

3.4.1 Cas du vieillissement dans l'air :

Des films de PE ont été exposés en étuve ventilée à des températures de 20, 40, 60 et 80°C pendant près de 316 jours. A intervalles de temps réguliers, certains échantillons ont été prélevés puis analysés par spectroscopie IR et UV et par DSC.

✓ Suivi par spectroscopie infrarouge : Les analyses IR révèlent une diminution de l'absorbance à 1740 cm⁻¹ attribuée aux groupements ester du film PE (**Figure 74**). Ces fonctions n'étant pas impliquées dans les réactions de stabilisation [21], nous pouvons en déduire que cette diminution ne peut correspondre qu'à une perte physique de l'antioxydant et plus particulièrement à son évaporation.

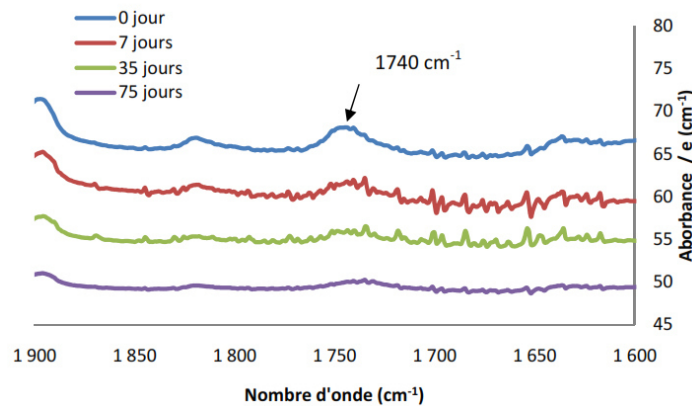


Figure 74 : Evolution des spectres IR, entre 1600 et 1900 cm⁻¹ d'un film PE au cours du vieillissement thermique à 80°C dans l'air.

Comme attendu, le coefficient d'évaporation du film PE diminue avec la température pour devenir quasiment négligeable à 40°C (**tableau 4.14**).

Tableau 4.14 : coefficient d'évaporation du film PE

Température d'exposition dans l'air (°C)	Coefficient d'évaporation β _{air} (s ⁻¹)
40	3 · 10 ⁻⁸
60	6,4 · 10 ⁻⁸
80	1,2 · 10 ⁻⁷

Le graphe d'Arrhénius du coefficient d'évaporation dans l'air est présenté sur la **Figure 75**.

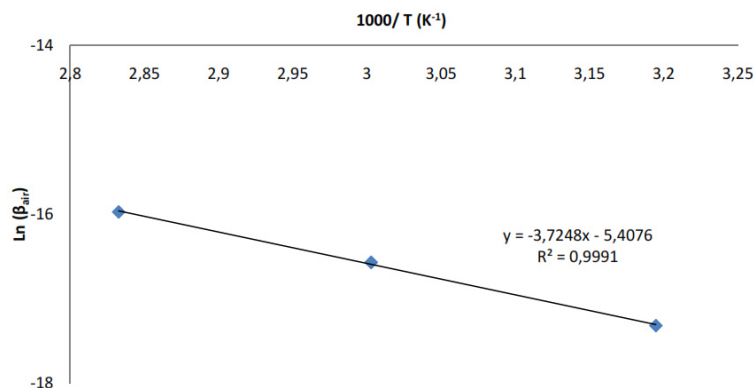


Figure 75 : Droite d'Arrhénius de la vitesse d'évaporation du film PE en fonction de la température d'exposition sous air.

Ce coefficient suit une loi de type Arrhénius :

$$\beta_{air} = \beta_{air_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{év}}{R \cdot T}\right) \quad (8)$$

Où β_{air_0} est le facteur pré exponentiel, $E_{év}$ est l'énergie d'activation de l'évaporation, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

Cette analyse montre que le mécanisme d'évaporation est thermiquement activé avec une énergie d'activation de l'ordre de 31 kJ/mol.

✓ Suivi par spectroscopie ultraviolet : Après avoir étudié les pertes physiques par évaporation du film PE, nous allons maintenant tenter de dégager les pertes dues à la consommation chimique, au moyen de la spectroscopie UV.

Les analyses UV révèlent une diminution de l'absorbance à 280 nm attribuée aux fonctions phénol sur le film PE (**Figure 76**). Les pertes de ces espèces peuvent être d'ordre physique (évaporation) ou d'ordre chimique (réaction avec les radicaux issus de l'oxydation du polyéthylène). Par ailleurs, nous constatons une légère diminution de l'absorbance à 320 nm pouvant être attribuée aux quinones. Dans l'hypothèse où l'oxydation des phénols entraînerait la formation de quinones, ces réactions devraient favoriser l'augmentation de l'absorbance située à 320 nm. Or, nous observons une légère diminution de cette absorbance, ce qui semble indiquer une prédominance du processus d'évaporation par rapport à la consommation chimique des antioxydants à 80°C.

