

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Amar Telidji - Laghouat



FACULTE DE TECHNOLOGIE

THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Mécanique

Présentée et soutenue publiquement

le05/11 / 2016

Par

M^{me} YAGOUBI WASSIMA

THEME

Etude physico-chimique du vieillissement de films plastiques à usage agricole et ses impacts sur l'environnement

JURY :

Monsieur	BENCHATTI Ahmed	Président du jury	Professeur	Université de Laghouat
Monsieur	HAMOU Ahmed	Examineur	Professeur	Université Es Sénia Oran
Monsieur	LAMOURI Saad	Examineur	Professeur	EMP Bordj El Bahri
Monsieur	BENALIA Mokhtar	Examineur	Professeur	Université de Laghouat
Monsieur	SEBAA Mohamed	Encadreur	Professeur	Université de Laghouat
Monsieur	CHABIRA Salem Fouad	co-Encadreur	Professeur	Université de Laghouat

إهداء

الى والدتي،

الى والدي، الاستاذ الدكتور محمود يعقوبي

الى زوجي و أولادي،

الى إخوتي و أخص بالذكر أخي صفوان،

لتشجيعاتهم و صبرهم و مساندتهم لي طوال إنجاز هذا العمل.

Remerciements

J'ai effectué ma thèse au Laboratoire de Mécanique à l'université Ammar Telidji de Laghouat.

J'adresse mes remerciements les plus sincères au Prof. Dr. A. BENCHATTI pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je suis profondément reconnaissante au Prof. Dr. M. SEBAA, directeur de cette thèse, de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche, pour son aide précieuse qui m'a été indispensable, pour son soutien permanent, pour ses précieuses suggestions et conseils prodigés, sans sa direction ce travail n'aurait pas été possible. Je tiens à le remercier pour avoir cru en ma motivation ainsi que pour la confiance qu'il m'a témoigné au cours de l'accomplissement de cette thèse.

J'exprime mes vifs et sincères remerciements au Prof. Dr. S. F. CHABIRA co-directeur de cette thèse, pour ses idées et ses remarques, pour ses conseils, pour sa disponibilité et son accompagnement pour accomplir ma première publication.

Mes remerciements vont également aux membres de l'équipe de recherche, Melle Asma Abdelhafidi pour l'aide constante qu'elle m'a apportée dans l'analyse spectroscopique FTIR et Melle Nour Elhouda Benmiloud pour son aide amicale.

Mes remerciements vont également à monsieur Dr. Oubati Farid pour son aide précieuse.

Enfin, je tiens à remercier tous les membres du jury.

RESUME

Le polyéthylène basse densité (PEBD) est l'un des plus rentables parmi les polymères. Il est le plus souvent utilisé dans l'emballage industriel sous forme de films ou de feuilles. Il se caractérise par son instabilité envers le rayonnement UV et les mécanismes inhérents au photo-vieillessement sont encore en débat.

Le but de ce travail est de suivre l'effet de la photo-oxydation sur deux nuances de films de PEBD (le B24 /2 produit localement et le LDPE 2100T importé), suite à leur exposition en milieu naturel semi-aride. L'identification des photo-produits a été réalisée au moyen de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Une analyse mathématique plus approfondie de traitement du signal spectroscopique nous a permis d'identifier de nouveaux produits.

Le traitement par déconvolution du signal spectroscopique, a révélé la présence de plus de dix produits d'oxydation différents dans la bande des carbonyles essentiellement. Aussi, la combinaison de la déconvolution et la méthode de spectroscopie dérivative nous a permis de séparer clairement les pics des aldéhydes et des esters souvent confondus dans le spectre IR et qui ne pouvaient être détectés que par des traitements chimiques supplémentaires.

Enfin, nous avons terminé cette étude par une discussion du mécanisme réactionnel du photo-vieillessement relativement aux résultats trouvés.

Mots clés: *polyéthylène basse densité, vieillissement naturel, FTIR, carbonyle, Déconvolution, Spectroscopie dérivative.*

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Représentation schématique et structure des deux principales classes du PE :

(a) PEBD ; (b) PEHD. ----- 9

Figure 2 : Différents procédés de préparation du PE commercial. ----- 9

Figure 3 : Différentes représentation de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène. -----12

Figure 4 : Morphologie semi-cristalline du polyéthylène. -----13

Figure 5 : Représentation des différentes échelles structurelles du polyéthylène.----- 14

Figure 6 : Conformations globales de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène; ----- 14

a) Pelote statistique; b) Zigzag plan.

Figure 7 : Maille cristalline du PE. ----- 15

Figure. 8: Structure d'un sphérolite : -----16

a) Représentation simplifié bidimensionnelle.

b) Sphérolites observés en microscopie optique en lumière.

Figure. 9: Polyéthylène basse densité : a) granulés, b) films----- 16

Figure. 10: Rayonnements solaires (5% UV, 43% Visible, 52% Infrarouge) ----- 18

Figure 11 : Image par MEB d'une surface d'échantillon de PEBD (a) non vieilli, (b) vieilli dans des conditions de WOM (*Cet instrument fonctionne avec une lampe au xénon et fournit un éclairage énergétique de l'ordre de $0,35 \text{ W} / \text{m}^2$ (à 340 nm)*) durant 1600 h et (c) vieilli dans des conditions QUV (*utilisant une ampoule fluorescente UVB qui fournit un éclairage énergétique de $0,60 \text{ W} / \text{m}^2$ (à 313 nm)*) durant 800 h----- 21

Figure 12 : Effet de la température sur le vieillissement du Polyéthylène :a) cinétiques de formation des groupes carbonyles et b) changement de l'allongement relatif à la rupture (1) à 100° , (2) à 90° , (3) à 80° et (4) à 60° .----- 21

Figure 13 : Promotion d'une molécule à l'état excité par l'absorption d'un photon . ----- 24

Figure 14 : Relation entre l'énergie de liaison et la longueur d'onde----- 25

Figure 15 : Absorption de l'O₂ par les polyoléfines; . ----- 26

(1) PEBD,(2) PEHD,(3)PE (co)PP, (4) PP

Figure 16 : Dispositif d'exposition-----	40
Figure 17 : Les divers domaines spectraux du rayonnement électromagnétique-----	41
Figure 18 : Absorption infrarouge-----	42
Figure 19 : Modes de vibration d'un groupe méthylène d'une chaîne hydrocarbonée-----	43
Figure 20: a)Schéma synoptique d'un spectromètre IRTF, b)Interféromètre de Michelson-	44
Figure 21 : Conversion interférogramme / spectrogramme. -----	45
Figure 22 : Les trois étapes pour avoir le spectre IR d'un composé (échantillon) -----	46
Figure 23 : Le spectre IR d'un échantillon PEBD suivant les deux modes (T/A). -----	47
Figure 24 : Le spectromètre à transformée de Fourier Spectrum Two-----	49
Figure 25 : Déconvolution par ajustement de courbe-----	53
Figure 26 : Déconvolution par ajustement de courbe : -----	54
(a) 1 ^{er} ajustement $R^2 = 0.9994$ et $\chi^2 = 5.34 \cdot 10^{-6}$, (b) 2 ^{ème} ajustement $R^2 = 0.9993$ et $\chi^2 = 6.25 \cdot 10^{-6}$, (c) deuxième dérivée de la bande du spectre IR de l'échantillon PEBD considéré.	
Figure 27 : Déconvolution par ajustement de courbe et spectroscopie dérivative : (a) ajustement de courbe d'une bande IR de l'échantillon PEBD considéré, (b) la deuxième dérivée de la bande du spectre IR et (c) la quatrième dérivée de la bande du spectre IR. -----	56
Figure 28 : Spectres IR en transmittance du PEBD non vieilli: a) B24 /2 et b) 2100T--	61
Figure 29 : Spectres IR en transmittance du PEBD pour différents temps de vieillissement (0, 2, 4, 6 et 8 mois): a) B24 /2 et b) 2100T-----	62
Figure 30 : Spectres IR en Absorbance du PEBD pour différents temps de vieillissement (0, 2, 4, 6 et 8 mois): a) B24 /2 et b) 2100T-----	63
Figure 31 : Spectres IR du PE non vieilli et celui vieilli pendant huit mois: -----	64
a) B24/2 et b) 2100T.	

Figure 32: Spectres IR en Absorbance du PEBD pour différents temps de vieillissement- 65 (0, 2, 4, 6 et 8 mois) pour la référence interne: a) B24 /2 et b) LDPE 2100T	
Figure 33: Spectres IR en Absorbance du PEBD pour différents temps de vieillissement -69 (0, 2, 4, 6 et 8 mois) pour la zone des hydroxyles: a) B24 /2 et b) 2100T	
Figure 34 : Evolution de l'index des hydroxyles du PE pour différents temps de vieillissement (0, 2, 4, 6 et 8 mois) - -----	70
Figure 35: Spectres IR en Absorbance du PE pour différents temps de vieillissement (0, 2, 4, 6 et 8 mois) pour la zone des insaturations : a) B24 /2 et b) 2100T-----	71
Figure 36: Evolution de l'index des vinylidènes et des vinyles pour les deux types PE en fonction du temps de vieillissement- -----	72
Figure 37 : Spectres IR en Absorbance du PEBD pour différents temps de vieillissement (0, 2, 4, 6 et 8 mois) ; progression de la bande carbonyle :a) B24 /2 et b) 2100T- ---	73
Figure 38: Variation de l'indice des carbonyles et de l'indice des vinyles, pour les deux types PE, en fonction du temps de vieillissement - -----	74
Figure 39 : Indice des carbonyles en fonction de l'indice des vinyles : ----- a) B24/2 et b) 2100T	75
Figure 40 : Déconvolution de la zone des hydroxyles pour un échantillon PEBD vieilli. ----	78
Figure 41: La 2 ^{ème} et la 4 ^{ème} dérivée du spectre de la zone des hydroxyles pour l'échantillon PEBD vieilli de la figure 40. -----	79
Figure 42 : Evolution de la concentration de quelques espèces hydroxyles au cours du vieillissement : a) B24/2 b) LDPE 2100T-----	79
Figure 43 : La deuxième dérivée des spectres des films PEBD pour la zone des insaturations au cour du vieillissement : a) B24/2 b) LDPE 2100T-----	81
Figure 44 : Evolution de l'absorbance des insaturations pour différents temps de vieillissement (0, 2, 4, 6 et 8 mois) : a) B24 /2 et b) 2100T-----	81

Figure 45: Déconvolution des spectres IR dans la zone des carbonyles après une exposition de deux mois : A2.a1) B24/2: 1 ^{er} ajustement, a2) B24/2: 2 ^{ème} ajustement -----	83
Figure 46 : Déconvolution des spectres IR dans la zone des carbonyles après une exposition de deux mois : A2.b1) LDPE2100T: 1 ^{er} ajustement, b2) LDPE2100T: 2 ^{ème} ajustement-----	83
Figure 47 : Déconvolution des spectres IR dans la zone des carbonyles après une exposition de huit mois : A8.a1) B24/2: 1 ^{er} ajustement, a2) B24/2: 2 ^{ème} ajustement-----	84
Figure 48 : Déconvolution des spectres IR dans la zone des carbonyles après une exposition de huit mois : A8. b1) LDPE 2100T: premier ajustement, b2) LDPE 2100T: deuxième ajustement. -----	84
Figure 49 : Identification et évolution des différentes espèces carbonyles au moyen de la 4 ^{ème} dérivée: a) B 24/2; b) LDPE 2100T. -----	86
Figure 50 : Variation de l'absorbance des carbonyles en fonction du temps d'exposition: a) B 24/2; b) LDPE 2100T. -----	88
Figure 51 : Evolution de la concentration des carbonyles en fonction du temps d'exposition: a) B 24/2; b) LDPE 2100T-----	89
Figure 52 : Absorbance des carbonyles en fonction de l'absorbance des vinyles a) B 24/2; b) LDPE 2100T. -----	90
Figure 53 : Évolution bimensuel des carbonyles par soustraction successive : la 1 ^{ère} étape (A2- A0), la 2 ^{ème} étape (A4-A2), la 3 ^{ème} étape (A6-A4) et la 4 ^{ème} étape(A8-A6): a)B 24/2; b) LDPE 2100T. -----	91

LISTE DES SCHEMAS

Schéma 1: Mécanisme de thermo-oxydation proposé par Bolland & Gee-----	21
Schéma 2 : Réaction de décomposition des hydroperoxydes: -----	29
(a) bimoléculaire, (b) unimoléculaire	
Schéma 3: Formation d'un aldéhyde par coupure β d'un radical alcoyle-----	29
Schéma 4: Mécanisme de formation des acides carboxyliques à partir des aldéhydes-----	29
Schéma 5: Mécanisme de formation des acides carboxyliques à partir des cétones-----	30
Schéma 6: La formation des cétones par photo-oxydation du PE-----	31
Schéma 7: Chemins de formation des produits de photo-oxydation du PE (Tidjani) -----	33
Schéma 8: Chemins de formation des produits de photo-oxydation du PE (Gardette) -----	34
Schéma 9: La décomposition des carbonyles via les différentes réactions Norrish I, II, I--	35
Schéma 10 : Formation d'un macro-radical par l'interaction UV / chaîne aliphatique-----	92
Schéma 11 : a) la réaction d'un macro-radical avec l'oxygène, -----	92
b) la réaction du peroxyde résultant avec une chaîne aliphatique,	
conduisant à un macro-radical et un hydro-peroxyde.	
Schéma 12 : Décomposition des hydro-peroxydes : a) en cétones et b) en aldéhydes-----	93
Schéma 13 : la formation d'un acide carboxylique suivant deux voies différentes. -----	94
Schéma 14: a) La formation d'ester par la contribution de deux hydro-peroxydes-----	94
b) la formation d'ester par la réaction d'un hydro- peroxyde avec une cétone.	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Propriétés typiques de films de polyéthylène-----	10
Tableau 2 : Comparaison entre les interactions de Van der Waals et les liaisons covalente-	15
Tableau 3 : Différents types de vieillissement des polyoléfines-----	19
Tableau 4 : correspondance énergie de liaison, la longueur d'onde pour quelques liaisons-	25
Tableau 5 : Les espèces carbonylées identifiées par les différentes méthodes-----	37
Tableau 6 : Principales bandes du spectre IR du PE non vieilli-----	61
Tableau 7 : Récapitulatif du nombre d'onde et du coefficient d'extinction molaire des espèces chimiques principales en liaison avec la photo-oxydation. -----	66
Tableau 8: les différentes espèces carbonyles identifiées par la quatrième dérivée pour tous les films vieillis. -----	87

Table des Matières

REMERCIEMENTS	ii
RESUME	iii
LISTE DES FIGURES	iv
LISTE DES SCHEMAS	viii
LISTE DES TABLEAUX	ix
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : . SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	6
I- INTRODUCTION	7
II- LES DIFFERENTS TYPES DE PE	8
III- PROPRIETES GENERALES DU PEBD	12
III-1- Structure Et Morphologie	12
III-2- Principales Propriétés du PEBD	17
IV- VIEILLISSEMENT DU PEBD	18
IV-1- Différents types de Vieillissement	18
IV-2- Facteurs de Vieillissement	20
V- LA PHOTO-OXYDATION DU PEBD	23
V-1. Principe fondamental	24
V-2. Mécanisme de la photo-oxydation du PEBD	26
V-3. Schéma standard d'oxydation	27
V-4. Mécanisme de vieillissement et produits d'oxydation	28
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET TRAITEMENT DU SIGNAL SPECTROSCOPIQUE	38
I-INTRODUCTION	39
II - ECHANTILLONNAGE ET PROTOCOLE DE VIEILLISSEMENT	39
II-1- Films	39

II-2- Protocoles de vieillissement-----	39
III –CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE IRTF-----	40
III-1-Principe de la spectroscopie IRTF-----	40
III-2- Obtention des spectres d'absorption IRTF-----	45
III-3- Traitement du signal spectroscopique -----	48
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS -----	59
I. INTRODUCTION -----	60
II.FILMS NON VIEILLIS-----	60
III. FILMS VIEILLIS-----	62
IV. ANALYSE DES SPECTRES INFRAROUGES-----	67
IV-1 Approche classique-----	68
IV-2 Approche mathématique-----	76
V- MECANISMES D'OXYDATION-----	92
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES -----	95
ANNEXES -----	98
ANNEXE 1: LIGNE DE BASE ET LISSAGE-----	99
ANNEXE 2: DECONVOLUTION DU SPECTRE ET CHOIX DU PROFIL-----	102
ANNEXE 3 : CALCUL DES DERIVEES SUCCESSIVES DU PROFIL GAUSSIEN	110
ANNEXE 4 : DECONVOLUTION DU SIGNAL SPECTROSCOPIQUE DES ECH- ANTILLONS A4 ET A6 POUR LES DEUX NUANCES DE FILMS--- --	116
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES -----	120

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation des matières plastiques, dans le domaine agricole en particulier, se développe de plus en plus en Algérie et plus particulièrement dans les zones arides et semi arides.

L'agriculture, dans ces zones, ne peut se développer qu'à travers la contribution de la culture sous serres entraînant par là une plus grande consommation de films en plastique. Les utilisateurs de ces matières trouvent beaucoup de difficultés pour s'en débarrasser après utilisation.

Les serres agricoles sont recouvertes d'un matériau transparent qui transmet la lumière visible (400-700 nm), qui est la source principale de l'énergie pour la photosynthèse.

Le polyéthylène basse densité (PEBD) est le matériau le plus utilisé en sericulture en raison de ses propriétés mécaniques et optiques relativement bonnes, il est robuste, léger, flexible et permet une structure légère, combiné à un prix de marché concurrentiel.

Plus de la moitié de la production mondiale du PEBD est utilisé pour les applications film/feuille dont la majorité pour les serres agricoles. Les films représentent environ 70 % en tonnage du marché total pour ce matériau.

Toutefois, ce matériau est facilement affecté par les conditions rudes de l'environnement pendant son utilisation

Le problème général avec le polyéthylène est sa courte durée de vie, en particulier dans des conditions météorologiques difficiles telles que la **température élevée**, **l'intensité solaire élevée** et la poussière, où dans ces conditions, les propriétés optiques et mécaniques du matériau PEBD (transmission de la lumière et résistance mécanique) peuvent se détériorer rapidement, tel est le cas dans les régions arides du sud Algérien.

En raison des conditions dures subies au cours de leur utilisation ; le rayonnement ultraviolet, la chaleur, les produits agrochimiques, les vents sableux, un faible taux d'humidité ainsi que leur faible épaisseur, ces matériaux se dégradent en un temps court et souvent de manière inattendue, ce qui crée deux types de problèmes ; environnementaux et économiques.

La durée de vie est estimée à quatre saisons dans le centre-nord Europe, deux ou trois saisons dans les régions méditerranéennes et peut diminuer jusqu'à quelques mois en Afrique sub-saharienne vu les conditions climatiques, en particulier dans le sud de l'Algérie (grande durée d'ensoleillement, air chaud et faible taux d'humidité).

Cette dégradation, traduite par une photo-oxydation du matériau, est très étroitement liée aux intempéries. Les principaux facteurs impliqués dans ce processus sont la lumière ultraviolette ($\lambda = 290-400$ nm, bien qu'elle ne constitue que 4-5% du rayonnement total, elle fournit suffisamment d'énergie pour rompre les liaisons chimiques) et l'oxygène.

Selon Neiman*, la durabilité des films en polyéthylène serait gouvernée par deux types de vieillissement : le vieillissement photo-oxydatif et celui thermo-oxydatif. L'irradiation ultraviolette intensifie l'oxydation du PE, la vitesse d'absorption d'oxygène augmente avec l'intensité de la lumière et avec l'augmentation de la température.

L'effet du vieillissement se traduit, pour une exposition d'une saison (quelques mois), par une perte dramatique des propriétés mécaniques. En plus, à l'échelle microscopique, les seuls mécanismes chimiques susceptibles d'affecter les propriétés mécaniques sont ceux qui modifient le squelette des chaînes macromoléculaires. De là, les réactions chimiques mises en causes sont généralement l'oxydation, les réactions de réticulations et les coupures de chaînes.

Le vieillissement naturel des films de PEBD a été réalisé dans une région sub-saharienne de l'Algérie (Laghouat), durant plusieurs mois. Une analyse spectroscopique est systématiquement effectuée sur les échantillons prélevés pour chaque période de vieillissement.

Les spectres IR des films vieillis montrent que trois bandes spectrales différentes évoluent en fonction des expositions ($800-1100\text{ cm}^{-1}$), ($1680-1820\text{ cm}^{-1}$) et ($3000-3400\text{ cm}^{-1}$). La bande spectrale qui augmente le plus et qui révèle des informations sur l'oxydation est celle des carbonyles ($1680-1820\text{ cm}^{-1}$).

Au cours des 50 dernières années, de nombreux travaux ont été menés pour expliquer les mécanismes de la dégradation des polyoléfines, entre autres, le PEBD à usage agricole (Luengo 1960), (Bossu 1966), (Iring 1980), (Klemchuk 1989), (Lacoste 1991), (Gugumus 1989-2001) et (Tidjani 1995) et nous dont l'objectif commun est de comprendre les mécanismes de changements physiques et chimiques se produisant lors du processus du vieillissement du polymère surtout lors de son exposition au rayonnement solaire UV.

* (M. B. Neiman. Aging and Stabilization of Polymers. N.Y 1965)

Il est largement démontré que les réactions d'oxydation impliquent un mécanisme très complexe qui conduit à une variété de produits d'oxydation.

Jusqu'ici, la recherche sur le vieillissement, en particulier l'identification des produits de fin de la photo-oxydation, a été traitée avec des techniques expérimentales telles que les techniques chimiques (la dérivatisation- la titration et aussi la chimiluminescence). Ceci, en plus du suivi de l'opération d'oxydation par les changements d'absorption des bandes sélectionnées des spectres I.R.

Une identification plus précise de toutes les espèces carbonyles, dans la zone du spectre IR s'étalant de 1680 cm^{-1} à 1800 cm^{-1} , reste très difficile parce que les signaux correspondants se chevauchent souvent. Seulement, par la séparation de leurs signaux correspondants, une identification complète de l'ensemble des composants peut être possible (objet de la publication) [85].

L'objectif de ce travail porte, d'une part, sur l'étude du vieillissement du polyéthylène basse densité PEBD vieilli naturellement (B24 /2 produit localement et 2100T importé), fourni par deux fabricants différents et traitées en films pour le revêtement agricole en Algérie, d'autre part, de suivre l'état du vieillissement de ces films et d'essayer d'établir une méthodologie simple, différente de celle utilisée dans des techniques chimiques, permettant de contribuer à une compréhension des mécanismes de photo-oxydation lors du vieillissement du PEBD, ceci en identifiant tous les photo-produits.

Ces trois voies d'étude physico-chimique du vieillissement des films à usage agricole (le vieillissement, analyse du signal spectrale et identification des produits d'oxydation) sont l'objet du travail de thèse présenté dans ce manuscrit qui s'articule autour de trois chapitres.

- **Le premier chapitre** est réservé à un aperçu bibliographique qui porte sur, le type et l'utilisation des films plastique comme couvertures de serres agricoles et l'étude des facteurs environnementaux responsables de leur vieillissement ainsi qu'un aperçu sur les différentes techniques d'analyse utilisées pour l'identification des photo-produits.
- **Le deuxième chapitre** décrit les techniques expérimentales, le protocole de vieillissement et une étude détaillée du traitement du signal spectroscopique. Dans cette partie on montre l'efficacité de la combinaison de la déconvolution du spectre IR à celui de la spectroscopie dérivative pour identifier tous les pics d'un spectre IR.

- **Le troisième chapitre** décrit nos résultats, en appliquant la méthode mathématique pour les trois zones du spectre IR les plus affectés par le photo-vieillissement, et l'identification des différents pics et sous-pics, en particulier les produits d'oxydation, pour 10 échantillons différents. Ces résultats sont accompagnés de schémas du mécanisme chimique mis en jeu lors du vieillissement. Notons que c'est la première fois, à notre connaissance, qu'il a été possible d'identifier tous les produits d'oxydations à partir des spectres d'absorption et de séparer nettement les aldéhydes des esters.
- **En dernier**, une conclusion générale et des perspectives.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I- INTRODUCTION

L'industrie des plastiques et leurs utilisations en agriculture (serres agricoles, paillages, sachets etc.) sont responsables de la pollution de l'eau, du sol et de l'environnement. Le rejet des matières plastiques après utilisation altère la santé de l'homme, la qualité de la vie ou le fonctionnement naturel des écosystèmes. Les modes de production et de consommation non viables accroissent à un rythme sans précédent la quantité et la diversité des déchets ayant des effets persistants sur l'environnement.

L'utilisation des matières plastiques, dans le domaine agricole en particulier, se développe de plus en plus en Algérie et plus particulièrement dans les zones arides et semi arides. Durant les deux dernières décennies, la superficie agricole est passée d'environ 100.000 ha en 1984 à 190.000 ha en 2002 pour les régions de Ghardaïa , de Ouargla, de Laghouat et d'Adrar ; les surfaces couvertes sont passées d'environ 50 serres en 2001 à 600 en 2013 selon la direction des services agricoles [1]. La région de Biskra (située en zone semi-aride) reste incontestablement le leader dans ce domaine à l'échelle nationale, le nombre de serres dans cette wilaya est estimé à près de 30 000 chapelles soit près de 50% du potentiel national (source INPV 2010; Institut National de la Protection des Végétaux).

Cette évolution pose un grave problème de pollution par le rejet, l'abandon ou l'incinération des matériaux utilisés.

L'agriculture, dans ces zones, ne peut se développer qu'à travers la contribution de la culture sous serres entraînant par là une grande consommation de films en plastique. Les utilisateurs de ces matières trouvent beaucoup de difficultés pour s'en débarrasser après utilisation. Une grande partie est abandonnée sur place, le reste est soit enfoui dans le sol, soit incinéré, soit va à la décharge publique. Les conséquences pour l'environnement sont énormes.

Les préoccupations environnementales nous conduisent aujourd'hui pour certaines applications à pouvoir déterminer la durée de vie des produits utilisés, à connaître d'une manière exhaustive les produits d'oxydation afin soit d'améliorer leur résistance aux différentes agressions climatiques, soit à les transformer en matériaux biodégradables.

Les conditions climatiques des régions arides et semi arides ne sont pas toujours favorables, ces conditions sévères accélèrent le vieillissement de ces matériaux. En effet, ils sont souvent exposés à des contraintes environnementales sévères (exposition aux UV, au vent de sable, aux produits chimiques, etc.), qui induisent en général une modification de la nature même du matériau (microstructure, état physique, composition chimique, etc.).

Le polyéthylène basse densité (PEBD) est le matériau le plus utilisé en serriculture en raison de ses propriétés mécaniques et optiques relativement bonnes [2]. En effet, la facilité de mise en œuvre, le faible coût de production et les caractéristiques mécaniques et optiques variées, sont autant d'atouts qui ont conduit les opérationnels à privilégier ce type de matériau. Il est robuste, léger, flexible et permet une structure de serre légère et transparente, qui transmet la lumière visible (400-800 nm), source principale de l'énergie pour la photosynthèse. Des chercheurs en plasticulture ont souligné l'importance d'une bonne perméabilité à la lumière pour augmenter la production de cultures de serre [3].

Le polyéthylène a une perméabilité similaire à celle du verre aux courtes longueurs d'ondes, alors qu'elle est bien meilleure pour les grandes longueurs d'ondes [3]. Cependant, ce matériau est facilement affecté par les conditions climatiques de l'environnement pendant son utilisation (chute de ses propriétés mécaniques, physiques et optiques,...).

II- LES DIFFERENTS TYPES DE PE

Le polyéthylène fait partie de la famille des polyoléfines qui couvrent plus de 90% de la consommation mondiale des plastiques. Le succès de ces polymères, dont le polyéthylène sous toutes ses formes, s'explique par leur faible coût de revient et leurs vastes champs d'application : emballage (plus de 40%), BTP (plus de 18%), construction électrique au sens large du terme (de 6 à 9%) et automobile (8%) [4, 5]. Cependant, le polyéthylène s'est essentiellement imposé dans le secteur de l'emballage et des films [6].

Le polyéthylène est un thermoplastique semi-cristallin obtenu par une homopolymérisation de l'éthylène ou une copolymérisation avec différentes α -oléfines (polypropylène, butène, hexène, etc.). Suivant les modes de polymérisation, les polyéthylènes sont de natures différentes [7].

Historiquement le polyéthylène basse-densité (PEBD) a été le premier à être synthétisé à l'échelle industrielle. C'est un polymère très ramifié (20 à 40 branchements par 1000 atomes de carbone (methyl) ; 3-5 branchements (n-butyl)) [8], obtenu à partir d'un procédé haute pression (1500 à 3000 bars) et haute température (140 à 180 °C) en présence d'oxygène moléculaire ou de peroxyde organique (initiateur de polymérisation). Sa densité est comprise entre 0,91 g/cm³ et 0,94 g/cm³ [8, 9] par polymérisation radicalaire de l'éthylène en autoclave ou dans un réacteur tubulaire (figure.1a).

A l'inverse, le polyéthylène haute densité (PEHD) (figure.1b) est obtenu au moyen

d'un procédé basse pression, en moyenne 50 bars suivant le processus (figure.2) ; il est caractérisé par une structure beaucoup plus linéaire que le PEBD (1 à 4 branchements par 1000 atomes de carbone). Sa densité est comprise entre 0,94 g/cm³ et 0,97 g/cm³ [8, 9].

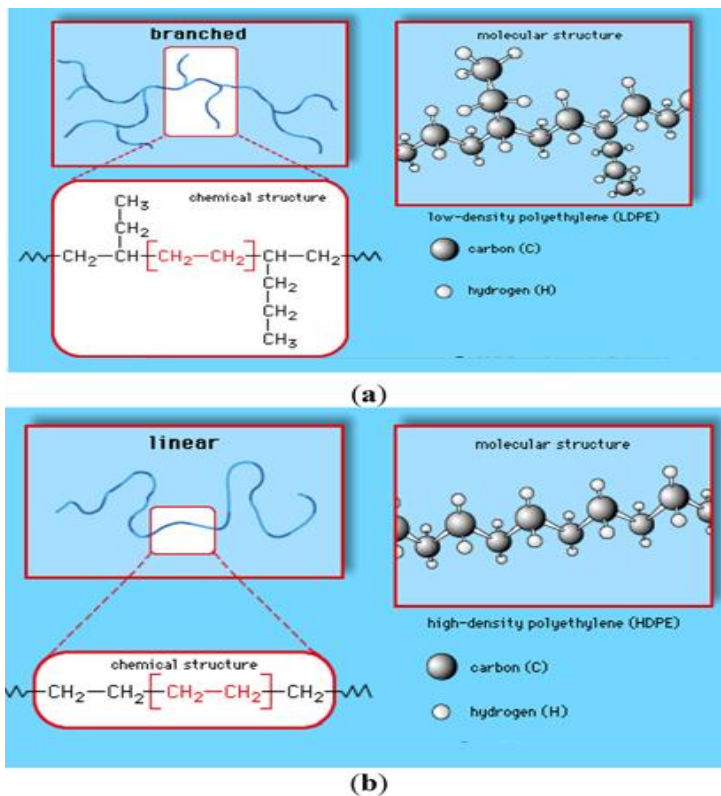


Figure 1: Représentation schématique et structure des deux principales classes du PE :

(a) PEBD ; (b) PEHD [10].

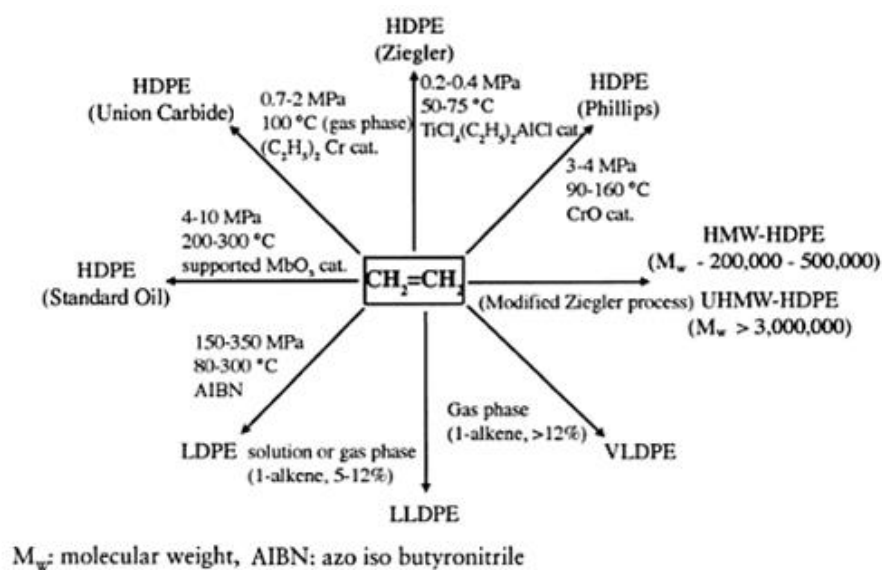


Figure 2 : Différents procédés de préparation du PE commercial [8]

L'utilisation de ces polyéthylènes est fonction de leurs caractéristiques (physique, mécanique et chimique), citons par exemple :

- Le PE haute densité est employé pour la fabrication de produits rigides : tubes flacons, bouteilles ...,
- le PE basse densité est utilisé pour les produits souples : sacs, films, sachets ...

Le [tableau 1](#) regroupe les propriétés principales du polyéthylène basse densité PEBD et celles du polyéthylène haute densité PEHD [\[7, 11, 12\]](#).

[Tableau 1](#): Propriétés typiques de films de polyéthylène [\[7, 11, 12\]](#).

propriétés	PEBD	PEHD
Densité (g /cm ³)	0.91 – 0.94	0.94 – 0.97
Degré de cristallinité (%) (densité)	42 – 62	62 - 82
Degré de cristallinité (%) (calorimétrie)	30 – 54	55 - 77
Module d'Young (GPa)	0.2 – 0.5	0.6 – 1.1
Allongement à la rupture (%)	100 - 1000	10 - 1200
Résistance à la traction (MPa)	8 – 31	17 – 45
Température de transition vitreuse T _g (°C)	-120	-120
Perméabilité à l'oxygène O ₂ à 25 °C (10 ³ cm ³ μm /m ² j atm)	160 – 210	40 – 73
Température de fusion T _f (°C)	105 – 115	128 – 138
Distorsion thermique (°C) à 4.5 bar	40 – 60	60 – 90

Le PEBD fut découvert en Grande-Bretagne par Eric Fawcett et Reginald Gibson de la firme Imperial Chemical Industries (ICI) juste avant la seconde guerre mondiale. Ils découvrirent par accident la première synthèse pratique du polyéthylène en employant une molécule C_2H_4 d'éthylène. Le procédé employé utilisait le dioxygène comme catalyseur sous haute pression. Il fut d'abord utilisé pour l'isolation de câbles de radars. Vers 1950 commença le développement à grande échelle du polyéthylène basse densité [13].

La découverte du PEHD, sous la forme d'un polyéthylène linéaire, date des années 50. Elle est due à quatre équipes appartenant à trois laboratoires différents (Phillips Petroleum Company, Standard Oil of Indiana, Institut Max Planck), utilisant des catalyseurs différents. En 1953, Karl Ziegler (prix Nobel en 1963 avec Giulio Natta), à l'Institut Max Planck, met au point un procédé basse pression utilisant un catalyseur appartenant à la famille de catalyseurs dits de Ziegler-Natta. De nouveaux catalyseurs, les métallocènes, furent développés dans les années 90 par Dow Plastics et Exxon. Ils ont la particularité d'assurer un meilleur contrôle de la dispersion des masses moléculaires et celle des comonomères le long de la chaîne ainsi que le degré de branchement long et branchement court du polyéthylène.

Cette technologie est utilisée pour fabriquer une famille de PE (chimiquement) très similaires et qui sont tous linéaires (d'après Société Chimique de France):

- Polyéthylène de Bas Poids Moléculaire ou PEBPM (en anglais LMWPE) : la polymérisation est effectuée en présence d'agents de transfert de chaîne qui limitent la taille des molécules du polymère à une centaine d'unités monomériques.
- Polyéthylène à Ultra Haut Poids Moléculaire ou PEUHPM (en anglais UHMWPE) : les molécules du polymère sont constituées d'environ 200 000 unités monomériques ce qui confère au matériau une grande résistance aux impacts.
- Fibres de polyéthylène : elles sont obtenues par procédé sol-gel à faible concentration.

Le bio-polyéthylène est un autre type de PE: depuis 2011, la société brésilienne Braskem exploite une usine de production de polyéthylène élaboré à partir d'éthylène obtenu par déshydratation de bioéthanol, lui-même obtenu par distillation après fermentation de canne à sucre.

Plus de 130 millions de tonnes de polyéthylène ont été produit en 2014 (la production mondiale de plastique était de 311 Million de tonne) ce qui en fait le plus important des plastiques dans le monde [14].

Vu leurs bonnes caractéristiques physiques et mécaniques (facilité de mise en œuvre, souplesse, résistance aux chocs, résistance à la fissuration sous contrainte, imperméabilité à l'eau, imprimabilité, étanchéité, grande inertie chimique (acides, bases, sels), résistance aux basses températures, bonnes propriétés diélectriques), les PEBD sont employés principalement sous forme de films souples (films pour serres agricoles, gaines, pour l'emballage des aliments, film d'étanchéité) et de divers produits industriels, en câblerie, géo-membrane (la protection de l'environnement particulièrement la ressource en eau) et aussi sous forme de tuyaux (circuits d'arrosage goutte à goutte). Les applications en tant que films représentent environ 70 % en tonnage du marché total des polyéthylènes basse densité [13].

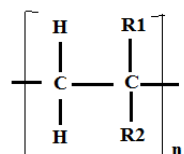
Néanmoins, les polyéthylènes basse densité présentent quelques inconvénients, collage très difficile, inflammable, résiste peu à la chaleur (60°C) surtout sensible aux UV.

III-PROPRIETES GENERALES DU PEBD

Les propriétés du polymère, en général, dépendent de son architecture moléculaire : de la constitution chimique, du poids moléculaire et du degré de cristallinité (donc de la densité). En particulier les polyéthylènes avec une répartition serrée de poids moléculaires possèdent une résistance plus grande à la fragilité à basse température et à la fissuration due aux efforts des agents extérieurs.

III-1- Structure Et Morphologie

Le polyéthylène est un polymère (macromolécule) qui fait partie de la famille des polyoléfines dont la formule générale :



Ce matériau a une structure très simple résultant du couplage d'un très grand nombre de molécules d'éthylène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (par polymérisation) que l'on représente par les symboles chimiques suivants (figure 3):



Figure 3 : Différentes représentation de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène

Le PEBD est un polymère semi-cristallin à température ambiante, c'est-à-dire que deux phases coexistent : une phase amorphe caoutchoutique et une phase cristalline rigide (figure 4). Sa densité est située entre 0.91 et 0.94 g/cm³ et son taux de cristallinité est d'environ 40% à 60%. Le polyéthylène basse densité est flexible à température ambiante, sa température de fusion cristalline est située entre 105°C et 115°C, alors que sa température de transition vitreuse (Tg), qui correspond à la température à laquelle le polymère passe de l'état vitreux à l'état caoutchouteux est de - 120 °C [12].

Dans l'état vitreux (basses températures), les mouvements intermoléculaires (glissements des chaînes) sont bloqués. Dans l'état caoutchoutier, les mouvements intermoléculaires sont possibles. La température de transition vitreuse dépend donc de la rigidité de la chaîne polymère (une chaîne rigide aura une Tg haute, une chaîne souple aura une Tg basse), de la taille des groupes latéraux (des groupes latéraux grands vont être des obstacles au glissement des chaînes et donc donner un polymère de haute Tg) et la force des interactions intermoléculaires (des interactions fortes donnant une haute Tg) [7,8, 12].

Selon la température, les régions amorphes peuvent être soit à l'état vitreux ou caoutchouteux. A une température basse, les régions amorphes d'un polymère sont à l'état vitreux. Dans cet état, les molécules sont gelées sur le lieu, il sera généralement dur, rigide et cassant.

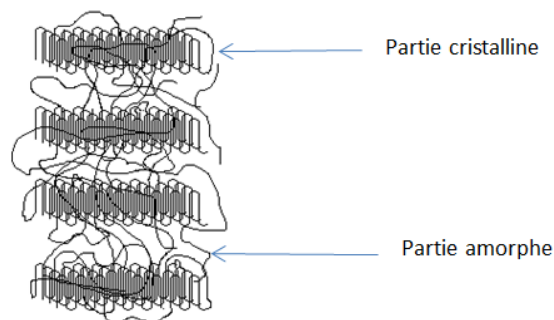


Figure 4 : Morphologie semi-cristalline du polyéthylène.

