



Etude Spectroscopique (Ftir et UV) du Vieillissement Climatique de Films en Polyéthylène Basse Densité en Région Subsaharienne

S BEHISSA, S.F CHABIRA, M SEBAA

*Laboratoire de mécanique, Faculté des sciences et de la technologie, Université Ammar
Telidji, BP 37 G, 03000 Laghouat, Algérie.*

Corresponding author: behissasouad@yahoo.com

Résumé : Les variations des propriétés physico-mécaniques des films en polyéthylène durant leurs expositions sur site naturelles à Ghardaïa sont associées aux changements structuraux et morphologiques subit lors de la dégradation des chaînes polymériques. Les réactions d'oxydation et leurs cinétiques sont à l'origine de la dégradation de ce type de matériau et sont fortement dépendantes des conditions climatiques, de la période d'exposition et de la nature du polymère.

Mots clés : Polyéthylène, photodégradation, FTIR, UV, paramètres climatique.

Abstract: The variations of properties physico-mechanics of the polyethylene films during exposures to natural site Ghardaïa are associated with the structural and morphological changes suffered during the degradation of the polymeric chains. Oxidation reactions and their kinetics are responsible for the degradation of this material and are highly dependent on climatic conditions, the period of exposure and the nature of the polymer.

Keywords: Polyéthylène, photo dégradation, FTIR, UV, climate parameters.

I. Introduction

Le polyéthylène basse densité (PEbd) est communément utilisé pour la fabrication des films à usage agricole en raison notamment de son faible coût, de sa légèreté et de sa résistance à l'humidité et aux agents chimiques. Ces dernières décennies l'utilisation du PEbd sous forme de films pour serres agricoles a fortement augmenté car ils permettent de créer un climat favorable pour une maturation rapide des plantes. Cependant, le milieu extérieur leur est fortement agressif en raison de plusieurs facteurs tels que le vent, le rayonnement ultraviolet et les variations saisonnières de température qui peuvent entraîner une dégradation physico-chimique des films agricoles de PEbd et conduire à leur fragilisation.

II. Matériels et méthodes

Films étudiés

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

- Polyéthylène non stabilisé (Echantillon N).
- Polyéthylène stabilisé (Echantillon S).

La matière première a été fournie par la compagnie SABIC (Arabie Saoudite) sous l'appellation commerciale (LDPE 2100T N00W). Les films ont été produits par l'entreprise algérienne de transformation des matières plastiques (Sofiplast) de Sétif. Ils ont une épaisseur moyenne de 180 μm .

Protocole de vieillissement

La photooxydation naturelle des films est réalisée à Ghardaïa, le film est pincé entre deux trames en fer peintes en blanc et montée sur des panneaux métalliques d'exposition, placés à 150 cm au-dessus du sol inclinés à 32° par rapport à l'horizontale et orientés vers le sud [NF T51 – 165]. Dans les essais de photovieillissement naturel, les échantillons ne sont soumis à aucune précontrainte. L'exposition a duré 6 mois pour la nuance non stabilisé et 19 mois pour la nuance stabilisée, de Septembre 2012 à Avril 2014.

Mesure de l'énergie solaire

Les données climatiques (Température diurne et nocturne, Humidité, Durée de l'insolation) nous ont été fournies par la station météorologique de Ghardaïa. La mesure de l'énergie solaire a été réalisée grâce à un montage constitué d'une cellule solaire raccordé à un galvanomètre.

Analyses spectrophotométriques

Des prélèvements d'échantillons de film sont réalisés mensuellement pour les films non stabilisés et bimensuellement pour les films stabilisés afin d'entreprendre les différentes caractérisations physico-chimique. Les analyses spectrophotométriques ont été réalisées pour l'analyse infrarouge sur un spectrophotomètre FTIR (Spectrum Two) maintenu par Perkin Elmer et pour l'analyse UV sur un spectrophotomètre UV mini 1240 Shimadzu.

III. Résultats et discussions

1. Données météorologiques

Les données climatiques qui ont prévalu durant le protocole de vieillissement, nous ont été fournies par la station météorologique de Ghardaïa. Aussi de telles informations permettent de relier l'évolution des propriétés physico-chimiques des films avec les variations des paramètres climatiques.

- La température

L'analyse des données météorologiques pendant 19 mois d'étude a montré une superposition quasi parfaite des courbes des températures maximums et minimums (Fig. 1).

