

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE CONSTANTINE
INSTITUT DE CHIMIE

- T H E S E -

Présentée pour obtenir le diplôme de Magister
En chimie physique

PAR

Mohammed HADJADJ

T H E M E

**Vieillessement naturel de films en polyéthylène
basse densité (PEbd) utilisés comme couvertures
de serres agricoles.**

Soutenu-le : 28 / 10 /1998

Devant le jury :

Président :	MM. A. MOUSSER	Prof.	Université de Constantine
Rapporteur :	M. SEBAA	M.C.	C.U. de Laghouat
Examineurs :	A. HAOUAM	M.C.	Université de Constantine
	M. RAHMANI	M.C.	C.U. de Laghouat

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE CONSTANTINE
INSTITUT DE CHIMIE**

- T H E S E -

Présentée pour obtenir le diplôme de Magister
En chimie physique

PAR

Mohammed HADJADJ

T H E M E

**Vieillessement naturel de films en polyéthylène
basse densité (PEbd) utilisés comme couvertures
de serres agricoles.**

Soutenu-le : 28 / 10 /1998

Devant le jury :

Président :	MM. A. MOUSSER	Prof.	Université de Constantine
Rapporteur :	M. SEBAA	M.C.	C.U. de Laghouat
Examineurs :	A. HAOUAM	M.C.	Université de Constantine
	M. RAHMANI	M.C.	C.U. de Laghouat

A mes parents,
mon profond respect.

A ma femme et à mes enfants.

A mes sœurs et frères.

A tous mes amis.

REMERCIEMENTS

Le travail qui a fait l'objet de cette thèse, a été réalisé sous la direction de Monsieur Mohamed SEBAA, Maître de Conférence au Centre Universitaire de Laghouat.

Je tiens à lui exprimer ma gratitude et mes remerciements pour l'aide et les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de l'élaboration de cette thèse.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur Abdelhamid MOUSSER, Professeur à l'Université de Constantine qui a bien voulu accepter le jury de cette thèse.

Ma respectueuse reconnaissance va également à Messieurs Abdelkarim HAOUAM Maître de Conférence à l'Université de Constantine et Monsieur Mohamed RAHMANI Maître de Conférence au Centre Universitaire de Laghouat de m'avoir fait l'honneur d'examiner le présent travail.

Mes remerciements vont aussi au Prof. BENACHOUR, Recteur de l'Université de Setif pour l'aide qu'il m'a apporté dans la réalisation des essais mécaniques.

J'adresse également mes remerciements à monsieur F. S. CHABIRA, Maître Assistant au centre Universitaire de Laghouat, qui m'a encouragé et conseillé tout au long de mon travail.

J'exprime ma gratitude et mes remerciements à tous mes amis du Centre Universitaire d'Ouargla et de Laghouat en particuliers Messieurs B. DADA MOUSSA, A.A. BEBBA, M. SAIDI, M. BOUSSAID, N. SEKOUTI et B. YAGOUB qu'ils m'ont toujours manifesté.

-TABLE DES MATIERES-

	Page :
INTRODUCTION GERERALE.	1
I - APERCU BIBLIOGRAPHIQUE.	5
I-1 : Introduction.	6
I-2 : Matériaux de couvertures de serres.	7
I-2-1 : Verres.	7
I-2-2 : Matériaux plastiques.	8
I-2-2-1 : Matériaux plastiques rigides.	8
I-2-2-2 : Matériaux plastiques souples.	8
I-3 : Stabilisation.	10
I-4 : Vieillissement.	11
I-4-1 : Mécanisme de vieillissement.	11
I-4-2 : Effet du vieillissement sur la morphologie.	22
I-4-3 : Effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques.	24
II - METHODES EXPERIMENTALES.	26
II-1 : Introduction.	27
II-2 : Protocole de vieillissement.	27
II-3 : Films étudiés.	27
II-4 : Techniques expérimentales.	28

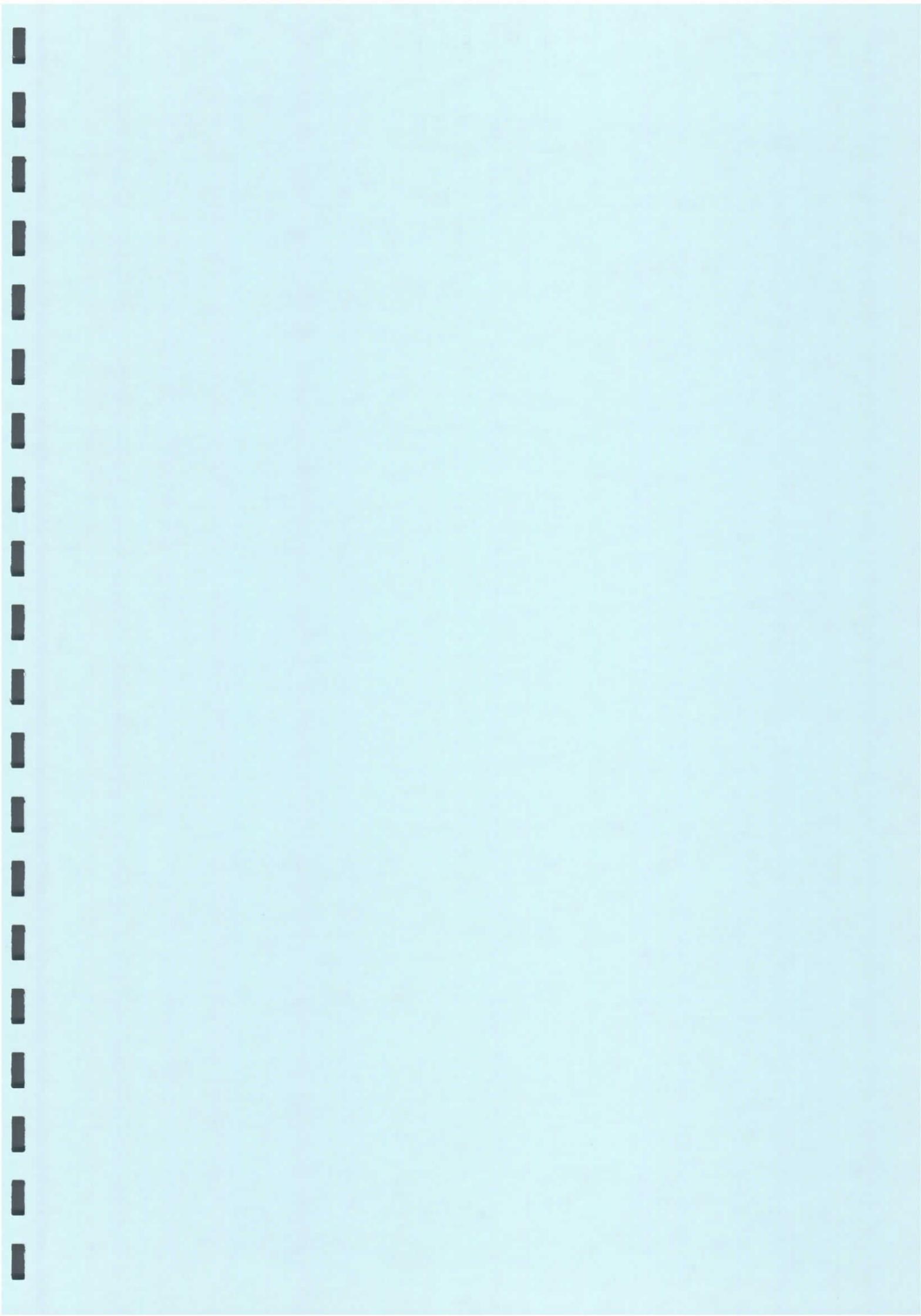
II-4-1 : Spectroscopie infrarouge.	28
II-4-1-1 : Appareillage.	31
II-4-1-2 : Dépouillement.	32
II-4-2 : Essais mécaniques.	33
II-4-2-1 : Appareillage et essais.	33
II-4-2-2 : Dépouillement des résultats.	34
II-4-3 : Analyse enthalpique différentielle.	35
II-4-3-1 : Appareillage.	36
II-4-3-2 : Echontillonnage.	36
II-4-3-3 : Dépouillement.	36
III - RESULTATS ET DISCUSSION.	39
III-1 : Vieillessement naturel.	40
III-2 : Paramètres climatiques.	40
III-2-1 : Température.	40
III-2-2 : Ensoleillement.	41
III-2-3 : Humidité.	41
III-3 : Essais physico-chimiques.	43
III-3-1 : Spectroscopie infrarouge (IR).	43
III-3-2 : Spectroscopie ultraviolette (UV).	51
III-3-3 : Conclusion.	53
III-4 : Essais mécaniques.	54
III-4-1 : Caractérisation des échantillons avant l'exposition.	54
III-4-2 : Effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques.	54
III-4-4 : Conclusion.	59

III-5 : Analyse calorimétrique des films de PEbd.	61
III-5-1 : Comportement thermique des films de PEbd.	61
III-5-2 : Effet du vieillissement sur la morphologie du polymère.	63
III-5-3 : Relation propriétés mécaniques-morphologie.	65
III-5-4 : Conclusion.	68
IV - CONCLUSION GENERALE.	69
BIBLIOGRAPHIE.	73

-TABLE DES FIGURES-

	Page :
Fig. 1 : Spectre d'absorption IR du PEbd non stabilisé.	29
Fig. 2 : Schéma de principe d'un spectromètre IR.	31
Fig. 3 : Courbe contrainte - déformation typique du PE.	34
Fig. 4 : Schéma standard DSC.	36
Fig. 5 : Courbe DSC typique du polyéthylène.	37
Fig. 6 : Détermination du T_g	37
Fig. 7 : Variation des moyennes mensuelles des températures minimales et maximales journalières à Ouargla pour la période janvier 1995-décembre 1995.	41
Fig. 8 : Variation de la durée d'ensoleillement mensuelle à Ouargla pour la période janvier 1995-décembre 1995.	42
Fig. 9 : Variation de la moyenne mensuelle de l'humidité relative à Ouargla pour la période janvier 1995-décembre 1995.	42
Fig. 10 : Evolution du spectre IR du PEbd stabilisé et non stabilisé en fonction du temps d'exposition dans les régions 800-1300 cm^{-1} et 1600-1900 cm^{-1}	45
Fig. 11 : Evolution du spectre FT-IR du PE non stabilisé dans la région 1600-1950.	46
Fig. 12 : Variation de la densité optique des groupes carbonyles en fonction de la durée d'exposition sur les différents sites.	47
Fig. 13 : Variation de la densité optique des groupes vinyles en fonction de la durée d'exposition sur les différents sites.	48
Fig. 14 : Variation de la densité optique des groupes vinylidènes en fonction de la durée d'exposition sur les différents sites.	49
Fig. 15 : Relation entre les densités optiques des vinyles et des carbonyles pour les deux sites.	49
Fig. 16 : Variation de la densité optique des carbonyles en fonction du temps.	51
Fig. 17 : Evolution du spectre UV du PEbd stabilisé et non stabilisé en fonction de la durée d'exposition.	52
Fig. 18 : Evolution du module de Young sécant en fonction de la durée d'exposition.	56
Fig. 19 : Evolution de la déformation à la rupture en fonction de la durée d'exposition.	56
Fig. 20 : Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de la durée d'exposition.	58

Fig. 21 : Evolution de la déformation à la rupture en fonction de la densité optique des carbonyles.	58
Fig. 22 : Courbes DSC des échantillons de départ.	62
Fig. 23 : Evolution des courbes DSC en exposition climatiques.	64
Fig. 24 : Courbe contrainte- déformation dans le sens longitudinal et transversal pour le PEbd stabilisé.	66



INTRODUCTION GENERALE

La culture des plantes horticoles sous serres, a connu dans notre pays ces dernières années une application croissante. La raison de ce développement est, d'une part l'accroissement du niveau de vie de la population et, d'autre part l'exigence accrue des produits frais tout au long de l'année.

La serre est composée par l'ossature (forme et structure) le matériau et par les moyens techniques de chauffage, d'humidité et de ventilation. La serre tunnel à simple paroi en polyéthylène est très utilisée dans notre pays. Son rôle principal est de créer un microclimat, à partir des conditions extérieures locales favorables à la croissance des plantes et de protéger ces dernières contre les effets de la pluie, du vent (vent de sable) et de la pollution. Tous les matériaux de synthèse utilisés comme paroi de serre se caractérisent surtout par leur instabilité plus ou moins rapide dans le temps vis à vis du rayonnement solaire et surtout sa fraction UV.

Le vieillissement climatique des polymères entraîne l'évolution des propriétés du matériau tant sur le plan mécanique que chimique ou morphologique. Il combine, pour l'essentiel, les effets de la lumière, de la température et de l'oxygène. L'humidité, la pluie, le vent (et le vent de sable), la poussière, l'ozone et la pollution chimique sont d'autres agents aussi importants.

Le polyéthylène industriel totalement transparent aux UV, contient des défauts de structures (double liaisons, liaisons vinylidènes), des impuretés métalliques restant du catalyseur et d'oxygène dont les proportions ont une grande influence sur la stabilité du polyéthylène. Cette photodégradation est due essentiellement à la fraction ultraviolette contenue dans le spectre solaire et dont les longueurs d'onde sont comprises entre 280 et 400 nm [1,2] et à la température. Le matériau est aussi transparent aux rayonnements infrarouges entre 800 et 1400 cm^{-1} (7,1 à 12,5 μm) au maximum d'émission du corps noir. Aussi différentes actions sont menées au niveau du polymère pour qu'il présente d'une part une bonne couverture thermique et d'autre part une bonne stabilisation aux UV.

L'application des polymères dans des domaines aussi variés s'expliquent par le fait que, par rapport aux autres matériaux, il existe de nombreux types de structures

polymériques, ce qui permet de disposer d'une gamme importante d'utilisation dont les caractéristiques peuvent être différentes de l'une à l'autre.

L'étude du vieillissement du polyéthylène basse densité (PEbd) a porté sur deux nuances de films de polyéthylène commercial obtenu par extrusion -soufflage -.

- Polyéthylène non stabilisé
- Polyéthylène stabilisé

Les films ont été fournis par l'ENIP de Skikda (Algérie).

L'hétérogénéité du phénomène de vieillissement se traduit au plan microscopique par un changement de la structure du polymère et au plan macroscopique par une modification des propriétés d'usage. Le but de notre travail fixé porte sur la connaissance des mécanismes d'évolution des propriétés (mécaniques, chimiques et morphologiques) du polymère avec et sans stabilisation. Nous cherchons à établir une corrélation entre ces différents propriétés.

Le travail que nous allons présenter se divise, en fait, en trois principaux chapitres.

- Dans le premier chapitre, après une brève introduction sur l'utilisation des polymères comme couvertures de serres agricoles et un aperçu des différents facteurs qui interviennent dans le vieillissement du polymère, nous décrivons les principaux mécanismes réactionnels qui expliquent les différentes étapes de la formation des produits d'oxydation.

Cette reconnaissance est axée d'une part sur la compréhension des mécanismes d'évolution chimique du polymère et sur l'identification des produits de dégradation responsables de la fragilisation du matériau et d'autre part sur l'évolution de la morphologie.

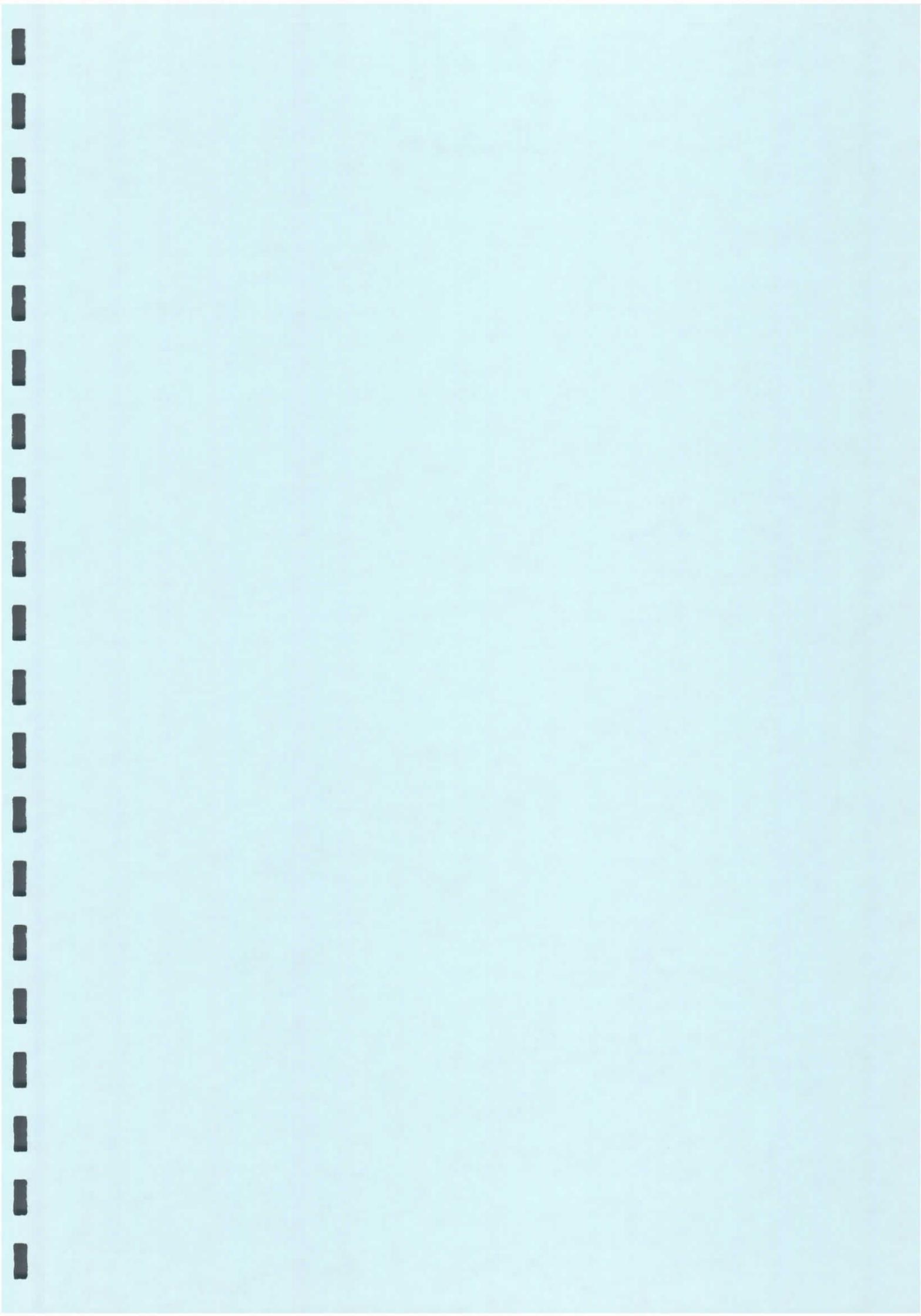
- Dans le deuxième chapitre, nous présentons les techniques expérimentales utilisées dans la caractérisation des échantillons de départ et ceux irradiés. Nous décrivons aussi le protocole de vieillissement naturel.

- Le troisième chapitre est articulé en trois parties.

Dans la première partie, nous reportons les résultats des essais physico-chimiques des films exposés sur les différents sites. Nous avons axé notre réflexion sur la comparaison du comportement de deux nuances de films ainsi que sur l'influence du site. Nous avons essayé de présenter quelques remarques relatives aux produits de dégradation présents dans les échantillons irradiés.

Dans la seconde partie, l'étude est consacrée sur les propriétés mécaniques (module de Young et caractéristiques à la rupture) qui sont utilisées comme moyen simple et efficace pour caractériser l'état de vieillissement du polymère. Nous montrons également l'effet du site d'exposition sur l'évolution de ces propriétés.

Dans la dernière partie, nous reportons les résultats de l'analyse enthalpique différentielle (DSC) sur les films de départ et ceux irradiés lors des expositions climatiques. Nous décrivons finalement l'influence du taux de cristallinité et de la perfection cristalline sur le profil des courbes DSC et l'effet de la morphologie sur les mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins.



CHAPITRE I

APERCU BIBLIOGRAPHIQUE

I-1 : Introduction

Le principe de la serre est de protéger les plantes contre les intempéries, et de créer un microclimat favorable à la croissance des plantes. Dans les limites permises par le code génétique de la plante, la croissance de celle-ci dépend de nombreux facteurs ; Température, lumière, humidité et teneur en gaz carbonique agissent simultanément et aussi de façon dépendante.

La création de ce microclimat artificiel dépend dans une large mesure du climat extérieur. Celui - ci dépend de plusieurs paramètres dont le plus importants est le rayonnement solaire.

Le soleil est une sphère qui rayonne autour de lui une énergie phénoménale grâce à des réactions nucléaires en chaîne.

Une partie de l'énergie qu'il produit sert à maintenir sa température, le reste est envoyé dans l'espace, et une petite partie de cette énergie arrive à la surface de la terre. Elle nous parvient essentiellement sous forme d'ondes électromagnétiques.

Le rayonnement solaire qui arrive à la surface de la terre est une superposition d'ondes dont les longueurs vont de 0.28 à 4 μm .

La partie du spectre solaire utile à la synthèse et au chauffage se situe approximativement entre 400 et 800 nm ($12500 - 2500 \text{ cm}^{-1}$) spectre visible et proche infrarouge. Cette zone spectrale correspond aux radiations photoactives. Dans la conception de serre, il est possible de faire le meilleur usage possible de cet apport solaire. Afin de favoriser sa pénétration, il faudra agir sur plusieurs paramètres ; la structure, la géométrie de la serre, son orientation et en particulier sur le choix du matériau qui, de par l'évolution des techniques de transformation qui ont amélioré ses propriétés optiques et mécaniques doit répondre à plusieurs critères parmi lesquels nous citons :

- La transparence aux rayonnements solaire : Le polymère doit laisser pénétrer la lumière utile à la photosynthèse et au chauffage.

