REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES



Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**

En chimie

Spécialité : Chimie macromoléculaire

Par :

BAKHOUCHE Mohamed
BOUALILI Mohamed

Thème :

Etude des propriétés des films à base de Polyéthylène basse densité

Evalué à distance par le jury composé de :

GASMI Sara Nawel	MCB	Université de Médéa	Présidente
OUAZIB Farid	MAB	Université de Médéa	Examinateur
DEBOUCHA Saîd	PDG	Soexplast	Invité
EULDJI Amel	MAB	Université de Médéa	Encadreur

Année universitaire : 2019/2020

دراسة خصائص الأغشية القائمة على البولي إيثيلين منخفض الكثافة

ملخص

تم تخصيص هذه المذكرة لفهم تدهور الأغشية للاستخدام الزراعي، واستخلاص بعض العوامل التي تؤثر على هذا التدهور من خلال معالجة بعض المقالات التي تساعد على فهم ظاهرة التدهور هذه. ركزت الدراسة الأولى على المقارنة بين تدهور الأغشية الزراعية بالاعتماد على البولي إثيلين منخفض الكثافة المستقر وغير المستقر. ترتبط الاختلافات في الخواص الميكانيكية لأغشية البولي إيثيلين أثناء التعرض الطبيعي في ورقلة والأغواط (الجزائر) بتلك الموجودة في تركيزات المجموعات الكيميائية الوسيطة أو النهائية المختلفة التي تشكلت أثناء التحلل على سلاسل البوليمر. تعتمد حركية تفاعلات الأكسدة التي هي أصل تحلل البوليمر على الظروف المناخية وفترة التعرض وطبيعة البوليمر. تؤكد الدراسة المقارنة بين التدهور الطبيعي للأغشية الزراعية وتلك التي تعتمد على Xénotest أن الغشاء المحايد له عمر 5 أشهر يقابل تعرضًا لمدة 150 ساعة لـ Xénotest، في حين أن إضافة المثبت إلى الفيلم المحايد لها ضاعف بمعدل 15 مرة عمر الغشاء المعرض لـ Xénotest و5 مرات المعرض للموقع الطبيعي، مما يدل على فعالية المثبت، ووجود عامل عتامة الأشعة تحت الحمراء لم يؤثر على مدة حياة الغشاء بسبب محتمل لنقاوته.

كلمات مفتاحية : البولي إيثيلين منخفض الكثافة، غشاء، تدهور، مدة الحياة، Xénotest.

Etude des propriétés des films à base de Polyéthylène basse densité

RESUME

Ce mémoire a été consacré à comprendre le vieillissement des films à usage agricole, et d'extraire quelques facteurs influençant cette dégradation grâce à un traitement d'articles qui aide à comprendre ce phénomène de dégradation. La première étude s'est concentrée sur la comparaison entre la dégradation des films agricoles à base de PEbd, stabilisés et non stabilisés. Les variations des propriétés mécaniques des films de polyéthylène durant les expositions naturelles à Ouargla et Laghouat (Algérie) sont associées à celles des concentrations des différents groupements chimiques intermédiaires ou finaux formés lors de dégradation sur les chaînes polymériques. Les cinétiques des réactions d'oxydation qui sont à l'origine de la dégradation du polymère dépendant des conditions climatiques, de la période d'exposition et de la nature du polymère. L'étude comparative entre la dégradation naturelle des films agricoles, et ceux au Xénotest affirme que le film neutre a une durée de vie de 5 mois correspondant à une exposition de 150 heures au Xénotest, alors que l'ajout du stabilisant au film neutre a multiplié par 15 la durée de vie du film au Xénotest et par 5 celle sur site naturel témoignant ainsi l'efficacité du stabilisant, et la présence de l'agent opacifiant IR n'a pas influencé la durée de vie du film par suite de sa probable pureté.

Mots clés : Polyéthylène basse densité, film, dégradation, durée de vie, Xénotest.

Study of the properties of films based on low density polyethylene

ABSTRACT

This dissertation was devoted to understanding the aging of films for agricultural use, and to extract some factors influencing this degradation through an article treatment that helps to understand this degradation phenomenon. The first study focused on the comparison between the degradation of agricultural films based on LDPE, stabilized and unstabilized. The variations in the mechanical properties of polyethylene films during natural exposure in Ouargla and Laghouat (Algeria) are associated with those in the concentrations of the various intermediate or final chemical groups formed during degradation on the polymer chains. The kinetics of the oxidation reactions which are at the origin of the degradation of the polymer depend on climatic conditions, the period of exposure and the nature of the polymer. The comparative study between the natural degradation of agricultural films and those with Xénotest affirms that the neutral film has a lifespan of 5 months corresponding to an exposure of 150 hours to Xénotest, while the addition of the stabilizer to the neutral film has multiplied by 15 the life of the film in the Xenotest and by 5 that on natural site, thus testifying the effectiveness of the stabilizer, and the presence of the IR opacifying agent did not influence the life of the film due to its probable purity.

Key words: Low density polyethylene, film, degradation, lifetime, Xenotest.

REMERCIEMENT

Nous tenons tout d'abord à remercier, le bon DIEU, pour nous avoir donné le courage et la détermination nécessaire pour finaliser ce travail de recherche qui compte tant pour notre avenir intellectuel et professionnel.

Nous tenons tout particulièrement à adresser nos vifs remerciements à notre directrice de thèse, Madame EULDJI Amel, pour nous avoir proposé ce sujet de recherche et surtout pour ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'elle trouve ici l'expression de notre profond respect.

C'est avec une certaine sincérité que nous voudrions remercier le Directeur Général de la filiale SOEXPLAST du groupe ENPC, Monsieur DEBOUCHA Saïd, qui nous a accueilli au sein de sa société, ainsi qu'à l'ensemble d'équipe, spécialement Monsieur BENGHARBIA Aboubakr, Directeur de l'exploitation et Madame KERROUCHE Hafidha, la responsable technique de la société, qui ont sacrifié de leurs temps pour nous suivre malgré les mauvaises circonstances, et pour tout ce qu'ils nous ont appris sur le domaine des films. Qu'ils trouvent ici l'expression de notre sincère reconnaissance.

Nous sommes très sensibles à l'honneur que nous a fait Madame Gasmi Sara Nawel, docteur à l'université de Médéa, pour l'intérêt qu'elle a accordé à ce travail en acceptant de présider le jury.

Nos remerciements s'adressent également à Monsieur DEBOUCHA Saîd, et à Monsieur OUAZIB Farid, enseignant assistant à l'université de Médéa, pour nous avoir honoré de leurs suggestions en acceptant de juger ce travail. Leurs critiques seront certainement constructives.

Et à la fin, nous remercions toutes les personnes qui nous ont soutenu, de près ou de loin, tout au long de notre cursus.

DEDICACES

Dévouement, je dédie le fruit de mon effort :

À la joie de ce monde, ma très chère « mère » ;

À qui était mon soutien, « mon père », que Dieu prolonge sa vie ;

À mon grand-père « Mohammed » et ma grand-mère « Fatima Yahi », que Dieu les protège ;

A l'âme pure de mon grand-père et de ma grand-mère « Balqasim Yahi » et « Saida Saadi » ;

À l'âme pure de mon très cher ami, « Zakaria ben Abdel-Baqi » ;

Que dieu les accorde sa sainte miséricorde ;

À ma famille, grande et petite ;

Aux lanternes de souvenirs doux et passants, mes compagnons ;

À tous ceux qui me sont chers.

BAKHOUCHE Mohamed

DEDICACES

Je dédie ma remise de mémoire de fin d'étude, et toute ma joie à ceux qui ont récolté les épines de mon chemin pour m'ouvrir la voie de la science

" Ma Mère et Mon Père "

À toute ma famille

À mes sœurs et mes frères

Et à tous mes amis.

BOUALILI Mohamed

ABREVIATIONS

C.I.P.A	Comité International des Plastiques en l'Agriculture
CIE	La Commission Internationale de l'Eclairage
DLTDP	Thiodipropionate de dilauryle
EAA	Acide d'éthylène acrylique
Es	Module de Young
ETP	Evapotranspiration potentielle
EVA	Ethylène acétate de vinyle
F	Force
FAO	Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture
FTIR	Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier
I.D.C.M	Institut de Développement des Cultures Maraîchères
N_A	Nombre d'Avogadro
P.V.C	Polychlorure de vinyle
PE	Polyéthylène
PEBD	Polyéthylène à basse densité
PEBPM	Polyéthylène à bas poids moléculaire
PEHD	Polyéthylène à haute densité
PEUHPM	Polyéthylène à ultra haut poids moléculaire
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
RGs	Rayonnement global sous serre
RPN	Résonnance paramagnétique nucléaire

SYMBOLES

h	Constante de Planck
εr	Déformation à la rupture
σr	Contrainte
c	vitessede la lumière.
λ	Longueur d'onde
ν	Fréquence

INDICES

r	Rupture
s	Sous serre

Abstract/Résumés/ملخص -

Remerciements -

Dédicaces -

Glossaire -

Sommaire -

Liste des figures -

Liste des tableaux -

INTRODUCTION GENERALE

1. Contexte de l'étude a

2. Objectifs du mémoire et organisation du manuscrit b

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION c

PARTIE 1 : ETAT DE L'ART

CHAPITRE I : FILMS AGRICOLES

I.1. Introduction 2

I.2. Climatologie et plasticulture 2

I.2.1. Rôle de la serre en plasticulture 2

I.2.2. Action de la serre sur les paramètre météorologique 2

a- Action sur la température 2

b-Action sur la lumière 3

c- Action sur l'eau 3

d- Action sur la gaz carbonique 4

I.2.3. Historique et importance de la plasticulture 6

I.3. Plasticulture en Algérie 7

I.3.1. Avènement et évolution de la plasticulture en Algérie 7

I.3.2. Film plastique utilisés en Algérie 9

a. Les films souples 9

b. les matériaux rigides et semi-rigides 10

I.4. Les abris plastiques 10

I.4.1. L'abri serre 10

I.4.2. Le paillage plastique 12

I.4.3. Le tunnel plastique 13

I.5. Fabrication des films agricoles 15

I.5.1. Présentation du Polyéthylène à basse densité (PEbd) 15

I.5.2. Le procédé de mise en forme des films agricoles 18

a- L'extrusion des films agricoles avec gonflage 18

b- Extrusion des films agricoles cast 19

c- Extrusion des films agricoles multi couches 20

I.6. Conclusion 21

CHAPITRE II : DEGRADATION DES POLYMERES

II.1. Introduction 22

II.2. Vieillissement radiochimique des polymères 22

II.2.1. Généralités 22

a- Vieillissement radiochimique 22

b- Les rayonnements ultra-violet (UV) 23

II.2.2. Mécanisme de vieillissement 26

II.2.3. Influence des vieillissements radio et thermo-oxydants sur les différentes échelles structurales du matériau 27

a- Modifications à l'échelle moléculaire 27

b- Modifications à l'échelle macromoléculaire 29

c- Modifications à l'échelle macroscopique 32

II.3. Les phénomènes de stabilisation des polymères 32

II.3.1. Les inhibiteurs radicalaires 33

II.3.2. Les décomposeurs d'hydroperoxydes 34

II.3.3. Les mélanges synergétiques des stabilisants 36

II.4. Conclusion 39

BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE 1 40

PARTIE 2 : TRAITEMENT DES ARTICLES

CHAPITRE III. ETUDE DU RÔLE DU STABILISANT SUR LA DEGRADATION DES FILMS AGRICOLES A BASE DE PEbd

III.1. Introduction 44

III.2. Protocole de vieillissement 45

III.3. Films étudiés 45

III.4. Résultats et discussions 45

III.4.1. Essais physico-chimiques 46

a- Spectroscopie infrarouge (IR) 46

b- Essais mécaniques 51

III.5. Conclusion 54

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA DEGRADATION NATURELLE ET ACCELEREE DES FILMS AGRICOLES A BASE DE PEbd

IV.1. Introduction 56

IV.2. Matériaux 56

VI.3. Préparation des échantillons 56

IV.4. Analyses 57

IV.5. Résultats et discussion 57

IV.5.1. Film neutre 57

IV.5.2. Films stabilisés 63

IV.6. Conclusion 65

BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE 2 66

CONCLUSION GENERALE

Conclusions générale 67

PARTIE 1 : ETAT DE L'ART

CHAPITRE I : FILMS AGRICOLES

I.1	Fixation de gaz carbonique en fonction de l'intensité lumineuse.	05
I.2	Répartition de la plasticulture en Algérie.	08
I.3	Serre tunnel à couverture de plastique.	14
I.4	Serre multi chapelles.	14
I.5	Représentation semi-développée de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène.	15
I.6	Evolution du mode de synthèse du polyéthylène.	17
I.7	Les zones de la vis.	19
I.8	Schéma détaillé du processus d'extrusion gonflage.	19
I.9	Fabrication d'un film multicouche.	20

CHAPITRE II : DEGRADATION DES POLYMERES

II.1	Le spectre d'émission solaire.	23
II.2	Relation entre l'énergie de liaison et la longueur d'onde.	26
II.3	Schéma des étapes de formation des espèces hydroperoxydes.	28
II.4	Décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes du PE.	29
II.5	Acte primaire de la dégradation radiochimique du polyéthylène.	31
II.6	Réaction de formation d'un radical peroxyle.	31
II.7	Schéma général de la stratégie de stabilisation des polymères hydrocarbonés PH soumis aux effets de la température et de l'oxygène.	33
II.8	Formule chimique du BHT.	34
II.9	Mécanisme d'action du BHT.	34
II.10	Mécanisme d'action d'un ester de thiodipropionate.	35
II.11	Formules chimiques des deux antioxydants principalement employés.	36
II.12	Mécanisme d'action simplifié d'un mélange synergétique de stabilisants.	37
II.13	Formules chimiques des deux antioxydants (Irganox 1035, Vulkanox 4010 NA).	38

PARTIE 2 : TRAITEMENT DES ARTICLES

CHAPITRE III : ETUDE DU RÔLE DU STABILISANT SUR LA DEGRADATION DES FILMS AGRICOLES A BASE DE PEbd

III.1 Evolution du spectre IR du PEbd stabilisé et non stabilisé en fonction du temps d'exposition. 47

III.2 Variation de la densité optique : a) des groupes carbonyles en fonction de la durée des expositions. 49

III.3 Variation de la densité optique des groupes vinylidènes en fonction de la durée d'exposition. 50

III.4 Variation des groupements carbonyles en fonction du temps d'exposition. 51

III.5 a) Evolution du module de Young sécant en fonction de la durée d'exposition sur les deux sites. b) Evolution de la déformation à la rupture en fonction de la durée d'exposition. 53

III.6 . a) Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de la durée d'exposition. b) Evolution de la déformation à la rupture en fonction de la densité optique des carbonyles. 53

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA DEGRADATION NATURELLE ET ACCELEREE DES FILMS AGRICOLES A BASE DE PEbd

IV.1 Effet de la durée d'exposition au Xénotest sur le film neutre. 57

IV.2. Effet de la durée d'exposition naturelle sur le film neutre. 58

IV.3 Spectre infrarouge du film en PEbd avant exposition aux radiations « UV ». 59

IV.4 Spectre infrarouge du film en PEbd après 3 mois d'exposition aux radiations « UV ». 60

IV.5 Spectre infrarouge du film en PEbd après 6 mois d'exposition aux radiations « UV ». 61

IV.6 Spectre infrarouge du film en PEbd après une année d'exposition aux radiations « UV ». 62

IV.7 Effet de la durée d'exposition sur les densités optiques à 1715 cm-1 et 905 cm-1 du film neutre. 63

IV.8 Effet de la durée d'exposition au Xénotest sur les films stabilisés. 64
IV.9 Effet de la durée d'exposition naturelle sur les films stabilisés. 64

PARTIE 1 : ETAT DE L'ART

CHAPITRE I : FILMS AGRICOLES

I.1 Avantages et inconvénients des différents films 10

CHAPITRE II : DEGRADATION DES POLYMERES

II.1 Propriétés des rayonnements UV-A, UV-B et UV-C 24

II.2 Seuil de longueur d'onde UV pour rupture de diverses liaisons 25

II.3 Polymères subissant des coupures de chaînes ou des réticulations prédominantes en conditions anaérobies 30

PARTIE 2 : TRAITEMENT DES ARTICLES

CHAPITRE III : ETUDE DU RÔLE DU STABILISANT SUR LA DEGRADATION DES FILMS AGRICOLES A BASE DE PEbd

III.1 Module de Young (Es), contrainte (εr) et déformation (σr) à la rupture des deux échantillons. 51

INTRODUCTION GENERALE

Durant les vingt dernières années, il y a une augmentation continue de la production des produits d'emballage en plastique [1,2]. Les polyoléfines (PE, PP, etc..) constituent la famille de polymères la plus employée [3,4]. Ils sont des matériaux synthétiques qui peuvent être facilement produits pour donner des produits finis avec différentes propriétés [5 -10]. Ils sont généralement utilisés dans plusieurs domaines industriels et domestiques tels que l'emballage alimentaire, sacs de poubelle, films de serre agricole, conduites d'adduction d'eau, isolation des câbles électriques, etc... [5,11-15].

La plasticulture a connu un essor important au cours de la dernière décennie. Selon les estimations recueillies [16], on peut considérer qu'avec plus de 682.000 ha, la progression des surfaces couvertes (serres et grands tunnels plastiques) a été de 30 à 35 %depuis 1991 dans le monde.

En Algérie, les surfaces de même nature couvertes essentiellement par du polyéthylène occupent environ 11.000 ha.[17]

Cette technique de production constitue une première approche dans la maîtrise du climat (variabilité, tendance climatique, etc.) et répond en partie aux préoccupations actuelles du monde agricole, à savoir l'augmentation des rendements, la disponibilité permanente des produits et la pratique agricole dans des régions où les conditions climatiques sont les moins favorables.

La généralisation de cette technique et l'usage multiforme des plastiques dans d'autres secteurs d'activité (hydraulique, élevage, etc.) a naturellement amené les fabricants de films plastiques à diversifier leurs produits, grâce à des procédés de fabrication de plus en plus performants.

L'extrusion multicouche, l'utilisation de différents types de polymères, le recours à certains « stabilisants » et l'ajout d'additifs spéciaux ont permis de mettre sur le marché une panoplie de films adaptés à tous les besoins, notamment à des contraintes liées à la climatologie. Ils protègent contre les aléas climatiques, permettent de modifier le calendrier de production (dates de semis, plantation et récolte) et constituent un élément essentiel dans la gestion du microclimat sous serre.

Cependant, l'utilisation optimale de la serre dépend du type de matériau de couverture utilisé et de ses propriétés intrinsèques telles que son aptitude à créer des conditions favorables au développement des cultures (bonne diffusion de la lumière, faible transmission des radiations de grande longueur d'onde, stabilisation contre les U.V, etc.) [18,19]

L'étude en laboratoire de ces propriétés est, certes indispensable pour une approche théorique, mais ne peut rivaliser avec une caractérisation « in situ » du matériau, du fait que celle-ci prend en compte l'ensemble des facteurs climatiques et des éléments naturels régissant son comportement. Cette caractérisation, complétée par l'étude du microclimat, servira à définir des critères fiables à même de permettre un choix raisonnable du matériau de couverture tout au moins dans les limites de l'expérimentation.

Dans ce mémoire nous exposerons successivement l'interdépendance climatologie-plasticulture, quelques aspects théoriques inhérents au vieillissement des plastiques ainsi qu'un traitement d'articles sur la dégradation des films agricoles en ciblant le critère critique qui sert à faire la comparaison de comportement de dégradation des films PEbd tri-couches.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

[1]	Roy, P. K., Surekha, P., Rajagopal, C., & Choudhary, V. (2006). Effect of cobalt carboxylates on the photo-oxidative degradation of low-density polyethylene. Part-I. Polymer Degradation and Stability, 91(9), 1980-1988.
[2]	Abd El-Rehim, H. A., Hegazy, E. S. A., Ali, A. M., & Rabie, A. M. (2004). Synergistic effect of combining UV-sunlight–soil burial treatment on the biodegradation rate of LDPE/starch blends. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 163(3), 547-556.
[3]	Chung, T. C. (2002). Synthesis of functional polyolefin copolymers with graft and block structures. Progress in Polymer Science, 27(1), 39-85.
[4]	Rånby, B. (1998). Photoinitiated modifications of polymers: photocrosslinking, surface photografting and photolamination. Materials Research Innovations, 2(2), 64-71.
[5]	Kaczmarek, H., Oldak, D., & Podgorski, A. (2003). Photochemical properties of polyethylene modified by low-molecular organic compounds. Polymer journal, 35(8), 634-639.
[6]	Roy, P. K., Surekha, P., Rajagopal, C., Chatterjee, S. N., & Choudhary, V. (2005). Effect of benzil and cobalt stearate on the aging of low-density polyethylene films. Polymer Degradation and Stability, 90(3), 577-585.
[7]	Gulmine, J. V., Janissek, P. R., Heise, H. M., &Akcelrud, L. (2003). Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. Polymer degradation and stability, 79(3), 385-397.
[8]	Roy, P. K., Surekha, P., Raman, R., & Rajagopal, C. (2009). Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behaviour of LDPE. Polymer Degradation and Stability, 94(7), 1033-1039.
[9]	Sedlarik, V., Saha, N., &Saha, P. (2006). Lactose-filled composites of metallocene linear low-density polyethylene and their degradation in the composting environment. Polymer degradation and stability, 91(9), 2039-2045.
[10]	Zhao, X., Li, Z., Chen, Y., Shi, L., & Zhu, Y. (2008). Enhancement of photocatalytic degradation of polyethylene plastic with CuPc modified TiO2 photocatalyst under solar light irradiation. Applied Surface Science, 254(6), 1825-1829.
[11]	Basfar, A. A., & Ali, K. I. (2006). Natural weathering test for films of various formulations of low density polyethylene (LDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE). Polymer Degradation and Stability, 91(3), 437-443.
[12]	u Zhao, X., Li, Z., Chen, Y., Shi, L., & Zhu, Y. (2007). Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene plastic under UV and solar light irradiation. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 268(1-2), 101-106.
[13]	Hussein, I. A. (2007). Rheological investigation of the influence of molecular structure on natural and accelerated UV degradation of linear low density polyethylene. Polymer degradation and stability, 92(11), 2026-2032.
[14]	Torikai, A., & Hasegawa, H. (1999). Accelerated photodegradation of poly (vinyl chloride). Polymer Degradation and Stability, 63(3), 441-445.
[15]	Pal, J., Ghosh, A. K., & Singh, H. (2008). Environmentally degradable LLDPE/esterified styrene-maleic anhydride (ESMA) blends. European polymer journal, 44(4), 1261-1274.
[16]	Hassini, N., &Hamou, A. (2001). Etude expérimentale du bilan énergétique et énergie récupérable sur une serre. Revue Internationaled'Héliotechnique, 24, 20-22.
[17]	Guenachi, K., Hamou, A., Hassini, N., Saiter, J. M., Marais, S., & Beucher, E. (2002). Influence of sandwinds on the durability of polyethylene greenhouse aged under sub-saharan climatic conditions. Materials Research Innovations, 6(4), 174-178.
[18]	Hassini, N., Guenachi, K., Hamou, A., Saiter, J. M., Marais, S., & Beucher, E. (2002). Polyethylene greenhouse cover aged under simulated sub-Saharan climatic conditions. Polymer degradation and stability, 75(2), 247-254.
[19]	HASSINI, N., ABDERRAHMANI, B., MEGHOUFEL, F., & GUENACHI, K. ENERGETIQUE D'UNE SERRE TUNNEL: ETUDE COMPARATIVE SUR QUATRE TYPES DE MATERIAU DE COUVERTURE.

PARTIE 1 :

ETAT DE L'ART

PARTIE 1 : ETAT DE L'ART

Cette partie rappelle les éléments indispensables à la compréhension et à l'étude du sujet. Un état de l'art sur les films agricoles à travers une synthèse bibliographique est présenté dans le chapitre I. Ce chapitre rappelle d'abord l'action de la serre sur les paramètres météorologiques, l'historique et l'importance de la plasticulture et son évolution en Algérie, puis la citation des différentes sortes de films plastiques utilisés dans le domaine agricole, l'avantage et l'inconvénient de chaque type d'abri plastique. A la fin on présente les caractéristiques de la matière première utilisée dans la fabrication des films agricoles : PEbd et les procédés de mise en forme qui conviennent avec ce type de produit.

Des éléments succincts mais indispensables sur la dégradation des films plastiques sont rappelés dans le Chapitre II, et notamment ceux intéressant le vieillissement radiochimique, on s'attache donc dans ce chapitre à décrire le mécanisme de dégradation des polymères et l'influence du vieillissement radio et thermo-oxydant sur les différentes échelles structurales du matériau, puis on passe vers la description des phénomènes de stabilisation des polymères, les inhibiteurs radicalaires de dégradation et les décomposeurs d'hydroperoxydes et à la fin on décrit les mélanges synergiques des stabilisants.

CHAPITRE I :

FILMS AGRICOLES

I.1. Introduction

Chaque secteur de la vie économique déploie, dans le domaine qui le préoccupe, une somme importante d'efforts pour contribuer au « minimum de bien être » de la population.

Le secteur de l'agriculture n'est pas en reste et œuvre, conformément à l'esprit du « Sommet mondial de l'alimentation » et à travers les différents plans de développement (PNDRA)[1] à augmenter les rendements intéressant les spéculations agricoles vivrières et assurer dans un avenir proche une autosuffisance et une sécurité alimentaires [1].

Parallèlement à cela, des actions de grande envergure ont été menées parmi lesquelles on peut citer la plasticulture, l'agriculture saharienne, les périmètres irrigués etc.

Parmi ces actions, la plasticulture jouit d'un rang très important aux yeux des responsables concernés, pour être inscrite au programme de soutien de la relance économique.

Cependant et malgré une meilleure maîtrise des techniques de production en serre, il convient de mieux connaître sur tous les plans la variété de climats de nos régions agricoles respectives [2], car le climat demeure sous nos latitudes un fort agent modulateur des rendements.