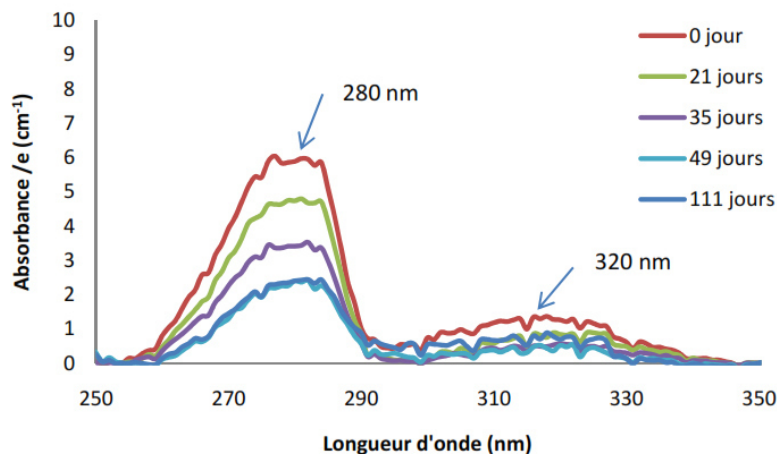


Figure 76 : Evolution du spectre UV, entre 250 et 350 nm, du film PE au cours du vieillissement thermique à 80°C dans l'air.

✓ Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage : Rappelons que le temps d'induction à l'oxydation évolue linéairement avec la concentration dans le PE. Ainsi, la variation du TIO permet de suivre l'évolution de la concentration dans le PE lors du vieillissement thermique dans l'air et de vérifier les résultats précédemment obtenus par spectroscopie IR et UV. Les mesures DSC ont permis de révéler une diminution du TIO au cours de l'exposition à 80°C, dans l'air, du film PE (**Figure 77**). Comme dans le cas des caractérisations par spectroscopie UV, cette diminution de TIO peut être associée à une perte

en espèces stabilisantes par évaporation et/ou par réaction chimique avec les radicaux issus de l'oxydation du polyéthylène.

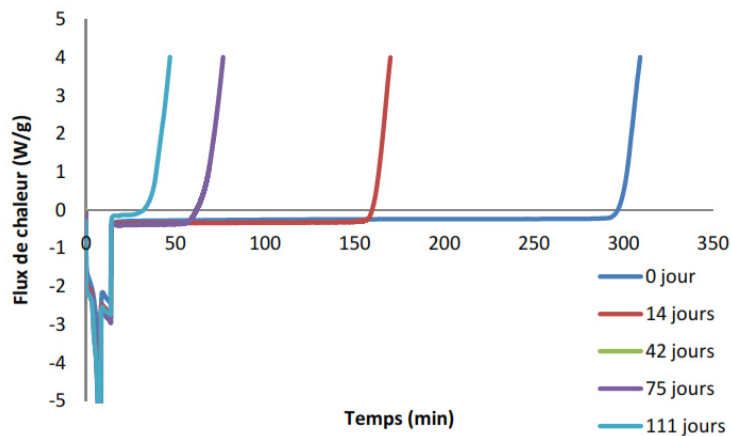


Figure 77 : Evolution des thermogrammes du film PE au cours du vieillissement thermique à 80°C sous air

Les courbes, obtenues à partir des mesures de TIO par DSC et d'absorbance du pic à 280 nm par spectroscopie UV, permettent de mettre en évidence des évolutions quasi-similaires. Ainsi ces deux techniques de caractérisation permettraient de quantifier les pertes à la fois liées à l'évaporation et aux réactions chimiques car toutes les deux sont basées sur la quantification des fonctions phénols actives dans le processus antioxydant.

✓ Comparaison des résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation : Comme nous avons pu le remarquer précédemment, les différentes techniques de caractérisation utilisées pour suivre l'évolution du film PE au cours du vieillissement thermique, nous donnent des informations complémentaires. La spectroscopie infrarouge permet de suivre l'évolution en esters. Ces derniers étant considérés comme stables face à la thermo-oxydation [21], leur perte résulte essentiellement de phénomènes d'évaporation. La spectroscopie UV et les mesures de TIO permettent de suivre l'évolution en phénols. Ces fonctions participent à la stabilisation du PE vis-à-vis de la thermo-oxydation. Ainsi, la consommation des phénols comprend à la fois l'évaporation et les pertes chimiques liées aux réactions entre les phénols et les radicaux formés au cours de l'oxydation. Dans cette partie, nous tenterons d'exploiter cette complémentarité des techniques, afin de quantifier la contribution propre à la consommation chimique des antioxydants.