- L'opacité aux rayonnements thermique : Le rayonnement thermique émis de longueurs d'onde compensatrice entre 7.1 et 12.5 μm (sous forme de rayonnements IR) par les surfaces du sol et du végétal (plantes) doit être arrêté par le polymère ou au moins absorbé par la paroi et non transmis directement.

- La résistance au rayonnement ultraviolet.

- La durabilité et le coût.

I-2 : Matériaux de couvertures de serres

Le matériau de la paroi est l'élément essentiel de la serre. Sa fonction principale est d'assurer un effet de serre aussi favorable que possible tout en laissant pénétrer de la lumière.

Différents types de matériaux ont été utilisés [3].

I-2-1 : Verres

Le verre possède la propriété remarquable d'être transparent aux longueurs d'onde comprise entre 0.38 à 2.4 μm mais opaque aux longueurs d'onde comprise entre 5 à 39 μm . Il reste du point de vue des propriétés requises le matériau idéal réalisant l'effet de serre.

L'emploi de certains types de verres tel que les vitrages isolants, absorbants, colorés, réfléchissants, diffusants etc., sont actuellement réservés seulement à des utilisations assez

restreintes et spéciales. Matériau fragile, relativement pondéreux, il exige une charpente rigide qui élève le coût de la construction.

I-2-2 : Matériaux plastiques

Dés l'année 70, l'industrie des matières plastiques a montrée sa validité et la profondeur de son implantation. On les trouve dans tous le domaine de la vie économique et principalement ; Appareils électroménagers, Ameublement, canalisation, Automobile, Emballage, plasticulture. Pour cette dernière application nous citerons :

I-2-2-1 : Matériaux plastiques rigides

Nous citons le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) qui a un facteur de transmission du rayonnement global extérieur entre 400 et 2700 nm comparable au verre et le polycarbonate (PC) dont le facteur de transmission est d'environ 10 % inférieur à celui du verre. Ces matériaux se présentent sous forme de plaques de 4 à 16 mm d'épaisseur et sont environs trois fois plus légers que le verre.

I-2-2-2 : Matériaux plastiques souples

Les premiers films apparus sur le marché ont été en polychlorures de vinyle (PVC), caractérisés par une bonne transmission dans le visible et une bonne absorption dans l'infrarouge lointain, mais devant la difficulté de stabilisation vis-à-vis des rayons ultraviolets, ceux-ci ont été pratiquement abandonnés au profit des polyéthylènes. Ces derniers ont besoin d'additifs pour qu'ils soient opaques dans l'infrarouge lointain [4]. Ces additions peuvent être soit de l'acétate de vinyle (copolymère éthylène / acétate de vinyle), soit des charges minérales (PE-IR) soit les deux à la fois (PE-thermiques). Les films polyéthylènes haut et basse densité ont été les premiers utilisés. Récemment est apparue sur

le marché le polyéthylène basse densité linéaire (PEbdl) qui présente de meilleures qualités. Ces films souples, de faible épaisseur, variant de 200 à 30 μm , permettent d'utiliser des structures de serres beaucoup plus légères que celles utilisées pour le verre.

Les films de polyéthylène (PE) qui sont assez résistants à l'oxydation quand ils sont protégés, se dégradent à la lumière solaire même en présence de ces charges.

L'énergie de rayonnement électromagnétique étant inversement proportionnelle à la longueur d'onde. Ceci explique, que les rayons ultraviolets sont les principaux agents responsables de l'altération des matériaux. Comme les UV courts sont absorbés par l'ozone ce sont les UV longs qui sont en réalité les vrais agents de vieillissement des matériaux.

La relation entre la longueur d'onde et l'énergie photonique est donnée par :

$$E = h \nu = h c / \lambda = 28.6 \cdot 10^3 / \lambda \text{ (nm) Kcal.mol}^{-1}$$

Où :

h : Constante de Planck

c : Vitesse de la lumière dans le vide

Le PE industriel est totalement transparent aux UV. On attribue la photosensibilité du polymère aux groupements cétoniques, hydroperoxydes, vinyles, ou aux résidus catalytiques présents lors de la transformation [4,5,6,7 8].

Les groupes fonctionnels, présent dans le PE exposé, capable d'absorber de l'énergie qui cause la rupture des liaisons carbone-carbone sont [2,9,10].

- carbonyles entre 270 et 360 nm
- vinyles à plus de 250 nm
- hydroperoxydes autour de 320 nm

I-3 : Stabilisation

Le bilan des échanges radiatifs de grandes longueurs d'onde est très différent selon que le matériau de couverture de la serre est transparent ou non à l'infrarouge. Les déperditions d'une serre par rayonnement sont importantes dans le cas d'un matériau transparent (non modifié). Elles sont d'autant plus importantes que l'écart de température entre la serre et l'extérieur est plus grand.

Des améliorations technologiques ont déjà été apportées à certains matériaux tel que le polyéthylène basse densité mais reste beaucoup à faire surtout dans le domaine des films plastiques. Il s'agit en particulier de réaliser des matériaux ayant des faces qui présentent un coefficient sélectif pour l'infrarouge (IR). Les films de PEbd non stabilisé, utilisés pour la construction d'abris agricoles présentent une grave lacune, car ils sont transparents aux IR de 800 à 1400 cm^{-1} au maximum d'émission des rayons thermiques par le sol et les plantes (corps noir).

Différentes actions sont menées au niveau du matériau pour le stabiliser et le rendre moins sensible aux facteurs climatiques [11,12,13,14,15,16,17,18] :

- Par la modification du polymère.
- Par la fabrication de structures linéaire (PEbdl) moins sensibles à l'oxydation que les structures ramifiées (PEbd).
- Par l'utilisation d'additifs stabilisants. Pour ce dernier point on est amené à combiner des produits différents afin de faire jouer la complémentarité ou la synergie des actions stabilisantes.

Les stabilisants UV sont des produits chimiques dont le rôle principal est de protéger le polymère de la photooxydation et d'absorber les rayons UV véhiculés par le spectre solaire, cela pour empêcher le vieillissement et améliorer ainsi la longévité des matériaux.

- Les absorbeurs UV: ils agissent en absorbant l'énergie U V dans la zone spectrale proche de 300 nm. On peut citer les hydroxybenzophénones, les hydroxybenzotriazoles, etc.

- Les complexes Nickel (Ni) (Quenchers) : Ces produits n'absorbent pas les rayons UV mais l'énergie d'excitation des groupes (défauts), présents dans le polymère au cours de la synthèse. Les Quenchers désactivent cet état photo-excité et rende le chromophore à l'état stable. Ils sont généralement additionnés avec des absorbeurs UV dans le polymère.

- Les HALS (Hindered Amine Light Stabilizers): Elles agissent chimiquement sur les produits de dégradation amorcés par les photons. Leur fonction amine réagit avec les produits à caractère acide en donnant une série de radicaux libres ayant un rôle stabilisant.

I-4 : Vieillissement

I-4-1 : Mécanisme de vieillissement

Le phénomène de vieillissement du polyéthylène a lieu essentiellement par des réactions de coupures de chaînes. L'amorçage des réactions (création de radicaux libres) nécessite la rupture de liaisons covalentes [1,5,6, 19,20,21,22].

Les principaux produits identifiés sont les carbonyles, les alcools, les vinyles et en moindre importance les groupements vinylènes.

D'autres produits oxydés tel que les esters, les acides, les peresters, etc., ont aussi été identifiés à un stade avancé de la réaction [6,23,24].

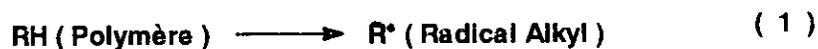
La fraction UV du spectre solaire est responsable de cette réaction d'oxydation par la création de radicaux libres.

Le principal souci des spécialistes de la photochimie ou de la chimie d'oxydation des polymères a été de proposer des mécanismes réactionnels qui expliqueraient les différentes étapes de la formation des produits d'oxydation intermédiaires ou finaux.

La dégradation oxydative du polyéthylène est encore sujette à controverse et différents mécanismes ou réactions possibles ont été proposés [6,7, 20,23,25,26,27,28,29,30]. L'oxydation du matériau va inclure des étapes d'amorçage, de propagation (auto-oxydation) et de terminaison.

Le schéma d'oxydation généralement retenu est celui proposer par Bolland (1945) [31].

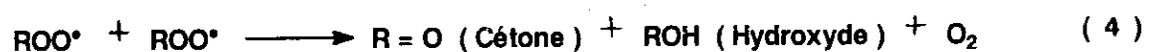
Amorçage (initiation) :



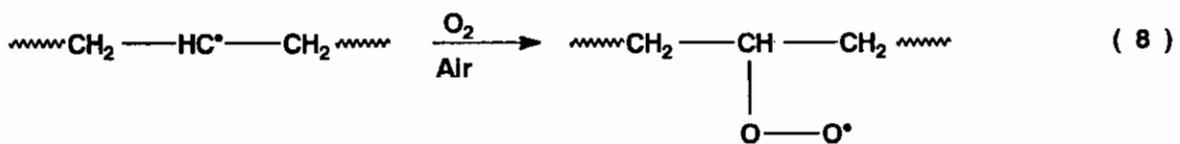
Propagation :



Terminaison :



Les radicaux alkyls (R^\bullet), ainsi formés (réaction 1), peuvent être produits par irradiation ultraviolette (UV) d'un polymère pur ou contenant un photosensibilisateur. L'absorption du rayonnement UV par le polymère provoque une excitation des électrons qui passent d'une orbitale stable à une orbitale excitée. L'énergie rayonnante est suffisante pour rompre l'arrachement d'un hydrogène à la chaîne polymérique en donnant des radicaux alkyls (R^\bullet) (réaction 7).



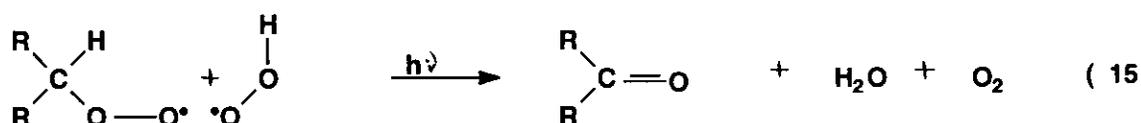
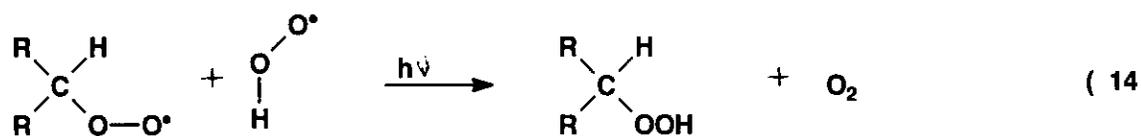
La réaction (8) de transformation des radicaux alkyls (R^\bullet) en radicaux peroxy (ROO^\bullet) est en généralement très rapide en présence d'oxygène [29, 30] et de ce fait c'est la réaction (3), formation d'hydroperoxydes ($ROOH$) avec arrachement d'un hydrogène sur la chaîne du polymère ($\Delta H = 7 \text{ kcal / mole}$)[30], qui gouverne la cinétique globale de l'oxydation du matériau.

Les radicaux libres de terminaison sont instables à cause de la grande facilité de réaction des uns envers les autres. La réaction de deux radicaux alkyls demande très peu d'énergie ou aucune énergie d'activation.

Dans la phase amorphe, lorsque l'oxygène fait défaut par rapport au nombre de radicaux alkyls, ces derniers peuvent réagir soit :

- Par réaction de combinaison pour former une liaison covalente par couplage direct de deux atomes possédant chacun un électron non apparié (réaction 9).

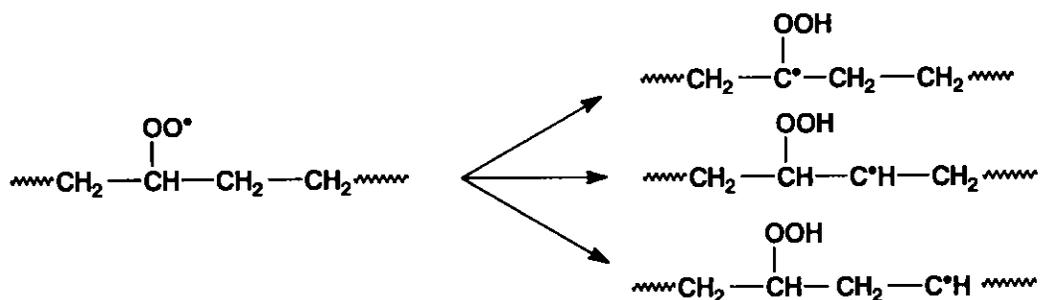
La réaction entre deux macroradicaux peroxy serait moins probable que celle de la réaction entre un radical peroxy (ROO^\bullet) et un radical hydroperoxy ($^\bullet\text{OOH}$) beaucoup plus mobile [25].

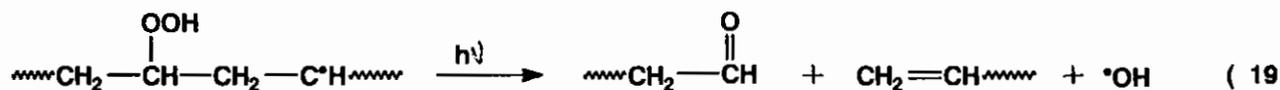
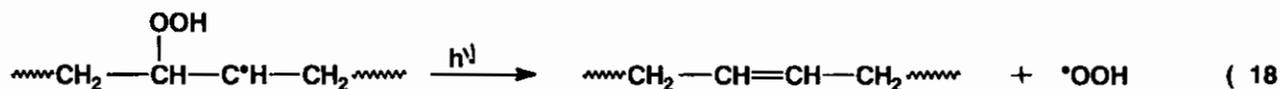
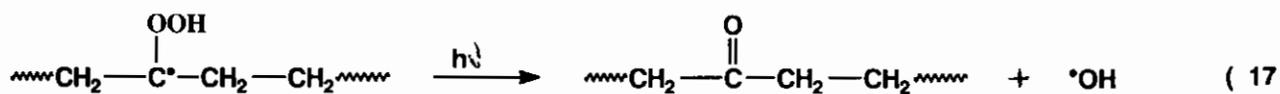


Ces réactions (14) et (15) sont plus favorisées pour des irradiations UV faibles (vieillessement naturel) alors que pour des fortes intensités (enceintes de vieillissement et rayonnement γ) c'est la réaction (16) entre deux radicaux hydroperoxy qui serait plus favorisée.



Les radicaux peroxy peuvent être consommés par réaction de rupture intraradicalaire (réactions 17.18.19) en donnant une cétone et une fonction vinyle [25,29].





Le site radicalaire est transféré sur la molécule elle même où sur une autre molécule par un mécanisme d'arrachement d'un proton ou d'un atome d'une autre molécule.

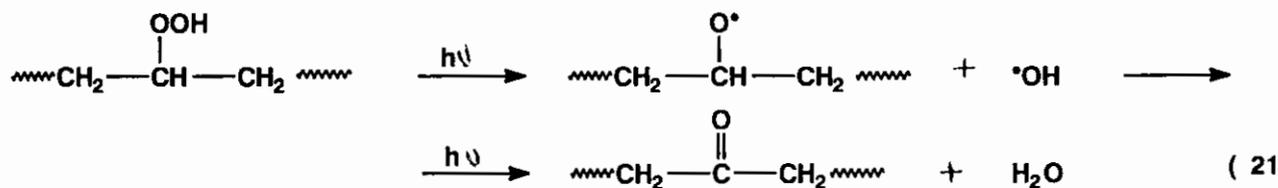
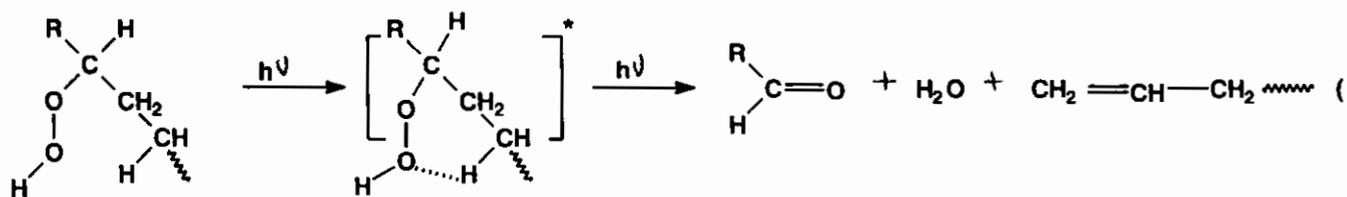
Les réactions précédentes prévoient l'accumulation d'hydroperoxydes, d'alcools et de groupements cétoniques mais n'expliquent ni les réactions de coupures de chaînes, responsables de la fragilisation du polymère, ni la formation des groupements plus oxydés dont les bandes d'absorption IR dans la région 1700-1800 cm^{-1} sont présentes sur les spectres des échantillons irradiés ni enfin celles d'autres groupements dont le domaine de vibration se situe dans la région des insaturations entre 900 et 1200 cm^{-1} .

Les produits intermédiaires d'oxydation sont les différents radicaux et les hydroperoxydes. La décomposition de ces derniers par les UV, étape très importante, aboutit à la formation de cétones, cause principale des réactions de coupures de chaînes.

Les hydroperoxydes, ainsi formés, sont très sensibles à la décomposition en vieillissement, en raison de la réactivité élevée de l'atome d'hydrogène. Tous les auteurs sont d'accord pour affirmer que ces groupes sont photolysés au fur et à mesure de leur formation alors qu'ils peuvent s'accumuler en vieillissement thermique [23].

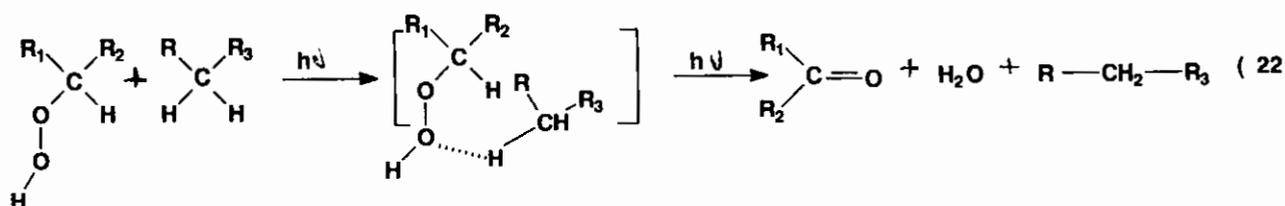
- Plusieurs schémas de décomposition des hydroperoxydes sont proposés [6,19] :

-- Décomposition intramoléculaire d'un hydroperoxyde [20,27].



La réaction (21) de dissociation de la liaison oxygène-oxygène nécessite une énergie de 42 kcal/mol [34].

-- Réaction entre l'hydroperoxyde et le polymère[20,25].

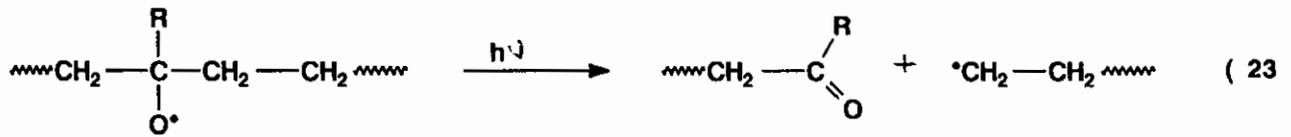


Formation des cétones

La formation des cétones peut avoir lieu par :

- La décomposition des hydroperoxydes réaction (21).
- La réaction entre un hydroperoxyde et un polymère (réaction 22).
- Une réaction fréquemment citée et qui concerne la coupure en β d'un radical alkoxy

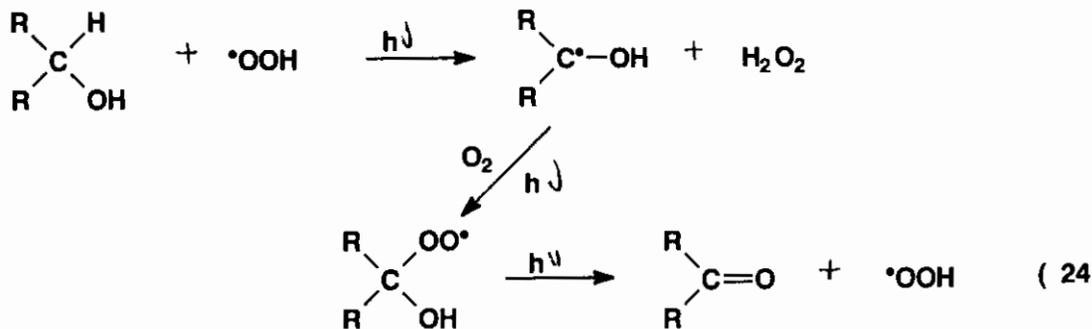
RO^\bullet [2,6].



- La réaction d'un radical peroxy avec un autre radical peroxy (réaction 13) ou avec un radical hydroperoxy (réaction 15). La première serait favorisée dans enceintes de photovieillissement (fortes intensités) et la seconde, comme nous l'avons souligné précédemment, serait favorisée pour des radiations UV faible (vieillissement naturel) [25].

- La réaction (17) de photolyse d'un macroradical peroxy.

- L'oxydation radicalaire d'alcool secondaire [20].



