

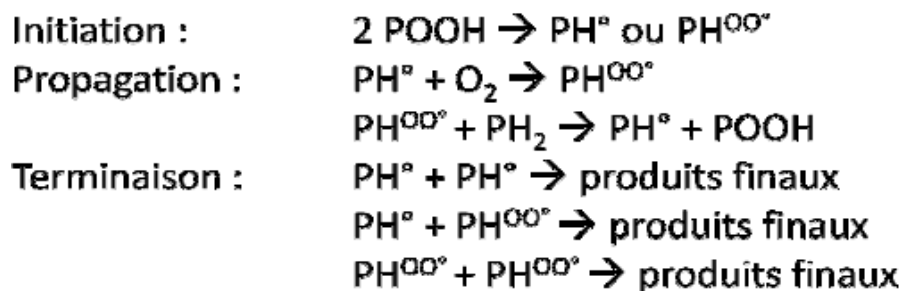
#### 4.3.2 Oxydation du polyéthylène :

En l'absence de système de stabilisation et sous l'action conjuguée des différentes contraintes environnementales, Mendès et al. [65] rapportent, dans le cas d'un vieillissement naturel d'un PEhd à Rio de Janeiro, plusieurs variations significatives de propriétés du PE à différentes échelles. A titre d'exemple, après 74 jours d'exposition, ils observent :

- Par spectroscopie IR, l'apparition d'un massif entre 1715 et 1740  $\text{cm}^{-1}$  qu'ils attribuent aux carbonyles,
- Par GPC, une diminution de 50% de la masse molaire moyenne en poids,
- Par DSC, une augmentation de 6% du taux de cristallinité,
- Par tests de Charpy, une diminution de 50% de la résistance à l'impact,
- Par des essais de traction uniaxiale, une diminution de 90% de l'allongement à la rupture.

Mendès et al. [65] concluent qu'un PE non stabilisé est mécaniquement hors service après 03 mois d'exposition et que la fragilisation serait principalement le résultat de coupures de chaînes générées par les phénomènes de thermo- et photo-oxydation.

Ainsi, nous nous intéresserons aux variations de composition chimique du PE au cours de vieillissements accélérés thermique et photochimique, et du vieillissement naturel. Le premier schéma mécanistique développé pour expliquer la dégradation oxydative a été proposé en 1946 par Bolland and Gee [66-67]. D'après ces auteurs, le mécanisme de vieillissement thermique de l'éthyl linoléate à 25°C [68] se composerait des trois étapes suivantes :



**Figure 29 :** Schéma de thermo-oxydation de l'éthyl linoléate d'après Bolland et Gee[68]

Où POOH = hydroperoxyde,  $\text{PH}^\bullet$  = radical alkyl,  $\text{PH}^{\bullet\bullet}$  = radical peroxy,  $\text{PH}_2$  = Site oxydable.

Bien que destiné à décrire, au départ, la dégradation oxydante du caoutchouc naturel, le mécanisme proposé par Bolland fut hydrocarburé saturé [69]. Faisant l'objet d'un large consensus schéma « standard » d'oxydation [70].

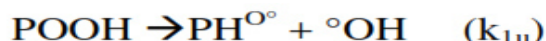
#### 4.3.3 Vieillissement thermique :

##### i. Mécanisme de thermo-oxydation :

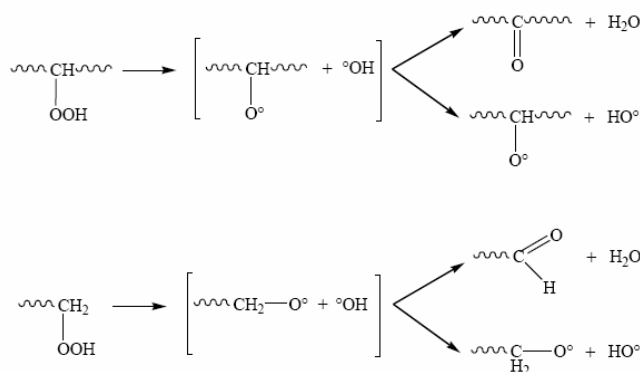
➤ Amorçage par thermolyse des hydroperoxydes : Dans le cas de la thermolyse, les hydroperoxydes sont les principaux amorceurs de l'oxydation [71-74] d'après Achimsky [70],

cet amorçage par thermolyse des hydroperoxydes s'expliquerait par la faible énergie de la liaison O-O ( $E_d = 176 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , [75]) en comparaisant de celle de la liaison C-C (valeur moyenne  $E_d = 340 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , [76]).

Dans l'optique d'identifier le mécanisme de thermo-oxydation, d'après différents auteurs [73][77-78] la connaissance du mode de décomposition de ces amorceurs apparaît primordiale. Deux modes de décomposition des hydroperoxydes sont possible [74] [77-78] : la décomposition unimoléculaire ( $k_{1u}$ ) et bimoléculaire ( $k_{1b}$ ).