Au cours des 20 premiers jours, les pertes mesurées par les trois techniques apparaissent identiques. Ainsi, nous pouvons en déduire que pendant cette période, seule l'évaporation contribue à la diminution de la concentration du film PE. Au-delà, les pertes estimées par spectroscopie IR apparaissent être plus faibles que celles mesurées par analyses UV ou DSC. Cette différence peut être attribuée aux pertes chimiques. Au bout de 40 jours d'exposition dans l'air à 80°C, lorsque les pertes semblent se stabiliser, les pertes par évaporation

constituent environ 50% des pertes totales. Ce pourcentage apparaît être similaire pour les vieillissements à 60°C. Ces résultats vont à l'encontre de ceux présentés par Lundback et al. [22]. En effet, ces auteurs avaient étudié les pertes lors des vieillissements thermiques dans l'air et dans l'azote pour des températures comprises entre 75 et 95°C. N'observant pas de différence de perte entre les deux milieux, ils en avaient conclu que les pertes chimiques étaient négligeables. Cette disparité entre nos résultats et ceux de Lundback et al. [22] laisse penser que la généralisation du comportement des antioxydants phénoliques face aux vieillissements thermiques n'est pas vérifiée.

Toujours en supposant que les différences entre analyses par spectroscopies IR et UV proviennent des pertes chimiques, la soustraction point par point des résultats obtenus par ces deux techniques donnerait accès aux pertes chimiques.

Ainsi, la présence d'un temps d'induction avant le début des pertes chimiques à 60 et 80°C laisse supposer que les pertes chimiques sont essentiellement dues à la réaction chimique, d'après les données de la littérature, activée thermiquement et présenterait une énergie d'activation de l'ordre de 40 kJ.mol⁻¹.

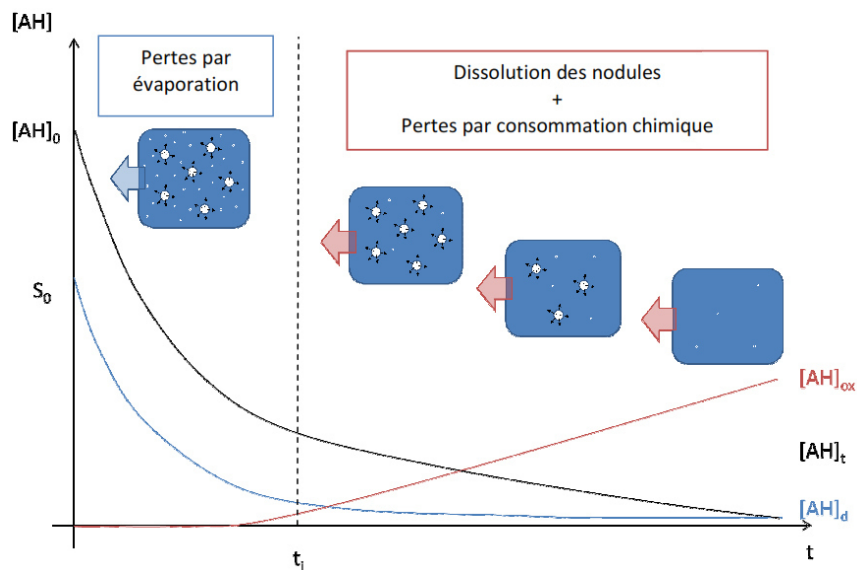


Figure 78 : Evolution schématique de phase amorphe [AH] dissous dans la phase amorphe [AH]_d et antioxydants oxydés après réaction avec les radicaux peroxydes [AH]_{ox} et de la concentration totale [AH]_t au cours du vieillissement dans l'air.

Après avoir dissocié la contribution des pertes physiques (évaporation) de celle liée aux pertes chimiques (réaction avec les radicaux peroxydes), nous sommes en mesure d'apporter des précisions concernant l'évolution globale de la concentration en antioxydant phénolique. Les pertes globales peuvent être décrites à l'aide de deux régimes cinétiques distincts (**figure 78**) :

Un premier régime, compris entre 0 et t_1 , au cours duquel la vitesse de consommation chimique des antioxydants resterait très faible. Ainsi, la diminution quasi-exponentielle de la concentration globale du film PE serait uniquement attribuée à l'évaporation des antioxydants

dissous dans la phase amorphe du polymère. Ceci supposerait que l'antioxydant ne soit pas dissous totalement dans la matrice polymère et se trouve aussi sous forme de nodules. Ces nodules pourraient se présenter à l'état cristallin. Ainsi, la vitesse d'évaporation des molécules d'antioxydants dissous dans la phase amorphe pourrait apparaître plus rapide que la dissolution des nodules et laisserait supposer qu'au bout d'un temps t_1 , la quantité d'antioxydants dissous atteindrait des valeurs très faibles.

