

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



Université Ibn Khaldoun - Tiaret
Faculté des Sciences et de la Technologie et Sciences de la Matière

Mémoire

Présentée par

DJAKHDANE Khaled

Pour obtenir le diplôme de

Magister

Ecole Doctorale: Physique et Chimie des Matériaux

*ETUDE DES VIEILLISSEMENTS ARTIFICIELLES D'UN FILM DE
POLYETHYLENE BASSE DENSITE (PEbd) (« Température, Eau et
Rayons UV »)*

Sujet :

Jury:

<i>Mr AMAR Bouaza</i>	Professeur	<i>Université d'Ibn Khaldoun de Tiaret.</i>	Président
<i>Mr DEHBI Abdelkader</i>	M.C.A	<i>Université d'Ibn Khaldoun de Tiaret</i>	Directeur de Mémoire
<i>Mr Abed-Hamid.I Mourad</i>	Professeur	<i>Université d'UAE</i>	Examineur
<i>Mr YANALLAH Khelifa</i>	M.C.A	<i>Université d'Ibn Khaldoun de Tiaret</i>	Examineur

-TIARET-2011

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

DEDICACES

Je tiens à dédier ce modeste travail à :

Mes très chers parents.

*Mes sœurs et mes frères qui m'ont
encouragé.*

A tous mes amis

*Mes collègues de Ma petite promotion d'école
doctorale 2009/2011.*

Remerciements

Merci avant tout au bon dieu *ALLAH*, le clément, le miséricordieux, le plus puissant....

Au terme de notre travail sur ce modeste projet qui a été réalisé dans le Laboratoire de Génie Physique, "LGP" de l'université d'Ibn Khaldoun de Tiaret, je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur, Le docteur ; Mr *A. DEHBI* qui a bien voulu accepter de diriger ce travail avec ses précieux conseils, ses encouragements et qui avait manifesté un intérêt particulier pour mener au terme.

Je tiens à remercier Mr le Professeur *A.BOUAZA*, le directeur du laboratoire de génie physique pour m'avoir accueillie dans son laboratoire pour y mener à bien mes travaux de mémoire, pour la confiance qu'il m'a témoignée encore a accepté de présider le jury de mon mémoire, je lui adresse mes plus vifs remerciements pour être toujours présent pour les étudiants.

Je tiens à remercier aussi, Mr le Professeur *Abel-Hamid.J Mourad*, le directeur du laboratoire de mécanique, Faculté des sciences en mécanique, Université de l'UAE pour son aide précieuse d'avoir accepté de faire les analyses de mes échantillons au sein de son laboratoire et examiner ce travail.

Je tiens également à remercier : Monsieur *Khalifa Yenallah* et Monsieur *Ben Rabah Bedhiaf*, Maîtres de conférence à l'U Ibn Khaldoun qui m'ont fait aussi l'honneur de bien vouloir examiner mon travail.

A ma famille qui a porté avec moi le poids de mes soucis et mes difficultés. Que mes parents et mon frère trouvent ici l'expression de mon plus profond attachement et de ma gratitude infinie.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé à mettre ce travail à terme de près ou de loin.

A mes ami(e)s qui ont tenté de me porter de l'aide et du soutien. Toute ma sympathie va à tous les membres de notre laboratoire Génie Physique.

A tous ceux que je n'ai pas cités, qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

(Mohamed A.Bezzerrouk, M.Bousseamaha, B.Kharoubi, A. Kadari)

Dédicaces
Remerciements

Sommaire

Résumé.....	i
Abstract.....	ii
Abréviations des polymères.....	iii
Liste des figures	iv
Liste des schémas.....	v
Liste des tableaux.....	vi
Introduction générale.....	1

Chapitre I. Études bibliographiques

I.1-Généralités sur les matières plastiques.....	4
I.1.1-Définition des polymères.....	4
I.1.2-Les différents types des polymères.....	5
I.1.3-Thermoplastiques techniques : Polyéthylènes.....	5
I.1.4-Les propriétés du polyéthylène.....	7
I.1.4.1-Propriétés physico-chimiques	7
I.1.4.2-Propriétés mécaniques.....	8
I.1.5-Structures moléculaires des polymères solides.....	11
I.1.5.1-Structures amorphe.....	11
I.1.5.2-Structures semi-cristalline.....	12
I.1.6-Relation entre les Propriétés mécaniques et physiques des polymères solides.....	13
I.1.7-Fabrication des polymères.....	14
I.1.7.1-Fabrication des polymères.....	14
I.1.7.2-Réactions de polymérisation.....	14
I.1.8-Généralités sur le vieillissement des polymères.....	15
I.2-Vieillissement du polyéthylène.....	16
I.2.1-Définition.....	16
I.2.2-Vieillissement artificiel et dégradation.....	16
I.2.2.1-Vieillissement physique	16
➤ La plastification.....	18
➤ Le gonflement.....	18
➤ L'endommagement.....	19
➤ La migration d'adjuvants.....	19
I.2.3- Vieillissement chimiques.....	19
I.2.4- Vieillissement photochimique.....	20
I.2.4.1- Vieillissement en milieu aérobie.....	20
I.2.5- Vieillissement radiochimique.....	21
I.2.6- Vieillissement par oxydation.....	21
I.2.7- Vieillissement thermique	22
I.2.8- Vieillissement thermo oxydant.....	22
I.3-Généralités sur le vieillissement naturel.....	22
I.3.1-Les facteurs environnementaux	23
➤ La lumière (Rayonnement solaire).....	23

➤ L'oxygène.....	25
➤ L'eau (humidité).....	25
➤ La température.....	26
➤ Le sable.....	27
➤ Autres facteurs.....	27
I.4-La déformation des polymères.....	27
I.4.1-La déformation de la phase amorphe.....	28
I.4.2-La déformation de la phase cristalline.....	29
I.4.3-La fragmentation des lamelles cristallines.....	29
I.5. Conclusion.....	30

Chapitre II. Protocole Expérimental

II. Introduction.....	32
II.1. Les matériaux étudiés.....	32
II.1.1 Film de polyéthylène	32
II.1.2. Polyéthylène vierge	32
II.1.3. Polyéthylène vieillie.....	32
II-2-Principe des techniques expérimentales.....	33
II.2-1-A l'échelle macromoléculaire : DSC.....	33
II.2.1.1. Principe de la technique.....	33
II.2.1.2. Application de la DSC : (Scanning Différentiel Calorimétrie DSC).....	34
II.2.2. Analyses Thermo gravimétriques (ATG).....	34
II.2.2.1.Principe	34
II.2.2.2. Appareillage	35
II.2.3. Analyses de Dureté Vickers.....	35
II.2.3.1. Principe de la dureté Vickers.....	35
II.2.4. L'essai de traction.....	37
II.2.4.1. Préparation des éprouvettes.....	37
II.2.4.2. Mise en place de l'essai de traction.....	38
II.3. Conclusion	39

Chapitre III. Résultats et discussions

III. Introduction.....	41
III.1. Analyses Enthalpiques Différentielles (AED).....	41
III.2. Résultats de dureté Vickers.....	48
III.3. Analyses Thermo gravimétriques (ATG)	52
III.4. Essais de tractions mécaniques	55
III.5. conclusion.....	63
Conclusion générale.....	65
Perspectives.....	67
Annexe I.....	69
Annexe II.....	70
Références Bibliographiques.....	72

ETUDE DE LA DEGRADATION D'UN FILM POLYETHYLENE BASSE DENSITE

Résumé :

La température, le rayonnement solaire, le vent de sable et l'humidité sont des facteurs prépondérants dans le processus de vieillissement. A l'échelle moléculaire, se sont principalement les mécanismes des modifications de structure de polymères et d'oxydation qui provoquent le vieillissement.

Ce travail consiste d'une part en une caractérisation expérimentale du matériau d'un film plastique. Chaque type de technique de caractérisation employée nous renseigne soit qualitativement ou quantitativement sur la nature du matériau utilisé.

La complémentarité de l'ensemble des techniques expérimentales utilisées (L'ATG, DSC, Traction mécanique, et la HVN) affirme la nature du matériau.

Le présent travail décrit une étude de vieillissement des films plastiques d'un polyéthylène sous l'influence des conditions climatiques accélérées. Les échantillons sous formes de films de polyéthylènes d'épaisseur (180 μ m) sont vieillis dans un appareil de vieillissement artificiel xénotest 150 s à une température de 50°C et une humidité relative de 51,4%, pour une durée d'exposition limite. Le suivi de la dégradation des propriétés physico-chimiques des matrices polymères utilisées ainsi que leurs additifs de stabilisation. Le suivi du comportement thermique est réalisé par deux analyses : la DSC et l'ATG. L'analyse par DSC du film après vieillissement nous a permis d'observer une variation de la température de fusion (T_f) celle-ci se traduit par une plus grande rigidité du matériau.

Mots clés : films polyéthylène, vieillissement, dégradation, rigidité, propriétés physico-chimiques.

DEGRADATION OF POLYETHYLENE FILMS

Abstract:

Temperature, solar radiation, wind, sand and moisture are crucial factors in the ageing process. At the molecular level, were mainly the mechanisms of structural changes in polymers and oxidation that cause ageing.

This work consists partly in an experimental characterization of a plastic material. Each type of characterization technique employed tells us either qualitatively or quantitatively the nature of the material used.

The complementarity of all the experimental techniques (The TGA, DSC, Mechanical traction, and the HVN) states the nature of the material.

This paper describes an ageing study of a polyethylene plastic film under the influence of climatic conditions accelerated. Samples in the form of films of polyethylene thickness (180µm) are aged in an apparatus for artificial ageing XENOTEST 150 S to 50 ° C and a relative humidity of 51.4% with an exposure time limit (7000h). Monitoring of thermal behavior is performed by two analysis: DSC, and TGA. The DSC analysis of the film after ageing has allowed us to observe a variation of the melting temperature TM it results in a greater rigidity of the material.

Keywords: Hydrolytic ageing, physical ageing, diffusion, polyéthylènes.

Abréviations des polymères

PP	Polypropylène
PE	Polyéthylène
PA	Polyamide
PVC	Polychlorure de vinyle
PE	Polyéthylène
PE BD	Polyéthylène à basse densité
PE HD	Polyéthylène à haute densité
PSE	Polystyrène expansible
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PEEK	Polyéthyletherketone
PC	Polycarbonate
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
FT-IR	Spectroscopie Infrarouge à Transformation de Fourier
DSC	Microcalorimétrie Différentielle à Balayage
UV	Ultra-Violet
ATG	Analyse Thermo gravimétriques

Liste des figures

Figure I.1	La construction d'un polymères.....	5
Figure I.2	Principaux polymères sur le marché de l'emballage alimentaire (SPMP1 2007).....	6
Figure I.3	Les secteurs clients de l'industrie d'emballage thermoplastique (CSEMP2007).....	7
Figure I.4	Schématisation de la structure type d'une pelote statistique.....	11
Figure I.5	Schématisation du repliement des chaînes dans un monocristal.....	11
Figure I.6	Structure d'un polymère semi-cristallin.....	12
Figure I.7	Protocole d'élaboration des polymères.....	14
Figure I.9	Le spectre d'émission solaire.....	23
Figure I.10	Mécanismes de déformation de la phase amorphe dans les polymères.....	28
Figure I.11	Processus de glissements a) parallèle et b) perpendiculaire aux chaînes	29
Figure II.1	L'analyseur calorimétrique différentiel DSC 131 de SETARAM et la station de travail.....	34
Figure II.2	La forme de L'empreinte sur le film.....	35
Figure II.3	Dureté vikers testeur.....	37
Figure II.4	Géométrie de l'emporte-pièce et dimensions de l'éprouvette.....	38
Figure II.5	Machine de test INSTRON 4240 avec le montage en traction.....	39
Figure II.6	Forme de l'éprouvette obtenue avec l'emporte-pièce.....	39
Figure III.1	Courbes de DSC pour PEbd vieillis à 50°C+Eau.....	42
Figure III.2	Courbes de DSC pour PEbd vieillis à 40°C+Eau.....	43
Figure III.3	Courbes de DSC pour PEbd vieillis à 10°C+Eau.....	43
Figure III.4	Courbes de DSC pour PEbd vieillis à 25°C.....	44
Figure III.5	Courbes de DSC pour PEbd vieillis à 25°C+UV.....	44
Figure III.6	Courbes de DSC pour PEbd vieillis à 25°C+Eau+UV.....	45
Figure III.7	Courbes de DSC pour PEbd vieillis à 25°C+Eau.....	45
Figure III.8	Courbes de DSC pour PEbd vieillis à 10°C.....	46
Figure III.9	Température de fusion des PEbd étudiées en fonction du vieillissement artificiel.....	46
Figure III.10	Enthalpie de fusion des PEbd étudiées en fonction du vieillissement artificiel.....	47
Figure III.11	Les variations de taux de cristallisation en fonction du temps.....	48
Figure III.12	Variation de la dureté des différents grades de polyéthylène basse densité en fonction du temps.....	49
Figure III.13	Variations des coefficients de la dureté en fonction du traitement polyéthylène.....	49
Figure III.18	Thermogramme ATG de polyéthylène sous nitrogène.....	53
Figure III.19	Thermogramme ATG de polyéthylène sous l'air.....	54
Figure III.19	Thermogramme ATG de polyéthylène vieilli à 40°C+Eau sous l'air.....	54
Figure III.20	Thermogramme ATG de polyéthylène vieilli à Température Ambiante+Eau sous nitrogène.....	54

Liste des schémas

Schéma I.1 Schéma de la pénétration d'un solvant dans un polymère.....	18
Schéma I.2 Les types d'endommagement.....	19
Schéma I.3 Vieillessement hydrolitique.....	20

Liste des tableaux

Tableau I.1 Energie de liaisonsde déférents types de liaison covalentes.....	10
Tableau I.3 Energie de liaisonsde déférents types de liaison covalentes.....	20
Tableau I.4 Rendement radiochimique du polystyrène et des polyéthylènes.....	21
Tableau I.5 Tenue à l'oxégène du polyéthylène semi-cristalin et du polystyrène amorphe à une température de 110°C.....	22
Tableau I.6 Principaux agents climatiques influençant le vieillissement naturel.....	22
Tableau I.7 Propriétés des rayonnements UV-A,UV-B et UV-C.....	24
Tableau I.8 Seuil de longueur d'onde UV pour rupture de diverse liaison.....	24
Tableau I.9 Sensibilité des hydrogènes à l'oxydation.....	25
Tableau I.10 Températures caractéristiques de quelques polyoléfines.....	26
Tableau III.1 Valeurs de la déformation et de la contrainte à la rupture pour les sept essais.....	62

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les polymères, sont particulièrement les matières plastiques, sont des matériaux organiques qui se caractérisent par une grande facilité de mise en œuvre et d'excellents rapports propriétés-poids et propriétés –prix [1]. Ce sont ces raisons qui font leur succès dans la plasticulture, le concurrent principal étant le verre de silice.

La plasticulture n'est pas à proprement parler une science, mais un ensemble de techniques basées sur toutes les sciences intéressent la production agricole : l'agronomie, la climatologie, l'hydraulique, la physiologie végétale et particulièrement la science des polymères.

Le polyéthylène fait partie des matériaux les plus utilisés en plasticulture.

Les principales propriétés qui ont assuré le succès du polyéthylène sont sa légèreté et sa transparence. Cependant, et malgré sa bonne inertie chimique, le polyéthylène, comme toutes les substances organiques, se dégrade peu à peu l'influence conjuguée, de la chaleur, du rayonnement solaire ultraviolet, des sollicitations mécaniques et des agents chimiques.

Si les mécanismes complexes de cette dégradation restent mal connus [2], on dispose actuellement d'un nombre important de produits qui, additionnés à faibles concentrations aux polymères, les rendent plus stables à la chaleur et au rayonnement ultraviolet [3]. C'est ainsi qu'il existe aujourd'hui un nombre considérable de formulations possibles de films en polyéthylène, afin d'adapter leurs propriétés à leurs usages. Dilara et Briassoulis ont tenté de rassembler et de comparer les normes concernant l'utilisation des films plastiques en couverture de serres.

La durée d'utilisation des matériaux plastiques est relativement courte par rapport à leur durée de vie. De quelques mois à quelques années suivant les conditions d'usages et d'environnement.

La dégradation des polymères en utilisation extérieure est essentiellement due aux radiations UV du spectre solaire [4]. La photo dégradation constitue l'aspect le plus important du vieillissement climatique. La sensibilité du PE en particulier, est attribuée à certains groupements chimiques susceptibles d'absorber les radiations ultraviolettes du spectre. Elle est également accentuée, par l'agressivité naturelle des conditions climatiques [5] liées, au site géographique d'exposition. Ceci conduit à une diminution des propriétés mécaniques et une altération des propriétés optiques.

Ainsi, notre travail s'inscrit dans l'étude du comportement des films multi-couches où s'accumule température, UV et la pluie qui sont des éléments responsables du processus de vieillissement des serres agricoles dans cette région. Les comportements des films tri-couches alvéolaires. Pour cela, les films multi-couches ont subi différents vieillissements, artificiel durant sept mois (le tri couches Agrofilm) et un vieillissement artificiel par température à 40°C avec l'eau, 50°C avec l'eau, 25°C avec et sans l'eau et 10°C avec et sans l'eau sous UV-A.

Nos suivis des modifications surface ont été réalisés par l'étude de DSC, ainsi que des modifications du matériau par TG et essais de traction.

L'objectif de ce travail est de contribuer à l'étude des aspects tant théoriques qu'expérimentaux de l'Analyse du Cycle de Vie (ACV) des films plastiques utilisés comme couverture de serre agricole.

Ce mémoire comprend trois chapitres :

Le premier chapitre, concerne la bibliographie, est consacré à l'état de l'art des phénomènes de vieillissement des polymères, et les facteurs climatiques qui provoquent la dégradation des matériaux afin de comprendre la dégradation des propriétés d'usage de ces polyéthylènes.

Le second chapitre, concerne le protocole expérimental où seront présentés les moyens, les méthodes, et les différentes caractérisations.

Le troisième chapitre, est consacré à la présentation et discussion des résultats expérimentaux.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale où seront résumés les enseignements tirés de cette étude. Quelques perspectives seront également présentées.

Chapitre I.

Etude Bibliographique

I.1-Généralités sur les matières plastiques

Les matières plastiques occupent une place prépondérante dans notre environnement et sont désormais présentes partout. Aussi est-il primordial de savoir quel est leur comportement lorsqu'elles sont portées à temps élevées ou lorsqu'elles sont impliquées dans un feu.

Cette note, destinée à tous ceux qui, à des titres divers, sont confrontés à ce problème, a été connue de manière à rassembler, à partir de données bibliographique, les éléments relatifs aux principaux produits de dégradation thermique des matières plastiques.

Les matières plastiques (ou plastiques) sont constituées d'une résine (polymères) additionnée ou non de composant auxiliaire.

La synthèse de la résine est réalisée à partir de molécules de faible poids moléculaire (monomères). Les réactions chimiques mise en jeu, dans la formation des macromolécules sont de trois types : polymérisation, polycondensation et polyaddition.

Les composants auxiliaires sont des constituants dont le rôle consiste :

- * Soit à conférer des caractéristiques particulières aux produits finis.
- * Soit encore à en abaisser le prix de revient.
- * Soit à permettre la transformation de la matière plastique

Il s'agit, de plastifiants de charges, de colorants, de catalyseurs, d'ignifugeants de stabilisants, etc.

A température ambiante, les matières plastiques sont généralement considérées comme présentant par de change; il ya lieu cependant de ne pas négliger la présence éventuelle de monomères, produits de départ, pré polymères, produits auxiliaires, ainsi que les risques liés aux résines elle mêmes, qui peuvent être dangereuses par inhalation ou contact cutané, et aux poussières de résines, même lorsque celles-ci sont sans nocivité spécifique portés à température élevée, les matières plastiques vont libérer des produits de dégradation, des adjuvants ou des monomères résiduels.

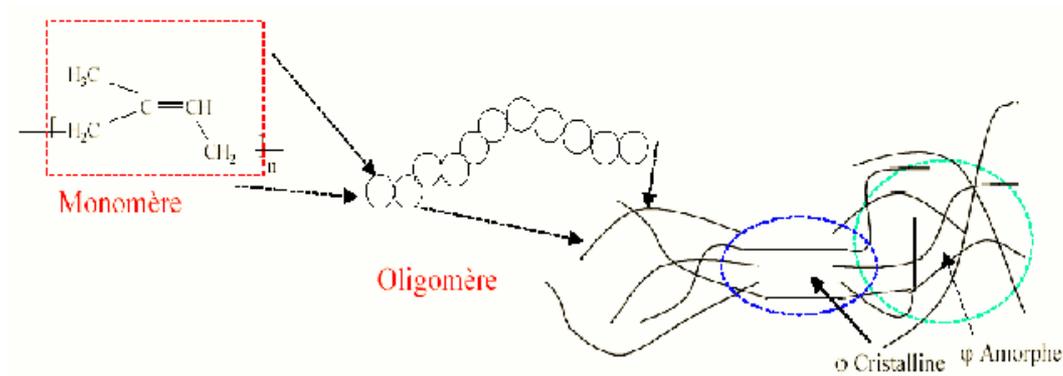
La nature de ces émissions et leurs caractéristiques dépendent de nombreux facteurs (nature de polymère, ou des additifs, apport énergétique, teneur en oxygène,... etc.).

La connaissance de ces éléments est essentielle pour évaluation des risques aux poste de travail (opérateurs), ou en cas d'incendie (personnel, intervenants...).

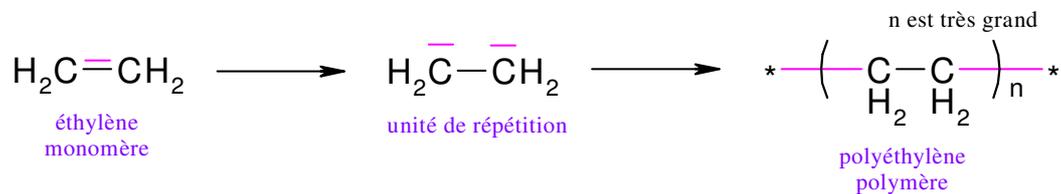
I.1.1-Définition du polymère

Un polymère est dérivé de la terminologie grecque poly qui veut dire plusieurs et le terme mère qui signifie partie. Chimiquement parlant, un polymère est une matière organique de haut poids moléculaire constituant une grosse molécule avec des motifs répétitifs liés entre eux avec des liaisons chimiques covalentes. Ainsi cette grosse molécule est appelée macromolécule [6].

Figure I.1: La constitution d'un polymère



Exemple :



I.1.2- Les différents types de polymère

On peut classer les polymères en deux types en fonction de leur réaction à la chaleur :

- **Les thermoplastiques.**
- **Les thermodurcissables.**

Nous nous intéressons dans ce qui suit aux thermoplastiques et plus exactement aux thermoplastiques techniques dont le polyéthylène objet de cette étude.

Les thermoplastiques fondent lorsqu'on les chauffe. Leurs particularités structurales sont : La taille des molécules limitée et la structure linéaire ou ramifiée.

I.1.3- Thermoplastiques techniques : Polyéthylènes

Le polyéthylène est un polymère thermoplastique d'oléfines.

Il est issu de la polymérisation de l'éthylène. Nous présentons ci-dessous les dates les plus importantes de son histoire.

En 1879 : premiers polymères d'éthylène à faibles poids moléculaires.

En 1900 : la condensation d'éthylène par diazométhane

En 1913 : polymérisation d'éthylène en utilisant des halogènes métalliques comme catalyseurs, mais la masse moléculaire du produit fini restait très faible.

En 1937 : premiers modèles et démarrage des études sur les procédés autoclave et tubulaire.

En 1939 : la première unité de fabrication fut achevée et mise en exploitation en septembre.

En 1950 : Le professeur Ziegler découvre les catalyseurs susceptibles de polymériser l'éthylène aux pressions courantes.

Dans les années 1970, les pouvoirs publics européens ont été confrontés à un problème de santé publique lié à l'emploi des matériaux thermoplastiques dans le domaine de l'alimentaire. La législation n'étant pas adaptée, les pays européens modifièrent alors tour à tour leur propre législation

La diversité des législations européennes obligeait les industries de l'emballage à demander de nombreuses autorisations et à adapter leurs matériaux à chaque pays, au nom de la sécurité du consommateur et de la protection de l'environnement.

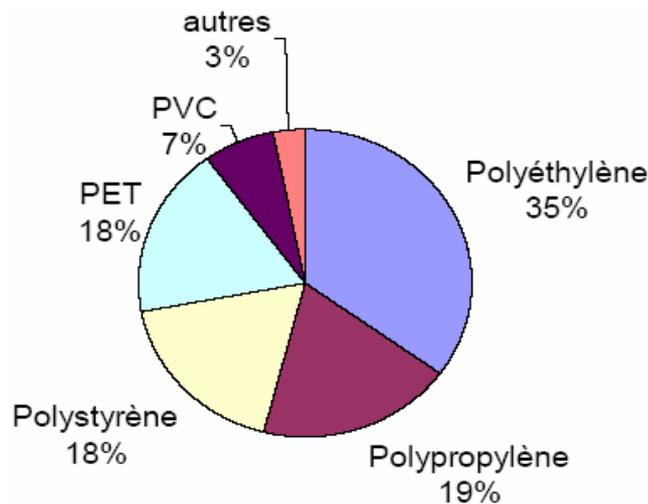


Figure I. 2 : Principaux polymères sur le marché de l'emballage alimentaire (SPMP1 2007)

1 SPMP : Syndicat des Producteurs des Matières Plastiques.

En 1978 : Commercialisation à grande échelle du **PEbd** linéaire.

