

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DJILLALI LIABES**



FACULTE DES SCIENCES EXACTES

SIDI BEL ABBES

THESE

**Pour l'obtention du diplôme De Doctorat Es Sciences
Spécialité : Physique**

Option : Physique et chimie des matériaux

Présentée et soutenue publiquement

Par

M^r. DJAKHDANE KHALED

14 Décembre 2016

Intitulé :

**«ÉTUDE DU VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL D'UN FILM
MULTICOUCHES UTILISE COMME COUVERTURE DE SERRE
AGRICOLE SOUS L'EFFET DE L'EAU, TEMPERATURE,
RAYONNEMENT UV ET VENT DE SABLE»**

Devant les membres du jury:

Président	AMERI Mohamed	Pr	Uni.Sidi bel abbés
Directeur de thèse	DEHBI Abdelkader	Pr	Uni. Tiaret
Co- directeur de thèse	ZAOUI Ali	Pr	Uni. Sidi bel abbés
Examineur	BOUAZA Amar	Pr	Uni. Tiaret
Examineur	YANALLAH Khalifa	Pr	Uni. Tiaret
Examineur	ABDEL-Hamid I Mourad	Pr	Uni. Emirates Arabes Unies UAE

Année Universitaire: 2016-2017

AVANT- PROPOS

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

En avant-propos de ce manuscrit, j'aimerais remercier ceux qui me sont les plus chers : Mes parents. Merci pour tout l'amour que vous m'avez donné depuis toujours.

Je vous suis vraiment reconnaissant pour tout ce que vous m'avez apporté et tout ce que vous m'apportez encore chaque jour. Je n'en serais pas là sans l'environnement idéal que vous m'avez offert pendant toutes ces années. L'éducation exemplaire que vous m'avez donnée et les valeurs morales que vous m'avez inculquées sont pour beaucoup dans la personne que je suis devenue. Les mots me manquent pour exprimer tout ce que j'éprouve pour vous...

Je tiens tout d'abord à remercier les personnes qui m'ont le plus soutenue pendant cette période de ma vie. Il s'agit de mes directeurs de thèse : Monsieur **DEHBI.A** Professeur à l'université de Tiaret et Monsieur **ZAOUI.A** Professeur à l'université de Sidi bel abbés. Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude pour leur aide technique, scientifique et morale ; pour leur encouragement et surtout pour la patience et la disponibilité dont ils ont fait preuve à mon égard.

Je tiens ensuite à adresser mes remerciements à l'ensemble des membres du jury pour le temps qu'ils ont accordé à la relecture du manuscrit. Je remercie en particulier Monsieur **AMERI.M** Professeur à l'université de Sidi bel abbés, non seulement pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury ; mais aussi pour sa générosité et son encouragement.

Je suis très honorée par la présence de Monsieur **BOUAZA.A** professeur à l'UIK Tiaret, de Monsieur **KHALIFA.Y** professeur à l'UIK Tiaret, de Monsieur **ABDEL-Hamid .I** professeur à l'UAE; et je les remercie pour avoir accepté de siéger dans ce jury en tant que examinateurs, pour leur expérience et le regard critique qu'ils ont porté sur mon travail.

Enfin, je dois de la reconnaissance à mes Parents, mes frères et sœurs.

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 et Mes collègues

Résumé

L'optimisation de l'utilisation d'un film polymères (polyéthylène basse densité) repose sur la compréhension des phénomènes qui régissent son comportement (vieillessement). 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.

Dans une première partie une caractérisation expérimentale sous forme des films plastique (PEbd). Les techniques de caractérisation employée nous renseignent soit qualitativement ou quantitativement sur la nature du matériau utilisé. (ATG, DSC, Traction mécanique, et la HVN).

Dans la deuxième partie de ce travail nous avons réalisé l'étude de vieillissement artificiel de ce film plastique du polymère polyéthylène l'étude de vieillissement artificiel de ce film plastique du polymère polyéthylène sous l'influence des conditions climatiques accélérés tel que la température, eau, vent de sable et rayonnement UV. Des échantillons des dits films de polyéthylènes d'épaisseur (180µm) ont été placés dans des dispositifs destinés pour cette étude pour durée d'exposition bien définie.

Les résultats de analyse thermique par DSC et ATG des ces films après exposition (Eau, Température, Rayonnement UV, et Vent de sable) nous ont permet d'observés une petite variation dans la température de fusion pour certaine films, cela est du à une rigidité du ce matériau.

- les résultats de l'étude de simulation par vent de sable 40°C pendant 8heurs une modification au niveau de la surface du film.

- Les résultats de l'étude de la transmission du matériau (PEbd) dans UV-Visible nous ont permet d'observés une diminution dans la transparence de ces films ; ce la peut être expliqué par la présence des grains de sable dans la surface du film.ces résultats ; ont été confirmés aussi par l'étude de spectrométries infrarouge(FTIR) et essais de traction mécaniques.

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

Summary

Optimizing the use of a polymer film (low density polyethylene) is based on the understanding of the phenomena that govern its behavior (aging). Temperature, solar radiation, wind, sand and humidity are major factors in the aging process. At the molecular level, have mainly the mechanisms of polymer structural changes and oxidation which cause aging.

The first part of an experimental characterization as plastic films (LDPE). Used characterization techniques inform us either qualitatively or quantitatively the nature of the material used. (TGA, DSC, mechanical traction, and HVN).

In the second part of this work we realized the artificial aging study of this plastic film of polyethylene polymer artificial aging study of the plastic film of polyethylene polymer under the influence of accelerated climate conditions such as temperature, water, wind sand and UV radiation. Samples of thickness polyethylene film (180 μ m) were placed in devices used for this study to term well-defined exposure.

The results of thermal analysis by DSC and TGA of these films after exposure (water, temperature, UV radiation, and wind sand) allows to have we observed a small variation in the melting temperature for some films, this is due to a stiffness of this material.

- The results of the simulation study by wind sand 40 ° C for 8 hours a change at the surface of the film.
- The results of the study of the transmission of the material (LDPE) in UV-Visible have allows us observed a decrease in the transparency of these films; this can be explained by the presence of sand in the surface of film.ces results; were also confirmed by infrared spectrometry study (FTIR) and mechanical tensile tests.

Keywords: polyethylene films, aging, degradation, rigidity, physicochemical properties.

تحقيق الاستخدام الأمثل للفيلم البوليمر البولي إيثيلين منخفض الكثافة ويستند على فهم الظواهر التي تحكم سلوكها (الشيخوخة). درجة الحرارة والإشعاع الشمسي والرياح الرملية والرطوبة من العوامل الرئيسية في عملية الشيخوخة. على المستوى الجزيئي، بشكل رئيسي على آليات تغيرات الهيكلية للبوليمر والأكسدة التي تسبب الشيخوخة.

الجزء الأول من توصيف التجريبي على شكل أفلام بلاستيكية (LDPE). حيث أن تقنيات توصيف المستخدمة تبلغنا نوعاً أو كمّاً طبيعة المواد المستخدمة. (DSC، TGA، والجر الميكانيكية، HVN).

في الجزء الثاني من هذا العمل أدركنا دراسة الشيخوخة الاصطناعية من هذا الفيلم البلاستيكي من البولي إيثيلين هذه الدراسة للفيلم البلاستيكي من البولي إيثيلين كانت تحت تأثير الظروف المناخية المتسارعة مثل درجة الحرارة والمياه والعواصف الرياح الرملية والأشعة فوق البنفسجية. وضعت عينات من أفلام البولي إيثيلين يتعدى سمكها (180µm) في الأجهزة المستخدمة في هذه الدراسة لمصطلح التعرض محددة جيداً.

نتائج التحليل الحراري DSC و TGA لهذه الأفلام بعد تعريضها للشيخوخة بالماء ودرجة الحرارة والأشعة فوق البنفسجية، والرياح الرملية سمحت لنا بملاحظة إختلاف ضئيل في درجة حرارة إنصهار لبعض الأفلام، وهذا يرجع إلى صلابة هذه المواد.

- نتائج دراسة المحاكاة هذه أفلام بعد تعريضها لرياح الرملية في درجة حرارة 40 درجة مئوية لمدة 8 ساعات، كان تغيير على سطح الفيلم.

- سمحت لنا نتائج دراسة شيخوخة (LDPE) في الأشعة فوق البنفسجية المرئية بملاحظة انخفاض طفيف في الشفافية من هذه الأفلام.

وهذا يمكن أن يفسر وجود الرمال على سطح هذه أفلام. كما أكدت لنا أيضاً دراسة الأشعة تحت الحمراء الطيفي (FTIR) واختبارات الشد الميكانيكية.

كلمات البحث: أفلام البولي إيثيلين، الشيخوخة، تدهور، صلابة والخصائص الفيزيائية والكيميائية.

ABREVIATIONS DES POLYMERES

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
HVN	Dureté de Vickers en nombre
Tf	Température de fusion
Tg	Transition vitreuse
Tc	Température de cristallisation
γ_d	Energie de dispersion
γ_p	Energie de polarisation
nd	Non-dispersive
E_{cg}	Energie d'angle gauche
E_{cd}	Energie d'angle droite
PEbdl	Polyéthylène basse densité linéaire
PEbdr	Polyéthylène basse densité ramifié

INTRODUCTION GENERALE

INTRDUCTION 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 fait 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 mécaniques 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.

Cette étude se décompose en **quatre chapitres** organisés et dont :

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.

Le quatrième chapitre, concerne le protocole de simulation, la discussion des résultats de simulation et les différents paramètres obtenus.

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

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction générale.....	a
I.1-Généralités sur les matières plastiques	7
I.1.1-Définition du polymère.....	8
I.1.2- Les différents types de polymère.....	8
I.1.3- Thermoplastiques techniques : Polyéthylènes.....	9
I.1.4- Les propriétés du polyéthylène.....	10
I.1.4.1- Propriétés Physico-chimiques.....	11
I.1.4.2-Propriétés mécaniques.....	12
I.1. 5. Structures moléculaires des polymères solides.....	14
I.1.5.1. Structure amorphe.....	15
I.1.5.2. Structure semi –cristalline.....	15
I.1.6. Relation entre les propriétés mécaniques et physiques des polymères solides.....	16
I.1.7- Fabrication des polymères	17
I.1.7.1- Le raffinage et le vapocraquage.....	18
I.1.7.2- Les réactions de polymérisation.....	18
I.1.8 - Généralités sur le vieillissement des polymères	18
1. Les vieillissements physiques existent avec ou sans transfert de masse :.....	18
2. Les vieillissements chimiques sont d'un autre type :	19
I.2- Vieillissement du polyéthylène.....	19
I-2-1-Définition	19
2.2- Vieillissements artificiel et dégradation.....	21
I.2.1.1- Vieillissement physique	21
♣ La plastification	21
♣ Le gonflement.....	22
♣ L'endommagement.....	23
♣ La migration d'adjuvants.....	23

I.2.3. Vieillissement chimique	23
I.2.4. Vieillissement photochimique.....	25
I.2.4.1. Vieillissement en milieu aérobie	25
I.2.5. Vieillissement radiochimique	25
I.2.6. Vieillissement par oxydation	26
I.2.7. Vieillissement thermique	26
I.2.8. Vieillissement thermo oxydant	26
I.3. Généralités sur le vieillissement naturel.....	27
I.3.1 - Les facteurs environnementaux	27
♣ La Lumière UV (Rayonnement solaire)	27
♣ L'Oxygène	30
♣ L'eau (Humidité).....	30
♣ La température	31
♣ Le sable.....	32
♣ Autres facteurs	32
I.4. La Déformation des polymères solides	32
I.4.1. La Déformation de la phase amorphe	33
I.4.2. La Déformation de la phase cristalline	34
I.4.3. La Fragmentation des lamelles cristallines	35
I.5. Conclusion.....	36
Références Bibliographiques.....	37
Conclusion generale.....	115

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: La constitution d'un polymère.....7

Figure I.2 : Principaux polymères sur le marché de l’emballage alimentaire (SPMP1 2007).... 9

Figure I.3 : Les secteurs clients de l’industrie d’emballage thermoplastique (CSEMP 2007). 10

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

Figure I.5: Schématisation du repliement des chaînes dans un monocristal [15]..... 14

Figure I.6: Structure d’un polymère semi-cristallin..... 16

Figure. I.7 : Protocole d’élaboration des polymères 17

Figure I.9Le spectre d’émission solaire..... 28

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]..... 34

Figure I.11 : Processus de glissements a) parallèle et b) perpendiculaire aux chaînes des lamellas cristallines [54], [55]..... 35

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 :Récapitulatifs des principales caractéristiques.....	11
Tableau. I.2 : Ordres de grandeurs des propriétés du PE [13].....	13
Tableau I.3 : Energie de liaisons de différents types de liaisons covalentes.	24
Tableau I.4: Rendement radiochimique du polystyrène et du polyéthylène.....	26
Tableau I.5: Tenue à l’oxygène du polyéthylène semi cristallin et du polystyrène amorphe à une température de 110 °C.....	26
Tableau. I.6 : Principaux agents climatiques influençant le vieillissement naturel [33] et [34]	27
Tableau I.7 : Propriétés des rayonnements UV-A, UV-B et UV-C [32].....	28
Tableau. I.8 Seuil de longueur d’onde UV pour rupture de diverses liaisons [32].....	29
Tableau I.9: Sensibilité des hydrogènes à l’oxydation.....	30
Tableau 1.10 : Températures caractéristiques de quelques polyoléfines.....	31

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 on 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].

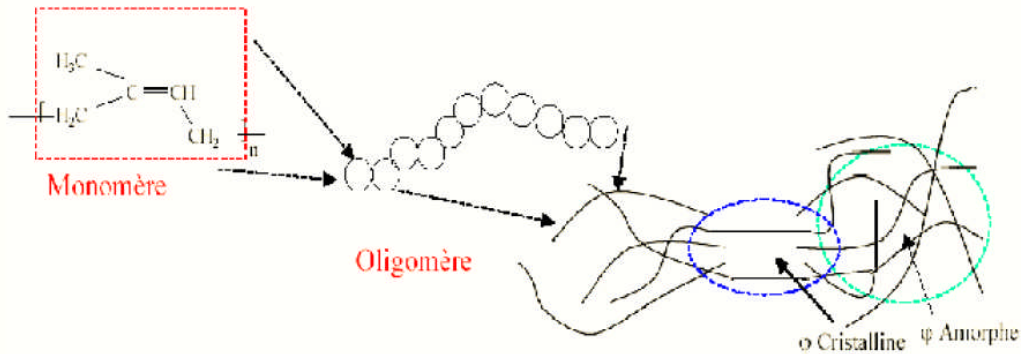
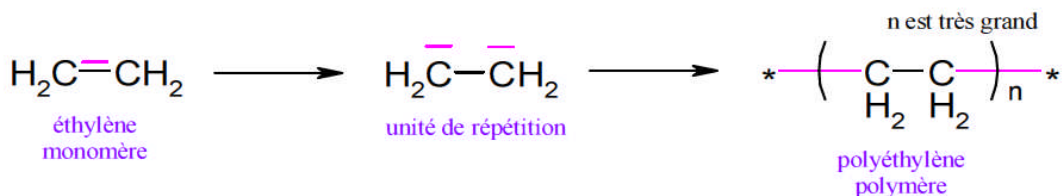


Figure I .1: La constitution d'un polymère

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.

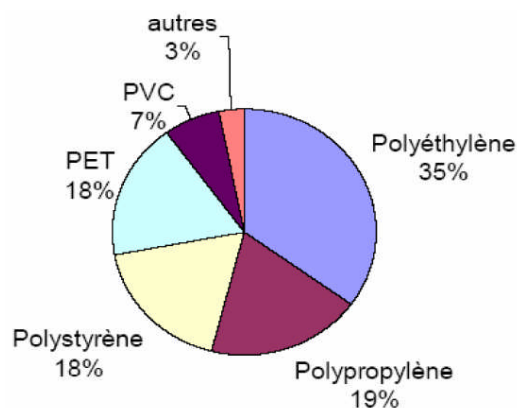


Figure I. 2 : Principaux polymères sur le marché de l'emballage alimentaire (SPMP1 2007)

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.

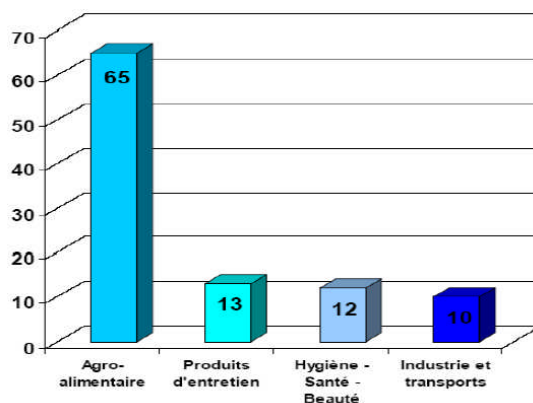


Figure I.3 : Les secteurs clients de l'industrie d'emballage thermoplastique (CSEMP 2007).

1 CSEMP : Chambre Syndicale des Emballages en Matières 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 indiques. 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 polyoléfines 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.

Le polyéthylène présente une stabilité chimique, en d'autres termes une très bonne résistance aux acides faibles, aux bases faibles et fortes, une résistance moyenne pour les acides non oxydants et les solvants organiques. Il est insoluble dans l'eau et particulièrement adaptable à l'utilisation alimentaire (pas de toxicité). Par contre, il est très sensible aux radiations Ultraviolet. Ses propriétés électriques sont excellentes.

Récapitulatifs des principales caractéristiques [7, 8] :

Couleur	Blanchâtre.
Densité (%)	0,910 à 0,935.
Aspect extérieur	Rappelant la paraffine.
Température de fusion	105 à 115 °C.
Tenue à la chaleur	Max à 90 °C (jusqu'à 110-120 °C pour PEhd).
Tenue au froid	Min -50 °C.
Tg	- 110 °C.
ΔH_f	293 J/g pour PE 100 % cristallin.
Conductivité thermique	0,35 W/m K (PE bd) et 0,45-0,50 (PEhd).
Coefficient de dilatation linéaire	110-130 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Il possède également des propriétés de flexibilité et de résistance au choc.	
Il est caractérisé par une grande facilité de mise en œuvre.	
Il brûle sans dégagement de fumée toxique.	

Tableau I.1 : Récapitulatifs des principales caractéristiques

I.1.4.2-Propriétés mécaniques

Comme la structure du matériau PE se compose de Zones cristallines sous forme de plans lamellaires dans lesquels les chaînes moléculaires sont orientées perpendiculairement à ces plans, sous forme de replis, elles sont séparées entre elles par les zones amorphes. Des molécules liens inter-cristallites passant à travers les zones amorphes, les relient entre elles [9].

Ces molécules liens jouent un rôle prépondérant dans les caractéristiques mécaniques de PE, car elles sont ancrées en zones cristallines.

Elles transfèrent les efforts entre les parties cristallines adjacentes. Elles supportent des niveaux de contraintes élevés et peuvent se rompre durant la déformation.

L'extensibilité des polymères semi-cristallins en général, et celle du polyéthylène en particulier, est reliée au nombre de chaînes moléculaires repliées dans la zone cristalline, car seules les chaînes fortement repliées sont capables de subir de grandes déformations [10].

Les déformations plastiques qui en résultent impliquent la déformation, le déplacement et la réorientation des différents éléments structuraux tels que les segments de chaînes [11].

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 I.2, dépendent de trois facteurs essentiels [13] :

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

	Propriétés	Normes	PEbdr	PEbdl	Unités
Physiques	Masse volumique	NFT 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	FT 51 –002 <	< 0,03	< 0,03	%
	Perméabilité x 10 ⁶			//	m ² / (Pa.s)
	H2O		4.3	//	Moins
	O2		0.2	//	Perméable
	CO2		0.7	//	que PEbdr
N2		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	//	°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	//	%
Electriques	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

Tableau. I.2 : Ordres de grandeurs des propriétés du PE [13].

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].

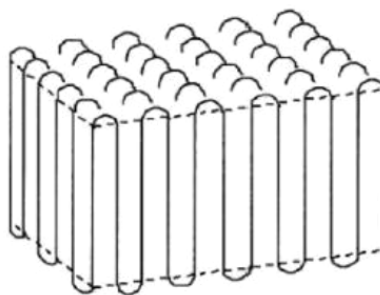


Figure I.5: Schématisation du repliement des chaînes dans un monocristal [15].

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 elles 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 limitée 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].

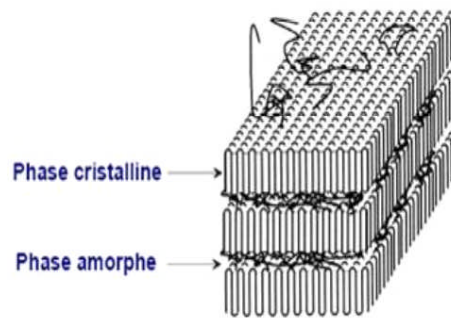


Figure I.6: Structure d'un polymère semi-cristallin.

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 :

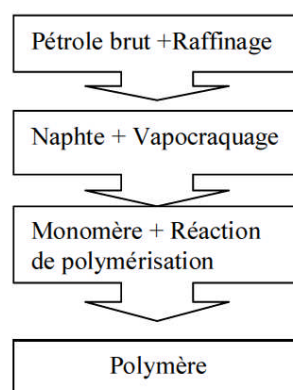


Figure. I.7 : Protocole d'élaboration des polymères

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 naphtha, 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, travaillé par immersion en milieu liquide [23]. 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.

Expérimentalement, nous avons, pour la plupart des essais, travaillé 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.

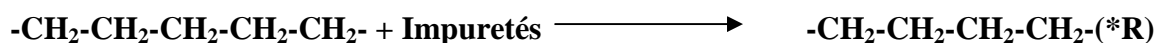
Le changement est classiquement caractérisé par une perte des propriétés initiales (Poids moléculaire, structure moléculaire, résistance à la traction) et/ ou une fragmentation [24].

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 s'effectue en trois étapes à savoir, l'initiation, la propagation et enfin la terminaison. Soit la macro radicale du Polyéthylène (PE) :



1. Initiation : formation d'un site radicalaire

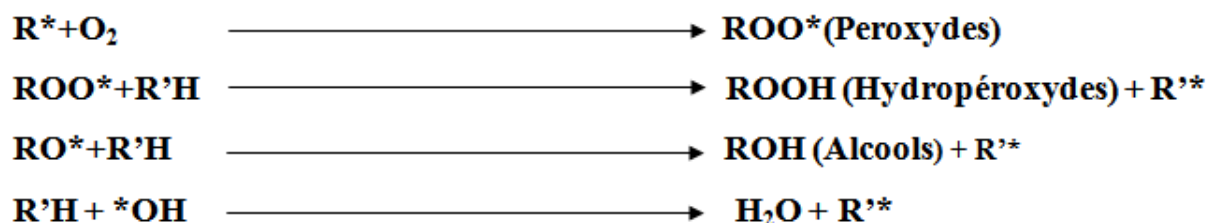


L'initiation est une réaction lente qui consiste en un arrachement d'un atome d'hydrogène de la chaîne du polymère qui conduit à la formation d'un radical libre alkyle. Elle est favorisée par la présence des impuretés. Ces derniers étant des restes de catalyseur, des traces de métal provenant de l'usure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

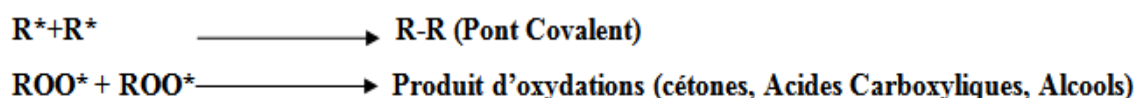
La stabilité des radicaux influe sur le mode de dégradation des polymères.

2. Propagation :



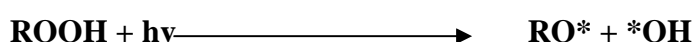
La propagation est un ensemble de réactions qui fait intervenir d'une part le radical alkyle, lequel en se combinant à l'oxygène, forme le radical peroxyde (réaction rapide). D'autre part, l'attaque des hydrogènes, portés par les atomes de carbone des chaînes normales et ceux situés, en a des insaturations,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

3. Terminaison :

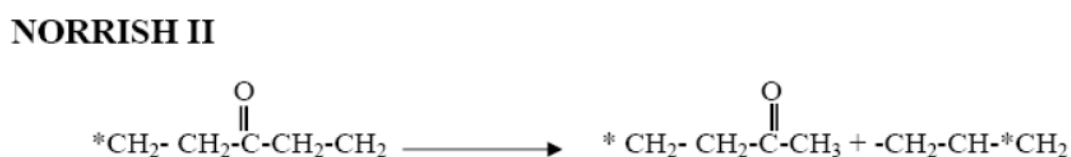
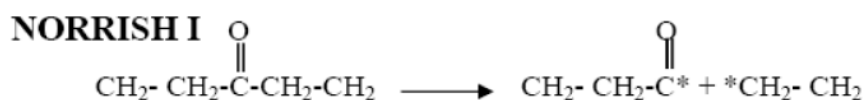


La terminaison, c'est la phase de recombinaison des radicaux libres entre eux conduisant à des espèces non réactives. L'insuffisance de la quantité d'oxygène par rapport au nombre de radicaux présents, favorise les réactions de réticulation.

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 :



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].

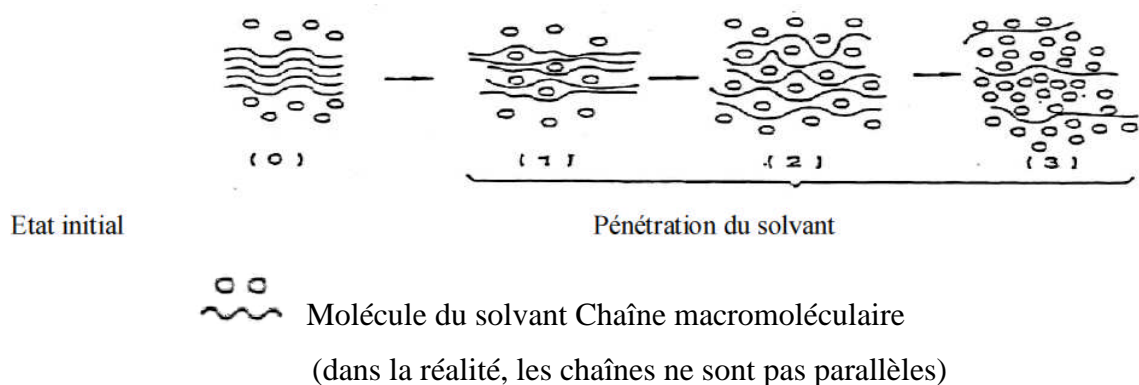


Schéma I.1: Schéma de la pénétration d'un solvant dans un polymère [21].

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 (Schéma I.2).



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.

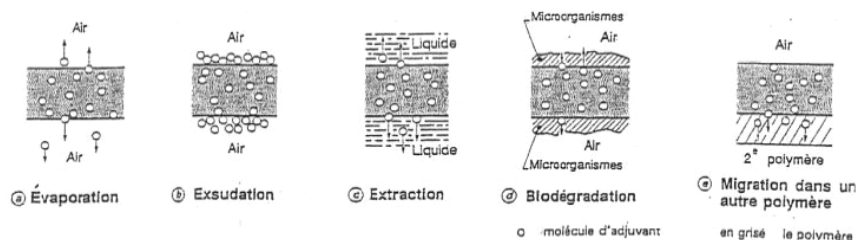


Schéma I.3 présente les types de migration possibles au sein des matériaux [22].

I.2.3. Vieillissement 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 réagis 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 hétéros 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.4.

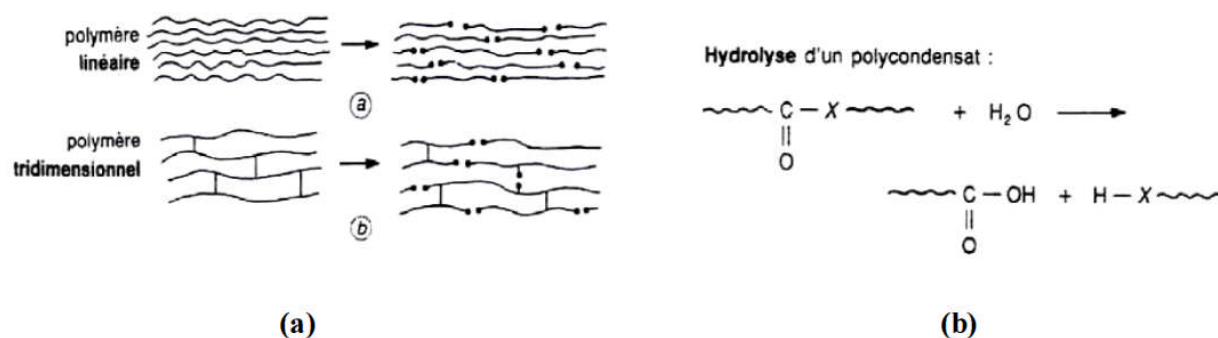


Schéma I.4 : Vieillissement hydrolytique [22]

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. Vieillessement 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'insaturation. 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'insaturation conduit au jaunissement du polymère [25, 26, 27].

I.2.4.1. Vieillessement 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 [28]. La photo oxydation ne touche que la couche superficielle du polymère. La réaction est contrôlée par la diffusion de l'oxygène Norman et al [29], le polymère favorise la dégradation par thermo oxydation à cause de la présence des groupements α et β insaturés ce qui produit des radicaux initiaux.

I.2.5. Vieillessement radiochimique

Par définition, les radiations ionisantes sont [30]. 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. 4). Par contre, d'après les travaux de Brown et al l'hydrophobicité d'un groupement favorise la dégradation radiochimique.

Rendement chimique	Polystyrène	Polyéthylène
G(H ₂)	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 [31].

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 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 [26]. 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 à 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	Thermo oxydation,(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 [33] et [34]

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

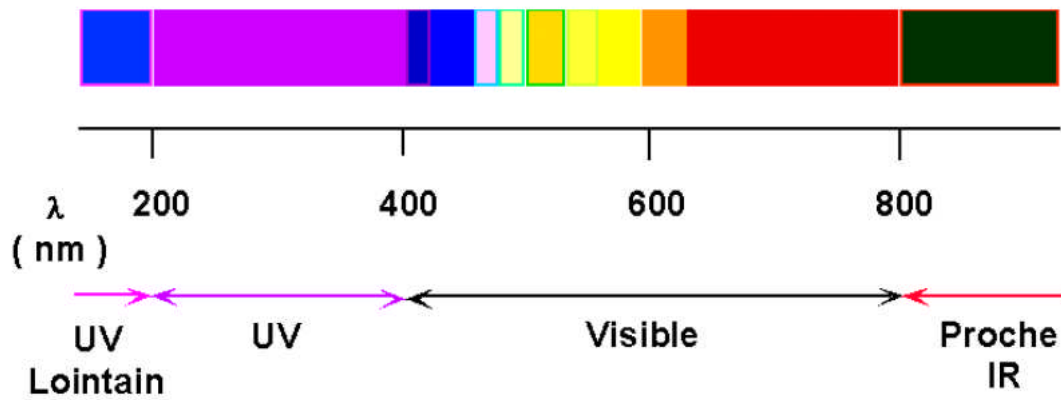


Figure I.9 : Le spectre d'émission solaire.

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-400-315nm	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 [32]

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 S₀ (tous les électrons ont des spins appariés). Ainsi, des états singulets excités (S₁) sont générés. Des états triplets T₁ sont alors formés à partir de S₀ par absorption de lumière ou à partir de S₁ par conversion intersystème (CIS). S₁ et T₁ 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 S₀. 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.8) donne l'énergie de dissociation nécessaire et le seuil de longueur d'onde en dessous duquel la liaison correspondante casse [32].

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	335.0
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	298.7

Tableau. I.8 Seuil de longueur d'onde UV pour rupture de diverses liaisons [32]

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 [33]. 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 [32].

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 [32].

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 [34]. 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 [35].

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 [36] et aussi de sa brillance [37]. 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 [38].

➤ 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. [39]
2. Les polluants atmosphériques gazeux tels que NO₂, SO₂ [40]
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. [41]. 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. [42]

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 [43].

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 micros mécanismes 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 [44]. 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], [45] (Figure I.10b).

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], [46] (Figure I.10 c). Cette déformation a pour conséquence une diminution de la densité de phase amorphe et une création de microcavités [47], [48]. Ces deux mécanismes provoquent uniquement la déformation de la phase amorphe.

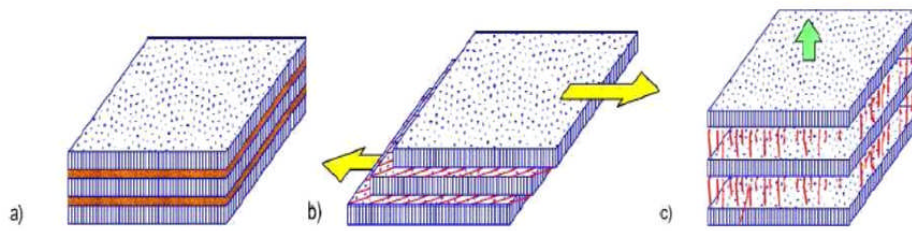


Figure I.10 : Mécanismes de déformation de la phase amorphe dans les polymères semi-cristallins a) Etat non déformé, b) Glissement interlamellaire et c) Séparation interlamellaire [16].

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 11). 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 [49]. Les cissions critiques résolues des systèmes de glissement dans les cristaux de polymères dépendent des liaisons de van der Waals entre les chaînes macromoléculaires [50].

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 [51], [52]. Les mécanismes de déformation de la phase amorphe et de la phase cristalline interagissent pendant la destruction de la morphologie semi-cristalline [53].

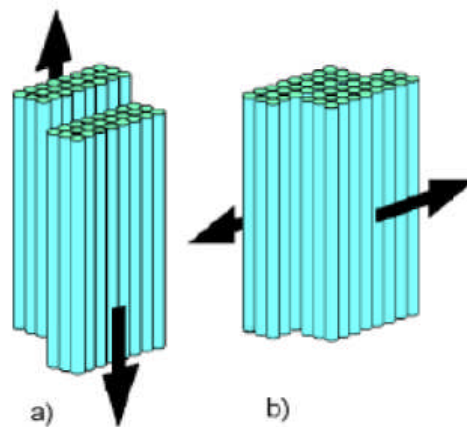


Figure I.11 : Processus de glissements a) parallèle et b) perpendiculaire aux chaînes des lamellas cristallines [54], [55].

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'humidité.

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, Eau et Vent de Sable) sur la structure et le comportement du polyéthylène basse densité et de remonter par la suite au comportement à long terme de ce type de polymère.

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 Mécanique*, Tome1 et Tome2. CETIM (1976).
- [6] Boureghda Hichem «Etude de l'influence de la mise en forme sur la cristallisation, les propriétés physiques des polymères » Thèse, 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_Polymère.Pdf.
- [16,17] 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. - Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux, *Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et Composites*, AM 3 151, 14 pp.
- [23] VERDU J. - Différents types de vieillissement chimique des plastiques, *Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et Composites*, AM 3 152, 14 pp.
- [24] 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.
- [25] Boutandja Mabrouka « Synthèse et Caractérisation d'un Absorbant U.V: Le 2-Hydroxy-4-Vinyl Benzophénone ». Mémoire, Université Hadj Lakhdar. Annaba.2006.P72.
- [26] Lionel Vignoud « Evolution des propriétés macroscopiques de deux résines époxydes lors du vieillissement sous irradiation ». Thèse, INSA, Lyon.2001.P12.
- [27] Xavier Colin – Jacques Verdu « Vieillissement Thermo Oxydant des Composants à Matrice Organique ». *Prédiction des durées de vie RCMA*.2002.
- [28] Thomas Devanne « Vieillissement radiochimique d'un réseau époxyde ». Thèse ENSAM, Paris.2003.P34».
- [29] 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.
- [30.31] thèse Djelouah radhia « Comportement mécanique résiduel de polymères après vieillissement chimique en présence de l'acide sulfurique.2009».
- [32] GROSSMANN P.R. *Connaissez votre ennemi : le temps et comment le Reproduire en laboratoire. Galvano-organo-traitements de surface*, 607, (1990) 569.
- [33] ZWEIFEL H. *Stabilization of polymeric materials*. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg, (1997). 169.