✚ Pour des durées d'exposition plus longues, la concentration d'antioxydants dissous dans la phase amorphe apparaîtrait très faible. Ainsi, la stabilisation de la phase amorphe par capture des radicaux ne serait plus totalement assurée. La concentration en radicaux pourrait donc augmenter avec la durée d'exposition et les antioxydants libérés progressivement par la dissolution des nodules seraient rapidement consommés chimiquement. Ainsi on aurait :

- vitesse de dissolution des nodules \gg vitesse d'évaporation,
- et vitesse de consommation chimique \approx vitesse de dissolution des nodules.

En résumé, il apparaît que les différentes techniques (spectroscopies IR et UV, DSC) utilisées afin de déterminer les pertes au cours du vieillissement thermique sont très complémentaires. Elles ont permis de montrer que les pertes par évaporation et par consommation chimique, des phénols par les radicaux peroxydes, étaient thermiquement activées. Initialement, les molécules d'antioxydants se trouveraient sous deux phases : une phase dissoute dans le polymère et une phase non dissoute présente sous forme de nodules.

Dans un premier temps, les pertes physiques apparaîtraient comme les seules responsables de la diminution de la concentration du film PE. Puis, au-delà d'un temps d'induction t_i , les pertes physiques diminueraient à cause de l'évaporation quasi-totale des antioxydants dissous dans la phase amorphe du film PE. A ce stade, la concentration en radicaux augmenterait avec la durée d'exposition et les antioxydants, issus de la progressive dissolution des nodules, seraient rapidement consommés chimiquement. Par la suite, nous tenterons d'élucider la nature des mécanismes mis en jeu dans le cas d'un vieillissement thermique dans l'eau à différentes températures.

3.4.2 Cas du vieillissement dans l'eau :

Des films de PE ont été immergés dans l'eau saumâtre à 20, 40, 60 et 80°C pendant 316 jours. Des échantillons ont été régulièrement prélevés et analysés par spectroscopies IR et UV ainsi que par DSC. Les résultats obtenus sont présentés et discutés dans les paragraphes qui suivent.

✓ Suivi par spectroscopie infrarouge : Les analyses IR, réalisés sur des films de PE, ont montré une diminution de l'absorbance à 1740 cm^{-1} attribuée aux groupements ester du PE (**Figure 79**). Ces fonctions étant thermiquement stables [21] mais sensibles à l'hydrolyse [23], nous pouvons imputer ces variations à la combinaison des pertes physiques, liées à

l'extraction par l'eau, et de pertes chimiques par hydrolyse. D'après Bertholdo et Ciardelli [23], l'hydrolyse Du film PE concernerait essentiellement les fonctions ester et entraînerait la formation d'acides (III) et d'alcools (II). Le schéma de réaction proposé par ces auteurs est résumé sur la **Figure 80**.

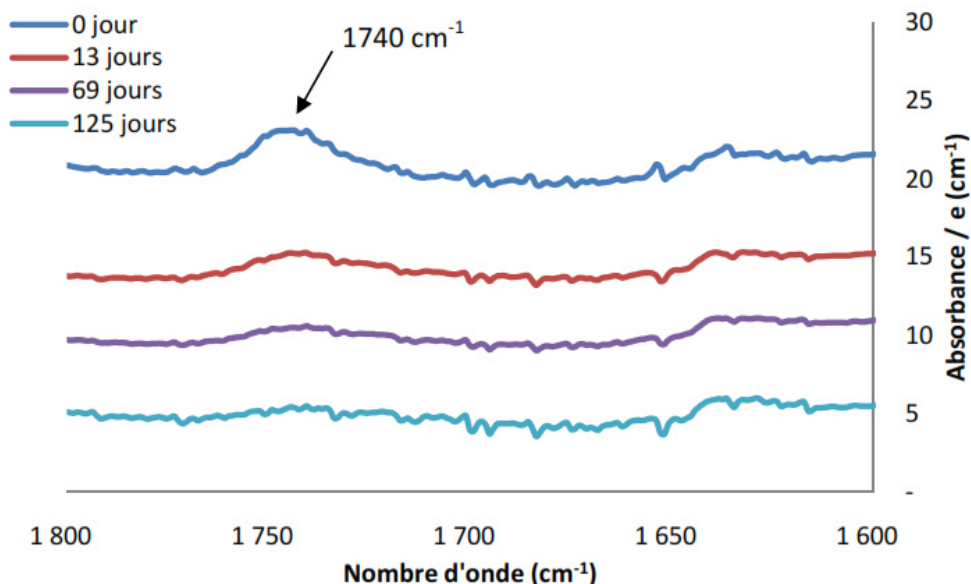


Figure 79 : Evolution des spectres IR d'un film PE au cours du vieillissement à 80°C dans l'eau.