La structure du polyéthylène peut être décrite à différentes échelles, partant de la macromolécule pour arriver à l'échantillon macroscopique. On distingue cinq échelles différentes [15]:

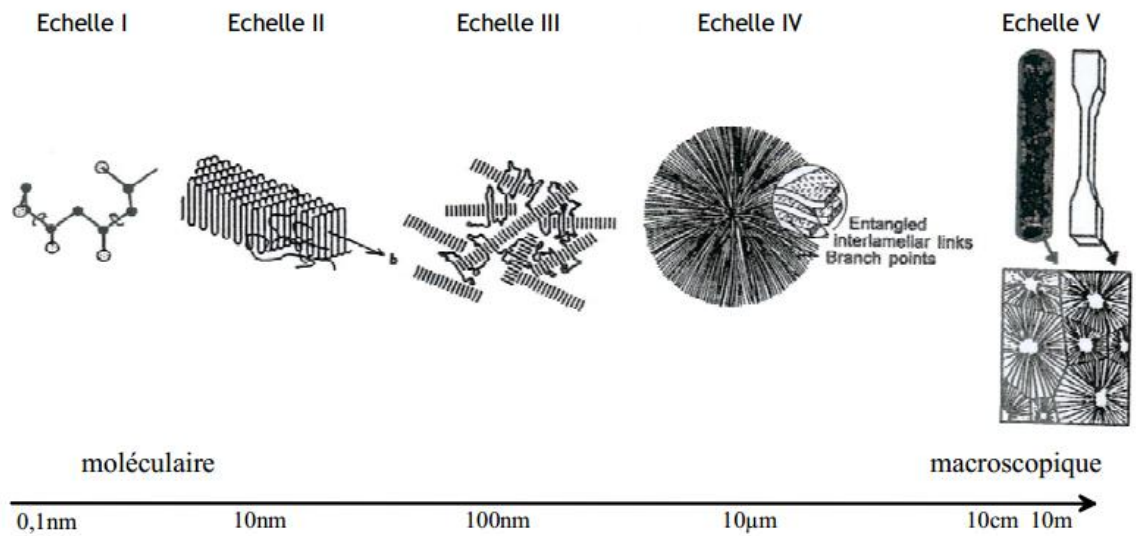


Figure 5 : Représentation des différentes échelles structurelles du polyéthylène. [15]

- *échelle I* : la structure moléculaire, directement issue des réactions de synthèse du polymère, une macromolécule est constituée d'une chaîne principale appelée squelette.
- *échelle II* : la structure conformationnelle, c'est-à-dire l'arrangement spatial de la chaîne macromoléculaire. Cette chaîne macromoléculaire est caractérisée par une conformation locale qui correspond à l'orientation relative des segments et des groupes latéraux des chaînes. Elle dépend de la structure covalente locale et des interactions entre atomes et groupements d'atomes.

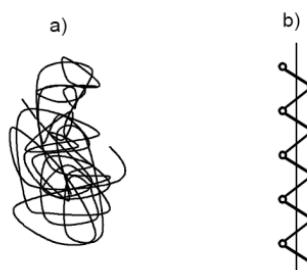


Figure 6 : Conformations globales de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène;

a) Pelote statistique; b) Zigzag plan.

- *échelle III* (l'échelle des phases amorphe et cristalline) : 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 (tableau 2).

Tableau 2 : Comparaison entre les interactions de Van der Waals et les liaisons covalentes

Type de liaison	covalente		van der Waals		
	C-C	C-H	C...C	C...H	H...H
Energie (kJ/mol)	19,8	23,7	0,1-0,5	0,7-1,2	0,1-0,5
Distance (nm)	0,154	0,109	0,34-0,85	0,29-0,7	0,23-0,6

La phase amorphe, quant à elle est caractérisée par l'absence d'ordre à grande distance, 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).

La Figure 7 représente la configuration la plus courante du PE : la maille orthorhombique, dont les paramètres sont : $a=0,741$ nm, $b=0,494$ nm, $c=0,255$ nm, l'axe c correspondant à l'orientation des chaînes macromoléculaires [16].

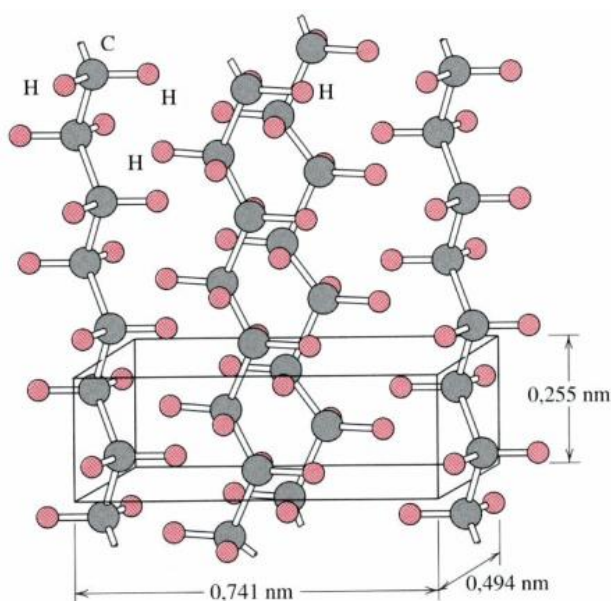


Figure 7 : Maille cristalline du PE

- *échelle IV* (Arrangement des cristaux et de la phase amorphe) : 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. L'organisation entre elles sous forme de sphérolites (figure 8) constitue l'échelle microscopique.

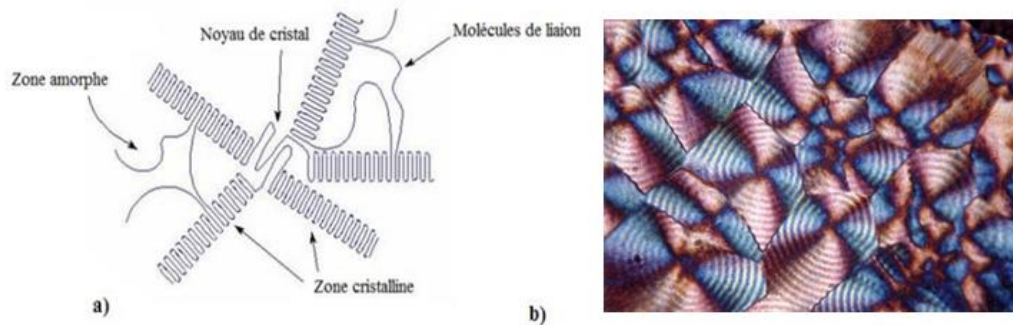


Figure. 8: Structure d'un sphérolite : a) Représentation simplifiée bidimensionnelle
b) sphérolites observés en microscopie optique en lumière [17]

- *échelle V* : la dernière échelle représente l'échantillon macroscopique.



Figure. 9: Polyéthylène basse densité : a) granulés, b) films

Un polymère peut être aussi caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire. Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule, dans le cas du PEBD il est supérieur à 30. Les propriétés physiques et mécaniques dépendent fortement de la taille des chaînes macromoléculaires. En général, un polymère comporte des macromolécules de taille différentes, chacune contenant en générale 10^3 à 10^5 unités constitutives; toutes les molécules d'une taille donnée forment une espèce "i".

La masse moléculaire des macromolécules, pour le polyéthylène, est de l'ordre de 10^4 à 10^6 g/mol. Cette masse moléculaire M est calculée de deux façons [7]:

- M_w : la masse moléculaire moyenne de toutes les macromolécules présentes dans le matériau de l'ordre de 100 000 g/mol,
- M_n : la masse moléculaire moyenne en nombre de l'ordre de 40 000 g/mol.

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

N_i : le nombre de chaînes
 M : la masse moléculaire

III-2- Principales Propriétés du PEBD

Le polyéthylène basse densité est solide, légèrement translucide voire transparent à faible épaisseur, ayant l'aspect d'une cire. Le PEBD est un bon isolant thermique et présente aussi une bonne isolation électrique. Ses propriétés optiques sont proches de celles du verre (Indice de réfraction $n=1.51$). Son degré de cristallinité varie entre 30 et 60 % suivant la technique de détermination.

Le PEBD, souple et malléable, présente de bonnes propriétés mécaniques. Ils décrivent son comportement vis à vis des sollicitations mécaniques telles que les pressions, les étirements, les torsions, les frottements et les chocs. La résistance du PEBD au choc et à l'impact, même à des basses températures ($T < 0^\circ\text{C}$), est due à sa faible température de transition vitreuse T_g (jusqu'à -120°C). Le touché paraffiné du PEBD lui assure un faible coefficient de friction. La résistance à la traction varient de 8 à 31 MPa pour les films fins [12] et de 9 à 23 MPa pour le matériau épais [13], l'allongement à la rupture varient de 150% à 1000% et le module d'élasticité en traction varient de 200 à 500MPa [12, 13]. Généralement, les facteurs qui ont une influence directe sur les propriétés mécaniques des PEBD sont:

- La cristallinité (ou taux de cristallinité) ; Les cristaux ont une résistance beaucoup plus élevée que la phase amorphe dans le même matériau.
- La température de transition vitreuse (T_g) ; La température de transition vitreuse dépend de la rigidité de la chaîne polymère (une chaîne rigide aura une T_g haute, une chaîne souple aura une T_g basse).

Ce type de polyéthylènes résiste en général à la plupart des produits chimiques, à l'exception des acides oxydants (ils résistent aux acides forts non oxydants), des halogènes libres et de certaines cétones. Ils sont très résistants aux acides faibles et aux bases faibles et fortes. A la température ambiante, le PEBD est insoluble dans tous les solvants [13].

IV-VIEILLISSEMENT DU PEBD

On appelle vieillissement tout phénomène, provoquant un processus irréversible plus ou moins lent qui se traduit par l'affectation de la structure, de la composition chimique ou de la morphologie d'un matériau polymère. Il est caractérisée par une perte des propriétés initiales (poids moléculaire, structure moléculaire, résistance à la traction,...).

L'exposition de films de PEBD à des conditions de vieillissement, en particulier pour les irradiations solaires dans le domaine UV long (290 à 400 nm) (figure10), affecte la structure chimique et par conséquent les propriétés physiques, chimiques et mécaniques des matériaux.

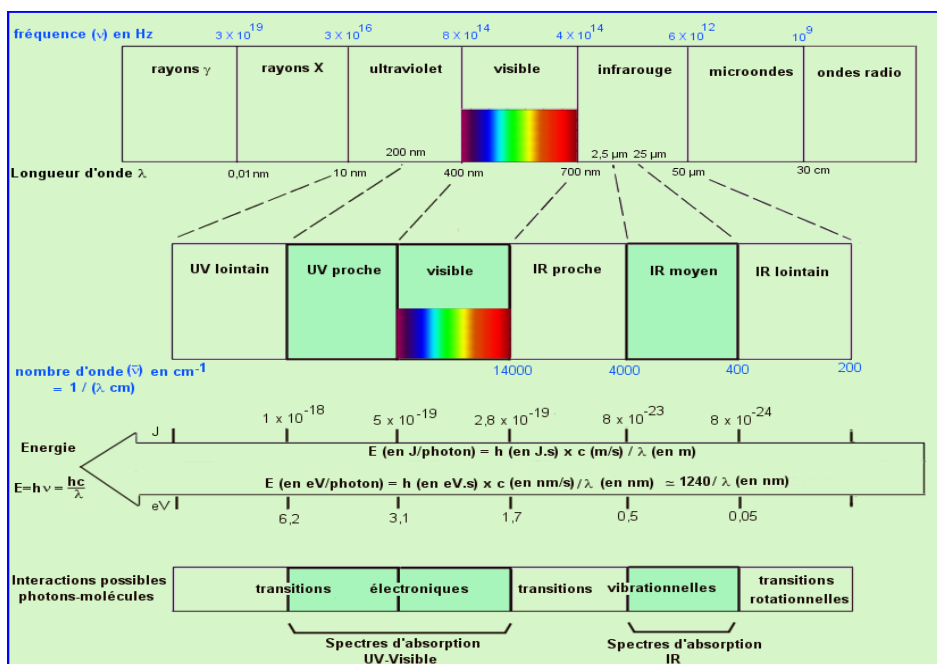


Figure. 10: Rayonnements solaires (5% UV, 43% Visible, 52% Infrarouge)

IV-1- Différents types de Vieillissement

Les différents mécanismes responsables du vieillissement des polymères peuvent être classés dans deux grandes catégories principales: les vieillissements physiques et ceux chimiques.

IV-1-1- Le vieillissement physique :

Par convention, le vieillissement physique représente tout phénomène de vieillissement n'impliquant pas une altération chimique des macromolécules ou des additifs et qui correspond à une modification de la morphologie du matériau.

On cite : les vieillissements physiques avec ou sans transfert de masse (par pénétration de petites molécules de solvant entre les macromolécules ce qui détruit les liaisons secondaires entre celles-ci et accroît la mobilité moléculaire, par disparition de plastifiant lors d'une évaporation, biodégradation ou tout autre processus ce qui provoque souvent une rigidité et une fragilisation du matériau ou encore par fissuration sous contrainte mécaniques en présence d'un agent tensioactif).

IV-1-2- Le vieillissement chimique

Le vieillissement chimique concerne quant à lui tous les phénomènes conduisant à une modification chimique du matériau. On rencontre différents modes de vieillissements : vieillissement thermochimique, photochimique, photo-oxydatif, radiochimique... (Tableau 3).

Tableau 3 : Différents types de vieillissement des polyoléfines [18]

Agents de vieillissement	Type de vieillissement/Dégradation ou décomposition
Lumière (UV, Visible)	Vieillissement photochimique
Chaleur	Vieillissement thermique et/ou décomposition
Oxygène	Oxydation, Vieillissement oxydatif
Chaleur et Oxygène	Vieillissement thermo-oxydatif
<u>Lumière et Oxygène</u>	<u>Vieillissement photo-oxydatif</u>
Micro-organismes	Biodégradation
Produits chimiques (solvant, eau...)	Vieillissement chimique, Hydrolytique
Rayons X, rayons g...	Radiochimique
Contraintes	Vieillissement mécanique

Dans le cadre de cette étude, c'est plus particulièrement le vieillissement photo-oxydatif qui nous intéresse. D'après la littérature, de nombreux travaux sur les polymères, lors du vieillissement naturel ou artificiel, les matériaux en polyéthylène devraient subir à la fois un vieillissement physique et/ou un vieillissement chimique [19].

La caractérisation du vieillissement des films PEBD est principalement basée sur les changements dans le pourcentage de l'allongement à la rupture [20].

Ce vieillissement affecte directement ou indirectement plusieurs propriétés de la matière liée à ses caractéristiques fonctionnelles. Dans sa phase finale, le matériau ne répond plus à ses exigences fonctionnelles et il est facilement sujet à une défaillance mécanique. Comme règle pratique, la durée de vie d'un produit est considérée comme atteinte lorsque ses propriétés mécaniques initiales sont réduites de 50% [21].

IV-2- Facteurs de Vieillissement

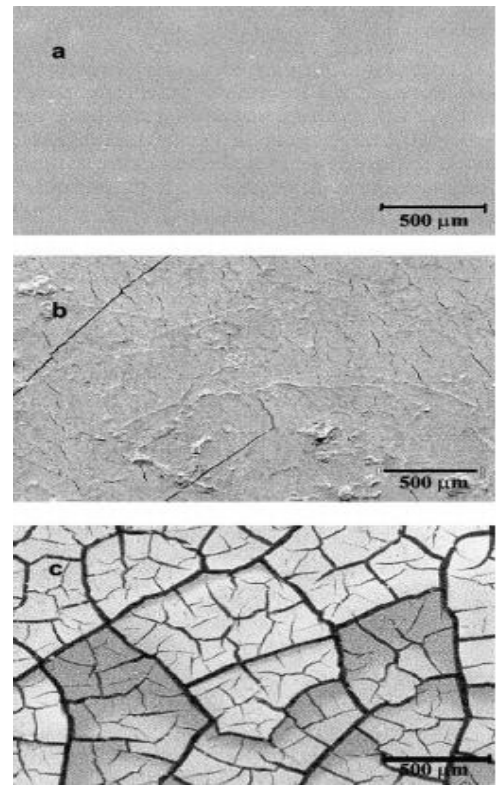
L'utilisation des films plastiques dans un environnement naturel, implique de nombreux paramètres physiques et thermodynamiques contribuant à la perte des propriétés initiales.

Généralement, Les paramètres qui affectent le vieillissement de films à usage agricole peuvent être divisés en trois catégories[22]: **le climat** (tel que le rayonnement solaire, la température, le vent, la pluie, la grêle et la neige..), **la serre elle-même** (telles que la structure et la géométrie, la fixation adéquate de la pellicule, la protection du film au point de contact et le microclimat intérieur de la serre) et **les pratiques culturales**, telles que le type de culture, l'utilisation et type de pesticides et d'ingrédient actif [23].

Les principaux facteurs environnementaux du vieillissement naturel sont :

- **le rayonnement solaire** : les travaux de recherche sur le rôle des radiations solaires ont montré qu'il y'a une relation directe entre le vieillissement des propriétés mécaniques de nombreuses matières plastiques et leur exposition à un rayonnement solaire (longueurs d'onde de 290 à 1400 nm). La partie la plus énergétique du spectre solaire, le rayonnement UV dans la gamme entre 290 et 400 nm, peut être absorbée par le plastique et causer des ruptures de liaisons et une dépolymérisation, provoquant le photo-vieillissement (figure 11).

Figure 11 : Image par MEB d'une surface d'échantillon de PEBD (a) non vieilli, (b) vieilli dans des conditions de WOM (*Cet instrument fonctionne avec une lampe au xénon et fournit un éclairage énergétique de l'ordre de $0,35 \text{ W/m}^2$ (à 340 nm)*) durant 1600 h et (c) vieilli dans des conditions QUV (*utilisant une ampoule fluorescente UVB qui fournit un éclairage énergétique de $0,60 \text{ W/m}^2$ (à 313 nm)*) durant 800 h [24]



- **la température** : les changements cycliques de température, avec des températures élevées au cours d'une journée chaude et ensoleillée combinée à de faibles températures pendant la nuit, peuvent également conduire à une augmentation du vieillissement du film. Ceci est généralement observée dans les endroits où le film plastique est en contact avec les éléments structurels métalliques de la serre agricole (les températures à ces points de contact peuvent atteindre jusqu'à 70°C) [25, 26].

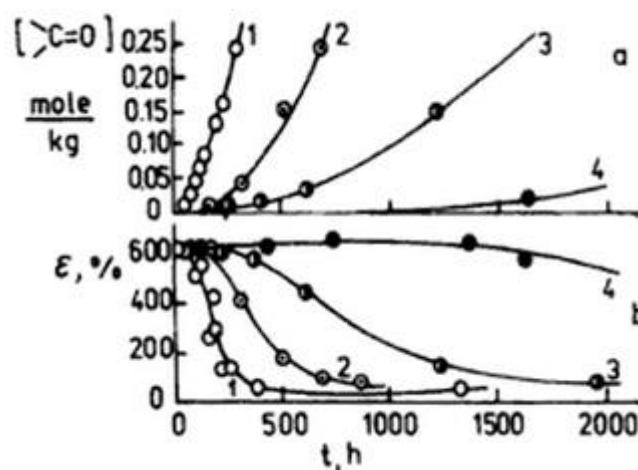


Figure 12 : Effet de la température sur le vieillissement du Polyéthylène :a) cinétiques de formation des groupes carbonyles et b) changement de l'allongement relatif à la rupture (1) à 100° , (2) à 90° , (3) à 80° et (4) à 60° . [18]

Des expériences de vieillissement simulées ont montré une multiplication par quatre du taux d'oxydation pour un film PEBD exposé à rayonnement de 300 nm entre 10 et 50°C [27]. La Figure 12 représente l'effet de la température sur le vieillissement du Polyéthylène sur la formation des groupes carbonyles et sur le changement de l'allongement à la rupture.

- **Le vent :** Les charges de vent peuvent imposer une augmentation des charges de traction sur le film plastique conduisant à sa défaillance prématurée ainsi que la modification de la rugosité de la surface du film. Ceci a pour conséquences une diminution considérable de la transmission de la lumière UV-visible. Ce phénomène est dû à la présence de petites particules (grains de sable) incrustés dans la surface de l'échantillon. La transmission de la lumière UV-visible pour un film PEBD soumis à du vent sableux peut décroître de plus de la moitié de la transmission initial (PEBD initial) [2].
- **L'humidité :** le taux d'humidité peut affecter le vieillissement du film plastique par la production de radicaux hydroxyles ou d'autres espèces réactives qui peuvent favoriser diverses réactions radicalaires ; dans les régions semi-aride, le taux d'humidité est en moyenne de 15-70% pendant la journée et de 50 à 90% pendant la nuit suivant la saison [27].

Néanmoins, il est bien connu que les effets des intempéries vont entraîner une défaillance prématurée du matériel [2, 3, 21, 22, 28-31].

La durée de vie de ces couvertures dépend de la localisation géographique : le même matériau en plein air vieilli en Californie et en Arabie saoudite présente des variations de résistance à la traction de 26 et 43%, respectivement [2].

Des tests concernant le rayonnement solaire UV, la température, l'oxygène, l'humidité, les chutes de neige, la grêle et les effets du vent sur les films PEBD sont plus adaptés aux conditions climatiques européennes ou d'Amérique du Nord plutôt que ceux d'Afrique dans les zones méditerranéennes ou sub-saharienne.

En Effet, des travaux ont été publiés dans la littérature comparant les résultats obtenus après vieillissement naturel et artificiel du PEBD : Sebaa et al. [32], Barahona et al. de l'Espagne [23], Al Madfa et al. du Qatar [28], Andrady et al. de l'Arabie saoudite [29], aussi Guenachi et al. de l'Algérie [30], et Tidjani du Sénégal [31] montrant l'effet de l'action combinée de la chaleur et du rayonnement solaire, le rôle de la température dans les effets de l'augmentation des rayonnement UV ainsi que la perte des propriétés mécaniques du

matériau ; ceci en montrant la relation de la variations de l'allongement à la rupture en fonction de l'absorbance des produits d'oxydation relatifs au vieillissement (les carbonyles vers 1714 cm^{-1}).

Tous ces travaux, généralement effectuées sur des films PEBD fabriqués localement, comparent les résultats recueillis au cours du vieillissement climatique artificielle et naturel et montrant l'évolution du vieillissement et la dégradation.

Ce processus de dégradation, en particulier dans les régions où le climat est sec et chaud, sous l'action de la lumière, la chaleur et l'oxygène conduisant à différents produits d'oxydation et de la perte des propriétés physiques et mécaniques du matériau, peut être efficacement inhibée par l'addition de petites quantités de stabilisants ou d'antioxydants [33,34]. Actuellement, les HALS (Hindered Amine Light Stabilizers) sont les stabilisateurs les plus efficaces de la lumière à long terme et les stabilisants thermiques partielles pour les polyéthylènes et les polypropylènes [35, 36].

Les films PEBD contenant ce type d'additifs ont atteint une stabilité aux UV quatre fois plus élevé que leurs films non stabilisés. Ces stabilisants UV assurent une prolongation de la durée de vie de ces films de quelques mois à 2-3 ans [37].

En raison de leur instabilité vis-à-vis du rayonnement UV, le mécanisme de la photo-dégradation complexe n'est pas encore bien défini [38].

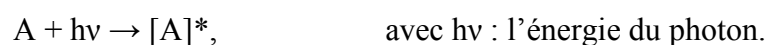
V- LA PHOTO-OXYDATION DU PEBD

Au cours des 50 dernières années, de nombreux travaux ont été menées pour expliquer les mécanismes de la dégradation de polyoléfines. Ces travaux ont montrés que la dégradation des polymères est provoquée par l'exposition à divers facteurs tels que la chaleur, la lumière UV, l'irradiation de l'ozone, le stress mécanique et les microbes. La dégradation est favorisée par l'oxygène, l'humidité et par la souche, et se traduit par des défauts tel que la fragilité, la fissuration et la décoloration. Le mécanisme de dégradation du polymère est extrêmement compliqué, impliquant la formation et la décomposition simultanée d'hydro-péroxydes [39].

Ainsi, pour améliorer la longévité de la vie du polymère, la compréhension des mécanismes de réaction impliqués dans le photo-vieillessement est nécessaire. Beaucoup de chercheurs ont entrepris des études à suivre le vieillissement oxydatif des matériaux polymères entre autre le polyéthylène basse densité à l'aide de plusieurs techniques.

V-1. Principe fondamental

L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon. Cette absorption va amener l'espèce absorbante A à l'état excité $[A]^*$:



La grande majorité des polymères n'absorbent pas dans l'UV solaire c'est-à-dire à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Le vieillissement photochimique est alors lié à la présence de chromophores dans le matériau, généralement étrangères au motif structural et sont présentes en très faibles concentrations (impuretés, défauts,... etc.) [40].

La molécule est alors portée en un temps très court ($<10^{-13}\text{s}$) dans un état excité, l'énergie potentielle de cet état excité peut atteindre une valeur très élevée de l'ordre de 400 kJ/mol (en comparaison, une élévation de température permet seulement d'atteindre une énergie potentielle inférieure à 100 kJ/mol). La seule condition pour l'initiation du processus de photo-oxydation est que la radiation puisse promouvoir la molécule à l'état excité (Figure 13).

La loi de Planck donne la relation entre la longueur d'onde et l'énergie photonique :

$$\Delta E \text{ (Kcal.mole}^{-1}\text{)} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{28.6 \cdot 10^3}{\lambda}$$

Où :

h: Constante de Planck.

c: Vitesse de la lumière dans le vide (m/s)

λ : Longueur d'onde (nm)

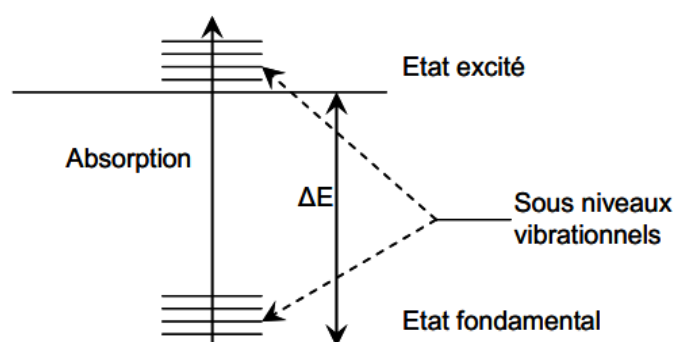


Figure 13 : Promotion d'une molécule à l'état excité par l'absorption d'un photon.

Une réaction photochimique dépend de l'énergie absorbée. Elle ne peut se produire, en ce qui concerne l'énergie de rupture d'une liaison, qu'entre deux valeurs limites, dues à la vibration des atomes pour une longueur d'onde donnée [41]. La figure 14 et le tableau 4 présentent les valeurs numériques correspondantes.

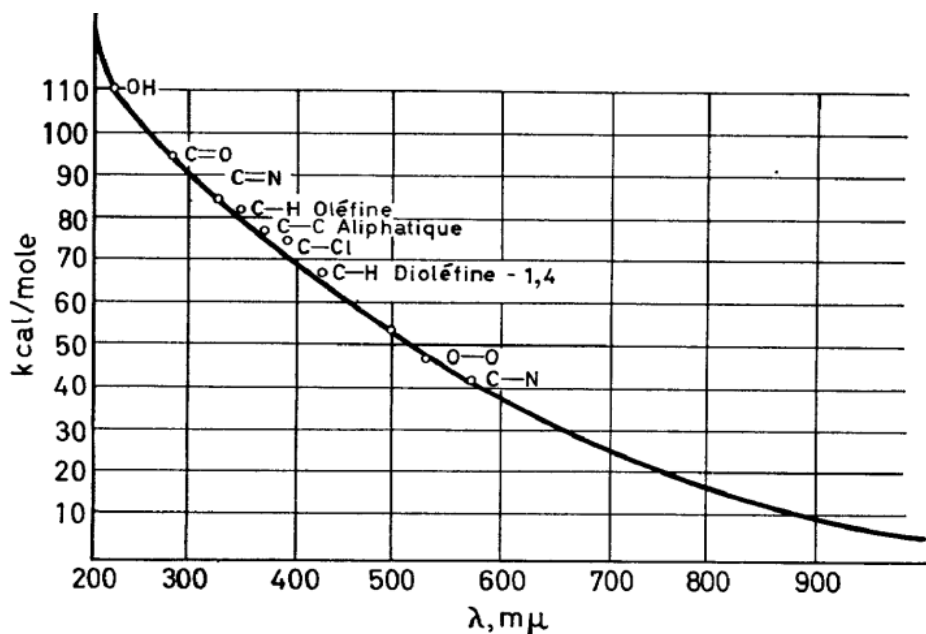


Figure 14 : Relation entre l'énergie de liaison et la longueur d'onde [41]

		(kcal/mole)	(μm)
CH ₃ —CH ₃	2 CH ₃	84,2	340
CH ₂ =CH—CH ₃	CH ₂ =CH· + CH ₃ ·	109	264
CH ₂ =CH—CH ₂ —CH ₃	CH ₂ =CH—CH ₂ · + CH ₃ ·	61,5	465
C ₆ H ₅ —CH ₃	C ₆ H ₅ · + CH ₃ ·	88,6	323
C ₆ H ₅ —CH ₂ —CH ₃	C ₆ H ₅ —CH ₂ · + CH ₃ ·	63	454
CH ₃ —CO—CH ₃	CH ₃ —CO· + CH ₃ ·	72	397
(C ₆ H ₅) ₃ —C—C—(C ₆ H ₅) ₃	2 (C ₆ H ₅) ₃ —C·	11,3	253
H—H	2 H·	104,2	274
CH ₃ —H	CH ₃ · + H·	102	280
CH ₃ —O—H	CH ₃ O· + H·	90	318
(CH ₃) ₃ —C—H	(CH ₃) ₃ C· + H·	90	318

Tableau 4 : correspondance énergie de liaison, la longueur d'onde pour quelques liaisons [41]

V-2. Mécanisme de la photo-oxydation du PEBD

Les principaux facteurs, impliqués dans le processus de la photo-oxydation, sont la lumière et l'oxygène. Dans ses travaux, B. Bossu (1966) souligne le rôle important des UV dans le processus de l'oxydation du polyéthylène, en remarquant le ralentissement considérable de l'oxydation en mettant le PE derrière un écran qui arrête ce rayonnement [41].

Le vieillissement du polyéthylène par la lumière est plus prononcé en présence de l'oxygène qui aide à la scission des chaînes et à la formation des radicaux.

L'oxydabilité du PE, absorption d'O₂ en fonction du temps, suivant sa densité, est représentée dans la figure 15.

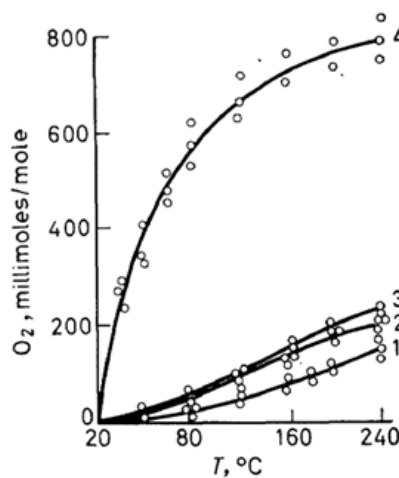


Figure 15 : Absorption de l'O₂ par les polyoléfines ; (1) PEBD, (2) PEHD, (3) PE (co)PP, (4) PP

La lumière ultraviolette ($\lambda = 290-400$ nm) qui, bien qu'elle ne constitue que 4-5% du rayonnement total, fournit suffisamment d'énergie pour rompre les liaisons chimiques. En conséquence, des radicaux libres sont formés par excitation des groupes fonctionnels absorbants (chromophores) dans les polymères [18].

Les groupes fonctionnels présents dans le polyéthylène, susceptibles d'absorber de l'énergie qui cause la rupture des liaisons C-C sont [42]:

- Les vinyles $\lambda > 250$ nm
- Les carbonyles $270 \leq \lambda \leq 360$ nm
- Les hydroperoxydes $\lambda \approx 320$ nm

La photo-oxydation du PEBD est composée de deux parties [43, 44]:

- la photo-oxydation des couches superficielles, qui implique principalement la réaction d'oxydation de la chaîne radicalaire.

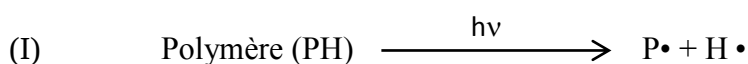
- photo-oxydation de la majeure partie, qui consiste principalement à la photo-réaction des radicaux peroxyde et les réactions des paires de radicaux.

La dégradation des films polyéthylène basse densité (PEBD), dans ses deux aspects photo- dégradation et thermo-dégradation, dans un milieu naturel ou dans des conditions artificielles simulées ainsi que les différents produits d'oxydation, ont fait l'objet de plusieurs articles de recherche. Il a été rapporté que les principaux produits d'oxydation de PE sont les cétones, probablement par un mécanisme du type Norrish II et qui sont la cause principale du processus de la photo-dégradation, les acides carboxyliques et des constituants volatils, avec un peu d'ester et de lactone sont aussi présents [45-47].

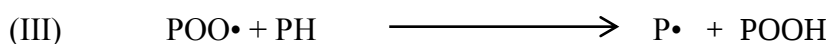
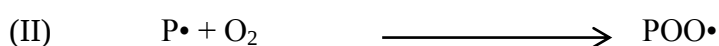
V-3. Schéma standard d'oxydation

Le schéma "standard" d'auto-oxydation encore utilisé de nos jours, date depuis la fin des années 1940 grâce aux travaux menés par Bolland & Gee [48]. Il existe un large consensus selon lequel la thermo-oxydation/ la photo-oxydation du PE commencerait toujours par la rupture d'une liaison covalente et reposerait sur un mécanisme en trois étapes comportant les six réactions élémentaires suivantes (Schéma1):

Amorçage : la création de radicaux



Propagation : en présence de l'O₂



Terminaison : produits de fin

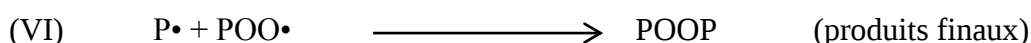
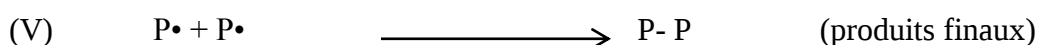
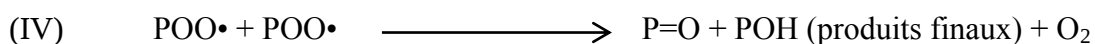


Schéma1 : Mécanisme de thermo-oxydation proposé par Bolland & Gee [48], avec POOH= hydroperoxyde, P• radical alkyle, POO• = radical peroxy, PH= site oxydable.

La photo-oxydation conduit à la formation d'une grande variété de produits d'oxydation dont certains, particulièrement instables, sont susceptibles d'amorcer de nouvelles chaînes d'oxydation. Les principaux produits instables d'oxydation sont les peroxydes, en particulier les hydro-peroxydes.

V-4. Mécanisme de vieillissement et produits d'oxydation

L'étape d'amorçage peut se faire selon deux mécanismes, soit extrinsèque par le biais d'impuretés, d'irrégularités structurales ou d'attaque directe par un agent radicalaire, soit intrinsèque par la décomposition des liaisons covalentes les plus faibles (les peroxydes) du polymère. L'amorçage extrinsèque est négligeable par rapport à l'amorçage intrinsèque [49].

La photo- oxydation du polyéthylène mène à la formation de produits de d'oxydation parmi lesquels on peut citer : les alcools, les acides carboxyliques, les esters, les vinyles, les hydroperoxydes, les cétones, les vinylidènes...[50-56].

L'analyse des photo-produits provenant de l'oxydation du PEBD lors du vieillissement a été utilisée par plusieurs auteurs [57-61] afin d'éclaircir les détails du mécanisme réactionnel. La distribution des différents types de groupes carbonyles a été aussi examiné.

Sur la base de l'analyse de spectres IR (en transmittance) de PE oxydées, J. P. Luongo (1960) a montré la présence d'une grande quantité de cétones, ainsi que des groupements attribués aux esters et/ou aux aldéhydes et aux acides carboxyliques. Parmi les groupes carbonyles dans le PE oxydé, analysés par spectroscopie infrarouge et par des réactions chimiques, 43% des espèces identifiées par Adams (1970) et 60 % identifiées par Cheng et al. (1976) sont des groupements carboxyles. Le reste étant des cétones, des esters et des γ -lactones [45].

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer les différentes étapes de la formation des produits d'oxydation intermédiaires ou finaux.

Les hydroperoxydes ont un rôle clé dans l'oxydation du PE puisqu'ils apparaissent comme le premier produit, qui par sa décomposition, entraîne la formation de la plupart des autres produits (alcools, cétones...) [46,51, 62-68].

Les hydroperoxydes formés lors de la réaction d'oxydation sont des entités instables qui peuvent spontanément se décomposer sous l'effet de la température. Cette décomposition peut être bimoléculaire, ou unimoléculaire (schéma 2) :

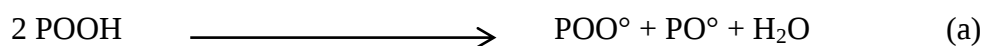


Schéma 2 : Réaction de décomposition des hydroperoxydes:
(a) bimoléculaire, (b) unimoléculaire

V-4. 1- formation des produits d'oxydations

Lors de la décomposition (unimoléculaire) des hydro-peroxydes, la bêta-scission du radical alkoxy se produit, ce qui entraîne la formation d'un aldéhyde en bout de chaîne et d'un radical alkyle primaire (schéma 3) [45] :

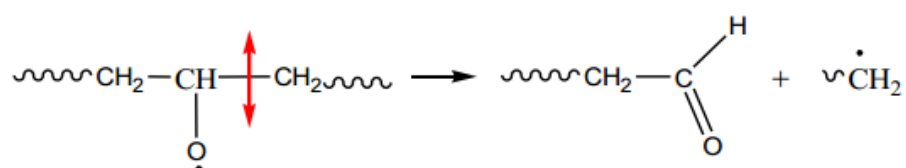


Schéma 3: Formation d'un aldéhyde par coupure β d'un radical alkoxy [45]

Néanmoins, les aldéhydes réagiraient très vite à haute température avec l'oxygène pour former d'autres espèces carbonyles. Ce sont des produits intermédiaires ; l'oxydation des aldéhydes mènerait majoritairement à la formation d'acides carboxyliques selon le mécanisme suivant (schéma 4) [45, 67] :

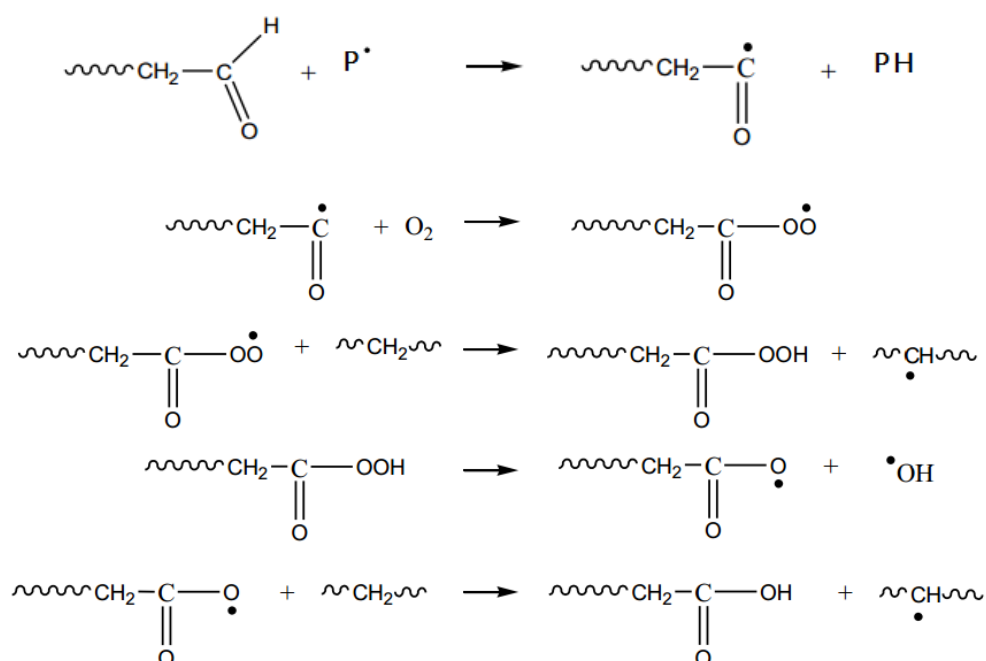


Schéma 4: Mécanisme de formation des acides carboxyliques à partir des aldéhydes

Une autre voie a été proposée par l'oxydation des groupements cétoniques formés, à partir des décompositions des hydro-péroxydes [51, 64]. Les hydro-péroxydes, isolé et à hydrogène lié, subissent une photolyse et les séquences de la photo-oxydation sont, la formation de cétones et d'alcools et la formation d'une insaturation vinylique et des groupes carboxyliques par les deux processus Norrish type I et celui type II (schéma 5) [51, 64, 70].