- [34] SCOTT K.P. Accelerated weathering test, correlation study. Atlas Sun spots, 26, (1996), 1.
- [35,36] JAQUES L.F.E. Accelerated and outdoor/natural exposure testing of coatings Progress in Polymer science, 25, (2000) 1337.
- [37] 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).
- [38] 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).
- [39] Journal of agricultural Engineering and Research 75 [Von Elsner.2000a] 1-16 et [Von Elsner.2000b] 111-126.
- [40] 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].
- [41] Al-Madfa H., Mohamed Z. and kassem M.E. Polymer Degradation and Stability, 62(1998) 105-109. Weather ageing characterization of the mechanical proprieties of the low density polyethylene.
- [42] 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
- [43] ARGON, A. S., COHEN, R. E. Toughenability of polymers. Polymer; 2003, Vol.44, 6013-6032.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] PETERMANN, J., SCHULTZ J. M. Lamellar separation during the deformation of high-density polyethylene. Journal of Materials Science, 1978, Vol. 13, 50-54.
- [47] 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

- [48] 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.
- [49] PETERLIN, A. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene. *Journal of Materials Science*, 1971, Vol. 6, 490-508
- [50] LIN, L., ARGON, A. S. Structure and plastic deformation of polyethylene. *Journal of Materials Science*, 1994, Vol. 29, 294-323178.
- [51] FOND, C., G'SELL, C. Localisation des déformations et mécanismes d'endommagements dans les polymères multiphases. *Mécanique et Industries*, 2002, Vol. 3, N°5. 431-438.
- [52] 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.
- [53] 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
- [54] 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
- [55] G'SELL, C., DAHOUN, A. Evolution of microstructure in semi-crystalline polymers under large plastic deformation. *Materials Science and Engineering*, 1994, A175, 183-199.

CHAPITRE II.

MATERIELS ET METHODES POUR L'ETUDE DU VIEILLISSEMENT

SOMMAIRE

SOMMAIRE

II. Introduction	46
II.1. Le matériau étudié	46
II.1.1 Film de polyéthylène.....	46
II.1.2. Polyéthylène vierge.....	46
II.1.3. Polyéthylène vieillie.....	46
II-2-Principe des techniques expérimentales	47
II.2-1-A l'échelle macromoléculaire : DSC.....	47
II.2.1.1. Principe de la technique	47
II-2.1.2. Application de la DSC : (Scanning Différentiel Calorimétrie DSC).....	51
II.2.2. Analyses Thermo gravimétriques (ATG).....	52
II.2.2.1.Principe :	52
II.2.2.2. Appareillage	52
II.2.3. Analyses de Dureté Vickers	53
II.2.3. 1. Principe de la dureté Vickers	53
II.2.4. L'essai de traction	55
II.2.4.1. Préparation des éprouvettes	55
II.2.4.2. Mise en place de l'essai de traction	56
II.3. Conclusion.....	57
Références Bibliographiques	59

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure II.1 Dispositif D'un Appareil DSC	48
Figure II.2 La température de fusion	48
Figure II.3 Détermination de la température de transition vitreuse (Tg).....	49
Figure II.3 Détermination de la température de cristallisation (Tc).....	50
Figure II.3 Détermination de la température de Fusion (Tf).	51
Figure II.4: L'analyseur calorimétrique différentiel DSC 131 de SETARAM et la station de travail.	51
Figure II.5: La forme de L'empreinte.....	53
Figure II.6: Dureté Vickers testeur [4]	54
Figure II.7 : Géométrie de l'emporte-pièce et dimensions de l'éprouvette.....	55
Figure II.8: Machine de test INSTRON 4240 avec le montage en traction.	56
Figure II.9 : Forme de l'éprouvette obtenue avec l'emporte-pièce [9].....	56

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. Le matériau étudié

II.1.1 Film de polyéthylène

Ce film, est composé de trois couches de polyéthylène (PE. Les différents additifs du film sont des antis 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 180µm. Ce film est étudié, lorsque celui-ci est vierge, après avoir subit des vieillissements artificiel 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 UVA. La pose a été effectuée le 15 Mai 2010. 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

➤ Principe de l'appareil

La calorimétrie à balayage différentiel est une technique utilisée pour étudier ce qui arrive aux polymères lorsqu'ils sont chauffés. Cette technique sert à étudier les **transitions thermiques** d'un polymère. Les transitions thermiques sont les changements qui interviennent dans un polymère quand vous le chauffez. La fonte d'un polymère **cristallin** ou la **transition vitreuse** en sont des exemples.

Ainsi comment peut-on étudier ce qui arrive à un polymère lorsqu'on le chauffe? La première étape consiste à le chauffer, évidemment. C'est ce que l'on fait dans la Calorimétrie à Balayage Différentiel, DSC pour les intimes.

Le polymère est chauffé dans un dispositif qui ressemble à cela:

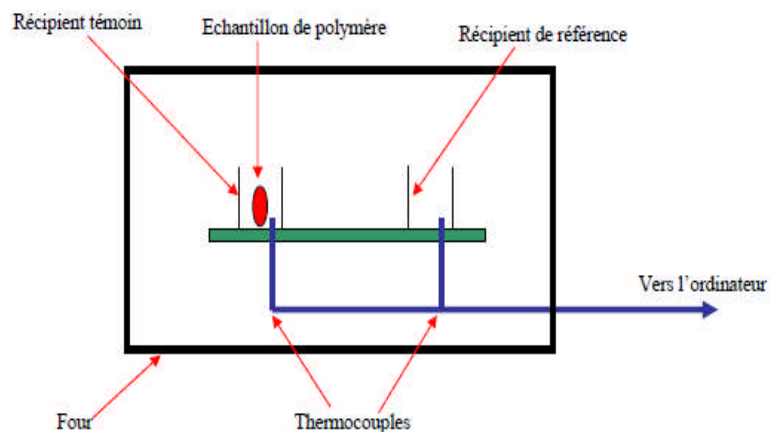


Figure II.1 Dispositif d'un Appareil DSC

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 à 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) [1,2].

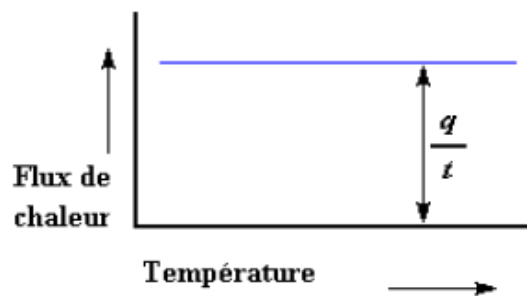


Figure II.2 La température de fusion

Le flux de chaleur à une température donnée est plein de renseignements. Il va être donné en unités de chaleur q par unité de temps t . La vitesse de chauffage est l'augmentation T de la température par unité de temps t .

$$\frac{\text{Chaleur}}{\text{Temps}} = \frac{q}{t} = \text{Flux de chaleur}$$

$$\frac{\text{Augmentation de la température}}{\text{Temps}} = \frac{\Delta T}{t} = \text{Vitesse de chauffage}$$

Divisons maintenant le flux de chaleur q/t par la cadence de chauffage T/t . Nous obtenons la chaleur supplémentaire fournie, divisée par l'augmentation de la température.

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = Cp = \text{Capacité de chaleur}$$

Rappelez-vous de la [transition vitreuse](#) : quand vous donnez une certaine quantité de chaleur à un élément, sa température montera d'une certaine quantité, et cette quantité de chaleur qu'utilise

l'élément pour obtenir une telle augmentation de température s'appelle la *capacité de chaleur*, ou le C_p .

Nous obtenons la capacité de chaleur en divisant la chaleur fournie par l'augmentation résultante de température. Et c'est tout simplement ce que nous avons fait dans l'équation présentée plus haut. Nous avons trouvé la capacité de chaleur à partir de la courbe de DSC.

➤ **La température de transition vitreuse**

Bien sûr, la DSC peut-nous en apprendre beaucoup plus sur un polymère que sa capacité de chaleur. Regardons ce qui se produit lorsque nous chauffons le polymère un petit peu plus.... Après une certaine température, notre tracé se décalera soudainement vers le bas, comme ceci:

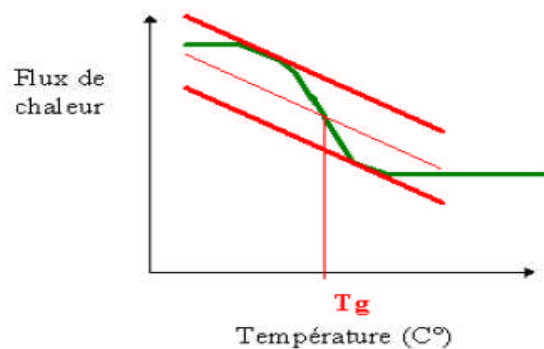


Figure II.3 Détermination de la température de transition vitreuse (T_g).

Cela signifie que le flux de chaleur augmente, et que la capacité de chaleur de notre polymère augmente. Ceci se produit parce que le polymère vient juste de passer par la phase de transition vitreuse. Et comme vous le savez, les polymères ont une capacité de chaleur plus élevée au-dessus de la température de transition vitreuse. Grâce à ce changement de capacité de chaleur ayant lieu à la transition vitreuse, nous pouvons utiliser la DSC pour mesurer la température de transition vitreuse d'un polymère.

Vous aurez remarqué que le changement ne se produit pas instantanément, mais a lieu sur une plage de températures. Cela rend la détermination exacte de T_g plutôt difficile, mais nous utilisons la méthode bien connue des tangentes pour déterminer T_g.

➤ La Cristallisation

Mais, attendez ! il y a mieux, beaucoup mieux ! Au-dessus de la **transition vitreuse**, les polymères sont très mobiles. Ils s'agitent et se tortillent, ne restent jamais en position très longtemps. Ils sont comme des passagers essayant de s'installer confortablement dans un siège d'avion... Quand les polymères atteignent la bonne température, ils ont gagné assez d'énergie pour entrer dans des arrangements très ordonnés que nous appelons des cristaux.

Quand les polymères se transforment en ces arrangements **cristallins**, ils expulsent de la chaleur, que le thermocouple du récipient témoin peut mesurer.

Cette augmentation du flux de chaleur se voit très bien sur la courbe du flux de chaleur en fonction de la température.

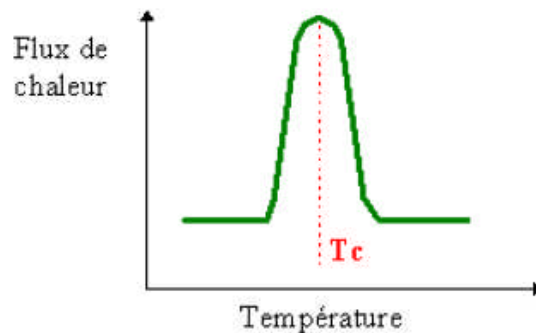


Figure II.3 Détermination de la température de cristallisation (T_c).

➤ La fusion

La chaleur peut permettre à des cristaux de se former dans un polymère, mais trop de chaleur peut conduire à leur démantèlement. Si nous continuons à chauffer notre polymère après son point de cristallisation T_c, nous atteindrons peut être une autre transition thermique appelée fusion.

Quand nous atteignons la température de fusion du polymère T_f, ces cristaux de polymère commencent à s'écrouler, c'est qu'ils fusionnent.

Les chaînes de molécules sortent de leurs arrangements ordonnés, et commencent à bouger librement. Et au cas où vous vous posiez la question, il est possible de le voir sur une courbe DSC.

Vous souvenez vous de cette chaleur que le polymère a dégagée quand il s'est cristallisé? Et bien, quand on atteint la température T_f, il est grand temps de reprendre ce qui a été donné.

Il existe une **chaleur latente** de fusion aussi bien qu'une chaleur latente de cristallisation. Quand les cristaux de polymère fondent, ils ont besoin d'absorber de la chaleur.

Gardez en mémoire que la fusion est une **transformation du premier ordre**. Cela signifie que lorsque l'on atteint la température de fusion, la température du polymère ne s'élèvera pas tant que tous les cristaux n'auront pas fondus.

Cette absorption de chaleur pendant la fusion (baisse de température au niveau du thermocouple du récipient témoin) apparaît sous la forme d'un grand creux sur notre courbe de DSC [3].

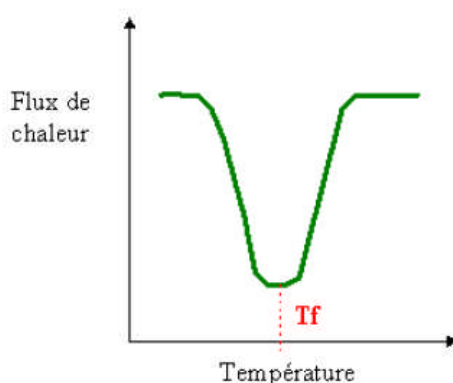


Figure II.3 Détermination de la température de Fusion (Tf).



Figure II.4: 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' a 800°C [1, 2]. La calorimétrie différentielle à balayage sert pour :

- L'identification des 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. 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. 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. 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 [4].

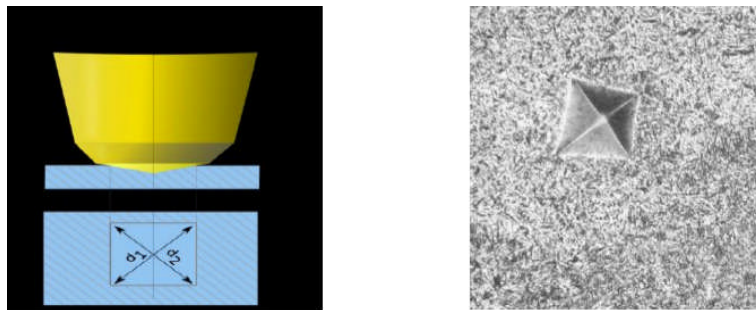


Figure II.5: La forme de l'empreinte

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.

$$A = \frac{d^2}{2 \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} \dots\dots\dots(1)$$

Qui peut être approchée en évaluant la durée sine à donner

$$A \simeq d^2 / 1.8544 \dots\dots\dots(2)$$

Où D est la durée moyenne de la gauche en diagonale par le pénétrateur en millimètres. Ainsi, [5].

$$HV = \frac{F}{A} \simeq 1.8544F / d^2 \dots\dots\dots(3)$$

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 utilisée:

$$HV = \frac{F}{A} \approx 1.8891F/d^2 \dots\dots\dots (4)$$

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 [5].

Norme Européenne pour la dureté Vickers:

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



Figure II.6: Dureté Vickers testeur [4]

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 [7], [8].

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 II.7. 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.

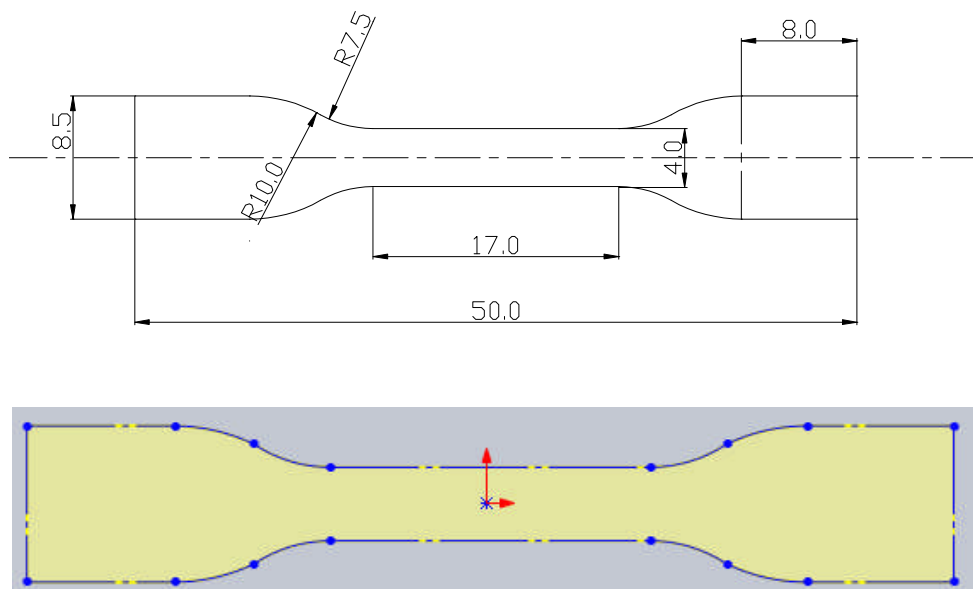


Figure II.7 : Géométrie de l'emporte-pièce et dimensions de l'éprouvette.

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.8). Pour chaque échantillon, nous avons le phénomène de striction qui se produit dans de nombreux polymères [9].

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.9). 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.

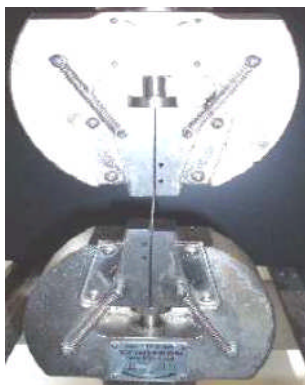


Figure II.8: Machine de test INSTRON 4240 avec le montage en traction



Figure II.9 : Forme de l'éprouvette obtenue avec l'emporte-pièce [9].

II.3. Conclusion

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

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- [1] Zhor Amalou « Contribution à l'étude de la structure semi cristalline des polymères semi rigides ».Thèse, Université Libre de Bruxelles.2006.P19.
- [2] Analyse thermique URL: www.psrc.usm.edu/macrog/dsc.htm.
- [3] <http://materiaux.ecam.fr/savoirplus/dsc/dscla.html#Principe de l'appareil>
- [4] [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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] G'SELL, C., Instabilités de déformation pendant l'étirage des polymères solides, Revue de physique appliquée, 1988, Vol. 23, N°. 6, 1085-1101.
- [8] Wunderlich B. Thermal characterisation of polymeric materials.2nd ed, vol.1.New York: Academic Press; 1997.
- [9] J.V.Gulmine, P.R.Janisek, Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering, polymer Degradation and Stability 79 (2003)385 397.

CHAPITRE III.
RESULTATS ET DISCUSSIONS

SOMMAIRE

SOMMAIRE

III. Introduction.....	66
III.1. Analyses Enthalpiques Différentielles (AED).....	66
III.2. Résultats de dureté Vickers.....	75
III.3. Analyses Thermo gravimétriques (ATG)	79
III.4. Essais de tractions mécaniques	81
III.5. Conclusion	94

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure. III.1 : Courbes de DSC pour PE bd vieillis à 50°C+Eau.....	67
Figure. III.2 : Courbes de DSC pour PE bd vieillis à 40°C+Eau.....	68
Figure .III.3: Courbes de DSC pour PE bd vieillis à 10°+Eau	69
Figure. III.4 : Courbes de DSC pour PE bd vieillis à 25°C	69
Figure. III.5: Courbes de DSC pour PE bd vieillis à 25°C+UV	70
Figure. III.6 : Courbes de DSC pour PE bd vieillis à 25°C+Eau+UV.....	671
Figure. III.7: Courbes de DSC pour PE bd vieillis à 25°C+Eau.....	71
Figure. III.8: Courbes de DSC pour PE bd vieillis à 10°C	72
Figure.III.9:Température de fusion des PEBD étudié en fonction du vieillissement artificiel.....	73
Figure III.10: Enthalpie de fusion des PE bd étudiées en fonction du vieillissement Artificiel.....	74
Figure III.11: Les Variations de Taux de Cristallisation en fonction du temps.....	74
Figure III.12: Variations de la dureté des différents grades de polyéthylène basse densité en fonction du temps.....	75
Figure III. 13 : Variations des coefficients de la dureté en fonction du traitement polyéthylène.....	76
Figure III.14 : Variations des coefficients de la dureté en fonction du traitement polyéthylène.....	77
Figure III.15 : Variations des coefficients de la dureté en fonction du traitement polyéthylène.....	77
Figure III.16: Variations des coefficients de la dureté en fonction du traitement polyéthylène.....	77
Figure III.17: Variations des coefficients de la dureté en fonction du traitement polyéthylène.....	78
Figure III.18 : Thermo gramme ATG de polyéthylène vieillis à 50° C+Eau sous nitrogène.....	79
Figure III.19 : Thermo gramme ATG de polyéthylène vieillis à 40°C+Eau sous l'air	80
Figure III.21 : Evolutions de la déformation du film Agro-film vieillie durant sept mois à 10°C....	83
Figure III. 23 : Evolutions de la déformation du film Agro-film vieillie durant sept mois à 25°C..	85
Figure III. 24: Evolutions de la déformation du film Agro-film vieillie durant sept mois à 25°C+UV	86

Figure III. 25: Evolutions de la déformation du film Agro-film vieillie durant sept mois à 25°C+Eau	87
Figure III. 26: Evolutions de la déformation du film Agro-film vieillie durant sept mois à 25°C+Eau+UV.....	88
Figure III. 27: Evolutions de la déformation du film Agro-film vieillie durant sept mois à 40°C+Eau.....	89
Figure III. 28: Evolutions de la déformation du film Agro-film vieillie durant sept mois à 50°C+Eau	90
Figure. III.30: Les Variations des contraintes pour PEbd en fonction du temps	91
Figure III.31: Evolutions de module de déformation du film Agro-film vieillie.....	92

II. Introduction

Après avoir exposé dans le chapitre précédent, le mode d'élaboration d'un polyéthylène basse 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 40°C à 160°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 10mg 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:

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0} \times 100$$

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 proche les unes des autres. Une légère augmentation du point de fusion a été observée sur les échantillons de polyéthylène vieilli, en contact avec des solutions aqueuses d'eau à des températures différentes. Cette augmentation peut être expliquée d'une part, 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 PEbd. 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.

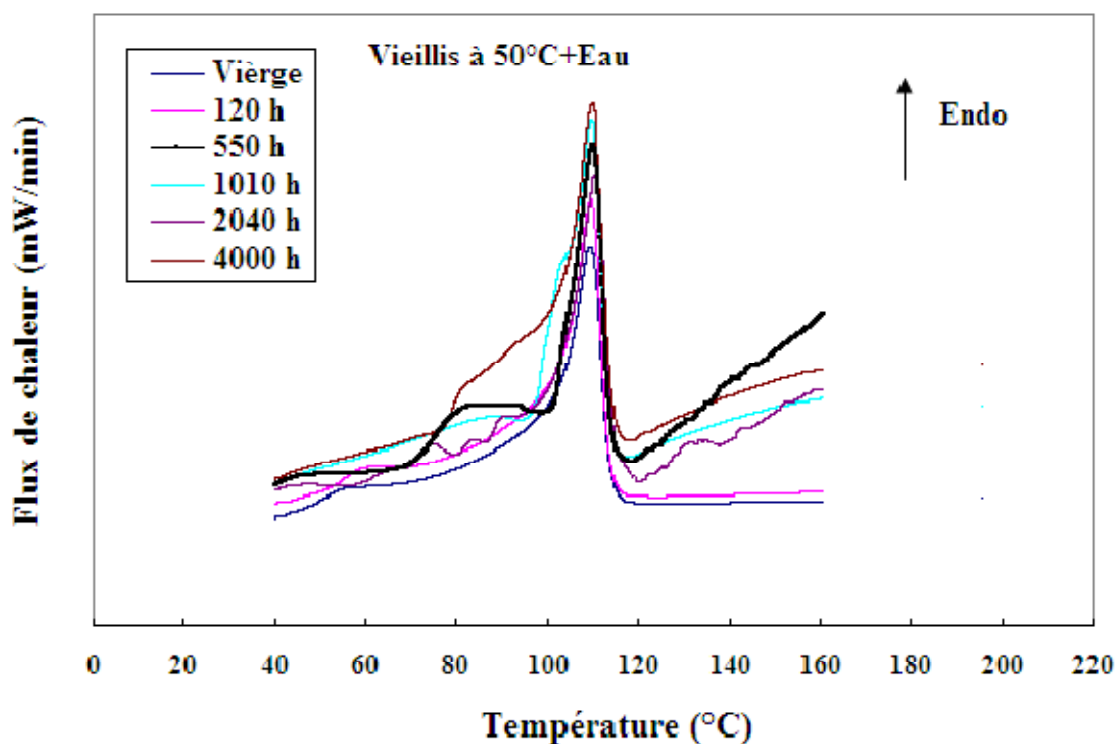


Figure. III.1 : Courbes de DSC pour PE bd vieillis à 50°C+Eau

Les courbes enthalpiques obtenues font apparaître des pics endothermiques caractéristiques de la fusion des fractions cristallisées. Ainsi que des films pour les différents temps de vieillissements (120h, 550h, 1010h, 2040h et 4000h), à température constante (50°C+Eau) présentent des allures différentes, témoignage d'un réarrangement cristallin et d'une modification de la distribution des tailles cristallines. Les courbes enthalpiques du film initial, ainsi que des films pour les différents vieillissements, présentent plusieurs pics avant la température de 90 °C (figure III.1.). Ce phénomène, bien connu pour de nombreux thermoplastiques semi cristallins, s'explique par le fait que lors d'un tel recuit, l'énergie apportée est suffisante pour autoriser des réarrangements au niveau des cristaux à structures métastables [16].

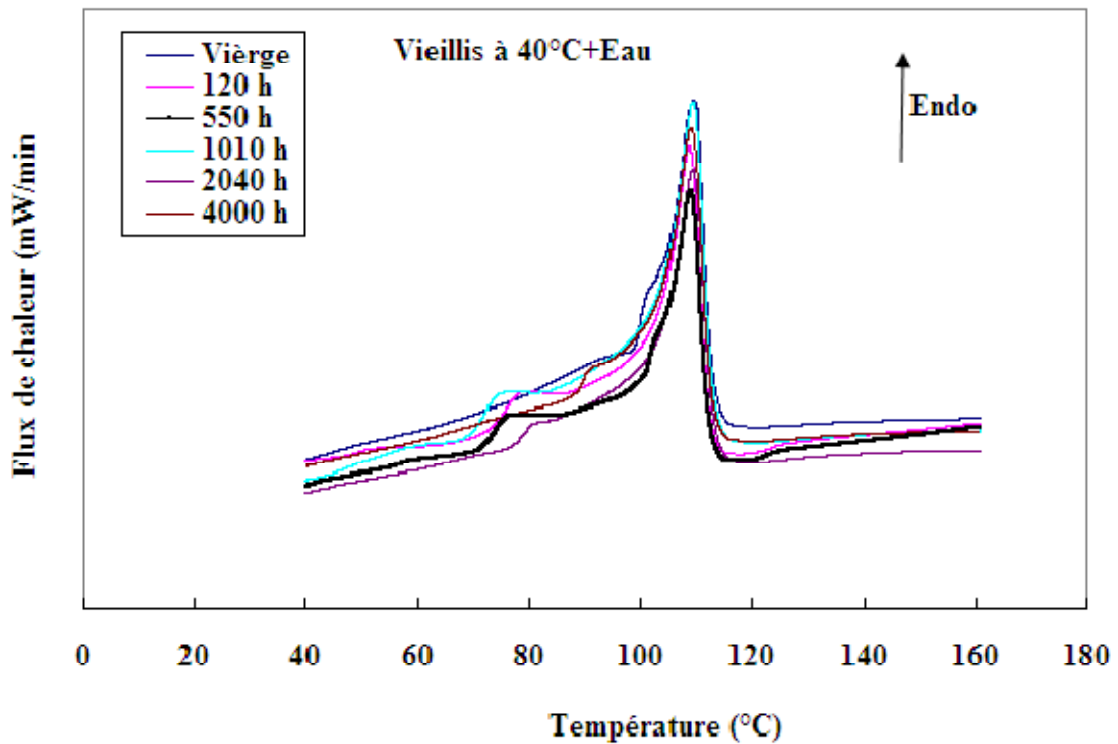


Figure. III.2 : Courbes de DSC pour PE bd vieillis à 40°C+Eau

On remarque plusieurs pics avant la température de 85 °C (figure III.1 et figure III.2). On peut remarquer que les vieillissements ont été effectués pour une température de 40°C+Eau, et que l'analyse des courbes présente un pic dans cette température. Pour ce qui est des enthalpies de fusion entre 100°C et 115 °C, qui sont vérifiés par les pics de cristallisation lors de la descente en température. Ces pics se situent vers 105°C et 115 °C. Ceux-ci montrent l'existence d'un mélange de polyéthylène.

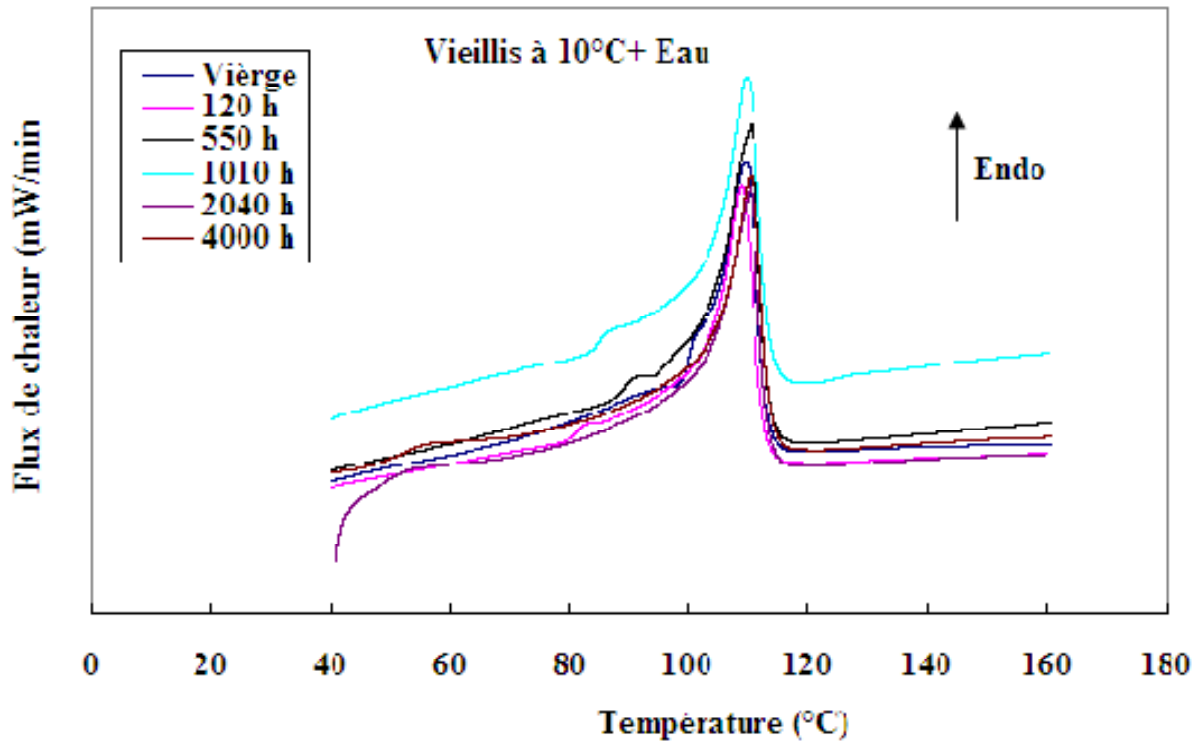


Figure .III. 3: Courbes de DSC pour PE bd vieillis à 10°+Eau

Nous observons sur l'ensemble des courbes deux températures de fusion 107 °C et 112 °C. Elles caractérisent respectivement la fusion du PEbd et la fusion d'un additif. L'enthalpie de fusion de l'ordre de 100 ± 5 j/g. Nous n'observons pas une grande différence au cours du vieillissement.

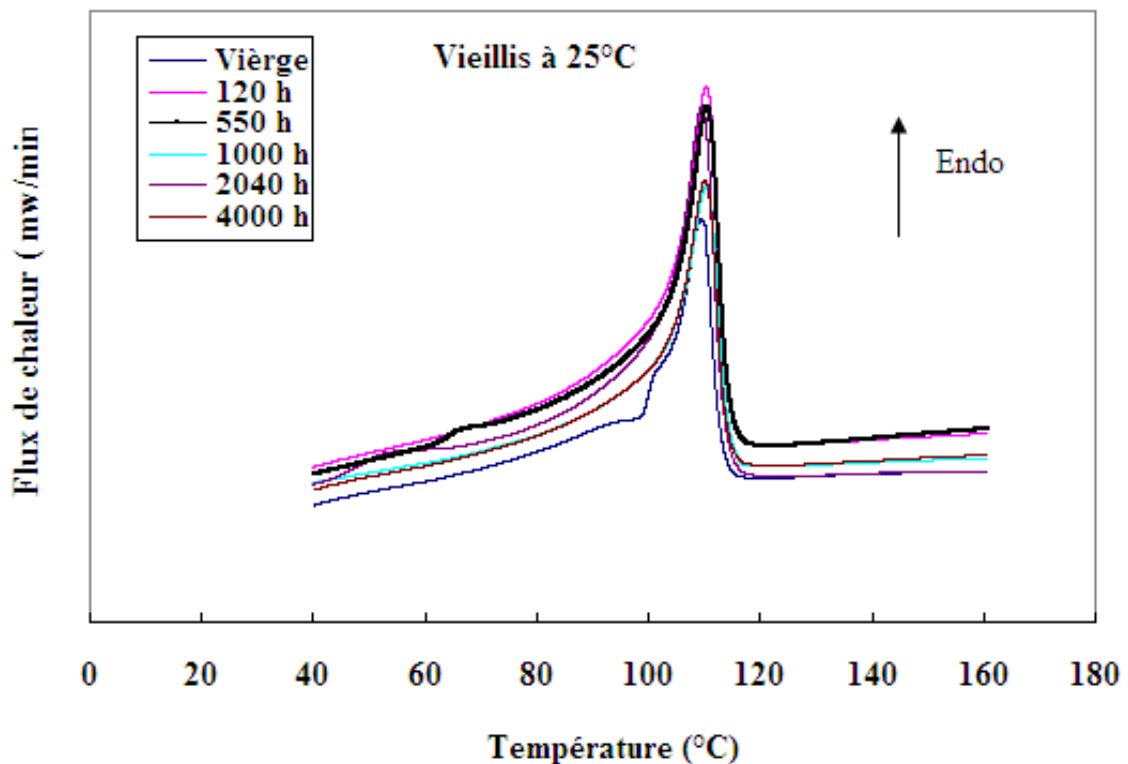


Figure. III.4 : Courbes de DSC pour PE bd vieillis à 25°C

A partir des résultats consignés dans la figure III.4 ; ci-dessus, on conclut à l'acceptation de l'hypothèse nulle pour les six échantillons de température (25°C) considérés ; de ce fait il n'y a pas de différence significative.

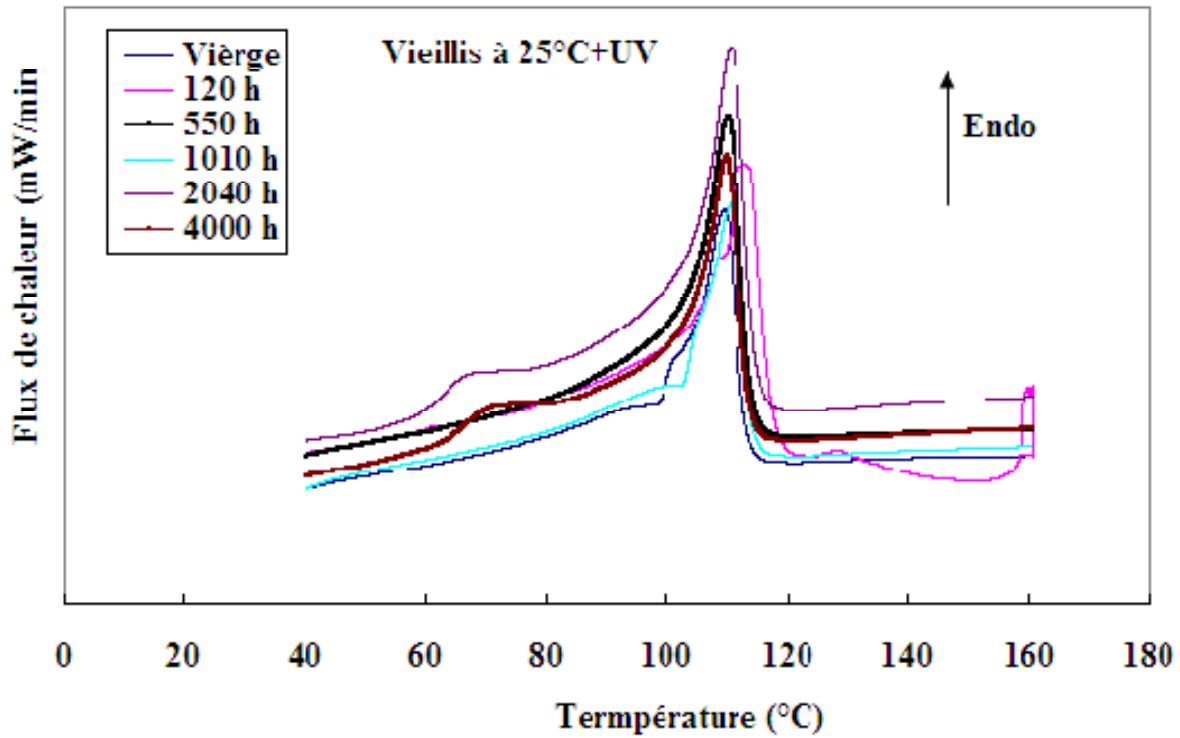


Figure. III.5: Courbes de DSC pour PE bd vieillis à 25°C+UV

Nous observons dans la figure III.5 la variation des pics de fusion dans le film tri-couche. Ces variations jusqu'au le temps de vieillissement 2040heurs. On peut s'expliquer par la migration des additifs vers l'extérieur [21] et l'augmentation du pic de fusion de l'échantillon vieilli 2040heurs est dûe à la dégradation de film par les rayons UV.

