

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Amar Telidji - Laghouat



Faculté de Technologie

Laboratoire de mécanique LME

THÈSE DE DOCTORAT D-LMD

Spécialité : Analyse et contrôle

Présentée et soutenue publiquement
Le 20/06/2019

BEHISSA Souad

THEME

**INFLUENCE DES PARAMETRES CLIMATIQUES SUR LA DEGRADATION DE FILMS EN
POLYETHYLENE EN REGION SUBSAHRIENNE**

JURY :

| | | | | |
|----------|---------------------|--------------------------|-------------------------|------|
| Monsieur | BENCHATTI Ahmed | Président du jury | Professeur | UATL |
| Monsieur | ROKBI Mansour | Examineur | Maitre de conférences A | UMBM |
| Monsieur | FODILI Mokhtar | Examineur | Professeur | UZAD |
| Monsieur | DJEDID Mabrouk | Examineur | Maitre de conférences A | UATL |
| Monsieur | SEBAA Mohamed | Examineur | Professeur | UATL |
| Monsieur | CHAPIRA Salem Fouad | Encadreur | Professeur | UATL |

2018/2019

Remerciement

Remerciement

On m'aurait dit au début de la rédaction que les remerciements seraient la partie la plus difficile à écrire, je n'y aurais pas cru. Et pourtant, je peux le confirmer maintenant. Ils représentent bien souvent la partie la plus lue d'un mémoire de thèse, ou du moins celle qu'un lecteur regardera naturellement en premier. Il s'agit donc de trouver les mots justes pour chacun, tout en n'oubliant personne. Je commencerai donc par remercier toute personne que j'aurais pu malencontreusement oublier par la suite. Contrairement aux idées reçues, une thèse n'est pas le résultat d'un travail purement personnel. Au-delà d'être une expérience scientifique incroyable, c'est également une aventure humaine inoubliable qui m'a permis de rencontrer et côtoyer des personnes extraordinaires, qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail. C'est donc naturellement et en toute sincérité que je vais maintenant remercier l'ensemble des personnes qui m'ont entourée pendant ces quelques années !

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, **Prof. CHABIRA Salem Fouad**, pour son aide technique, scientifique et morale ; pour son encouragement et surtout pour la patience et la disponibilité qu' il m'a fait preuve à mon égard.

Je tiens ensuite à adresser mes remerciements à l'ensemble des membres du jury pour le temps qu'ils ont accordé à la relecture du manuscrit. Je remercie en particulier **Prof. Benchatti**, non seulement pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury ; mais aussi pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. J'exprime aussi mes plus sincères remerciements au **Prof. Sebaa**, pour son aide précieuse et ses conseils judicieux.

Je suis très honorée par la présence de **Dr. Rokbi** , à l'université de M'Silla , de **Prof. Fodili** , à l'université de Djelfa , et **Dr .Djedid** à l'université de Laghouat, et je les remercie pour avoir accepté de siéger dans ce jury en tant que examinateurs, pour leur expérience et le regard critique qu'ils ont porté sur mon travail.

J'adresse mes vifs remerciements à **Dr. Benmiloud**, pour son aide, ces orientations, ces conseils et ces encouragements.

Je voudrais remercier le directeur de centre d'énergie renouvelable de Ghardaïa **Dr. Djaffer** et le docteur **Bouhadda** pour nous avoir aidé dans le cadre d'une partie de cette étude. J'adresse également mes remerciements au directeur de la station météorologie de Ghardaïa, ainsi que toute l'équipe technique.

Je ne peux pas oublier le **Prof. Benalia Mokhtar** fondateur de l'option analyse et contrôle ; ce qui stimule le champ de la recherche

Enfin, je voudrais remercier ceux qui me sont les plus chers:

Mes parents, mon mari et toute ma famille ; merci pour tout l'amour que vous m'avez donné depuis toujours. Je vous suis vraiment reconnaissante pour tout ce que vous m'avez apporté et tout ce que vous m'apportez encore chaque jour. Je n'en serais pas là sans l'environnement idéal que vous m'avez offert pendant toutes ces années. L'éducation exemplaire que vous m'avez donnée et les valeurs morales que vous m'avez inculquées sont pour beaucoup dans la personne que je suis devenue. Les mots me manquent pour exprimer tout ce que j'éprouve pour vous...

Resumé

Résumé

Ce travail porte sur l'étude du vieillissement climatique avec différentes périodes d'exposition des films non stabilisés et stabilisés en polyéthylène basse densité (PEBD) utilisé comme couverture de serre agricole. L'objectif que nous nous sommes fixés pour réaliser cette étude porte sur l'effet du lavage de films non stabilisés et stabilisés vieillis naturellement dans une région subsaharienne à Ghardaïa (Algérie) pendant 6 et 19 mois, respectivement. Une comparaison des modifications structurales et des propriétés mécaniques entre les films non lavés et lavés a été effectuée. L'utilisation de différentes techniques de caractérisation physicochimiques et mécaniques (UV, FTIR-ATR, DSC, ATG et essais de traction), permet de suivre la modification microstructurale subie par les films mais également l'évolution des propriétés mécaniques en fonction du temps de vieillissement. Les résultats obtenus par ces différentes techniques de caractérisation ont permis de voir non seulement l'effet du vieillissement mais également celui du lavage.

Mots clés : PEBD (Polyéthylène basse densité), vieillissement climatiques, Lavage, photo-oxydation, température, énergie solaire, déconvolution, FTIR, DSC, ATG, essai de traction.

Abstract

This work deals on the climatic aging at different exposure periods of unstabilized and stabilized low-density polyethylene (LDPE) films used as greenhouse covering. The objective was to see the effect of washing on unstabilized and stabilized PE films weathered in a sub-Saharan facility at Ghardaia (Algeria) for 6 and 19 months, respectively. A comparison of the structural changes and the mechanical properties between the unwashed and washed films was performed. The use of different physicochemical and mechanical characterization techniques (UV, FTIR-ATR, DSC, ATG and tensile tests), allows to follow the microstructural modification undergone by the films but also the changes of the mechanical properties as function of the aging time. The results got by this different characterization techniques allowed seeing not only the effect of aging but also that of washing.

Key words: low density polyethylene (LDPE), ageing, washing, photo-oxidation, temperature, solar energy, deconvolution, FTIR, DSC, ATG, tensile test.

Liste d'abréviation

Liste d'abréviation

PEBD : polyéthylène basse densité

PE : polyéthylène

UVA : absorbeur ultraviolet

HALS : Stabilisateur lumière amine à empêchement

UV : ultraviolet

FTIR : Infra-rouge à transformée de Fourier

ATR : infrarouge par réflexion

DSC : Calorimétrie de balayage différentiel

ATG : Analyses thermo-gravimétriques

ETP : évapotranspiration potentielle

GMT: Greenwich Mean Time

ICI :Imperial Chemical Industries

DP : degré de polymérisation

AED : Analyse Enthalpie Différentielle

SABIC :Saudi Basic Industries Corporation

U : non stabilisé

S : stabilisé

UU : non stabilisé non lavé

UW : non stabilisé lavé

SU : stabilisé non lavé

SW: stabilisé lavé

DTGA : Derivative thermogravimetry analysis

Liste des figures

Liste des figures

| | |
|--|-----------|
| Figure 1: Situation géographique de la wilaya de Ghardaïa | 5 |
| Figure 2: Situation Terre – soleil | 7 |
| Figure 3: Coordonnées géographiques du lieu | 8 |
| Figure 4: Repère équatorial | 9 |
| Figure 5: Coordonnées solaire selon le repère horizontal | 11 |
| Figure 6: Distribution spectrale du rayonnement solaire | 13 |
| Figure 7: Processus de transmission, d'absorption, de diffusion et de réflexion dans l'atmosphère (les chiffres sont des pourcentages) | 15 |
| Figure 8: Les instruments de mesure des différentes composantes de l'irradiation. a) Pyranomètre équipé d'un pare-soleil ,b) Pyrhéliomètre Eppley | 17 |
| Figure 9: Schéma d'une chaîne ramifiée de PEBD | 18 |
| Figure 10: Conformations globales de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène a) Pelote statistique; b) Zigzag plan | 20 |
| Figure 11: Conformations locales du polyéthylène : a) Rotation d'une liaison covalente ;b) Convention d'angle de Newmann ; c) Potentiel d'interaction | 20 |
| Figure 12: Maille cristalline du polyéthylène | 21 |
| Figure 13: Morphologie semi cristalline du polyéthylène | 22 |
| Figure 14: Représentation schématique des sphérolites et des lamelles le constituant | 23 |
| Figure 15: Sphérolites du PE observés en microscopie optique en lumière Polarisée | 24 |
| Figure 16: Mécanisme d'action de HALS | 27 |
| Figure 17: Réactions possibles des phénols et leurs sous-produits avec | 29 |

les radicaux peroxy

| | |
|---|-----------|
| Figure 18: Réactions de dépolymérisation amorcée par coupure statistique | 31 |
| Figure 19: La structure moléculaire de HALS commerciale | 37 |
| Figure 20: Support de films avec un capteur d'énergie solaire | 38 |
| Figure 21: La variation de la température en fonction de temps | 39 |
| Figure 22: La variation de l'humidité en fonction de temps | 40 |
| Figure 23: L'évolution temporelle de la durée d'insolation | 41 |
| Figure 24: L'énergie solaire de différentes périodes du jour (8 h, 13 h et 17 h) | 42 |
| Figure 25: Spectroscopie UV-Visible | 44 |
| Figure 26: Spectroscopie FTIR | 45 |
| Figure 27: Accessoire d'ATR | 47 |
| Figure 28: Spectre UV du film PEBD vierge stabilisé (S_0) et non stabilisé (U_0) | 48 |
| Figure 29: Spectres d'absorbance UV des films de PEBD non stabilisés | 49 |
| Figure 30: Spectres d'absorbance UV des films de PEBD stabilisés | 50 |
| Figure 31: Variation de l'absorbance relative (A/A_0) à deux longueurs d'onde 287nm et à 325 nm du matériau stabilisé (non lavé et lavé) vieilli naturellement | 51 |
| Figure 32: Spectre infrarouge des films vierges (non stabilisé et stabilisé) | 52 |
| Figure 33: Spectre infrarouge d'échantillons stabilisés vieillis naturellement a) non lavé et b) lavé | 54 |
| Figure 34: Spectre infrarouge d'échantillons non stabilisés vieillis naturellement a) non lavé et b) lavé | 55 |
| Figure 35: Spectres d'absorbance infrarouges enregistrés à partir des films non stabilisés (LDPE 2100 T N00W) pour différents temps de vieillissement (0, 2, 4 et 6 mois); (a) région d'élongation des insaturations, (b) région d'élongation de carbonyle | 56 |

| | |
|---|-----------|
| Figure 36: Analyse de déconvolution de la bande de carbonyle IR du film de PEBD non stabilisé à l'état vierge (a) et vieillie pendant 6 mois; (b): Non lavé, (c): Lavé | 57 |
| Figure 37 : Cinétique de formation des espèces de carbonyle (d'aldéhydes, d'acides carboxyliques, de cétoacides, de cétones, de γ -lactones et d'esters) dans les films non stabilisés, a) non lavé, et b) lavé | 60 |
| Figure 38: Indice d'hydroperoxyde (IH) en fonction de la concentration en aldéhydes | 61 |
| Figure 39: La variation de l'indice de carbonyle en fonction du temps d'exposition | 63 |
| Figure 40: la variation de l'indice d'hydroperoxydes (IH) en fonction du temps d'exposition. | 63 |
| Figure 41: la variation de l'indice de vinyle (IV) en fonction du temps d'exposition | 64 |
| Figure 42: Analyse de déconvolution de l'absorption de vinyle IR des films PEBD non stabilisés avant (a) et après (b) 6 mois d'exposition | 65 |
| Figure 43: Analyse de déconvolution de l'absorption de vinyle IR des films PEBD stabilisés. (a) S0, (b) SU19 et (c) SW19 | 66 |
| Figure 44: Spectres ATR-FTIR des films PEBD non stabilisés et stabilisés vierges | 68 |
| Figure 45: Spectres ATR-FTIR des films PEBD non stabilisés ;a)non lavé, b) lavé | 70 |
| Figure 46: Spectres ATR-FTIR des films PEBD stabilisés a)non lavé, b)lavé | 70 |
| Figure 47 : Appareil d'analyse thermique « SDT Q600 instrument » | 73 |
| Figure 48 : Thermogrammes ATG des films PEBD non lavés et lavés avant et après l'exposition a) non stabilisé et b) stabilisé | 75 |
| Figure 49 : Thermogrammes DTG des films PEBD non lavés et lavés a) non | 76 |

stabilisé et b) stabilisé

| | |
|--|-----------|
| Figure 50 : Thermogrammes DSC des deux films, vierges non stabilisé (U_0) et stabilisé (S_0) | 79 |
| Figure 51 : Thermogrammes DSC du PEBD non stabilisé ; a) non lavé et b) lavé | 80 |
| Figure 52 : Thermogrammes DSC du PEBD stabilisé ; a) non lavé et b) lavé | 81 |
| Figure 53 : Machine de traction | 86 |
| Figure 54 : Eprouvette normalisée | 86 |
| Figure 55 : Courbes contrainte-déformation pour les films non stabilisés ; (a) non lavé et (b) lavé | 87 |
| Figure 56 : Courbes contrainte-déformation pour les films stabilisés ; (a) Non lavé et(b) lavé | 88 |
| Figure 57 : Variation du module de Young avec le temps d'exposition; (a) films non stabilisés, (b) films stabilisés | 89 |
| Figure 58 : Variation du contrainte à la rupture avec le temps d'exposition ; (a)films non stabilisés, (b) films stabilisés | 90 |
| Figure 59 : Variation de la déformation à la rupture avec le temps d'exposition; (a) films non stabilisés, (b) films stabilisés | 91 |

Liste des tableaux

Liste des tableaux

| | |
|--|-----------|
| Tableau 1: Numéro caractéristique du début de chaque mois | 12 |
| Tableau 2: Principaux agents de dégradation atmosphériques | 30 |
| Tableau 3: Positions des pics des différentes espèces carbonyles identifiées par la déconvolution | 59 |
| Tableau 4: Attribution des insaturations par déconvolution | 67 |
| Tableau 5: Les propriétés caractéristiques des thermogrammes d'ATG et DTG des films PEBD non lavés et lavés (non stabilisé et stabilisé) avant et après le vieillissement naturel | 78 |
| Tableau 6: Valeur des températures de fusion (T_f), et de transition (T_r) et l'enthalpie de fusion des deux matériaux non stabilisés et stabilisés (non lavé et lavé). | 82 |
| Tableau 7: Cristallinité de non lavés et lavés (non stabilisé et stabilisé) films de PEBD avant et après le vieillissement naturel. | 83 |

Table des matières

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| PAGE DE GARDE | i |
| REMERCIEMENTS | ii |
| RESUME | iv |
| Liste d’Abréviation | v |
| Liste des figures | vi |
| Liste des tableaux | x |
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
| CHAPITRE I : Aperçu bibliographique | 4 |
| I.1 Introduction | 4 |
| I.2 Présentation de la région d’étude | 4 |
| I.2.1 Position géographique de la région de Ghardaïa | 4 |
| I.2.2 Caractéristiques climatiques de la région | 5 |
| I.3 Rayonnement solaire | 6 |
| I.3.1 Introduction | 6 |
| I.3.2 Le soleil | 6 |
| I.3.3 Paramètres géographiques | 7 |
| I.3.3.1 La latitude | 7 |
| I.3.3.2 La longitude | 8 |
| I.3.3.3 L’altitude | 8 |
| I.3.4 Position du soleil | 8 |
| I.3.4.1 Coordonnées équatoriales | 8 |
| I.3.4.2 Coordonnées horizontales | 10 |
| I.3.5 Les temps solaires | 11 |
| I.3.5.1 Le temps universel (TU) | 11 |
| I.3.5.2 Le temps solaire moyen (TSM) | 11 |

| | |
|---|-----------|
| I.3.5.3 Le temps solaire vrai (TSV) | 12 |
| I.3.5.4 L'équation du temps | 12 |
| I.3.5.5 Numéro du jour dans l'année j | 12 |
| I.3.6 Le rayonnement solaire à la traversée de l'atmosphère | 12 |
| I.3.6.1 L'atmosphère | 13 |
| I.3.6.2 Atténuation du rayonnement solaire | 14 |
| I.3.7 Les composantes de l'irradiation solaire | 15 |
| I.3.8 Mesure de rayonnement solaire | 15 |
| I.4 Le polyéthylène basse densité (PEBD) | 17 |
| I.4.1 Synthèse de PEBD | 17 |
| I.4.2 Structure et morphologie du PEBD | 18 |
| I.4.2.1 Structure moléculaire (échelle I) | 19 |
| I.4.2.2 Structure moléculaire (échelle II) | 19 |
| I.4.2.3 Structure des états amorphe et cristallin (échelle III) | 21 |
| I.4.2.4 Arrangement des cristaux et de la phase amorphe (échelle IV) | 22 |
| I.4.3 Cristallinité et fusion | 24 |
| I.5 Stabilisation | 25 |
| I.5.1 Stabilisants | 26 |
| I.5.1.1 Famille de phénols antioxydants | 26 |
| I.5.1.2 Thio éthers | 26 |
| I.5.1.3 Stabilisateurs UV | 26 |
| I.5.2 Principales voies de stabilisation | 27 |
| I.5.2.1 Décomposeurs d'hydroperoxydes | 27 |
| I.5.2.2 Capteurs de radicaux | 28 |
| I.6. Vieillissement des polymères | 29 |
| I.6.1 Généralités | 29 |

| | |
|--|-----------|
| I.6.2 Aspects généraux du vieillissement | 30 |
| I.6.2.1 Réactions de coupure statistique | 30 |
| I.6.2.2 Réactions de dépolymérisation | 31 |
| I.6.2.3 Réactions de réticulation | 31 |
| I.6.2.4 Réactions d'oxydation | 32 |
| I.6.3 Mécanisme du vieillissement | 32 |
| I.6.3.1 Vieillissement thermochimique | 32 |
| I.6.3.2 Vieillissement photochimique | 33 |
| I.6.3.3 Mécanismes | 33 |
| CHAPITRE II : Aspect climatique | 36 |
| II.1 Introduction | 36 |
| II.2 Matériels et méthodes | 36 |
| II.2.1 Films études | 36 |
| II.2.2 Protocole de vieillissement | 37 |
| II.2.3 Les paramètres météorologiques | 38 |
| II.2.4 Energie solaire | 38 |
| II.3 Résultats et discussions | 39 |
| II.3.1 Les paramètres météorologiques | 39 |
| II.3.1.1 La température | 39 |
| II.3.1.2 L'humidité | 40 |
| II.3.1.3 La durée de l'insolation | 40 |
| II.3.2 L'énergie solaire | 41 |
| II.4 Conclusion | 42 |
| Chapitre III : Effet du lavage sur l'évolution des espèces chimiques en cours de vieillissement | 43 |
| III.1 Introduction | 43 |
| III.2 Matériels et méthodes | 43 |

| | |
|--|-----------|
| III.2.1 Spectroscopie UV | 43 |
| III.2.2 Spectroscopie infrarouge par transmission (FTIR) | 44 |
| III.2.2.1 Condition d'analyse | 44 |
| III.2.2.2 Indices de produits de dégradation | 45 |
| III.2.2.3 Traitement mathématique des spectres infrarouge en mode absorbance | 46 |
| II.2.3 Spectroscopie infrarouge par réflexion (ATR -FTIR) | 47 |
| III.3 Résultats et discussions | 47 |
| III.3.1 Etude de l'évolution des insaturations par Spectroscopie UV | 47 |
| III.3.2 Identification des espèces chimiques et leur évolution pendant le vieillissement par l'analyse FTIR | 51 |
| III.3.3 Analyse ATR-FTIR: Identification des espèces chimiques | 67 |
| III.4 Conclusion | 71 |
| CHAPITRE IV : Altération de la structure morphologique du PEBD | 72 |
| IV.1 Introduction | 72 |
| IV.2 Matériels et méthodes | 72 |
| IV.2.1 Analyses thermique ATG-DSC | 72 |
| IV.2.2 Méthodes de calcul du taux de cristallinité | 73 |
| IV.3 Résultats et discussions | 74 |
| IV.3.1 Analyses thermo-gravimétriques (ATG) | 74 |
| IV.3.2 Calorimétrie de balayage différentiel (DSC) | 78 |
| IV.3.3 Indice de cristallinité | 82 |
| IV.4 Conclusion | 84 |
| CHAPITRE V : Effet du vieillissement et du lavage sur les propriétés mécaniques | 85 |
| V.1 Introduction | 85 |

| | |
|-------------------------------------|------------|
| V.2 Matériels et Méthodes | 85 |
| V.3 Résultats et discussions | 87 |
| V.4 Conclusion | 92 |
| CONCLUSION ET PERSPECTIVES | 93 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 97 |
| ANNEXES | 105 |

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Le polyéthylène est le polymère le plus répandu dans le monde où la demande mondiale a atteint 99,6 millions de tonnes en 2018. L'une des applications les plus populaires du polyéthylène est dans le domaine agricole comme films pour les couvertures de serre agricole.

Les films de polyéthylène basse densité (PEBD) ont progressivement remplacés l'utilisation du verre comme revêtement de serres agricoles en raison de leur faible coût, de leur légèreté, de leur résistance à l'humidité et aux agents chimiques. Cependant, les films de PE exposés à l'extérieur subissent une photolyse, une dégradation thermique et photo-oxydative accompagné de réaction chimique complexe. En fait, l'interaction avec l'oxygène environnant entraîne une formation initiale d'hydroperoxydes [1, 2]. La décomposition des intermédiaires transitoires d'hydroperoxyde donne lieu à de nombreux produits oxygénés (aldéhydes, acides carboxyliques, cétones, etc.) dont la quantité relative varie en fonction du temps d'exposition. Parallèlement à l'oxydation, il se produit la formation de structures insaturées telles que (vinyle, transvinylènes, etc.) et la disparition d'autres insaturations telle que les vinylidènes. Tidjani et al. [3], Chabira et al. [4] et salvaggio et al [5], ont révélée par l'analyse de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, l'altération des chaînes moléculaires principalement régie par des réactions de réticulation et de scissions en chaîne. De plus, salvaggio et al. ont montré que les acides carboxyliques sont les espèces carbonylées prédominante en termes de formation [5]. Contrairement à ce résultat, Yagoubi et al. [6] ont constaté que les aldéhydes sont les espèces carbonyles prédominantes. En général, la croissance de ces espèces oxydées entraîne une perte drastique des propriétés mécaniques du matériau en réduisant sa ductilité (propriétés ultimes) et en augmentant sa rigidité (module de Young) [4,7]. Par conséquent, la détermination quantitative de ces espèces et le suivi de leur croissance sont nécessaires pour donner une meilleure idée du mécanisme d'oxydation.

D'autre part, la production d'une nuance stabilisée, de films en PEBD, dans laquelle sont ajoutés de nombreux additifs tel que les photostabilisants, les absorbeurs d'ultraviolets (UVA), les stabilisants à la lumière (HALS) ont amélioré la tenue au vieillissement des

films et a ainsi répondu à l'attente du consommateur. Parce que, ces stabilisants procurent une amélioration significative de la durée de vie des films. En effet, on observe que cela reporte de manière significative la chute brutale des propriétés mécaniques. Les HALS ce sont avéré très efficace pour l'inhibition de la photooxydation, en particulier avec les polyoléfinés [8, 9]. En effet, lors de leurs travaux, Sebaa et al. ont constaté que les films de PEBD stabilisés montrent une bonne résistance aux contraintes environnementales durant leur exposition aux intempéries liées à leur environnement d'utilisation et ce par rapport à la nuance non stabilisée, ce qui leur confère une durée de vie plus longue [10]. L'effet de la stabilisation sur le comportement à la photodégradation des films PEBD a également été étudié par Fachine et al [11]. Ils ont constaté que les échantillons stabilisés contenant un absorbeur UV sont moins affectés dans leurs propriétés mécaniques en traction due à une réduction moins importante de la taille des chaînes moléculaires et ce par rapport aux échantillons non stabilisés qui présentaient une baisse considérable de leur propriétés mécaniques. Cependant, malgré l'ajout de stabilisants améliorant les performances et l'endurance du matériau, cela n'empêche pas la détérioration et la dégradation de ce dernier après un ou deux cycles saisonniers. Cela reste un inconvénient majeur en termes pratiques et économiques. De nombreux travaux de recherche ont porté sur l'effet de l'exposition à l'extérieure sur les modifications des propriétés structurales et mécaniques des films stabilisés et non stabilisés mais nous n'en ne connaissons aucun qui a étudié l'effet du lavage des films sur leur durée de vie.

Ce présent travail, est consacré à l'étude du vieillissement de deux nuances de films de PEBD, une stabilisée et l'autre non stabilisée. Les deux films sont exposés naturellement aux intempéries d'une région subsaharienne (Ghardaïa). Deux protocoles de vieillissement ont été réalisés pour mener à bien ce travail. Un protocole de vieillissement des deux nuances de films sans lavage et un second avec lavage. Pour suivre les modifications microstructurales et mécaniques subies par les films, différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées (UV, FTIR-ATR, DSC, ATG et essais de traction). L'analyse des résultats a permis non seulement de voir à la fois l'effet du vieillissement, mais aussi celui du lavage.

Dans un souci de clarté nous présentons notre thèse de doctorat selon le plan de rédaction suivant :

Nous commençons dans le premier chapitre par une présentation succincte de la situation géographique de la région de Ghardaïa que nous complétons par un exposé des données climatiques de cette région et nous essayons une approche de ce qu'est le rayonnement solaire. Nous nous attardons également sur l'importance de l'utilisation des polymères pour les revêtements de serre agricole et plus particulièrement sur le polyéthylène basse densité. Ceci nous a conduit à la compréhension de sa structure et de sa morphologie, et nous abordons également les moyens de stabilisation (ou stabilisant) utilisé par l'industrie du plastique. Enfin nous présentons les effets des altérations subites par la structure moléculaire et morphologique du matériau et de son incidence sur les propriétés mécanique. Le second chapitre est consacré à la présentation des différentes données climatiques recueilli par la station météorologique de Ghardaïa que nous traitons et en tirons certaines réflexions. Pour parfaire ce travail nous présentons la technique que nous avons mise au point pour une mesure de l'énergie solaire qui ne peuvent être fourni par les services météorologiques. Cette dernière nous a été utile pour mesurer l'énergie solaire reçu par les films de PEBD (stabilisé et non stabilisé) ce qui nous a permis de comprendre l'incidence de cette énergie sur la cinétique de dégradation des films. Nous présentons par la suite dans le chapitre III la formation et la consommation des insaturations ainsi que celles d'autres espèces chimique (carbonyles et les hydroxyles, etc...) par l'utilisation de la spectroscopie UV et IR. Le chapitre IV est axé sur l'étude de l'évolution de la morphologie des films grâce à l'utilisation des méthodes d'analyses thermiques. Le dernier chapitre lui est dévolu aux méthodes mécaniques d'analyses (essai de traction) ce qui nous a permis de mettre en évidence la relation « structure moléculaire - propriétés mécanique ». Enfin nous terminons par une conclusion et présentons les perspectives pouvant enrichir les travaux déjà réalisé dans ce projet.

CHAPITRE I :
Aperçu bibliographique

CHAPITRE I:Apercu bibliographique

I.1 Introduction

Les serres se composent de couvertures transparentes ou translucides, permettant aux plantes d'être cultivées dans un environnement plus chaud ou mieux contrôlé qu'à l'extérieur [12]. Cependant et malgré une meilleur des technique de production en serre, il convient de mieux connaitre sur tous les plans la variété de climat de nos régions agricoles respectives [13], car le climat demeure sous nos latitudes un fort agent modulateur des rendements. En effet le matériau le plus utilisé dans ce domaine est le polyéthylène basse densité (PEBD) sous forme de films transparents. Ses propriétés physico-chimiques, optiques, mécaniques sa légèreté et son moindre de cout en font le leader [14].

Dans ce chapitre ; nous commençons par une présentation succincte de la situation géographique de la région de Ghardaïa que nous complétons par un exposé des données climatiques de cette région et nous essayons une approche de ce qu'est le rayonnement solaire. Nous nous attardons également sur l'importance de l'utilisation des polymères pour les revêtements de serre agricole et plus particulièrement sur le polyéthylène basse densité. Ceci nous a conduit à la compréhension de sa structure et de sa morphologie, et nous abordons également les moyens de stabilisation (ou stabilisant) utilisé par l'industrie du plastique. Enfin nous présentons les effets des altérations subites par la structure moléculaire et morphologique du matériau et de son incidence sur les propriétés mécanique.

I.2 Présentation de la région d'étude

I.2.1 Position géographique de la région de Ghardaïa

La wilaya de Ghardaïa issue du découpage administratif du territoire de l'année 1984, regroupe 13 communes et 9 daïra, elle s'étend sur 84 660,12 km²et compte 413 560 habitants. Géographiquement, elle est située au centre de la partie nord du Sahara algérien (Fig. 1), elle est circonscrite par six wilayas : Laghouat au Nord (200 Km) ; Djelfa au Nord Est (300 Km) ; Ouargla à l'Est (200 Km) ; Tamanrasset au Sud (1.470 Km) ; Adrar au Sud-Ouest (400 Km) ; El-Bayadh à l'Ouest (350 Km).

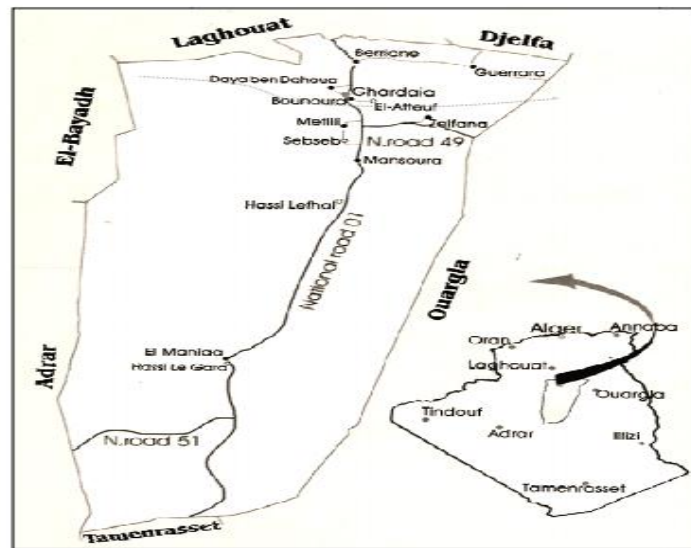


Fig. 1: Situation géographique de la wilaya de Ghardaïa.

La région présente deux pôles Nord et Sud contrastés par leurs caractéristiques géo morphologiques et démographiques. C'est ainsi que la zone nord qui s'étend sur 15 035 km² soit 17,76% seulement du territoire de la wilaya, concentre par contre une forte urbanisation (dix communes sur les treize), une forte concentration démographique (330 900 habitants soit 80% de la population totale), forte densité de peuplement (près de 22 habitants au km²) [15].