En 1982 : La production mondiale de **PEbd** (radicalaire) dépasse 18 millions de tonnes par an et celle du **PEbd** est supérieure à 10 millions de tonnes.

En 2000 : La production mondiale de Polyéthylène est de l'ordre de 20 millions de tonnes.

En 2001 : Aux états unis (USA) plus de 5 millions de tonnes de polyéthylène sont transformés en film chaque année.

En Europe, l'industrie française de l'emballage thermoplastique occupe le deuxième rang derrière l'industrie allemande. Aujourd'hui, ce secteur représente plus de 40% des volumes de la plasturgie.

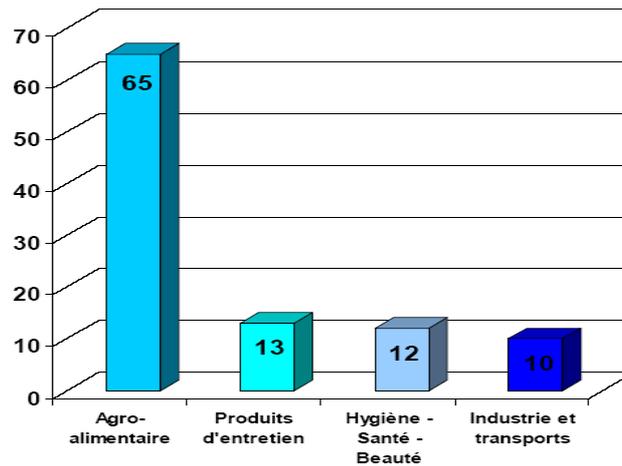


Figure I.3 : Les secteurs clients de l'industrie d'emballage thermoplastique (CSEMP 2007).

1 CSEMP : Chambre Syndicale des Emballages en Matière Plastique.

I.1.4- Les propriétés du polyéthylène

En général, les méthodes industrielles ne conduisent pas un édifice architectural parfaitement régulier, constitué de motifs structuraux indiqués. Certains actes chimiques qui font parties intégrantes du mécanisme de polymérisation (terminaison, transfert au monomère ou au polymère, etc.) sont à l'origine de structure irrégulière, introduite selon le cas dans la chaîne ou à ses extrémités. La transformation (extrusion, injection, etc.) s'accompagne toujours d'une dégradation thermique limitée, qui crée de nouvelles structures « anormales ». Ces irrégularités peuvent influencer, directement ou indirectement, les propriétés physiques ou chimiques du polymère.

En effet la résistance à la rupture est directement liée à la concentration en bout de chaînes.

Elles représentent des amorces certaines au phénomène de rupture. En plus elles s'opposent à la cristallisation. Par conséquent, les extrémités de chaînes jouent un rôle fondamental dans les propriétés mécaniques.

I.1.4.1- Propriétés Physico-chimiques

Le mode de cristallisation du polyéthylène conduit à des taux de cristallisation plus ou moins faible. Il sera d'autant plus difficile à cristalliser que le polymère est ramifié.

Les ramifications empêchent les réarrangements macromoléculaires.

Les propriétés physiques dépendent, de la cristallinité et de la masse moléculaire.

L'aspect des polyoléfinés en général et du polyéthylène en particulier, est blanc laiteux, cireux au touché. Ils sont opaques en fortes épaisseurs et transparents en film. Ils sont assez perméables aux hydrocarbures et aux essences.

Les caractéristiques mécaniques de ce matériau sont intéressantes et peuvent même rivaliser avec les matériaux dits classiques [12] :

- _ Caractéristiques mécaniques en traction 200 à 400 MPa.
- _ Caractéristiques mécaniques en compression 150 à 200 MPa.
- _ Caractéristiques mécaniques en flexion 100 à 150 MPa.
- _ Allongement 200 à 650 %.
- _ Bonnes résistances aux chocs.

Enfin le PEbd présente une grande variété au niveau de la structure moléculaire et de la morphologie cristalline.

Les propriétés intrinsèques du PEbd, données dans le tableau II.1, dépendent de trois facteurs essentiels [13] :

1. La cristallinité
2. La masse moléculaire
3. La répartition moléculaire

Tab. I.1 : Ordres de grandeurs des propriétés du PE [13].

	Propriétés	Normes	PEbdr	PEbdl	Unités
Physiques	Masse volumique	NF T 51 – 063	915 à 935	917 à 940	Kg/m ³
	Indice de fluidité	NF T 51 – 016	0,2 à 70	3 à 8	g/10min
	Absorption d'eau	NF T 51 – 002	< 0,03	< 0,03	%
	Perméabilité x 10 ⁶				m ² / (Pa.s)
	H ₂ O		4,3	Moins perméable que le PEbdr	
	O ₂		0,2		
CO ₂		0,7			
N ₂		0,06			
Mécaniques	Contrainte rupture	NF T 51 – 034	9 à 23	13 à 24	Mpa
	Allongement rupture	NF T 51 – 034	150 à 1000	600 à 1200	%
	Module traction	NF T 51 – 034	200 à 500	220 à 600	Mpa
	Module flexion	NF T 51 – 034	60 à 400		Mpa
	Résistance aux chocs		350 à 1000	48 à 63	MJ/mm ²
	Dureté Shore	NF T 51 – 109	40 à 47		
Thermiques	Température de fusion	NF T 51 – 621	110 à 120	90	°C
	Température maximale		80 à 85		°C
	Capacité thermique		3200		USI
	Conductibilité thermique	ASTMC177-76	0,35		USI
	Coefficient de dilatation	ASTMD696-70	2,3 10 ⁻⁴		USI
	Retrait moulage		1,5 à 3,5		%
Electrique	Permittivité à 1 MHz	NF C 26 – 230	2,28 à 2,3	2,28 à 2,3	
	Rigidité diélectrique	NF C 26 – 225	≅ 65	≅ 65	KV/mm ²
	Résistivité transversale	NF C 26 – 225	1018	1018	W.cm

I.1. 5. Structures moléculaires des polymères solides

Un polymère est un matériau composé de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules. Dans ces macromolécules, un motif, le monomère est répété un grand nombre de fois. A l'échelle macromoléculaire, les polymères ont essentiellement deux structures différentes.

L'état amorphe qui est caractérisé par une structure de type pelote statistique (Figure I.4), dans laquelle on ne distingue aucun ordre à grande échelle. L'état cristallin qui lui est caractérisé par un ordre à grande distance (Figure I.5).

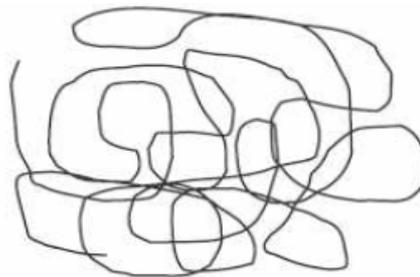


Figure I.4 : Schématisation de la structure type d'une pelote statistique [14].

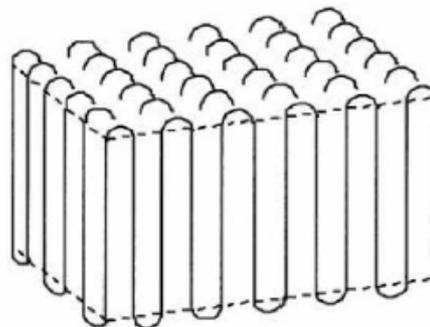


Figure I.5: Schématisation du repliement des chaînes dans un monocristal [15].

I.1.5.1. Structure amorphe

Les zones dites « amorphes » correspondent à une structure comparable à celle des liquides caractérisée par l'absence d'ordre à grande distance. Il n'y a pas de distance constante entre les macromolécules et aucune régularité dans l'arrangement et l'orientation de celles-ci dans des zones submicroniques. Les macromolécules peuvent former des points d'enchevêtrement physiques qui sont inévitables à partir d'une certaine longueur des chaînes moléculaires, très souvent atteinte dans

les polymères commerciaux. La longueur des segments entre les enchevêtrements est en général suffisamment grande pour que les segments se comportent comme des chaînes individuelles. Les segments de chaînes sont capables de créer une certaine mobilité moléculaire si des espaces libres sont régulièrement distribués dans tout le volume du matériau. Ces espaces constituent le volume libre du matériau qui détermine la mobilité des macromolécules et l'aptitude du polymère à changer de conformation.

I.1.5.2. Structure semi -cristalline

Sous l'influence de certaines actions physiques, des zones ordonnées, suivant un réseau périodique, pourront apparaître au sein du polymère.

Dans ces zones dites cristallines les chaînes resteront parallèles les unes aux autres, et entre elle s'établira un réseau d'interactions transversales qui maintiendra la solidité de la structure.

Du fait de l'existence des enchevêtrements entre les chaînes qui se conservent dans le solide pendant la formation des zones cristallines, la régularité du parallélisme des chaînes se trouve limité à des portions restreintes des longueurs de celles-ci. Les domaines cristallins, dans l'impossibilité où ils se trouvent alors de croître jusqu'à occuper la totalité de la masse du polymère, restent de dimension limitée.

La morphologie semi-cristalline se présente localement comme un ensemble de lamelles cristallines, séparées entre elles par une phase amorphe (Figure I.6). Les deux phases sont liées entre elles par des segments de chaînes macromoléculaires appelés molécules de lien, car ces dernières peuvent participer à la formation de plusieurs lamelles cristallines en même temps [16]-[17].

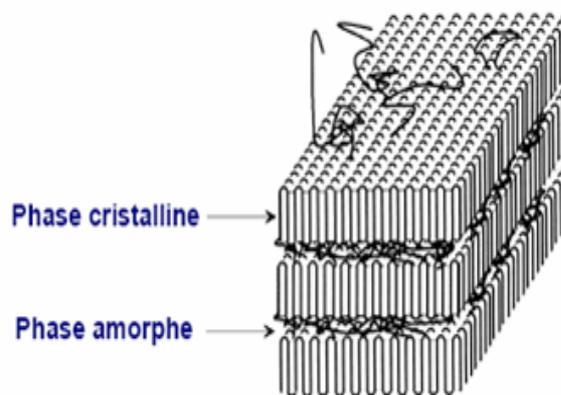


Figure I.6: Structure d'un polymère semi-cristalin.

I.1.6. Relation entre les propriétés mécaniques et physiques des polymères solides

Les propriétés physiques et mécaniques des polymères présentent un certain nombre de particularités qui découlent de leur structure macromoléculaire et de l'organisation supramoléculaire.

A partir d'une variété très restreinte d'atomes, l'assemblage de l'unité monomère de quelques dizaines de milliers à quelques millions de fois peut donner naissance à une variété quasi-infinie de matériaux. La microstructure finale résultant de l'assemblage dépend de paramètres tels que [18] :

- * la nature du monomère, et en particulier la nature et l'encombrement stérique des groupes latéraux, · le poids moléculaire et la polydispersité résultant de la polymérisation.

- * la linéarité de la macromolécule, · la présence ou non de réticulation.

L'aptitude des macromolécules à former une structure régulière ne dépend pas seulement de l'encombrement stérique des groupes latéraux, mais également de leurs interactions électromagnétiques, de la cinétique de formation du solide (vitesse de polymérisation et/ou réticulation, vitesse de solidification du fondu...). L'ordre ainsi obtenu couvre une large plage qui va des polymères amorphes (absence d'ordre à l'échelle moléculaire) à des structures possédant un degré de cristallinité tel que la mise en œuvre devient difficile. La très grande majorité des polymères à l'état solide possède un degré de cristallinité compris entre 0% (amorphes) et 80% [19]. Dans les polymères semi-cristallins à la température ambiante, la phase amorphe est souvent en dessus de la température de transition vitreuse T_g , et que pour exister, la phase cristalline doit être en dessous de sa température de fusion T_f . Les mécanismes de déformations affectant ces deux phases sont différents et peuvent interagir.

En dehors de la température et de la vitesse de déformation qui sont des paramètres extérieurs à la structure influençant directement la cinétique de déformation, cette dernière dépend de l'organisation supramoléculaire.

Si les phases amorphes et cristallines ont chacune des mécanismes de déformation qui leurs sont propres, la nature et la cinétique de ces mécanismes dépendent du degré d'interaction macromoléculaire. L'interaction est largement dépendante de la nature des liaisons dans la phase considérée (liaisons physiques, ou chimiques en cas de réticulation) et du degré d'interpénétration des macromolécules, en particulier par le biais du nombre d'enchevêtrements, et dépend des masses des macromolécules qui suit une distribution statistique [19].

Dans le cas des polymères amorphes non-réticulés où les propriétés mécaniques résultent directement des interactions supramoléculaires, l'obtention de propriétés mécaniques significatives

est bien entendu subordonnée à l'utilisation de macromolécules d'un poids moléculaire supérieur à la masse critique entre enchevêtrements [20].

Pour les polymères semi-cristallins, partant d'une macromolécule donnée, le degré de cristallinité et la taille des régions cristallines résultent des conditions de mise en œuvre.

La vitesse de refroidissement et le gradient de température dans le moule jouent un grand rôle dans la construction de la structure finale du solide. Ainsi les mécanismes de déformation du matériau dépendent dans une large mesure des conditions de la mise en œuvre [16].

I.1.7- Fabrication des polymères

La grande majorité des polymères est actuellement élaborée à partir du pétrole selon le schéma suivant :

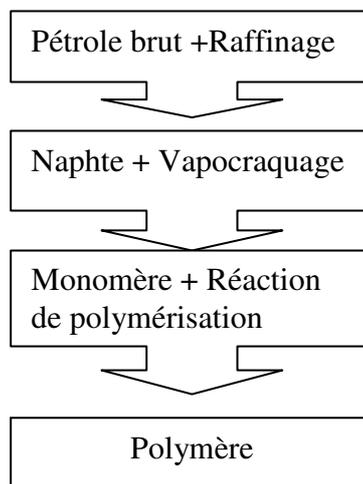


Figure. I.7 : Protocole d'élaboration des polymères

I.1.7.1- Le raffinage et le vapocraquage

Le pétrole brut est raffiné et donne différentes fractions après distillation. La fraction d'essences légères, appelée naphte ou naphta, est isolée pour être ensuite « craquée » (distillée) à la vapeur. Cette opération permet d'obtenir les molécules chimiques indispensables à la fabrication des polymères, les monomères : éthylène, propylène, butadiène,....etc.

I.1.7.2- Les réactions de polymérisation

Chaque monomère est isolé. Il est ensuite combiné avec d'autres monomères de même nature ou de nature différente lors d'une réaction chimique appelée réaction de polymérisation. Il existe plusieurs types de réaction de polymérisation :

- **La polyaddition :** (*polymérisation en chaîne*) les monomères se soudent les uns aux autres de façon consécutive (un à un) sans élimination de résidus ;
- **La polycondensation :** les fonctions chimiques des monomères interagissent entre elles, toutes en même temps et s'assemblent en dégageant de petites molécules. Le polymère obtenu est aussi appelé polycondensat.

I.1.8 - Généralités sur le vieillissement des polymères

De manière générale, les polymères sont soumis à des types de vieillissements différents, reflétés par des évolutions de propriétés spécifiques du matériau. Dans ce contexte, il est intéressant de pouvoir prédire l'évolution de ces propriétés à plus long terme en utilisant des essais de vieillissement accéléré. Chaque type de vieillissement conduit à un comportement différent suivant les polymères. [21]

1. Les vieillissements physiques existent avec ou sans transfert de masse :

- ✓ L'interaction physique pure se traduit par le gonflement et la plastification du matériau.

Ce phénomène peut être examiné par mesures gravimétriques et mécaniques après absorption.

Les pertes d'adjuvants sont gouvernées par d'autres phénomènes tels l'évaporation, l'exsudation, l'extraction, la biodégradation et la migration vers un autre polymère.

2. Les vieillissements chimiques sont d'un autre type :

Les vieillissements chimiques correspondent à des processus de dégradation des polymères qui se traduisent par des modifications de motifs structuraux des chaînes polymères.

Les réactions d'addition, d'hydrolyse, voire d'oxydation sont trois exemples de ce type de processus. Par définition, quelle que soit sa nature, le vieillissement d'un polymère se traduit par une altération lente, souvent irréversible, des propriétés du matériau, résultant de son instabilité propre ou de l'effet de l'environnement [22].

Il existe une large étude bibliographique qui présente un éventail des modifications physico-chimiques et mécaniques des réseaux époxy selon l'environnement hygrothermique et les constituants de base de ces matériaux.

Expérimentalement, nous avons, pour la plupart des essais, travaillés par immersion en milieu liquide. Ce cas nécessite de tenir compte non seulement de la température, mais aussi du milieu de vieillissement (présence d'ions, pH...). Nous allons dans cette partie étudier les conséquences de tels vieillissements sur les matériaux.

I.2- Vieillissement du polyéthylène

I-2-1-Définition

Le vieillissement est défini par le Comité Européen de Normalisation (CEN) comme étant une dégradation provoquant un processus irréversible qui entraîne un changement significatif dans la structure du matériau.

Le changement est classiquement caractérisé par une perte des propriétés initiales (Poids moléculaire, structure moléculaire, résistance à la traction) et/ ou une fragmentation [23].

Quant à la dégradation, elle est affectée par les paramètres environnementaux et se déroule en une ou plusieurs étapes.

Cependant, cette définition est un peu erronée, parce qu'elle ne tient pas compte du vieillissement physique qui est un phénomène réversible. Ceci nous conduit à définir deux types de vieillissement.

Le mécanisme général admis, est celui de l'auto oxydation de BOLLAND et GEE qui 'effectue en trois étapes à savoir, l'initiation, la propagation et enfin la terminaison. Soit le macro radical du Polyéthylène (PE) :



1. Initiation : formation d'un site radicalaire

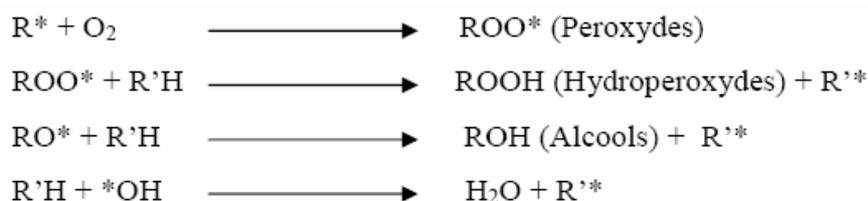


L'initiation est une réaction lente qui consiste en un arrachement d'un atome d'hydrogène de la chaîne du polymère qui conduit à la formation d'un radical libre alkyle. Elle est favorisée par la présence des impuretés. Ces derniers étant des restes de catalyseur, des traces de métal provenant de l'usure des machines ou encore des défauts de structure.

La formation de ce site n'est pas encore bien expliquée, elle peut être due aux hydroperoxydes, aux groupes carbonyles ou aux impuretés présentes dans le polymère.

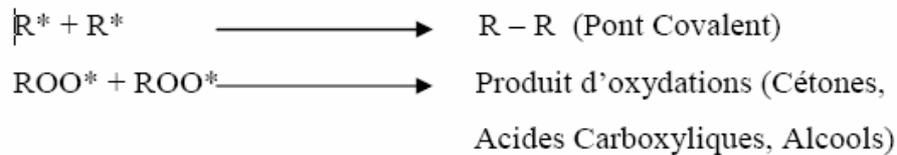
La stabilité des radicaux influe sur le mode de dégradation des polymères.

2. Propagation :



La propagation est un ensemble de réactions qui fait intervenir d'une part le radical alkyle, lequel en se combinant à l'oxygène, forme le radical peroxyde (réaction rapide). D'autre part, l'attaque des hydrogènes, portés par les atomes de carbone des chaînes normales et ceux situés, en a des instaurations, par le radical peroxyde en générant des hydroxydes [9].

3. Terminaison :



La terminaison, c'est la phase de recombinaison des radicaux libres entre eux conduisant à des espèces non réactives. L'insuffisance de la quantité d'oxygène par rapport au nombre de radicaux présents, favorise les réactions de réticulation.

L'énergie requise à la scission d'une liaison O – O est de 40 Kcal/mole. Les radiations dont les longueurs d'ondes sont supérieures à 290 nm, sont donc suffisantes pour amener cette rupture. Ainsi, par l'action conjuguée de la température et de l'absorption de rayonnement UV, des cétones peuvent être obtenus :



La présence de groupements C = O engendre des scissions de chaînes selon les réactions :



NORRISH II



I. 2.2- Vieillissements artificiel et dégradation

I.2.1.1- Vieillissement physique

Le vieillissement physique se traduit de plusieurs manières différentes que nous allons aborder:

➤ La plastification

La plastification apparaît lorsque les molécules de solvant s'introduisent dans le réseau macromoléculaire. Ceci produit des désordres qui affaiblissent, voire même détruit, les liaisons secondaires entre chaînes, responsables de la cohésion du matériau. Ainsi, en détruisant les liaisons secondaires du polymère, l'eau diminue la cohésion mécanique et augmente la mobilité moléculaire.

Théoriquement, une plastification pure est réversible. En réalité, elle induit des réarrangements internes et peut aussi faciliter la relaxation des contraintes internes. Ces phénomènes se retrouvent souvent lorsque le matériau possède des chaînes de faible masse moléculaire ou lorsqu'il a un taux de cristallinité bas. Schéma I.1 schématise la pénétration d'un solvant dans un polymère [21].

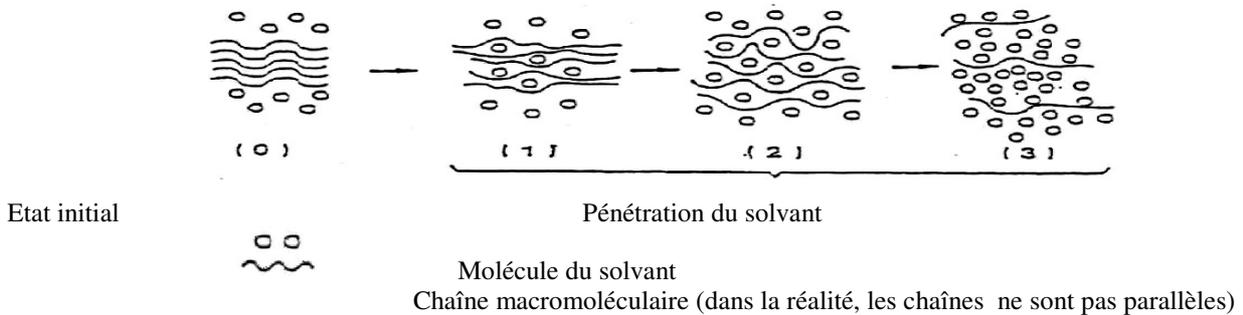


Schéma I.1: Schéma de la pénétration d'un solvant dans un polymère [21].

La plastification est caractérisée par une modification des propriétés mécaniques du matériau, qui se traduit par une baisse de la température de transition vitreuse (T_g), transition entre le domaine caoutchoutique et le domaine viscoplastique.

➤ **Le gonflement**

La pénétration de solvant au sein du matériau polymère peut induire un gonflement susceptible de provoquer des modifications de structure interne lorsqu'il existe des hétérogénéités qui induisent des contraintes entre zones plus ou moins gonflées. Ces zones peuvent être amorphes (relativement accessibles), ou cristallines (relativement impénétrables). Ce gonflement peut aussi intervenir lorsque la cinétique de diffusion du solvant crée des gradients de concentration. Enfin, il existe lorsque le matériau subit des cycles successifs de vieillissement.

➤ **L'endommagement**

L'endommagement sous contraintes peut produire des craquelures ou des fissures dans le matériau. Le craquelage (crazing) concerne les zones constituées de vide et de fibrilles très orientées dans le polymère. La fissuration (cracking) est issue de la craquelure qui peut conduire à la formation d'une microfissure puis d'une fissure (Figure I.8).



Schéma I.2 : Les types d'endommagement [7].

➤ La migration d'adjuvants

La migration d'adjuvant se caractérise par la perte des propriétés qu'il devait fournir au polymère. Le schéma I.9 présente les types de migration possibles au sein des matériaux [22].

I.2.3. Vieillessement chimique

Le vieillissement chimique regroupe plusieurs phénomènes qui peuvent parfois être complémentaires entre eux, ce qui complique considérablement l'analyse.

Ils se traduisent principalement par des phénomènes d'hydrolyse, d'oxydation, de lessivage ou de diffusion et peuvent conduire à une altération du squelette macromoléculaire suivant trois mécanismes distincts :

- ❖ Les coupures du squelette peuvent induire une baisse de la masse molaire du polymère, ce qui entraîne une chute des propriétés mécaniques.
- ❖ Une ou des réactions de réticulation peuvent se produire, notamment sur les polymères qui possèdent des doubles liaisons dans la chaîne ou des groupements réactifs n'ayant pas encore réagi auparavant.
- ❖ Une ou des réactions sur les groupements latéraux peuvent intervenir par substitution d'un groupe sur un autre, par élimination des groupes au profit d'une double liaison ou d'une cyclisation.

Ils sont généralement classifiés suivant la cause externe qui les provoque : vieillissement thermochimique, photochimique, biologique.....

Il existe aussi un autre vieillissement de type hydrolytique qui implique principalement les polymères dont la chaîne comporte des hétéro atomes (O ou N) [22]. Un tel vieillissement se caractérise par des coupures statistiques du squelette dont les mécanismes sont présentés dans le Schéma I.2.