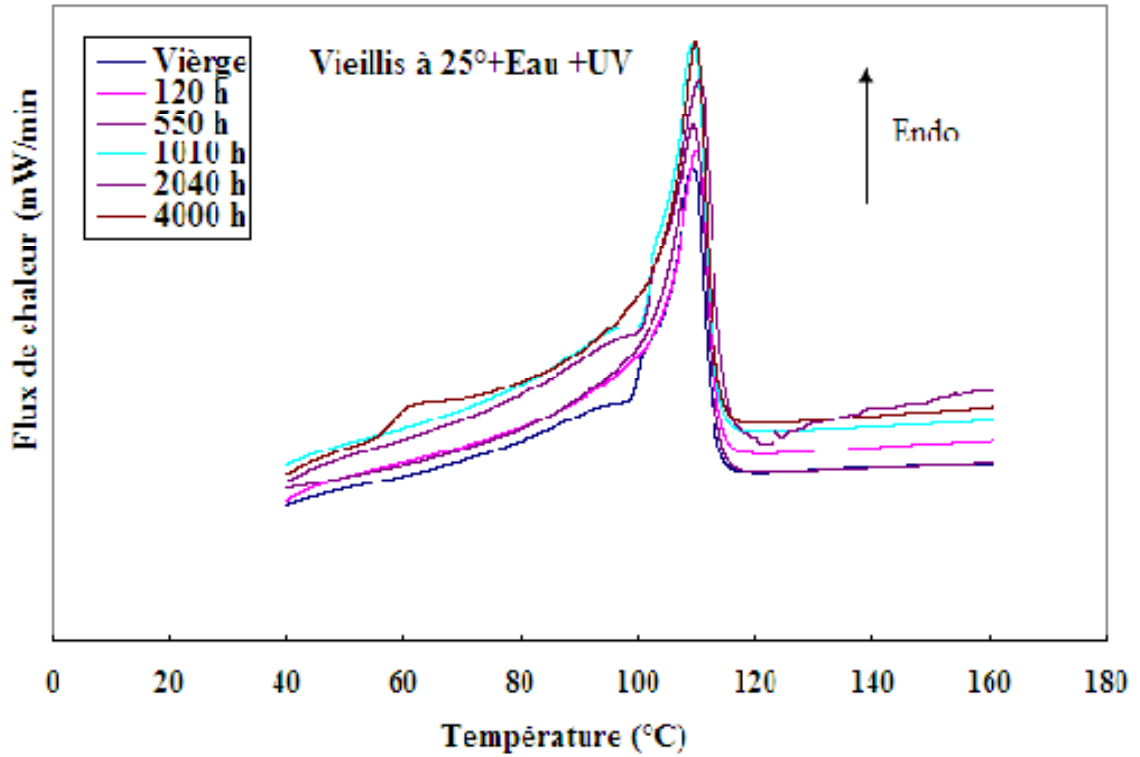


Figure. III.6: Courbes de DSC pour PE bd vieillis à 25°C+Eau+UV

L'analyse des résultats obtenus, a montré que pour le film tri-couche (Agrofilm) les variations à 50 % de ces différents paramètres sont atteints au bout d'environ 4000 heures (~6 mois). Le principal problème à souligner est la très mauvaise stabilité de l'additif anti UV. Après 6 mois leur effet a disparu.

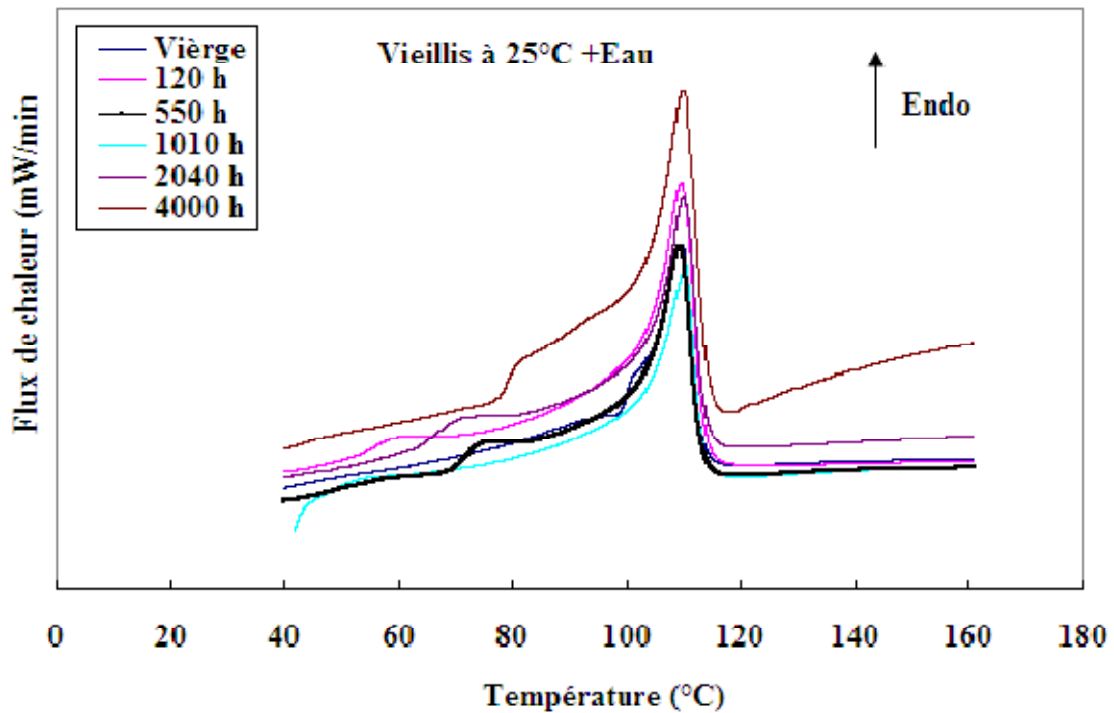


Figure. III.7: Courbes de DSC pour PE bd vieillis à 25°C+Eau

Nous en concluons que le vieillissement ne change pas la cristallinité de film tri-couches. Toutefois nous observons sur la figure III.5 un épaulement (pic à 110 °C), qui est à un vieillissement physique interne (relaxation moléculaire).

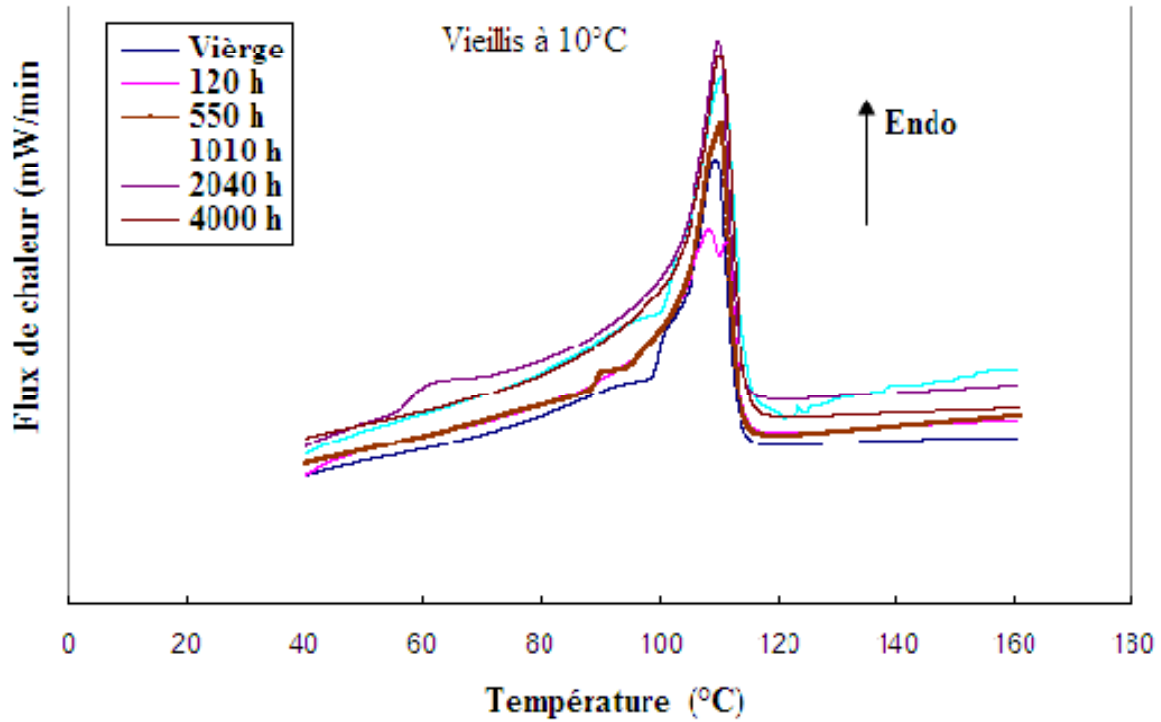


Figure. III.8: Courbes de DSC pour PE bd vieillis à 10°C

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).

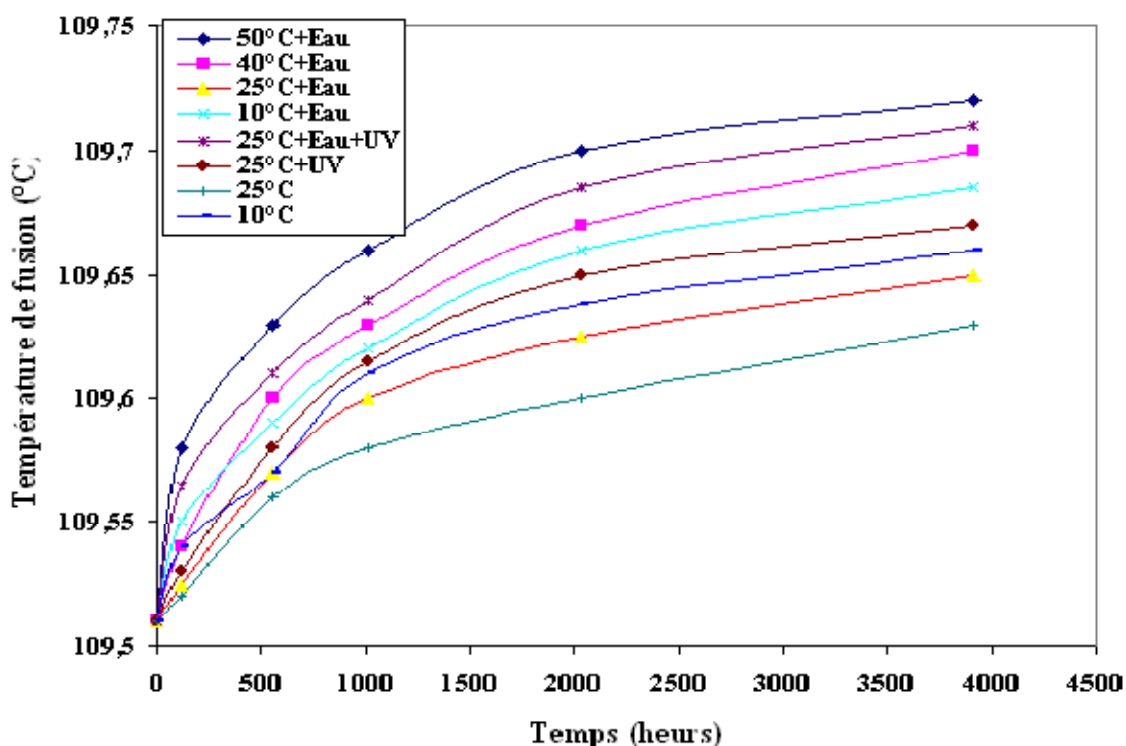


Figure.III.9:Température de fusion des PEBD étudié en fonction du vieillissement artificiel

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 ouvre 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.

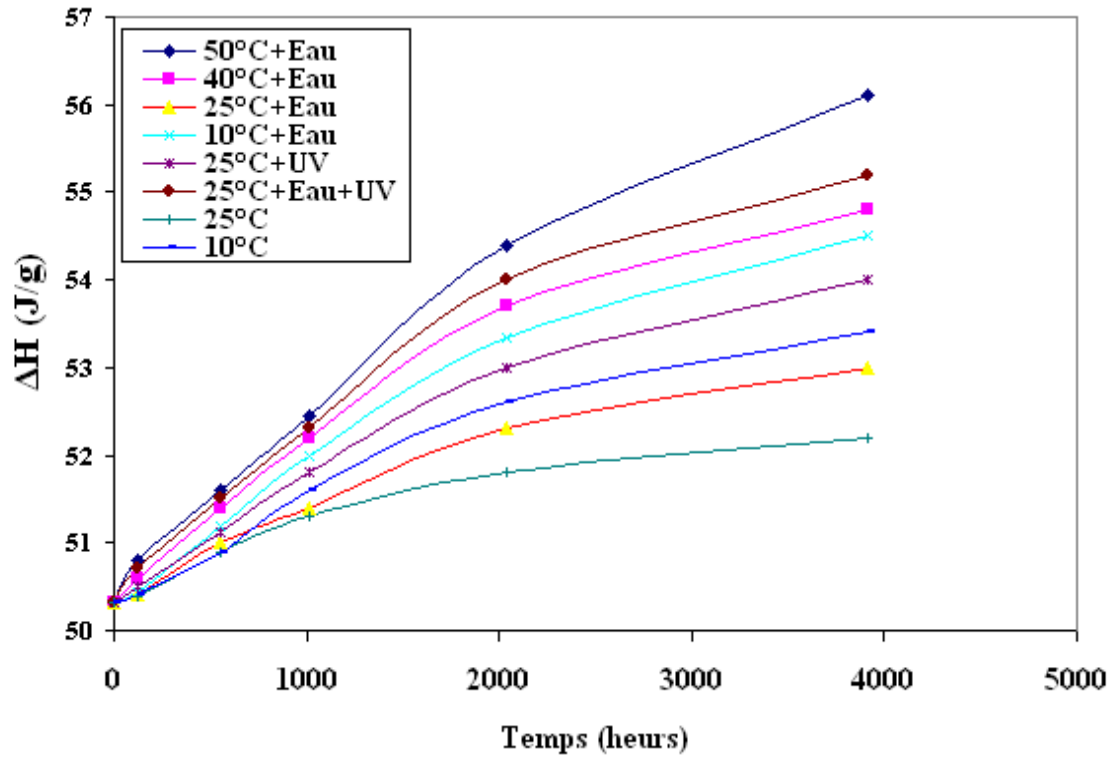


Fig.III.10:Enthalpie de fusion des PE bd étudiées en fonction du vieillissement Artificiel

Le fait de ne pas observer une grande différence de ces enthalpies au cours du vieillissement nous permet de conclure que le vieillissement ne change pas la cristallinité de film tri-couches.

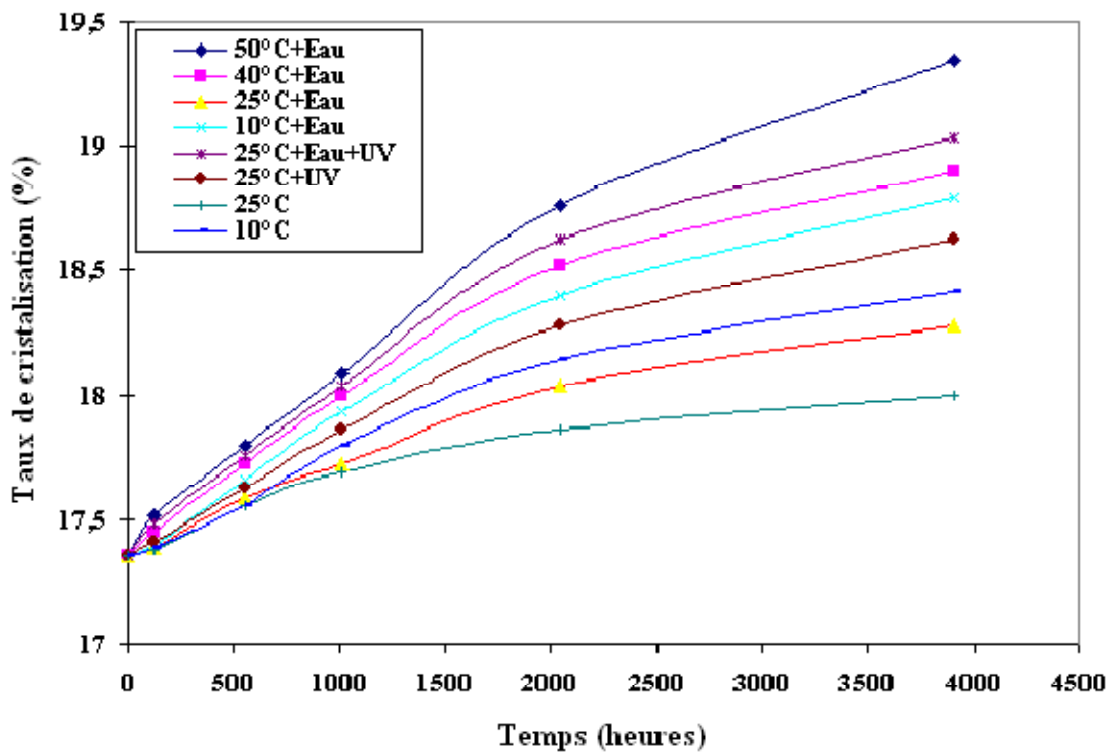


Figure III.11: Les Variations de Taux de Cristallisation en fonction du temps

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.

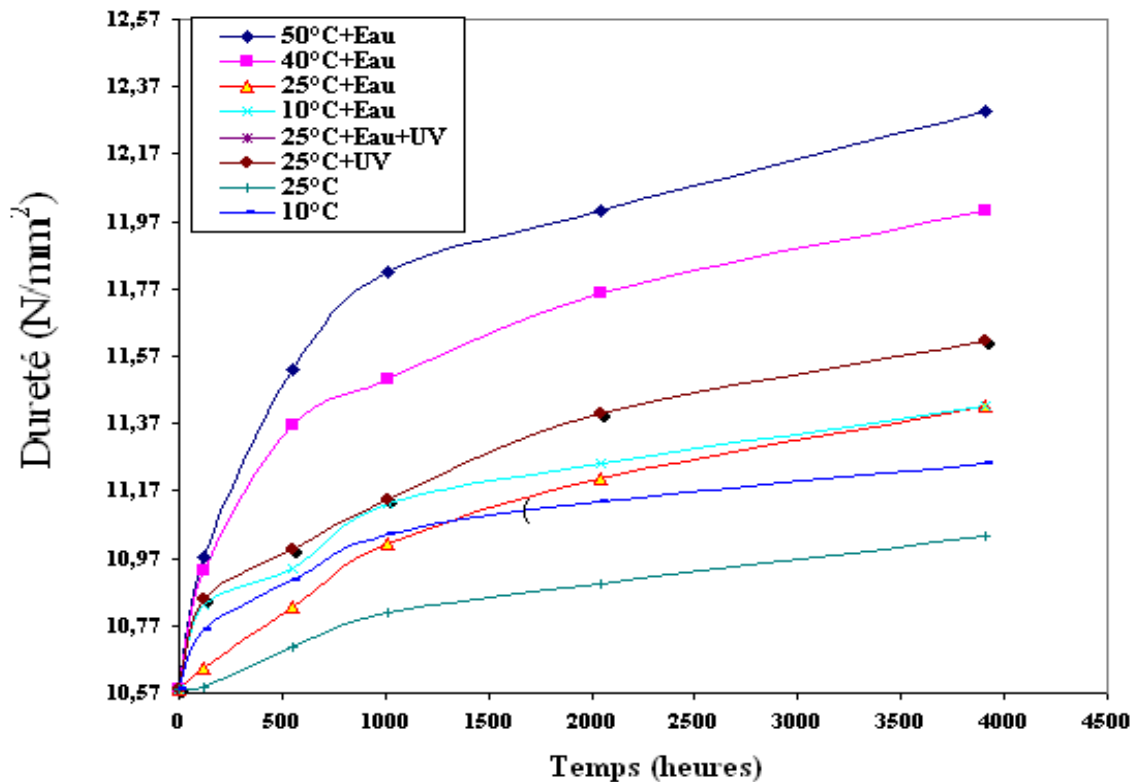


Fig.III.12: Variations de la dureté des différents grades de polyéthylène basse densité en fonction du temps.

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: $T=50^{\circ}\text{C}+\text{Eau} > T=40^{\circ}\text{C}+\text{Eau} > 25^{\circ}\text{C}+\text{Eau} > 25+\text{Eau}+\text{UV} > 10^{\circ}\text{C}+\text{Eau} > 25^{\circ}\text{C}+\text{Eau} > 10^{\circ}\text{C} > 25^{\circ}\text{C}$.

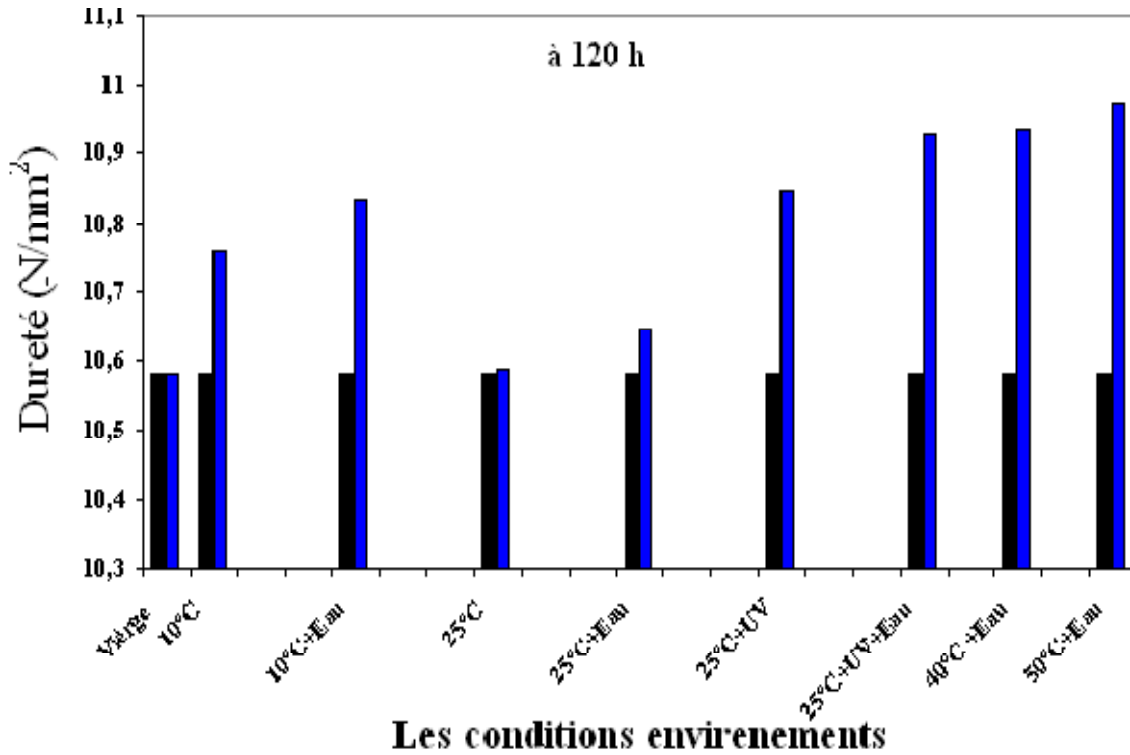


Figure III. 13 : Variations des coefficients de la dureté en fonction du traitement polyéthylène

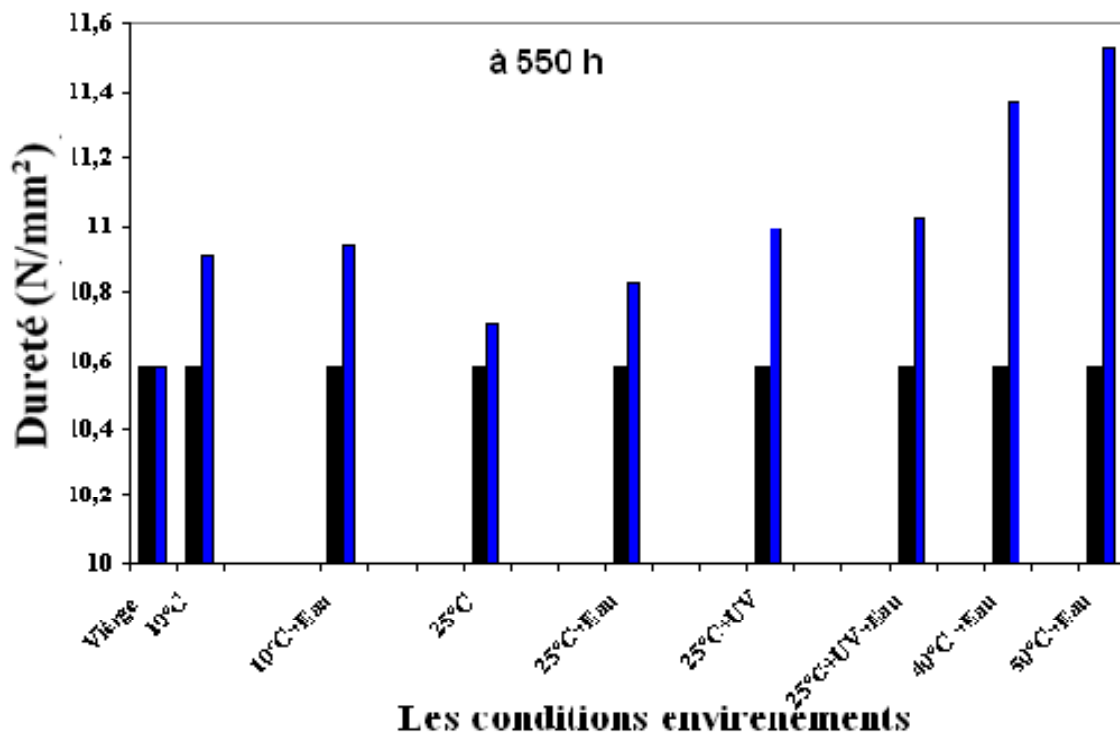


Figure III.14 : Variations des coefficients de la dureté en fonction du traitement polyéthylène

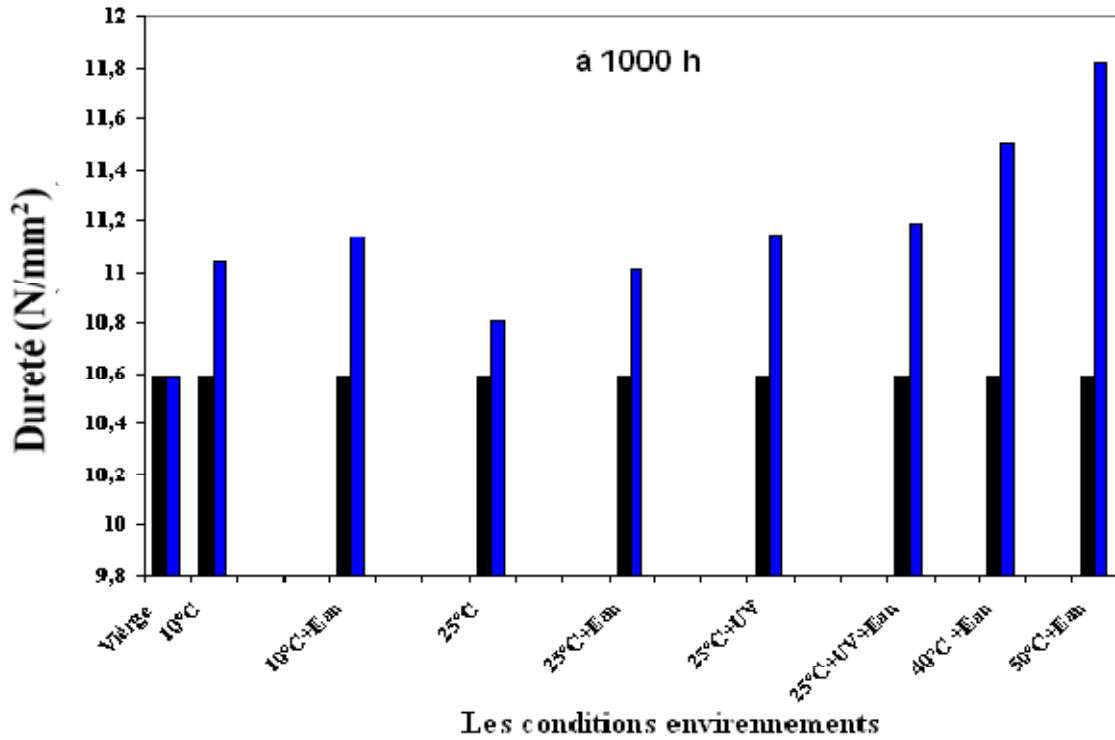


Figure III.15 : Variations des coefficients de la dureté en fonction du traitement polyéthylène

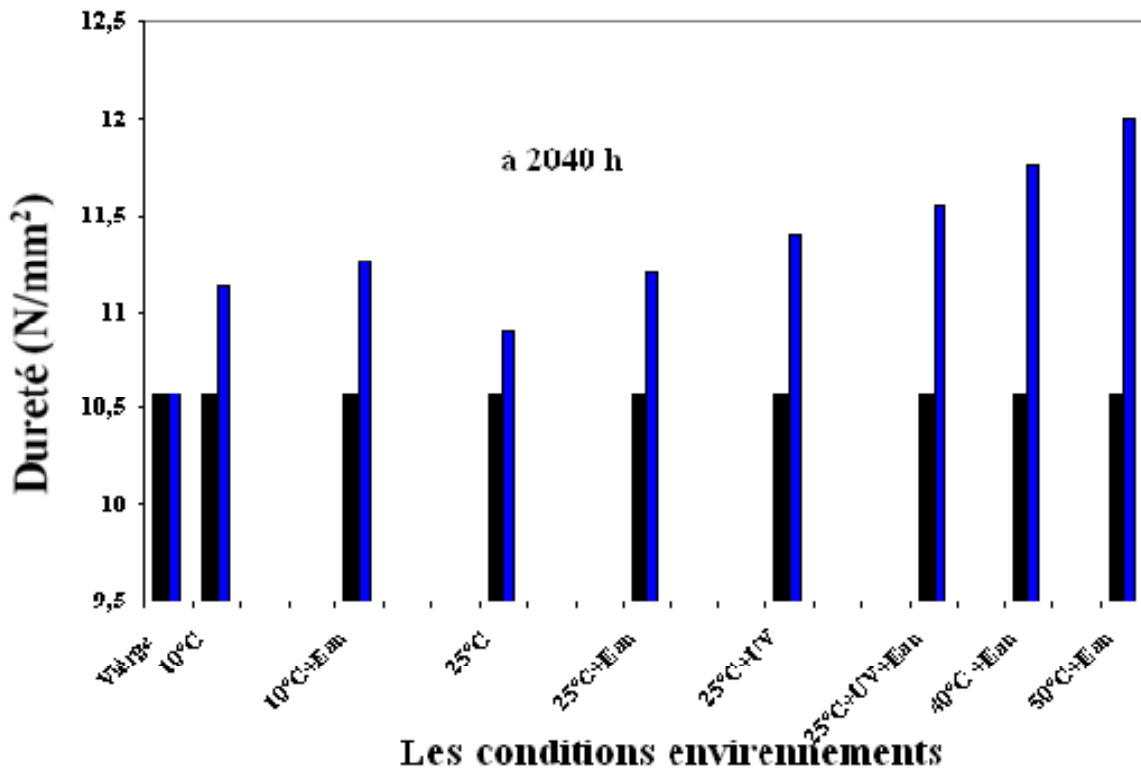


Figure III.16: Variations des coefficients de la dureté en fonction du traitement polyéthylène

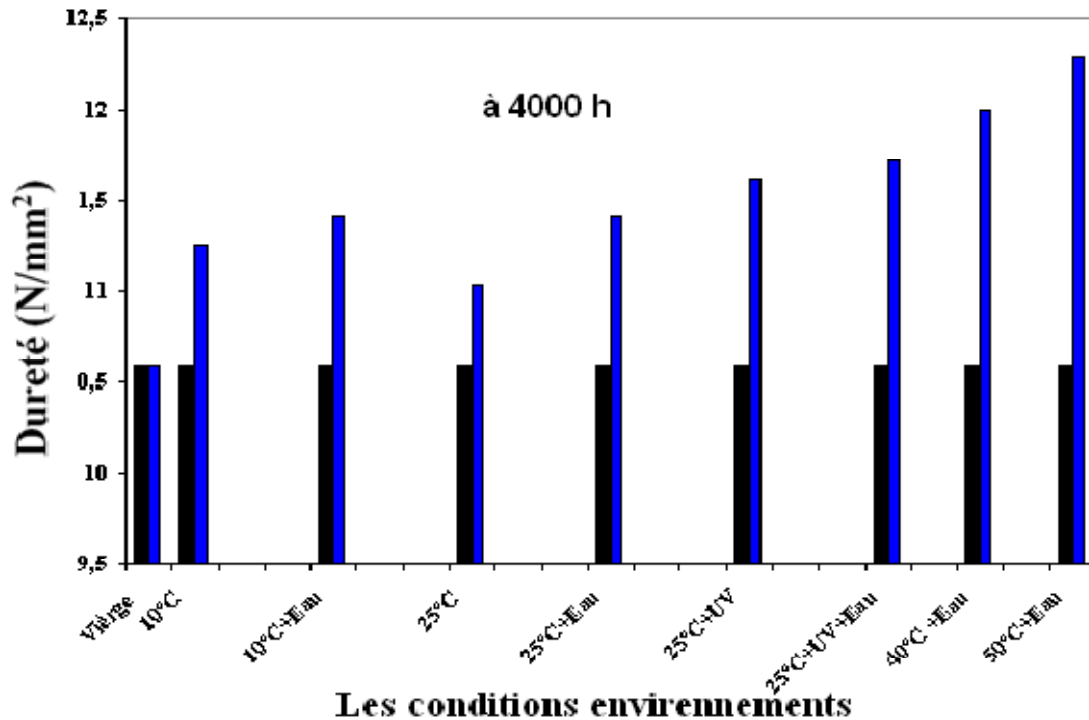


Figure III.17: Variations des coefficients de la dureté en fonction du traitement polyéthylène

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. Le résultat de ces molécules plus courtes est 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 entraîneront 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].

