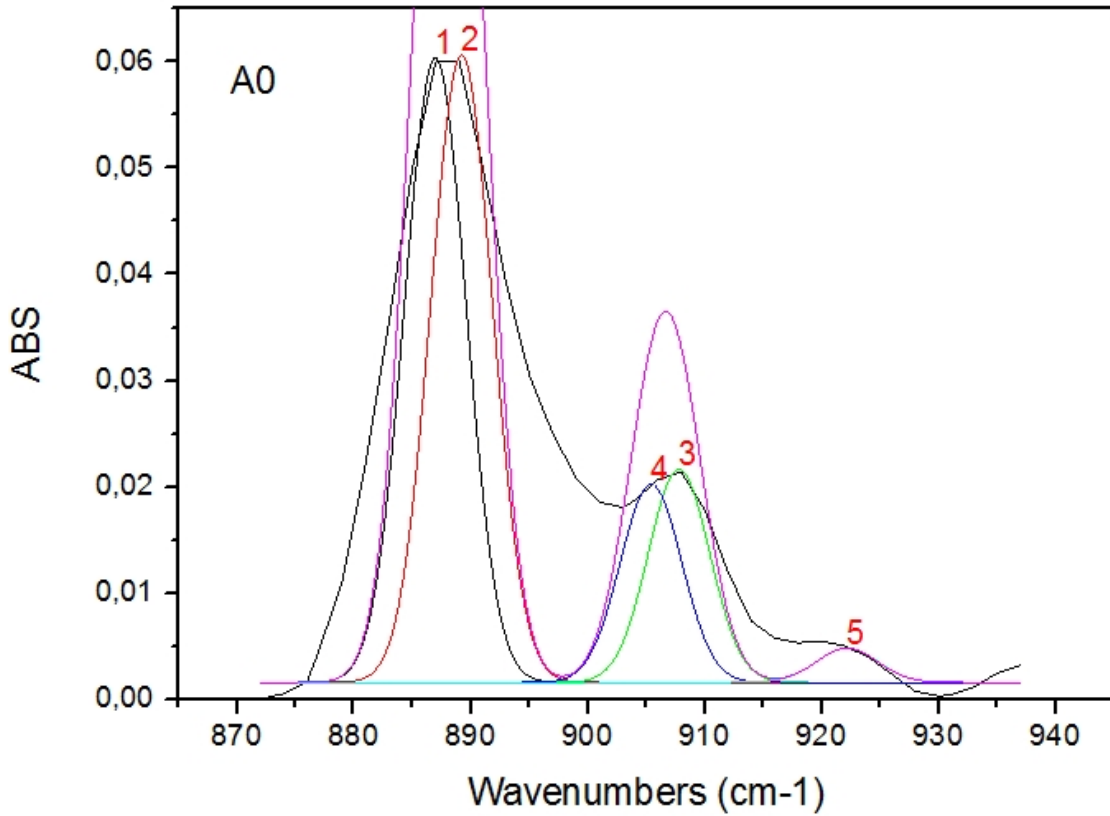


Fig.7 : Courbe avec ses maximums avant itération.

Nous procédons donc à l'ajustement de la courbe jusqu'à ce que le logiciel juge que la convergence est suffisante et arrête l'itération (fig.8).

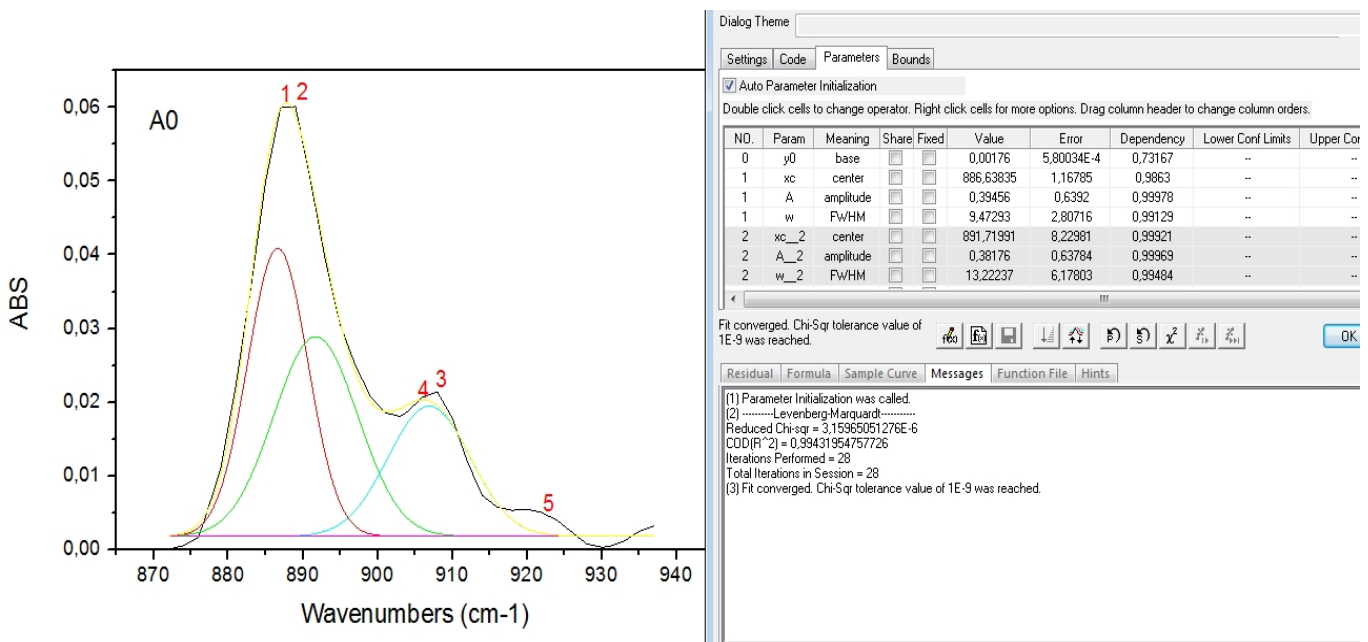


Fig.8 : Courbe après convergence.

Sur le tableau on peut lire que le logiciel a procédé à 28 itérations afin d'atteindre la convergence

Après itération le logiciel nous donne le modèle mathématique ayant permis de représenter l'enveloppe de la courbe avec le meilleur ajustement possible (fig.9).

$$y = y_0 + \frac{Ae^{\frac{-4\ln(2)(x-x_c)^2}{w^2}}}{w \sqrt{\frac{\pi}{4\ln(2)}}}$$

Fig.9 : Modèle mathématique correspondant à l'enveloppe de la courbe.

La qualité de l'ajustement de courbe est vérifiée à l'aide du coefficient de détermination R^2 qui doit être supérieur à 0,9998 pour la bande d'absorption de chaque échantillon. La somme résiduelle des carrés est vérifiée via le Chi-carré χ^2 qui doit être inférieur à 10^{-5} . Pour la détermination des pics d'absorptions cachés où se chevauchent les dérivées de premier ordre et de second ordre se sont avérées efficaces.

Coefficient de détermination

Le coefficient de détermination mesure l'adéquation entre un modèle issu d'une régression linéaire simple ou multiple et les données observées (ou les réalisations des variables aléatoires) qui ont permis de l'établir. Certes, il a ses imperfections, mais son utilité n'a d'égale que sa simplicité.

Deux façons de l'établir :

Dans le cadre d'une régression linéaire simple, le plus rapide est d'élever au carré le coefficient de corrélation. On le note alors avec une minuscule : r^2 dans le cadre de statistiques descriptives. En revanche, lorsqu'il existe plusieurs séries de variables aléatoires éventuellement explicatives (régression multiple), on le note généralement avec une majuscule R^2 . Présenté ainsi, on peut deviner une propriété du coefficient de détermination : il

Se situe entre 0 (le modèle linéaire ne vaut rien) et 1 (il est parfait). Mais cette approche pratique n'explique en rien la raison d'être de cet indicateur statistique

En statistique, le coefficient de détermination linéaire de Pearson, noté R^2 ou r^2 , est une mesure de la qualité de la prédiction d'une régression linéaire. Il est défini par :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

Où n est le nombre de mesures, la valeur de la mesure no i , la valeur prédite correspondante et la moyenne des mesures. Dans le cas d'une régression linéaire uni variée (une seule variable prédictive), on montre que la variance (totale) SST est la somme de la variance expliquée par la régression SSE et de la moyenne des carrés des résidus SSR, de sorte que :

$$\frac{SSE}{SST} = \frac{SST - SSR}{SST} = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} = R^2$$

Où :

- SSE = Sum of squares errors
- SST = Sum of squares total
- SSR: Sum of squares regression

C'est-à-dire que le coefficient de détermination est alors le rapport de la variance expliquée par la régression SSE sur la variance totale SST. Le coefficient de détermination est le carré du coefficient de corrélation linéaire R entre les valeurs prédites \hat{y}_i et les mesures y_i :

$$R^2 = \text{corr}(\hat{y}, y)^2$$

Dans le cas univarié, on montre que c'est aussi le carré du coefficient de corrélation entre les valeurs de la variable prédictive et les mesures. C'est une conséquence immédiate de la relation :

$$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2 = (1 - R^2) \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$$

La propriété précédente permet de voir le coefficient de détermination comme une généralisation du coefficient de corrélation au cas d'une régression linéaire multivariée.