I.2.2 Caractéristiques climatiques de la région

La zone d'étude est localisée dans l'étage bioclimatique « saharien à hiver doux ». (Annexe 1). Les données moyennes des relevées au niveau de la station météorologique de Ghardaïa (2002-2011) (Annexe 2), font ressortir les principaux traits climatiques synthétisés ci -après:

- Une pluviométrie annuelle faible, 134,54 mm en moyenne, de nature brusque et torrentielle provoquant souvent les crues des oueds. Les périodes pluvieuses sont généralement automnales et hivernales. La période sèche s'étale tout le long de l'année. (Annexe 3)

- Des vents souvent chargés de sable dont le « sirocco », chauds et desséchants (moyenne 116 jours), fréquence de vitesse supérieure à 10km/h.
- D'importantes amplitudes thermiques: journalières (+ 20°C), mensuelles (+ 13°C) et saisonnières (+ 23°C).
- L'évapotranspiration potentielle (ETP) est située entre 1 200 et 2 000 mm/an ([Annexe 4](#)).
- Le plus souvent, Ghardaïa a un taux d'insolation très important (en moyenne 75 %) et la moyenne annuelle de l'irradiation journalière globale mesurée sur un plan horizontal dépasse 6000 Wh/m² [\[16\]](#).

I.3 Rayonnement solaire

I.3.1 Introduction

Le soleil donne une énergie électromagnétique qui est libérée par les réactions thermonucléaires au sein de lui-même. Ce sont des réactions de fusion transformant des noyaux d'hydrogène en noyau d'hélium avec une émission d'énergie qui donne naissance à un rayonnement électromagnétique centré sur la gamme du visible.

Cette émission est assez proche de celle émise par un corps noir porté à une température légèrement inférieure à 5800 Kelvins. Malgré la distance entre le soleil et notre planète, l'impact du rayonnement solaire sur la zone d'étude représente un apport énergétique important. En effet, on peut estimer à 178.10^{12} kilowatts la puissance interceptée par l'hémisphère éclairé. Sa répartition n'est pas uniforme, ni d'un point de vue géographique, ni temporellement. Hors atmosphère, ce rayonnement est parfaitement décrit par des équations mathématiques via les paramètres astronomiques. La connaissance de la position du soleil dans le ciel à tout instant et en tout lieu est nécessaire pour l'étude de l'énergie interceptée. Les heures de lever et de coucher ainsi que la trajectoire du soleil dans le ciel au cours d'une journée permettent d'évaluer le gisement solaire pour un site donné [\[17\]](#).

I.3.2 Le soleil

Le soleil est une étoile située à environ 150 millions de kilomètres de la Terre ([fig.2](#)). Vu de notre planète, il se présente sous la forme d'un disque assez homogène, son

rayon est 109 fois celui de la Terre et sa masse 333 000 fois celle de notre planète (soit 2.10^{30} kg). Le soleil est composé de 80% d'hydrogène, de 19% d'hélium, le 1% restant étant un mélange de plus de 100 éléments lourds (Fer, Néon, Azote, Silicium, ...).

Un corps noir est par définition un corps idéal parfaitement absorbant pour la lumière et parfaitement émissif pour le rayonnement thermique [17].

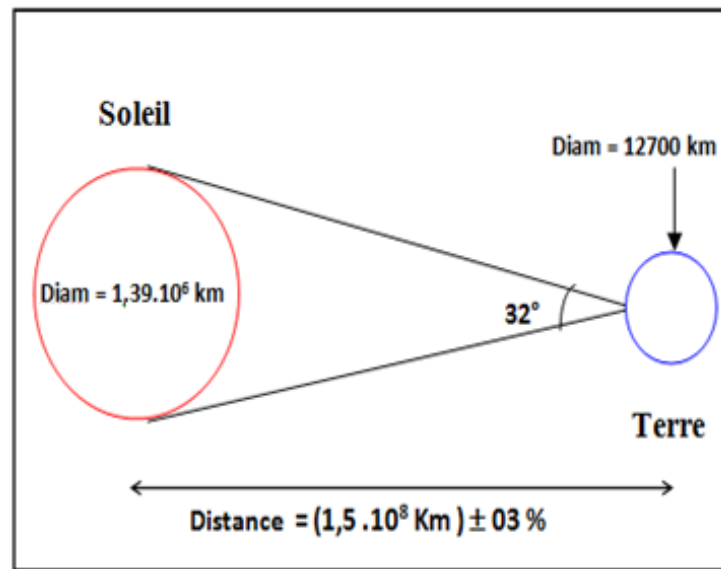


Fig. 2: Situation Terre – soleil

I.3.3 Paramètres géographiques

La Terre est séparée par l'équateur en deux demi sphères, l'hémisphère Nord pour celle située du côté du pôle Nord, et l'hémisphère Sud pour celle qui est située du côté du pôle Sud. D'autre part, elle est partagée d'Ouest en Est, par le méridien d'origine qui passe par Greenwich (près de Londres en Angleterre) [17].

I.3.3.1 La latitude

La latitude d'un lieu est une valeur angulaire, expression du positionnement nord-sud de l'équateur, d'un point sur la Terre. Théoriquement, elle a pour valeur, 0° à l'équateur jusqu'à 90° aux pôles, elle est comptée positivement de (0 à $+90^\circ$) vers le Nord et négativement de (0 à -90°) vers le Sud. Généralement, cette grandeur est notée θ [17].

I.3.3.2 La longitude

La longitude d'un lieu est une valeur angulaire, expression du positionnement Est-Ouest d'un point sur Terre par rapport au méridien d'origine. C'est donc une mesure angulaire sur 360° par rapport à un méridien de référence, avec une étendue de $+180^\circ$ à -180° ou 180° Est à 180° Ouest. Généralement, cette grandeur est notée ϕ [17].

I.3.3.3 L'altitude

L'altitude exprime un écart entre un point donné et un niveau moyen, le plus souvent le niveau de la mer (ou niveau 0). Les sommets sont associés à une altitude, calculée par divers moyens indirects (géodésie, triangulation) [17].

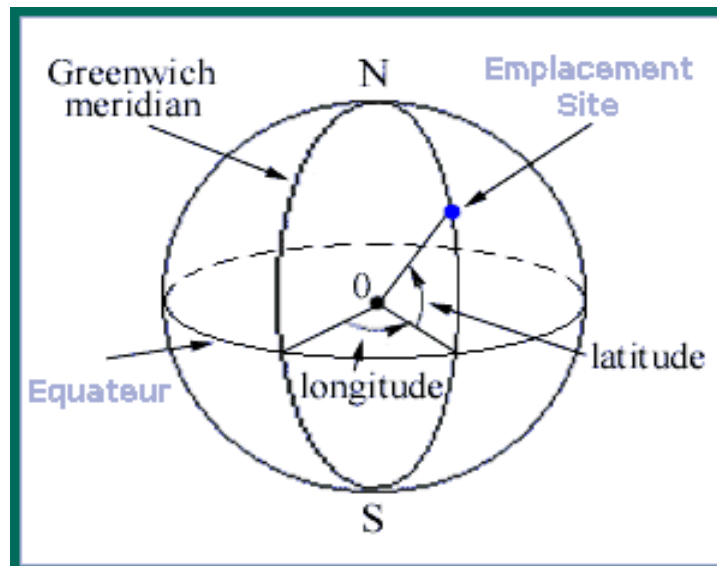


Fig. 3: Coordonnées géographiques du lieu.

I.3.4 Position du soleil

La position du soleil est repérée à chaque instant de la journée et de l'année par deux systèmes de coordonnées différents.

I.3.4.1 Coordonnées équatoriales

Le mouvement du soleil est repéré par rapport au plan équatorial de la Terre à l'aide de deux angles ; la déclinaison δ et l'angle horaire ω [17].

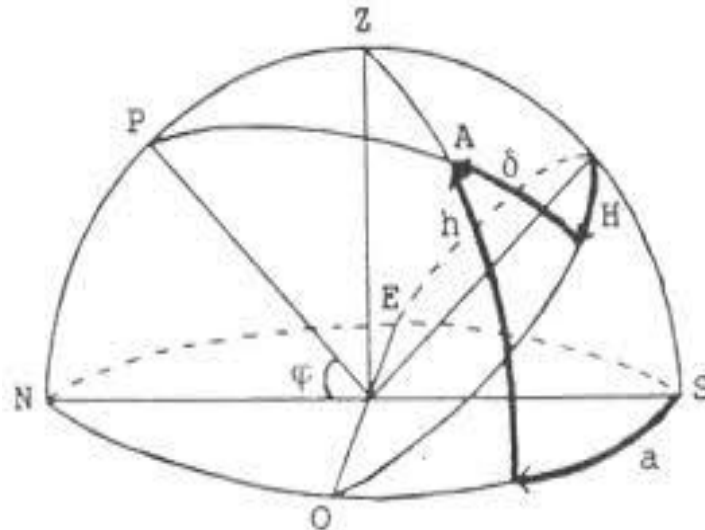


Fig. 4:Repère équatorial

a. Déclinaison du soleil

La déclinaison solaire est l'angle que fait la direction du soleil avec sa projection sur le plan équatorial. Elle varie entre $+23^{\circ}27'$ au solstice d'été (le 21 Juin) et $-23^{\circ}27'$ au solstice d'hiver (le 21 Décembre). Plusieurs chercheurs ont proposé des formules permettant de calculer la déclinaison, la plus simple est celle utilisé par Cooper [18] :

$$\delta = 23.45^{\circ} \cdot \sin[360/365(nj+284)^{\circ}] \quad (1)$$

b. Angle horaire du soleil

L'angle horaire mesure le mouvement du soleil par rapport à midi qui est l'instant où le soleil passe au plan méridien du lieu zénith. cet angle est formé entre la projection du soleil sur le plan équatorial à un moment donné et la projection du soleil sur ce même plan au midi vrai. L'angle horaire est donné par la relation suivante [19] :

$$\omega = 15(12 - \text{TSV}) \text{ , (Degré)} \quad (2)$$

Où TVS est le temps solaire vrai qui sera décrit dans les paragraphes suivants.

I.3.4.2 Coordonnées horizontales

Le soleil est repéré par les grandeurs suivantes :

a. Hauteur du soleil (h)

La hauteur du soleil est l'angle formé par la direction du soleil et sa projection sur le plan horizontal. Il est particulièrement égal à 0° au lever et au coucher astronomiques du soleil, sa valeur est maximale à midi, en temps solaire vrai.

L'expression de la hauteur du soleil est donnée par [20] :

$$\sin(h) = \cos(\delta) \cos(\omega) \cos(\theta) + \sin(\theta) \sin(\delta) \quad (3)$$

b. Azimut du soleil

L'azimut du soleil est l'angle compris entre la projection de la direction du soleil sur le plan horizontal et la direction sud. la relation qui donne L'azimut (az) est donnée ci-dessous [20] :

$$\sin(az) = [\cos(\delta) \cdot \sin(\omega)] / \cos(h) \quad (4)$$

c. La distance zénithale z

C'est l'angle entre la direction du soleil et la verticale (zénith). L'angle z est complémentaire de h [20].

$$\cos(z) = \cos(\delta) \cos(\omega) \cos(\theta) + \sin(\theta) \sin(\delta) \quad (5)$$

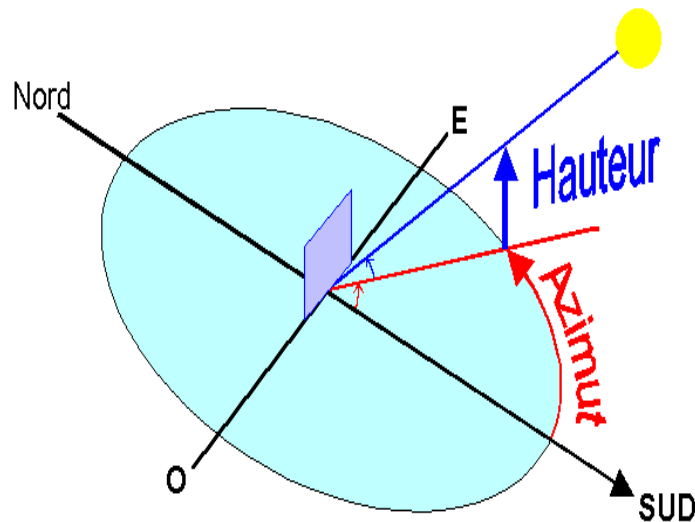


Fig. 5:Coordonnées solaire selon le repère horizontal

I.3.5 Les temps solaires

La terre subite deux types de déplacement : la rotation de la terre autour de l'axe des pôles et sa révolution autour de soleil. Le mouvement de la terre sur elle-même définit la notion de la journée solaire. Une rotation complète s'effectue en 24 heures .Elle amène ainsi la définition du temps, puisque chaque heure correspondant un écart angulaire de 15° . La rotation de la terre autour du soleil définit les saisons et amène à distinguer le temps solaire vrai [21].

I.3.5.1 Le temps universel (TU)

C'est le temps solaire moyen du méridien de Greenwich GMT (Greenwich Mean Time) qui est le méridien central du fuseau horaire. Pour en déduire le temps légal ou local (TL), il convient d'ajouter au temps universel le décalage du fuseau horaire [21].

$$\mathbf{TL= TU+ \text{décalage}} \quad (6)$$

I.3.5.2 Le temps solaire moyen (TSM) :

Il se déduit de l'équation suivante [21]:

$$\mathbf{TSM= TU+ \phi/15} \quad (7)$$

Avec TSM en heure

I.3.5.3 Le temps solaire vrai (TSV)

C'est le temps défini par les coordonnées angulaires vraies de soleil [21].

$$\text{TSV} = \text{TSM} + \text{Et} \quad (8)$$

Ou Et est l'équation de temps.

I.3.5.4 L'équation du temps :

Le temps Et varie de 14.5 minutes (du 10 au 15 Février) à 16.5 minutes (du 25 au 30 October) [22]. Une bonne approximation du temps Et est donnée par l'équation suivante :

$$\text{Et} = 9.9 \sin[2(0.986j+100)] - 7.7 \sin(0.986j-2) \quad (9)$$

Ou Et est exprimé en minutes et j est le numéro du jour dans l'année à partir de 1^{er} Janvier.

I.3.5.5 Numéro du jour dans l'année j

Le calcul du numéro du jour dans l'année consiste à ajouter le numéro du jour dans le mois (quantième) au numéro caractéristique de chaque mois. j varie de 1 (1^{er} de Janvier) à 365 (31 décembre) ou 366 pour une année bissextile. Le [tableau 1](#) donne les numéros caractéristiques de chaque mois.

Tableau 1: Numéro caractéristique du début de chaque mois

| Mois | Jan | Fev | Mar | Avr | Mai | Jui | Juil | Aou | Sep | Oct | Nov | Dec |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| numéro du jour caractéristique de chaque mois | 0 | 31 | 59 | 90 | 120 | 151 | 181 | 212 | 243 | 273 | 304 | 334 |

I.3.6 Le rayonnement solaire à la traversée de l'atmosphère

Le rayonnement solaire se compose de radiations électromagnétiques émises par le soleil, dont le spectre s'étend des plus petites longueurs d'ondes (rayon gamma) vers les grandes ondes radioélectriques. Les parties de ce spectre qui jouent un rôle dans l'interaction du rayonnement solaire avec l'environnement terrestre sont les essentiellement les bandes infrarouge, visible et ultraviolet, ainsi que la gamme

radioélectrique et celle des microondes. La distribution spectrale de ce rayonnement est donnée par la [figure 6](#).

Le rayonnement solaire reçu au sommet de l'atmosphère, dans un plan perpendiculaire aux rayons solaires et pour une distance terre-soleil égale à sa valeur moyenne, est appelée la constante solaire et vaut 1367 W/m^2 . Lorsque ce rayonnement traverse l'atmosphère pour atteindre la surface terrestre, il est fortement atténué en raison des phénomènes d'absorption et de diffusion par les différents constituants de celle-ci [\[21\]](#).

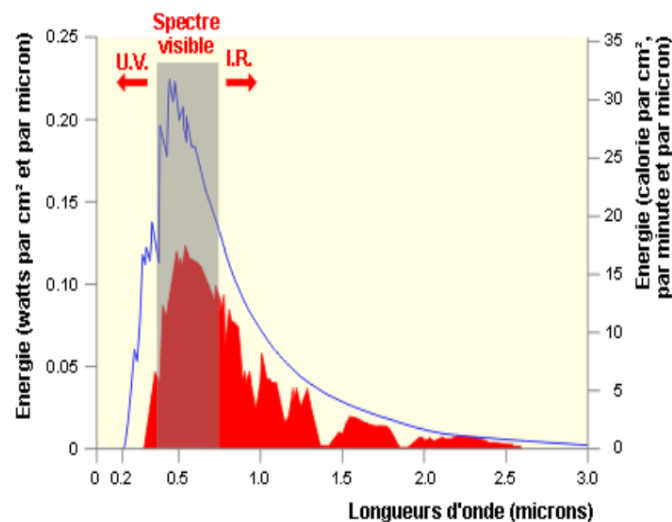


Fig. 6: Distribution spectrale du rayonnement solaire

I.3.6.1 L'atmosphère

L'atmosphère est composée de couches superposées les unes sur les autres. Depuis le sol, on distingue la troposphère, la stratosphère, puis la mésosphère, suivi de la thermosphère.

L'air sec est composé de 78% d'azote, de 21% d'oxygène de 1% d'argon et de 0,033% de dioxyde de carbone, avec de la vapeur d'eau dans la troposphère et une mince couche d'ozone dans la stratosphère dont le rôle est si important dans l'absorption des rayons ultraviolets les plus durs. On rajoute à cela les aérosols qui sont des particules soit d'origine naturelle, tels que le sable, la suie, les cristaux de glace ou les poussières volcaniques, soit d'origine artificielle telle que celle produites par l'industrie, l'automobile ou le chauffage [\[21\]](#).

I.3.6.2 Atténuation du rayonnement solaire

L'atmosphère modifie le spectre du rayonnement solaire à travers les processus d'absorption par les différents gaz, la diffusion par les molécules d'air, les aérosols et les nuages [21].

a. L'absorption atmosphérique

L'absorption par les gaz atmosphériques est dite sélective, car elle n'affecte que des radiations de longueurs bien précises. Elle est due essentiellement à la vapeur d'eau (H_2O), à l'ozone (O_3), à l'oxygène (O_2), et au gaz carbonique (CO_2) [21].

b. La diffusion

La diffusion est une redistribution du rayonnement solaire qui interagit avec les molécules gazeuses, les gouttelettes et les aérosols dans toutes les directions sans changement de longueurs d'onde. Selon la taille des particules diffusant par rapport à la longueur d'onde du rayonnement incident [21].

Les phénomènes d'absorption et de diffusion par les nuages réduisent considérablement le rayonnement reçu au sol surtout pour les longueurs d'ondes supérieures à $1\mu m$. Les nuages sont constitués des particules dont les dimensions sont notablement supérieures aux longueurs d'ondes ultraviolets et visible. C'est ainsi que dans ce domaine du spectre solaire, la diffusion par les nuages est indépendante de la longueur d'onde [23]. Le taux d'atténuation par les nuages dépend essentiellement de leur épaisseur, leur nature et leur distribution dans le ciel. Une couche de nuages, aussi mince que possible peut renvoyer le rayonnement incident vers l'atmosphère. Quant à l'absorption de rayonnement par les nuages, elle est moins marquée. Les nuages les plus épais n'absorbent qu'environ 8% de l'énergie incidente. La contribution de ces différents phénomènes est illustrée par la figure 7.

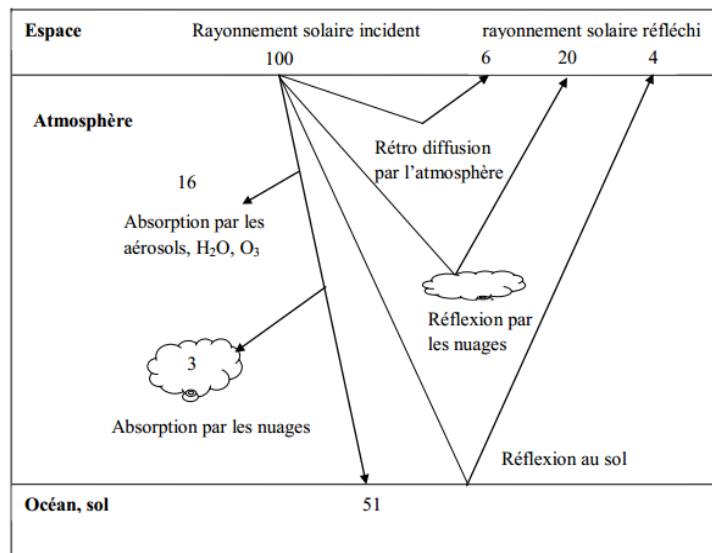


Fig. 7: Processus de transmission, d’absorption, de diffusion et de réflexion dans l’atmosphère (les chiffres sont des pourcentages).

I.3.7 Les composantes de l’irradiation solaire

Le rayonnement solaire au niveau du sol est constitué principalement du rayonnement direct I_b provenant directement du soleil, légèrement affaibli par diffusion ou absorption lors de sa traversée de l’atmosphère, et du rayonnement diffus I_d provenant de toute la voûte céleste par suite de la diffusion du rayonnement direct par les molécules et les aérosols. Ainsi le rayonnement global reçu au sol I_G , est la somme de ces deux composantes [21]:

$$I_G = I_b + I_d = I_b \cos z + I_d = I_b \sin h + I_d \tag{10}$$

Avec z l’angle zénithal et h la hauteur angulaire.

I.3.8 Mesure de rayonnement solaire

De façon générale, la mesure de flux global d’irradiation s’effectue dans les stations météorologiques sur le plan horizontal à l’aide d’un pyranomètre [22,24]. Cet instrument collecte le rayonnement arrivant sur une surface horizontale noircie qui convertit le rayonnement reçu en chaleur puis en électricité. La différence de température entre cette surface et le corps de l’instrument est proportionnelle à l’éclairement énergétique du rayonnement global : elle est mesurée par une thermopile constituée de plusieurs

thermocouples montés en série. Le pyranomètre de Kipp et Zonen (Fig. 8) est le plus utilisé. Il est constitué d'une thermopile de Moll contenue dans un boîtier métallique fermé à sa partie supérieure par deux hémisphères en verre. Ces derniers limitent les échanges par convection ou par conduction moléculaire avec le milieu extérieur.

La composante directe de l'irradiation solaire peut être mesurée par le même instrument en lui ajoutant une large couronne blanche qui protège la thermopile de la lumière diffuse par le sol et qui joue en même temps le rôle d'écran thermique (Fig. 8), ou bien par un pyréliomètre de type Eppley N.I.P (Normal Incidence Pyréliomètre). Cet appareil est l'un des plus utilisés dans les stations radiométriques. Il est constitué d'un tube en laiton chromé sur sa partie externe, muni d'une thermopile à sa partie inférieure, d'un diaphragme dans sa partie interne et d'une fenêtre de quartz à sa partie supérieure. Cet instrument étant étanche, est monté en atmosphère sèche. Une monture équatoriale lui est associée pour le garder constamment pointé vers le disque solaire.

En ce qui concerne la mesure de la composante diffuse, le pyranomètre doit être muni d'une bande pare-soleil. Cette bande est munie d'un écran annulaire qui est une bande circulaire axée sur la thermopile et parallèle au plan équatorial. Un simple déplacement axial du pare-soleil tous les deux ou trois jours. Permet d'ajuster la position de pyranomètre en fonction de la déclinaison solaire. La précision de pyranomètre de Kipp et Zonen est de 3 à 4% celle-ci est due essentiellement aux limites de cet instrument imposée par la non linéarité de la réponse de pyranomètre. En outre, cet appareil est sensible aux variations de température et il est nécessaire une vérification fréquente de son étalonnage.

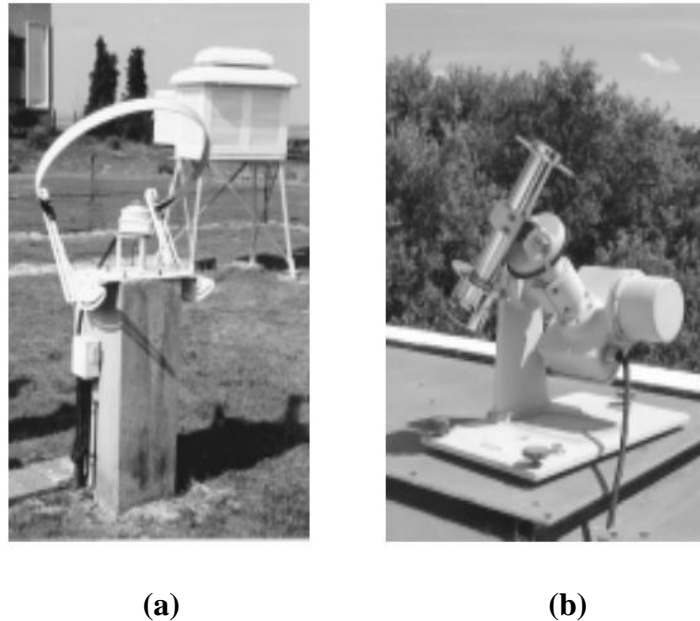


Fig. 8: Les instruments de mesure des différentes composantes de l'irradiation solaire
a) Pyranomètre équipé d'un pare-soleil, b) Pyréliomètre Eppley

I.4 Le polyéthylène basse densité (PEBD)

Les nombreux procédés de synthèse du polyéthylène développés au cours de ces soixante dernières années conduisent à une grande plage de matériaux ayant des propriétés bien spécifiques. L'architecture chimique obtenue contrôle directement les propriétés rhéologiques et physiques.

Dans notre travail, le PEBD sera utilisé comme couverture de serre. Cette classe de polyéthylène correspond plus à la conception de la couverture de serre.

I.4.1 Synthèse de PEBD

Le polyéthylène basse densité (PEBD) a été inventé en 1933 par les ingénieurs anglais E.W. Fawcett et R.O. Gibson de la firme ICI (Imperial Chemical Industries). Ce polymère est un matériau thermoplastique de large consommation est obtenu par polymérisation radicalaire de l'éthylène (ou éthène) en présence d'un initiateur généralement un oxyde . La polymérisation se fait en autoclave sous très haute pression (≈ 1550 bar) à une température d'environ 200 C° [25]. Son poids moléculaire (masse molaire) est de l'ordre de 10^4 à 10^6 g/mol. Sa densité est de l'ordre de $0,92\text{ g/cm}^3$ cette valeur est

relativement plus basse que celle des autres grades de PE du fait que sa structure relève d'un taux de ramification élevé. Aussi, une telle densité lui confère une plus grande souplesse mais il ne demeure pas moins que sa résistance mécanique est moindre.

Une représentation simplifiée de la structure de polyéthylène basse densité est illustrée à la figure 9 [26].



Fig. 9:Schéma d'une chaîne ramifiée de PEBD

Les ramifications ont pour effet de réduire le tassement des chaînes moléculaires ce qui a pour effet de réduire la densité et par conséquent la cristallinité du matériau [25].

Le PEBD quant à lui, a des applications plus restreintes, comme les produits souples (films, sachets...).

I.4.2 Structure et morphologie du PEBD

La structure du polyéthylène peut être décrite à différentes échelles, partant de la macromolécule pour arriver à l'échantillon macroscopique. Cinq échelles se distinguent, la structure moléculaire, directement issue des réactions de synthèse du polymère, la structure conformationnelle ou l'arrangement spatial de la chaîne macromoléculaire, l'échelle des phases amorphe et cristalline l'organisation entre elles sous forme de sphérolite constitue l'échelle microscopique, et enfin la dernière échelle représente l'échantillon macroscopique [27].

I.4.2.1 Structure moléculaire (échelle I)

Une macromolécule est constituée d'une chaîne principale appelée squelette sur laquelle des atomes de nature chimique différente ou des molécules peuvent se substituer de façon plus ou moins régulière, à certains atomes appartenant au monomère constitutif d'origine. Dans le cas où les groupes d'atomes disposés latéralement sur le squelette ont une structure chimique identique à celle de la chaîne principale, on parle de ramifications ou de branches. La présence de ces substituants peut avoir deux effets, soit ils rendent la chaîne principale et l'ensemble des macromolécules plus mobiles et flexibles, soit au contraire ils tendent à rigidifier l'édifice macromoléculaire. La macromolécule du polyéthylène est obtenue par la répétition de l'unité constitutive de masse molaire M_0 . Le nombre de répétition n de cette unité est appelé degré de polymérisation (DP). Il est donc possible de calculer la masse molaire de la macromolécule selon l'expression $M=n.M_0$. Au sein de cette macromolécule, l'association des atomes entre eux est réalisée par les forces chimiques de cohésion que sont les liaisons covalentes. Dans le cas où le DP est très faible, il est facile d'obtenir un matériau où toutes les macromolécules ont la même masse. Ceci n'est plus vrai dans le cas d'un polymère réel, où la masse des chaînes est distribuée [27].

I.4.2.2 Structure moléculaire (échelle II)

La chaîne macromoléculaire est caractérisée par une conformation locale qui correspond à l'orientation relative des segments et des groupes latéraux des chaînes. La conformation locale dépend de la structure covalente locale et des interactions entre atomes et groupements d'atomes. Elle résulte des possibilités de rotation autour des liaisons covalentes en fonction de l'encombrement stérique des différents groupements fixés sur la chaîne. L'autre caractéristique des chaînes macromoléculaires est la conformation globale à l'échelle de la chaîne (Fig. 10).

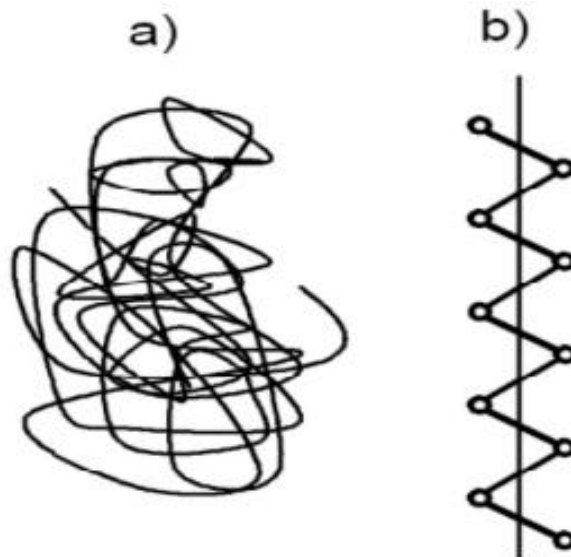


Fig. 10: Conformations globales de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène
 a) Pelote statistique; b) Zigzag plan

Elle définit la position relative des atomes de carbone constituant l'ossature de la chaîne. Dans le cas du PE, la chaîne macromoléculaire peut adopter deux conformations globales : en pelote statistique ou en zigzag plan (Fig. 11). L'arrangement de la chaîne macromoléculaire sous forme de pelote statistique concerne la phase amorphe du polymère, lui prodiguant la même conformation à l'état solide et à l'état fondu [27].