I.2. Climatologie et plasticulture

I.2.1. Rôle de la serre en plasticulture

Une serre est une enceinte plus ou moins transparente, posée sur le sol, et destinée à modifier les échanges de chaleur et de masse (vapeur d'eau, gaz carbonique) du sol et de la végétation avec le milieu extérieur [3]. Cette modification de chaleur et de masse se traduit par une modification de tous les paramètres du climat agissant directement sur l'activité biologique (lumière, température, eau, teneur de l'air en CO_2 etc.) La présence de la serre modifie également ou du moins limite l'action des éléments climatiques à effets mécaniques tels que le vent, la neige ou la grêle. Du point de vue climatologique, la serre, en créant un climat artificiel plus ou moins maîtrisable, permet de s'affranchir de certaines contraintes du climat naturel qui n'autorisent pas certaines spéculations agricoles ou ne permettent pas d'atteindre un taux de production économiquement viable.

I.2.2. Action de la serre sur les paramètres météorologiques

a- Action sur la température

C'est l'action sur la température qui est à l'origine de l'« invention » des abris dont le premier objectif a été la protection contre le gel. C'est le facteur le plus facile à modifier, d'où

[1]Plan national de développement rural et agricole.

son importance comme moyen d'action sur la croissance et le développement des plantes donc sur la période de la récolte [4].

La modification, par la paroi, des échanges énergétiques entre le milieu extérieur et la serre provoque « l'effet de serre » qui consiste dans l'écart (le plus souvent positif) qui s'établit entre les températures des deux milieux.

L'effet de serre résulte de la faculté de la paroi :

- d'arrêter le rayonnement IR long émis par les corps préalablement chauffés (sol, plante etc.)
- de laisser pénétrer facilement le rayonnement IR court qui provient du soleil.

Il peut arriver que la température dans la serre s'abaisse au-dessous de la température extérieure : c'est l'inversion de température qui se produit lorsque les déperditions par rayonnement sont intenses. Alors qu'en plein air les mouvements de convection atmosphériques compensent partiellement ce refroidissement, la paroi de la serre empêche ces échanges.

b- Action sur la lumière

La lumière est indispensable aux plantes vertes dont elle conditionne la photosynthèse (formation de biomasse) et la morphogenèse (formation des organes des plantes).

Les radiations efficaces pour la photosynthèse sont les radiations photosynthétiquement actives ou « PAR » dont la longueur d'onde est comprise entre 0.4 µ et 0.7 µ, coïncidant sensiblement avec celle de la lumière visible (0.38 µ -0.76 µ).

L'éclairement intérieur résulte de la conjugaison de l'éclairement naturel extérieur et de l'influence de la serre elle-même ; les facteurs pouvant agir sur la luminosité sont donc :

- l'éclairement extérieur, directement lié à la localisation géographique et topographique du terrain.
- les caractéristiques de la serre et de ses équipements.
- la nature et l'état du matériau de couverture (vieillissement, propreté) et le nombre de parois.
- l'importance des éléments opaques; ossatures

En moyenne, une serre transmet 75 à 90 % du rayonnement solaire incident.

c- Action sur l'eau

L'eau est un matériau fondamental :

- elle est utilisée comme matière première dans la fixation de l'énergie lumineuse et sa transformation en énergie chimique ;
- toutes les réactions biologiques se passent en milieu aqueux ;
- elle favorise le transport des sels minéraux à travers la plante ;
- les feuilles en contiennent un pourcentage de l'ordre de 90 %.

Les besoins en eau des cultures peuvent être déterminés à partir du bilan entre l'offre (eau du réservoir sol) et la demande climatique (évapotranspiration potentielle). Celle-ci dépend d'un certain nombre de paramètres climatiques pouvant être modifiés par la présence de la serre. Ainsi, la modification de l'énergie incidente, la modification de la température, l'apport ou la soustraction de vapeur d'eau, la réduction de la vitesse du vent sont autant de causes qui influent sur le niveau de l'évapotranspiration et par suite sur l'alimentation en eau de la plante.

En plein air, le processus de l'évapotranspiration potentielle (ETP) résulte de l'action combinée de la température, l'humidité, le vent et l'insolation. A l'intérieur de la serre, la demande climatique dépend essentiellement du rayonnement solaire. La formule généralement utilisée est celle établie par de Villèle [5] :

Avec : $ETPs = 0.67\frac{RGs}{L} - 0.2 \approx 0.67\frac{RGs}{L}$ (1)

ETPs : évapotranspiration potentielle sous serre (mm .jour^{-1})

RGs : rayonnement global sous serre (kJ .m-2 . jour^{-1})

L : chaleur latente de vaporisation de l'eau (2500 kJ .kg^{-1})

d- Action sur le gaz carbonique

Indispensable aux plantes chlorophylliennes qui le prélèvent dans l'atmosphère environnante, le gaz carbonique est le matériau de base pour la photosynthèse.

La plante respire et, par conséquent, rejette constamment du gaz carbonique dans l'atmosphère. Elle n'absorbe ce gaz et donc ne photosynthétise que sous certaines conditions ; en particulier l'intensité lumineuse E doit être comprise entre une valeur minimale Em appelé point de compensation lumineux et une valeur maximale E_M au-delà de laquelle l'intensité de la photosynthèse diminue (figure I.1).

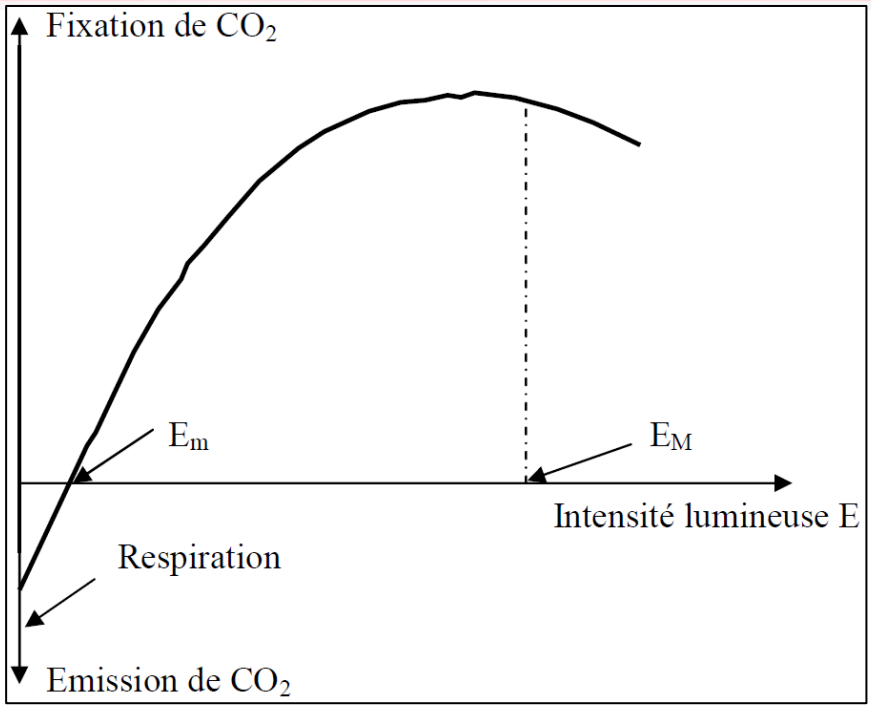


Figure I.1. Fixation de gaz carbonique en fonction de l'intensité lumineuse.

La concentration en CO_2 dans la serre suit, dans les conditions normales de climat, un rythme journalier :

- l'atmosphère s'enrichit pendant la nuit (respiration seule).
- elle s'appauvrit pendant le jour (la photosynthèse absorbant plus que la respiration neproduit.

Le taux de concentration dépend du taux de renouvellement de l'air et de la perméabilité au CO_2 du matériau de couverture. La présence de la serre supprime l'influence régularisante de l'atmosphère libre, notamment en période froide (position fermée de la serre) et amplifie les variations de concentration dans l'air dues au métabolisme des plantes.

En période chaude, il est nécessaire de ventiler pour agir sur d'autres facteurs (température, humidité de l'air) et ramener la concentration interne en CO_2 au niveau externe.

Rappelons enfin le rôle du CO_2 dans le processus de la photosynthèse : la photosynthèse est la synthèse de matière organique réalisée à l'aide de l'énergie lumineuse. Elle correspond à une réaction d'oxydoréduction dans laquelle le CO_2 est réduit par l'hydrogène provenant de la photolyse de l'eau. Elle peut être schématisée globalement de la manière suivante :

$$\text{Gaz carbonique } (CO_2) + \text{eau } (H_2O) \xrightarrow[\text{lumineuse}]{\text{énergie}} \text{substance organique} + \text{oxygène} \nearrow$$

La serre, en modifiant la quasi-totalité des paramètres climatiques en jeu ou simplement en permettant une telle possibilité, engendre, en toute saison, un climat plus propice au développement des cultures.

En conséquence, en fonction de la saison et de la climatologie du lieu, on peut l'utiliser :

1) en saison froide :

- pour l'élévation (contre le gel par exemple ou précocité) de la température de l'air en vue de produire des fruits et légumes « hors saisons » ou des fruits et légumes loin de leurs lieux d'origine (fruits exotiques).

2) en saison estivale ou en régions à climat chaud :

- pour lutter contre les déperditions surtout nocturnes. D'une façon générale, pour cette période de l'année, la serre est utilisée non plus pour élever la température de l'air mais pour l'abaisser par ventilation forcée ou même par « cooling system » et la maintenir sensiblement égale à celle de l'air extérieur afin de réduire l'évapotranspiration potentielle. [6-9]

I.2.3. Historique et importance de la plasticulture

Depuis fort longtemps on a cherché à protéger les plantes cultivées soit pour les acclimater à des conditions de production plus ou moins éloignées de leur milieu naturel, soit pour accroître leur précocité ou encore prolonger leur cycle végétatif.

Au XVIII^{ème} siècle, les cloches sont utilisées pour accélérer la croissance de certaines plantes mais la notion de serre ne semble faire son apparition qu'au XIX^{ème} siècle. [10]

En 1844, Neumann, jardinier en chef au muséum d'histoire naturelle de Paris, publie un ouvrage intitulé « Art de construire et de gouverner les serres » où il donne une des premières définitions de la serre. Il s'agit alors « d'un bâtiment à toit vitré, destiné à servir d'abris à un certain nombre de végétaux qui ne peuvent supporter la température extérieure pendant une partie de l'année ».

Toujours au XIXème siècle, le celluloïd, ancêtre du plastique, fabriqué à base de pétrole et découvert en 1868, va dans certaines conditions se substituer au verre.

En 1931, le PVC, premier matériau plastique qui va réellement modifier les données agronomiques en matière de protection des cultures, arrive sur le marché.

Après la seconde guerre mondiale, l'industrie des plastiques est en plein essor. A la fin des années 50, les expérimentations sur les techniques de type paillage se multiplient. Mais, ce n'est qu'aux alentours de 1965 que la culture sous serres plastiques se développe vraiment.

La coextrusion, procédé de fabrication des films qui permet de combiner dans un même produit fini les avantages spécifiques des différents composants a constitué une étape importante pour la « plasticulture ». Ainsi, apparaissent à partir des années 80 les films bi puis tri-couches qui associent les propriétés de transmission lumineuse à des qualités mécaniques améliorées.

Au-delà des caractéristiques techniques, la « plasticulture » des années 90 se préoccupe également des problèmes de récupération et de recyclage des films usagés et de la biodégradabilité des nouveaux produits.

Ces questions d'ordre environnemental s'intègrent dans le processus global de développement durable.

Ces dernières années, on assiste à une amélioration notable des propriétés des matériaux de couverture [11]:

- Grâce à l'utilisation d'additifs anti-goutte, les couvertures pour serres peuvent agir sur la tension superficielle des films en transformant les gouttes responsables des brûlures et des maladies cryptogamiques en une pellicule d'eau qui s'élimine plus facilement.

- Les films « photos électifs » opaques à la radiation UV solaire (0.3 à 0.38 microns) limitent le développement de maladies telles que le botrytis ou bien modifient le comportement des plantes (croissance et développement).

La progression rapide de surfaces couvertes de par le monde (1000.000 ha actuellement exploités en Chine) témoigne de l'importance de la plasticulture.

Le concept de sécurité alimentaire[2]actuellement adopté [12] tend à faire de la plasticulture une technique de production incontournable et irréversible. Ceci a amené des régions entières à adopter ce mode de production (production de tomates dans la région d'Almeria en Espagne).

I.3. Plasticulture en Algérie

I.3.1. Avènement et évolution de la plasticulture en Algérie

Traditionnellement l'Algérie, de par ses conditions climatiques naturelles, était un pays producteur de primeurs. L'utilisation des cultures protégées a complètement modifié cette production, en donnant la possibilité de cultiver, à toutes les époques de l'année, pratiquement tous les produits. C'est pourquoi l'Algérie s'est intéressée très tôt aux cultures sous serres.

[2]« La sécurité alimentaire existe lorsque tous les êtres humains ont, à tout moment, un accès physique et économique à une nourriture suffisante, saine et nutritive leur permettant de satisfaire leurs besoins énergétiques et leurs préférences alimentaires pour mener une vie saine et active »

Dès 1966, des expérimentations, certes limitées, ont montré l'intérêt de ces techniques. Elles se limitaient aux instituts de recherche agronomiques sous la tutelle du M.A.R.A.[3] et avec l'assistance de la F.A.O.[4]. Ce programme aboutit en 1969 à environ 20 ha de culture sous serres.

Après publication des résultats obtenus dans les stations expérimentales, la plasticulture commence à être adoptée par les producteurs à partir de 1970.

En 1980 l'Algérie exploitait environ 200 ha de serres. Un séminaire international sur la plasticulture s'est d'ailleurs tenu à Alger du 05 au 07 décembre 1983 et a été suivi un an plus tard par le premier séminaire national sur la plasticulture (Chlef, décembre 1984).

Alors qu'en 1984 la superficie protégée était estimée à 2 600 ha, en 1987 plus de 5 000 ha de serres étaient opérationnelles avec la répartition géographique suivante (figure I.2) :

- Zone littoral : 3 500 ha (70 %)
- Plaines intérieures : 1 350 ha (27 %)
- Versants sahariens : 150 ha (3 %)

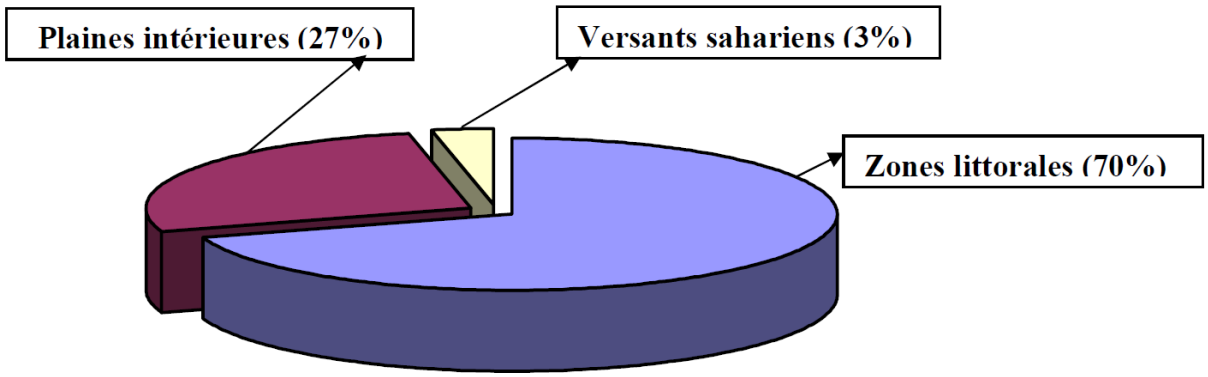


Figure I.2. Répartition de la plasticulture en Algérie.

Les abris serres ont été créés en 1971, sous forme de projet conjoint M.A.R.A.-F.A.O. et institutionnalisés à partir de 1974.

L'Institut de Développement des Cultures Maraîchères (I.D.C.M.), soutenue jusqu'en 1983 par des projets F.A.O., a mis au point un modèle de serre rustique et de configuration simple et pratique : c'est le modèle tunnel de 400 m^2 (8 m x 50 m), constitué d'une charpente en tubes d'acier galvanisé en forme d'arceaux et utilisant du polyéthylène comme couverture (figure I.2).

En 1999 les statistiques officielles du ministère de l'agriculture donnaient le chiffre de 4 261.67 ha pour la superficie recouverte de serre sur le territoire national. La production

[3]Ministère de l'Agriculture de la République Algérienne.
[4]Food and Agriculture Organization of the United Nations.

estimée sous serres à 217 680 tonnes, passe durant la campagne agricole sus citée à 364 362 tonnes, toutes cultures confondues.

Cependant le C.I.P.A.[5] (Comité International des Plastiques en l'Agriculture) propose des chiffres légèrement supérieurs pour les serres et les grands tunnels [13].

En 1991, la superficie couverte était de 4802 ha, elle passe à 5005 ha en 1999, alors qu'en 2003, la superficie totale couverte était de l'ordre de 6863 ha.[14]

La région de Biskra, avec près de 2130 ha de surface couverte en 2003, continue de privilégier amplement ce mode de production agricole. Les cultures sous serres de plastique s'étalaient en 2015 sur plus de 5.500 hectares de superficies agricoles dans la Wilaya de Biskra, assurant un approvisionnement appréciable en légumes d'une bonne partie du marché Algérien. [15]

I.3.2. Films plastiques utilisés en Algérie

Les films plastiques utilisés pour la couverture des serres, se présentent en deux grands groupes :

- ✓ Les films souples.
- ✓ Les matériaux rigides et semi-rigides.

a- Les films souples

Ce sont des films qui constituent l`essentiel des matériaux plastiques utilisés pour les cultures sous serre. En Algérie, ces films sont divisés en deux catégories :

- ✓ **Les films perforés :** sont en état d`expérimentation en Algérie.
- ✓ **Les films non perforés :** ces derniers regroupent les films suivants :
- Copolymère de l`éthylène acétate (E.V.A).
- Polychlorure de vinyle (P.V.C).
- Polyéthylène (PE).

Pratiquement, un seul type de film plastique est utilisé pour la couverture des abris serres, il s`agit de polyéthylène basse densité " PEbd" de 200 microns d`épaisseur et de 4,4 mètres de largeur.

Il est à noter cependant une perte de précocité, de rendement et de qualité par rapport à l`utilisation d`autres types de films tels que : l`éthylène acétate de vinyle E.V.A ou le polychlorure de vinyle P.V.C. [16]

Le tableau I.1 nous résume les avantages et les inconvénients de ces trois films plastiques.

[5]Comité International des Plastiques en l'Agriculture.

Tableau I.1. Avantages et inconvénients des différents films

Nature du Film	Avantages	Inconvénients
P.E	- Produit en Algérie - Bonne transparence aux rayonnements solaires	- Grande perméabilité au I.R.l - Sensible aux basses T° pnocturnes. - Résistance mécanique faible
P.V.C	-Perméabilité réduite aux I.R.L - Coefficient de transmission thermique assez bon -Bilan thermique intéressant.	-Films importés -Aspect de vieillissement important.
E.V.A	-Bons résultats agronomiques. -Caractéristiques très voisines du P.V.C.	-Films importés
P.E.I.R	Idem EVA.	Idem EVA.

De préférence, le film doit répondre aux critères suivants :

- ✓ Une transmission parfaite du rayonnement solaire, dans le but d`apporter à la plante une quantité appréciable de lumière et d`énergie solaire.
- ✓ Un maintien des radiations émises par le sol à l`intérieur de la serre.

b- Les matériaux rigides et semi-rigides

Ce sont des plaques polyester, plaques polychlorure de vinyle et des plaques de polyméthacrylates et polycarbonates.

I.4. Les abris plastiques

Afin de produire des légumes hors saison, les maraîchers sont amenés à utiliser des techniques pour améliorer le climat naturel voire même à créer un climat artificiel, ces techniques impliquent la présence d`abris et la fourniture éventuelle de chaleur artificielle.[17] Pour les abris plastiques, il existe trois types :

- ✓ L`abri serre.
- ✓ Le Paillage plastique.
- ✓ Le Tunnel plastique.

I.4.1. L'abri serre

Une serre est une enceinte permettant d`obtenir pour la production végétale des conditions d`environnement meilleures que celles existantes naturellement, la serre n`élimine pas l`influence du climat naturel, elle tire parti des éléments favorable.

Elles sont utilisées pour la production précoce des tomates essentiellement, concombre, aubergine, melon. En Algérie les serres ne sont pas chauffées, dans ce cas le gain de précocité est appréciable, il peut être de trois semaines à un mois ce gain est capital pour la production

des primeurs. Il est certain que ces réductions sont accrues dans ces conditions (Tomate 60 à 100tonnes/hectare) dans les bonnes conditions.

Les serres ont de nombreux avantages, parmi lesquels on retient :

- ✓ Les cultures sous serres ne présentent d`intérêt que dans les régions où les conditions climatiques sont défavorables, elles ne peuvent concerner que les légumes ne demandant pas trop d`espace. Elles ne sont intéressantes économiquement que s`il s`agit de légumes chers (Tomate, Piment, …etc).
- ✓ L'un des principaux avantages de la serres froide ou tempérée est l`obtention de plants (annuel, bisannuel, vivace) de bonne qualité, tôt dansla saison.[18] La moyenne du cycle de vie de toutes les cultures légumières est de 3 à 4 mois : cycle court, ou moyen 6 à 9 mois et cela permet de cultiver 2 à 3 cultures durant l`année.
- ✓ La réduction de la période de croissance et l'augmentation de la période de production de plants sur un même terrain, permettent d'augmenter la cadence des cultures comprises dans le cadre de l`exploitation et l'obtention des cultures forcées à contre saison.
- ✓ En Algérie, les serres ne sont pas chauffées. Le gain de précocité est de 3semaines à 1 mois, et ce gain primordial a une production précoce et rendement élevé (exemple : tomate : 60 à 100 tonnes/hectare) par rapport au plein champ (58 à 60 tonnes/hectare) ainsi qu`une bonne qualité des produits récoltés et la régularité de la production et la récolte.
- ✓ Le faible coût, la facilité d`installation grâce à sa charpente fine et plastique léger, la simplicité d`installation (mobilité) et la facilité de déplacement sur des terrains nouveaux facilitent la rotation-assolement. La souplesse dans la construction des serres rondes permet une meilleure pénétration des rayons solaires.
- ✓ L`économie des dépenses d`eau d`irrigation grâce à la souplesse d`utilisation des techniques modernes à l`intérieur des serres et la faible évaporation et transpiration relative.

Parmi les inconvénients, qui restent toujours minimes :

- × La pollution des sols : dans le cas où ce facteur n`est pas à son optimum, le végétal résiste sensiblement et cela provoque une diminution de la qualité ou les rendements. Cela est dû à la fatigue du sol qui est importante à l`intérieur de l'enceinte par rapport au plein champ et cela est causé par différentes contraintes :

- Les besoins élevés des cultures sous serres en eau annuellement, l`application des irrigations n`est pas respectée et cela provoque la destruction de la structure du sol en créant une alternance d`excès ou carence hydrique.
- L'excès de matières organiques est néfaste aux cultures (asphyxie). Il est conseillé d`apporter au maximum 10 kilogrammes/m² par an de fumier.
- La pollution est parfois de nature chimique en zone méditerranéenne. L`acidité des sols sous serres résulte en réalité de la richesse continue de ces terres en matière organique et les grands apports de fumier.
- La salinité causée par les apports irrationnels des fumiers et les irrigations eaux salées, quand la solution du sol atteindra une concentration assez élevée de sel, il y'aura une mauvaise croissance des racines, baisse des rendements et dépérissement du végétal.
- L'hygrométrie et la température très élevées sous plastique, favorisent le développement des cryptogames.[19]

I.4.2. Le paillage plastique

Le paillage consiste à déposer sur le sol un lit de paille relativement épais en vue d`obtenir certains effets spécifiques, c'est une technique ancienne.

Les matériaux utilisés traditionnellement en cultures légumières sont la paille et les feuilles sèches qui ont l`inconvénient d`être encombrants et nécessitent un temps de mise en place assez long et exigent de la main d'œuvre et du transport, d`où l`idée de les remplacer par des feuilles minces souples en matières plastiques.[17]

Le paillage a de nombreux effets dont :

- ✓ Effet sur l`état sanitaire des plants : selon LEMAIRE (1968) [20] le paillage constitue un moyen de lutte très efficace contre les parasites des racines, du fait de la parfaite isolation entre le sol et le végétal, ainsi protège les fruits contre la souillure, aussi on peut avoir des produits propres et de qualité.
- ✓ Effet sur l`augmentation de la production et la précocité : le paillage peut obtenir une récolte abondant en tonnage 25 à 20 jours.
- ✓ Effet sur le réchauffement du sol : l`avance acquise grâce au gain de chaleur procure dans le sol par le film transparent, dont on bénéficie un effet serre qui accentue le phénomène de réchauffement du sol, se traduit par une récole plus précoce et allongée dans le temps, d'où une augmentation des rendements.
- ✓ Effet sur l`amélioration de l`éclairement des plants : la lumière est un facteur limitant en hiver, d'où l`idée de récupérer la part de rayonnement solaire atteignant le sol en

récupérer la parte de rayonnement solaire atteignant le sol en la renvoyant vers les plantes à l`aide d`une paillage réflective, le sol des serres demeure froid et recouvre le maximum de la surface afin de piéger un maximum de lumière.