❖ **Test du χ^2 :**

En statistique, le test du khi carré, aussi dit du khi-deux, d'après sa désignation symbolique χ^2 , est un test statistique où la statistique de test suit une loi du χ^2 sous l'hypothèse nulle.

Un test du Khi deux est un test d'hypothèse qui compare la loi de distribution observée de données à une loi attendue. Il existe plusieurs types de tests du Khi deux : Test d'ajustement du Khi deux. Cette analyse permet de vérifier à quel point un échantillon de données de catégorie est ajusté à une loi théorique.

Le meilleur ajustement déterminé par la méthode des moindres carrés, pour une large bande du spectre, est tel-que:

- La somme quadratique des écarts χ^2 (appelés résidus RSS) entre les données du spectre expérimental et le spectre calculé, en additionnant les courbes des composants, soit la plus petite possible.

$$RSS = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$$

- Le coefficient de détermination R^2 ou le coefficient de corrélation R égale à 1 indique une corrélation parfaite du modèle (aucune différence entre les valeurs estimées et réelles).

$$R = \sqrt{1 - \frac{RSS}{TSS}}$$

Dans notre cas nous avons fait en sorte que le nombre d'itération faite par le logiciel nous rapproche le plus possible de $R^2 \approx 1$, et que le χ^2 soit inférieur le plus possible de 10^{-5} . Nous nous sommes fixés ces limites en nous référant à des travaux antérieurs [8].

Les dérivées de deuxième ordre:

Les dérivées de deuxième et de quatrième ordre des spectres IR être obtenues en utilisant l'algorithme Savitzky Golay qui consiste en un lissage de courbe avec 8 points. La vérification visuelle de l'ajustement des courbes ainsi que les dérivations du second et du quatrième ordre sont utilisés pour identifier l'existence potentielle de sous-absorbances de produits d'oxydation [9].

Chapitre II: Résultats et discussions

III. Résultats et discussion

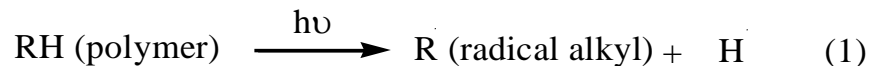
III.1. Le vieillissement

L'exposition des matériaux plastiques dans un environnement agressif conduit inexorablement à une altération lente et progressive de leurs propriétés. Cette altération affecte soit la structure chimique des macromolécules les constituants (vieillissement chimique), soit la composition du matériau via la pénétration ou le départ de petites molécules (tel que l'eau, l'oxygène ou la migration vers l'extérieur d'adjuvants). Elle peut également affecter son état physique (taux de cristallinité, fraction de volume libre, contraintes internes, etc.) [10].

Le vieillissement peut être de différentes nature il peut être d'origine climatique pour une exposition en plein air comme il peut être thermique lorsque le matériau plastique est placé à proximité d'une source de chaleur dans un endroit couvert. Il va de soi que l'exposition en extérieur peut être une formidable combinaison entre le vieillissement photochimique (radiation UV) et thermochimique (Température environnemental ou de contact).

Les réactions fondamentales mises en jeu lors du processus de photo-oxydation ont été décrites par un schéma d'oxydation proposé par Bolland (1949) et composé des trois étapes décrite juste avant : amorçage ; propagation et terminaison.

-Amorçage (initiation):



La formation d'un radical polymérique issu du polymère RH est nécessaire pour l'oxydation rapide de ce matériau.

-Propagation:

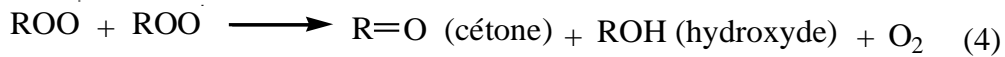


La macro radicale formée durant l'initiation peut facilement réagir avec l'oxygène pour former le pyroxyle.

Le pyroxyle peut arracher un hydrogène d'une autre molécule polymérique, ce qui conduit à la formation de l'hydro peroxyde et d'un nouveau radical alkyl.

-Terminaison:

Les réactions de terminaison peuvent être de trois (3) types:



Les phénomènes de dégradation mis en jeux lors de la photo-dégradation sont communs à tous les autres vieillissements chimiques et regroupent principalement les mécanismes de rupture de chaîne et de réticulation.

Les coupures de chaînes sont des ruptures de liaisons primaires de la chaîne du polymère. Elles se traduisent par une diminution de la masse moléculaire moyenne et de la température de transition vitreuse (Figure 10).

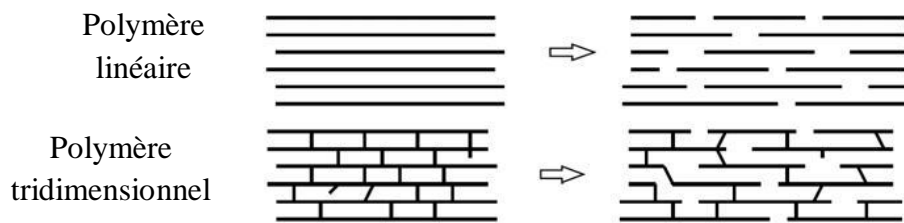


Fig.10 : Processus de coupures de chaînes macromoléculaires.

La réticulation, par contre, est la formation de ponts entre les segments voisins de macromolécules et elle se traduit par une augmentation de la masse moléculaire moyenne et de la température de transition vitreuse (Figure 11).

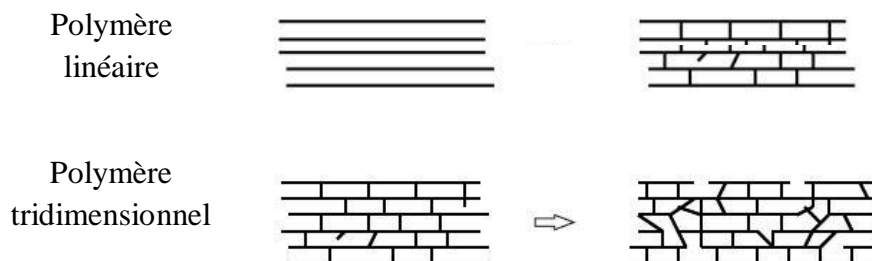


Fig.11 : Processus de réticulation dans les polymères.

Il serait cependant prétentieux de décrire de manière complète tous le mécanisme de photo-dégradation car ce sujet reste d'actualité et fait encore l'objet de nombreuses recherches. Sa complexité et son étendue rendent l'étude de la photo de gradation des polymères incomplète et l'arrivé de méthodes de caractérisations nouvelles ou plus performantes remettent sans cesse en question la description exhaustive du mécanisme réactionnel. Dans ce qui suit nous décrivons des éléments de mécanisme qui permette de comprendre les résultats de nos analyses UV et de FTIR.

III.2. Vieillessement climatique

Les spectres Effet de l'exposition climatique sur l'évolution du spectre IR Dans la (fig. 12) sont reportés les spectres IR du PEbd pour trois états de vieillissements (0,5 et 10 mois) en mode transmittance. On voit clairement l'affaissement plus prononcé du spectre dans certaines régions. On constate que certaines régions du spectre changent avec l'exposition. Les régions du spectre qui varient le plus sont celle correspondant aux intervalles

800-1300 cm^{-1} vibration des liaisons C-O et des insaturations (C=C).

1680-1800 cm^{-1} vibration des carbonyles (C=O).

3300-3650 cm^{-1} vibration d'élongation des groupements OH.