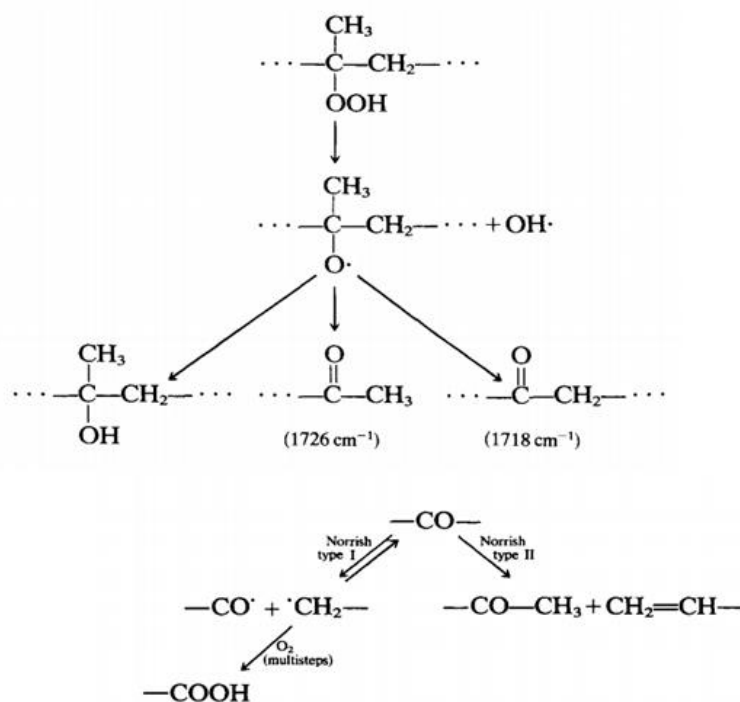


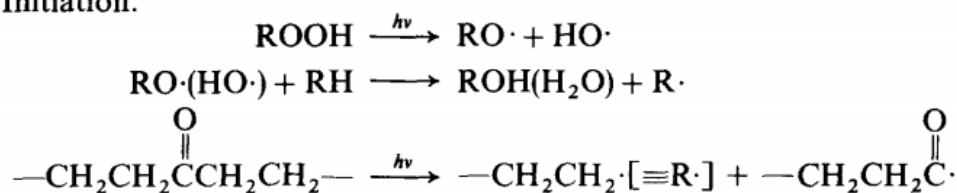
Schéma 5: Mécanisme de formation des acides carboxyliques à partir des cétones.

Cette observation permet d'inférer que les groupes carboxyliques sont formés uniquement à travers les processus de Norrish de type I de groupes cétoniques (et non à partir de photo-réactions entre les cétones et des hydro-péroxydes, mécanisme suggéré par G. Geuskens et M. S. Kabamba (1983): Le mécanisme de la production d'acides carboxyliques lors de la photo-oxydation implique la photolyse d'un complexe entre un hydro-péroxyde et un groupement cétonique voisins. [71,72].

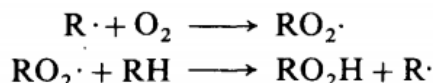
Une autre explication du vieillissement du PE a été énoncée par Klemchuk [65] : Deux mécanismes principaux sont impliqués dans le photo-vieillessement :

- le premier mécanisme est la photo-oxydation, qui a pour caractéristiques principales, initiation oxydatif, propagation de chaîne par oxydation et la terminaison des réactions, comme le montre (schéma 6).

Initiation:



Propagation:



Termination:

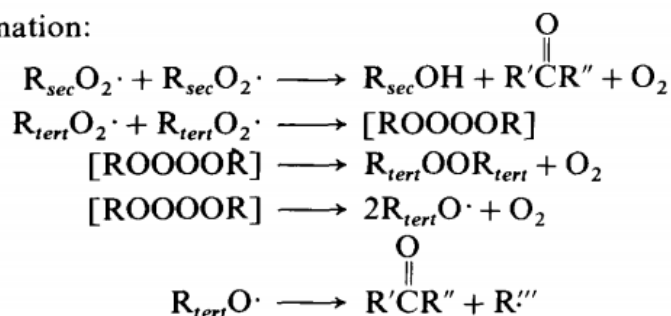
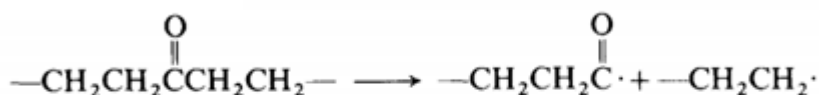


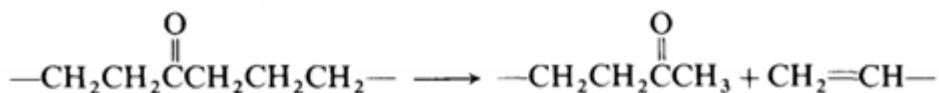
Schéma 6: La formation des cétones par photo-oxydation du PE [65].

- Le deuxième mécanisme, qui représente un contributeur majeur au vieillissement du PE, est la photolyse des cétones par les deux processus Norrish de type I et celui de type II.

Norrish de type I :



Norrish de type II :



Dans les réactions Norrish I, une liaison carbone-carbone est cassée et deux espèces radicalaires sont formées. Très souvent, le monoxyde de carbone est perdu par le radical carbonyle et deux radicaux libres centrés sur les carbones terminaux sont générés et réagissent facilement avec l'oxygène pour propager la photo-oxydation. Mais le point important est qu'une liaison d'origine est cassée. Ceci est important parce que les propriétés physiques des polymères dépendent de molécules relativement grandes.

Lorsque les grosses molécules sont dégradées, comme les cétones, les plus petites molécules ne contribuent pas aussi efficacement aux propriétés physiques des échantillons et, éventuellement, feront l'objet d'une perte significative de résistance et deviennent fragiles. La photolyse des cétones suivant le processus Norrish I produit des acides carboxyliques, des peracides, des esters et des peresters [73].

Le mécanisme de Norrish II conduit à une scission de chaîne directe et c'est le mécanisme qui contribue le plus à la photo dégradation du polymère et donne naissance à une cétone et un vinyle.

Severini suggère que la photo-oxydation du polyéthylène donne lieu à des groupements α - β carbonyle insaturé [66]. Cette formation pourrait précéder le processus de photo-oxydation des PE et elle peut résulter de la décomposition d'un hydro peroxyde allylique formé de la réaction de l'oxygène avec un groupe allylique dans la chaîne. L'hydro-peroxyde ainsi obtenu pourrait se décomposer pour donner un aldéhyde α - β insaturé.

L'étude de la cinétique de la photolyse des hydro-peroxydes formés dans le PEBD durant l'oxydation thermique a conduit à l'examen de nouvelles réactions de décomposition photo-lytique pour les hydro-peroxydes [60].

Le mécanisme de décomposition photo-lytique, explique la formation des aldéhydes et des cétones (produits trouvés expérimentalement) à partir des hydro peroxydes primaires et secondaires respectivement. Le comportement des hydro-peroxydes tertiaires est plus complexe. Leur photolyse produira des groupes trans-vinylène en plus des cétones.

Lors de la réaction de thermo-oxydation du PEBD, deux bandes majeures apparaissent dans la région des vibrations hydroxyles. La première, à 3550 cm^{-1} , est forte et elle est attribuée aux groupements hydro-peroxydes libres. La seconde bande, qui est beaucoup plus large, avec un maximum d'absorption à 3420 cm^{-1} est attribuée aux hydro-peroxydes à hydrogène lié. Dans la région d'absorption des groupes carbonyles, le pic dominant est observée à $1715\text{-}1718\text{ cm}^{-1}$. Il provient essentiellement des cétones [67].

La décomposition des hydro-peroxydes peut aussi permettre la formation d'autres groupes fonctionnels tels que les vinyles et les alcools secondaires [68]. La réaction, conduisant à la formation de ces entités, semble exiger la présence d'oxygène dans le polymère. La formation des vinyles résulte de la réaction bien connue de type Norrish II et celle des alcools suivant le mécanisme de Russel [74]. La comparaison des résultats obtenus sous vide et en présence d'air lui a permis de montrer que la formation d'esters et de cétones nécessite la présence d'oxygène dans le polymère.

Ceci supporte le mécanisme de formation d'ester suivant le processus Norrish II et le mécanisme de Russel (formation d'un radical peroxy) de la production de cétone. Les schémas 7 et 8 regroupent les différents produits d'oxydation et leur chemin de formation.

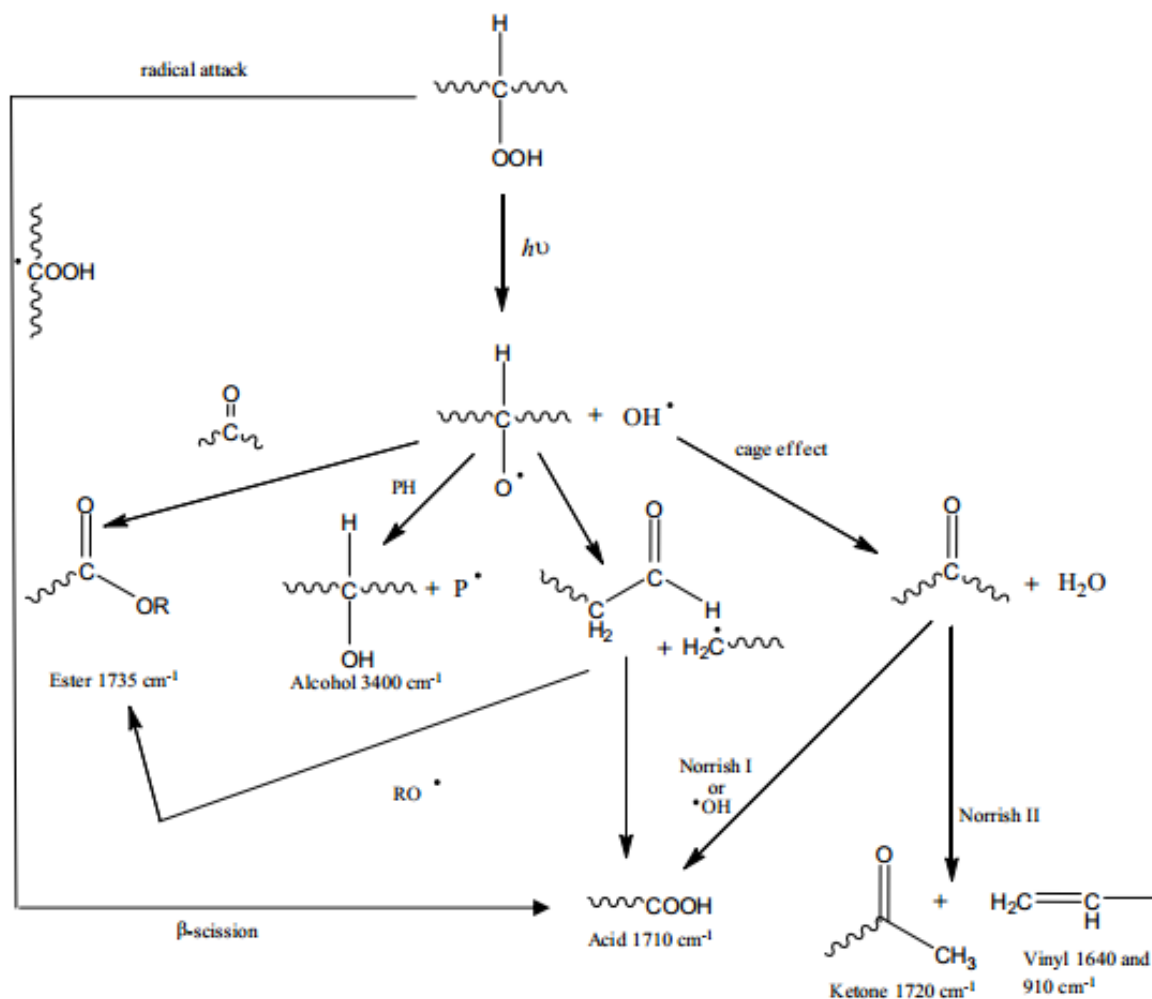


Schéma 7: Chemins de formation des produits de photo-oxydation du PE [31]

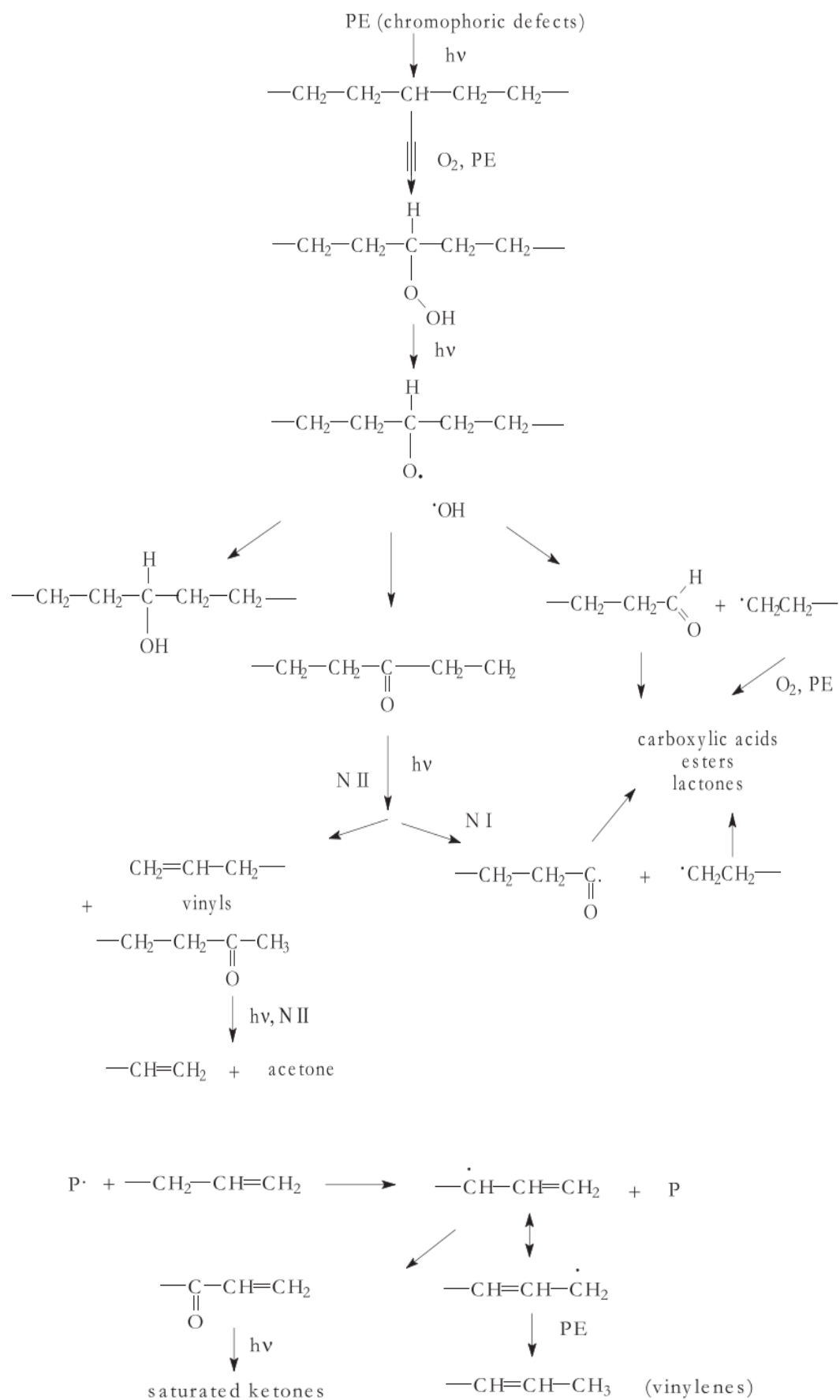


Schéma 8: Chemins de formation des produits de photo-oxydation du PE [75]

D'autres fonctionnalités introduites comprennent les groupes carbonyles, qui sont essentiellement le résultat d'une décomposition des hydro-péroxydes. Les groupes carbonyles absorbent le rayonnement UV facilement (schéma 9) et se décomposent en outre par des réactions Norrish de type I, II et III [76].

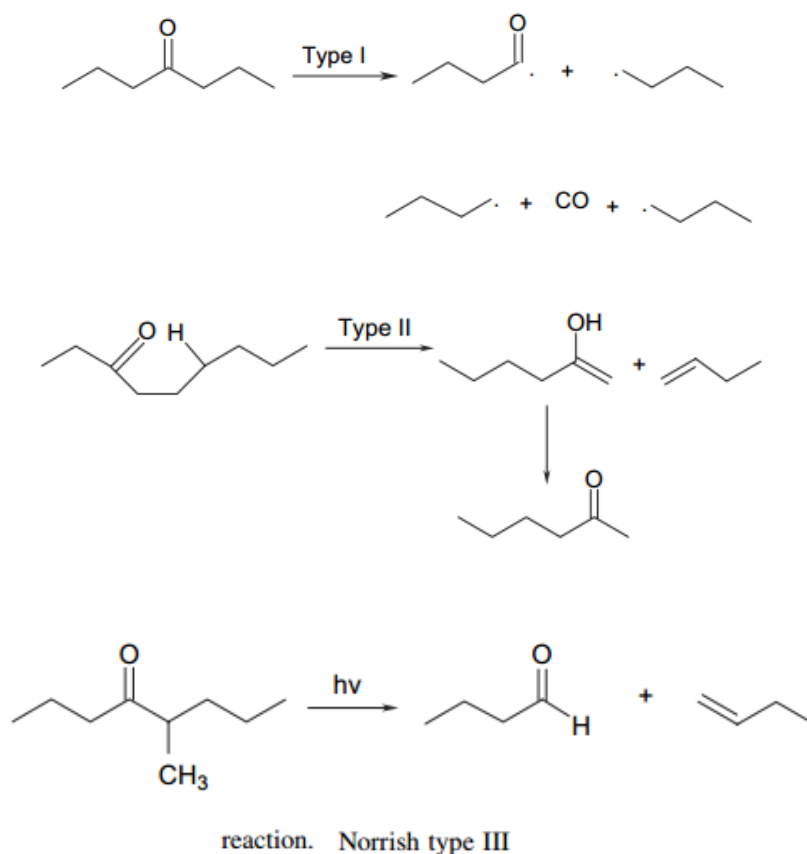


Schéma 9: la décomposition des carbonyles via les différentes réactions Norrish [76]

Delà, on remarque que la photo-oxydation du polyéthylène suit un processus complexe qui n'est pas complètement compris. Ceci vu que les produits, issus de la photo-oxydation, diffèrent d'un chemin à un autre. En général, ces produits sont les cétones, les acides carboxyliques, les esters, les alcools, les hydro-péroxydes et les produits d'insaturation.

V-4. 2- Identification des produits d'oxydations

Au cours des dernières années, un effort considérable a été dirigé vers la réalisation d'une meilleure compréhension de ce processus de vieillissement. Jusqu'ici, la recherche sur le sujet, en particulier l'identification des produits de fin de la photo-oxydation, a été traitée avec des techniques expérimentales telles que les techniques chimiques (dérivation- titration).

En plus du suivi de l'opération d'oxydation par les changements d'absorption des bandes sélectionnés des spectres I.R. ou des spectres UV.

Le suivi du vieillissement photochimique ou/et thermochimique, dans la plupart des cas, était pour des vieillissements artificiels du PE.

Les produits d'oxydation ont été identifiés et quantifiés :

- Par Chimiluminescence (CL), technique qui repose sur l'émission de lumière qui accompagne certaines réactions chimiques, tels que l'oxydation de la plupart des composés organiques, et/ou FTIR/TGA/DSC. [34, 39, 55,77].
- par Spectroscopie FT-IR couplé à la dérivation chimique (NO et SF₄), (SO₂ et NH₃) en comparant les spectres IR avant et après le traitement chimique [9,19,31,78,79].
- Par FTIR, à partir des différents épaulements [80, 81, 82]
- Par spectroscopie infrarouge FTIR combinée à un traitement mathématique des spectres IR [75, 83, 84, 85]

Par dérivation chimique, ce traitement consiste à exposer des films de PE non vieillis et vieillis dans des ambiances gazeuses réactives (NH₃) pour transformer complètement les produits carbonyles ou hydroxyles en d'autres produits stables ayant des bandes d'absorption dans d'autres régions du spectre IR. L'identification des espèces carbonyles pour le PE vieillis à des températures différentes, a montré que la prépondérance de ces espèces dépend de la température : pour $T < 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, les aldéhydes sont les produits carbonyles majoritaires devant les cétones et les acides, en revanche quand $T > 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, les cétones deviennent les produits carbonyles majoritaires devant les aldéhydes sans que la proportion d'acides carboxyliques soit affectée [19].

En raison de l'absence des moyens chimiques nécessaires pour l'identification des composés carbonyles et les différents appareillages cités ci-dessus, nous avons opté pour la méthode mathématique avec quelques ajouts pour nous assurer du résultat obtenu. Cette méthode nous a permis d'identifier toutes les espèces carbonyles connues en plus de deux autres non identifiés.

Les résultats obtenus par cette méthode mathématique, sont en accord avec ceux trouvés par les différentes méthodes chimiques [85].

Le [tableau 5](#) regroupe les espèces carbonyles identifiées par les différentes méthodes.

Tableau 5 : Les espèces carbonylées identifiées par les différentes méthodes.

position du pic (cm⁻¹)	FTIR	FTIR/CL /TGA /DSC	FTIR/Titration / Derivation	FTIR / Méthodes Mathématique	Attribution
1686	-	[34]	[79]	[83, 85]	Ketones, acids α,β unsaturated
1697	-	[55]	[78]	[75,83,84, 85]	γ -Ketoacids, keto group
1702	[80]	-	-	[84, 85]	Conjugated ketones
1708	[82]	[55]	-	[83,84, 85]	γ -Ketoacids, acid group
1714	[80,81,82]	[34,39]	[9,19,31,78,79]	[75,83,84, 85]	carboxylic acids (associated)
1722	-	[34,39,55]	[9,19,31,78,79]	[75,83,84, 85]	Ketones
1733	-	[34,39]	[19,78,79]	[84, 85]	Aldehydes
1739	[80,81,82]	[34,39,55]	[9,31,78]	[75,83,84, 85]	Esters
1750	-	-	-	[83, 85]	Peracids
1756	-	-	-	[84, 85]	Free carboxylic acids
1767	[82] à 1763	-	-	[75,83, 85]	carboxylic acids (isolated)
1777	[80,81]	[34,55]	-	[83,84, 85]	Peresters
1785	-	[55]	[9,31,78,79]	[75,83, 85]	γ -Lactones

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES
ET
TRAITEMENT DU SIGNAL
SPECTROSCOPIQUE

I – INTRODUCTION

L'étude et le suivi du vieillissement des films de polyéthylène basse densité (PEBD) utilisés en plasticulture comme couverture de serre agricole, sont réalisés sur deux nuances de films de PEBD non stabilisés. La première nuance est un produit local tandis que la seconde est un produit d'importation.

Les deux matériaux sont vieillis naturellement sur le site de Laghouat. L'évolution des propriétés physiques et chimiques caractéristiques de ce vieillissement, est suivie au moyen de la spectroscopie infrarouge.

II - ECHANTILLONNAGE ET PROTOCOLE DE VIEILLISSEMENT

II-1- Films

Les échantillons étudiés sont des films commerciaux de polyéthylène basse densité à usage agricole, non stabilisés et transparents, obtenus par extrusion soufflage.

Les paramètres de construction de la bulle pour les deux nuances sont :

- Vitesse de tirage : 9m/mn
- Nombre de tour de la vis : 36 tr/mn
- Largeur de la bulle : 4.40 m
- Epaisseur de la paroi de la bulle : 180 μ m
- Le premier échantillon, produit local, est fourni par la Société ENIP de Skikda et fabriqué par l'unité sacs et films de l'entreprise nationale des plastiques et caoutchouc (ENPC) de Sétif sous la référence: B24/ 2.
- Le second échantillon, produit importé, est fourni par la société SABIC (Saudia Basic Industries Corporation) sous la référence : LDPE 2100 T N00W.

II-2- Protocoles de vieillissement

Le protocole de vieillissement naturel a été réalisé durant la période s'étalant du mois de Mars au mois de Novembre 2013 sur le site de Laghouat (33° 48' N, 2° 56' E). Les films sous forme de feuilles de 15x20 cm², tendus sans excès, sont pincés entre deux trames de bois

peintes en blanc et montées sur des supports d'exposition inclinés à 45° par rapport à l'horizontal et orienté vers le sud selon la norme ISO 4607 (Figure 16).



Figure 16: Dispositif d'exposition

Le prélèvement des échantillons a été fait tous les deux mois pendant toute la période du vieillissement, à partir des zones de films éloignées des points de contact avec le cadre de maintien afin d'éviter les zones de surchauffe [26, 86- 88].

Les échantillons sont identifiés par l'annotation suivante A0, A2, A4, A6, A8, tel-que les nombres 0, 2, 4, 6, 8 indiquent le durée d'exposition en mois.

III –CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE IRTF

III-1-Principe de la spectroscopie IRTF

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier IRTF (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement électromagnétique dans l'infrarouge par le matériau analysé.

Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

L'infrarouge analytique regroupe plusieurs méthodes d'identification et de dosages non destructifs basés sur l'absorption, ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques comprises entre 0.8 et 1000 μm .

Le domaine infrarouge (Fig. 24), est arbitrairement divisé en 3 catégories :

- le proche infrarouge (0,8 à 2,5 µm soit 12500-4000 cm⁻¹),
- le moyen infrarouge (2,5 à 25 µm soit 4000-400 cm⁻¹),
- le lointain infrarouge (25 à 1000 µm soit 400-10 cm⁻¹).

La Figure 17 représente les transitions provoquées par les différentes grandes catégories d'ondes électromagnétiques. Ces radiations de longueurs d'ondes très variables peuvent induire des changements dans les mouvements ou la structure des molécules. Ces interactions, détectées et mesurées par différents spectromètres, sont matérialisées sous forme de spectres (UV, visible, IR, RMN,...).

La spectroscopie infrarouge est l'une des plus anciennes techniques expérimentales bien établies pour l'analyse de la structure des polymères. Elle est commode, non destructive, nécessite moins de préparation pour les échantillons à analyser. La Spectroscopie moyen IR est la plus adaptée pour la caractérisation de la structure moléculaire d'un composé.

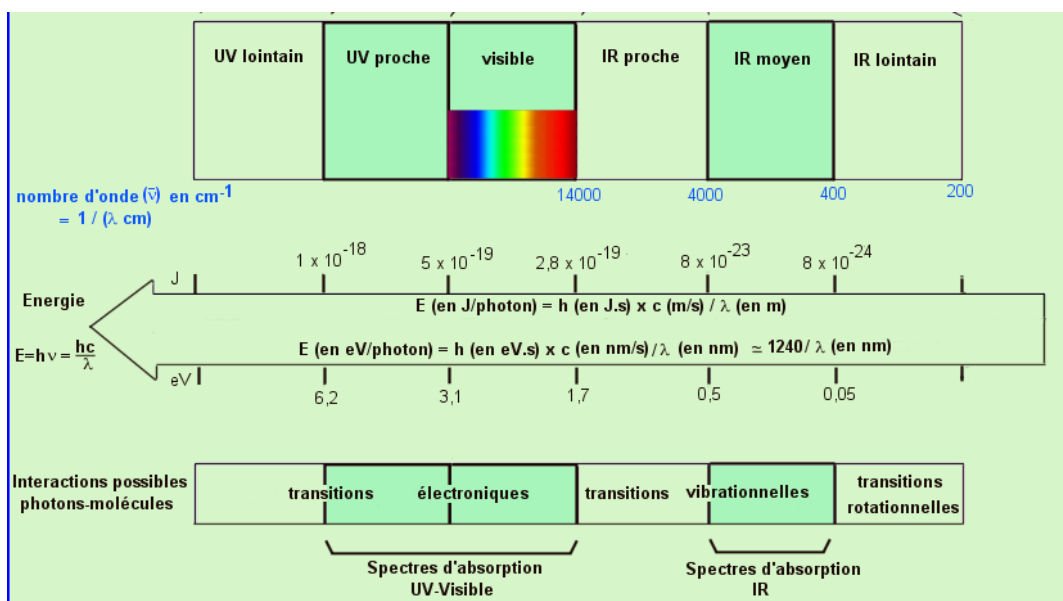


Figure 17 : Les divers domaines spectraux du rayonnement électromagnétique [89]

En fonction de la fréquence de l'onde qui va interagir avec un échantillon, différentes formes de transitions vont être plus ou moins privilégiées [90]. L'énergie E d'un photon de fréquence ν est donnée par la relation :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Eq. (1)}$$

Où h est la constante de Planck ($h = 6.626 \times 10^{-34}$ J.s).

Seul le photon dont l'énergie $h\nu_2$ est égale à l'énergie de transition de l'espèce absorbante $E_2 - E_1$ est absorbé (Figure 18). La valeur de cette fréquence (ou de cette longueur d'onde) est une caractéristique intrinsèque de la substance. Sa mesure sera un indice qui contribuera à son identification.

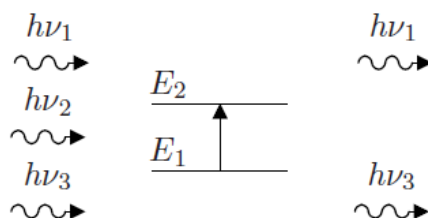


Figure 18 : Absorption infrarouge

Suivant l'approximation de Born-Oppenheimer, une molécule, considérée comme formée d'atomes dont les électrons assurent la liaison chimique ou liaison covalente, possède une énergie E_T qui peut s'écrire sous forme d'une somme de trois énergies quantifiées:

$$E_T = E_e + E_v + E_r \quad \text{Eq.(2)}$$

- Le terme électronique E_e est dû à l'énergie des électrons (cette énergie dépend du nombre d'électrons et de la forme de la molécule). La spectroscopie de fluorescence dépend des énergies électroniques d'une molécule.
- Le terme E_v est dû à l'énergie vibrationnelle des noyaux (cette énergie dépend de la masse des atomes et de leur arrangement). Les spectroscopies IR et Raman sont fonction des énergies vibrationnelles des molécules.
- Le terme rotationnel E_r est dû à la rotation de la molécule autour de directions privilégiée.

Un phénomène de résonance et d'absorption, se produit lorsque les mouvements des nuages électroniques ou les mouvements des liaisons entre atomes se font à la même fréquence que l'onde électromagnétique incidente. Si ce mouvement modifie le moment dipolaire des liaisons de la molécule, une absorption infrarouge, caractérisant les états de vibration de la molécule, se produit.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

Parmi ces vibrations, les oscillations ou élongations, associant les mouvements relatifs de deux atomes séparés par une liaison, sont les plus significatives. De ces considérations se dégagent deux classes de vibrations moléculaires (Figure 19) :

- les vibrations de valence ou d'élongation (symétriques ou antisymétriques) qui font intervenir une ou des variations de longueurs de liaisons, les angles formant ces liaisons restant constants,
- les modes de déformation pour lesquels, au contraire, les liaisons gardent leur longueur, mais les angles qu'elles forment varient.

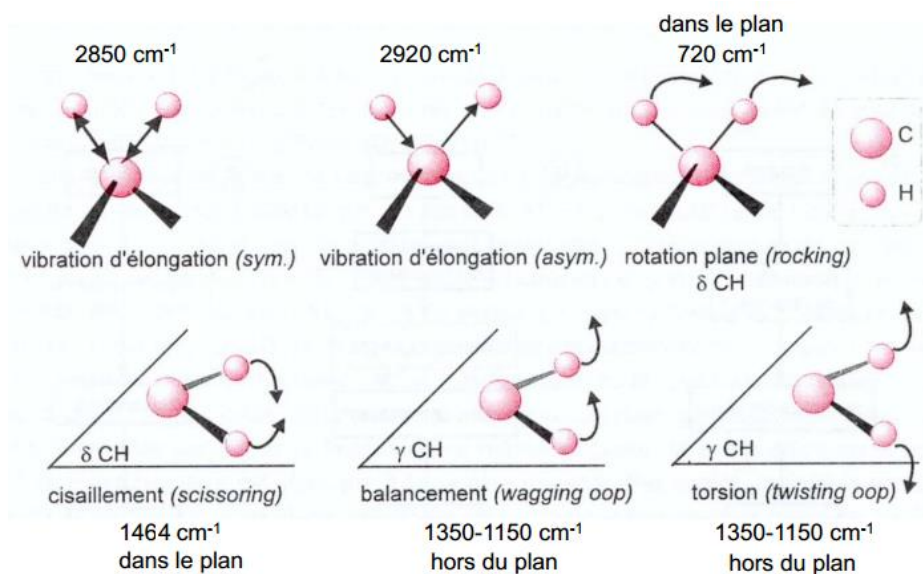


Figure 19 : Modes de vibration d'un groupe méthylène d'une chaîne hydrocarbonée [74]

Dans les appareils à transformée de Fourier (Figure 20), Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente.

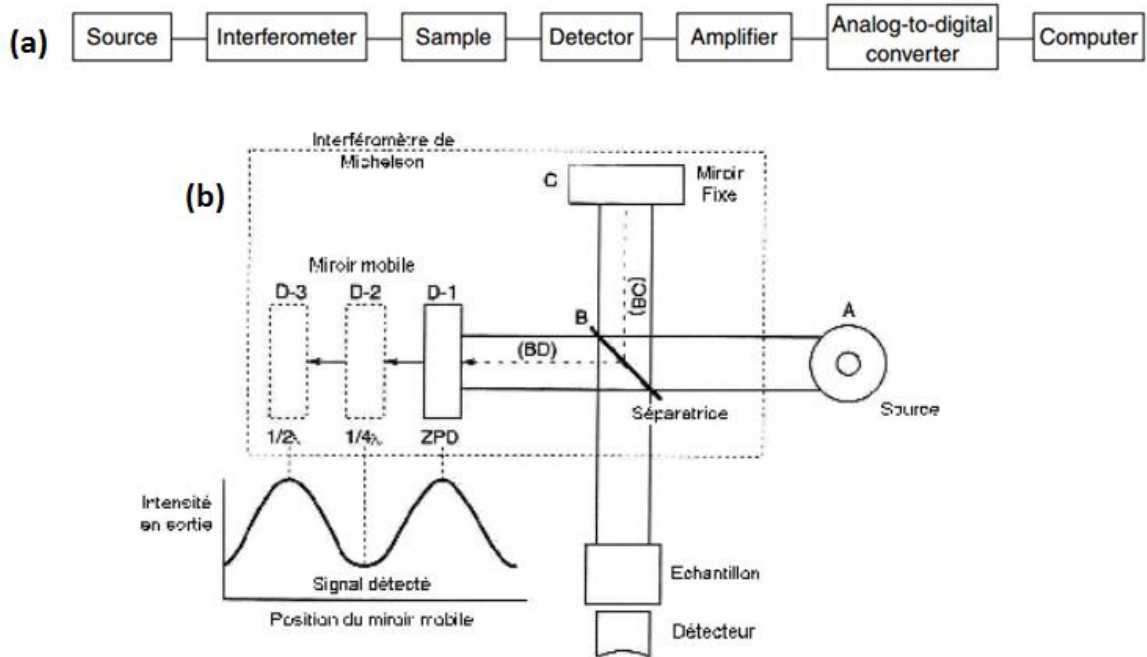


Figure 20: a) Schéma synoptique d'un spectromètre IRTF, b) Interféromètre de Michelson [89]

Dans l'interféromètre de Michelson, le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et il est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences apparaissent en fonction de la position du miroir mobile.

Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal enregistré par le détecteur apparaît comme un interférogramme $I = f(\delta)$: l'intensité du signal reçu au détecteur en fonction de la position du miroir mobile x ou de la différence de marche δ (différence du chemin optique due au miroir mobile).

- pour une source monochromatique :

$$I(x) = 2 I_0 (1 + \cos\delta) \quad \text{avec} \quad \delta = \frac{2\pi x}{\lambda} = 2\pi\nu x \quad \text{Eq. (3)}$$

- pour une source polychromatique :

$$I(x) = \int_0^{+\infty} 2 I(\nu) (1 + \cos\delta) d\nu \quad \text{Eq.(4)}$$

Pour des raisons de simplification [91], l'intensité du signal s'écrit :

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu) \cos \delta \, d\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu) e^{i2\pi\nu x} \, d\nu \quad \text{Eq. (5)}$$

$$\begin{cases} I(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) e^{-i2\pi\nu x} \, dx = \mathcal{F} \{I(x)\} \\ I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu) e^{i2\pi\nu x} \, d\nu = \mathcal{F}^{-1}\{I(\nu)\} \end{cases} \quad \text{Eq. (6)}$$

Où, $I(x)$ et $I(\nu)$ forment une paire de Transformée de Fourier :

- le signal $I(x)$ de l'interféromètre est une fonction du chemin optique x ,
- le spectre $I(\nu)$ est fonction du nombre d'onde ν exprimée en cm^{-1} .

Un système de traitement du signal, Convertisseur analogique/numérique, transforme le signal analogique en un signal numérique. Le traitement mathématique du signal, par une transformée de Fourier, produit le spectre infrarouge $I = f(\nu)$ (Figure 21).

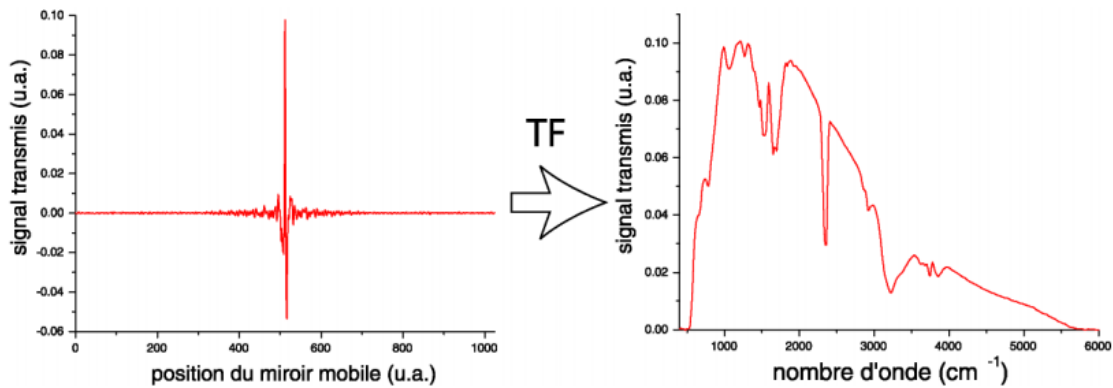


Figure 21 : Conversion interférogramme / spectrogramme

III-2- Obtention des spectres d'absorption IRTF

Le porte-échantillon contenant le produit est placé dans le compartiment de mesure du spectromètre sur le trajet du faisceau incident.

Un spectre sans échantillon, appelé spectre de fond (background), induit par l'instrument et les environnements, doit toujours être exécuté, avant chaque mesure, lors de l'analyse des échantillons par FTIR (Figure 22). Pour éliminer ces contributions, le spectre obtenu avec échantillon doit être normalisée contre le spectre de fond.

Par conséquent, un spectre de transmittance est obtenu comme suit :

$$\% T = I / I_0 \quad \text{Eq. (7)}$$

Où : T est la transmittance %;

I est l'intensité mesurée avec un échantillon

I_0 est l'intensité mesurée sans échantillon

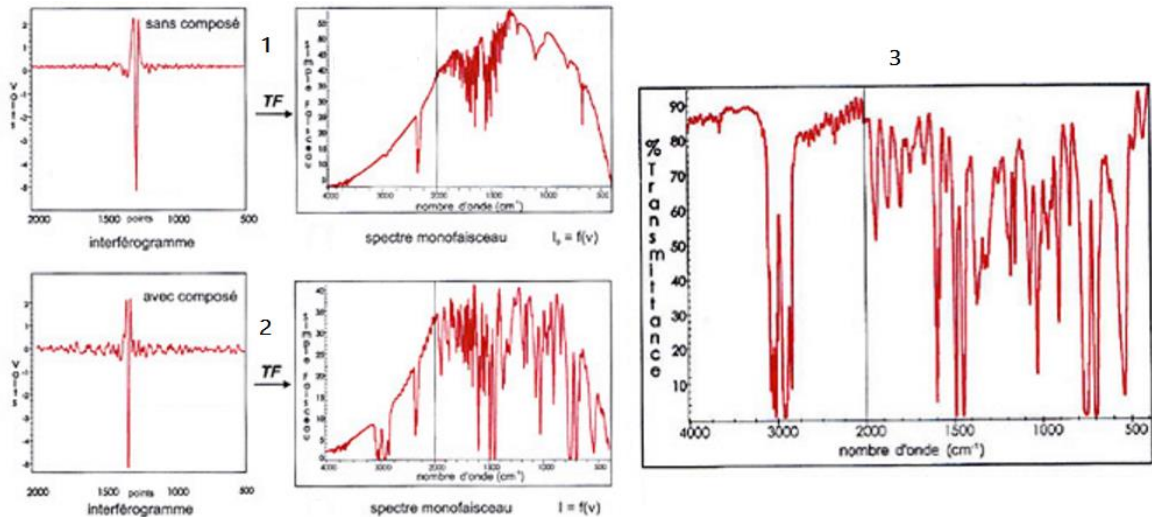


Figure 22 : Les trois étapes pour avoir le spectre IR d'un composé (échantillon)

En pratique, les appareils de spectroscopie IR donnent le facteur de transmission pour cent (% T) qui varie de 0 à 100% ($\% T = 100 T$). Ceci indique le pourcentage des photons de la lumière incidente qui se dégagent de l'échantillon en lumière transmise et qui atteignent le photo-détecteur.