I.4.3. Le tunnel plastique

Les tunnels sont des abris en matière plastique destinés à hâter ou prolonger la période de récolte des produits.[21] Leur utilisation a pris un très grand développement et a connu une extension considérable depuis une vingtaine d`années, la simplicité de réalisation, jointe au bon résultat obtenu a contribué au succès de ce type d`abris dont le prix de revient et le plus bas au m² couvert.[18]

Les tunnels ont de nombreux avantages, parmi lesquels on retient :

- ✓ C`est le type d`abris dont le prix de revient est le plus bas au m^2 couvert.
- ✓ Le tunnel a un large calendrier d`utilisation, car il peut être rentable en l`utilisant durant toute une année.[18]
- ✓ Par sa forme hémicylindrique offre une grande surface de pénétration au Rayons solaire, sans aucune ombre portée.
- ✓ Action des vents, moindre car il est bas.
- ✓ Bonne étanchéité qui favorise un gain de chaleur et limitation des pertes d`eaux.
- ✓ Selon les cultures et selon les régions ; les tunnels permettent de hâter les récoltes florales et potagères de trois semaines à un mois et demi avec des rendements élevé et des produits bien protégés contre les gelées et de bonne qualité.[17]

Parmi les inconvénients de l'utilisation des tunnels on retient :

- × La condensation de l`eau en gouttelettes sur le film présente un double problème de diminution de la luminosité intérieur et de maintenir une humidité trop élevée, ce qui développe les maladies cryptogamiques (fentes de semis, pourritures).
- × La gamme des cultures sous tunnel est très limitée, il y a seulement les cultures basses (Courgettes, Melon.).[18]
- × Le Montage des tunnels demande une technique particulière, parfois d`application peut aisée au départ, mais à laquelle les producteurs s`accoutument très rapidement.
- × Le vieillissement des tunnels qui passent toute l`année au jardin est important à la longue, le film en P.V.C peut jaunir sous l`effet de coloration de certains rayons solaires, devient en outré opaque, les grains de sable projettes par les vents dépolissent la surface du film.[18]

Les types de serre utilisées sont :

- Les serres à couverture plastique particulièrement adaptées climat tempéré. Elles ont un faible coût et une durée de vie limitée à quelques saisons, pour la couverture. Les plus répandues sont les serres tunnels et les serres multi-chapelles :
  - ❖ Les serres tunnels simples (Figure I.3) sont le plus couramment exploitées. Leur prix de revient relativement accessible et leur entretien facile font des serres tunnels un mode d'exploitation très répandu chez les petits agriculteurs. Elles sont généralement recouvertes de polyéthylène basse densité pour une ou plusieurs saisons. Elles occupent environ 90 % des surfaces couvertes.

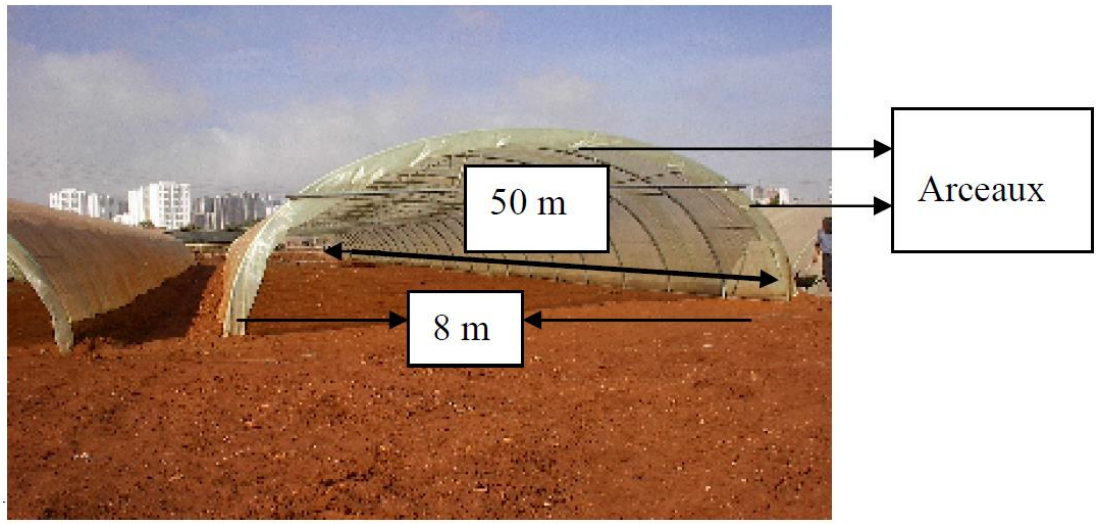


Figure I.3. Serre tunnel à couverture de plastique.

  - ❖ Les serres multi tunnels ou multi chapelles (Figure I.4) selon la forme de la toiture, sont surtout utilisées dans les grandes exploitations et sont recouvertes de polyéthylène basse densité pour plusieurs saisons.



Figure I.4. Serre multi chapelles.

- Les serres à couverture rigide (verres et plastiques rigides) essentiellement adaptées aux climats froids, nécessitent un appoint en chauffage. Elles ont pour avantages de bien résister au vieillissement, de produire un effet de serre élevé et une bonne transmission des radiations photo synthétiquement active (PAR). A part l'inconvénient lié à la fragilité du verre et son prix élevé, c'est le type de serre qui offre la plus longue longévité.

I.5. Fabrication des films agricoles

I.5.1. Présentation du Polyéthylène basse densité (PEbd)

La matière première la plus utilisée pour la fabrication des films plastiques est le polyéthylène basse densité PEbd. Les nombreux procédés de synthèse du polyéthylène développés au cours de ces soixante dernières années conduisent à une grande plage de matériaux ayant des propriétés bien spécifiques. L'architecture chimique obtenue contrôle directement les propriétés rhéologiques et physiques.

Le PE, à lui seul, constitue le quart de la production des plastiques synthétiques, en raison de son faible coût de fabrication et de ses propriétés physiques et mécaniques compatibles avec de nombreuses applications de la vie courante.[22] En effet, ce polymère permet une mise en forme généralement aisée (extrusion, injection), possède d'excellentes propriétés d'isolation électrique et de résistance aux chocs et présente une grande inertie chimique et biologique (contact alimentaire).

Le polyéthylène est un matériau thermoplastique obtenu par polymérisation de l'éthylène (C_2H_4) menant à des macromolécules composées par la répétition du monomère CH_2 (Figure I.5).

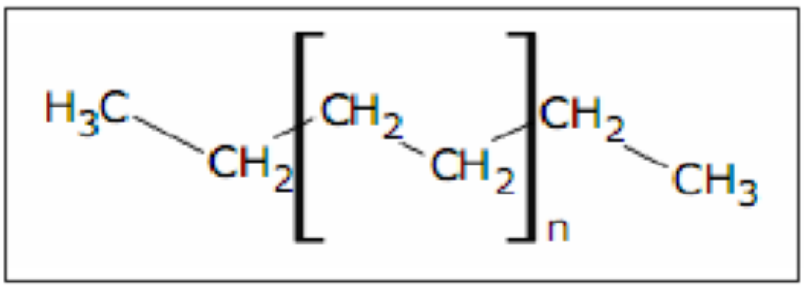


Figure I.5. Représentation semi-développée de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène.

La première synthèse à l'échelle industrielle de ce matériau a été réalisée en 1939 par la société anglaise ICI. Le procédé utilisé est fondé sur une polymérisation radicalaire de l'éthylène à haute pression conduisant à des chaînes ramifiées. Cette réaction de

polymérisation consiste à faire réagir simultanément de l'éthylène avec divers comonomères (acétate de vinyle, esters acryliques…). Suivant le comonomère choisi, le matériau possède des propriétés particulières (résistance au froid, adhérence sur divers supports). On obtient ainsi des copolymères ou des terpolymères statistiques. L'architecture macromoléculaire irrégulière résultant de cette technique a pour conséquence une cristallisation difficile du matériau qui est alors appelé polyéthylène basse densité (PEBD) (Figure I.6-a).

Un autre mode de synthèse du PE apparaît dans les années 1950 : la polymérisation ionique catalysée. De nombreuses entreprises pétrochimiques déposent des brevets de synthèse sur la base de divers catalyseurs. En 1953, Ziegler dépose un brevet en collaboration avec Natta sur un catalyseur complexe $TiCl_4$-AlR_3 (AlR_3 étant un composé alkylé de l'aluminium, par exemple $Al(C_2H_5)_3$) qui est utilisé par la société Hoechst en 1955 avec la première production à grande échelle du polyéthylène haute densité (PEHD).

La synthèse de ce matériau est caractérisée par une polymérisation à basse pression des chaînes de polymère poussant par insertion du monomère dans l'interstice du catalyseur stéréospécifique $TiCl_4$-AlR_3. On obtient ainsi des chaînes avec moins de branchements (donc plus linéaires) qui mènent à un matériau plus cristallin (Figure I.6-b). D'autres systèmes à basse pression apparaissent comme les procédés Philips et Standard Oil qui utilisent respectivement des catalyseurs à base d'oxydes de chrome hexavalent et de molybdène. Les synthèses haute pression et basse pression sont à cette époque synonyme de PEBD et PEHD, respectivement.

Cependant, en 1979, CDF-Chimie met au point une méthode haute pression de production du PEHD avec un catalyseur Ziegler-Natta. En 1980, cette même société développe un autre type de polyéthylène selon le même procédé, un polymère linéaire contenant des ramifications courtes. Ces dernières sont produites par copolymérisation de l'éthylène avec des alpha-oléfines (propylène, butène, octène…). Il est appelé polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) (Figure I.6-c).

De nouveaux catalyseurs sont développés dans les années 1990 par Dow et Exxon. Ce sont les métallocènes qui ont la particularité d'assurer un meilleur contrôle de la dispersion des masses moléculaires, de la dispersion des comonomères le long de la chaîne et du degré de branchement long/branchement court d'un polyéthylène (Figure I.6-d). Ces catalyseurs sont des complexes organométalliques de Zr ou de Ti associés à du méthylaluminoxane. Contrairement aux catalyseurs Ziegler-Natta, ils présentent un site actif unique à caractéristiques stériques et électroniques bien définies permettant d'amorcer facilement la

polymérisation et de conduire à des polymères stéréoréguliers. Ce procédé permet de produire de nombreux grades de PE allant d'un matériau de moyenne densité (PEMD) à un matériau de haute densité (PEHD). Grâce à ce nouveau mode de préparation, le PE est capable de répondre à des exigences techniques pointues et permet ainsi la fabrication de produits de haute technologie (tuyaux pour eau ou gaz résistant à de fortes pressions et à la fissuration, réservoirs d'essence pour automobile résistant à la chaleur et aux rayonnements…).

Deux autres types de PE sont créés : le polyéthylène à bas poids moléculaire (PEBPM) et à l'inverse le polyéthylène à ultra haut poids moléculaire (PEUHPM). L'architecture macromoléculaire des différents PE contrôle les propriétés du matériau à l'état fondu (la rhéologie), ce qui influence le procédé de mise en forme, puis les propriétés mécaniques du produit fini [22-26].

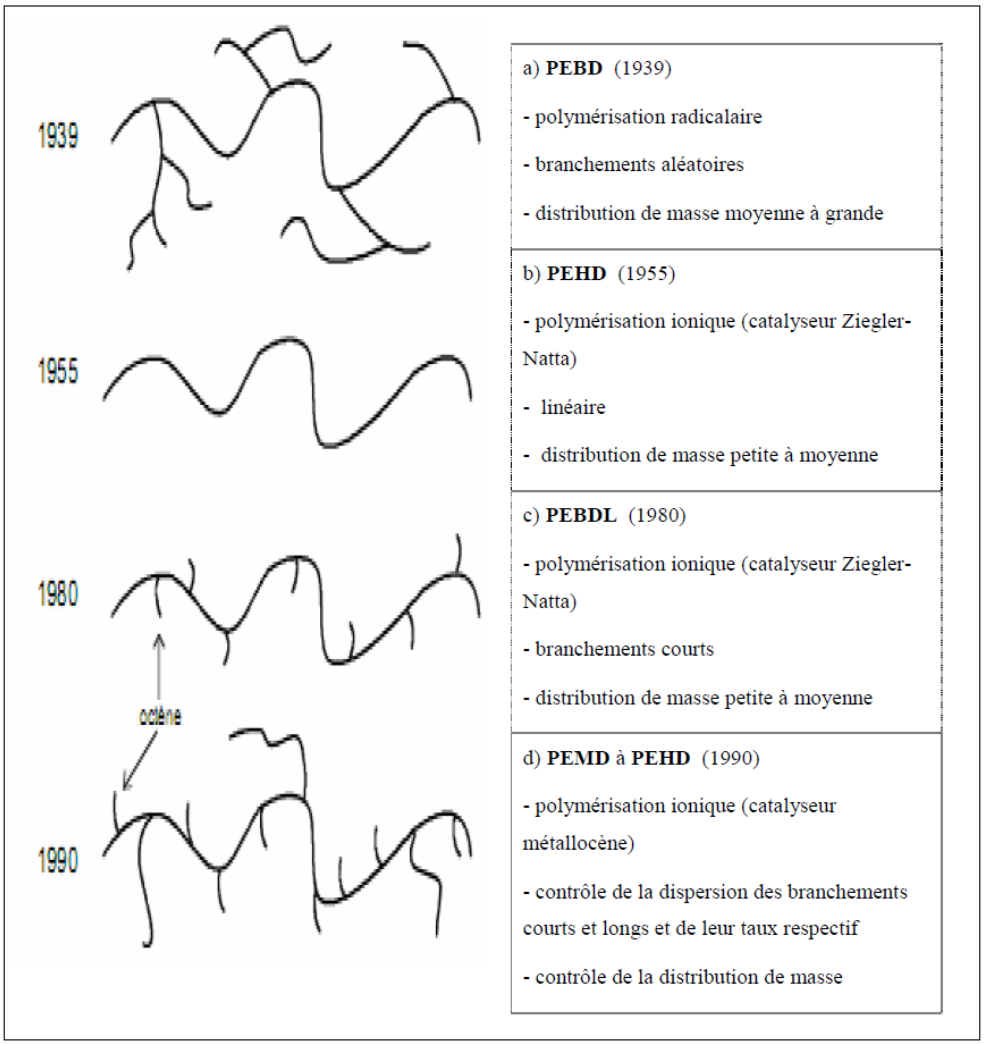


Figure I.6. Evolution du mode de synthèse du polyéthylène [22,23].

Les différents grades de PE se mettent en œuvre par les techniques classiques.

L'extrusion est la technique employée pour la fabrication des produits longs. Elle

consiste à convoyer, à fondre et à pomper sous pression une formulation donnée. Suivant la géométrie voulue, il existe différents dispositifs de post-extrusion : extrusion de profilés (plaques, joncs, tubes ou fils), extrusion-gonflage (films), extrusion-souflage (corps creux).

Le polyéthylène est également mis en œuvre par les techniques d'injection (pièces moulées) ou de moulage par compression (plaques) [25,26]. L'aptitude rhéologique à la mise en œuvre est le premier critère de sélection pour adopter une technique donnée de transformation.

Le contrôle le plus répandu dans l'industrie est la mesure de l'indice de fluidité IF ou "melt index". Il correspond au débit de matière en grammes à travers un capillaire (aux dimensions imposées par des normes) à 190 °C sous une charge de 2,16 kg et ce, pendant 10 minutes. Ce paramètre dépend de la longueur des chaînes et des ramifications. En effet, plus les chaînes sont compactes, plus IF est élevé. En outre, cet indice est couplé à un autre test qui consiste à déterminer des courbes de viscosité d'un matériau.

La viscosité exprimée en Pascal×seconde (Pa.s) est le rapport de la contrainte sur la vitesse de déformation soit $\eta = \tau/\gamma$pour un cisaillement donné. Deux stades existent :

i) le domaine Newtonien γ aux faibles cisaillements et ;

ii) le domaine non Newtonien aux grands cisaillements.

L'indice de fluidité et la viscosité non Newtonienne d'un grade de PE influencent par exemple les conditions d'utilisation d'une extrudeuse.

I.5.2. Le procédé de mise en forme des films agricoles

a- L'extrusion des films agricoles avec gonflage

L'extrusion des films agricoles avec gonflage est le procédé le plus utilisé pour la fabrication des bâches plastiques. L'extrusion des films agricoles avec gonflage est la combinaison de 2 technologies : l'extrusion et le gonflage.

- **L'extrusion**

  La matière plastique et les mélanges maîtres contenant les différents additifs sont injectés sous la forme de granulés en tête d'une machine appelée extrudeuse. L'extrudeuse se compose d'une vis, d'une filière, d'une trémie de chargement, d'un système d'entraînement et d'un système de chauffage.

  La matière est :

  - ✓ chauffée à une température proche de 200°C, ramollie et malaxée grâce à une vis sans fin qui se trouve dans un fourreau ou tube chauffé pour rendre le plastique malléable et le fluidifier.

✓ Entrainée par la vis vers une sortie qui se présente sous la forme d'une filière annulaire.[27]

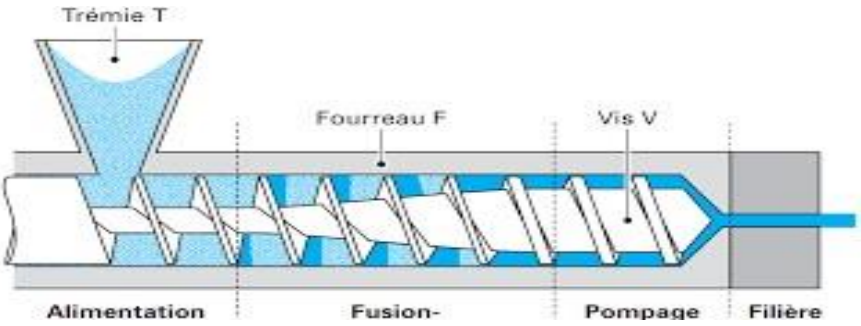


Figure I.7. Les zones de la vis [28].

❖ **Le gonflage**

En sortie de la tête verticale de l'extrudeuse, on insuffle de l'air comprimé dans la matière fondue qui se gonfle et s'élève verticalement en une longue bulle cylindrique de film. La gaine, une fois refroidie, est coupée latéralement formant alors un film plat et est ensuite enroulée en bobines par des rouleaux de tirage. Le film plastique peut juste avant l'enroulement faire l'objet d'impressions et / ou de perforations selon l'usage. L'intérêt majeur de l'extrusion gonflage est l'obtention d'excellentes propriétés mécaniques dans les 2 directions. (sens machine et transversal)[27]

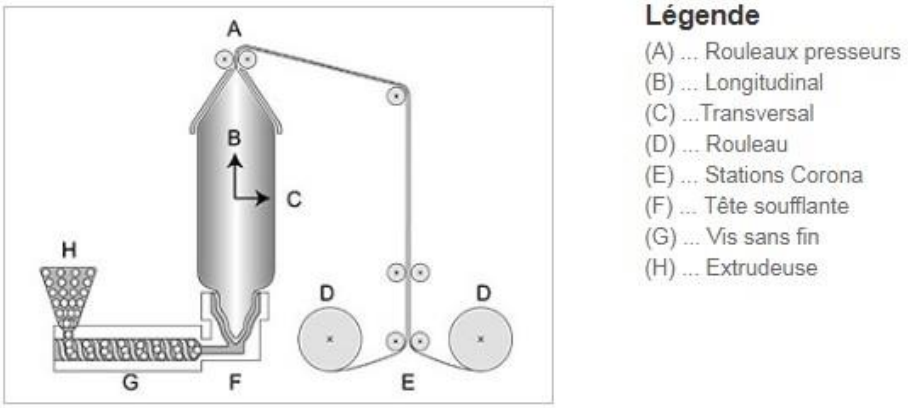


Figure I.8. Schéma détaillé du processus d'extrusion gonflage.

b- Extrusion des films agricoles cast

L'extrusion des films agricoles en filière plate : Un faible pourcentage des films d'enrubannage est fabriqué par extrusion en filière plate (film dit « cast ») L'extrusion à plat consiste à extruder un polymère à l'état fondu à travers une filière plate dont la section finale est rectangulaire, à l'étirer dans l'air sur une courte distance et à le refroidir de façon rapide sur un rouleau thermostaté. Dans ce cas, le film aura des propriétés

mécaniques moins isotropes car les chaînes de polymères sont orientées de façon dominante dans le sens de l'extrusion en procédé « cast » à la différence du procédé d'extrusion gonflage.

Le procédé d'extrusion gonflage permet l'obtention de propriétés mécaniques mieux équilibrées dans les 2 sens : sens de l'extrusion et sens travers.[27]

c- Extrusion des films agricoles multi couches

En extrusion multi couches plusieurs extrudeuses convergent vers la filière annulaire permettant d'associer entre elles plusieurs couches de polymère avec divers additifs.

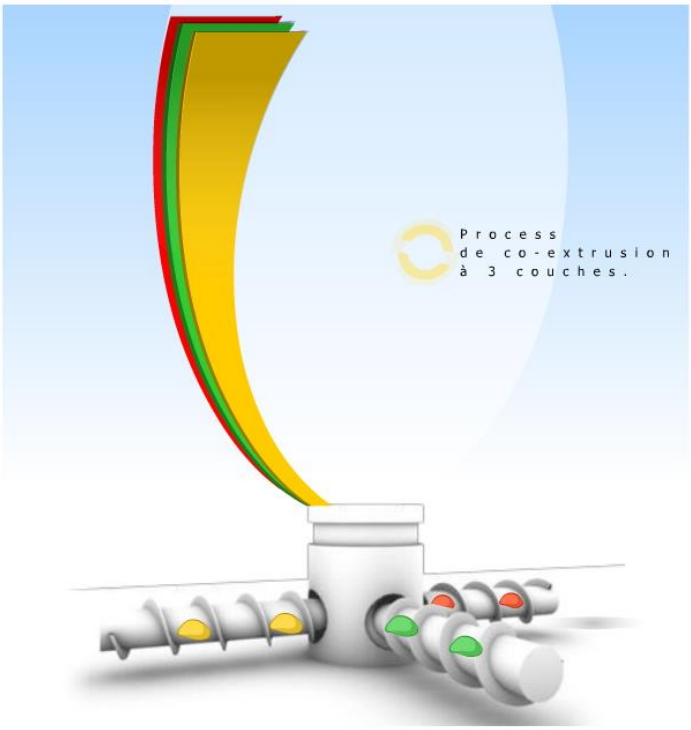


Figure I.9. Fabrication d'un film multicouche [27].

Pourquoi les films multicouches (jusqu'à cinq couches possibles) ont-ils remplacés les films monocouches ?

- Pour une même épaisseur de film, un film multicouche présentera des caractéristiques mécaniques supérieures à un film monocouche.
- La technologie d'extrusion multicouches et la sélection de matières premières de très haute qualité permettent pour une même utilisation de réduire de l'épaisseur des films plastiques.
- L'association de plusieurs couches permet de cumuler les avantages et propriétés des différentes couches prises individuellement. (exemple : film de paillage noir/ blanc opaque à la lumière grâce à la couche noire et à fort pouvoir réflectif grâce au blanc.

- Certains additifs coûteux peuvent ainsi n'être mis en œuvre que dans une seule couche ce qui implique une économie de matière.[27]

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons d'abord donné un coup d'œil sur l'action de la serre sur les paramètres météorologiques, l'historique et l'importance de la plasticulture et son évolution en Algérie, puis on a cité les différentes sortes de films plastiques utilisés dans le domaine agricole, l'avantage et l'inconvénient de chaque type d'abri plastique. Et à la fin on a présenté la matière première utilisée dans la fabrication des films agricoles : PEbd et les procédés de mise en forme qui conviennent avec ce type de produit.

CHAPITRE II :

DEGRADATION DES POLYMERES

II.1. Introduction

La dégradation des polymères est indissociable de leur préparation, de leur transformation et de leur utilisation. La dégradation intervient particulièrement au niveau de l'altération des propriétés des matériaux par modification de leur structure et la possibilité de migration des molécules de petite taille hors du polymère.

La durabilité des matériaux ou la constance de performance durant leur cycle de vie dépend de leur structure chimique et de leur application spécifique. Cela implique que le domaine d'existence durable de chaque polymère doit être défini. Un domaine où la température, les contraintes mécaniques et les agents physicochimiques comme l'oxygène et radiations jouent un rôle central et très complexe. [29-32]

II.2. Vieillissement radiochimique des polymères

II.2.1. Généralités

a- Vieillissement radiochimique

L'étude des mécanismes physico-chimiques du vieillissement des polymères exposés aux Radiations ionisantes (vieillissement radiochimique) a suscité un grand intérêt technique et scientifique dans les années 1950-70 où se sont illustrés les noms de Charlesby, Bovey, Chapiro entre autres. Cet intérêt est quelque peu retombé dans les années 1980-90, mais il est relancé à l'heure actuelle par l'émergence de nouveaux besoins industriels, en particulier en termes de prolongation de la durée de vie des installations nucléaires.

On appelle vieillissement tout phénomène se traduisant par une évolution plus ou moins lente et irréversible de la structure, de la composition ou de la morphologie d'un matériau polymère.

On appelle vieillissement radiochimique tout phénomène de vieillissement résultant de l'interaction du matériau avec des radiations ionisantes, qui se caractérisent par une haute énergie, c'est-à-dire une énergie cinétique ou un quantum d'énergie nettement supérieur à l'énergie de dissociation d'une liaison chimique [33]. Il s'agit alors de particules chargées (électrons, protons, particules alpha, ions lourds), ou de radiations électriquement neutres telles que les radiations de photons ou de neutrons ; les radiations de photons comprenant les rayonnements ultra-violet, X, et gamma.

b- Les rayonnements ultra-violet (UV)

Le spectre de la lumière solaire arrivant à la surface de la terre est contenu dans l'intervalle de longueurs d'onde comprises entre 290 et 1400 nm avec un maximum dans le visible autour de 500 nm (Figure II.1). 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 à1400 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).

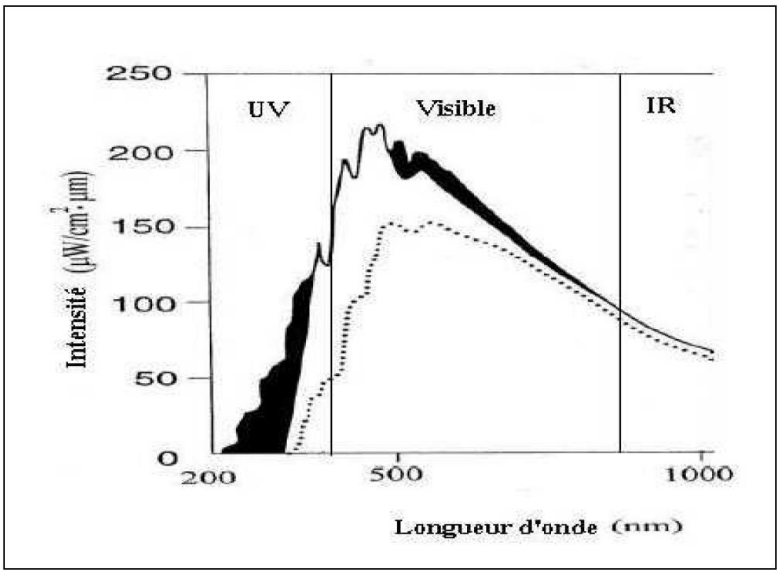


Figure II.1. Le spectre d'émission solaire. (La surface noire est filtrée par la couche d'ozone et la ligne pointillée représente l'intensité de lumière distribuée à la surface terrestre).