Une telle évolution du spectre permet d'identifier les espèces chimiques qui interagissent avec le rayonnement UV solaire est contribuent à modifier la microstructure du matériau. Cependant une analyse du spectre IR du PE non exposé (A0) montre que la structure moléculaire du matériau en lui-même est déjà relativement complexe. Pour mieux nous en rendre compte nous avons reporté dans le [tableau 1](#) les principaux groupements fonctionnels qui constituent le PE non vieilli L'exposition des films au rayonnement solaire conduit à l'apparition de nouvelles espèces chimiques conséquence d'un mécanisme de vieillissement lié à la photo-oxydation des macromolécules de polyéthylène. Ce mécanisme extrêmement complexe à déjà était décrit par d'autres que nous [8, 9].

Afin de pouvoir réaliser le traitement mathématique des différentes régions du spectre IR des films nous transformons en mode absorbance (fig.12 et 13).

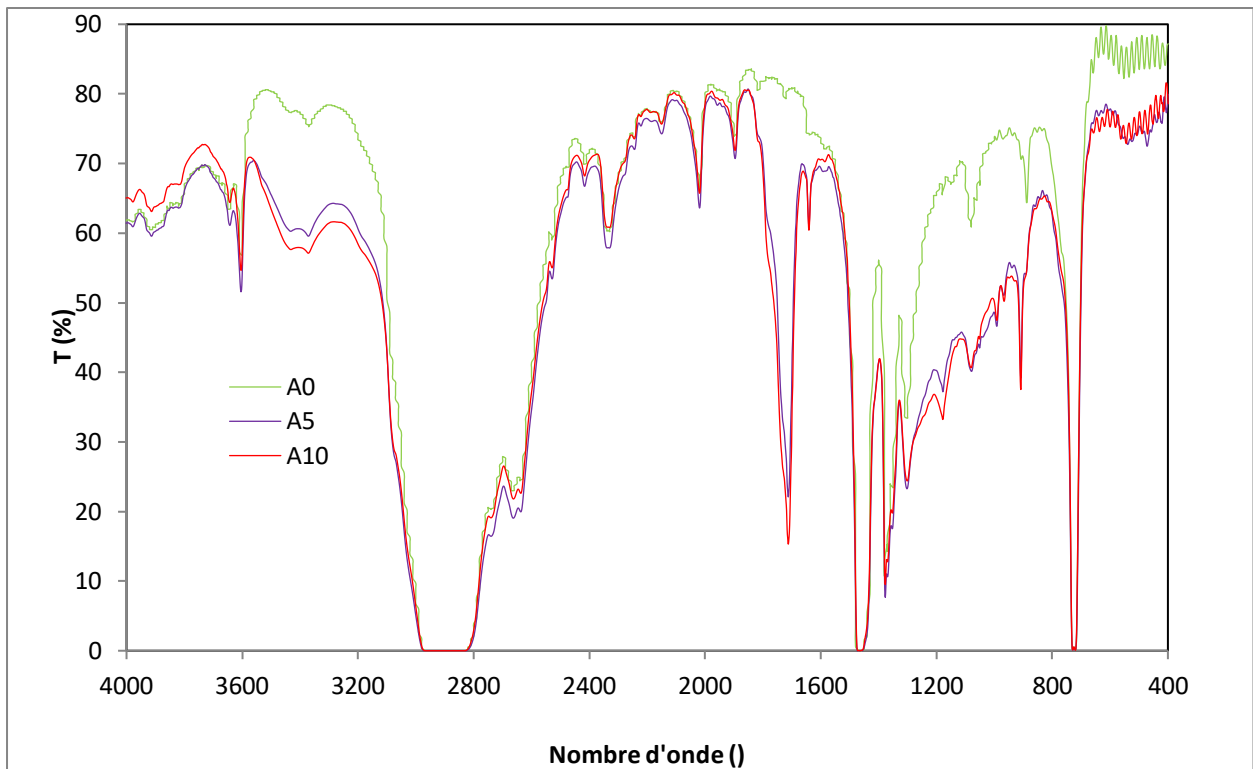


Fig.12 : Spectre infrarouge du film de PE pour trois états de vieillissement en mode transmittance.

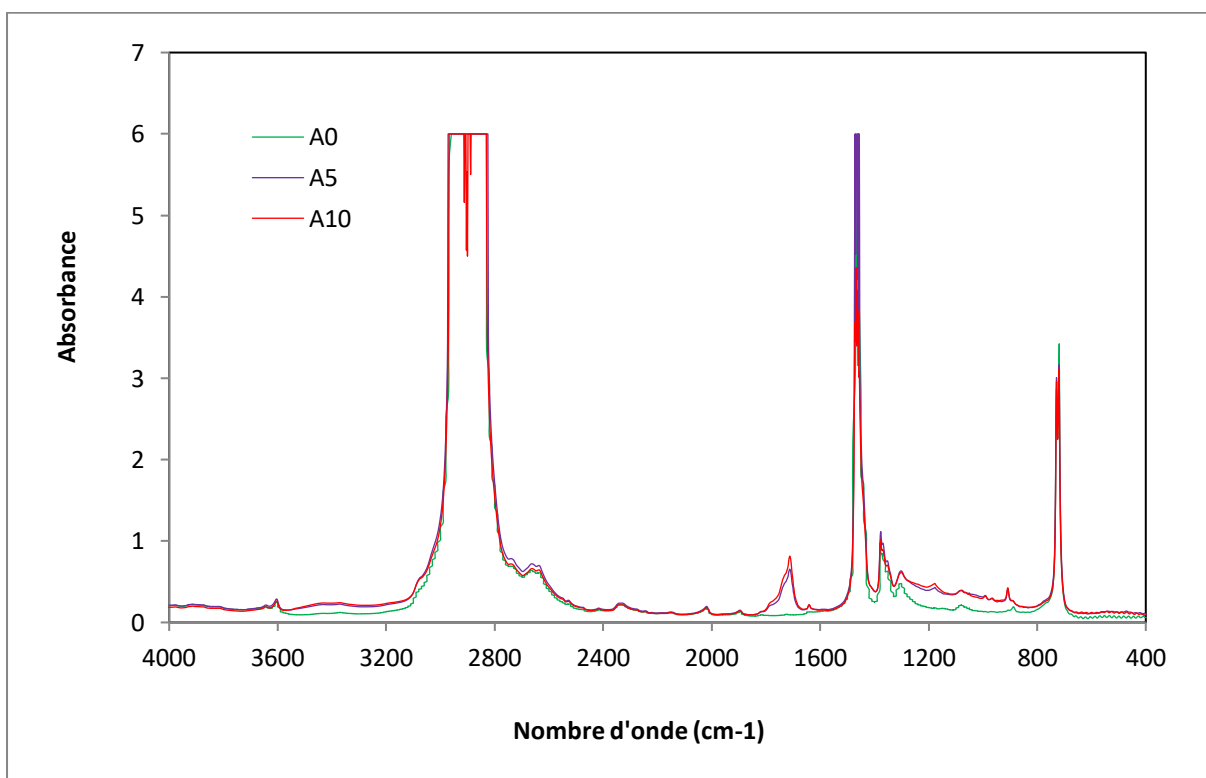


Fig.13 : Spectre infrarouge du film de PE pour trois états de vieillissement en mode absorbance.

Tableau 3: Principales bandes du spectre IR du PE non vieilli (A0) [8].

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupe fonctionnel	Type de vibration	intensité
2920	-CH ₃	élongation C-H asym(stretching)	forte
2850	-CH ₂ -	élongation C-H sym (stretching)	forte
1474	-CH ₂ - cristallin	flexion C-H (bending)	forte
1464	-CH ₂ - amorphe	flexion C-H (bending)	forte
1374	-CH ₃	cisaillement (wagging)	moyenne
1306	-CH ₂ -	torsion(twisting)	faible
1079	CC	cisaillement (wagging)	faible
888	-CH ₃	cisaillement (wagging)	faible
730	-CH ₂ - cristallin	balancement C-H (rocking)	Moyenne
720	-CH ₂ - amorphe	balancement C-H (rocking)	Forte

Tableau 4: les espèces carbonyles identifiées dans une étude précédentes par la quatrième dérivée et réalisé pour les différentes étapes du protocole de vieillissement. [9].