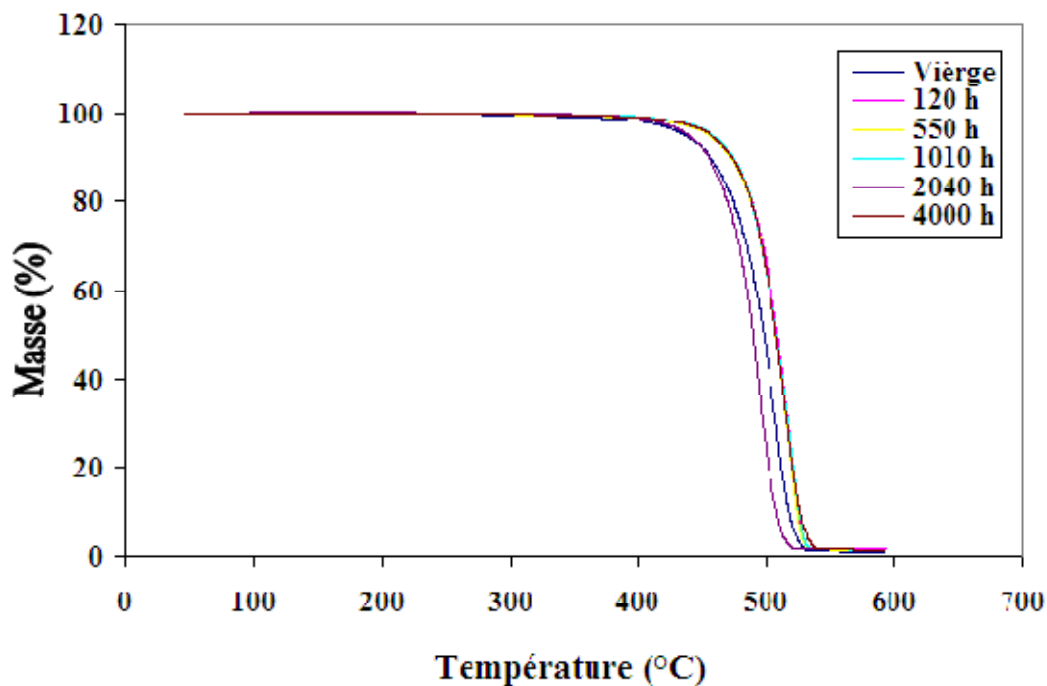


Figure III.18 : Thermo gramme ATG de polyéthylène vieillis à 50°C + Eau sous azote

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 .

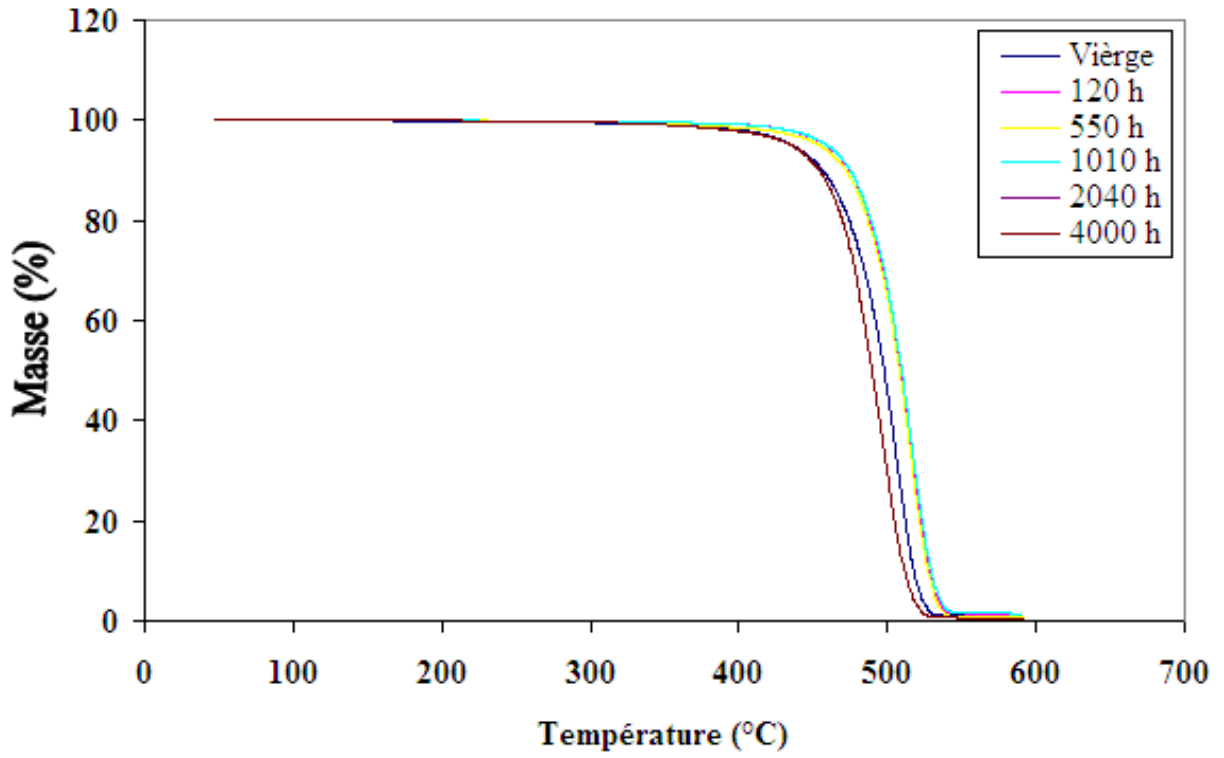


Figure III.19 : Thermo gramme ATG de polyéthylène vieillis à 40°C+Eau sous l'air

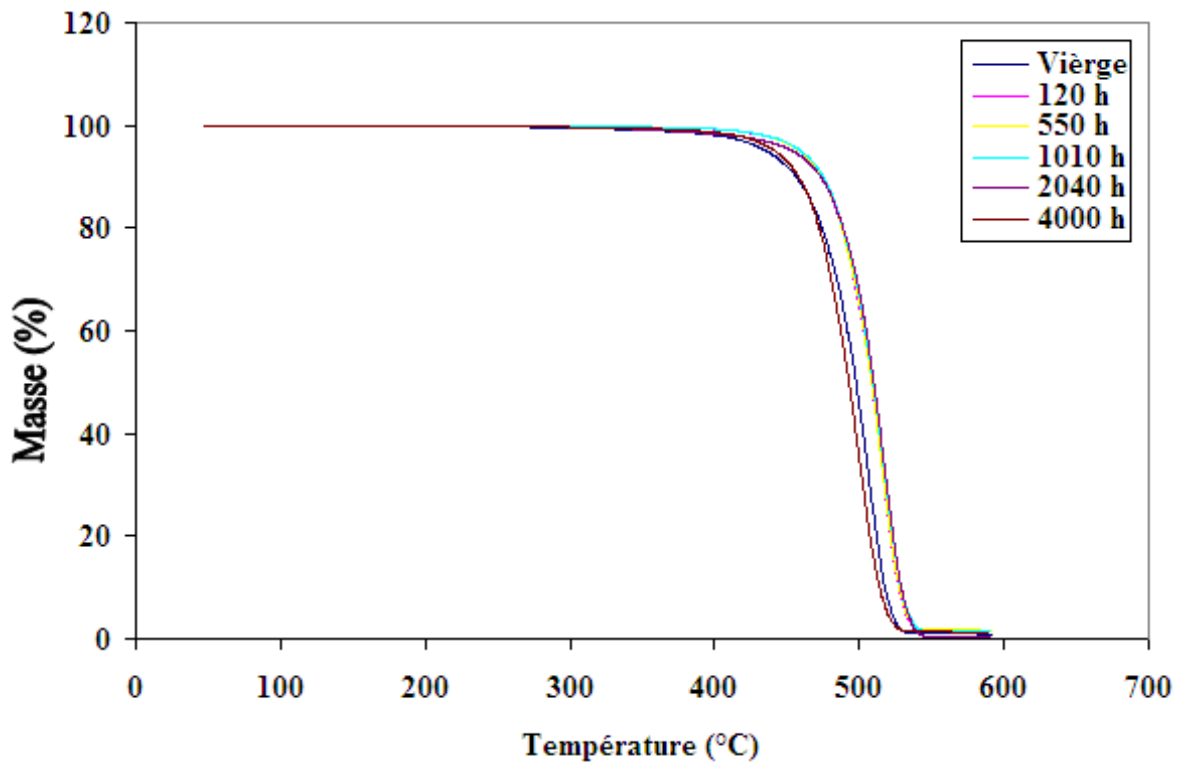


Figure III.20 : Thermogramme ATG de polyéthylène vieillis à Température Ambiante +Eau sous nitrogène

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 Agrofilm 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.

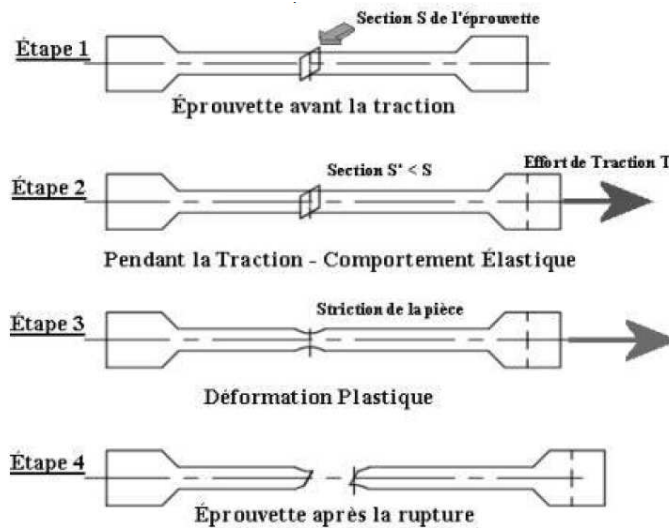
Les matériaux peuvent être classés en deux grandes familles, les matériaux fragiles et les matériaux ductiles. L'exposition d'une courbe de traction permet d'obtenir les valeurs suivantes des caractéristiques mécaniques d'un matériau :

- ✚ 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.

Su la section de l'éprouvette après rupture.

Différentes étapes de l'essai de traction :



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

On définit ainsi :

- ♣ La contrainte : $\sigma = F/S$ en pascal (Pa)
- ♣ La déformation : $\varepsilon = \Delta l / L_0$

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).

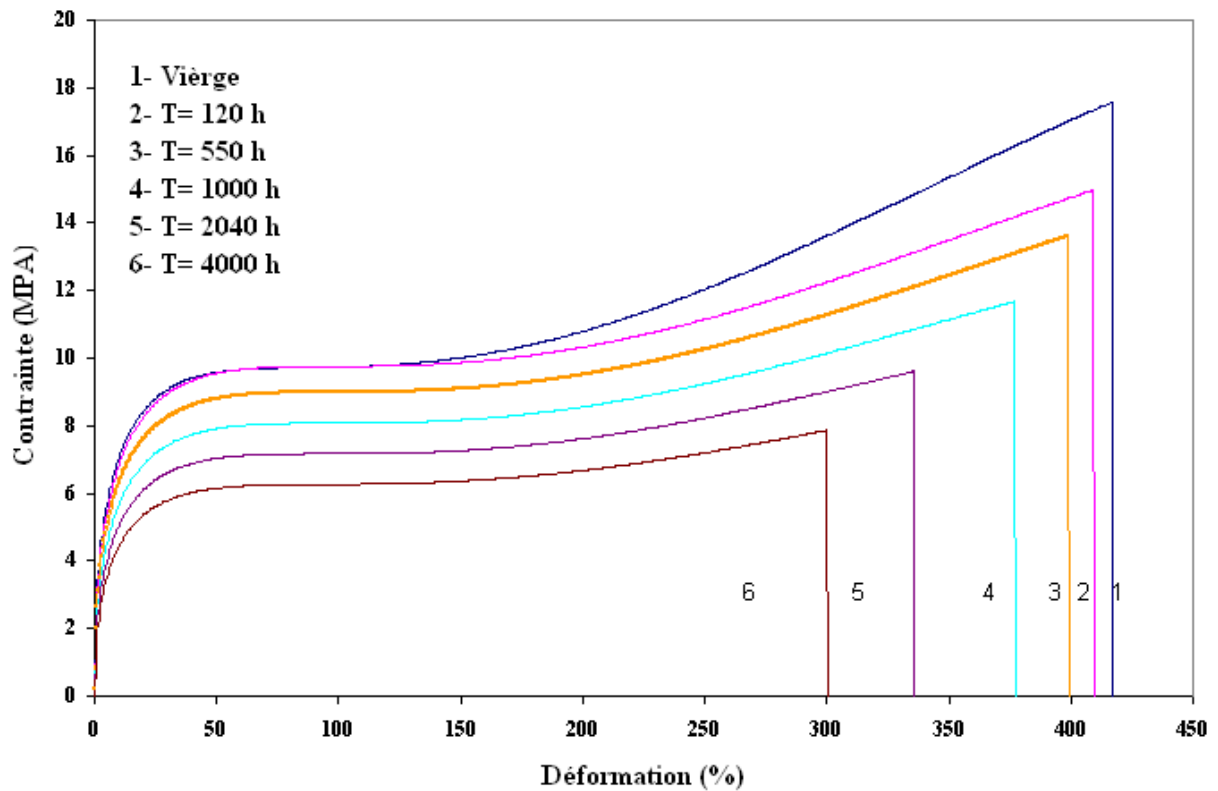


Fig.III. 21 : Evolutions de la déformation du film Agro-film vieillie durant sept mois à 10°C

Ces variations montrent que dans les cinq échantillons vieilli (120h,550h, 1000h, 2040h et 4000h) à 10°C il y a une diminution de la déformation à la rupture et la contrainte à la rupture , mais en voie que les films vieilli à120h (contrainte a la rupture est de 14.96 MPa) et vieilli à 4000h (contrainte a la rupture est de 7.86 MPa) cela permis de dire que le film Agrofilm se dégrade le long de vieillissement, qui traduit chimiquement par coupure des chaîne.

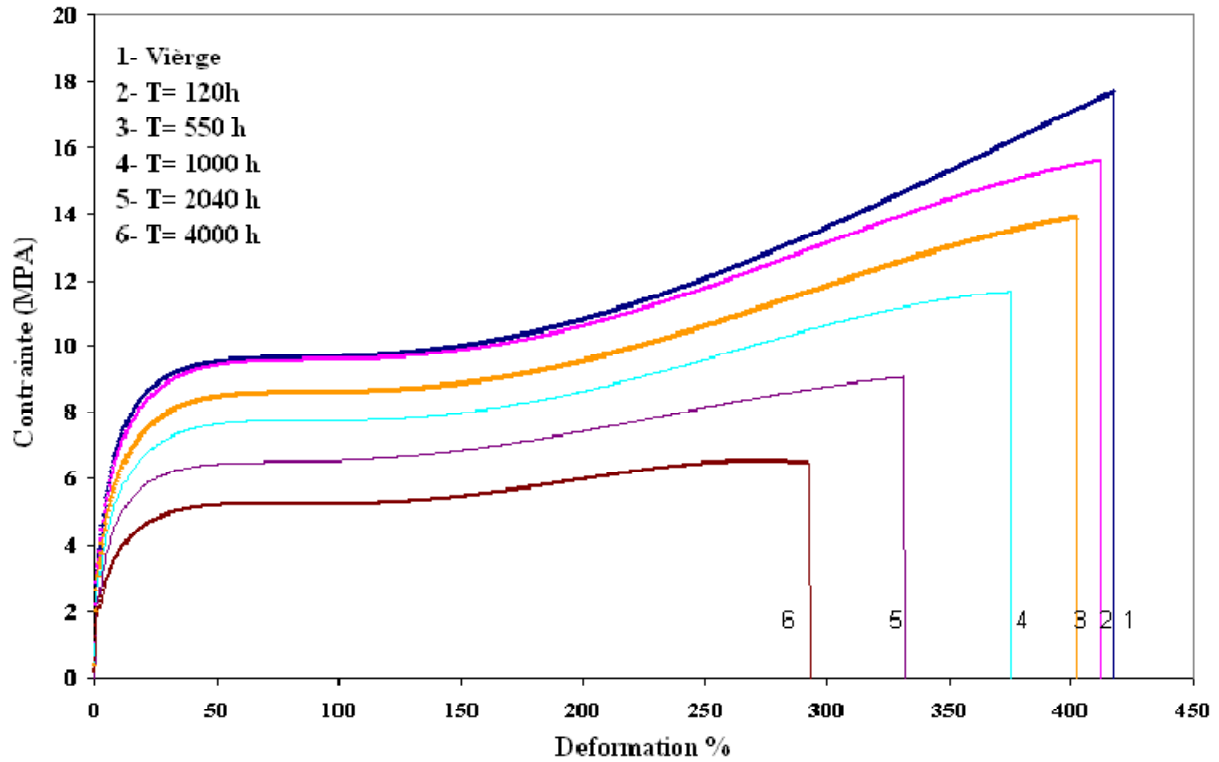


Fig.III. 22 : Evolutions de la déformation du film Agro-film vieillie durant sept mois à 10°C+Eau

Nous observons une variation dans les cinq échantillons vieilli (120h, 550h, 1000h, 2040h et 4000h) à 10°C +Eau il y a une diminution de la déformation à la rupture et la contrainte à la rupture , mais en voie que les films vieilli à 120h (contrainte a la rupture est de 15.89 MPa) et vieilli à 4000h (contrainte a la rupture est de 6.45 MPa) cela permis de dire que le film Agrofilm se dégrade le long de vieillissement, qui traduit chimiquement par coupure des chaîne, qui est due aux l'effet d'eau sur le film PEbd.

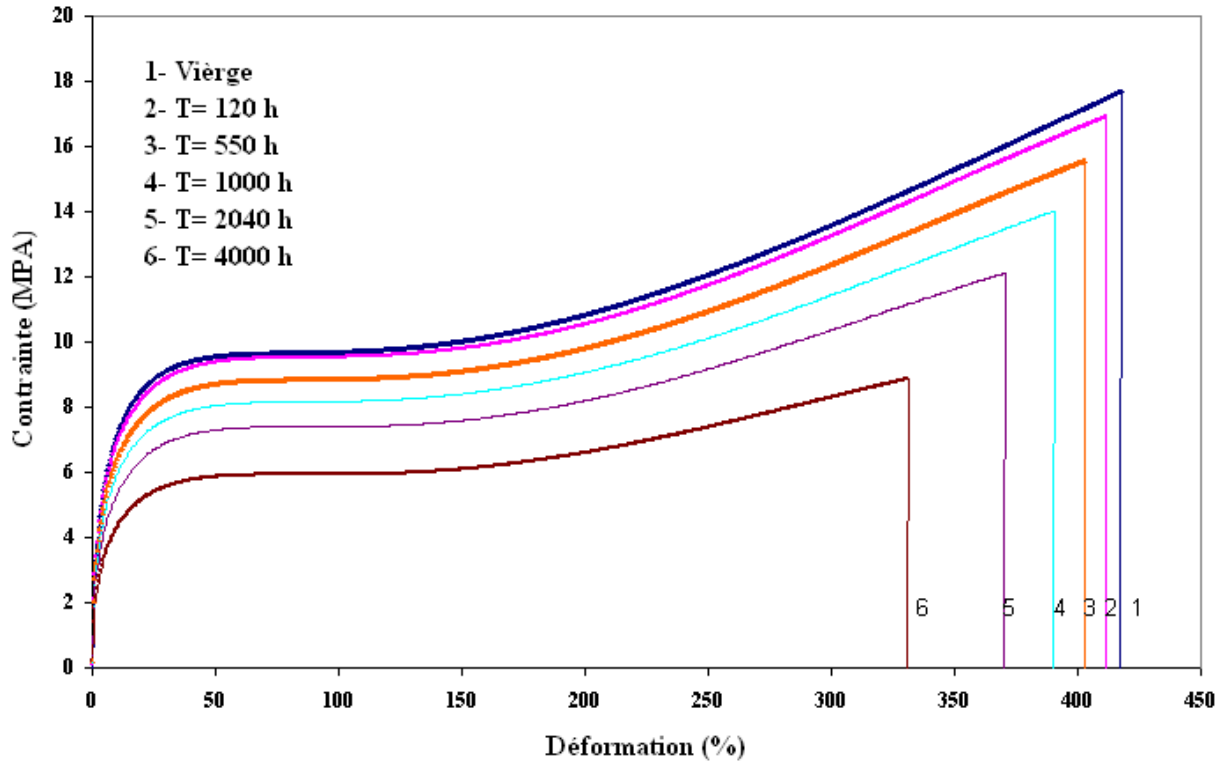


Fig.III. 23 : Evolutions de la déformation du film Agro-film vieillie durant sept mois à 25°C

Nous avons reporté dans la figure III.23 dans les cinq échantillons vieilli (120h, 550h, 1000h, 2040h et 4000h) à 25°C il y a une diminution de la déformation à la rupture et la contrainte à la rupture dans le film tri-couche mais en voie que les films vieilli à 120h (contrainte à la rupture est de 16.89 MPa) et vieilli à 4000h (contrainte à la rupture est de 8.86 MPa). Ce dégrade moins que les deux autres (10°C et 10°C+Eau. Cela permis de dire que le film Agrofilm se dégrade le long de vieillissement.

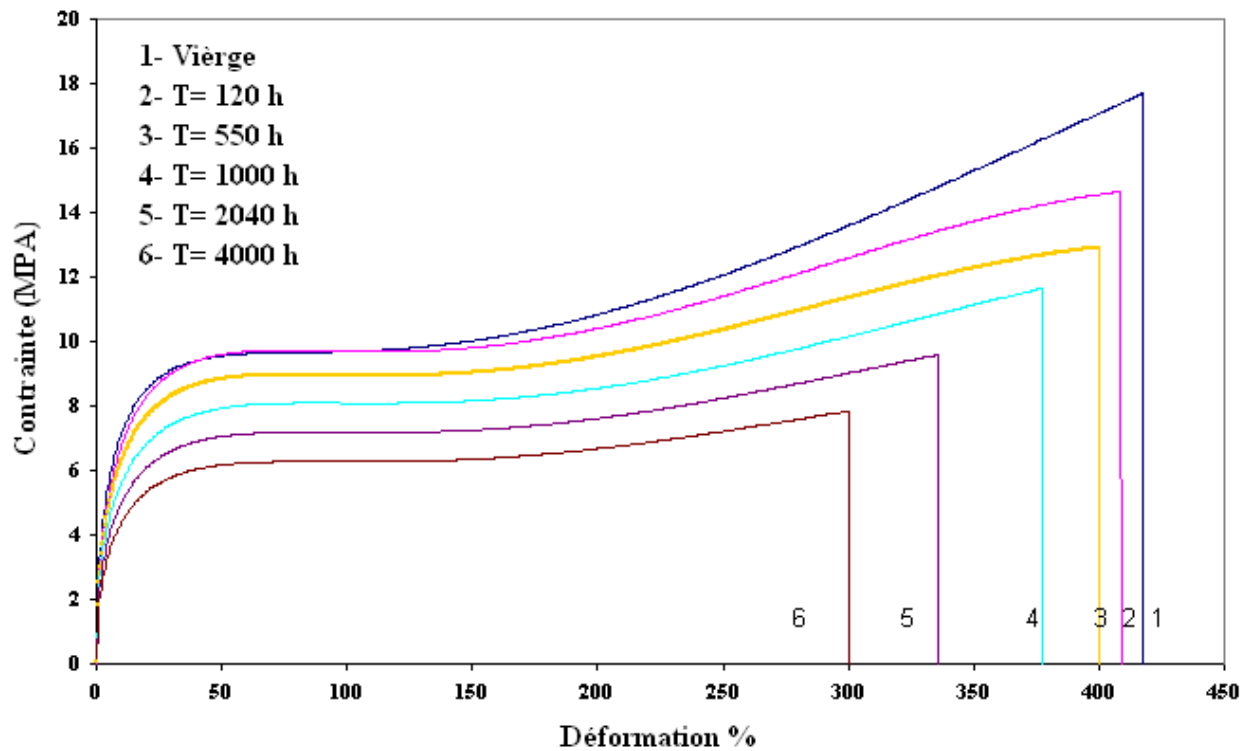


Fig.III. 24: Evolutions de la déformation du film Agro-film vieillie durant sept mois à 25°C+UV

Ces variations montrent que dans les cinq échantillons vieilli (120h,550h, 1000h, 2040h et 4000h) à 25°C+UV il y a toujours une diminution de la déformation à la rupture et la contrainte à la rupture , que les films vieilli à120h (contrainte a la rupture est de 14.64 MPa) et vieilli à 4000h (contrainte a la rupture est de 7.83 MPa) et vieilli 10°C (contrainte a la rupture est de 14.96 MPa) et vieilli à 4000h (contrainte a la rupture est de 7.86 MPa) son comparable mais ce dégrade moins que les deux autre 10°C +Eau à120h (contrainte a la rupture est de 15.89 MPa) et vieilli à 4000h (contrainte a la rupture est de 6.45 MPa) et 25°C à120h (contrainte a la rupture est de 16.89 MPa) et vieilli à 4000h (contrainte a la rupture est de 8.86 MPa) , c'est due à l'éclairement de rayonnement solaire.

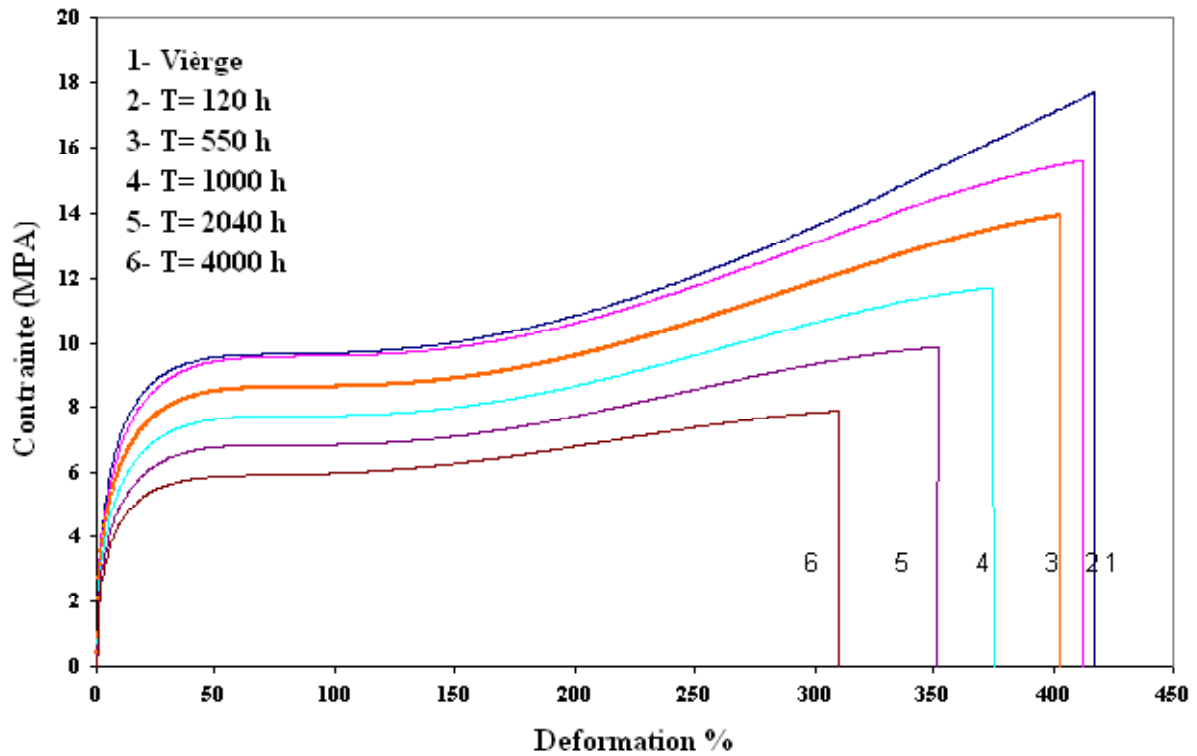


Fig.III. 25: Evolutions de la déformation du film Agro-film vieillie durant sept mois à 25°C+Eau

On remarque une variation dans les cinq échantillons vieillis (120h, 550h, 1000h, 2040h et 4000h) à 25°C +Eau il y a une diminution de la déformation à la rupture et la contrainte à la rupture , mais en voie que les films vieillis à 120h (contrainte a la rupture est de 15.59 MPa) et vieillis à 4000h (contrainte a la rupture est de 7.89 MPa) cela permis de dire que le film Agrofilm se dégrade moins que 10°C, 10°C+Eau et 25°C+UV, qui traduit chimiquement par coupure des chaîne, qui est due aux l'effet de l'humidité et rayonnement UV sur le film PEbd.

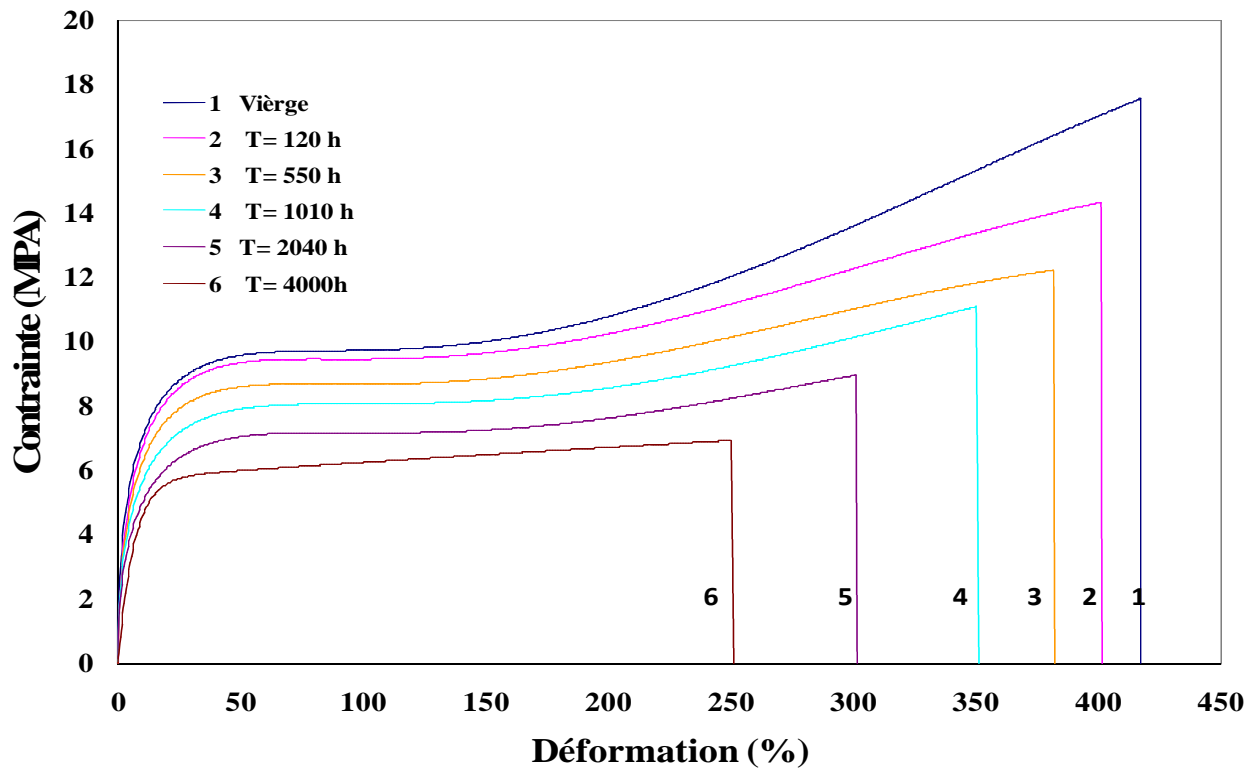


Fig.III. 26: Evolutions de la déformation du film Agro-film vieillie durant sept mois à 25°C+Eau+UV.

On remarque dans les cinq échantillons vieilli (120h, 550h, 1000h, 2040h et 4000h) à 25°C +Eau+UV il y a une diminution de la déformation à la rupture et la contrainte à la rupture, mais en voie que les films vieilli à 120h (contrainte à la rupture est de 14.34 MPa) et vieilli à 4000h (contrainte à la rupture est de 6.93 MPa) cela permis de dire que l'ajout de phénomène, tel que l'UVA avec la température, double la vitesse de dégradation du matériau PEbd.

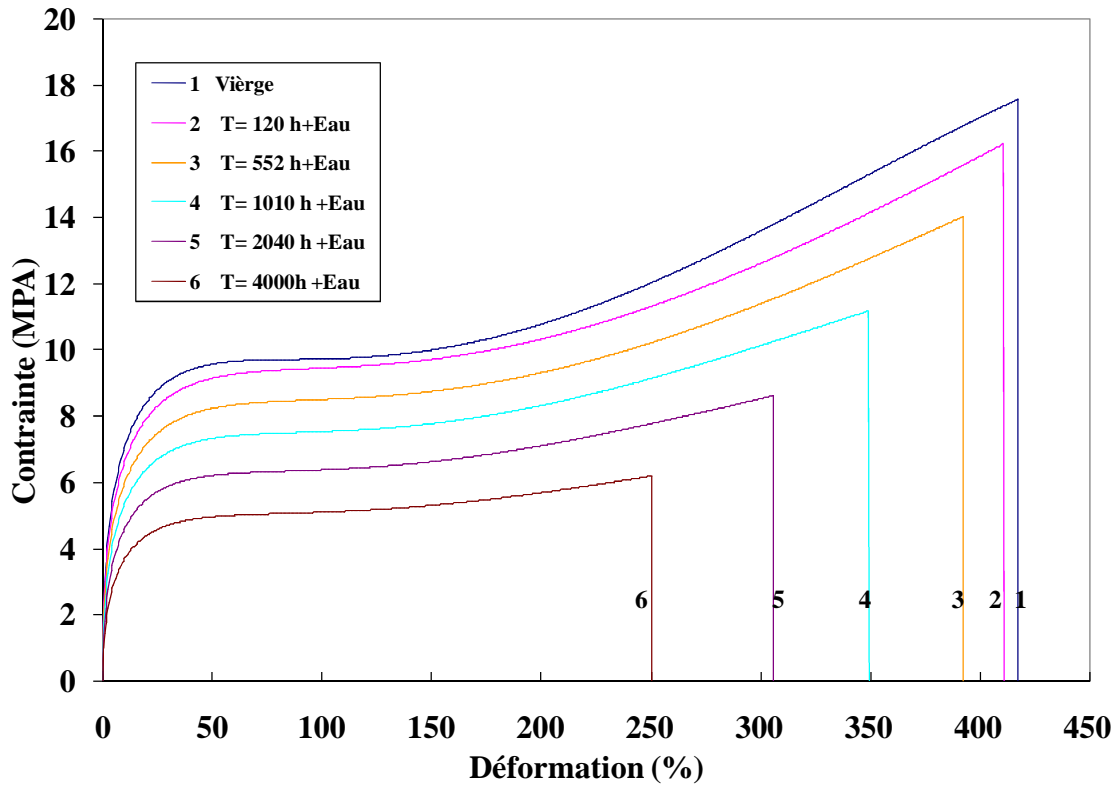


Fig.III. 27: Evolutions de la déformation du film Agro-film vieillie durant sept mois à 40°C+Eau.