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

La Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) définit trois zones spectrales dans le domaine ultraviolet : UV-A, UV-B, UV-C (Tableau II.1).

La plupart des processus photochimiques conduisant à la photodégradation 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, l'altitude, 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 photodégradation des matériaux colorés.

Tableau II. 1 : Propriétés des rayonnements UV-A, UV-B et UV-C [34]

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

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 ou la loi fondamentale de la photochimie, connue sous le nom de loi de Grotthus-Draper, spécifie que seule la radiation absorbée par un système peut initier une réaction photochimique, les changements photochimiques induits sont effectifs après absorption d'un photon qui conduit à des états excités. Chaque photon absorbé active une macromolécule ou chromophore (Ch) dans leur état fondamental S_0 (tous les électrons ont des spins appariés). Ainsi, des états singulets excités (S_i) sont générés. Des états triplets T_1 sont alors formés à partir de S_0 par absorption de lumière ou à partir de S_1par conversion intersystème (CIS). S_1 et T_1 sont tous les deux les espèces qui induisent le processus photophysique ou photochimique de la photodégradation des polymères. Ceci fait la différence entre la photodégradation et l'oxydation thermique qui se produit à partir de l'état fondamental S_0. Ce processus est dépendant de la nature de liaison, de l'énergie de dissociation et du seuil de longueur d'onde en dessous duquel la liaison casse.

Le tableau suivant (Tableau II.2) donne l'énergie de dissociation nécessaire et le seuil de longueur d'onde en dessous duquel la liaison correspondante casse [34].

Tableau II.2 : Seuil de longueur d'onde UV pour rupture de diverses liaisons [34]

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

D'après la loi de Grotthus-Draper, la photodégradation est proportionnelle à la quantité d'énergie lumineuse absorbée, ce qui d'après la loi d'Einstein :

$$E = h.\nu = h.\frac{c}{\lambda}$$

Et la loi de l'équivalence photochimique de Stark-Einstein:

$$\Delta E = N_A.h.\nu = N_A.h.\frac{c}{\lambda}$$

Où : $N_A =$ nombre d'Avogadro, $h =$ constante de Planck, $\nu =$ fréquence, $c =$ vitessede la lumière. Si $\lambda =$ longueur d'onde est exprimée en microns, conduit à la relation :

$$\Delta E\left(\frac{cal}{g}\right) = \frac{285.10^2}{\lambda}$$

La photodégradation dépend donc de l'énergie, de la quantité des différents photons absorbés et de la photosensibilité de la matière à ces différents photons.

Une réaction purement photochimique ne peut donc théoriquement se produire, en ce qui concerne l'énergie de rupture d'une liaison, qu'entre deux valeurs limite, dues à la vibration des atomes, pour une longueur d'onde déterminée [35,36].

La Figure II.2 et le Tableau II.2 présentent des valeurs numériques correspondantes. En fait, le rendement quantique entre le nombre de molécules dégradées et les quantas absorbés est faible, car l'énergie est transformée en chaleur et lumière (fluorescence éventuelle).

Cependant, l'affaiblissement des liaisons est suffisant pour initier certaines réactions chimiques, si un réactif tel que O2se trouve à proximité, car les réactions en chaîne, d'ordre thermique, dues aux radicaux libres, ont un rendement quantique élevé. C'est pourquoi les

rayonnements sont des catalyseurs initiant les réactions qui dégradent les matériaux plutôt que des dégradeurs directs de ces derniers.

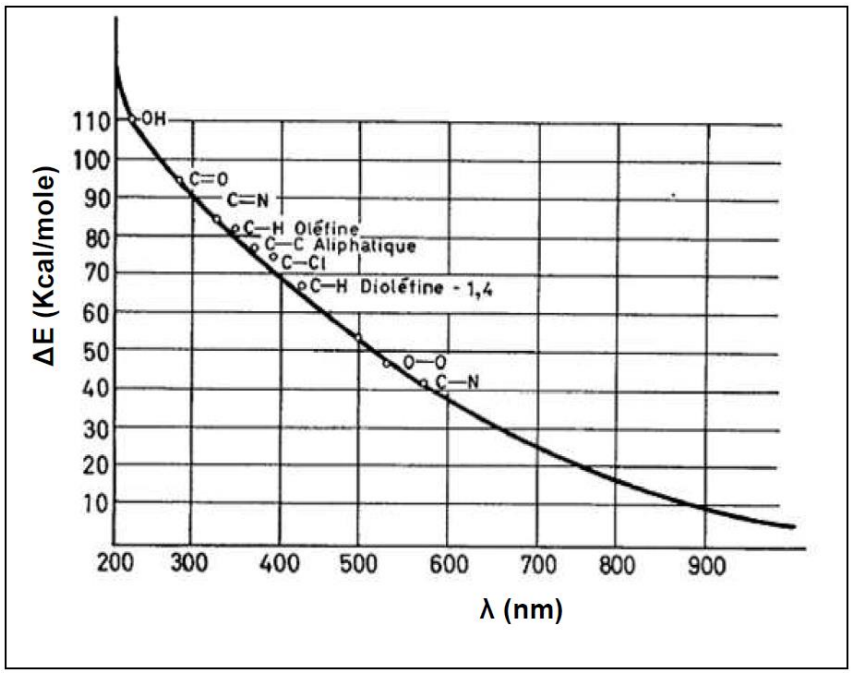


Figure II.2. Relation entre l'énergie de liaison et la longueur d'onde.

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 : polymères, peau, bois, papiers, vernis, lasures. Nous nous intéressons plus particulièrement au polyéthylène, objets de notre travail.

Dans le cas du vieillissement radiochimique, c'est la structure du motif monomère qui est affectée par ces interactions, et la transformation chimique induite affecte alors des sites répartis aléatoirement le long des macromolécules.

Il faut bien souligner que l'amorçage radiochimique présente un caractère non sélectif [33-37] contrairement à l'amorçage photochimique où les radiations des photons UV ou visibles sont absorbées sélectivement au niveau de certains groupements de la macromolécule, appelés groupes chromophores, induisant ainsi une rupture des liaisons situées préférentiellement au voisinage des sites d'absorption.[38]

II.2.2. Mécanisme de vieillissement

Un schéma « standard » encore utilisé de nos jours depuis les années 1940, est établi par les chercheurs de la RAPRA [39]. Il s'agit d'une réaction radicalaire en chaîne qui, dans le cas le plus simple, compte six étapes élémentaires :

Amorçage	Polymère (PH)	→ P°	(r_i)
Propagation	P° + O_2	→ PO_2°	(k_2)
Propagation	PO_2° + PH	→ POOH + P°	(k_3)
Terminaison	P° + P°	→ produits inactifs	(k_4)
Terminaison	P° + PO_2°	→ produits inactifs	(k_5)
Terminaison	PO_2° + PO_2°	→ produits inactifs + O_2	(k_6)

Des équipes de recherche, américaines [40] et russes [41] principalement ont été intéressé de ce schéma et ont essayé de l'améliorer. Très rapidement, il s'est avéré que la prise en compte d'une ramification par décomposition des hydroperoxy était nécessaire :

$$POOH \rightarrow PO^\circ + {}^\circ OH \qquad (k_7)$$

$$\text{ou} \quad POOH + POOH \rightarrow PO^\circ + PO_2^\circ + H_2O \qquad (k_8)$$

Cette découverte a considérablement compliqué la résolution des équations issues du schéma mécanistique précédent, et vu que les moyens de calcul de l'époque n'étant pas suffisamment sophistiqués, les auteurs ont donc été contraints de poser des hypothèses simplificatrices. On peut en citer quelques-unes ici :

- l'état stationnaire : $\frac{d[POOH]}{dt} = 0$; $\frac{d[radicaux]}{dt} = 0$;
- les longues chaînes cinétiques ;
- des relations mathématiques « pratiques » entre les constantes de vitesse de terminaison : $k_5^2 = 4k_4k_6$;
- etc.

II.2.3. Influence des vieillissements radio et thermo-oxydants sur les différentes échelles structurales du matériau

a- Modifications à l'échelle moléculaire

La dégradation des polymères est amorcée par la décomposition d'espèces très instables, les hydroperoxydes.

Le schéma d'oxydation simplifié dans ce cadre est le suivant :

$$PH \rightarrow P^\circ$$

$$P^\circ + O_2 \rightarrow PO_2^\circ$$

$$PO_2^\circ + PH \rightarrow POOH + P^\circ$$

$$PO_2^\circ + PO_2^\circ \rightarrow \text{produits inactifs} + O_2$$

La thermo-oxydation résulte de ce qu'on l'appelle une réaction radicalaire en chaîne ramifiée, autrement dit une réaction en chaîne qui produit son propre amorceur. L'instabilité des polyoléfines résulte principalement de l'existence d'atomes d'hydrogène dits labiles. Evidemment, dans le cas d'espèces hydrocarbonées pures, cette réaction d'arrachement d'hydrogène est relativement difficile du fait des valeurs assez élevées des énergies de dissociation des liaisons C-C (350 $kJ.mol^{-1}$) et C-H (390 $kJ.mol^{-1}$). Par contre, dans le cas de polymères, du fait de la présence de produits secondaires (résidus catalytiques, hydroperoxydes issus du processus de polymérisation, etc.) [42] inhérents aux processus mêmes de synthèse des polymères, cette réaction devient bien plus facile. Les macroradicauxalkyles qui en résultent, réagissent alors très rapidement avec l'oxygène pour donner des radicaux peroxydes qui se transforment finalement en espèces hydroperoxydes après l'arrachement d'un second atome d'hydrogène.

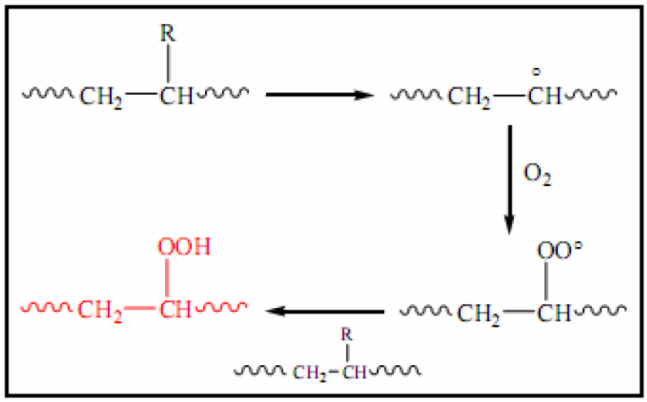


Figure II.3. Schéma des étapes de formation des espèces hydroperoxydes.

Les hydroperoxydes jouent donc un rôle clé dans l'oxydation des polymères hydrocarbonés puisqu'ils apparaissent comme la première espèce qui, par sa décomposition thermique, va engendrer la formation de la plupart des autres produits d'oxydation (alcools, cétones, etc.) [43-45]. La connaissance de leur mode de décomposition est donc cruciale pour la compréhension des mécanismes d'oxydation. Un consensus dans ce sujet est encore loin d'être atteint ; en effet, les divergences concernant le caractère uni ou bimoléculaire de la décomposition persistent malgré les avancées réalisées depuis quelque temps.

Ainsi, Tüdos et son équipe [46] démontrent, à partir des études des mécanismes d'amorçage primaire et de décomposition des hydroperoxydes sur des échantillons de polyéthylène (PE) et de polypropylène (atactique et isotactique), que la décomposition thermique des hydroperoxydes du PE vieilli à 160°C se fait selon un mode unimoléculaire, et que la fonction hydroperoxyde se trouve au sein du squelette ou qu'elle soit en fin de chaîne :

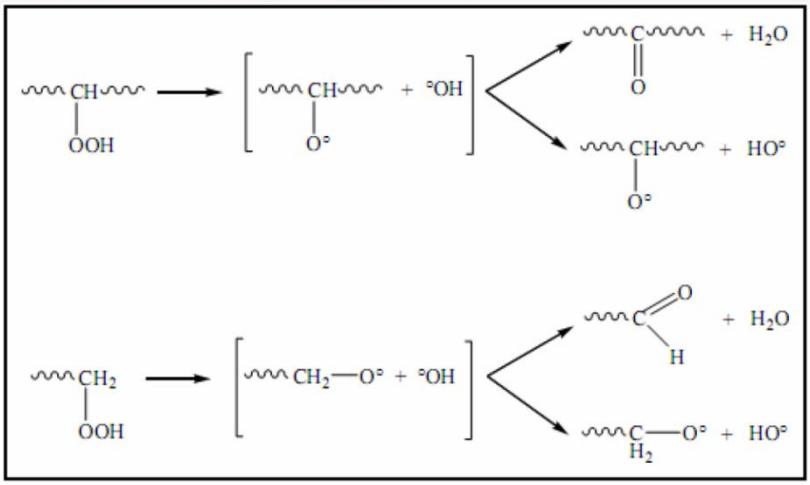


Figure II.4 : Décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes du PE [46].

La décomposition thermique des hydroperoxydes peut se résumer par l'équation suivante :$\delta POOH \rightarrow \alpha P^{\circ} + \beta PO_2^{\circ} \quad (k_1)$

avec – en mode unimoléculaire :$\delta = 1, \alpha = 2, \beta = 0, et\ k_1 = k_{1u}$.

et – en mode bimoléculaire :$\delta = 2, \alpha = 1, \beta = 1, et\ k_1 = k_{1b}$.

b- Modifications à l'échelle macromoléculaire

L'irradiation peut entraîner trois types de modifications structurales dans les polymères:

- des coupures « statistiques » de chaînes (le terme « dégradation » s'applique entoute rigueur à ce phénomène),
- des soudures de chaînes (réticulation),
- des modifications des groupements latéraux (par exemple, formation d'insaturations, greffage de groupements oxygénés, etc.).

Les deux premiers types de modifications, qui affectent le squelette macromoléculaire, ont une incidence importante sur le comportement mécanique, même aux faibles conversions. Le troisième type, qui ne modifie pas le squelette macromoléculaire, n'affecte pas le comportement mécanique mais peut modifier d'autres propriétés d'utilisation (couleur, indice de réfraction, constante diélectrique du matériau, etc.).

Les différents types de processus (coupures, réticulations, modification des groupements latéraux) peuvent par ailleurs :

- s'accompagner de dégagements de gaz (H_2, CH_4, CO, CO_2, H_2O, etc.),
- se produire au sein de la phase amorphe ou de la phase cristalline dans un polymère semi-cristallin. Dans ce dernier cas, ils entraînent la formation de défauts cristallins.

Revenons sur les deux réactions principales qui affectent le squelette macromoléculaire : les coupures statistiques et les réticulations de chaînes. Dans le cas où les irradiations sont menées en absence d'oxygène, la prédominance de l'une des réactions par rapport à l'autre

dépend d'abord de l'énergie de liaison monomère-monomère. Ainsi, si cette dernière est faible, la coupure de chaîne sera favorisée, tandis que c'est la réticulation qui se produira si elle est forte. Sur la base de ces corrélations entre comportement radiochimique et énergie de liaison, Bovey[47] a pu établir une liste (non exhaustive) de polymères subissant préférentiellement de la réticulation ou des coupures de chaînes (Tableau II.3).

Tableau II.3. Polymères subissant des coupures de chaînes ou des réticulations prédominantes en conditions anaérobies [47]

Polymères subissant des reticulations	**Polymères subissant des coupures des chaînes**
Esters polyacryliques	Polyméthacrylate de méthyle
Poly (acide acrylique)	Poly (acide méthacrylique)
Polyacrylamide	Polyméthacrylamide
Polyvinyle alkyle éthers	Polychlorure de vinyle
Polyvinyle méthyle cétone	Polychlorure de vinylidéne
Polystyrène	Polytetrafluoroéthylène
Polyesters	Polychlorotrifluoroéthylène
Nylon	Cellulose
Polyéthylène	Polyisobutylène
Polyméthylène	Poly-α-méthylstyrène
Polypropylène	
Polyéthylène chloré	
Polyéthylène chlorosulfoné	
Caoutchouc naturel	
Copolymères butadiène-acrylonitrile	
Copolymères styrène-acrylonitrile	
Néoprène	
Polydiméthylsiloxanes	

L'acte primaire de la dégradation radiochimique des polymères consiste en général en la rupture d'une liaison latérale, en particulier la liaison C-H. S'ensuivent alors des coupures ou réticulations à partir du macroradical résultant :

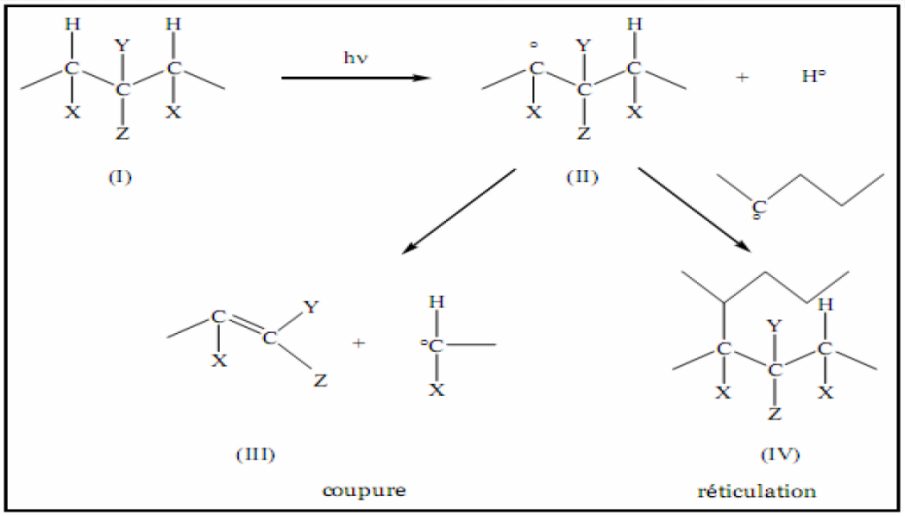


Figure II.5. Acte primaire de la dégradation radiochimique du polyéthylène.

L'acte primaire radiochimique conduit à un macroradical « latéral » (II). Ce dernier peut :

- soit se réarranger par coupure de chaîne (coupure β) (III),
- soit se coupler à un autre macroradical du même type (IV) et donner une réticulation.

Bien entendu, la coupure βn'est favorisée que si l'énergie de liaison monomère monomère est faible. On peut noter qu'il peut également se produire des réactions de dismutation (transfert d'un atome d'hydrogène) à partir de l'espèce (II).

On peut toutefois souligner qu'en présence d'oxygène, le radical (II) va prioritairement réagir pour donner un radical peroxyle :

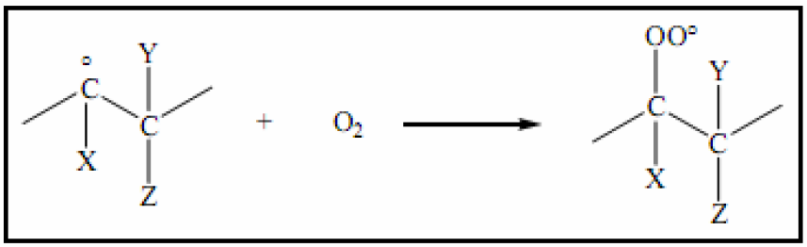


Figure II.6. Réaction de formation d'un radical peroxyle.

On voit donc que :

- pour un polymère subissant la coupure de chaîne prédominante, l'addition d'oxygène prévient la coupure βet ce dernier joue alors un rôle stabilisant. C'est par exemple le cas du poly méthacrylate de méthyle, ou PMMA,
- pour un polymère subissant une réticulation, l'addition d'oxygène prévient la création de réticulation. C'est par exemple le cas du polypropylène (PP), et du polystyrène (PS).

Enfin, on peut également rappeler la destruction des cristallites comme résultat de la dégradation radiochimique des chaînes de polymère. Ainsi, lorsque le squelette carboné est affecté au sein d'une cristallite, le défaut formé peut ou non migrer vers la surface par un processus diffusionnel. Dans un cas comme dans l'autre, le taux de cristallinité diminue. Ceci a expérimentalement été observé par Kusky [48].

Il est à noter que l'exposition d'un polymère semi-cristallin à des radiations est un des rares cas où l'on peut constater une dégradation de la phase cristalline au cours du temps.

c- Modifications à l'échelle macroscopique

Au cours de la dégradation des polymères, un certain nombre de leurs propriétés physiques sont modifiées, comme les propriétés électriques, optiques ou encore mécaniques. La dégradation engendre une augmentation de la polarité, conduisant à une augmentation de la dissipation et une perte de la rigidité diélectrique. Cependant, en pratique, il a été montré que la propriété la plus sensible est, dans la majorité des cas, l'allongement à la rupture. On définit la durée de vie selon un critère mécanique. En effet, il s'agit du temps au bout duquel l'allongement à la rupture du polymère atteint 50% de sa valeur initiale (à savoir du polymère non vieilli).

II.3. Les phénomènes de stabilisation des polymères

Nous avons vu que le mode principal de dégradation des polymères est lié à un mécanisme radicalaire d'oxydation. Nous pouvons donc comprendre aisément le choix des types de stabilisation auxquels il est fait appel afin d'inhiber ou du moins ralentir la dégradation du matériau. Dans le cas d'un vieillissement d'origine thermique, il s'agit principalement :

- d'inhibiteurs de radicaux (accélérateurs de la terminaison), et
- de décomposeurs d'hydroperoxydes instables (ralentisseurs de l'amorçage).

Dans le cas d'un vieillissement d'origine photochimique, des anti UV, parmi lesquels les pigments de type TiO_2 ou encore le noir de carbone, sont souvent utilisés puisqu'ils entrent en compétition avec le polymère au niveau de l'absorption des photons. Selon certains auteurs [48], le noir de carbone est particulièrement efficace. Ce composé, dont les mécanismes de stabilisation sont encore aujourd'hui mal connus, est ajouté au polymère pendant l'étape de fabrication du matériau. Ce qui fait de lui un très bon filtre UV, c'est que non seulement il absorbe toute la lumière incidente, mais en plus, du fait de la présence de groupement

sphénoliques et quinonoïdes au sein de sa structure chimique, il présente un effet antioxydant supplémentaire. Malgré ces avantages, l'utilisation de ce composé est limitée par sa couleur. Les HALS (amines encombrées) sont également très utilisées au niveau industriel.

D'un point de vue académique, l'étude de cette catégorie de stabilisants est très compliquée etles mécanismes associés font d'ailleurs l'objet de nombreuses controverses.

Nous pouvons très schématiquement représenter la stratégie de stabilisation de la plupart des polyoléfines soumises aux effets de la température et de l'oxygène de la manière suivante **(**Figure II.7) :

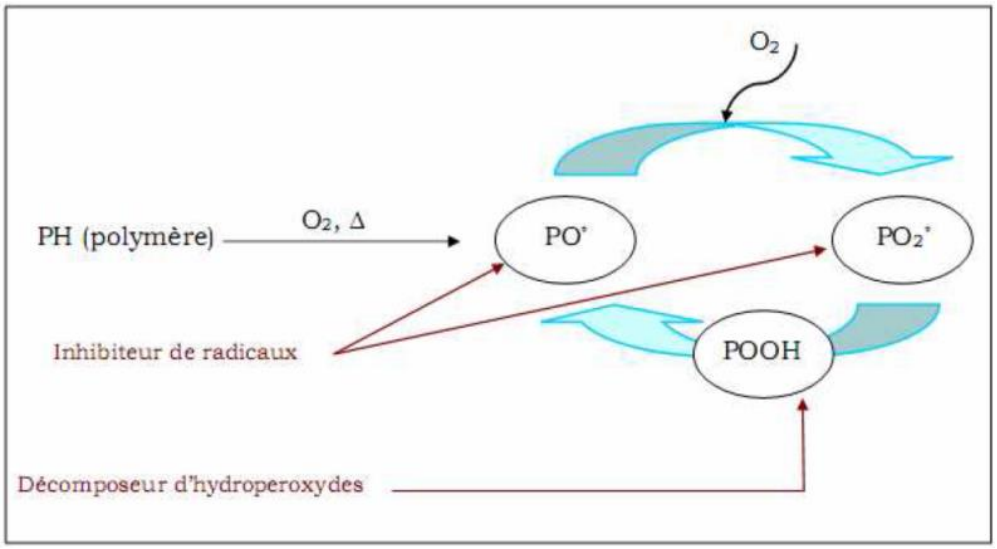


Figure II.7. Schéma général de la stratégie de stabilisation des polymères hydrocarbonés PH soumis aux effets de la température et de l'oxygène.

II.3.1. Les inhibiteurs radicalaires

Leur mécanisme d'action est basé sur l'effet proton donneur induisant la terminaison du radical réactif et la formation d'un radical stable. En général, la stabilité du radical formé vient de l'existence d'une résonance dans un cycle aromatique, d'où l'utilisation d'un noyau aromatique plus ou moins substitué. Les antioxydants les plus couramment employés pour ce type de stabilisation sont les phénols encombrés et les amines aromatiques.

On pourra écrire les équations liées à la stabilisation de la manière suivante (SH étant l'antioxydant considéré) :

$$P° + SH \rightarrow PH + produits\ inactifs$$

$$PO_2° + SH \rightarrow POOH + produits\ inactifs$$

Le mécanisme de stabilisation le plus probable connu à ce jour pour un phénol encombré a été proposé par Grassie et Scott 1985 [36] avec pour exemple le BHT ou 2,6-di-tert-butylphénol.