Décomposition des cétones et formation des produits plus oxydés :

Les groupements cétoniques produits à travers ces différentes réactions subissent eux aussi une photolyse suivant la réaction de Norrish II (réaction 25), qui va donner un groupe vinyle et une cétone en bout de chaîne.

Les réaction de coupures de chaînes ont une grande importance, car elles se répercutent directement sur la chute des propriétés mécaniques du matériau. Elles proviennent essentiellement de la photolyse des cétones (Norrish II)[2,6,25,27]. Elles peuvent aussi avoir lieu par d'autres mécanismes :

- Décomposition d'un macroradical peroxy (réaction 19) résultant de la réaction d'oxydation du polymère (réaction 8).
- Décomposition intramoléculaire d'un hydroperoxyde (réaction 20).
- Coupure en β d'un radical alkyl (réaction 23) résultant de la décomposition des hydroperoxydes (réaction 21).

Les radicaux peroxy, hydroperoxy, hydroxyl et alkoxy vont suivre différents chemins réactionnels dépendant du taux d'oxygène, de l'intensité du rayonnement solaire reçu par le polymère et de la proximité de tel ou tel type de groupe réactif.

En conclusion, la photodégradation du PE est due essentiellement à la fraction ultraviolette contenue dans le spectre solaire. La formation des radicaux libres alkyl, hydroxyl et alkoxy constituent une étape intermédiaire importante dans le schéma d'oxydation du polymère. La décomposition des hydroperoxydes par les différents schémas de réactions ou la réaction bimoléculaire des peroxy vont donner des cétones qui sont les groupements les plus actifs. Elles absorbent les radiations de longueurs d'onde supérieures à 300 nm et se transforment, par action directe des UV, soit en produits plus oxydés (Norrish I) soit en d'autres groupements cétoniques et vinyliques (Norrish II). Le suivi du taux de formation des vinyliques est un des moyens utilisés afin de caractériser le degré d'avancement des réactions de coupures de chaînes. La photodégradation est un phénomène relativement complexe car beaucoup de facteurs peuvent influencer sur son déroulement.

Les études de cinétiques d'évolution chimique de films de PEbd irradiés avec différentes sources ont été rapportés [5,10,26]. La variation de la concentration des groupes carbonyles peut suivre une loi parabolique ou exponentielle. D'autres comportements ont été

observés sur des films de PE de différentes densités où les concentrations des carbonyles et des vinyles passent par un maximum [8,36]. Ces cinétiques d'oxydation dépendent de plusieurs facteurs :

- De l'évolution de la morphologie au cours de vieillissement qui influence la perméabilité aux gaz.

- De la compétition entre les réactions d'accumulation et de consommation des produits d'oxydation (carbonyles et vinyles) qui dépend de la radiation. La réaction de Norrish II (formation des vinyles), est plus favorisée pour les longueurs d'ondes comprises entre 300 et 320 nm que pour celles supérieures à 320 nm [37]. Dans ce domaine spectral, l'élimination des carbonyles devient compétitives des réactions d'accumulation de ces produits.

- de l'épaisseur des films.

I-4-2 : Effet du vieillissement sur la morphologie

A l'échelle microscopique les polymères solides partiellement cristallins présentent différents structures, qui définissent l'importance des cristallites et leur arrangement les uns par rapport aux autres. Selon la nature des polymères et les conditions de cristallisation, ces structures révèlent une tendance à l'organisation plus ou moins nette et les matériaux obtenus présentent tous les intermédiaires entre l'état purement amorphe et l'état monocristallin.

Le polyéthylène basse densité (PEbd) est un polymère semi-cristalin (50 à 60%) avec une densité comprise entre 0,91 et 0,94 g/cm³ [38]. Sa morphologie consiste en un réseau de lamelles dans lesquelles les chaînes moléculaires sont repliées perpendiculairement aux

plans lamellaires et en une phase amorphe. Les lamelles cristallines sont reliées par des molécules liens passant à travers la phase amorphe [39,40,41,42,43,44]. Il présente une structure ramifiée, deux types de branchements sont possibles[45]; longues et courtes ramifications. Certains auteurs [46] ont trouvé des longueurs de chaînes de 200 à 300 carbones. La taille de ces branches est proportionnelle à la masse moléculaire moyenne en nombre M_n .

La diminution de M_n augmente l'instabilité du polymère [6]. Elle va agir à différents niveaux; par augmentation du taux d'extrémités de chaînes qui comportent des doubles liaisons très sensibles à l'oxydation et par diminution du taux d'enchevêtrement qui s'oppose à la propagation de fissures. Le taux de cristallinité dépend de la régularité structurale (le polyéthylène haute densité PEhd de structure plus régulière que le PEbd est plus cristallin). La diminution du taux de cristallinité augmente la perméabilité aux gaz.

L'orientation moléculaire favorise la cristallisation et a une influence directe sur la propagation de fissures dont la formation dans la direction du sphérulite est plus favorisée lorsque le polymère est caractérisé par un réseau de lamelles larges. Les ramifications de courtes chaînes ont un effet prédominant sur le taux de cristallinité et sur les propriétés physiques et mécaniques qui en dépendent. Ainsi, la raideur, la contrainte au seuil et la résistance au déchirement augmentent avec le taux de cristallinité.

Le résultat de l'exposition du matériau aux UV est, comme nous l'avons vu, une compétition entre les réactions de réticulation et de coupures de chaînes. Les premières ont tendance à augmenter la masse moléculaire moyenne en améliorant les propriétés mécaniques à la rupture alors que les secondes font chuter la masse moléculaire et la déformation à la rupture essentiellement [47]. Les courts segments provenant des réactions de scission de chaînes peuvent diffuser et s'incorporer à un domaine cristallin en augmentant la densité [2,6]. Des études menées sur des films vieillis sur site naturel [48,49] ont montré que le taux de cristallinité restait pratiquement constant durant toute la durée

d'exposition alors que la masse moléculaire diminuait. D'autres auteurs [50] ont relevé que ce taux augmentait pour des échantillons exposés en enceintes de photovieillissement accéléré.

I-4-3 : Effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du matériau peuvent chuter d'une façon dramatique pour une exposition prolongée.

L'évolution du polymère a lieu par la compétition entre les réactions de réticulation et de coupures de chaînes.

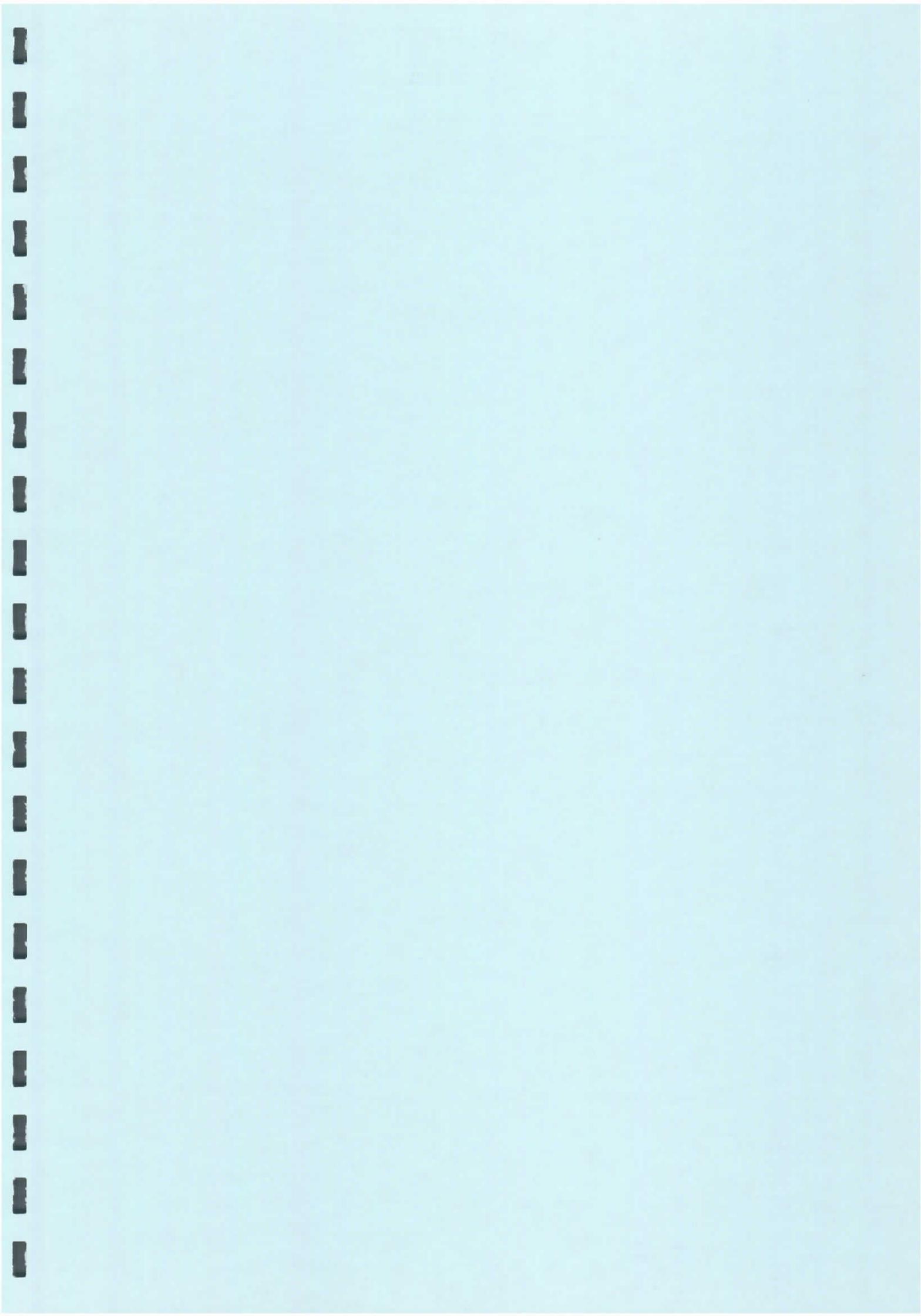
Durant la déformation du polymère dans un essai de traction, le matériau passe d'une structure lamellaire à une structure fibrillaire. La résistance mécanique de la fibrille est une conséquence des molécules liens. La réticulation s'oppose au glissement des chaînes les unes par rapport aux autres [51]. Lorsqu'elle a lieu dans la phase cristalline, elle inhibe la déformation dans cette phase en limitant le glissement à travers les lamelles [52]. Cette amélioration des propriétés mécaniques à la rupture due à la réticulation du matériau est généralement observée durant les premiers stades de l'exposition[5,6]. D'autres études ont montré que cette augmentation n'est pas due à la réticulation du polymère du fait de sa complète solubilité mais à l'augmentation du nombre des courtes chaînes (suivi par la diminution de M_n) qui influencerait la formation d'une structure ayant une morphologie caractérisée par de meilleures propriétés mécaniques[48,49].

La chute de la masse moléculaire, comme conséquence des réactions de coupures de chaînes, va aller dans le sens de la fragilisation du polymère en augmentant les extrémités de chaînes et en diminuant le taux d'enchevêtrement [6]. La rupture fragile va avoir lieu suivant un chemin de résistance minimum tel que les frontières entre les lamelles ou dans des régions du polymère dans lesquelles des matériaux de bas poids moléculaires sont concentrés et sont moins capables de résister à la croissance des fissures [42].

La chute des propriétés mécaniques est une conséquence directe des réactions de coupures de chaînes mais une corrélation simple ne semble pas exister entre ces deux paramètres [8]. Des tentatives, cependant, ont été faites que ce soit en expositions naturelle [53] ou artificielle [54, 55].

Un nombre limité de coupures de chaînes entraîne parfois une variation catastrophique des propriétés mécaniques. Celles-ci seraient imprévisibles d'après la seule variation de la masse moléculaire [6].

L'effet de la morphologie a aussi été montré [8,36] pour le PEhd où une petite quantité d'oxydation causait de grands dommages à la cohésion mécanique alors que pour le PEbd, caractérisé par une phase amorphe plus importante, le même dommage nécessitait plus d'actes chimiques. Ces coupures pourraient être localisées au niveau des molécules liens assurant la cohésion intercrystalline[6,37]. L'effet de l'orientation est aussi important. Dans le PE obtenu par soufflage, les défauts sont concentrés suivant cette direction. On doit s'attendre à ce que les propriétés mécaniques à la rupture chutent plus rapidement suivant le sens longitudinal (correspondant à la direction de soufflage).



CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES

II-1 : Introduction

L'étude du vieillissement des films de polyéthylène basse densité (PEbd) utilisés comme couvertures de serres agricoles est réalisée sur deux nuances de polymère stabilisé et non stabilisé.

L'évolution des propriétés chimiques, physiques et morphologiques, caractéristique de la dégradation des deux nuances, est suivie au moyen d'analyse physico-chimiques (spectroscopie infrarouge, ultraviolet), analyse enthalpique différentielle (DSC) et au moyen d'essais mécaniques (traction uniaxiale).

II-2 : Protocole de vieillissement

La photooxydation naturel des films de PEbd est effectuée sur deux sites saharien :

- Ouargla de Latitude $31^{\circ},57$ Nord et d'Altitude 141 m.
- Laghouat de Latitude $38^{\circ},48$ Nord et d'Altitude 767 m.

Les films sont pincés entre deux trames en fer peintes au blanc et montées sur des panneaux métalliques d'exposition, placés à 150 cm au-dessus du sol inclinés à 45° par rapport à l'horizontale et orientés vers le plein sud [NF T51 - 165]. Dans les essais de photovieillissement naturel, les échantillons n'ont été soumis à aucune précontrainte. L'exposition a durée 18 mois, de février 1995 jusqu'à juin 1996.

II-3 : Films étudiés

Les échantillons étudiés sont des films commerciaux de PEbd à usage agricole d'épaisseur $180\ \mu\text{m}$, obtenus par extrusion soufflage. Ils ont été fournis par l'entreprise nationale ENIP de Skikda (Algérie) et provenant du lot du 12/10/1994.

Echantillon A non stabilisé.

Echantillon B stabilisé.

L'échantillon B a été modifié par des charges minérales et des composés chimiques avec des pourcentages en masse bien déterminés, dont la composition est ; benzophénone stabilisateur UV (2.7 %), Nickel Quenchers (4.3 %), Kaolin stabilisant IR (40 %) et le polyéthylène basse densité (53 %) comme support polymérique.

II-4 : Techniques expérimentales

II-4-1 : Spectroscopie infrarouge

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge des polymères fournit des informations très précises sur la nature des produits intermédiaires ou finaux de la dégradation et leur évolution, c'est à dire qu'elle permet de détecter les différents sites (centres) qui sont bien différenciés par les caractéristiques spectraux.

Le spectre d'absorption infrarouge du polyéthylène comporte des bandes dues aux vibrations de valence et celles dues aux vibrations de déformation. Pour une vue générale simplifiée, on peut distinguer deux régions dans le spectre infrarouge, au dessus et en dessous de 1500 cm^{-1} , la première région ne comporte que des bandes dues aux vibrations de valence tandis que dans la seconde les bandes dues aux vibrations de déformation sont les plus nombreuses.

Les vibrations de valence peuvent être utilisées dans le cadre de l'étude de vieillissement pour caractériser sans ambiguïté les groupements fonctionnels. Deux composés différents mais possédant exactement les mêmes groupements fonctionnels, ont un spectre à peu près identique dans cette région. Par contre dans la région inférieure à 1500 cm^{-1} le spectre est différent d'un composé à un autre parce que les bandes sont dues

aux vibrations de déformation des groupements fonctionnels, mais aussi de déformation de la molécule toute entière

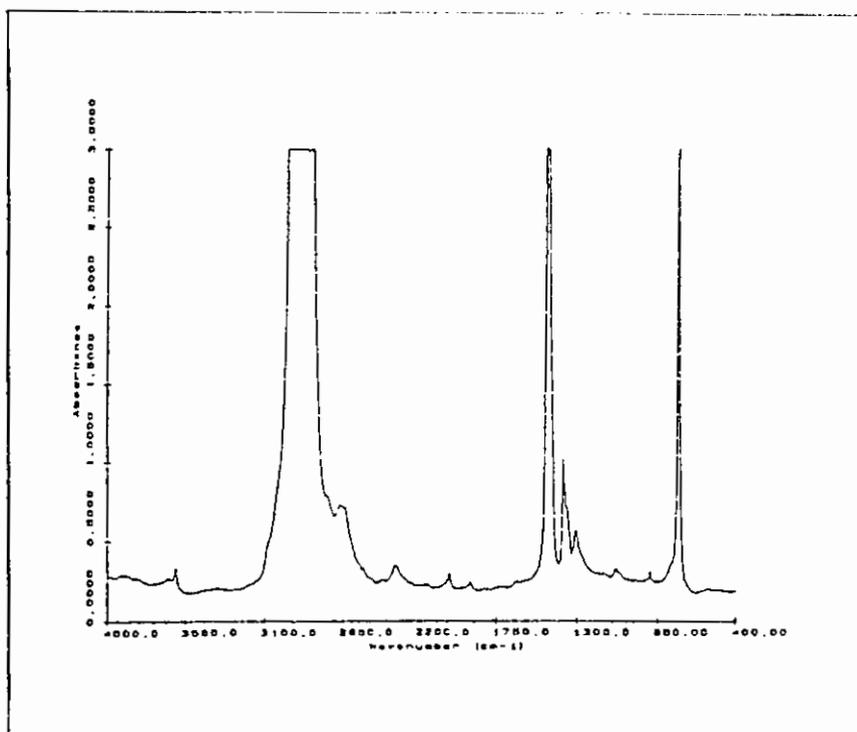


Fig.1: Spectre d'absorption IR du PEbd non stabilisé.

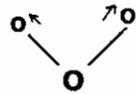
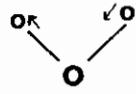
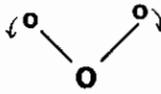
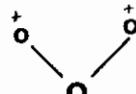
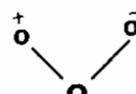
En absorbant l'onde incidente IR, la molécule va vibrer lorsque la fréquence de l'onde est proche de sa fréquence propre.

La position des fréquences est caractérisée soit par la fréquence ν (Hertz) soit par la longueur d'onde $\lambda = C / \nu$ (micron ou cm) soit par le nombre d'onde $\bar{\nu} = 1 / \lambda$ (cm^{-1}). Le domaine de variation des longueurs d'onde est compris entre 2 et 50 μm correspond à un nombre d'onde $\bar{\nu}$ variant de 200 à 5000 cm^{-1} [29].

Il existe des tables très complètes des fréquences caractéristiques des groupes dans des situations très variées. A titre d'exemple nous donnons ci - dessous (tableau 1) les fréquences caractéristiques du groupe CH_2 .

tableau I

Mode de vibration du groupe CH_2 [56].

Groupe CH_2	Nombre d'onde (cm^{-1})	Type de vibration	Symbole
	2850	Stretching	$\nu_s(\text{CH}_2)$
	2925 – 2900	Stretching	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
	1460 – 1450	Scissor	$\delta(\text{CH}_2)$
	1168 – 720	Rocking	$\Gamma(\text{CH}_2)$
	1415 – 1180	Wagging	$\omega(\text{CH}_2)$
	1300 – 1170	Twisting	$\tau(\text{CH}_2)$

- Le stretching ; ce sont des vibrations d'élongation où la distance interatomique **C-H** varie dans un sens ou dans un autre.

- Le scissor ; ce sont des vibrations de déformation angulaire où d'angle de valence.

- Le rocking ; ce sont des vibrations de balancement restant dans le plan **HCH**

- Le wagging et le twisting ; ce sont les mouvements de vibration des atomes d'hydrogène en dehors du plan **HCH**, l'une dans la même direction (wagging) l'autre dans la direction opposée (twisting).

II-4-1-1 : Appareillage

Les spectres d'absorption infrarouge ont été établis sur un spectromètre IR 408 SHIMADZU à double faisceau comportant :

- Une source de radiation monochromatique traverse l'échantillon et dont la fréquence varie entre deux limites 650 et 4000 cm^{-1} .
- Un détecteur permettant de chiffrer l'énergie transmise à chaque fréquence et ainsi de repérer les bandes d'absorption.

Le schéma de principe du spectromètre IR est reporté sur la figure 2.

Après avoir traversé échantillon, le faisceau IR est dispersé par un réseau. Une fente, de largeur variable, permet de sélectionner un élément spectral $\Delta\lambda$. En faisant tourner le réseau, on obtient un balayage en fréquence qui est enregistré par le détecteur. Les spectromètres dispersifs sont à double faisceau afin de s'affranchir du spectre de la source et d'éliminer les bandes d'absorption du CO_2 et de la vapeur d'eau de l'atmosphère.

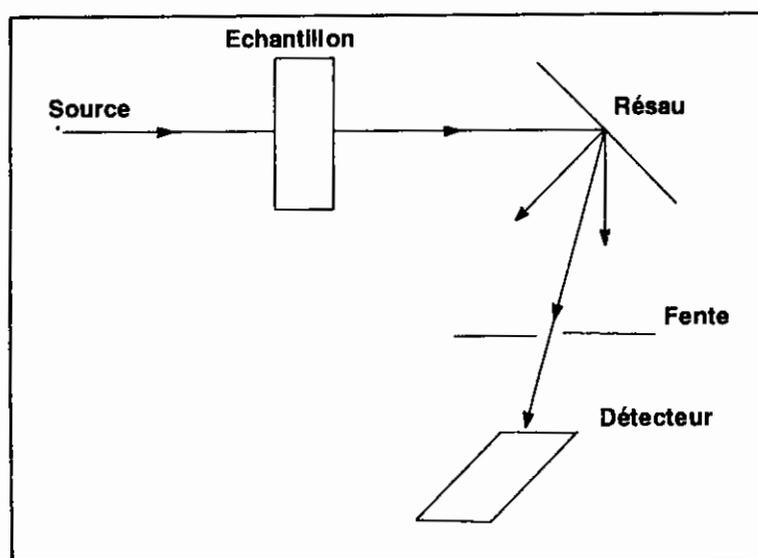


Fig. 2: Schéma de principe d'un spectromètre IR.