Ainsi, Le spectre infrarouge présente la transmittance % T en fonction du nombre d'onde ν (cm⁻¹) qui s'exprime en fonction de la longueur d'onde du rayonnement λ (cm), par l'équation :

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad \text{Eq.(8)}$$

L'absorbance (A) est la quantité de lumière absorbée par un échantillon. Le spectre d'absorbance peut être déduit du spectre de transmittance. Il est calculé à partir de T ou % T à l'aide des équations suivantes:

$$A = \log_{10} (I_0/I), \quad A = - \log_{10} T, \quad \text{Eq. (9)}$$

ou plus simplement

$$A = 2 - \log_{10} T\% \quad \text{Eq. (10)}$$

La Figure 23 représente les deux spectres, du même échantillon, en transmittance et en absorbance.

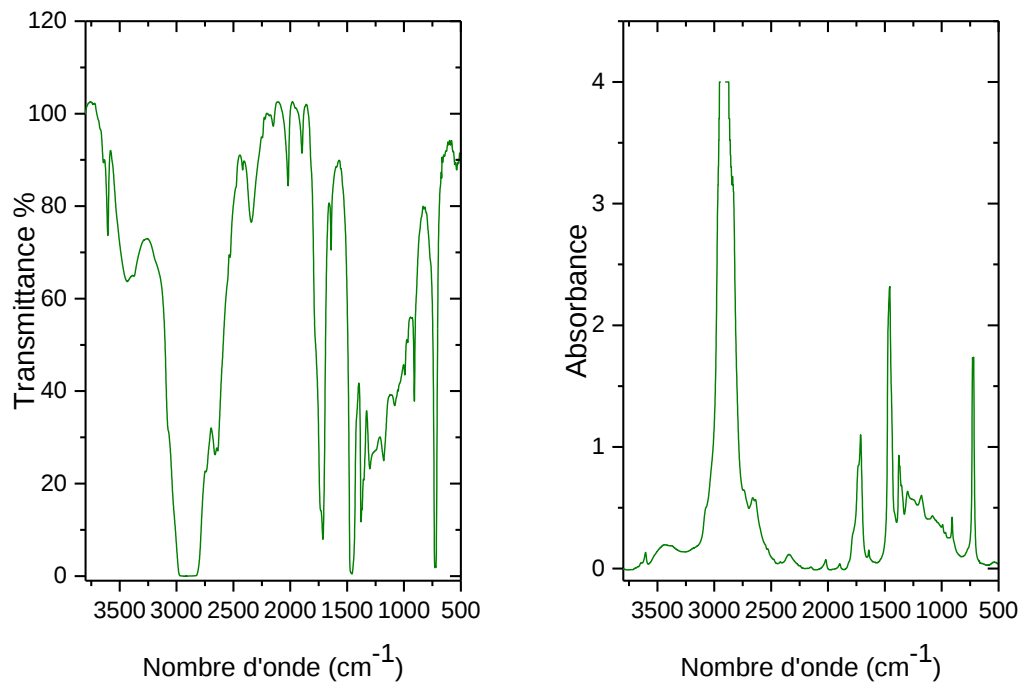


Figure 23 : Le spectre IR d'un échantillon PEBD suivant les deux modes (T/A).

Macroscopiquement, l'atténuation du rayonnement traversant un échantillon homogène d'épaisseur d s'exprime par :

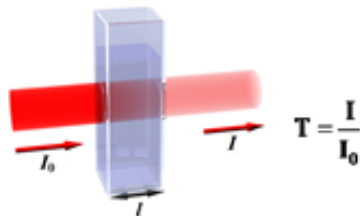
$$I_t = I_0 \exp(-Kl) \quad \text{Eq. (11)}$$

Avec : I_0 : l'intensité du rayonnement incident,

I_t : l'intensité du rayonnement transmis.

K : le coefficient d'absorption de l'échantillon (cm^{-1}),

l : épaisseur de l'échantillon (cm)



La loi de Beer-Lambert définit l'absorbance A (ou densité optique DO) par :

$$A = DO = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon l C \quad \text{Eq. (12)}$$

Où :

ε : le coefficient d'extinction molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

l : l'épaisseur de l'échantillon (cm)

C : la concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

La proportionnalité apparente entre l'absorbance (la densité optique) et la concentration permet d'utiliser les spectroscopies d'absorption comme méthodes d'analyses quantitatives, ceci dans la limite de la linéarité de la loi de Beer-Lambert (elle n'est vérifiée que pour des absorbances comprises entre 0 et 1.5) [92].

Delà, on peut recueillir deux sortes d'informations à partir des spectres IR [93] :

- Informations qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe la radiation, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Ceci permet d'identifier un composé à partir de sa signature spectrale.
- Informations quantitatives : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de cette absorption. Connaissant l'épaisseur de l'échantillon, on peut comparer la proportion d'un groupement chimique donné, dans plusieurs échantillons, au cours du vieillissement.

III-3- Traitement du signal spectroscopique IR

L'analyse infrarouge a été effectuée avec un appareil FTIR (Spectrum Two, maintenu par Perkin Elmer) relié à un ordinateur (Figure 24). Les spectres infrarouges ont été recueillis et enregistrés en mode transmission dans la marge $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ avec :

- une résolution spectrale de 4 cm^{-1}
- un balayage de 32 répétitions
- le rapport Signal-bruit est de $14.500:1 - 9.300:1$ crête à crête à 5 secondes et $50.000:1 - 32.000:1$ crête à crête, à 1 minute.

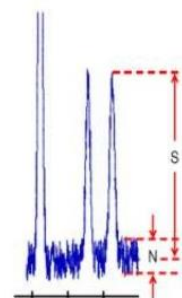




Figure 24 : Le spectromètre à transformée de Fourier Spectrum Two

La représentation des spectres dans le mode d'absorbance est plus appropriée pour l'ajustement de courbe. De cette manière, il devient possible de calculer la densité optique de chaque espèce considérée.

III-3-1 Raies Spectrales et Profils d'Absorption

Le spectre IR est composé de plusieurs raies (bandes). Ces raies spectrales n'ont pas une largeur infiniment petite, mais présentent une distribution d'intensité, appelée profil de la raie, autour d'une longueur d'onde centrale. Le profil dépend de sa largeur à mi-hauteur qui varie en fonction des conditions expérimentales. Trois phénomènes distincts contribuent à la forme et à la largeur des raies dans le spectre [94,95]: la probabilité d'absorption, l'effet Doppler et l'élargissement collisionnel.

➤ l'élargissement naturel

La largeur de la raie, induite par la probabilité d'absorption du rayonnement, représente la largeur naturelle de la raie. Elle est liée à la durée de vie finie des niveaux du récepteur (l'atome). La relation d'incertitude d'Heisenberg permet de relier la durée de vie et la largeur du niveau d'énergie de l'état supérieur par :

$$\Delta E \cdot \Delta t \cong \hbar \quad \text{Eq. (13)}$$

Où :

Δt est la durée de vie de l'état quantique atteint par la transition ($\cong 10^{-12}$ sec).

$\hbar$ est la constante de Planck réduite.

ΔE est la largeur du niveau d'énergie.

Sachant que : $\Delta E = h.\Delta\nu$, la durée de vie de l'état quantique s'écrit [95, 96] :

$$\Delta t = \frac{h.c^3.\epsilon_0}{16.\pi^3.\nu_0^3.\mu^2} \quad \text{Eq. (14)}$$

Où :

μ : le moment dipolaire associé à la transition (Debye).

c : la célérité ($2,998.10^8 \text{ m.s}^{-1}$).

h : la constante de Planck ($6,626.10^{-34} \text{ J.s}$).

ϵ_0 : la permittivité diélectrique du vide ($8,854.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$).

ν_0 : la fréquence de résonance de la transition considérée.

D'où la largeur naturelle est donnée par la relation suivante [95, 96]:

$$\Delta\nu = 1,85.10^{-39}.\nu_0^3.\mu^2 \quad \text{Eq. (15)}$$

L'élargissement naturel est souvent très petit par rapport aux autres causes d'élargissement (cette largeur naturelle dans l'infrarouge est de l'ordre du Hz pour un composé carboné).

➤ l'élargissement Doppler

Pour des pressions inférieures à 10 Torr, le profil et la largeur à mi-hauteur de la raie d'absorption sont définis essentiellement par l'élargissement Doppler résultant de l'agitation thermique des particules. En effet, la fréquence à laquelle se produisent les transitions d'un état d'énergie à un autre dépend de la vitesse de la particule par rapport au détecteur. L'élargissement est hétérogène puisque les particules ne se déplacent pas toutes de la même façon. Il conduit à un profil gaussien.

La largeur Doppler (FWHM) est proportionnelle à la fréquence de la transition ν_0 considérée [96] :

$$\Delta\nu_D = \nu_0 \sqrt{\frac{2.k.T.N_A.\ln 2}{M.c^2}} = 3,58.10^{-7}.\nu_0.\sqrt{\frac{T}{M}} \quad \text{Eq. (16)}$$

Où :

M : est la masse molaire de la molécule $M = m.N_A$,

N_A : le nombre d'Avogadro ($6,022.10^{23} \text{ molécule/mole}$)

T : la température.

L'intensité lumineuse de la raie est distribuée suivant une gaussienne.

$$G(\nu) = \frac{A}{\gamma_0} \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma_0} \right)^2 \right] \quad \text{Eq. (17)}$$

Où :

ν : la fréquence en nombres d'ondes,

ν_0 : le centre de pic,

γ_0 : la largeur Doppler à mi-hauteur (FWHM),

A : l'aire sous le pic.

➤ l'élargissement dû à la pression

Pour des pressions supérieures à 100 Torr, le profil et la largeur de raie sont essentiellement induits par l'élargissement lié aux collisions entre les molécules en phase gazeuse : il y a alors un échange d'énergie qui conduit à étaler les niveaux d'énergie des molécules. Cet élargissement est homogène et produit habituellement un profil lorentzien.

En fonction de l'importance de ces phénomènes, le profil de la raie peut donc être considéré gaussien, lorentzien, ou une combinaison de ces deux formes. Les deux profils, Doppler et Lorentz, se combinent pour donner un profil complexe appelé profil de Voigt, avec une prépondérance du profil Doppler au centre de la raie, et une prépondérance du profil Lorentz sur les bords.

D'après la littérature [94- 97], dans le cas de la spectroscopie Raman, on peut considérer les raies lorentziennes, tandis-que dans le cas de la spectroscopie infrarouge, les raies du spectre peuvent être considérés comme gaussiennes.

III-3-2 Opérations sur le spectre IR

Une fois que le spectre infrarouge a été enregistré, la prochaine étape de cette technique expérimentale est l'interprétation.

Pour interpréter correctement les spectres infrarouges, dans cette étude, quelques manipulations sont à prendre en considération avant d'exploiter l'information recueillie de chaque spectre infrarouge.

Pour chaque spectre, avant tout traitement mathématique, une correction de la ligne de base et un lissage sont nécessaires (annexe 1).

La résolution d'un spectre d'absorption complexe en bandes d'absorption individuelles peut être nécessaire si des informations sur la position, la hauteur ou la largeur des bandes individuelles sont nécessaires.

III-3.2.1 Déconvolution du spectre et Ajustement de courbe

L'analyse spectrale d'un matériau aboutit fréquemment à un spectre mal résolu en raison de l'existence de pics qui se chevauchent et/ou cachés (comme dans la [figure 23](#)).

La déconvolution est un processus de résolution d'un signal dans ses éléments constitutifs. Ce processus de résolution, permet de décomposer un ensemble de pics qui chevauchent en leurs composantes sous-jacentes séparées.

Il existe plusieurs méthodes de déconvolution, suivant l'application (image ou signal). La plus adaptée et utilisée en spectroscopie moyen IR, est la déconvolution par ajustement de courbe [\[98- 102\]](#). La procédure de déconvolution par ajustement de courbe, par la méthode des moindres carrés, est généralement répétée itérativement pour de meilleurs résultats.

Le meilleur ajustement déterminé par la méthode des moindres carrés, pour une large bande du spectre, est tel-que ([annexe 2](#)) :

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

$$RSS = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad \text{Eq. (18)}$$

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

$$R = \sqrt{1 - \frac{RSS}{TSS}} \quad \text{Eq. (19)}$$

Où :

TSS est la somme totale des carrées, et RSS est la somme résiduelle des carrés.

$$TSS = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad \text{Eq. (20)}$$

L'analyse par ajustement de courbe de cette bande a été réalisée grâce à l'analyseur de pic PA du logiciel OriginPro (version 8.6) utilisant la méthode de la deuxième dérivée (pic cachés). L'ajustement de bande a été fait en choisissant la fonction gaussienne.

Le profil du pic individuel est décrit par une fonction de distribution gaussienne, qui contient trois paramètres indiquant la hauteur, la largeur et la position du pic, est exprimée comme suit:

$$g_{\alpha,\sigma}(v) = A_{\alpha} \exp\left(-\frac{(v-v_{\alpha})^2}{2\sigma^2}\right) \quad \text{Eq. (21)}$$

Où :

α : la position du pic

σ : la déviation standard (largeur) du pic

A_{α} : la hauteur du pic.

La courbe ajustée s'écrit alors :

$$f(v) = \int_a^b g_{\alpha,\sigma}(v) d\alpha = \int_a^b A_{\alpha} \exp\left(-\frac{(v-v_{\alpha})^2}{2\sigma_{\alpha}^2}\right) d\mu \quad \text{Eq. (22)}$$

Dans le calcul pratique, étant donné que le signal spectroscopique à analyser est le résultat des données d'échantillonnage discret, la forme discrète de l'équation (9) est utilisée:

$$g_{i,\sigma_i}(j) = A_i \exp(-(j-i)^2/2\sigma_i^2) \quad \text{Eq. (23)}$$

La courbe ajustée peut être exprimée comme suit:

$$f(j) = \sum_{i=1}^N g_{i,\sigma_i}(j) = \sum_{i=1}^N A_i \exp(-(j-i)^2/2\sigma_i^2) \quad \text{Eq. (24)}$$

La [figure 25](#) illustre la déconvolution d'une bande large, par ajustement de courbe.

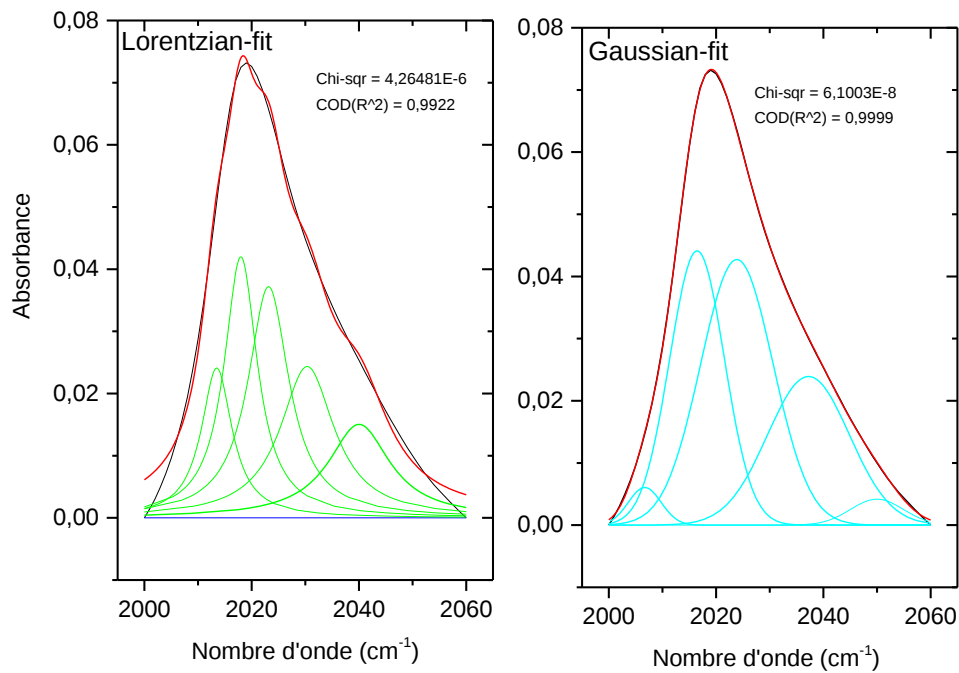


Figure 25 : Déconvolution par ajustement de courbe

Delà, tout signal peut être décomposé en une somme de différents groupes de pics lorentziens ou gaussiens. Dans la [figure 25](#), on remarque que l'ajustement se fait avec le même nombre de pics, pour les deux profils, mais à des positions différentes et que le meilleur ajustement a été atteint avec des pics gaussiens (profil gaussien) en comparaison avec les pics lorentziens (profil lorentzien).

L'ajustement de courbe est mathématiquement non-unique ([figure 26](#)). Pour une même bande IR, possédant la même courbe de la deuxième dérivée, deux groupes de sous pics sont mathématiquement acceptables avec une faible marge d'erreur.

Dans notre étude, la décomposition d'une bande nécessite des pics sous-jacents à des positions (nombres d'ondes) connues et caractéristiques des fonctions probablement existantes.

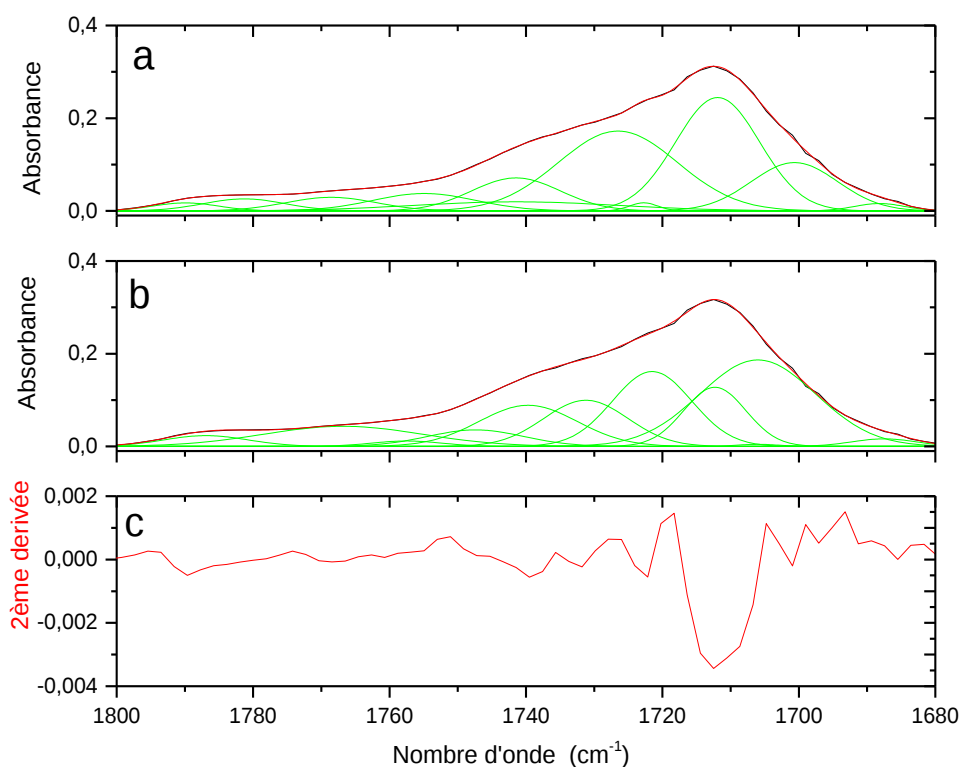


Figure 26 : Déconvolution par ajustement de courbe : (a) 1^{er} ajustement $R^2 = 0.9994$ et $\chi^2 = 5.34 \cdot 10^{-6}$, (b) 2^{ème} ajustement $R^2 = 0.9993$ et $\chi^2 = 6.25 \cdot 10^{-6}$, (c) deuxième dérivée de la bande du spectre IR de l'échantillon PEBD considéré.

Pour confirmer la validité de cet ajustement, on fait appel à la spectroscopie dérivative (au-delà de la deuxième dérivée). Dans une bande assez étroite, 2 maxima ou plus ne peuvent être séparés, la quatrième dérivée permet de les localiser et de les séparer.

La différenciation révèle les détails du changement de pente et le taux de changement dans le spectre expérimental. Elle dévoile la présence de pics cachés et/ou chevauchés. Les dérivées du spectre peuvent être obtenues par la différenciation numérique des données.

III-3.2.2 Spectroscopie Dérivative

La déconvolution du spectre IR par ajustement de haute qualité est une condition nécessaire, mais non suffisante pour une interprétation correcte. On peut atteindre de faibles valeurs de RSS, mais la courbe d'ajustement se révèle avoir une mauvaise correspondance avec le spectre original en ce qui concerne le nombre de pics et les paramètres du pic (position, hauteur, largeur...).

Un moyen supplémentaire pour vérifier l'ajustement est de comparer les courbes de la deuxième dérivée et de la quatrième dérivée du spectre expérimental et ceux des pics sous-jacents de la courbe ajustée. Ils doivent correspondre aussi près que possible [83, 98, 103, 106].

Cependant, la dérivée du second ordre et d'ordre supérieurs sont potentiellement plus utiles dans la détection et l'identification des pics cachés et chevauchés, [105].

Le calcul de la dérivée successive consiste en une simple interpolation entre les nombres d'onde adjacents. Une fenêtre de $\pm n$ points est sélectionnée; ce polynôme est ajusté en utilisant la méthode des moindres carrés (méthode Savitsky Golay) (Annexe 3).

Dans la figure 27, sont représentés respectivement, la déconvolution par ajustement de courbe (profil gaussien) d'une bande du spectre IR d'un PEBD figure 27 (a), la deuxième dérivée de cette bande figure 27(b) et la quatrième dérivée de la même bande figure 27(c).

On remarque que la quatrième dérivée a permis de séparer deux pics très rapprochés (deux pics positifs bien distincts), entre 1720 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} , qui n'apparaissent ni dans l'ajustement de courbe (une large gaussienne) ni dans la deuxième dérivée (un seul lobe négatif).

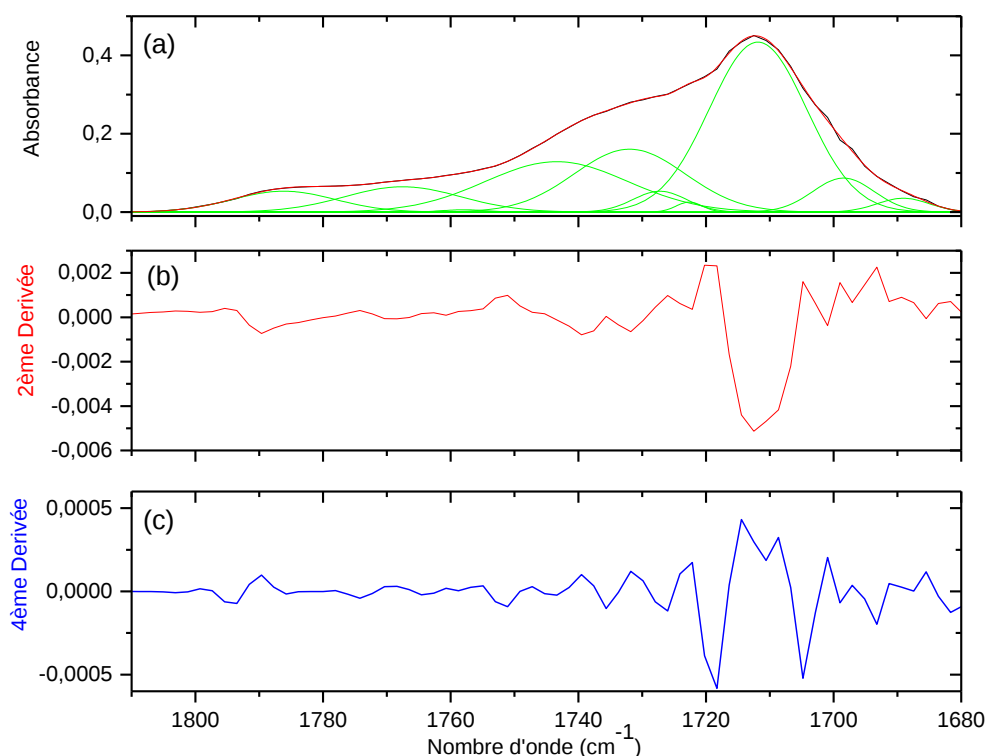


Figure 27 : Déconvolution par ajustement de courbe et spectroscopie dérivative :

- (a) ajustement de courbe d'une bande IR de l'échantillon PEBD considéré,
- (b) la deuxième dérivée de la bande du spectre IR et (c) la quatrième dérivée de la bande du spectre IR.

III-3.3 Analyse quantitative d'un spectre IR

Dans le polymère, les liaisons chimiques des différents groupes fonctionnels absorbent les photons UV à fréquences différentes. Elles peuvent être détectées par l'absorption d'IR à une fréquence particulière. Les groupes carbonyle ($C = O$) sont formés après une scission de chaîne suivie d'une oxydation, ce qui est un indicateur de la photo-oxydation [107]. La FTIR peut être utilisé pour identifier ces groupes carbonyles tels que, les cétones, les acides carboxyliques et aldéhydes [43]. Basé sur la FTIR, de nombreuses études ont été rapportées sur le polyéthylène après exposition aux intempéries; en surveillant la formation des groupes carbonyles (1712 cm^{-1}) et des groupes vinyles (908 cm^{-1}) [24, 43,108-110].

La quatrième dérivée améliore la résolution et permet la séparation des signaux qui sont très proches les uns des autres, qui n'ont pas été séparés par la dérivée seconde.

La spectroscopie dérivative est une technique utile, fiable et rapide pour améliorer la résolution et le contraste pour les différents pics d'un spectre IR [83, 103, 104, 111,112].

L'enveloppe d'une bande comprend plusieurs composantes (espèces), donc:

$$A = \sum_{i=1}^N \left(A_{0i} \exp \left(-\frac{(\nu-\nu_{0i})^2}{2\sigma_i^2} \right) \right) \quad \text{Eq.(25)}$$

Où :

A_{0i} : Amplitude maximale de l'absorbance

ν_{0i} : Position relative à A_{0i} (nombre d'onde correspondant au maximum de l'absorbance)

σ_i^2 : Variance de la distribution (l'intervalle de confiance est de 95%)

FWHM : Largeur de bande, généralement, on utilise pleine largeur à mi-hauteur,

σ : écart-type, tels que:

$$FWHM = 2\sqrt{(2 \ln(2))} \sigma \approx 2.355 \sigma \quad \text{Eq.(26)}$$

Compte tenu de la loi de Beer-Lambert, l'absorbance totale s'écrit:

$$A = \sum_{i=1}^n (d \varepsilon_i C_i) \quad \text{Eq. (27)}$$

Où :

A: Densité optique ou absorbance

ε_i : Coefficient d'extinction (la capacité d'absorption de l'espèce i)

C_i : Concentration molaire de l'espèce i

d: Epaisseur du matériau

n : Nombre de composants sous-jacents

Les dérivées successives sont basées sur le spectre d'ordre zéro. Les résultats de dérivatisation de la fonction gaussienne sont détaillés en annexes ([annexe 3](#)).

Par conséquent, la dérivée seconde et la dérivée quatrième d'une gaussienne peuvent être exprimées comme suit:

$$\begin{cases} D^{II} = \frac{d^2 A}{dv^2} \\ D^{II} = -\frac{1}{\sigma^2} \left[1 - \frac{x^2}{\sigma^2} \right] A \end{cases} \quad \text{Eq.(28)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} D^{IV} = \frac{d^4 A}{dv^4} \\ D^{IV} = \frac{1}{\sigma^4} \left[3 - \frac{6x^2}{\sigma^2} + \frac{x^4}{\sigma^4} \right] A \end{array} \right. \quad \text{Eq.(29)}$$

Tel-que : $(\nu - \nu_0) = x$

Donc, pour un pic à $\nu = \nu_0$:

$$\left\{ \begin{array}{ll} D^{II} = -\frac{1}{\sigma^2}, & D^{II} \propto (-A), \text{ pic} < 0 \\ D^{IV} = \frac{3}{\sigma^4} A, & D^{IV} \propto (+A), \text{ pic} > 0 \end{array} \right. \quad \text{Eq.(30)}$$

Pour les spectres dans la région des carbonyles, on localise les divers composants (espèces) par des maxima positifs de la quatrième dérivée qui coïncident avec les minima de la dérivée seconde pour un nombre d'onde donné ϑ .

L'analyse quantitative des espèces identifiées par la combinaison des deux méthodes se fait par le calcul de la concentration de chaque espèce connaissant son coefficient d'extinction molaire.

Les concentrations des espèces sont calculées à partir de leur intensité intégrée d'absorbance (aire du pic) IA et leurs coefficients d'extinction molaires ε ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) [83].

$$C = \frac{IA}{\varepsilon l} \quad \text{Eq. (31)}$$

L'aire sous la bande d'absorption, proportionnelle à la quantité totale de substance absorbante, est moins affectée par la mono-chromaticité de la lumière que l'intensité à une longueur d'onde particulière. Des mesures plus précises ont tendance à utiliser les aires intégrées (aire sous la courbe) dans la bande d'absorption plutôt que des intensités au maxima des pics [92,96, 99].

L'intensité infrarouge intégrée, terme habituellement utilisé pour désigner qualitativement la quantité du rayonnement infrarouge absorbée à un nombre d'onde particulier par le système à étudier, est la zone située sous une bande d'absorption où, à la différence de la transmittance, est linéairement proportionnelle à la quantité d'absorbants [113].

RESULTATS
ET
DISCUSSIONS

I -INTRODUCTION

Les conditions d'exposition des films de polyéthylène, dans nos régions, conduisent à un processus de vieillissement rapide. Au-delà de huit mois, Les films cassent et deviennent trop fragiles [73]. Ce processus consiste en des modifications importantes de la structure moléculaire. Une observation rapide des spectres IR des deux différents types de films de PE exposés au vieillissement climatique révèle que certaines régions spécifiques du spectre sont affectées.

Les bandes d'absorption des groupes fonctionnels, qui sont les plus représentatives de l'évolution moléculaire, apparaissent dans les régions des insaturations [$800-1100\text{ cm}^{-1}$], des groupements carbonyles [$1680-1820\text{ cm}^{-1}$] et des groupements hydroxyles [$3300-3600\text{ cm}^{-1}$].

La bande d'absorption IR dans la région des carbonyles, centrée aux alentours de 1712 cm^{-1} est une bande très large qui laisse supposer la présence de plusieurs pics. L'analyse mathématique du spectre par déconvolution permet de mettre en évidence ces différents pics sous-jacents.

Dans notre étude, l'analyse complète des spectres IR des échantillons vieillis a été effectuée par l'ajustement de courbe et par la spectroscopie dérivative. En outre, ce traitement a permis de quantifier, en particulier, les différentes espèces carbonyles et de suivre leurs évolutions au cours du vieillissement pour les deux nuances de films.

II -FILMS NON VIEILLIS

Dans la [figure 28](#), nous avons représenté les spectres infrarouges en mode transmittance des films non vieillis pour les deux nuances ; B24/2 et 2100T. Nous avons reporté les principaux pics pour ces deux nuances de PE. On remarque que les mêmes pics figurent sur les deux spectres infrarouges et avec presque les mêmes intensités ([fig.28a](#) et [fig.28b](#)).

Nous avons reporté dans le [tableau 6](#) les différents groupes chimiques avec leur position dans le spectre IR pour le PE non vieilli tel que reporté dans la littérature. L'absence de la bande d'absorption des carbonyles ($\text{C}=\text{O}$) à $1820-1680\text{ cm}^{-1}$ est une indication de l'absence de tout photo-vieillissement (produits d'oxydation).

Les pics les plus intenses sont :

- le méthylène CH symétrique et asymétrique près de 2920 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} ,
- la vibration de flexion CH près de 1474 et 1464 cm^{-1} .
- la vibration de balancement CH près de 720 cm^{-1} .

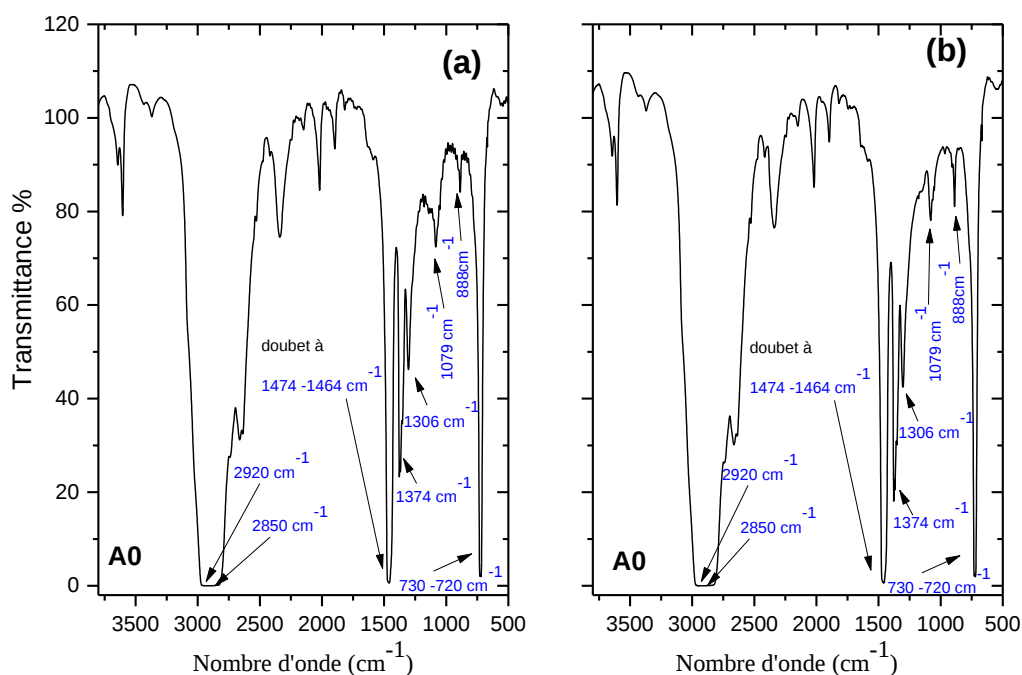


Figure 28 : Spectres IR en transmittance du PEBD non vieilli: a) B24 /2 et b) 2100T

Tableau 6 : Principales bandes du spectre IR du PE non vieilli [78, 114, 115].

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

III - FILMS VIEILLIS

Dans la [figure 29](#), nous avons représenté les spectres infrarouges des différents films vieillis, en mode transmittance, pour les deux nuances de films PEBD; B24/2 et 2100T.

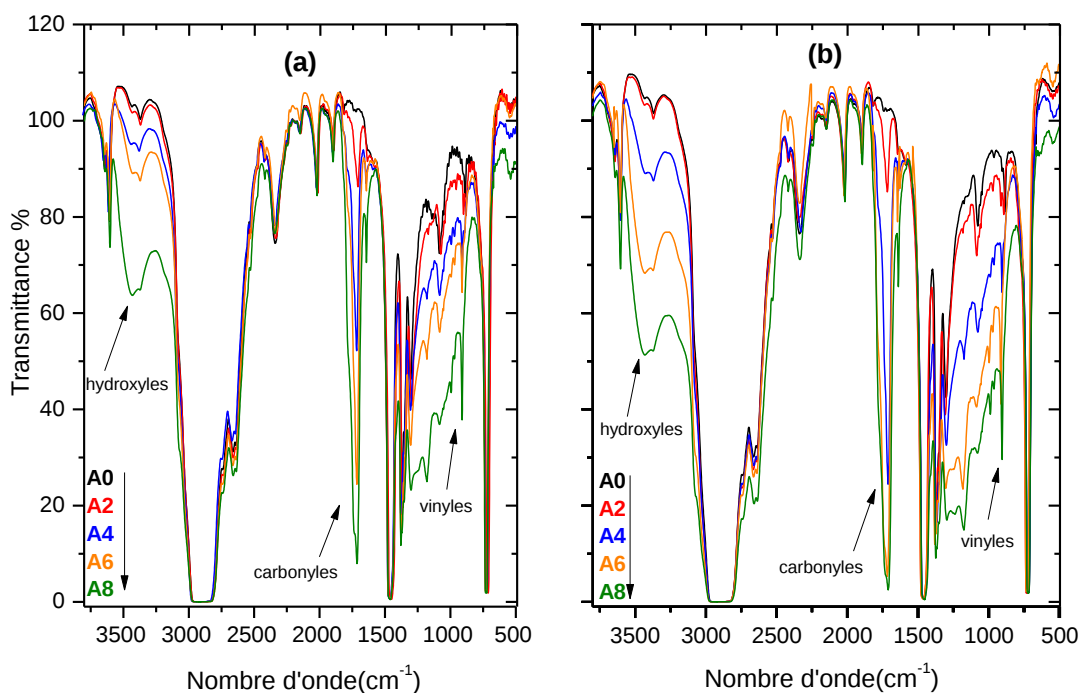


Figure 29 : Spectres IR en transmittance du PEBD pour différents temps de vieillissement (0, 2, 4, 6 et 8 mois): a) B24/2 et b) 2100T

Les deux nuances de films semblent évoluer de la même manière ([figure 29](#)). Nous observons, comme indiqué sur la figure 29 l'évolution visible du spectre IR pour les différentes régions suscitées :

- Les vinyles.
- Les carbonyles.
- Les hydroxyles.

Les mêmes spectres en mode absorption, sont représentés dans la [figure 30](#). Les bandes d'absorption des groupes fonctionnels les plus représentatives de l'évolution moléculaire au cours du vieillissement, pour les deux nuances de films ; B24/2 et 2100T, apparaissent clairement :

- De 800 cm^{-1} à 1100 cm^{-1} pour les fonctions insaturées.
- De 1680 cm^{-1} à 1800 cm^{-1} pour les groupements carbonyles en rapport avec les réactions d'oxydation.
- De 3300 cm^{-1} à 3700 cm^{-1} pour les groupements OH avec une progression plus visible pour le 2100T.

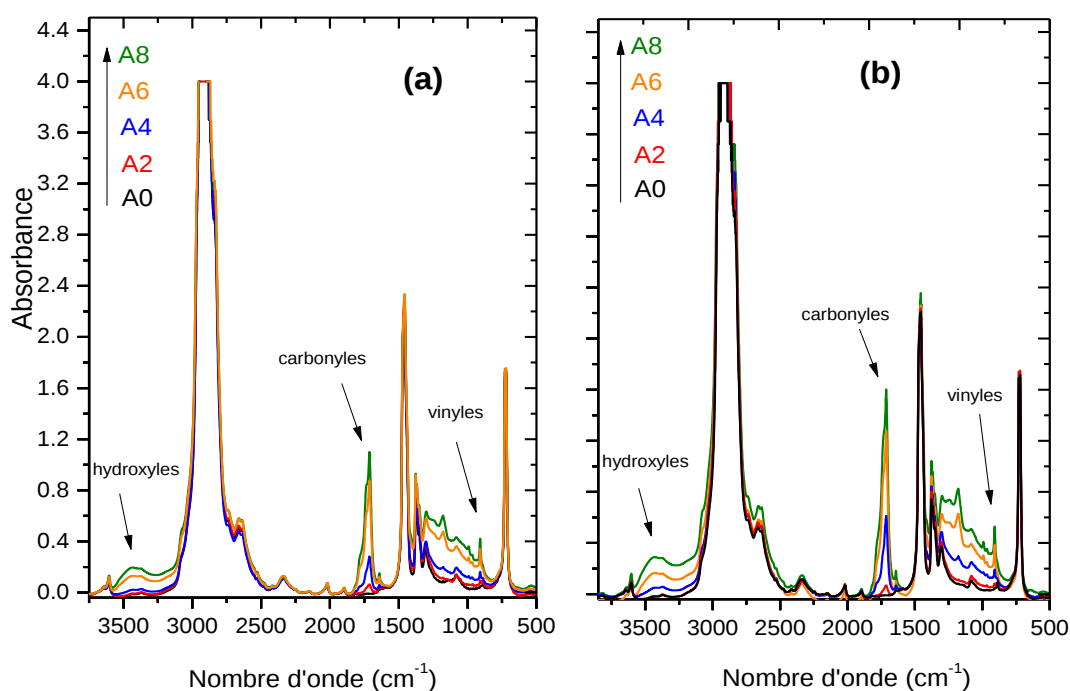


Figure 30 : Spectres IR en Absorbance du PEBD pour différents temps de vieillissement (0, 2, 4, 6 et 8 mois): a) B24 /2 et b) 2100T

On peut remarquer que certaines parties du spectre IR, ne change pas durant le vieillissement et donc ne sont pas affectées par les radiations UV et la présence d'oxygène. Dans ces zones ([figure 30](#)), le spectre du film non vieilli est presque confondu avec les spectres des différents films vieillis durant huit mois, ceci pour les deux nuances de films.