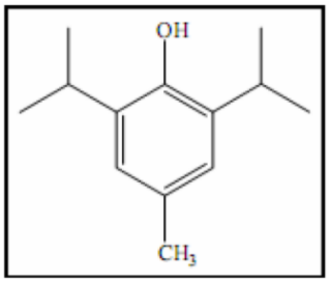


Figure II.8. Formule chimique du BHT.

Bien que très peu utilisé pour une stabilisation à haute température du fait de sa masse moléculaire faible, nous le présentons ici car son mécanisme d'action est représentatif de celui des autres phénols encombrés de manière générale.

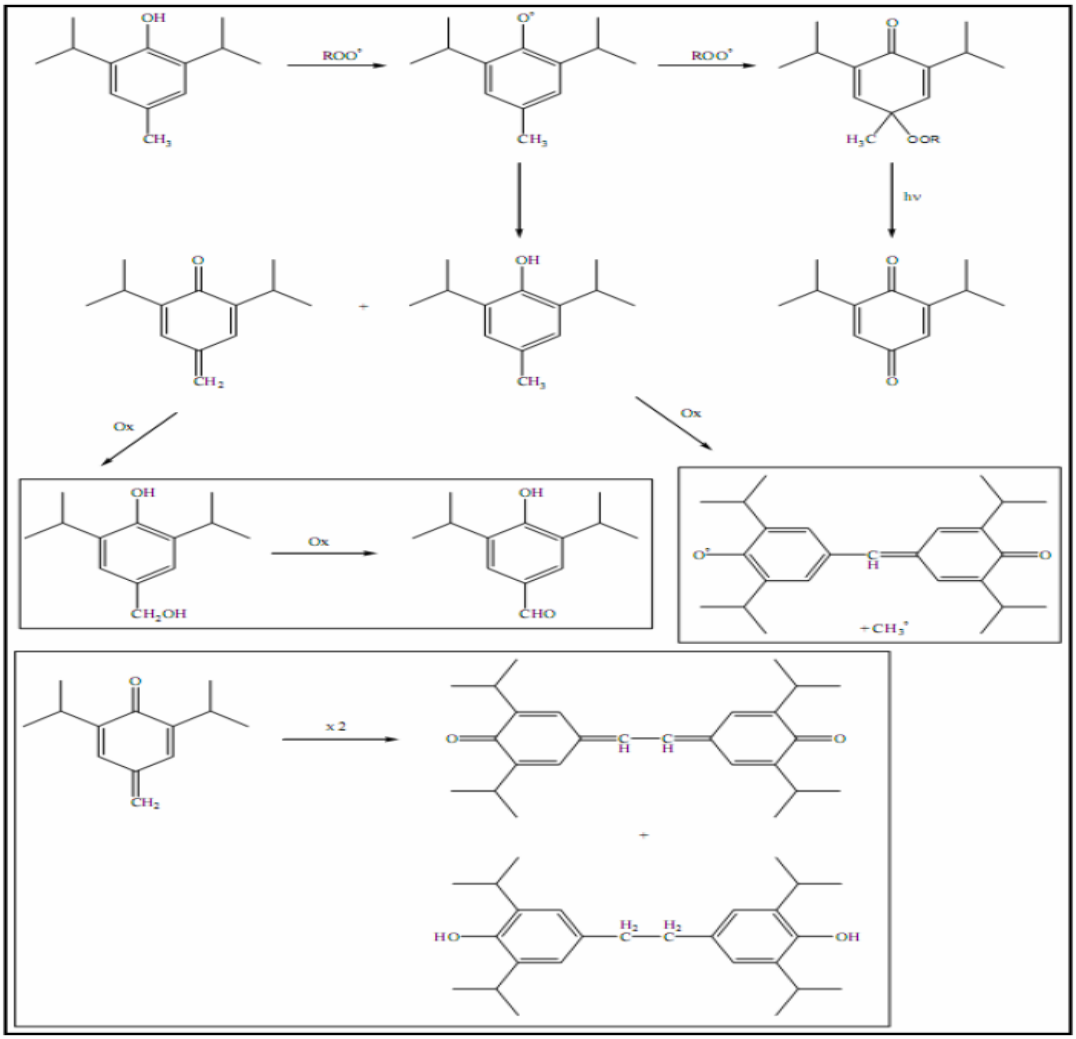


Figure II.9. Mécanisme d'action du BHT [69].

II.3.2. Les décomposeurs d'hydroperoxydes

La décomposition des hydroperoxydes joue un rôle primordial dans la dégradation du polymère du fait de la mise en place d'une autoaccélération de l'oxydation lors du vieillissement. De ce fait, le recours à des réducteurs d'hydroperoxydes est un facteur clé dans la stabilisation des polymères. Les antioxydants les plus couramment employés dans ce cas

sont les phosphites et les dérivés soufrés, et plus particulièrement les composés de type ester de thiodipropionate. Il est toutefois à noter que l'inconvénient principal des phosphites réside dans leur sensibilité à l'hydrolyse. Si D est le réducteur d'hydroperoxyde, la stabilisation peut se schématiser de la manière suivante :

$$POOH + D \rightarrow produits\ inactifs$$

Grassie et Scott [36] proposent un mécanisme d'action pour la stabilisation par un antioxydant de type ester de thiodipropionate. Nous en rapportons les principales étapes dans la figure suivante (Figure II.10).

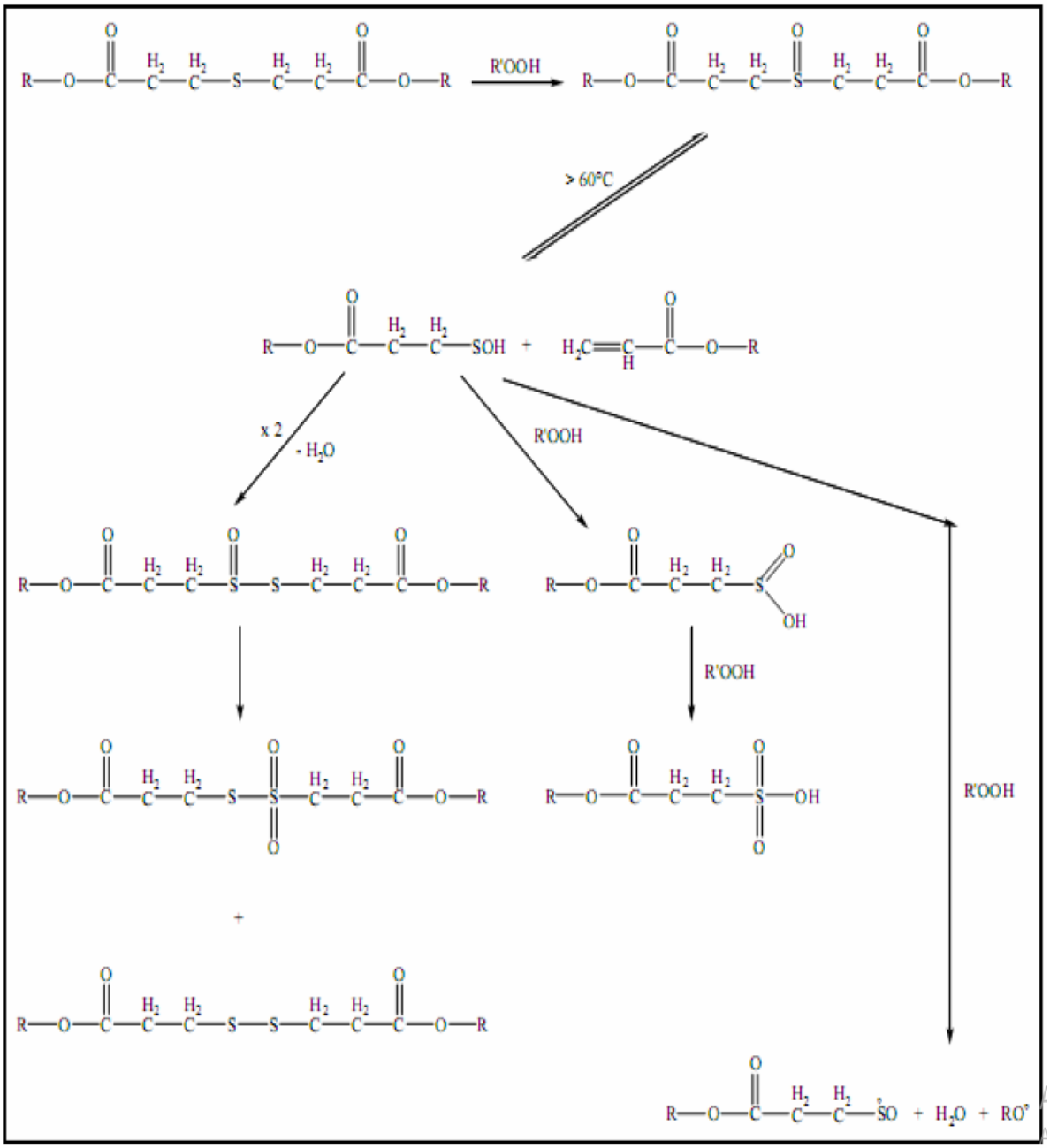


Figure II.10. Mécanisme d'action d'un ester de thiodipropionate [36].

II.3.3. Les mélanges synergétiques des stabilisants

Scott 1965 [49] a décrit l'existence de deux types de synergies : l'homosynergie, qui met enjeu deux antioxydants dont le mécanisme d'action est le même mais dont l'efficacité est différente (par exemple deux phénols variant par leur degré d'encombrement), et l'hétérosynergie où l'on fait agir des antioxydants différents par leur mode de stabilisation (par exemple, un inhibiteur de radicaux avec un décomposeur d'hydroperoxydes). Nous n'entrerons pas dans le détail de ces notions, et par abus de langage, nous emploierons le terme synergie pour désigner l'hétérosynergie.

Un mélange assez fréquemment réalisé dans le milieu industriel pour la stabilisation des polyoléfines est celui mettant en jeu le thiodipropionate de dilauryle (DLTDP) et le 2,6-ditert-butyl-4-méthylphénol (Figure II.11).

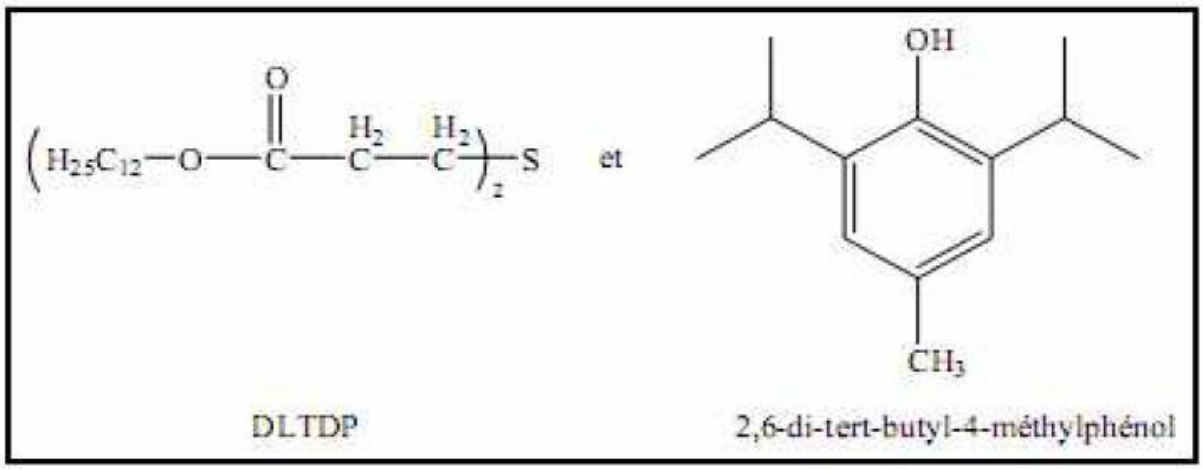


Figure II.11. Formules chimiques des deux antioxydants principalement employés pour la stabilisation des polyoléfines.

On peut représenter le mécanisme d'action d'un mélange synergétique comme il est schématisé sur la figure II.12, où l'on observe une régénération du stabilisant primaire par l'antioxydant secondaire. Cependant, il est important de souligner que Rychly, en collaboration avec le LTVP 2003 [50], a montré qu'au lieu de rendre compte des effets de synergie en termes de mécanismes chimiques, on peut en réalité y voir un effet purement cinétique.

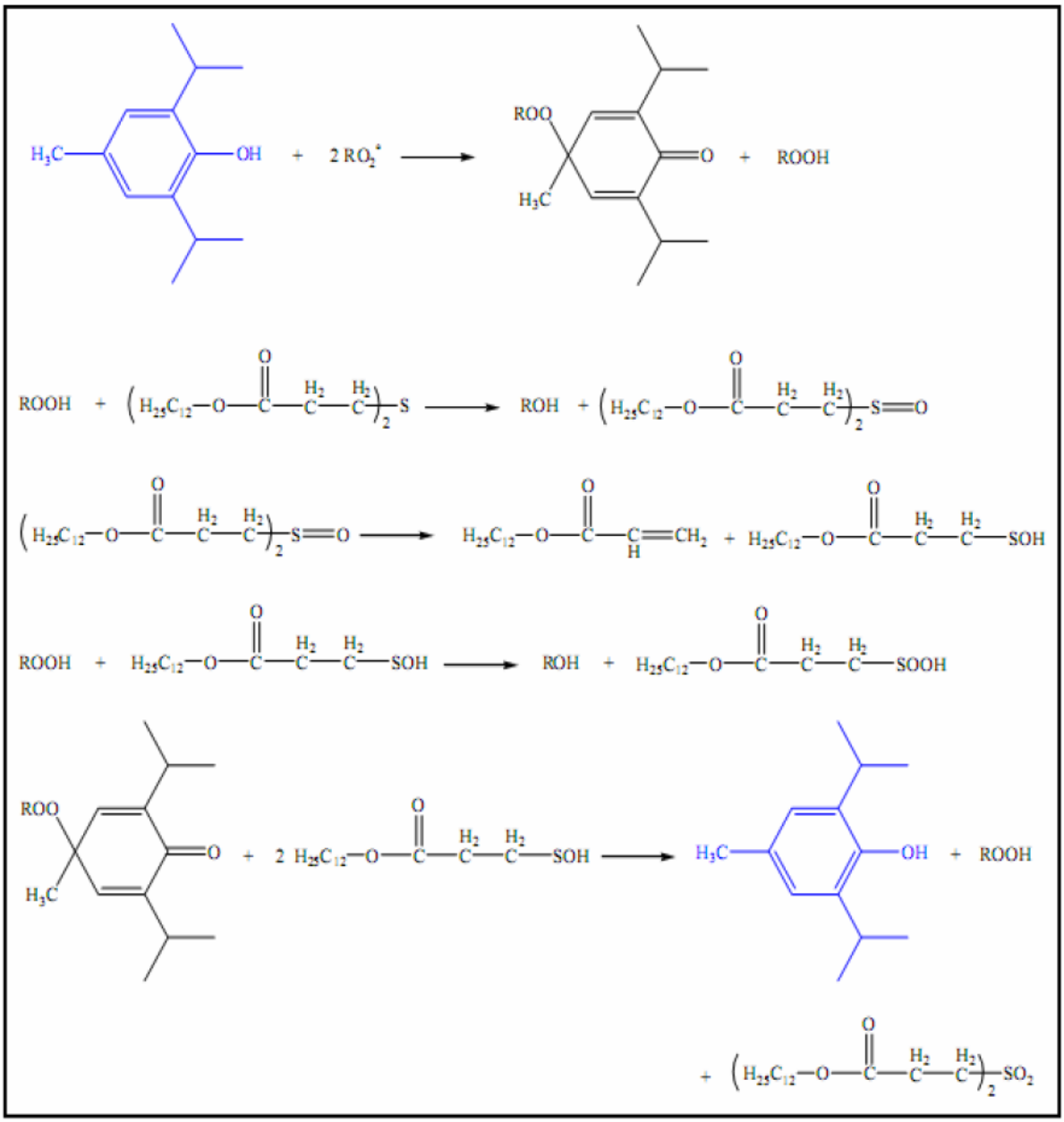


Figure II.12. Mécanisme d'action simplifié d'un mélange synergétique de stabilisants.

Dans le cas d'un vieillissement d'origine radiochimique, des travaux récents de l'équipe du Pr. Gardette 2006 [51] ont montré l'inefficacité des antioxydants dans la protection du polymère.

Dans cette étude, les auteurs ont évalué l'efficacité de deux stabilisants de natures différentes : un phénol encombré (l'Irganox 1035) et une amine (le Vulkanox 4010 NA). Grâce à des mesures en spectroscopie IR, ils sont arrivés à la conclusion que lorsque le polymère est soumis à une oxydation amorcée par un rayonnement UV, les antioxydants ne protègent en aucun cas le polymère en question. S'il est exposé à un rayonnement γ, seul un des antioxydants (le Vulkanox 4010 NA) présente un effet stabilisant, qui semble d'ailleurs très limité.

Une explication concernant l'inefficacité des stabilisants lors d'une oxydation amorcée par un rayonnement UV est alors proposée. Selon les auteurs, elle est due à deux effets antagonistes.

Les stabilisants en question présentent une structure chimique particulière puisqu'ils sont aromatiques (Figure II.13), et contiennent donc des groupes chromophores capables d'absorber la lumière UV incidente. Ceci donne alors lieu à un ensemble de réactions de nature photochimique, engendrant ainsi la création d'espèces radicalaires susceptibles d'amorcer les réactions de photooxydation du polymère par arrachement d'un atome d'hydrogène du squelette macromoléculaire. En même temps, ces mêmes antioxydants sont capables de piéger les radicaux PO° et PO2° formés au cours du vieillissement. De ce fait, l'efficacité globale du stabilisant correspondrait à la moyenne entre ces deux effets antagonistes, à savoir l'amorçage de la réaction d'oxydation, et la protection du polymère, qui reste la fonction première de la molécule. Les auteurs concluent alors sur la nécessité de protéger les stabilisants par d'autres molécules.

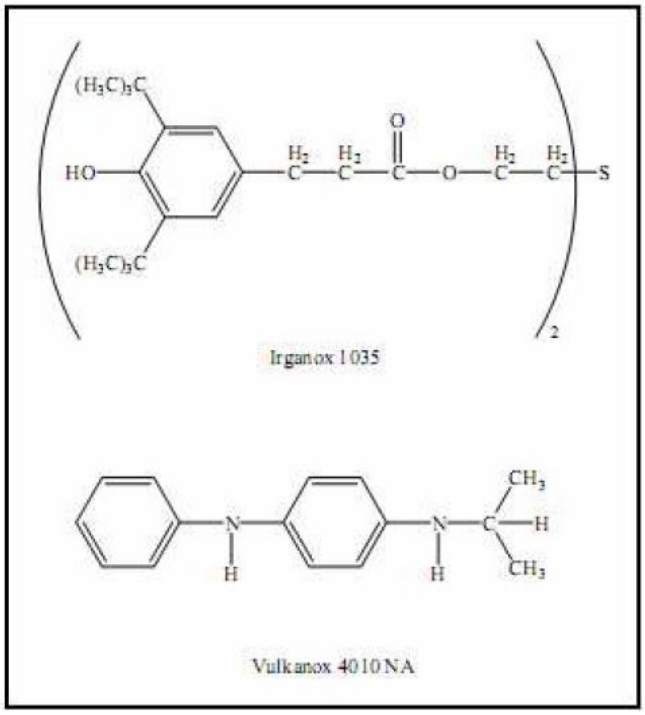


Figure II.13. Formules chimiques des deux antioxydants (Irganox 1035, Vulkanox 4010 NA).

Il apparaît donc que le stabilisant idéal n'existe pas, tout système de stabilisation est donc une question de compromis.

II.4. Conclusion

L'étude du vieillissement des polymères a déjà fait l'objet d'abondants travaux. L'énergie des liaisons est souvent du même ordre ou plus faible que celle des photons des ondes les plus courtes de l'U V. Heureusement, le rendement quantique entre le nombre de molécules dégradées et les quantas absorbés est faible en raison d'une transformation partielle de l'énergie en chaleur ou lumière ; par exemple fluorescence. Cependant l'affaiblissement des liaisons est suffisant pour initier certaines dégradations, si un réactif tel que l'oxygène est présent, car les réactions en chaîne d'ordre thermique, sont d'un rendement élevé.

La connaissance de la cinétique des réactions de dégradation par la chaleur, l'oxydation, la photooxydation, l'hydrolyse, la mécanochimique, est essentielle pour trouver les antidotes à la dégradation. A ce propos, la résonnance paramagnétique nucléaire (RPN) a permis la découverte des mécanismes de nombreuses réactions, par l'identification des radicaux qui sont les agents intermédiaires de la transformation. Ces derniers ont d'ailleurs en général des durées de vie extrêmement courtes. Il s'agit donc de trouver des additifs, qui empêchent ou au moins qui freinent, les réactions en chaîne de destruction radicalaire ou ionique, en allongeant considérablement leur période d'induction ou en faisant apparaître des radicaux relativement stables, ou en provoquant des réactions rapides de terminaison.

On utilise à cet effet des antioxydants, des anti –UV. Les essais accélérés permettent d'apprécier rapidement l'efficacité de ces antidotes du vieillissement et de déterminer la nature et la dose de l'additif le plus approprié à certain temps de protection du polymère considéré.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

[1]	Sommet mondial de l'alimentation (10-13 juin 2002).
[2]	HASSINI N. et HAMOU A., « Energétique des serres agricoles à couverture de polyethylène. Etude du vieillissement du PEbd » Congrès Euroméditérranéen de la matière condensée, CEM2C'98, 8-11 sept. 1998, Nantes, France.
[3]	BENKHENAFOU F.,A.HAMOU A., « Effet du photo-vieillissement sur les propriétés mécaniques de polymère » Journées Maghrébines de Mécanique, JMM'98, 24-27 octobre 1998, Sidi Bel-Abbes, Algérie.
[4]	GUENACHI K. H., SAHRAOUI S. et HAMOU A., « Etude des propriétés mécaniques et viscoélastiques du polyéthylène. Conception d'un dispositif de mesure de mesure de relaxation » IVèmes Journées Maghrébines d'Etudes de Génie Mécanique, JMEGM'99, Université Mentouri, Constantine, Algérie, 28-30 novembre 1999.
[5]	GUENACHI K. H., SAHRAOUI S. et HAMOU A., « Propriétés mécaniques du polyéthylène basse densité (PEbd). Etude du phénomène de striction » 6 èmes Rencontres Internationales sur les Sciences des Matériaux, IMMS'2000, Centre Universitaire Mohamed Boudiaf de M'sila, Algérie, avril 2000.
[6]	HASSINI N., HAMOU A., « Etude du vieillissement naturel du PEbd sur site réel » Congrès international en sciences et génie des matériaux, ICMSE'99, USTHB, Alger.
[7]	GUENACHI K., SAHRAOUI S., HAMOU A., « Modélisations des propriétés mécaniques du polyéthylène base densité (PEbd) » 7 èmes Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux, 20-21 septembre 2000, Kenitra, Maroc.
[8]	BENKHENAFOU F., HAMOU A., SAITER J. M., NEHRI M. & ULRICH MASCHKE « Caractérisation et vieillissement photo-oxydatif de polymères- Application plasticulture » 7 èmes Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux, 20-21 septembre 2000, Kenitra, Maroc.
[9]	GUENACHI K., SAHRAOUI S. & HAMOU A., « Etude de l'influence du soleil sur les propriétés viscoélastiques du polyéthylène base densité (PEbd ». Mediterranean Conference for Environment and Solar Energy, 16-18 November 2000, Beirut Lebanon.
[10]	GUENACHI K., HAMOU A., HASSINI N., SAITER J. M., MARAIS S. & BEUCHER E., "Influence of Sandwinds on the durability of Polyethylene Greenhouse ageing under SubSaharan climatic conditions". International Conference on Polymer Characterization, Polychar-8, January 10-12, 2000, Denton, Texas, USA.
[11]	HASSINI N., HAMOU A. & GUENACHI KH., "Energetic balance of low density polyethylene greenhouse" International Conference on Polymer Characterization, Polychar-8, January 10-12, 2000, Denton, Texas, USA.
[12]	HASSINI N., HAMOU A., GUENACHI KH. & SAITER J. M., « Etude expérimentale du bilan énergétique d'une serre réelle implantée sur le littoral algérien : détermination des facteurs de l'équation simplifiée » 10èmes Journées Internationales de Thermique, JITH, 17-20 septembre 2001, Marsa, Tunisie.
[13]	N. HASSINI N., HAMOU A., « Etude expérimentale du bilan énergétique et énergie récupérable sur une serre » Revue Internationale d'Héliotechnique, N° 24, Automne 2001, p.20.
[14]	Ministère de l'agriculture, Institut National de l'Irrigation et Drainage, Département d'Agrométéorologie.
[15]	Biskra : l'extension de la plasticulture booste les productions agricoles, article sur le site : https://www.radioalgerie.dz/ , consulté le 17/08/2020.
[16]	BENHAMOU F., Les films plastiques pour la couverture des abris serres et le paillagedu sol en Algérie, séminaire international sur la plasticulture, 1990, p.8.
[17]	Chaux, C.L.(1971). Livre Classification de Nic- 2de édition, version.
[18]	PESSEY C. (1984), Serres, abris, jardins d'hiver : Installation et équipement, les gestes du jardinage, Collection : Gestes Jardinag, édition Bordas.
[19]	Nisen A., L'eclairement naturel des serres, Gembloux : Les Presses Agronomiques de Gembloux, 1972.
[20]	Lemaire, I. (1968). LE PAILLAGE PLASTIQUE TECHNIQUE MODERNE AU SERVICE DE L'AGRICULTURE DES PAYS MEDITERRANEENS. Acta Hortic. 9, 125-134.
[21]	CLEMENT J.M., 1981 – Larousse agricole, Edit : Librairie Larousse, France, p. 1207.
[22]	Rault J., Les polymères solides, Edition CEPADUES, Toulouse, France, (2002).
[23]	Audureau J., Synthèse industrielle des polyéthylènes, Initiation à la chimie et à laphysico-chimie macromoléculaires, Edition Groupement français d'étude et d'applicationdes polymères (GFP), vol. 4, (1982), 1-58.