Rappelons quelques valeurs du nombre d'onde caractéristique des principaux groupes fonctionnels présents dans le PEbd irradié dans le tableau suivant.

Tableau 2
Groupes fonctionnels du PEbd évoluent au cours du vieillissement .

Groupes	Dénomination	Nombre d'onde (cm^{-1})	Type de vibration	Symbole
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{R} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Carbonyle	1800 – 1680	Stretching	$\nu(\text{C}=\text{O})$
$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Vinyle	910	Wagging	$\nu(\text{CH}_2)$
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{R}_1 \end{array}$	Vinylidène	890	Wagging	$\nu(\text{CH}_2)$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	Acide	1710	Stretching	$\nu(\text{C}=\text{O})$
ROH	Hydroxyde (alcool)	3600 – 3400	Stretching	$\nu(\text{OH})$

L'écart par rapport aux valeurs indiquées, permet dans un grand nombre de cas d'atteindre l'environnement du groupement fonctionnel.

II-4-1-2 : Dépouillement

L'utilisation quantitative de l'absorption IR nécessite que l'équation de Beer-Lambert soit satisfaite.

$$DO = \text{Log} (I_0 / I) = \epsilon c l .$$

Où

DO : densité optique (ou absorbance)

ϵ : coefficient d'extinction molaire (l.mole.cm^{-1})

c : concentration de l'espèce à doser (mole.l^{-1})

l : épaisseur du film (cm)

I_0 : intensité du faisceau incidente.

I : intensité du faisceau transmise.

La densité optique est mesurée à l'aide d'une ligne de base tangente au fond continu et correspondant au maximum de la bande d'absorption.

Dans notre étude nous avons représenté la variation de la densité optique (ΔDO) comme la différence entre la densité optique de l'échantillon irradié et celle de l'échantillon de départ.

II-4-2 : Essais mécaniques

II-4-2-1 : Appareillage et essais

Les propriétés mécaniques sont mesurées au moyen d'une machine ADAMEL LHOMARGY (DY) pilotée automatiquement. Les vitesses d'écartement des mors sont de 200 mm/mn (170 %/mn) pour la détermination des caractéristiques à la rupture et de la contrainte au seuil et de 2 mm/mn (1,7 %/mn) pour le calcul du module de Young sécant (NF T54-102).

Les essais ont été réalisés à la température ambiante.

II-4-2-2 : Dépouillement des résultats

La détermination des différentes grandeurs s'est faite comme indiqué sur la figure 3 ; qui représente la courbe contrainte-déformation.

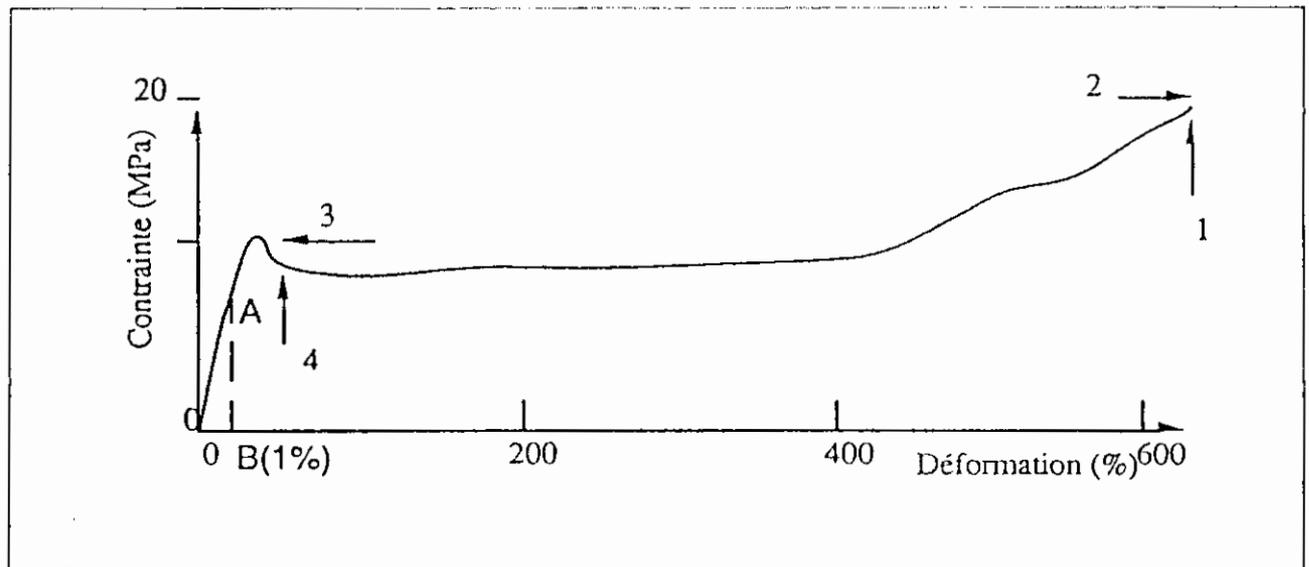


Fig.3: Courbe contrainte-déformation typique du PE.

La déformation à la rupture ϵ_R (1) est mesurée au maximum d'extension de l'échantillon. La contrainte à la rupture σ_R (2), correspondant à la force rapportée à la section initiale, est choisie comme étant la contrainte qui correspond à la déformation à la rupture. Le module d'Young sécant à 1% de déformation est calculé par le rapport AB/OB, nous avons préféré le module sécant au module tangent à cause de la meilleure précision des mesures et de la fiabilité de l'acquisition des résultats.

Chaque point de mesure correspond à la moyenne de quatre essais pour le calcul des caractéristiques à la rupture et de la contrainte au seuil et à la moyenne de trois essais pour le calcul du module de Young. Les résultats des essais où l'échantillon se rompt au niveau des mors sont rejetés.

Les écarts-types (σ_n) correspondant à chaque groupe d'essais ont été calculés au moyen de la formule :

$$\sigma_n = \sqrt{\frac{\sum X_i^2 - \bar{X}^2}{n}}$$

Où

X_i ($i = 1, 2, \dots, n$) sont les différentes valeurs obtenues et n le nombre d'essais effectués.

Ces écarts sont toujours inférieurs à 4 % de la valeur moyenne pour le calcul du module d'Young et rarement inférieurs à 10% pour le calcul des caractéristiques à la rupture.

II-4-3 : Analyse enthalpique différentielle

L'analyse thermique est définie par l'ICTA (the International Confederation for Thermal Analysis). L'analyse enthalpique différentielle (DSC) reflète le changement de l'énergie interne du système étudié ou plus précisément le flux de chaleur de l'échantillon vers l'environnement (vitesse de changement de son enthalpie). Cette technique est particulièrement utilisée pour les polymères puisque tout changement de phase se traduit par des changements énergétiques. Ainsi, les phénomènes de cristallisation, de fusion, de transition vitreuse et d'autres réactions relatives à des changements physiques et chimiques sont mis en évidence.

II-4-3-1 : Appareillage

Les propriétés thermiques du polymère sont obtenues au moyen d'un appareil d'analyse enthalpique différentielle (DSC) de type Mettler TA 3000. Dans cette technique, on enregistre la puissance calorifique fournie en fonction du temps lors d'une montée programmée en température.

La température des essais varie de -150 à $+150^{\circ}\text{C}$ avec une vitesse de montée en température de $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$.

II-4-3-2 : Echantillonnage

La masse des échantillons est de quelques milligrammes (≈ 20 mg). Les films sont finement coupés et mis dans le creuset porte-échantillon en aluminium (fig.4).

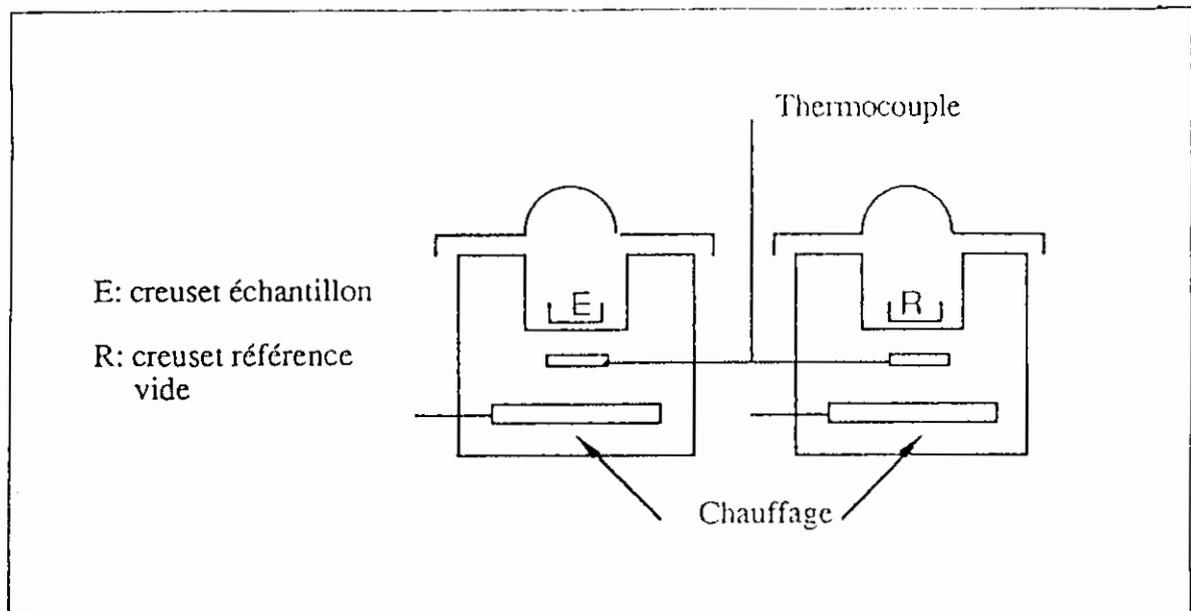


Fig. 4: Schéma standard DSC.

II-4-3-3 : Dépouillement

Nous avons reporté sur la figure (5) une courbe DSC typique du polymère étudié.

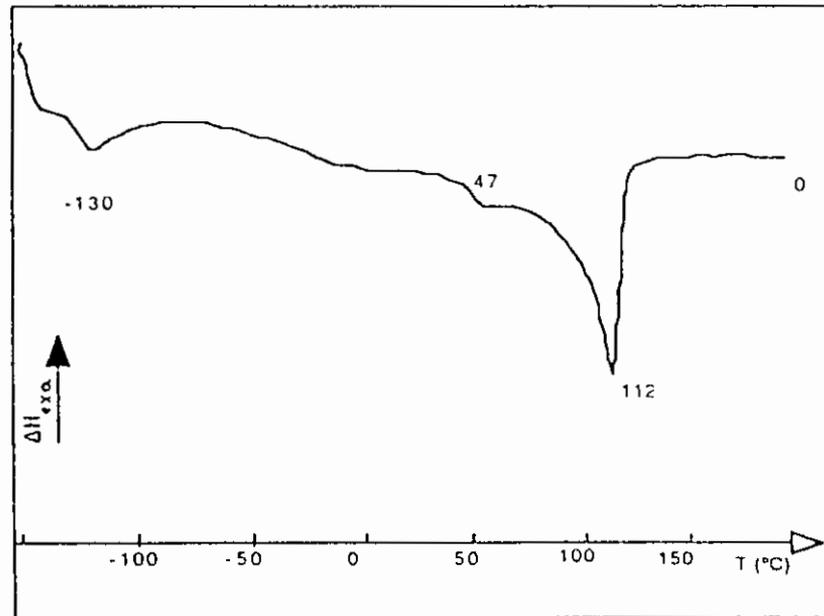


Fig. 5: Courbe DSC typique du polyéthylène.

La transition vitreuse (fig. 6) peut être déterminée de plusieurs façons.

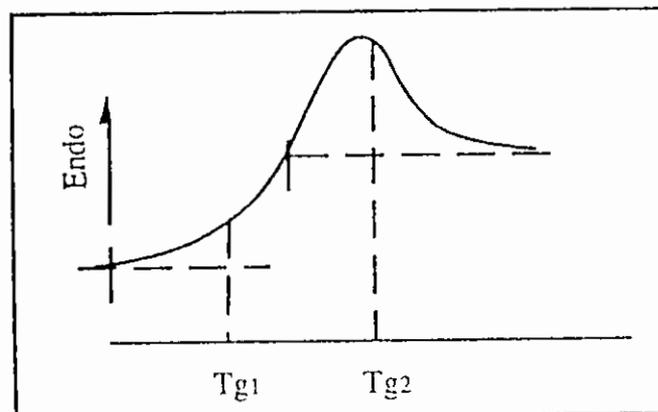


Fig. 6: Détermination du T_g .

Dans la suite de l'étude, la valeur de T_g donnée est celle qui correspond à T_{g1} sur la figure 6.

La température de fusion est mesurée au maximum du pic de fusion (fig. 5).

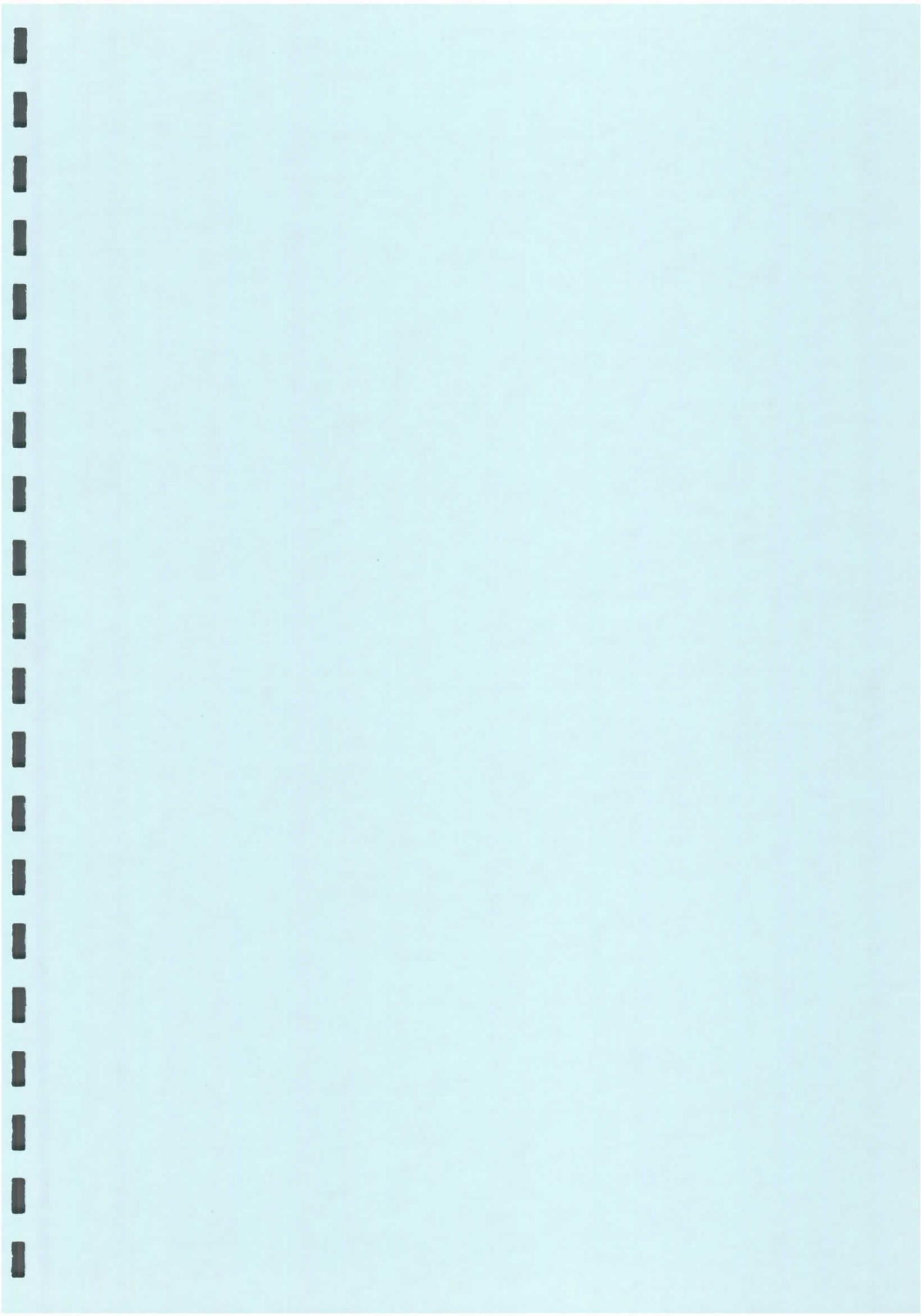
La valeur du taux de cristallinité est donnée par la relation;

$$\chi (\%) = \Delta H_f / \Delta H_f^\circ$$

Où

ΔH_f est l'enthalpie de fusion de l'échantillon mesurée par l'aire du pic de fusion sur la courbe DSC (fig. 5).

ΔH_f° est l'enthalpie de fusion correspondant à un échantillon 100 % cristallin; $\Delta H_f^\circ = 285 \text{ J/g}$ [57], la valeur de 293 J/g a aussi été utilisée [58,59,60].



CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-1 : Vieillissement naturel

Les films de polyéthylène basse densité sont exposés en plein air à la lumière solaire, qui contient la fraction ultraviolette (UV) située dans la région 280 - 400 nm. La quantité d'énergie reçue est suffisante pour rompre les chaînes polymériques entraînant par conséquent la dégradation des macromolécules avec la chute des propriétés mécaniques et l'évolution de la morphologie.

La dégradation naturel du polyéthylène basse densité dépend de l'absorption d'énergie par les macromolécules du polymère. Chaque structure polymérique est caractérisée par sa sensibilité à des longueurs d'ondes spécifiques au cours du vieillissement.

Les groupes fonctionnels, présents dans le polyéthylène exposé, capables d'absorber de l'énergie qui cause la rupture des chaînes macromoléculaires sont : les carbonyles qui sont excités par la lumière dans le domaine des longueurs d'onde comprise entre 270 à 360 nm, les vinyles à plus de 250 nm et les hydroperoxydes aux environs de 320 nm.

III-2 : Paramètres climatiques

III-2-1 : Température

Dans la figure 7 nous avons reporté les variations des températures maximales (T_{\max}) et minimales (T_{\min}) pour la région de Ouargla pour la période allant de janvier à décembre 1995. Nous remarquons que les écarts des températures ($T_{\max} - T_{\min}$) sont de l'ordre de 25°C.

III-2-2 : Ensoleillement

La courbe de variation des heures d'ensoleillement est pratiquement superposable à celle donnant les variations des températures. Nous observons que le profil de la courbe est très étalé (Fig. 8), indiquant une période de chaleur plus importante (période estivale).

III-2-3 : Humidité

L'humidité de l'air est un élément nécessaire pour la physiologie de la plante, mais ces effets sur le polyéthylène sont faibles par rapport aux autres paramètres. La région de Ouargla est caractérisée par un climat sec en été et moyennement humide en hiver (fig. 9).

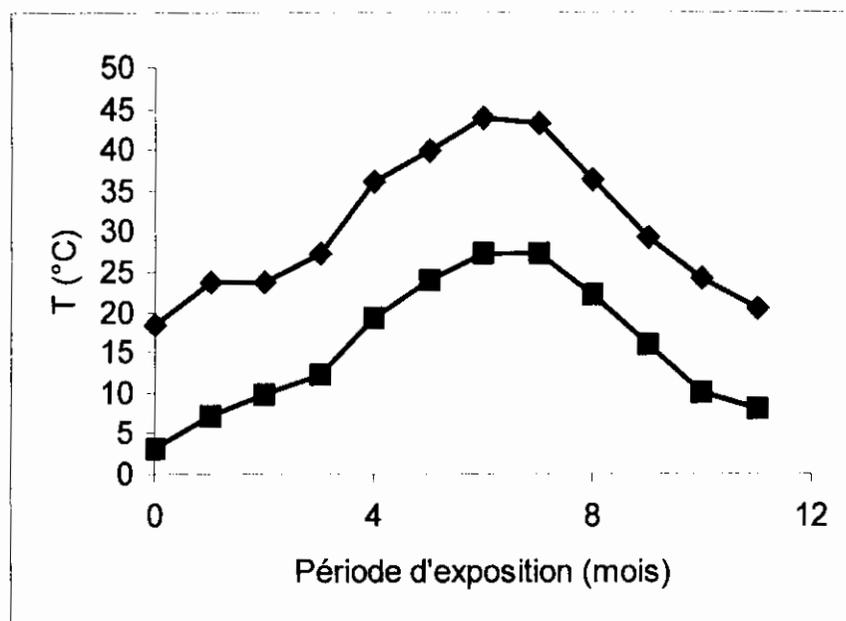


Fig. 7 : Variation des moyennes mensuelles des températures minimales et maximales journalières à Ouargla pour la période janvier 1995-décembre 1995.