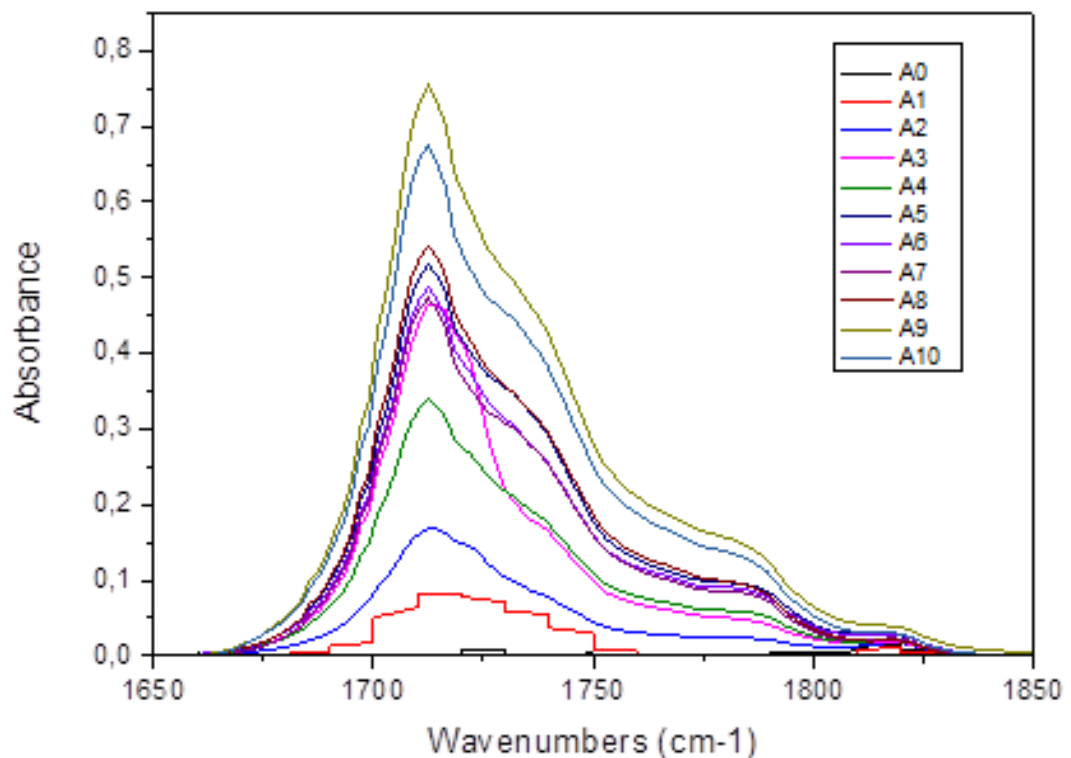
n° de l'espèce	position du pic (cm ⁻¹)	B24/2	LDPE 2100T	Attribution
1	1686	+	+	ketone,acide α,β unsaturated ^{1,2}
2	1697	+	+	γ -Ketoacids, keto group ^{1,2}
3	1702	+	+	Conjugated ketones ^{1,3}
4	1708	+	+	γ -Ketoacids, acid group ^{1,2}
5	1714	+	+	Carboxylic acids(associated) ^{1,2,3}
6	1722	+	+	Ketones ^{1,2,3}
7	1733	+	+	Aldehydes ¹
8	1739	+	+	Esters ¹
9	1750	+	+	Peracids ^{1,2}
10	1756	+	+	Free carboxylic acids ^{1,3}
11	1761 [*]	+	+	not identified ¹
12	1767	+	+	Carboxylic acids (isolated) ^{1,2}
13	1777	+	+	Peresters ^{1,2,3}
14	1785	+	+	γ -Lactones ^{1,2}
15	1791 [*]	+	+	not identified ¹

L'analyse mathématique de la région des carbonyles ou siège l'ensemble des produits d'oxydation a été développé précédemment et a révélé l'existence de nombreuses espèces qui sont résumé dans le [tableau 2 \[8\]](#).

III.3. Influence du vieillissement sur les carbonyles (1800-1700 cm^{-1})

La représentation de la bande d'absorption des carbonyles en mode absorbance avec correction de la ligne de base permet de nous rendre compte de son accroissement tant en terme d'intensité que de surface. Une telle évolution révèle que le matériau est l'objet de réaction d'oxydation. La forme complexe de cette bande d'absorption sur laquelle on y distingue un certain nombre d'épaulements permet de comprendre qu'elle est constituée de plusieurs produits d'oxydation.

La représentation de la [fig.14](#) permet de mesurer le maximum du pic des carbonyles qui se situe à 1712 cm^{-1} et ce pour tous les états de vieillissement. Sur la [fig. 15](#) nous reportons la valeur de l'absorbance à 1712 cm^{-1} en fonction de la durée de l'exposition. Ce maximum correspond à celui des acides carboxyliques connus pour être un composé d'oxydation important dans le processus de vieillissement des films en PEbd [\[9\]](#).



[Fig.14](#) : Représentation de la bande d'absorption des carbonyles en mode absorbance, pour tous les états de vieillissement.

On se rend compte que les acides carboxyliques ont une évolution rapide, continue et quasi-linéaire durant les cinq premiers mois puis la vitesse de formation se réduit et semble même amorcer un début de saturation pour les derniers mois d'exposition.

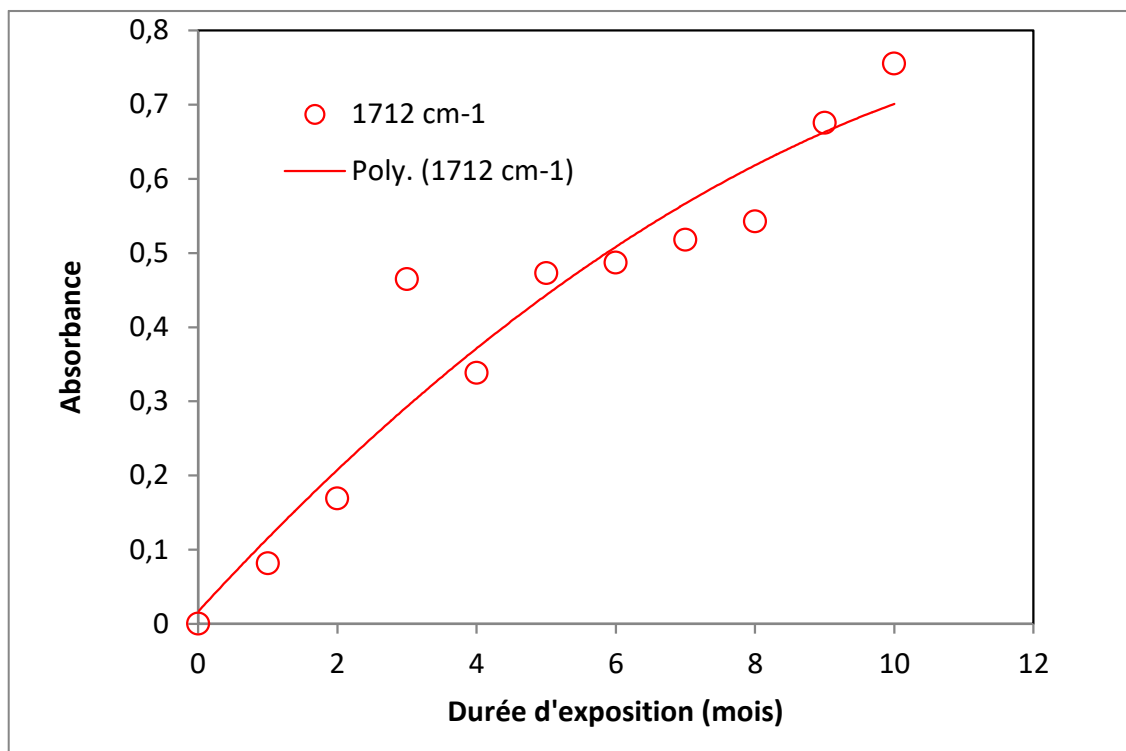


Fig.15 : Absorbance de l'acide carboxylique (1712 cm⁻¹) en fonction de la durée d'exposition.

Cette représentation ne tient compte que du maximum du pic qui correspond à une seule espèce chimique (acide carboxylique) du massif des carbonyles qui contient plusieurs autres types. Aussi si nous procédons à l'intégration de la surface de la bande d'absorption cela permet de mieux nous rendre compte de comment la concentration de toutes les espèces chimiques composant ce massif d'absorption évolue avec la durée d'exposition.