Dans les deux figures III.27 et III.28 montrent que dans les cinq échantillons vieilli (120h,550h, 1000h, 2040h et 4000h) à 40°C+Eau il y a toujours une diminution de la déformation à la rupture et la contrainte à la rupture , que les films vieilli à120h (contrainte a la rupture est de 16.23 MPa) et vieilli à 4000h (contrainte a la rupture est de 6.19 MPa) et vieilli 50°C+Eau (contrainte a la rupture est de 16.19 MPa) et vieilli à 4000h (contrainte a la rupture est de 5.10 MPa) . Cette dégradation peut être attribuée aux très hautes températures

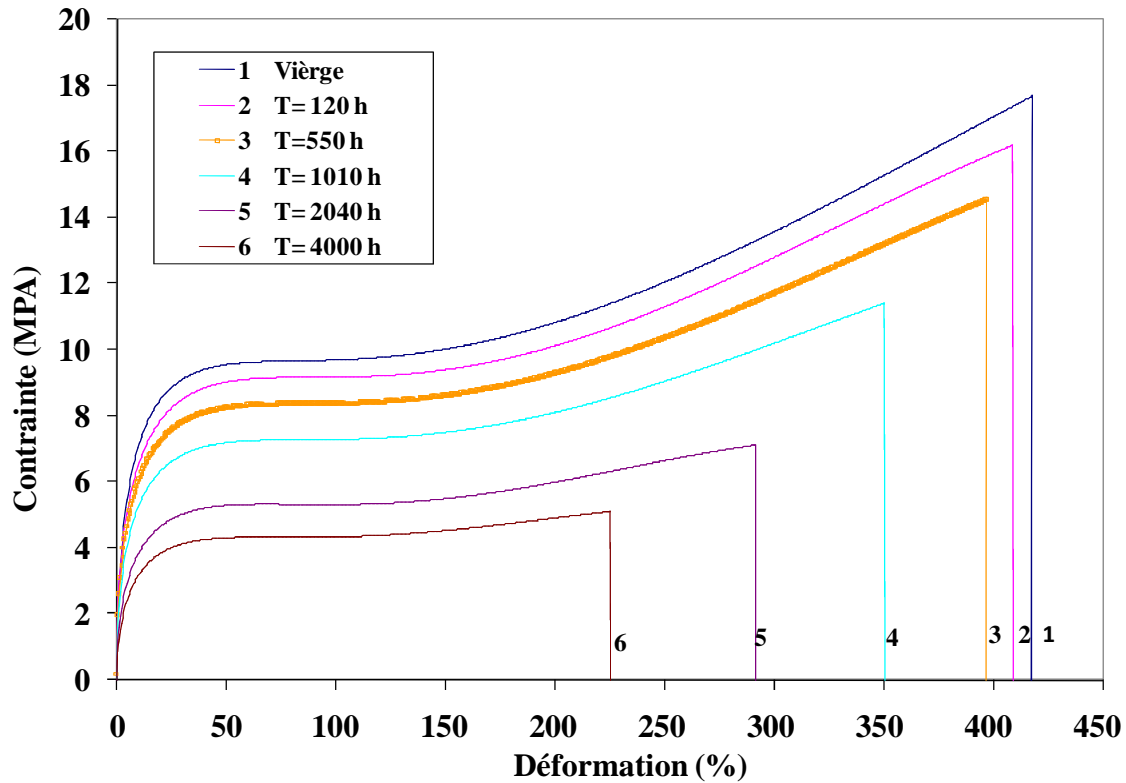


Fig.III. 28: Evolutions de la déformation du film Agro-film vieillie durant sept mois à 50°C+Eau.

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 permet 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 16.19 MPa) et vieilli à 4000h (contrainte à la rupture est de 5.10 MPa). Cette dégradation peut être attribuée aux très hautes températures[16].

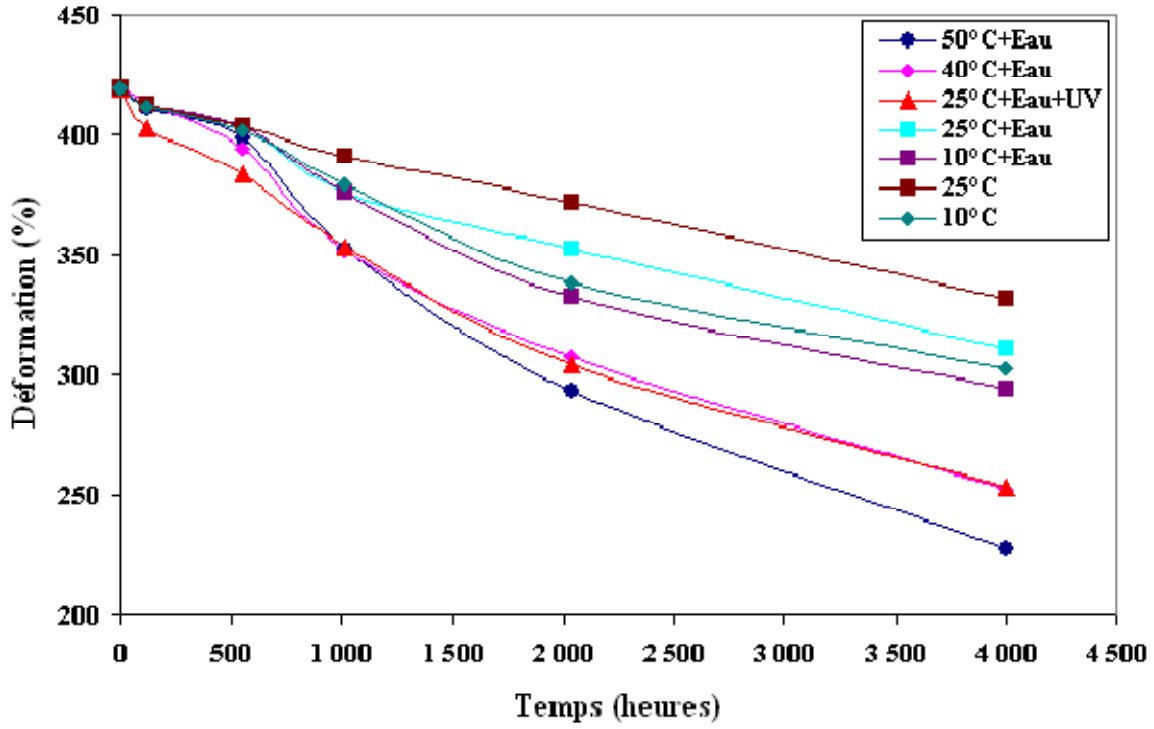


Figure. III.29 : Les Variations de la déformation pour PE bd en fonction du temps.

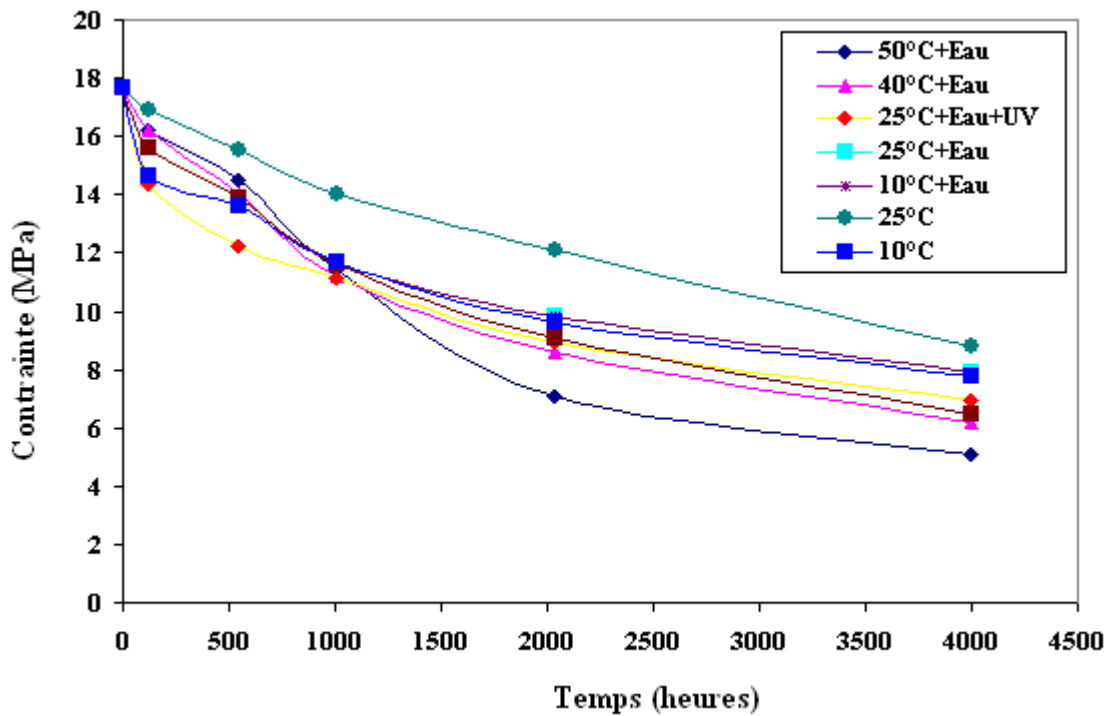


Figure. III.30: Les Variations des contraintes pour PEbd en fonction du temps.

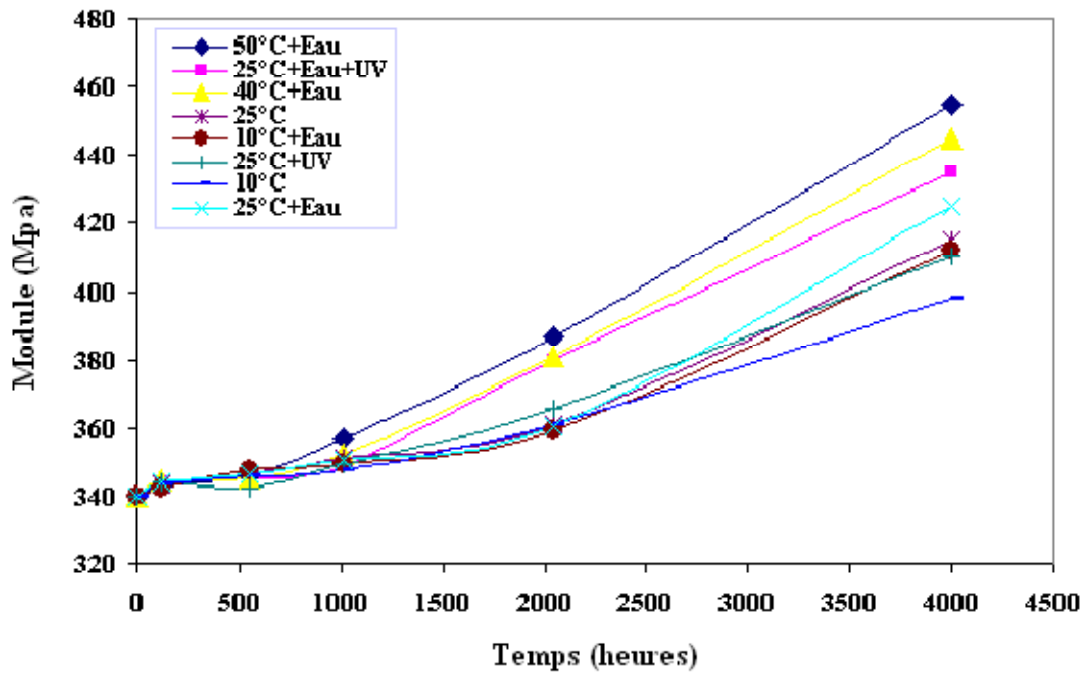


Fig. III.31: Evolutions de module de déformation du film Agro-film vieillie.

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 huit échantillons le long du vieillissement [16].

Milieu	10°C					
Temps(h)	0	120	550	1000	2040	4000
Contrainte(Mpa)	17.69	14.64	13.60	11.67	9.60	7.80
Déformation(%)	419.25	412	401.37	349.55	338.21	302.60
Module (Mpa)	340	343.2	346	347.5	361.2	398
Milieu	25°C					
Temps(h)	0	120	550	1000	2040	4000
Contrainte(Mpa)	17.69	16.89	15.50	14.02	12.11	8.80
Déformation(%)	419.25	412.14	403.62	391.12	371.33	331.75
Module (Mpa)	340	343.20	346.50	351	361.20	415
Milieu	10°C+Eau					
Temps(h)	0	120	550	1000	2040	4000
Contrainte(Mpa)	17.69	15.59	13.90	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
Milieu	25°C+Eau					
Temps(h)	0	120	550	1000	2040	4000
Contrainte(Mpa)	17.69	15.59	13.90	11.70	9.86	7.89
Déformation(%)	419.25	412.14	403.62	376	352.58	310.91
Module (Mpa)	340	344.20	346.33	350.33	360.30	425
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	5.10
Déformation(%)	419.25	410.91	398.41	352.58	293.21	227.58
Module (Mpa)	340	343	346	357	387	455
Milieu	25°C+UV					
Temps(h)	0	120	550	1000	2040	4000
Contrainte(Mpa)	17.69	14.64	12.90	11.64	9.57	7.83
Déformation(%)	419.25	410.08	401.37	379.55	338.21	302.60
Module (Mpa)	340	344	342.30	349.50	366	410
Milieu	25°C+Eau+UV					
Temps(h)	0	120	550	1000	2040	4000
Contrainte(Mpa)	17.69	14.34	12.22	11.10	8.96	8.93
Déformation(%)	419.25	402.32	383.00	353.14	303.75	253.21
Module (Mpa)	340	344	345.20	349	380	435

Tab III.1 : Valeurs de la déformation et de la contrainte à la rupture pour les huit 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)).

L'étude que nous avons menée a apporté une contribution, à la compréhension des phénomènes qui régissent le comportement du matériau PEbd utilisé en milieu saharien et sub saharien.

Nous avons étudié le matériau dans des conditions artificielles, car à la différence des méthodes de vieillissement artificielles pratiquées par les chercheurs, cette méthode permet de prendre en compte, en plus de tous les facteurs du vieillissement artificiel, les écarts de températures (basse et haute), Eau et surtout rayonnement UV.

Le vieillissement des films PEbd engendre des modifications structurales et morphologiques, les modifications, qui se traduisent par un mécanisme de fragilisation du matériau ont été caractérisés par des moyens appropriés tels que (analyse Enthalpique différentielle, Essais de traction mécanique, Dureté de Vickers, etc.).

Le taux de cristallinité obtenu à partir de l'Analyse Enthalpie Différentielle (AED) semble ne pas varier au cours de la dégradation, Ce résultat est en concordance avec la littérature.

CHAPITRE IV.

ETUDE DE LA DEGRADATION DU POLYETHYLENE (SIMULATION D'UN VENT DE SABLE)

SOMMAIRE

SOMMAIRE

IV. Dégradation par Simulation d'un vent de sable.....	100
IV.1 Les méthodes est résultats.....	100
IV.2. Techniques d'analyse physico-chimiques	101
-Essais de traction	102
-Microscopie optique	103
-Spectrophotométrie infrarouge	104
-Mesure de tension de surface :.....	107
IV.3. Conclusion	111
Références Bibliographiques	113

LISTE DES FIGURES

LISTES DES FIGURES

Figure IV.1 : Montage de la chambre de test.....	101
Figure IV.2 : Courbe de traction d'un film polyéthylène basse densité vieillie par vent de sable	102
Figure IV.3 : Photographies par microscopie optique du PEbd vieilli artificiel.....	103
Figure IV.4 : Spectres ATR de film tri-couches (a : Film	105
Figure IV.5 : Spectres UV Visible de film tri-couches (a : Film_vierge, b : Film après 1heur, c : Film après deux heures, d : Film après quatre heures, e :	106
Film après huit heures).	106
Figure IV.6 : Angles que fait une goutte de liquide sur une surface.....	107
Figure IV.7: Dispositif de mesure d'angle de contact.	108
Figure IV.8: Allures des gouttes des trois liquides de références.	108
Figure IV.9 : Les différentes étapes d'acquisition	109

IV. Dégradation par Simulation d'un vent de sable

IV.1 Les méthodes est résultats

L'étude de l'impact du vent de sable sur nos échantillons, a été réalisée à l'aide d'un dispositif de simulation de vent de sable conçu dans notre laboratoire (LGP). Il est composé de trois parties distinctes. Une turbine représentant la source de l'air chaud qui est envoyé, à travers un tube thermostaté, une chambre fermée (50cm×50cm). Une des parois est amovible et sert de porte échantillon. Sur la face avant, une lucarne permet d'observer et de suivre cette opération. La troisième partie est composée d'un poste de contrôle, représenté par un pupitre qui permet de suivre l'opération de dégradation, à tout instant, en température, en pression et en vitesse (figure IV.1). Le flux d'air chaud est parfaitement contrôlé [15].

Dans l'enceinte fermée où nous fixons un échantillon dont une partie est protégée, les grains de sable déposés au préalable, sont en mouvement brownien, sous l'effet de l'air chaud envoyé dans la boîte. La circulation tourbillonnaire des grains de sable engendre la percussion aléatoire de la partie non protégée de l'échantillon.

La protection d'une partie de l'échantillon permettra de comparer des échantillons à la même histoire thermique. Le principe de ce dispositif est simple. Il consiste à envoyer de l'air chaud, à une température, une pression et un débit donnés, dans une boîte fermée, contenant au préalable, des particules de sables. Leur mouvement brownien qui en résulterait, est assimilable à un vent de sable. Ce dernier percutera aléatoirement, la surface d'un échantillon de dimension 20 (cm) × 20 (cm), porté par la partie chambre [1, 2].

ETUDE DE LA DEGRADATION DU POLYETHYLENE (SIMULATION D'UN VENT DE SABLE)

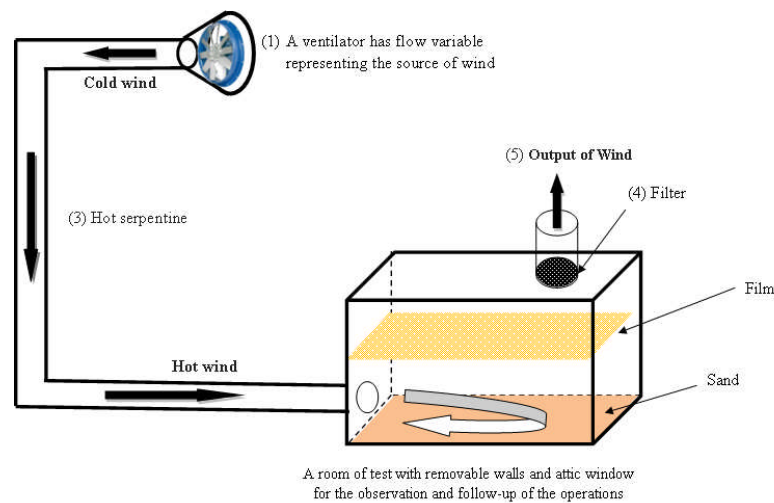


Figure IV.1 : Montage de la chambre de test [15].

Le flux d'air est à une température de 40°C , sous une pression de 100kNm^{-2} , dans le tube thermostaté. La force du flux est de 1.128 kg/m^3 . Ce courant d'air, d'une vitesse de $0,220\text{ m}^3/\text{s}$ est introduit dans la chambre où des particules de sables naturelles sont déposées (500 g environ). Il s'ensuit un mouvement Brownien de particules de sable qui percutent aléatoirement la surface de l'échantillon. Les films ont subis un traitement de vent de sable à 40°C pendant 8heures [15].

III.2. Techniques d'analyse physico-chimiques

Le choix des propriétés à utiliser pour la caractérisation des états vieillis est primordial pour la compréhension et la quantification du phénomène.

Ce choix dépendra de l'utilisation du matériau, de sa consistance, de la dispersion des résultats, de l'objectif recherché et de la simplicité des essais.

Des méthodes classiques de caractérisation, décrites dans ce chapitre, nous avons utilisé des appareils qui permettent de déterminer la dégradation les films de polymères. Les appareils, son principe de fonctionnement ainsi que les résultats obtenus feront l'objet du chapitre IV de ce manuscrit [14].

♣ Essais de traction

Les essais de traction mécaniques, particulièrement sur les films polyéthylène basse densité présentent le grand inconvénient d'être très dispersifs ; ceci engendre la nécessité d'utiliser cinq mesure pour un seul échantillon.

Etant donné la forme de la courbe de traction (figure IV.2.), c'est l'allongement à la rupture qui est plus affecté par le vieillissement.

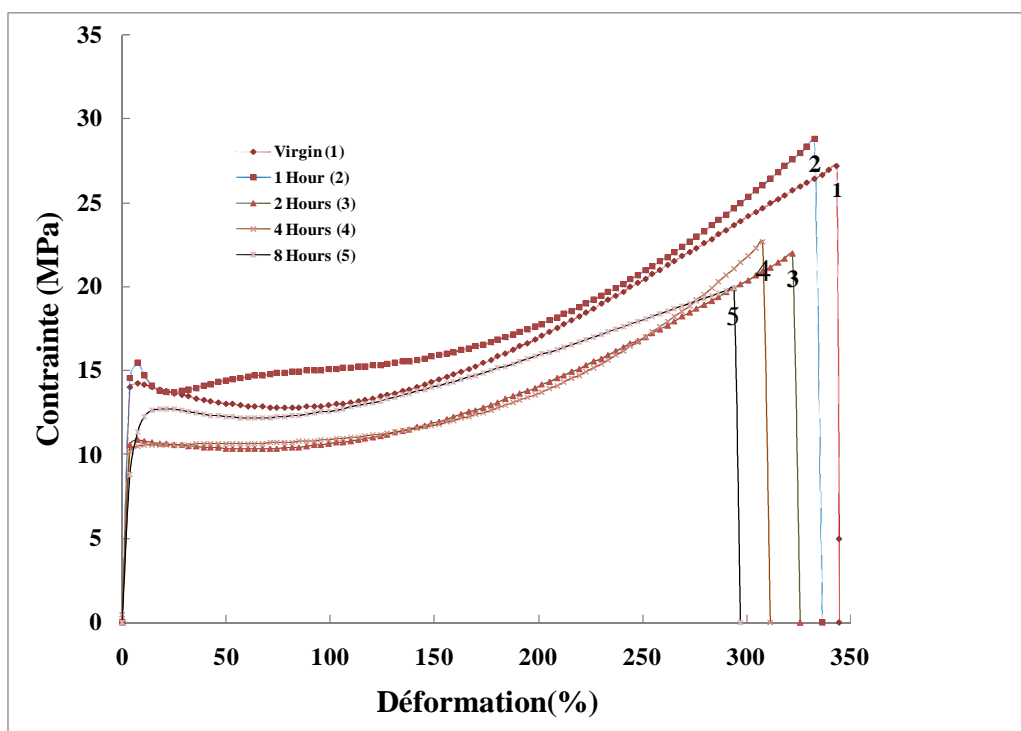


Figure IV.2 : Courbe de traction d'un film polyéthylène basse densité vieilli par vent de sable.

Ces variations montrent que dans les quatre courbes (1heur,2heurs,4heurs et 8heurs) il y a une diminution de la déformation à la rupture et la contrainte à la rupture, cela permis de dire que le film Agrofilm se dégrade le long de vieillissement, qui traduit chimiquement par coupure des chaîne. Mais, en voie que le film vieilli à 1heur (contrainte a la rupture est de 28.75 MPa) et vieilli à 2heurs (contrainte a la rupture est de 27.33 MPa) son comparable mais le film vieilli à 4heurs et 8heurs (contrainte a la rupture est de 19.27 MPa) ce dégrade plus que les deux autre [14].

♣ Microscopie optique

Nous avons utilisé un microscope optique permettant des analyses en transmission et en réflexion, avec des objectifs de différents grossissements. L'appareil utilisé, au niveau du laboratoire L.G.P. (université d'ibn Khaldoun Tiaret), est un microscope optique Il équipé d'une camera CCD, d'un système d'enregistrement vidéo. Ce montage est dit montage par transmission car le faisceau lumineux traverse l'échantillon et donne une image de la morphologie de celui-ci. En réflexion, le faisceau lumineux émis par une source se trouvant derrière l'appareil, vient se réfléchir à la surface de l'échantillon et restitue une image de celle-ci.

Un prisme diviseur permet de renvoyer une partie ou la totalité de la lumière vers le tube photo camera [15].

La camera CCD placée à l'extrémité du tube permet de visualiser l'échantillon sur un moniteur couleur présentées dans la figure (Fig.IV.3)

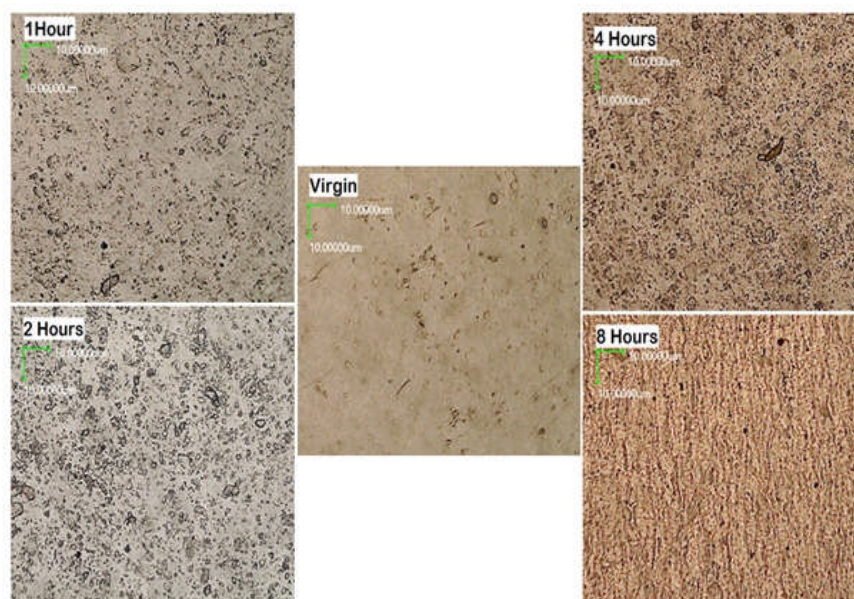


Figure IV.3 : Photographies par microscopie optique du PEbd vieilli artificiel.

L'examen au microscope optique de la surface des films vieilliss artificiel, révèle des modifications de surface et un changement dans la l'apparence du matériau. Il montre une répartition non uniforme de l'altération du matériau.

L'apparition de petites cavités verdâtres sur la surface du matériau est plus prononcée sur le PEbd. Ces taches verdâtres, qui sont probablement des traces de moisissure, les craquelures et les

stries augmentent, en fonction de la durée d'exploitation, sur la surface du matériau et proviennent, probablement, de l'érosion due aux particules transportées par le vent.

Sur la photographie (e), le PEbd vieilli et vierge, soumis à 8heurs de sablage à une température de 40°C. Nous pouvons y observer la présence des grains de sables et les résultats de l'érosion sous la forme de larges cavités. Les changements observés à la surface de l'échantillon tant dans son aspect que sa morphologie peuvent être reliés à la modification de celle-ci par les effets du vieillissement qui va favoriser la compétence des phénomènes de réticulation et de coupure de chaînes.

❖ Spectrophotométrie infrarouge

Les résultats des analyses spectrophotométriques en infrarouge sont donnés par campagnes. Ils concernent les pics les plus sensibles vieillissement artificiel.

Les spectres infrarouges ATR, du film tri-couches du polyéthylène basse densité, dans les quatre spectres (1heur, 2heurs, 4heurs et 8heurs), sont présentés sur la figure IV.4.

L'impact des grains de sable devient visible à l'œil nu sur la partie non protégée du film. L'analyse comparative entre les parties protégée et non protégée permet d'éliminer les autres facteurs (humidité, eau, etc.) pour faire apparaître uniquement l'action du sable. Cette action à été mise en évidence par notre équipe de recherche [Guenachi.2002-a] et [Hassani.2002-a]. Les spectres IR en réflexion (ATR) du PEbd vierge, PEbd vieilli par vent de sable et du sable sont superposés sur la figure (Fig.IV.4).

ETUDE DE LA DEGRADATION DU POLYETHYLENE (SIMULATION D'UN VENT DE SABLE)

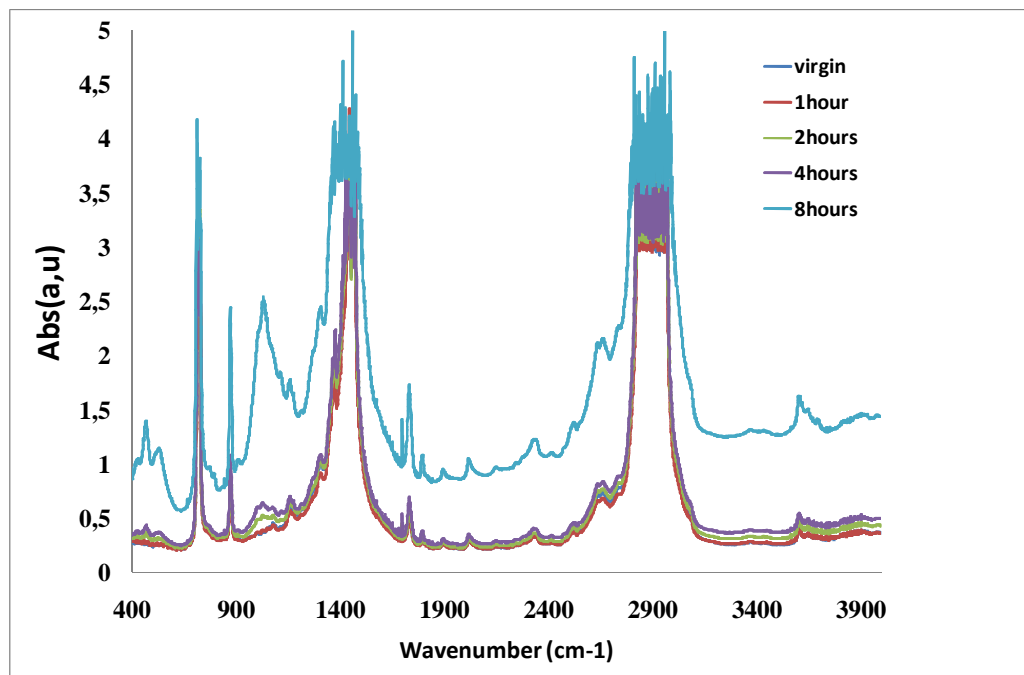


Figure IV.4 : Spectres ATR de film tri-couches (a : Film vierge, b : Film après 1heur, c : Film après deux heurs, d : Film après quatre heurs, e : Film après huit heurs).

Ces spectres montrent également que dans les quatre échantillons (Film après 1heur, après deux heurs Film après quatre heurs, et Film après huit heurs), la reproductibilité des bandes classiques du PE, à 720cm^{-1} , 2849cm^{-1} et 2920cm^{-1} . Elles correspondent évidemment aux liaisons respectives CH_2 , en mode de vibration du squelette, au déformation et élongation [3 - 4]. Les pics à 1430cm^{-1} et 1040cm^{-1} sont caractéristiques des composés de silicium et sont dues à de petites particules de sable incrustée sur la surface de film. Nous observons d'autre part l'apparition d'un pic à précoce correspond à des liaisons Si-O-Si à partir du premier heur. Le maximum est observé les huitièmes heurs.

Le pic à 1715cm^{-1} correspond à des liaisons C=O apparaît avec une faible intensité.

L'apparition de pics à 1040cm^{-1} et 1715cm^{-1} confirme la dégradation de film tri-couches due au vieillissement. Les coupures des chaînes de polyéthylène avec la présence de l'oxygène et l'oxyde de carbone permettent de former des liaisons $\text{CH}_2\text{-O}$ et C=O . Les spectres de la figure IV.4 montrent une faible différence par rapport à l'orientation mais un écart assez appréciable du film tri-couches.

ETUDE DE LA DEGRADATION DU POLYETHYLENE (SIMULATION D'UN VENT DE SABLE)

La violence de cette dégradation peut être attribuée aux très hautes températures durant ce dernier heur. L'allure générale des courbes est identique à celle obtenues sur le film, mais avec des coefficients plus faibles.

En mode de transmission, aucun changement n'est observé, ce qui nous permet de conclure que les modifications restent localisées en surface.

Une comparaison spectrale, avec les composés connus, permet de desceller des composés silicatés en surface. la silice, composé principal du sable, s'est –elle simplement incrustée ou a-t-elle réagit avec les radicaux libres de la surface ? La question reste posée.

Dans tous les cas les propriétés optiques sont fortement altérées dans le domaine l'UV-Visible. La transmission est pratiquement divisée par deux après un traitement par vent de sable (Figure IV.5).

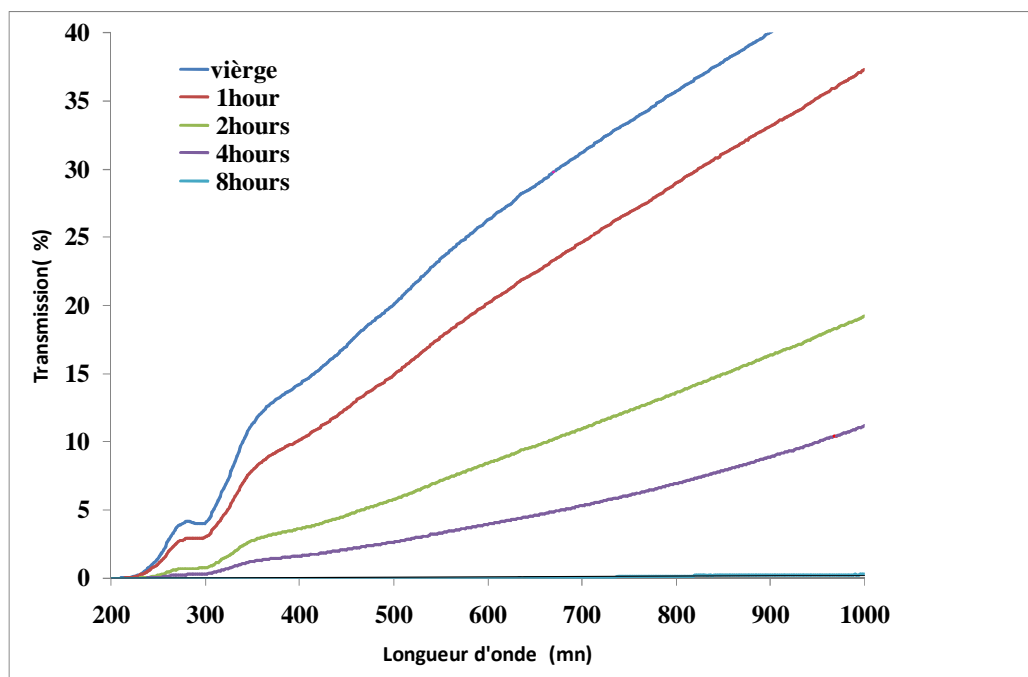


Figure IV.5 : Spectres UV Visible de film tri-couches (a : Film vierge, b : Film après 1hour, c : Film après deux heures, d : Film après quatre heures, e : Film après huit heures).

Dans cette partie, les effets d'un vent de sable, sur un film polyéthylène basse densité destiné à la plasticulture, ont été simulés dans un appareil conçu et développé de notre laboratoire. Les effets ont été suivis et quantifiés par les méthodes classiques d'analyse. Les essais de sablage étant affectés à 40°C, température courante des vents de sables, une analyse spectrophotométrique infrarouge en

réflexion nous a permis de confirmer les changements provoqués à la surface par vent de sable. Ceci peut être expliqué, en partie, par la présence de grains de sable sur la surface externe du matériau.

♣ Mesure de tension de surface :

La notion de rugosité est un concept inné chez l'homme, car elle fait intervenir deux sens de celui-ci : la vue et le toucher. Son importance n'a pas échappé aux savants qui ont fait progresser la mécanique des surfaces. L'outil par sa conception et son état d'entretien, intervient dans les qualités de surface de la pièce usinée.

À l'heure actuelle, on reconnaît que la rugosité superficielle joue un rôle important dans de nombreux domaines, tel que de l'optique (pouvoir réfléchissant).

Cette méthode permet d'analyser les changements chimiques en surface, qui apparaissent suite à la dégradation d'un matériau. Le principe est basé sur le calcul de l'énergie libre de surface. Il consiste à mesurer l'angle de contact, que fait une goutte de liquide de référence, déposée sur le solide à étudier (figure IV.6). La détermination de cet angle, permet l'étude de l'interface liquide – solide [5].

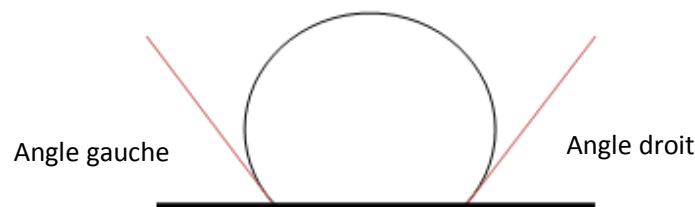


Figure IV.6 : Angles que fait une goutte de liquide sur une surface.

Si l'examen par microscopie électronique ou optique donne une information locale sur la géométrie superficielle et la rugosité, celle-ci est généralement insuffisante pour en déduire les propriétés de résistance à l'usure et au frottement.

La démarche consiste, à déposer une goutte de 3 ml de l'un des trois liquides de référence (Eau, et Glycérol), représentés figure 8 et dont les caractéristiques sont données dans le tableau 1, à l'aide d'une micro seringue, sur la surface du solide à analyser. Ensuite il faut prendre une photographie, grâce à

ETUDE DE LA DEGRADATION DU POLYETHYLENE (SIMULATION D'UN VENT DE SABLE)

une caméra CCD (500x5000), le dispositif est représenté (figure IV.7). L'opération s'effectue à la température ambiante de 20°C.