La [figure 31](#) illustre les différentes zones affectées par la photo-oxydation, en comparant les films au début du protocole de vieillissement (non vieillis) et les films à la fin du protocole de vieillissement (vieillis pendant 8 mois), pour les deux nuances; B24/2 et 2100T, mettant en évidence les modifications du spectre infrarouge observées au cours du vieillissement.

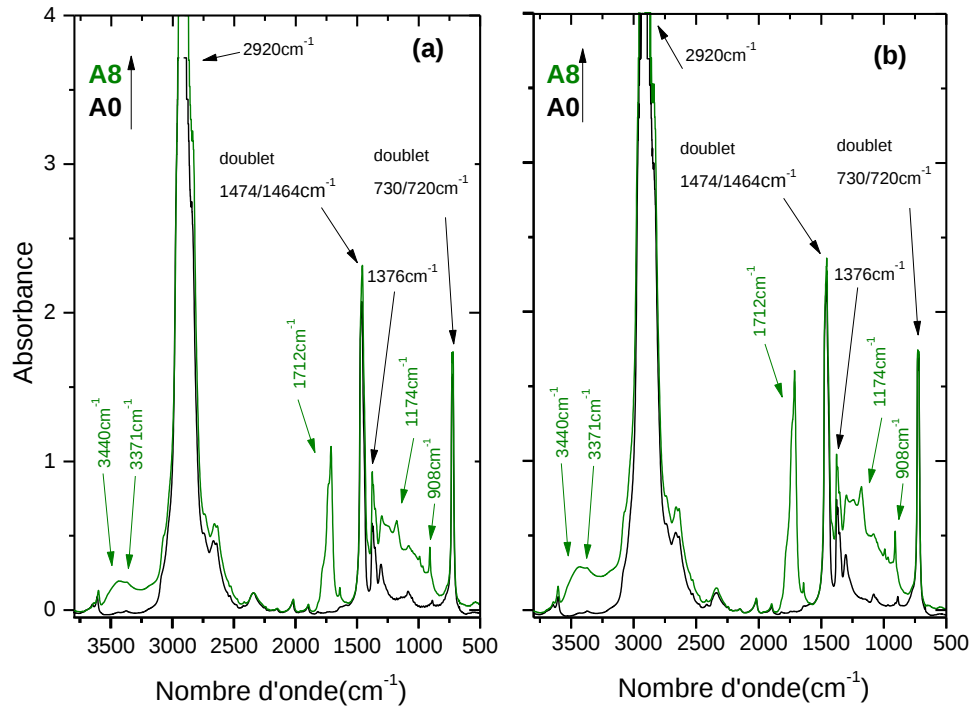


Figure 31 : Spectres IR du PE non vieilli et celui vieilli pendant huit mois: a) B24/2 et b) 2100T.

Les modifications du spectre infrarouge observées, au cours du vieillissement, entre A0 et A8, sont:

- La disparition de la bande des vinylidènes aux alentours de 888 cm^{-1} .
- La formation d'une bande plus étroite centrée à 908 cm^{-1} , correspondant aux fonctions vinyliques.
- La formation d'un massif entre 1000 et 1400 cm^{-1} , correspondant aux liaisons C-O-C et évolution du pic à 1174 cm^{-1} attribué à la vibration CH_2 dans la phase cristalline [73].
- La formation d'une bande plus étroite centrée à 1712 cm^{-1} , correspondant aux fonctions carbonyles.
- L'augmentation d'une large bande située à 3371 cm^{-1} , correspondant aux fonctions hydroxyle.
- L'apparition de deux bandes situées vers 3440 cm^{-1} et 3410 cm^{-1} , correspondant respectivement aux hydro-peroxydes libres et associés.

Deux bandes, dans le spectre IR, nous intéressent plus particulièrement, les vinyliques situés à 908 cm^{-1} et les carbonyles dans la bande $1820\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$.

La bande d'absorption des carbonyles (1820 cm^{-1} – 1680 cm^{-1}) est certainement celle qui progresse le plus parmi les autres [15, 22, 51, 52, 54, 55, 58,60, 116]. D'un point de vue spectroscopique, ceci conduit à la croissance d'une large bande d'absorption dans la région des carbonyles.

Cette dernière est en même temps, très complexe à cause du nombre de produits d'oxydation la constituant en raison de la concentration croissante des différentes espèces.

Une identification précise de toutes les espèces carbonyles, en inspectant seulement les bandes des carbonyles au cours du vieillissement, reste très difficile, car la plupart du temps leurs signaux correspondants se chevauchent.

Dans cette étude, le pic à 2020 cm^{-1} a été choisi comme une référence interne [46, 76, 83, 117]. C'est un pic isolé des autres et il n'est pas altéré par l'exposition aux UV, comme le montre la (Figure 32).

L'indice des hydroxyles (I-Hydro) centrée vers 3400 cm^{-1} , des vinyles (I-vinyle) centrée à 908 cm^{-1} et l'indice d'oxydation (OI) des carbonyles à partir de 1800 cm^{-1} jusqu'à 1680 cm^{-1} , sont respectivement définis comme le rapport de l'aire (IA) de l'ensemble la bande divisée par l'intensité de l'aire de la bande centrée à 2020 cm^{-1} .

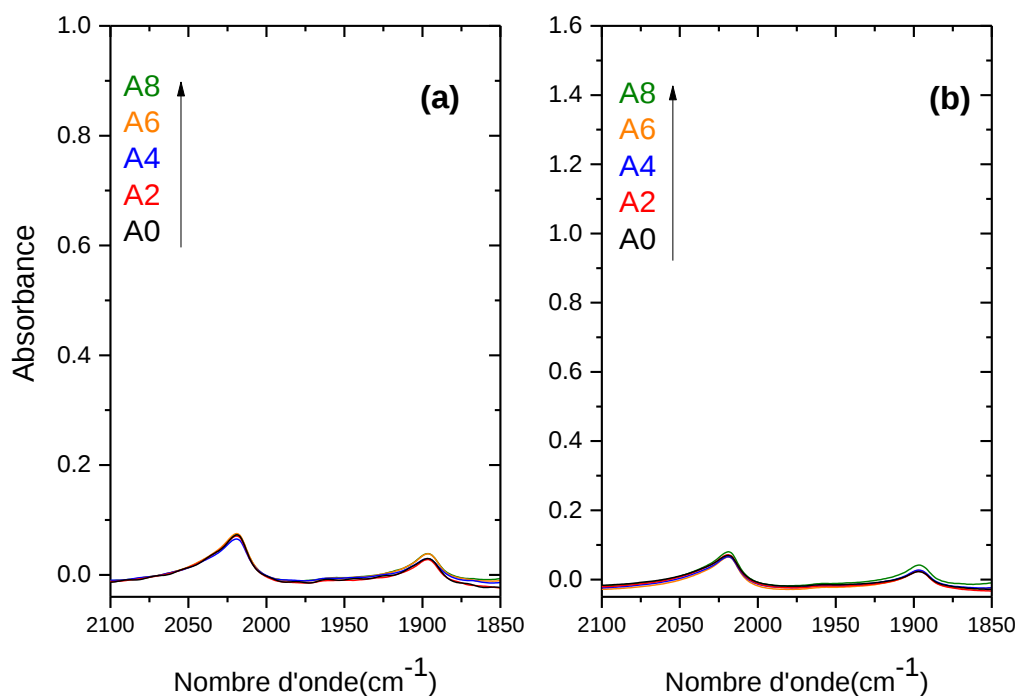


Figure 32: Spectres IR en Absorbance du PEBD pour différents temps de vieillissement (0, 2, 4, 6 et 8 mois) pour la référence interne: a) B24 /2 et b) LDPE 2100T

On remarque que l'intensité de l'absorbance du pic 2020 cm^{-1} (attribuée aux groupes méthylène ($-\text{CH}_2-$)), n'a pas changé durant les 8 mois d'exposition pour les deux types de PE.

La concentration, des différents groupements fonctionnels, est reliée à l'absorbance des bandes spectrales (pour chaque espèce) par la loi de Beer-Lambert (Eq. (12) Chapitre II, § III.2).

La concentration C (mole.l^{-1}) d'une espèce absorbante est reliée à l'intensité absorbée par celle-ci suivant les équations Eq.(27) et Eq.(31) (Chapitre II, § III.3).

Le [tableau 7](#) regroupe les coefficients d'extinction molaire des principales espèces chimiques apparaissant au cours du photo-vieillissement [78-118].

Tableau 7 : Récapitulatif du nombre d'onde et du coefficient d'extinction molaire des espèces chimiques principales en liaison avec la photo-oxydation.

Espèce chimique	Nombre d'onde (cm^{-1})	Coefficient d'extinction molaire ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
hydroxyles	3435	70
esters	1739	450
aldéhydes	1733	155
cétones	1718-1725	300
acides carboxyliques	1700-1712	680
trans-vinylènes	965	100
vinyles	908	122
vinylidènes	888	158

IV -ANALYSE DES SPECTRES INFRAROUGES

Nous avons suivi le vieillissement des films PEBD, pour les deux nuances B24/2 et LDPE 2100T, selon deux approches :

- Approche classique : Elle consiste à suivre l'évolution totale des hydroxyles (-OH), des insaturations (C=C) et des produits carbonyles (C=O) à partir des absorbances des différentes zones IR : aux alentours de 3400 cm^{-1} , de 908 cm^{-1} et de 1714 cm^{-1} respectivement. Dans cette approche, on s'intéresse aux principaux épaulements visibles sur le spectre de chaque échantillon, pour les deux nuances de films. C'est une analyse globale de chaque spectre, en utilisant la densité optique des différents groupements.
- Approche mathématique (rigoureuse et précise): Elle consiste à mettre en œuvre la combinaison des deux techniques mathématiques (la déconvolution par ajustement de courbe et la spectroscopie dérivative) pour déterminer les concentrations des différents produits, progressant durant le vieillissement, et plus précisément les produits de la photo-oxydation. Dans cette approche, on s'intéresse aux principaux espèces carbonyles.

APPROCHE CLASSIQUE

IV-1- Approche Classique

IV-1- 1- Les hydroxyles

Dans la zone d'absorption des hydroxyles, Il apparaît clairement que ces groupements OH progressent avec le temps d'exposition pour les deux protocoles. Cette progression est nettement visible après une exposition naturelle de quatre mois. Elle est plus accentuée pour le 2100T que pour le B24/2 (figure 33).

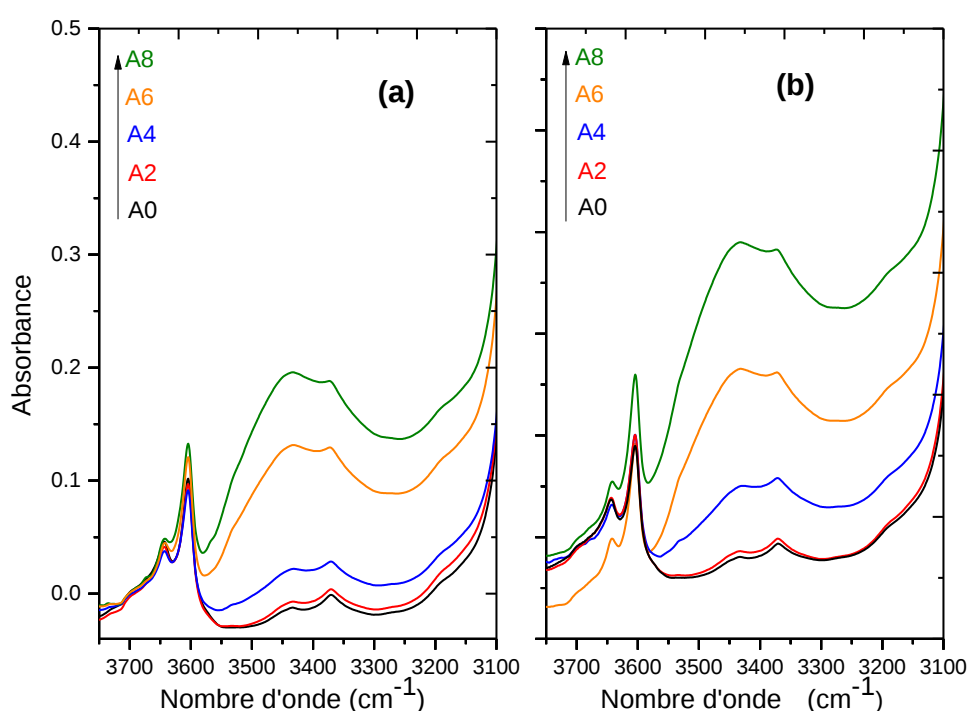


Figure 33: Spectres IR en absorbance du PEBD pour différents temps de vieillissement (0, 2, 4, 6 et 8 mois) pour la zone des hydroxyles: a) B24 /2 et b) 2100T

Dans le cas des produits hydroxyles (-OH), la variation de l'index I-Hydroxyle, qui permet une analyse globale, est représenté dans la figure 34.

$$I_{hydro} = \frac{IA_{3600-3200}}{IA_{2020}} \quad \text{Eq.(32)}$$

Plusieurs groupes hydroxyles contribuent à l'absorbance de cette bande : les hydroperoxydes (ROOH) libres et associés, les alcools, les acides, etc. L'analyse du lobe 3600-

3200 cm^{-1} nous permet de déterminer la concentration totale des espèces hydroxyles en utilisant la loi de Beer-Lambert (Eq.(31) Chapitre II).

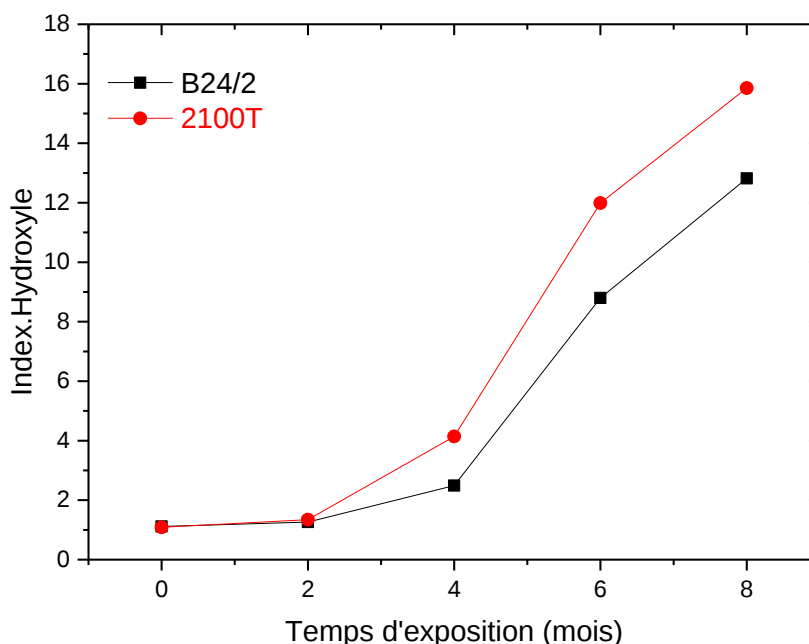


Figure 34 : Evolution de l'index des hydroxyles du PE pour différents temps de vieillissement (0, 2, 4, 6 et 8 mois)

On remarque que l'évolution des hydroxyles passe par différentes étapes. L'accumulation des hydroxyles est visible à partir du mois de Mai, pour les deux nuances. La vitesse d'accumulation augmente durant les mois de Juillet et d'Aout puis diminue puis diminue à partir du mois de Septembre.

IV-1- 2: Les insaturation : liaisons carbone-carbone insaturées

Une comparaison de la partie du spectre qui contient les vinyles et les vinylidènes, montre bien que ces insaturations sont plus développées pour le 2100T que pour le B24/2 (figure. 35).

Dans la figure.35, on remarque, au bout du deuxième mois d'exposition, pour les deux nuances de films, la disparition progressive du lobe des vinylidènes (888 cm^{-1}) et l'apparition du lobe des vinyles (908 cm^{-1}).

Deux lobes caractéristiques respectivement des trans-vinylènes à 965 cm^{-1} et d'un groupe éthylénique monosubstitué [119] à 996 cm^{-1} attribué aux vinyles [75], apparaissent

respectivement au bout du deuxième mois d'exposition, avec une faible intensité, et au quatrième mois du vieillissement.

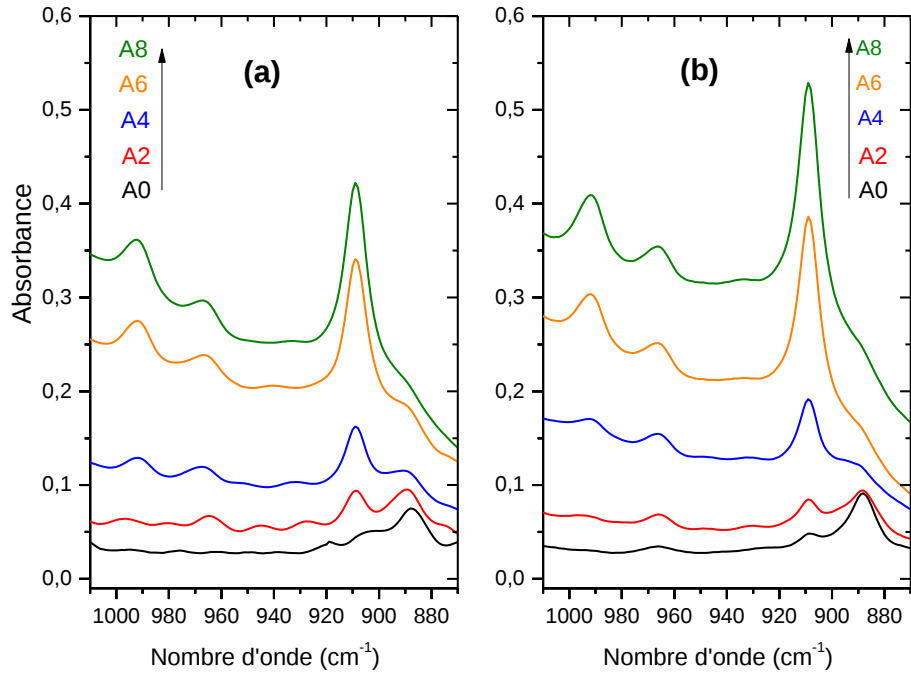


Figure 35: Spectres IR en absorbance du PE pour différents temps de vieillissement (0, 2, 4, 6 et 8 mois) pour la zone des insaturations : a) B24 /2 et b) 2100T

L'effet de la photo-oxydation, est évalué par l'indice des carbonyles et celui des vinyles. L'indice des vinyles est calculé par le rapport de la surface intégrée (IA) de la bande à 908 cm^{-1} et celle de la bande 2020 cm^{-1} :

$$I_{\text{vinyl}} = \frac{IA_{908}}{IA_{2020}} \quad \text{Eq.(33)}$$

De la même manière, on calcule l'index des vinylidènes pour une simple comparaison avec ceux des vinyles.

$$I_{\text{vinylidène}} = \frac{IA_{888}}{IA_{2020}} \quad \text{Eq.(34)}$$

La **Figure 36** indique la diminution de l'indice des vinylidènes et progression de l'indice des vinyles pour les deux nuances de PE en fonction du temps d'exposition. La progression de l'index des vinyles est un indice sur le photo-vieillissement du PE.

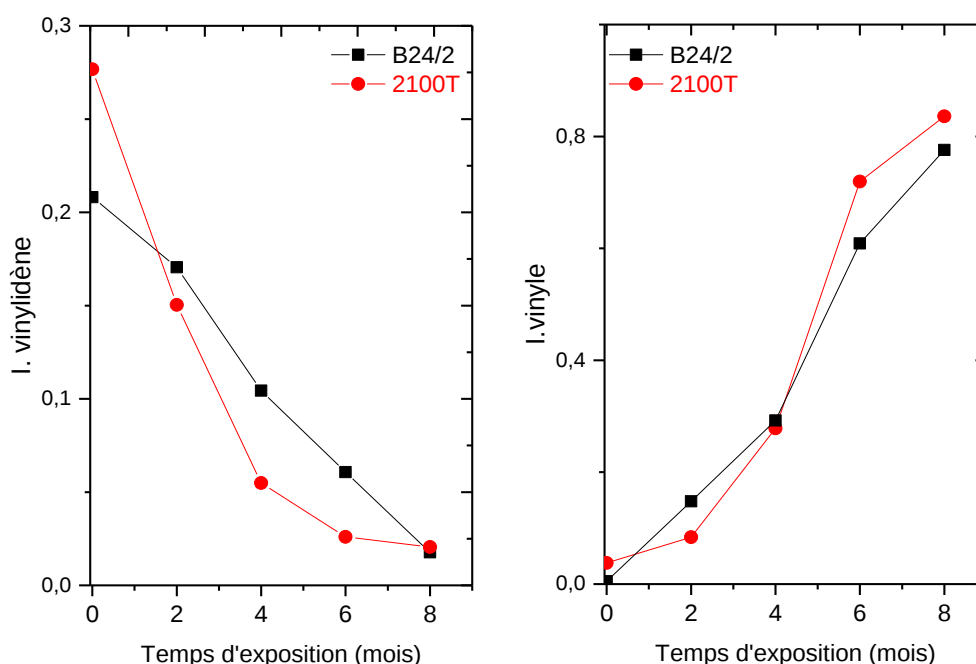


Figure 36: Evolution de l'index des vinylidènes et des vinylyles pour les deux types PE en fonction du temps de vieillissement.

Dans la [figure 36](#), on remarque la production des vinylyles et la consommation des vinylidènes au cours du vieillissement pour les deux nuances du PEBD. Néanmoins, les cinétiques des vinylyles diffèrent de celles des vinylidènes pour les deux nuances. Elles paraissent plus linéaires pour le B24/2.

Comme pour les hydroxyles, la cinétique de production des vinylyles augmente brusquement entre le quatrième et le sixième mois d'exposition (Juillet-Aout) puis elle diminue.

IV-1- 3 : Les carbonyles

Dans la zone d'absorption des carbonyles, il apparaît clairement que l'oxydation augmente progressivement avec le temps d'exposition. Les produits d'oxydation jouent un rôle important dans le processus du vieillissement du PEBD.

Une identification plus précise de toutes les espèces carbonyles reste très difficile, car la plupart du temps leurs signaux spectroscopiques correspondants se chevauchent. Seule la séparation de ces signaux permettrait une identification exhaustive de tous les composants [\[99, 100, 120, 121\]](#).

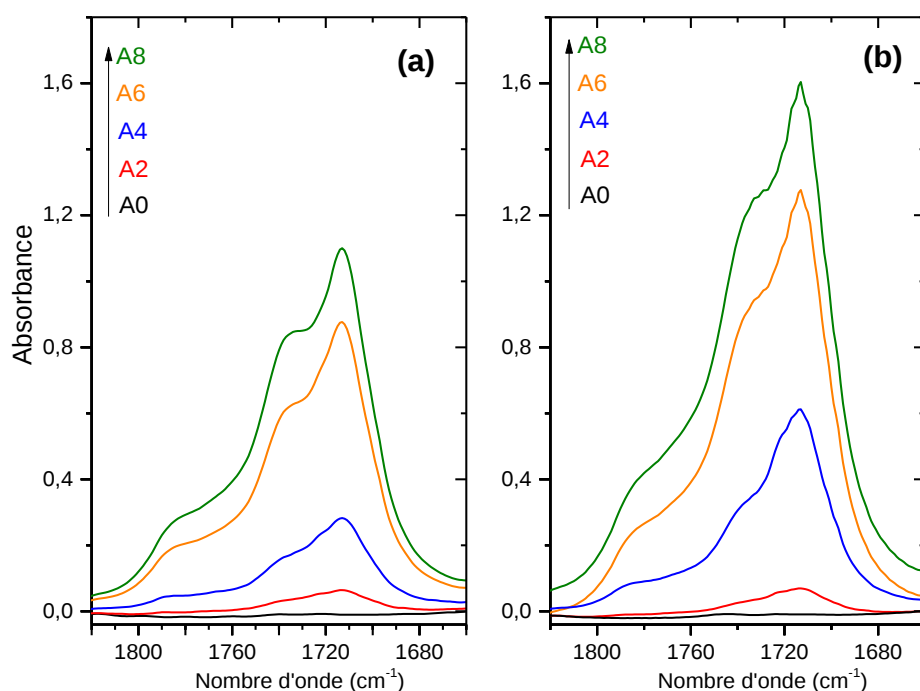


Figure 37 : Spectres IR en absorbance du PEBD pour différents temps de vieillissement (0, 2, 4, 6 et 8 mois) ; progression de la bande carbonyle : a) B24 /2 et b) 2100T

L'analyse des deux spectres (Figure 37) révèle que l'absorption des groupements carbonyles correspondant aux différents épaulements, augmente avec la durée du vieillissement. Cela confirme que la surface du film polyéthylène est un site favorable pour l'oxydation.

Cette absorption progresse de la même manière pour le B24/2 et le 2100T au cours des deux premiers mois d'exposition, puis elle double pour le 2100T relativement au B24/2 le quatrième mois. Le sixième et le huitième mois d'exposition, l'absorption des carbonyles a augmentée de presque 150% pour le 2100T par rapport à celle du B24/2.

Dans des travaux antérieurs, l'analyse classique des spectres IR de polyéthylène vieilli a généralement permis une identification grossière des espèces d'oxydation constituant la large bande d'absorption des carbonyles.

Les principaux épaulements visibles sur le massif des carbonyles (Figure 37), ont été attribués dans la littérature [24, 31, 58,60, 76, 80- 83, 122] aux :

- γ lactones à 1781 cm^{-1}
- ester et /ou aldéhydes à 1736 cm^{-1}
- cétones saturées à 1718 cm^{-1}
- acides saturés à 1712 cm^{-1}
- acides insaturés à 1696 cm^{-1}

La figure 38 montre la variation des indices d'oxydation, des carbonyles et des vinyles, en fonction du temps de vieillissement. Durant les deux premiers mois d'exposition, l'évolution des carbonyles est identique pour les deux nuances PEBD et celle des vinyles est plus rapide pour le B24/2 que pour le LDPE2100T.

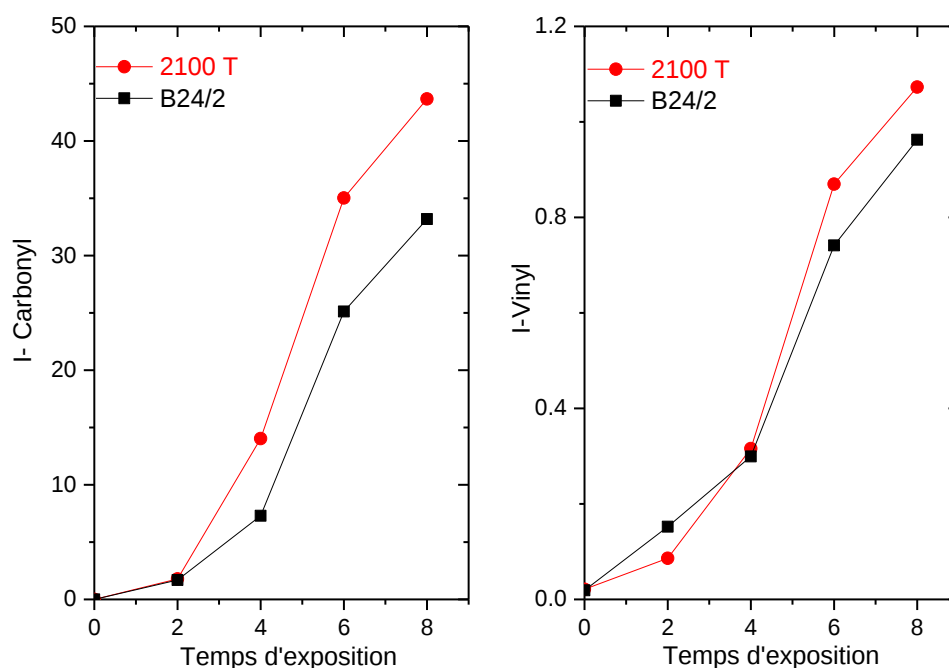


Figure 38: Variation de l'indice des carbonyles et de l'indice des vinyles, pour les deux types PE, en fonction du temps de vieillissement.

D'une façon générale, les deux indices changent de la même façon, pour le B24/2 et le 2100T, une augmentation linéaire initiale et une auto-accélération après quatre (4) mois à saturation presque complète à la fin du protocole de vieillissement.

Si ces deux indices sont tracés les uns en fonction des autres, c-à-dire I-carbonyle en fonction de I-vinyle, ils paraissent linéairement liés (Figure.39), avec des coefficients de corrélation de $R=0,9961$ pour le B24 / 2 et $R=0,9987$ pour le 2100 T. Cependant, cette manière de présentation de l'information ne fournit qu'une évaluation approximative de la relation entre les espèces carbonyles et les vinyliques.

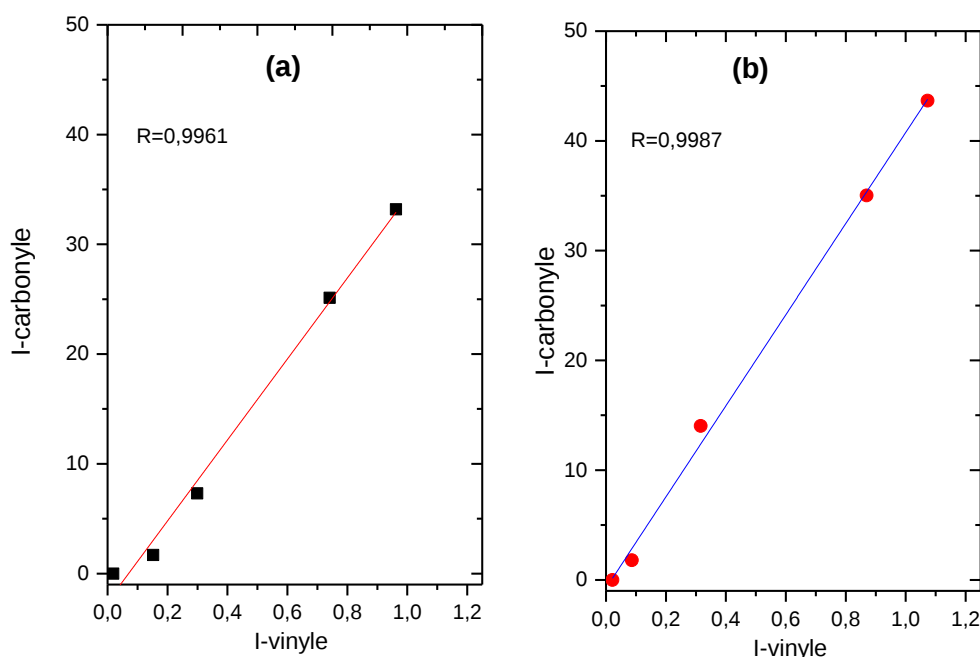


Figure 39 : Indice des carbonyles en fonction de l'indice des vinyliques :
a) B24/2 et b) 2100T

L'identification des différents produits d'oxydation constituant cette large bande d'absorption est d'un grand intérêt pour la compréhension du mécanisme de l'oxydation.

En fait, il apparaît sur le côté gauche des bandes d'absorption, de plus en plus, des épaulements indiquant la présence de différents types de produits carbonylés. Il aurait été plus facile d'attribuer pour chaque épaulement une espèce carbonyle correspondant au nombre d'onde où elle apparaît [34, 51, 83, 123].

Cependant, une approche différente de l'analyse, pour augmenter la résolution de cette zone IR, est la déconvolution de la bande des carbonyles des spectres IR pour tous les films vieillis.

APPROCHE MATHEMATIQUE

IV-2- Approche Mathématique

L'analyse par ajustement de courbe, des différentes bandes caractéristiques, en particulier celles liées à la photo-oxydation, a été réalisée, suivant la méthode de la deuxième dérivée, en utilisant le logiciel Origin.Pro (version 8.6).

La forme de raie gaussienne et la soustraction de la ligne de base ont été utilisées comme la stratégie de déconvolution.

Le profil de Gauss fournit le meilleur ajustement (annexe 2) et il est théoriquement vérifié par l'effet Doppler [124].

La qualité de l'ajustement analytique par la méthode des moindres carrés est commandée par le coefficient de détermination (R^2) et la somme des carrés des résidus χ^2 .

Pour les bandes d'absorption, du spectre IR, déconvoluées (pour tous les échantillons vieillis des deux nuances B24/2 et LDPE 2100T), on trouve :

- le coefficient de détermination $R^2 > 0,9999$,
- la somme résiduelle des carrés $\chi^2 < 10^{-5}$.

En combinant la déconvolution par ajustement de courbe à la spectroscopie dérivative, on procède à l'identification des pics cachés et des pics qui se chevauchent.

La seconde dérivée et la quatrième dérivée des spectres IR ont été obtenues en utilisant l'algorithme Savitzky-Golay (lissage à 9 points) [105].

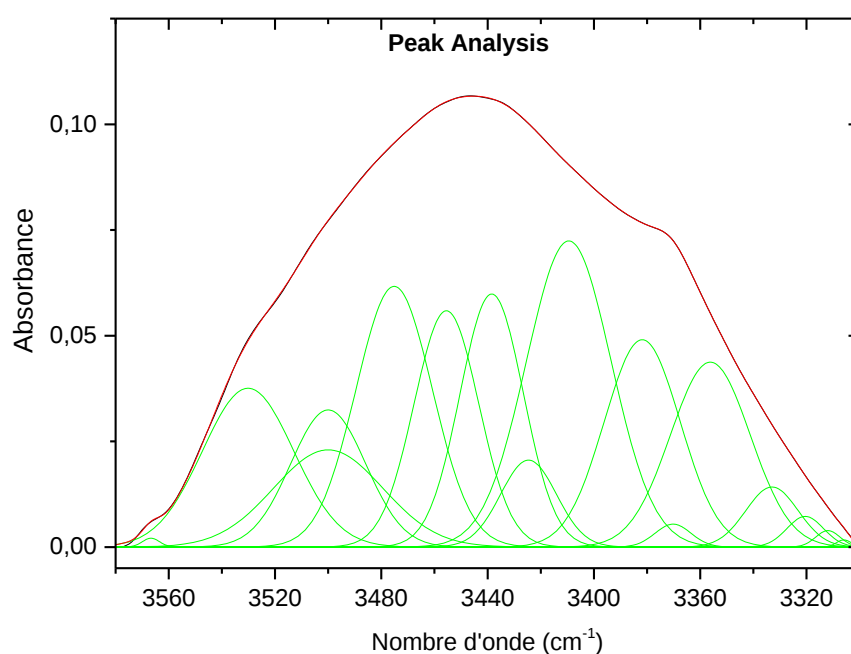
Une inspection visuelle, de la courbe ajustée, de la deuxième dérivée et de la quatrième dérivée est utilisée pour identifier l'existence et la position de tous les sous-absorbances des espèces chimiques, en particulier les produits d'oxydation [83, 84].

Les épaulements des spectres IR avec une correspondance du pic négatif de la seconde dérivée et le pic positif de la quatrième dérivée, sont choisis comme les absorbances des espèces accumulées au cours du vieillissement, en particulier pour les produits d'oxydation spécifiques.

IV-2- 1 : Les hydroxyles

Dans la zone des hydroxyles, on déconvolue la bande entre 3300 cm^{-1} et 3580 cm^{-1} . La [figure 40](#) représente le résultat de l'ajustement de courbe. La qualité de cette déconvolution est tel-que :

- $R^2 = 0.99997$
- $\chi^2 = 3.41 \cdot 10^{-8}$



[Figure 40](#) : La déconvolution de la zone des hydroxyles pour un échantillon PEBD vieilli.

On remarque que cette zone regroupe plusieurs espèces. Une analyse visuelle, de la deuxième dérivée et la quatrième dérivée, permet de localiser les différentes espèces hydroxyles ([figure 41](#)).

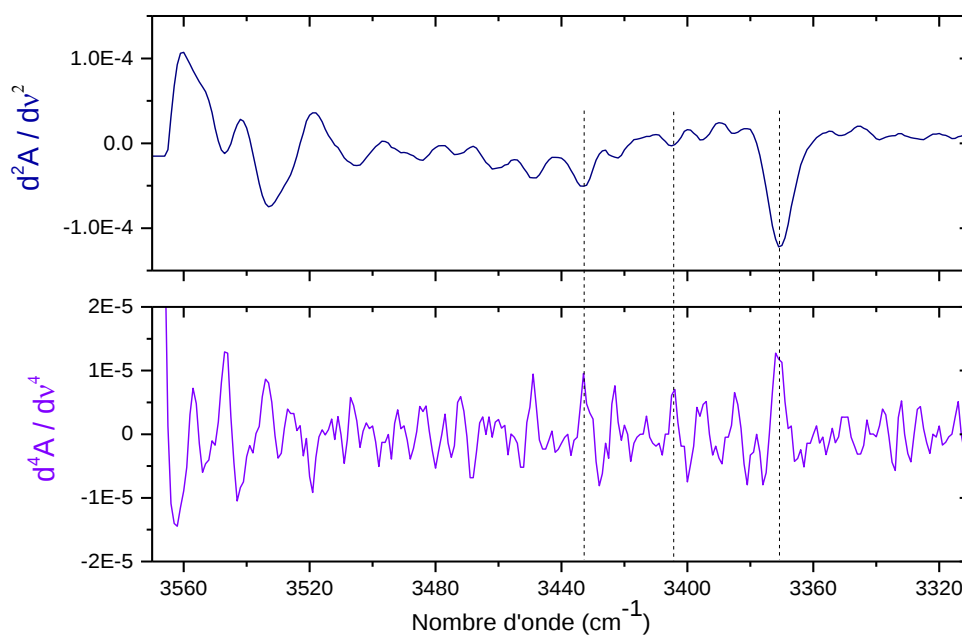


Figure 41 : La 2^{ème} et la 4^{ème} dérivée du spectre de la zone des hydroxyles pour l'échantillon PEBD vieilli de la figure 40.

La figure 42 représente l'évolution, durant l'exposition naturelle des films PEBD, de la concentration de quelques espèces hydroxyles entre 3365 cm⁻¹ et 3440 cm⁻¹:

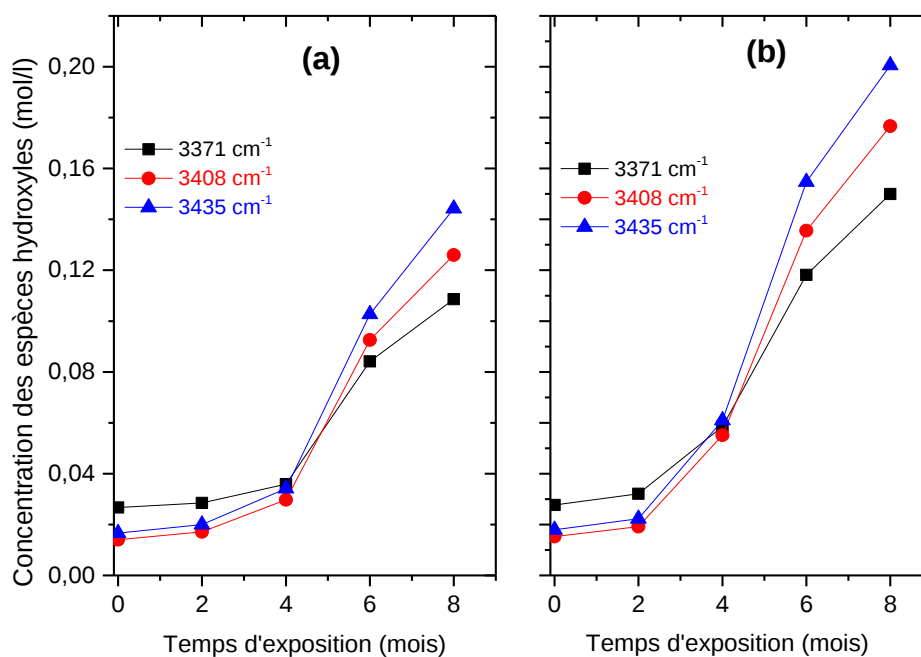


Figure 42 : Evolution de la concentration de quelques espèces hydroxyles au cours du vieillissement : a) B24/2 b) LDPE 2100T

Ceci, pour les deux nuances de films vieillis B24/2 et 2100T.

- 3371cm^{-1} (alcool/phénol),
- 3408 cm^{-1} (hydro-péroxyde lié),
- 3435 cm^{-1} (hydro-péroxyde libre),.

On remarque que l'évolution des espèces hydroxyles progresse de la même manière pour les deux nuances de polyéthylène basse densité. Au-delà du quatrième mois d'exposition, la priorité d'accumulation change.

Cette évolution progresse de la même manière pour le B24/2 et le 2100T au cours des deux premiers mois d'exposition, puis l'absorbance de ces espèces hydroxyles double pour le 2100T relativement au B24/2 le quatrième mois. Le sixième et le huitième mois d'exposition, les différentes absorbances ont augmentées de 140% à 150% pour le 2100T par rapport à celles du B24/2.

IV-2- 2 : Les insaturations

Pour cette zone, les pics sont distincts dans le spectre infrarouge (figure 35). Delà, la deuxième dérivée de cette partie du spectre est suffisante pour les localiser et suivre leurs évolutions de façon générale.