Les acides carboxyliques seraient selon l'intensité du pic l'espèce dominante des groupes carbonyles. Cependant grâce à la déconvolution il a été démontré que l'intensité du pic n'était en fait pas représentative de la concentration de cette espèce. Ceci explique pourquoi nous nous intéressons à la région des insaturations qui pourrait dissimuler d'autres espèces qui ne sont pas visible sur le pic d'absorption.

III.4. Evolution de la région des insaturations (865-945 cm^{-1})

Comme pour les carbonyles il ne serait point fortuit de supposer l'existence de bandes d'absorptions dissimulées à l'intérieur du massif des insaturations et qui appartiendraient à d'autres fonctions que les vinyles et les vinylidènes. (Fig.16).

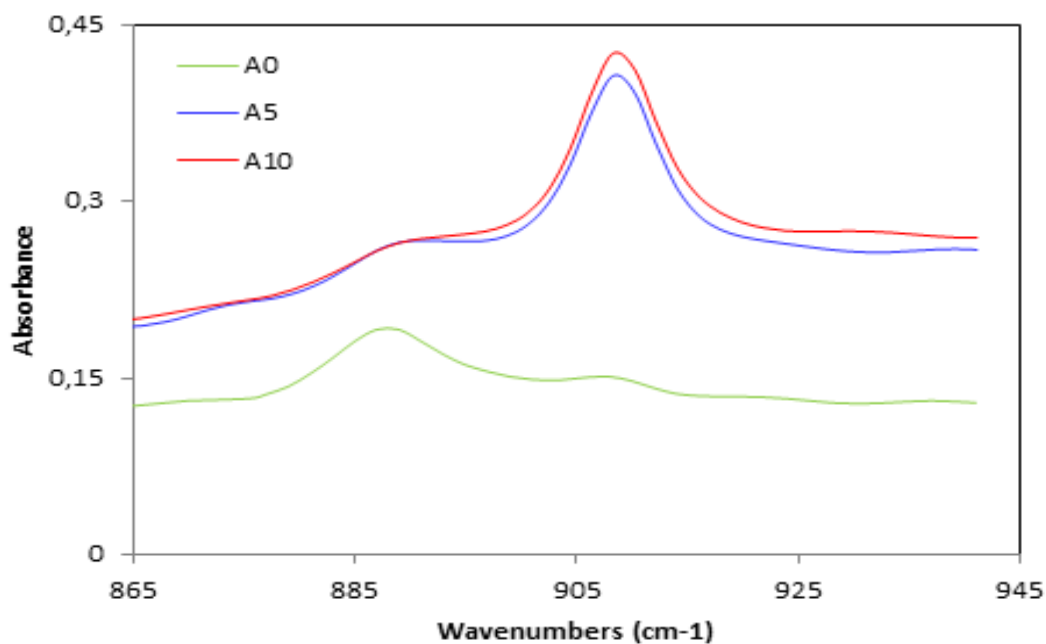


Fig.16 : Variation de la région du spectre infrarouge correspondant aux vinyles et vinylidènes.

Aussi la mise en évidence de ces fonctions possibles pourrait aider et contribuer à la compréhension du mécanisme de vieillissement. Sur la [figure 16](#) nous reportons la variation de la région du spectre infrarouge correspondant aux vinyles et aux vinylidènes.

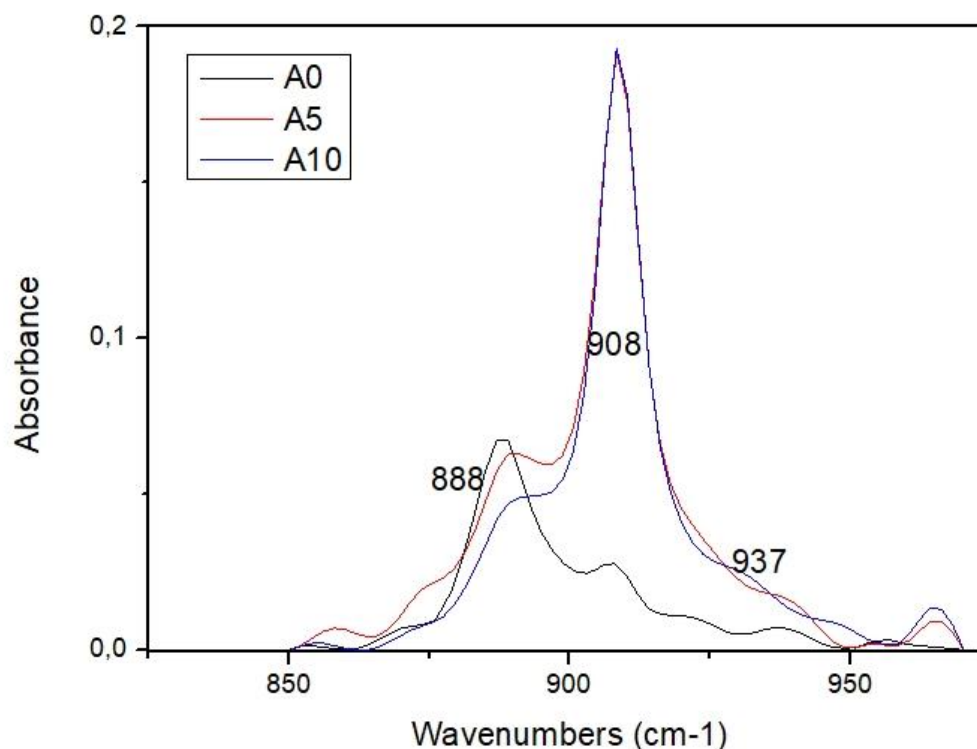


Fig.17: Variation de la région du spectre infrarouge correspondant aux vinyles et vinylidènes après correction de la ligne de base.

Telles que représentées il est difficile de traité ces courbes afin de procéder à une déconvolution. Pour ce faire nous procédons à une correction de la ligne de base afin de représenter les courbes de manière à ce qu'elles soient toute adossées sur l'axe des abscisses [figure 17](#).

Nous procédons de la même manière pour l'ensemble des temps de vieillissements et nous mesurons la valeur de l'absorbance aux maximums des pics. Cela nous a permis de visualiser la variation des vinyles et des vinylidènes en fonction du temps de vieillissement ([fig.18](#)).

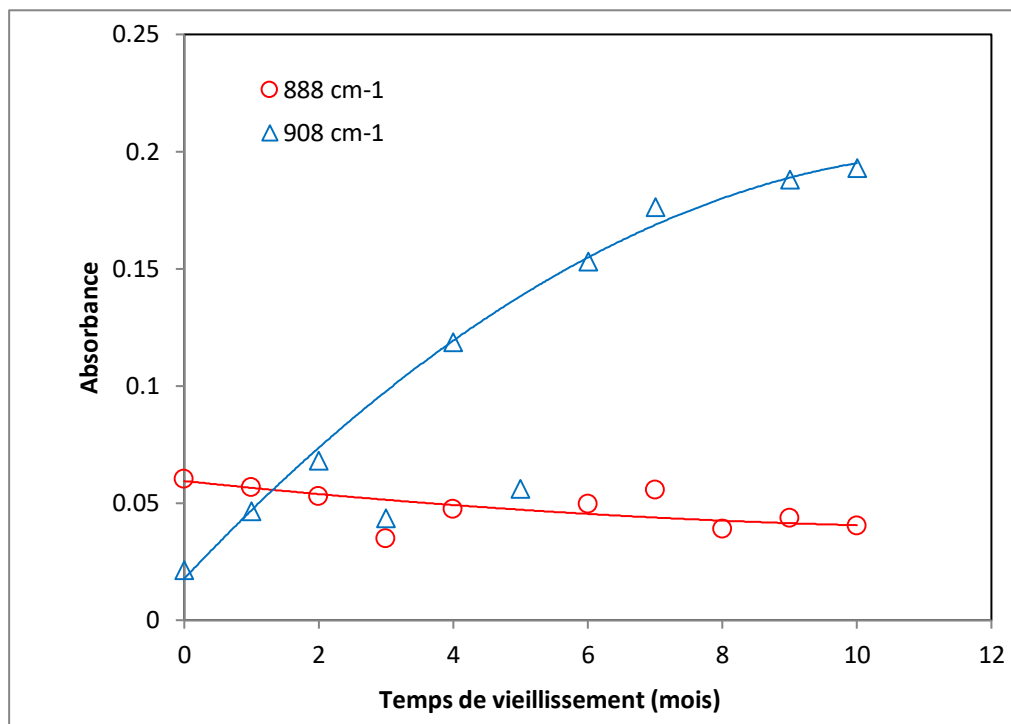


Fig.18 : Variation des groupements vinyles (888 cm-1) et des vinylidènes (908 cm-1) en fonction du temps de vieillissement.