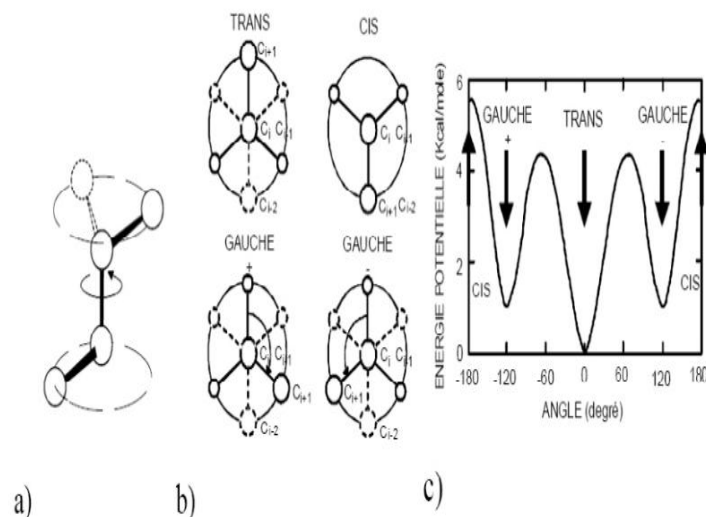


Fig.11: Conformations locales du polyéthylène : a) Rotation d'une liaison covalente ; b) Convention d'angle de Newmann ; c) Potentiel d'interaction [28].

Les enchevêtrements joueront un rôle important dans le comportement mécanique du polymère en lui donnant des propriétés viscoélastiques [28,29]. La structure conformationnelle de type zigzag plan implique la phase cristalline du polyéthylène.

I.4.2.3 Structure des états amorphe et cristallin (échelle III)

La structure cristalline du polyéthylène est constituée par l'assemblage périodique de chaînes ayant une conformation régulière, liées entre elles par des liaisons faibles de Van Der Waals. La configuration la plus stable et la plus couramment rencontrée est la maille orthorhombique (Fig. 12), dont les paramètres déterminés par Bunn en 1939 [30] sont:

$a = 0,740 \text{ nm}$, $b = 0,493 \text{ nm}$, $c = 0,253 \text{ nm}$, l'axe c correspondant à l'orientation des chaînes macromoléculaires. La phase amorphe, quant à elle est caractérisée par l'absence d'ordre à grande distance, c'est-à-dire, l'ordre des macromolécules par rapport à leurs proches voisins, à la différence d'un ordre à courte distance, qui décrit les états d'ordre qui ne se rapportent qu'aux premiers voisins. L'agitation thermique entraîne l'apparition et la disparition continue de ces ordres.

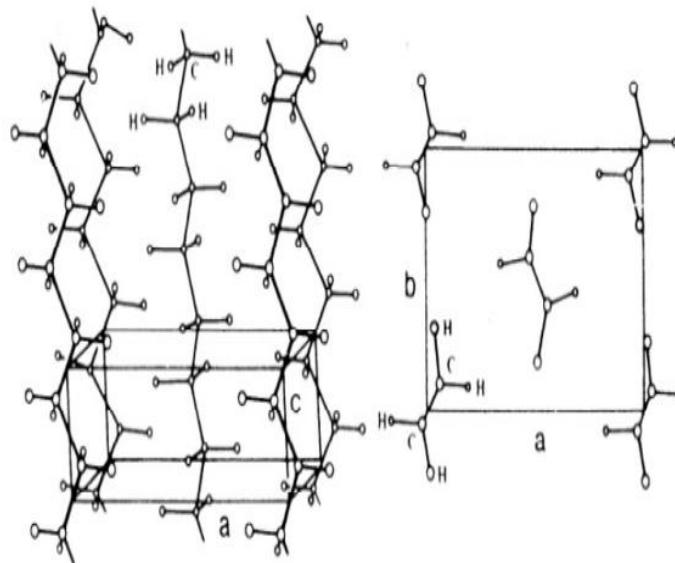


Fig. 12:Maille cristalline du polyéthylène

A l'état amorphe, les macromolécules linéaires sont imbriquées de façon complexe et leur comportement dépend largement de la température. A haute température, elles adoptent une conformation en pelote statistique. Si l'on refroidit le polymère, l'état structural va se figer, c'est la transition vitreuse (T_g). Structurellement,

cette zone amorphe est constituée de différents types d'organisation au niveau de ses chaînes : elle contient des boucles de chaînes repliées repénétrant dans les cristallites, des chaînes traversant plusieurs cristallites, des extrémités de chaînes et même des chaînes indépendantes [30]. De plus la phase amorphe est caractérisée par une entropie et une enthalpie plus élevées que la phase cristalline. Une troisième phase, appelée interphase faisant l'intermédiaire entre la phase cristalline et la phase amorphe a pu être mise en évidence par spectroscopie Raman [31,32]. Celle-ci est partiellement ordonnée et constituée de segments de chaîne en conformation trans.

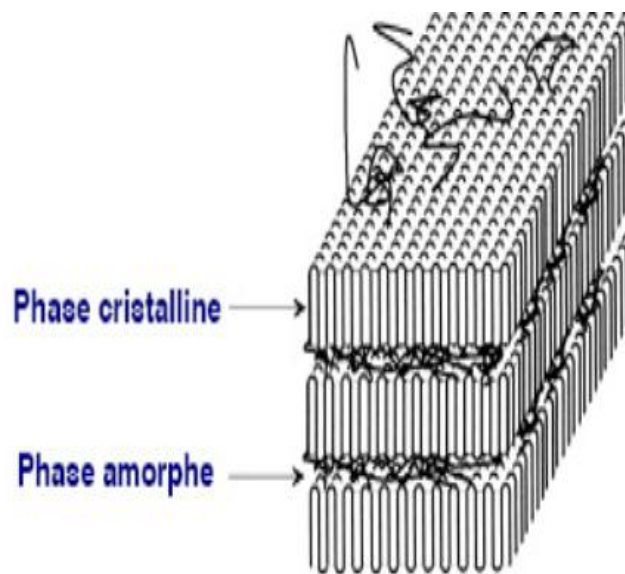


Fig. 13: Morphologie semi cristalline du polyéthylène.

L'arrangement de ces phases constituant l'échelle IV se fait par une alternance de lamelles cristallines et de zones amorphes (Fig.13), les lamelles cristallines étant connectées à la phase amorphe par des fragments de molécules appelées molécules de liaisons [33].

I.4.2.4 Arrangement des cristaux et de la phase amorphe (échelle IV)

Dans les polymères cristallisés à partir de l'état fondu comme le polyéthylène, les lamelles cristallines ainsi que la phase amorphe s'organisent en arrangements semi-cristallins dont la taille peut varier d'un micromètre à plusieurs millimètres. Les plus communément rencontrés sont les sphérolites (Fig.14).

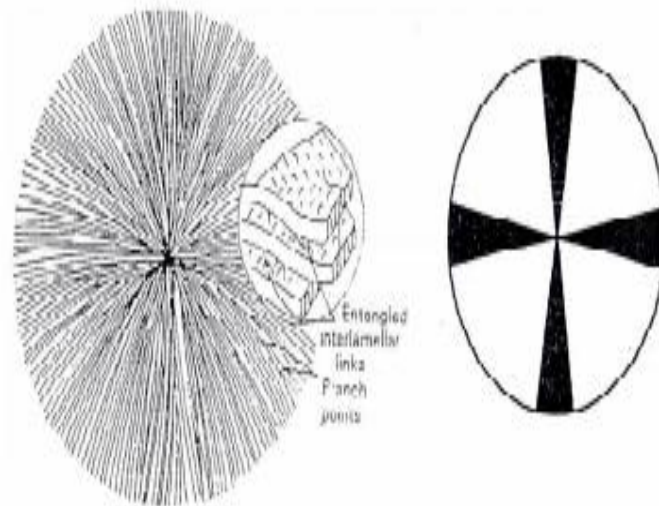


Fig. 14: Représentation schématique des sphérolites et des lamelles le constituant.

Un sphérolite est un arrangement poly-cristallin, constitué de lamelles cristallines radiales séparées par la phase amorphe. Ils croissent à partir de leur centre avec une symétrie sphérique jusqu'à entrer en contact entre eux de façon à occuper tout l'espace disponible. La direction radiale correspondant à la direction de croissance représente une direction cristallographique. Pour le polyéthylène, cette direction correspond à l'axe b de la maille orthorhombique. Les propriétés optiques des sphérolites permettent d'en faire une observation optique entre polariseurs croisés présentant une extinction en croix de Malte [27]. (Fig.15).

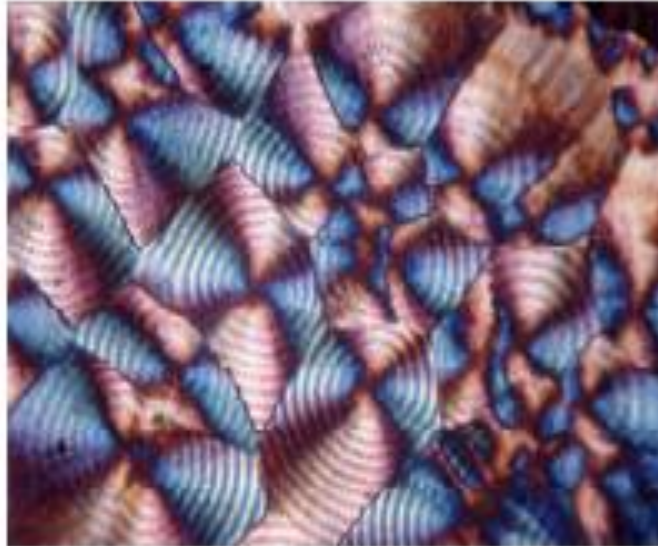


Fig. 15: Sphérolites du PE observés en microscopie optique en lumière polarisée.

Une autre méthode d'observation consiste à réaliser une attaque acide visant à dissoudre la phase amorphe, la visualisation est faite à l'aide d'un microscope à force atomique [34].

I.4.3 Cristallinité et fusion

La densitométrie permet d'obtenir le taux de cristallinité à partir de la détermination expérimentale de la masse volumique ρ du matériau et en considérant les masses volumiques de la phase amorphe ρ_a et cristalline ρ_c . Les taux de cristallinité en masse χ_{cm} et en volume χ_{cv} sont donnés par les relations :

$$\chi_{cm} = \chi_{cv} \cdot \frac{\rho_c}{\rho} \quad (12)$$

$$\chi_{cv} = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (13)$$

Une deuxième méthode de mesure de la cristallinité utilise la diffraction des rayons X aux faibles angles. En effet à partir d'un diffractogramme, il est possible de déconvoluer un halo amorphe et les pics cristallins. Le taux de cristallinité en masse est alors déterminé

à partir de l'aire totale des pics cristallins C divisée par l'aire totale de tous les éléments diffractant cristallins et amorphes C + A [35] :

$$\chi_{cm} = \frac{C}{C+A} \quad (14)$$

Nous pouvons également avoir accès au taux de cristallinité par Analyse Enthalpie Différentielle (AED). En effet la mesure de l'enthalpie de fusion ΔH_f du matériau permet de déterminer χ_{cm} à partir de l'expression [36,37]:

$$\chi_{cm} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (15)$$

Où ΔH_f^0 : l'enthalpie de fusion du polyéthylène totalement cristallin qui vaut 285 J/g [38].

Différentes valeurs de ΔH_f^0 sont proposées dans la littérature allant de 285 à 293 J/g [33, 37, 39,40]. De plus, la température de fusion dépend directement de la taille des lamelles cristallines, ainsi du fait que le matériau possède une distribution de taille de lamelles, le processus de fusion se produit dans une plage de température dépendant de cette distribution. Il est alors possible de définir une température moyenne de fusion T_f qui est la température où le maximum d'énergie est absorbé par cette étape.

I.5 Stabilisation

Différentes actions sont prises au niveau matériel pour stabiliser le polyéthylène et la rendre moins sensible aux facteurs climatiques [41]

- En modifiant le polymère
- Par la production de structures linéaires moins sensible à l'oxydation que les structures ramifiées
- En utilisant des additifs stabilisants.

I.5.1 Stabilisants

La plupart des polymères nécessite l'utilisation de stabilisants et/ou antioxydants afin d'inhiber les réactions d'oxydation pouvant se produire tout au long de leur cycle de vie [42].

I.5.1.1 Famille de phénols antioxydants

Dont l'hydrogène libre arrête les processus d'oxydation en agissant sur les radicaux peroxylés ($\text{ROO}\cdot$) et les radicaux alkyle ($\text{R}\cdot$). Ils peuvent également décomposer les hydroperoxydes (ROOH) en un produit stable [43].

I.5.1.2 Thio éthers

Ils sont principalement utilisés comme agents synergiques d'antioxydants phénoliques en décomposant les peroxydes. Ils améliorent la résistance à la chaleur à long terme.

I.5.1.3 Stabilisateurs UV

Les différents stabilisants UV peuvent interrompre le processus de vieillissement et prolonger la durée de vie du polymère. Ces stabilisants UV sont classés en trois catégories [44] :

a. Absorbeurs UV

Ils agissent en absorbant l'énergie UV dans la zone spectrale proche de 300 nm. On peut citer l'hydrobenzophénone, l'hydroxyphényle, le benzotriazole, etc. Ces stabilisants ne sont pas très efficaces sur les films minces.

b. Désactivateurs de nickel

Ils agissent comme agents de transfert d'énergie. Au cours de leurs transformations, les polymères contiennent des groupes sensibles aux UV, les chromophores, que le rayonnement porte à un état photo-excité. Les extincteurs désactivent cet état et le chromophore revient à un état stable. Les extincteurs au nickel offrent une mauvaise stabilité thermique.

c. Stabilisateurs de lumière amine à empêchement (HALS)

Ils agissent chimiquement sur des produits de dégradation initiés par des photons. Leur fonction amine réagit avec les produits acides en donnant une série de radicaux libres ayant un rôle de stabilisation. Ils agissent par l'élimination des radicaux libres, où le nitroxy est formé par l'action de la lumière en présence d'oxygène et il est régénéré par la réaction du produit final avec des radicaux peroxyés, selon le mécanisme suggéré par Kurumada dans la figure 16 [45,46].

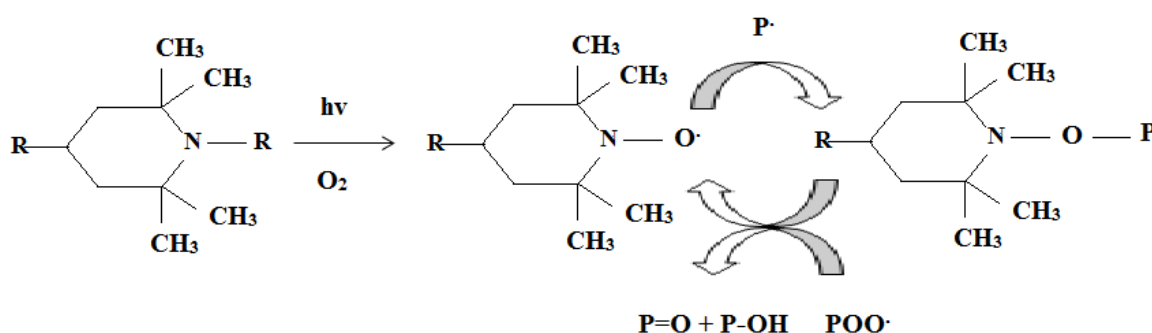


Fig. 16: Mécanisme d'action de HALS

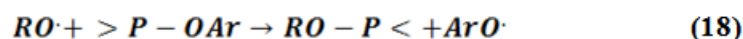
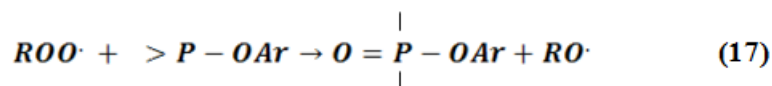
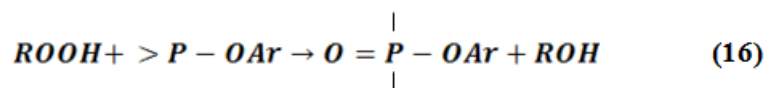
I.5.2 Principales voies de stabilisation

Selon de nombreux auteurs, les deux principales voies de stabilisation seraient de capter les radicaux libres afin d'entraver la propagation de l'oxydation et ainsi de décomposer les hydroperoxydes afin de retarder l'amorçage de l'oxydation [47,48,49].

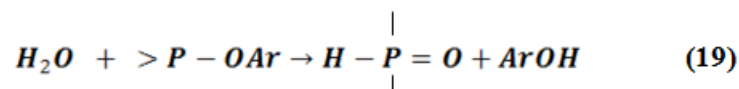
I.5.2.1 Décomposeurs d'hydroperoxydes

Concernant les décomposeurs d'hydroperoxydes, il semblerait d'après Zweifel [47], qu'ils soient efficaces et adaptés s'ils ont la capacité de transformer les POOH en espèces non radicalaires et thermiquement stables. Dans le cas particulier des polymères mis en forme à l'état fondu, cet auteur précise que les composés les plus couramment utilisés pour décomposer les hydroperoxydes sont les phosphites trivalents associés à des antioxydants phénoliques. La réaction (16) : réduction d'un hydroperoxyde par un phosphite. De nombreux auteurs précisent que les phosphites peuvent participer à

d'autres réactions [47,48, 50]. Ils pourraient apparaître comme des réducteurs de peroxydes (la réaction 17) et de radicaux alkoxydes (la réaction 18).



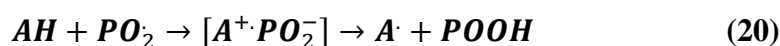
De plus, selon différents auteurs [34,35], les phosphites pourraient s'hydrolyser (la réaction 36). A titre d'exemple, d'après Zweifel [32], les espèces acides formées par hydrolyse des phosphites pourraient entraîner la corrosion des métaux en contact direct avec le polymère. Cependant, selon Schwetlich et Habicher [33], l'oxydation des phosphites interviendrait, dans la plupart des cas, plus rapidement que l'hydrolyse.



I.5.2.2 Capteurs de radicaux

Outre les décomposeurs d'hydroperoxydes, une autre voie permettant d'inhiber l'oxydation consisterait, selon Zweifel [47], à capturer des radicaux alkyl. Ce même auteur rapporte que la réaction quasi instantanée de ces radicaux avec l'oxygène rendrait difficile leur capture par un antioxydant. Il fait toutefois remarquer que les radicaux peroxydes, formés par réaction des radicaux alkyl avec le dioxygène, seraient moins réactifs que les radicaux alkyl. Ainsi, l'effet donneur d'hydrogène de certains antioxydants serait en mesure de limiter la propagation de l'oxydation.

Les antioxydants phénoliques seraient, selon Zweifel [47], les plus largement utilisés pour capter les radicaux. Leur réaction avec un radical peroxyde s'écrit, d'après Pospisil et Nespurek [49], de la manière suivante:



Selon ce même auteur, les radicaux phénoxy formés seraient stabilisés par isomérisation. Les réactions secondaires entre leurs isomères et les radicaux peroxy sont résumées sur la Figure 17.

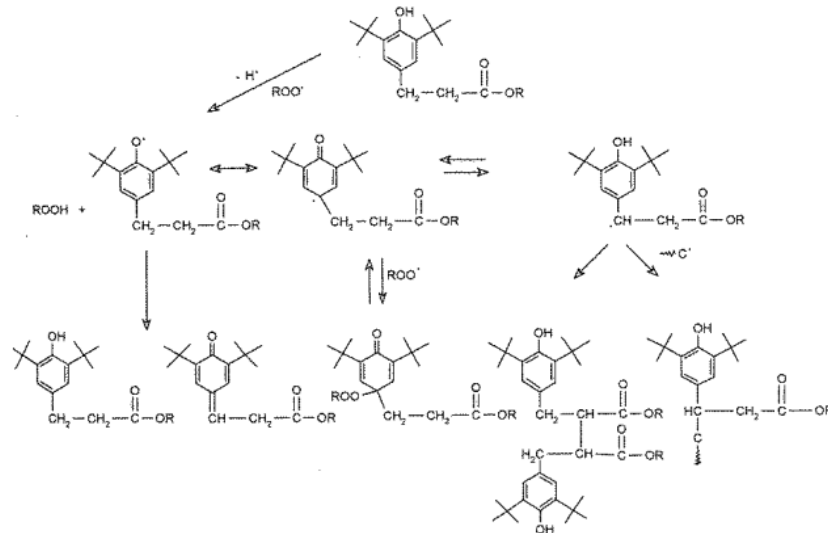


Fig. 17: Réactions possibles des phénols et leurs sous-produits avec les radicaux peroxy [47]

I.6. Vieillessement des polymères

I.6.1 Généralités

Le vieillissement décrit un ensemble de mécanismes complexes qui se traduisent par une évolution lente et irréversible des propriétés intrinsèques des matériaux. Ainsi, exposés aux intempéries, les films en polyéthylène se dégradent assez rapidement.

Les facteurs responsables sont les radiations solaires, les variations de la température, l'humidité, l'oxygène de l'air et les pollutions atmosphériques.

Le [tableau 2](#) résume les paramètres climatiques et les phénomènes induits à l'origine du vieillissement.

Tableau 2: Principaux agents de dégradation atmosphériques [51]

| Facteur influençant | Phénomène |
|---|-----------------------|
| Lumière solaire (UV) | Photo dégradation |
| Air (O ₂ , O ₃ , polluants) | Oxydation |
| Température | Thermo oxydation |
| Humidité | Hydrolyse, gonflement |
| Pluie | Lavage d'adjuvants |
| Vent, grêle, sable | Micro fissuration |

I.6.2 Aspects généraux du vieillissement

Les différents types de vieillissement sont généralement classifiés en fonction de la cause externe. Ainsi la température élevée est à l'origine du vieillissement thermique, les rayonnements UV ou ionisants provoquent le vieillissement photochimique etc. Il existe cependant un certain nombre d'aspects communs à tous les types de vieillissement (coupure de chaînes, réticulation etc.), dont les méthodes d'étude et les conséquences sur les propriétés physiques des polymères ne varient pas d'un type à l'autre de vieillissement [52].

I.6.2.1 Réactions de coupure statistique

C'est le processus le plus important une grande variété de mécanismes chimiques peuvent conduire à des coupures « statistique », c'est à dire réparties de façon aléatoire sur les chaînes macromoléculaires (**réaction 21**).



Les types des mécanismes chimiques qui contribuent à cette opération, sont la thermolyse, hydrolyse et la radiolyse. La rupture de la continuité des liaisons covalentes se traduit par la détérioration des propriétés mécaniques, entraînant ainsi une diminution la contrainte à la rupture [52].

I.6.2.2 Réactions de dépolymérisation

C'est l'inverse des réactions de polymérisation. Elles font intervenir une élimination séquentielle de molécules de monomères, à partir d'un site particulièrement instable préexistant (par exemple extrémité de chaîne). Dans ce cas, la variation de masse molaire du polymère est beaucoup plus faible mais le rendement en gaz est beaucoup plus élevé car chaque acte chimique de dépolymérisation conduit au dégagement d'une molécule de monomère gazeux (Fig. 18).

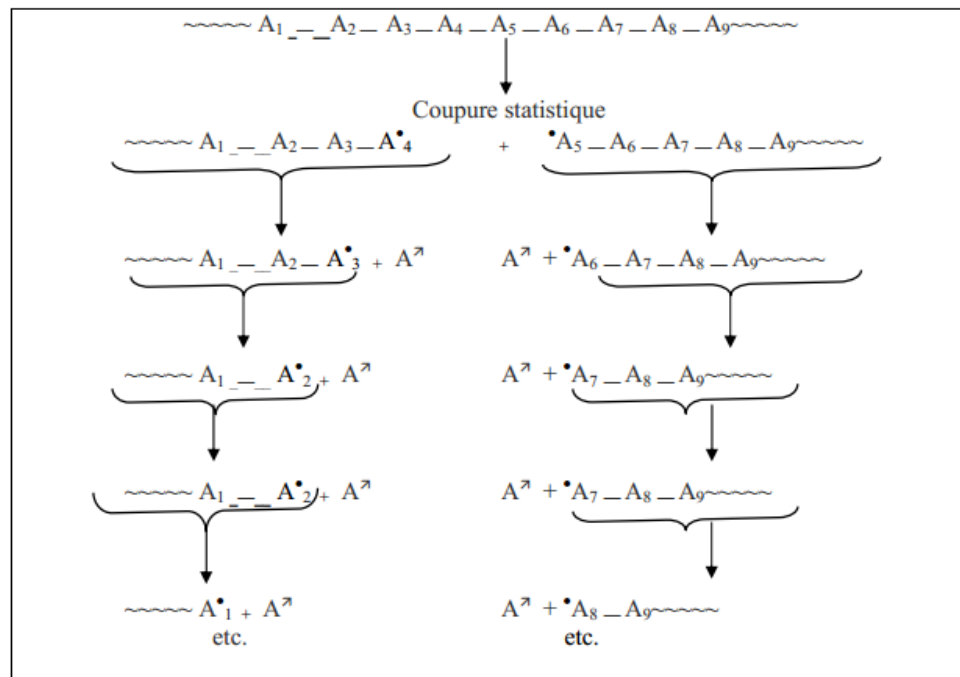


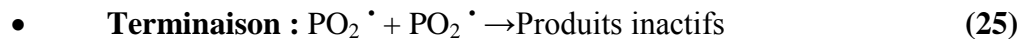
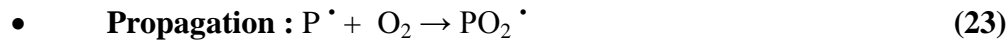
Fig. 18: Réactions de dépolymérisation amorcée par coupure statistique [52].

I.6.2.3 Réactions de réticulation

Ce sont des réactions qui aboutissent à la création d'un réseau bi ou tridimensionnel par pontage entre les molécules. La réticulation crée des liens chimiques entre chaîne. Elle diminue considérablement certaines propriétés élastiques et plastiques du polymère. Elle renforce la résistance à la décomposition. Les réactions de réticulation peuvent se faire par voie exclusivement thermique, bien que la plupart du temps un agent chimique (oxygène par exemple) intervienne [52].

I.6.2.4 Réactions d'oxydation

Il existe un schéma standard des mécanismes d'oxydation qui l'on peut écrire de la façon suivante :



a) Amorçage peut être réalisé par voie :

-Thermique (thermolyse des liaisons les plus faibles du matériau).

-Photochimique (photolyse des espèces photo réactives).

-Radio chimique (radiolyse du polymère).

-Chimique (mis en contact avec un réactif oxydant de type acide nitrique fumant).

b) La réaction (23) : transformation des radicaux primaires P \cdot en radicaux peroxydes PO₂ \cdot est extrêmement rapide et ne va pas contrôler la cinétique de propagation de la réaction.

c) La réaction (24) : gouverne donc la vitesse de propagation du processus : il s'agit d'un arrachement d'un atome d'hydrogène sur le polymère [52].

I.6.3 Mécanisme du vieillissement

La compréhension des mécanismes du vieillissement vise essentiellement à optimiser la structure d'un polymère par rapport d'adjuvants destinés à modifier son aspect, ses propriétés physiques ou sa stabilité à l'environnement [52].

I.6.3.1 Vieillissement thermochimique

Par convention, le vieillissement thermochimique désigne tout vieillissement chimique en atmosphère inerte ou dans l'air, dont la cinétique dépend essentiellement d'un seul paramètre externe : la température.

- à température très élevée : pyrolyse : ce cas ne se rencontre qu'accidentellement et relève en général du domaine de la combustion.
- à l'état liquide lors du processus industriel d'élaboration du matériau : nécessité d'un compromis entre la température assurant une fluidité élevée et empêchant une dégradation thermique rapide.
- Dans les conditions d'utilisation :

Ce cas est le plus difficile à traiter en pratique, car il s'agit de processus extrêmement lents, nécessitant pour leur étude, le recours à des essais de vieillissement accéléré [52].

I.6.3.2 Vieillissement photochimique

C'est l'aspect le plus important du vieillissement climatique, celui qui fait l'objet d'un plus grand nombre de publications. Exposés aux intempéries, les films de polyéthylène même stabilisé se dégradent assez rapidement. Les facteurs responsables sont les radiations solaires, les variations de la température, l'humidité, l'oxygène de l'air et les pollutions atmosphériques. Les radiations solaires sont cependant les plus néfastes. La longueur d'onde des radiations solaires se situe entre 290nm et 1400 nm. Les infrarouges (IR) se trouvent entre 780 nm -1400 nm et représentent à peu près 53% du spectre global. La région des visibles se situe entre 400 nm et 780 nm et constitue 43% du rayonnement solaire. Le rayonnement UV (longueur d'onde 290nm -400 nm) représente 4% à 6% du spectre global. Il est cependant en grande partie responsable de la dégradation du PE [52].

I.6.3.3 Mécanismes

L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon par le milieu. Cette absorption va porter l'espèce absorbante A à l'état excité $[A]^*$, c'est-à-dire ayant un niveau d'énergie élevée, conférant à la molécule une certaine réactivité.

On peut écrire ce processus :



Les radiations ultra-violettes ($290\text{nm} < \lambda < 400\text{ nm}$) transportent assez d'énergie pour photo-exciter certains groupes chimiques. Cette énergie est environ $E=397\text{Kj/mole}$ (loi de Planck) [53].

Le PE fait partie des polymères modérément stables. Il est totalement transparent aux radiations UV. Sa photosensibilité résulte essentiellement de l'existence de sites chromophores (impuretés, défauts).

La réaction d'oxydation se fait selon le schéma suivant :

a) Absorption du rayonnement :



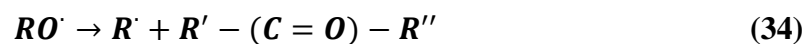
P : polymère **I** : impureté **hν**:quantum d'énergie

Les réactions produisent des radicaux libres qui attaquent les hydrogènes des ramifications, les défauts structuraux etc, et produisent des hydroperoxydes.

Dans le cas du PE :

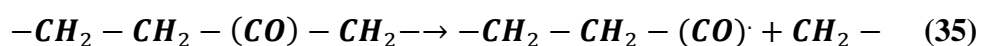


b) Décomposition photochimique : ou thermique des hydroperoxyde en groupements cétoniques ou alcooliques :

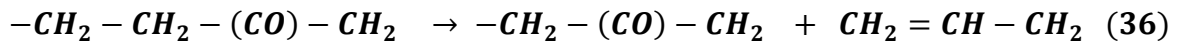


c) Photo transformation des groupements cétoniques :

Soit en groupements acides, Soit en d'autres groupements cétoniques de bout de chaîne et des insaturations de types vinyle (réaction de Norrish).



Norrish I



Norrish II

Le suivi du taux de formation des vinyles est un des moyens utilisés pour caractériser le taux d'avancement des réactions de coupures de chaînes. Celles-ci modifient les propriétés mécaniques du polymère qui passe d'un comportement ductile à un comportement fragile. De ce fait, la contrainte à la rupture diminue avec le temps [52].