BIBLIOGRAPHIE

[24]	Hert M., Propriétés physiques et mécaniques des polyéthylènes, Initiation à la chimie et àla physico-chimie macromoléculaires, Edition Groupement français d'étude et d'applicationdes polymères (GFP), vol. 4, (1982), 59-100.
[25]	Trotignon J.P., Verdu J., Dobracginsky A., Piperaud M., Précis de matièresplastiques, Edition Nathan, Paris, France, (1996).
[26]	Carrega M., Agassant J.F., Biron M., Clozza C., Duval C., Haudin J.M., Houdret C,.Machon J.P., Queslel J.P., Seguela B., Villoutreix G., Wirth R., Matériaux industriels– Matériaux polymères, Dunod, Paris, France, (2000).
[27]	Fabrication-des-films-agricoles, sur le site : https://www.plastiques-agricoles.com/, consulté le 18/08/2020.
[28]	MARTIN A., L'EXTRUSION DU FILM EN PVC PLASTIFIÉ, MONOGRAPHIE, U.E Projets encadrés, INSTITUT SUPERIEUR DE PLASTURGIE D'ALENCON, Année universitaire 2011 – 2012.
[29]	Mercier J. P.Maréchal E., « Chimie des Polymères »,Vol.13,chap.10, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes ,1993.
[30]	Maltese, P. (1988). Degradation and Stabilization of Polymers. Kemia-Kemi, 15, 115-121.
[31]	Hatanaka T., "Investigation of the mechanisme of thermo-oxidative degradation of polypropylene with a variety of primary structures" IUPAC,37th international symposiumof macromolecules (1998).
[32]	Verdu J., Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux, Techniquesde l'Ingénieur.
[33]	Schnabel W., Polymer Degradation, Principals and Practical Applications, Carl Hanser Verlag, Munich, 1981, « Degradation by High Energy Radiation », Chapitre 5.
[34]	Grossmann P.R. Connaissez votre ennemi : le temps et comment le reproduire en laboratoire. Galvano-organo-traitements de surface, 607, (1990) 569.
[35]	Chapiro A., Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Wiley-Interscience, New York, « Primary Radiation-Chemical Processes », Chapitre II, 1962.
[36]	Grassie N. et Scott G., PolymerDegradation and Stabilisation, Cambridge UniversityPress, London, 1985, « Antioxidants and stabilisers », Chapitre 5.
[37]	Clough R., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley and Sons, New York, « Radiation-Resistant Polymers », 1988.
[38]	Verdu J., Techniques de l'Ingénieur, Plastiques : Vieillissement chimique, A-3151, 1990.
[39]	Bolland J.L.B. et Gee G., « Kinetic Studies in the Chemistry of Rubber ABD Related Materials II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins », Trans. Faraday Soc., 42, pp.236-243, 1946.
[40]	Tobolsky A.V., Metz D.J. et Merosbian A.B., J. Amer. Chem. Soc., 72, 1942, 1959.
[41]	Ivanchenko P.A., Kharitonov V.V. et Denisov Y.E.T., Polym. Sci. USSR, 11, pp.1840- 1852, 1969.
[42]	Carlsson D.J. et Wiles D.M., J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., C14, 65, 1976.
[43]	Reich L. et Stivala S.S., « Oxidation of Simple Hydrocarbons in the Absence of Inhibitors and Accelerators », dans Autoxidation of Hydrocarbons and Polyolefins, Kinetics and Mechanisms, Ed. Marcel Dekker, INC., Chapitre 2, 31-127, 1969.
[44]	Reich L. et Stivala S.S., « Kinetics and Mechanism of Oxidative Degradation of Polymers », dans Elements of Polymer Degradation, Ed. Mc Graw-Hill Book Company, Chapitre 5, 228-293, 1972.
[45]	Kamiya Y. et Niki E., « Oxidative Degradation », dans Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers, Ed. H.H.G. Jellinek, Chapitre 3, 79-147, 1978.
[46]	Tüdos F., Iring M., Kelen T., « Oxidation of Polyolefins », Proceedings of the International Conference on Advances in the Stabilization and Controlled Degradation of Polymers, Ed. A.V. Patsis, 1, pp.86-98, 1985.

BIBLIOGRAPHIE

[47]	Bovey F.A., « Effect of Ionizing Radiation on Synthetic and Natural Polymers », Wiley Interscience, New York, 1958.
[48]	Kusky R.P., J. Polym. Sci., A1, 10, p.1745, 1972.
[49]	Scott G., Atmospheric Oxidation and Antioxidants, Elsevier, Amsterdam, 1965.
[50]	Verdu, J., Rychly, J., & Audouin, L. (2003).Synergism between polymer antioxidants—kinetic modelling. Polymer degradation and stability, 79(3), 503-509.

PARTIE 2 :

TRAITEMENT DES ARTICLES

Cette partie de traitement des articles est répartie en deux chapitre :

1- Chapitre III : Etude du rôle du stabilisant sur la dégradation des films agricoles à base de PEbd.

Ce chapitre a pour objectif de comparer le vieillissement du polyéthylène basse densité (PEbd) de deux nuances de films commerciales fournis par l'ENIP de Skikda (Algérie) obtenus par extrusion-gonflage, l'un des films est stabilisé alors que l'autre film est non stabilisé. La photooxydation naturelle des deux films ont été effectuée sur deux sites sahariens, Ouargla et Laghouat, sur des panneaux métalliques d'exposition qui a duré 18 mois.

2- Chapitre VI : Etude de la dégradation naturelle et accélérée des films agricoles à base de PEbd**.**

Ce chapitre a pour objectif d'évaluer la durée de vie des films préparés par extrusion gonflage stabilisés et non stabilisés exposés à un vieillissement accéléré (Xénotest) et naturel (climat de Biskra), et déterminer le pouvoir thermique du film et l'effet de l'opacifiant infrarouge sur le vieillissement.

CHAPITRE III :

ETUDE DU RÔLE DU STABILISANT SUR LA DEGRADATION DES FILMS AGRICOLES A BASE DE PEbd

III.1. Introduction

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

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

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

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

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

- Polyéthylène non stabilisé.
- Polyéthylène stabilisé.

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

L'hétérogénéité du phénomène de vieillissement se traduit au plan microscopique par un changement de la structure du polymère et au plan macroscopique par une modification des propriétés d'usage.

III.2. Protocole de vieillissement

La photooxydation naturelle des films de polyéthylène basse densité (PEbd) est effectuée sur deux sites sahariens :

- Ouargla de Latitude 31°,57 Nord et d'Altitude 141 m.
- Laghouat de Latitude 38°,48 Nord et d'Altitude 767 m.

Les films sont pincés entre deux trames en fer peintes au blanc et montées sur des panneaux métalliques d'exposition, placés à 150 cm au-dessus du sol, inclinés à 45° par rapport à l'horizontale et orientés vers le plein sud [NF T51 - 165]. Dans les essais de photovieillissement naturel, les échantillons n'ont été soumis à aucune précontrainte. L'exposition a duré 18 mois, de Février 2007 jusqu'à juin 2008.

III.3. Films étudiés

Les échantillons étudiés sont des films commerciaux de PEbd à usage agricole d'épaisseur 180 µm, obtenus par extrusion soufflage. Ils ont été fournis par l'entreprise nationale ENIP de Skikda (Algérie) et provenant du lot du 12/10/2006.

- Echantillon A non stabilisé.
- Echantillon B stabilisé.

L'échantillon B a été modifié par des charges minérales et des composés chimiques avec des pourcentages en masse bien déterminés, dont la composition est : le Benzophénone stabilisateur ultraviolet (2,7%), le Nickel Quenchers (4,3%), le Kaolin stabilisant infrarouge (40%) et le polyéthylène basse densité (53%) comme support polymérique.

III.4. Résultats et discussions

Les films de polyéthylène basse densité sont exposés en plein air à la lumière solaire, qui contient la fraction UV située dans la région 280 - 400 nm. La quantité d'énergie reçue est suffisante pour rompre les chaînes polymériques entraînant par conséquent la dégradation des macromolécules avec la chute des propriétés mécaniques et l'évolution de la morphologie [3, 4].

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

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

Le rayonnement solaire qui arrive à la surface de la terre est une superposition d'ondes dont les longueurs vont de 0,28 à 4 µm. La partie du spectre solaire utile à la synthèse et au chauffage se situe approximativement entre 400 et 800 nm (12500 - 2500 cm^{-1}) spectre visible et proche infrarouge. Cette zone spectrale correspond aux radiations photoactives. Dans la conception de serre, il est possible de faire le meilleur usage possible de cet apport solaire.

Afin de favoriser sa pénétration, il faudra agir sur plusieurs paramètres ; la structure, la géométrie de serre, son orientation et en particulier sur le choix du matériau qui, de par l'évolution des techniques de transformation qui ont amélioré ses propriétés optiques et mécaniques. Ces propriétés doivent répondre à plusieurs critères parmi lesquels nous citons :

- ✓ La transparence aux rayonnements solaire : le polymère doit laisser pénétrer la lumière utile à la photosynthèse et au chauffage.
- ✓ L'opacité aux rayonnements thermique : le rayonnement thermique émis de longueurs d'onde compensatrice entre 7,1 et 12,5 µm (sous forme de rayonnements IR) par les surfaces du sol et du végétal (plantes) doit être arrêté par le polymère ou au moins absorbé par la paroi et non transmis directement.
- ✓ La résistance au rayonnement ultraviolet.
- ✓ La durabilité et le coût.

III.4.1. Essais physico-chimiques

a- Spectroscopie infrarouge (IR)

L'évolution chimique des films de PEbd est suivie mensuellement. Les prélèvements se sont poursuivis pendant 18 mois. Dans la figure III.1, nous avons reporté l'évolution des spectres

IR en fonction du temps d'exposition où nous observons des changements relatifs aux groupements carbonyles, vinyles, vinylidènes, etc. [5].

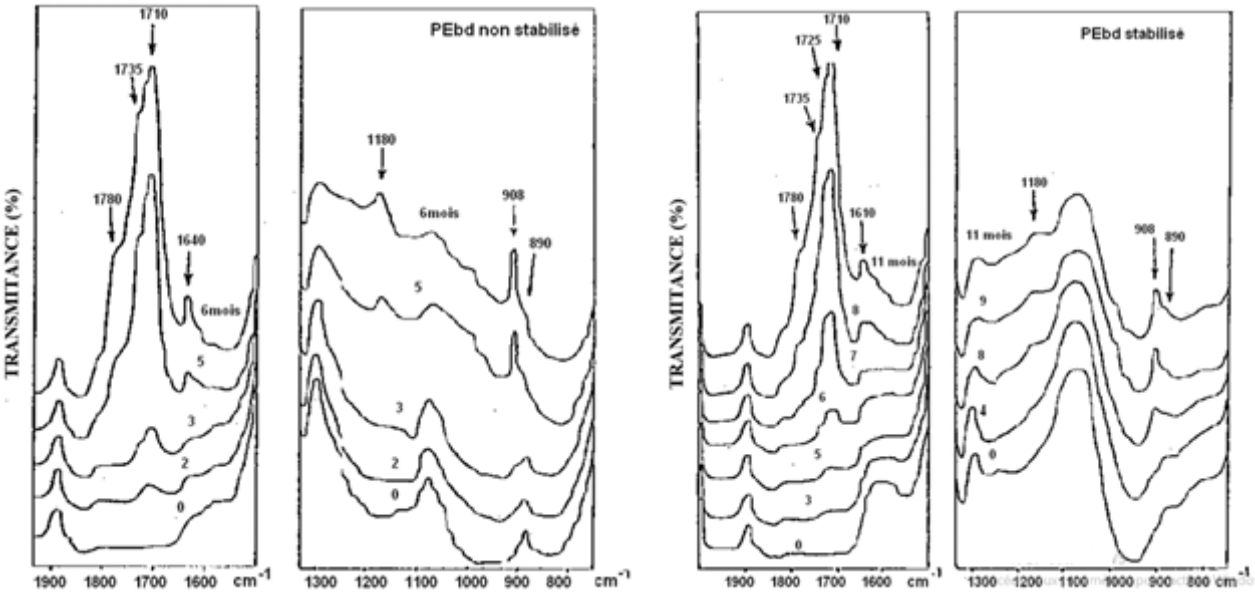


Figure III.1. Evolution du spectre IR du PEbd stabilisé et non stabilisé en fonction du temps d'exposition dans les régions 800-1300 cm^{-1} et 1600-1900 cm^{-1}.

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

On observe qu'aux alentours de 1710 cm^{-1}, évolue la bande la plus importante relative aux groupements cétoniques (C=O). Cette bande d'adsorption apparaît dès les premières semaines d'exposition pour les films non stabilisés. En ce qui concerne les films stabilisés, cette bande n'est apparue qu'à partir de deux mois d'exposition (Figure III.1).

Les différents épaulements apparaissent sur la bande sont attribués à d'autres espèces chimiques [6, 7, 8]:

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

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

- L'épaulement à 1780 cm^{-1}, n'est apparue qu'à partir de quatre mois sur les spectres des films non stabilisés et au bout de sept mois sur ceux stabilisés mais d'intensité plus faible que celle à 1725 et 1735 cm^{-1}. Cette vibration est attribuée soit aux peracides, soit aux peroxyesters[6, 9], soit aux γ-lactones [8, 10, 11].

L'apparition d'une large bande d'adsorption des composés oxydés est due au chevauchement des sommes des différents composés associés avec le groupement fonctionnel carbonyle (C=O) (figure III.1).

- **Domaine de vibration des insaturations :**

Tous les résultats des spectres IR montrent une modification structurale dans la région des insaturations entre 800 - 1200 cm^{-1} comme indiqué dans la figure III.1.

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

- La bande située à 890 cm^{-1} est attribuée aux groupements vinylidènes. Cette bande est présente dans l'échantillon de départ et disparaît au fur et à mesure de l'exposition sur les deux sites.
- Le pic à 908 cm^{-1}, correspondant aux groupements vinyles, est d'intensité plus faible dans les échantillons non exposés de départ et augmente au fur et à mesure de l'exposition.
- Des épaulements d'intensité faible à 966 cm^{-1} et à 990 cm^{-1} apparaissent au bout de quatre mois environ. Elles seraient caractéristiques respectivement d'un groupe éthylénique disubstitué trans [12] et d'un groupe éthyléniques monosubstitué[13].
- Nous observons aussi une bonde d'intensité faible à 1180 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration ω (CH_2) dans la phase cristalline [2, 14]. Elle apparaît au bout de quatre mois d'exposition et se maintient jusqu'à la fin.
- Notons qu'au bout de quatre mois d'exposition apparaît une bande à 1640 cm^{-1}. Celle-ci peut être attribuée soit à des doubles liaisons conjuguées sur les chaînes hydrocarbonées soit aux groupements vinyles.

On a reporté sur les figures III.2, (a,b), la variation de la densité optique des groupements carbonyles (1710 cm^{-1}) et vinyles (908 cm^{-1}) en fonction de la durée d'exposition pour les deux nuances.

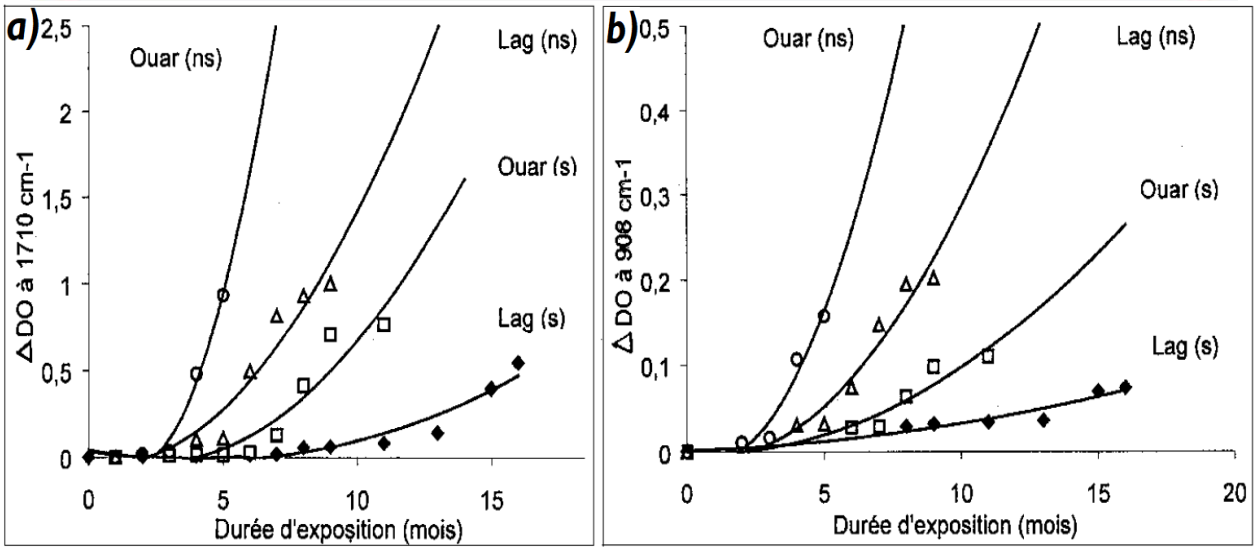


Figure III.2. Variation de la densité optique :a) des groupes carbonyles en fonction de la durée des expositions pour les sites de Ouargla (Ouar) et Laghouat (Lag) pour les deux nuances stabilisés (s) et non stabilisé (ns). b) Variation de la densité optique des groupes vinyles en fonction de la durée des expositions sur les différents sites.

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

Les essais de spectroscopie IR ont montré que la consommation des groupements vinylidènes est plus accentuée sur les échantillons exposés sur le site de Ouargla que celui de Laghouat (Figure III.3 (a)). Le site de Ouargla est caractérisé par une variation de l'état d'oxydation plus rapide relativement à celui de Laghouat.

Nous avons reporté sur la figure III.3 (b), les densités optiques des carbonyles en fonction de celles de vinyles des films non stabilisés exposé sur les deux sites. L'analyse de ces résultats permet de constater une corrélation (r = 0,99) entre la formation de ces deux espèces chimiques.

Ceci confirme que la photolyse des cétones à lieu principalement suivant la réaction de Norrish II qui aboutit à la formation des vinyles. Cette linéarité est mise en défaut après sept mois

d'exposition. A ce stade avancé de l'état d'oxydation du polymère la vitesse de formation des vinyles diminue (site de Ouargla).

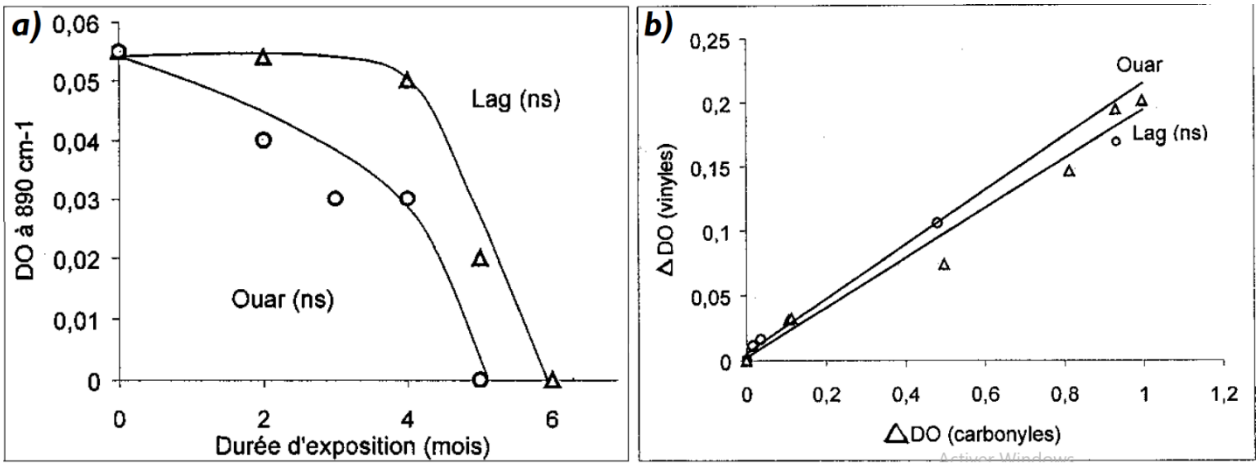


Figure III.3 a) Variation de la densité optique des groupes vinylidènes en fonction de la durée d'exposition sur les différents sites. B) Relation entre les densités optiques des vinyles est des carbonyles pour les deux sites.

Ceci montre que les réactions de coupures de chaines n'ont pas lieu uniquement suivant la réaction de Norrish II qui conduit à la formation des groupements vinyles. Une réaction de scission de chaine souvent citée et qui concerne la coupure en β d'un radical alkoxyl RO• pourrait expliquer la formation plus importante des carboxyles. Ce mécanisme est plus important quand la température est élevée [6].

- **Domaine de vibration des hydroxydes :**

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

On a essayé de voir l'influence de la période d'exposition sur le comportement des films. Pour cela nous avons reporté dans la figure III.4 la variation de la densité optique des carbonyles (1710 cm^{-1}) en fonction du temps pour différentes périodes d'exposition pour les films non stabilisés. Nous observons que l'influence de la période d'exposition est très nette sur l'évolution chimique du polyéthylène surtout en ce qui concerne les cinétiques d'oxydation, ce qui explique la disparition de la période d'incubation (Figure III.4).

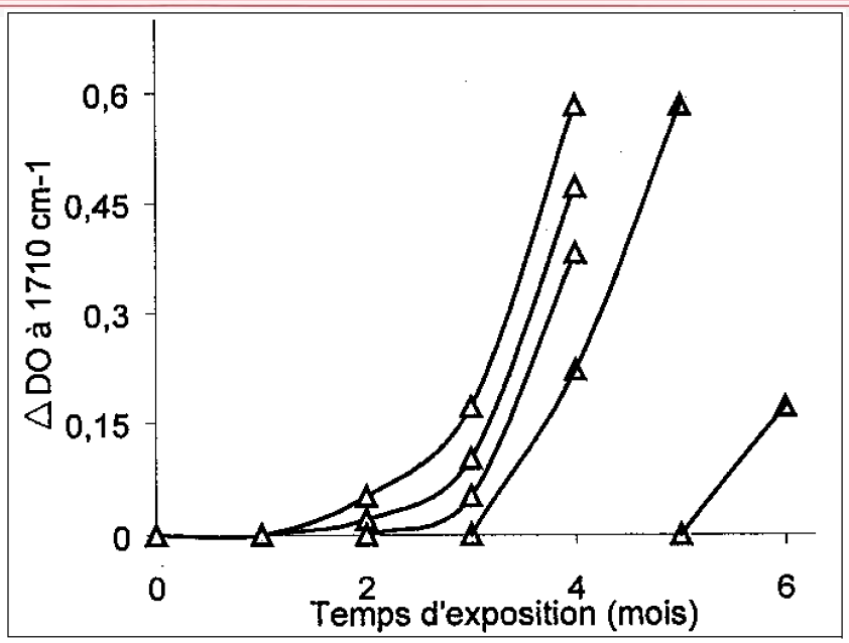


Figure III.4. Variation des groupements carbonyles en fonction du temps d'exposition.

b- Essais mécaniques

- **Caractérisation des échantillons avant l'exposition :**

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

Tableau III.1. Module de Young (Es), déformation (εr) et contrainte (σr) à la rupture des deux échantillons.

	Non stabilisé	Stabilisé
Es (Mpa)	199	196
σr (Mpa)	15	17
εr (%)	447	468

- **Effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques :**

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

Nous avons reporté sur la figure III.5 (a), les variations du Young sécant du PE stabilisé en fonction du temps d'exposition pour les deux sites. Nous observons que sa valeur reste

pratiquement constante toute la période de l'exposition. Ce résultat est conforme avec ceux de la littérature.

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

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

Nous avons reporté sur la figure III.5 (b), les variations de la déformation à la rupture des deux nuances de films en fonction du temps d'exposition. Nous observons que pour le PE stabilisé, exposé sur le site de Ouargla, la valeur de la déformation à la rupture reste pratiquement constante pendant les quatre premiers mois d'exposition ensuite elle chute brusquement pour atteindre 50% de sa valeur initiale au bout de six mois. Ce comportement est conforme avec les résultats physico-chimiques précédents. Pour le PE non stabilisé, exposé sur le site de Laghouat, la chute de la déformation est plus rapide que pour le PE stabilisé. Elle atteint 50% de sa valeur initiale au bout de quatre mois d'exposition. Au bout de ces derniers mois d'exposition, les échantillons sont complètement dégradés du point de vue mécanique alors que la cinétique d'oxydation (Figure III.2 (b)) n'a fait que démarrer.

L'analyse des courbes représentant les variations de la contrainte à la rupture pour les deux nuances de films en fonction de la durée d'exposition (Figure III.6 (a)) nous permet d'observer pour les films stabilisés, exposés sur le site de Ouargla, une très légère diminution de la contrainte durant toute la durée d'exposition. Ce résultat est conforme avec ceux de la littérature. Pour le PEbd non stabilisé, exposé sur le site de Laghouat, sa valeur diminue dès les premiers mois d'exposition.

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

Des études [15] ont montré que la résistance au déchirement est plus grande dans le sens transversal que dans le sens longitudinal du fait que la propagation des microfissures a lieu plus aisément dans le sens de l'orientation (sens longitudinal). Les résultats que nous avons obtenus en vieillissement climatique confirment globalement ces variations.

Nous avons trouvé auparavant une bonne corrélation entre le taux des groupements carbonyles et celui des vinyles ceci pour les deux sites (Figure III.3 (b)) mais aucune relation simple n'a été trouvée entre la variation de la déformation à la rupture et la densité optique des groupements carbonyles (Figure III.6 (b)). Nous remarquons que la déformation à la rupture diminue avec l'augmentation de la concentration des carbonyles.