Nous observons que la bande d'absorption des vinyles (888 cm-1) diminue progressivement avec la durée d'exposition et que les vinylidènes quant à eux augmentent. Ce comportement est lié aux réactions chimiques qui se produisent à l'intérieur du matériau. En effet, il a été démontré que les vinyles se développent à la suite de la formation des groupements carbonyles. Ils sont le résultat de réactions de coupures de chaînes à proximité d'un carbonyle via le processus bien connu Norrish type II (fig.19), [11].

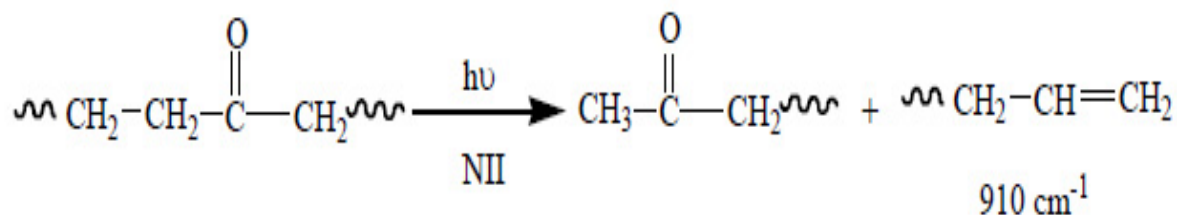


Fig.19: Formation des groupements vinyles via la réaction de coupure de chaîne NII.

La consommation des groupements vinylidènes serait quant à elle le résultat de la réaction de cette espèce chimique avec un radical alkyle (fig.20) [9].

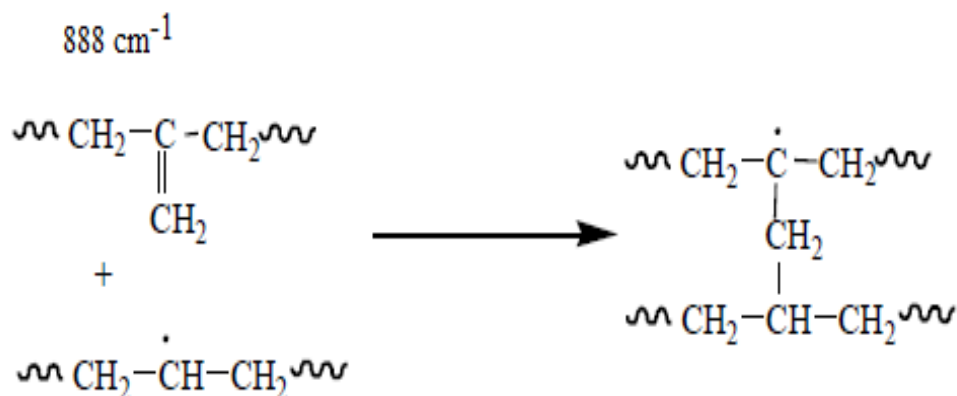


Fig.20: Réaction de réticulation entre un vinylidène et un radical alkyle.

III.5. Traitement du massif des insaturations via un processus de déconvolution

Afin de vérifier l'existence de sous pics dans le massif des insaturations nous procédons à un traitement mathématique de cette large bande d'absorption. Une observation sommaire des figures 21, 22 et 23 permet de voir que le maximum à 888 cm^{-1} est dominant avant l'exposition puis diminue. C'est celle à 908 cm^{-1} qui le devient et le reste jusqu'à la fin. Afin de mettre en évidence les sous-pics pouvant exister lors du traitement mathématique nous avons sélectionné en plus des deux maximums du pic les différents épaulements.

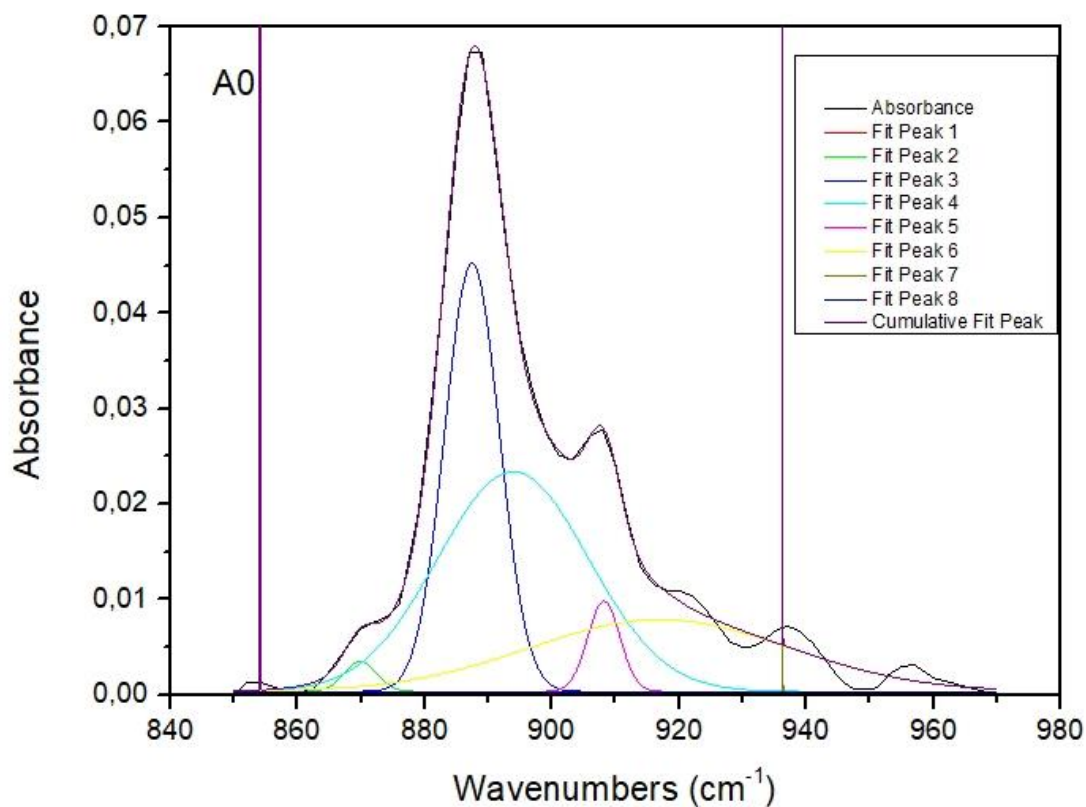


Fig. 21 : Ajustement de la bande d'absorption des insaturations avant exposition avec la mise en évidence de sous-pics, 1^{er} méthode.