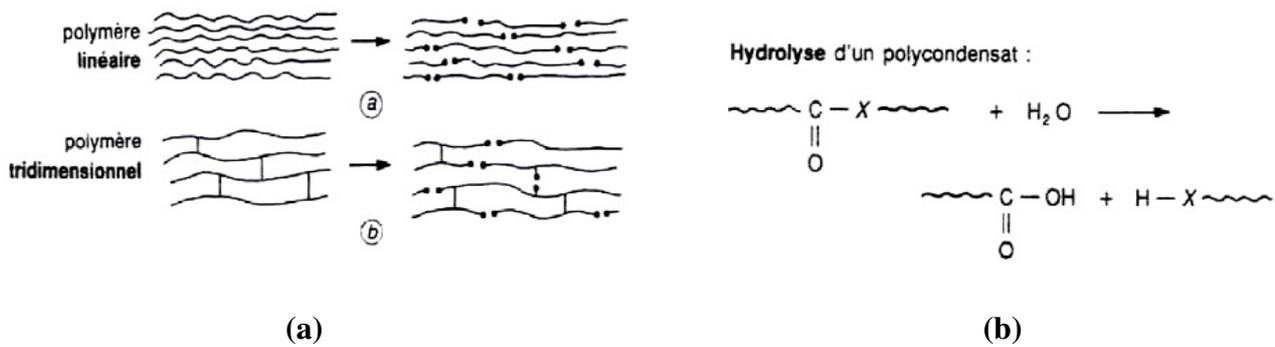


Schéma I.3 : Vieillissement hydrolytique [22]

Il faut noter que la plupart des phénomènes de vieillissement sont thermoactives, et que la présence de défauts dans le matériau accélère ces processus.

Les réseaux époxy et polyuréthane sont particulièrement sensibles à ces phénomènes de vieillissement en milieu aqueux.

Types de liaison	C-C	C-O	C=O	C-N
Valeur algébrique (KJ/mole)	250	295	624	270

Tableau I. 3 : Energie de liaisons de différents types de liaisons covalentes.

I.2.4. Vieillissement photochimique

Une dégradation photochimique est dite dégradation effectuée en système anaérobie. Elle est amorcée par une absorption d'énergie photochimique qui conduit soit à une coupure de chaîne qui est due aux vibrations créées autour de la molécule, ou bien à la formation d'instauration. Celle-ci dépend de l'énergie de liaisons entre les monomères. Lorsqu'elle est faible, la chaîne se stabilise par une coupure β par rapport au radical libre. Si elle est forte, la double liaison apparaît par le déplacement d'un hydrogène comme dans le cas de la terminaison par dismutation. Une apparition régulière d'instauration conduit au jaunissement du polymère [24, 25, 26].

I.2.4.1. Vieillissement en milieu aérobie

La dégradation est dite photolyse. Elle est plus rapide en présence d'oxygène et réduit les propriétés physiques et mécaniques du matériau [27]. La photo oxydation ne touche que la couche superficielle du polymère. La réaction est contrôlée par la diffusion de l'oxygène Norman et al [28], le polymère favorise la dégradation par thermo oxydation à cause de la présence des groupements α et β insaturé ce qui produit des radicaux initiaux.

I.2.5. Vieillissement radiochimique

Par définition, les radiations ionisantes sont [29]

Les radiations électromagnétiques : comme les rayons X, les rayons γ , les rayons β ou les neutrons.

Les électrons accélérés qui sont produits dans les multiplicateurs de tension.

Les polymères aromatiques sont bien plus résistants à ce type de vieillissement que les polymères aliphatiques. Sasuga et seguchi l'ont bien vérifié, en mesurant les rendements gazeux du PS (polymère aromatique) et du PE (polymère aliphatique) (voir le tableau I. 5). Par contre, d'après les travaux de Brown et al l'hydrophilicité d'un groupement favorise la dégradation radiochimique.

Rendement chimique	polystyrène	Polyéthylène
G(H2)	0.03	3,9
G(S)	0.01	0.2
G(X)	0.05	1

Tableau I. 4: Rendement radiochimique du polystyrène et du polyéthylène

I.2.6. Vieillissement par oxydation

L'oxygène est l'un des paramètres le plus destructif du polymère. Il réagit avec les atomes hydrogènes des carbones tertiaires C—H. La vitesse de la réaction V est directement liée à la nature de l'hydrogène arraché (V radical primaire < V radical secondaire < V radical tertiaire). Le tableau I. 6 illustre bien la sensibilité des hydrogènes qui est liée directement à l'énergie de dissociation de la liaison C—H [30].

I.2.7. Vieillissement thermique

La température est l'un des facteurs déterminant de la dégradation, plus l'énergie thermique apportée est élevée plus une déstabilisation se produit au sein du polymère.

I.2.8. Vieillissement thermo oxydant

Comme son nom l'indique, c'est l'effet d'un couplage entre la température et l'oxygène. Lequel est le plus prépondérant ? La température joue un rôle plus important par rapport à l'oxydation. Pour s'en convaincre, examinons le tableau I. 5 [25]. On pourrait penser qu'un polymère semi cristallin tel que le PE tient mieux à l'oxydation que le PS totalement amorphe. Il en est rien, le phénomène d'oxydation va dépendre fortement de la température à laquelle se produit l'oxydation en comparaison avec les températures de transitions vitreuses.

Polymère	Tenus a l'oxygène à 110°C en heures
Polyéthylène (PE)	40
Polystyrène (PS)	10000

Tableau I. 5: Tenue à l'oxygène du polyéthylène semi cristallin et du polystyrène amorphe à une température de 110 °C.

I.3. Généralités sur le vieillissement naturel

Le vieillissement naturel est le résultat de l'exposition du matériau aux différents agents climatiques (Tab.I.6).

Agent	phénomène
Rayonnement solaire	Photo dégradation
Température	Thermooxydaion, (Migration d'adjuvants)
Oxygène et ozone	Oxydation
Humidités et pluie	Hydrolyse, Lavage, Gonflement différentiel
Neige, grêle et sable	Contraintes mécaniques, Micro fissurations, Chocs
Vent	Contraintes mécaniques, Stress dynamique

Tableau. I.6 : Principaux agents climatiques influençant le vieillissement naturel [32] et [33]

I.3.1 - Les facteurs environnementaux

- **La Lumière UV (Rayonnement solaire)**

Le spectre de la lumière solaire arrivant à la surface de la terre est continu dans l'intervalle de longueurs d'onde comprises entre 290 et 1400 nm avec un maximum dans le visible autour de 500 nm (Fig. 1.9). Les rayonnements UV de longueurs d'onde inférieures à 175 nm émis par le soleil sont absorbés et réfléchis par l'oxygène alors que les rayonnements compris entre 175 et 290 nm sont absorbés par l'ozone.

Les nuages ont également un rôle de filtre vis à vis du rayonnement infrarouge en ne laissant passer que les longueurs d'onde inférieures à 1400 nm.

L'énergie électromagnétique émise par le soleil et qui peut atteindre la surface terrestre peut être divisée approximativement en 5% UV (290-400nm), 45% visible (400-760nm) et 50% infrarouge (760-2400nm) [29].

Les UV qui ne représentent qu'un faible partie du rayonnement solaire s'avèrent plus destructifs que les rayonnements visible et infrarouge du fait de leur plus grande énergie.

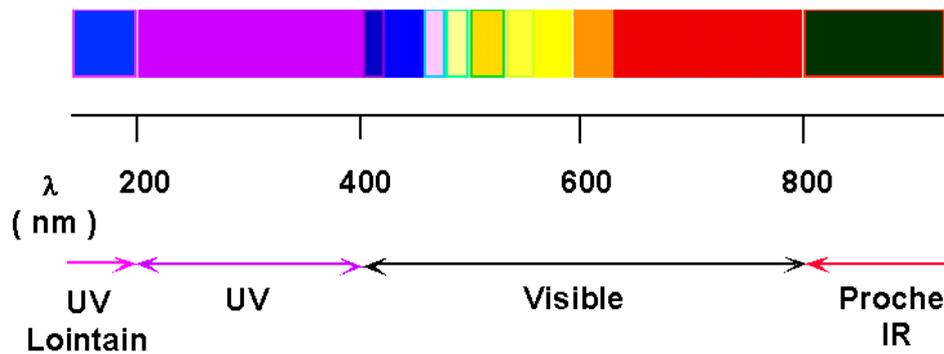


Figure I.9 Le spectre d'émission solaire.

La Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) définit trois zones spectrales dans le domaine ultraviolet : UV-A, UV-B, UV-C (Tab. I.7).

La plupart des processus photochimiques conduisant à la photo dégradation des matériaux ont pour origine l'absorption des photons du domaine proche UV situé entre 290 et 400 nm. Cette zone spectrale est soumise à de fortes variations d'intensité selon la latitude, la pollution atmosphérique, la saison. Ainsi en hiver, l'intensité du rayonnement UV est plus faible qu'en été. Si le rayonnement UV est responsable de la plupart des altérations de surface, la lumière visible apporte également sa contribution à la photo dégradation des matériaux colorés comme le bois.

Ce point revêt une importance particulière dans le cas où une finition transparente est appliquée. L'interface sera sensible à la photo dégradation aboutissant à une faible pérennité de l'aspect coloré initial du bois.

Bande UV	Propriétés
UV -A 400-315 nm	Responsables de quelques dégradations des polymères. Sont transmis par les vitres. Interviennent dans les expositions intérieures
UV - B 315-280 nm	Responsables de la plupart des dégradations des polymères. Longueurs d'onde les plus basses rencontrées dans le spectre solaire atteignant la terre.
UV - C Sous-280 nm	N'atteignent pas la surface terrestre. Caused des dégradations qui ne sont pas rencontrées en vieillissement climatique.

Tableau I.7 : Propriétés des rayonnements UV-A, UV-B et UV-C [31]

Par ailleurs, l'exposition de ces matériaux aux radiations UV provoque la formation de radicaux libres qui vont réagir avec les chaînes de polymère et l'oxygène présent d'où une photooxydation. Ainsi, les radiations lumineuses, et surtout la lumière UV amorcent le processus de vieillissement.

En effet, d'après la première loi de la photochimie, les changements photochimiques induits sont effectifs après absorption de photon qui conduit à des états excités.

Chaque photon absorbé active une macromolécule ou chromophore (Ch) dans leur état fondamental S_0 (tous les électrons ont des spins appariés). Ainsi, des états singulets excités (S_1) sont générés. Des états triplets T_1 sont alors formés à partir de S_0 par absorption de lumière ou à partir de S_1 par conversion intersystème (CIS). S_1 et T_1 sont tous les deux les espèces qui induisent le processus photo physique ou photochimique de la photodégradation des polymères.

Ceci fait la différence entre la photodégradation et l'oxydation thermique qui se produit à partir de l'état fondamental S_0 . Ce processus est dépendant de la nature de liaison, de l'énergie de dissociation et du seuil de longueur d'onde en dessous duquel la liaison casse.

Le tableau suivant (Tab. I.2) donne l'énergie de dissociation nécessaire et le seuil de longueur d'onde en dessous duquel la liaison correspondante casse [31].

Liaison	Energie de dissociation (Kcal/gmol)	Seuil de long. d'onde en dessous duquel la liaison casse (nm)
C-N	72,8	392,7
C-Cl	81,0	353,0
C-C	82,6	346,1
S -H	83,0	344,5
N-H	85	336,4
C-O	85,5	334,4
C-H	98,7	289,7

Tableau. I.8 *Seuil de longueur d'onde UV pour rupture de diverses liaisons [31].*

Ainsi, le principal effet de la lumière UV est la formation de radicaux libres qui réagissent ensuite avec la matrice organique provoquant des réactions de dégradation en chaîne. Plusieurs matériaux organiques naturels ou synthétiques sont concernés par ces dommages : Peau, bois, papiers, vernis, peintures, lasures, plastiques, textiles.....etc.

- **L'Oxygène**

Les polymères naturels comme le bois ou synthétiques comme les finitions subissent des réactions avec l'oxygène. Cette oxydation peut entraîner des modifications importantes de leur structure [32].

En vieillissement naturel, les polymères exposés le sont toujours en présence d'oxygène. L'oxygène joue un rôle important dans la dégradation des polymères (polyéthylènes).

Stabilité	Groupement	Energie de liaison (KJ/ mole)
Instable	CH en d'hétéro atome	<377
	CH allylique	<377
	CH tertiaire	= 377 - 382
±Stable	CH secondaire	= 395
Stable	CH primaire	= 406 – 418
	CH aromatique	> 450

Tableau I. 9: Sensibilité des hydrogènes à l'oxydation.

- **L'eau (Humidité)**

L'effet de l'humidité, toute phase confondue, peut causer des dégradations chimiques ou physiques au cours d'une exposition. La durée et la fréquence des périodes d'humidité, les changements de taux d'humidité de l'air sont à considérer comme des variables du processus de vieillissement. L'action de l'eau sur les polymères est tout aussi complexe que celle des UV [31].

La pluie n'est pas la source principale d'humidité contrairement aux idées préconçues que nous pourrions avoir mais c'est la condensation. Pour que de la rosée se dépose à la surface des matériaux, cette dernière doit avoir une température inférieure à celle de l'air ambiant et plus particulièrement inférieure à la température de point de rosée de l'air [31].

Il est ainsi possible d'avoir des taux d'humidité relative de l'air de 98% sans formation de rosée, le matériau et l'air étant à la même température. Par contre, une humidité de 70% d'un air à 20°C peut entraîner un dépôt de condensation pour une différence de température de 5°C entre air et substrat.

La rosée est aussi reconnue comme étant saturée en oxygène. Elle joue donc le rôle de vecteur d'oxygène en l'amenant en contact étroit avec la surface du matériau.

- **La température**

La température est plus particulièrement la température des matériaux considérés sont un facteur important dans le processus de dégradation en vieillissement naturel [33]. Ainsi, il n'est pas rare de voir la vitesse du processus de vieillissement grossièrement doublée pour une augmentation de température de 10°C de l'échantillon. Cependant, la température des échantillons n'est généralement pas mesurée en vieillissement naturel.

	PP	PEbd	PEhd
T _f (°C)	165	120	130
T _g (°C)	-10	-110	-110

Tableau 1.10 : Températures caractéristiques de quelques polyoléfines.

Les données de température qui sont fournies sont celles de l'air ambiant [34].

La température de surface d'un matériau suit l'équation suivante:

$$T_s = T_a + (AI) / H$$

Avec

T_s : température de surface du matériau.

T_a : température ambiante de l'air.

A : Absorptivité solaire.

I : Energie solaire totale incidente.

H : Conductance thermique de surface (en W.m⁻¹. K⁻¹).

Ainsi, en vieillissement climatique, la température de surface des polymères va être influencée par la température de l'air ambiant et par son exposition ou non aux rayons solaires. L'absorptivité solaire est généralement dépendante de la couleur de l'échantillon [35] et aussi de sa brillance [36]. Ainsi, deux mêmes matériaux de couleur et brillance différentes pourront avoir des variations de leur température de surface. Les teintes plus foncées se comportent donc comme des accumulateurs d'énergie calorifique tandis que les teintes claires auront tendance à réfléchir les rayons solaires.

Par contre en hiver et dans certaines régions, la température de surface peut descendre jusqu'à -25°C. La fréquence des alternances des périodes chaudes et froides entre le jour et la nuit et les écarts de température pouvant aller jusqu'à 100°C soumettent le film à de sévères contraintes thermoplastiques [37].

- **Le sable**

Le vent provoque essentiellement un accroissement des contraintes mécaniques et favorise le phénomène d'abrasion en transportant les objets et les particules tel la silice.

L'abrasion a un impact direct sur les propriétés physiques du matériau et affecte directement le rendement de la serre. Elle favorise aussi bien, la thermo oxydation par l'augmentation de la température locale lors des chocs que la photo oxydation en favorisant l'apparition des chromophores.

- **Autres facteurs**

D'autres phénomènes vont intervenir dans le vieillissement du matériau de couverture, d'une manière plus ou moins directe, parmi eux :

1. La géométrie et l'orientation de la serre. [38]
2. Les polluants atmosphériques gazeux tels que NO₂, SO₂ [39]
3. Les pesticides et les produits agrochimiques, etc.

Le processus des intempéries comprend l'action de tous les éléments climatiques en plus des radiations solaires et la combinaison de plusieurs facteurs produit un effet plus important que la somme des effets individuels. Parmi les travaux effectués récemment sur le sujet nous avons relevé quelques –uns, pour leurs intérêts :

Al Madfa et al. Montre que, lors du vieillissement naturel, les propriétés mécaniques du polyéthylène sont améliorées durant les premiers mois d'exposition et qu'au-delà ils s'effondrent de manière significative. [40]. Les résultats obtenus, après le vieillissement naturel de 15 ans, par K.Moller et al. Pour un film de polyéthylène stabilisé, utilisé comme protection contre l'humidité, montrent que le polymère lui-même n'est pas affecté dans sa structure mais que c'est essentiellement l'antioxydant qui est désactivé. [41].

I.4. La Déformation des polymères solides

Le développement des polymères structuraux est lié à leurs propriétés mécaniques, qui dépendent elles-mêmes de la microstructure. C'est ainsi que les polymères semi-cristallins ont pour la plupart une ténacité élevée qui répond aux exigences de produits devant résister à des conditions d'utilisation sévères (**impact, fluage, fatigue**).

Les mécanismes de déformation des polymères en tant que réponse aux contraintes élevées auxquelles ils sont soumis, peuvent être à grande ou à petite échelle [42].

Les mécanismes à grande échelle ou macroscopiques engendrent une déformation initialement homogène de la zone impliquée dans les déformations. Ils sont en général très dissipatifs et conduisent à une modification de la géométrie, aisément observable, de la structure déformée.

Dans cette partie, nous nous intéressons au comportement mécanique des polymères solides en nous appuyant sur la compréhension des micromécanismes de déformations.

I.4.1. La Déformation de la phase amorphe

La phase amorphe du matériau est caractérisée par une partie libre contenant des enchevêtrements et par une partie liée aux lamelles cristallines. Le rôle mécanique de cette phase est

la transmission des contraintes d'une cristallite à une autre par l'intermédiaire de molécules de lien. Ces connexions interlamellaires sont des points de réticulation physiques qui confèrent à la phase amorphe une certaine résistance mécanique [43]. En outre, le glissement des chaînes au niveau des enchevêtrements est une source de déformation irréversible. Il existe deux modes de déformation de la phase amorphe impliquant les molécules et les empilements de lamelles : le glissement interlamellaire et la séparation interlamellaire. Le glissement interlamellaire correspond au cisaillement parallèle de deux lamelles cristallines l'une par rapport à l'autre sous l'effet d'une contrainte de cisaillement [16], [44]

(Figure 14b).

La séparation inter lamellaire se traduit par une variation de la distance entre deux lamelles lorsqu'une contrainte est appliquée perpendiculairement à ces lamelles [16], [45] (Figure I.10 c).

Cette déformation a pour conséquence une diminution de la densité de phase amorphe et une création de microcavités [46], [47]. Ces deux mécanismes provoquent uniquement la déformation de la phase amorphe.

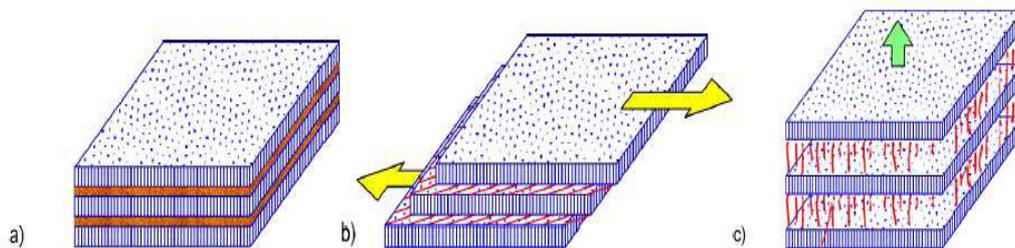


Figure I.10 : Mécanismes de déformation de la phase amorphe dans les polymères semi-cristallins a) Etat non déformé, b) Glissement interlamellaire et c) Séparation interlamellaire [16].

I.4.2. La Déformation de la phase cristalline

Dans un cristal métallique, le glissement consiste en un déplacement de blocs cristallins le long d'un plan atomique dense bien défini. Ce dernier est appelé plan de glissement, tandis que la direction de ce processus est qualifiée de direction de glissement. En réalité, le glissement ne se produit pas en bloc mais progressivement, de proche en proche, grâce aux mouvements de dislocations. Les cristallites des polymères se déforment également par un mécanisme de glissement (Figure 15). Cependant, contrairement aux métaux, seuls sont actifs les systèmes de glissement dont le plan contient l'axe des chaînes. Cette restriction est due à la présence des liaisons covalentes le long des chaînes. Ainsi, dans un cristal de polymère, le plan de glissement doit contenir la direction des macromolécules [48]. Les cissions critiques résolues des systèmes de glissement dans les cristaux de polymères dépendent des liaisons de van der Waals entre les chaînes macromoléculaires [49].

I.4.3. La Fragmentation des lamelles cristallines

Lors d'un effort de traction, les lamelles cristallines et les zones amorphes sont soumises à des déformations en traction, en cisaillement, en flexion ou en compression selon leur orientation au sein du sphérolite [50], [51]. Les mécanismes de déformation de la phase amorphe et de la phase cristalline interagissent pendant la destruction de la morphologie semi-cristalline [52].

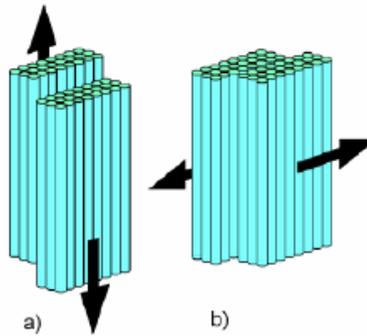


Figure I.11 : Processus de glissements a) parallèle et b) perpendiculaire aux chaînes des lamellas cristallines [53], [54].

I.5. Conclusion

Dans La première partie les données bibliographiques présentent la dégradation des matériaux polymères tels que les polyéthylènes. Cet axe a connu un développement prodigieux suite à des recherches accélérées au cours de ces dernières années.

Le champ d'utilisation des polyéthylènes est devenu de plus en plus vaste. Ceci, est dû aux diverses propriétés acquises par ce polymère et surtout à ses excellentes propriétés : dureté, souplesse, résistance du film à l'usure et aux fluides, stabilité chimique et sa bonne résistance aux rayonnements ultraviolets, à la température et à l'eau.

Parmi les différents domaines qui nécessitent cette utilisation, on trouve le domaine de l'industrie agriculture surtout pour la couverture de serre, et pour la protection. Mais dans un souci de durabilité des propriétés du polyéthylène dans les conditions rudes de l'environnement, il est nécessaire de connaître au préalable le comportement à long terme de ce genre de produit. C'est pourquoi, nous cherchons dans cette présente étude, à relier l'influence des conditions climatiques (rayonnement UV, humidité, température) sur la structure et le comportement des polyéthylènes basse densité et de remonter par la suite au comportement à long terme de ce type de polymère.

Chapitre II.

Protocole Expérimental

Chapitre II. Protocole Expérimental

II. INTRODUCTION

Ce chapitre rassemble les techniques expérimentales employées pour mener à bien l'étude. Ces techniques consistent en une caractérisation physico chimique (Infra rouge, la calorimétrie différentielle à balayage, l'ATG, la HV et la Traction mécanique). Ensuite, l'étude du vieillissement chimique du polymère vierge et vieilli. Il débute par la présentation des matériaux utilisés.

II.1. Les matériaux étudiés

II.1.1 Film de polyéthylène

Ce film, est composé de trois couches de polyéthylène (PE). Les différents additifs du film sont des anti condensations, anti UV, anti parasites, anti virus, anti poussières, anti gouttes, etc. La nature exacte des additifs n'est pas fournie par la société. Lors de l'extrusion, il est formé un film d'une épaisseur de 180 μm . Ce film est étudié, lorsque celui-ci est vierge, après avoir subi des vieillissements artificiels durant 7 mois dans huit expositions (Température ambiante sans et avec l'eau, Température 10°C sans et avec l'eau, Température 40°C sans et avec l'eau, Température 50°C sans et avec l'eau), ainsi qu'après un vieillissement en température et sous UV-A. La pose a été effectuée le 15 Mai 2010 (figure III.1) Des précautions ont été également prises pour éviter un étirement du film pouvant modifier certaines de ses propriétés mécaniques et/ou optiques et lui assurer une bonne fixation. Ce dernier point est particulièrement important ; une mauvaise fixation étant la cause la plus fréquente des déchirures. La déchirure des films plastiques en général constitue l'une de leur principale faiblesse. En effet, après qu'une entaille, souvent accidentelle, ait été faite, la déchirure se propage lentement sous l'action de forces très faibles.

II.1.2. Polyéthylène vierge

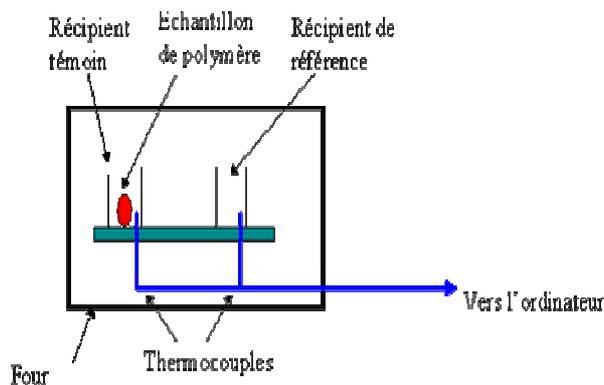
Le matériau utilisé est un film fourni par la société AGROFILM à l'industrie de Sétif (Multinational). Afin de nous assurer de la structure, nous avons procédé à des analyses à l'échelle moléculaire et macromoléculaire.