Tüdös et al.[79] ont étudié la dégradation thermique de films minces de  $30\mu\text{m}$  d'épaisseur à  $160^\circ\text{C}$  dans l'air. Par spectroscopie IR et chromatographie en phase gaz, ces auteurs ont pu suivre l'évolution de la composition chimique du PE et identifier les principaux produits volatils formés : éthylène, acétaldéhyde, acétone, butyraldéhyde et 2-butone. A partir de ces observations, Tüdös et al.[80] ont suggéré un mécanisme de thermo-oxydation du PE basé sur la décomposition des hydroperoxydes selon un mode unimoléculaire (**Figure 30**). D'autres auteurs suggèrent aussi une décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes en phase liquide [80-82].



**Figure 30** : Décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes dans le PE. [79].

De leur côté, Iring et al.[74] ont étudié la stabilité d'hydroperoxydes modèles dans l'argon entre  $100^\circ\text{C}$  et  $130^\circ\text{C}$ . Par dosage iodométrique, ils ont pu mettre en évidence que la vitesse de décomposition diminue avec le temps d'exposition et que le logarithme des variations de la concentration en hydroperoxydes n'est pas linéaire avec le temps. De ces observations, ces auteurs concluent que la décomposition des hydroperoxydes dans le PE ne pourrait pas être décrite par un simple processus de décomposition unimoléculaire, comme indiqué par Tüdös et al. [79]. Il faudrait aussi prendre en compte la décomposition bimoléculaire. De plus, Achimsky rapporte que l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel de la décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes seraient plus faibles que ceux de la

décomposition unimoléculaire ( $E_u - E_b \approx 60$  kJ/mol [83]). Ainsi, cet auteur prétend que la décomposition unimoléculaire prédominerait à haute température et, qu'en dessous d'une valeur critique  $T_c$  (qui resterait à déterminer), la décomposition bimoléculaire deviendrait à son tour prépondérante [70]. Colin et al. [83] ont tenté de déterminer la polymolécularité de

l'amorçage par analyse cinétique:  $\delta\text{POOH} \rightarrow \alpha\text{PH}^\circ + \beta\text{PH}^{\text{OO}\cdot}$  ( $k_1$ )

Avec pour une décomposition unimoléculaire :  $d = 1$ ,  $\alpha = 2$ ,  $\beta = 0$  et  $k_1 = k_{1u}$  et pour une décomposition bimoléculaire :  $d = 2$ ,  $\alpha = 1$ ,  $\beta = 1$ , et  $k_1 = k_{1b}$ . Les vitesses des deux modes de décomposition des hydroperoxydes s'écrivent :

$$v_{1u} = k_{1u} [\text{POOH}] \rightarrow \text{cas unimoléculaire}$$

$$v_{1b} = k_{1b} [\text{POOH}]^2 \rightarrow \text{cas bimoléculaire}$$

En établissant une égalité entre ces deux expressions, ils ont défini une concentration critique en hydroperoxydes  $[\text{POOH}]_c = k_{1u} / k_{1b}$  telle que :

- Si la concentration initiale en hydroperoxydes  $[\text{POOH}]_0$  est inférieure à la valeur critique  $[\text{POOH}]_c$ , le mode unimoléculaire prédomine au début de l'exposition. Dès que leur concentration devient supérieure à cette valeur critique, la décomposition devient bimoléculaire,
- Si  $[\text{POOH}]_0$  est supérieure à  $[\text{POOH}]_c$ , alors l'initiation est bimoléculaire pendant toute la durée de l'exposition.

Comme les constantes de vitesse obéissent à la loi d'Arrhenius, ils ont exprimé la concentration critique de la manière suivante :  $[\text{POOH}]_c = A \cdot \exp\left(-\frac{E_u - E_b}{R \cdot T}\right)$  (37)

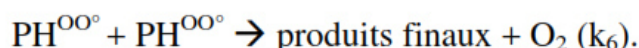
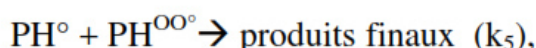
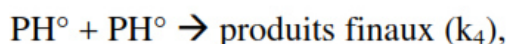
Où  $A$  est un facteur pré-exponentiel, et  $E_u$  et  $E_b$  sont les énergies d'activation respectives des constantes de vitesse  $k_{1u}$  et  $k_{1b}$ .

Connaissant la différence des énergies d'activation ( $E_u - E_b = 60$  kJ/mol), d'après ces mêmes auteurs, la concentration critique en hydroperoxydes serait une fonction croissante de la température et la décomposition des hydroperoxydes à température ambiante se déroulerait donc préférentiellement selon le mécanisme bimoléculaire.