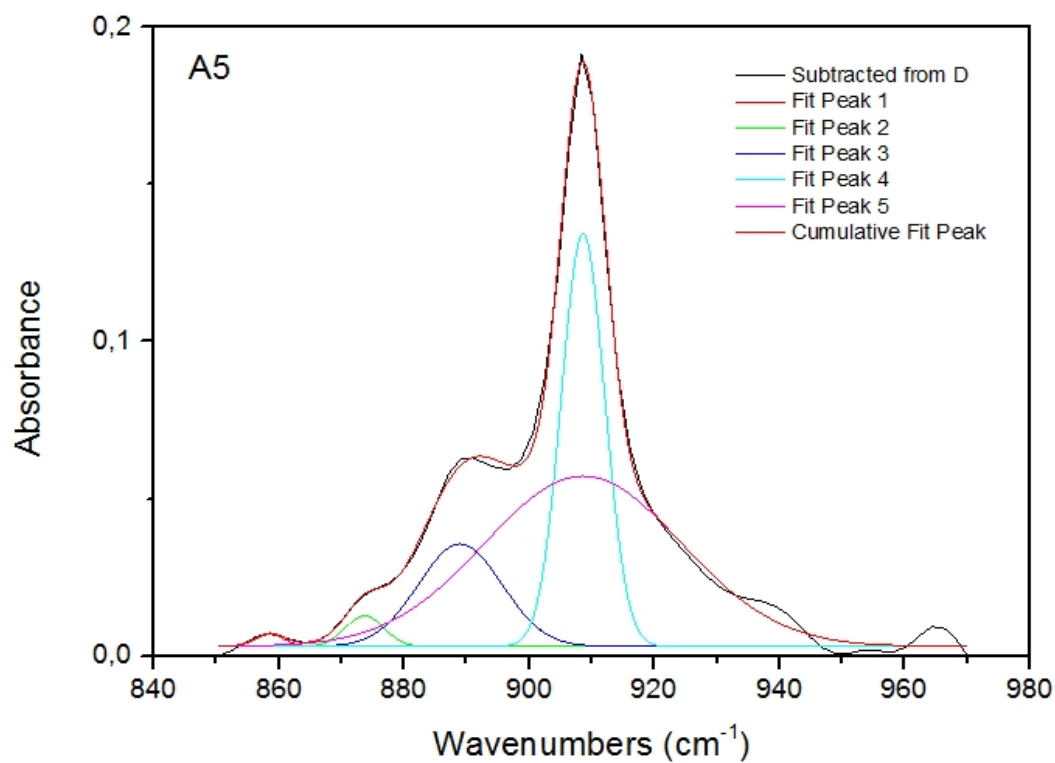


Fig. 22 : Ajustement de la bande d'absorption des insaturations après 5 mois exposition avec la mise en évidence de sous-pics 1^{er} méthode.

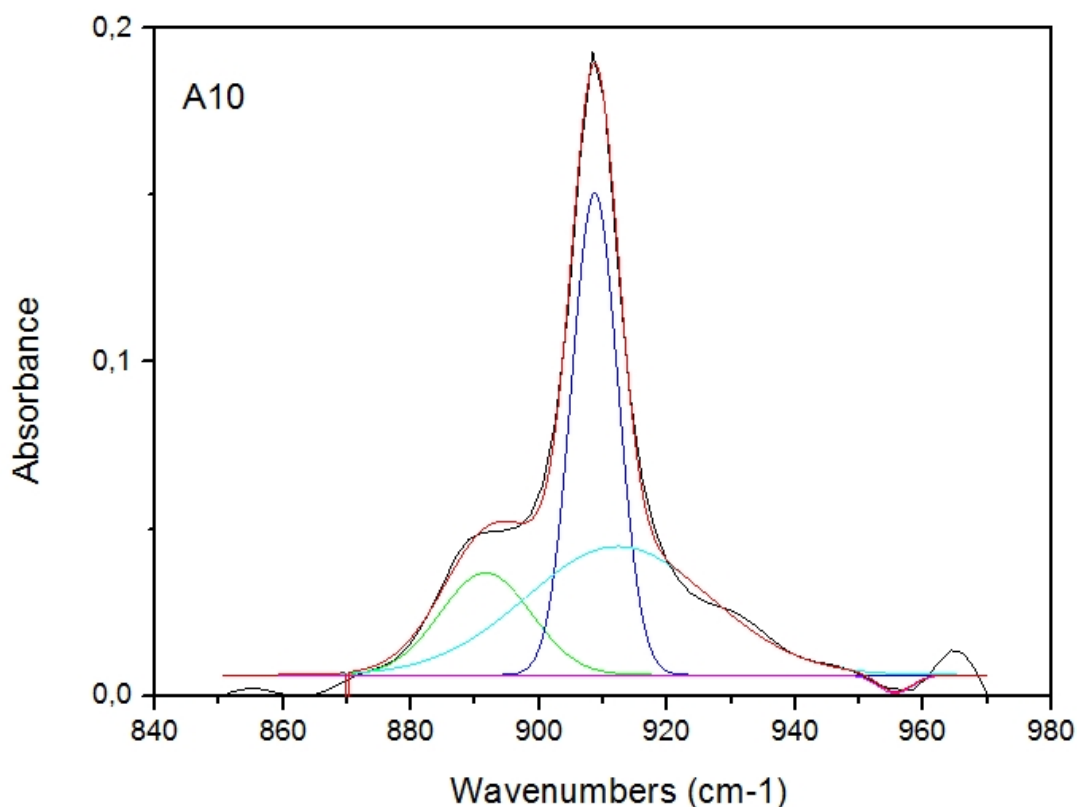


Fig. 23 : Ajustement de la bande d'absorption des insaturations après 10 mois exposition avec la mise en évidence de sous-pics 1^{er} méthode

Ces derniers apparaissent à 870, 930 et 965 cm^{-1} . En effet après déconvolution certains épaulements présentent des sous-pics alors que d'autres n'en génère pas.

Afin de vérifier la pertinence de ses résultats nous avons procédé à une autre méthode existante dans le logiciel de traitement et nous avons pu constater que les résultats sont quelques peu différent. La comparaison de l'ajustement de courbe qui génère une enveloppe par la première méthode donne un coefficient de corrélation de 0,99537 alors que celui de la deuxième méthode [fig.24](#) nous donne un $R^2 = 0,925682$.

De même que pour la valeur du χ^2 qui évalue la pertinence du choix et la possibilité de l'existence des sous pics nous la trouvons égale à $1,36002 \times 10^{-6}$ pour la première méthode et $2,1663 \times 10^{-5}$ pour la seconde.

Aussi, ces résultats plaident en faveur de la première qui présente des résultats plus probants. Donc les sous-pics qui apparaissent à 937 cm^{-1} et 965 cm^{-1} dans la deuxième méthode pourraient être des artefacts générés par le logiciel.

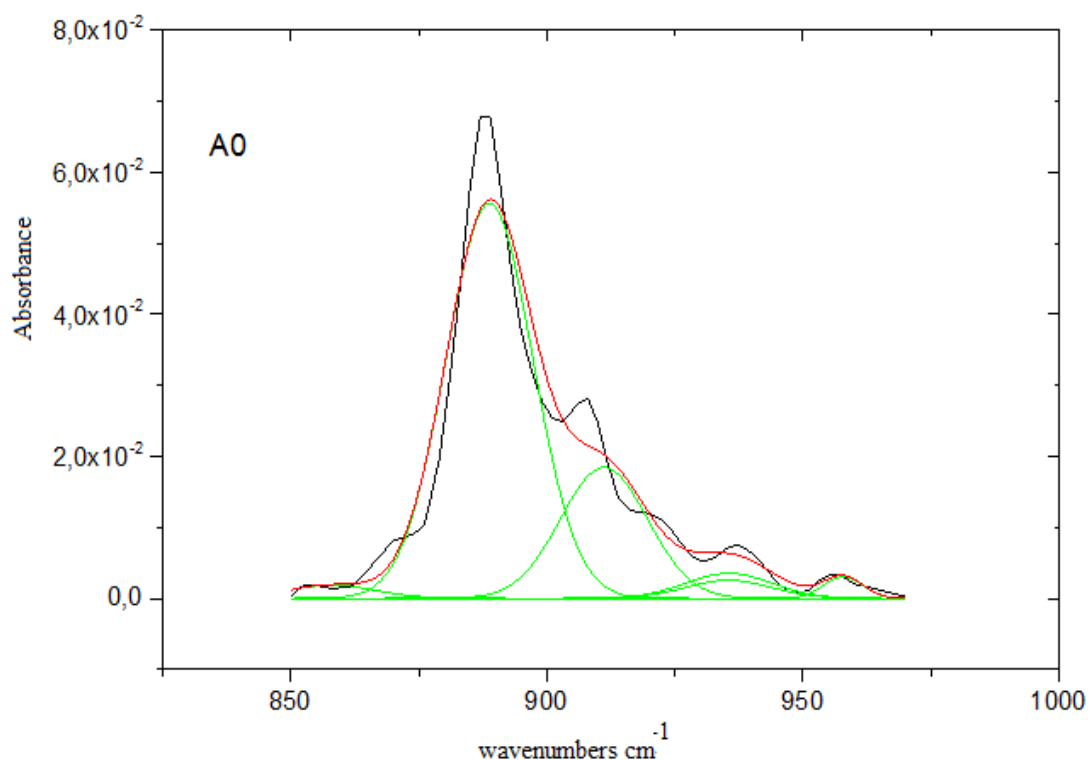


Fig. 24 : Ajustement de la bande d'absorption des insaturations avant exposition avec la mise en évidence de sous-pics selon la deuxième méthode.