II.1.3. Polyéthylène vieilli

Des échantillons de polyéthylène basse densité et vieilli à températures différentes.

II-2-Principe des techniques expérimentales

II.2-1-A l'échelle macromoléculaire : DSC



II.2.1.1. Principe de la technique

C'est une technique d'analyse, de quantification des phénomènes thermiques, son principe de fonctionnement consiste à mesurer la variation de la différence de température ΔT entre l'échantillon à analyser (S) et l'échantillon de référence (R) en faisant varier la température du four.

Dans les systèmes de mesure de DSC à flux de chaleur, les creusets contenant l'échantillon et la référence reposent sur le disque ayant une bonne conductivité thermique qui est relié à un four massif dont la température est programmable. Sur chaque creuset sont placés des thermocouples connectés en série permettant la mesure précise de ΔT . Lorsque une transition a lieu, la chaleur émise ou absorbée par l'échantillon (S) modifie le flux de chaleur. Un simple changement de pente sans apport ou dégagement de chaleur indique le phénomène de transition vitreuse. La transition vitreuse dépassée, la mobilité des chaînes favorise ces dernières à s'organiser sous forme de cristallites, Cela se traduit par l'apparition d'un pic exothermique, le phénomène est appelé cristallisation. Le phénomène contraire est dit fusion. Pour que l'état ordonné des chaînes passe à un état désordonné, état fondu, un apport d'énergie doit être fourni au système,

L'apparition d'un pic endothermique permet de déduire la température de fusion du polymère (comme le montre la figure II.2) [59,60].



Figure II.1: L'analyseur calorimétrique différentiel DSC 131 de SETARAM et la station de travail.

II-2.1.2. Application de la DSC : (Scanning Différentiel Calorimétrie DSC)

Avant l'application de la calorimétrie différentielle à balayage, la taille de l'échantillon doit être comprise entre 10 et 11mg, par contre la température peut aller jusqu'à 800°C [59, 60].

La calorimétrie différentielle à balayage sert pour :

- L'identification de matériaux.
- Mesure de températures caractéristiques.
- Mesure de capacités calorifiques C_p .
- Mesure de la chaleur de changement d'état ΔH .
- Températures de transitions vitreuses.
- Température de fusion, de cristallisation.

II.2.2. Analyses Thermo gravimétriques (ATG)

II.2.2.1.Principe :

Cette technique permet d'enregistrer les variations de masse d'un échantillon en fonction du cycle de température qui lui est appliqué.

- a. L'échantillon à analyser est placé dans la nacelle d'une balance de précision. Lorsqu'il s'agit de poudre, celle-ci est finement broyée au préalable à l'aide d'un mortier afin de garantir une grande surface de contact thermique entre la nacelle et l'échantillon.
- b. La nacelle est ensuite introduite dans un four qui permet de soumettre l'échantillon à des cycles de températures (montées, descentes, isothermes) tout en mesurant en continu l'évolution de sa masse.

c. Les expériences peuvent être réalisées sous atmosphère oxydante (Oxygène) ou inerte (Azote).

II.2.2.2. Appareillage

L'appareil que nous avons utilisé est la TGA Q500 de la société Thermal Analysis Instruments. Les échantillons que nous avons caractérisés ainsi que les PE finaux ont été soumis, après stabilisation à 20°C, à une rampe de température de 20 à 600°C à la vitesse de 20°C/min sous atmosphère d'azote (Nitrogène).

Etant donné que la température maximale est très élevée (au-delà de 600°C), les échantillons ont été placés directement dans la nacelle, sans employer de capsule d'Aluminium. Les échantillons ont été soumis à une seconde rampe de 25°C à 600 °C et de même vitesse mais sous atmosphère d'oxygène (Air). Le logiciel dont nous disposons permet d'acquérir l'évolution de la masse et de sa dérivée par rapport à la température en fonction de la température au sein du four.

II.2.3. Analyses de Dureté Vickers

II.2.3. 1. Principe de la dureté Vickers

La mesure de dureté Vickers se fait avec une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre faces égal à 136°. L'empreinte a donc la forme d'un carré ; on mesure les deux diagonales d_1 et d_2 de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeur d en effectuant la moyenne de d_1 et d_2 . C'est d qui sera utilisé pour le calcul de la dureté. La force et la durée de l'appui sont également normalisées [61].

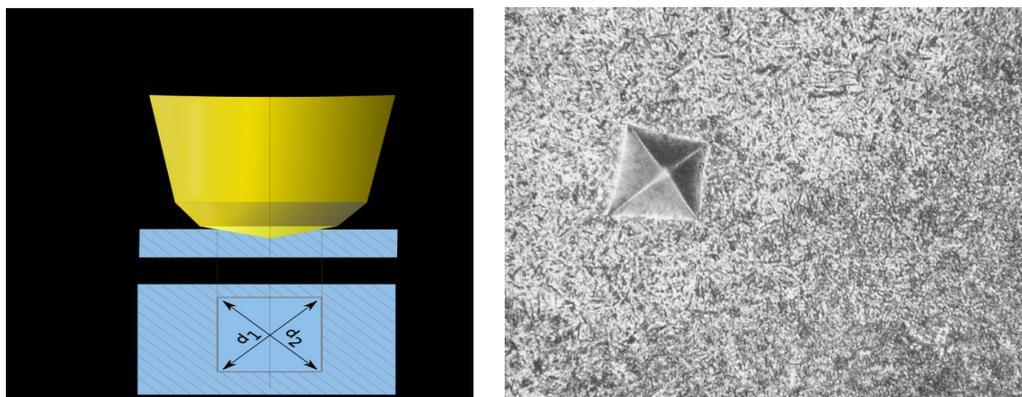


Figure II.2 ; La forme de L'empreinte

En conséquence, les charges de grandeurs différentes sont appliquées à une surface plane, en fonction de la dureté de la matière à mesurer. Le nombre HV est alors déterminé par le rapport F/A où F est la force appliquée sur le diamant en kilogrammes-force et A est la surface de l'empreinte résultant en millimètres carrés. A peut être déterminé par la formule.

$$A = \frac{d^2}{2 \sin(136^\circ/2)}$$

Qui peut être approchée en évaluant la durée sine à donner

$$A \approx \frac{d^2}{1.8544}$$

Où D est la durée moyenne de la gauche en diagonale par le pénétrateur en millimètres. Ainsi, [62]

$$HV = \frac{F}{A} \approx \frac{1.8544F}{d^2}$$

Où F est en **kgf** et d est en millimètres.

Les unités correspondantes de HV sont ensuite kilogrammes-force par millimètre carré (kgf / mm²). Pour calculer le nombre de dureté Vickers en utilisant les unités SI on a besoin de convertir la force appliquée par kilogramme-force pour newtons en multipliant par 9,806 65 (gravité standard) et de convertir mm à m. Pour faire le calcul directement, l'équation suivante peut être utilisé:

$$HV = \frac{F}{A} \approx \frac{0.1891F}{d^2}$$

Où F est newtons et d est millimètres.

HV = Dureté Vickers.

F = Force appliquée [N]

d = Moyenne des diagonales de l'empreinte [mm]

g = Accélération terrestre. [m s⁻²] (9.80665)

Le degré de dureté, noté **HV**, est ensuite lu sur un abaque (une table) ; il y a un abaque par force d'appui [63].

Norme Européenne pour la dureté Vickers:

- EN ISO 6507-1 - Essai de dureté Vickers - Méthode d'essai
- EN ISO 6507-2 - Essai de dureté Vickers - Entretien de l'équipement



Figure II.3: Dureté Vickers testeur [63]

II.2.4. L'essai de traction

L'essai de traction uniaxiale est un essai « simple » à mettre en œuvre. Il consiste à soumettre une éprouvette du matériau à étudier à une traction et à mesurer l'allongement Δl correspondant à une force F appliquée. En raison de son dépouillement simple, il permet d'établir des lois de comportement fiables. En outre, il présente une reproductibilité remarquable [64], [65].

II.2.4.1. Préparation des éprouvettes

Les essais de traction uniaxiale sont réalisés sur des éprouvettes découpées directement à partir des films à l'aide d'un emporte-pièce de dimensions normalisées (éprouvette du type 1 de la norme ISO/R 527). La photo de l'emporte-pièce ainsi que les dimensions de l'éprouvette sont représentées dans la Figure 63. Même si les éprouvettes ainsi obtenues ne sont pas normalisées, l'objectif recherché est la compréhension de l'effet de conditions climatiques dans le polymère. Après la découpe, les éprouvettes provenant de film de polyéthylène vierge sont mises au vieillissement physique pendant 7000h au contact de conditions. Une série d'éprouvette est conditionnée à 25°C, 40°C avec l'eau, et une autre 50°C avec l'eau.

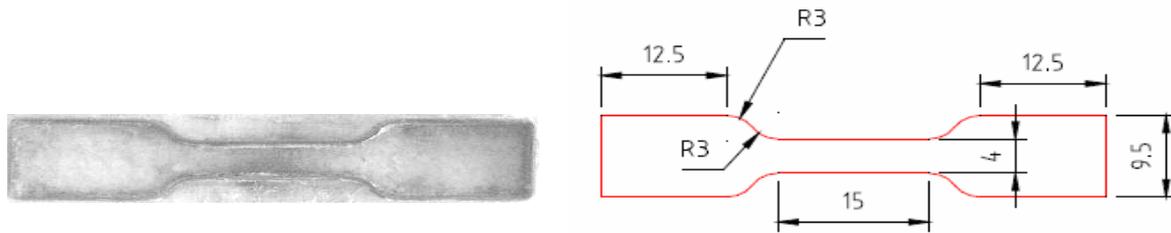


Figure II.4 : Géométrie de l'emporte-pièce et dimensions de l'éprouvette.

II.2.4.2. Mise en place de l'essai de traction

Suite à l'étape de vieillissement, l'éprouvette est essuyée et séchée. Elle est ensuite fixée à ses deux extrémités par des mors. L'un de ces mors, mobile, est relié pour la mesure des efforts, à un système dynamométrique par une rotule, de telle sorte que l'axe des efforts appliqués soit confondu avec celui de l'éprouvette. Il est solidaire de la traverse qui constitue le système d'entraînement à vitesse de déplacement contrôlable. L'autre mors, fixe, est lié au bâti de la machine de traction de type INSTRON 4240 pilotée par un ordinateur (voir Figure II.5). Pour chaque échantillon, nous avons le phénomène de striction qui se produit dans de nombreux polymères [66].

A la limite élastique, lorsque la contrainte nominale $\sigma_n = F/S_0$ passe par son maximum, la striction apparaît au niveau d'un défaut géométrique (de tels défauts existent toujours dans les éprouvettes). La striction correspond à une déformation hétérogène : la déformation et la vitesse de déformation étant plus grandes dans la striction lorsqu'elle se forme. Notons aussi que les éprouvettes obtenues à partir des films à l'aide de l'emporte-pièce ne sont rigoureusement pas planes, mais légèrement incurvées (voir Figure II.6). Ceci rend les essais de traction sur cette forme d'éprouvette délicats à analyser à cause notamment de l'apparition éventuelle du phénomène de flexion au cours de l'essai de traction, si les mors sont fortement serrés.

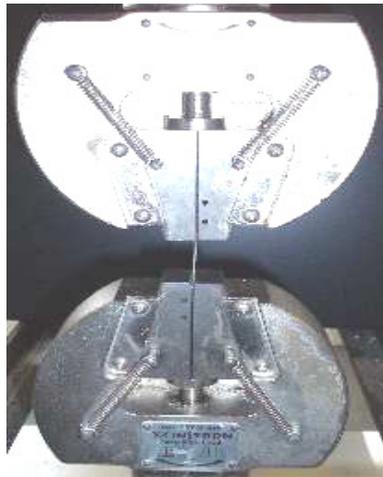


Figure II.5: Machine de test INSTRON 4240 avec le montage en traction.

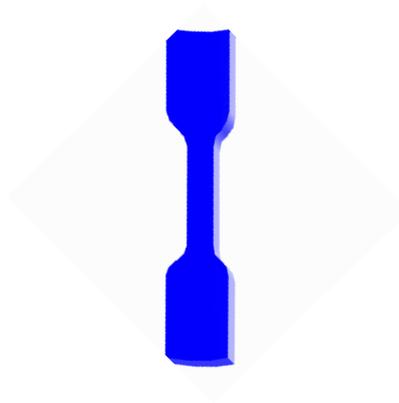


Figure II.6 : Forme de l'éprouvette obtenue avec l'emporte-pièce [66].

II.3. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés physicochimique du polyéthylène basse densité et les différents types vieillissements (artificiel), on conclut que on peut dire que le polyéthylène basse densité est un matériau adapté pour les serre agricole et les différents vieillissements créent une dégradation sur le film utilisé comme couverture de serre agricole.

Chapitre III.

Résultats et discussions

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

INTRODUCTION

Après avoir exposé dans le chapitre précédent, le mode d'élaboration d'un polyéthylène bas densité et présenté les modes opératoires des différents essais programmés pour la caractérisation de ce polymère, le présent chapitre sera consacré à la présentation des résultats et leurs discussions.

Il faut rappeler aussi que cette partie expérimentale traitera l'étude des dégradations physico-chimiques produites, suite à un vieillissement artificiel sous conditions climatiques qui sont les rayonnements UV, la température et l'humidité.

III.1. Analyses Enthalpiques Différentielles (AED)

Afin de déterminer les températures de fusion et de cristallisation ainsi que le taux de cristallinité du polyéthylène avant et après le vieillissement, une caractérisation thermique du polymère a été réalisée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les plages d'expérimentation en température vont de - 50 à 250°C, avec une vitesse de montée en température de 10°C/min. Les échantillons de polyéthylène vierge et vieillis (166 jours) ayant une masse de 10 mg environ, contenus dans des creusets en aluminium, sont analysés. Un thermogramme typique est présenté dans les Figures (III.1, III.2, III.3, III.4, III.5, III.6, III.7, III.8) pour le polyéthylène vierge et vieilli utilisé dans cette étude. A partir de ce thermogramme, nous pouvons déterminer les températures de fusion T_f (pic endothermique) et de cristallisation X_c (pic exothermique), ainsi que les enthalpies de fusion (ΔH_f) et de cristallisation (ΔH_c) du matériau. La connaissance de l'enthalpie de fusion (ΔH_f) permet d'obtenir le taux de cristallinité X_c (en %) du matériau à l'aide de l'équation suivante:

$$X_c \% = \Delta H_f / \Delta H_0 \times 100$$

Où ΔH_0 est l'enthalpie de fusion du polymère homologue 100% cristallin ($\Delta H_0 = 290 \text{ J/g}$) [67].

Le thermogramme DSC montre que le pic de fusion est étroit et ne présente pas double pic. Les cristallites fusionnent à la même température de fusion T_f . Les lamelles cristallines ont donc une taille très proche les unes des autres. Une légère augmentation du point de fusion a été observée sur les échantillons de polyéthylène vieillie, en contact avec des solutions aqueuses d'eau à des températures

différentes. Cette augmentation peut être expliquée, par l'augmentation de l'effet de plastification qui induit une migration des additifs à partir de polymère vers la solution.

Les huit types d'échantillons font apparaître un seul pic endothermique se situant à la température 110°C, ce pic traduit la température de fusion du PE bd. D'après les figures III.1, III.2, III.3, III.4, III.5, III.6, III.7 et III.8. Les courbes d'analyse enthalpique différentielle, en fonction du vieillissement artificiel, sont reportées sur les figures (fig.III.1), pour le polyéthylène 50°C+Eau, (fig.2), pour le polyéthylène 40°C+Eau, (fig.3) pour le polyéthylène 10°C+Eau, (fig.III.4), pour le polyéthylène 25°C, (fig.III.5), pour le polyéthylène 25°C+UV, (fig.III.6), pour le polyéthylène 25°C+Eau+UV, (fig.III.7), pour le polyéthylène 25°C+Eau, (fig.III.8), pour le polyéthylène 10°C.