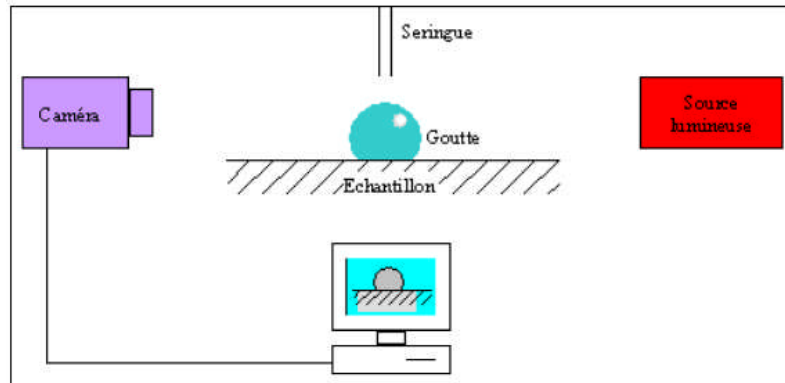


Figure IV.7: Dispositif de mesure d'angle de contact.



Figure IV.8: Allures des gouttes des deux liquides de références.

Temps (h)	Angle d'Eau (rad)	Angle de Glycérol (rad)	γ_d Eau (mJ/m ²)	γ_d Glycérol (mJ/m ²)	γ_T (mJ/m ²)
0	1,57	1,39	21,75	37	34,51
1	1,56	1,32	21,75	37	45,43
2	1,38	1,25	21,75	37	54,92
4	1,33	1,13	21,75	37	65,13
8	0,49	0,88	21,75	37	162,31

Figure IV.1 : Valeurs de l'énergie libre de surface et des composantes polaires et dispersives des deux liquides de références [15].

Les valeurs reportées dans le tableau IV.1 relatives au film (ENPC) tri-couches (Agrofilm) présente la même énergie de dispersion ($\sim 21,75 \text{ mJ/m}^2$) avec une petite variation au niveau de l'énergie de polarisation. L'énergie libre totale de surface est de l'ordre de $34,51 \text{ mJ/m}^2$ pour film vierge avec une augmentation au cours du vieillissement. Ce résultat montre que ce film a des propriétés de surface similaires [11 - 12].

Conformément à la (figure IV.9), l'acquisition de l'image se décompose en plusieurs temps : l'acquisition d'une image de fond avant le dépôt de la goutte, l'acquisition de la même image, mais avec la goutte cette fois-ci et enfin un traitement de l'image.



Figure IV.9 : Les différentes étapes d'acquisition.

Le principe du calcul est une approximation polynomiale du contour extérieur de la goutte. L'angle est déterminé, par le calcul de la dérivée de ce polynôme, au niveau de la droite de base. Des données E_{CG} et E_{CD} respectivement associées aux angles gauches et droits, représentant dans ce type de mesure, l'écart type entre le profil réel et le polynôme d'approximation. La théorie de base concerne le calcul de l'énergie libre de surface (figure IV.10) [6, 7].

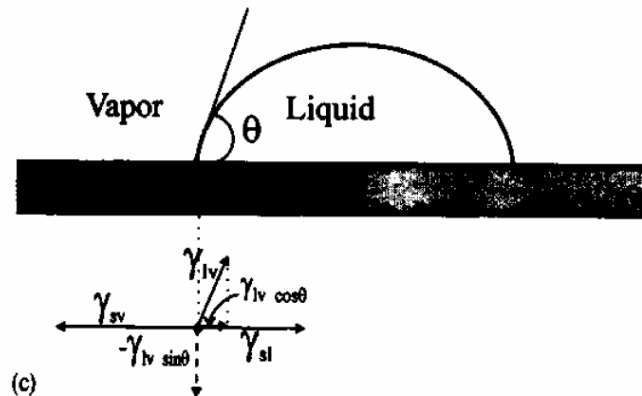


Figure IV.10 : Les différentes tensions de surface d'une goutte sur une surface Selon Y. Dupré [8], Fowkes et al [9] et conformément à la méthode Owens Wendth [10], les équations de base sont :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \dots \dots \dots \text{Eq.IV.1}$$

$$\mathcal{G}_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_l + \gamma_s \dots \dots \dots \text{Eq.IV.2}$$

$$\mathcal{G}_{sv} = \gamma_l + (1 + \cos \theta) \dots \dots \dots \text{Eq.IV.3}$$

$$\gamma_l (1 + \cos \theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2} \theta \dots \dots \dots \text{Eq.IV.4}$$

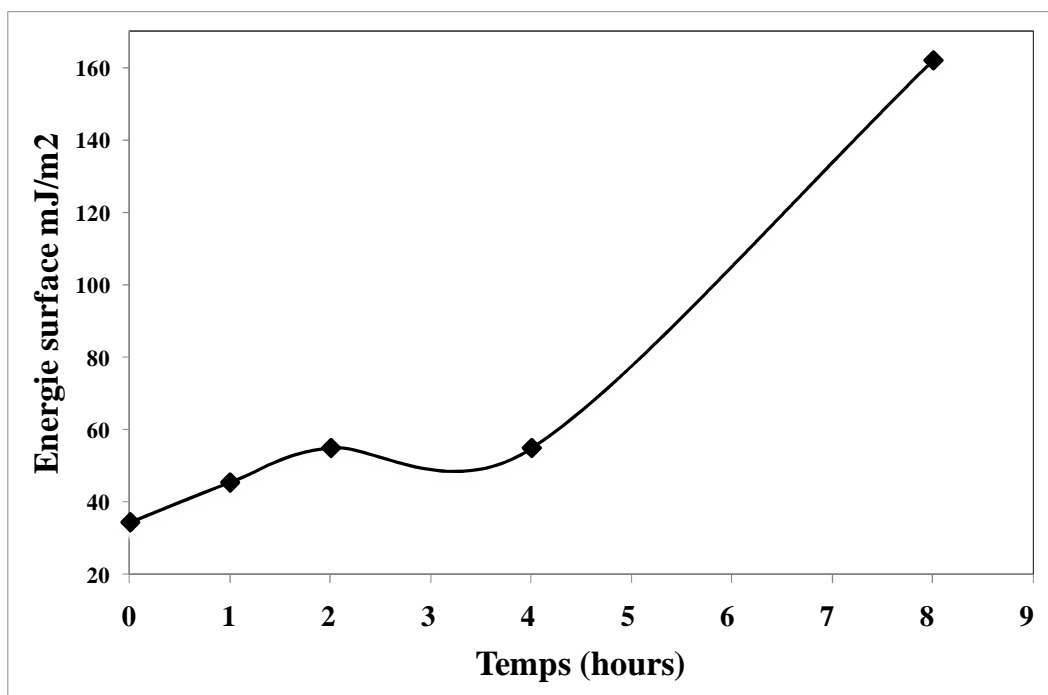
Où γ , θ représente respectivement l'énergie de surface libre globale et l'angle de contact entre la goutte et la surface du solide. Les coefficients p et d sont employés pour différencier la composante polaire de la composante dispersive de l'énergie de surface libre.

Les indices l, v et s désignent le liquide, la vapeur et enfin le solide.

ETUDE DE LA DEGRADATION DU POLYETHYLENE (SIMULATION D'UN VENT DE SABLE)

L'étude de la tension de surface est un élément significatif pour connaître les interactions physico-chimiques à l'interface film/substrat. Ainsi la mesure de l'angle de contact sur le film permet d'évaluer l'énergie libre γ qui représente les interactions dispersives « d », comme celle de type London et les interactions non-dispersive « nd » de types Debye et Keeson [13].

La figure IV.11 présente l'allure de courbe obtenue de la tension de surface en fonction du temps. Les résultats montrent qu'au cours du temps l'énergie de surface augmente légèrement, et ceci plus rapidement sous vieillissement température et vent de sable simultanés.



La figure IV.11 : présente l'allure de courbe obtenue de la tension de surface en fonction du temps.

D'autre part, on peut dire que le vieillissement artificiel du film pendant huit heures équivalent à des dégradations de 60 minutes (1 heure) à 40 °C, de 120 minutes (2 heures) à 40 °C, de 240 minutes (4 heures) à 40 °C et de 480 minutes (8 heures) à 40°C. On remarque que l'ajout de phénomène, tel que la température et vent de sable, double la vitesse de dégradation du matériau.

III.3. Conclusion

Ce chapitre permis d'avoir le matériau utilisé comme couverture de notre serre, les protocoles des vieillissements artificiel et les méthodes de la caractérisation des films utilisés comme couverture de serre (Essais de tractions, Spectroscopie UV-Visible, la Tension de surface et Spectroscopie Infrarouge).

L'impact du vieillissement artificiel dû au vent de sable et de la température sur les caractéristiques mécaniques et optiques de la tri-couche LDPE film a été étudié dans cette étude.

Périodes d'exposition différentes jusqu'à 8 h ont été envisagées.

Les résultats ont révélé que, comme condition de vieillissement climatique sévère (exposition au sable-vent à une température de 40°C) affecte négativement les caractéristiques mécaniques et optiques du film et la condition sévère était pour le vieillissement jusqu'à 8 h à 40°C.

Les propriétés mécaniques ont été dégradées. En outre, l'exposition au vent de sable modifié la rugosité de la surface film et conduit à une réduction remarquable de l'ultraviolet-visible transmission de la lumière. Ceci en raison de la présence de petites particules de sable incrustée dans la surface de film et en raison de l'érosion de surface. En général, l'érosion de la serre PE film par les particules de sable conduit finalement à des limites de temps de vie.

Cette étude montre également que le film PE peut avoir une plus longue période d'utilisation en Europe (effets à basse température et de sable-vent) que dans l'Afrique du Nord (haute température et néfastes effets sable vent).

L'étude du vieillissement artificiel spécifique aux conditions sub sahariennes, par simulation d'un vent de sable chaud et sec par notre équipe de recherche et nous avons montré que c'est un facteur primordial dans la détermination de la durée de vie du matériau polyéthylène basse densité [15].

Références Bibliographiques

- [1] D.K. Owens and C. Went, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 1741-1747.
- [2] A. Hamou, N. Hassini, S. Marais et J-M. Saiter, 16ème Congrès Mondial de la Plasticulture, 13-17 décembre 2003, Alger – Algérie.
- [3] N.S. Allen, M. Adge, D. Houldsworth, A. Rahman, F. Catalina, E. Fontan, A.M. Escalona and F.F Sibon, *Polym. Degrad. Stab.* 67 (2000) 57-67.
- [4] S.F. Chabira, M. Sebaa, R. Huchon and B. De Jeso, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 1887-1895.
- [5] K.H. Guenachi, S. Sahraoui et A. Hamou, IV^{èmes} Journées Maghrébines d'Etudes de Génie Mécanique, JMEGM'99, 28-30 novembre 1999, Constantine – Algérie.
- [6] K.H. Guenachi, S. Sahraoui et A. Hamou, 7^{èmes} Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux, 20-21 septembre 2000, Kenitra – Maroc.
- [7] F. Benkhenafou, A. Hamou, J-M. Saiter, M.Nehri et U. Maschke, 7^{èmes} Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux, 20-21 septembre 2000, Kenitra – Maroc.
- [8] A. Hamou, N. Hassini, A. Bourahla et Y. Zanoun. C.I.P.A., U.S.T.O.M.B., 8-10 décembre 2003, Oran – Algérie.
- [9] A. Adam, S.A Kouider, B. Yousef, A. Hamou and J.M. Saiter, *Polym. Test* 24 (2005) 834-838.
- [10] A. Dupré (Ed), *Theorie mécanique de la chaleur*, Gauthier-Villars, Paris, 1969, P.369.
- [11] A. Hamou, N. Hassini, S. Marais et J-M. Saiter, 16ème Congrès Mondial de la Plasticulture, 13-17 décembre 2003, Alger – Algérie.
- [12] K.H. Guenachi, S. Sahraoui et A. Hamou, *Mediterranean Conference for Environment and Solar Energy*, 16-18 November 2000, Beirut-Lebanon.
- [13] A. Hamou, A. Dehbi et Y. Zanoun, X^{èmes} Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux, 24-26 Novembre, Meknès – Maroc.
- [14] Abdelkader Dehbi, Abdel-Hamid I. Mourad, [Khaled Djakhdane](#), Ali Hilal-Alnaqbi, *Degradation of Thermomechanical Performance and Lifetime Estimation of Multilayer Greenhouse Polyethylene Films Under Simulated Climatic Conditions. Polymer Engineering and Science—2014*
- [15] [Khaled Djakhdane](#) et al, The effect of sand wind, temperature and exposure time on tri-layer polyethylene film used as greenhouse roof. *Plastics, Rubber and Composites* 2016 VOL 45 NO 8.
- [16] Abdelkader Dehbi, [Khaled Djakhdane](#), Abdel-Hamid I. Mourad, *Impact of Degradation of Polyethylene Films under Simulated Climatic Conditions on Their Mechanical Behaviour and Thermal Stability and Lifetime. Proceedings of the ASME 2012 Pressure Vessels & Piping Division Conference PVP2012 July 15-19, 2012, Toronto, Ontario, CANADA.*

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'étude que nous avons menée apporte une contribution, à la compréhension des phénomènes qui régissent le comportement du matériau. Le polyéthylène basse densité, essentiellement, lorsqu'il est, utilisé en milieu saharien ou sub-saharien.

Pour le premier objectif, nous avons étudié le matériau dans les conditions réelles de son utilisation en vieillissement naturel.

Le vieillissement des films en polyéthylène engendre des modifications structurales. Ces modifications, Observables par un microscope optique, est visibles sur les spectres infrarouges en réflexion, semblent être aussi bien d'ordre physiques que chimiques.

D'aborder l'étude du vieillissement artificiel spécifique aux conditions sub-sahariennes, par simulation d'un vent de sable chaud et sec. En particulier, caractériser le comportement du matériau à la diffusion et à la perméation de l'eau et de l'oxygène, en liaison avec les modifications de son état de surface [14-15].

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 [14].

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 [14].

Pour notre deuxième objectif nous avons étudié le vieillissement artificiel, l'élaboration d'un simulateur de vent de sable par notre équipe de recherche et nous avons montré que c'est un facteur primordial dans la détermination de durée de vie du matériau [15].

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.

Du point de vue vérification de la durée de vie de polyéthylène, en nous référant aux normes en vigueur, nous avons constaté que le PEbd répond aux exigences des normes et ceci pour les températures de vieillissement de 10°C, 20°C, 40°C et 50°C.

Enfin, les perspectives dégagées de cette étude sont multiples : Les résultats expérimentaux obtenus peuvent être utilisés comme une base de données dans l'utilisation des systèmes d'intelligence artificielle (réseaux de neurones artificiels, logique floue, algorithmes génétiques), développés par les membres du Laboratoire de génie physique de LGP, dans la prédiction de la durée de vie des emballages soumis au vieillissement thermique, mécanique, Ainsi il serait utile d'établir des modèles mathématiques pour une modélisation du vieillissement thermique des polymères.

Des analyses physico-chimiques supplémentaires peuvent être envisagées pour une analyse plus complète du comportement du matériau entre autres : l'utilisation de la DSC dans le but d'étudier

l'évolution de la température de transition vitreuse du PEbd en fonction du temps de vieillissement, et l'utilisation de l'analyse mécanique dynamique pour déterminer avec exactitude les mécanismes moléculaires responsables de l'évolutions des propriétés mécaniques dans un grand domaine de températures.

PUBLICATIONS



Polymer Engineering & Science



WILEY-INTERSCIENCE

WILEY
DISCOVER SOMETHING GREAT

Degradation of Thermomechanical Performance and Lifetime Estimation of Multilayer Greenhouse Polyethylene Films Under Simulated Climatic Conditions

Abdelkader Dehbi,¹ Abdel-Hamid I. Mourad,² Khaled Djakhdane,¹ Ali Hilal-Alnaqbi²

¹ *Laboratoire de Génie Physique, Université d'Ibn Khaldoun, Tiaret Bp 78, Tiaret, Algérie*

² *Mechanical Engineering Department, Faculty of Engineering, United Arab Emirates University, Al-Ain, UAE*

The main objective of this work is to investigate the impact of degradation of low-density polyethylene multilayer films, used as greenhouses covers, under some desert simulated climatic conditions on their mechanical behavior, thermal stability and lifetime. The climatic conditions considered are temperature, ultraviolet (UV) radiation, and humidity which are the most detrimental factors in the ageing of the polymeric greenhouses covers. At the molecular level, the combined effects of these environmental conditions cause oxidation and severe structural modifications of the polymer which are the main mechanism of degradation. In this work, multilayer polyethylene films with 180 μm overall thickness are artificially aged at different twelve combined climatic conditions of temperature, UV radiation and humidity. Differential scanning calorimetry (DSC) analyses and mechanical tests were carried out to characterize the material and evaluate the degradation level of the thermal, physicochemical, and mechanical properties of the films. The results revealed that, the investigated broad range of climatic conditions have remarkable deteriorative impact on the performance of the film and its functionality; the highest degradation rate was under the combined effect of UV radiation and temperature ageing condition. The correlation between the created modifications in the material structure and the degradation level of cover properties and its lifetime is discussed. POLYM. ENG. SCI., 00:000–000, 2014. © 2014 Society of Plastics Engineers

INTRODUCTION

Polyethylene films have been used widely as greenhouse covering materials as they possess several suitable characteristics. They have light transmittance and are transparent to thermal radiation. Furthermore, they are flexible and the least expensive polymeric material cover. However, they have a serious problem related to their short lifetime, especially in harsh weather conditions such as high temperature, high solar intensity, and dust, which are common environmental conditions in arid regions. The daily maximum temperature may reach as high as 45°C and the amount of solar radiation may exceed 1000 W/m². Temperature, solar radiation, humidity, and accumulation of dust and dirt can be major factors for degradation and rapid deterioration of the polymeric film characteristics (e.g., mechanical, thermal, light transmission). Greenhouse covers made with low-density polyethylene (LDPE) are commonly used all over the world. The structure (one, tri- or more layers)

and the composition of these films should be adjusted to accommodate the climatic conditions (sunlight, sand, wind, temperature, humidity, etc.) that they will have to endure during usage [1, 2]. Most of these films contain special additives to either enhance their performance under the special conditions met in a greenhouse, or to prolong its lifetime, by minimizing the effects of the environment on the structure of the films. LDPE is one of the most used materials in plasticulture and its utilization as agricultural greenhouse covers is a common application. The main properties that have ensured its success are especially its lightness and transparency. However, despite its good chemical inertness, like polyethylene all organic substances degrade slowly under the combined influence of heat, solar ultraviolet (UV) radiation, mechanical stress, and chemical agents [3–8].

The degradation products formed during photo-oxidation and low temperature thermo-oxidation in a 30 μm thick LDPE film (LDPE) were investigated by Karsson et al. [9]. The films were photo-oxidized with UV lamps. Specimens were irradiated for different periods of time up to 300 h. The results showed that, the sunlight is the primary detrimental factor in the ageing of the films. The antioxidants protect the film from the harmful effect of UV radiation and heat for long periods. They compared the degradation rate and molecular weight changes and correlated with the identified degradation products. They have discussed the degradation in the number average molecular weight (M_n) and weight average molecular weights (M_w) in terms of different photo-oxidation times. The molecular weights for unaged LDPE were $M_n = 34,700$ and $M_w = 189,000$. The M_n and M_w were decreased slowly during 5 weeks of ageing at 80°C ($M_n = 35,900$ and $M_w = 188,000$). While they decreased rapidly during 100 h of UV irradiation ($M_n = 18,700$ and $M_w = 149,000$). When 100 h of photo-oxidation was followed by 5 weeks of ageing at 80°C, the material experienced further degradation ($M_n = 12,700$ and $M_w = 62,400$).

At a sufficiently low temperature, all polymers are hard rigid solids. As the temperature rises, each polymer eventually obtains an adequate thermal energy to enable its chains to move freely and behave like a viscous liquid. A polymer may be completely amorphous in the solid state, semicrystalline or perfectly crystalline. In completely amorphous polymer, the chains in the specimens are arranged in a totally random fashion. In a perfectly crystalline polymer, all the chains would be incorporated in regions of three-dimensional order and no glass transition would be observed [10]. The thermal stability of the polymer is increased by esterification of the hydroxyl ends with some additives. An alternative method to improve the thermal stability is copolymerization with a second monomer, such as ethylene oxide [11].

Baytroun et al. (1994) [12] found that radiation transmission of different greenhouse covering materials ranged from 75 to

Correspondence to: A-H.I. Mourad; e-mail: ahmourad@uaeu.ac.ae

DOI 10.1002/pen.23895

Published online in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).

© 2014 Society of Plastics Engineers

80%. They also noticed that the inside temperature of greenhouses covered with ultraviolet and infrared containing materials was 0.5°C higher than that for greenhouses covered with plastic containing no other constituent. Also, relative humidity was higher under plastic covers that contained antifog agents. Farkas et al. [13] found that the average PAR transmittance of a single plastic-covered tunnel greenhouse was around 80% on cloudy days and 78% on sunny days.

Deterioration of mechanical properties of 200- μ m thick polyethylene films have been tested for 14 months [13]. These films were subjected to climate conditions and solar radiation. Three mechanical tests were conducted on the polyethylene samples; penetration, shear, and tension utilizing a SMS texture analyzer. Mechanical resistance of the samples decreased with increased exposure time.

Cyclic temperature changes, with high temperatures such as the ones developed at the metal parts of the greenhouse construction during a hot and sunny day combined with low temperatures during the night, can also lead to increased degradation. Indeed, a lot of damage is usually observed in the places where the plastic film comes into contact with the metallic greenhouse structural elements, especially if proper care to minimize overheating of the metal parts by painting is not taken (e.g., temperatures at those contact points may reach up to 70°C [14]). Note that, painting of the metal parts of the greenhouse construction that come into direct contact with the plastic films is also recommended for another reason. Metal particles may catalyze the reactions of photo-oxidation leading to unnecessarily high rates of degradation. Moreover, high temperatures lead to an increase in the rate of reaction for both photo-oxidation and chemical oxidation by the agrochemicals and thus to higher degradation rates. Simulated weathering experiments showed a fourfold increase in the oxidation rates of polyethylene exposed to 300 nm radiation between 10 and 50°C [15]. Note here that hindered amine light stabilizers (HALS) additives act also as heat stabilizers and minimize the effect of high temperatures [16].

Turmine et al. [17] have investigated the effect of water on polyethylene films used in greenhouses. The water that condenses forms round droplets because this is the shape that minimizes the contact area between the water and the film. The reason why water condenses in that form is the difference between the surface tensions of the water and the hydrophobic polymer. These droplets reduce the light transmission.

Dilara and Briassoulis [18] have attempted to collect and compare the standards of plastic films for use as greenhouse cover. They have noted about the disparity of the results and the lack of coordination in the field [19–21]. The Existing standards are not generalized and unified. In sense, they are adapted to serve for the local conditions in the developing countries and therefore inappropriate for application or use in particular conditions.

It is known that despite all the advances in the formulation of the films, most of the LDPE films in use today are expected to last for a rather limited period, between one and five cultivating seasons. The maximum useful lifetime usually advertised by film producers is four seasons (i.e., four winters and three summers). Even this expected lifetime is significantly affected by the actual environmental conditions the film will face during its use.

Dilara and Briassoulis [21] have reported that, the climate of the region, the greenhouse design and microclimate developing inside the greenhouse, the use of agrochemicals and the

environmental pollution of the area can all severely affect the lifetime of the material by inducing ageing of the plastic film to a varying degree. Thus, a film, whose lifetime is estimated to be four seasons in north-central Europe, will only last two to three seasons in the Mediterranean region.

As was mentioned before, the combination of several of these parameters can lead to increased degradation rates. It is therefore advisable to study in details the combined effects of various parameters. For example, although the agrochemicals can by themselves lead to rapid degradation or even film burning (by sulphur), when combined with increased temperatures this effect can be several times greater.

In our previous work [22–27], the effect of some of climatic conditions, of the region of North Africa, on the degradation of LDPE greenhouse cover has been investigated. The LDPE films were exposed to natural and artificial ageing conditions. In the natural ageing the film was exposed to the climate of northern Algeria. In the artificial ageing the film was exposed to four different combined and simultaneous conditions of temperatures and UV–A radiations. These are 40°C, 40°C with UV–A radiation, 50°C and 50°C with UV–A radiations. The exposure was performed over a time period ranging from 0.0 to 5486 h (7.6 months).

The hardness test can be used to measure the effect of ageing conditions on the morphological changes in the polymeric materials. Shore Durometer Type D hardness tests were used by Mourad et al. [3, 28] to study the effect of blending ratio and ageing time on the hardness of PE, PP, and their blends. The results showed that there is no significant effect on the hardness over a period of time of 14 days under a temperature of 100°C. The effect of drawing ratio and process parameters on the hardness of PP has been investigated by many researchers, e.g., Mourad et al. [8]. The microhardness and nanhardness tests were also used as capable technique for detecting a variety of morphological changes in crystalline polymers. Yordanov and Minkova [29] have studied the microhardness and thermal stability of compatibilized neat LDPE and polyamide 6 (PA6) and LDPE/PA6 blends. The results have been interpreted based on the changes in the crystallinity of the blend components. The impact of UV irradiation and ageing conditions on the nanohardness of PE has been investigated by Fouad and Mourad [7]. The percent crystallinity is one of the most important properties of semicrystalline thermoplastics, including polyethylene. It refers to the overall level of crystalline component in relationship to its amorphous component. The percent crystallinity is directly related to many of the key properties exhibited by a semicrystalline polymer including hardness, brittleness, toughness, stiffness or modulus, optical clarity, and long-term stability.

In this study we continue our earlier work on the effect of combined ageing conditions (temperature, humidity, and UV radiation) of North Africa harsh environment, on the performance and service lifetime of tri-co-extruded layers LDPE film. These environmental conditions are considered the most detrimental ageing conditions for the rapid degradation of agricultural greenhouse covers in this region.

EXPERIMENTATIONS

Materials

The LDPE film used in this study is manufactured by Agrofilm SA (Setif-Algeria) using the three-layer co-extrusion

TABLE 1. Different combinations of ageing conditions of temperature, water, and UV radiation.

Conditions	Case											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10°C	x	x										
25°C			x	x	x	x						
40°C							x x	x	x x			
50°C										x x	x	x x
Water		x		x		x		x			x	
UV					x	x			x x			x x

Cases marked with “xx” were studied in our previous work [22–27].

technology which is used in several industrial applications. The total thickness of the three layered coextruded film is 180 μm with proportions of $1/4$, $1/2$, and $1/4$ over the total film thickness. The LDPE melt flow index has a value of 0.33 g/10 min without stabilizer and 10 g/10 min with stabilizer. The density of LDPE before extrusion is 0.923 g/cm³. The initial color of the film is milky yellow. The real composition of the film is kept confidential by the supplier.

Methodology

For the artificial ageing the film was exposed to different combined conditions of temperatures (10, 25, 40, and 50°C), water and UV-A radiations as presented in Table 1. Twelve different combined ageing conditions were investigated. More details on the UV radiation source and characteristics are available in Mourad et al. [25]. The conditions marked with (xx) were studied before in our work [23, 25]. Some of the results of these conditions are quoted here for completeness of the work. The study was conducted over a period of time of 5486 h (7 months). Seven ageing periods were considered, namely, 0.0, 120, 550, 1010, 2040, 4000, and 5486 h. For few cases, the ageing was conducted up to 4000 h (~6 months) only and values of the properties for 5486 h were extrapolated.

Thermal analyses of the samples were performed using differential scanning calorimetry (DSC 2920 TA Instruments-USA). Samples of ≈ 10 mg, were put in aluminum pan. The samples were heated from ambient temperature to 180°C with a heating rate of 10°C/min under nitrogen environment. The degree of crystallinity (% crystallinity) was computed on the basis of the heat of fusion of a 100% crystalline LDPE using the following equation:

$$X(\%) = (\Delta H_f / \Delta H_f^c) 100 \quad (1)$$

where ΔH_f is the heat of fusion of the sample and ΔH_f^c (= 285 J/g) is the heat of fusion of a 100% crystalline sample [4, 28, 30].

The tensile tests were performed according to ISO 527-3 [31, 32] using a universal testing machine with a load cell of 5 kN. A dumbbell test samples in accordance with ISO 527 were punched from the films using a hydraulic press. The specimens have initial overall length of 180 mm, initial length between the jaws of 80 mm, width of 6.5 mm and thickness of 180 μm . All tests have been performed at room temperature with a cross

head speed of 50 mm/min and displacement controlled condition. The reproducibility of the results has been confirmed by testing from five to ten specimens for some cases. At least two valid results are to be achieved in order to calculate the tensile properties; otherwise the test is repeated and any unsatisfactory test result was ignored. The tensile tests have shown excellent reproducibility. The average value of the results is presented. The tests were conducted to determine the tensile properties (e.g., modulus of elasticity E , yield strength σ_y , fracture stress σ_f , and elongation at break $\epsilon(\%)$) of the material.

The microhardness of the samples has been carried out at room temperature using a micro-Vickers hardness tester (Matsuzawa-seiki, MHT-1) and applied load of 50 g. A loading cycle of 0.1 min was used. The average values of 10 measurements were reported. The accuracy of measurements was found to be $\pm 0.5 \mu\text{m}$. A quantitative evaluation of the impact of artificial ageing on the mechanical performances of the film was conducted based on the measured properties.

RESULTS AND DISCUSSION

Mechanical Properties

Tensile Tests. The mechanical properties of the unaged/virgin and artificially aged films were evaluated by conducting the tensile tests. The tensile load was applied on the specimens in a direction parallel to the average molecular orientation obtained during the film processing. The engineering stress as a function of the engineering strain has been obtained for the 12 ageing conditions and the seven ageing periods. That is, 84 tensile tests were conducted. The reproducibility of the results was confirmed by conducting from five to ten tensile tests for some representative conditions. The obtained tensile curves for these representative cases were almost identical and the curve has been removed from the paper due to the limited space.

Figure 1 shows a representative stress-strain diagrams for unaged (0.0-h exposure time) film and artificially aged films at a temperature of 10°C for five different exposure periods (120, 550, 1010, 2040, and 4000 h) with (Curves 1–5) and without (Curves i–v) water. It is observed that the stress never decreases up to fracture stress and the stress–strain curves show four different regions with distinct behaviors. In the first region, the stress increases following almost a linear-elastic relationship with the strain. The curves become nonlinear (in the 2nd region) with decreasing slope up to a point of almost zero gradient around which yield and necking phenomena take place then the material starts to draw at almost constant drawing stress in the 3rd region. In the 4th region, the work hardening phenomenon starts and the stress increases with the strain up to the fracture stress. Local necking was observed at a certain stress level around the end of Region 2 and necking then spreads along the gauge length of the specimen. Eventually, the neck reaches the ends of the gauge length as the stress continues to increase. All samples (aged and unaged) exhibit the same tensile behavior trend regardless the ageing conditions. As the PE is a semicrystalline polymer, this behavior is due to the chain-like molecules being drawn out of their original amorphous or crystalline structure and becoming oriented in the direction of drawing, or in other wording straighten and align. Consequently there is a resistance to further deformation in the neck and the remainder of the polymer continues to deform until the neck disappears.

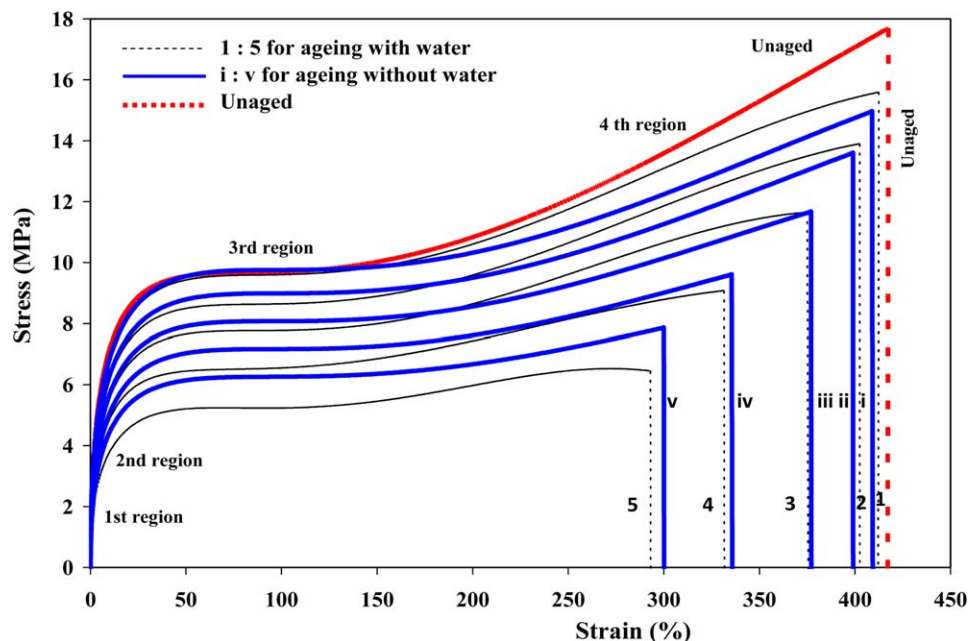


FIG. 1. Stress–strain curves for unaged and artificially aged films at a temperature of 10°C for five different exposure periods (120, 550, 1010, 2040, and 4000 h) with (Curves 1–5) and without (Curves i–v) water. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

The process commences at a point of stress concentration or of weakness over the gauge length. Then segment of the gauge length draws down, resembling a necking in metallic specimen, until the draw ratio is enough to align the molecules. The neck extends along the specimen until it is all drawn. The drawn polymer becomes stronger in the draw direction than it was before. This is the reason of why the neck spreads instead of causing failure. These results are supported with the observation of Mourad et al. [3, 25, 32, 33] for different thermoplastics.

In general, Fig. 1 shows that the films exhibit ductile behavior, failing after extensive deformation and the ductility reduces with ageing time. The unaged specimen exhibits much enhanced yield and fracture strengths, ductility, resilience (area under the elastic region of the stress–strain curve and toughness (area under the entire stress–strain curve)). The tensile properties have been firstly measured for the 180 μm thick tri-layer film made of virgin material. The measured yield strength σ_y (at the point of 0.0 gradient values) was 9.6 MPa which is identical to the value measured by Briassoulis et al. [18] but for a mono-layer LDPE sheet of 200 μm thickness. The value reported by Dehbi and Mourad [25] for 160 μm mono-layer LDPE film was 1.1 MPa. Mourad [3] reported a value of 1.0 MPa for very low-density polyethylene (VLDPE) of 1 mm thickness. A tensile fracture stress σ_f of 17.2 MPa was measured for unaged film. Dilara et al. [8] have measured values between 4.1 and 15.6 MPa for a mono-layer LDPE sheets of thickness 50 and 200 μm . A value of 1.7 MPa has been reported by Dehbi and Mourad [25] for mono-layer LDPE film. The differences between these results are of course due to variation in the thickness, chemical composition, and manufacturing process parameters.

Figure 2 presents the variation of the tensile yield strength with the ageing time for the different ageing conditions of temperature (i.e., 10, 25, 40, and 50°C), water and UV radiations.

The curves for the conditions marked with (xx) in Table 1 are also imposed for the purpose of deep insight on the effect of a wide range of artificial ageing conditions and time. The yield strength σ_y degrade rapidly with ageing time and affected significantly by condition of ageing. The value drops from 9.6 MPa for unaged film to 3.6 MPa for ageing at 50°C + UV and to 6.32 MPa for ageing at 25°C at the end of ageing period. This shows that the yield strength of the unaged material reduces by about 62.5% and 34.1%, respectively, and the harshest effect is under the exposure to 50°C with UV radiation ageing condition. Other cases of ageing have intermediate values and will be discussed later in the paper while normalizing the properties.

Figure 3 shows the variation of the percent elongation (fracture strain %) as a function of the ageing time. The maximum achieved elongation of unaged material at break is 420% (under strain rate of 0.084 s^{-1}) which reflects the inherent ductile behavior of the virgin material. Briassoulis [34] have reported a value of 550% for a mono-layer of LDPE sheet of thickness 200 μm and Dehbi and Mourad [25, 26] measured a value of 252% for mono-layer LDPE film of a thickness of 160 μm . Mourad [3] reported a value of 1190% for very low-density polyethylene (VLDPE) film of a thickness of 1 mm. The percent elongation of unaged film (420%) reduced to 175% and 323% at 25°C and 50°C +UV ageing conditions, respectively, after 4000-h ageing period. This reveals that the material loses about 23.1% and 58.3% of its initial value, respectively. The harshest impact is at 50°C +UV ageing condition and such remarkable reductions in the ductility reflects the deteriorative effect of the such ageing condition.