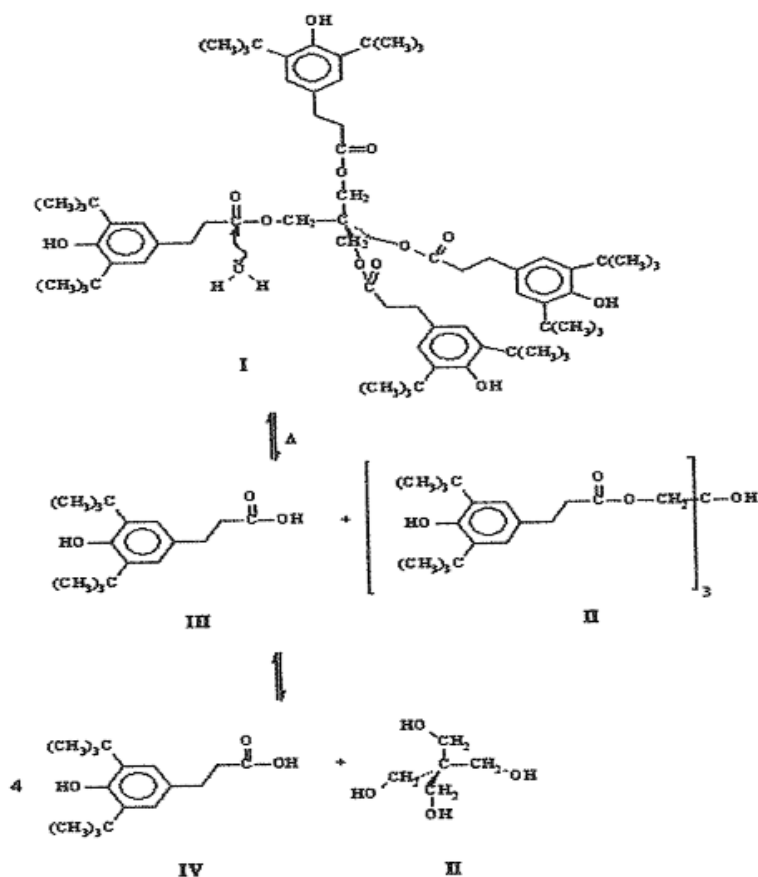


Figure 80 : Schéma d'hydrolyse des fonctions ester Du film PE [23].

Cependant les spectres IR des films de PE ne révèlent pas l'apparition de pics d'absorbance relatifs aux acides ou aux alcools au cours du vieillissement dans l'eau. Nous en concluons donc que l'hydrolyse des esters peut être négligée dans notre étude et ainsi, que les pertes observées par spectroscopie IR correspondraient uniquement à l'extraction d'antioxydants par l'eau.

Comme dans le cas des vieillissements thermiques dans l'air, les pertes par extraction dans l'eau seront explicitées par la suite après avoir quantifié les pertes en antioxydants causées par la consommation chimique.

La cinétique d'extraction des antioxydants dans l'eau serait d'ordre 1. Pour vérifier cette hypothèse, l'évolution du logarithme de la concentration en antioxydants a été tracée en fonction de la durée d'exposition à des températures de 20, 40, 60 et 80°C (**Figure 81**).

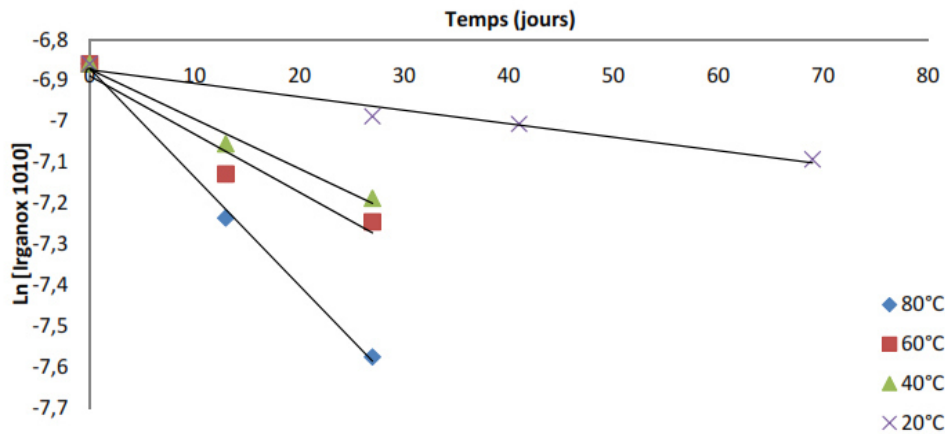


Figure 81 : Droite d'Arrhénius de l'absorbance des esters en fonction du temps d'exposition à 20 ; 40 ; 60 et 80°C dans l'eau.

Nous constatons que ces évolutions sont linéaires avec le temps et donc nous pouvons écrire :

$$\text{Ln}[AH] = -\beta_{eau} \cdot t + \text{Ln}[AH]_0 \quad (9)$$

Où β_{eau} est le coefficient d'extraction du film PE par l'eau, égal à la pente de la droite d'étalonnage.