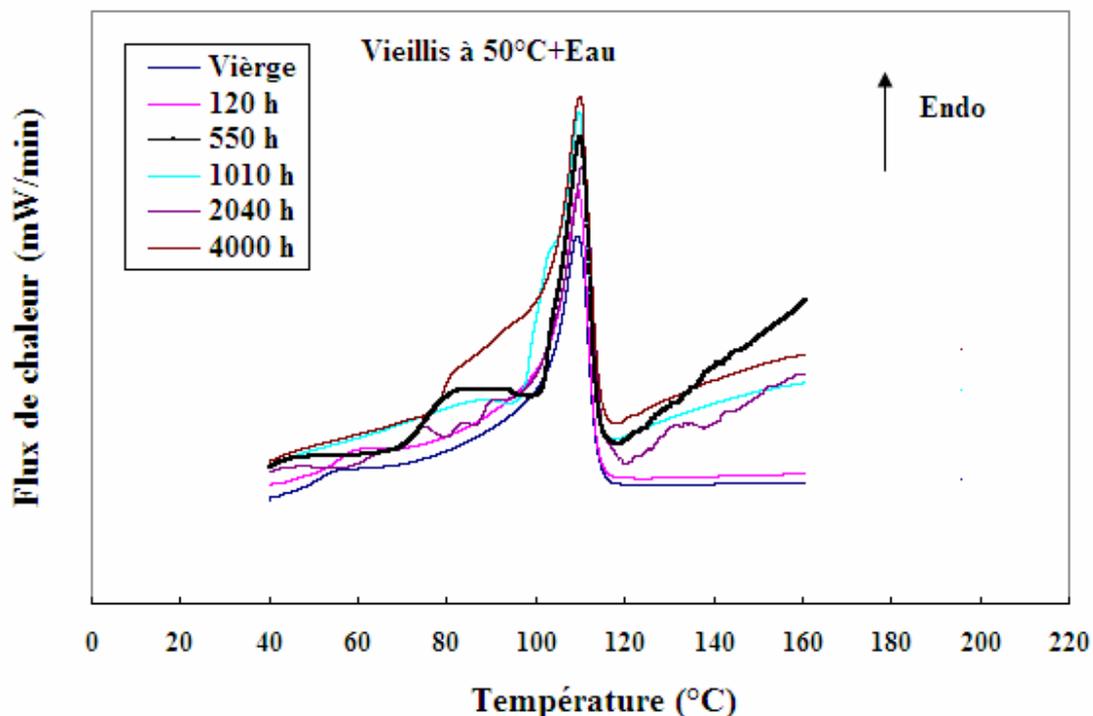


Figure. III.1 : Courbes de DSC pour PE bd vieillis à 50°C+Eau

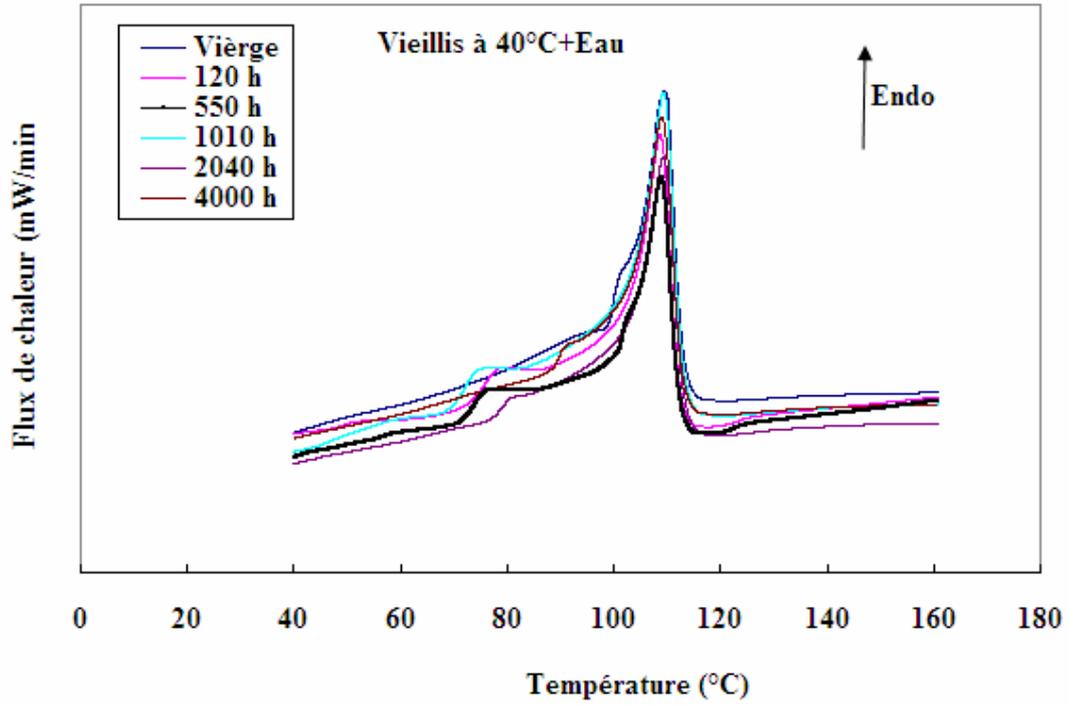


Figure. III.2 : Courbes de DSC pour PE bd vieillis à 40°+Eau

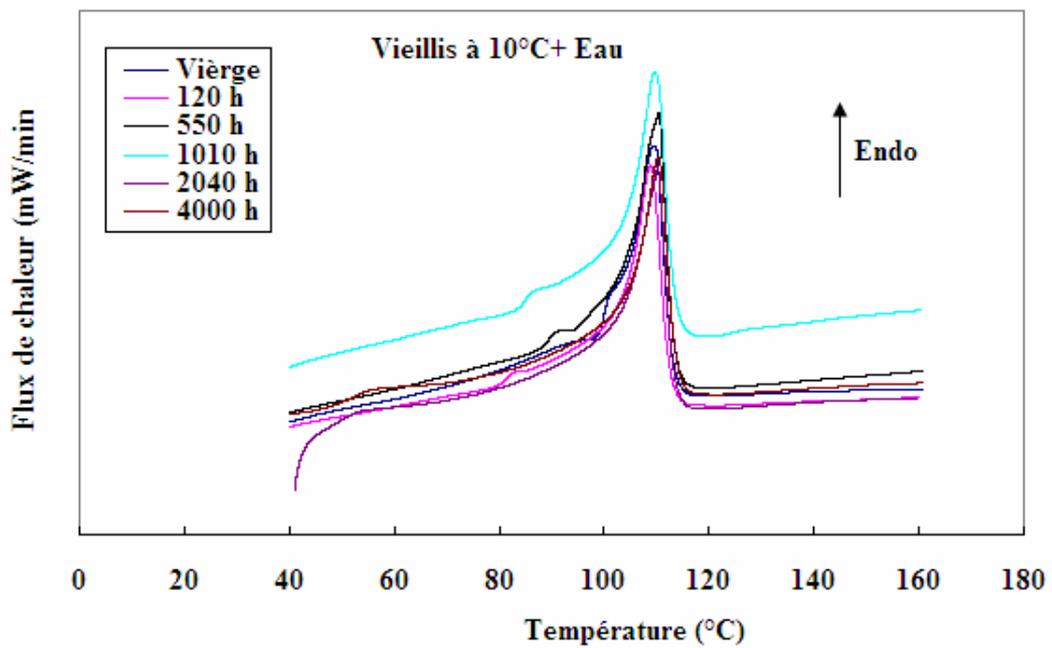


Figure .III. 3: Courbes de DSC pour PE bd vieillis à 10°+Eau

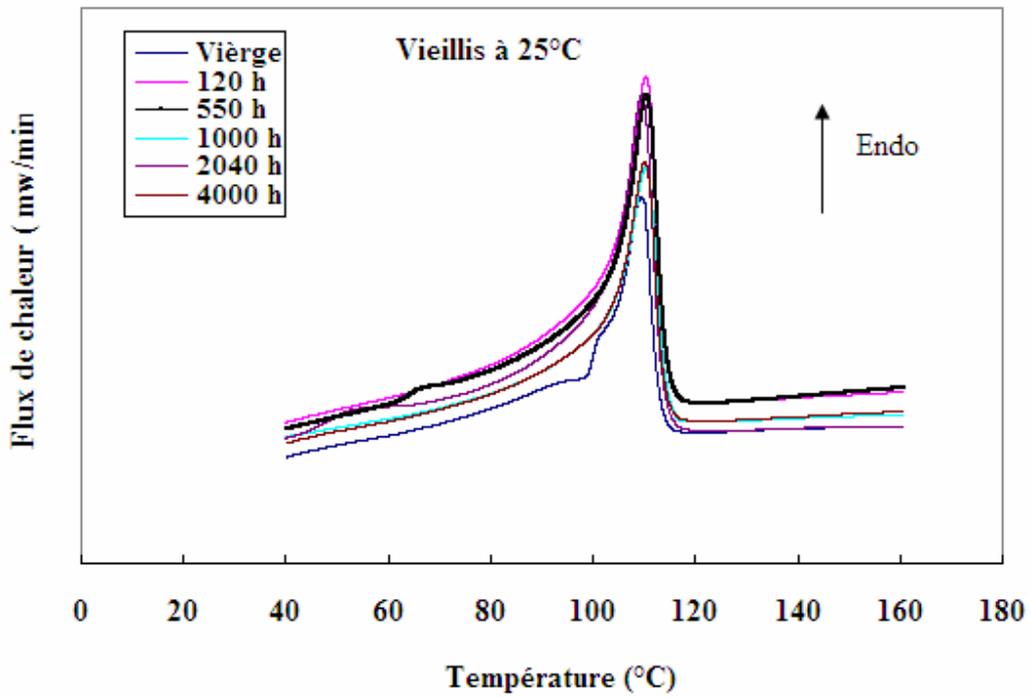


Figure. III.4 : Courbes de DSC pour PE bd vieillis à 25°C

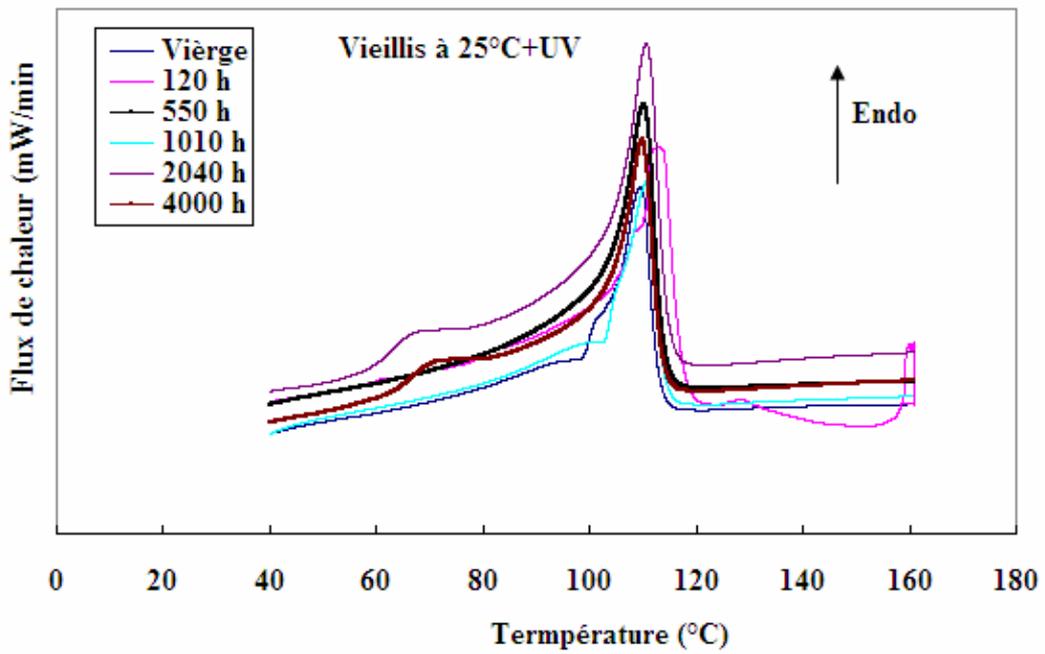


Figure. III.5: Courbes de DSC pour PE bd vieillis à 25°C+UV

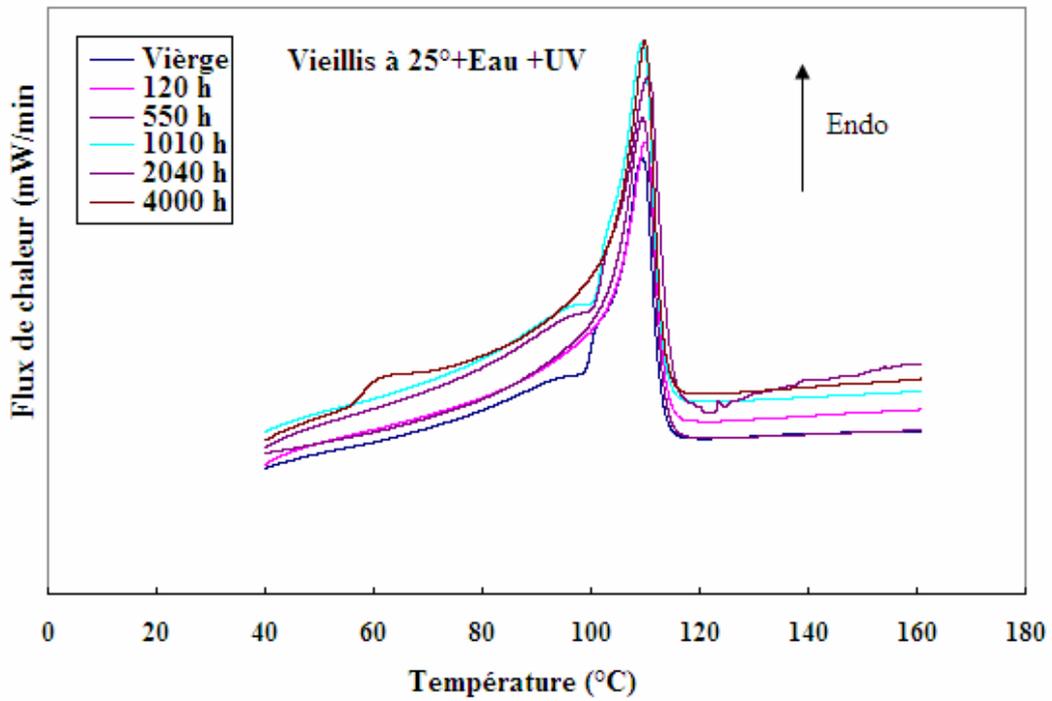


Figure. III.6: Courbes de DSC pour PE bd vieillis à 25°C+Eau+UV

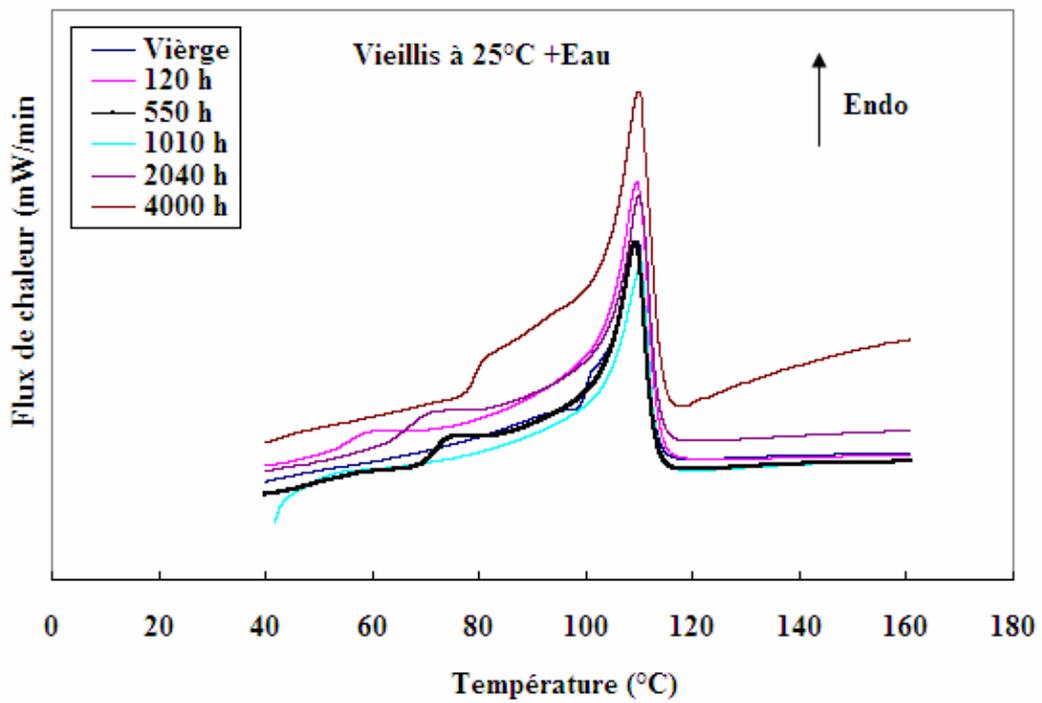


Figure. III.7: Courbes de DSC pour PE bd vieillis à 25°C+Eau

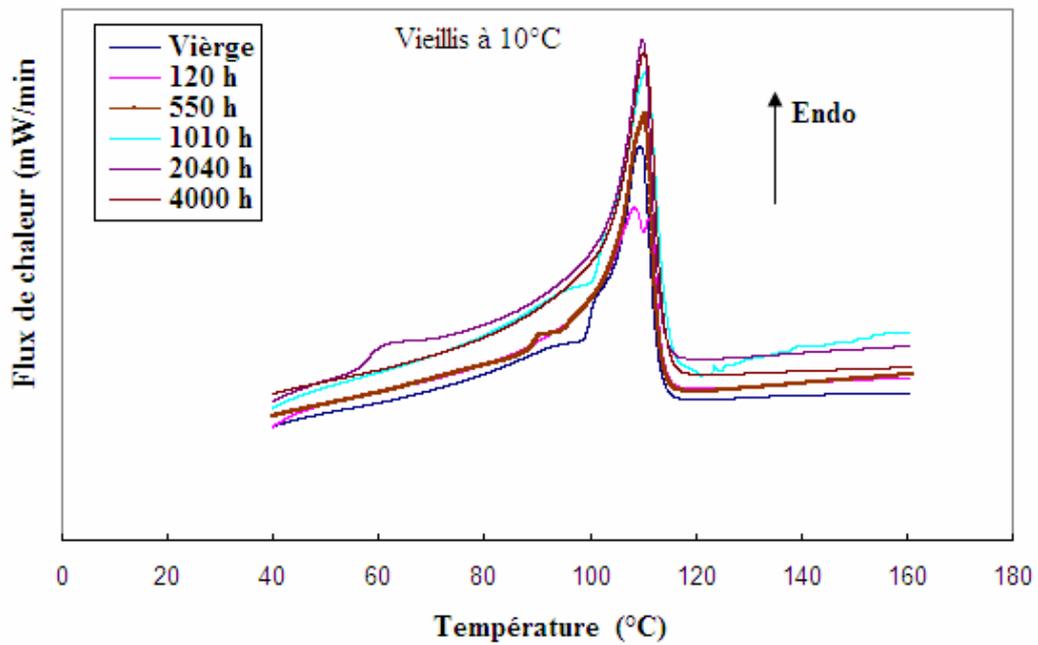


Figure. III.8: Courbes de DSC pour PE bd vieillis à 10°C

Nous avons noté une modification du profil des courbes au cours du vieillissement, la température de fusion n'est cependant pas affectée (fig.III.9).

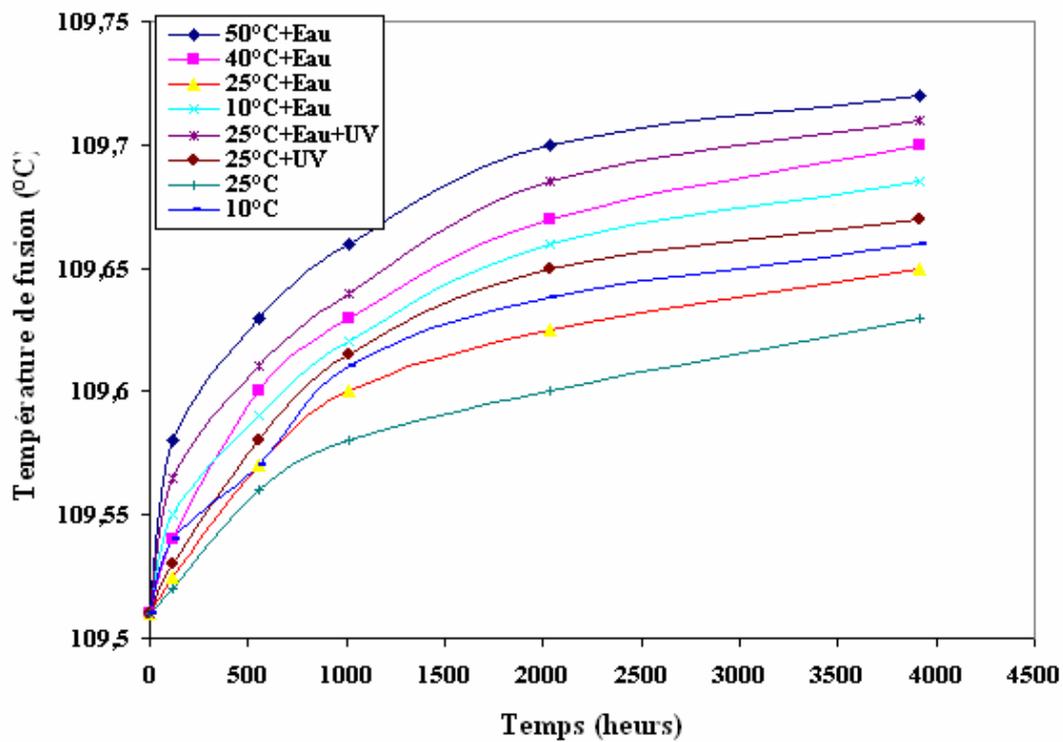


figure.III.9:Température de fusion des PEBD étudiées en fonction du vieillissement artificiel

Les courbes enthalpiques obtenues font apparaître des pics endothermiques caractéristiques de la fusion des fractions cristallisées. Les pics de fusion, présentent des allures différentes, témoignage d'un réarrangement cristallin et d'une modification de la distribution des tailles cristallines. Ainsi que des films pour les différents vieillissements, présentent plusieurs pics avant la température de 90°C (figure.III.1), (figure.III.2) et (figure.III.3).

Ce phénomène, bien connu pour de nombreux thermoplastiques semi cristallins, s'expliquent par le fait que lors d'un recuit, l'énergie apportée est suffisante pour autoriser des réarrangements au niveau des cristaux à structures métastables, voir la croissance des cristaux de petites tailles, qui n'ont pas eu le temps, lors de mise en oeuvre du matériau (problème cinétique).

L'enthalpie de fusion entre 90°C et 120°C, on remarque l'existence de deux pics, qui sont vérifiés par les pics de cristallisation lors de la descente en température. Ces pics se situent vers 105°et 110°C. Ceux-ci montrent l'existence d'un mélange de polyéthylène.

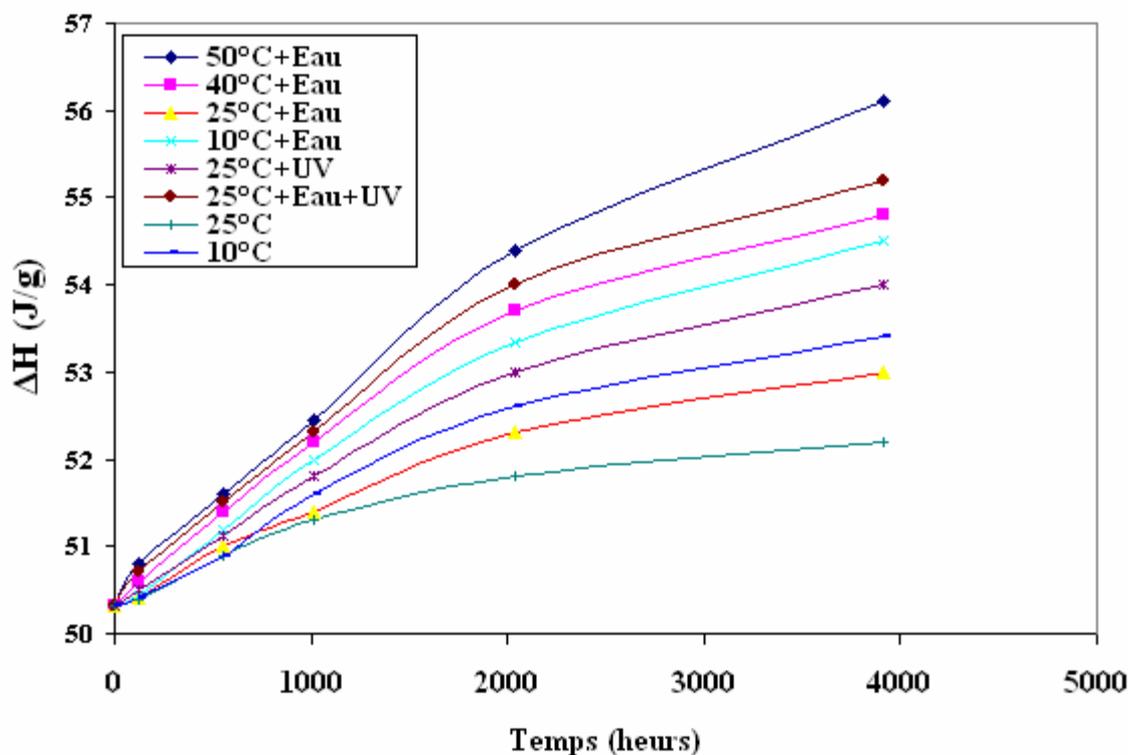


Fig.III.10:Enthalpie de fusion des PE bd étudiées en fonction du vieillissement artificiel.

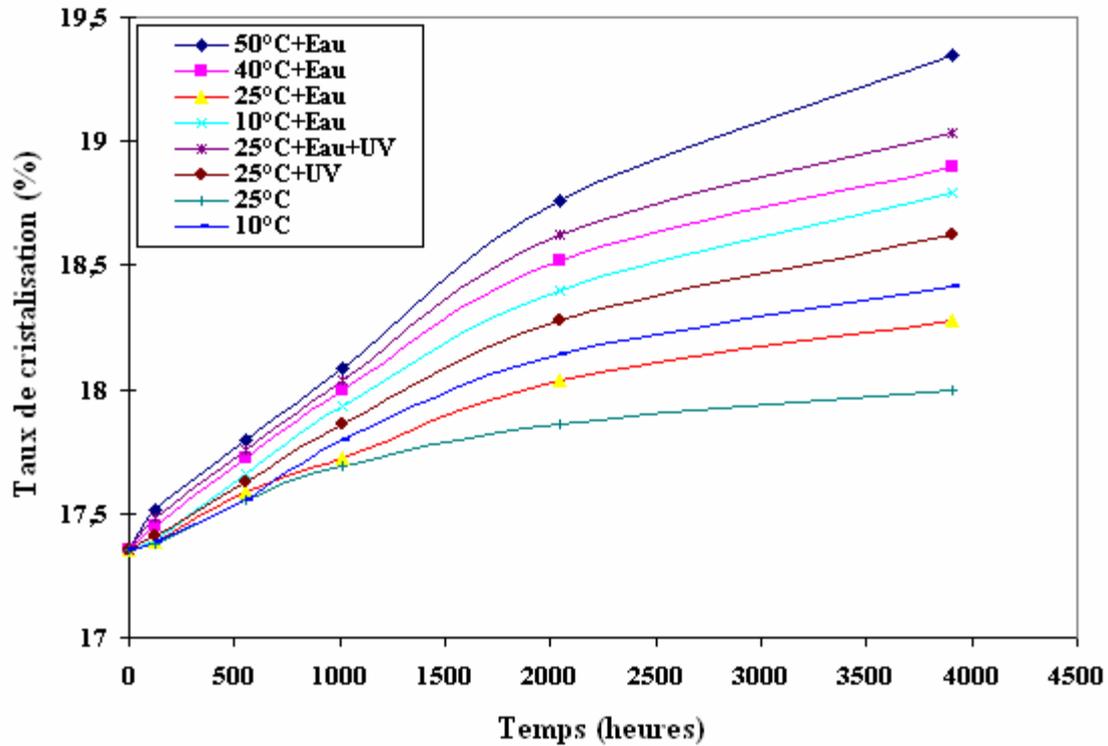


Figure III.11: Les Variations de Taux de Cristallisation en fonction du temps

D'une manière générale, la température de dégradation est élevée; après, cette amélioration de la stabilité thermique est fortement dépendante du pourcentage et de l'état de dispersion de la charge au sein du polymère. D'après les résultats illustrés dans la figure III.10, on observe une amélioration de 40°C+Eau la température de dégradation pour 18.75% de perte de masse et une amélioration de 50°C+Eau de la température de dégradation pour 19.47% de perte de masse du polyéthylène (PE bd), l'amélioration de la stabilité thermique.

III.2. Résultats de dureté Vickers

Duromètre Vickers est utilisé pour la mesure de microdureté des échantillons. Les résultats sont présentés en termes de nombre de dureté Vickers (VHN). Une pyramide pénétratrice de diamant avec un angle de 136 ° a été utilisée.

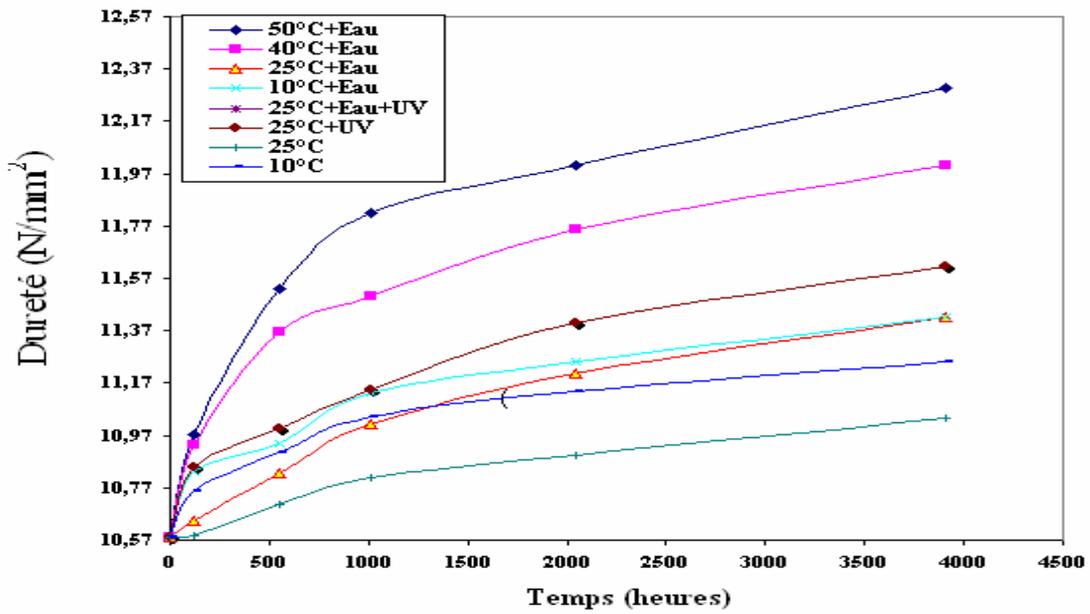


Fig.III.12: Variations de la dureté des différents grades de polyéthylène basse densité en fonction du temps.

Dans la figure.III.12 les résultats de mesures de dureté sont représentés. Les échantillons ans avaient des valeurs plus élevées de dureté que celle observée pour le matériau non traité, et le classement est toujours sans ambiguïté par la relation des résultats de mesure: $T=50^{\circ}\text{C}+\text{Eau} > T=40^{\circ}\text{C}+\text{Eau} > 25^{\circ}\text{C}+\text{Eau} > 25^{\circ}\text{C}+\text{Eau}+\text{UV} > 10^{\circ}\text{C}+\text{Eau} > 25^{\circ}\text{C}+\text{Eau} > 10^{\circ}\text{C} > 25^{\circ}\text{C}$.