Dans la suite de cette étude, nous nous intéresserons donc à l'évolution des caractéristiques chimiques, physiques et mécaniques du polyéthylène à basse densité au cours du vieillissement climatique. L'objectif est basé sur, l'effet du lavage sur la dégradation des deux nuances du film en PEBD, non stabilisé et stabilisé, au cours du vieillissement. Les deux films sont exposés naturellement aux intempéries d'une région subsaharienne (Ghardaïa)

CHAPITRE II :
Aspect climatique

CHAPITRE II : Aspect climatique

II.1 Introduction

L'exposition d'un film de polyéthylène basse densité dans des conditions climatiques naturelles entraîne une altération de l'aspect et des propriétés physico-chimique et mécanique du matériau [54]. Le vieillissement du polyéthylène basse densité entraîne une détérioration lente, souvent irréversible, des propriétés chimiques résultant de sa propre instabilité ou de l'effet de l'environnement [55]. Ainsi, certains facteurs environnementaux externes tels que le lessivage par les eaux de pluie, le rayonnement ultraviolet (UV) et les variations saisonnières de la température peuvent provoquer une dégradation chimique du polyéthylène et son affaiblissement [56].

Dans ce chapitre ; nous d'abord présentons le protocole de vieillissement des films en polyéthylène basse densité stabilisé et non stabilisé; puis nous présentons ensuite les différentes données climatiques recueilli par une station météorologique de Ghardaïa que nous traitons et en tirons certaines réflexions. Pour parfaire ce travail nous présentons la technique que nous avons mise au point pour une mesure de l'énergie solaire qui ne peuvent être fourni par les services météorologiques. Cette dernière nous a été utile pour mesurer l'énergie solaire reçu par les films de PEBD (stabilisé et non stabilisé) ce qui nous a permis de comprendre l'incidence de cette énergie sur la cinétique de dégradation des films.

II.2 Matériels et méthodes

II.2.1 Films études

L'étude du vieillissement a porté sur deux nuances de films de polyéthylène basse densité commercial (le premier est stabilisé «S» et l'autre non stabilisé «U»). La matière première est le LDPE 2100 T N00W, importée sous formes de grains, produite par la société SABIC (Saudia Basic Industries Corporation). Les deux films ont été produits chez Sofiplast, une industrie algérienne située à Sétif. La vitesse de tirage de la ligne de production a été fixée à 15 cm / s. La masse fondue a été extrudée à environ 175 ° C et soufflée dans un processus continu caractérisé par un diamètre de bulle de 4,4 m et une épaisseur de paroi de 160 µm. Les additifs stabilisants représentent 6% du poids du film. Il

est constitué de charges minérales (Kaolin), d'absorbeur ultraviolet UVA, de stabilisant de lumière aminé HALS (avec un dosage de 7% à 10% selon l'épaisseur assurant 7 000 ppm à 10000 ppm) et des métaux lourds qui donnent la couleur au film. Le film PEBD non stabilisé a une densité de $0,92 \text{ g / cm}^3$.

La [figure 19](#) présente la structure moléculaire de HALS commerciale.

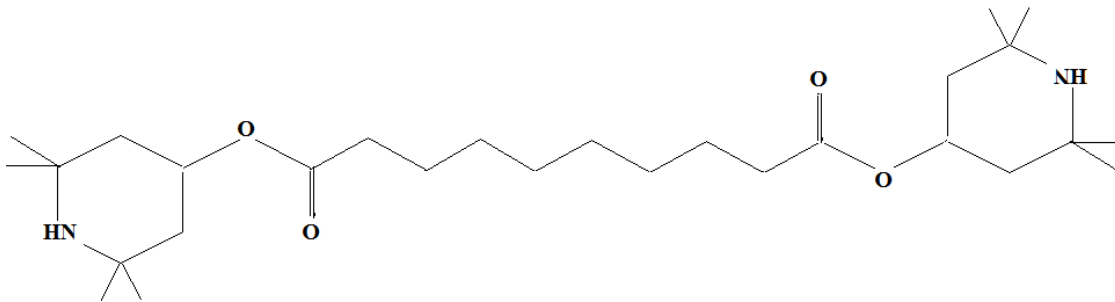


Fig. 19 : la structure moléculaire de HALS commerciale

II.2.2 Protocole de vieillissement

Le vieillissement de deux nuances des films PEBD sur sites naturels a été réalisé à Ghardaïa en Algérie ($32^{\circ} 29'N$, $3^{\circ} 40'E$) pour une durée de 6 mois pour la nuance non stabilisé et 19 mois pour le stabilisé. Les films sous forme de feuilles de $25 \times 20 \text{ cm}^2$ sont pincés entre deux trames de fer peint en blanc et montés sur des supports d'exposition inclinés à 32° par rapport à l'horizontal et orienté vers le sud selon la norme NF51-165 ([Fig. 20](#)). L'échantillonnage a été effectué tous les deux mois pour la nuance non stabilisée et tous les trois mois pour le stabilisé. Durant le protocole de vieillissement ; nous avons appliqué un processus de lavage avec de l'eau froide (température ambiante $\approx 18^{\circ}C$) une fois par jour. Les échantillons lavés sont identifiés par l'annotation « W » et les échantillons non lavés sont notés par « U », c'est -à-dire (SU: stabilisé non lavé, SW: stabilisé lavé, UU: non stabilisé non lavé, UW: non stabilisé lavé). Il faut souligner que les données présentées pour les films non exposés ne sont présentées qu'une seule fois, car le matériau non exposé ne subit pas de processus de lavage.

II.2.3 Les paramètres météorologiques

Le microclimat au niveau d'une culture sous serre reste étroitement lié aux caractéristiques du climat extérieur [57,52], d'où l'intérêt que revêt une étude climatique du site ainsi que les conditions météorologiques moyennes ayant dominé tout au long de la phase expérimentale.

Pour ce faire nous avons utilisé les données climatiques recueillies par la station météorologique de Ghardaïa .Les données climatiques sont :

Température de l'air [°C] ; Humidité relative [%]; La durée de l'insolation [H/j].

II.2.4 Energie solaire

L'énergie solaire est mesurée grâce à un ensemble électrique constitué d'une cellule solaire et d'un galvanomètre (Fig. 20). Les valeurs enregistrées sont ensuite converties en énergie à l'aide de relations mathématiques (37 et 38), où "I" est l'intensité du courant.

$$E = \begin{cases} 18665,24 \times I - 110,18717 & \text{si } I < 20mA & (37) \\ 1626,51 \times I + 208,47974 & \text{si } I > 20mA & (38) \end{cases}$$



Fig.20: Support de films avec un capteur d'énergie solaire

II.3 Résultats et discussions

II.3.1 Les paramètres météorologiques

II.3.1.1 La température

L'analyse des données météorologiques pendant 19 mois d'étude a montré une superposition de courbes de températures maximums et minimums (Fig. 21).

Les températures minimums, à Ghardaïa sont restées toujours supérieures à 2 ° C et inférieures à 32° C sur la période d'étude. La température le plus basse (2,2 °C) est enregistrée en Novembre 2012 ,tandis que, la températures le plus élevée est enregistrée en juillet 2013.

Quant aux températures maximums journalières, elles varient de 9 à 45.7° C sur la station. La température la plus basse est enregistrée en Décembre 2013, en revanche, nous remarquons que la température la plus élevée en juillet 2013. Les températures ont inscrit une augmentation progressive depuis mars 2013 jusqu'à juillet 2013 pour atteindre des valeurs maximales pendant le mois juillet. À partir du mois de septembre, les températures amorcent une diminution et enregistrent des minima entre décembre et février. Décembre, Janvier et février ont été les mois les plus froids.

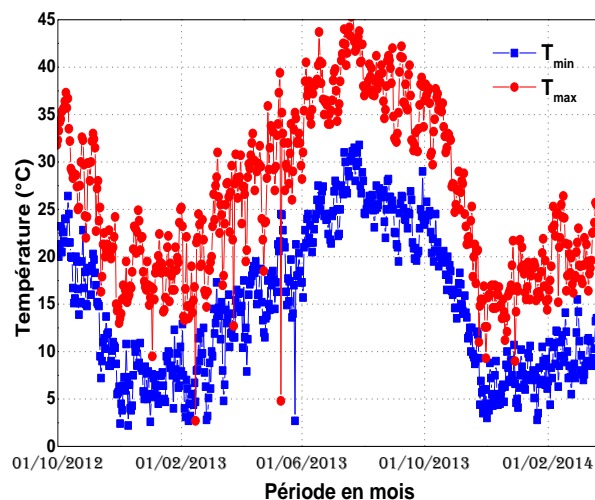


Fig. 21:La variation de la température en fonction de temps.

Les températures minimums et maximums journalières sont corrélées avec un coefficient de détermination $R^2=0.844$ et $R^2=0.8018$ respectivement.

II.3.1.2 L'humidité

Ce nuage de points caractérisant l'évolution saisonnière de l'humidité min et max à Ghardaïa (Fig. 22). Pour la période étudiée ; les six mois de l'année à savoir : Avril, mai, juin, juillet, Aout et Septembre correspondent à la saison sèche à Ghardaïa. En revanche, d'Octobre à Mars, période qui correspond à la saison pluvieuse, les valeurs de l'humidité augmentent et certaines atteignent les 100% quand les pluies sont maxima.

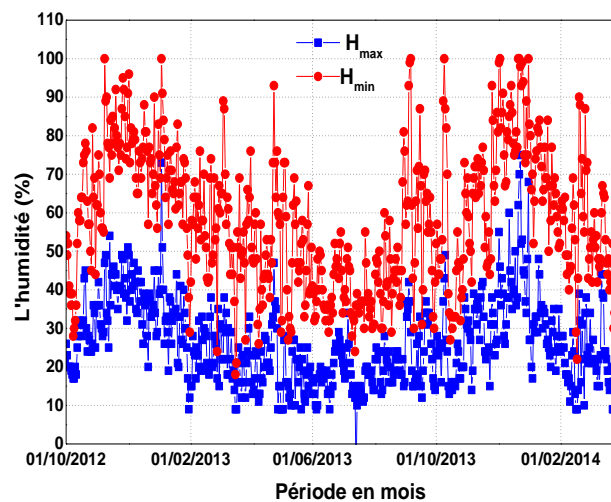


Fig. 22: La variation de l'humidité en fonction de temps.

II.3.1.3 La durée de l'insolation

Sur toute la durée d'exposition, la durée de l'insolation mesurée par la station de Ghardaïa est comprise entre 0 heure et 13,6 heures. La figure 23 présente deux grandes phases à savoir :

- une première phase caractérisée par une augmentation de la durée d'insolation en l'occurrence le deuxième et troisième trimestre de l'année (en saison sèche).
- une deuxième phase qui englobe les trois premiers mois de l'année soit : janvier, février et mars en plus les trois derniers mois à savoir : octobre, novembre et décembre où les

valeurs de l'insolation chutent pour atteindre des valeurs très faibles. Cette période correspond à la saison pluvieuse.

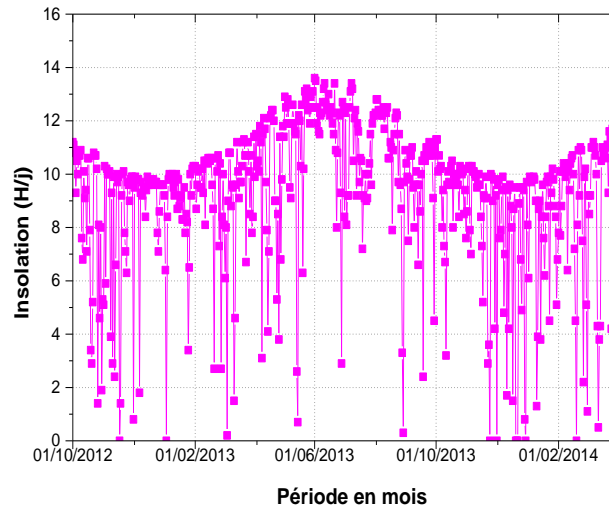


Fig. 23: L'évolution temporelle de la durée d'insolation.

II.3.2 L'énergie solaire

L'énergie solaire "E" a été mesurée quotidiennement à trois périodes différentes de la journée (8 h, 13 h et 17 h) pendant toute la durée du protocole de vieillissement, des films non stabilisés (U) et stabilisés (S). La variation de l'énergie solaire reportée sur la [figure 24](#) montre les résultats attendus puisqu'elle a atteint un maximum au milieu de la journée en raison d'une insolation intense (le soleil est au zénith), et était moyenne au début (8 h) et à la fin (17 h) de la journée en raison d'un rayonnement solaire plus faible au lever et au coucher en raison de l'angle d'incidence plus bas.

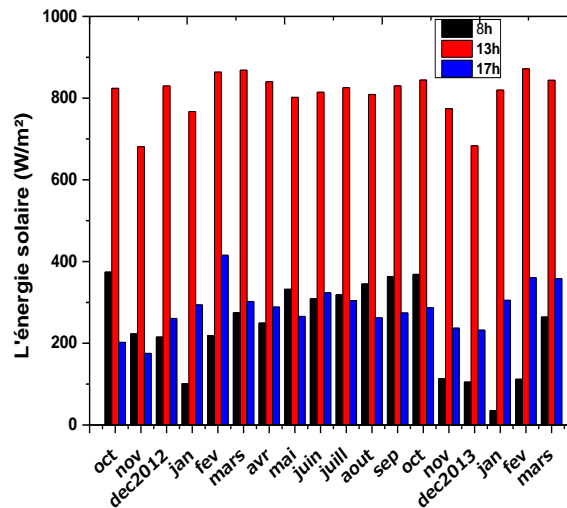


Fig. 24: L'énergie solaire de différentes périodes du jour (8 h, 13 h et 17 h)

II.4 Conclusion

L'énergie photonique du soleil peut interagir avec les sites les plus faibles des chaînes macromoléculaires et conduire à des modifications structurelles importantes qui se traduisent principalement par des réactions d'oxydations, de réticulations et des scissions de chaînes responsables de la perte des propriétés. Il est à noter que la surchauffe de la zone de contact des films plastiques avec le support métallique de la serre est un autre facteur favorisant une altération rapide du matériau. Le lavage des films peut être regardé comme un facteur additionnel à ceux déjà connus puisque qui est suspecté de pouvoir éliminer la fine couche de matériaux dégradés révélant ainsi une nouvelle surface pouvant absorber l'irradiation solaire. Dans ce qui suit nous nous intéressons à ce paramètre et essayons de voir son incidence sur la progression du vieillissement des films.

CHAPITRE III :
Effet du lavage sur
l'évolution des espèces
chimiques

CHAPITRE III : Effet du lavage sur l'évolution des espèces chimiques en cours de vieillissement

III.1 Introduction

Lors du vieillissement naturel, il se forme des structures insaturées telles que les vinyles, les trans-vinylènes, ainsi que la disparition d'autres espèces tel que les vinylidènes. Il a été montré par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier que l'altération des chaînes macromoléculaires est principalement régie par des réactions de réticulation et de scissions de chaînes. Les études antérieures ont montrés que les acides carboxyliques sont considérés comme les espèces d'oxydation prédominante en termes de concentration [3-5]. Contrairement à ces études d'autres ont montré que les aldéhydes sont les espèces d'oxydations prédominantes et ont un rôle non négligeable et probablement plus important que précédemment considéré dans le mécanisme d'oxydation [6].

Afin de mieux comprendre l'effet du vieillissement et du lavage sur l'évolution des espèces chimiques, dans les échantillons de PEBD non stabilisés et stabilisés ; nous présentons dans ce chapitre les différentes techniques expérimentales utilisées tel que, l'UV visible du solide, l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'ATR

III.2 Matériels et méthodes

Dans les essais de photovieillissement naturel, les échantillons de PEBD ne sont soumis à aucune précontrainte. L'exposition a duré 6 mois pour la nuance non stabilisé et 19 mois pour la nuance stabilisée, de Septembre 2012 à Avril 2014. (Voir le protocole de vieillissement au chapitre II).

III.2.1 Spectroscopie UV

L'analyse UV-visible a été effectuée dans notre laboratoire sur un appareil Perkin Elmer, Lambda 25 piloté d'un ordinateur (Fig. 25). L'UV-Vis lambda 25 est équipé de différentes sources lumineuses qui sont des lampes de deutérium et de Tungstène à centrage automatique. La gamme spectrale est de 190 à 1100 nm et la vitesse d'analyse est de 24 à 1400 nm/min avec une résolution de ($\pm 0,1$ nm). Le détecteur est en diode silicium. L'analyse est réalisée directement sur un échantillon de film solide. La surface du film placé dans l'appareil est de l'ordre de 3cm^2 .



Fig.25:Spectroscopie UV-Visible

III.2.2 Spectroscopie infrarouge par transmission (FTIR)

III.2.2.1 Condition d'analyse

L'analyse infrarouge a été effectuée avec un appareil FTIR (Spectrum Two, maintenu par Perkin Elmer) relié à un ordinateur. Les spectres infrarouges ont été recueillis et enregistrés en mode transmission, le domaine de nombre d'onde balayé s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} . Les scans ont été exécutés à une résolution de 4 cm^{-1} (Fig. 26). L'analyse est réalisée directement sur un film solide



Fig. 26: Spectroscopie FTIR

III.2.2.2 Les indices des produits de dégradation

a. Indice du hydroperoxyde

L'indice d'hydroperoxyde (IH) est défini comme le rapport de l'aire (A) des bandes d'absorption à 3552 cm^{-1} et 2010 cm^{-1} . La bande centrée à 2010 cm^{-1} a été utilisée comme bande de référence.

$$\mathbf{IH = A_{3552} / A_{2010}} \quad \mathbf{(39)}$$

b. Indice du carbonyle

De la même manière, la quantité totale des espèces de carbonyle a été incluse dans l'indice du carbonyle (IC), un paramètre défini comme étant l'aire (A) de l'ensemble de la bande carbonyle $1800\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ divisé par l'aire de la bande 2010 cm^{-1} .

$$\mathbf{IC = A_{1800-1650} / A_{2010}} \quad \mathbf{(40)}$$

c. Indice du vinyle

L'indice de vinyle (IV) est défini par la relation suivante :

$$IV = A_{909} / A_{2010} \quad (41)$$

Où :

A_{909} : L'aire de la bande 909 cm^{-1} .

A_{2010} : L'aire de la bande 2010 cm^{-1}

III.2.2.3 Traitement mathématique des spectres infrarouge en mode absorbance

Le traitement mathématique est réalisé grâce au logiciel Origin.pro version (9.0) qui facilite et améliore l'interprétation et l'identification des espèces chimiques d'après les spectres infrarouge obtenus. Les spectres IR des échantillons ont été traités dans la région carbonylée de $1800\text{-}1680 \text{ cm}^{-1}$. La répartition gaussienne et la base de soustraction ont été utilisées comme stratégie de déconvolution. Ce profil gaussien offre la meilleur déconvolution [58] et il est vérifié théoriquement par l'effet Doppler [59]. La qualité de déconvolution est contrôlée en utilisant le coefficient de détermination, qui était $R^2 > 0,9998$ pour la bande d'absorption de chaque échantillon. La somme résiduelle des carrés a été déterminée comme étant le Chi-carré $X^2 < 10^{-5}$.

Selon l'équation de Beer-Lambert, la concentration C (mol.l^{-1}) d'une espèce est donnée par

$$C = A / \epsilon b \quad (42)$$

Où :

A : L'aire d'une bande d'absorption (cm^{-1})

b : L'épaisseur de l'échantillon (cm)

ϵ : Coefficient d'absorption molaire ou d'extinction (cm. mmol^{-1})

C 'est un facteur de proportionnalité propre à la bande d'absorption

La quantité des différentes espèces de carbonyle pourrait être estimée directement à partir des aires intégrées d'absorbance des composants respectifs résolus par l'ajustement de la courbe, à condition que leurs coefficients d'extinction soient connus.

Malheureusement, au mieux de la connaissance des auteurs, les coefficients d'extinction de quelques-unes des espèces de carbonyle sont disponibles dans la littérature [60, 61]. L'étude détaillée sur le calcul de la contribution de différentes espèces (Aldéhydes, acides carboxyliques, cétoacides, cétones, lactones, esters) a été décrit par Salvalaggio et al [5].

III.2.3 Spectroscopie infrarouge par réflexion (ATR -FTIR)

La spectroscopie infrarouge par réflexion a été réalisée sur le même spectromètre FTIR (Accessoire ATR mono réflexion cristal diamant de haute performance) (Fig. 27).

On place l'échantillon (film de PEBD) sur le cristal circulaire, la surface de film à étudiée doit être suffisante pour recouvrir complètement le cristal.



Fig. 27: Accessoire d'ATR

III.3 Résultats et discussions

III.3.1 Etude de l'évolution des insaturations par Spectroscopie UV

La spectroscopie UV permet l'identification de certaines espèces chimiques et plus principalement les insaturations. Nous représentons dans la figure 28 les spectres UV des films vierges (non stabilisés et stabilisés).

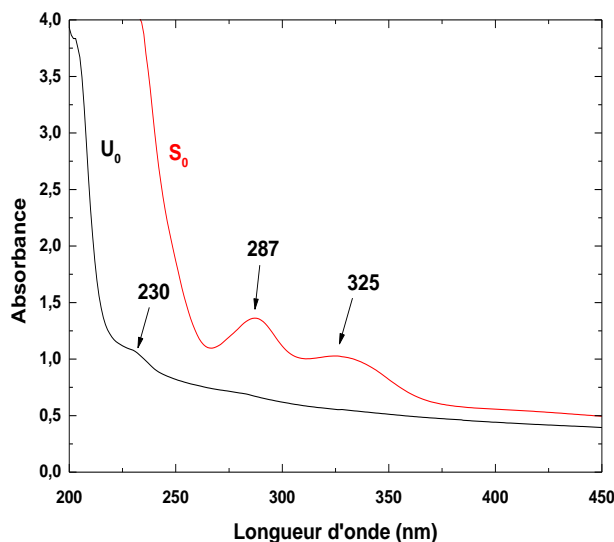


Fig. 28: Spectre UV du film PEBD vierge stabilisé (S_0) et non stabilisé (U_0)

L'analyse du spectre UV du film non stabilisé vierge montre une absorbance bien visible à 230 nm, appartenant aux insaturations de type diènes [62]. Pour le film stabilisé, deux absorbances bien visibles apparaissent à 287 nm et la seconde à 325 nm respectivement. Cette différence du spectre UV des deux nuances est forcément liée à l'addition du stabilisant. La première absorbance est due à la présence de fonctions carbonyles provenant de la présence du stabilisant contenant des groupements carbonyles dans sa structure moléculaire (voir fig. 19) [63]. L'absorbance située à 325 nm pourrait appartenir aux groupements C=O du stabilisant, bien que cette absorbance pourrait également provenir des produits triényles [64].

Dans les figures 29 et 30, nous reportons les spectres UV des deux nuances non stabilisées et stabilisées, lavées et non lavées, vieillies climatiquement respectivement. Pour la première nuance, les spectres ne sont pas trop affectés par le lavage puisque la forme et la disposition des courbes ne changent pas de manière importante, mais le spectre correspondant au dernier temps de vieillissement semble tout de même s'intercaler entre les deux spectres (du début et celui de la fin de l'exposition). Par contre, pour la nuance stabilisée, les changements sont plus remarquables. Les deux maximums disparaissent conséquemment à la consommation du stabilisant. En effet, il a été montré par d'autres d'entre nous par des mesures plus fréquentes que ces maximums disparaissent progressivement avec la durée d'exposition ; ce qui a permis de tracer la variation de ses

absorbances qui est représentative de la consommation progressive du stabilisant [65]. Nous remarquons également que l'absorbance des courbes de la nuance stabilisé et lavées diminue en cours de vieillissement très probablement en raison du lavage qui permet d'évacuer la portion de poussières qui se dépose sur la surface. Pour la nuance non stabilisé cette effet apparait mais de façon probante puisque la durée totale d'exposition est moins longue que pour celle de la nuance stabilisé.

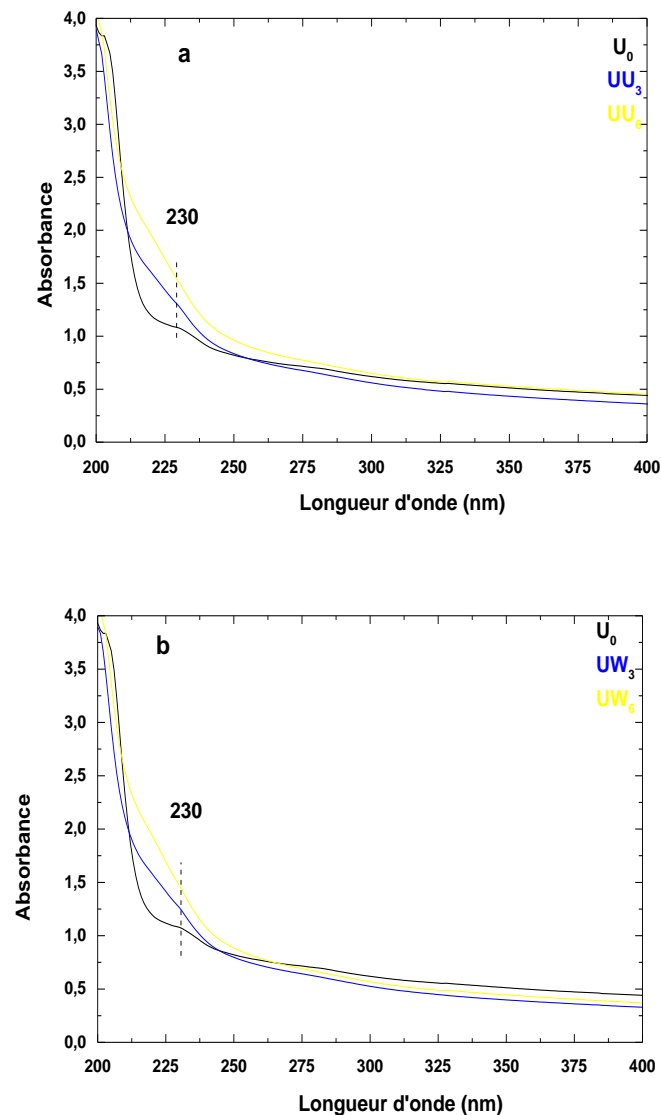


Fig. 29: Spectres d'absorbance UV des films de PEBD non stabilisés a) non lavé, b) lavé

L'exposition des films stabilisés aux radiations solaire se traduit donc par une diminution de l'absorbance dans le spectre UV (Fig.30). Le film qui était au départ jaune

en raison de la présence du stabilisant et d'une transparence limpide, perd progressivement sa couleur ainsi que sa limpidité. La perte de couleur est liée à la perte de stabilisant et la diminution de la limpidité et la clarté de la surface des films tant neutre que stabilisé est due au vieillissement des films qui d'une part s'oxyde mais également voient leur morphologie changer.

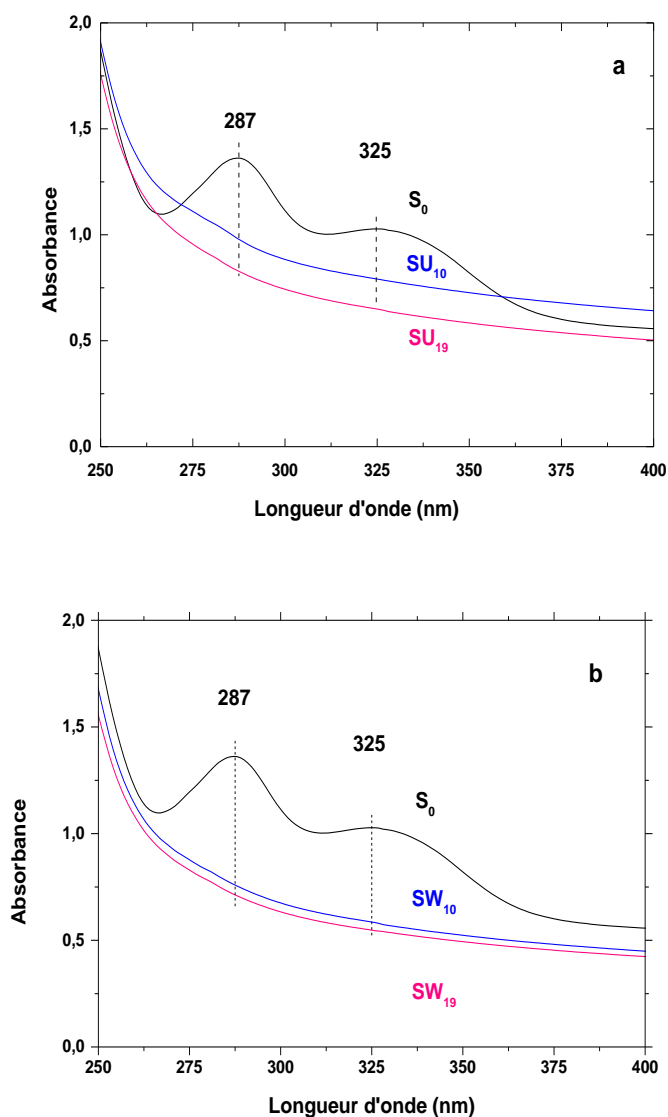


Fig. 30: Spectres d'absorbance UV des films de PEBD stabilisés a) non lavé, b) lavé.

Pour rendre plus évident la consommation du stabilisant, nous représentons la variation de l'intensité relative des deux absorbances par rapport à la ligne de base de l'absorbance initiale A_0 en fonction de la durée d'exposition (Fig.31). La décroissance

progressive des courbes montre clairement la consommation du stabilisant qui est plus rapide pour le matériau lavé puisque la courbe se sature après 10 mois d'exposition alors que pour le non lavé la décroissance se poursuit jusqu'à la fin du protocole de vieillissement. On en conclut que la poussière qui se dépose sur la surface exposée du film fait office d'écran protecteur contre l'irradiation solaire. Cette observation peut être corrélée avec la tendance croissante des indices de formation de groupes vinyle et carbonyle mesurés par la technique FTIR que nous décrivons dans la section suivante.

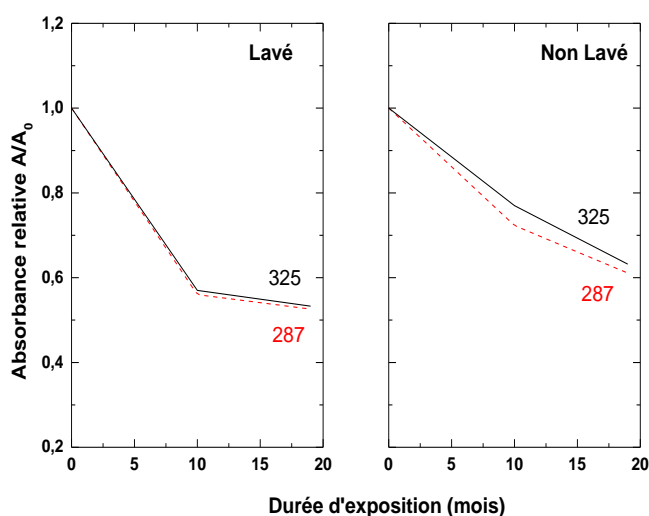


Fig. 31: Variation de l'absorbance relative (A/A_0) à deux longueurs d'onde 287nm et à 325 nm du matériau stabilisé (non lavé et lavé) vieilli naturellement.

III.3.2 Identification des espèces chimiques et leur évolution pendant le vieillissement par l'analyse FTIR.