La deuxième dérivée du spectre IR, dans la marge $888\text{ cm}^{-1} - 920\text{ cm}^{-1}$ est représentée dans la figure 43. Elle est suffisante pour localiser les différents pics existants. On remarque bien l'évolution des vinyles et la consommation des vinylidènes, au cours du vieillissement, ceci pour les deux nuances de films PEBD.

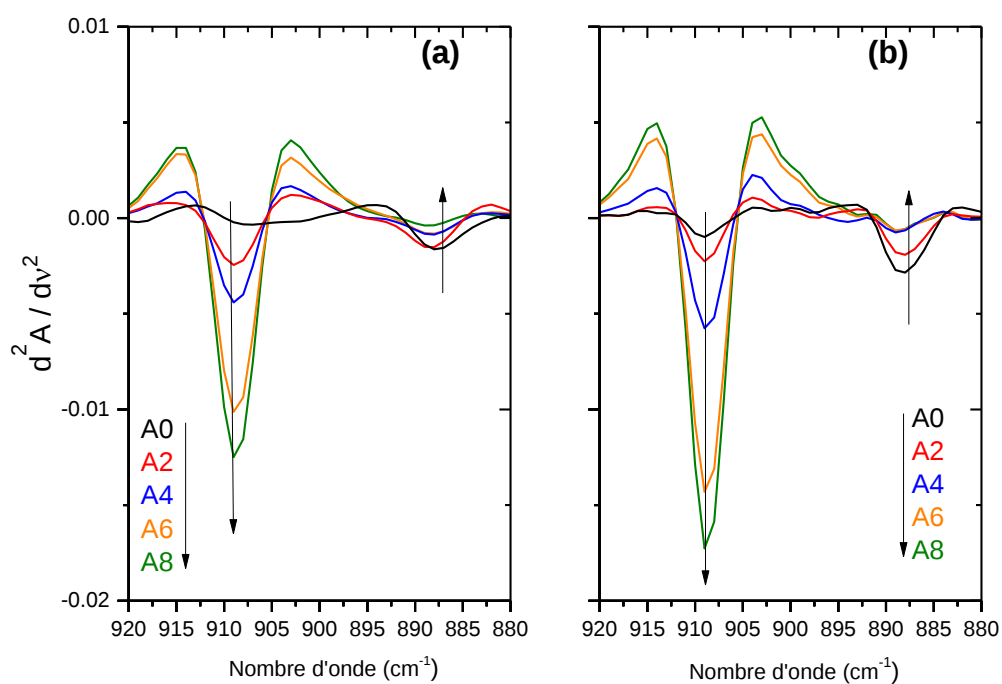


Figure 43 : La deuxième dérivée des spectres des films PEBD pour la zone des insaturations au cours du vieillissement : a) B24/2 b) LDPE 2100T

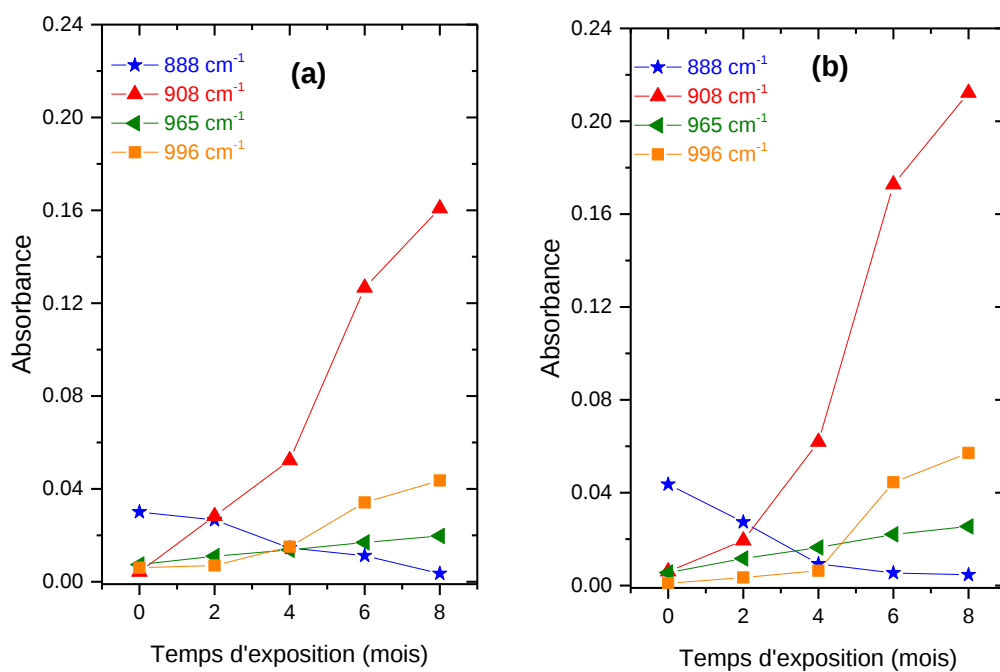


Figure 44 : Evolution de l'absorbance des insaturations pour différents temps de vieillissement (0, 2, 4, 6 et 8 mois) : a) B24 /2 et b) 2100T

La [Figure 44](#) regroupe l'évolution de l'absorbance des différentes espèces vinyliques, les vinylidènes à 888 cm^{-1} , les vinyles à 908 cm^{-1} , les trans-vinylènes à 965 cm^{-1} et les vinylènes à groupe éthyléniques monosubstitué à 996 cm^{-1} .

- Les vinyles à 996 cm^{-1} évoluent de la même manière durant les quatre mois d'exposition, puis on remarque un changement de priorité à partir du cinquième mois.
- L'évolution des trans-vinylènes à 965 cm^{-1} est linéaire pour les deux nuances de films, avec une cinétique légèrement différente. A partir du deuxième mois d'exposition, la cinétique de formation augmente de plus de 50% pour le LDPE 2100T relativement au B24/2.
- L'évolution des vinyles à 908 cm^{-1} progresse de la même manière pour les deux nuances, néanmoins elle est plus accentuée pour le LDPE 2100T relativement au B24/2.
- La cinétique de consommation des vinylidènes à 888 cm^{-1} est presque régulière durant les huit mois d'exposition pour le B24/2, alors qu'elle est nettement plus rapide durant les quatre premiers mois pour le LDPE 2100T puis au bout de huit mois la consommation atteint 90% des vinylidènes présents dans les échantillons non vieillis, ceci pour les deux nuances.

IV-2- 3 : Les carbonyles

La déconvolution par ajustement de courbe des spectres IR, pour la zone des carbonyles, relativement aux deux nuances : B24/2 et LDPE 2100T, est représentée, respectivement, dans les [figures 45 et 46](#) (échantillon A2) et les [figures 47 et 48](#) (échantillon A8).

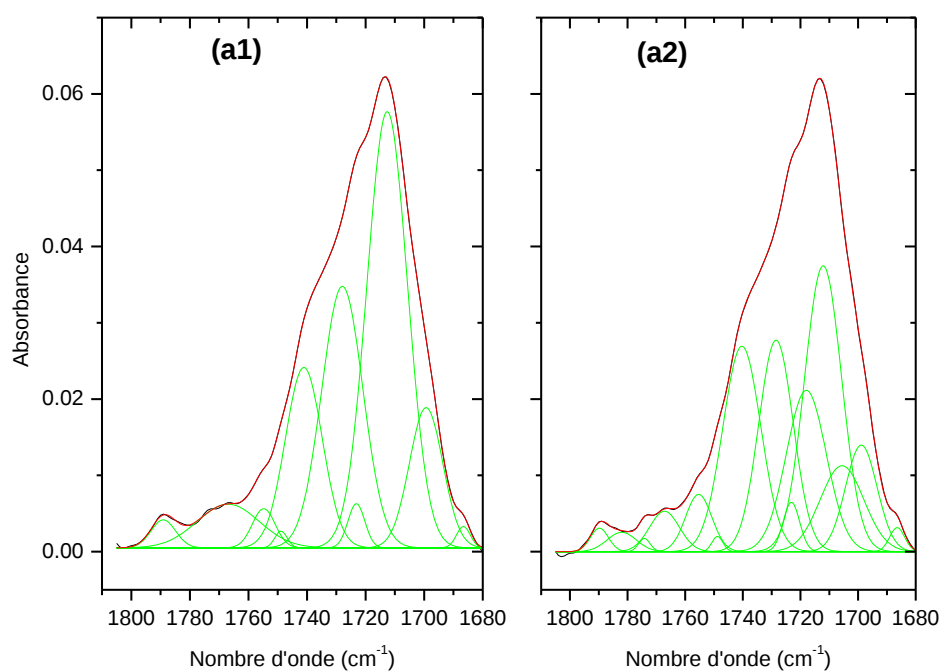


Figure 45: Déconvolution des spectres IR dans la zone des carbonyles après une exposition de deux mois : A2. a1) B24/2: premier ajustement, a2) B24/2: deuxième ajustement,

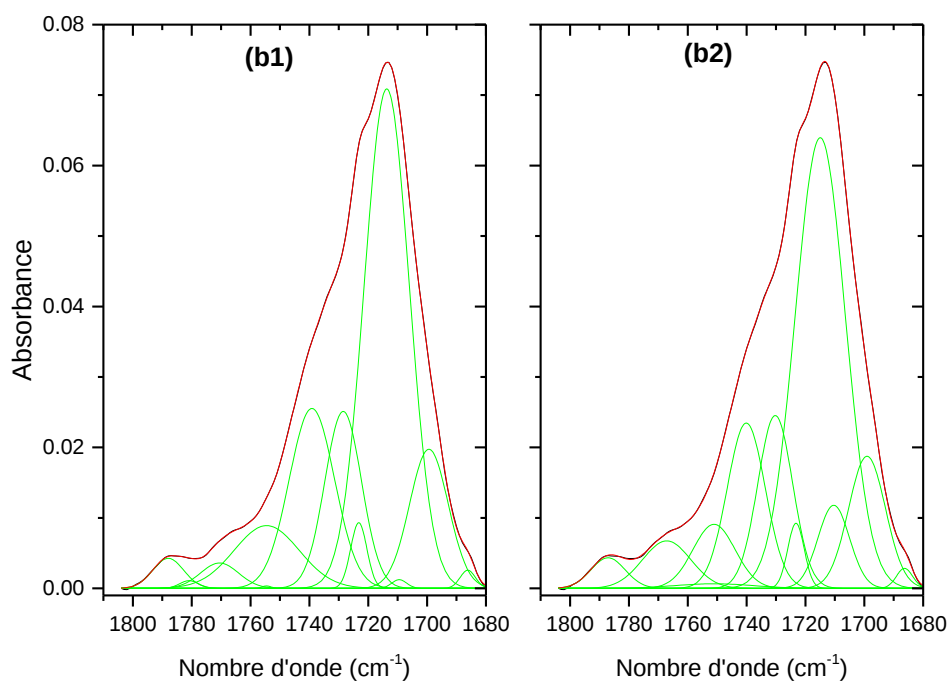


Figure 46 : Déconvolution des spectres IR dans la zone des carbonyles après une exposition de deux mois : A2. b1) LDPE 2100T: premier ajustement, b2) LDPE 2100T: deuxième ajustement.

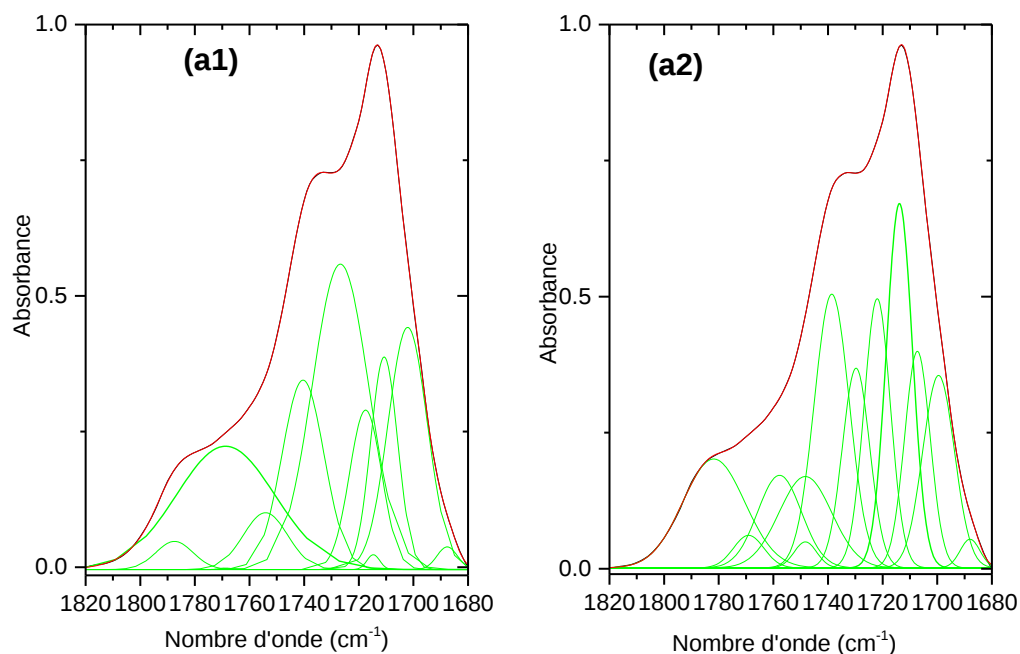


Figure 47 : Déconvolution des spectres IR dans la zone des carbonyles après une exposition de huit mois : A8. a1) B24/2: premier ajustement, a2) B24/2: deuxième ajustement,

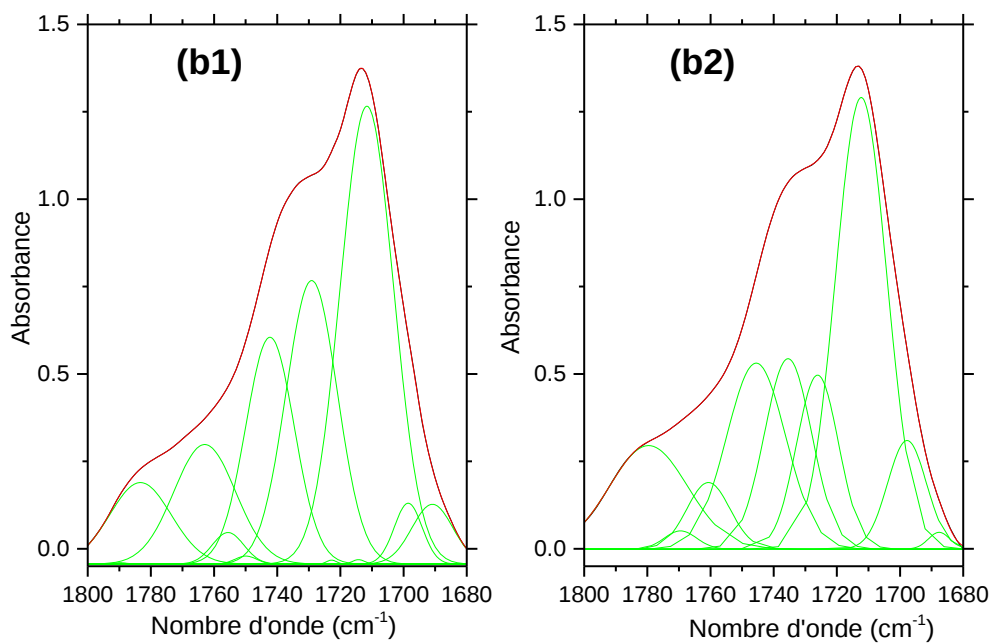


Figure 48 : Déconvolution des spectres IR dans la zone des carbonyles après une exposition de huit mois : A8. b1) LDPE 2100T: premier ajustement, b2) LDPE 2100T: deuxième ajustement.

L'identification des différents produits d'oxydation, constituant cette large bande d'absorption, est très importante pour la compréhension du mécanisme d'oxydation.

Le traitement des spectres IR dans cette zone par déconvolution a révélé différents sous-pics. Ces derniers présentent des amplitudes et des positions différentes, (les figures de déconvolution des échantillons A4 et A6 sont représentés dans l'annexe 4).

Par conséquent, dans ce cas, la dérivée seconde est insuffisante pour séparer les différents pics apparaissant dans les zones étroites de l'enveloppe. La quatrième dérivée semble nécessaire pour la séparation des signaux qui sont très proches les uns des autres.

IV-2- 4 : Identification des espèces carbonyles par la 4^{ème} dérivée

La figure 49 (fig.49-a B24/2 et fig.49-b LDPE2100T) regroupe les dérivées quatrièmes des spectres IR dans la zone des carbonyles, pour les deux nuances et pour les différentes périodes d'exposition. Cette approche par la quatrième dérivée a fait apparaître, pour les deux nuances, les mêmes sous-pics qui se caractérisent par des amplitudes croissantes.

Les résultats obtenus par cette méthode sont pour la plupart des pics en bon accord avec ceux obtenus dans les travaux antérieurs [75, 83, 84]. Cependant, cette méthode nous a permis de mettre en évidence un certain nombre de pics (deux pics croissants à 1761cm^{-1} et 1791cm^{-1} dont les structures moléculaires correspondantes n'ont pas été identifiées) que les techniques par traitement chimique n'ont pu mettre en évidence.

De plus, le traitement par la quatrième dérivée a permis de séparer clairement les esters des aldéhydes (1739cm^{-1} et 1733cm^{-1} respectivement). D'après la littérature [78], cette séparation n'est possible que par les méthodes chimiques de titration et de dérivation.

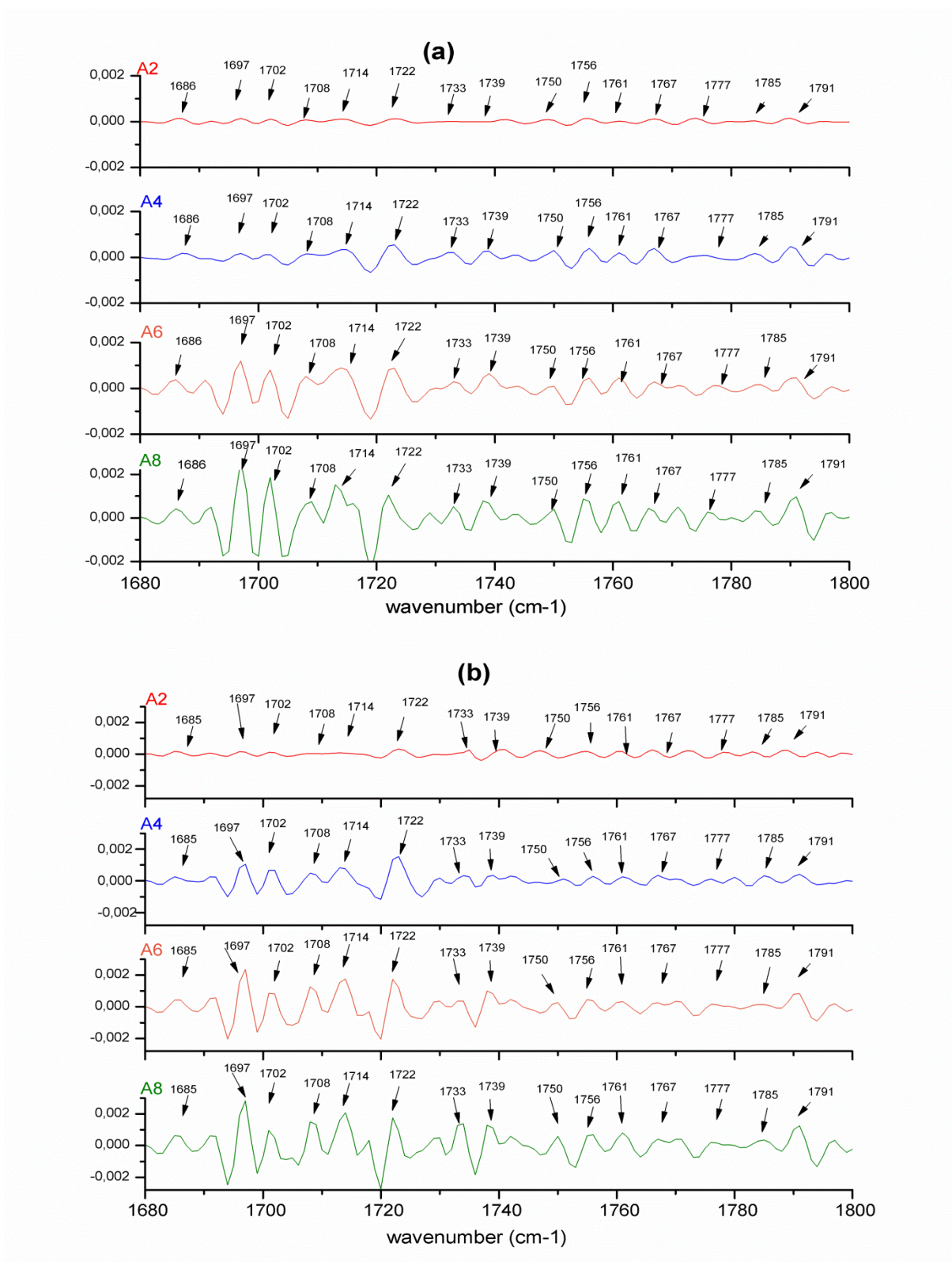


Figure 49 : Identification et évolution des différentes espèces carbonyles au moyen de la 4^{ème} dérivée: a) B 24/2; b) LDPE 2100T.

Les positions des pics séparés par les deux traitements mathématiques et les espèces carbonylés correspondantes sont regroupées dans le [tableau 8](#).

Tableau 8: les différentes espèces carbonyles identifiées par la quatrième dérivée pour tous les films vieillis.

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

¹ Séparé par la spectroscopie dérivative dans ce travail

² Attribution selon Ref. [83]

³ Attribution selon Ref. [84]

La séparation des pics permet la détermination de l'absorbance A par la mesure de la hauteur de chaque pic correspondant à chaque espèce déterminée. La concentration de chaque espèce est calculée par la loi de Beer-Lambert ([Eq.16 Chapitre II](#)), en utilisant les coefficients d'extinction molaire donnés par la littérature ([tableau 7](#)).

La [Figure 50](#) représente la variation, pour les deux nuances, de l'absorbance pour les espèces d'oxydation les plus importantes en fonction du temps d'exposition.

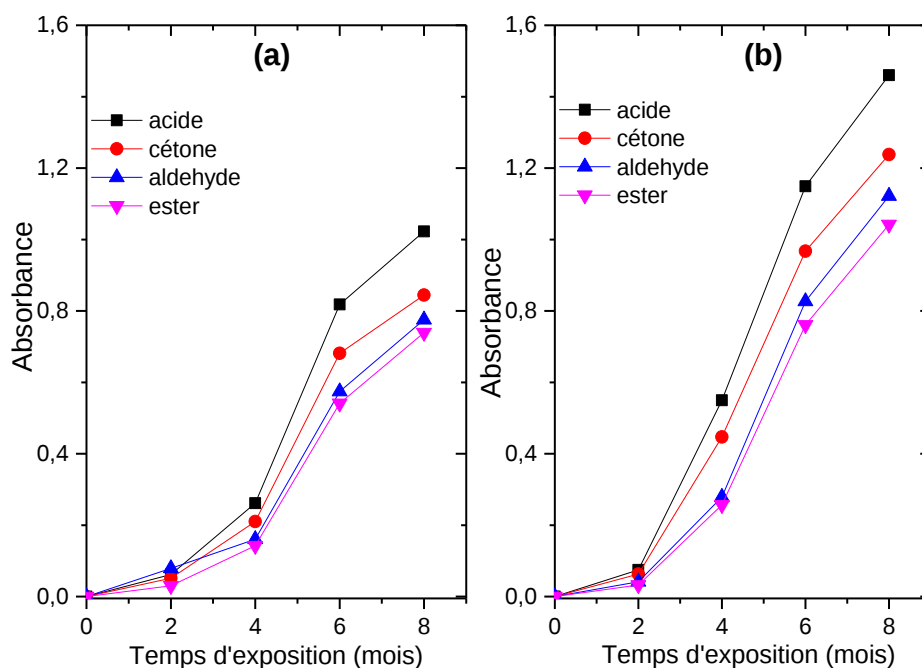


Figure 50 : Variation de l'absorbance des carbonyles en fonction du temps d'exposition:
a) B 24/2; b) LDPE 2100T.

Ces courbes montrent que les acides carboxyliques (en noir dans la figure) sont prédominants pour les deux nuances, avec des cinétiques peu différentes. Ils sont suivis par les cétones, les aldéhydes et, enfin, les esters.

Dans la [figure 51](#), nous avons reporté les différents résultats de calcul des concentrations pour les deux nuances.

Dans cette approche, les aldéhydes apparaissent comme étant les espèces dominantes (en terme de concentration), suivis par les cétones, les acides carboxyliques et les esters.

Ceci est tout à fait conforme aux résultats de la littérature puisque les aldéhydes ont un coefficient d'extinction beaucoup plus faible que les acides carboxyliques ([tableau 7](#)).

On constate cependant que le LDPE 2100 T s'oxyde plus rapidement que le B24 / 2.

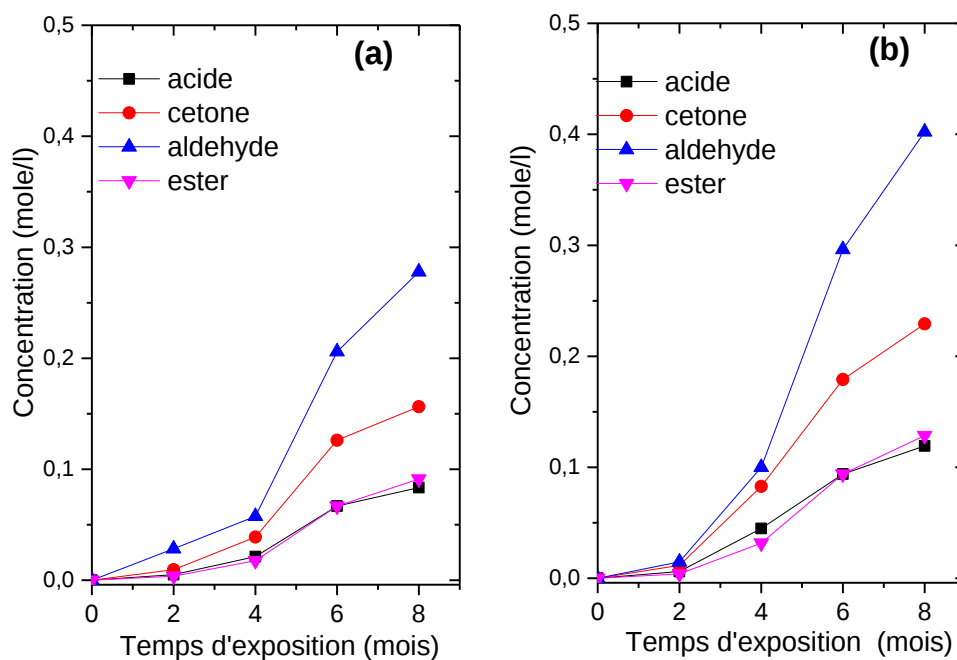


Figure 51 : Evolution de la concentration des carbonyles en fonction du temps d'exposition:
a) B 24/2; b) LDPE 2100T.

Pour déterminer quelle espèce carbonyle, parmi les produits de la photo-oxydation, est directement liée aux vinyliques, on trace chaque espèce carbonyle (acide, aldéhyde, cétone et ester) en fonction des vinyliques (Fig. 52).

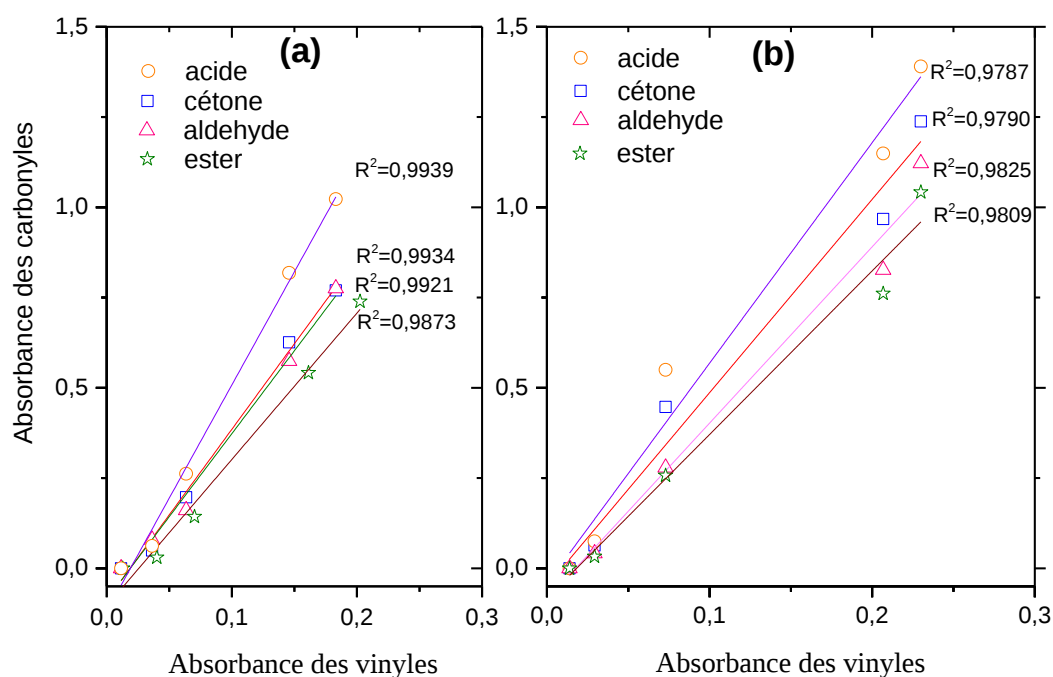


Figure 52 : Absorbance des carbonyles en fonction de l'absorbance des vinyles

a) B 24/2; b) LDPE 2100T

La bonne corrélation est observée dans l'ensemble des courbes. Delà, il est difficile de déterminer, parmi quatre espèces carbonylées, quel groupe carbonyle est en rapport, le plus, avec les vinyles.

Cependant, il est généralement clair que la croissance de vinyle est le résultat d'une scission de chaîne en étroite à proximité d'une espèce carbonyle.

Dans la figure 37, la croissance de la bande d'absorption des carbonyles, est similaire pour les deux nuances de polyéthylène (B24 / 2 et LDPE 2100 T).

Pour examiner davantage la formation et / ou la consommation des différentes espèces carbonyles, les bandes d'absorption, des spectres IR prélevés tous les deux mois de l'exposition naturelle, pour les deux nuances, ont été soustraites les unes des autres (fig. 53).

Une observation plus précise de la figure.53, montre que les deux nuances progressent différemment:

- Au cours de la première étape de vieillissement (0-2 mois), les deux nuances de PE connaissent le même le taux de croissance des carbonyles.

- Au cours de la deuxième étape de vieillissement (2 – 4 mois), le taux de croissance des carbonyles pour le LDPE 2100T est supérieure à celui du B24 / 2 d'environ un facteur de deux et demi.
- Au cours de la troisième (4 - 6 mois) et de la quatrième (6 – 8 mois) étapes de vieillissement, le taux de croissance des groupe carbonyles, pour les deux nuances, est similaires, bien que l'intensité du pic du LDPE 2100 T est légèrement supérieure.

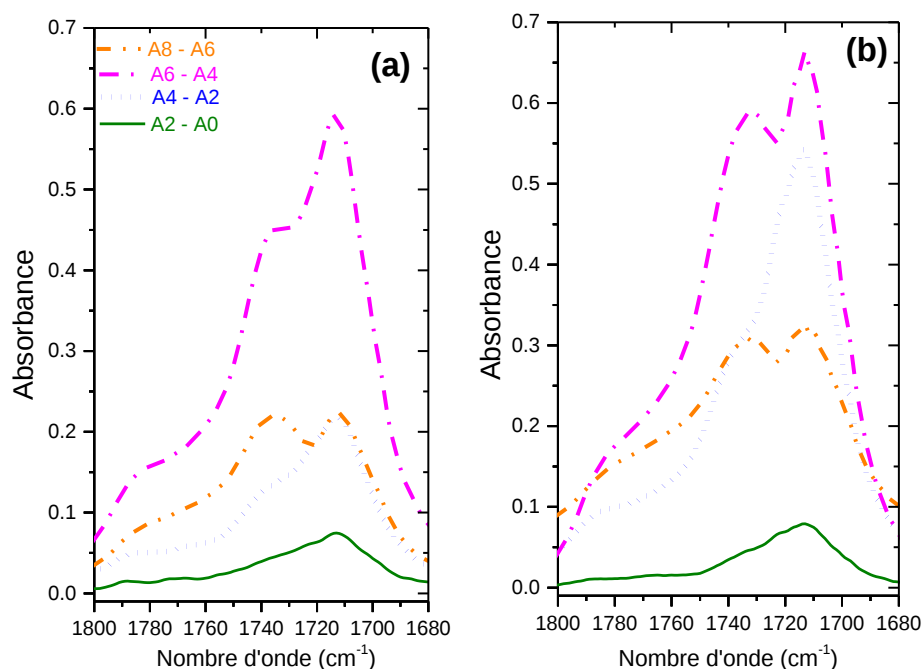


Figure 53 : Évolution bimensuel des carbonyles par soustraction successive : la 1^{ère} étape (A2-A0), la 2^{ème} étape (A4-A2), la 3^{ème} étape (A6-A4) et la 4^{ème} étape (A8-A6):
a) B 24/2; b) LDPE 2100T.

- De plus, la soustraction de la bande d'absorption au niveau de la troisième étape met en évidence un pic bien défini pour le LDPE 2100 T à 1735 cm⁻¹ et moins prononcé pour le B 24/2.
- La troisième étape est définie par une évolution soudaine du taux de croissance des carbonyles pour le B 24/2, bien que le taux de croissance des carbonyles pour le LDPE 2100 T reste prédominant.
- La dernière étape est caractérisée par un changement dans le profil de pic, qui devient plus étroit et apparaît comme deux maxima bien définis à 1713 cm⁻¹ et 1733 cm⁻¹ pour

les deux nuances. Entre ces deux maxima, un pic négatif à environ 1720 cm^{-1} devient visible ce qui pourrait signifier que les cétones sont consommées.

V- MECANISME D'OXYDATION

L'exposition naturelle du PEBD conduit au vieillissement rapide du matériau. La principale cause de ce vieillissement est la modification photochimique de sa structure moléculaire. L'absorption de l'énergie solaire (fraction UV) par des macromolécules se fait par abstraction d'hydrogène et conduit à la formation de macro-radicaux (schéma 10).

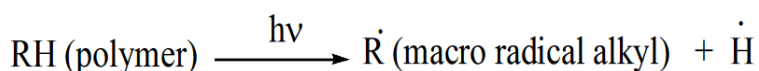


Schéma 10 : Formation d'un macro-radical par l'interaction UV / chaîne aliphatique

L'interaction entre les macro-radicaux, la lumière UV et l'oxygène environnant conduit à la formation de macro-peroxyde (schéma 11a).

La macro-proxyle résultante peut extraire un hydrogène des chaînes aliphatiques voisines pour produire un nouveau macro-radical et un hydro-péroxyde (Schéma 11b).

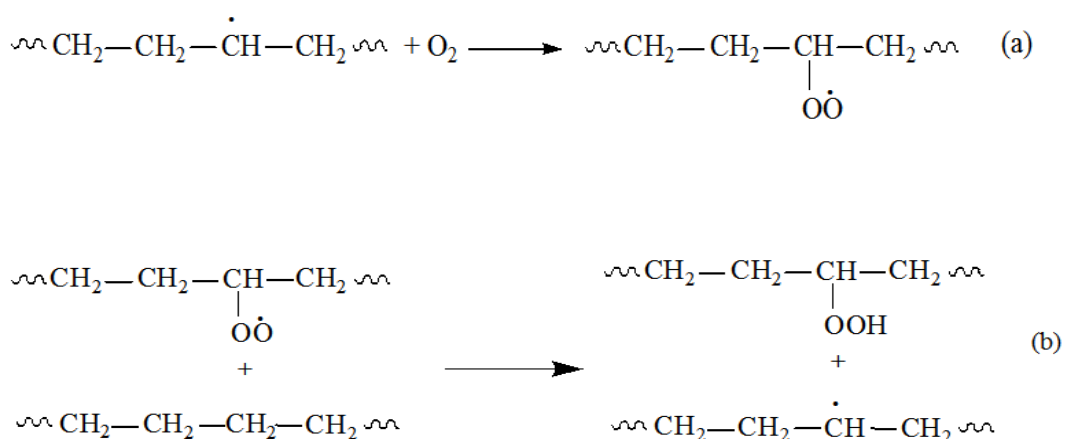


Schéma 11 : a) la réaction d'un macro-radical avec l'oxygène,
b) la réaction du peroxyde résultant avec une chaîne aliphatique, conduit à un macro-radical et un hydro-peroxyde.

Le mécanisme complexe de la photo-oxydation a été largement décrit dans la littérature. Les chemins suivies par les macro-radicaux photochimiques, conduisant à la formation des différents produits finaux, restent fortement dépendants des conditions de vieillissement environnemental.

Cependant, on peut décrire les composants de ce mécanisme très complexe sur la base de nos résultats et conformément aux conditions expérimentales réelles.

Les aldéhydes et les cétones sont produit à des concentrations relativement plus élevées que les autres produits d'oxydation (fig. 51), et sont très probablement produit par les deux voies différentes sur la base de la décomposition des hydro-péroxydes (schéma 12a et 12b).

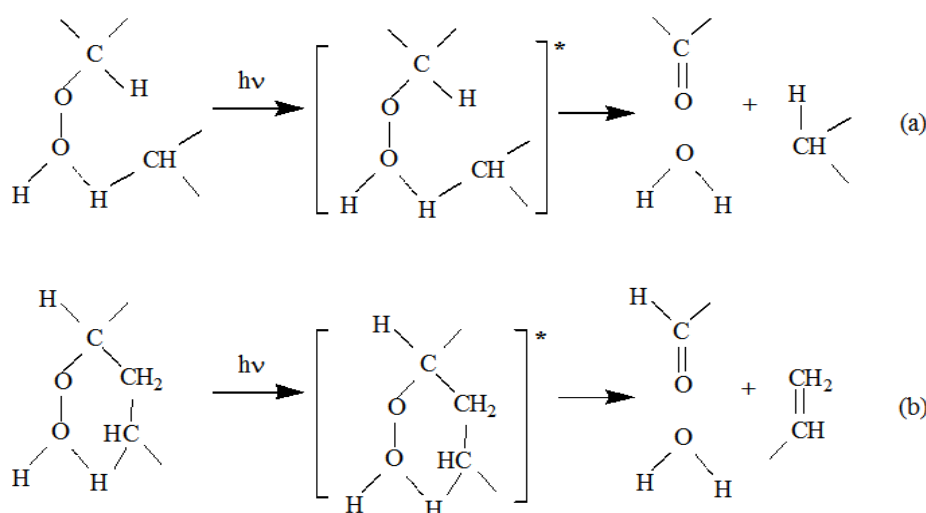


Schéma 12 : Décomposition des hydro-péroxydes : a) en cétones et b) en aldéhydes

Par ailleurs, il a été décrit que des aldéhydes et des cétones peuvent également être produites par la décomposition d'un groupe alcoxy [122]. Les deux produits conduisent à la formation des acides carboxyliques.

Pour les cétones, cela se produit par scission de chaîne par l'intermédiaire du processus Norrish de type I. Cependant, pour les aldéhydes, une réaction avec un macro-radical libre est nécessaire pour la formation d'acide carboxylique (Schéma 13).

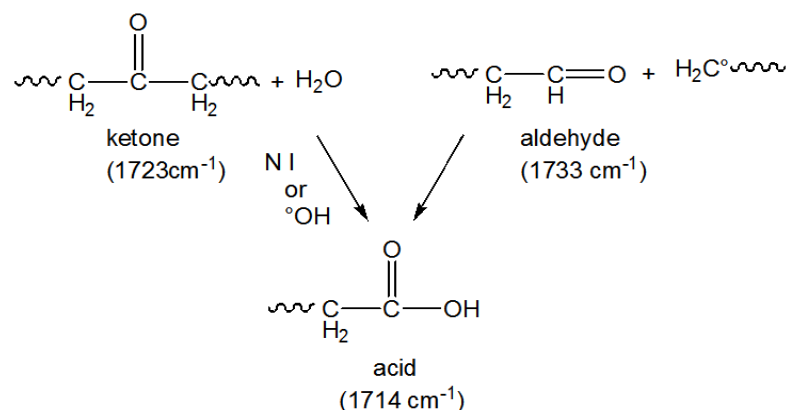


Schéma 13 : La formation d'un acide carboxylique suivant deux voies différentes.

La formation des esters peut résulter de la combinaison de deux hydro-peroxydes (schéma 14a) ou par la réaction d'un peracide avec une cétone (Schéma 14b) [125].