Tableau 4.15 : Récapitulatif des coefficients d'extraction du film PE par l'eau entre 20 et 80°C.

Température d'exposition dans l'eau (°C)	Coefficient d'évaporation β_{eau} (s ⁻¹)
20	$3,82 \cdot 10^{-8}$
40	$1,4 \cdot 10^{-7}$
60	$1,64 \cdot 10^{-7}$
80	$3,07 \cdot 10^{-7}$

Le coefficient d'extraction β_{eau} diminue avec la température pour devenir quasiment négligeable à 20°C (**tableau 4.15**). Ce coefficient apparaît suivre une loi d'Arrhénius (**Figure 82**) du type :

$$\beta_{eau} = \beta_{eau_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{ext}}{R \cdot T}\right) \quad (10)$$

Où β_{eau_0} est le facteur pré exponentiel, $E_{év}$ est l'énergie d'activation de l'évaporation, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

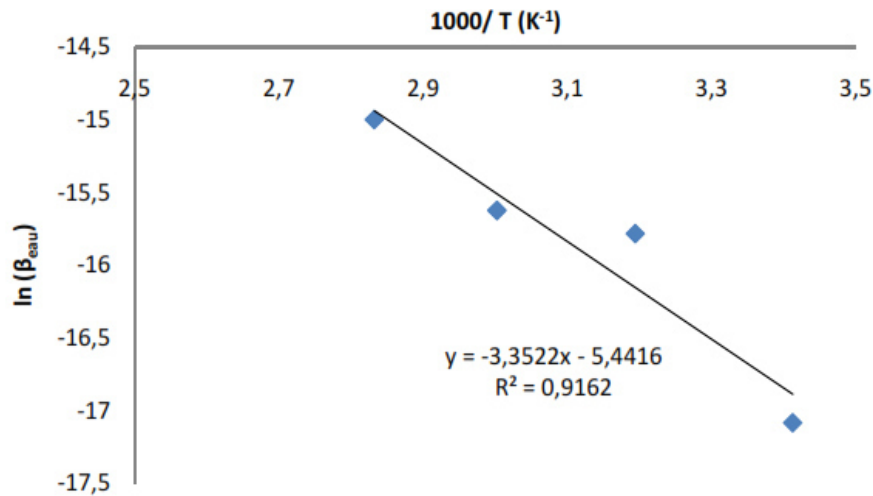


Figure 82 : Droite d'Arrhénius de la vitesse d'extraction du PE en fonction de la température d'exposition dans l'eau.

Ainsi, le mécanisme de perte par extraction du PE serait thermiquement activé, avec une l'énergie d'activation E voisine de 27 kJ/mol.

✓ Suivi par spectroscopie UV : Après avoir étudié les pertes par extraction, nous allons essayer de quantifier les pertes liées aux réactions chimiques par spectroscopie UV. Les spectres obtenus sur les échantillons de films vieillis dans de l'eau saumâtre, jusqu'à 83 jours, à 80°C sont présentés sur la **Figure 88**. Il apparaît une diminution de l'absorbance à 280 nm, attribuée aux fonctions phénol [24], et une importante augmentation d'un massif centré à 314 nm, attribué à la formation de quinones [25].

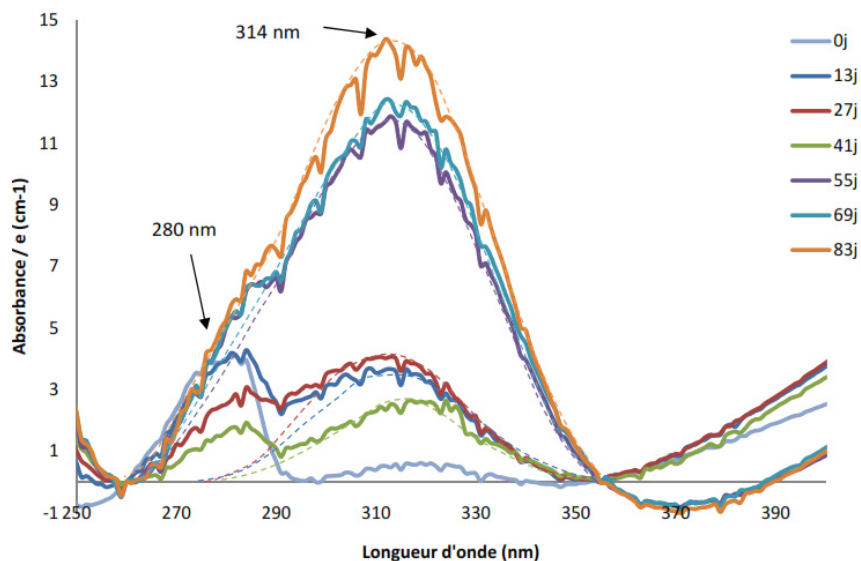


Figure 83 : Evolution des spectres UV de PE au cours du vieillissement à 80°C dans l'eau
 Globalement, le massif d'absorption, attribué aux quinones, augmente au cours du vieillissement à 80°C dans l'eau (**Figure 83**), alors que ce même massif semblait diminuer