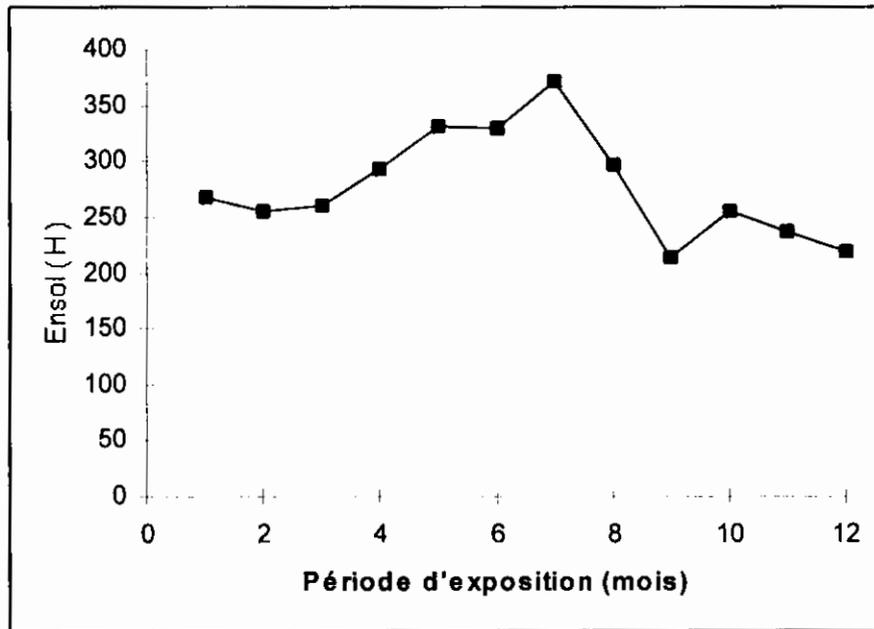


Fig. 8 : Variation de la durée d'ensoleillement mensuelle à Ouargla pour la période janvier 1995-décembre 1995.

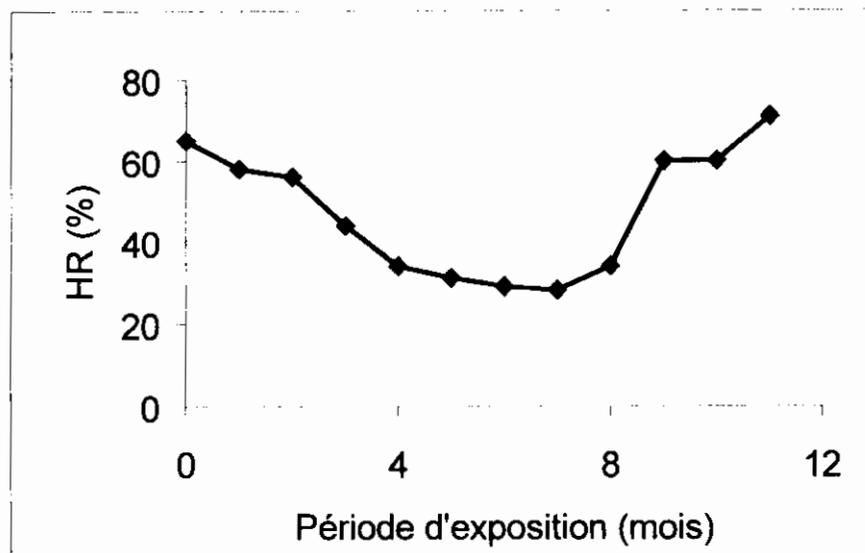


Fig. 9 : Variation de la moyenne mensuelle de l'humidité relative à Ouargla pour la période janvier 1995-décembre 1995.

III-3 : Essais physico-chimiques

III-3-1 : Spectroscopie infrarouge (IR)

L'évolution chimique des films de PEbd est suivie mensuellement. Les prélèvements se sont poursuivis pendant 18 mois (de février 1995 à juin 1996).

Dans la figure 10, nous avons reporté l'évolution des spectres IR en fonction du temps d'exposition où nous observons les changements relatifs aux groupements carbonyles, vinyles, vinylidènes, etc.

- Domaine de vibration des groupements carbonyles ($1680-1800\text{ cm}^{-1}$) :

Nous observons qu'aux alentours de 1710 cm^{-1} , évolue la bande la plus importante relative aux groupements cétoniques ($\text{C}=\text{O}$). Cette bande d'absorption apparaît dès les premières semaines d'exposition pour les films non stabilisés. En ce qui concerne les films stabilisés, cette bande n'est apparue qu'à partir de deux mois d'exposition (fig.10).

Les différents épaulements apparaissant sur la bande sont attribués à d'autres espèces chimiques [6, 8, 27] :

- L'épaulement à 1725 cm^{-1} , attribué aux acides, apparaît au bout d'environ quatre mois sur les spectres des films non stabilisés et au bout de six mois pour ceux stabilisés mais d'intensité faible et se maintient pendant toute la durée des expositions.

- L'épaulement à 1735 cm^{-1} , attribué aux esters, apparaît à partir de trois mois sur les spectres des films non stabilisés mais pour les films stabilisés il n'est apparu qu'à partir de cinq mois et se maintient également jusqu'à la fin.

- L'épaulement à 1780 cm^{-1} n'est apparu qu'à partir de quatre mois sur les spectres des films non stabilisés et au bout de sept mois sur ceux stabilisés mais d'intensité plus faible que celle à 1725 et 1735 cm^{-1} . Cette vibration est attribuée soit aux peracides soit aux peroxyesters [6,30] soit aux γ - lactones [27,28,35].

L'apparition d'une large bande d'absorption des composés oxydés est due au chevauchement des sommets des différents composés associés avec le groupement fonctionnel carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) (Fig. 10).

L'évolution des spectres IR dans la zone d'absorption 1700 à 1900 cm^{-1} des échantillons exposés sur le site de Laghouat (essais réalisés à l'université de Bordeaux) confirme le même comportement (Fig. 11).

- Domaine de vibration des insaturations :

Tous les résultats des spectres IR montrent une modification structurale dans la région des insaturations entre $800 - 1200\text{ cm}^{-1}$ comme indiqué dans la figure (10).

Les différentes bandes situées dans la région de vibration des insaturations sont :

- La bande située à 890 cm^{-1} est attribuée aux groupements vinylidènes. Cette bande est présente dans l'échantillon de départ et disparaît au fur et à mesure de l'exposition sur les deux sites.

- Le pic à 908 cm^{-1} , correspondant aux groupements vinyles, est d'intensité plus faible dans les échantillons non exposés de départ et augmente au fur et à mesure de l'exposition.

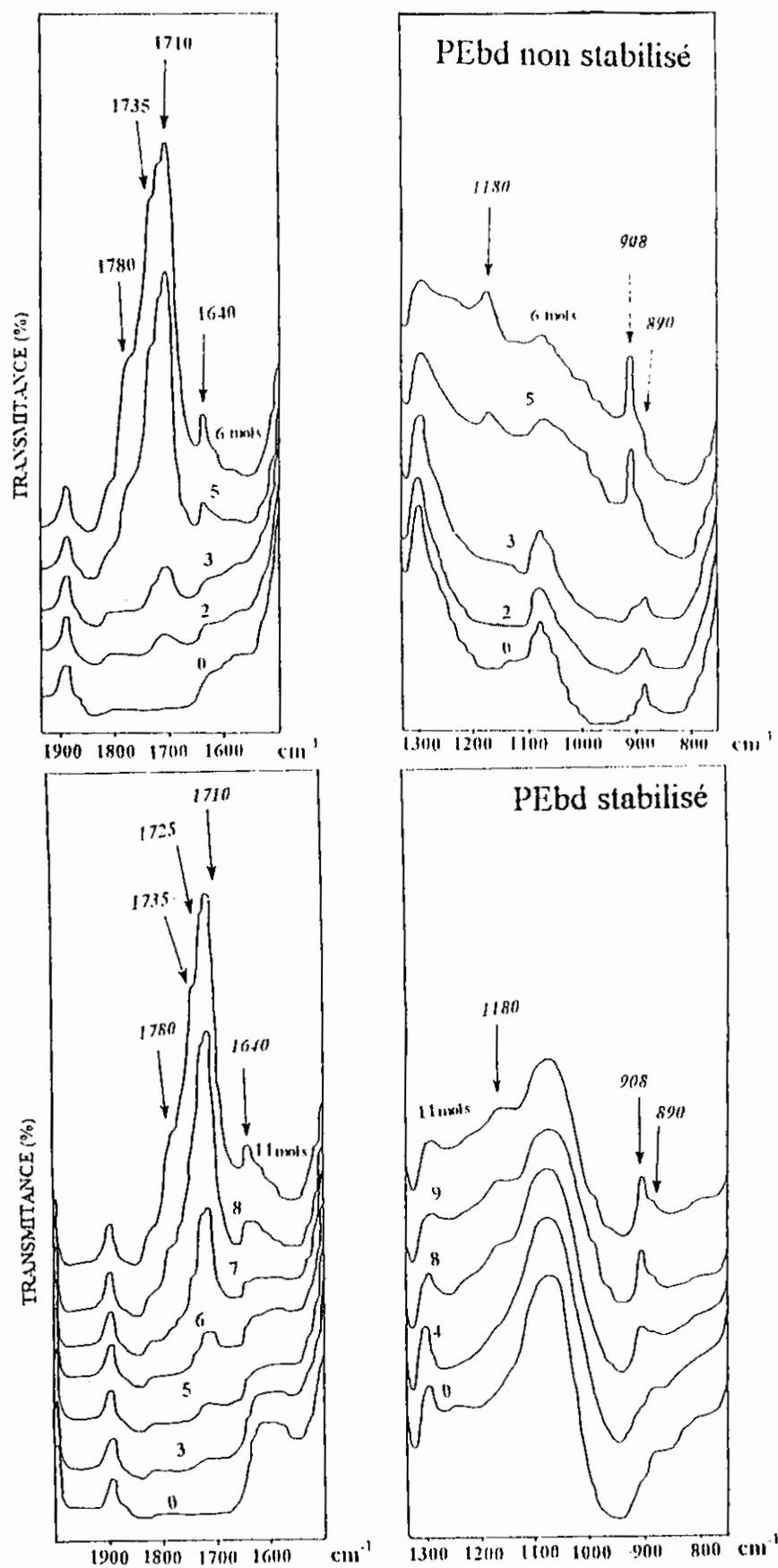


Fig. 10 : Evolution du spectre IR du PEbd stabilisé et non stabilisé en fonction du temps d'exposition dans les régions 800 - 1300 cm⁻¹ et 1600 - 1900 cm⁻¹.

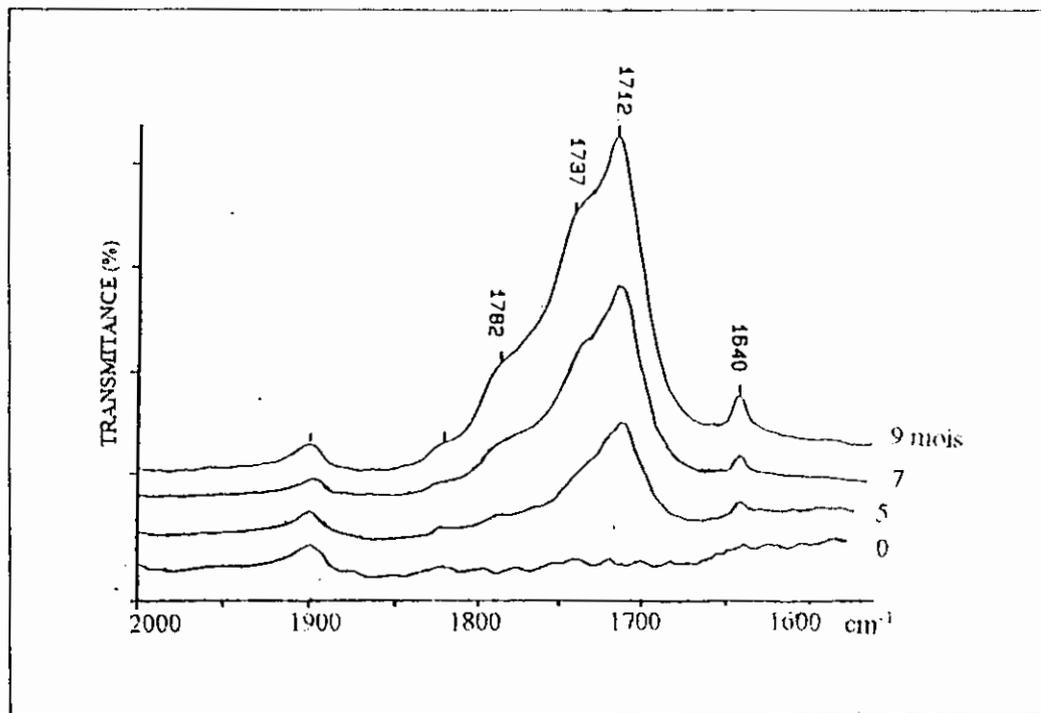


Fig. 11 : Evolution du spectre FT-IR du PE non stabilisé dans la région 1600 - 1950 cm^{-1} .

- Des épaulements d'intensité faible à 966 cm^{-1} et à 990 cm^{-1} apparaissent au bout de quatre mois environ. Elles seraient caractéristiques respectivement d'un groupe éthylénique disubstitué trans [61] et d'un groupe éthylénique monosubstitué [21].

- Nous observons aussi une bande d'intensité faible à 1180 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration $\omega (\text{CH}_2)$ dans la phase cristalline [2,62]. Elle apparaît au bout de quatre mois d'exposition et se maintient jusqu'à la fin.

- Notons qu'au bout de quatre mois d'exposition apparaît une bande à 1640 cm^{-1} . Celle ci peut être attribuée soit à des doubles liaisons conjuguées sur les chaînes hydrocarbonées soit aux groupements vinyles.

Nous avons reporté sur les figures 12 et 13 la variation de la densité optique des groupements carbonyles (1710 cm^{-1}) et vinyles (908 cm^{-1}) en fonction de la durée d'exposition pour les deux nuances.

L'analyse de ces courbes nous permet d'observer, pour les films non stabilisés, une augmentation du taux de formation des groupements carbonyles et vinyles à partir de trois mois d'exposition, ceci est due à l'augmentation du flux de chaleur (Fig. 7). Nous observons également une augmentation du taux des groupements carbonyles et des vinyles des films stabilisés après sept mois d'exposition. Cette augmentation est très probablement associée avec la consommation des agents stabilisants (Fig. 17), dont l'efficacité est liée à leur capacité d'inhibiter la formation des groupes oxydés.

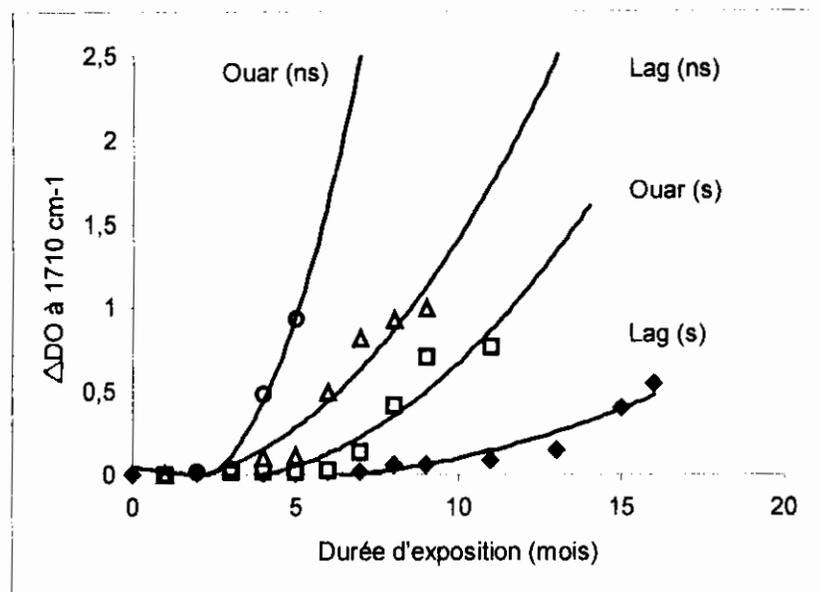


Fig. 12 : Variation de la densité optique des groupes carbonyles en fonction de la durée des expositions pour les sites de Ouargla (Ouar) et Laghouat (Lag) pour les deux nuances stabilisé (s) et non stabilisé (ns).

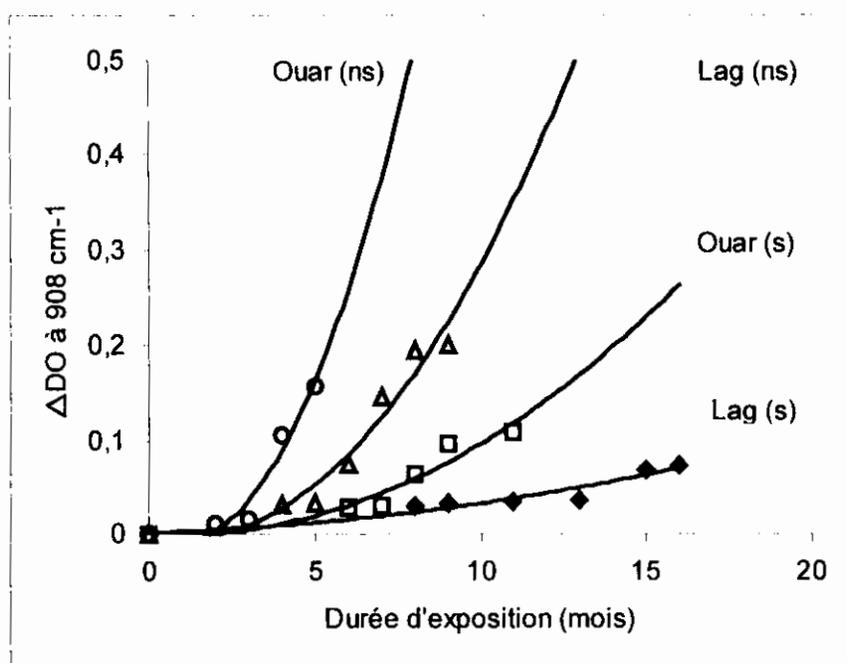


Fig. 13 : Variation de la densité optique des groupements vinyles en fonction de la durée des expositions sur les différents sites.

Les essais de spectroscopie IR ont montré que la consommation des groupements vinyliques est plus accentuée sur les échantillons exposés sur le site de Ouargla que celui de Laghouat (Fig. 14). Le site de Ouargla est caractérisé par une variation de l'état d'oxydation plus rapide relativement à celui de Laghouat.

Nous avons reporté sur la figure 15 les densités optiques des carbonyles en fonction de celles des vinyles des films non stabilisés exposés sur les deux sites.

L'analyse de ces résultats permet de constater une étroite corrélation ($r = 0,99$) entre la formation de ces deux espèces chimiques. Ceci confirme que la photolyse des cétones a lieu principalement suivant la réaction de Norrish II qui aboutit à la formation des vinyles. Cette linéarité est mise en défaut après sept mois d'exposition. A ce stade avancé de l'état d'oxydation du polymère la vitesse de formation des vinyles diminue (site de Ouargla).

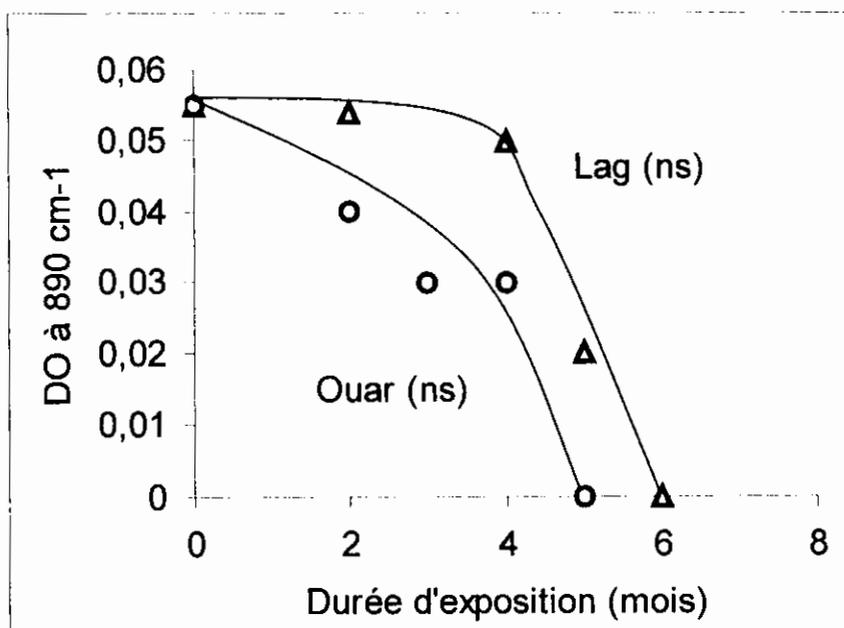


Fig. 14 : Variation de la densité optique des groupes vinylidènes en fonction de la durée d'exposition sur les différents sites.

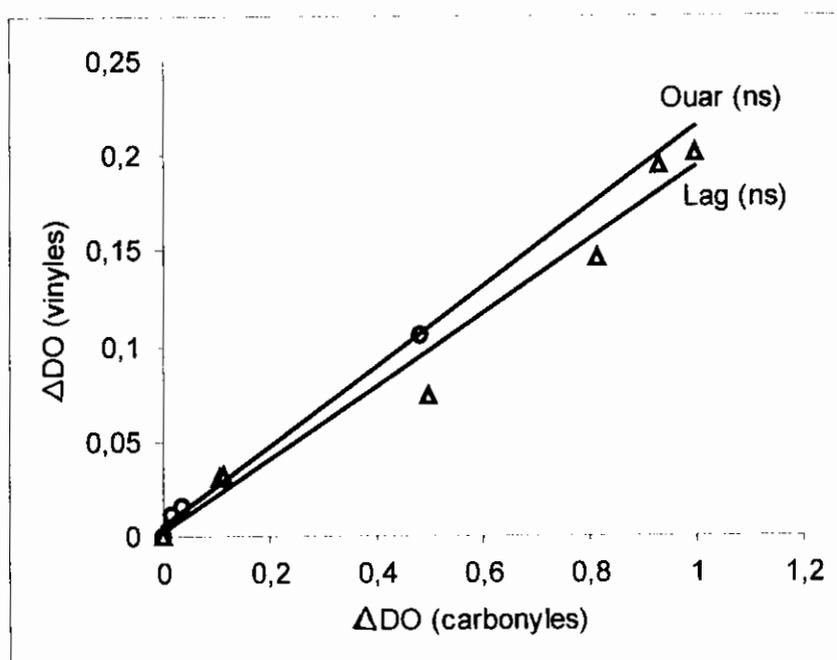


Fig. 15 : Relation entre les densités optiques des vinyles et des carbonyles pour les deux sites.