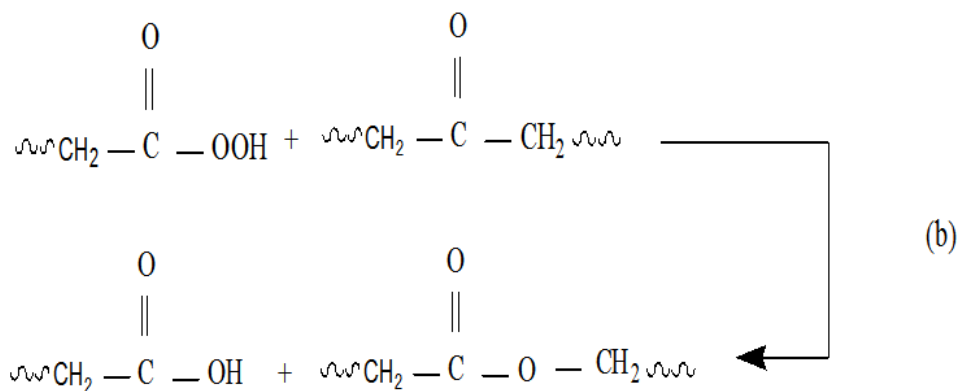
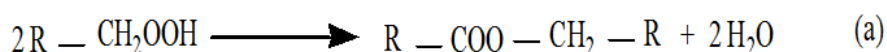


Schéma 14 : a) La formation d'ester par la contribution de deux hydro-peroxydes,
b) la formation d'ester par la réaction d'un hydro- peroxyde avec une cétone.

Cette dernière voie est sans doute le plus probable. Elle se produit après quatre mois d'exposition et peut expliquer l'effondrement du pic d'absorption à 1722cm^{-1} , ce qui indique la consommation des cétones (Fig. 53).

CONCLUSIONS

ET PERSPECTIVES

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le vieillissement photo-oxydatif, des films en polyéthylène basse densité (PEBD) à usage agricole, est la composante principale du vieillissement climatique résultant de l'exposition directe aux rayonnements solaires et aux intempéries.

Le vieillissement photo-oxydatif est un processus complexe dans lequel l'interaction du matériau avec les photons, l'élévation de la température et la présence de l'oxygène constituent des actes principaux qui interviennent de façon directe dans la détérioration des performances de celui-ci.

Ce travail a pour objectif d'étudier le vieillissement naturel et de comparer le comportement de deux nuances PEBD au vieillissement climatique, il s'agit du B24/2 (produit local) et le LDPE 2100T (produit importé). Cette étude s'est menée pour une période d'exposition de huit mois dans une région sub-saharienne de l'Algérie (Laghouat).

Une seule technique d'analyse, l'IRTF (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier), a été utilisée et a permis le suivi de l'effet du vieillissement par analyse des spectres infrarouges. Ce dernier, a montré très clairement, pour les deux nuances, l'évolution de la large bande des carbonyles (1800 cm^{-1} - 1680 cm^{-1}) et de la bande des vinyles autour de 908 cm^{-1} , au cours du vieillissement. La progression de ces deux bandes représente un indice de la photo-oxydation du PEBD.

Une analyse plus rigoureuse a permis une quantification des produits de la photo-oxydation, pour les deux nuances de films. La déconvolution des zones spécifiques du spectre infrarouge de tous les films vieillis, associée à la spectroscopie dérivative a révélé que la bande des carbonyles comprend plus de dix produits d'oxydation différents.

Les résultats obtenus par cette méthode sont pour la plupart des pics en bon accord avec ceux obtenus dans les travaux antérieurs. De plus, cette méthode nous a permis de mettre en évidence un certain nombre de pics (deux pics croissants à 1761 cm^{-1} et 1791 cm^{-1} dont les structures moléculaires correspondantes n'ont pas été identifiées) que les techniques par traitement chimique n'ont pu mettre en évidence.

De plus, le traitement par la quatrième dérivée a permis de séparer clairement les esters des aldéhydes (1739 cm^{-1} et 1733 cm^{-1} respectivement). D'après la littérature, cette séparation n'est possible que par les méthodes chimiques de titration et de dérivation.

Les acides carboxyliques ont toujours été considérés comme la plus grande population des produits d'oxydation finaux. Le calcul des concentrations des différents produits photo-oxydatifs, par rapport à leur absorbances respectives, indique que les aldéhydes sont les

espèces majoritaires des produits finaux, après vieillissement, plutôt que les acides carboxyliques.

Le tracé des indices d'oxydation individuels des produits d'oxydation (espèces carbonyles) par rapport à l'indice de vinyle présente une bonne corrélation (le coefficient de corrélation est entre 0.989 et 0.997). Cette corrélation est observée pour les deux nuances de films PEBD.

Ce résultat indique que le processus Norrish de type II ne suffit pas pour expliquer la relation linéaire entre la formation de vinyle et celle des différentes espèces carbonyles.

La déconvolution par ajustement de courbe combinée à la spectroscopie dérivative semble être un outil puissant et fiable pour l'évaluation qualitative et quantitative des différentes espèces chimiques existantes dans un matériau non vieilli ou vieilli.

Une analyse détaillée de l'ensemble du spectre IR est considéré comme une méthode très intéressante, qui peut fournir un meilleur aperçu sur les mécanismes de la photo-oxydation du polyéthylène.

Nous espérons poursuivre dans ce domaine d'investigation dans les travaux futurs.

ANNEXES

ANNEXE 1

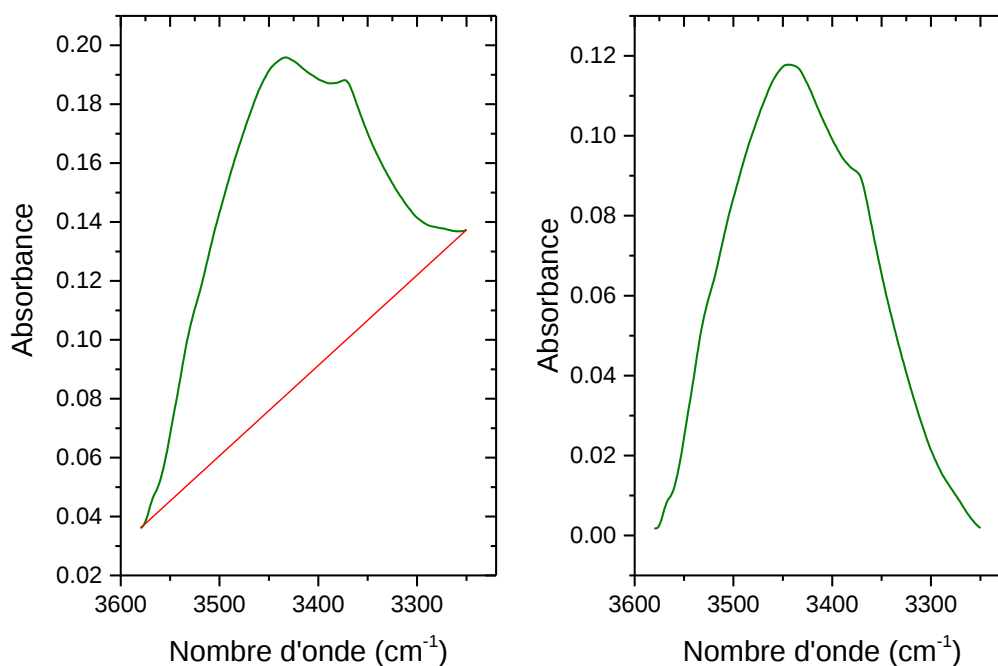
A1 – 1-Correction de la ligne de base

Souvent, des déviations d'intensité apparaissent sur le spectre. Elles sont causées par des phénomènes intrinsèques ou étrangers à l'expérience et sont à l'origine d'une ligne de base.

En spectroscopie infrarouge, la ligne de base peut être la conséquence de la diffusion d'un rayonnement infrarouge causée par les hétérogénéités ou les impuretés de l'échantillon ou tout simplement de la lumière extérieure [93].

Dans la spectroscopie infrarouge quantitative, une ligne de base se construit en joignant les points de la plus faible absorbance sur un pic, de préférence dans les parties plates de la raie d'absorption.

La différence d'absorbance entre la ligne de base et le sommet de la bande est alors utilisée. Un exemple d'une construction puis la soustraction de la ligne de base est représentée sur la [Figure.A1- 1](#).



[Figure A1-1](#) : Création et soustraction de la ligne de base

A1 – 2- lissage du spectre

Un spectre bruité peut être amélioré par un processus de lissage. L'algorithme de Savitzky-Golay est une méthode utilisée en traitement du signal pour lisser une courbe. Leur méthode permet de lisser ou de dériver une suite de résultats expérimentaux, d'abscisses équidistantes, par simple convolution avec une série de coefficients correspondant au degré du polynôme d'interpolation choisi et à l'opération souhaitée.

L'efficacité du lissage croît avec le nombre de points considérés et décroît en augmentant le degré du polynôme.

- Un polynôme de degré 2 permet de prendre en compte la courbure
- Un polynôme de degré 3 permet de prendre en compte des points d'inflexion.
- Pour chaque intervalle i , une régression est effectuée pour déterminer le polynôme P_i minimisant l'erreur au sens des moindres carrés.
- Le nombre de points d'un intervalle doit être suffisamment grand devant le degré du polynôme pour que le lissage soit effectif ; s'ils sont égaux, le polynôme passe exactement par tous les points de l'intervalle, il n'y a donc pas de lissage.

En général un polynôme de degré 2 est suffisant et une fenêtre glissante d'au moins 7 points. Plus la fenêtre est large, plus la courbe est lissée, mais plus on atténue les variations de grande longueur d'onde. La largeur limite est de l'ordre de la longueur d'onde des détails que l'on veut conserver.

On procède, avant tout traitement mathématique, à un lissage de la bande du spectre considéré pour éliminer les courbures dues au bruit.

La [figure A1-2](#) représente un exemple de spectre IR, avant et après lissage (Origin.Pro).

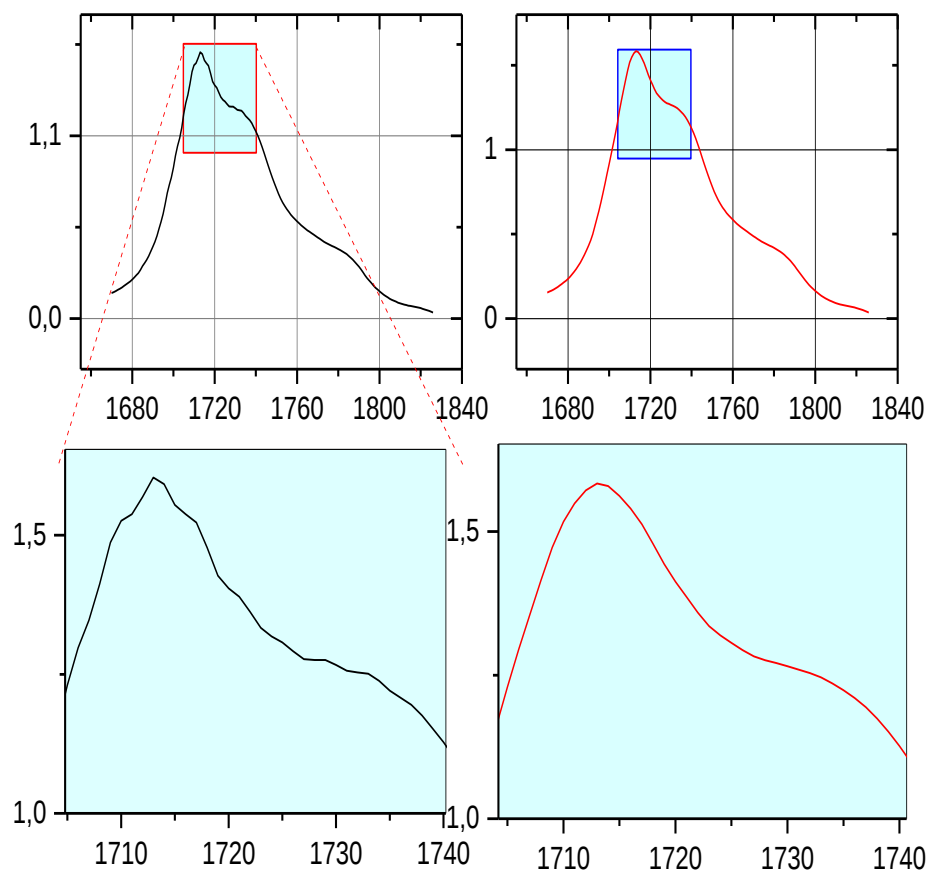


Figure A1-2 : Spectre IR avant et après lissage.

Pour montrer l'utilité du lissage avant de décomposer un spectre, on représente dans la [figure A2-5](#) (dans l'annexe 2) la déconvolution d'un spectre IR sans lissage.

ANNEXE 2

A2 – 1- Ajustement de courbe

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

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

Généralement, on utilise un algorithme de régression visant à minimiser l'écart quadratique entre la courbe simulée et la courbe expérimentale ; on parle d'algorithme de minimisation de l'erreur.

L'ajustement par la méthode des moindres carrés permet de sélectionner parmi une famille de fonctions $f(x ; q)$, celle qui reproduit le mieux les données expérimentales.

Il s'agit de la fonction qui minimise la somme quadratique des écarts RSS (appelés résidus) entre les données et le modèle. Les $r_i(\theta)$ sont les résidus au modèle, i.e. les écarts entre les points de mesure y_i et le modèle $f(x;\theta)$.

On note :

$$\hat{y} = f(x; \theta)$$

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

Pour mesurer la qualité de l'ajustement d'une courbe expérimentale, on calcule son coefficient de corrélation R ou son coefficient de détermination R^2 .

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

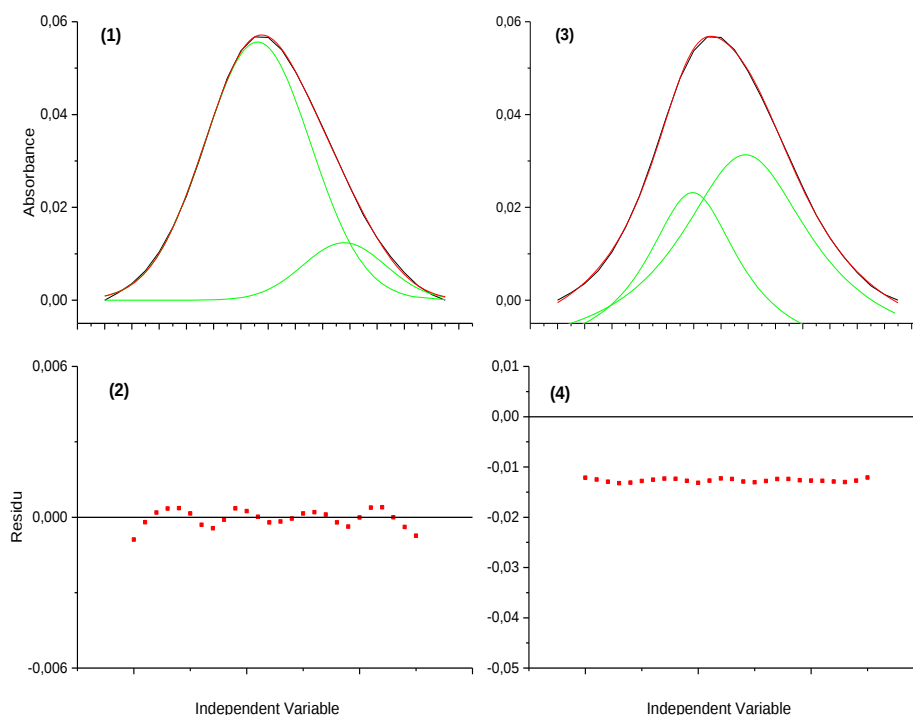
Où :

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

- Le coefficient de détermination évalue la comparaison des valeurs estimées par la régression aux valeurs réelles et varie entre 0 et 1.
- Un coefficient de détermination égal à 1 indique une corrélation parfaite (aucune différence entre les valeurs estimées et réelles).

Cependant, même avec un R^2 excellent (très proche de 1), on ne peut pas conclure qu'on a un bon ajustement. Il est nécessaire que les résidus soient indépendants et distribués aléatoirement autour de 0. La [figure A2-1](#) regroupe deux ajustements différents. Le meilleur ajustement déterminé par la méthode des moindres carrés est représenté en rouge ((1) et (3)):

- (1) : ajustement avec une fonction gaussienne, avec $R^2 = 0.9997$ et $\chi^2 = 1.468 \cdot 10^{-7}$
- (3) : ajustement par une fonction lorentzienne, avec $R^2 = 0.9997$ et $\chi^2 = 1.337 \cdot 10^{-7}$



[Figure A2-1](#) : Deux ajustements différents pour la même partie du spectre.

Malgré que les deux ajustements possèdent un coefficient de détermination très proche de 1, les résidus de l'ajustement gaussien sont distribués aléatoirement autour de 0 entre ± 0.0005 , or que ceux de l'ajustement lorentzien sont tous négatifs autour de -0.013 (ce n'est pas un bon ajustement).

Par conséquent, pour la zone des carbonyles, qui est une zone assez large, on procède à une déconvolution en comparant les résultats obtenus par deux profils, profile Gaussien et celui Lorentzien. Pour le même pic, les résultats de déconvolution sont illustrés dans les figures A2-2 et A2-3.

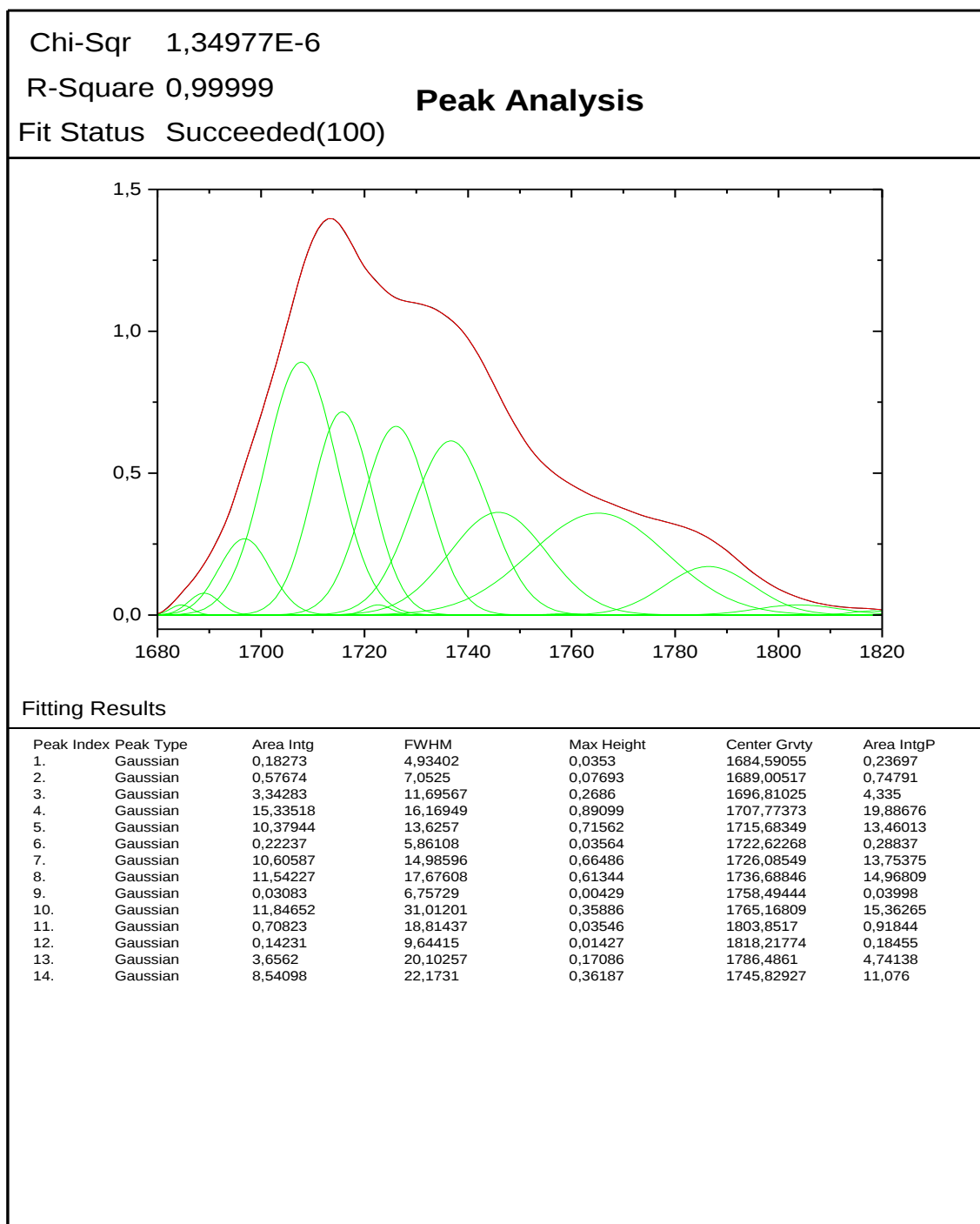


Figure A2-2 : Déconvolution du spectre IR suivant un profil Gaussien.

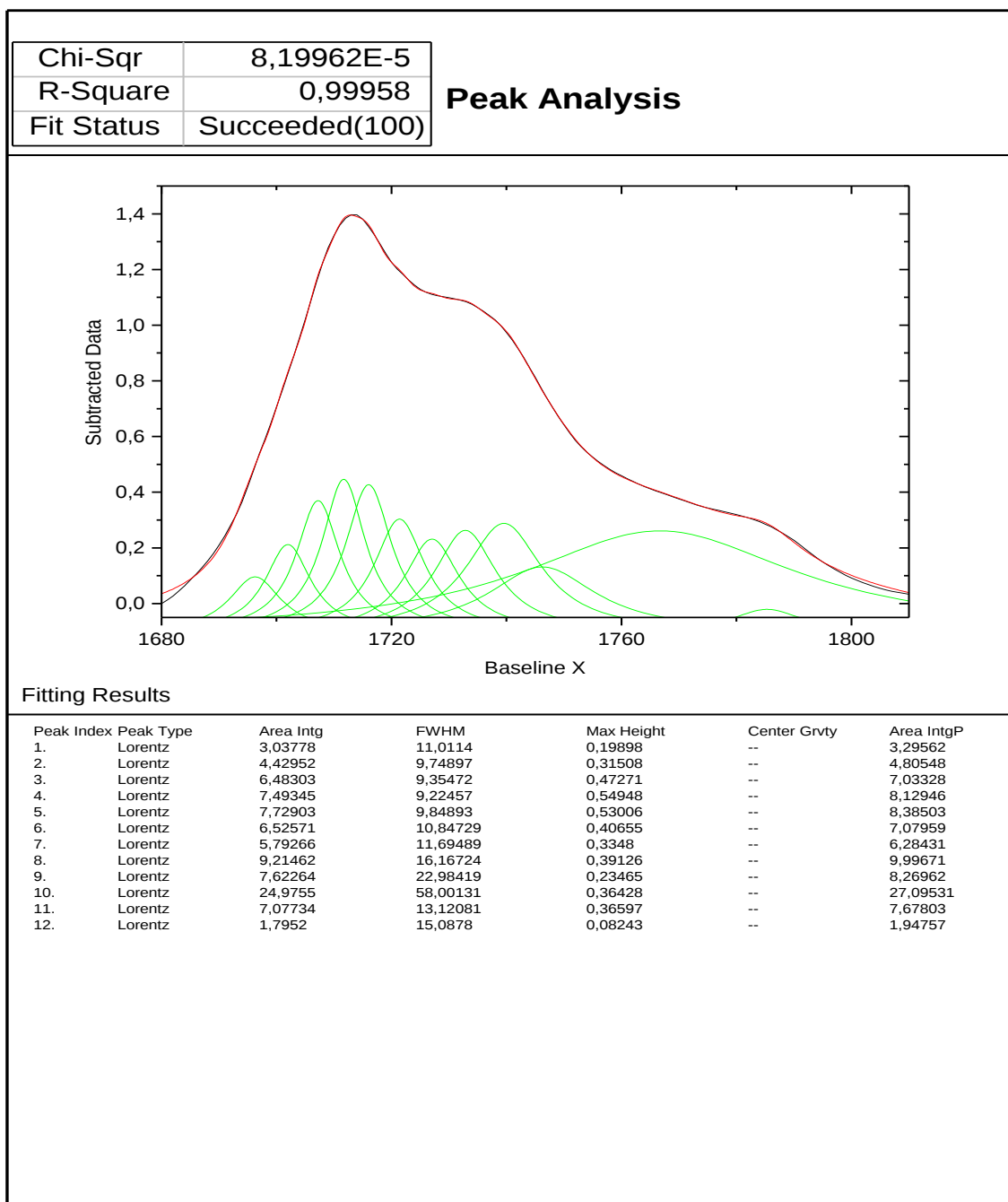
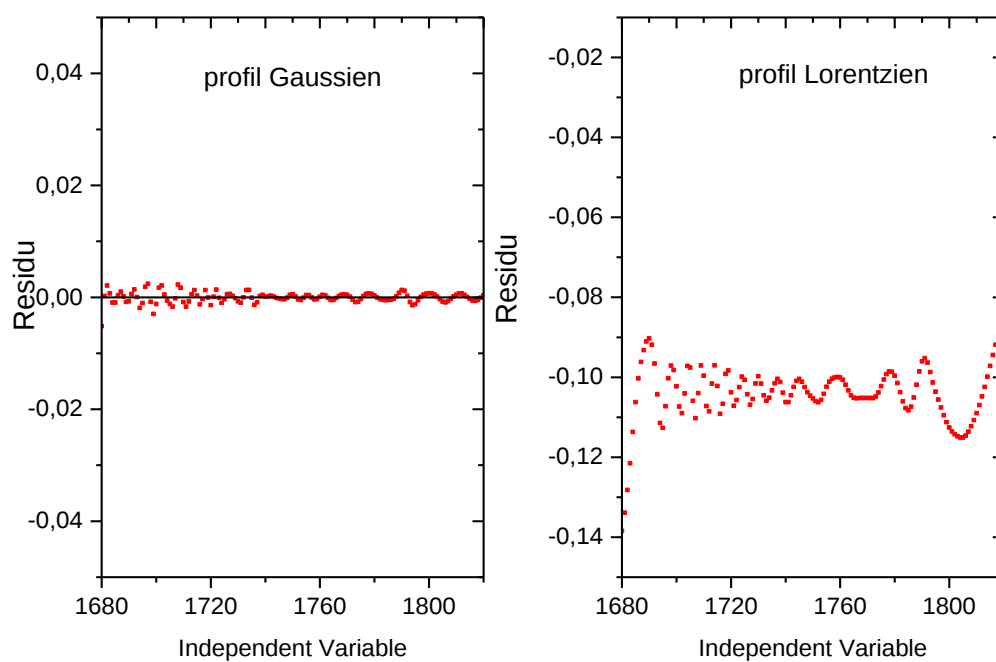


Figure A2-3 : Déconvolution du spectre IR suivant un profil Lorentzien

La [figure A2-4](#) représente le résidu de chaque déconvolution.



[Figure A2-4](#) : Résidu de déconvolution du spectre IR suivant les 2 profils.

Une comparaison des deux résultats de déconvolution du même spectre IR, avant lissage (figure.A2-5) et après lissage (figure.A2-2), permet de remarquer que le nombre des sous-pics a presque doublé pour la courbe non lissée relativement à celle lissée, ce qui peut donner une mauvaise interprétation

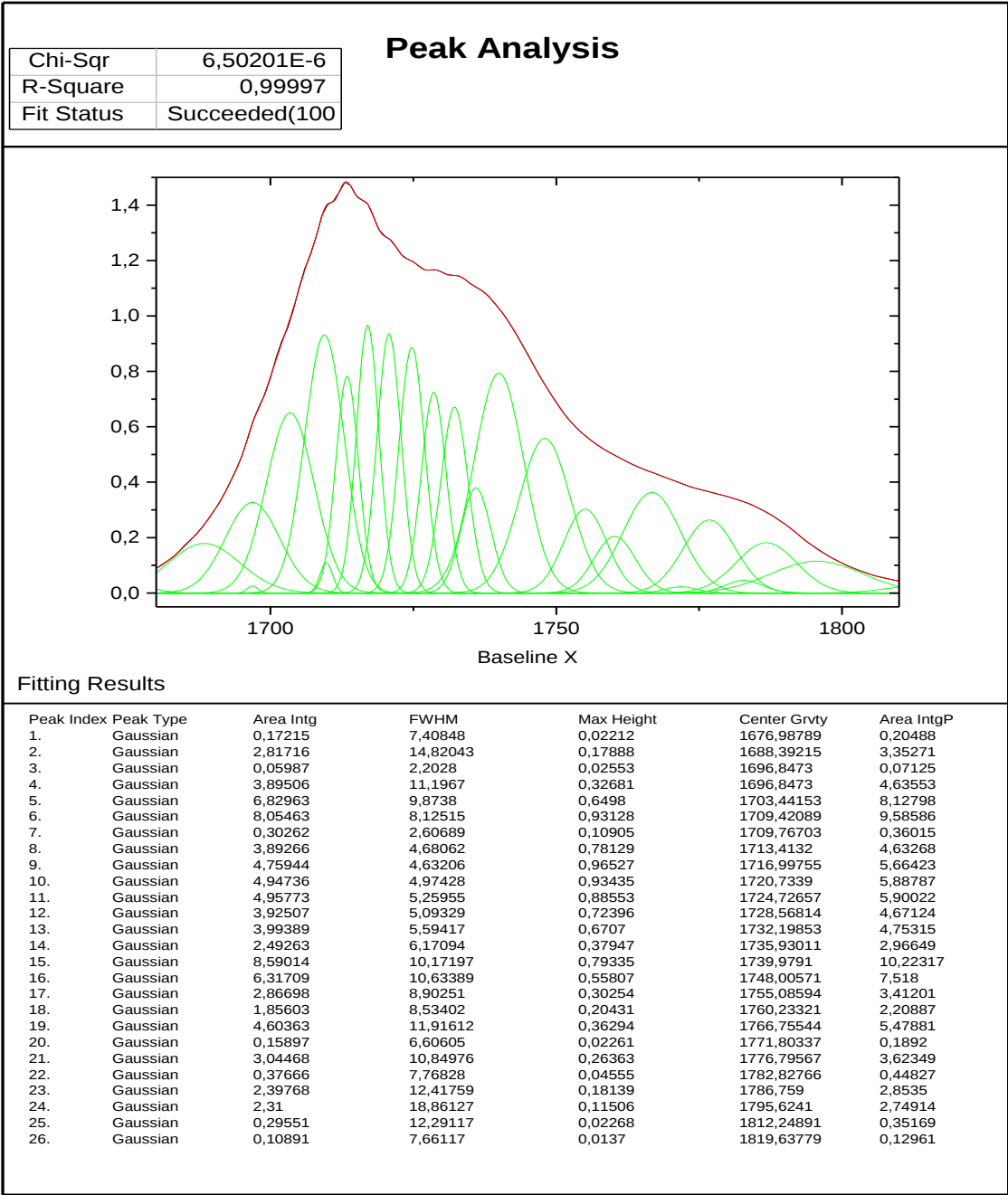


Figure A2-5 : Déconvolution du spectre IR non lissé suivant un profil Gaussien

A2 – 2- Localisation des sous-pics :

Le logiciel Origin-Pro, permet de localiser les sous pics avant de procéder à la déconvolution par différentes méthodes : localisation des maxima, méthode de la dérivée seconde (pics cachés ou chevauchés)...

Dans la [figure A2-6](#), on représente les deux méthodes de localisation des pics pour un spectre donné.

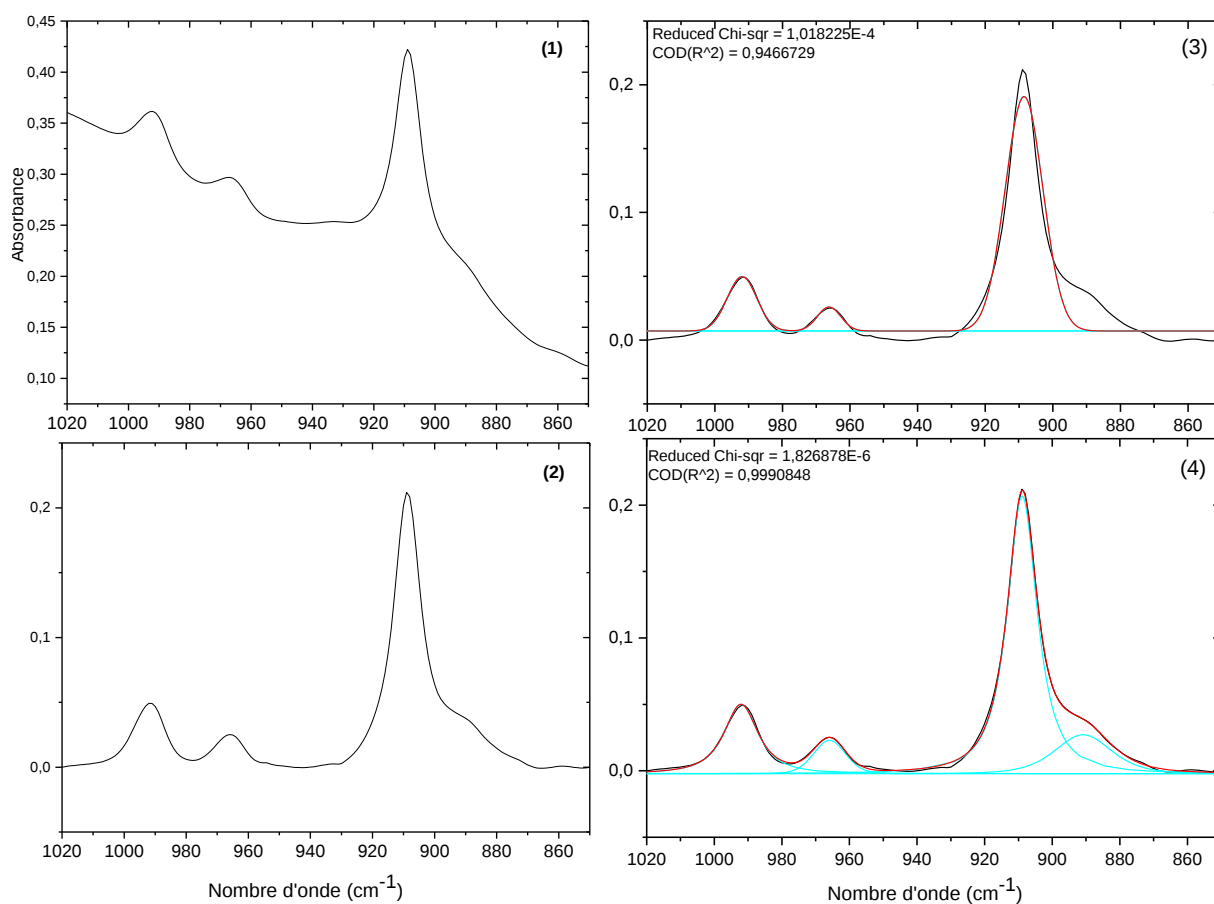


Figure A2-6 : Déconvolution d'un spectre IR

- (1) spectre initial
- (2) spectre lissé après soustraction de la ligne de base
- (3) déconvolution par localisation des maxima
- (4) déconvolution par la méthode de la dérivée seconde

ANNEXE 3

A3 – 1- La spectroscopie dérivative

L'avantage de la dérivation est apprécié pour les spectres complexes. La différenciation peut être utilisée pour séparer et localiser des pics dans une «enveloppe».

Les spectres dérivés sont utilisés pour améliorer les différences parmi les spectres, pour résoudre des bandes qui se chevauchent dans une analyse qualitative, et le plus important, pour réduire les effets des chevauchements dans une analyse quantitative.

Le spectre IR est exprimé en absorbance (A) en fonction du nombre d'onde (ν), les spectres dérivés de ce spectre s'écrivent:

- Ordre zéro : $A = f(\nu)$
- Ordre un : $D^I = \frac{dA}{d\nu}$
- Ordre deux : $D^{II} = \frac{d^2A}{d\nu^2}$
- Ordre quatre: $D^{IV} = \frac{d^4A}{d\nu^4}$

Pour un profil gaussien, l'absorbance s'écrit :

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{(\nu-\nu_0)^2}{2\sigma^2}\right)$$

En posant :

- $X = (\nu - \nu_0)$, on aura $dX = d\nu$,
- $B = 2\sigma^2$
- $X = 0$ si $\nu = \nu_0$ le centre du pic.

L'absorbance s'écrit alors:

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{X^2}{B}\right)$$

Calcul de D^I:

$$D^I = -\frac{2X}{B} \left[\exp\left(-\frac{X^2}{B}\right) \right] A_0$$

$$D^I = -\frac{2X}{B} A$$

$$D^I = -\frac{(\nu - \nu_0)}{\sigma^2} A$$

Calcul de D^{II}:

$$D^{II} = +A_0 \left[\exp\left(-\frac{X^2}{B}\right) \right] \left[\frac{-2}{B} + \frac{4X^2}{B^2} \right]$$

$$D^{II} = +A \left[\frac{-2}{B} + \frac{4X^2}{B^2} \right]$$

$$D^{II} = -\frac{A}{\sigma^2} \left[1 - \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\sigma^2} \right]$$

Calcul de D^{III}:

$$D^{III} = +A_0 \left[\exp\left(-\frac{X^2}{B}\right) \right] \left[\frac{4X}{B^2} - \frac{8X^3}{B^3} + \frac{8X}{B^2} \right]$$

$$D^{III} = +A \left[\frac{12X}{B^2} - \frac{8X^3}{B^3} \right]$$

$$D^{III} = +\frac{(\nu - \nu_0)}{\sigma^4} A \left[3 - \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\sigma^2} \right]$$

Calcul de D^{IV} :

$$D^{IV} = ((3\sigma^4)/((\sigma^4)^2) - (3X^2\sigma^6)/((\sigma^6)^2)) \exp(-(X^2)/(2\sigma^2)) \\ + (((3X)/(\sigma^4) \\ - (X^3)/(\sigma^6)) (- (4X\sigma^2) \exp(-(X^2)/(2\sigma^2))))/((2\sigma^2)^2).$$

$$D^{IV} = A_0 \left[\exp\left(-\frac{X^2}{B}\right) \right] \left[-\frac{24X^2}{B^3} + \frac{12}{B^2} \right] + A_0 \left[\exp\left(-\frac{X^2}{B}\right) \right] \left[\frac{16X^4}{B^4} - \frac{24X^2}{B^3} \right]$$

$$D^{IV} = +A \left[\frac{12}{B^2} - \frac{48X^2}{B^3} + \frac{16X^4}{B^4} \right]$$

$$D^{IV} = +A \cdot \frac{1}{\sigma^4} \left[3 - \frac{6(v - v_0)^2}{\sigma^2} + \frac{(v - v_0)^4}{\sigma^4} \right]$$

Pour la valeur spécifique $v = v_0$:

$$D^I = 0$$

$$D^{II} = -\frac{A}{\sigma^2}$$

$$D^{III} = 0$$

$$D^{IV} \propto +A \frac{1}{\sigma^4}$$

La [figure A3-1](#) illustre les résultats des quatre dérivées successives d'un profil Gaussien, on constate sur la figure que pour ce pic Gaussien on obtient :

- un passage par zéro, pour la dérivée première et la dérivée troisième
- un pic négatif pour la dérivée seconde
- un pic positif pour la dérivée quatrième

Il est donc possible de déterminer la position d'un pic grâce à la dérivée seconde et / ou la dérivée quatrième du spectre correspondant. Ceci va permettre d'observer des pics très rapprochés, qui se confondent en un seul et même pic apparent sur un spectre d'absorption.

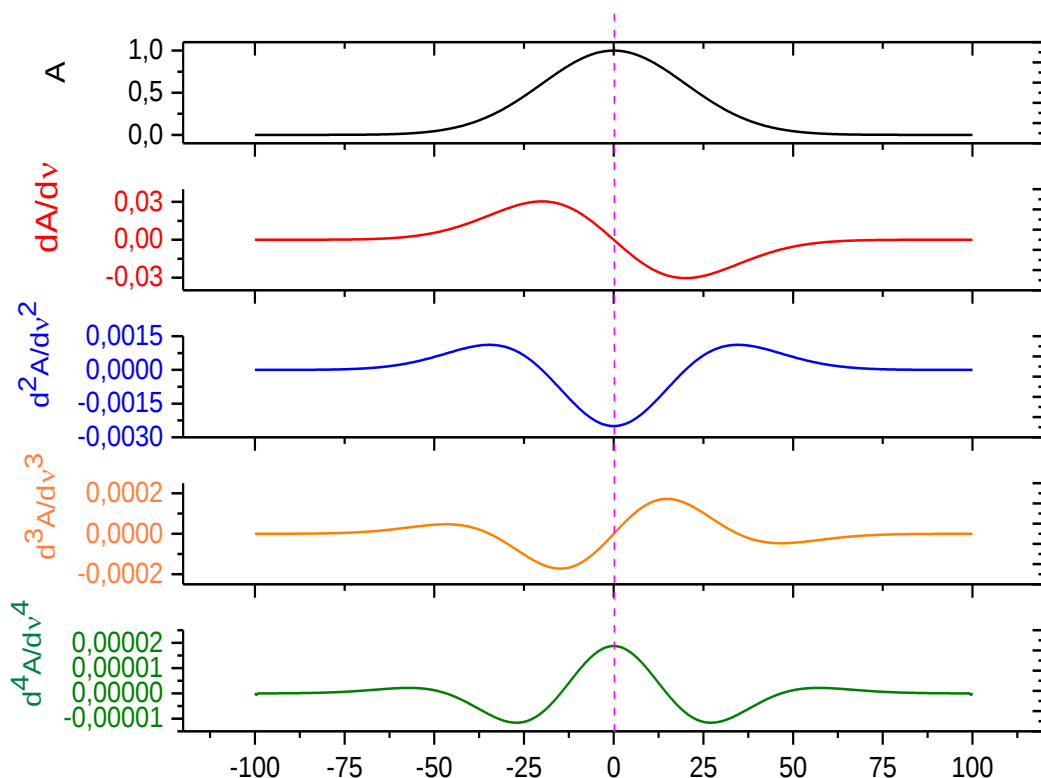


Figure A3-1: Les dérivées successives d'un profil gaussien.