Figure 4 demonstrates the variation of the fracture stress σ_f with ageing time. The trend of variation resembles that of the yield strength and the facture strain. The fracture stress reduces notably with ageing time and the severest effect of ageing was

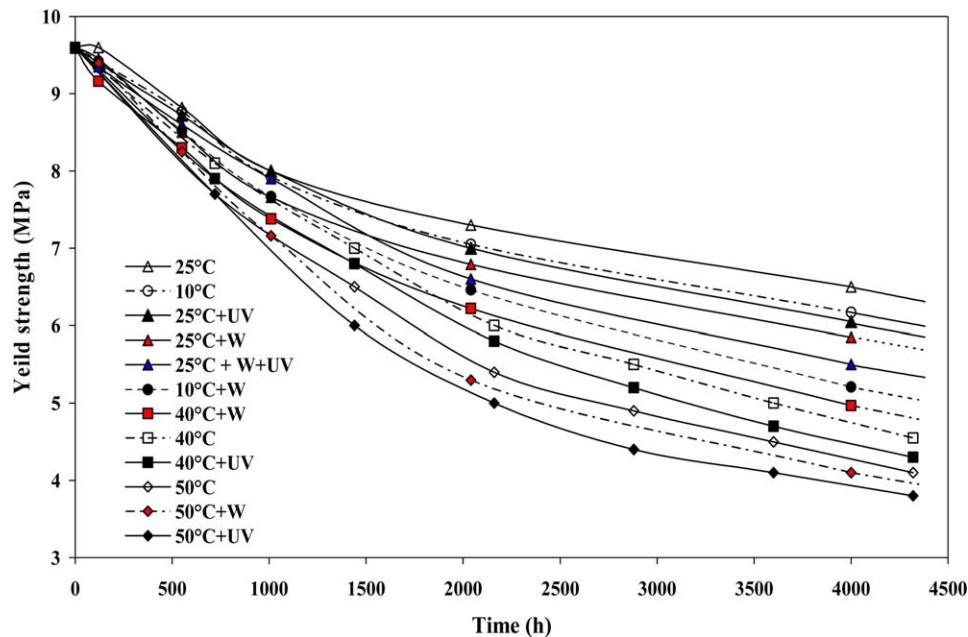


FIG. 2. The variation of yield strength (at zero gradient point) with ageing time. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

also at 50°C with exposure to UV radiation. The maximum achieved fracture stress for unaged film is 17.2 MPa. The fracture stress for all ageing conditions have values between 9.5 MPa for aging at 25°C and 5.7 MPa for ageing at 50°C +UV radiation at the maximum ageing period. The film material loses about 50.5% and 33%, respectively, of its original fracture stress value (the value for the unaged film).

The variation of the modulus of elasticity E with ageing time is demonstrated in Fig. 5. These values are calculated from the slope of the initial part of each curve. The value of the modulus

of elasticity was found to be 340 MPa for unaged film. A value of 50 MPa was measured by Mourad [3] for VLDPE sheet of 1 mm of thickness. Dilara and Briassoulis [19] have measured values between 96.5 and 262 MPa for LDPE sheets of thickness between 50 and 200 μm . Values between 100 MPa and 262 MPa were measured for monolayer LDPE film by several researchers [e.g., Ref. [34]]. The values increase with ageing time for all investigated artificial ageing conditions. The variation is nearly bilinear and the rate of rise in the values is higher after ~ 2000 h of ageing. The highest increase was for the film

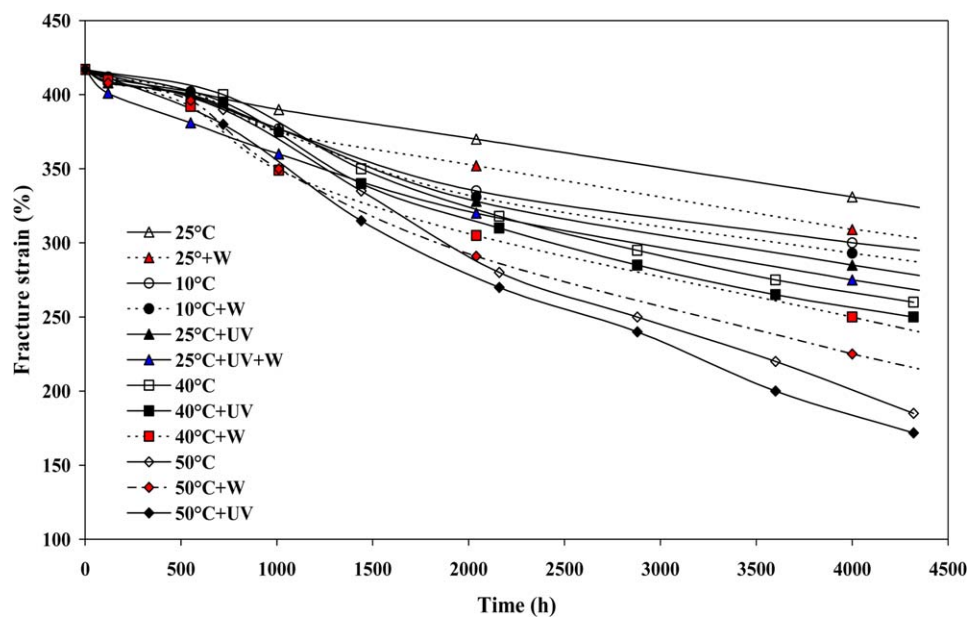


FIG. 3. Variation of the percent elongation (fracture strain %) with ageing time. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

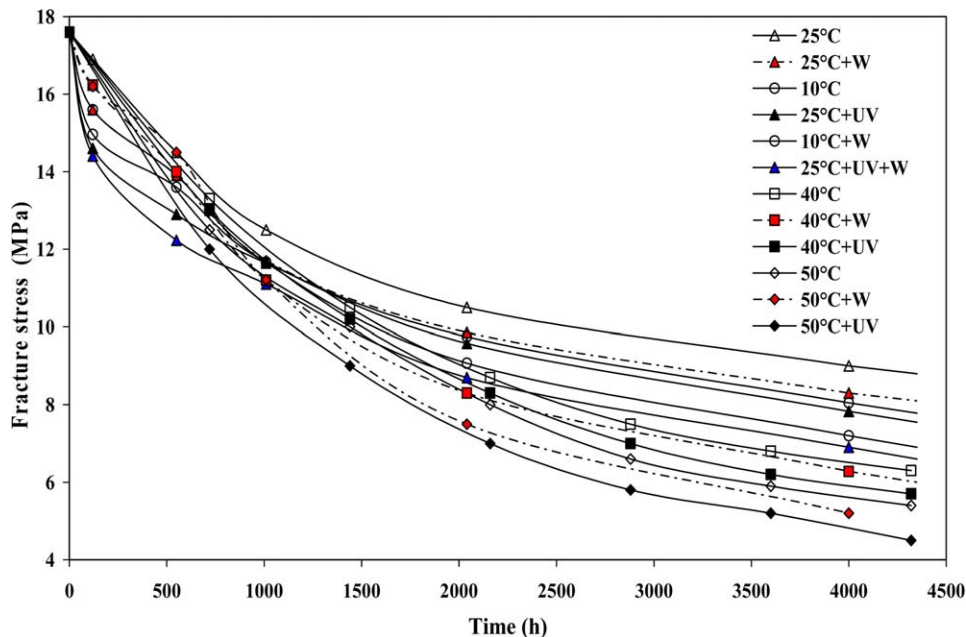


FIG. 4. Variation of fracture stress with ageing time. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

exposed to UV radiation at 50°C condition. This illustrates that the material becomes more stiff and less flexibility/ductility as shown in Figs. 3 and 5. It is worth noting here that, the apparent increase in the values of the modulus of elasticity with ageing is a sort of deterioration/degradation of the film ductility/flexibility since the film becomes stiffer.

Generally and in the light of the results of Figs. 1–5 the yield strength, modulus of elasticity, percent elongation, fracture stress deteriorate with ageing time. Such degradation in the

mechanical behavior of the tri-layer film of LDPE is due to the changes occurring with ageing in the molecular structure of the material. Polymeric molecules are very large, on the molecular scale, and their unique and useful properties are mainly a result of their size. Any loss in chain length lowers the tensile strength and is a primary cause of premature failure/cracking. The gradual changes in the molecular structure due to ageing do not allow the polymer chains to reorient as before and provide additional resistance following the initial yield of the material [35].

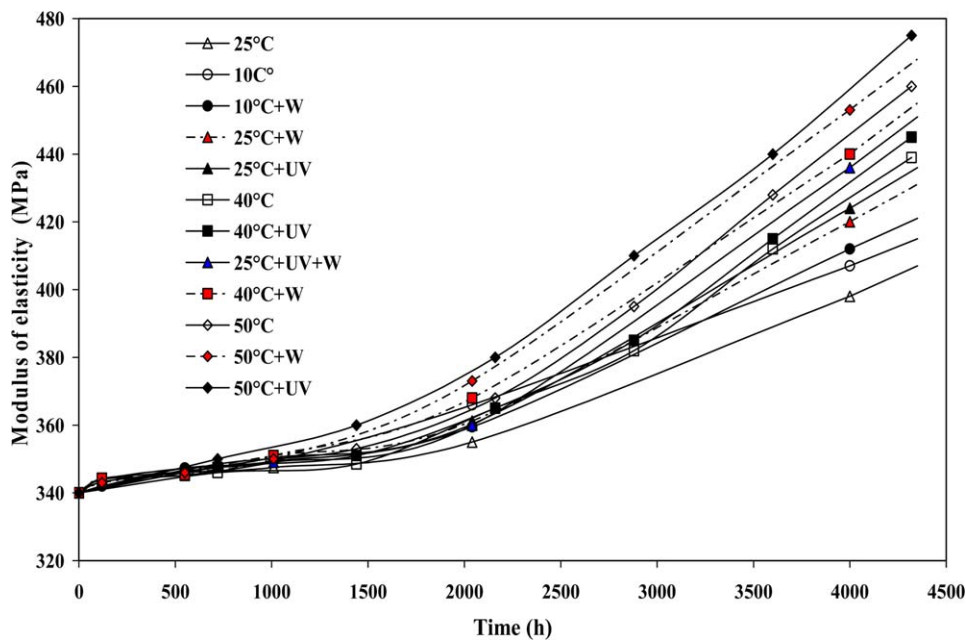


FIG. 5. The variation of modulus of elasticity with ageing time. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

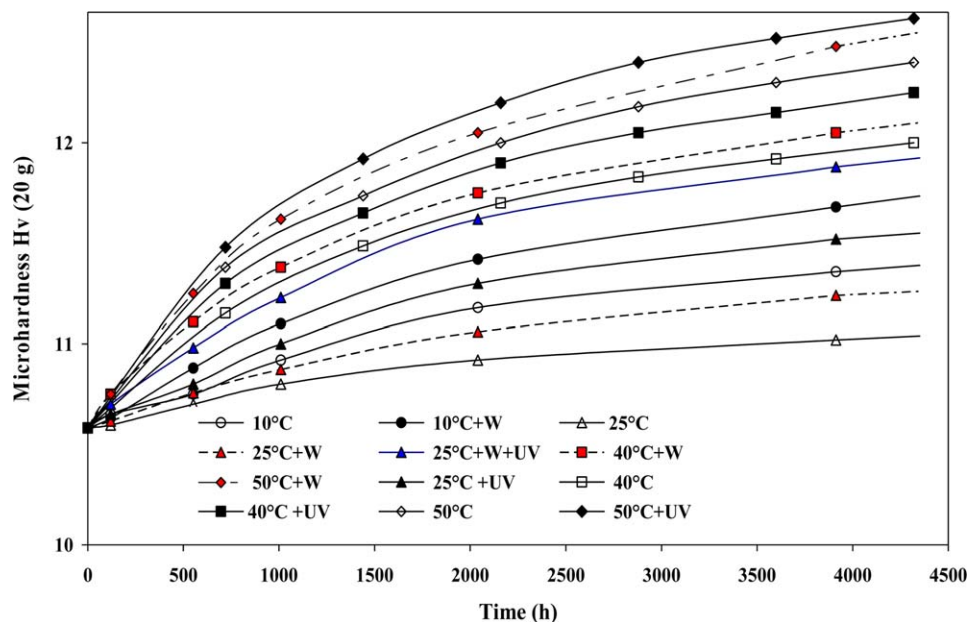


FIG. 6. The variation of microhardness with ageing time. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

In fact, changes in the molecular structure associated with the ageing are due to increased crosslinking and chain scission [3–8, 36]. It has been established already that in specimens exposed to radiation, side chain bonds are broken and become sites for crosslinking. Increasing the degree of crosslinking inhibits relative chain motion, strengthens the polymer, and makes it more stiff and brittle [35].

The reduction in the mechanical properties can also be connected to the chemical modifications undergone by the polymer due to ageing process conditions. The energy carried by the UV portion of the sunlight is absorbed by a variety of structural defects. If UV irradiation is performed in air, additional groups (carbonyl, hydroxyl, and/or hydroperoxide) will be built into the structure of the macromolecules as a consequence of photooxidation leading to chain scissions and then reduction of the average molecular weight leading to deterioration in the physical–mechanical properties to the extent that make the polymer no longer usable. These observations have been reported by some researchers [37–39]. On a morphological point of view, polyethylene can be considered as alternating crystalline and amorphous layers (two-phase system). Oxidation damage confined to the amorphous phase causes the break of the tie molecules that link the various crystalline lamellae and lead to a sudden loss of the properties at break.

Microhardness Tests. Figure 6 shows the variation of the microhardness with the ageing time for different ageing conditions. The trend of variation resembles that of the modulus of elasticity. The hardness increases with ageing time and the most effective ageing condition is under 50°C with exposure to UV-A radiation. The value of the microhardness was found to be 10.58 for unaged film. The values increase with ageing time as in the case of modulus of elasticity. The variation is nearly bilinear and the rate of rise in the values is higher at the beginning (up to ~1000 h of ageing) then the rate reduces. The rate of

increase in the case of modulus of elasticity, E , at the initial periods of ageing is lower than that in the last periods. The notable increase was for the film exposed to UV radiation at 50°C ageing condition. This illustrates that the material becomes more stiff and brittle with less ductility and toughness. These results support the observation pertained to the variation of the percent strain (which is a measure for the material ductility/flexibility) and modulus of elasticity observed in Figs. 3 and 5. The increase in the microhardness is due to the same reasons mentioned previously for the increase in the modulus of elasticity. The correlation with the changes in the degree of crystallinity will be discussed later in the article.

Thermal Analysis

The DSC analysis was conducted to check the thermal stability and applicability of LDPE film as a greenhouse cover and its structural modification during artificial ageing can also be explained. More information on the technique are available in the work of Mourad et al. [40]. The DSC heating curves/melting endotherms were obtained for different ageing conditions and only representative curves for 50°C + W are given in Fig. 7. They show the effect of the ageing time and conditions on the thermal/melting behavior of LDPE films. The endotherms show that the melting behavior of the unaged films resembles that of the aged films. Crystalline melting temperature T_m , heat of fusion ΔH_f and percentage crystallinity X (%) of the crystallisation peak within the various samples were measured and plotted.

The T_m for unaged film was found to have a value of 109.51°C. The ageing time and ageing condition have a little effect on the T_m . The maximum increase in the T_m is 0.21°C for 50°C + W ageing condition at the end of ageing time (i.e., $T_m = 109.72^\circ\text{C}$). It can be concluded that the both ageing time and ageing condition have no significant effect on the T_m , Mourad

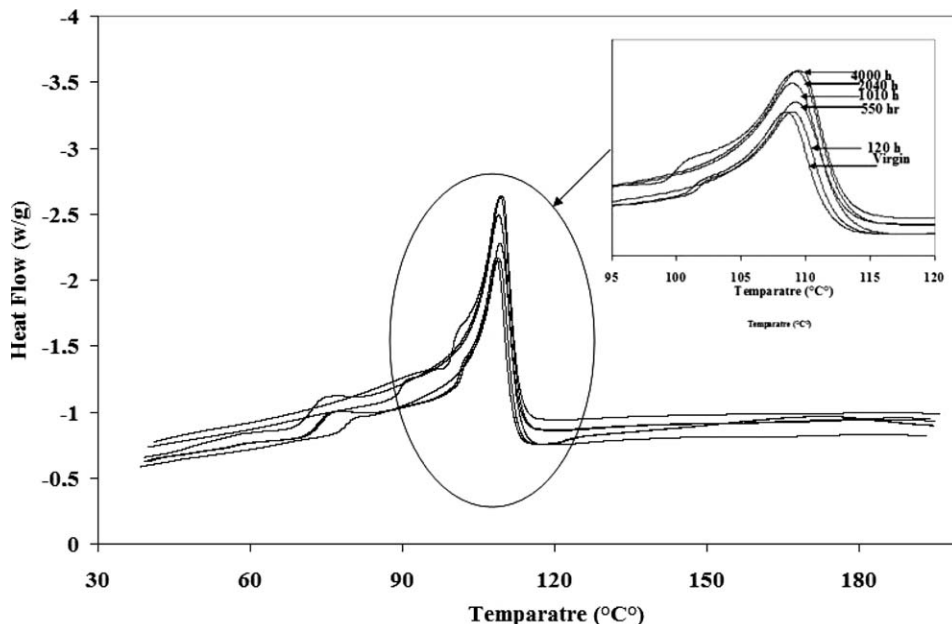


FIG. 7. The DSC thermograms of unaged and artificially aged at 50°C +W for time periods of 120, 550, 1010, 2040, and 4000 h.

et al. [34] have observed a crystallinity melting temperature of 100.5°C for VLDPE. An increase of 2°C in T_m by ageing at 100°C for 14 days was reported (i.e., $T_m = 102.5^\circ\text{C}$). Khabbaz et al. [41, 42] reported that, the crystallinity for PE is revealed by an endothermic peak of melting at T_m close to 100°C.

The area under the melting transition represents the heat of fusion ΔH_f of the sample. It is proportional to the amount of crystals present in the sample. The value of the heat of fusion

under the PE melting peak is given directly by the Perkin Elmer Data Analysis program. The crystallinity is determined by comparing the measured heat of fusion with the theoretical heat of fusion of 100% crystalline polyethylene PE (i.e., 295 J g [30]). The influence of ageing time and conditions on the heat of fusion ΔH_f and percentage crystallinity X (%) of the crystallisation peak of unaged and aged films is presented in Fig. 8. The general trends of variation of the heat of fusion and degree of

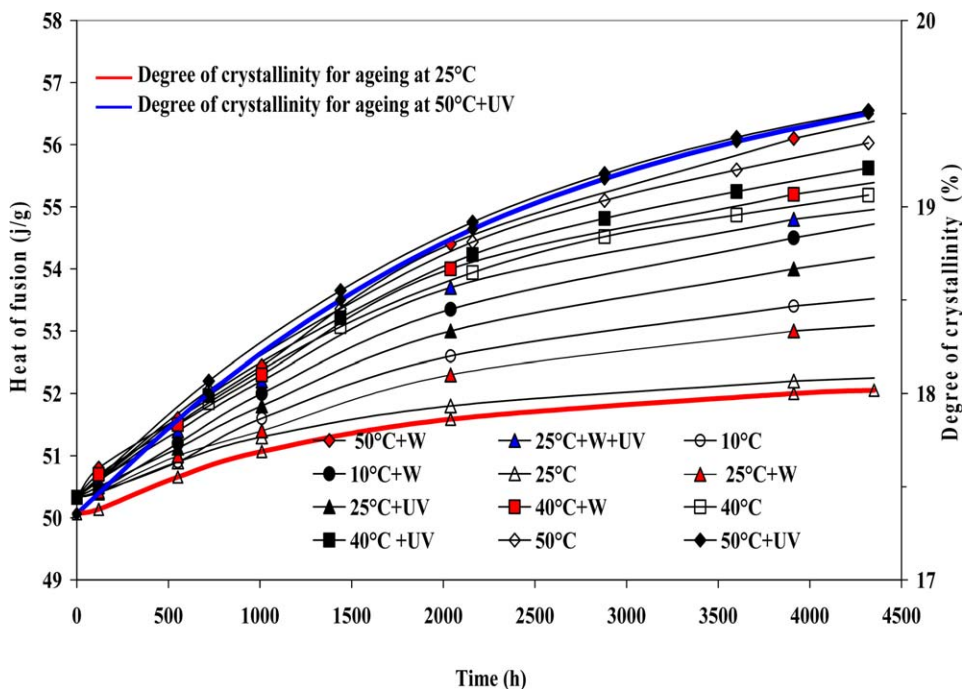


FIG. 8. The variation of the heat of fusion and degree of crystallinity with ageing time for different ageing conditions. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

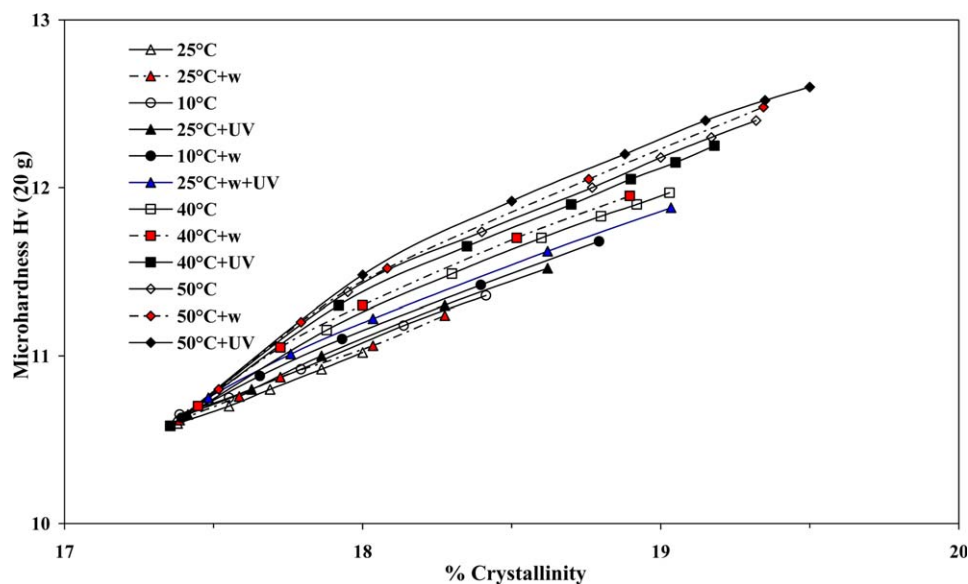


FIG. 9. The variation of microhardness with degree of crystallinity at each ageing time for different ageing conditions. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

crystallinity are similar. It is seen that the heat of fusion and degree of crystallinity for both aged and unaged films are affected by ageing time and conditions. This indicates that the artificial ageing (as a simulation of real-life conditions) will alter the morphological nature of the films. It is worth noting that, what holds for the heat of fusion holds for the percentage crystallinity, since they are internally related. Further the trend of variation of heat of fusion and degree of crystallinity with ageing time and ageing condition for films are analogous; i.e. the higher degree of crystallinity, the higher heat needed for fusion. The amount of energy required to melt an amorphous polymer is less than that needed to melt a crystalline polymer, as the bonding in the crystalline material is more organized and has more bonds. Thus, the heat of fusion is directly proportional to the degree of crystallinity. Therefore, the films aged at 50°C +UV radiation which has higher degree of crystallinity and consequently has the highest heat of fusion among the investigated ageing conditions. The film aged at 10°C has the lowest heat of fusion.

Relationship Between the Microhardness and Degree of Crystallinity

It is of interest to obtain the relationship between the microhardness and the degree of crystallinity. The variation of microhardness with percent crystallinity at each ageing time (0.0–4500 h) for different ageing conditions is presented in Fig. 9. The microhardness increases with degree of crystallinity as expected. In the unaged LDPE the crystal size distribution is much wider than the aged films as suggested by the profile of the melting endotherm. The increase of the degree of crystallinity comes from chain scissions of the macromolecules belonging to the amorphous zones. With ageing the melting endotherm profile becomes longer and sharper; this suggests a narrower crystal size distribution [43–45]. This also suggests structural modifications such as crosslinking in the amorphous region and

the increase of the crystalline concentration as well as the crystallite sizes distribution [46–48]. This is the reason behind the observed increase in the microhardness value with ageing time. Furthermore, on a morphological point of view, polyethylene can be considered as alternating crystalline and amorphous layers (two-phase system). Oxidation damage confined to the amorphous phase causes the break of the tie molecules that link the various crystalline lamellae, and lead to a sudden loss of the properties at break. The previous observation is important since the aim of the work is to evaluate the effect of ageing time and condition on the degree of crystallinity within the LDPE film and correlate these with the changes in the overall mechanical properties integrity of the film.

The Limit of Use/Life Time

It was reported in the literature that, the life time of a film used as greenhouse cover is based on the loss of its physicochemical and mechanical properties. Briassoulis [34] showed that, if the film loses 50% of one of its properties, it becomes then unusable. It was shown that the UV light effects on a LDPE film are observable for an ageing period of 5 months. To get deep insight on the effect of the ageing time on the film properties (e.g., mechanical performance) under the different ageing conditions, one can plot the film property value after exposure to ageing conditions normalized with its corresponding property value of the unaged material against ageing time. This will also provide information about the limit of use service time according to the criterion of the 50% loss in the original property.

Figure 10 shows the standard curves of the variation of the normalized fracture strain ϵ_f (elongation %) for different ageing conditions with ageing time. Figure 10 shows that ageing at 50°C +UV, 50°C +W, 50°C, 40°C +UV, and 40°C +W intersect with the horizontal line that represents the 50% reduction in the initial property. However, the curves for films aged at the

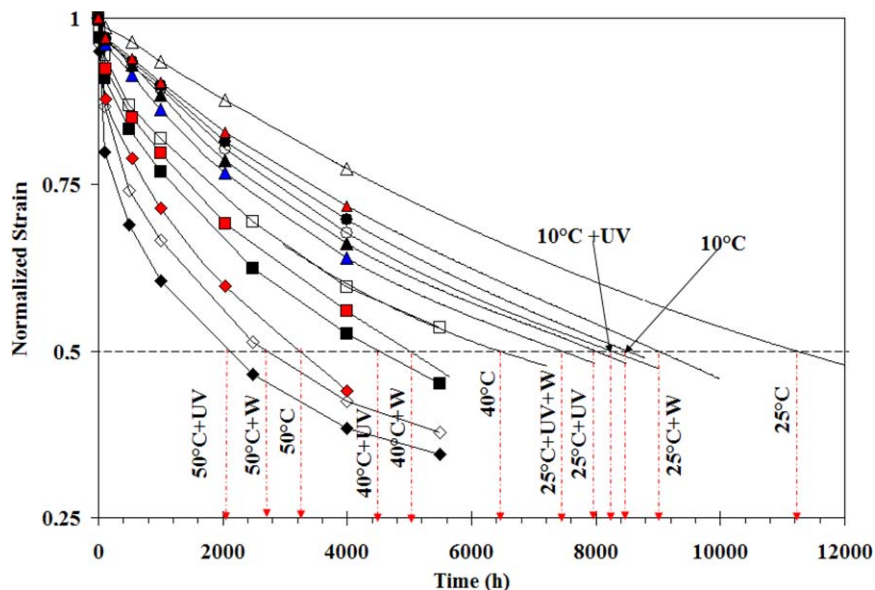


FIG. 10. Variation of the normalized fracture strain (elongation%) with the ageing time. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

ageing conditions of 25°C, 25°C+W, 10°C, 10°C+W, 25°C+UV, 25°C+UV+W, and 40°C are hypothetically extrapolated up to ageing time of 12,000 h (12.5 months) and 11,000 h, 10,000 h, 9000 h, 8000 h, 7600 h, and 7299 h (10 months), respectively, to intersect with the horizontal line of 50% reduction in the original fracture strain and evaluate the lifetime for all ageing conditions. It is noticed from these curves that the

strain at break for each film reduces to 50% of the unaged film value at specific ageing time depending on the ageing condition. The film aged at 10°C reaches its limit of use time at 11,100 h (15 months). For the harshest ageing condition (i.e., 50°C+UV+water) the limit of use times is 2000 hours (~3 months). Other ageing conditions have intermediate values between these two values.

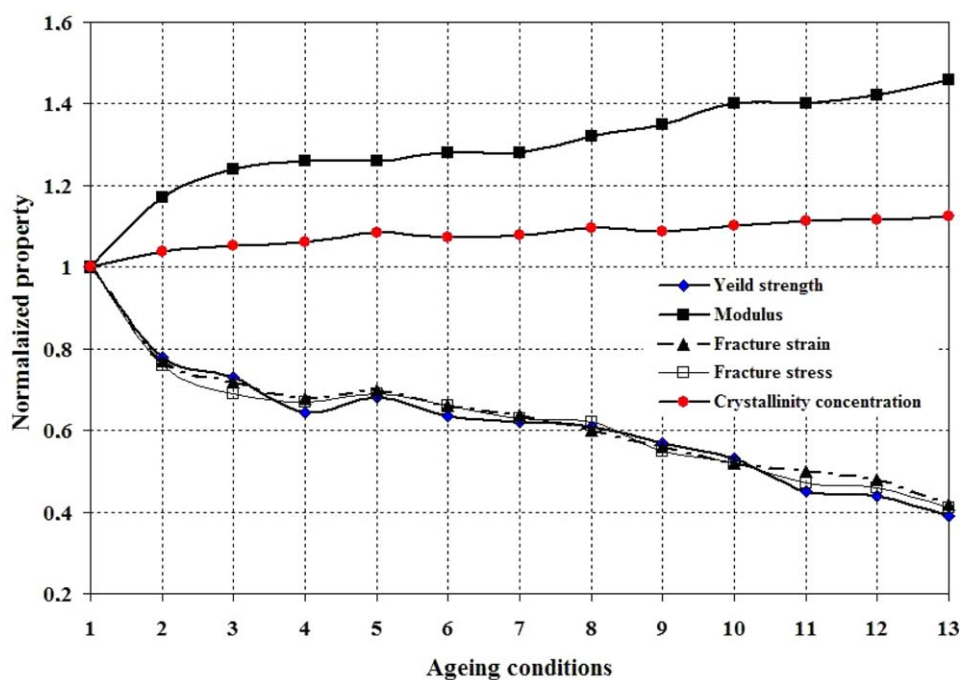


FIG. 11. Normalized mechanical properties, at the end of ageing time, versus ageing condition. (1) Unaged; (2) ageing at 25°C; (3) ageing at 10°C; (4) ageing at 25°C; (5) ageing at 25°C+W; (6) ageing at 25°C+UV; (7) ageing at 25°C+UV+W; (8) ageing at 40°C; (9) ageing at 40°C+W; (10) ageing at 40°C+UV; (11) ageing at 50°C; (12) ageing at 50°C+W and (13) ageing at 50°C+UV. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

Normalized Properties Against Ageing Conditions

The value of the film property at the end of ageing time depends on the ageing condition. Therefore it is of importance to investigate the variation of the normalized value of the property to the corresponding initial value (i.e., the value of the unaged film) at the end of ageing time with the ageing conditions. This helps in investigating the effect of the ageing condition on the initial properties of the film and evaluating the degradation level in each property. The values of the normalized properties at the end of ageing time for the 12 studied (Case 2 up to Case 13 in the on the ageing condition axis) ageing conditions as well as for the unaged film (Case 1) are summarized and presented in Fig. 11. The curves of the yield strength, fracture strain, and fracture stress decline with ageing time. However, the curves of the degree of crystallinity, elasticity modulus, and microhardness rise with ageing time. Such increase in the elastic modulus, microhardness, and degree of crystallinity values are sort of degradation of the film flexibility. It is worth noting here that, the curves of the yield strength, fracture stress and fracture strain are identical and coincident. This means that the percentage loss in each normalized property is almost identical for all ageing conditions.

CONCLUSIONS

The impact of artificial ageing on the mechanical behavior, thermal stability and lifetime of the tri-layer LDPE film performance were investigated in this study. The artificial ageing has been conducted at twelve different ageing conditions of temperatures (10, 25, 40, and 50°C), humidity (with and without water) and ultraviolet radiation. Correlation between the effects of the different investigated ageing conditions and the film degradation level and lifetime has been discussed. The results revealed that, the ageing conditions affected adversely the mechanical behavior of the film and the severest condition was for 50°C +UV. It can be also concluded from the DSC heating curves that, the ageing increases the heat of fusion and percentage crystallinity of the film and has no significant effect in the crystallinity melting temperature T_m . Generally, the exposure to UV radiation and temperature has a remarkable deteriorative effect on the greenhouse film performance and reduces significantly its lifetime. Therefore, the sunlight radiation is the major element of degradation of greenhouse covers.

NOMENCLATURE

DSC	differential scanning calorimetry
E	modulus of elasticity
LDPE	low-density polyethylene
PE	polyethylene
T_m	crystallinity melting temperature
UV	ultraviolet
VLDPE	very low-density polyethylene
σ_y, σ_f	yield strength and fracture stress
ϵ_y, ϵ_f	yield strain, fracture strain
X (%)	% crystallinity/degree of crystallinity
ΔH_f	heat of fusion of the sample
ΔH_f^c	heat of fusion of a 100% crystalline sample

REFERENCES

1. A. Tidjani, *Polym. Degrad. Stabil.*, **68**, 465 (2000).
2. A.A. Basfar and A. Idriss, *Polym. Degrad. Stab.* **91**, 437 (2006).

3. A.-H.I. Mourad, *Mater. Des.*, **31**, 918 (2010).
4. A.-H.I. Mourad, R.O. Akkad, A.A. Soliman, and T.M. Madkour, *Macromol. Eng.*, **38(7)**, 265 (2009).
5. A.-H.I. Mourad, M.H. Fouad, and R. Elleithy, *Mater. Des.*, **30**, 4112 (2009).
6. M.H. Fouad, A.-H.I. Mourad, and D.C. Barton, *Macromol. Eng.*, **37(8)**, 346 (2008).
7. M.H. Fouad, A.-H.I. Mourad, and D.C. Barton, *Polym. Test.*, **24**, 549 (2005).
8. A.-H.I. Mourad, N. Bekheet, A. Al-Butch, L. Abdel-Latif, D. Nafee, and D.C. Barton, *Polym. Test.*, **24**, 169 (2005).
9. K. Sigbritt, H. Minna, and A. Ann-Christine. *Macromolecules*, **30**, 7721 (1997).
10. J.M.G. Cowie, *Polymers Chemistry and Physics of Modern Materials*, 3rd ed., Boca Raton, Taylor & Francis (2008).
11. A.-M.M. Baker and J. Mead, "Chapter 1: Thermoplastics," in *Modern Plastics Handbook*, C.A. Harper, Ed.; McGraw-Hill, 1.1–1.92 (2000).
12. I. Farkas, P. Weihb, A. Biro, W. Laube, J. Eitzinger, and A. Wojcicki, *Mathematics Comput. Simul.*, **56**, 357 (2001).
13. I. M. Al-Helal and A.M. Alhmandan, *Solar Energy*, **83**, 790 (2009).
14. B. Von Elsner, D. Briassoulis, D. Waaijenberg, A. Mistriotis, C. von Zabeltitz, J. Gratraud, R. Russo, R. Suay-Cortes, J. Gratraud, and G. Russo, *J. Agric. Eng. Res.*, **75**, 1 (2000).
15. F.H. Winslow, W. Matreyek, and A.M. Trozzolo, *Soc. Plast. Eng.*, **18**, 766 (1972).
16. F. Henninger, "Aspects of greenhouse film stabilization," in *Handbook of Polymer Degradation*, S.H. Hamid, Marcel, D, New York, (1992), 411.
17. M. Turmine and P.J. Letellier, *Colloid Interface Sci.*, **227**, 71 (2000).
18. P.A. Dilaraa and D. Briassoulis, *J. Agric. Eng. Res.*, **76**, 309 (2000).
19. D. Briassoulis, D. Waaijenberg, J. Gratraud, and B. Von Elsner, *J. Agric. Eng. Res.*, **67**, 171 (1997).
20. D. Briassoulis and A. Aristopoulou, *Polym. Test.*, **20**, 615 (2001).
21. P.A. Dilara and D. Briassoulis, *Polym. Test.*, **17**, 549 (1998).
22. B. Youssef, A. Dehbi, A. Hamou, and J.M. Saiter, *Mater. Des.*, **29**, 2017 (2008).
23. A.-H.I. Mourad, A. Dehbi, and K. Djakhdanne, "Impact of Degradation of Polyethylene Films under Simulated Climatic Conditions on Their Mechanical Behaviour and Thermal Stability and Lifetime, proceedings of the ASME PVP 2012, pp. 131–135, Toronto, Canada, July 15–19, 2012
24. A. Dehbi, A. Bouaza, A. Hamou, B. Youssef, and J.M. Saiter, *Mater. Des.*, **31**, 864 (2010).
25. A. Dehbi, A.-H.I. Mourad, and A. Bouaza, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 2702 (2012).
26. A. Dehbi and A.-H.I. Mourad, *Arabian J. Chem.*, 2011, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.04.010>.
27. A.-H.I. Mourad and D. Abdelkader, "On the use of tri-layer low density polyethylene greenhouse cover as a substitute for mono-layer cover," *Plast. Rubber Compos.*, 2013, accepted.
28. A.-H.I. Mourad, "Impact of blending ratio and thermal treatment on the mechanical behaviour of polyethylene/polypropylene blends," Proceedings of ASME PVP 2008 Conference, Volume 6: Materials and Fabrication, pp. 145–155, July 27–31, 2008, Chicago, Illinois, USA.