Ceci montre que les réactions de coupures de chaînes n'ont pas lieu uniquement suivant la réaction de Norrish II qui conduit à la formation des groupements vinyles. Une réaction de scission de chaînes souvent citée et qui concerne la coupure en β d'un radical alkoxy RO^\bullet (réaction 23) pourrait expliquer la formation plus importante des carbonyles. Ce mécanisme est plus important quand la température est élevée [6].

- Domaine de vibration des hydroxydes :

Une bande large d'intensité faible apparaît dans la région $3300 - 3400 \text{ cm}^{-1}$. Elle est généralement attribuée aux hydroxydes. Le même type d'évolution chimique est observé sur les deux nuances (stabilisé et non stabilisé) pour les différentes bandes d'absorption IR.

Nous avons essayé de voir l'influence de la période d'exposition sur le comportement des films. Pour cela nous avons reporté dans la figure 16 la variation de la densité optique des carbonyles (1710 cm^{-1}) en fonction du temps pour différentes périodes d'exposition pour les films non stabilisés.

Nous observons que l'influence de la période d'exposition est très nette sur l'évolution chimique du polyéthylène surtout en ce qui concerne les cinétiques d'oxydation, ce qui explique la disparition de la période d'incubation (Fig. 16).

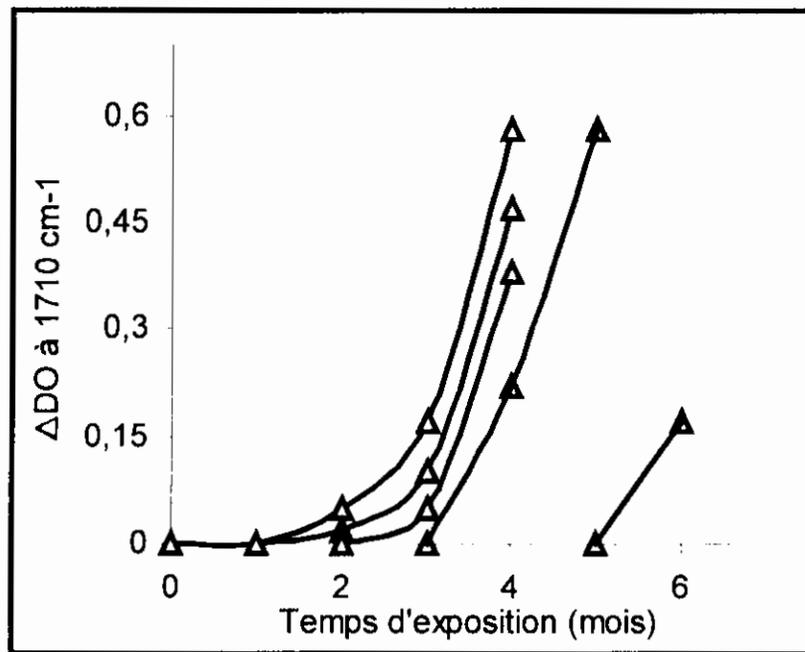


Fig. 16 : Variation des groupements carbonyles en fonction du temps d'exposition.

III-3-2 : Spectroscopie ultraviolette

Les changements des spectres ultraviolet-visible (UV- visible) des échantillons de PEbd exposés en plein air ont été enregistrés après chaque prélèvement (Fig. 17). Le spectre relatif aux films stabilisés comporte initialement deux bandes d'absorption intense, à $\lambda = 250$ nm et à $\lambda = 290$ nm, et une absorption sans maximum caractéristique, dans le domaine 315 - 350 nm (épaulement). Au fur à mesure de l'exposition la bande à $\lambda = 250$ nm se déplace vers des valeurs plus basses. Elle se maintient après dix mois d'exposition aux environs de 230 nm. On note également que l'absorption à 290 nm décroît graduellement en intensité, le même type d'évolution est observé pour l'épaulement. Après six mois le profil de l'épaulement se maintient pour toute la durée des expositions.

Pour les films non stabilisés, nous observons un pic absorption à $\lambda = 225$ nm qui se développe avec le temps également vers les plus grandes longueurs d'ondes et qui se maintient après six mois à $\lambda = 230$ nm.

L'analyse de ces résultats nous permet de déduire que les évolutions de l'absorption à $\lambda = 290 \text{ nm}$ et de l'épaulement entre $315 - 350 \text{ nm}$ seraient attribuables à la présence d'additifs de stabilisation. La bande d'absorption aux environs de $\lambda = 230 \text{ nm}$ pour les différents types d'échantillons serait peut être due à la formation des diènes [].

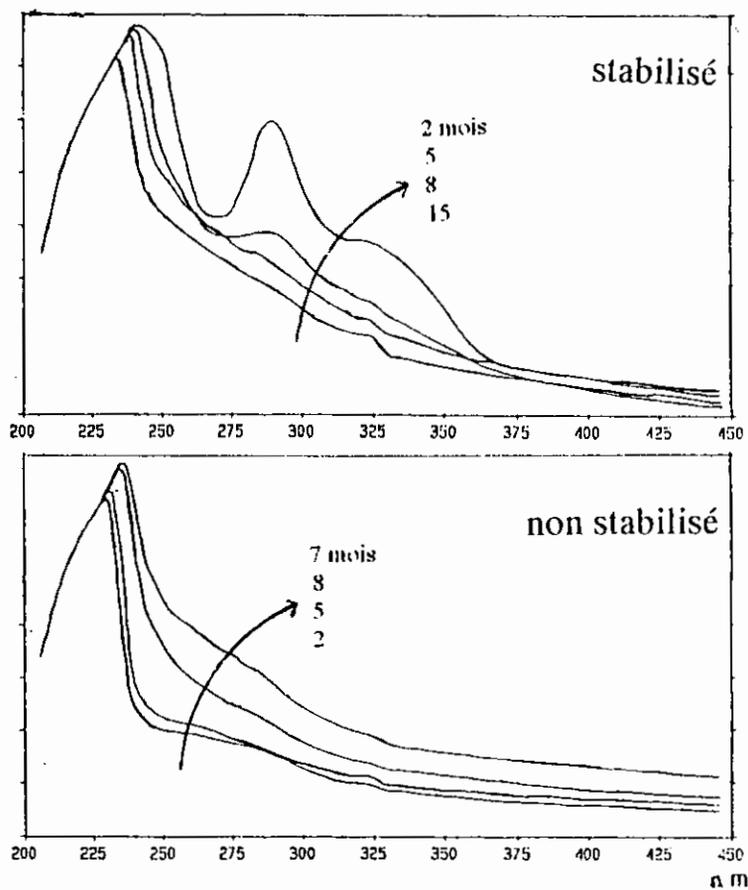


Fig. 17 : Evolution des spectres UV du PEbd stabilisé et non stabilisé en fonction de la durée d'exposition.

III-3-3 : Conclusion

L'étude du vieillissement des films de PEbd montre que les spectres infrarouge des échantillons exposés sur les deux sites révèlent l'évolution, dans la région $1700 - 1800 \text{ cm}^{-1}$, d'une bande dont le pic principal est situé à 1710 cm^{-1} (cétones) et différents épaulements attribués aux groupes acides (1725 cm^{-1}), esters (1735 cm^{-1}) et peresters où peroxyesters (1780 cm^{-1}). L'altération du massif des vibrations dans le domaine des insaturations entre $800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ est aussi observé. La concentration des groupements vinyles (908 cm^{-1}) augmente pendant toute la durée des expositions alors que celle des groupements vinylidènes est consommée graduellement au fur et mesure des expositions. Dans la région $3300 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ apparaît une bande de faible intensité attribuée généralement aux groupements hydroxydes. Nous avons noté une bande à 1640 cm^{-1} attribuable à la formation des liaisons doubles conjuguées sur les chaînes hydrocarbonées, et une faible augmentation de la bande d'absorption à 1180 cm^{-1} . Cette dernière bande est attribuée à la vibration ω (CH_2) dans la phase cristalline [2,62].

Une bonne corrélation a été trouvée entre les densités optiques des carbonyles et des vinyles, ce qui explique le fait que la photolyse des cétones a lieu principalement suivant la réaction de Norrish II. A un stade avancé de l'état d'oxydation du PE, cette linéarité est mise en défaut. La concentration des groupes vinyles diminue. Ceci est due à la compétition entre les réactions de Norrish I et II ce qui se traduit par les différents épaulements entre $1700 - 1800 \text{ cm}^{-1}$.

En ce qui concerne les essais UV nous avons observé que les bandes relatives aux stabilisants, benzophénone et Nickel, sont consommées au fur à mesure de l'exposition. Ceci est conforme avec ce qu'on a abouti, car le rôle principal des stabilisants est de protéger le PE des effets UV véhiculés par le spectre solaire (empêcher les réactions d'oxydation).

III-4 : Essais mécaniques

III-4-1 : Caractérisation des échantillons avant l'exposition

Dans la majorité des études portant sur le vieillissement des polymères, l'essai de traction uniaxiale est surtout utilisé comme un moyen simple pour caractériser l'état de dégradation du matériau (déformation à la rupture).

Afin de connaître l'effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques, nous avons réalisé des essais de traction uniaxiale sur les deux nuances de films de départ. Nous avons reporté sur le tableau 3 les valeurs des différentes grandeurs.

Tableau 3.

Module de Young, contrainte et déformation à la rupture des deux échantillons.

	Non stabilisé	Stabilisé
E_s (Mpa)	199	196
σ_r (Mpa)	15	17
ϵ_r (%)	447	468

III-4-2 : Effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques

Le vieillissement du PEbd a lieu par la compétition entre les réactions de réticulation et de scissions de chaînes. Les phénomènes qui sont réellement représentatifs du vieillissement climatique sont de nature chimique. Les variations mécaniques n'étant dans la plupart des cas que des conséquences.

Nous avons reporté sur la figure 18, les variations du module de Young sécant du PE stabilisé en fonction du temps d'exposition pour les deux sites.

Nous observons que sa valeur reste pratiquement constante pendant toute la période de l'exposition. Ce résultat est conforme avec ceux de la littérature.

Cependant, sur le site de Ouargla, la valeur du module augmente légèrement après cinq mois d'exposition. Il a été reporté [47] que ceci pourrait être due à un effet d'orientation moléculaire qui vise à augmenter les valeurs du module.

Tous les auteurs sont d'accord pour affirmer que la déformation à la rupture est la grandeur mécanique qui représente au mieux l'état de dégradation du matériau, ce qui a amené à introduire la notion de durée de vie comme étant le temps d'exposition nécessaire pour que celle-ci atteigne 50 % de sa valeur initiale.

Nous avons reporté sur la figure 19, les variations de la déformation à la rupture des deux nuances de films en fonction du temps d'exposition.

Nous observons que pour le PE stabilisé, exposé sur le site de Ouargla, la valeur de la déformation à la rupture reste pratiquement constante pendant les quatre premiers mois d'exposition ensuite elle chute brusquement pour atteindre 50 % de sa valeur initiale au bout de six mois. Ce comportement est conforme avec les résultats physico- chimiques précédents.

Pour le PE non stabilisé, exposé sur le site de Laghouat, la chute de la déformation est plus rapide que pour le PE stabilisé. Elle atteint 50 % de sa valeur initiale au bout de quatre mois d'exposition. Au bout de ces derniers mois d'exposition, les échantillons sont complètement dégradé du point de vue mécanique alors que la cinétique d'oxydation (Fig. 13) n'a fait que démarrer.

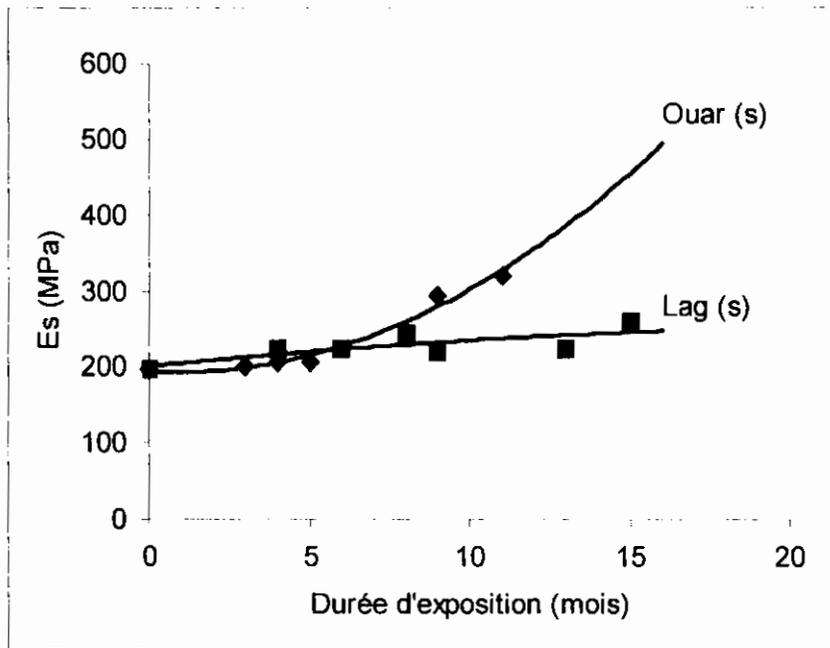


Fig. 18 : Evolution du module de Young sécant en fonction de la durée d'exposition sur les deux sites.

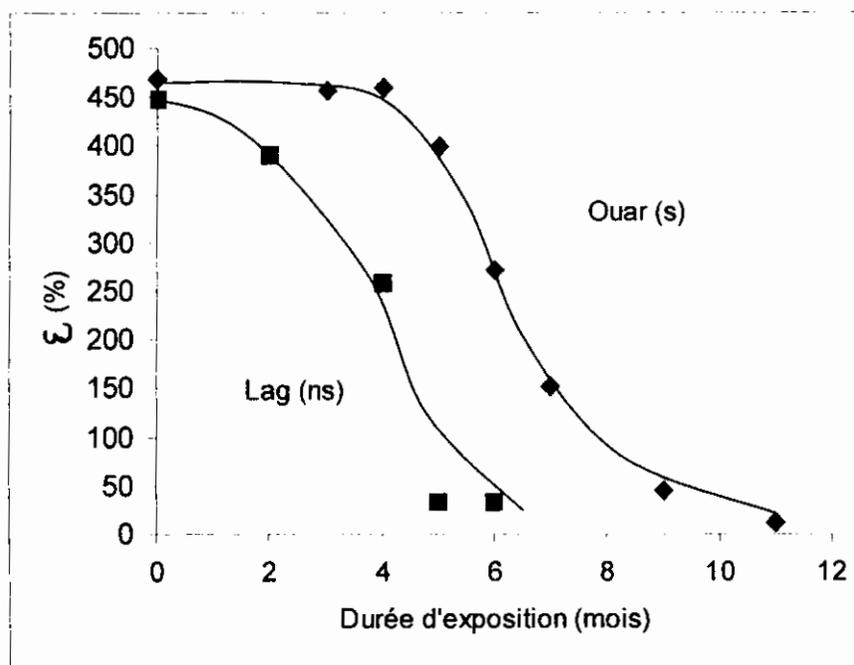


Fig. 19 : Evolution de la la déformation à la rupture en fonction de la durée d'exposition .

L'analyse des courbes représentant les variations de la contrainte à la rupture pour les deux nuances de films en fonction de la durée d'exposition (Fig. 20) nous permet d'observer pour les films stabilisés, exposés sur le site de Ouargla, une très légère diminution de la contrainte à la rupture durant toute la durée d'exposition. Ce résultat est conforme avec ceux de la littérature.

Pour le PEbd non stabilisé, exposé sur le site de Laghouat, sa valeur diminue dès les premiers mois d'exposition.

Les résultats des essais mécaniques ont révélé que la chute des propriétés mécaniques à la rupture est plus accentuée dans le sens longitudinal (sens de fabrication) que dans le sens transversal. Les valeurs dans ce dernier sens n'ont pas été reportées car les échantillons vieilliss ont atteint la limite maximale de l'appareil sans se rompre (déformation à la rupture supérieure à 700 %).

Des études [33, 47] ont montré que la résistance au déchirement est plus grande dans le sens transversal que dans le sens longitudinal du fait que la propagation des microfissures à lieu plus aisément dans le sens de l'orientation (sens longitudinal). Les résultats que nous avons obtenus en vieillissement climatique confirment globalement ces variations.

Nous avons trouvé auparavant une bonne corrélation entre le taux des groupements carbonyles et celui des vinyles ceci pour les deux sites (Fig. 15) mais aucune relation simple n'a été trouvée entre la variation de la déformation à la rupture et la densité optique des groupements carbonyles (Fig. 21). Nous remarquons que la déformation à la rupture diminue avec l'augmentation de la concentration des carbonyles.

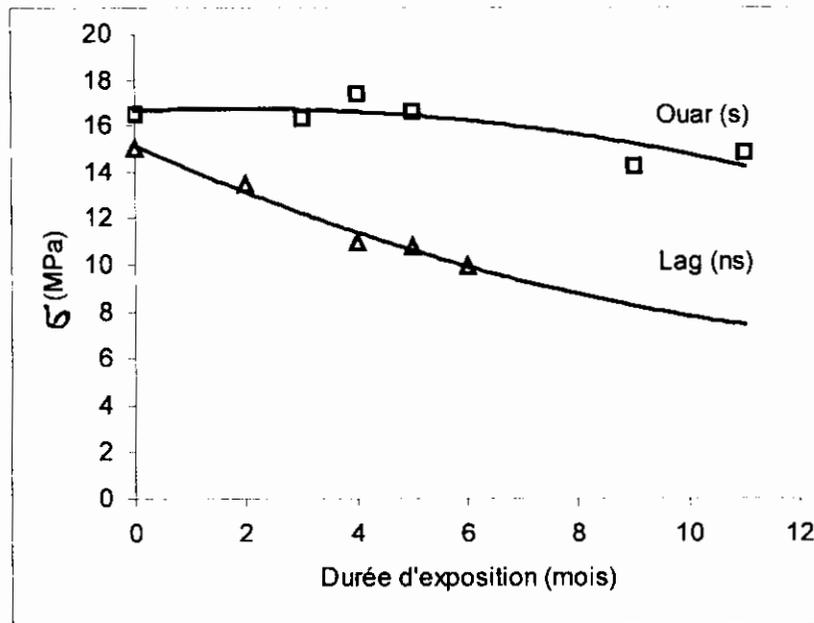


Fig. 20 : Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de la durée d'exposition.

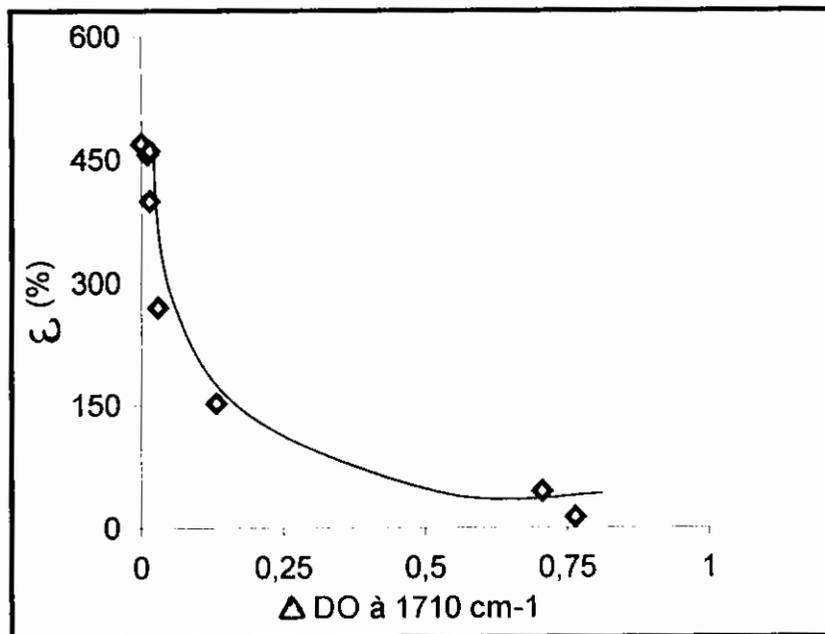


Fig. 21 : Evolution de la déformation à la rupture en fonction de la densité optique des carbonyles.

III-4-3 : Conclusion

Les variations des propriétés d'usage du polymère, sont associées à celles des concentrations des groupements chimiques intermédiaires ou finaux sur les chaînes polymériques. La fragilisation du PE est une conséquence directe de la sévérité du climat et de la nature du polymère.

L'exposition des films de PEbd entraîne du point de vue de la structure chimique du polymère une compétition entre les réactions de réticulation et de scissions de chaînes. Dont les réactions de coupures des chaînes macromoléculaires vont entraîner après la première phase d'exposition une chute brusque de la déformation à la rupture.

L'influence des conditions climatiques (Fig. 12 et 13) et de la période d'exposition (Fig. 16) est très nette surtout en ce qui concerne les cinétiques d'oxydation car le polymère se dégrade assez rapidement.