Le pic de la [figure A3-2](#) résulte de l'addition des deux pics rouge et bleu, qui sont impossible à déterminer directement sur le spectre car ils sont trop proches l'un de l'autre.

- Par contre, on constate qu'en traçant la dérivée seconde de ce spectre on obtient deux pics négatifs correspondant aux deux pics rouge et bleu, dont on peut déterminer facilement leur position.

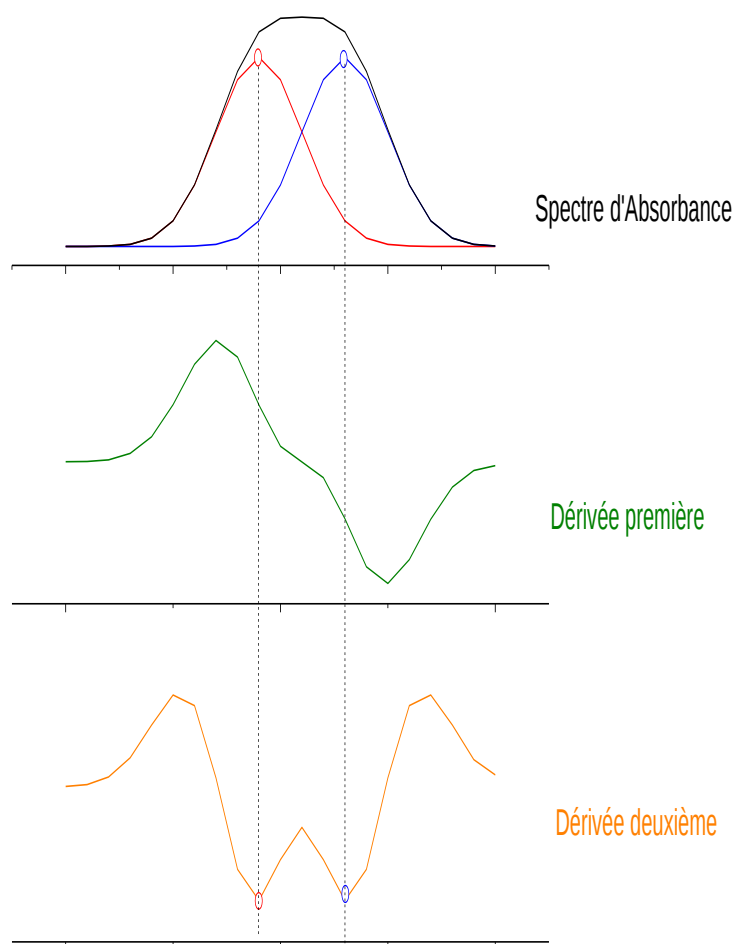


Figure A3-2 : Séparation des pics par la dérivée seconde

- Le pic (un peu plus large que le précédent) de la [figure A3-3](#) résulte de l'addition des trois pics rouge, bleu et vert. Tout comme dans le cas précédent, il est impossible de les distinguer directement sur le spectre en absorbance.
- La dérivée seconde nous permet de déterminer l'un des trois pics, mais les deux autres restent impossibles à séparer.

- En revanche, en traçant la dérivée quatrième, on obtient bien les trois pics séparés et il est alors facile de déterminer leurs positions. La dérivée quatrième permet de déterminer d'avantage de pics contenus dans une zone très étroite.

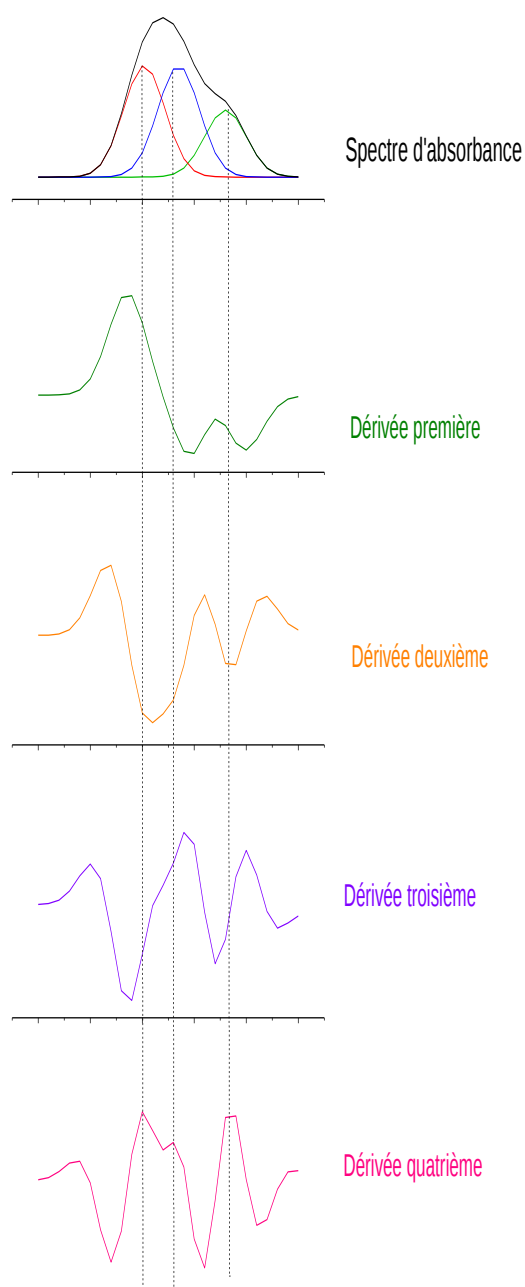


Figure A3-3 : Séparation des pics par la dérivée quatrième

ANNEXE 4

La [Figure A4-1](#) représente la déconvolution du spectre infrarouge de l'échantillon A4 du film B24/2.

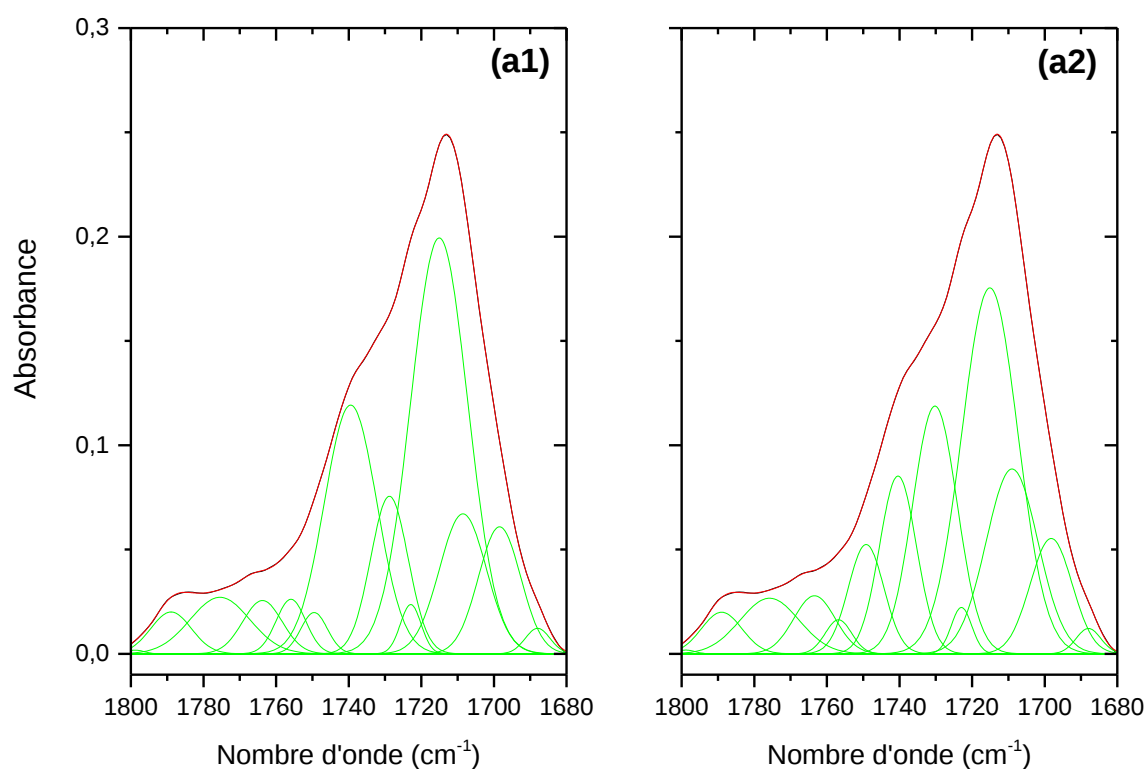
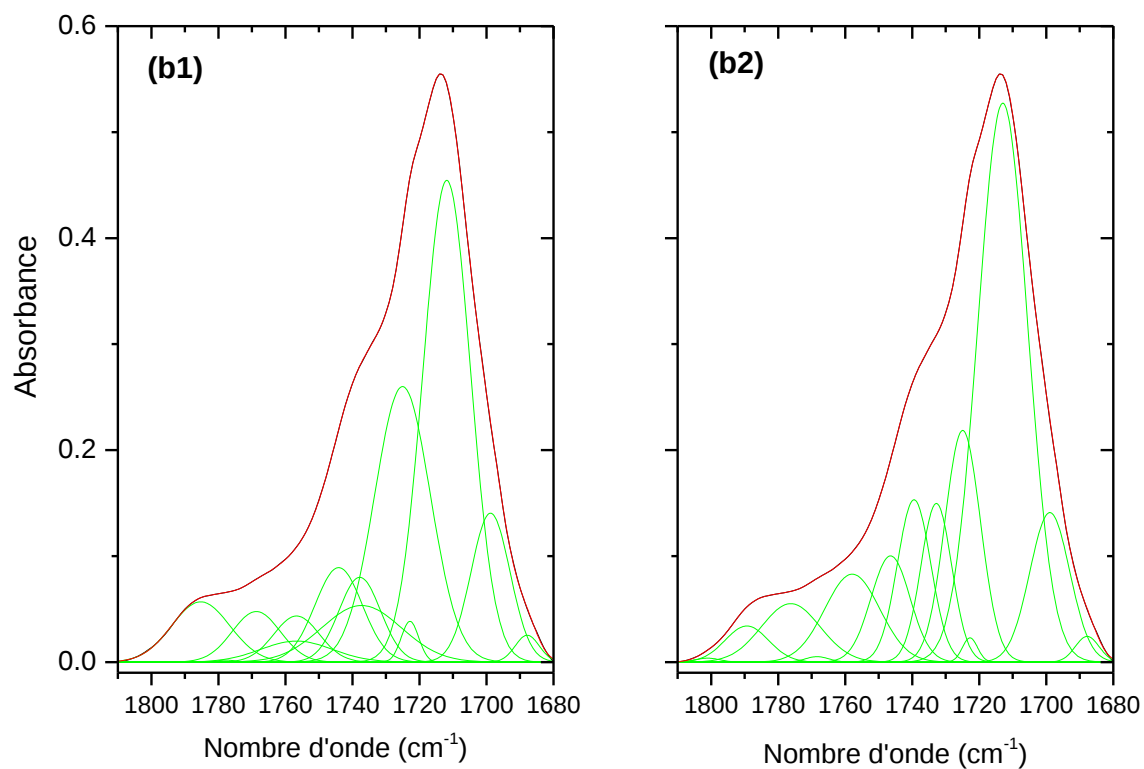


Figure A4-1: Déconvolution des spectres IR dans la zone des carbonyles après une exposition de quatre mois : [A4](#). a1) B24/2: premier ajustement, a2) B24/2: deuxième ajustement,

La [Figure A4-2](#) représente la déconvolution du spectre infrarouge de l'échantillon A4 du film LDPE 2100T.



[Figure A4-2](#): Déconvolution des spectres IR dans la zone des carbonyles après une exposition de quatre mois : [A4](#). b1) LDPE 2100T: premier ajustement, b2) LDPE 2100T: deuxième ajustement,

La [Figure A4-3](#) représente la déconvolution du spectre infrarouge de l'échantillon A6 du film B24/2.

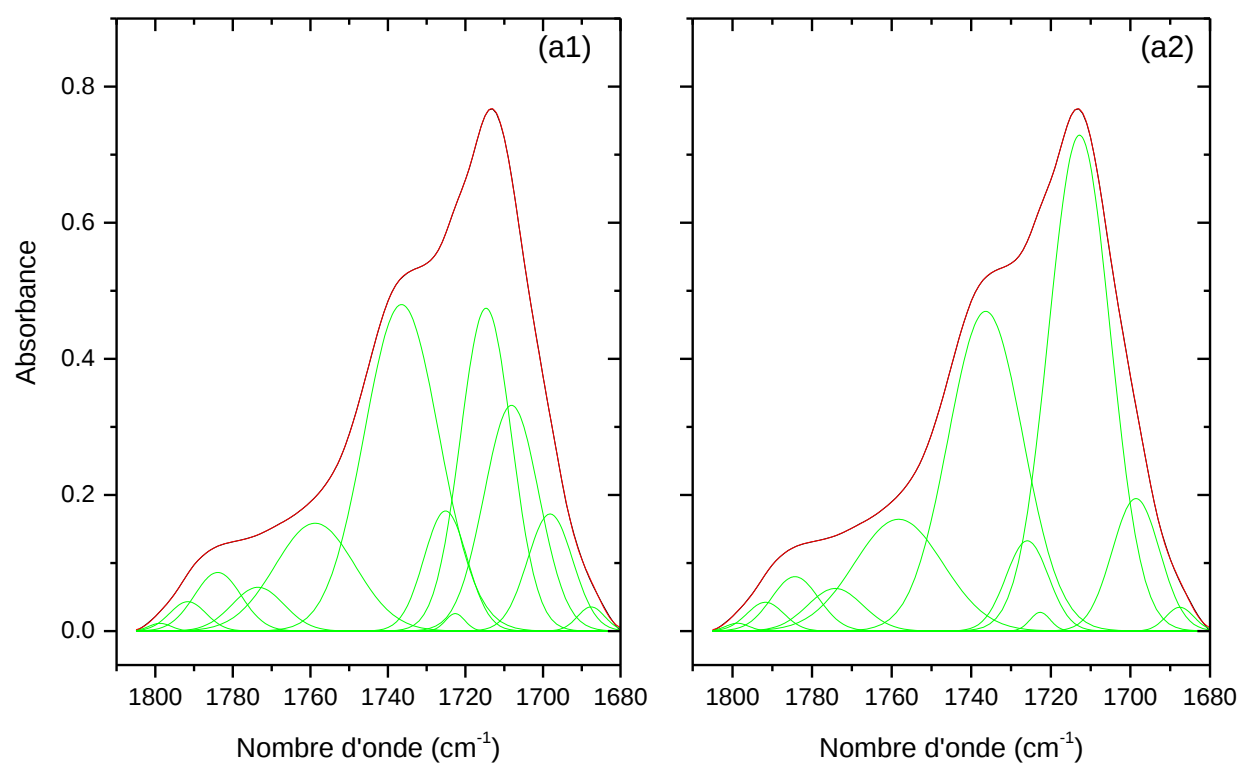


Figure A4-3: Déconvolution des spectres IR dans la zone des carbonyles après une exposition de six mois : [A6](#). a1) B24/2: premier ajustement, a2) B24/2: deuxième ajustement,

La [Figure A4-4](#) représente la déconvolution du spectre infrarouge de l'échantillon A6 du film LDPE 2100T.

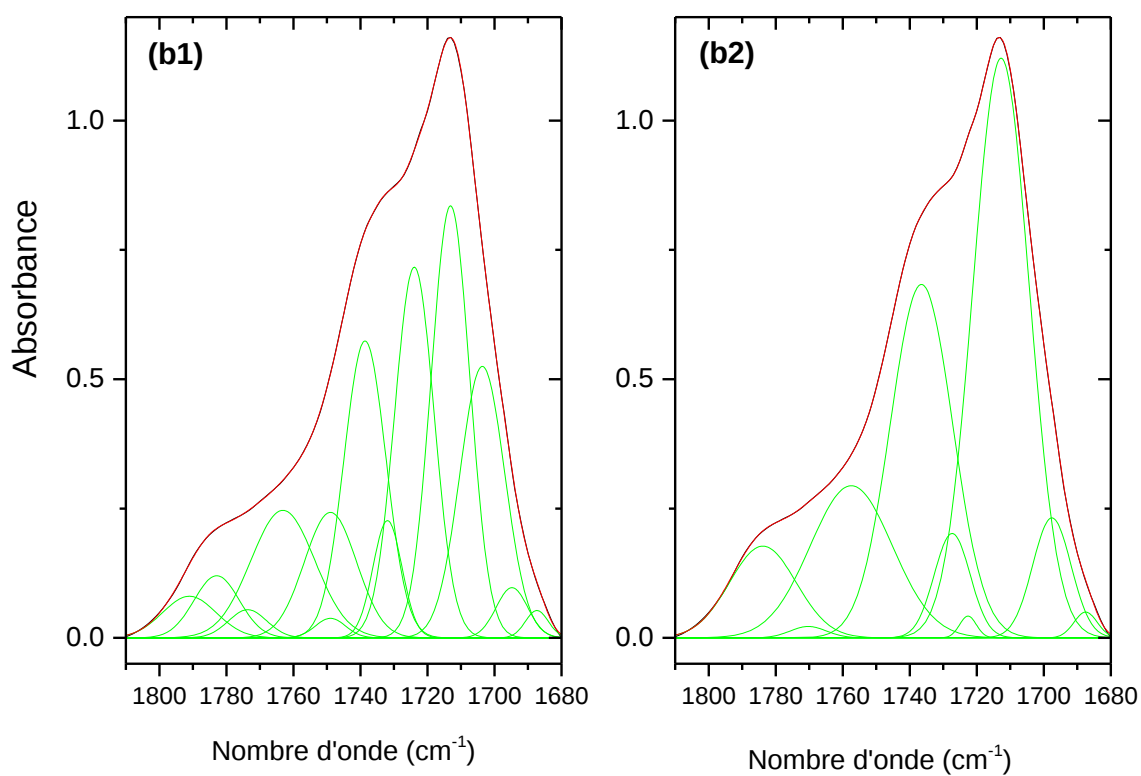


Figure A4-4: Déconvolution des spectres IR dans la zone des carbonyles après une exposition de six mois : [A6](#). b1) LDPE 2100T: premier ajustement, b2) LDPE 2100T: deuxième ajustement,

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- [1] H. Bensaha, S. Bezzari. Les serres agricoles en zone saharienne : Impact de dispositif de stockage thermique dans la région de Ghardaïa (Algérie). Le 3ème Séminaire International sur les Energies Nouvelles et Renouvelables. Ghardaïa – Algérie Octobre 2014.
- [2] Polyethylene greenhouse cover aged under simulated sub-Saharan climatic conditions aged (N. Hassini, K. Guenachi, A. Hamou, J.M. Saiter, S. Marais, E. Beucher) Polymer Degradation and Stability Volume 75, Issue 2 (2002) 247–254
- [3] Abdullah M. Alhamdan , Ibrahim M. Al-Helal. Mechanical deterioration of polyethylene greenhouses covering under arid conditions. journal of materials processing technology 2 09 (2009) 63–69
- [4] Sources : estimations de Pardos Marketing, d'après étude multi clients, « Plastics in the world 2000-2010 » : d'après [5].
- [5] Source : Production mondiale de plastique – Faits et chiffres 2012 – Plastique Europe
- [6] Karine Labastie Coeyrehourcq. Etude de méthodes rapides d'analyse de la structure moléculaire du polyéthylène. Thèse Doctorat. Ecole des Mines de Paris (2003).
- [7] Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications Par Andrew Peacock (2000).
- [8] Handbook: Practical Guide to Polyethylene Par Cornelia Vasile, Mihaela Pascu 2005
- [9] C.Pons. Durabilité des géo-membranes en polyéthylène haute densité utilisées dans les installations de stockage de déchets non dangereux. Thèse Doctorat . Université Paris-Est (2012)
- [10] A. Shamiri et al. The influence of ziegler-natta and metallocene catalysts on polyolefin structure, properties and processing ability. Materials, volume7 (7),(2014) 5069-5108.
- [11] Handbook of Thermoplastics. Publié par Olagoke Olabisi, Kolapo Adewale (1997).
- [12] Handbook of Plastic Films. Edité par Elsayed Abdel-Bary (2003).
- [13] Philippe Marechal. Polyéthylènes basse densité PE-BD et PE-BDL. Techniques De L'ingénieur. Publication AM 3310, (2011).
- [14] Source: PlasticsEurope (PEMRG): Plastics – the Facts. 2015.
- [15] L. Douminge. Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence. Thèse Doctorat. Université de La Rochelle (2010).
- [16] D. Pitard. Etude de l'organisation à l'état solide et de la mobilité des chaînes polymères dans des nano-composites Polyéthylène/ Poss. Thèse Doctorat Université Paris XII- Val de Marne (2008).
- [17] N. Khelidj. Vieillissement d'isolants de câbles en polyéthylène en ambiance nucléaire. Thèse Doctorat. Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (2006).
- [18] Handbook of Polyolefins, Second Edition. Edited by Cornelia Vasile. 2000
- [19] I.Mkacher. Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques. Thèse Doctorat. Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (2012).

- [20] D. Briassoulis, A. Aristopoulou, M. Bonora, I. Verlodt. Degradation Characterisation of Agricultural Low-density Polyethylene Films. *Biosystems Engineering* volume 88 (2), (2004) 131–143 .
- [21] Henninger F; Pedrazetti E. Aspects of greenhouse Film stabilization. *Plasticulture*, volume 80(4), (1988), 5-24.
- [22] P. A. Dilara, D. Briassoulis. Degradation and Stabilization of Low-density Polyethylene Films used as Greenhouse Covering Materials. *J. agric. Engng Res.* volume 76 (2000), 309-321.
- [23] Barahona J F; Gomez-Vasquez J-M. Influence of pesticides on the degradation of polyethylene film greenhouse cladding on the Andalusian Coast. *Plasticulture*, volume 65.(1985),3-10.
- [24] J.V.Gulmine, P.R.Janissek, H.M.Heise, L.Akcelru. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. *Polym. Degrad.Stab.* 79 (2003) 385–397
- [25] Fayolle B., Colin X., Audouin L., Verdu J., "Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene", *Polym Degrad Stab*, volume 92 (2007) 231-238
- [26] El Awady M.M., "Natural weathering, artificial photo-oxidation, and thermal aging of low density polyethylene: Grafting of acrylic acid onto aged polyethylene films", *J. Appl Polym Sci*, volume 87 (2003) 2365-2371.
- [27] P. A. Dilara & D. Briassoulis Standard Testing Methods for Mechanical Properties and Degradation of Low Density Polyethylene (LDPE) Films Used as Greenhouse Covering Materials: a Critical Evaluation. *Polymer Testing*, volume 17 (1998) 549–585
- [28] Al-Madfa H, Mohamed Z, Kassem ME. *Polym Degrad Stab*, volume 62 (1998)105–9.
- [29] Andrady AL, Hamid SH, Hu X, Torikai A. *J Photochem Photobiol B*, volume 46 (1998) 96–103.
- [30] Guenachi K, Hamou A, Hassini N, Saiter JM, M arais S, Beucher E. *Materials Research Innovation*, Volume 6, Issue 4, (2002) pp 174-178
- [31] Adams 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* 68 (2000) 465-469
- [32] M. Sebaa, M.Lassiaz, J.Pouyet : vieillissement naturel et artificiel de films en polyéthylène utilisés comme couverture de serres agricoles, cahier de G.F.R., vol.IX, n°4 (Déc.1991).
- [33] S. Jipa, Z. Osawab, H. Otsukib & M. Nishimotob. Chemiluminescence assessment of the effectiveness of some phenolic antioxidants for heat stabilization of irradiated LDPE. *Polymer Degradation and Stability* 56 (1997) 45-53.
- [34] R.Setnescu, S.Jipa, Z. Osawab. Chemiluminescence study on the oxidation of several polyolefins- I. Thermal-induced degradation of additive-free polyolefins. *Polymer Degradation and Stabilisation*. Volume 60 (1998) 377- 383
- [35] N.Kerboua, D. Benachour, M. Kaci, T. Sadoun, N. Rouba. Effet du tinuvin 622 (HALS) sur la photostabilisation dans les conditions de vieillissement naturel de films de pebd utilisés en plasticulture. *Annales de Chimie - Science des Matériaux-VOL 29/5* – (2004) - pp.113-121

- [36] Yan Qing, Xu Wenying and Bengt Rånby. Photoinitiated crosslinking of low density polyethylene. III: Degradation and stabilization of photocrosslinked polyethylene. *Polymer Engineering & Science* Volume 34, Issue 5, (1994) 446–452.
- [37] Jaroslav Mosnacek, Monica Bertoldo, Csaba Kosa, Chiara Cappelli, Giacomo Ruggeri , Ivan Luka , Francesco Ciardelli. *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 849-858
- [38] Maalolan Ramanujam. Photo-oxidation and weathering of LDPE studied by surface and bulk analysis. Thèse de doctorat. Université Technique de Berlin. 2013
- [39] 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* 147 (2002) 213–224.
- [40] Jan Pospisil, Peter P. Klemchuk. *Oxidation Inhibition in Organic Materials*, Volume I, II. CRC Press. NY 1990
- [41] B. Bossu, P. Dubois et M. Lecordier. Contribution au problème de la corrosion et du vieillissement des plastiques. *Pure and Applied Chemistry*. Volume 12 (1966).
- [42] M. Sebaa, Vieillessement naturel et artificiel de films en polyéthylène basse densité (PEBD) utilisés comme couverture de serres agricoles. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux I, (1992).
- [43] Jan F. Rabek. *Polymer Photo-degradation: Mechanisms and experimental methods*. Chapter 3- edition 1995
- [44] J. Lacoste, Y. Deslandes, P. Black & D. J. Carlsson. Surface and bulk analyses of the oxidation of Polyolefins. *Polymer Degradation and Stability* 49 (1995) 21-28.
- [45] Iring M., Tüdös F., Fodor Zs., Kelen T. The thermo-oxidative degradation of polyolefines – Part 10. Correlation between the formation of carboxyl groups and scission in the oxidation of polyethylene in the melt phase, *Polymer Degradation and Stability*, vol.2, (1980) 143-153.
- [46] Rui Yang, Ying Liu, Jian Yu, Kunhua Wang. Thermal oxidation products and kinetics of polyethylene composites. *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006)
- [47] Febo severini. Some Aspects of the Environmental Photo-degradation of LDPE. *Polymer Degradation and Stability* 22 (1988) 53-61
- [48] J.L. Bolland et G. Gee. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II and III. *Transactions of the Faraday Society*, 42 (1946) 236–243, 244-252.
- [49] E. Richaud , B. Fayolle, J. Verdu , J. Rychlý . Co-oxidation kinetic model for the thermal oxidation of polyethylene-unsaturated substrate systems. *Polymer Degradation and Stability* 98 (2013).
- [50] Adams J.H. Analysis of non-volatile oxidation products of polypropylene I. Thermal oxidation, *Journal of Applied Polymer Science Part A-I Polymer Chemistry*, vol.8(5), (1970), 1077-1090
- [51] J. Lacoste, D. J. Carlsson, S. Falicki & D. M. Wiles. Polyethylene Hydroperoxide Decomposition Products. *Polymer Degradation and Stability* 34 (1991) 309-323
- [52] F. Gugumus, Re-examination of the role of hydroperoxides in polyethylene and polypropylene: chemical and physical aspects of hydroperoxides in polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 49 (1995) 29.

- [53] Costa L., Luda M.P., Trossarelli L., Ultra high molecular weight polyethylene – II. Thermal and photo-oxidation, *Polymer Degradation and Stability*. vol.58(1-2) (1997)
- [54] Luongo J.P. Infrared study of oxygenated groups formed in polyethylene during oxidation, *Journal of Applied Polymer Science*, vol.42, (2003)
- [55] Marco Zanetti, Pierangiola Bracco, Luigi Costa. Thermal degradation behaviour of PE/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 85 (2004).
- [56] Hoang E.M., Allen N.S., Liauw C.M., Fontan E., Lafuente P. The thermo-oxidative degradation of metallocene polyethylenes. Part 1 : Long term thermal oxidation in the solid state, *Polymer degradation and Stability*, Vol.91, (2006).
- [57] F. Gugumus .Contribution to the role of aldehydes and peracids in polyolefin oxidation:1. Photolysis and photooxidation of aldehydes in polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 65 (1999) 259-269
- [58] Sudesh S. Fernando, Paul A. Christensen, Terry A. Egerton, Jim R. White. Carbon dioxide evolution and carbonyl group development during photodegradation of polyethylene and polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007)
- [59] F. Gugumus. Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer:2. Functional group formation on LDPE processing. *Polymer Degradation and Stability* 67 (2000) 35-47
- [60] F. Gugumus. Thermolysis of polyethylene hydroperoxides in the melt: 3. Experimental kinetics of product formation *Polymer Degradation and Stability* 76 (2002) 95–110.
- [61] F. Gugumus. Re-examination of the thermal oxidation reactions of polymers1 New views of an old reaction. *Polymer Degradation and Stability*, vol 74 (2001) 327–339
- [62] S. Commereuq, D. Vaillant, J. L. Philippart, J. Lacoste, J. Lemaire, D. J. Carlsson. Photo and thermal decomposition of iPP hydroperoxides. *Polymer Degradation and Stability*, vol 57 (1997) 175-182
- [63] D. J. Carlsson, J. Lacoste. A Critical Comparison of Methods for Hydro-peroxide Measurement in Oxidized Polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*, vol 32 (1991) 377-386
- [64] Jacques Lemaire, René Arnaud. Primary Hydroperoxidation in Photooxidation of Polyolefins and Polyamides. *Polymer Photochemistry* 5 (1984) 243-265
- [65] Peter P. Klemchuk. Degradable Plastics: A Critical Review. *Polymer Degradation and Stability* 27 (1990) 183-202
- [66] Febo Severini et al . Environmental degradation of LDPE observed by UV spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability*, vol 41 (1993) 103-107
- [67] Gugumus Contribution to the Photolysis of Hydroperoxides in Polyethylene. ,*Polymer Degradation and Stability*, vol 27 (1990) 19-34
- [68] Adams Tidjani & Yasushi Watanabe. Comparison of polyethylene hydroperoxide decomposition under natural and accelerated conditions. *Polymer Degradation and Stability* 49 (1995) 299-304
- [69] M. Iring, F. Todos. Thermal oxidation of polyethylene and polypropylene : effects of chemical structure and reaction conditions on the oxidation process. *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 15, (1990) 217-262

- [70] E. Fanton , B. Pellereau, R. A r n a u d and J. Lemaire. Octene-1 Linear Low Density Polyethylene Photooxidation. *Polymer Photochemistry*, vol 6 (1985) 437-451
- [71] G. Geuskens, M. S. Kabamba. Photo-oxidation of polymers - part v: a new chain scission mechanism in polyolefin. *Polymer Degradation and Stability*, 4 (1982) 69-76.
- [72] G. Geuskens, M. S. Kabamba .Photo-Oxidation of Polymers: Part IX—Additional Comments About A New Chain Scission Mechanism in Polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*, vol 5 (1983) 399-401
- [73] 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. Thèse de doctorat, Université de Ferhat Abbas de SETIF, (2004).
- [74] Michael Nathan Grigg. Thermo-oxydative degradation of polyamide 6. PHD Thesis .Queensland University of Technology.2006
- [75] M.Gardette, J.L.Gardette et al. Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polymer Degradation and Stability*, vol 98 (2013)
- [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. *Polymer Degradation and Stability*, vol 92 (2007)
- [77] S. Jipa et al. Chemiluminescence investigation of thermo-oxidative degradation of polyethylenes stabilized with fullerenes. *Polymer Degradation and Stability* 80 (2003)
- [78] J. Tireau. Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans. Thèse de Doctorat à l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers.(2011)
- [79] Manuela Da Cruz. Approche multi-echelle du vieillissement thermo-oxydatif du polyethylene utilise dans les applications de genie civil et BTP. Thèse doctorat. Université Paris-Est 2015
- [80] H. Qin et al. Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite. *Polymer Degradation and Stability* 81 (2003)
- [81] J.V. Gulmine, L. Akcelrud, FTIR characterization of aged XLPE. *Polymer Testing* 25 (2006) 932
- [82] D.J.Nagle. Infrared spectroscopic investigation of effects of titania photocatalyst on the degradation of LLDPE commercial application. PhD thesis. Queensland University of technologie.2009
- [83] M. Salvalaggio et al. Multi-component analysis of low-density polyethylene oxidative degradation. *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006)
- [84] Rui Yang, P.A. Christensen, T.A. Egerton, J.R. White, Degradation products formed during UV exposure of polyethylene–ZnO nano-composites , *Polym.Deg.Stab*,95 (2010) .
- [85] W.Yagoubi et al. Identification of carbonyl species of weathered LDPE films by curve fitting and derivative analysis of IR spectra. *Polymer Testing* 44 (2015)
- [86] J. Verdu, *Oxydative Ageing of Polymers*, John Wiley & Sons, 2012.
- [87] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 231.

- [88] F.S. Qureshi, M.B. Amin, A.G. Maadhah, S.H. Hamid, Weather induced degradation of linear-low density polyethylene, *Polym. Plast. Technol.Eng.* 28 (1989) 649.
- [89] Pierre Barchewitz, Armand Hadni, Pierre Pinson. *Encyclopædia Universalis*
- [90] Petit, A. Théorie des spectres atomiques. *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation* P2 655 (1999), 122.
- [91] Jyrki Kauppinen, Jari Partanen, *Fourier Transforms in Spectroscopy*. Wiley-Vch Verlag Berlin GmbH. 1st edition, 2001.
- [92] Lena Ohannesian, Anthony Streeter. *Handbook of Pharmaceutical Analysis*. Edition Taylor & Francis e-Library, 2005.
- [93] Bernard Humbert, Jean-Yves Mevellec, Jérôme Grausem, Manuel Dossot, Cédric Carteret. *Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge. Techniques De L'ingénieur. Référence* P2850 . 2012
- [94] Vincent Mazet. Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques : estimation de la ligne de base et du spectre de raies. Thèse Doctorat de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1. 2005
- [95] Julien Cousin. Instruments de Mesure Multi-Polluants par Spectroscopie Infrarouge basés sur des Lasers Fibrés et par Génération de Différence de Fréquences : Développement et Applications. Thèse Doctorat Université du Littoral - Côte d'Opale 2006.
- [96] M.W. Sigrist. *Air monitoring by spectroscopic techniques. Chemical Analysis*. Wiley, 1994.
- [97] Michael Bradley , *Curve Fitting in Raman and IR Spectroscopy*, Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA
- [98] Barbara Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons. 2004
- [99] T.C. O'Haver, *Introduction to Signal Processing with Applications in Chemical Analysis*, Department of Chemistry and Biochemistry University of Maryland at College Park, 2014.
- [100] Bernardo J. G. de Aragão and Younes Messaddeq. Peak Separation by Derivative Spectroscopy Applied to FTIR Analysis of Hydrolized Silica, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 19, No. 8, (2008) 1582-1594,.
- [101] Blass, William E., and George W. Halsey. *Deconvolution of absorption spectra*. New York: Academic Press. 1981.
- [102] E. Joseph Billo. *Excel for Chemists: A Comprehensive Guide*. 2nd ed. John Wiley & Sons, 2004.
- [103] Fleissner, G.; Hage, W; Hallbrucker, A.; Mayer, E. Improved Curve Resolution of Highly Overlapping Bands by Comparison of Fourth-Derivative Curves; *Appl. Spectrosc.* Volume 50 (1996), 1235.
- [104] R. S. Anderssen, M. Hegland, I. J. Wesley. Resolution enhancement for infrared spectroscopy Data. 19th International Congress on Modelling and Simulation. December 2011
- [105] K.N Patel1, J. K. Patel1, G. C. Rajput. Derivative spectrometry method for chemical analysis: A review. *Der Pharmacia Lettre*, volume 2, Issue 2 (2010) 139-150.

- [106] H. Mark, J. Workman Jr. Derivatives in Spectroscopy Part I - The Behavior of the Derivative. *Chemometrics in spectroscopy*. Volume 18(4), (2003).
- [107] M. Sebaa, C. Servens and J. Pouyet, Natural and artificial weathering of low density polyethylene (LDPE): calorimetric analysis. *J. Appl. Polym. Sci.*, 47(11), (1993) 1897-1903.
- [108] F. Gugumus, Mechanisms and kinetics of photostabilization of polyolefins with HALS. *Angew. Makromol. Chem.*, 176/177 (1990) 241-281.
- [109] A. Tidjani, R. Arnaud and A. Dasilva, Natural and accelerated photoaging of linear low-density polyethylene: Changes of the elongation at break *J. Appl. Polym. Sci.*, 47(2), (1993) 211-216.
- [110] A.A.Basfar, K.M.Idriss Ali.Natural weathering test for films of various formulations of low density polyethylene (LDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE). *Polym. Degrad. Stabil.* 91, (2006) 437- 443.
- [111] Y. Wang, C.H. Xu, P. Wang, S.Q. Sun, J.B. Chen, J. Li, T. Chen, J.B. Wang, Analysis and identification of different animal horns by a three-stage infrared spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part A* 83 (2011) 265.
- [112] S. Akyuz, T. Akyuz, G. Emre, A. Gulec, S. Basaran, Pigment analyses of a portrait and paint box of Turkish artist Feyhaman Duran (1886-1970): the EDXRF, FT-IR and micro Raman spectroscopic studies, *Spectrochimica Acta Part A*, vol 89 (2012) 74.
- [113] John E. Bertie, Glossary of Terms used in Vibrational Spectroscopy in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. Edited by John M. Chalmers and Peter R. Griffiths John Wiley, Chichester, 2002.
- [114] J.V. Gulmine , P.R. Janissek , H.M. Heise , L. Akcelrud. Polyethylene characterization by FTIR. *Polymer Testing* 21 (2002) 557–563
- [115] S. Krimm, C. Y. Liang, And G. B. B. M. Sutherland. *Infrared Spectra of High Polymers. II. Polyethylene*. The Journal Of Chemical Physics. Volume 25. Number 3 (1956).
- [116] F. Gugumus, Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state: part 5. Kinetics of functional group formation in PE-HD and PE-LLD, *Polym. Degrad. Stab.* 55 (1997) 21.
- [117] J. Shen, L. Costa, Y. Xu, Y. Cong, Y. Cheng, X. Liu, J. Fu, Stabilization of highly crosslinked ultra high molecular weight polyethylene with natural polyphenols, *Polym. Degrad. Stab.* 105 (2014) 197.
- [118] Tabankia, M.H., J.-L. Philippart, and J.-L. Gardette, Photo-oxidation of block copoly(ether-ester) thermoplastic elastomers. *polymer degradation and stability*, volume 12(4), (1985), 349-362.
- [119] O. Shun-Ichi, S. Shun-Ichi et N. Isamu ; ‘Electron spin resonance study of radiation oxidation of polymers III. A. Results for polyethylene and some general remarks’ ; *J. Polym. Sc. Part A*, Vol. 1, (1963), 605-623,.
- [120] Y.Z. Zhou, J.B. Zheng, Fourier self-deconvolution using approximation, *Chin. Chem. Lett.* 17 (3) (2006) 380.
- [121] C. Jin, P.A. Christensen, T.A. Egerton, E.J. Lawson, J.R. White, Rapid measurement of polymer photo-degradation by FTIR spectrometry of evolved carbon dioxide, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 1086.

- [122] S.F. Chabira, M. Sebaa, C. G'Sell, Influence of climatic ageing on the mechanical properties and the microstructure of low density polyethylene films, *J. Appl. Polym. Sci.* 110 (4) (2008) 2516.
- [123] W. D. Domke et H. Steinke. Oxidative structures in polyolefins: FTIR method of quantitative determination. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 24 (1986) 2701-2705.
- [124] Peter F. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 2005.
- [125] A. Bravo, J.H. Hotchkiss, Identification of volatile compounds resulting from the thermal oxidation of polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 47 (10) (1993) 1741.