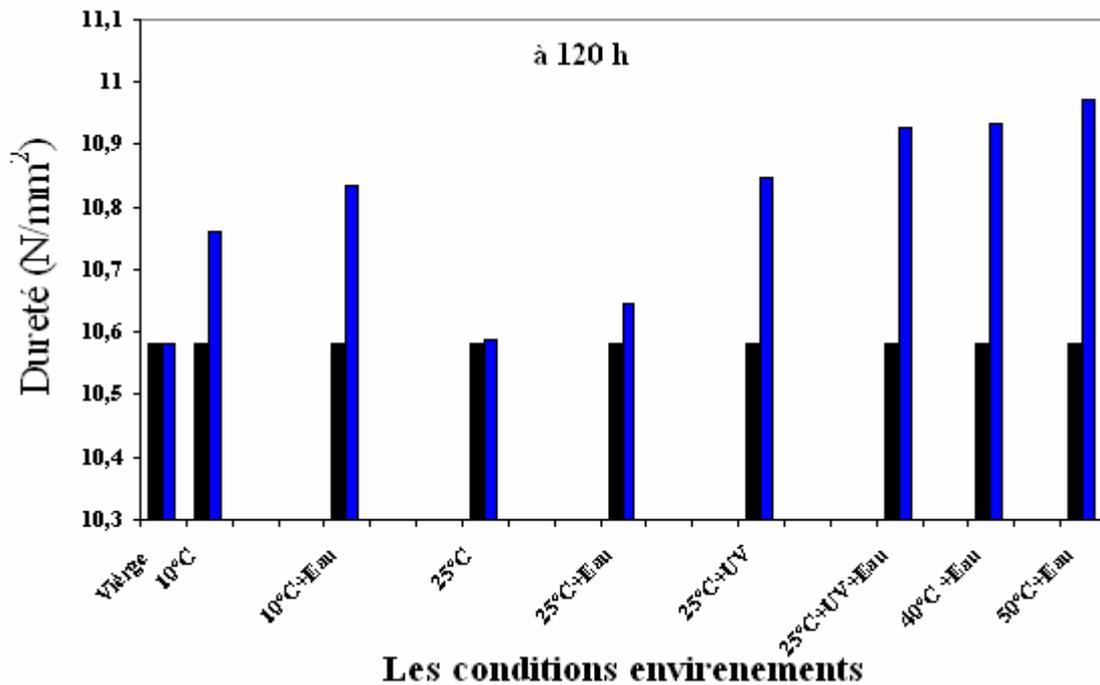


Figure III. 13 : Variations des coefficients de la dureté en fonction du traitement polyéthylène

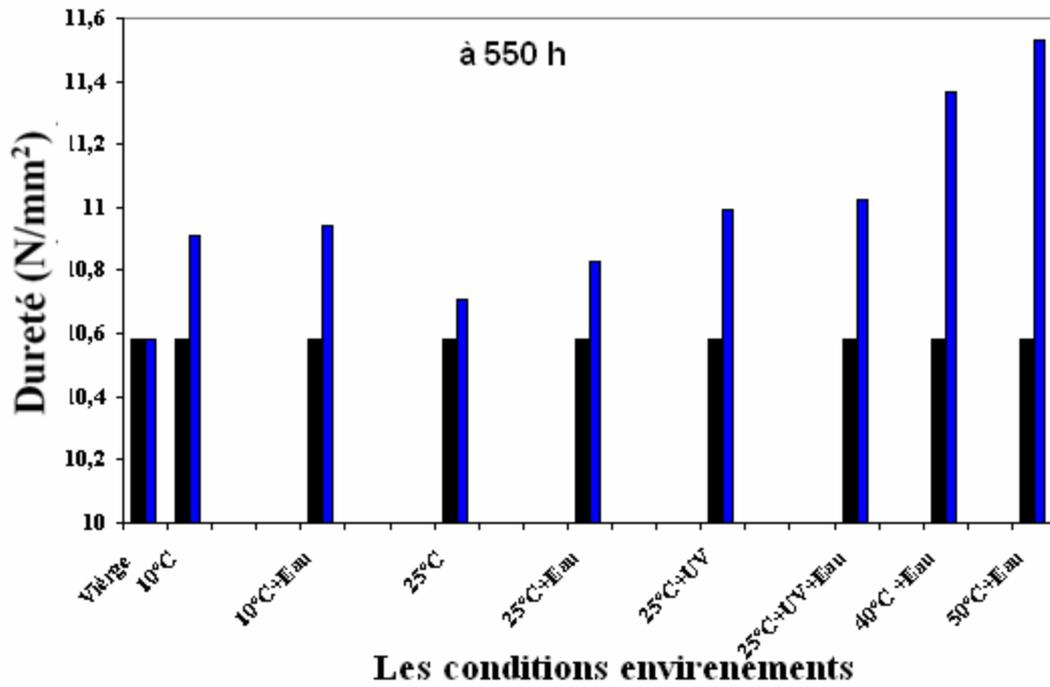


Figure III.14 : Variations des coefficients de la dureté en fonction du traitement polyéthylène

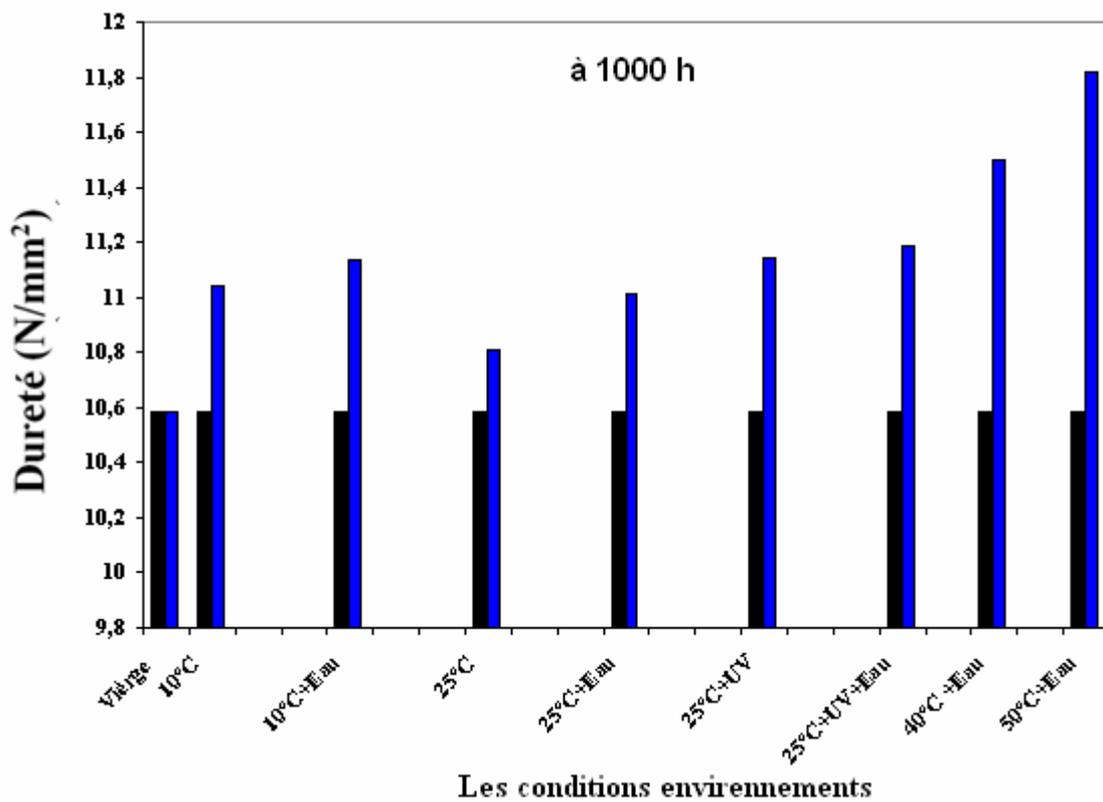


Figure III.15 : Variations des coefficients de la dureté en fonction du traitement polyéthylène

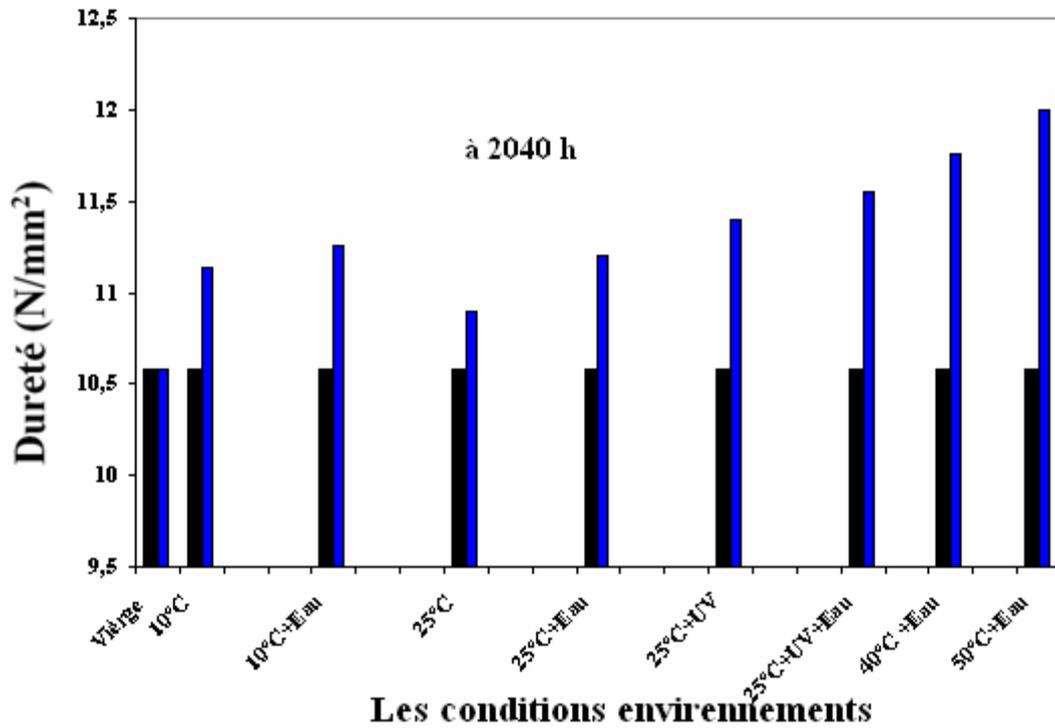


Figure III.16: Variations des coefficients de la dureté en fonction du traitement polyéthylène

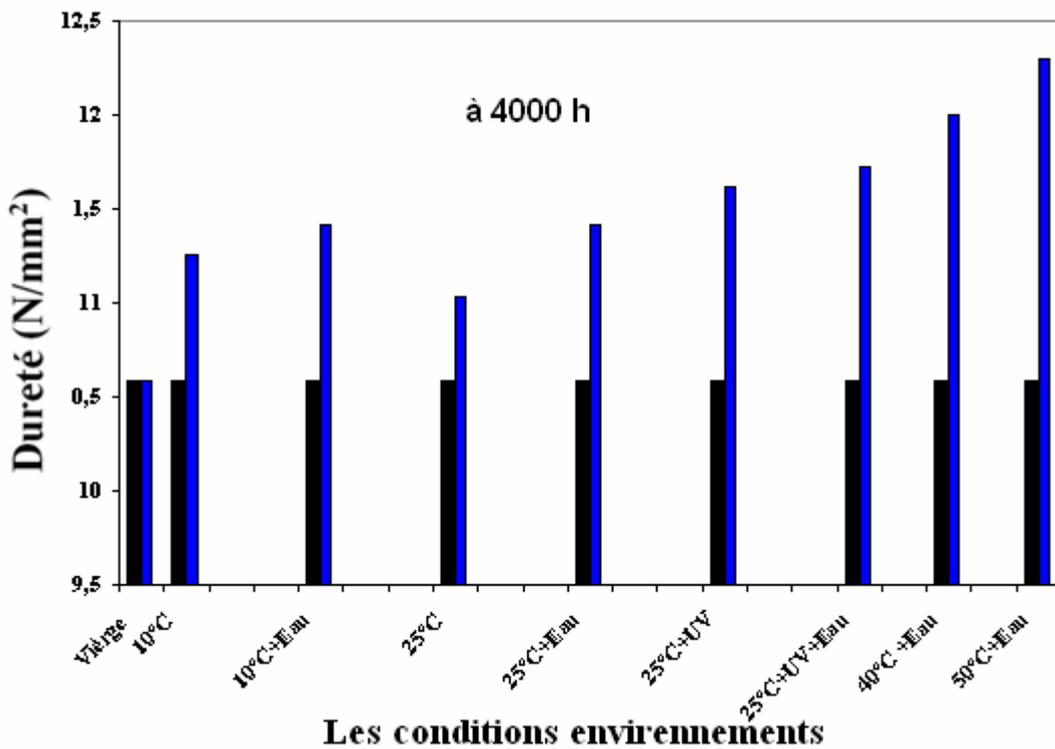


Figure III.17: Variations des coefficients de la dureté en fonction du traitement polyéthylène

Ces changements dans la dureté suggèrent que le processus de vieillissement conduit à une plus étroite d'emballage de la matière à l'échelle macroscopique, résultant en des produits de plus en plus denses. Dans les derniers stades du vieillissement étudié ici, cette matière peut être attribuée à des modifications dans les régions amorphes qui sont plus labiles à l'oxydation à la scission de la chaîne suivante.

Les résultats de ces molécules plus courtes sont avec une mobilité accrue afin que les processus de cristallisation secondaire peut avoir lieu. Les groupes polaires introduits par oxydation peut également interagir travers intermoléculaire forces dipolaires ou des liaisons hydrogène, et peuvent donc subir des procédés de cristallisation en outre [68].

En dehors de la cristallisation, la réticulation, réactions aussi entraîne une augmentation de la dureté. Au total, ces processus entraînera une augmentation presque linéaire avec le temps. La dureté a ensuite diminué de manière significative, et cela pourrait être expliqué en termes de microfissures créées simultanément. Elles conduiront à une mer cassante, mécaniquement le matériau est moins résistant [69].

III.3. Analyses Thermo gravimétriques (ATG)

Les analyses sont réalisées sur des échantillons de 10,00 mg environ. La précision sur la mesure de température est de $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$ avec différentes vitesses de montée en température (de 2 à $10,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) sous un débit de gaz inerte (l'azote), dans l'intervalle de température de 20 à 600°C , zone dans laquelle la dégradation des matériaux est étudiée. Ici, par exemple, on assiste à deux départs de masse, un premier vers 300°C , et un second vers 345°C (dans le cas où on a utilisé l'azote comme gaz). Ces résultats concordent bien avec ceux de la littérature [70], [71]

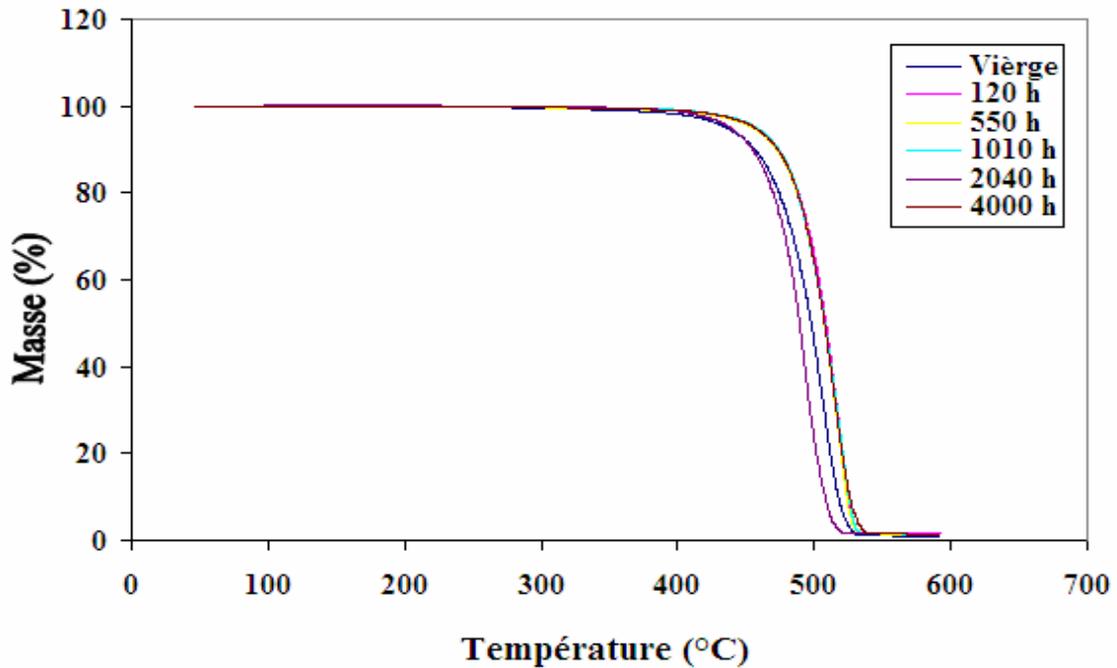


Figure III.18 : Thermo gramme ATG de polyéthylène vieillis à 50° C+Eau sous nitrogène

L'analyse Thermogravimétriques des échantillons permet d'acquérir l'évolution de la masse et de sa dérivée par rapport à la température et en fonction de la température au sein du four.

Les analyses sont réalisées sur des échantillons de 10,00 mg environ.

La précision sur la mesure de température est de $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$ avec différentes vitesses de montée en température (de 2 à $10,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) sous un débit d'air synthétique dans l'intervalle de température de 25 à 600°C , zone dans laquelle la dégradation des matériaux est étudiée. L'acquisition des données s'effectue à l'aide d'un ordinateur. On assiste à deux départs de masse, un premier vers 300°C et un second vers 400°C .

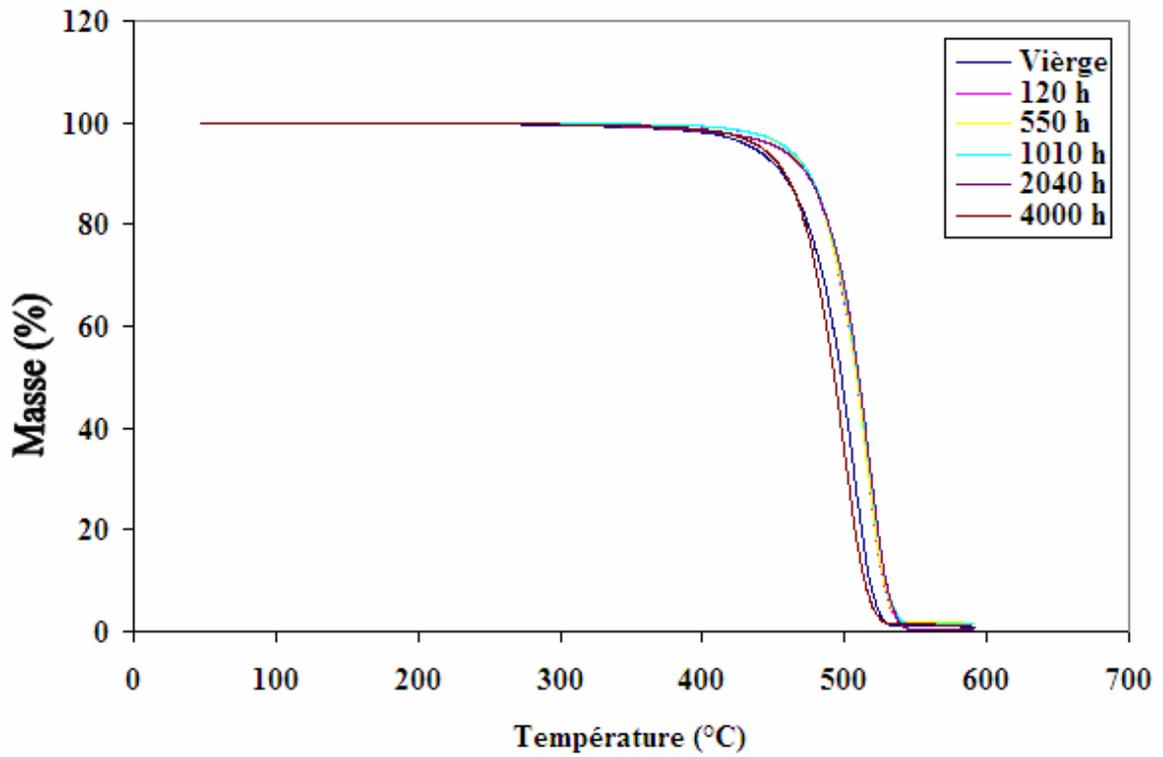


Figure III.19 : Thermo gramme ATG de polyéthylène vieillis à 40°C+Eau sous l'air

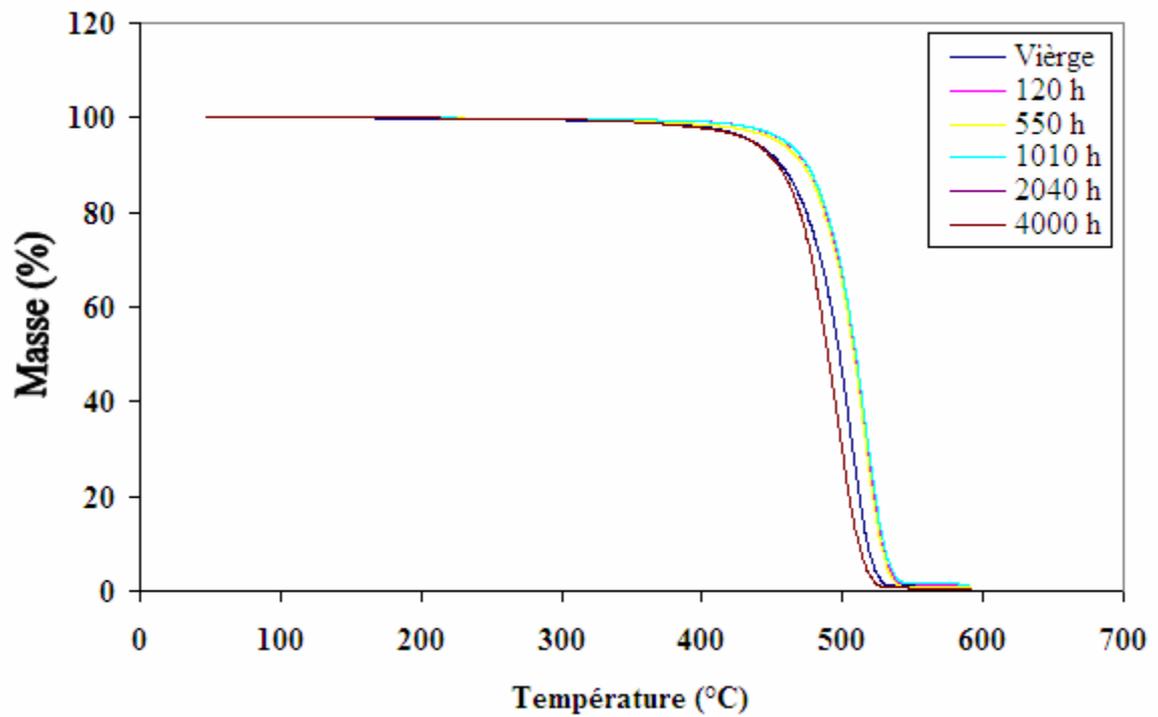


Figure III.20 : Thermogramme ATG de polyéthylène vieillis à Température Ambiante +Eau sous nitrogène

III.4. Essais de tractions mécaniques

Les figures III.19, III.20, III.21, III.22, III.23, III.24, III.25 et III.26, présentent les courbes de tractions mécanique de films tri-couches Agro-film vieillis durant sept mois pour les huit prélèvements (50°C+Eau, 40°C+Eau, 25°C+Eau, 25°C+Eau+UV, 25°C+UV, 10°C+Eau, 10°C+Eau, 25°C, 10°C).

Les essais mécaniques, particulièrement sur les films, présentent le grand inconvénient d'être très dispersifs ; ceci engendre la nécessité d'utiliser un grand nombre d'échantillons. Etant donné la forme de la courbe de traction (figures III.19, III.20, III.21, III.22, III.23, III.24, III.25, III.26), c'est l'allongement à la rupture qui est plus affecté par le vieillissement. Les autres caractéristiques, telles que le module et les seuils d'écoulement, ne renseignent généralement pas sur l'évolution de la dégradation.

C'est l'essai mécanique le plus utilisé. Il consiste à soumettre une éprouvette du matériau à étudier à une traction et mesurer l'allongement Δl correspondant à une force F appliquée.

La machine de traction est constituée d'un bâti rigide qui comprend une traverse fixe à laquelle est fixée l'une des têtes de l'éprouvette ; l'autre extrémité est fixée à une traverse mobile.

Les matériaux peuvent être classés en deux grandes familles, les matériaux fragiles et les matériaux ductiles. L'exposition d'une courbe de traction permet d'obtenir les valeurs suivantes des caractéristiques mécaniques d'un matériau :

- La limite d'élasticité R_e (pour 1% de déformation) ; Contrainte à partir de laquelle le matériau s'écarte de la loi de Hooke avec l'apparition de la première déformation plastique.
- La résistance à la rupture R_m ; Contrainte maximale, qui dans le cas des matériaux fragiles (pas de déformation plastique), est égale à R_e .
- L'allongement à la rupture A .
- La striction à la rupture Z .

Avec : S_0 la section de l'éprouvette initiale

S_u la section de l'éprouvette après rupture

Pour pouvoir utiliser les courbes de traction brutes, on doit les modifier de façon que le résultats obtenus soient indépendants de la géométrie de la l'éprouvette.

On définit ainsi :

* La contrainte : $\sigma = F / S$ en pascal (Pa)

* La déformation : $\epsilon = \Delta l / l_0$

S_0 et l_0 sont les caractéristiques initiales de l'éprouvette, Δl est son allongement.

On trace alors les courbes de la contrainte en fonction de la déformation (Figures.III.21, III.22, III.23, III.24, III.25, III.26, III.27 et III.28).