dans le cas du vieillissement à 80°C dans l'air (**Figure 76**). Les quinones devraient présenter une solubilité encore plus faible du fait qu'elles ne possèdent pas de fonction polaire. Partant de cette hypothèse, la rapide saturation en quinones dans l'eau (31 ml) pourrait expliquer le fait que ces espèces s'accumulent dans le polyéthylène lors du vieillissement dans l'eau. Par contre, au cours du vieillissement dans l'air en étuve ventilée, les quinones peuvent s'évaporer sans jamais atteindre la limite de pression de vapeur saturante. Outre le massif centré à 314 nm, l'immersion dans l'eau de films de PE fait apparaître une diminution de l'absorbance à 280 nm. Comme explicité précédemment, cette perte en absorbance peut être corrélée avec les pertes physiques (par extraction) et les pertes chimiques (réactions des phénols avec les radicaux peroxydes issus de l'oxydation du polymère).

Nous pouvons à présent comparer les résultats obtenus au moyen des différentes techniques de caractérisation afin de quantifier les pertes liées spécifiquement aux réactions chimiques.

✓ Comparaison des résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation : Comme pour le vieillissement dans l'air, les différentes techniques de caractérisation utilisées, pour suivre l'évolution de la concentration des antioxydants nous donnent accès à des informations complémentaires. En effet, l'évolution de la concentration en esters a été suivie par spectroscopie IR. Ces derniers étant thermiquement stables [21], leur consommation se résume à une perte physique par extraction dans l'eau. Les analyses par spectroscopie UV et les mesures de TIO par DSC, quant à elles, fournissent des informations sur l'évolution de la concentration de l'espèce antioxydante active (phénols), et donc à la fois sur les pertes par extraction et par consommation chimique.

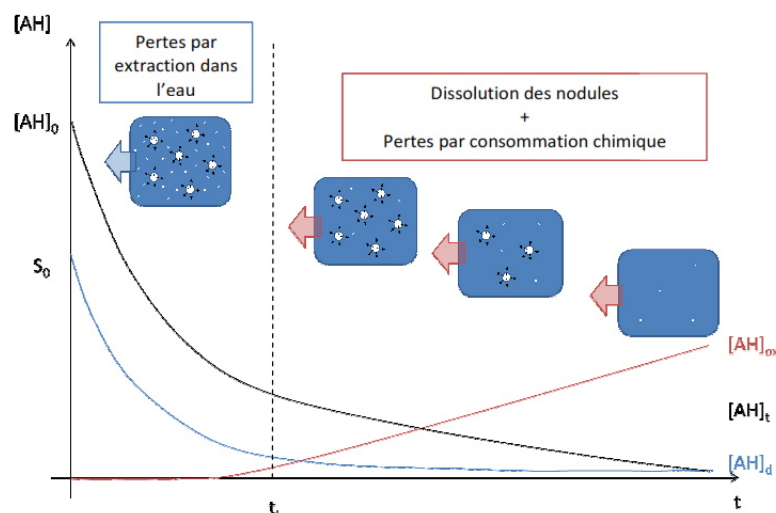


Figure 84 : Evolution schématique de la concentration en antioxydants dissous dans la phase amorphe $[AH]_d$ et antioxydants oxydés après réaction avec les radicaux peroxydes $[AH]_{ox}$ et de la concentration totale $[AH]_t$ au cours du vieillissement dans l'eau.

Après avoir dissocié la contribution des pertes physiques (évaporation) de celle liée aux pertes chimiques (réaction avec les radicaux peroxydes), nous sommes en mesure d'apporter des

précisions concernant l'évolution globale de la concentration en antioxydant phénolique. Les pertes globales peuvent être décrites à l'aide de deux régimes cinétiques distincts (**figure 84**) :

✚ Un premier régime, compris entre 0 et t_1 , au cours duquel la vitesse de consommation chimique des antioxydants resterait très faible. Ainsi, la diminution quasi-exponentielle de la concentration globale du film PE serait uniquement attribuée à l'évaporation des antioxydants dissous dans la phase amorphe du polymère. Ceci supposerait que l'antioxydant ne soit pas dissous totalement dans la matrice polymère et se trouve aussi sous forme de nodules. Ces nodules pourraient se présenter à l'état cristallin. Ainsi, la vitesse d'évaporation des molécules d'antioxydants dissous dans la phase amorphe pourrait apparaître plus rapide que la dissolution des nodules et laisserait supposer qu'au bout d'un temps t_1 , la quantité d'antioxydants dissous atteindrait des valeurs très faibles.