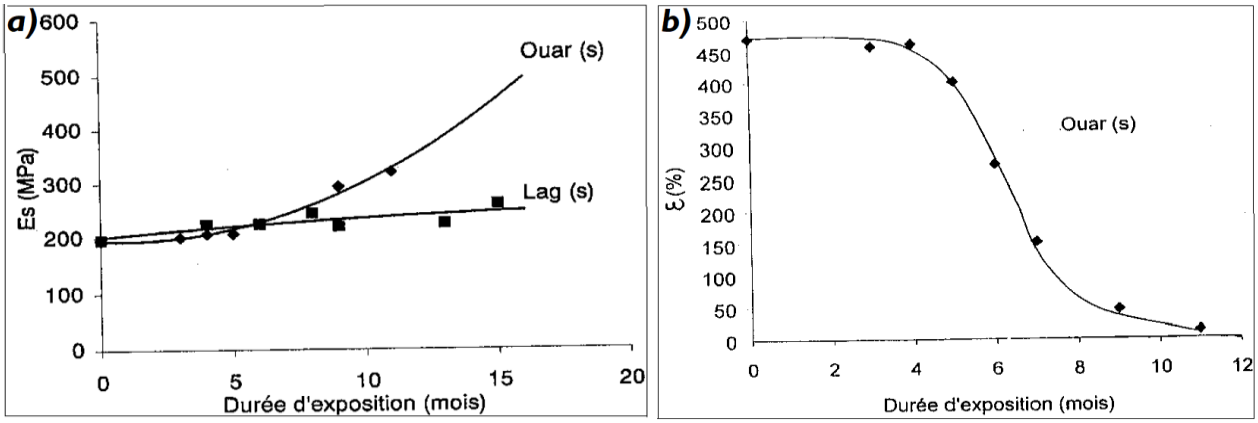


Figure III.5. a) Evolution du module de Young sécant en fonction de la durée d'exposition sur les deux sites. b) Evolution de la déformation à la rupture en fonction de la durée d'exposition.

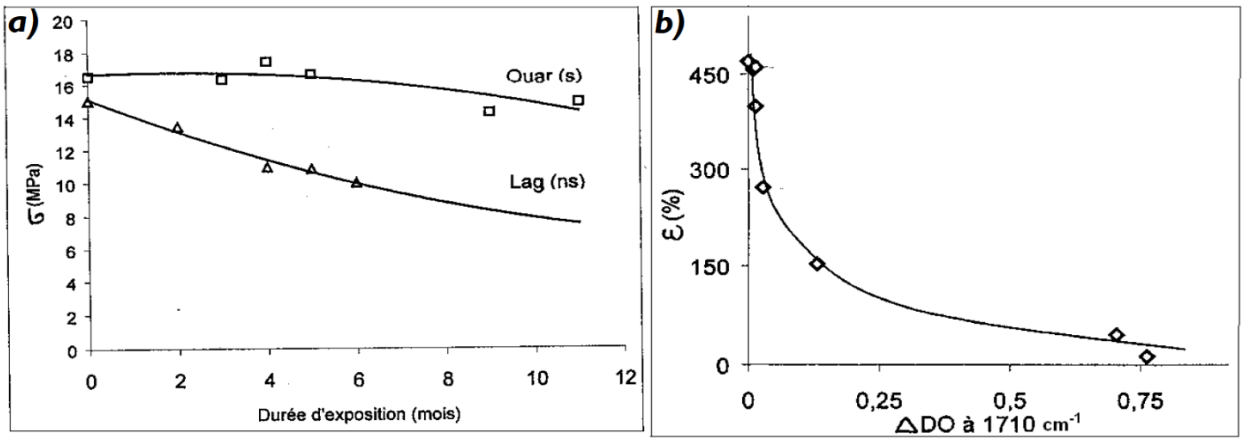


Figure III.6. a) Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de la durée d'exposition. b) Evolution de la déformation à la rupture en fonction de la densité optique des carbonyles.

III.5. Conclusion

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

Une bonne corrélation a été trouvée entre les densités optiques des carbonyles et des vinyles, ce qui explique le fait que la photolyse des cétones a lieu principalement suivant la réaction de Norrish I et II ce qui se traduit par les différents épaulements entre 1700 - 1800 cm^{-1}. En ce qui concerne les essais ultraviolets nous avons observé que les bandes relatives aux stabilisants, Benzophénone et Nickel, sont consommées au fur et mesure de l'exposition. Ceci est conforme avec ce qu'on a abouti, car le rôle principal des stabilisants est de protéger le polyéthylène des effets UV véhiculés par le spectre solaire (empêchent les réactions d'oxydation).

Nous avons vu que pour le PE non stabilisé, exposé sur le site de Laghouat, la déformation à la rupture atteint 50% de sa valeur initiale au bout de quatre mois, ce qui correspond à une valeur de ΔDO à 1710 cm^{-1} de 0,106 et à une valeur de la contrainte de 11 MPa. Durant la même période pour le même PE, exposé sur le site de Ouargla, nous avons une valeur de ΔDO à 1710 cm^{-1} de 0,481. En ce qui concerne le PE stabilisé, exposé sur le site de Ouargla, il atteint sa demi-vie au bout de six mois d'exposition, ce qui correspond à une valeur de ΔDO à 1710 cm^{-1} d'environ 0,028 et une valeur de la contrainte à la rupture d'environ 13 MPa. Pour les mêmes films, exposés sur le site de Laghouat durant la même période, nous avons une valeur de ΔDO à 1710 cm^{-1} d'environ 0,016.

Le site de Ouargla est très agressif, car les échantillons vieillis sont caractérisés par une variation très rapide de l'état d'oxydation. Nous avons remarqué précédemment que le polyéthylène non stabilisé se dégrade presque complètement du point de vue mécanique alors que la cinétique d'oxydation est à ses débuts. Ceci s'explique par le fait que les réactions mécaniques

ont lieu en des endroits stratégiques, du point de vue de la structure, qui assurent la cohésion mécanique.

CHAPITRE IV :

ETUDE DE LA DEGRADATION NATURELLE ET ACCELEREE DES FILMS AGRICOLES A BASE DE PEbd

IV.1. Introduction

Les films en polyéthylène détiennent la plus grande part dans leurs utilisations comme couverture abris serre par rapport à leurs homologues en copolymère EVA et PVC dû principalement au bon équilibre de leurs propriétés physico-chimiques et à leurs bas prix. Cependant, une fois mis à l'œuvre, ils présentent deux principales lacunes. Soumis aux facteurs climatiques, (rayons solaires, température, oxygène, pluie, vent, etc.) ils se dégradent par oxydation qui altère leurs propriétés mécaniques et optiques diminuant ainsi leur durée de vie [16,17]. En deuxième lieu, étant transparent aux rayons thermiques, ils offrent un médiocre effet de serre. Afin de palier à ces deux problèmes, on a généralement recours à la stabilisation du polyéthylène et à l'ajout d'agents opacifiant infrarouge.

Cette étude a pour objectif d'évaluer la durée de vie du film stabilisé et non stabilisé exposé à un vieillissement accéléré (Xénotest) et naturel (climat de Biskra), de déterminer le pouvoir thermique du film et l'effet de l'opacifiant infrarouge sur le vieillissement.

IV.2. Matériaux

Les films ont été préparés à partir d'un PEBD (B21/SAK:ENIP Skikda) de grade=0,3 g/10 min et de densité = 0,925 g/cm^3.

Les stabilisants utilisés (HALS +Benzophénone) étaient des masterbatch, le Tinuvin MB 302 et le Tinuvin MB 302 IR de Ciba Geigy, les stabilisants renferment les mêmes composants et dosages, sauf que le deuxième contient un opacifiant IR. La composition de la partie active est la suivante [18] :

Chimassorb 944 *Là* (HALS)	10 %
Chimassorb 81 (Benzophénone)	10 %
Antioxidant (Phosphite)	0,5 %

IV.3. Préparation des échantillons

Les films neutres et stabilisés en PEbd ont été préparés par extrusion gonflage à une épaisseur del80±5µ, et une largeur de 4,40±0,05m.

Les films ont été exposés à un vieillissement accéléré (Xénotest), une enceinte SEIRAM opérant à 60°C et à un vieillissement naturel pendant deux ans à Biskra. Le film préparé à partir du stabilisant MB 302 (dénommé film 1) contenait 4 % de ce masterbatch alors que le film stabilisé avec le MB 302 IR (dénommé film 2) contenait 6 % de ce dernier afin d'avoir la même proportion de la partie active des stabilisants.

IV.4. Analyses

L'évolution du vieillissement a été étudiée par la mesure de l'allongement à la rupture en utilisant une machine de traction AdhamelL homargy type DY-25 avec une vitesse de 50 mm/min suivant la méthode ASTMD-638.

La spectroscopie infrarouge (équipement : Shimadzu FTIR 8001) a été utilisée dans le suivie de 1a dégradation du film non stabilisé (dénommé film neutre) et la détermination du pouvoir thermique.

IV.5. Résultats et discussion

IV.5.1. Film neutre

L'allongement à la rupture en fonction du temps d'exposition du film neutre exposé sur Xénotest et **à** l'air libre est représenté sur les FiguresIV.1 et IV.2.

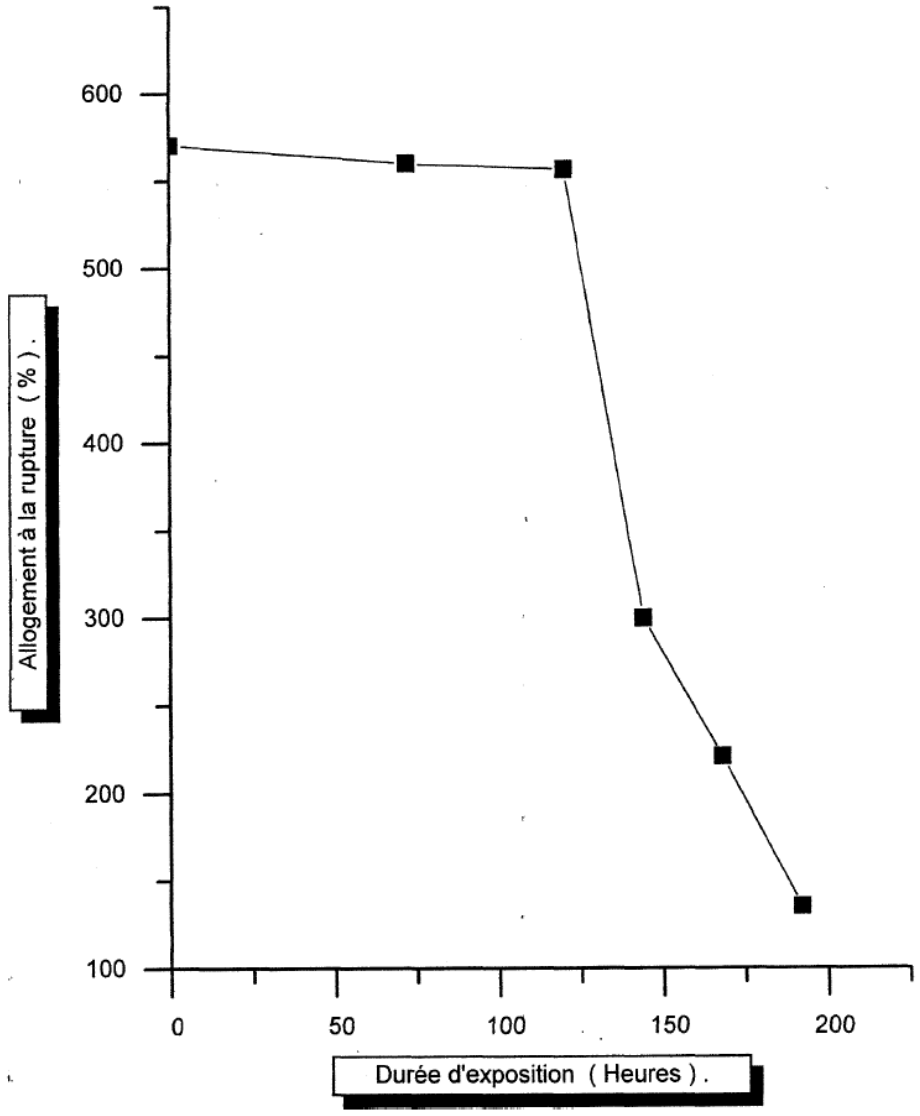


Figure IV.1. Effet de la durée d'exposition au Xénotest sur le film neutre.

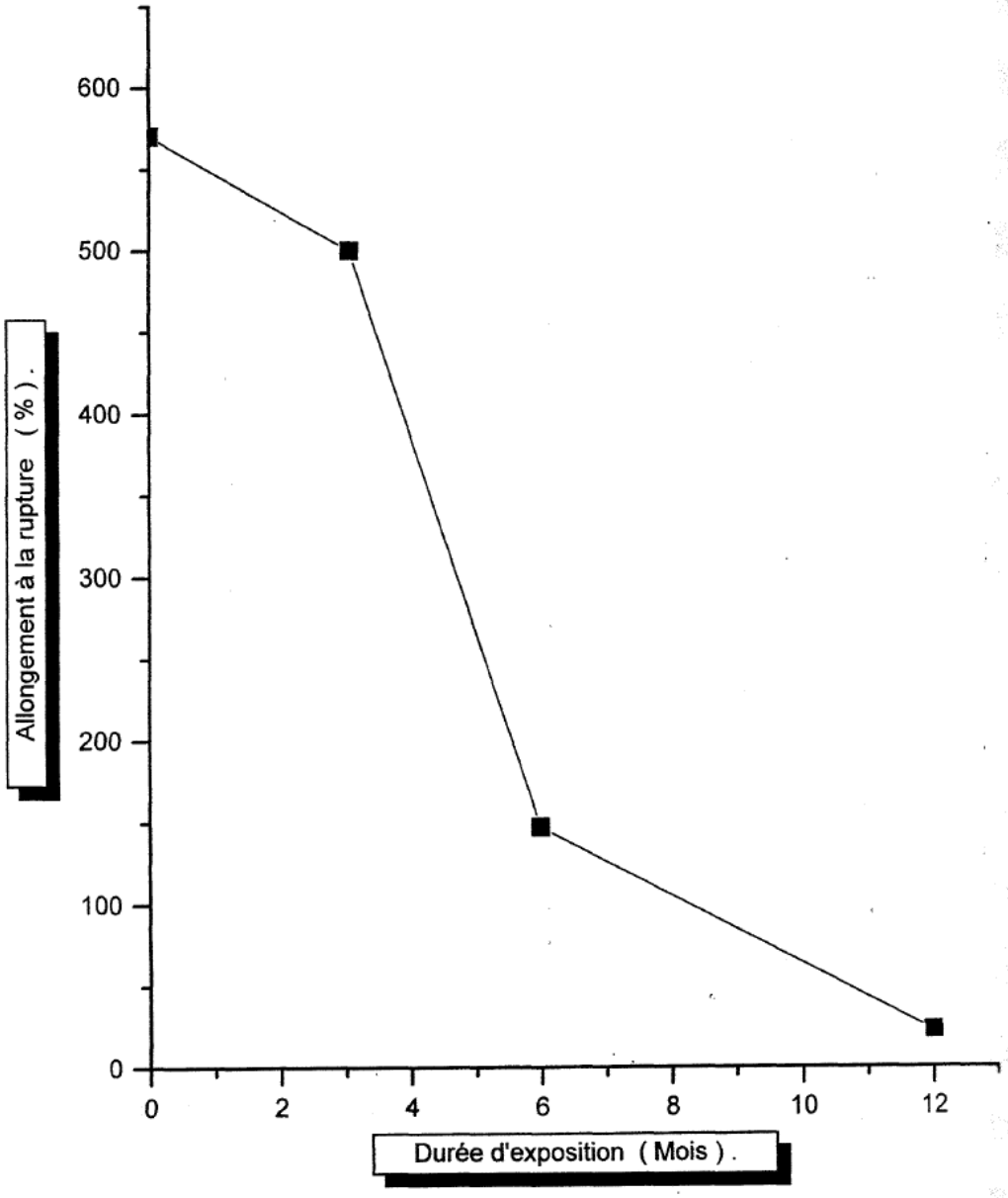


Figure IV.2. Effet de la durée d'exposition naturelle sur le film neutre.

On remarque une nette diminution de l'allongement en fonction du temps d'irradiation et les courbes ont les mêmes allures traduisant un comportement identique. Le film a perdu 50 % de son allongement à la rupture après 150 heures d'exposition au Xénotest et 5 mois à l'air libre.

Nous pouvons donc conclure que le film neutre a une durée de vie de 5 mois correspondant à une exposition de 150 heures au Xénotest.

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour étudier la photo dégradation du film neutre lors de son exposition pendant une année à l'air libre .On note sur les spectres (Figures IV.4, IV.5, IV.6) des trois films exposés 3,6 et 12 moins que les films ont subi une modification structurelle traduite par l'apparition suivie d'une augmentation continue (FigureIV.7) de bandes d'absorption à 1715 cm^{-1} et à 905 cm^{-1} correspondant respectivement

aux groupements cétoniques et vinyliques qui sont des produits de la photodégradation responsables de la coloration jaunâtre du film [19].L'apparition de 0.13 % de groupement cétoniques et de 0.037 % de groupements vinyliques après 5 mois d'exposition a été fatale pour le film neutre.

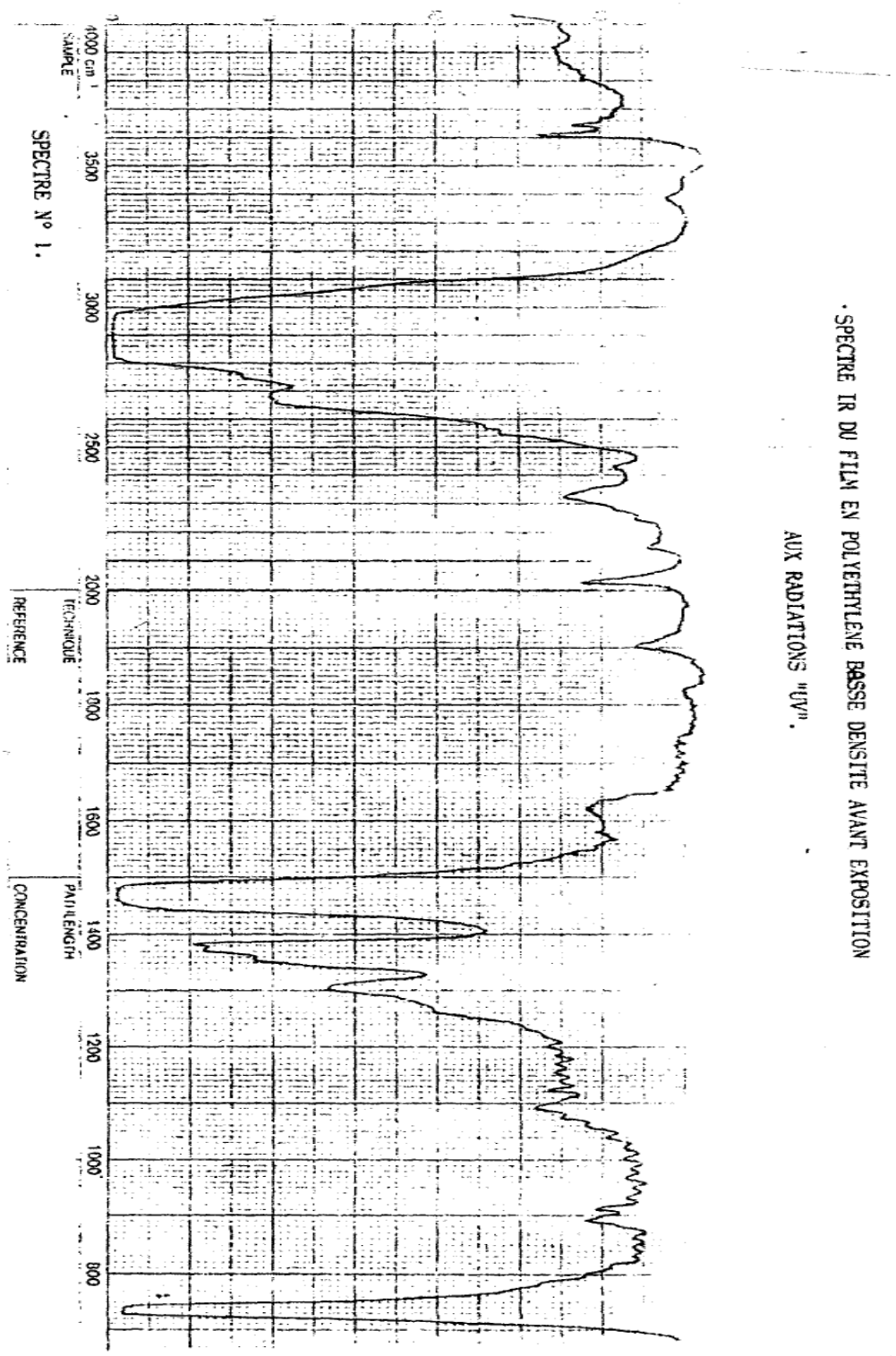


Figure IV.3. Spectre infrarouge du film en PEbd avant exposition aux radiations « UV ».

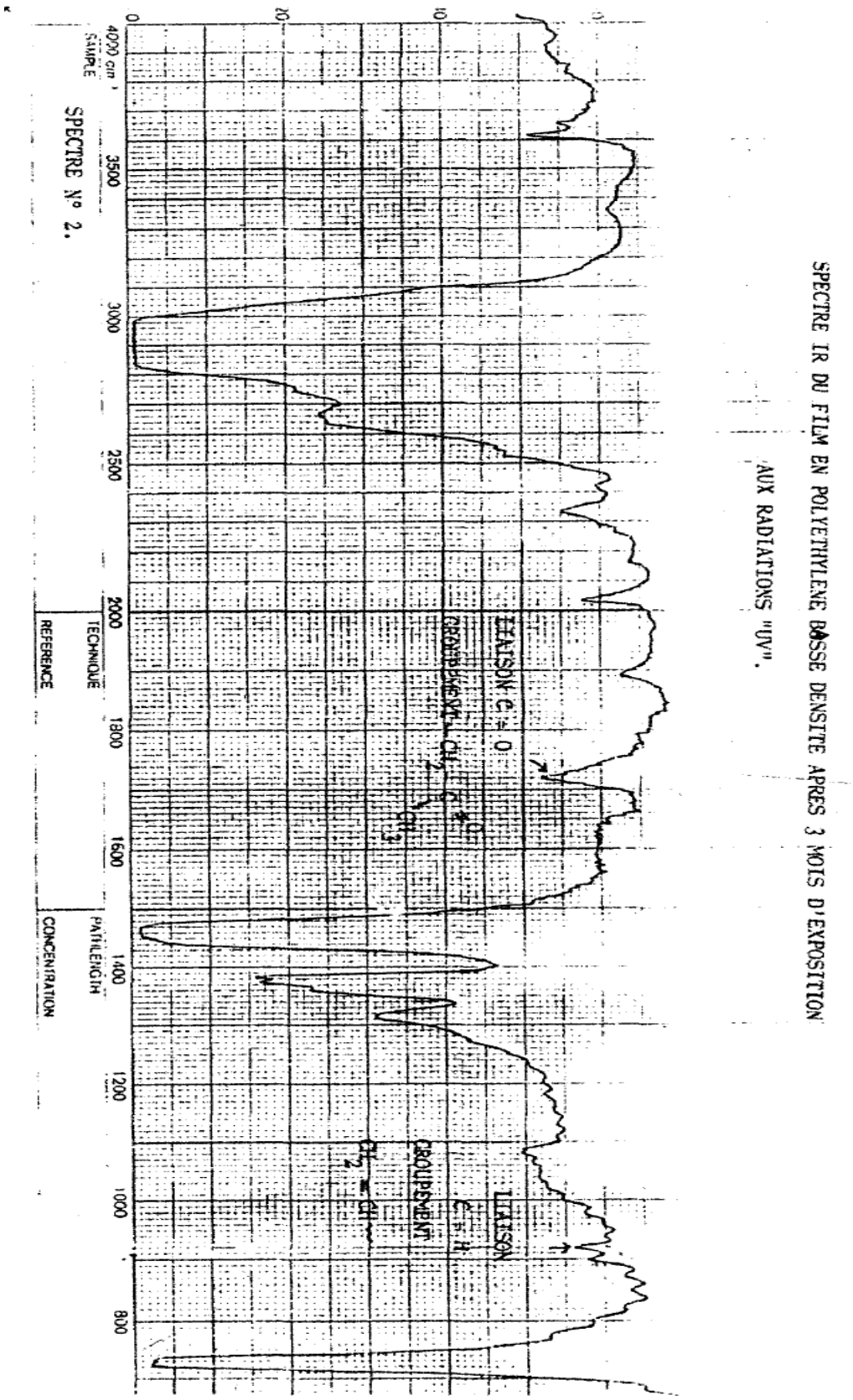


Figure IV.4. Spectre infrarouge du film en PEbd après 3 moisd'exposition aux radiations « UV ».