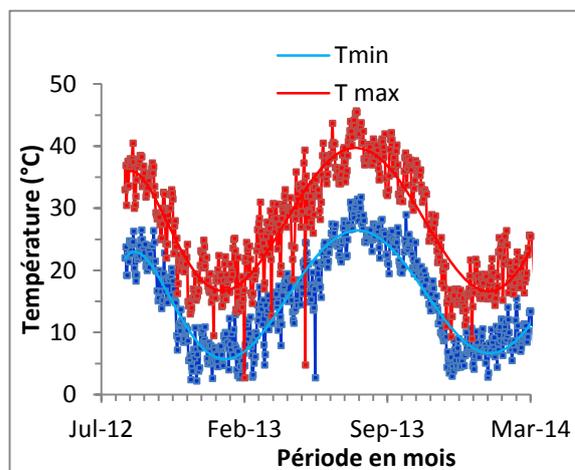


Fig.1: Variation de la température en fonction de temps.

Les températures varient de manière cyclique avec les saisons. Elles augmentent progressivement de mars à juillet 2013 pour être maximum en juillet. À partir du mois de septembre, les températures amorcent une diminution pour être minimum entre décembre et février. Décembre, Janvier et février sont donc les mois les plus froids.

- *L'humidité :*

Sur la figure 2 nous reportons la variation de l'humidité saisonnière minimum et maximum.

Les six mois de l'année qui sont : Avril, mai, juin, juillet, Aout et Septembre correspondent à la saison sèche de Ghardaïa.

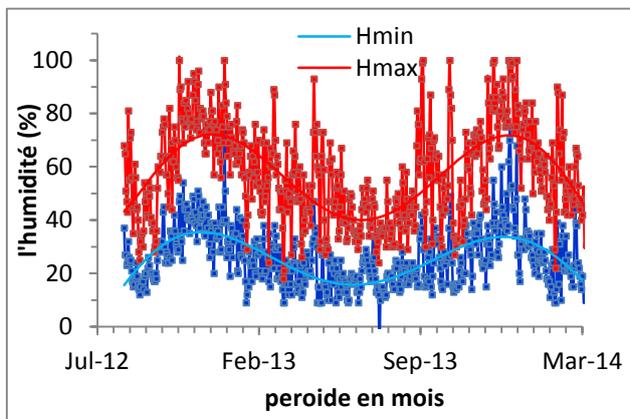


Fig.2 : la variation de l'humidité en fonction de temps.

En revanche la période d'Octobre à Mars correspond à la saison des pluies, les valeurs de l'humidité augmentent et certaines atteignent les 100% quand les pluies sont maxima

- *Durée de l'insolation :*

La figure 3 montre que la durée de l'insolation mesurée varie entre 0 et 13,6 heures (0 correspondant à la nuit et 13,6 h à la journée la plus longue d'ensoleillement).

L'évolution temporelle de la durée d'insolation présente deux grandes phases à savoir :

- Une première phase caractérisée par une augmentation de la durée d'insolation en l'occurrence les deuxième et troisième trimestres de l'année (en saison sèche).
- Une deuxième phase qui englobe les trois premiers mois de l'année en plus des trois derniers

où les valeurs de l'insolation chutent pour atteindre des valeurs très faibles (Jan.-Mars + Oct.-Déc. ; saisons pluvieuses).

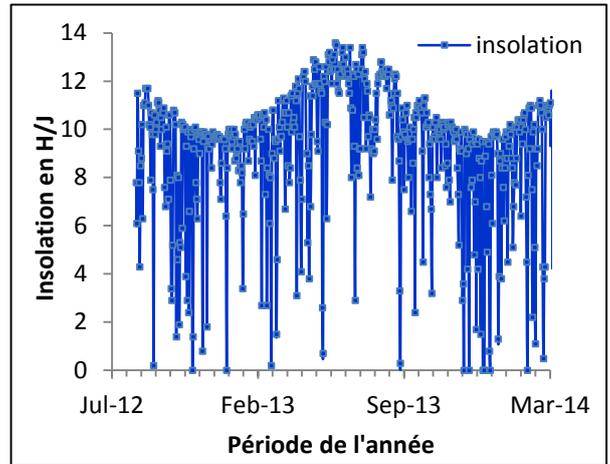
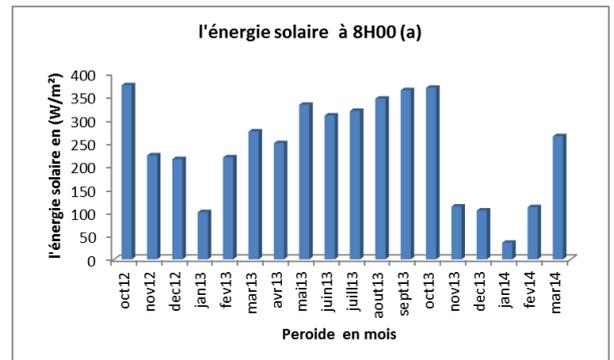


Fig. 3 : Evolution temporelle de la durée d'insolation.