La composition chimique des films minces de PEBD a été vérifiée par spectrométrie infrarouge (IR) en mode transmission. Cette technique permet d'identifier et de doser les fonctions chimiques présentes au sein du matériau.

Sur la [figure 32](#), nous représentons les spectres FTIR des films non vieillis (non stabilisés et stabilisés). Les spectres montrent la présence d'une large bande de fréquence maximale à 2910 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C-H symétrique du groupe méthylène CH_2 [66]. Une large bande présentant des maxima à 1472 et 1463 cm^{-1} , sont attribués aux déformations de flexion des groupes méthylène CH_2 dans les phases cristallines et amorphes, respectivement [67]. Ces deux phases ont également montré des

pics séparés dus à la déformation de rotation des groupes méthylène CH_2 , apparaissant en doublet à 729 et 721 cm^{-1} [68]. La large bande d'absorption passe de 1200 à 885 cm^{-1} ; particulièrement bien développé pour la nuance stabilisé, a été résolu en un grand pic à 1000 cm^{-1} avec deux autres maxima, à 1045 et 1080 cm^{-1} , qui sont attribués aux vibrations d'élongation des liaisons CO appartenant aux alcools $\text{RCH}_2\text{-OH}$ pour le premier et aux groupes éther ROR pour les deux derniers pics. [69].

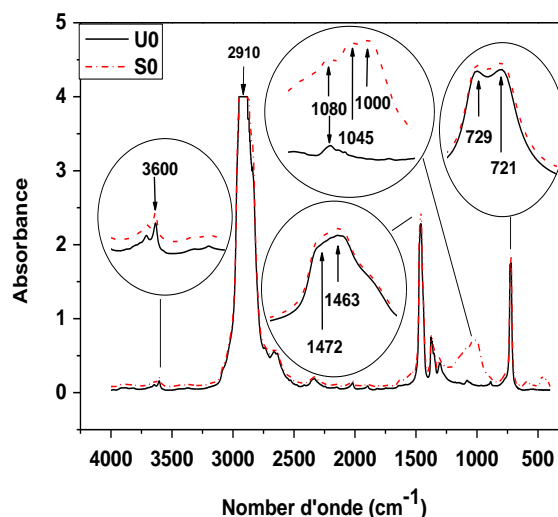


Fig. 32: Spectre infrarouge de film vierge (non stabilisé et stabilisé).

Le même type de données pour les films non stabilisés et stabilisés, non lavés et lavés, vieillissent naturellement est présenté aux figures 33 et 34, respectivement. Une observation superficielle des spectres FTIR pour les deux nuances non stabilisées et stabilisées vieilles climatiquement montre que le cycle de lavage ne s'est pas traduit par des différences particulières.

Pour les échantillons de PEBD stabilisés (Fig. 33), nous observons:

- Deux pics avec une intensité très faible, l'un à 888 cm^{-1} attribué aux groupes vinylidène ($> \text{C} = \text{CH}_2$) et l'autre à 910 cm^{-1} correspondant aux groupes vinyle ($\text{H}_2\text{C} = \text{CHR}$) présentant également une vibration d'élongation dans le composite bande centrée à 1635 cm^{-1} , cette bande englobe de nombreuses autres vibrations appartenant à d'autres groupes. [18-21]. Cette région d'insaturations [880-920 cm^{-1}] s'est modifiée avec le vieillissement; le

pic de vinylidènes (888 cm^{-1}) a diminué tandis que celui des vinyles (910 cm^{-1}) a augmenté.

- Une bande massive, légèrement croissante, intense, située dans l'intervalle [1200 à 885 cm^{-1}] qui englobe également les vibrations d'élongation du C-O appartenant aux alcools et aux éthers.

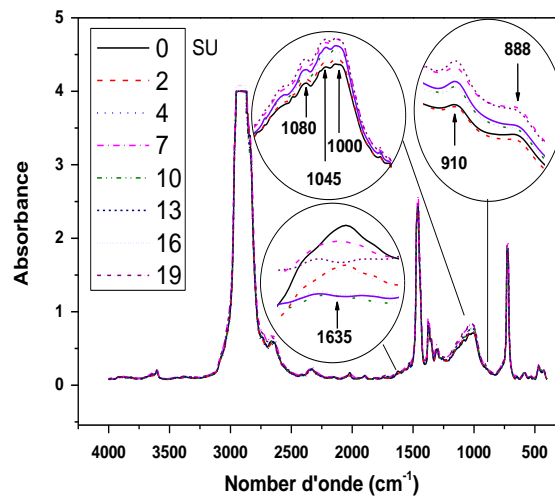
Pour les échantillons de PEBD non stabilisés (Fig. 34), nous observons :

-Deux pics se sont développés progressivement; l'un à 1080 cm^{-1} , avec des épaules à 1060 et 1050 cm^{-1} et l'autre à 1180 cm^{-1} , attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons CO appartenant à l'éther ($1080\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$) et à des esters aliphatiques (1180 cm^{-1}), respectivement [69, 70]. Les éthers se sont très probablement formés lors de la polymérisation dans le processus radical (oxygène piégé dans la chaîne; entraînant des défauts de fabrication). La formation d'esters justifie le mécanisme de photo-oxydation [3].

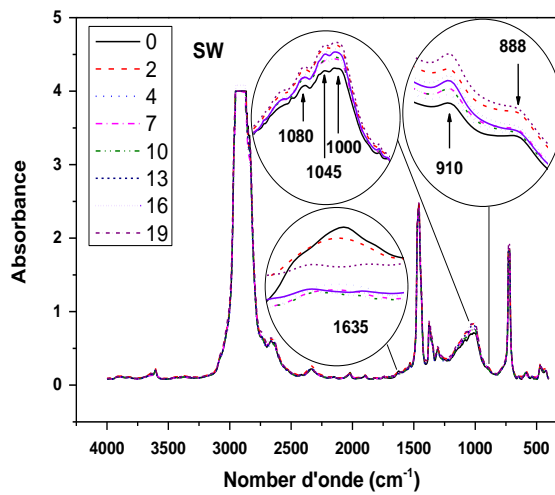
-Dans les agrandissements de parties des deux spectres (Fig. 35), nous observons deux pics de croissance à 990 et 909 cm^{-1} , les deux correspondants à la vibration C = C des groupes vinyle ($\text{RCH} = \text{CH}_2$) (Fig. 35.a). Ces insaturations étaient également visibles à 1640 cm^{-1} (Fig.35.b). Un autre pic à 966 cm^{-1} sur la figure 35.a appartient aux groupes trans-vinylène ($\text{RHC} = \text{CRH}$). Le pic à 888 cm^{-1} attribué aux groupes vinylidène

$> \text{C} = \text{CH}_2$ disparaît progressivement avec le vieillissement [10-72].

- L'augmentation progressive de la bande d'absorption avec des pics à 1712 cm^{-1} et avec des épaules à gauche (Fig. 35.b), est attribuée à l'élongation des liaisons C = O de nombreuses espèces de carbonyle (acides, cétones, cétoacides, aldéhydes, lactones et esters, etc. ...). Les esters présentent des vibrations d'élongation supplémentaire de la liaison C-O à 1180 cm^{-1} (Fig. 34) [5, 73]. Les pics situés à 1712 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} et 1781 cm^{-1} appartiennent aux acides carboxyliques liés à H, les aldéhydes et les γ -lactones, respectivement [74, 75].

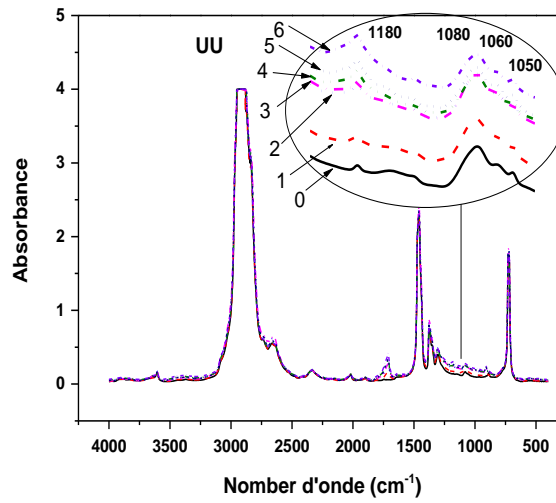


(a)

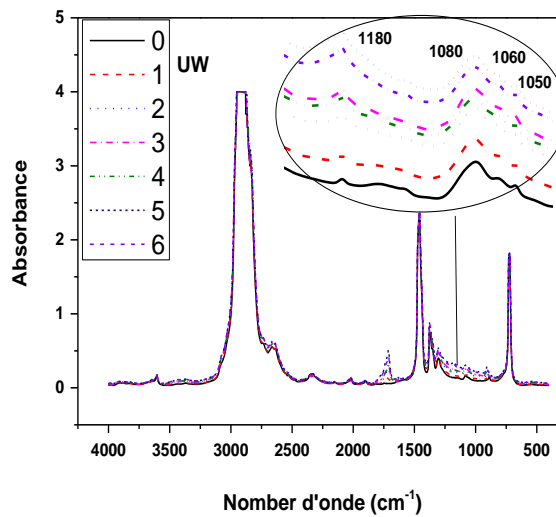


(b)

Fig.33: Spectre infrarouge des films stabilisés vieillis naturellement.
a) non lavé et b) lavé



(a)



(b)

Fig.34: Spectre infrarouge des films non stabilisés vieillis naturellement ; a) non lavé et b) lavé

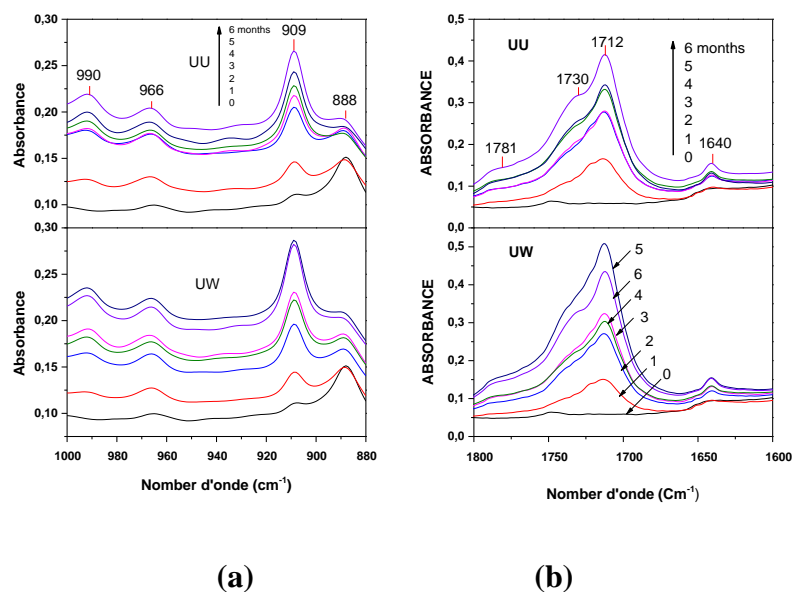


Fig. 35: Spectres d'absorbance infrarouges enregistrés à partir des films non stabilisés (LDPE 2100 T N00W) pour différentes périodes de vieillissement (0, 2, 4 et 6 mois); (a) région d'élongation des insaturations, (b) région d'élongation de carbonyle.

En fait, en plus des produits carbonyles reconnaissables par les épaulements à 1730 et 1781 cm^{-1} , cette bande d'absorption complexe (1800-1680 cm^{-1}) englobe également une variété de produits carbonyles cachés. En effet, une analyse globale d'ajustement de courbe, donnée dans la [figure 36 a, b et c](#), met en évidence non seulement les bandes d'absorption cachées et qui se chevauchent, mais également leur intensité. Les données obtenues à partir de la déconvolution des spectres pour les différentes périodes de vieillissement montraient un niveau d'oxydation croissant et la décomposition mathématique de l'enveloppe de la bande révélait un nombre croissant de composants constituant la bande d'absorption complexe. Cependant, pour le film non vieilli, un bon ajustement révèle la contribution de 4 composants constituant l'enveloppe globale. Avec le vieillissement, le nombre de composants peut atteindre 13 ([tableau 3](#)). La plupart d'entre eux ont déjà été mentionnés par Salvalaggio et al [\[5\]](#).

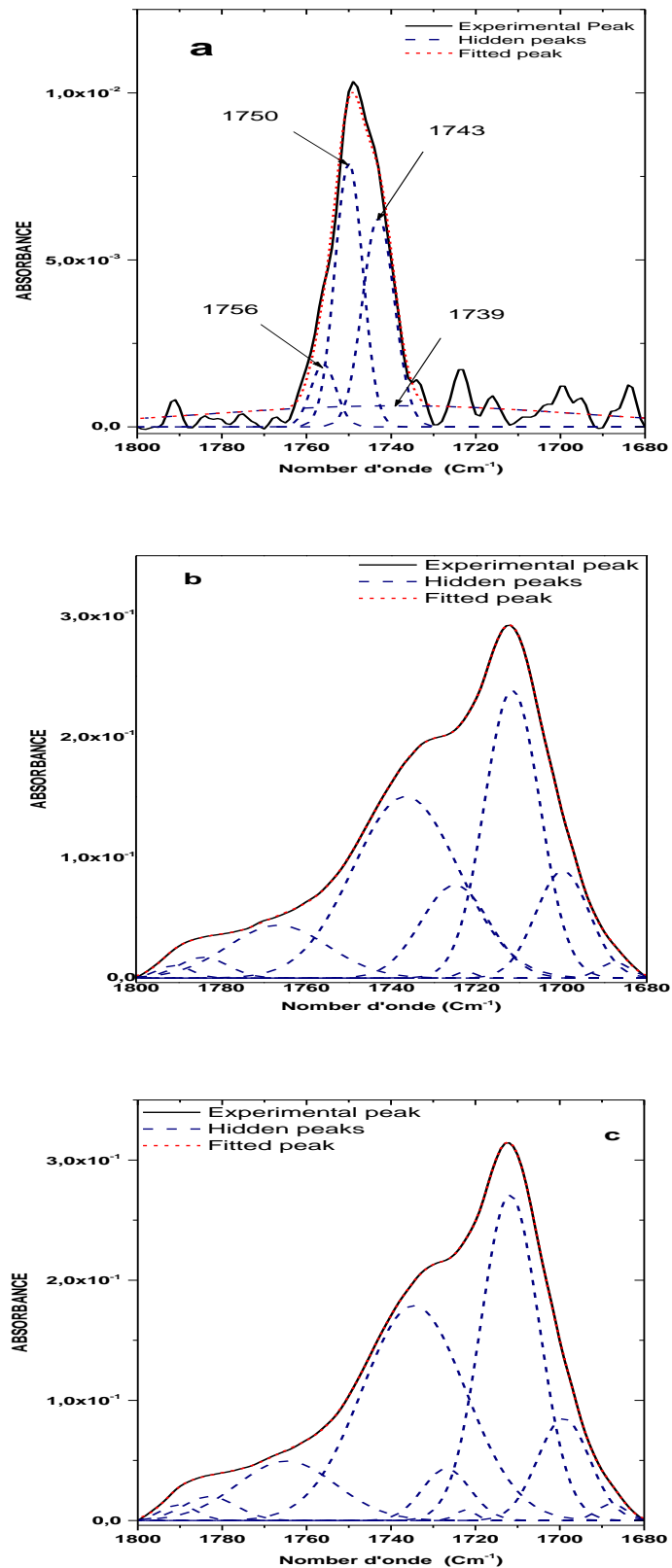


Fig. 36: Analyse de déconvolution de la bande de carbonyle IR du film de PEBD non stabilisé à l'état vierge (a) et vieillie pendant 6 mois; (b): non lavé, (c): Lavé.

Une comparaison de l'enveloppe de carbonyle des films non stabilisés, non lavé et lavé vieillies climatiquement pendant six mois montre que les pics déconvolués des échantillons lavés étaient légèrement plus intensités, sauf le pic situé à 1728 cm^{-1} (Fig. 36 b et c).

Les figures 37 a et b montrent l'évolution de la concentration en espèces de carbonyles avec le temps de vieillissement des films en PEBD non stabilisé, non lavé et lavé, vieillies naturellement, calculée par analyse d'ajustement de la courbe du spectre IR. La concentration en aldéhydes a été obtenue en soustrayant la concentration en esters, qui était déterminée à partir de la bande située à 1180 cm^{-1} , et du pic composite situé à 1737 cm^{-1} , attribué aux aldéhydes et aux esters (tableau 3). La même méthode mathématique a été appliquée par Salvalaggio et al [5]. Pour les films non stabilisé, non lavé et lavé, les formations des espèces carbonylées étaient dominées par les aldéhydes suivis par les acides (isolés et associés), les cétoacides, les cétones (terminaux et dans la chaîne), les lactones et les esters. Il semble que la formation des deux derniers produits n'a pas été favorisée et leurs concentrations ont été presque négligeables. Salvalaggio et notre groupe ont également observé une dépendance temporelle similaire de l'accumulation de certains groupes carboxyliques [5,6].

En effet, dans les protocoles réalisés à Laghouat en Algérie sur le même type d'échantillons, Yagoubi et al. ont montré les mêmes espèces qualitatives avec les aldéhydes comme espèces prédominante, mais avec une concentration inverse en cétones et acides carboxyliques [6].

Tableau 3: Positions des pics des différentes espèces carbonyles identifiées par la déconvolution,

| Composant | Position du pic (cm^{-1}) | Attribution | Durée d'exposition (mois) | | Lavage |
|-----------|--|---|------------------------------|---|----------|
| | | | 0 | 6 | |
| 1 | 1687 | Cétone, acide α , β insaturé | - | + | Non lavé |
| | | | - | + | Lavé |
| 2 | 1699 | γ -Cétoacide, Cétoacides | - | + | Non lavé |
| | | | - | + | Lavé |
| 3 | 1711 | Acide carboxylique liés à H | - | + | Non lavé |
| | | | - | + | Lavé |
| 4 | 1722 | Cétones | - | + | Non lavé |
| | | | - | + | Lavé |
| 5 | 1725 | cétones terminaux | - | + | Non lavé |
| | | | - | + | Lavé |
| 6 | 1735 | Ester et aldéhyde | - | + | Non lavé |
| | | | - | + | Lavé |
| 7 | 1739 | Ester | + | - | Non lavé |
| | | | + | - | Lavé |
| 8 | 1743 | Ester et perester | + | - | Non lavé |
| | | | + | - | Lavé |
| 9 | 1750 | Peracide | + | - | Non lavé |
| | | | + | - | Lavé |
| 10 | 1756 | Acide carboxylique (libre) | + | - | Non lavé |
| | | | + | - | Lavé |
| 11 | 1767 | Acide carboxylique (isolé) | - | + | Non lavé |
| | | | - | + | Lavé |
| 12 | 1784 | γ -Lactones | - | + | Non lavé |
| | | | - | + | Lavé |
| 13 | 1791 | non identifié | - | + | Non lavé |
| | | | - | + | Lavé |

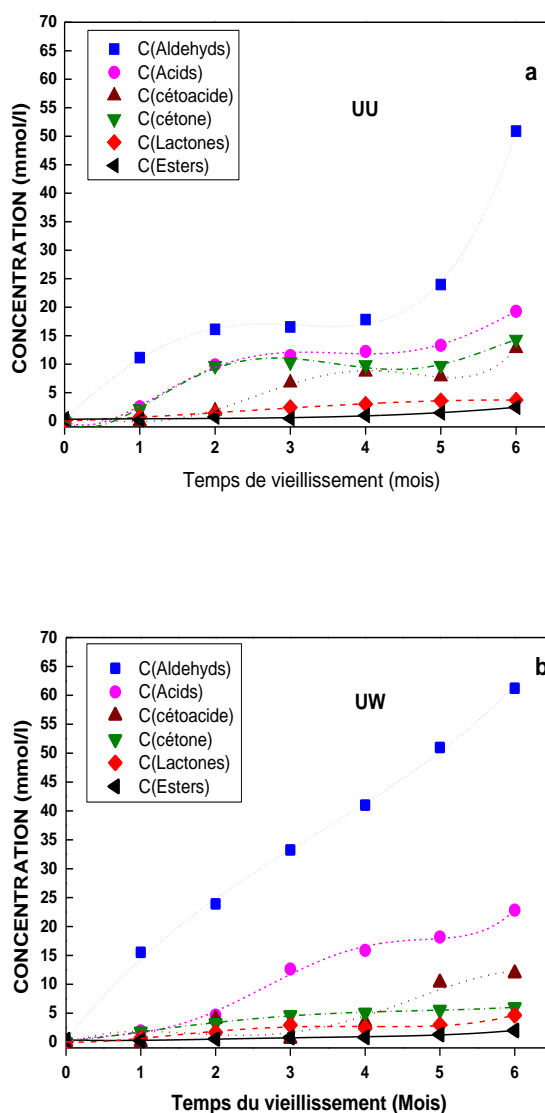


Fig. 37: Cinétique de formation des espèces de carbonyle (d'aldéhydes, d'acides carboxyliques, de cétoacides, de cétones, de γ -lactones et d'esters) dans les films non stabilisés a) non lavé, et b) lavé

Dans la présente étude, il a été constaté que la cinétique de formation des espèces de carbonyle était un peu différente lorsque les films ont été lavés que lorsqu'ils ne sont pas lavés. Dans les deux cas, les aldéhydes constituaient l'espèce prédominante, avec une concentration plus élevée, d'environ 10%, pour le film lavé au bout de six mois par rapport au film non lavé. Cependant, même si la différence de concentration finale n'était pas grande, l'évolution était en réalité très différente. Pour les films non lavés, les aldéhydes

ont augmenté lentement au cours des deux premiers mois, suivis d'une concentration constante pendant deux mois, puis ils sont devenus auto-accélérés. Cependant, pour les films lavés, leur augmentation était progressive. Un autre fait non négligeable; C'est la formation des cétones qui était différente car elles se développaient davantage pour les films non lavés.

Les résultats présentés à la [figure 37](#) indiquent que le lavage accélère et augmente la formation d'aldéhydes (1733 cm^{-1}), qui sont obtenus par la décomposition d'hydroperoxydes [3]. La représentation graphique de l'indice d'hydroperoxydes (IH) en fonction de la concentration en aldéhydes montre bien qu'il existait une relation presque linéaire entre ces deux espèces lors du lavage des films ([Fig. 38](#)). En fait, le coefficient de corrélation était d'environ 0,98, ce qui indique la relation linéaire étroite entre ces deux espèces. Cependant, pour les films non lavés, la progression ressemble à une courbe en forme de S, montrant que les hydroperoxydes n'ont pas contribué à la formation d'aldéhydes au cours de la période comprise entre le 2^{ème} et le 4^{ème} mois; suivie d'une augmentation verticale d'hydroperoxydes. Une fois ce délai écoulé, la formation d'aldéhydes a repris, ce qui a entraîné une augmentation de la production d'hydroperoxydes. Par conséquent, les deux courbes mettent en évidence la relation chimique existante entre la consommation d'hydroperoxydes et la formation d'aldéhydes.

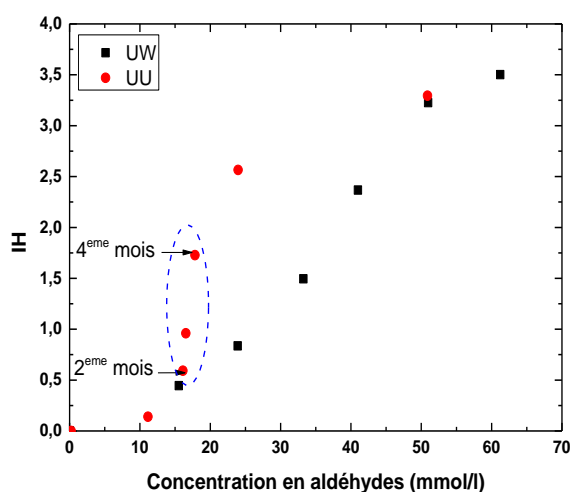


Fig. 38: Indice d'hydroperoxyde (IH) en fonction de la concentration en aldéhydes.

Les courbes des figures 37 et 38 suggèrent que le fait de ne pas laver empêche l'oxydation pendant la période moyenne du protocole de vieillissement, en raison de la formation d'une couche mince de poussière et de matériaux dégradés, en plus du faible ensoleillement durant cette période. Pendant des périodes d'exposition plus longue, cette couche protectrice est devenue inefficace car il semble qu'au-delà d'une limite de temps, elle ne puisse plus protéger le film des effets néfastes des irradiations.

La variation des indices de carbonyle et d'hydroperoxyde en fonction du temps d'exposition des films non stabilisés et stabilisés sont représentés sur les figures 39 et 40, respectivement. Comme prévu, les échantillons stabilisés présentaient des variations négligeables de l'IC et de l'IH jusqu'à la fin de l'exposition. Cependant, l'IH des films stabilisés non lavés était légèrement supérieur et suivait les mêmes variations que les films lavés. Pour les films non stabilisés, l'IC et l'IH étaient beaucoup plus élevés et donnaient une bonne idée de l'apparition de changements microstructuraux importants, les échantillons lavés ayant des indices légèrement supérieurs à ceux des échantillons non lavés. Le lavage a considérablement augmenté la pente de l'IC et la valeur finale a été de 11 contre 6 pour les films non lavés. Il est généralement admis que les films de polyéthylène entrent dans la phase de décomposition lorsqu'IC est supérieur à 6 et entrent dans la phase de fragilisation pour une IC supérieure à 45 [76,77]. Par conséquent, les échantillons lavés (UW) ont commencé à se décomposer seulement trois mois d'exposition, tandis que les échantillons non lavés (UU) se sont décomposés après six mois et aucun des films n'a été fragilisé.

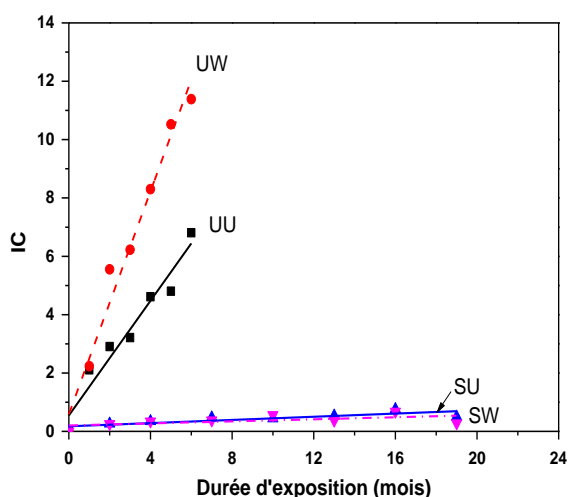


Fig.39:la variation de l'indice de carbonyle en fonction du temps d'exposition.

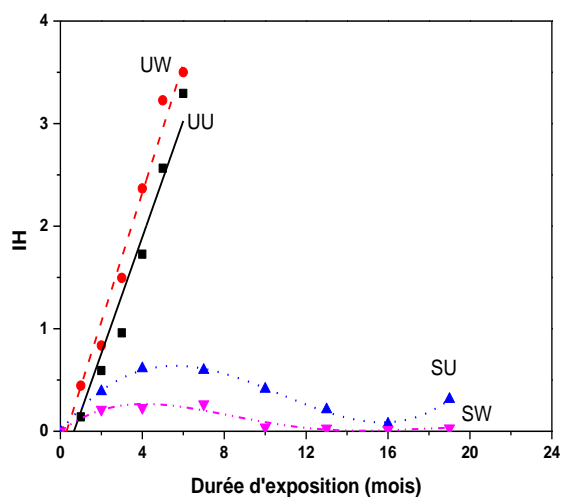


Fig. 40:la variation de l'indice d'hydroperoxydes (IH) en fonction du temps d'exposition.

La formation de vinyles (909 cm^{-1}) (Fig. 35 a) a considérablement augmenté pour chacun des films non stabilisés, non lavés et lavés (Fig.41) pendant toute la durée d'exposition. Pour les films stabilisés, malgré une période d'exposition plus longue, la croissance de l'IV a été moins prononcée que celle de la nuance non stabilisée au cours du même 6 mois d'exposition, puis l'IV a presque plafonné; le lavage a eu essentiellement un effet négligeable pour les deux nuances de films.

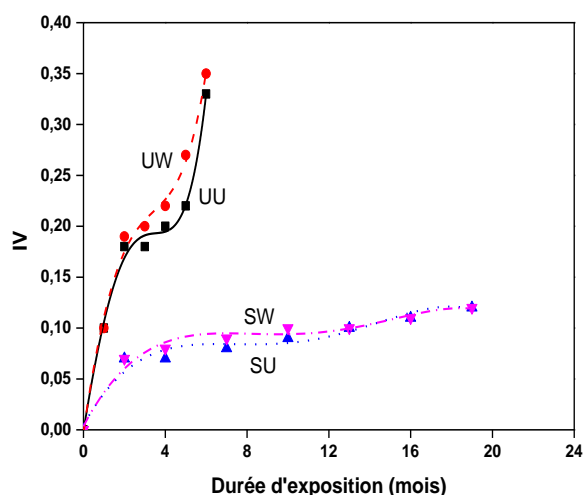


Fig. 41: La variation de l'indice de vinyle (IV) en fonction du temps d'exposition.

Pour tenter de mettre en évidence toute différence entre les deux nuances de film, l'ajustement de la bande de 910 cm^{-1} a été effectué, mais n'a pas révélé la présence de bandes d'absorption cachées autres que l'absorption principale. Le même traitement a été fait sur la vibration de résonance des espèces de vinyle à 1640 cm^{-1} , ce qui révèle une nette différence entre les deux nuances (Figs. 42 et 43). Pour les films non stabilisés vierges (Fig. 42), l'ajustement de la courbe a révélé trois pics différents respectivement à 1635 , 1640 et 1645 cm^{-1} attribués au trans-vinylène pour le premier et aux vinyles pour les deux derniers (tableau 6). À la fin de l'exposition, l'intensité de la bande d'absorption augmentait considérablement et les trois sous-pics "fusionnent" pour ne donner qu'une seule bande intensive atteignant à 1640 cm^{-1} . Les aires et l'intensité des pics respectifs ont été comparés par une superposition et se sont révélés être le même pour chacun d'eux (non lavés et lavés).

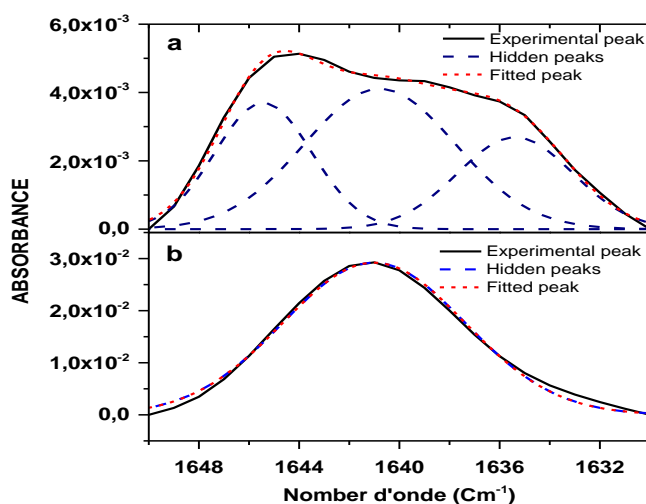


Fig. 42: Analyse de déconvolution de l'absorption de vinyle IR des films PEBD non stabilisés avant (a) et après (b) 6 mois d'exposition.