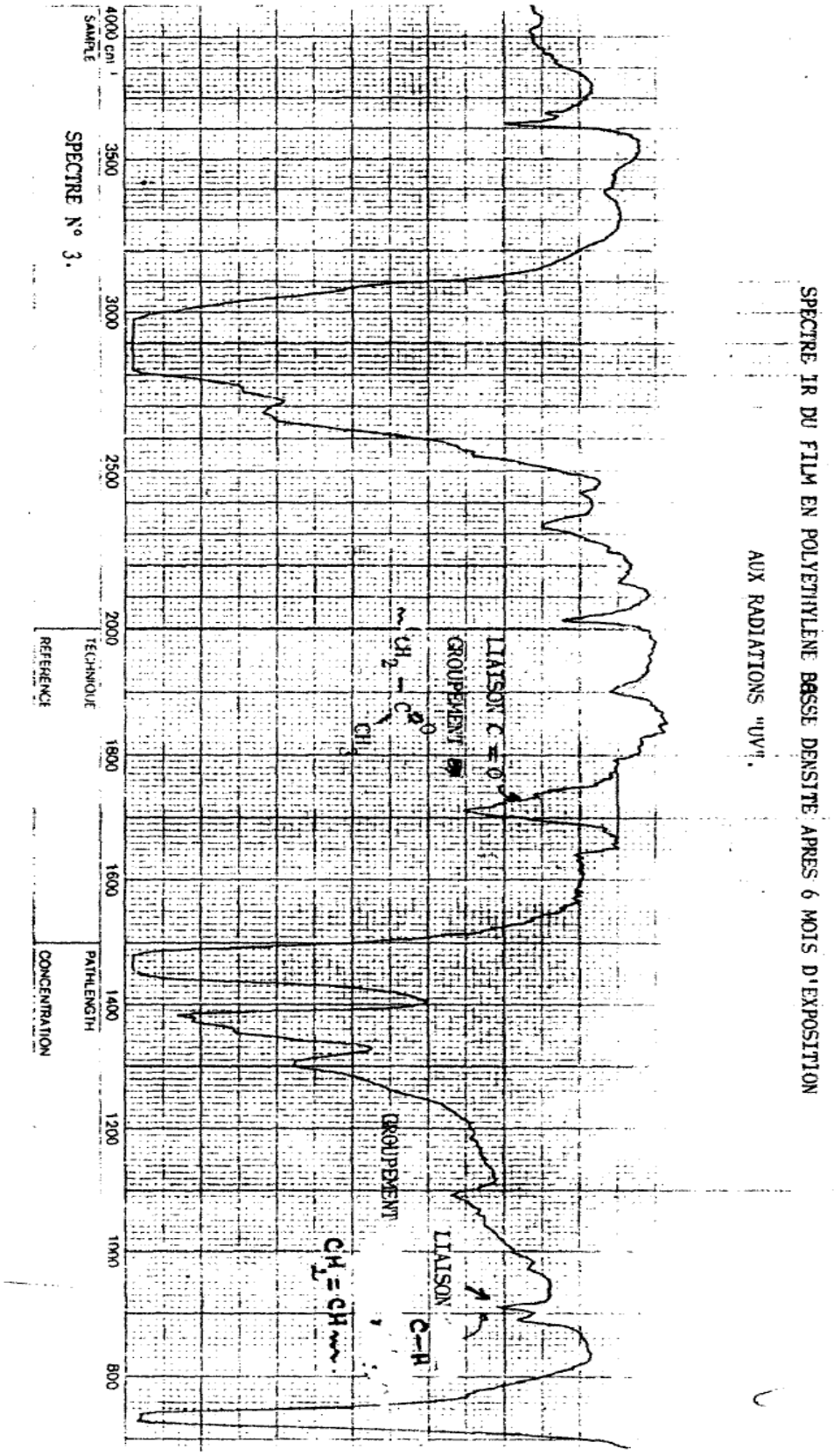


Figure IV.5. Spectre infrarouge du film en PEbd après 6 mois d'exposition aux radiations « UV ».

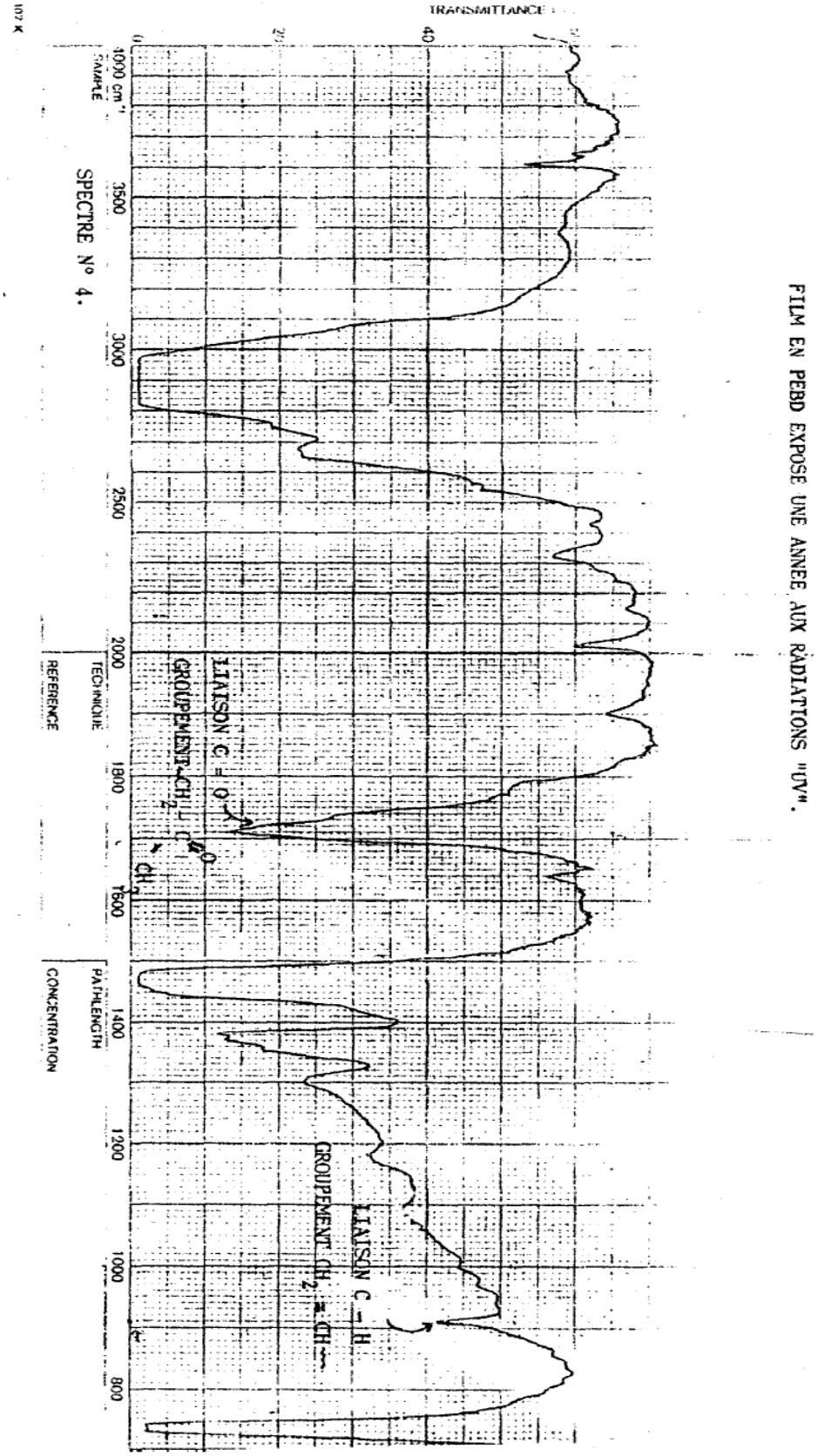


Figure IV.6. Spectre infrarouge du film en PEbd après une année d'exposition aux radiations « UV ».

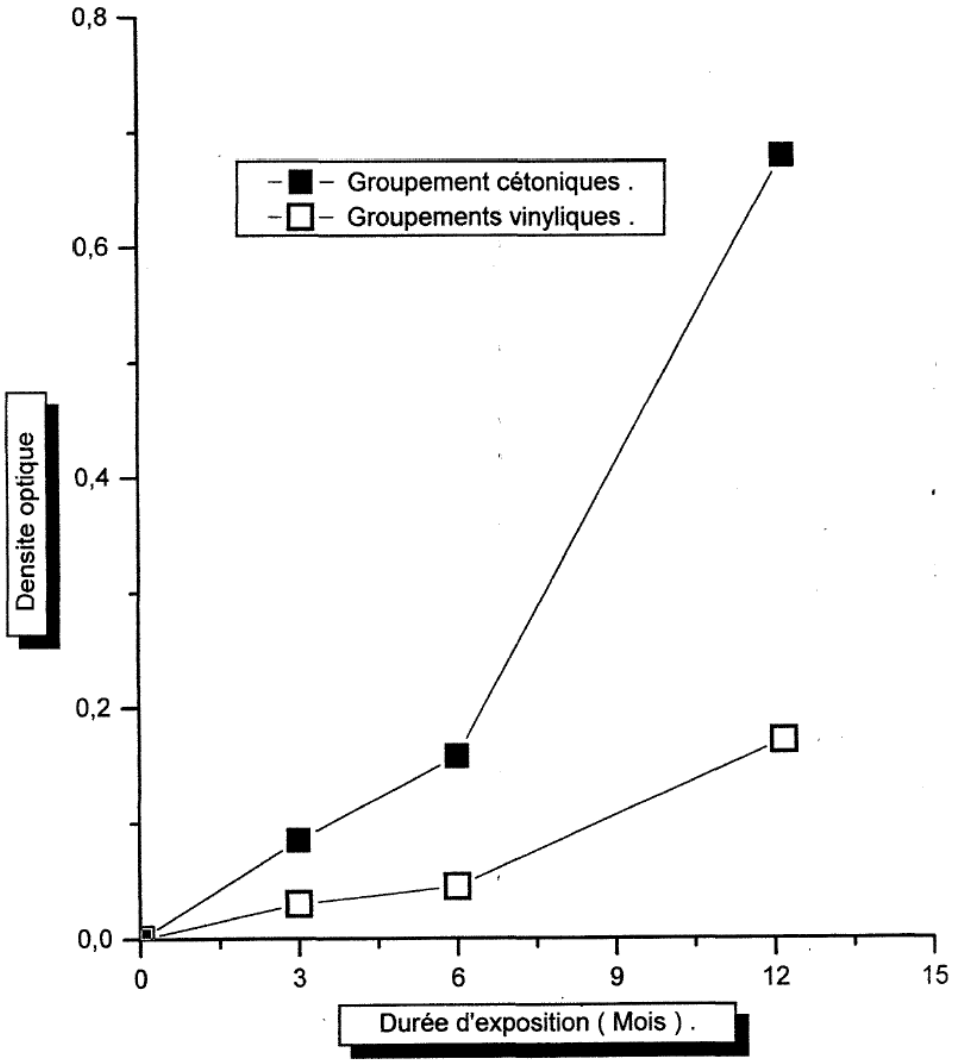


Figure IV.7. Effet de la durée d'exposition sur les densités optiques à 1715 cm^{-1} et 905 cm^{-1} du film neutre.

IV.5.2. Films stabilisés

Les figures IV.8 et IV.9 décrivent l'évolution de la dégradation des films stabilisés avec le Tinuvin MB 302 et le Tinuvin MB 302 IR exposés sur Xénotest et à l'air libre. Pour les deux films un même comportement a été observé. Les courbes présentent un plateau qui peut être attribuée à l'étape d'initiation (cumul de radicaux) [20], suivi d'une chute rapide de l'allongement à la rupture en fonction du temps d'irradiation qui à son tour peut être attribuée à l'étape de propagation traduisant ainsi la dégradation des films. Au bout de 24 mois les films n'ont pas encore perdu les 50 % de leurs élongations initiales ce qui nous permet de conclure que les films ont une durée de vie de plus de 2 années (2 saisons) Au Xénotest les films 1 et 2 ont perdu respectivement 50 % de leur élongation initiale après 2260 et 2176 heures d'exposition.

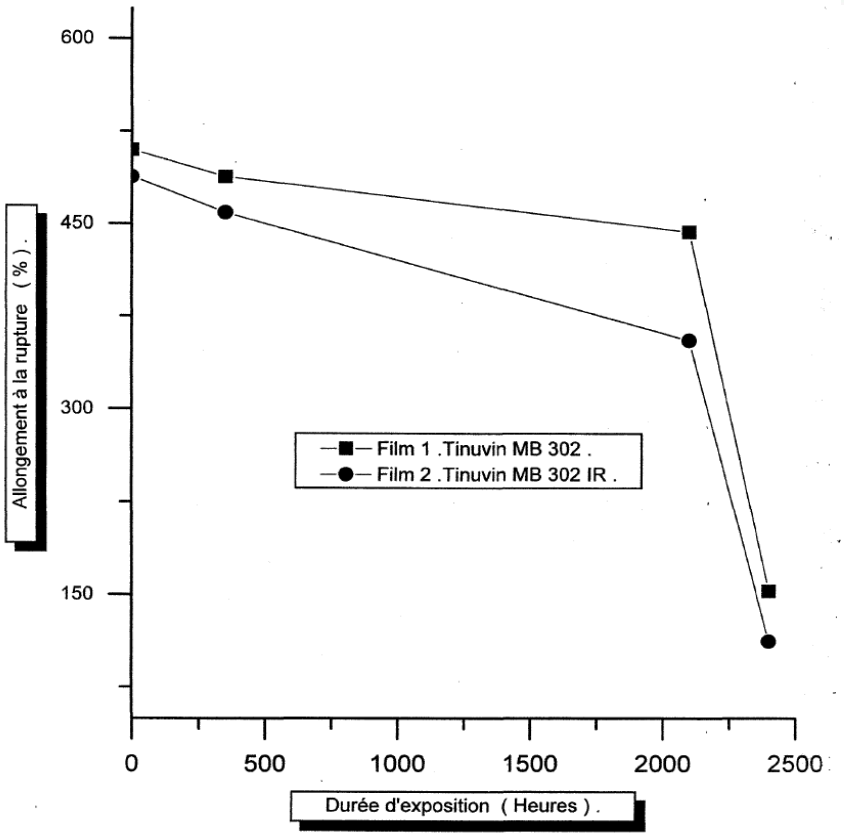


Figure IV.8. Effet de la durée d'exposition au Xénotest sur les films stabilisés.

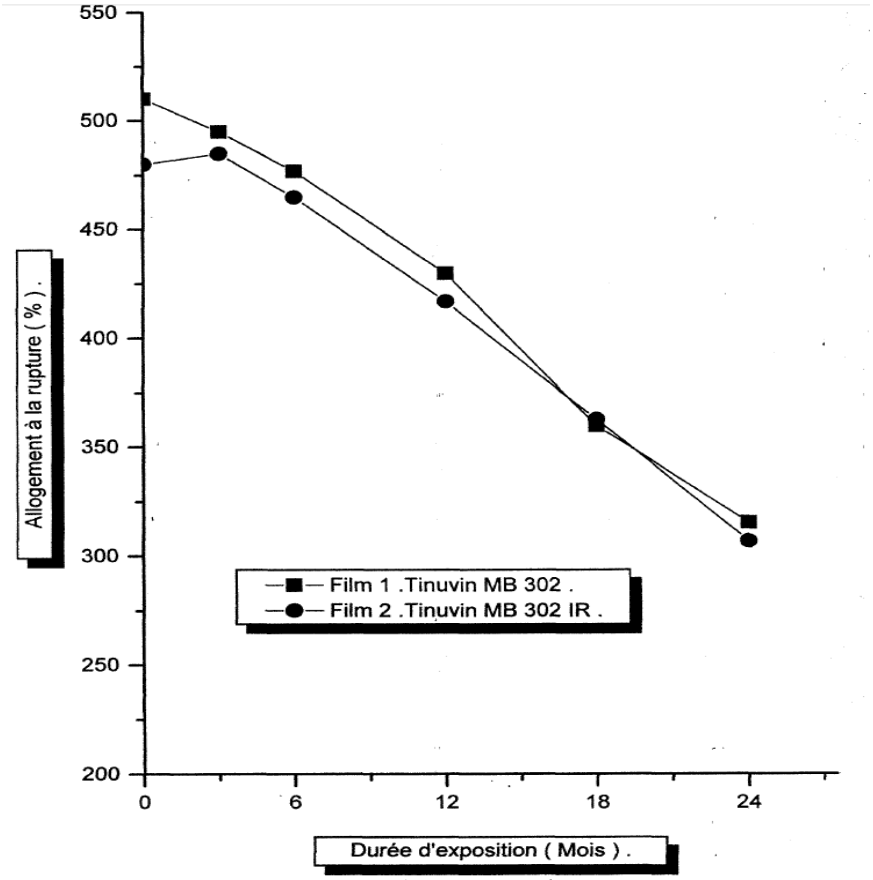


Figure IV.9. Effet de la durée d'exposition naturelle sur les films stabilisés.

IV.6. Conclusion

Nous pouvons donc conclure que le film neutre a une durée de vie de 5 mois correspondant à une exposition de 150 heures au Xénotest, alors que l'ajout du stabilisant au film neutre a multiplié par 15 la durée de vie du film au Xénotest et par 5 celle sur site naturel témoignant ainsi l'efficacité du stabilisant, et la présence de l'agent opacifiant IR n'a pas influé la durée de vie du film par suite de sa probable pureté.

La spectroscopie infrarouge a permis d'évaluer le pouvoir thermique du film. Initialement le film neutre transmettait 68 % des rayons thermiques, le film2 contenant l'opacifiant IR ne transmet que 32 % traduisant donc une amélioration d'environ 47 % du pouvoir thermique du film qui devra agir positivement sur la précocité des cultures et le rendement.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

[1]	S. H. Hamid, A. G. Maadhah, F. S. Qureshi et M. B. Amin ; 'Wather-induced dégradation of polyethylene: Infrared spectroscopic studies' ; The Arabian J. for Sc. And Engineering, Vol. 13, n°4, (1988).
[2]	F. Severini, R. Gallo et S. Ipsale ; 'Environmental degradation of polyolefin ; The Arabian J. for Sc. And Engineering' ; Vol. 13, n°4, (1988).
[3]	A. Congieras ; 'Mise au point d'un milieu solide inerte pour l'étude de la giodégradation des polymères dans le composte ' ; thèse de doctorat en Chimie-physique (Université de Reims Champagne Ardenne) p. 65, (2005).
[4]	A. Lasagabaster, M. J. Abad, L. Barral et A.ares ; 'FTIR study on the nature of water sorbet in polypropylene (PP)/ethylene alcohol vinyl (EVOH) films' ; European Polymer Journal, Vol. 42, 3121-3132 (2006).
[5]	J. Scheirs et W. Kamminsky ; 'Metallocene-based polyolefins', UK: Wiley. 1, 526 (2000).
[6]	J. Verdu ; 'Vieillissement des plastiques' ; Afnor, Eyrolles, Paris (1980).
[7]	R. Geetha, A. Torikai, S. Nagaya et K. Fueki ; 'Photooxidation degradation of polyethylene: effect of polymer characterization of chemical changes and mechanical, Part 1-Quenched polyethylene' ; Polym. Degrad. Stab., 19, pp. 279-292, (1987).
[8]	J. Lacoste, D. J. Carlsson, S. Falicki et D. M. Wiles ; 'Polyethylene hydroperoxide decomposition products' ; Polym. Degrad. Stab., 34, pp. 309-323, (1991).
[9]	E. Marechal ; 'Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires' ; Chimie des Polymères., Vol. 3, pp. 361-388, (1980).
[10]	J. Lemaire ; 'Introduction aux concepts utiles de la photochimie des polymers' ; Rapport CNEP (Université de Clermont-Ferrand II), 7-8 Avril (1987).
[11]	A. Tidjani et R. Arnaud ; 'Photooxidation of linear low density polyethylene : A comparison of photoproducts formation under natural and accelerated exposure' ; Polm. Degrad. Ans Stab., 39, pp. 285-292, (1993).
[12]	F. Albert et W. Ken Busfield ; 'Identifying Crosslinks in Polyethylene Following Gamma-Irradiation in Acetylene: A Model Compound Study' ; J. of Polym. Sci. : Part. A-2, Vol. 5, pp. 1549-1562, (1997).
[13]	O. Shun-Ichi, S. Shun-Ichi et N. Isamu ; 'Electron spin resonance study of radiation oxidation of polymers III. A. Results for polyethylene and some general remarks' ; J. Polym. Sc. Part A, Vol. 1, pp. 605-623, (1963).
[14]	B. C. Loft ; 'Application of thermal analysis to polymers' ; J. Polym. Sc.: Symp. n°49, pp. 127139, (1975).
[15]	U. Yilmazer ; 'Effect of the processing conditions and blending with linear low density polyethylene on the properties of low density polyethylene films' ; J. Appl. Polym. Sc., Vol. 29, pp. 2379-2384, (1991).
[16]	Lassiaz, M., Pouyet, J., &Verdu, J. (1994). Effect of photochemical ageing on the tensile properties and behaviour law of unstabilized films of low-density polyethylene. Journal of materials science, 29(8), 2177-2181.
[17]	Carlsson, D. J., & Wiles, D. M. (1976). The photooxidative degradation of polypropylene. Part I. Photooxidation and photoinitiation processes. Journal of Macromolecular Science—Reviews in Macromolecular Chemistry, 14(1), 65-106.
[18]	Severini, F., Gallo, R., &Ipsale, S. (1988). Environmental degradation of polypropylene. Polymer degradation and stability, 22(2), 185-194.
[19]	Tidjani, A., & Arnaud, R. (1993). Photo-oxidation of linear low density polyethylene: A comparison of photoproducts formation under natural and accelerated exposure. Polymer degradation and stability, 39(3), 285-292.
[20]	Ymel S., Thermo-oxydation des films de PEbd, thèse de magister, centre universitaire de Bejaïa, 1995.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de recherche a été consacré à répondre à la problématique qui est de comprendre le vieillissement des films à usage agricole, et d'extraire quelques facteurs influençant cette dégradation grâce à un traitement d'articles qui aide à comprendre ce phénomène de dégradation.

Dans la partie « état de l'art », nous avons d'abord donné un coup d'œil dans le chapitre I, sur l'action de la serre sur les paramètres météorologiques, l'historique et l'importance de la plasticulture et son évolution en Algérie, puis on a cité les différentes sortes de films plastiques utilisés dans le domaine agricole, l'avantage et l'inconvénient de chaque type d'abri plastique. Et à la fin on a présenté la matière première utilisée dans la fabrication des films agricoles : PEbd et les procédés de mise en forme qui conviennent avec ce type de produit.

Dans le deuxième chapitre, nous avons étudié la dégradation des films agricoles et la connaissance de la cinétique des réactions de dégradation par la chaleur, l'oxydation, la photooxydation, l'hydrolyse, la mécanochimique, qui est essentielle pour trouver les antidotes à la dégradation. A ce propos, la résonnance paramagnétique nucléaire (RPN) a permis la découverte des mécanismes de nombreuses réactions, par l'identification des radicaux qui sont les agents intermédiaires de la transformation. Ces derniers ont d'ailleurs en général des durées de vie extrêmement courtes. Il s'agit donc de trouver des additifs, qui empêchent ou au moins qui freinent, les réactions en chaîne de destruction radicalaire ou ionique, en allongeant considérablement leur période d'induction ou en faisant apparaître des radicaux relativement stables, ou en provoquant des réactions rapides de terminaison.

On utilise à cet effet des antioxydants, des anti –UV. Les essais accélérés permettent d'apprécier rapidement l'efficacité de ces antidotes du vieillissement et de déterminer la nature et la dose de l'additif le plus approprié à certain temps de protection du polymère considéré.

Dans la partie « traitement des articles », qui était subdivisé en deux chapitres, on a étudié dans le premier chapitre, la comparaison entre la dégradation des films stabilisés et non stabilisés, donc l'exposition naturelle des films de polyéthylène basse densité des deux nuances a mis en évidence l'effet des compositions sur les évolutions de leurs propriétés mécaniques ou celle de leur structure chimique et morphologique. Le rôle principal est joué par la fraction ultraviolette contenue dans le spectre solaire. Des petites quantités de défauts moléculaires ou d'impuretés (chromophores) qui absorbent la fraction ultraviolette réduisent grandement la

stabilité du polymère. Les films du PEbd stabilisés sont caractérisés par une meilleure tenue au vieillissement climatique que ceux du PEbd non stabilisé.

Une bonne corrélation a été trouvée entre les densités optiques des carbonyles et des vinyles, ce qui explique le fait que la photolyse des cétones a lieu principalement suivant la réaction de Norrish I et II ce qui se traduit par les différents épaulements entre 1700 - 1800 cm^{-1}. En ce qui concerne les essais ultraviolets nous avons observé que les bandes relatives aux stabilisants, Benzophénone et Nickel, sont consommées au fur et mesure de l'exposition. Ceci est conforme avec ce qu'on a abouti, car le rôle principal des stabilisants est de protéger le polyéthylène des effets UV véhiculés par le spectre solaire (empêchent les réactions d'oxydation).

Nous avons vu que pour le PE non stabilisé, exposé sur le site de Laghouat, la déformation à la rupture atteint 50% de sa valeur initiale au bout de quatre mois, ce qui correspond à une valeur de ΔDO à 1710 cm^{-1} de 0,106 et à une valeur de la contrainte de 11 MPa. Durant la même période pour le même PE, exposé sur le site de Ouargla, nous avons une valeur de ΔDO à 1710 cm^{-1} de 0,481. En ce qui concerne le PE stabilisé, exposé sur le site de Ouargla, il atteint sa demi-vie au bout de six mois d'exposition, ce qui correspond à une valeur de ΔDO à 1710 cm^{-1} d'environ 0,028 et une valeur de la contrainte à la rupture d'environ 13 MPa. Pour les mêmes films, exposés sur le site de Laghouat durant la même période, nous avons une valeur de ΔDO à 1710 cm^{-1} d'environ 0,016.

Le site de Ouargla est très agressif, car les échantillons vieillis sont caractérisés par une variation très rapide de l'état d'oxydation. Nous avons remarqué précédemment que le polyéthylène non stabilisé se dégrade presque complètement du point de vue mécanique alors que la cinétique d'oxydation est à ses débuts. Ceci s'explique par le fait que les réactions mécaniques ont lieu en des endroits stratégiques, du point de vue de la structure, qui assurent la cohésion mécanique.

Le deuxième chapitre a été consacré à l'étude comparative entre la dégradation des films agricoles à base de PEbd, et selon les résultats, la conclusion affirme que le film neutre a une durée de vie de 5 mois correspondant à une exposition de 150 heures au Xénotest, alors que l'ajout du stabilisant au film neutre a multiplié par 15 la durée de vie du film au Xénotest et par 5 celle sur site naturel témoignant ainsi l'efficacité du stabilisant, et la présence de l'agent opacifiant IR n'a pas influé la durée de vie du film par suite de sa probable pureté.

La spectroscopie infrarouge nous a permis d'évaluer le pouvoir thermique du film. Initialement le film neutre transmettait 68 % des rayons thermiques, le film2 contenant l'opacifiant IR ne transmet que 32 % traduisant donc une amélioration d'environ 47 % du pouvoir thermique du film qui devra agir positivement sur la précocité des cultures et le rendement.