2.Énergie solaire

Nous avons mesurée l'énergie solaire moyenne mensuelle entre le 01/10/2012 et le 31/03/2014 pour trois périodes différentes de la journée (8h00 ,13h00 et17h00). Les variations des valeurs mensuelles d'énergie sont représentées sur la figure 4.



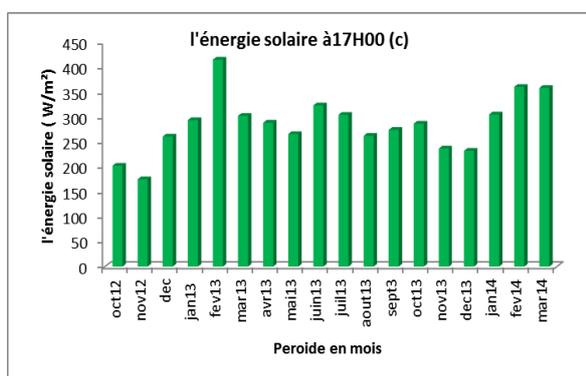
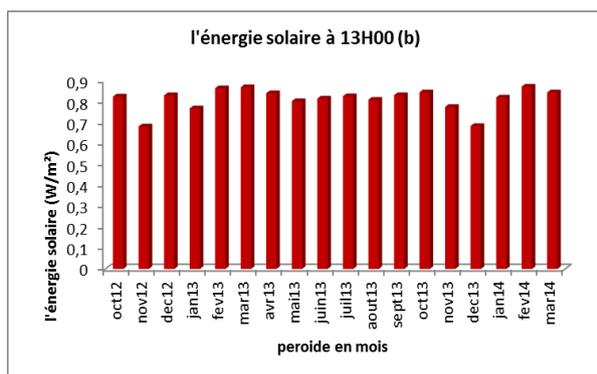


Fig.4 : Variations des valeurs mensuelles d'énergie solaire moyenne à Ghardaïa (a)8h00, (b) 13h00, (c)17h00.

Il apparaît que la variation d'énergie solaire est plus sensible à 8h00 et à 17h00. Par contre elle est plus stable à 13h00 elle varie très peu en fonction des saisons. Nous expliquons ceci par le fait que les deux premières sont mesurées juste après le levé et juste avant le couché du soleil respectivement, alors que celle de 13h00 est faite quand le soleil est à son zénith.

Nous remarquons également que l'énergie mesurée à 8h00 est minimum au mois de janvier et est maximum mois d'octobre. Alors, que celle mesuré à 17h00 est minimum au mois de novembre et elle est maximum au mois de février. Aussi, contrairement à ce que nous pensions l'énergie n'est pas maximum en été.

3.Caractérisation des structures chromophores par spectroscopie UV

Les films de PEBD 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 [1, 2].

-Polyéthylène non stabilisé

L'irradiation des films conduit à la formation de photoproduits chromophore absorbants dans l'UV-Visible, qui provoque un jaunissement progressif des échantillons.

Les spectres d'absorption UV Visible des films non stabilisé à différents temps de vieillissement sont reportés en figure 5. On observe que le spectre glisse tantôt vers de plus grandes valeurs du nombre d'onde et tantôt il redescend vers de plus basses valeurs.

Nous remarquons également la présence d'épaulements à 227 nm et à 276 nm approximativement.

Le premier état de vieillissement fait apparaître que l'épaulement à 227 nm (insaturations de type C=C) disparaît et celui à 276 nm (dû aux groupements carbonyles C=O) se déplace vers 290 nm. Puis pour les états suivant ces maximums se déplace de manière irrégulière.