Pour les échantillons stabilisés non vieillis, la déconvolution de la courbe a révélé la présence de plusieurs sous-pics (six) avec le principal et le plus intensif atteignant un maximum de 1624cm^{-1} . La gamme des nombres d'ondes est également plus large et s'étend maintenant de 1600 à 1650cm^{-1} . Après 19 mois d'exposition, le nombre de sous-pics descend à cinq et la bande d'absorption s'est décalée de 1600 à 1610cm^{-1} sur son côté droit (Fig. 43 b et c et tableau 4). Il a également été remarqué que l'intensité de la bande d'absorption était globalement réduite. Une comparaison entre les spectres des deux nuances d'échantillons vieillis a bien montré que le lavage affectait l'intensité (Fig. 43 b et c) et la position des sous-pics (tableau 4).

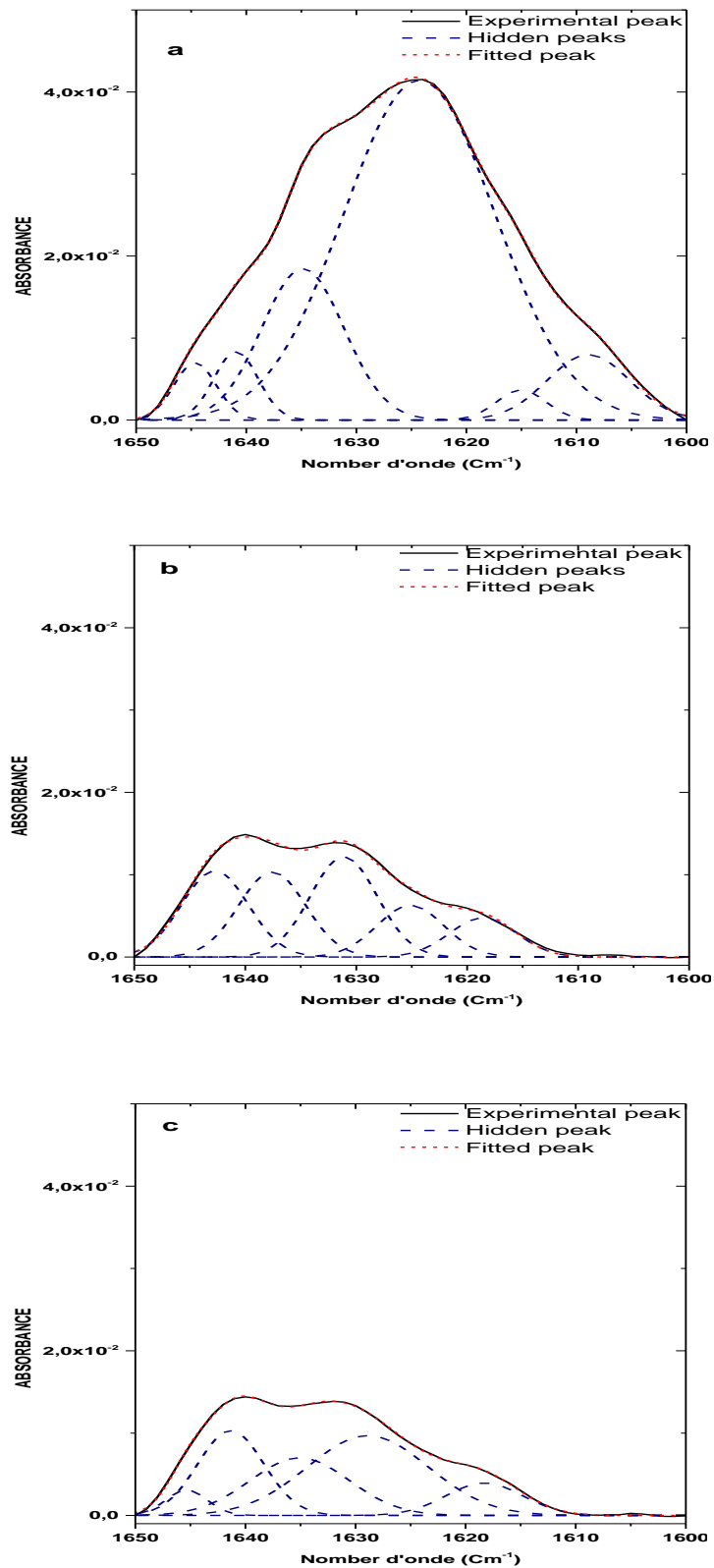


Fig. 43: Analyse de déconvolution de l'absorption de vinyle IR des films PEBD stabilisés :(a) S0, (b) SU19 et (c) SW19

Tableau 4: Attribution des insaturations par déconvolution

| Composant | Position du pic (cm ⁻¹) | Attribution | Lavage | Durée d'exposition (mois) | | | |
|-----------|-------------------------------------|-----------------|--------|---------------------------|---|-----------|------|
| | | | | Non stabilisé | | stabilisé | |
| | | | | 0 | 6 | 0 | 19 |
| 1 | 1609 | Not identifié | U | - | - | + | - |
| | | | W | - | - | + | - |
| 2 | 1615 | Cétones vinyles | U | - | - | + | 1618 |
| | | | W | - | - | + | 1618 |
| 3 | 1624 | Cétones vinyles | U | - | - | + | 1625 |
| | | | W | - | - | + | 1629 |
| 4 | 1635 | t-vinylène | U | + | - | + | 1631 |
| | | | W | + | - | + | + |
| 5 | 1640 | Vinyles | U | + | + | + | 1637 |
| | | | W | + | + | + | 1641 |
| 6 | 1645 | Vinyles | U | + | - | + | 1643 |
| | | | W | + | - | + | + |

III.3.3 Analyse ATR-FTIR: Identification des espèces chimiques.

L'ATR est une technique basé sur la réflexion d'un rayonnement infrarouge sur la surface d'une substance (film plastique). Cette technique confère au système une grande sensibilité aux espèces chimiques présentent dans la surface du film. Le vieillissement étant au départ plutôt un phénomène de surface qu'en profondeur on comprendra aisément l'intérêt de l'ATR dans une telle étude. Aussi les informations recueillies permettent de mieux comprendre les raisons du changement de l'aspect des films mais aussi de l'évolution de leur structure moléculaire [78]. Dans cette section nous procéderons à la présentation des spectres infrarouges, des deux nuances de films, mesurés pour différentes

étapes du protocole de vieillissement. Nous comparerons également l'évolution des différentes espèces chimiques avec celle des films lavés.

Sur la [figure 44](#) nous représentons les spectres ATR-FTIR des films, stabilisés et non stabilisés, non vieillis.

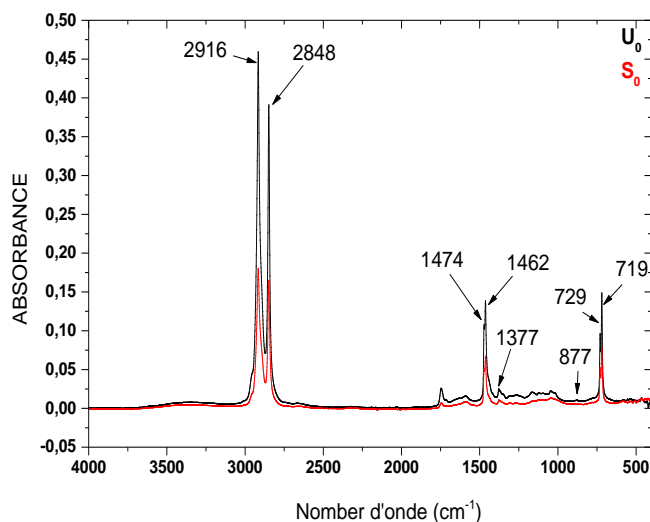


Fig. 44: Spectres ATR-FTIR des films PEBD non stabilisés et stabilisés vierges

Une observation rapide des spectres permet d'emblée de remarquer que les pics d'absorption apparaissent pour les mêmes valeurs de nombres d'ondes. Les spectres sont quasi identiques si ce n'est l'intensité des absorbances qui sont différentes puisque le spectre du matériau stabilisé montre des intensités beaucoup plus faibles. Cette différence est très probablement liée à la présence du stabilisant.

Les deux bandes d'absorption à 2916 et 2848 cm^{-1} , correspondent à l'élongation asymétrique et symétrique de la liaison C-H respectivement [79].

De la bande d'absorption qui apparaît entre 1400-1500 cm^{-1} émergent deux pics à 1462 cm^{-1} et à 1474 cm^{-1} . Ces dernières appartiennent à la déformation (en mode cisaillement) de la liaison C-H présente dans la phase amorphe et la phase cristalline respectivement [67].

- Les deux pics intenses sous forme de doublet qui apparaissent aux fréquences 719 et 729 cm^{-1} sont généralement attribués à la déformation de rotation du CH₂ des groupes méthylène dans les phases amorphe et cristallines respectivement [67, 68].

- Le pic à 1377 cm^{-1} avec une intensité faible est généralement attribué à l'élongation symétrique de la liaison CH_3 [73,80]. Un autre pic correspondant à 877 cm^{-1} appartient aux groupements vinylidènes et n'apparaît que dans les films non stabilisés et non vieillis [81].

Avec le vieillissement, les spectres IR subissent quelques variations puisque de nouveaux pics apparaissent alors que d'autres disparaissent (fig. 45 et 46). Pour le matériau non stabilisé, la faible bande d'absorption à 877 cm^{-1} appartenant aux vinylidènes disparaît dès les premiers mois d'exposition puis apparaît une autre bande à 910 cm^{-1} correspondant aux groupements vinyliques. L'intensité de cette bande est plus faible pour le film stabilisé en raison des effets des stabilisants (HALS, UVA, etc.) (Fig. 46). La bande d'absorption apparaît à 1713 cm^{-1} de faible intensité appartenant aux acides carboxyliques liés à H [3]. Comme pour les insaturations, cette bande d'absorption est également plus faible dans la nuance stabilisée. Après 4 mois d'exposition une bande d'absorption à 1035 cm^{-1} apparaît et continue à progresser jusqu'à la fin du protocole. Cette dernière est connue pour appartenir à la liaison C-O provenant du processus d'oxydation du matériau [82].

À la lumière de ce qui précède, les résultats indiquent que les processus de photooxydation, responsables de la formation de groupes carbonyle, se produisent principalement dans la surface directement exposée à la lumière du soleil. Les résultats indiquent également que, les stabilisants (HALS et UVS) offrent une protection considérable pour le film en réduisant l'impact du processus de photo-oxydation. La diminution de la formation de groupes carbonyle dans le film stabilisé est attribuée à la désactivation par les HALS des carbonyles cétoniques excités dans le PEBD [83]. Les résultats d'ATR-FTIR révèlent également que l'effet de photodégradation sur les films PEBD en raison du processus d'oxydation est clairement hétérogène. En effet d'autres ont démontré que la dégradation commence à très petite échelle sur la surface exposée, puis les zones dégradées se propagent spécialement et se cumulent avec le temps d'exposition. Ces résultats démontrent que l'ATR-FTIR pourrait être utilisé pour étudier l'oxydation hétérogène des films et la répartition hétérogène résultante des espèces chimiques [84].

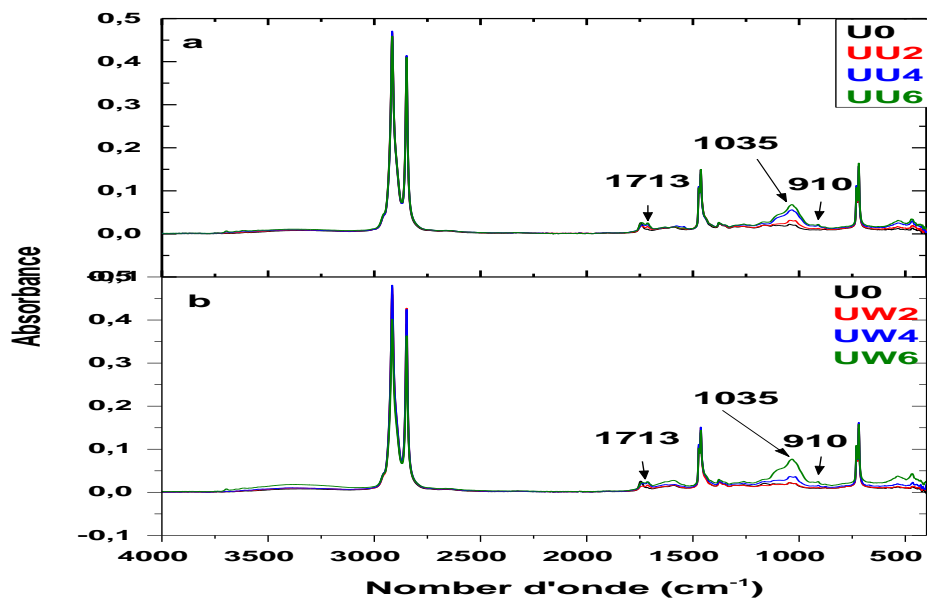


Fig. 45: Spectres ATR-FTIR des films PEBD non stabilisés a) non lavé, b) lavé

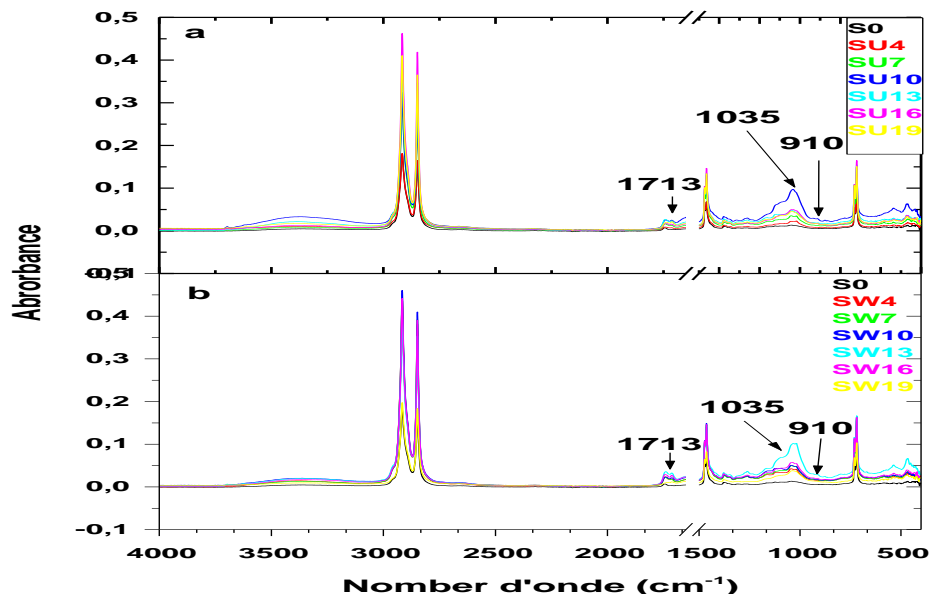


Fig. 46: Spectres ATR-FTIR des films PEBD stabilisés a) non lavé, b) lavé

III.4 Conclusion

Le vieillissement climatique entraîne une altération de la structure moléculaire des films qui se traduit par la disparition des vinylidènes responsable des réactions de réticulations prédominantes au début du protocole de vieillissement. Ces derniers sont ensuite relayés par la formation des vinyloxydes connue pour provenir des réactions de coupures de chaînes à proximité des groupements carbonyles via le processus bien connu de Norrish II. En effet la formation des groupements carbonyles est une étape importante du processus de photooxydation des films. Les deux techniques spectroscopiques utilisées ont permis de mettre en évidence que les stabilisants ont ralenti le phénomène de vieillissement en réduisant la formation de groupements carbonyles et par conséquent la réduction des réactions de coupures de chaînes via le processus de NII. Cependant la spectroscopie UV a révélé que le stabilisant se consomme progressivement avec la durée d'exposition. Cependant la durée de vie de la nuance stabilisée reste bien plus importante.

Le protocole de lavage révèle que la couche de poussière qui se dépose progressivement sur les films semble retarder la progression du vieillissement en réduisant la formation des groupements carbonyles sans pour autant modifier la qualité de ses derniers vérifié par la déconvolution des courbes. Le lavage favorise une relation linéaire entre l'indice d'hydroperoxyde et la formation d'aldéhydes fournie par la décomposition des formateurs, expliquée par l'élimination d'une couche mince existante de matériau hautement dégradé car cette dernière tend à protéger temporairement le matériel contre la dégradation. En effet, pour les échantillons non lavés, cette couche mince inhibe la consommation d'hydroperoxydes pendant quelques mois, mais pas pour la durée totale de l'exposition.

CHAPITRE IV :
**Altération de la structure
morphologique du PEBD**

CHAPITRE IV : Altération de la structure morphologique du PEBD

IV.1 Introduction

La structure morphologique du polyéthylène est une alternance de couches cristallines et amorphes (système à deux phases). Les dommages causés par les réactions d'oxydations sont principalement confinés dans la phase amorphe qui est responsable de la cohésion de l'ensemble. De plus, les réactions de coupures de chaîne qui ont lieu principalement dans la zone amorphe sont responsables de la diminution des molécules liens qui relient entre elles les lamelles cristallines. Leur diffusion vers les zones cristallines tend à augmenter leurs concentrations via un processus de chimie-cristallisation. Par ailleurs, Chabira et al. [4, 70] ont analysé les modifications morphologiques subies par les films de PEBD exposés à l'extérieur en région sub-saharienne (Laghouat) et ont montré que les segments de chaînes courts provenant des scissions de chaînes peuvent soit contribuer à augmenter l'épaisseur des lamelles cristallines existantes, soit contribuer à la nucléation de nouveaux cristallites.

Dans ce chapitre, nous présentons les analyses thermiques ATG-DSC réalisées sur les échantillons de films tant non stabilisé que stabilisé et vieillis naturellement. La DSC a mis en évidence les différentes transitions thermiques des films ainsi que l'effet du vieillissement sur ces dernières. L'ATG mesuré sur les films à différents états de vieillissement s'avère intéressant pour vérifier effet de l'exposition sur la perte de masse. Cette méthode permet aussi d'évaluer la stabilité thermique des films par la détermination des quantités de masses perdues en fonction de la température et permet de même la détermination de la température maximale de chauffage. Enfin cela permet de voir l'incidence du lavage sur l'évolution de la cristallinité que nous vérifions également par FTIR –ATR.

IV.2 Matériels et méthodes

IV.2.1 Analyses thermique ATG-DSC

L'analyse thermique ATG-DSC a été réalisée sur un appareil de type SDT Q600 TA Instrument (USA) (Fig. 47). Quelques milligrammes (5 mg) de l'échantillon de film sont

mis dans une capsule en aluminium pressés puis placé dans l'appareil. Le tout est ensuite chauffé de la température ambiante jusqu'à 600°C avec une vitesse de montée en température de 10°C/min. L'analyse des données a été réalisée grâce au logiciel fourni avec l'appareil (TA Universal Analysis).



Fig. 47 : Appareil d'analyse thermique « SDT Q600 instrument »

IV.2.2 Méthodes de calcul du taux de cristallinité

* Par l'ATR

La cristallinité du PEBD a été déterminée en utilisant la méthode décrite par Zerbi et al [85,7].

$$x(\%) = \left(1 - \left(\frac{1 - \frac{I_a}{I_b}}{1.233 + \frac{I_a}{I_b}} \right) \right) \quad (43)$$

Où I_a et I_b représentent l'aire sous les pics, ils sont déterminées à partir des bandes à 1474-1464 cm^{-1} , et, La constante 1,233 correspond à la relation des intensités de ces deux bandes (1474 cm^{-1} et 1464 cm^{-1}) pour un polyéthylène totalement cristallin [86,87].

*** Par DSC**

Le calcul de taux de cristallinité est déterminé par la relation suivante :

$$x_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f_0}} \quad (44)$$

Où :

ΔH_f : L'aire du pic de fusion

ΔH_{f_0} : L'enthalpie de fusion du polyéthylène totalement cristallin qui vaut 285 J/g [38].

IV.3 Résultats et discussions**IV.3.1 Analyses thermogravimétriques ATG**

Les thermogrammes de l'ATG sont représentés sur la [figure 48](#). Il traduit la perte de masse des deux nuances des films PEBD, non stabilisé et stabilisé (non lavé et lavé), en fonction de la température. La vitesse de dégradation, des deux nuances pour les mêmes conditions décrites ci-dessus, est donnée par la thermogravimétrie différentielle. Elle est représentée sur la [figure 49](#).

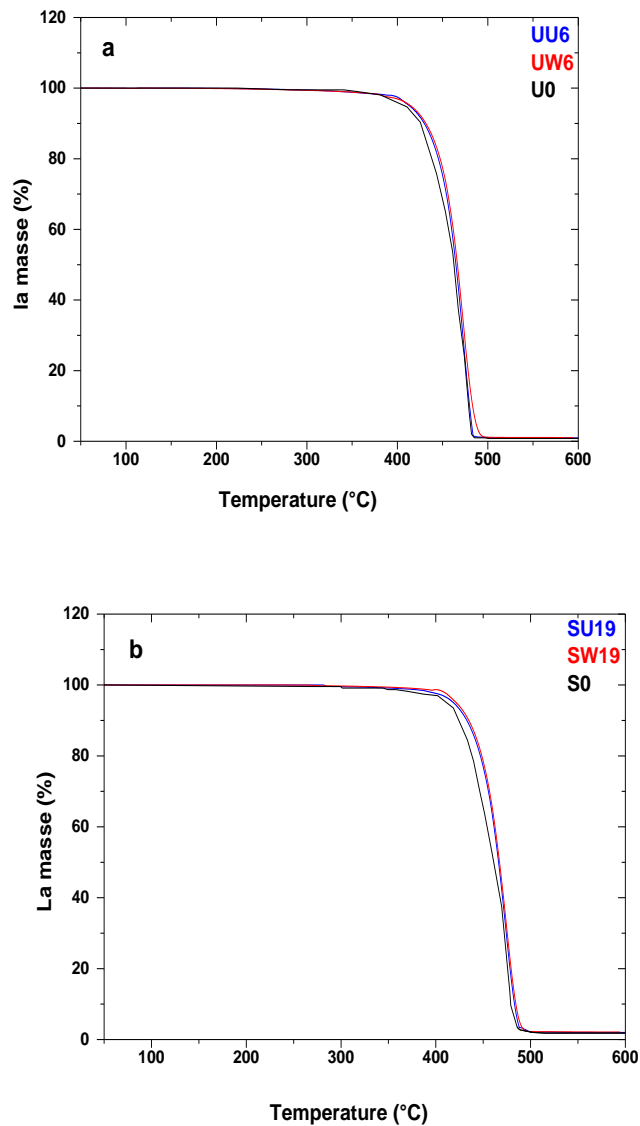


Fig. 48: Thermogrammes ATG des films PEBD non lavés et lavés avant et après l'exposition a) non stabilisé et b) stabilisé.

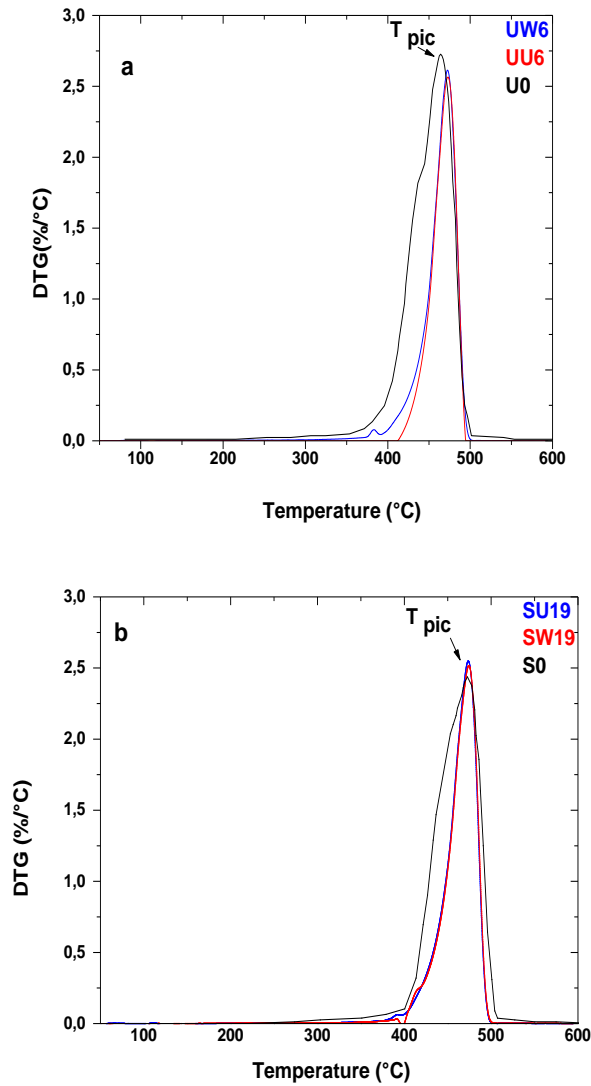


Fig. 49: Thermogrammes DTG des films PEBD non lavés et lavés a) non stabilisé et b) stabilisé

Les températures les plus importantes dans ce type d'analyse sont la température de dégradation initiale T_i et la température maximale de dégradation T_{pic} . Il ressort clairement des courbes que les températures de dégradation initiales des films stabilisés sont supérieures à celles des films non stabilisés.

La courbe ATG des deux nuances de films ne montre qu'un seul palier au cours du processus de dégradation. La température du début de la décomposition de l'échantillon vierge non stabilisé est de 239 ° C et recule jusqu'à 220 ° C pour le non lavé et 205°C pour le lavé et pour 6 mois d'exposition. Pour le film de PEBD stabilisé non vieilli, la

température de début de décomposition apparaît à 251 ° C. Après 19 mois d'exposition, elle devient 281° C pour le non lavé et 273 ° C pour le lavé. Ce résultat consolide l'affirmation ci-dessus selon laquelle les stabilisants UV améliorent la stabilité thermique puisque dans tous les cas la température du début de décomposition du film stabilisé reste supérieure à celles du non stabilisé. En effet, en raison de leur réaction avec les sites les plus faibles des chaînes macromoléculaires les stabilisants renforce la stabilité thermique globale du film par rapport aux facteurs environnementaux délétères. De plus le lavage rend le film plus sensible à la dégradation thermique puisque la température initiale de décomposition est plus précoce pour les deux nuances.

La dégradation du film en un seul palier pour les deux nuances de polymères confirme que ces polymères sont composés principalement de liens C-C dans les chaînes principales. Cela conduit lors d'une augmentation régulière de la température à des valeurs bien au-dessus de la fusion à des coupures de chaînes statistiques, résultats d'une dégradation et d'une dépolymérisation thermique des points les plus sensibles des chaînes polymériques principales [88]. Pour les films non stabilisés nous avons observé qu'il y avait moins de résidu visible à la fin de l'expérience, (0,8% pour le film vierge et 0,96% pour le film non lavé « UU₆ »). Nous avons également observé que le lavage a augmenté le résidu du film vieilli qui est devenue 1,05% (UW₆). Pour le film stabilisé, le résidu visible est de 1,8% pour le film non exposé et 2% pour le film vieilli non lavé (SU₁₉) et 2,1% pour le lavé (SW₁₉). La quantité supérieure de résidu dans les films stabilisés est à relier à la présence du système de stabilisation qui contient des quantités mineures de matériaux inorganiques, probablement des métaux lourds (pigments qui donnent la coloration pistache film, etc.). La valeur de résidu supérieure trouvée dans les deux nuances de films vieillis et lavés pourrait être liée à la formation des produits d'oxydations plus importants dans ce type de protocole d'exposition.

Dans tous les cas, la perte de poids dépasse 90% du poids initial de l'échantillon. Pour faciliter la comparaison entre les propriétés thermiques des différents échantillons, toutes les propriétés caractéristiques sont rapportées dans le [tableau 5](#).

La température maximale de dégradation (T_{pic}) est déterminée par descendre le point correspondant au sommet du pic de DTG sur l'axe de la température. Elle augmente avec le temps d'exposition pour les deux nuances de films. La même variation a été observée pour la température correspondante à 50% de la perte de masse. En outre, les valeurs T_{50} sont

très proches de celles de T_{pic} . Cela confirme la preuve que le pic de la courbe DTG a lieu lorsque l'échantillon a presque perdu la moitié de son poids initial. Ceci indique que le T_{50} et le T_{pic} ont presque la même signification physique. Nous remarquons également que le lavage n'a pas d'effet significatif sur ces deux valeurs de températures.

Tableau 5: Les propriétés caractéristiques des thermogrammes d'ATG et DTG des films PEBD non lavés et lavés (non stabilisés et stabilisés) avant et après le vieillissement naturel.

| | Lavage | PEBD non stabilisé | | PEBD stabilisé | |
|----------------|--------|---------------------------|--------|----------------|--------|
| | | Durée d'exposition (mois) | | | |
| | | 0 | 6 | 0 | 19 |
| T_{pic} (°C) | U | 464,15 | 473,16 | 472,7 | 473,88 |
| | W | | 472,71 | | 474,62 |
| T_{50} (°C) | U | 462,27 | 464,72 | 462,05 | 466,19 |
| | W | | 466,38 | | 467,18 |
| $\Delta M(\%)$ | U | 99,2 | 99,05 | 98,2 | 98 |
| | W | | 98,95 | | 97,9 |

IV.3.2 Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

L'analyse des courbes de DSC permet de voir en un premier lieu comment la morphologie du matériau évolue en cours de vieillissement et en second lieu qu'elle est l'effet du lavage sur cette évolution. Nous reportons sur la [figure 50](#) les thermogrammes de DSC de deux films non vieilli, non stabilisé et stabilisé.

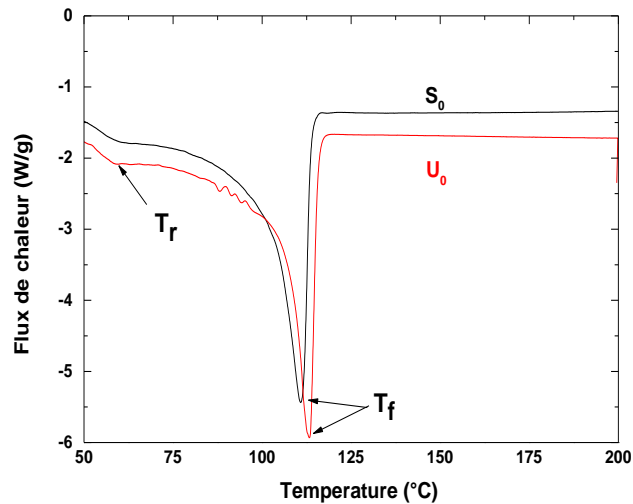


Fig. 50: Thermogrammes DSC des deux films vierges, non stabilisé (U₀) et stabilisé (S₀).

Pour les deux nuances étudiées, l'analyse calorimétrique révèle au cours du chauffage un décrochement de la ligne de base aux alentours de 60° C. Au-delà de cette température commence l'apparition d'un large pic endothermique qui correspond à la fusion de la phase cristalline des films de PEBD et dont l'extremum apparaît aux alentours de 110°C. Les températures de fusion T_f et de transition T_r sont données dans le [tableau 6](#).