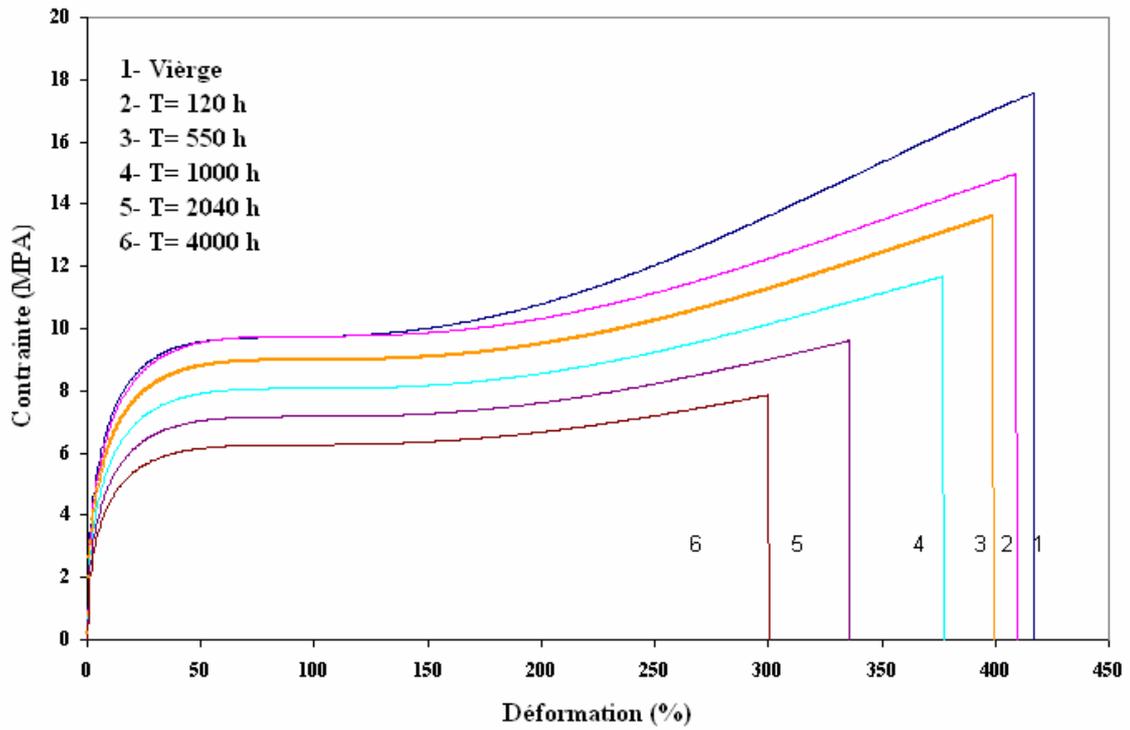


Fig.III. 21 : Evolutions de la déformation du film Agro-film vieillie durant sept mois à 10°C

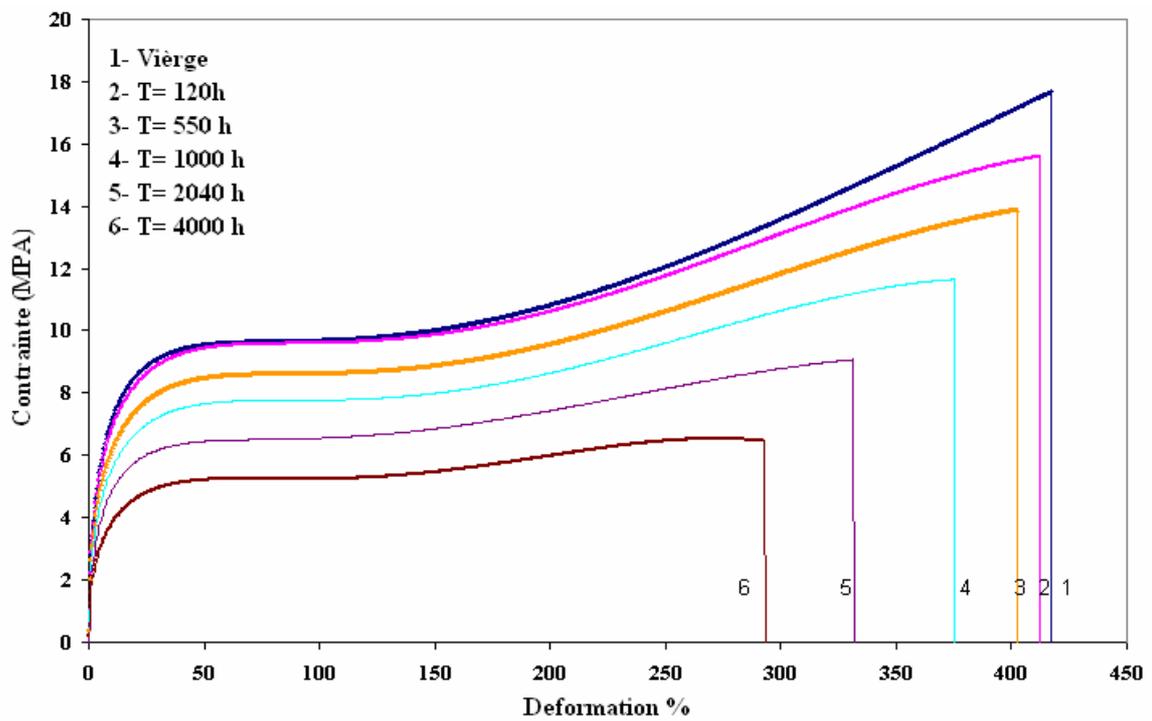


Fig.III.22 : Evolutions de la déformation du film Agro-film vieillie à 10°C+ Eau

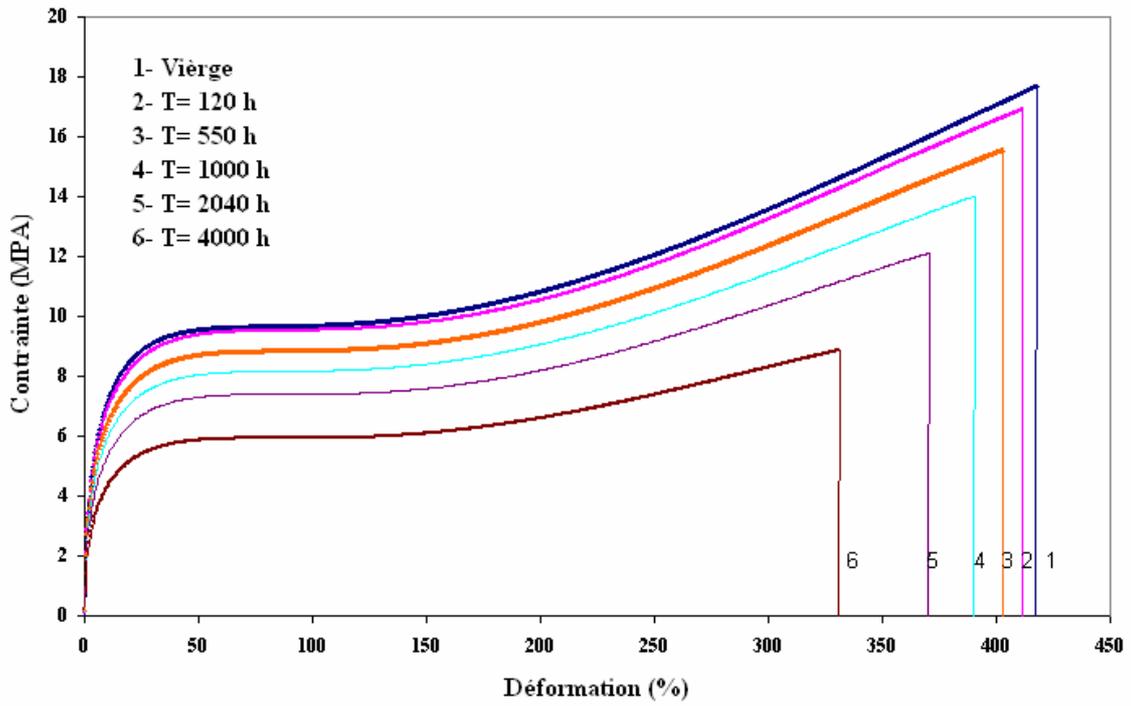


Fig.III.23 : Evolutions de la déformation du film Agro-film vieillie à 25°C

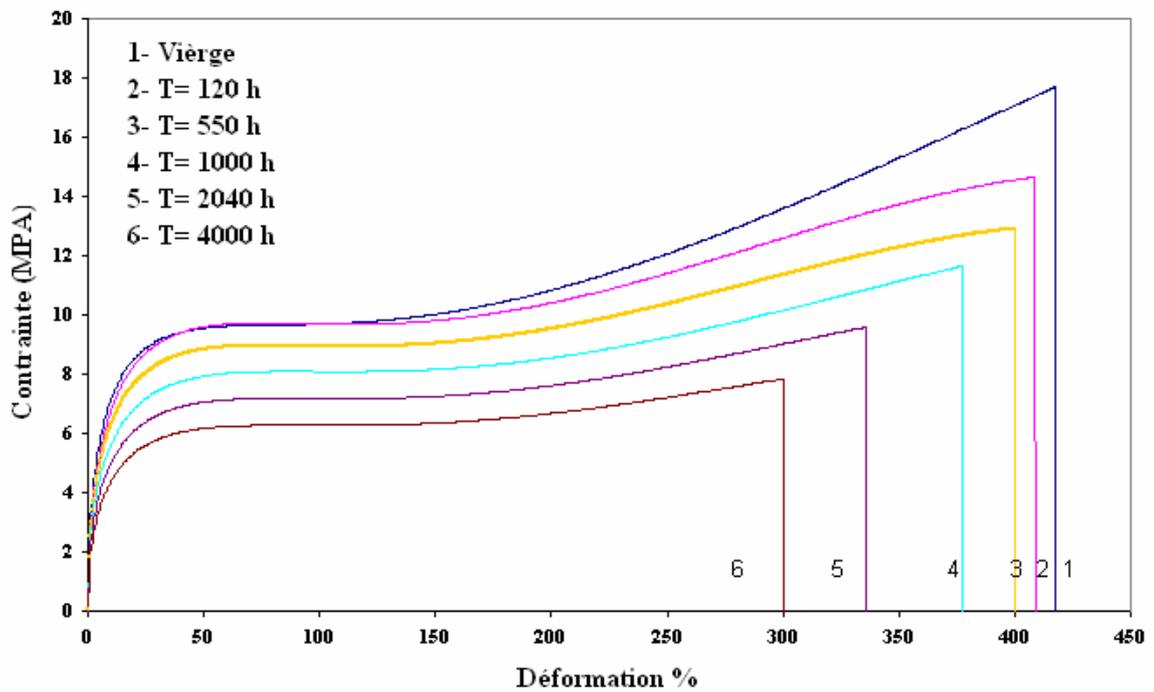


Fig.III.24 : Evolutions de la déformation du film Agro-film vieillie à 25°C+UV

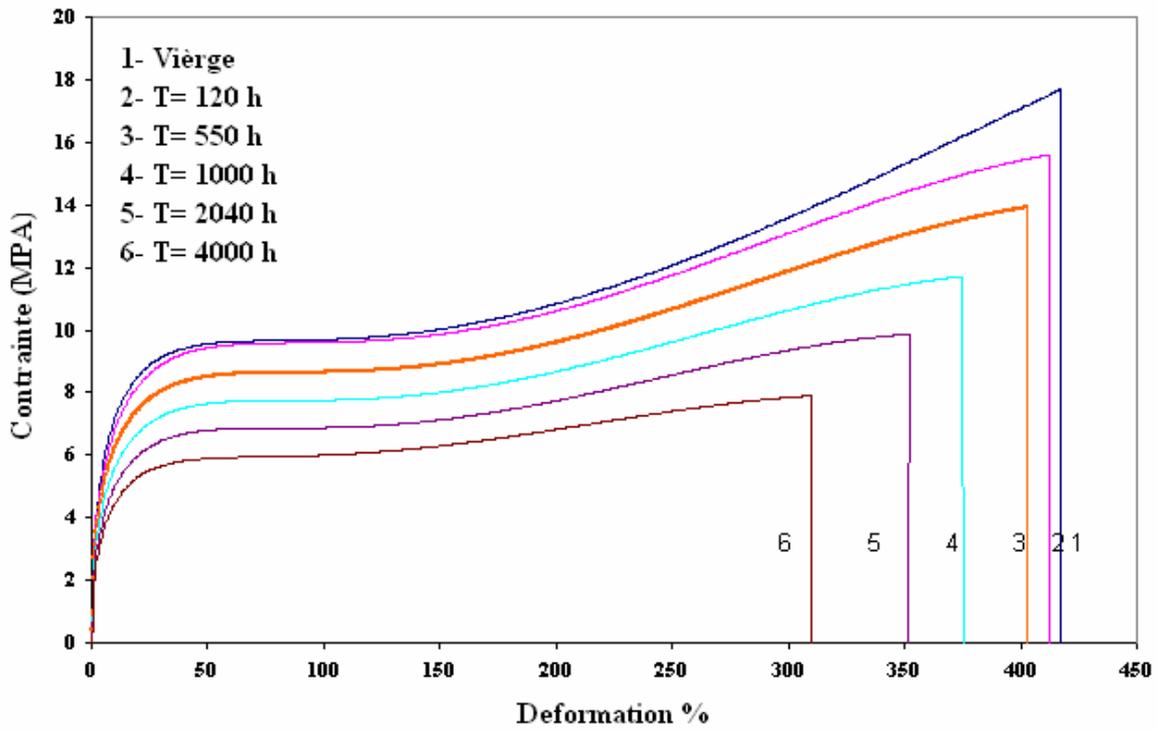


Fig.III.25 : Evolutions de la déformation du film Agro-film vieillie à 25°C + Eau

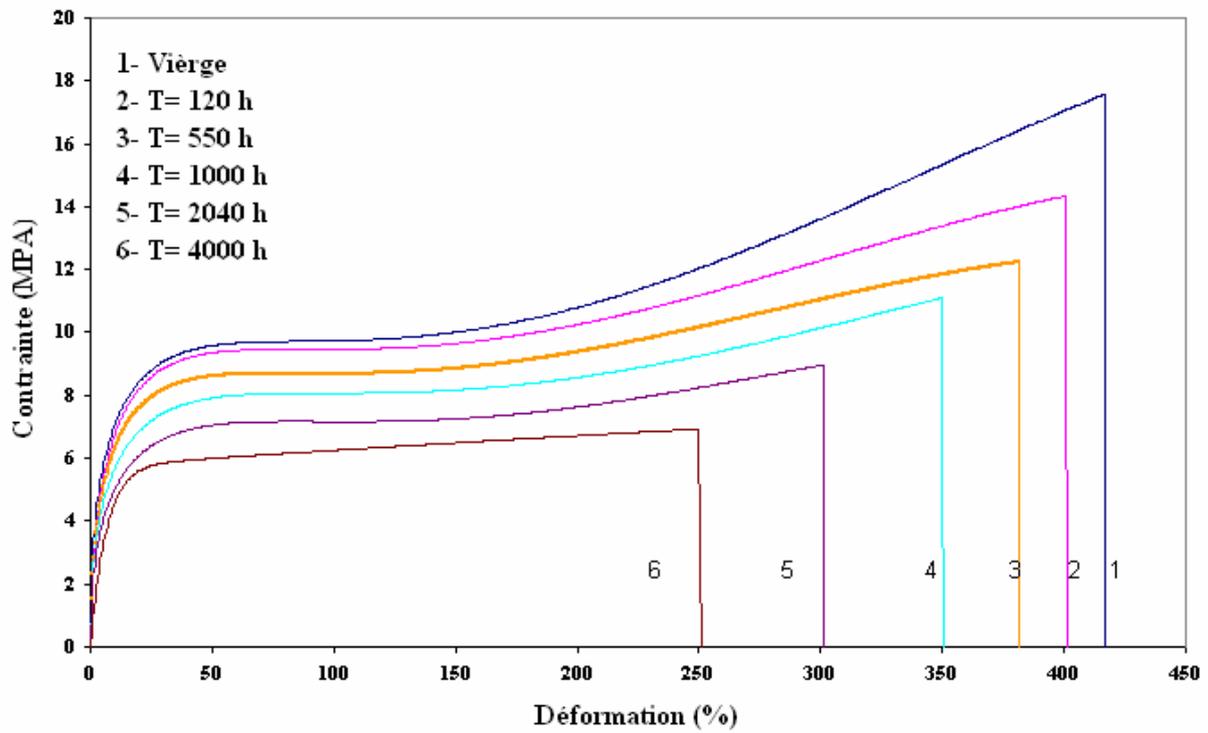


Fig.III.26 : Evolutions de la déformation du film Agro-film vieillie à 25°C+Eau+UV

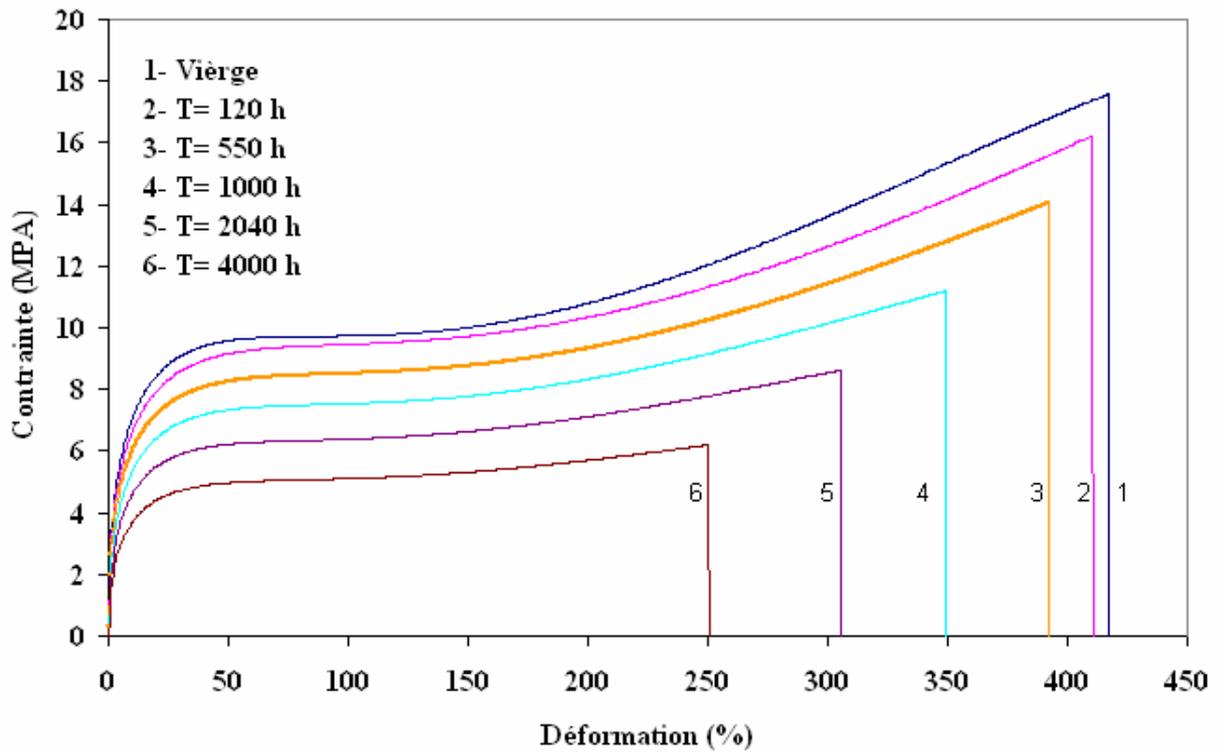


Fig.III.27 : Evolutions de la déformation du film Agro-film vieillie à 40°C+Eau

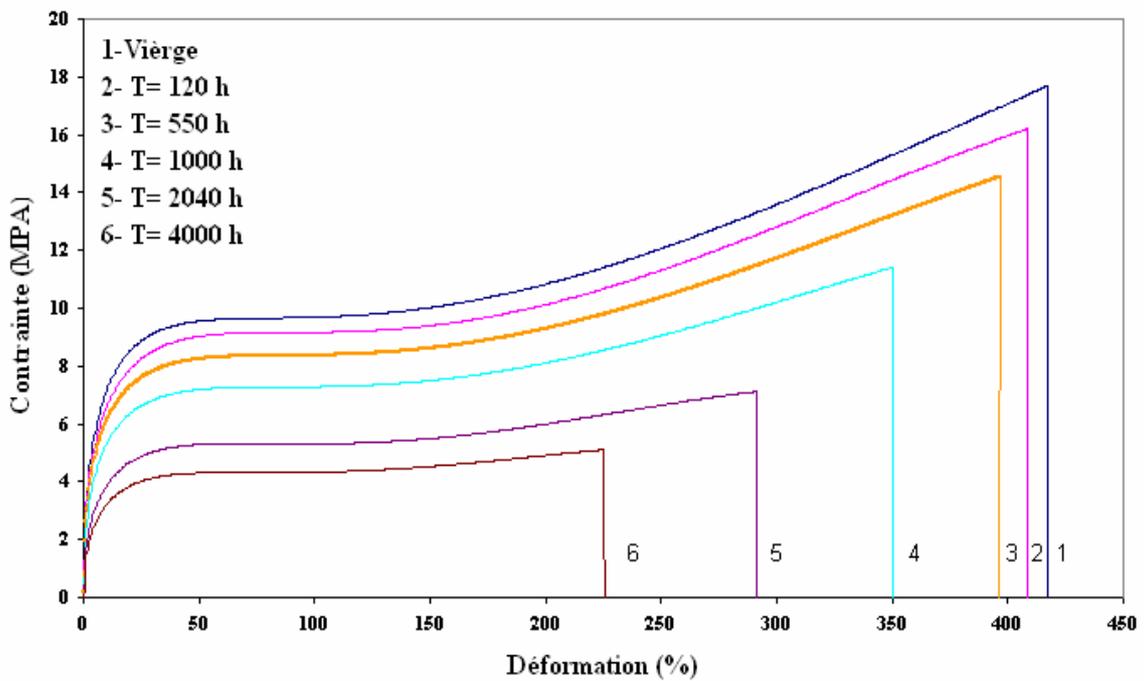


Fig.III.28 : Evolutions de la déformation du film Agro-film vieillie à 50°C +Eau

Ces variations montrent que dans les huit conditions, il y a une diminution de la déformation à la rupture et la contrainte à la rupture, cela permis de dire que le film Agro-film se dégrade le long de vieillissement, qui traduit chimiquement par coupure des chaînes, mais on voit que les conditions 50°C+Eau (contrainte à la rupture est de 5.10 MPa) et 40°C+Eau (contrainte à la rupture est de 6.19 MPa) et 25°C+Eau+UV (contrainte à la rupture est de 6.93 MPa) sont comparables mais 25°C+Eau (contrainte à la rupture est de 7.89 MPa) et 10°C (contrainte à la rupture est de 7.86 MPa), 20°C+UV (contrainte à la rupture est de 7.83 MPa) se dégradent moins que les autres, est due à l'éclairement de rayonnement solaire.

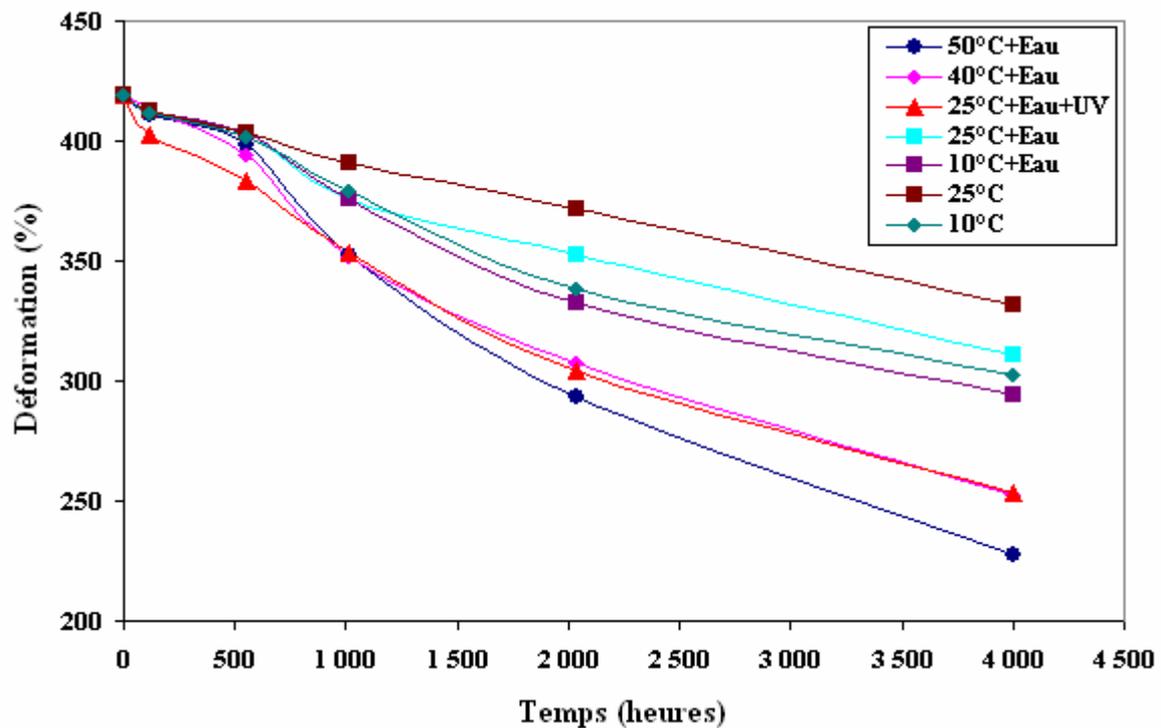


Figure. III.29 : Les Variations de la déformation pour PE bd en fonction du temps

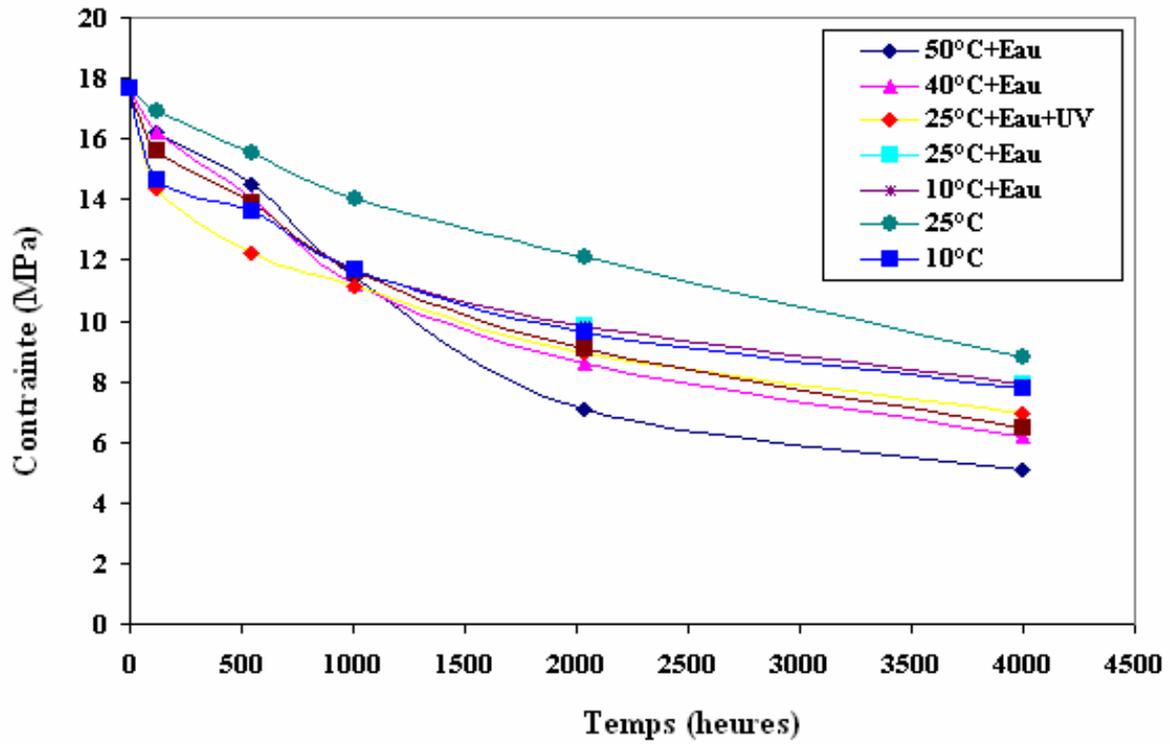


Figure. III.30: Les Variations des contraintes pour PEBd en fonction du temps

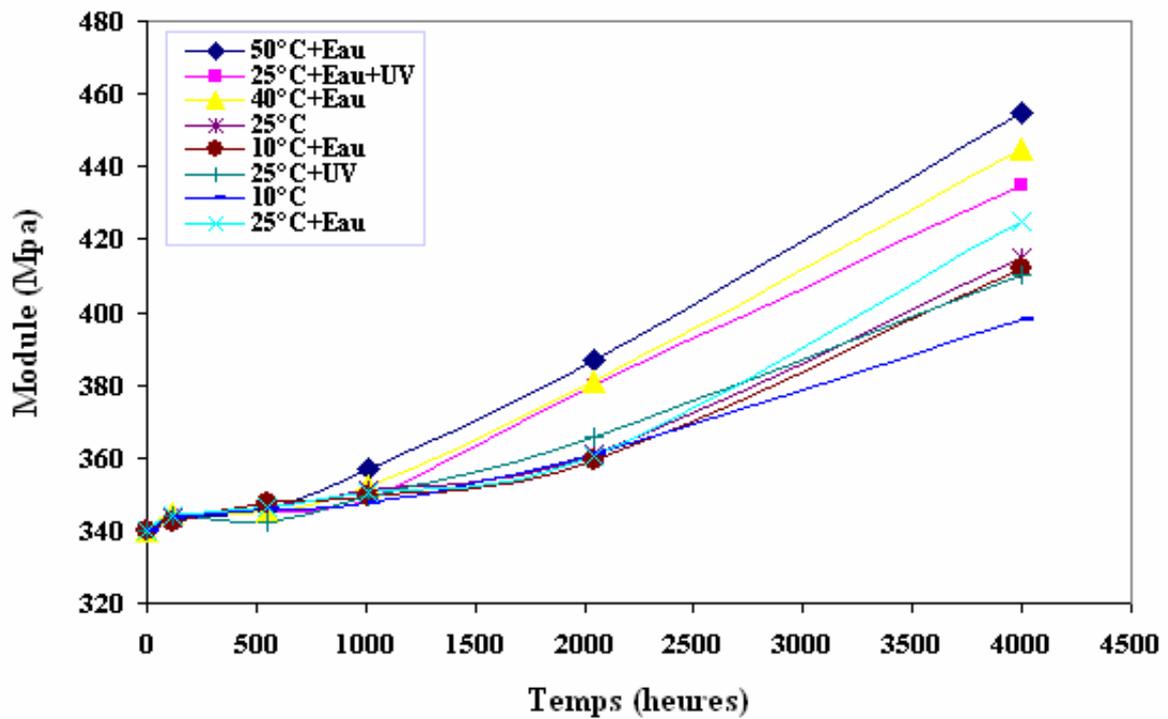


Fig. III.31: Evolutions de module de déformation du film Agro-film vieillie

La figure III.28 permet de dire que le module de déformation est augmenté durant quatre mois. Nous observons une variation dans les 25°C+Eau+UV et 25°C+UV qui est due aux radiations solaires et puis une nette augmentation à 50°C+Eau et 40°C+Eau. Cette dégradation peut être attribuée aux très hautes températures observées durant ces derniers mois. Le tableau III.1 regroupe les valeurs de la déformation, la contrainte à la rupture et le module de déformation dans les sept échantillons le long du vieillissement.