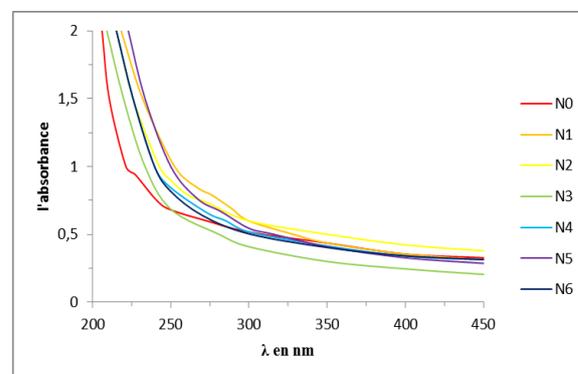


Fig.5 : Superposition des spectres d'absorbance UV des films de PE non stabilisé pour 0,1,2,3,4,5 et 6 mois.

- Polyéthylène stabilisé :

La figure 6 présente les spectres des films stabilisés à différents états de vieillissement :

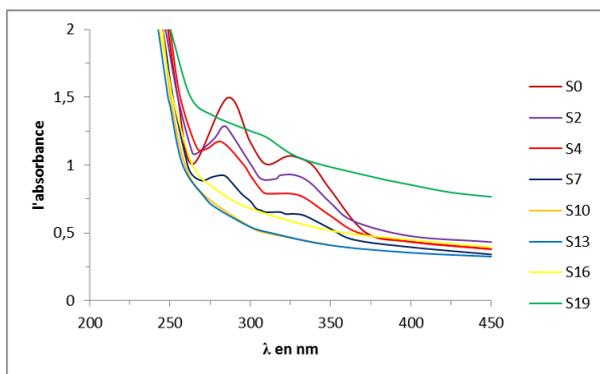


Fig.6 : Spectres d'absorbance UV des films de PE stabilisé.

L'exposition des films aux radiations solaire se traduit par une diminution de l'absorbance à 285 nm et à 331nm que nous pouvons attribuer à la présence du stabilisant. Au-delà de 13 mois d'exposition on observe le phénomène inverse le film devient plus absorbant ce qui se traduit par une augmentation global de l'absorbance.

Le film qui au départ est jaune en raison de la présence du stabilisant et d'une transparence limpide, perd progressivement sa couleur et perd de sa clarté. La perte de couleur est liée à la consommation du stabilisant qui se traduit par une diminution du pic d'absorption à 285 nm jusqu'à sa total disparition après 13 mois. Par contre l'augmentation de l'absorbance global observé au-delà de cette période est liée à des changements structuraux responsables d'une plus grande absorptivité du matériau puisque le matériau n'est plus protégé par le stabilisant.

4. Caractérisation par spectroscopie FTIR

Sur la figure 7, nous reportons l'évolution des spectres IR en fonction du temps d'exposition. Nous observons des changements du spectre pour les régions correspondantes aux groupements carbonyles, vinyles, vinylidènes et hydroxyles etc. [3]

- *Domaine de vibration des groupements carbonyles (1680 - 1800 cm⁻¹) :*

Nous observons qu'aux alentours de 1712 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 (Figure 7a). En ce qui concerne les films stabilisés, cette bande d'absorption n'apparaît qu'à partir de dix

mois d'exposition, (Figure 7b). L'intensité de cette bande est très faible en raison de la présence du stabilisant. La bande d'absorption des carbonyles du matériau stabilisé est cependant légèrement plus intense à 1734 cm⁻¹, ce qui correspond à l'absorption des esters.

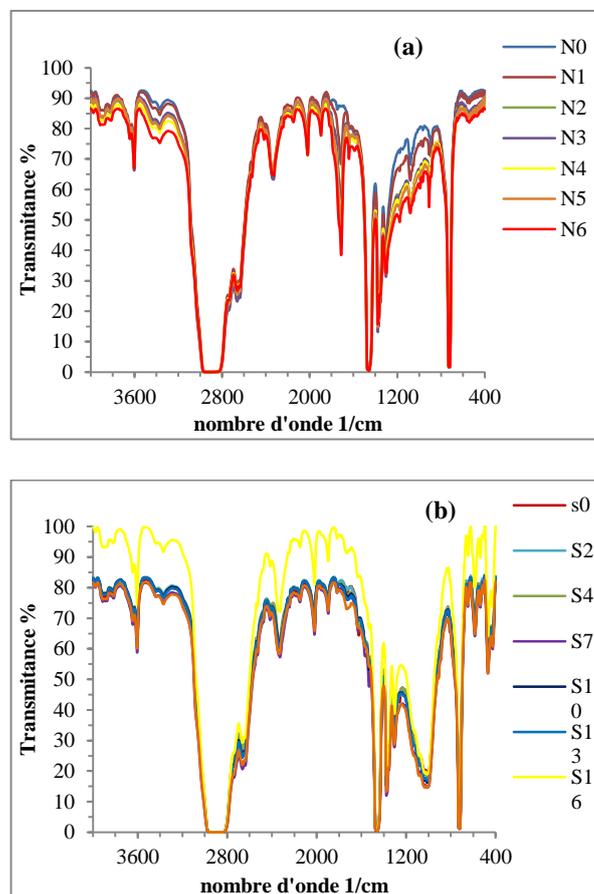


Fig.7 : Spectre infrarouge du film de PE: (a) PE non stabilisé: (b) PE stabilisé.