Nous avons vu que pour le PE non stabilisé, exposé sur le site de Laghouat, la déformation à la rupture atteint 50 % de sa valeur initiale au bout de quatre mois, ce qui correspond à une valeur de ΔDO à 1710 cm^{-1} de 0.106 et à une valeur de la contrainte de 11 MPa. Durant la même période pour le même PE, exposé sur le site de Ouargla, nous avons une valeur de ΔDO à 1710 cm^{-1} de 0.481.

En ce qui concerne le PE stabilisé, exposé sur le site de Ouargla, il atteint sa demi-vie au bout de six mois d'exposition, ce qui correspond à une valeur de ΔDO à 1710 cm^{-1} d'environ 0.028 et une valeur de la contrainte à la rupture d'environ 13 MPa. Pour les mêmes films, exposé sur le site de Laghouat durant la même, nous avons une valeur de ΔDO à 1710 cm^{-1} d'environ 0.016.

Le site de Ouargla est très agressif, car les échantillons vieillis sont caractérisés par une variation très rapide de l'état d'oxydation.

Nous avons remarqué précédemment que le polyéthylène non stabilisé se dégrade presque complètement du point de vue mécanique alors que la cinétique d'oxydation est à ses début. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les réactions chimiques ont lieu en des endroits stratégiques, du point de vue de la structure, qui assurent la cohésion mécaniques.

Nous avons, également, remarqué par le suivi des essais mécaniques que le module de Young et la contrainte à la rupture restent presque constants durant l'exposition. Cette évolution est caractéristique des films de polyéthylène. La déformation à la rupture chute brusquement dès que la concentration des groupements carbonyles augmente (Fig. 21).

III-5 : Analyse calorimétriques des films de PE

III-5-1 : Comportement thermique des films de PEbd

L'utilisation de l'analyse enthalpique différentielle (DSC) permet d'avoir beaucoup d'informations sur la morphologie des polymères. Nous avons reporté sur la figure 22 les courbes des deux nuances de films des échantillons de départ.

- La transition vitreuse (T_g) apparaît à basse température comme un changement dans la ligne de base. Ceci est causé par le changement dans la chaleur spécifique du polymère qui est dû à l'augmentation des mouvements de chaînes dans les régions amorphes [63].

- Les valeurs des chaleurs spécifiques des phases amorphes et cristallines évoluent parallèlement au-dessus de T_g [1,64], elles se différencient à plus haute température donnant ainsi un pic (en DSC) dont le maximum est choisi pour définir la température de fusion T_m .

Dans le tableau 4, nous avons résumé pour les deux nuances les valeurs de ces différentes grandeurs.

Tableau 4

Températures de transition vitreuse et de fusion, et taux de cristallinité des deux nuances de films.

PE	Non stabilisé	stabilisé
T_g (°C)	-100, -115	-100, -115
T_m (°C)	115, 119	116, 118
χ (%)	34, 37	32

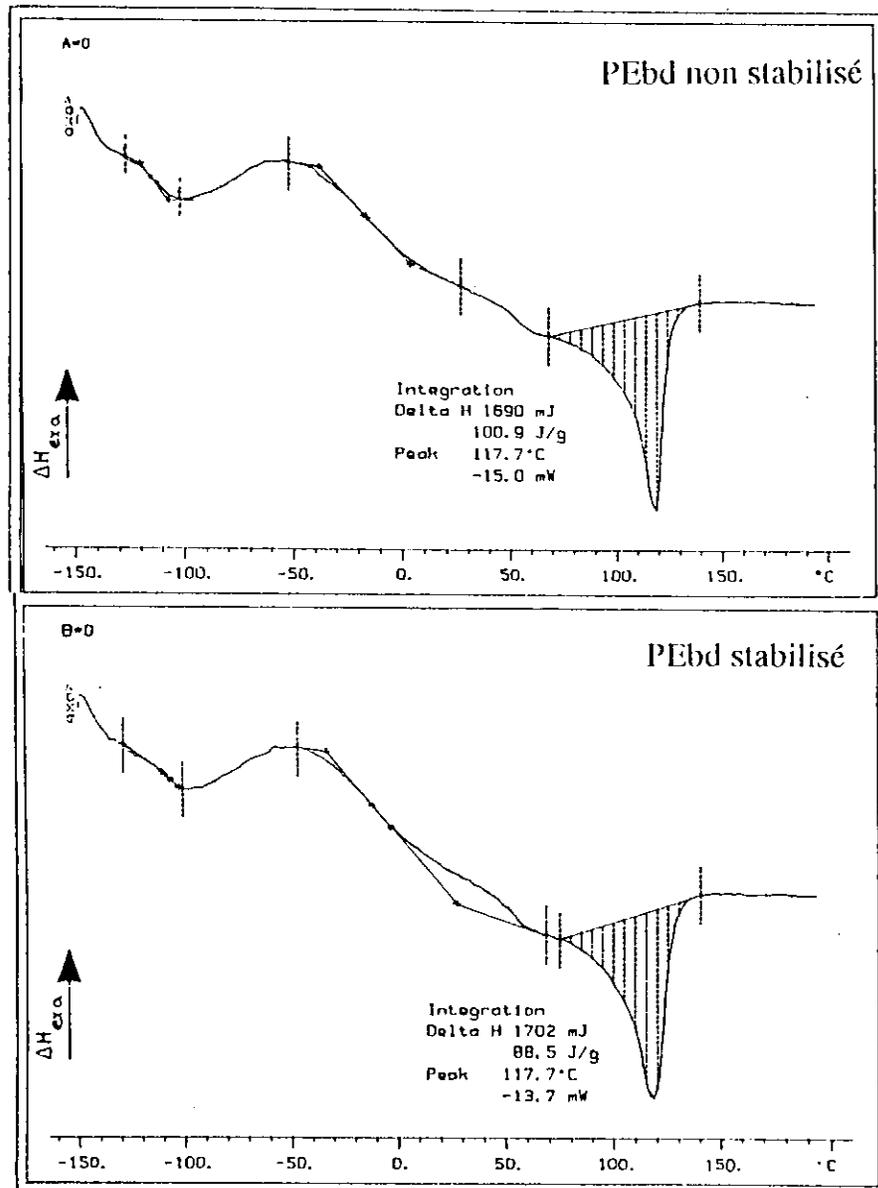


Fig. 22 : Courbes DSC des échantillons de départ.

La position de ces différentes transitions est étroitement liée à la structure et à la morphologie du polymère ainsi qu'à leur évolution. Elle dépend également des conditions de cristallisation.

La réticulation du matériau entraîne l'augmentation de T_g [38], mais sa variation reste cependant faible durant le vieillissement du polymère.

Un pic long et étroit dans la zone du fusion indique un taux de cristallinité élevé et une phase cristalline ordonnée, tandis qu'un pic large caractérise un matériau ayant une structure cristalline imparfaite. Il a été souligné [63] que le PEbd a un point de fusion plus bas et un domaine de fusion plus large, par rapport au PEhd, résultant de la grande distribution des tailles de cristallites. La position plus basse du pic de fusion pour le PEbd serait due à sa structure ramifiée et à la présence de cristallites plus petites [65]. Cette relation entre la position du pic de fusion et l'épaisseur lamellaire a pu être calculée à partir de considérations thermodynamiques [39,42,66].

La flexibilité des chaînes qui résulte de la rotation autour des liaisons saturées joue un rôle important sur la position du pic de fusion qui augmente avec la rigidité des chaînes polymériques [38]. La chute de la masse moléculaire fait baisser la température de fusion alors que la déformation de la phase amorphe la fait augmenter[67].

III-5-2 : Effet du vieillissement sur la morphologie du polymère

Nous avons reporté sur la figure 23 les essais d'analyse enthalpique différentielle (DSC) des deux nuances de films de PEbd exposé sur le site de Laghouat.

Nous constatons que l'allure de ces courbes, essentiellement près du domaine de la température de fusion (T_m), n'est pratiquement pas affectée par l'exposition naturelle et que la valeur de la transition vitreuse (T_g) ne change pas pour les deux nuances de films pour toute la durée d'exposition. Notons également une légère altération du profil des courbes dans le domaine de température juste au-dessus de T_g après neuf mois d'exposition pour le polymère stabilisé. Ce phénomène et cette différence dans le comportement des échantillons pourrait être interprété comme un changement dans la valeur de la chaleur spécifique de la phase amorphe.

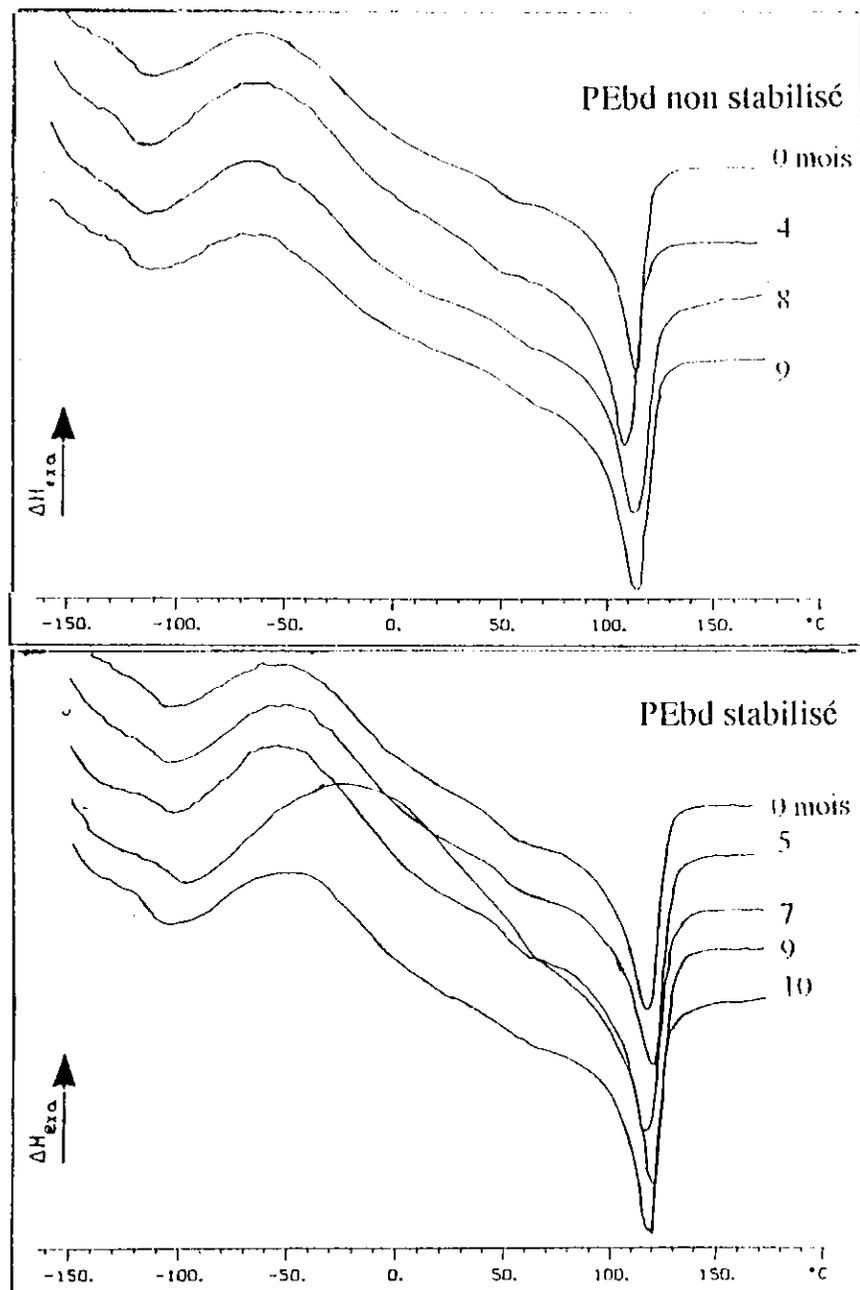


Fig. 23 : Evolution des courbes DSC en exposition climatiques.

On remarque que le profil des courbes DSC, dans le domaine de température voisin de T_m , évolue très légèrement pour le polyéthylène non stabilisé après quatre mois d'exposition. Nous pensons que ceci est dû à l'évolution chimique plus prononcée dans ce

matériau, les courts segments, résultats des réactions de coupures de chaînes, vont diffuser et s'incorporer au domaine cristallin. La valeur du taux de cristallinité évolue peu compte tenu de l'incertitude des résultats sur la valeur de l'enthalpie de fusion. Elle est comprise entre 34 et 37 % et reste à peu près constante pour le PE stabilisé (32 %).

La position du pic de la température de fusion pour le polyéthylène non stabilisé diminue légèrement durant les quatre premiers mois d'exposition où elle passe de 114.8 à 119.2 °C ensuite elle remonte jusqu'à la valeur initiale. Par contre sa position reste pratiquement inchangée pour le PE stabilisé.

III-5-3 : Relation propriétés mécaniques-morphologie

La morphologie des polymères semi-cristallins est un des facteurs les plus importants qui contrôlent leurs mécanismes de déformation et leur comportement à la rupture[68].

La structure du PE semi-cristallins se compose de zones cristallines sous forme de plans lamellaires dans lesquels les chaînes moléculaires sont orientées perpendiculairement à ces plans sous forme de replis. Elles sont séparées entre elles par des zones amorphes. Ces zones amorphes se trouveraient à l'intérieur et sur la surface des lamelles [40,41,43,69]. Cette morphologie serait caractéristique des polymères cristallisés à partir de l'état fondu [39,44,65]. Des molécules liens intercrystallites passant à travers les zones amorphes les relient entre elles [70]. Ces molécules liens jouent un rôle prépondérant car, ancrées dans la zone cristalline, elles transfèrent les efforts entre les parties cristallines adjacentes. Elles supportent des niveaux de contrainte élevés et se rompent durant la déformation.

Nous avons reporté sur la figure 24 les courbes contrainte-déformation suivant les directions longitudinale (direction de soufflage) et transversale, obtenues sur des essais de traction uniaxiale à vitesse de déplacement constante. Notons que de plus grandes déformation sont obtenues avec de plus faibles contraintes. La déformation des chaînes à

l'échelle moléculaire n'est pas homogène. Elle va dépendre de la position des zones amorphes mais aussi de l'orientation des lamelles par rapport à la direction de la contrainte.

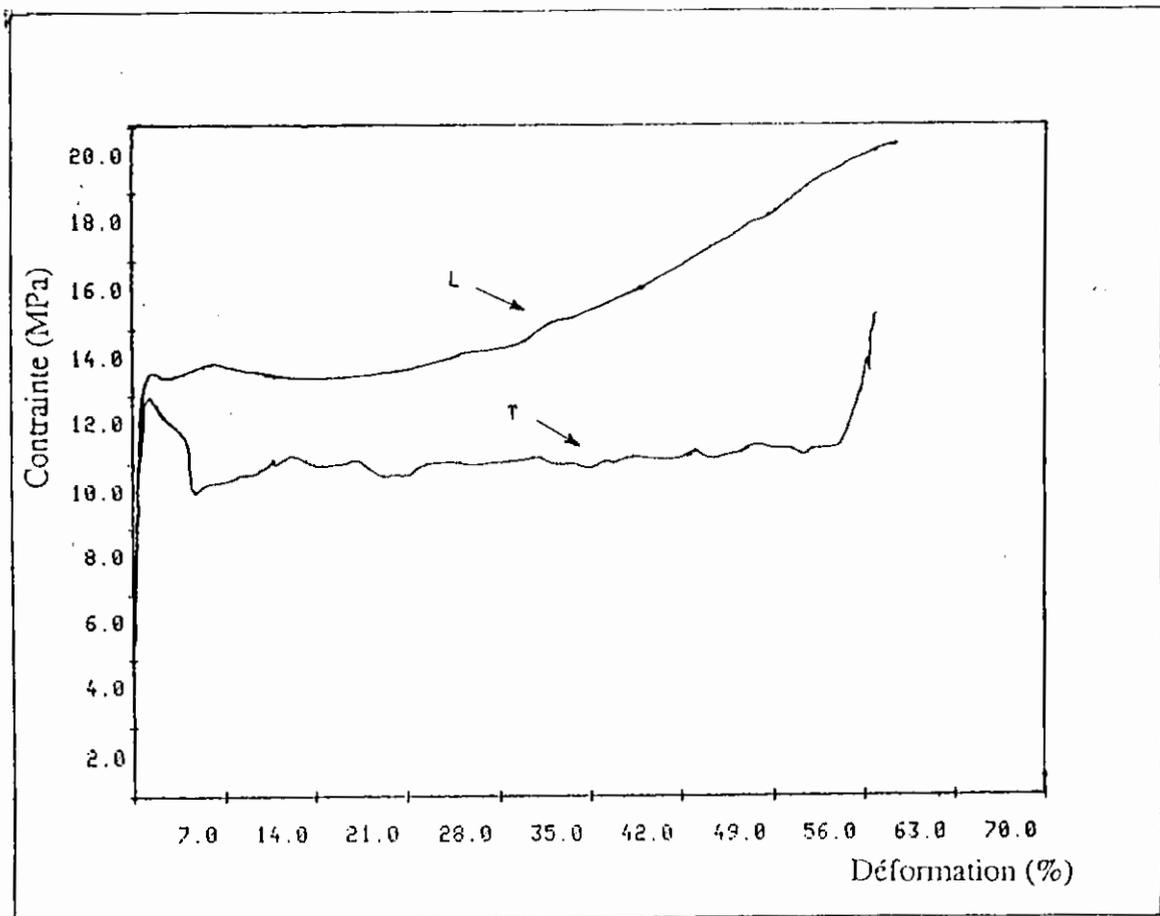


Fig. 24 : Courbe contrainte- déformation dans le sens longitudinal et transversal pour le PEbd stabilisé.

Une déformation dans le sens perpendiculaire à la direction de soufflage est interprétée comme une facilité du dépliement des replis de chaînes dans les lamelles alors qu'une déformation dans le sens longitudinal indiquerait une distorsion des lamelles[8]. Cette facilité de clivage des lamelles dans le sens transversal est due au fait que seule les forces de Van Der Waals doivent être surmontées alors que la déformation des lamelles dans la direction parallèle à l'axe de soufflage nécessiterait la rupture des molécules liens [56].

Les mécanismes de déformation peuvent être analysés de la façon suivant :

- Au premier stade de la déformation les modifications interviennent quasi exclusivement dans la zone amorphe. Les déformations sont dues au déroulement des chaînes [71] et à leur réorientation dans la zone amorphe [13, 44]. En réalité, tant que les déformations restent faibles, les forces de rappel des liaisons secondaires (forces de Van Der Waals) assurent la réversibilité élastique immédiate. Le module de Young de la phase cristalline étant supérieur à celui de la phase amorphe, les propriétés mécaniques des polymères semi- cristallins dépendent premièrement de la fraction de molécules liens traversant les couches amorphes et des blocs cristallins. Ceux-ci se déplacent les uns par rapport aux autres sans se déformer.

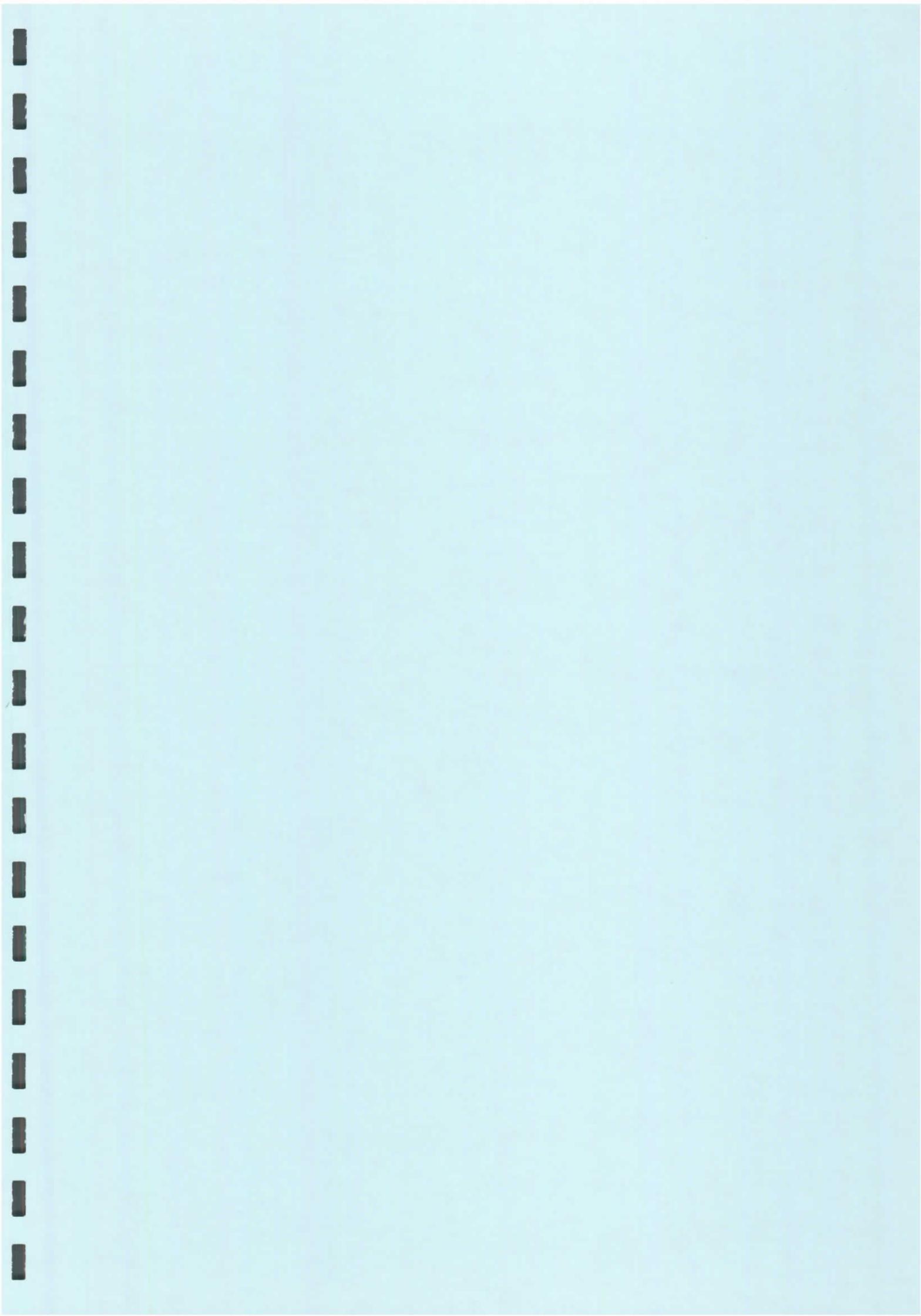
- Puis c'est le domaine du seuil de plasticité. Sous l'action des chaînes des zones amorphes fortement étirées, un certain glissement parallèle à l'axe des chaînes moléculaires se produit dans les lamelles cristallines. L'énergie mécanique disponible permet la création de défaut au sein de la phase amorphe. On a ensuite propagation de ces défauts ; celle ci nécessite beaucoup moins d'énergie. Cela se traduit par l'apparition d'un maximum sur la courbe de traction qui est plus prononcé dans le sens perpendiculaire à la direction de soufflage (Fig. 24). C'est le phénomène de striction, la section de l'éprouvette diminue et entraîne une diminution de la force. Ce rapprochement des chaînes crée des zones cristallines fibrillaires [44,50,71,72].