Milieu	25°C +UV					
Temps (h)	0	120	550	1000	2040	4000
Contrainte (Mpa)	17.69	14.64	12.9	11.64	9.57	7.83
Déformation (%)	419.25	410.08	401.37	379.55	338.21	302.60
Module (Mpa)	340	344	342.3	349.5	366	410
Milieu	25°C					
Temps (h)	0	120	550	1000	2040	4000
Contrainte (Mpa)	17.69	16.89	15.5	14.02	12.11	8.8
Déformation (%)	419.25	412.14	403.62	391.12	371.33	331.75
Module (Mpa)	340	343.2	346.5	351	361.2	415
Milieu	40°C +Eau					
Temps (h)	0	120	550	1000	2040	4000
Contrainte (Mpa)	17.69	16.23	14.03	11.18	8.62	6.19
Déformation (%)	419.25	412.97	394.25	351.54	307.79	252.58
Module (Mpa)	340	344.33	345.33	352.3	381	445
Milieu	50°C +Eau					
Temps (h)	0	120	550	1000	2040	4000
Contrainte (Mpa)	17.69	16.19	14.53	11.41	7.11	5.1
Déformation (%)	419.25	410.91	398.41	352.58	293.21	227.58
Module (Mpa)	340	343	346	357	387	455
Milieu	25°C+Eau+UV					
Temps (h)	0	120	550	1000	2040	4000
Contrainte (Mpa)	17.69	14.34	12.22	11.1	8.96	8.93
Déformation (%)	419.25	402.35	383.00	353.14	303.75	253.21
Module (Mpa)	340	344	345.2	349	380	435
Milieu	10°C					
Temps (h)	0	120	550	1000	2040	4000
Contrainte (Mpa)	17.69	14.64	13.6	11.67	9.6	7.8
Déformation (%)	419.25	412	401.37	379.55	338.21	302.60
Module (Mpa)	340	343.2	346	347.5	361.2	398
Milieu	10°C +Eau					
Temps (h)	0	120	550	1000	2040	4000
Contrainte (Mpa)	17.69	15.59	13.9	11.64	9.07	6.46
Déformation (%)	419.25	412.14	403.62	376	332.79	294.25
Module (Mpa)	340	342	347.33	349.33	359.5	412

Tab III.1. Valeurs de la déformation et de la contrainte à la rupture pour les sept essais

III.5. Conclusion

Ce chapitre permis d'avoir le matériau utilisé comme couverture de notre serre, les protocoles des vieillissements artificiels et les méthodes de la caractérisation des films utilisés comme couverture de serre (Essais de tractions, Analyse Enthalpie Différentielle (AED), la Thermogravimétrie (ATG), et la Dureté de Vickers (HV)).

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

A travers cette mémoire, nous avons souhaité développer une méthodologie expérimentale rigoureuse et pertinente pour caractériser les phénomènes observés au cours de du temps dans des films en polyéthylène, qui servira à la prédiction et à l'amélioration de leurs performances mécaniques. Une recherche bibliographique a permis de faire un bilan sur les matières plastiques (thermoplastiques), les interactions contenant/contenu et les principaux facteurs qui influencent ces interactions. Ces transferts de masse entre matières plastique et le produit ont un grand impact sur les performances mécaniques des serres plastiques.

Dans ce travail, nous avons analysé l'évolution du vieillissement artificiel d'un film tri-couches de polyéthylène basse densité, dans les conditions climatiques propres. Les courbes de traction que nous avons obtenues pour le film tri-couches dans les huit essais, 50°C+Eau, 40°C+Eau, 25°C+Eau, 25°C+Eau+UV, 10°C+Eau, 25°C+UV, 25°C et 10°C nous avons observé une augmentation de module de Young et une diminution de la déformation à la rupture et la contrainte à la rupture. Ce résultat nous a permis de conclure que le film Agrofilm se dégrade tout au long du vieillissement. Ceci se traduit chimiquement par une coupure des chaînes. Nous avons observé d'autre part que le film se trouvant sur les temps de vieillissements 4000 heures (la contrainte à la rupture à 50°C+Eau est de 5.1MPa) et 40°C+Eau (la contrainte à la rupture est de 6.19MPa) sont comparables. Par contre le film à 25°C (la contrainte à la rupture est de 8.8MPa) et à 10°C (la contrainte à la rupture est de 8.7MPa) se dégrade moins que les deux autres. Ceci est dû à L'eau et température. Les deux essais à 25°C+UV et 25+Eau+UV ont la même quantité de rayonnement solaire par contre le 25+Eau+UV mois éclairé. L'étude par DSC nous a permis d'acquérir des informations sur la morphologie du film tri-couches (Agrofilm). Les deux températures de fusion 108 °C et 112 °C caractérisent respectivement la fusion du PEbd et la fusion d'un additif. L'enthalpie de fusion est de l'ordre de 100 ± 5 j/g. Le fait de ne pas observer une grande différence de ces enthalpies au cours du vieillissement nous permet de conclure que le vieillissement artificiel ne change pas la cristallinité de film tri-couches. Le film devient alors polaire. Par contre les valeurs de la composant dispersive évolue aléatoirement ce qui n'influe pas sur l'énergie de surface total qui augment le long de vieillissement.

Les résultats obtenus par les techniques de gravimétrie et la DSC montrent que la dégradation des films polyéthylène augmente en fonction les conditions climatiques et le milieu de contact.

L'étude thermique par DSC a montré une légère augmentation du point de fusion du polymère en fonction du vieillissement.

Cette augmentation peut être expliquée d'une part, par l'effet plastifiant de l'eau, et d'autre part par une migration des additifs du polymère vers les milieux extérieurs. Ceci a été confirmé par la diminution du taux de cristallinité calculé pour le film.

Perspectives

PERSPECTIVES

D'après l'étude faite dans le présent travail, on a mis en évidence la microstructure du polyéthylène (PEbd) avec ces entités structurales : domaines souples, domaines rigides et son comportement au vieillissement climatique et ce pour son utilisation dans l'industrie de agriculture.

Les performances de polyéthylène dépendent non seulement des paramètres chimiques (oligomères de base, composition chimiques et de la formulation) mais aussi à des paramètres physiques de mise en oeuvre qui conditionnent la ségrégation de phases.

Cependant l'application de ce travail nécessite des études complémentaires portant sur :

- Etude thermique sur le vieillissement en atmosphère et température contrôlées de ces polyéthylènes pour caractériser les départs de volatils (par ATG/DSC et HVN)
- Relier la structure et le comportement du matériau, c'est-à-dire expliquer les mécanismes de vieillissement de polyéthylène basse densité selon leurs formulations.
- Déterminer l'influence des différentes conditions extérieures (humidité, température, ensoleillement) sur l'accélération de vieillissement.
- Relier les mécanismes de vieillissement à des prévisions de la durée de vie.

ANNEXE

ANNEXE I :

Tableau 1. : Nombre d'onde des vibrations de valence et de déformation de quelques liaisons chimiques [72]

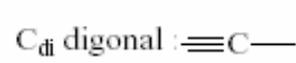
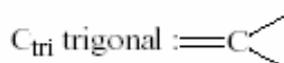
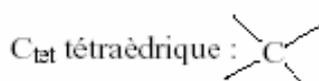
Classe	Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm-1)	Intensité
Alcanes / RH	C – H dans CH C – H dansCH2 C – H dansCH3	Valence Déformation Déformation	2850 – 2970 1430 – 1470 1375 – 1470	Forte Forte Forte, 2 bandes
Nitriles / RC=N	R–C=N	Valence	2200 - 2260	Faible
Amines /RNR2	N – H (primaire)	Valence	3300 - 3500	
Alcool / R –OH	O – H	Valence	3200 - 3600	Forte, large
/R2C = NR	C = N	Valence	1640 - 1690	Forte Ou moyenne
/ R3C – NR2	C – N	Valence	1020 - 1220	Moyenne
Oxime/ = NOH	O – H	Valence	3550 - 3600	Forte, large
	C = N	Valence	1665	Forte, Moyenne
	N – O	Valence	945	Moyenne

ANNEXE II :

Tableau 2. : Nombre d'onde des vibrations de valence et de déformation des différentes liaisons[73]

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	Valence	3550-3650	F ; fine
O-H alcool lié	Valence	3200-3600	F ; large
N-H amine primaire : 2 bandes secondaire: 1 bande imine	Valence	3300-3500	m
N-H amide	Valence	3100-3500	F
C _{di} -H	Valence	≈ 3300	m ou f
C _{tr} -H	Valence	3030-3100	m
C _{tr} -H aromatique	Valence	3000-3100	m
C _{tet} -H	Valence	2850-2970	F
C _{tr} -H aldéhyde	Valence	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Valence	2500-3200	3 à m ; large
C=C	Valence	2100-2260	f
C=N nitriles	Valence	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Valence	1800-1850 1740-1790	F ; 2 bandes
C=O chlorure d'acide	Valence	1750-1815	F
C=O ester	Valence	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1700-1740	F
		abaissement de 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	
C=O acide carboxylique	Valence	1700-1725	F
C=O amide	Valence	1650-1700	F
C-C	Valence	1620-1690	m
C-C aromatique	Valence	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N-O (de -NO ₂) conjugué	Valence	1500-1550 1250-1360	F ; 2 bandes
N=N	Valence	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Valence	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C _{tet} -H	Déformation	1430-1470	F
C _{tet} -H (CH ₃)	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
P=O	Valence	1250-1310	F
C _{tet} -O-C _{td} (étheroxydes)	Valence	1070-1150	F
C _{tet} -OH (alcools)	Valence	1010-1200	
C _{tet} -O-C _{tri} (esters)	Valence	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C _{tr} -O-C _{tri} (anhydrides)			
C-N	Valence	1020-1220	m
C-C	Valence	1000-1250	F
C-F	Valence	1000-1040	F
C _{tr} -H de -HC=CH- (E) (Z)	Déformation Déformation	960-970 670-730	F m
C _{tr} -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C _{tr} -H aromatique o-disubstitué	Déformation	735-770	F
m-disubstitué	Déformation	750-800 et 680-720	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	Déformation	800-860	F
C _{tet} -Cl	Valence	600-800	F
C _{tet} -Br	Valence	500-750	F
C _{tet} -I	Valence	≈ 500	F

F:fort m:moyen ; f faible



Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] Arboli I.M. *Plasticulture* n°119 (2000) p15-25 Les plastiques pour la couverture des serres et abris
- [2] polymer degradation and stability, 68(2000)465-469 comparaison of formation of oxidation products during photo-oxidation of low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions.
- [3] G. et Bonora M. *Plasticulture* n°119(2000)p83-101 Plasticulture pour serres avec stabilisants HALS Améliorés.
- [4] J. Bost, *Matières Plastiques, I-Chimie Application*, 2eme Edition, Techniques et Documentations (1985).
- [5] C. Bord, *Guide des Matières Plastiques en Mécaniques*, Tome 1 et Tome 2. CETIM (1976).
- [6] Boureghda Hichem " Etude de l'influence de la mise en forme sur la cristallisation, les propriétés physiques des polymères" Mémoire, Université Hadj Lakhdar. Batna. 2006. P3.
- [7] M. Lassiaz, *Corrélation entre les Mécanismes de Vieillessement Artificiel de Film Polymériques et l'Evolution des Propriétés Mécaniques*, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1 France (1993).
- [8] N. Kerboua, *Vieillessement naturel et Artificiel de Polyéthylène*, Thèse de Magistère, Université Ferhat Abbas de Sétif Algérie (1994).
- [9] *Introduction à la Mécanique des Polymères*, Edition Christian G'ssell et Jean Maec Haudin.
- [10] J. L. Bolland, *Quart Review, Chemistry Soc* 3 (1949) 1-21.
- [11] J. P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobraczynski et M. Piperaud, AFNOR, Editions Nathan (1996).
- [12] M. Lassiaz, *Vieillessement des Plastiques, Application en Serriculture*, DEA Mécanique, Université Bordeaux 1 France (1990).
- [13] S. Fuzessery, *Techniques de L'Ingénieur* (1988).
- [14] <http://www.pcxchimie-lycee.blaisepascal.fr/poly3.pdf>
- [15] http://www.mat.ensmp.fr/Pages/jb/COURS_MATERIAUX/Cours_8_Micro_Polymere.pdf
- [16] HAUDIN, J.M. Structure et morphologie des polymères semi-cristallins. In : G'SELL, C, *Introduction à la mécanique des polymères*. Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1995, 97-115
- [17] HAUDIN, J.M. Structure et morphologie des polymères semi-cristallins. In : G'SELL, C, *Introduction à la mécanique des polymères*. Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1995, 97-115

- [18] NITTA, K. H, TAKAYANAGI, M. Role of Tie molecules in the Yielding Deformation of Isotactic Polypropylene. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 1999, Vol.37, 357-368
- [19] GRENIER-LOUSTALOT, M. F. Architecture et élaboration des polymères. In :HAUDIN, J. M., G'SELL, C. *Introduction à la mécanique des polymères*, Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1995, 57-76
- [20] MONASSE, B. Les théories de la cristallisation des polymères. *Annales de la Chimie Française*. 1990, Vol. 15, 173-220
- [21] VERDU, J. Structures et propriétés des polymères à l'état amorphe. In : HAUDIN, J. M.G'SELL, C. *introduction à la mécanique des polymères*. Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1995, 77-96
- [22] VERDU J. - Vieillessement chimique des plastiques : aspects généraux, Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et Composites, AM 3 151, 14 pp.
- [22] VERDU J. - Différents types de vieillessement chimique des plastiques, Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et Composites, AM 3 152, 14 pp.
- [23] Antoine Congieras "Mise au point d'un milieu solide inerte pour l'étude de la biodégradation des polymères dans le composte".Thèse, Université de Reims Champagne Ardenne.2005.P 65.
- [24]Boutandja Mabrouka "Synthèse et Caractérisation d'un Absorbant U.V: Le 2-Hydroxy-4-Vinyl Benzophénone".Mémoire, Université Hadj Lakhdar. Annaba.2006.P72.
- [25]Lionel Vignoud "Evolution des propriétés macroscopiques de deux résines époxydes lors du vieillessement sous irradiation".Thèse, INSA, Lyon.2001.P12.
- [26]Xavier Colin – Jacques Verdu "Vieillessement Thermo Oxydant des Composants à Matrice Organique".Prédiction des durées de vieRCMA.2002.
- [27]Thomas Devanne "Vieillessement radiochimique d'un réseau époxyde." Thèse ENSAM, Paris.2003.P34.
- [28] Norman S Allen "Thermal and photo chemical oxidation of NYLON 66 .Some Aspects of importance of α , β unsaturated carbonyl groups and Hydroxides". Polymer degradation and stability .1984.
- [29.30] thèse Djelouah radhia Comportement mécanique résiduel de polymères après vieillessement chimique en présence de l'acide sulfurique.2009.
- [31] GROSSMANN P.R. Connaissez votre ennemi : le temps et comment le Reproduire en laboratoire. Galvano-organo-traitements de surface, 607, (1990) 569.

- [32] ZWEIFEL H. Stabilization of polymeric materials. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg, (1997). 169
- [33] SCOTT K.P. Accelerated weathering test, correlation study. Atlas sun spots, 26, (1996), 1.
- [34,35] JAQUES L.F.E. Accelerated and outdoor/natural exposure testing of coatings. Progress in polymer science, 25, (2000) 1337.
- [36] ROUX M. L., ANQUETIL F. Finition des ouvrages en bois dans le bâtiment (1994).
[Rabek, 1990] Rabek J.F. Photostabilization of polymers, principles and application. London : Elsevier (1990).
- [37] PODGORSKI L. Caractérisation d'un système bois-finition : étude du support bois, de la résine et du vieillissement du système complet. Thèse de 3ecycle en Sciences du Bois, Université Nancy I, (1993).
- [38] Journal of agricultural Engineering and Research 75 [Von Elsner.2000a] 1-16 et [Von Elsner.2000b] 111-126.
- [39] Techniques de l'ingénieur, paris (1990) Traites des plastiques A 3310 [Verdu.1990] et polymer Chemical ,10 (1969) 1271-1280 Weathering of polyéthylène. [Winslow.1969].
- [40] Al-Madfa H., Mohamed Z. and kassem M.E. Polymer Degradation and Stability, 62(1998) 105-109.
Weather ageing chacterization of the mechanical proprieties of the low density polyethylene.
- [41] Moller K, Gevert T., Holmstrom A. Polymer Degradation and stability, 73 (2001) 69-74
Examination of a low density polyethylene (LDPE) film after 15 years of service as an air and water vapour barrier
- [42] ARGON, A. S., COHEN, R. E. Toughenability of polymers. *Polymer*, 2003, Vol. 44, 6013-6032
- [43] NITTA, K. TAKAYANAGI, M. Tensile Yield of Isotactic Polypropylene in Terms of a Lamellar-Cluster Model. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2000, Vol. 38, 1037-1044
- [44] ABOULFARAJ, M., G'SELL, C., ULRICH, B., DAHOUN, B. In situ observation of the plastic deformation of polypropylene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope. *Polymer*, 1995, Vol. 36, N°. 4, 731-742
- [45] PETERMANN, J., SCHULTZ J. M. Lamellar separation during the deformation of high-density polyethylene. *Journal of Materials Science*, 1978, Vol. 13, 50-54
- [46] TIJSSSEN, M. G. A., VAN DER GIESSEN, E., SLUYSA, L. J. Simulation of mode I crack growth in polymers by crazing. *International Journal of Solids and Structures*, 2000, Vol. 37, 7307-7327

- [47] CASTAGNET, S., GACOUGNOLLE, J. L., DANG, P. Correlation between macroscopical viscoelastic behaviour and micromechanisms in strained α polyvinylidene fluoride (PVDF). *Materials Science and Engineering*, 2000, A276, 152-159
- [48] PETERLIN, A. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene. *Journal of Materials Science*, 1971, Vol. 6, 490-508
- [49] LIN, L., ARGON, A. S. Structure and plastic deformation of polyethylene. *Journal of Materials Science*, 1994, Vol. 29, 294-323178
- [50] FOND, C., G'SELL, C. Localisation des déformations et mécanismes d'endommagements dans les polymères multiphasés. *Mécanique et Industries*, 2002, Vol. 3, N°. 5. 431-438
- [51] DIJKSTRA, P. T. S., VAN DIJK, D. J., HUÉTINK, J. A Microscopy Study of the Transition From Yielding to Crazing in Polypropylene. *Polymer Engineering and science*, 2002, Vol. 42, N°. 1, 152-160
- [52] LEZAK, E., BARTCZAK, Z. Plastic Deformation Behavior of β Phase Isotactic Polypropylene in Plane-Strain Compression at Elevated Temperatures. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2008, Vol. 46, 92-108
- [53] DAHOUN, A. Comportement plastique et textures de déformation des polymères semicristallins en traction uniaxiale et en cisaillement. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1992, 404p
- [54] G'SELL, C., DAHOUN, A. *Evolution of microstructure in semi-crystalline polymers under large plastic deformation. Materials Science and Engineering*, 1994, A175, 183-199
- [55] Spectroir Axe "Méthodes spectroscopiques d'analyse et de caractérisation". Génie des procédès centre SPIN. Ecole des veines de saint Etienne. P6
- [56] G.Socrates "Infrared Characteristic Group Frequencis. John WilleySons New-York.1980.
- [57] Antoniéta Garcia Murillo "Elaboration, propriétés structurales, optiques et spectroscopiques de films sol gel scintillants de Gd₂O₃ et LuO₃ dopés Eu³⁺". Thèse, Université Claude Bernard. Lyon I. 2002. P59.
- [58]: CL. AUDIGIE, G. DUPONT, F. ZONZAIN ; "Principes des méthodes d'analyse Biochimique", Tome2, Doin Editeurs (1983), 144 p, 2ème tirage 1985
- [59] Zhor Amalou "Contribution à l'étude de la structure semi cristalline des polymères semi rigides. Thèse, Université Libre de Bruxelles. 2006. P19.
- [60] Analyse thermique URL: www.psrc.usm.edu/macrog/dsc.htm
- [61] [Http://www.ukcalibrations.co.uk/vickers_hm.html](http://www.ukcalibrations.co.uk/vickers_hm.html)
- [62] ASTM E384-10e2
- [63] ISO 6507-1:2005

[64] RAAB, M., SCUDLA, J., KOLARIK, J. The effect of specific nucleation on tensile mechanical behaviour of isotactic polypropylene. *European Polymer Journal*, 2004, Vol. 40, 1317–1323

[65] NA, B., LV, R. Effect of Cavitation on the Plastic Deformation and Failure of Isotactic Polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, Vol. 105, 3274–3279

[66] G'SELL, C., Instabilités de déformation pendant l'étirage des polymères solides, *Revue de physique appliquée*, 1988, Vol. 23, N° 6, 1085-1101

[67] Wunderlich B. Thermal characterisation of polymeric materials. 2nd ed., vol. 1. New York: Academic Press; 1997.

[68] J.V. Gulmine, P.R. Janissek, Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering, *Polymer Degradation and Stability* 79 (2003) 385–397.

[69] Travers AC, Gulmine JV, Leni A, Lepienski CM. *Polym Degrad Stab* (submitted for publication).

[70]: E. DOMINGUEZ-ROSADO, J.J. LIGGAT, C. E. SNAPE, B. ELING, J. PICHTEL; “Thermal degradation of urethane modified polyisocyanurate foams based on aliphatic and aromatic polyester polyol”; *Polymer degradation and stability* N°78, p.1-5, 2002

[71]: SOPHIE DUUESNE, MICHEL LE BRAS, SERGE BOURBIGOT, RENE DELOBEL, GIOVANI CAMINO, BEREND ELING, CHRIS LINSLEY, TOON ROELS ; “Thermal degradation of polyurethane and polyurethane / expandable graphite coatings”; *Polymer degradation and stability* N°74 p.493-499, 2001