Sur la [figure 51](#) nous représentons les courbes de DSC des films non stabilisé non lavé et lavé pour différents temps de vieillissement. Il apparaît que l'enthalpie de fusion augmentent légèrement avec le vieillissement ([tableau 6](#)) ainsi que la température de fusion et ce avec la durée d'exposition. La température de transition (T_r) devient et reste visible durant tout le protocole de vieillissement et tend même à augmenter puisqu'elle atteint 67 ° C pour le film non lavé (UU₆) et à 64 ° C pour le lavé (UW₆). Selon Pabiot et al. [89], cela pourrait correspondre au début de l'apparition du pic de fusion et correspondrait à la fusion des cristallites les plus petits qui se sont formés durant la transformation du film. Le décalage de cette température vers des valeurs légèrement supérieures serait en fait du à un épaissement de ces cristallites suite à la diffusion des petits segments de chaînes résultant des réactions de coupures. L'augmentation de la surface du pic de fusion indiquant une augmentation du taux de cristallinité ainsi que sa température maximum conforte cette hypothèse. Cette croissance et le déplacement de T_f vers de plus grande valeur serait principalement liée à l'épaississement des lamelles cristallines primaires et/ou

à la nucléation de nouvelles cristallites. Ce phénomène semble légèrement diminué avec le lavage des films. Dans les deux cas, elle est le résultat de changements microstructuraux engendrés par des réactions de coupure de chaînes issue d'un processus de photodegradation principalement confiné dans la phase amorphe. L'oxydation des chaînes polymériques suivi de réaction de coupures de chaînes (Norrish type II), favorisent la formation de courts segments de chaînes qui peuvent diffuser vers la surface des lamelles cristallines déjà existantes. Ou sinon, d'autres segments de chaînes peuvent également former de nouvelles cristallites. L'action conjuguée de ces deux phénomènes contribue à augmenter la concentration cristalline globale du matériau. Ce processus est appelée chimie-cristallisation [70].

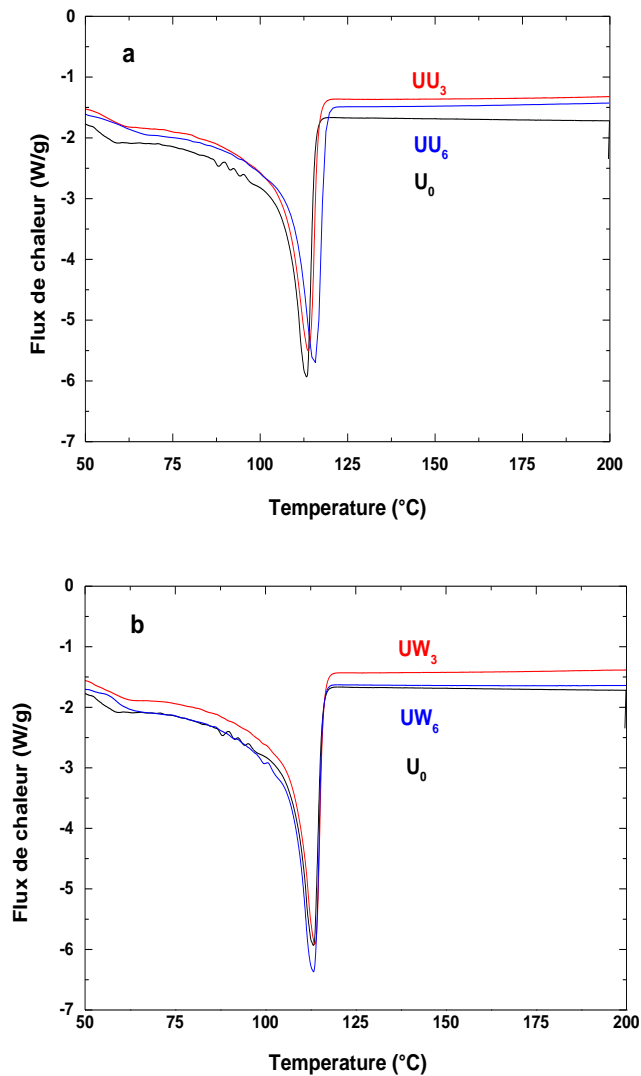


Fig. 51: Thermogramme DSC du PEBD non stabilisé, a) non lavé et b) lavé

La figure 52 présente les courbes de DSC de la nuance stabilisé (non lavé et lavé).

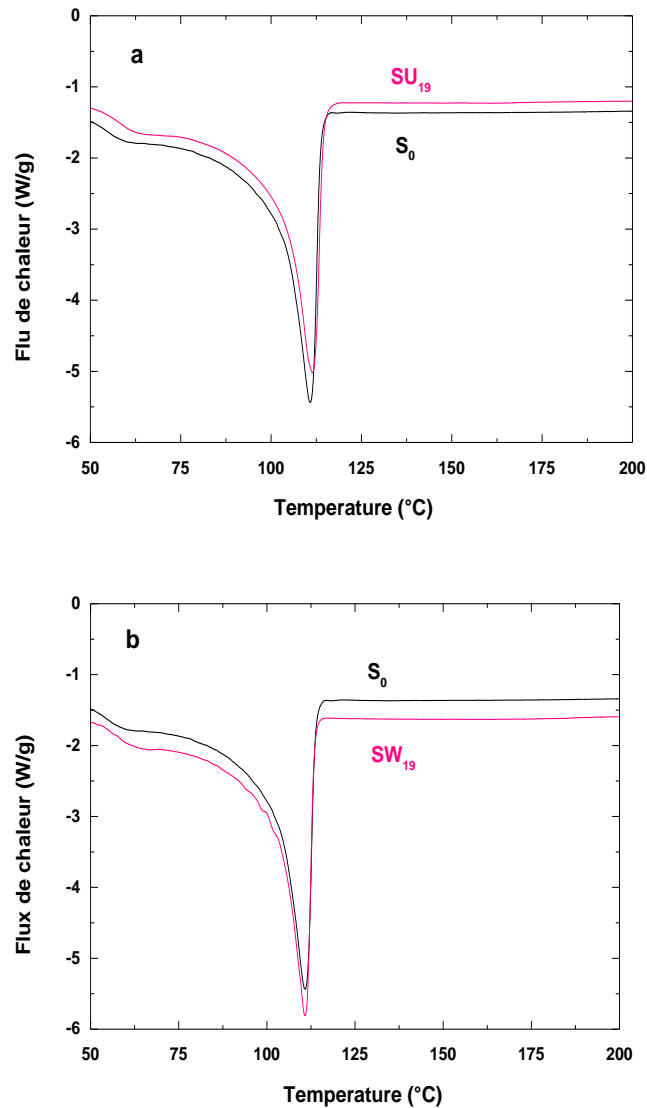


Fig. 52: Thermogramme de DSC du PEBD stabilisé, a) non lavé et b) lavé

La présence de stabilisant ne semble pas affecter l'aspect général de la courbe de DSC de l'échantillon de départ et plus particulièrement dans le domaine de température correspondant à la fusion (reste inchangé).

La position du pic est généralement affectée par la présence de ramification et par la taille des cristallites [90]. Les réactions photochimiques telles que les réticulations, l'oxydation et les coupures de chaînes sont moins importantes en présence du système de stabilisation, aussi la morphologie et plus particulièrement la structure cristalline sont

moins affectées par l'exposition. La température de transition (T_r) varie moins que pour la nuance non stabilisé et atteint 63°C pour les échantillons les plus vieillis (non lavé et lavé). La surface des pics augmentent également de manière plus modérés que pour la nuance non stabilisé. De même le lavage semble avoir moins d'incidences sur la variation de ce pic.

Tableau 6: Valeur des températures de fusion (T_f), et de transition (T_r) et l'enthalpie de fusion des deux matériaux non stabilisés et stabilisés (non lavé et lavé)

| | Lavage | PEBD non stabilisé | | | PEBD stabilisé | |
|--------------------|--------|---------------------------|-------|-------|----------------|-------|
| | | Durée d'exposition (mois) | | | | |
| | | 0 | 3 | 6 | 0 | 19 |
| T_r (°C) | U | 59 | 64 | 67 | 61 | 63 |
| | W | | 63 | 64 | | 63 |
| T_f (°C) | U | 113,2 | 113,8 | 115,4 | 111 | 112 |
| | W | | 113,8 | 113,2 | | 111 |
| ΔH_f (J/g) | U | 99,7 | 117 | 139,5 | 85,5 | 122,5 |
| | W | | 113,1 | 133,9 | | 119,6 |

IV.3.3 Indice de cristallinité

Le degré de cristallinité obtenu par DSC de films de polyéthylène non stabilisés et stabilisés est présenté dans le [tableau 7](#). La cristallinité du film non stabilisé était supérieure à celle du film stabilisé. C'est environ 35% pour le film vierge (U_0) et 30% pour la nuance stabilisé (S_0). Le degré de cristallinité a augmenté pour atteindre 49% et 43% pour le film UU_6 et le SU_{19} , à la fin de vieillissement respectivement. Cependant, le lavage a réduit le taux d'augmentation de la cristallinité qui n'est devenu que 47% et 42% pour le film UW_6 et le SW_{19} . L'abaissement de la cristallinité peut s'expliquer par le fait que le lavage élimine la couche de poussière et les éléments fortement dégradés et détachés de la

surface du matériau. Ceci inclut également les additifs détériorés ayant migré en raison de processus physiques et chimiques associés aux stabilisant (UVA, HALS) [83].

La cristallinité déterminée par ATR montre non seulement l'augmentation attendu de la cristallinité avec le vieillissement, mais également des valeurs plus élevées par rapport à celles obtenus par DSC (Tableau 7). Le degré de cristallinité a augmenté de 22% et 14% pour les films UU₆ et SU₁₉ respectivement, mais il n'était que de la moitié (11%) pour le film UW₆ et même inférieur (5%) pour le film SW₁₉. La différence entre les deux techniques tient au fait que la DSC est basée sur la fusion de l'ensemble du volume de matériau, tandis que l'ATR ne mesure que dans une mince couche de surface du film. Les valeurs pertinentes obtenues par ATR pour les échantillons lavés confirment l'idée que le lavage élimine le matériau hautement dégradé qui s'accumule à la surface. Cela donne également une bonne idée de la cristallinité et du profil d'oxydation avec une valeur décroissante et une concentration vers le cœur du film, respectivement. Les changements microstructuraux subis par le matériau (oxydation des chaînes) ont entraîné une augmentation de la cristallinité.

Tableau 7: Cristallinité de non lavés et lavés (non stabilisés et stabilisés) films de PEBD avant et après vieillissement naturel.

| Taux de cristallinité (%) | Lavage | Film non stabilisé | | Film stabilisé | |
|---------------------------|----------|---------------------------|----|----------------|----|
| | | Durée d'exposition (mois) | | | |
| | | 0 | 6 | 0 | 19 |
| DSC | Non lavé | 35 | 49 | 30 | 43 |
| | Lavé | | 47 | | 42 |
| ATR | Non lavé | 55 | 67 | 57 | 65 |
| | Lavé | | 61 | | 60 |

En général, il est admis que la perte des propriétés mécaniques avec l'augmentation du temps de vieillissement est étroitement liée à l'augmentation du degré de cristallinité, puis

à la diminution du poids moléculaire due aux réactions de coupure de chaînes accompagnant les réactions d'oxydations [70].

IV.4 Conclusion

L'analyse ATG a montré que le lavage rend les films plus sensible à la dégradation thermique puisque la température initiale de décomposition est plus précoce pour les deux nuances lavés mais n'affecte pas de manière significative la température de demi-vie (T_{50}) des échantillons soumis à une dégradation thermique.

Les analyses de DSC révèlent que le processus de lavage a éliminé les particules fortement dégradées fixées à la surface du film (constituées de segments de chaîne amorphe et de parties cristallines), réduisant légèrement le degré de cristallinité mesuré à la fois par DSC et par ATR pour les deux types de film. Cependant, les valeurs de degré de cristallisation plus élevées mesurées par l'ATR par rapport à la DSC peuvent s'expliquer par le fait que l'ATR est une mesure qui s'effectue à la surface des films alors que la DSC est basée sur la fusion de leur volume.

CHAPITRE V :

**Effet du vieillissement et
du lavage sur les propriétés
mécaniques**

CHAPITRE V : Effet du vieillissement et du lavage sur les propriétés mécaniques

V.1 Introduction

Les films de polyéthylène destinés à la serriculture sont souvent soumis à des étirements lors de leur fixation sur les armatures des serres. Les intempéries telles que la pluie, le vent, etc..., sont autant de facteur mécanique pouvant altérer et compromettre la durée de vie des serres en plastiques. Pour cette raison il devient incontournable d'étudier l'évolution des propriétés mécaniques en cours de vieillissement.

En effet nous avons vu dans ce qui précède que le vieillissement des films dans un environnement naturel conduit à des modifications tant microstructural que morphologiques. Il a été montré que ces changements ont une incidence directe sur le comportement mécanique des films [10]. Dans ce qui suit nous présentons les résultats de mesure mécaniques obtenues par traction uni-axiale, qui permet la mesure de grandeurs mécaniques telles que le module d'Young (E) ainsi que les propriétés à la rupture que sont la contrainte (σ_r) et l'élongation (ϵ_r).

Il ne serait point fortuit au vue des résultats précédents que la présence d'un système de stabilisation pourrait en fait retarder la perte de ces propriétés. En effet il a été montré par Fachine et al [11] que les échantillons stabilisés contenant un absorbeur UV sont moins affectés dans leurs propriétés mécaniques en traction due à une réduction moins importante de la taille des chaînes moléculaires et ce par rapport aux échantillons non stabilisés qui présentaient une baisse considérable de leur propriétés mécaniques.

L'autre aspect traité dans cette section est l'effet du lavage pour les deux nuances sur l'évolution des propriétés mécanique des films vieillis naturellement.

V.2 Matériels et Méthodes

Les essais de traction ont été effectués (selon la norme ISO 527-3) à l'aide d'une machine de traction (MTS 44, USA) à la température ambiante ($T = 21 \pm 1$ ° C) à une humidité relative presque constante ($HR = 50 \pm 5\%$). La vitesse de déformation a été fixée à $d\epsilon / dt = 3,33 \text{ s}^{-1}$ pour caractériser à la fois les modules de Young et les propriétés à la rupture (Fig. 53).



Fig. 53:Machine de traction

Les éprouvettes de traction rectangulaires ont été découpées dans les films d'origine et vieillis, pour les deux grades (U et S) et pour les échantillons non lavés et ceux lavés, d'une longueur totale de $L_0 = 70$ mm, longueur de jauge $LG = 50$ mm, largeur $W_0 = 10$ mm et épaisseur $T_0 = 0,16$ mm (Fig. 54).

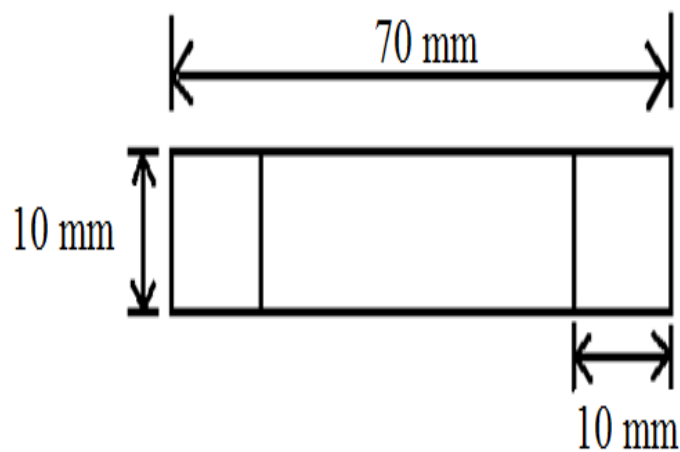


Fig.54:Éprouvette normalisée

L'élongation et la contrainte retenues à la rupture ont été calculées à partir des graphiques contrainte-déformation, chacun d'entre eux étant une moyenne de cinq tests par échantillon.

V.3 Résultats et discussions

Nous reportons sur les figures 55 a et b ; figures 56 a et b ; les courbe contrainte-déformation des films non stabilisés et stabilisés (non lavé et lavé), respectivement, pour différents temps de vieillissement. Pour les films non vieilles après une déformation linéaire initiale, la pente de la courbe a changé et est suivi d'une déformation plastique. L'éprouvette au-delà de la déformation au seuil et suivi de la formation d'une striction. La progression de cette dernière se poursuit jusqu'à atteindre la contrainte maximum suivi d'une rupture de l'échantillon.

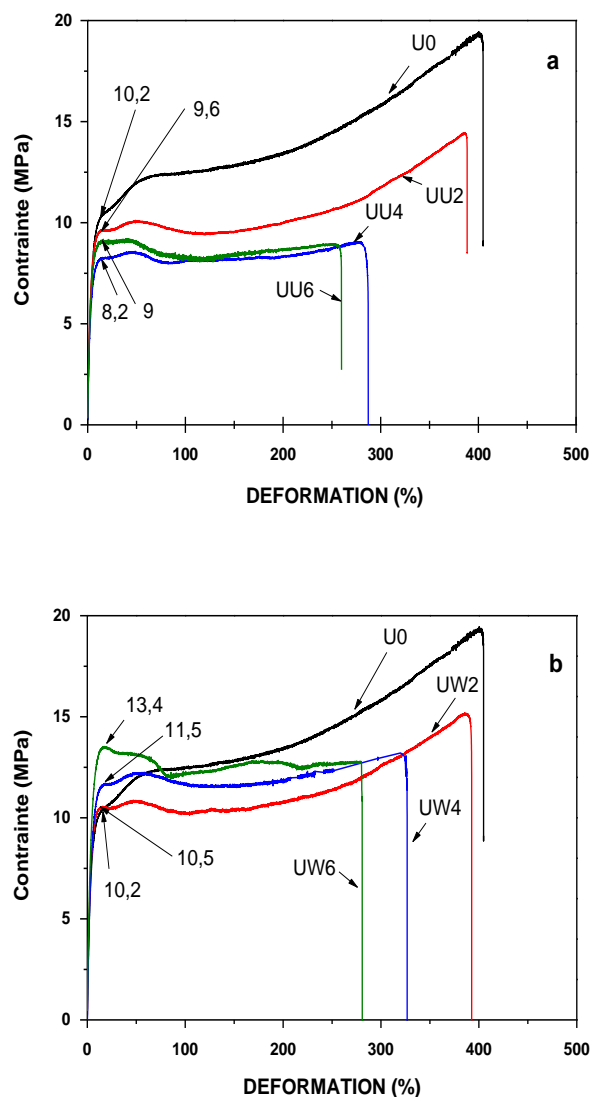
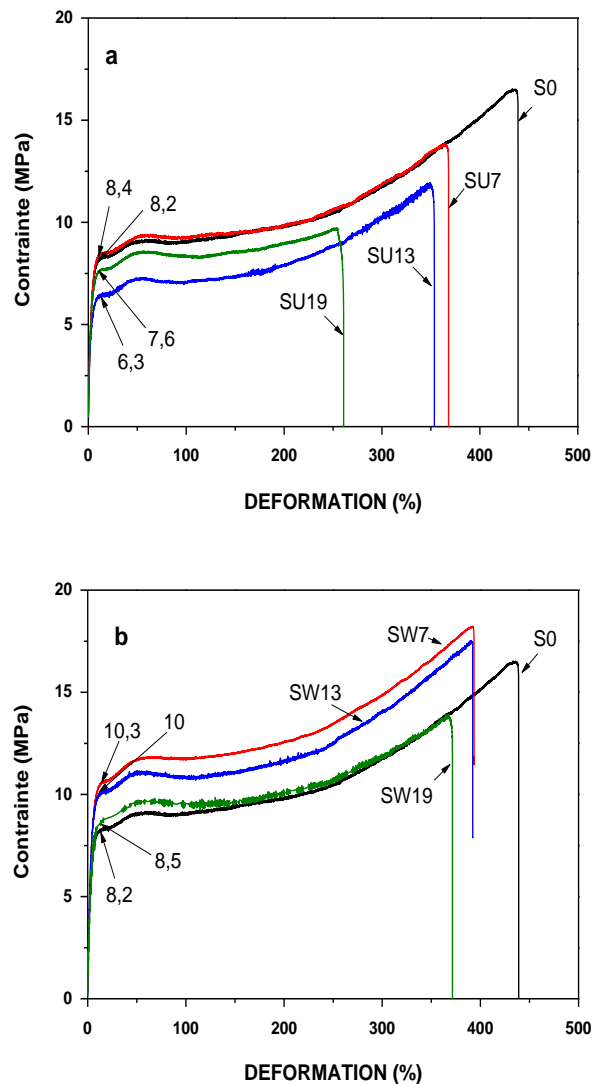


Fig. 55: Courbes contrainte-déformation pour les films non stabilisés a) non lavé, b) lavé



**Fig. 56: Courbes contrainte-déformation pour les films stabilisés
(a) non lavé et (b) lavé.**

Pour les films non stabilisés non lavés, la forme des courbes évolue progressivement avec le vieillissement, caractérisé par une légère diminution de la zone élastique de la courbe accompagné d'une diminution de la contrainte et de la déformation à la rupture. Le même type d'effets est observable pour la nuance stabilisé mais de manière moins importante (fig. 55 a et b). Le lavage a cependant affecté le comportement de la déformation en traction des films de manière général. La meilleure façon de mettre en évidence l'effet du lavage est de décrire son effet sur les différents paramètres mécaniques,

à savoir le module de Young (E), la contrainte et la déformation à la rupture (σ_b, ϵ_b), rapportés aux figures 57, 58 et 59.

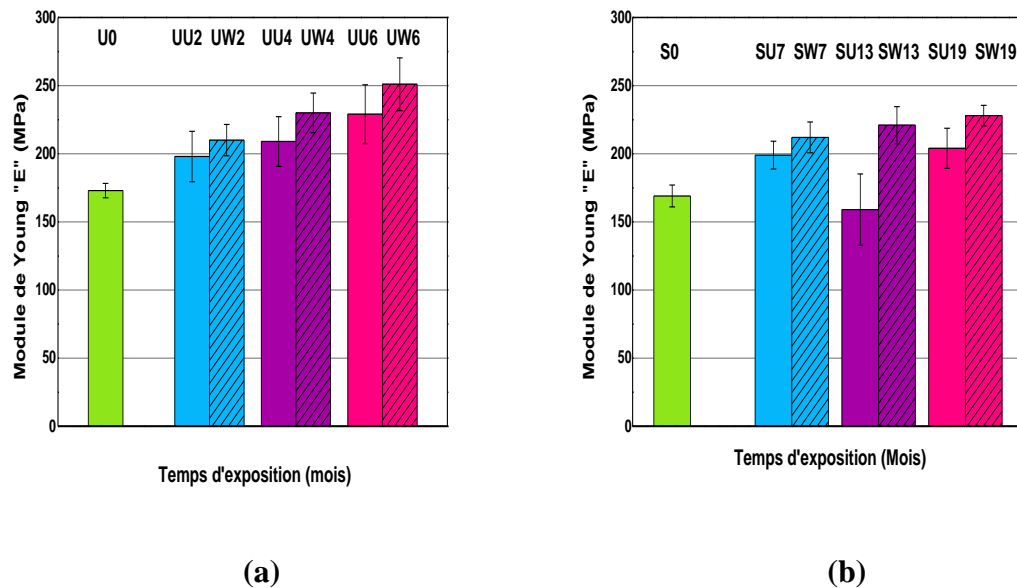


Fig. 57: Variation du module de Young avec le temps d'exposition; (a) films non stabilisés, (b) films stabilisés

Les figures 57 a et b montrent le module de Young des deux nuances de film. Pour les deux films non vieilles, le module était presque identique (173 MPa pour U et 169 MPa pour S). Pendant toute la période d'exposition, les modules de Young ont augmenté et sont restés supérieurs pour les films non stabilisés, à l'exception du film SU_{13} . De plus ils étaient plus élevés pour les échantillons lavés par rapport aux échantillons non lavés. (251 et 228 MPa pour l'UW et le SW) contre (229 et 204 MPa pour l'UU et SU) après 6 et 19 mois d'exposition.

Nous représentons sur la figure 58 a et b et figure 59 a et b, la variation de la contrainte et la déformation à rupture (σ_b, ϵ_b) en fonction du temps d'exposition respectivement. La contrainte de rupture " σ_b " affichait un comportement différent pour les deux nuances de film. Le film non stabilisé vierge avait une valeur plus élevée de près de 20% par rapport à la nuance stabilisée non vieilli. Cependant, pour les films non lavés " σ_b " a diminué davantage et plus rapidement avec le vieillissement pour la nuance non stabilisée, puisqu'à la fin de vieillissement, " σ_b " de le film SU était supérieur d'environ 11% après 19 mois d'exposition, par rapport à l'échantillon UU exposé seulement pendant

6 mois. Pour la nuance stabilisée, le comportement de la contrainte à la rupture est différents entre le lavage et le non-lavage, les échantillons SW ont montré un léger renforcement de cette propriété jusqu'au 7ème mois, et ont ensuite commencé à diminuer légèrement à partir du 13ème mois, ce qui est devenu plus intense le 19ème mois. Cependant, pour les échantillons SU, il a chuté de manière plus drastique, sans aucun renforcement à court terme. Les résultats globaux ont bien montré que la variation de cette propriété diminuait beaucoup plus lentement avec le lavage. En effet, leurs taux de diminution respectifs étaient ; 34%, 15% pour le UW_6 et le SW_{19} et 54%, 41 % pour le UU_6 et le SU_{19} .

La déformation à la rupture " ϵ_b " du film S_0 était légèrement supérieure à celle du film U_0 . Pour les deux nuances, l'élongation à la rupture diminue progressivement avec le vieillissement, la variation décroissante de cette propriété était plus importante pour les échantillons non stabilisé non lavé que pour le stabilisé non lavé, car la durée de vie de ce dernier est plus longue. Le lavage a eu tendance à réduire le taux de diminution de 31% (UW_6) et 18% (SW_{19}) contre 36% (UU_6) et 42% (SU_{19}).

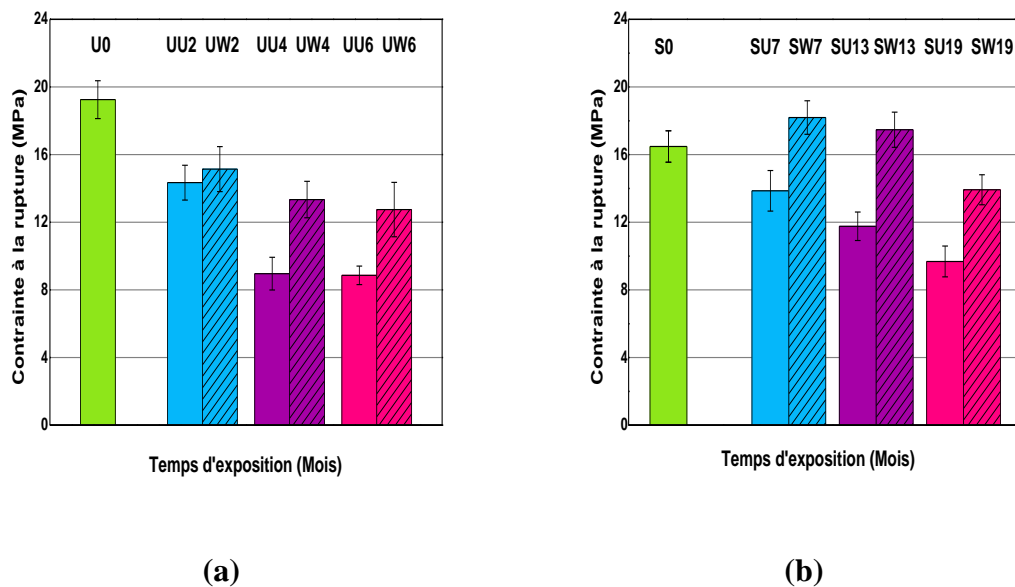


Fig. 58: Variation du contrainte à la rupture avec le temps d'exposition; (a) films non stabilisés, (b) films stabilisés.

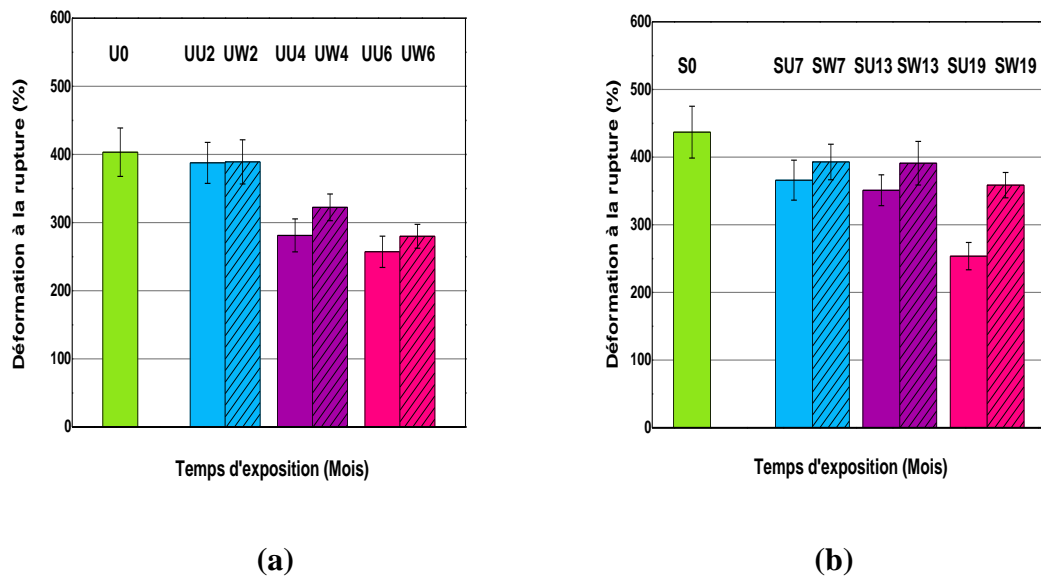


Fig. 59: Variation de la déformation à la rupture avec le temps d'exposition; (a) films non stabilisés, (b) films stabilisés.

L'addition des stabilisants tendait à abaisser la rigidité des films non vieillis et vieillis, mais renforçait la contrainte de rupture (σ_b) pendant une période relativement longue et retardait remarquablement sa chute lorsqu'elle était exposée.

Le vieillissement est l'apparition d'une compétition entre les réactions de réticulation et de scissions en chaîne, la réticulation tendant à renforcer les propriétés mécaniques tandis que les scissions en chaîne les abaissent [70].

En effet, la variation décroissante de la déformation de rupture (ϵ_b) observée pour les deux nuances de film de PEBD avec le vieillissement indique que la fragilisation du matériau est apparue plus lentement et avec une moindre déformation de rupture. La diminution de la déformation de rupture est expliquée par l'apparition de scissions en chaîne résultant de réactions de Norrish de type I et II. Cependant, le lavage avait une influence significative sur la déformation de rupture. Pour les échantillons non stabilisés, il a différé la diminution de la déformation de rupture mais moins que pour les échantillons stabilisés en raison de la présence de stabilisants dans ce dernier. Dans leur étude sur la stabilisation par l'HALS des films de PEBD utilisés dans les applications agricoles, Kaci et al ont constaté que les stabilisants HALS empêchaient l'apparition de réactions de Norrish de type I et II retardant ainsi la diminution de la déformation de rupture du matériau [83].