- Ensuite, la striction se stabilise, on assiste au cheminement des épaules vers les extrémités de l'éprouvette. C'est la zone d'adoucissement [44,71]. Dans le sens transversal nous avons remarqué que la striction se développe en plusieurs endroits au cours de la déformation, c'est ce qui donne cette forme hachée de la courbe contrainte-déformation (Fig. 24).

- Enfin la dislocation des blocs cristallins est complète. On assiste au glissement des fibrilles et au réarrangement des molécules liens augmentant ainsi le taux de cristallinité. La structure se rigidifie [44,71]. Augmentant la déformation, la contrainte continue d'augmenter jusqu'à la rupture de l'échantillon.

III-5-4 : Conclusion

L'analyse des courbes DSC a montré une légère évolution dans le profil des courbes au voisinage de la température de fusion (T_m) des films non stabilisés ce qui se traduit par l'augmentation du taux de cristallinité (34 à 37%) alors que pour les films stabilisés cette valeur reste à peu près constante (32 %). Nous pensons que ceci est dû à l'évolution chimique beaucoup plus prononcée dans le matériau non stabilisé et les courts segments, résultants des coupures de chaînes vont diffuser et s'incorporer au domaine cristallin, augmentant ainsi la valeur du taux de cristallinité global.



CONCLUSION GENERALE

IV : Conclusion Générale

L'exposition naturelle des films de polyéthylène basse densité des deux nuances a mis en évidence l'effet des expositions sur les évolutions de leurs propriétés mécaniques ou celle de leur structure chimique et morphologique. Le rôle principal est joué par la fraction ultraviolette contenue dans le spectre solaire. Des petites quantités de défauts moléculaires ou d'impuretés (chromophores) qui absorbent la fraction ultraviolette réduisent grandement la stabilité du polymère. Les films du PEbd stabilisé sont caractérisés par une meilleure tenue au vieillissement climatique que ceux du PEbd non stabilisé.

L'analyse chimique à l'échelle moléculaire par spectroscopie infrarouge nous a permis de suivre l'évolution du polymère et d'identifier les produits intermédiaires ou finaux résultant du vieillissement naturel du PEbd. A l'échelle macroscopique, l'essai de traction uniaxiale nous a permis de mesurer des grandeurs simples (caractéristiques à la rupture) comme moyens de caractériser l'état de dégradation du polymère et de comparer le comportement des deux nuances de films en exposition naturelle. Les résultats de l'analyse enthalpique différentielle nous ont permis de mettre en évidence l'effet du vieillissement sur la morphologie.

Nous avons présenté les résultats expérimentaux du travail que nous avons effectué dans le cadre de cette thèse en trois parties.

- Dans la première partie, nous avons axé notre réflexion sur la comparaison du comportement des films de polyéthylène stabilisé et non stabilisé en vieillissement climatique. Cette comparaison a montrée l'influence du site et de la période d'exposition sur l'évolution chimique du polymère. Nous avons remarqué que l'influence de la période et des conditions climatiques apparaît très nettement sur l'évolution chimique pour le site de Ouargla, par rapport à celui de Laghouat. Le site de Ouargla est caractérisé par un

rendement en groupements carbonyles et vinyles, plus élevé que pour le site de Laghouat. L'étude a montré que les densités optiques relatives des carbonyles et vinyles augmentent régulièrement pendant toute la durée d'exposition alors que la concentration des groupements vinyldènes chute dès les premières semaines d'exposition. Une bonne corrélation a été trouvée entre les densités optiques des carbonyles et des vinyles. Nous avons vu, qu'à un état avancé de l'oxydation, la cinétique de la photooxydation du polymère exposé sur le site de Ouargla devient plus complexe. Ceci montre que l'accroissement du flux de photon provoque une augmentation de la cinétique d'oxydation et que les réactions de formation de ces groupements, à ce stade, ne sont pas exclusivement dus à la réaction de Norrish II.

- Dans la seconde partie de ce travail, nous avons reporté les résultats représentant l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la durée d'exposition. nous avons pu interpréter la chute des propriétés le long de la direction de soufflage (sens longitudinal) par le fait que les réactions de coupures de chaînes seraient localisées sur des sites stratégiques du point de vue de la cohésion mécanique tel que les molécules liens reliant deux ou plusieurs cristallites et que l'augmentation de ces propriétés est attribuée généralement à la réticulation du polymère. Nous avons, également, constaté que les variations des propriétés mécaniques du PE sont associées à celles des concentrations des groupements chimiques formés sur les chaînes polymériques mais aucune relation simple n'a été trouvée entre ces paramètres et que la cinétique de fragilisation est clairement influencée par la sévérité du climat et par la nature du polymère. Ceci montre également que les réactions de coupures de chaînes ne sont pas exclusivement dues à la réaction de Norrish II.

En plus des constatations précédentes, On a remarqué que le comportement mécanique (module de Young et contrainte à la rupture) du polymère stabilisé n'est pas affecté (Fig. 18 et 20), indiquant par-là que la consommation des stabilisants n'est pas terminée durant cette période même si l'analyse des spectres infrarouge a permis d'observer la diminution des bandes d'absorption que nous leur avons attribuer.

Il semble que les produits principaux formés durant le photovieillissement soient issus de la réaction de Norrish II ; les groupes hydroxypéroxydes se décomposant eux-mêmes (selon la réaction de Norrish II) pour donner lieu à la formation des groupes vinyles. Ceci induit des réactions de coupures de chaînes et une chute de la déformation à la rupture[55].

D'après nos résultats, nous pouvons dire que les véritables phénomènes représentatifs du photovieillissement du PE sont des phénomènes de nature chimique, les évolutions des propriétés mécaniques observées ne sont dans la plupart des cas que des conséquences de ces actes.

- Dans la troisième partie, l'analyse des courbes DSC a mis en évidence l'effet de l'exposition naturel sur le profil des courbes. Nous avons noté une variation du taux de cristallinité pour le PE non stabilisé dont les valeurs extrêmes varient entre 34 et 37% et que le profil des courbes T_m (température de fusion) évolue légèrement alors que le taux de cristallinité n'est pas changé pour le PE stabilisé (32%). On a pensé que ceci est dû à l'évolution chimique beaucoup plus prononcée dans le PE non stabilisé, les courts segments, résultants des réactions de coupures de chaînes, vont diffuser et s'incorporer au domaine cristallin. L'augmentation du module de Young et de la contrainte à la rupture de PE stabilisé n'est pas reliée au taux de cristallinité dont la valeur reste pratiquement constante durant cette période. On a attribué cette évolution à la réticulation du matériau [6].

Enfin, il est à noter que cette méthode d'étude appliquée aux films destinés à la construction des serres agricoles permet aussi de visualiser les performances des additifs incorporés dans le polymère et de caractériser les possibilités d'amélioration de ces qualités.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] HAMID S.H., MAADHAH A.G., QURESHI F.S., AMIN M.B.
Wather-induced degradation of polyethylene: Infrared spectroscopic studies
The Arabian J. for Sc. and Engineering, vol. 13, n° 4, (1988).
- [2] SEVERINI F., GALLO R., IPSALE S.
Environmental degradation of polyolefins
The Arabian J. for Sc. and Engineering, vol. 13, n° 4, October, (1988).
- [3] MERMIER M., BAILLE A.
Analyse des propriétés optiques de matériaux plastiques pour couverture de serre
Plasticulture, n° 77, 1, (1988).
- [4] BUIL J., VERDU J.
Phooxydation du Polyéthylène-2
Euro. Polym. J., vol. 15, pp. 389 - 393, (1979).
- [5] GUILLET J.E.
Studies of the mecanisms of polyolefins photodegradation
Pure and Appl. Chem., vol. 52, pp. 285 - 294, (1980).
- [6] VERDU J.
Vieillissement des plastiques
Afnor, Eyrolles, Paris, (1984).
- [7] MARK H.F., BIKALES N.M., OVERBERGER C.G., MENGES G.
Encyclopedia of polymer science, vol. 4, 2ème ed., John wiley & Sons, New York, (1986).
- [8] GEETHA R., TORIKAI A., NAGAYA S., FUEKI K.
Photooxidative degradation of polyethylene: effect of polymer characterization of chemical changes and mechanical properties, Part 1 - Quenched polyethylene
Polym. Degrad. Stab., 19, pp. 279 - 292, (1987).

- [9] BERNARD B.
The weathering degradation of polyolefins
Polym. Engin. Sc., 14(3), pp. 206, (1974).
- [10] SITEK F., GUILLET J.E.
Some aspect of the photolysis and photooxidation of polyethylene containing ketone groups
J. Polym. Sc.: Symp. n° 57, pp. 343 - 355, (1976).
- [11] BIGGER S. W., DELATYCKI O.
The effect of Hindered Amine Light Stabilizers on the Photooxidative Stability of Hight-Density Polyethylene
J. of Polym. Sc.: Part A-Polym. Chem., vol. 27, pp. 63 - 73, (1989).
- [12] CHIRINOS PADRON A.J., AGUIRRE G.
Stabilisation of Hight Density Polyethylene by O-Hdroxy Benzophenone Derivatives
Euro. Polym. J., vol. 25, n° 1, pp. 25 - 29, (1989).
- [13] ECOLE J., CALEFAS A.
La stabilisation des polymères.
Techno-Nathan, Paris (1987).
- [14] HAWKINS W.L.
Stabilisation: Encyclopedia of Polym. Sc. and Engineer., vol. 15,
Wiley Interscience Publ., New York, (1989).
- [15] HENMAN T.J.
World index of polyolefins stabilizers, London, Kogan Page/Royal Society of Chem. (1982).
- [16] MUKHOPADHYAY G., BANERJEE M.K.
UV Stabilized Low-Density Polyethylene for Greenhouse
Popular Plastics, July, (1987).

- [17] NAARMANN H.
Stabilization of polyolefins by preventive antioxidations and synergistic effects
Pure and Appl. Chem., vol. 52, pp. 349 - 363, (1980).
- [18] SCOTT G.
Development in polymer stabilization
7th edition, Elsevier Applied Sc. Publ., London, (1984).
- [19] FANTON E., ARTHENOR B., SEINERA H., ARNAUD R., LEMAIRE J.
Vieillissement naturel et photovieillissement accéléré
Caoutchouc et plastique n° 659, pp. 135 - 140, Avril (1986).
- [20] GUGUMUS F.
Photooxidation of polyolefins films, 2
Die Angew. Makromol Chem., 182,n° 3081, pp. 111 - 134, (1990).
- [21] SHUN-ICHI O., SHUN-ICHI S., ISAMU N.
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, pp. 605 - 623, (1963).
- [22] VERDU J.
Comportement des films en polyéthylène basse densité
Plastique Modernes et Elastomères, Mars, (1973).
- [23] ARNAUD R.
Mécanismes d'évolution photo chimique des homopolymères, copolymères et terpolymères,
de polyoléfines
Rapport CNEP (Université de Clément Ferrant II), 8 - 9 avril (1987)
- [24] HINSKENS H., MOSS S., PAUQUET J.R., ZWEIFEL H.
Degradation of polyolefins during melt processing,

- Polym. Degrad. Stab., 34, pp. 279 - 293, (1991).
- [25] GUGUMUS F.
Mechanisms of photooxidation of polyolefins
Die Angew. Makromol Chem., 176-177,n° 3051, pp. 27 - 42, (1990).
- [26] GUGUMUS F.
Photooxidation of polyolefins films, 1
Die Angew. Makromol Chem., 182,n° 3081, pp. 85 - 110, (1990).
- [27] LACOSTE J., CARLSSON D.J., FALICKI S., WILES D.M.
Polyethylene hydroperoxide decomposition products
Polym. Degrad. Stab., 34, pp. 309 - 323, (1991).
- [28] LEMAIRE J.
Introduction aux concepts utiles de la photochimie des polymères.
Rapport CNEP (Université de Clermont-Ferrand II), 7-8 Avril (1987).
- [29] VERDU J.
Technique de l'ingénieur - Plastique A. 3151, (1990).
- [30] MARECHAL E.
Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires
Chimie des Polymères., vol. 3, pp. 361 - 388, (1980).
- [31] BOLLAND J.L.
Quart. Rev., London, 3, (1949).
- [32] LEMAIRE J., ARNAUD R., GARDETTE J.L.
Photoprotection des matériaux polymères
Entropie, n° 127, pp. 28 - 30, (1986).

- [33] YILMAZER U
Effect of the processing conditions and blending with linear low density polyethylene on the properties of low density polyethylene films
J. Appl. Polym. Sc., vol. 42, pp. 2379-2384, (1991).
- [34] ANANI A., MOBASHER A., RASOUL F.A.
Use of photoacoustic spectroscopy in studying the naturel weathering of polyethylene films
J. of Appl. Polym. Sc., vol. 29, pp. 1491 - 1497, (1984)
- [35] TIDJANI A., ARNAUD R.
Photooxidation of linear low density polyethylene: A comparison of photoproducts formation under natural and accelerated exposure
Polym. Degrad. and Stab., 39, pp. 285 - 292, (1993).
- [36] TORIKAI A., SHIRAKAWA H., NAGAYAS S.
Photodegradation of polyethylene: Factors affecting photostability
J. of Appl. Polym. Sc., vol. 40, pp. 1637 - 1646, (1990).
- [37] PERENYI K., VERDU J.
Photooxydation du polyéthylène basse densité en échantillons multicouches
Matériaux et Technique, Mars, (1981).
- [38] BILLMERYER F. W.
Texbook of polym. Sc., John Wiley & sons, New York, (1984).
- [39] BASSETT D.C.
Etching and microstructure of cristalline polymers
Comprehensive polymers Sc., vol. 1, Ed. G. Allen, Pergamon press England, (1989)
- [40] KOENIG J.L., WITHENHAFER D.E.
Infrared studies of polymer chain folding: I linear polyethylene
Die Makromol. Chem., 99, pp. 93 - 201, n° 2229, (1966).

- [41] KOENIG J.L., HANNON M.J.
Infrared studies of chain folding in polymers: II polyethylene terephthalate,
Die Makromol. Chem., (Phys.), pp. 119 - 145, B1(1), (1967).
- [42] MANDELKERN L.
Crystallisation and morphology
Comprehensive polymers Sc., vol. 2, Ed. G. Allen, Pergamon press England, (1989).
- [43] SAKAOKU K., PETERLIN A.
Deformation of extremely thin PE Films
Die Makromol. Chem., 108, pp. 234 - 240, n° 2512, (1967).
- [44] WUNDERLICH B. (p. 498)
Macromol. Phys., T1, Academic Press, New York (1980).
- [45] ROCABOY F.
Comportement thermique de polyéthylènes synthétiques,
T.1, Masson & Cie, Paris, (1972).
- [46] BUGADA D.C., RUDIN A.
Sizes mechanical moduli of lamellar semicrystalline polymers
J. of Appl. Poly. Sc., vol. 33, pp. 87 - 93, (1983).
- [47] SEBAA M.
Vieillessement naturel et artificiel de films en polyéthylène basse densité utilisés comme
couvertures en serres agricoles. Thèse de docteur, Université de Bordeaux I (France), (1992).
- [48] SEVERINI F., GALLO R., IPSALE S., DEL FANTI N.
Environmental degradation of stabilized LDPE. Initial step
Polym. Degrad. and Stab., vol. 14, pp. 341 - 350, (1986).
- [49] SEVERINI F., GALLO R., IPSALE S., DEL FANTI N.

Environmental degradation of stabilized LDPE. Later stages

Polym. Degrad. and Stab., vol. 17, pp. 57 - 64, (1987).

[50] BILLINGHAM N.C., PRENTRICE P., WALKER T. J.

Some effects of morphology on oxidation and stabilisation of polyolefins,

J. Polym. Sc. : Symp. n° 57, pp. 287 - 297, (1976).

[51] MLINAK M., ROLICH J., BRAVAR M.

Photodegradation of colored polyethylene films

J. Polym. Sc.: Symp. n° 57, pp. 161 - 169, (1976).

[52] BIRKINSHAW C., BUGGY M., DALY S.

Mechanism of ageing in irradiated polymers

Polym. Degrad. and Stab., n° 22, pp. 285 - 294, (1988).

[53] AKAY G., TINCER T., ERGÖZ H.E.

A study of degradation of low density polyethylene under naturel weathering conditions.

Euro. Polym. J., vol. 16, pp. 601 - 605 (1980).

[54] GILLEN K.T., CLOUGH R.L.

Time Temperature dose rate superposition: A methodology for extrapolating accelerated radiation aging data to low dose rate conditions.

polym. Degrad. Stab., 24, pp. 137 - 168, (1989).

[55] SEBAA M., SERVENS C., POUYET J.

Naturel and artificial weathering of low- density polyethylene (LDPE) : Calorimetric analyse

J. of Appl. Polym. Sc., vol. 45, 6, pp. 1049-1053, (1992).

[56] WUNDERLICH B.

Motion in the solid state of high polymers

J. of Polym. Sc.: Part C, n° 1, pp. 41-64, (1963).

- [57] WUNDERLICH B., CORMIER C.M.
Note-Heat of fusion of polyethylene
J. of Polym. Sc. : Part A-2, vol. 5,(1967).
- [58] FOLDES E., KERESZTURY G., IRING M., TUDOS F.
Crystallinity of polyethylene measured by density, DSC, and Raman spectroscopy
Die Ange. Makromol. Chem., 187, pp. 87 - 99, n° 3136, (1991).
- [59] MATHOT V.B.F., PIJPERS M.F.J.
Heat capacity, enthalpy and crystallinity of polymers from DSC measurements and
determination of the DSC peak base line
Thermochimie Acta, 151, pp. 241 - 259, (1988).
- [60] MATHOT V.B.F., PIJPERS M.F.J.
Heat capacity, enthalpy and crystallinity for a linear polyethylene obtained by DSC
J. Thermal Analysis, vol. 28, pp. 349 - 358, (1983).
- [61] ALBERT F., KEN BUSFIELD W.
Identifying Crosslinks in Polyethylene following Gamma-Irradiation in Acetylene : A Model
compound Study.
J. of Polym. Sci. : Part.A, n° 8, vol. 35, pp. 1549 – 1562, (1997).
- [61] OKADA T., MANDELKERN L.
Effect of morphology and degree of crystallinity on the infrared absorption spectra of linear
polyethylene
J. Polym. Sc. : Part A-2, vol. 5, pp. 239 - 262, (1967).
- [62] LOFT B.C.
Application of thermal analysis to polymers
J. Polym. Sc. : Symp. n° 49, pp. 127 - 139, (1975).
- [63] VAN KREVELIN D. W.

Properties of polymers, Elsevier New York, (1990).

[64] LINDERNMEYER P.H.

Crystallisation in polymres

J. Polym. Sc.: Part C, n° 1, pp. 5 - 39, (1939).

[65] SPEGT P. A., TERISSE J., SKOULIOS A.

Détermination de la température de fusion et cinétique de fusion isotherme des polyoxyméthylènes de faible masse moléculaire.

Die Makromol. Chem., 107, pp. 29 - 38, (1967).

[66] WUNDERLICH B.

Macromol. Phys., T3, Academic Press, New York (1980).

[68] YASUNIWA M., TSUBAKIHARA S., NAKAFUKU C.

Molecular Weight Effect on the High Pressure Crystallization of Polyethylene

Polym. J., vol. n° 20, pp. 1075 - 1082, (1988).

[69] EIRICH

Rheology, vol. 5, Academic Press, Inc., New York, (1969).

[70] BOWDEN P. B., YOUNG R. J.

Deformation Mechanisms in Crystalline Polymers

J. of Materials. Sc., 9, pp. 2034 - 2051, (1974).

[71] WARD I. M.

Mechanical properties of solid polymers

Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, England, (1971).

[72] STEIDL J., PELZBAUER Z.

Structural changes during deformation of high molecular weight and low molecular weight polyethylene.

J. Polym. Sc., Part C, n° 38, pp. 334 - 356, (1972).