Selon une première estimation nous pouvons d'ores et déjà remarquer que le pic à 965 cm^{-1} pourrait être peu probable. Cependant dans des études précédentes il a été montré que cette absorbance pourrait appartenir aux trans-vinylènes (fig. 25) [8,9]. Par contre les pics à 870 et 930 cm^{-1} sont quant à eux plus probable. Le pic d'absorption à 870 cm^{-1} a été identifié par d'autres comme pouvant appartenir à la fonction carbonate (fig.26) [11].

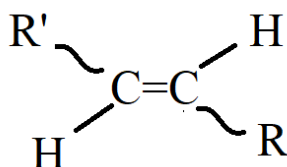


Fig.25 : Fonction trans-vinylènes

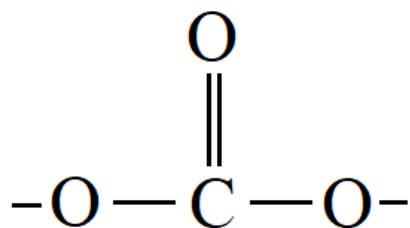


Fig.26 : Fonction carbonate (870 cm^{-1})

Par contre l'absorption à 970 cm^{-1} reste difficilement attribuable.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Le vieillissement des matériaux plastiques reste un sujet d'actualité puisque la compréhension des mécanismes mise en jeu pourrait permettre aux chercheurs soit de retarder la dégradation de ce type de matériau soit d'en accélérer le processus. Dans les deux cas cela ne peut être favorable à la protection de l'environnement. En effet dans le premier cas le taux de rejet dans la nature des matériaux plastiques endommagé par le vieillissement serait réduit de manière drastique. Dans le second cas l'accélération du processus de vieillissement et donc de l'élimination quasi-total des matériaux plastique aurait un impact moindre parce que plus vite éliminé et dissous dans la nature. L'intérêt de cette étude a donc été de voir si dans un spectre infra-rouge d'un film en PEBD il existerait des espèces chimiques dans les différentes bandes d'absorption qui n'apparaissent pas mais qui serait dissimulé dans ces larges massifs.

Pour ce faire nous avons choisi une méthode mathématique d'ajustement de courbe et de déconvolution. En effet l'analyse mathématique plus approfondie du traitement de signaux spectroscopiques devrait permettre d'identifier de nouveaux produits. Ces produits se trouvent soit dans la bande des carbonyles et cela permet de mettre en évidence les produits d'oxydation soit dans la bande des insaturations. Aussi, la combinaison de la déconvolution et la méthode de spectroscopie dérivative que nous n'avons pas pu traiter devrait permettre de séparer clairement les pics de certaines espèces qui ont des bandes d'absorptions très proche l'une de l'autre et souvent confondus dans le spectre IR et qui ne pourrait être détectés que par des traitements chimiques supplémentaires. Aussi nous recommandons la poursuite de ce travail à l'aide de la spectroscopie dérivative afin de compléter notre analyse qui a permis de mettre en évidence des sous pic d'absorption dans la région des insaturations. La spectroscopie dérivative du second ordre et celle du quatrième ordre pourrait nous permettre détrancher sur la pertinence de l'existence ou non de produits correspondants à ces sous-pics.

Références Bibliographiques

- [1] J. Verdu., "Vieillissement des plastiques", Paris : Afnor Eyrolles (1984).
- [2] B. Fayolle., X. Colin., L. Audouin., J. Verdu ., "Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene", *PolymDegrad Stab*, 92: 231-238,(2007).
- [3] J. Verdu., *Oxydative Ageing of Polymers*, John Wiley & Sons, (2012).
- [4] F.S. Qureshi., M.B. Amin., A.G. Maadhah., S.H. Hamid., Weather induced degradation of linear-low density polyethylene, *Polym. Plast. Technol.Eng.* 28,649 ,(1989).
- [5] M.M El Awady ., "Natural weathering, artificial photo-oxidation, and thermal aging of low density polyethylene: Grafting of acrylic acid onto aged polyethylene films", *J. ApplPolymSci*, 87: 2365-2371.,(2003).
- [6] A. Abdelhafidi., Etude du photo vieillissement des films plastiques en polyéthylène basse densité utilisé comme couverture de serre. (UV-Vis, FTIR, CPG), Université d'Amman Téliidji de Laghouat, (Mémoire de Magistère),(2011).
- [7] Luciene Gonçalves Palmeira Moraes Renata Sanches Ferreira Rocha
LíviaMalufMenegazzoEudes Borges de AraújoKeizoYukimitoJoão Carlos Silos
Moraes,Infrared spectroscopy: a tool for determination of the degree of conversion in dental composites, *J. Appl. Oral Sci.* 16,2, (2008).
- [8] W.Yagoubi., Étude physico-chimique du vieillissement de films plastiques à usage agricole et ses impacts sur l'environnement, Thèse Doctorat, UATL, (2016).
- [9] A. Abdelhafidi.,Etude expérimentale de l'effet du vieillissement sur les propriétés physicochimiques de films en polyéthylène, Thèse Doctorat, UATL, (2018).
- [10] Halim, & All, (2000); Chabira, & All, (2008).
- [11] DavidePellegrini, Celia Duce, IlariaBonaduce, SimonaBiagi, Lisa Ghezzi, Maria Perla Colombini, Maria Rosaria Tine, Emilia Bramanti, Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study of Rabbit Glue/Inorganic Pigments Mixtures in Fresh and Aged Reference Paint Reconstructions,*Microchemical Journal*, July 23rd(2015).

RESUME

العنوان: التحليل عبر تركيب المنحنى والتفكيك لطيف الأشعة تحت الحمراء لأغشية البولي إيثيلين التي تتعرض للشيخوخة بشكل طبيعي

الملخص: لا تزال مشكلة تقادم المواد البلاستيكية تشكل مشاكل على البيئة وخاصة التلوث لذلك من الضروري فهم اسباب تقادم هذه المواد لإيجاد حلول ملائمة لذلك قمنا بدراسة منتظمة لعينات من اغشية البولي ايثيلين المكشوفة في منشآت عمار ثليجي بالاغواط لاجراء التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء مما يمكننا من معرفة المواد المسؤولة عن انهيار خصائصها. وتمكننا ايضا من معرفة متى تحدث ردود الفعل المتشابكة وتفاعلات القطع المتسلسل المسؤولة عن تقصف المواد. سيسمح لنا التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء بتحديد تطوراو تكوين او اختفاء الانواع الكيميائية الموجودة في البولي ايثيلين. ان البرنامج الرياضي اوريجينبرو يسلط الضوء على القمم الفرعية التي تشكل نطاق الامتصاص الواسع لانواع الكربونيل وكذا مؤسسات الفينيل والفينيليدان.

Title: Curve-fitting and deconvolution analysis of the IR spectrum of naturally aged polyethylene films

Subtract: The problem of aging of plastic materials always poses problems for the environment, especially pollution, so it is necessary to understand the reasons for the obsolescence of these materials to find appropriate solutions. Therefore, we have regularly studied samples of PE films exposed in the Ammar Theliji facility in Laghouat to perform IR spectroscopy, which allows us to know the materials responsible for the degradation of their properties. It also makes it possible to know when the cross-linking and chain-cutting reactions responsible for embrittlement occur. IR spectroscopy will make it possible to determine the evolution, formation or disappearance of chemical species present in the polyethylene. Originpro 9 math software highlights the sub-peaks that make up the wide absorption range of carbonyl species, as well as the foundations of vinyls and vinylidenes.

Titre: Analyse par ajustement de courbe et par déconvolution du spectre IR de films en polyéthylène vieilli naturellement.

Résumé: Le problème de vieillissement des matériaux plastiques pose toujours des problèmes à l'environnement, notamment la pollution, il est donc nécessaire de comprendre les raisons de l'obsolescence de ces matériaux pour trouver des solutions appropriées. Par conséquent, nous avons régulièrement étudié des échantillons de films de PE exposés dans l'installation Ammar Theliji à Laghouat pour effectuer la spectroscopie IR, ce qui nous permet de connaître les matériaux responsables de la dégradation de leurs propriétés. Elle permet également de savoir quand se produisent les réactions de réticulation et de coupure de chaîne responsables de la fragilisation. La spectroscopie IR permettra de déterminer l'évolution, la formation ou la disparition d'espèces chimiques présentes dans le polyéthylène. Le logiciel mathématique Originpro 9 met en évidence les sous-pics qui composent la large gamme d'absorption des espèces carbonyles, ainsi que les fondations des vinyles et des vinylidènes.