Cependant, la présence de stabilisants en plus du lavage retardait davantage la déformation de rupture. Après 19 mois d'exposition, la perte était d'environ 46% pour l'échantillon non lavé par rapport à sa valeur initiale, alors qu'elle n'était que de 18% pour l'échantillon lavé. Cela signifie que le processus de lavage a renforcé cette propriété (ϵ_b), prolongeant la durée de vie du matériau.

V.4 Conclusion

D'une manière générale et pour tous les cas de figures l'exposition des films à l'extérieur réduit de manière notable les propriétés mécanique des films. Cela se traduit par un raidissement qui est révélé par l'augmente du module de Young et d'une perte des propriétés à la rupture puisque la contrainte(σ_b) et l'élongation (ϵ_b) diminuent de manière drastique. La diminution de l'élongation à la rupture révèle la perte du comportement viscoélastique des films qui passent d'un comportement ductile à un comportement fragile. D'autre part, nous avons observé que le lavage élimine la couche mince de matière dégradée sur la surface des films révélant une nouvelle surface vierge disposé à l'absorption de l'irradiation solaire. C'est pourquoi les échantillons lavés sont plus oxydés. Cependant contre toutes attentes, leurs propriétés mécaniques ultimes pour une dégradation avancé ont été trouvées meilleurs que celles des films non lavés. Cela signifie, que le lavage retarde la perte de ces propriétés mécaniques.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Conclusion et perspectives

Ces travaux relatifs à l'étude du photovieillissement des films en polyéthylène destinés à la serriculture ont été menés afin de mettre en évidence l'incidence du lavage sur l'altération des propriétés tant structural que mécanique. Les protocoles de vieillissements réalisés en région subsaharienne à Ghardaïa (Algérie) sur deux nuance de PEBD une sans stabilisant et l'autre stabilisé pendant une durée de 6 mois pour la première nuance et de 19 mois pour la seconde ont permis à l'aide de prélèvements réguliers de mettre en évidence l'effet délétère des radiations solaires tant sur les propriétés structurale que mécaniques. Les relevés météorologiques ont permis de voir que la région de Ghardaïa a un climat sec doux en hiver et très chaud en été. La pluviométrie annuelle est plus faible par rapport aux régions du Nord puisqu'elle est de l'ordre de 135 mm en moyenne, cependant elle est de nature brusque et torrentielle provoquant souvent des crues des oueds. Donc ce type de précipitation aurait plutôt tendance à lavé les surfaces des films des serres agricoles. Aussi, nous nous sommes intéressés par rapport aux études antérieurs relatif à cette axe de recherche, de savoir si le lavage avait une incidence sur le processus de vieillissement des films en PE.

La réalisation d'un montage nous a permis de prélever l'énergie solaire pour trois tranches horaires de la journée. La valeur du matin (8h) est très variable en fonction des saisons et celle de 17h l'est un peu moins, par contre celle de (13h) varie peu d'une saison à une autre. Cette dernière étant celle de la demi-journée le soleil étant à son zénith et correspondant au milieu de la journée nous avons donc peu de variation de l'énergie solaire. Par contre celle du matin et dans une moindre mesure celle de la fin de journée correspondent au début et à la fin de l'ensoleillement de journées plus courtes en hiver. Cela explique leur valeur plus faible en hiver qu'en été. Ce qui permet de comprendre que les films sont plus vulnérables à l'irradiation solaire en été qu'en hiver en raison de la durée de l'ensoleillement.

Les techniques utilisées tel que la spectroscopie UV et la FTIR et FTIR – ATR ont permis de mettre en évidence les transformations subit par la structure moléculaire des films. Les méthodes thermiques que sont la DSC et l'ATG ont révélé la structure morphologique de nos matériaux et son évolution en cours de vieillissement. Enfin les

essais mécaniques ont été utiles pour caractériser mécaniquement nos films mais aussi pour rendre compte de l'incidence du vieillissement sur les propriétés élastiques et viscoélastiques de ces derniers. D'autre part nous avons tenté de mettre en évidence l'impact de l'évolution des propriétés physico-chimique sur les propriétés mécaniques.

Le rôle des espèces stabilisantes (HALS, UVA et kaolin) sur la performance du film a fait l'objet d'une attention particulière. Leurs effets sur la cinétique de photooxydation, sur la microstructure des films et donc sur leurs morphologies, sur les propriétés mécaniques ont été discutés. L'effet du lavage sur l'évolution de ces différentes propriétés a également été vérifié et montre des effets parfois inattendus puisqu'elles diminuent de manière plus modérée par rapport aux films non lavés.

D'après nos résultats il ressort que le vieillissement climatique entraîne une altération de la structure moléculaire des films qui se traduit par la disparition des vinylidènes responsable des réactions de réticulations prédominantes au début du protocole de vieillissement. Ces dernières sont ensuite relayées par la formation des vinyloxydes connue pour provenir des réactions de coupures de chaînes à proximité des groupements carbonyles via le processus bien connu de Norrish II. En effet la formation des groupements carbonyles est une étape importante du processus de photooxydation des films. Les deux techniques spectroscopiques utilisées ont permis de mettre en évidence que les stabilisants ont ralenti le phénomène de vieillissement en réduisant la formation de groupements carbonyles et par conséquent la réduction des réactions de coupures de chaînes via le processus de NII. En effet la spectroscopie UV a révélé que le stabilisant est consommé progressivement avec la durée d'exposition. Il va de soi que leur consommation est due à leurs réactions avec les sites vulnérables du polymère et également de leur interaction avec l'énergie incidente du rayonnement solaire. Les deux principales voies de stabilisation consisteraient de capter les radicaux libres afin d'entraver la propagation de l'oxydation et aussi de décomposer les hydroperoxydes afin de retarder l'amorçage de l'oxydation. Ce qui permet à la nuance stabilisée de durer plus longtemps. Le protocole de lavage révèle que la couche de poussière qui se dépose progressivement sur les films semble retarder la progression du vieillissement en réduisant la formation des groupements carbonyles sans pour autant modifier la qualité de ses derniers vérifié par la déconvolution des courbes. Le lavage favorise une relation linéaire entre l'indice d'hydroperoxyde et la formation d'aldéhydes

fournie par la décomposition des formateurs, expliquée par l'élimination d'une couche mince existante de matériau hautement dégradé car cette dernière tend à protéger temporairement le matériel contre la dégradation. En effet, pour les échantillons non lavés, cette couche mince inhibe la consommation d'hydroperoxydes pendant quelques mois, mais pas pour la durée totale de l'exposition.

Dans l'étude structurale et morphologique, l'analyse ATG a montré que le lavage rend les films plus sensible à la dégradation thermique puisque la température initiale de décomposition est plus précoce pour les deux nuances lavés mais n'affecte pas de manière significative la température de demi-vie (T_{50}) des échantillons soumis à une dégradation thermique. L'analyse calorimétrique réalisée sur les films non lavés et lavés et pour les deux nuances a permis de voir que le processus de lavage a conduit à l'élimination des particules (constituées de segments de chaîne amorphe et de parties cristallines) fortement dégradées et détachée de la surface exposée du films. Aussi cela a influencé légèrement l'évaluation du degré de cristallinité mesuré à la fois par DSC et par ATR.

La présence du stabilisant modifie quelques peu les propriétés mécaniques des films. Ils ont tendance à diminuer la rigidité des films non vieillis et vieillis. D'autre part ils ont tendance à retarder la perte des propriétés à la rupture en cours de vieillissement. Cela s'explique par le fait que le stabilisant ralentit notablement le processus d'altération de la microstructure du matériau. L'élongation à la rupture est une grandeur qui rend compte de la transition du matériau d'un comportement ductile vers un comportement fragile. Cette dernière, chute brutalement pour la nuance non stabilisé alors qu'elle se maintient beaucoup plus longtemps pour la nuance stabilisée. Cette perte de la ductilité dans les deux cas s'explique par la survenue de réactions de scissions de chaînes résultant des réactions de types Norrish I et II. Le lavage effectué sur les deux nuances affecte de manière non négligeable la chute de cette grandeur mécanique qui est d'autant visible pour la nuance stabilisé.

. Dans nos perspectives nous recommandons d'enrichir cette étude par un protocole de vieillissement thermique afin de mieux rendre compte de l'effet de la température sur le processus de dégradation. Une série de protocole de vieillissement thermique avec différentes températures serait souhaitable afin de voir si l'oxydation des films suit un processus Arrhénien. Un autre paramètre tout aussi important qui est le vent de sable pourrait faire l'objet d'un montage afin de simuler l'impact du sable sur la surface des films. Ceci rendrait compte de l'influence de ce paramètre sur la durée de vie des films. Le vieillissement accéléré ou artificiel (enceinte de vieillissement à multiple paramètres) pourrait être également effectué ce qui permettrait d'anticiper le comportement de notre matériaux dans des conditions extrêmes et ce conformément aux régions les plus inhospitalières de notre planète

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] L. Reich , S.S. Stivala, Autoxidation of hydrocarbons and polyolefins: kinetics and mechanisms, M. Dekker New York, (1969)
- [2] M.Iring ,F.Tudos, Thermal oxidation of polyethylene and polypropylene: Effects of chemical structure and reaction conditions on the oxidation process, *Prog Polym Sci* , 15(2),(1990),217-262.
- [3] A.Tidjani, Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low-density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions,*Polymer Degradation and Stability*, Vol. 68,No.3, (2000) 465-469
- [4] F.S. Chabira, M.Sebaa, C.G'sell, Influence of climatic ageing on the mechanical properties and the microstructure of low-density polyethylene films, *Journal of Applied Polymer Science*,Vol.110,No.4, (2008), 2516-2524.
- [5] M. Salvalaggio, R. Bagatin, M.Fornaroli, S.Fanutti, Multi-component analysis of low density polyethylene oxidative degradation, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.91 , (2006), 2775-2785.
- [6] W.Yagoubi, A.Abdelhafidi, M.Sebaa, F. S.Chabira, Identification of carbonyl species of weathered LDPE films by curve fitting and derivative analysis of IR spectra, *Polymer Testing*, Vol.44, (2015) ,37-48
- [7] N.H Benmiloud , M.Sebaa , F.S. Chabira, M. Poncot , I. Royaud, Ageing effects on the creep-recovery behavior of blown extruded low density polyethylene film, *Applied Polymer science*,Vol.133,(2016),1-8.
- [8] J.R.White,A. Turnbull, Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling,*Mater Sci*, 29(3), (1994), 584-613.
- [9] J. H. Khan, S. H. Hamid, Durability of HALS-stabilized polyethylene film in a greenhouse environment,*Polym Deg Stab*, 48(1), (1995), 137-142.
- [10] M.Sebaa, Servens, C. J. Pouyet, Natural and artificial weathering of low-density polyethylene (LDPE): Calorimetric analysis , *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.47,(1993),1897-903.

- [11] G.J.M .Fechine , M.S. Rabellob, R.M .Souto-Maior, The effect of ultraviolet stabilizers on the photodegradation of poly(ethylene terephthalate),*Polym Deg Stab*, 75(1), (2002), 153-159.
- [12]T. Boulard, S.Wang, Greenhouse crop transpiration from external climate conditions, *Agricultural and forest meteorology*, Vol 100, (2000), 25-34.
- [13]R.Lekhal ,Bases physiques des serres-lutte contre les effets de désertification ,*Journée mondiale de la météorologie*,(1986).
- [14]N. Hassini, K. Guenachi, A. Hamou, J.M. Saiter, S. Marais, E. Beucher, Polyethylene greenhouse cover aged under simulated sub-Saharan climatic conditions aged, *Polymer Degradation and Stability* ,Vol.75, N° 2 , (2002), 247–254.
- [15]B.Khene, Dynamique des systèmes de production phoénicoles et promotion de la filière « dattes » : perspectives de développement- Cas de la région de Ghardaïa - ,Université de Ouargla,(2013),(thèse de doctorat).
- [16] K. Gairaa , S. Benkacial, Modélisation numérique des irradiations globale et diffuse au site de Ghardaïa, *Revue des Energies Renouvelables* ,Vol. 11, N°1 ,(2008) ,129 – 136.
- [17]M.M. Mokhtaria ,A. Cheknane, Introduction au gisement solaire algérien. Théorie et applications, Université de Laghouat.
- [18] P. I. Cooper, the absorption of solar radiation in solar stills, *Sol. Energy*,Vol .12 ,No.3, (1969), 333-346.
- [19] A. Zeroual, Contribution à l'étude statistique et stochastique des données solaires au site de Marrakech, Diplôme d'étude supérieur de 3^{ème} cycle sciences physiques, spécialité traitement du signal, Université CADI AYYAD ,(1988)
- [20] M. Iqbal, An introduction to solar radiation, *Academic press*, New York, (1983).
- [21] F.Meziani,Détermination du gisement solaire par traitement d'images MSG, Université de Tizi-ouzou.
- [22] Y. Attaf, Détermination du rayonnement solaire globale par imagerie météo, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2003), (thèse de Magistère).
- [23] C. Perrin, C.VAUGE, Le gisement solaire : Evaluation de la ressource énergétique, Technique et Documentation, Librairie Lavoisier, Paris, (1982).

- [24] P. Bessmoulin , J. Olivieri, Le rayonnement solaire et sa composante ultraviolette, *la météorologie 8^e série*, N°. 31, (**2000**).
- [25] J.A Brydson ,plastics Materials, seventh edition , Butterworth Heinemann Chap.10, (**2000**), 205
- [26] R.Buvet , R. Néel, J.P. Sigwalt, Chimie macromoléculaire. HERMANN, (**2008**).
- [27] N.Baba Ahmed, Etude sur le comportement énergétique et en endommagement d'un film en polymère –Application : Dispositifs à effet de serre, Université de Tlemcen, (**2014**),(thèse de doctorat)
- [28] F. Addiego, Caractérisation de la variation volumique de polyéthylène au cours de la déformation plastique en traction et en fluage, Institut National Polytechnique de Lorraine,(**2006**) ,(Thèse de doctorat).
- [29] J. Rault, Les polymères solides, Ed. Cepadues, Toulouse, France, (**2002**)
- [30] C.W. Bunn, The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. The shape of the CH₂ group, *Transactions of the Faraday Society*, 35, (**1939**), 482-491.
- [31] G. W. Ehrenstein, F. Montagne, Matériaux polymères, Paris, Hermes Science,(**2000**).
- [32] D. Barron, C. Birkinshaw, Ultra-high molecular weight polyethylene. Evidence for a three phase morphology, *Polymer*, Vol. 49 (13-14), (**2008**), 3111-3115.
- [33] S. Etienne, L. David, Introduction à la physique des polymères, DUNOD , (**2002**).
- [34] W. Lin, The application of Raman spectroscopy to three-phase characterization of polyethylene crystallinity, *Polymer Testing*, 26 (6), (**2007**),814-821.
- [35] J. J. Janimak, L.Markey ,G.C.Stevens, Spherulitic banding in metallocene catalysed polyethylene spherulites, *Polymer*, Vol.42 ,N°10, (**2001**),4675-4685.
- [36] A. Lahrouni, J. Arman, Etude de mélanges de polyéthylène et de polystyrène par diffraction de rayons X et par densimétrie, *European Polymer Journal*, Vol.31,N° 4, (**1995**) ,347-352.
- [37] S. Wu , G.Ji, J.Shen, A study on ultraviolet irradiation modification of high-density polyethylene and its effect in the compatibility of HDPE/PVA fiber composites , *Materials Letters*, Vol.57 ,N°18, (**2003**),2647-2650.

- [38] A. Valadez-Gonzalez, J.M.Cervantes-Uc, L.Veleva, Mineral filler influence on the photo-oxidation of high density polyethylene: I. Accelerated UV chamber exposure test , *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 63,N° 2, (1999), 253-260
- [39] L. C. Mendes , E.S.Rufino ,Filipe O.C.de Paula, A.C.Torres Jr,Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.79,N°3, (2003),371-383.
- [40]T. Corrales, F.Catalina ,C.Peinado ,N.S.Allen ,E.Fontan ,Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: Interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol.147,N°3, (2002),213-224.
- [41] H.Seongok, K. Chongyoup, K.Dongsook , Thermal oxidative degradation and stabilization of polyethylene glycol, *Polymer*, Vol.38, (1997),317-323.
- [42] S. Al-Malaika, Antioxidants: an overview, *Springer*, (1998).
- [43] G.Scott, E. Setoudeh , Mechanisms of antioxidant action: Mechanochemically bound antioxidants to polyethylene and polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.5, (1983),1-10.
- [44] M. Guo, D. Horsey, Stabilization of agricultural films: basics and new development.*In Proceedings 27th National Agricultural Plastics Congress*, Tucson, AZ, (Edited by H. G. Taber), (1998),217–222.
- [45] T. Kurumada, H. Ohsawa, T.Yamazaki , Synergism of Hindered Amine Light Stabilizers and UV-Absorbers, *Polymer Degradation and Stability*. Vol.19, (1987) ,263-272.
- [46] C. Kélen, N Rosmary . Brandalise and Mara Z, Photostabilized LDPE Films with UV Absorber and HALS as Protection against the Light for Rosé Sparkling Wine, *Food processing and & technology*. Vol 3, N° 7,(2012).
- [47] H. Zweifel, R.D. Maier, M. Schiller, *Plastics additives handbook*, Hanser Verlag,(2001).
- [48] K. Schwetlick, W. D. Habicher, *Polymer Durability*, American Chemical Society, (1996).

- [49] S. Pospisil, J. Nespurek, Chain-breaking stabilizer in polymers: the current status, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.49, (1995),99–110.
- [50] J. R. White, A. V. Shyichuk, Effect of stabilizer on scission and crosslinking rate changes during photo-oxidation of polypropylene , *Polymer Degradation and Stability*, Vol.92 ,N°11, (2007),2095-2101.
- [51] J. P.TROTIGNON, J.VERDU, *Précis de matières plastique*, (1982)
- [52]A. Bélaid, Caractérisation sur site de polyéthylène tri-couche AFS3 utilise come couverture de serre agricole, Université d’Oran, (2005),(thèse de magister).
- [53] J. VERDU, *Vieillessement des plastiques*, Afnor Eyrolles, Paris, (1984).
- [54] D.Feldman , Polymer Weathering: Photo-Oxidation,*Polym Enviro*, Vol. 10, No. 4. (2002), 163-173.
- [55] J.Kaloustin, P.Antonetti, A.Berrada, Y.Claire, A.Perichaud, *Therm Anal*,52,(1998), 327.
- [56] S.H Hamid , *Handbook of polymer degradation*, CRC, (2000).
- [57] M.A. Lefki, K. Achour, R. Lakhdar, Application des plastiques dans l’agriculture Algérienne, *Plasticulture* ,N°75 ,(1987), 21-28.
- [58] B.J.G.De Aragão, Y. Messaddeq, Peak separation by derivative spectroscopy applied to ftir analysis of hydrolized silica, *J Braz Chem Soc*,19, (2008), 1582-1594.
- [59] P.F.Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, edition 2, (2005).
- [60] F.M. Rugg, J.J.Smith, R.C.Bacon, Infrared spectrophotometric studies on polyethylene. II. Oxidation,*J Polym Sci*, 13, (1954), 535-547.
- [61] Z.S.Fodor, ,M. Iring, F.Tüdos, T.Kelen, *J Polym Sci, Polym. Chem*, 22,(1984). 2539-2550.
- [62] B.D. Mistry ,*A Handbook of spectroscopic data Chemistry (UV, IR, PMR, CNMR and Mass Spectroscopy)*, Science college. Va/sad - (Gujarat) Oxford Book Company .Jaipur, India, (2009).
- [63] M. Gardette, A. Perthue, JL. Gardette, T.Janecska, E. Földes, B.Pukánszky, S.Therias Photo-and thermal-oxidation of polyethylene :Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content, *Polymer Degradation Stability*, Vol. 98, No. 11, (2013), 2383-2380.

- [64] R.Geetha ,A. Torikai ,S. Nagaya ,K. Fueki , Photo-oxidative Degradation of Polyéthylène: Effect of polymer Characteristics on Chemical Changes and mechanical Proprieties Part 1-Quenched Polyethylene, *Polym.Deg.and Stab*.Vol.19 ,(1987),279-292.
- [65] F.S.Chabira, Vieillissement naturel et thermique de films en polyéthylène et étude de l'évolution des propriétés viscoélastiques et du caractère d'anisotropie du matériau polyéthylène, Université de Sétif,(2004),(thèse de doctorat) .
- [66] S.George, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts, John Wiley & Sons, Ltd : Chichester, England, (2001).
- [67] Fu.Yucheng, L.Loong-Tak, Investigation of multiple-component diffusion through LLDPE film using an FTIR-ATR technique, *Polym Test*, 31(1) , (2012),56-67.
- [68] P.Feuilloley,G. César,L. Benguigui, Y.Grohens, I.Pillin, H. Bewa, S.Lefaux, M. Jamal, Degradation of Polyethylene Designed for Agricultural Purposes, *Polym Enviro*, 13 (4), (2005),349-355.
- [69] Y.Boulos , A. Dehbi ,A. Hamou ,J.M Saiter , Natural ageing of tri-layer polyethylene : Evolution of properties and lifetime in North Africa region, *Mater Des*, 29,(2008) ,2017-2022.
- [70] F.S.Chabira, M. Sebaa, R. Huchon, B.De. Jeso, The changing anisotropy character of weathered low-density polyethylene films recognized by quasi-static and ultrasonic mechanical testing, *Polym Degrad Stab*, 91, (2006), 1887-1895.
- [71] L.Costa, M.P.Luda, L.Trossareilli, Ultra high molecular weight polyethylene II. Thermal and photo-oxidation. *Polym degrade stab*, 58(1/2), (1997),41-54.
- [72] G. Teissedre, J.F.Pilichowski, S.Chmela, J.Lacoste . Ageing of epdm-i: Photo and thermal stability of epdm hydroperoxides. *Polym Degrad Stab*,53, (1996),207-215.
- [73] J.V.Gulmine, P.R. Janissek, H.M Heise, L. Akcelrud, Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering, *Polym Degrad Stab*, 79, (2003), 385-397.
- [74] R.Yang, P.A.Christensen, T.A.Egerton, J.R.White, Degradation products formed during UV exposure of polyethylene–ZnO nano-composites,*Polym Degrad Stab*, 95,(2010),533-541.
- [75] D.Barcelo, Molecular Characterization and Analysis of Polymers,J.M. Chalmers, R.J.Meier, Eds. Elsevier,New York, Vol. 53, Chapter 10, (2008), p 387.

- [76] P.K. Roy, P. Surekha ,C. Rajagopal, S.N. Chatterjee, V.Choudhary, Studies on the photo-oxidative degradation of LDPE films in the presence of oxidised polyethylene *Polym Degrad Stab*,92,(2007),1151-1160.
- [77] Y.Lin, Study of Ultraviolet Photooxidative Degradation of LDPE Film Containing Cerium Carboxylate Photosensitizer, *Appl Polym Sci*, 63 ,(1997), 811-818.
- [78] V. Langlois, L. Audouin, J. Verdu, P. Courtois. Thermooxidative aging of crosslinked linear polyethylene: stabilizer consumption and lifetime prediction, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.40, N.3, (1993), 399-409.
- [79] M.Dalibart, L.Servant , Spectroscopie infrarouge,(2009), 5-7.
- [80] D. Oldak,H. Kaczmarek, T.Buffeteau ,C. Sourisseau , Photo- and Bio-Degradation Processes in Polyethylene, Cellulose and their Blends Studied by ATR-FTIR and Raman Spectroscopies, *J. Mater. Sci*,40(16), (2005), 4189-4198
- [81] A. Abdelhafidi, S. F. Chabira, W. Yagoubi, M. C. Mistretta, F. P.Lamantia, M. Sebaa, A. Benchatti, Sun radiation and temperature impact at different periods of the year on the photooxidation of polyethylene films, *J of Heat and Technologie* ,35(2),(2017), 255-261.
- [82] M . Hamzah, M .Khenfouch , A. Rjeb, S .Sayouri, D. S Houssaini, M. Darhour, V.V Srinivasu, Surface chemistry changes and microstructure evaluation of low density nanocluster polyethylene under natural weathering: A spectroscopic investigation, *Journal of Physics: Conf. Series*,984, (2018) .
- [83]M. Kaci, T.Sadoun , S.Cimmin ,HALS stabilization of LDPE films used in agricultural applications, *Macromol Mater Eng*, 278 (1), (2000),36–42.
- [84]M.I.Babaghau, Etude expérimentale de l'effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques physiques et morphologiques du polyéthylène, Université de laghouat,(2017),(thèse de doctorat).
- [85] J.J .Guo, H.Yan, H.B. Bao, X.M. Wang, Z.D. Hu , J.J. Yang , Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy for Degradation Profile of High Density Polyethylene after Weathering Aging,*Spectrosc Spect Anal*, 35 (6), (2015),1520-1524.

- [86] L.Lin, A.S.Argon, Structure and plastic deformation of polyethylene, *J.Mater Sci* , 29 (2),(1994), 294-323.
- [87] H.E.H. Meijer, L.E .Govaert, Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties, *Prog Polym Sci*, 30 (8-9), (2005), 915-938.
- [88] H.S.Kim ,S. Kim ,H.J. Kim ,H.S.Yang , Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content, *Thermochimica Acta*, 451,(2006), 181–188 .
- [89] J.Pabiot, J.Verdu, The change in mechanical-behavior of linear-polymers during photochemical aging, *J. Appl Polym Sci*,21, (1981), 32-38.
- [90] P.H.Lindernmeyer, Crystallization in polymers , *J Polym Sci: Part C*,1,(1939),5-39

ANNEXES

ANNEXES

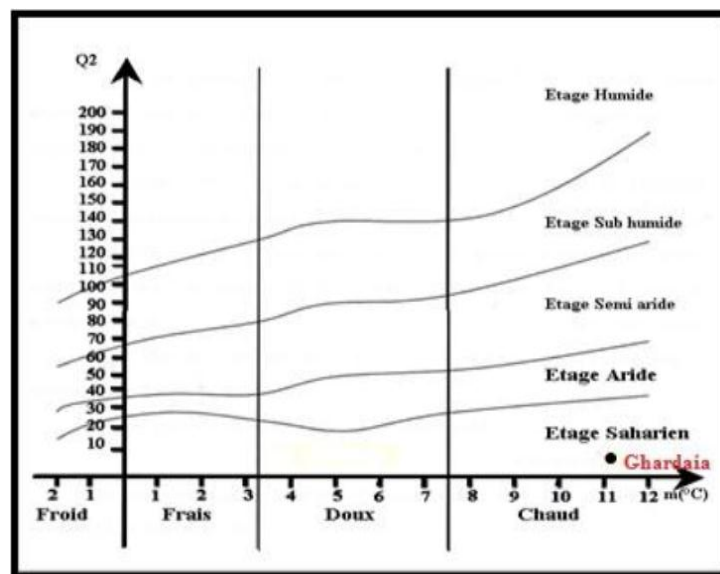
Annexe 1 : Climagramme d'EMBERGER localisant la région de Ghardaïa dans l'étage bioclimatique Saharien à Hiver doux. (Q2=13, 04)

Q2 : quotient pluviothermique d'EMBERGER

P : pluviométrie moyenne annuelle en mm (P = 134,54mm)

M : moyenne des maxima du mois le plus chaud (Juillet avec M = 41,46 °C)

m : moyenne des minima du mois le plus froid (Janvier m = 6,08 °C).



Annexe 2 : Données climatiques période (2002-2011) (O.N.M / Station de Ghardaïa, 2012)

[Altitude 450 mètres - 32.38°N, 3.82°E]

H : Humidité relative **T**: Température **P**: Pluviométrie **V.V**: Vitesse de vent * : Cumul annuel

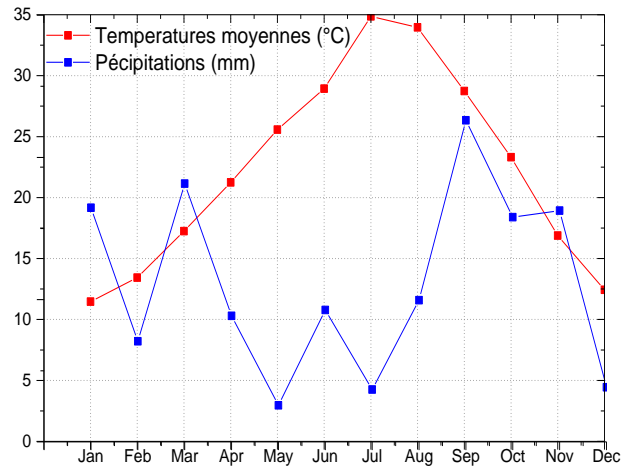
| | T (°C) | P (mm) | H(%) | V.V (Km/h) |
|-----------|--------|---------|-------|------------|
| Janvier | 11,46 | 16,46 | 53,18 | 11,80 |
| Février | 13,43 | 07,07 | 43,53 | 12,49 |
| Mars | 17,25 | 18,16 | 37,69 | 13,78 |
| Avril | 21,24 | 08,86 | 33,94 | 15,91 |
| Mai | 25,57 | 02,57 | 28,45 | 15,20 |
| Juin | 28,93 | 09,27 | 22,38 | 12,80 |
| Juillet | 34,86 | 03,68 | 20,59 | 11,50 |
| Aout | 33,96 | 09,96 | 24,89 | 10,94 |
| Septembre | 28,74 | 22,61 | 35,70 | 11,35 |
| Octobre | 23,31 | 15,80 | 43,78 | 10,09 |
| Novembre | 16,88 | 16,26 | 48,08 | 10,13 |
| Décembre | 12,43 | 03,84 | 53,23 | 12,42 |
| Moyenne | 22,34 | 134,54* | 37,12 | 12,37 |

| | Jan | Fev | Mar | Avr | Mai | Jui | Juil | Aou | Sep | Oct | Nov | Dec |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Tmin | 6,1 | 7,8 | 11,1 | 14,8 | 18,9 | 23,9 | 28,1 | 27,4 | 22,6 | 17,6 | 11,3 | 7,3 |
| Tmax | 16,8 | 19,1 | 23,4 | 27,6 | 32,1 | 33,8 | 41,6 | 40,5 | 34,8 | 28,9 | 22,4 | 17,5 |
| Jours de pluie | 31 | 14 | 20 | 23 | 18 | 13 | 18 | 27 | 37 | 31 | 14 | 17 |
| Jours de sirocco | 0 | 1 | 2 | 7 | 10 | 14 | 23 | 23 | 24 | 11 | 0 | 1 |

Tmin : température minimale

Tmax : température maximale

Annexe 3 : Diagramme ombrothermique de GAUSSEN de la région de Ghardaïa.



Annexe 4 : Zonage de l'évapotranspiration potentielle (ETP) en Algérie. (ONM / Station Ghardaïa, 2012).