29. H. Yordanov and L. Minkova, *Eur. Polym. J.*, **39**, 951 (2003).
30. B. Wunderlich, C. Cromier, and M. Billmeyer, *J. Polym. Sci.*, **5**, 987 (1967).
31. ISO 527-3 Plastics—Determination of tensile properties, Part 3: Test conditions for films and sheets. International Organization for Standardization (1995).
32. A-H.I. Mourad, H.F.M. Elsayed, and D.C. Barton “Semicrystalline polymers deformation and fracture behaviour under quasistatic strain rates and triaxial states”, *Strength, Fracture and complexity: an International Journal*, IOS Press, Volume **2**, Number 4/2004, pp 149–162, online date May 31, 2005.
33. A-H.I. Mourad, H.F. Elsayed, D.C. Barton, M. Kenawy, and L.A. Abdel-Latif, *Int. J. Fracture*, **120**, 501 (2003).
34. D. Briassoulis, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 1256 (2006).
35. W.D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 6th ed. New York, Wiley (2003).
36. R.F. Jan, *Photodegradation of Polymers Physical Characteristics and Applications*, Berlin, Springer (1996).
37. F. Severini, R. Gallo, and S. Ipsale, *Arab J. Sci. Eng.*, **13(4)**, 533 (1988).
38. M. Sebaa, C. Servens, and J. Pouyet, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1897 (1993).
39. F.S. Qureshi, M.B. Amin, A.G. Maadhah, and S.H. Hamid, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **28(7&8)**, 649 (1989).
40. A-H.I. Mourad, A.-M. Beckry, El-M. Tamer, and G. Maryam, *J. Appl. Compos. Mater.*, **17(5)**, 557 (2010).
41. F. Khabbaz, A.C. Albertsson, and S. Karlsson, *Polym. Degrad. Stab.*, **63**, 127 (1999).
42. F. Khabbaz and A.C. Albertsson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79(12)**, 2309 (2001).
43. F. P. La Mantia, *Eur. Polym. J.*, **20(10)**, 993 (1984).
44. E. Foldes, G. Keresztury, I. Margit, and F. Tudos, *Angew Makromol. Chem.*, **187(3136)**, 87 (1991).
45. Y. Ikada, K. Nakamura, S. Ogata, K. Makino, K. Tajima, and N. Endoh, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **37**, 159 (1999).
46. B. Fayolle, L. Audouin, and J. Verdu, *Polym. Degrad. Stab.*, **75**, 123 (2002).
47. L. Guadagno, C. Naddeo, V. Vittoria, G. Camino, and C. Cagnani, *Polym. Degrad. Stab.*, **72**, 175 (2001).
48. A. Dehbi, A.-H.I. Mourad, and A. Bouaza. *Procedia Eng.*, **10**, 466 (2011).



PLASTICS, RUBBER AND COMPOSITES

MACROMOLECULAR ENGINEERING

Editor: Professor P. D. Coates, FEng

 Mancie
Publishing


The Institute of Materials,
Minerals and Mining

The international journal for processing, properties and modelling of
macromolecular and composite materials

PRC:ME



The effect of sand wind, temperature and exposure time on tri-layer polyethylene film used as greenhouse roof

K. Djakhdane, A. Dehbi, A-H. I. Mourad, A. Zaoui & P. Picuno

To cite this article: K. Djakhdane, A. Dehbi, A-H. I. Mourad, A. Zaoui & P. Picuno (2016) The effect of sand wind, temperature and exposure time on tri-layer polyethylene film used as greenhouse roof, *Plastics, Rubber and Composites*, 45:8, 346-351, DOI: [10.1080/14658011.2016.1198860](https://doi.org/10.1080/14658011.2016.1198860)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/14658011.2016.1198860>



Published online: 05 Jul 2016.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 12



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)

The effect of sand wind, temperature and exposure time on tri-layer polyethylene film used as greenhouse roof

K. Djakhane^{1,2}, A. Dehbi^{*1} , A-H. I. Mourad³ , A. Zaoui⁴ and P. Picuno⁵ 

This work aims at studying the degradable effect of artificial ageing on tri-layer stabilised low-density polyethylene (PE) films used as greenhouse cover in the North Africa environment. The film was supplied by Agrofilm company, Algeria. Colour additives and infra-red and ultraviolet stabilisers were used. Optical, thermal, surface and mechanical properties have been investigated for virgin sample and samples exposed to sand wind for different exposure periods (1, 2, 4 and 8 h) of artificial ageing at a temperature of 40°C simulating Saharan environment. The findings of this study show that the harsh environmental conditions of exposure to temperature and sand wind have significant degradable effects on the properties of the PE film. The transmission of the film and its mechanical properties have reduced significantly due to exposure to sand wind and temperature. The study revealed also that the degradation parameters measured are directly related to the criteria for evaluating the effectiveness of agricultural greenhouse.

Keywords: Tri-layer LDPE films, Ageing, Temperature and sand wind, Degradation

Introduction

Low-density polyethylene (LDPE) film is currently the most widespread greenhouse covering material in the countries of the Saharan region. The exposure of LDPE film to weathering conditions, especially to solar irradiation in the range of 290–400 nm, affects its chemical structure and consequently its mechanical and physical properties.¹ The main properties that have ensured its success are especially its lightness and transparency. Sunlight is the primary detrimental factor in the ageing of greenhouse. The antioxidants protect the film from the harmful effect of UV radiation and heat for long periods. A large number of additives are currently available and when added in low concentration to polymers make them more stable under exposition to heat and sand wind. This enabled a considerable number of possible formulations of polyethylene (PE) films to be synthesised with adapted properties to be more suitable for their applications. Nevertheless, the degradation mechanism of PE under exposure to simultaneous environmental

conditions is yet not well understood. PE environmental degradation is a complex process, as many degradation mechanisms act together towards the total destruction of the material.² Briassoulis *et al.*³ have attempted to collect and compare the standards of plastic films for use as greenhouse cover. They have noted about the disparity of the results and the lack of coordination in the field of greenhouse covering.⁴

The qualitative and quantitative effects of the various ageing factors on the degradation of the film are usually monitored by measuring selected critical properties of the material. Chemical changes in the PE polymer structure can explain the degradation mechanisms. Changes in selected critical properties (e.g. mechanical, physical and chemical) can be used to monitor the evolution of ageing. So far, the main property used by industry for characterising the degradation of PE is the elongation at break. According to relevant international standards, a lowering below the limit of 50%^{5–7} of elongation at break compared with the value at new is the indicator that the material has finished its working life and has to be removed before its mechanical characteristics. Become so poor that its removal and further mechanical recycling could be impossible.⁸

Sometimes the evolutions of formation of carbonyl groups and/or tensile strength are also used. Many investigations have shown that the elongation at break, tensile strength, molecular weight, crystallinity, density, carbonyl index (i.e. an index used to express the evolution of carbonyl groups with ageing; there are several carbonyl indices reported in the literature but what is common to these is

¹Laboratoire de Génie Physique, Université d'Ibn Khaldoun, BP 78, Tiaret 14000, Algérie

²Faculté des sciences exactes, Département de physique, Université Djillali Liabès, Sidi Bel-Abbès 22000, Algeria

³Faculty of Engineering, Mechanical Engineering Department, United Arab Emirates University, P.O. Box 15551, Al-Ain, UAE

⁴Laboratoire de Physique Computationnelle des Matériaux, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, Sidi Bel-Abbès 22000, Algeria

⁵SAFE School, University of Basilicata, via dell'Ateneo Lucano n.10, Potenza 85100, Italy

*Corresponding author, email abddehbi@gmail.com

the absorbance near wave number 1710 cm^{-1} measured with respect to the absorbance at a specific wave number, taken as reference, such as 1890 cm^{-1}) represent properties which may be connected to some extent to each other (some of them are strongly correlated, while the behaviour of others is rather independent or unclear).^{9–11} Therefore, more critical properties may be used as complementary indicators of ageing. A widely accepted scheme could be used then for assessing the evolution of degradation of greenhouse LDPE films in a specific format allowing for the determination of the durability of these materials for commercial purposes. Some of these properties are however covered in the work of the working group CEN-TC 249/SC3/WG 1 *ad hoc* 'agricultural films'. The recently completed preliminary draft of the European Standard for 'Covering plastic films for use in agriculture and horticulture'¹² concerns as stated therein: 'transparent and diffusing plastic films based on PE and its copolymers which are designed to be used as covers for permanent and temporary greenhouses for forcing and semi-forcing vegetable, fruit and flower crops' and is intended to 'establish the basic requirements for the physical and mechanical characteristics of various types of film'. However, the draft is still far from being adopted as a European Standard since at least 2 years are required from the time the draft is circulated to the various member states until the time of its final adoption. Furthermore, it does not cover several aspects which are critical in evaluating the overall mechanical behaviour and ageing of these materials. In the meantime, most of the standards used, as well as those included in the draft of the relevant European Standard, are those pertaining to plastic films in general (i.e. not specifically agricultural films). Furthermore, there is a large variety of testing methods adopted in the various standards for measuring a specific property (even several testing methods under the same standard). Some of these methods are equivalent while others are unrelated.¹³

To increase the life of the greenhouse cover, its behaviour under normal usage conditions (temperature, sand wind etc.) should be investigated.^{14,15} A simple sand–wind test performed for 8 h was found to be able to create irreversible damage of the polymeric film. The main effect of the sand–wind is to frost the film surface and to create micro cracks by sand (silica) particle inclusions. In practice, the durability of the plastic greenhouse cover was found to depend mainly on the ability to resist erosion and, thus, as stated by Dilara and Briassoulis,¹⁶ resistance to erosion is one of the more important properties to be tested.

The combined or respective effects of environmental pollution and the use of agrochemicals in the greenhouse affect the lifetime of the polymers as well. In this kind of degradation, for instance, hydrolysis and oxidation of the macromolecules can occur. These processes are strongly dependent on the type of bonds, the presence of catalysts and temperature.¹⁷ Under sub-Saharan climatic conditions as observed in south Algeria, on top of UV light, oxygen and thermal shocks, the role played by sand wind, which is known to be very aggressive in terms of erosion, must be investigated. In addition to the mechanical behaviour of LDPE films observed during ageing, others properties such as for instance, permeability to H_2O , CO_2 or O_2 must also be studied.

The materials studied in this work were PE films of low density produced in Algeria from a classical extrusion

process. These were tri-layer film of low cost with some additives such as anti-UV and anti-oxidising agents. UV–visible spectrometry and interferential microscopy were used to study the effects of sand and wind on the behaviour of LDPE materials used for greenhouse devices, localised in south Algeria, are investigated by following a Brownian movement of the sand particles that struck randomly the polymer surface. The sample was divided into two parts, one part exposed to the sand wind, while the other remained protected during the experimental duration. Exposure to sand wind varied from 0 to 8 h. More information concerning this simulator is given in Sebaa *et al.*¹⁸

Materials and methods

The employed LDPE film was manufactured by Agrofilm SA (Setif-Algeria) using the tri-layer coextrusion technology. The total thickness of the three co-extruded layers film is $180\text{ }\mu\text{m}$ with the proportions of $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ and $\frac{1}{4}$ in the layers. The raw LDPE (before extrusion) has density of 0.923 g cm^{-3} and the average molecular weight is in the range $90\,000\text{--}12\,000$. The melt flow index (MFI) of the raw LDPE is 0.33 g/10 min and the MFI with stabiliser is 10 g/10 min . The initial colour of the film is milky yellow. The real composition of the film is not known (kept confidential by the supplier). The usually used greenhouse cover is made from a mono-layer film with $180\text{ }\mu\text{m}$, same as the overall thickness of the tri-layer LDPE film. It has been confirmed from the supplier that self-adhesion between the three coextruded layers occurs under an extrusion temperature of 70°C .¹⁹

The degradation is a complicated non-linear time-dependent process which affects directly, or indirectly, several properties of the material related to its functional characteristics. In its final stage of degradation, a material does not meet its functional requirements and is easily prone to mechanical failure. As a practical rule, the useful life of a material is considered to be reached when its initial mechanical strength is reduced by 50%.⁵ There are several factors to monitor and criteria to define the degree of degradation.^{20,21} The performance of the plastic film used as covering material in protected cultivation, as well as its service life depends strongly on (a) the original properties of the materials and (b) how these material properties are altered by the various factors which can induce ageing of the plastic film.²⁰

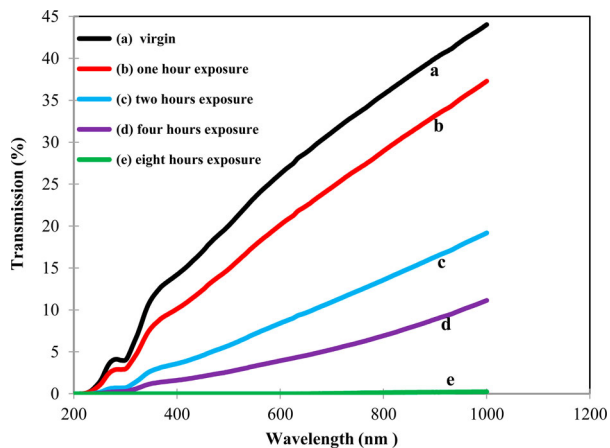
The effects of sand–wind were simulated with an apparatus developed in our laboratory.¹⁵ The equipment is composed by a thermo-stated tube, a sand–wind chamber and a keyboard control. From an air turbine, the flux is heated up to an experimental temperature ($T = 40^\circ\text{C}$), under a pressure of 100 kNm^{-2} , inside the thermo-stated tube. The following steps are involved in the simulation.

Air is about $2.3\text{ m}^3\text{ min}^{-1}$. This dry air is introduced in the sand–wind chamber where natural sand particles were deposited.

There follows a Brownian-like movement of the sand particles that strike randomly on the polymer surface.

UV–visible spectroscopy was achieved with a Shimadzu UV 1650 pc, in transmission mode, with a scanning velocity of 4 nm^{-1} .

The IR spectra²² were obtained with a FTIR spectrometer Alpha BRUKER, using ATR (attenuated total reflection) with a Ge crystal, by collecting and averaging



1 Percentage of visible light transmission (T) for virgin film and sand-wind-exposed films

32 scans, at a resolution of 4 cm⁻¹. IR spectra are presented in reflection.

The optical image was performed by means of Micro-computer Universal Scope Image 9.0 Professional imaging software (0.1-mm Calibration slide) with Camera 12.5/17.5 adaptor Ring.

The tensile tests of films were carried out on a universal testing machine (Instron model 4301). The tests were performed using a load cell of 5 kN at a crosshead speed of 2 mm min⁻¹. Determination of tensile modulus (E) was obtained from the tangent at the origin of the stress-strain curve.²³⁻²⁵

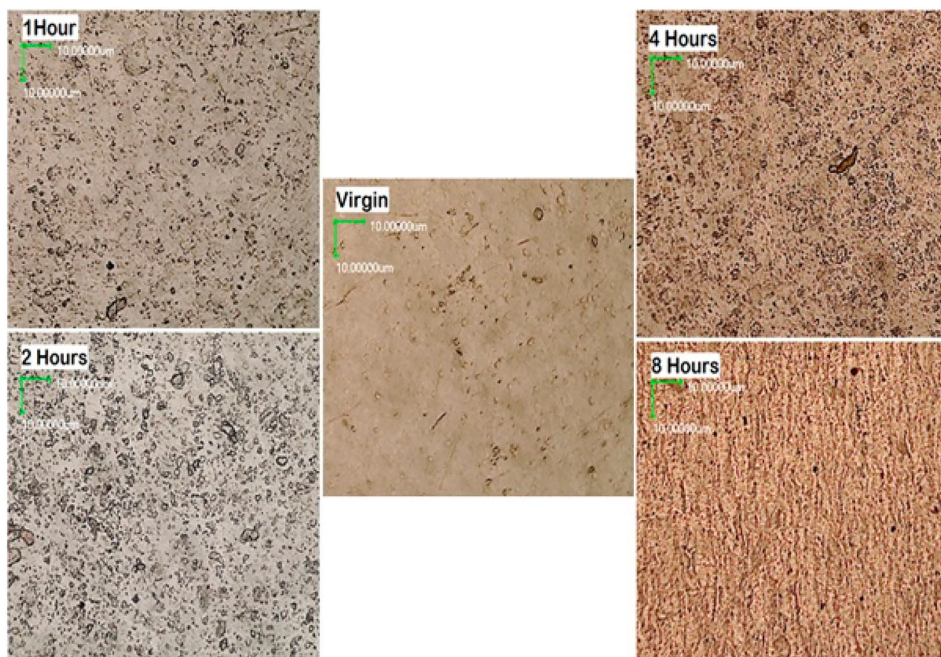
The existence of chemical modifications of the polymeric surfaces has been checked by determining the free surface energy of the different samples by means of contact angle measurements. Three reference liquids, ultra-pure water (milli-Q WaterSystem, resistivity 18 U cm⁻¹), glycerol and diiodomethane, were used. All

measurements were carried out at room temperature (23°C). For each liquid deposited on the sample surface, we made an average of five measurements. A drop of 3 mL, deposited with a micro syringe, was photographed with a black and white CCD camera (500 × 500).

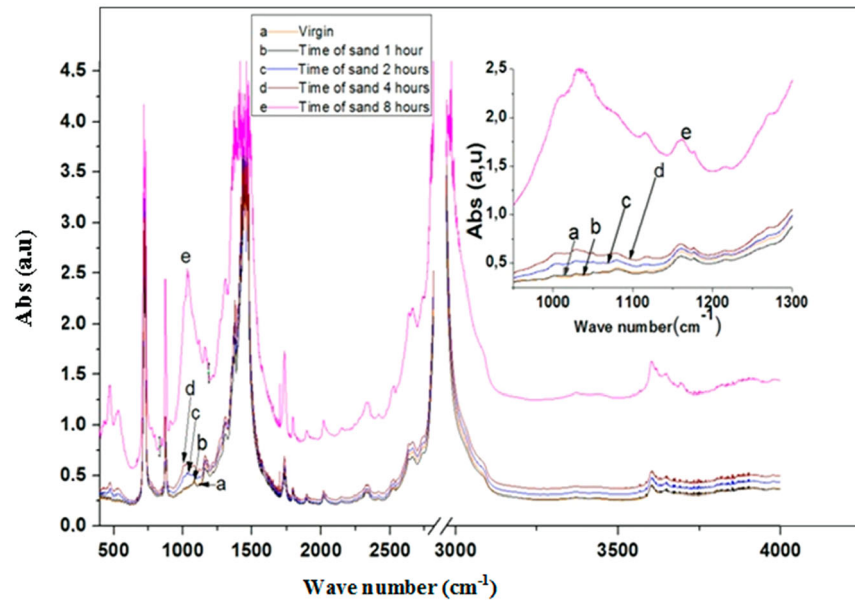
Results and discussion

The measurements of UV-visible spectroscopy (Fig. 1) show the percentage of the light transmitted according to the length of vagueness for a virgin film and a sample subjected to a sand wind during 8 h. Practically for all the wavelengths larger than 400 nm, the percentage of the transmitted light is reduced up to 0% after a treatment of sand wind as short as 8 h. It is a significant result, because it proves that the effectiveness of the hot greenhouse in the solar energy transformation and in the availability of radiation in the PAR – photosynthetically active radiation [400–700] nm – wavelength can be severely reduced by a sand wind of very low duration. The inverse behaviour is revealed by the increase of the light transmission after a sand-wind test performed at 40°C for 8 h. In fact, it appears that the sand particles stamp the material surface like many small hammers with high enough energy to be able to break some air bubbles. This breaking leads to decrease in the number of bubbles and at the same time to increase their surface by connecting them. This phenomenon is associated with small deformations of the sample surface.

Figure 2 presents the images obtained by the optical microscope for virgin and films exposed to sand wind for 2, 4 and 8 h at a temperature of 40°C. The abrasion effect due is identified by marks or cavities which is represented by dark fields in the images. These abrasion marks are obvious in the image of 1-h exposure time and their size increases with exposure time. After 8 h, the sand particles have covered the surface of the sample completely and the abrasion marks as well to the extent



2 Images obtained by the optical microscope for virgin and sand-wind-exposed samples



3 Infra-red spectra obtained for virgin and exposed films

that the percentage of visible light transmission is almost zero as shown in Fig. 1.

Figure 3 shows the IR spectra obtained for the virgin and exposed LDPE films. The spectra are normalised by using the band corresponding to the CH₂ group which is, located at 2920 cm⁻¹. The LDPE characteristic bands at 720, 1463, 2849 and 2920 cm⁻¹ can be assigned to -(CH₂)_n (skeletal vibrations), -CH₂- group (deformation mode) and -(CH₂)- group (stretching mode), respectively, are observed.

The bands at 1470 and 1430 cm⁻¹ occur are for the samples having undergone a thermal ageing at 40°C and exposure to sand wind. These bands are characteristic of silicon compounds¹¹ and are due to small sand particles inlaid on the film surface. For the mono-layer film, the same effect of particle inclusions on the surface has been reported for samples aged for 4 h.²⁶ The small band located at 1640 cm⁻¹ is due to the existence of additives in the sample composition and varies such that the higher the annealing temperature and the higher the annealing duration, the lower the band magnitude. The progressive disappearance of this band could be due to a migration of these added molecules towards the sample surface. During ageing, these molecules can be easily removed, for instance, because of surface washing. A second possibility could be an oxidation process, however, such evidence of oxidation effects requires larger ageing durations (several months).¹⁵

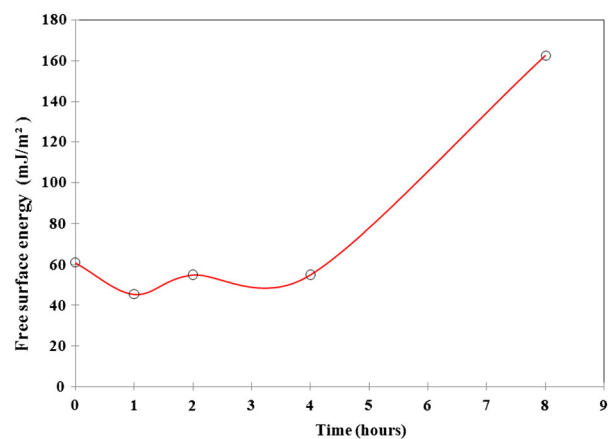
Table 1 Values of γ_p , γ_d and γ_L of the free surface energy components of the LDPE film exposed to sand wind and temperature of 40°C with different durations

Material	LDPE free energy surface/mJ m ⁻²			
	0 min	15 min	30 min	45 min
γ_p (mJ m ⁻²)	10.75	1.64	2.19	1.49
γ_d (mJ m ⁻²)	6.49	35.02	34.19	52.58
γ_L (mJ m ⁻²)	17.25	36.66	36.39	54.08

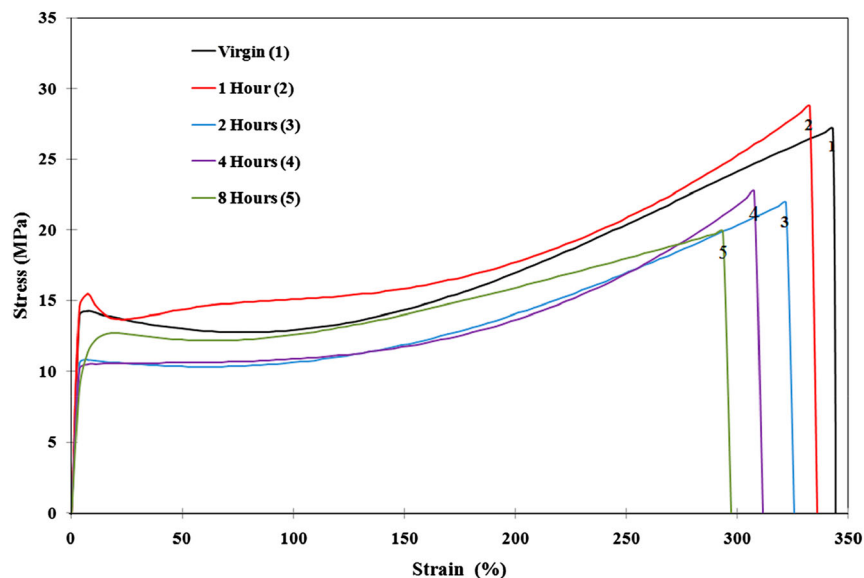
Thus, some sand particles are inlaid on the film surface; this result reinforces the small variations observed for the values of the polar component of the free surface energy.²⁷ Table 1 presents the values of γ_p , γ_d and γ_L components of the free surface energy of LDPE exposed to sand wind with different durations.

The results variation of the free surface energy obtained for the tri-layer film during ageing are as presented in Fig. 4. It can be noticed that the free surface energy increases rapidly after 4 h of exposure. Before 4 h, the increase is very slow. The increase in the free surface energy is proportional to the temperature, and the increase is more pronounced when the film is subjected to the combined action of the temperature and the UV-A radiations.

The increase in the free surface energy is the result of cuts of polymer chains CH₂-CH₂ leading to faster degradation of the film in high temperature regions than in lower ones. The observed increase is due to the disappearance of the additives (yellow dye). The increase in the yellow colour maybe due to the degradation of the film. The increase in the temperature (40°C) and exposure to UV-A radiations decrease the time of passage through the



4 Variation of the free surface energy with the exposure time



5 Stress-strain curves for virgin and exposed films

minimum. This is in good agreement with the results of the free surface energy.^{28,29}

The last experiments concern the mechanical behaviours of the different films. During the film processing, it is established that the crystals of the PE films are preferentially oriented parallel to the machine direction.^{17,30} Hence, load applied in the machine direction may yield higher values of tensile strength than load applied perpendicular to that direction. This is observed for the multi-layer film, as proved by the stress-strain curves. Figure 5 shows representative stress-strain diagrams for unaged film and artificially aged films at a temperature of 40°C for four different exposure periods (1, 2, 4 and 8 h) to sand wind. In general, Fig. 5 shows that the films exhibit ductile behaviour, failing after extensive deformation and the ductility reduces with ageing time. The unaged specimen exhibits enhanced yield and fracture strengths, ductility, resilience and toughness. Though, some uncertainty is observed in the measured values of the yield and fracture strengths due to the effect erosion, the general trend is reduction in the properties with exposure time. Such degradation in the mechanical behaviour of the tri-layer film of LDPE is due to the changes occurring with ageing in the molecular structure of the material. Polymeric molecules are very large, on the molecular scale, and their unique and useful properties are mainly a result of their size. Any loss in chain length lowers the tensile strength and is a primary cause of premature failure/cracking. The gradual changes in the molecular structure due to ageing do not allow the polymer chains to reorient as before and provide additional resistance following the initial yield of the material.³⁰

Conclusions

The impact of artificial ageing due to sand wind and temperature on the mechanical and optical characteristics of the tri-layer LDPE film was investigated in this study. Different exposure periods up to 8 h have been considered. The results revealed that, such harsh climatic ageing condition (exposure to sand-wind at a temperature of

40°C) affects adversely the mechanical and optical characteristics of the film and the severest condition was for ageing up to 8 h at 40°C. The mechanical properties have been degraded. In addition, the exposure to sand wind modified the roughness of the film surface and lead to remarkable reduction of the ultraviolet-visible light transmission. This due to the presence of small particles of sand inlaid in the film surface and due to the surface erosion. Generally, the erosion of the greenhouse PE film by the sand particles leads ultimately to life time limitations. This study shows also that the PE film may have longer period of use in Europe (low temperature and sand-wind effects) than in North Africa (high temperature and adverse sand-wind effects).

ORCID

A. Dehbi  <http://orcid.org/0000-0001-5664-7258>

A.-H. I. Mourad  <http://orcid.org/0000-0002-8356-0542>

P. Picumo  <http://orcid.org/0000-0002-2514-2721>

References

1. D. Briassoulis and A. Aristopoulou: 'Adaptation and harmonisation of standard testing methods for mechanical properties of low-density polyethylene (LDPE) films', *Polym. Test.*, **2001**, **20**, 615–634.
2. A. Dehbi, A.-H. I. Mourad, K. Djakhdane and A. Hilal-Alnaqbi: 'Degradation of Thermomechanical performance and lifetime estimation of multilayer greenhouse polyethylene films under simulated climatic conditions', *Polym. Eng. Sci.*, **2015**, **55**, (2), 287–298.
3. D. Briassoulis, D. Waaijenberg, J. Gratraud and B. von Elsner: 'Mechanical properties of covering materials for greenhouses part ii: quality assessment', *J. Agric. Eng. Res.*, **1997**, **67**, 171–217.
4. A. Dehbi, A.-H. I. Mourad and A. Bouaza: 'Ageing effect on the properties of tri-layer polyethylene film used as greenhouse roof', *Procedia Eng.*, **2011**, **10**, 466–471.
5. D. Briassoulis and A. Aristopoulou: 'Document 249/SC 9 N of CEN/TC 249', **2002**, Brussels, European Committee for Standardization.
6. A. Dehbi, A. Bouaza, A. Hamou, B. Youssef and J. M. Saiter: 'Artificial ageing of tri-layer polyethylene film used as greenhouse cover under the effect of the temperature and the UV-A simultaneously', *Mater. Des.*, **2010**, **31**, 864–869.

7. A. Dehbi, A.-H. I. Mourad and A. Bouaza: 'Degradation assessment of LDPE multilayer films used as a greenhouse cover: Natural and artificial aging impacts', *J. Appl. Polym. Sci.*, **2012**, **124**, 2702–2716.
8. A. Dehbi and A.-H. I. Mourad: 'Durability of mono-layer versus tri-layers LDPE films used as greenhouse cover: Comparative study', *Arabian J. Chem.*, **2011**, **Doi:10.1016/j.arabjc.2011.04.010**.
9. A.-H. I. Mourad and A. Dehbi: 'On use of trilayer low density polyethylene greenhouse cover as substitute for monolayer cover', *Plast. Rubber Compos.*, **2014**, **43**, (4), 111–121.
10. B. Youssef, A. Dehbi, A. Hamou and J. M. Saiter: 'Natural ageing of tri-layer polyethylene film: Evolution of properties and lifetime in North Africa region', *Mater. Des.*, **2008**, **29**, 2017–2022.
11. A. Dehbi, K. Djakhane and A.-H.-I. Mourad: 'Impact of degradation of polyethylene films under simulated climatic conditions on their mechanical behavior and thermal stability and lifetime', *Am. Soc. Mech. Eng. Pres. Ves. Pip. Div. Parts A and B*, **2012**, **6**, 131–135.
12. P. Picuno: 'Innovative material and improved technical design for a sustainable exploitation of agricultural plastic film', *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **2014**, **53**, (10), 1000–1011.
13. Document 249/SC 9 N of CEN/TC 249: 'Covering plastic films for use in agriculture and horticulture', Brussels, European Committee for Standardization.
14. K. Guenachi, A. Hamou, N. Hassini, J.-M. Saiter, S. Marais and E. Beucher: 'Influence of sandwinds on the durability of polyethylene greenhouse aged under sub-saharan climatic conditions', *Mat. Res. Inovant.*, **2002**, **6**, (4), 174–178.
15. N. Hassini, K. Guenachi, A. Hamou, J. M. Saiter, S. Marais and E. Beucher: 'Polyethylene greenhouse cover aged under simulated sub-Saharan climatic conditions', *Polym. Degrad. Stab.*, **2002**, **75**, 247–254.
16. P. A. Dilaraa and D. Briassoulis: 'Standard testing methods for mechanical properties and degradation of low density polyethylene (LDPE) films used as greenhouse covering materials: a critical evaluation', *Polym. Test.*, **1998**, **17**, 549–585.
17. P. A. Dilaraa and D. Briassoulis: 'Degradation and stabilization of low-density polyethylene films used as greenhouse covering materials', *J. Agric. Eng. Res.*, **2000**, **76**, 309–321.
18. M. Sebaa, C. Servens and J. Pouyet: 'Natural and artificial weathering of low-density polyethylene (LDPE): Calorimetric analysis', *J. Appl. Polym. Sci.*, **1993**, **47**, 1897–1903.
19. F. Henninger and E. Pedrazetti: 'Aspects of greenhouse film stabilization', *Plasticulture*, **1988**, **80**, (4), 5–24.
20. B. Randy and J. F. Rabek: 'Environmental corrosion of polymers: Causes and main reactions', in *ACS Symposium Series*, Chapter 17, Vol. 229, 'The effects of hostile environments on coatings and plastics', (ed. D. P. Garner and G. A. Stahl), 291–307, **1983**, Washington, DC: ACS Publications.
21. N. S. Allen, M. Edge, D. Holdsworth, A. Rahman, F. Catalina, E. Fontan, A. M. Escalona and F. F. Sibon: 'Ageing and spectroscopic properties of polyethylenes: Comparison with metallocene polymer', *Polym. Degrad. Stab.*, **2000**, **67**, 57–67.
22. A.-H. I. Mourad, R. O. Akkad, A. A. Soliman and T. M. Madkour: 'Characterisation of thermally treated and untreated polyethylene-polypropylene blends using DSC, TGA and IR techniques', *Plast. Rubber Compos.*, **2009**, **38**, 265–278.
23. A.-H. I. Mourad: 'Thermo-mechanical characteristics of thermally aged polyethylene / polypropylene blends', *Mater. Des.*, **2010**, **31**, (2), 918–929.
24. H. F. Mohamed, A.-H. I. Mourad and D. C. Barton: 'UV irradiation and aging effects on nanoscale mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene for biomedical implants', *Plast. Rubber Compos.*, **2008**, **37**, (8), 346–352.
25. A.-H. I. Mourad, H. Fouad Mohamed and R. Elleithy: 'Impact of some environmental conditions on the tensile, creep-recovery, relaxation, melting and crystallinity behaviour of UHMWPE GUR410-medical grade', *Mater. Des.*, **2009**, **30**, (10), 4112–4119.
26. A. Yoshimoto and G. Takahiro: 'Oligo- and polysiloxanes', *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, **29**, (3), 149–182.
27. F. Carrasco, P. Pagès, S. Pascual and X. Colom: 'Artificial aging of high-density polyethylene by ultraviolet irradiation', *Eur. Polym. J.*, **2001**, **37**, (7), 1457–1464.
28. D. Briassoulis: 'Mechanical behaviour of biodegradable agricultural films under real field conditions', *Polym. Degrad. Stab.*, **2006**, **91**, 1256–1272.
29. F. Khabbaz and A. C. Albertsson: 'Rapid test methods for analyzing degradable polyolefins with a pro-oxidant system', *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, **79**, (12), 2309–2316.
30. A.-H. I. Mourad, N. Bekheet, A. Al-Butch, L. Abdel-Latif, D. Nafee and D. C. Barton: 'The effects of process parameters on the mechanical properties of die drawn polypropylene', *Polym. Test.*, **2005**, **24**, (2), 169–180.