- **Domaine de vibration des insaturations**

Les spectres IR du PE non stabilisé montrent une modification notable dans la région des insaturations entre 800 – 1200 cm⁻¹ (fig. 7).

On identifie entre autre une bande située à 888cm⁻¹ attribuée aux groupements vinylidènes. Cette bande présente dans l'échantillon de départ disparaît au fur et à mesure de l'exposition pour les deux nuances. Et d'autre part un pic à 908 cm⁻¹, correspondant aux groupements vinyles et d'intensité plus faible augmente au fur et à mesure de l'exposition.

On observe également des épaulements d'intensité faible à 966 cm^{-1} et à 992 cm^{-1} pour le PE non stabilisé qui apparaissent après un et quatre mois d'exposition caractéristiques respectivement d'un groupe éthylénique di-substitué trans [4] et d'un groupe éthyléniques monosubstitué [5]. Ces absorptions n'apparaissent pas sur les films stabilisés en raison de l'énorme bande d'absorption qui se situe entre 818 et 1240 cm^{-1} approximativement et dû à la présence du stabilisant.

- Nous observons aussi sur les spectres des films non stabilisé une bande d'intensité faible à 1177 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration ω (CH_2) dans la phase cristalline [6,7]. Elle apparaît au bout de deux mois d'exposition et se maintient jusqu'à la fin. Ce qui laisse penser que la concentration cristalline du matériau augmente avec le vieillissement.

Il peut être observé sur les spectres du PE stabilisé deux bandes à 1623 cm^{-1} et à 1532 cm^{-1} toute deux attribuables à la présence de liaisons doubles appartenant à un cycle aromatique du stabilisant. La première bande disparaît après quatre mois d'exposition et la seconde à la fin du protocole. Ces résultats corroborent avec ceux obtenue par la spectroscopie UV.

- l'épaulement à 1640 cm^{-1} observable sur les spectres de la nuance non stabilisé est attribué aux liaisons doubles ($\text{C}=\text{C}$) qui augmentent avec le vieillissement.

IV. Conclusion

L'étude du vieillissement climatique de films en polyéthylène utilisés comme couverture de serre agricole a été réalisé à Ghardaïa sur deux nuances de PE.

Dans notre étude nous avons montré que le film non stabilisé se dégrade par oxydation et sa structure moléculaire se modifie en raison de la formation de liaison double (vinyles) et la disparition des vinylidènes. Les premières indiquent que les chaînes moléculaires subissent des réactions de coupures et les secondes montre au contraire que des réactions de réticulations ont lieu.

L'addition du stabilisant réduit de manière notable les réactions de coupures de chaînes et celles d'oxydation.

L'étude météorologique montre que l'activité des réactions de dégradation est fonction des grandeurs climatiques que sont la température, l'insolation et donc l'énergie solaire absorbée par les films.

V. Références

- [1] A. Congieras ; 'Mise au point d'un milieu solide inerte pour l'étude de la biodégradation des polymères dans le composte' ; thèse de doctorat en Chimie-physique (Université de Reims Champagne Ardenne) p. 65, (2005).
- [2] 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).
- [3] J. Scheirs et W. Kamminsky ; 'Metallocene-based polyolefins' , UK: Wiley. 1, 526 (2000).
- [4] F. Albert et W. Ken Busfield ; 'Identifying Crosslinks in Polyethylene Following Gamma-Irradiation in Acetylene: A Model Compound Study' ; J. of Polymer. Sci. : Part. A-2, Vol. 5, pp.1549-1562, (1997).
- [5] 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).
- [6] F. Severini, R. Gallo et S. Ipsale ; 'Environmental degradation of polyolefin ; The Arabian J. forSc. And Engineering' ; Vol. 13, n°4, (1988).
- [7] B. C. Loft ; 'Application of thermal analysis to polymers' ; J. Polym. Sc.: Symp. N°49, pp. 127-139, (1975).