✚ Pour des durées d'exposition plus longues, la concentration d'antioxydants dissous dans la phase amorphe apparaîtrait très faible. Ainsi, la stabilisation de la phase amorphe par capture des radicaux ne serait plus totalement assurée. La concentration en radicaux pourrait donc augmenter avec la durée d'exposition et les antioxydants libérés progressivement par la dissolution des nodules seraient rapidement consommés chimiquement. Ainsi on aurait :

- Vitesse d'extraction \ll vitesse de dissolution des nodules,
- Et la vitesse de consommation chimique \approx vitesse de dissolution des nodules.

IV. Conclusion :

La caractérisation physico-chimique du polyéthylène basse densité a montrée que le matériau présente des valeurs de conductivité thermique, de diffusivité thermique et de capacité thermique lui permettant d'être utilisé comme matériau absorbant où la conversion du rayonnement solaire en chaleur est appréciable dans le dispositif à effet de serre considérés.

Les tests solaires ont montrés que la température atteinte au niveau du matériau absorbeur est de 105 °C, ce qui est suffisant pour la distillation solaire où un maximum d'eau distillé a été obtenu lorsque les conditions de températures extrêmes sont considérées. Le système d'isolation a une influence sur les échanges thermiques. Les résultats de tests solaires, en utilisant le film d'aluminium brillant, ont donné de meilleurs résultats.

Les résultats de la simulation numérique sont en concordance avec les résultats de la simulation expérimentale où un maximum d'échange a été enregistré à midi vrai (13h).

Les tests de vieillissements ont montrés que les propriétés du film en polyéthylène évoluent d'une manière défavorable et irréversible en fonction du temps lorsqu'ils sont soumis à des expositions solaires ou à des expositions thermiques. Cela se traduit par des mécanismes d'oxydation qui modifient les chaînes de polymère tant en photo oxydation ou en thermo oxydation. Lors de l'oxydation, les proportions des groupes de carbonyles sont dz 21 % en

mol d'acide carboxylite, de 33 % en mode d'aldéhydes et de 46 % en mode de cétone. Les observations microscopiques obtenues par MEB ont montrés la différence de microstructure sphérolitiques dans les échantillons du PE vieilli et dans le PE non soumis au vieillissement.

V. Références bibliographiques :

- [1] N. BABA AHMED, A. BENMOUSSAT, "Experimental study for the performance of solar distiller", Journal of Energy and Power Engineering, 7 (11), 2045-2053, 2013.
- [2] B. A. AKASH, S. M. MOUSA, W. NAYFEH, "Experimental study of the basin type solar still under local climate conditions", Renewable Energy Research Center, Department of Mechanical and Industrial Engineering, Applied Science, University Amman, 11931, Jordan, 1999.
- [3] O.O. BARDAN, H.A. AL- TAHAINEH: « The Effect of Coupling a Flat-Plate Collector on The Solar Still Productivity » Presented at the Conference on Desalination and the Environment, Santa Mergherita, Italy, 22-26-May 2005.
- [4] R. MENINA, H. BEN MOUSSA, L. ZEMMOURI, A. MOUSSAOUI, « Etude Expérimentale de l'Effet du Préchauffage sur la Productivité d'un Distillateur Solaire (Type : Hot - Box) », Rev. Energ. Ren., Journées de Thermique (2001) 145-150.
- [5] Z. HADDAD, A. CHAKER, N. BOUKERZAZA, « Etude du couplage d'un distillateur solaire avec un capteur plan », Revue des Energies Renouvelables, ICRES-07, Tlemcen, 179 – 186, 2007.
- [6] J. V. Gulmine et al., "Polyethylene characterization by FTIR", Polymer Testing, 21(5), 557-563, 2002.
- [7] G. A. George et al., "Real-time analysis of the thermal oxidation of polyolefins by FT-IR emission", Polymer Degradation and Stability, 48(2), 199-210, 1995.
- [8] S. Krimm, C.Y. Liang, G. B. B. M. Sutherland, "Infrared Spectra of High Polymers. II. Polyethylene", The Journal of Chemical Physics, 25(3), 549-562, 1956.
- [9] D. J. Carlsson, D. M. Wiles, "The Photodegradation of Polypropylene Films. III. Photolysis of Polypropylene Hydroperoxides", Macromolecules, 2(6), 597-606, 1969.
- [10] J. Lacoste, D. J. Carlsson, "Gamma-, photo-, and thermally-initiated oxidation of linear low density polyethylene: A quantitative comparison of oxidation products", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 30(3), 493-500, 1992.
- [11] M. H. Tabankia, J.-L. Philippart, J.-L. Gardette, "Photo-oxidation of block copoly(ether-ester) thermoplastic elastomers", polymer degradation and stability, 12(4), 349-362, 1985.
- [12] N. Khelidj, « Vieillissement d'isolants de câbles en Polyéthylène en ambiance nucléaire », ENSAM Paris, 2006.