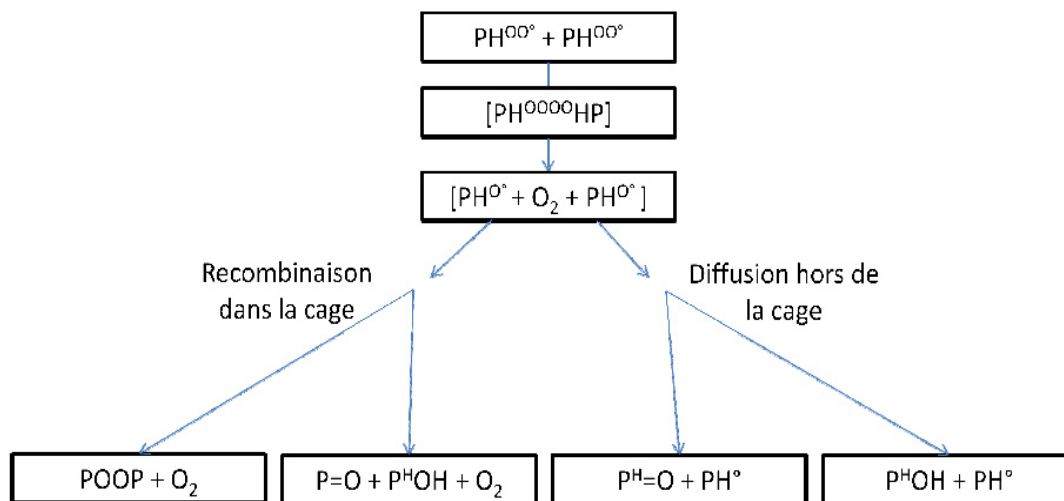
➤ L'étape de propagation : Selon de nombreux auteurs [73][68][84], l'étape de propagation se déroulerait en deux étapes ; d'une part la réaction d'addition de l'oxygène sur un radical alkyl, et d'autre part, l'arrachement d'un hydrogène labile par un radical peroxy entraînant la formation d'un nouveau radical alkyl et d'un hydroperoxyde. Kamiya et Niki [73] affirment que la constante de vitesse de la réaction entre l'oxygène et la plupart des radicaux alkyl ( $k_2$ ) serait de l'ordre de  $10^9$  mol.l<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, soit approximativement du même ordre de grandeur que la constante de vitesse de réaction entre deux radicaux alkyl. La réaction

d'arrachement d'un hydrogène par un radical peroxy est considérée, par ces auteurs, comme étant la réaction limitante de l'auto-oxydation [73]. En comparant la vitesse de réaction  $k_3$ , rapportée dans la littérature pour différents polymères, Kamiya et Niki [73] suggèrent que cette vitesse dépendrait principalement de la stabilité de l'hydrogène labile ( $k_3$  hydrogène primaire <  $k_3$  hydrogène secondaire <  $k_3$  hydrogène tertiaire), de l'encombrement stérique, des effets de polarité et enfin du solvant (dans le cas d'une réaction d'oxydation en solution).

➤ L'étape de terminaison : Selon l'étude menée par Bolland sur la dégradation thermique des éthyl linoléates à 25°C [68], les réactions de terminaison seraient de trois types :



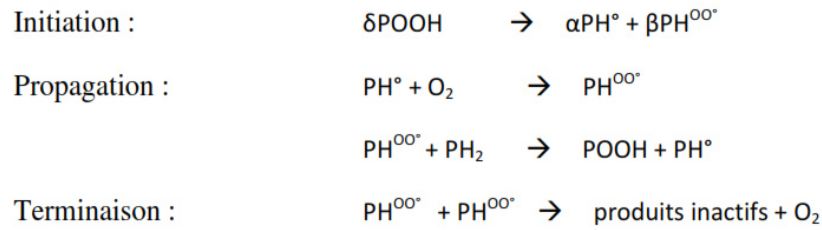
En excès d'oxygène, cas généralement suggéré par Gijsman et Sampers pour les polyéthylènes [85], les radicaux alkyls réagiraient de manière très rapide avec l'oxygène [73]. De ce fait, selon Achimsky, l'acte de terminaison entre deux radicaux peroxy ne se composerait pas d'un seul acte élémentaire. L'ensemble des réactions de combinaisons possibles sont présentées sur la **figure 31**.



**Figure 31** : Réactions possibles entre deux radicaux peroxy [70].

Selon Benson [75], les peroxydes (POOP), formés par recombinaison dans la cage, ont une liaison de dissociation de faible énergie (de l'ordre de 156 kJ.mol<sup>-1</sup>). De ce fait, ils seraient considérés comme moins stables que les hydroperoxydes dont l'énergie de liaison avoisine les 176 kJ.mol<sup>-1</sup> [75]. Achimsky [70] en déduit que les POOP pourraient ainsi être décomposé tout comme les hydroperoxydes et, de ce fait la création de nouveaux radicaux.

Dans sa forme la plus simple, en excès d'oxygène, le schéma standard se résume à 4 actes élémentaires [83] :



**Figure 32** : Schéma mécanistique en boucle fermée de thermo-oxydation d'un polymère hydrocarboné saturé en excès d'oxygène [86].

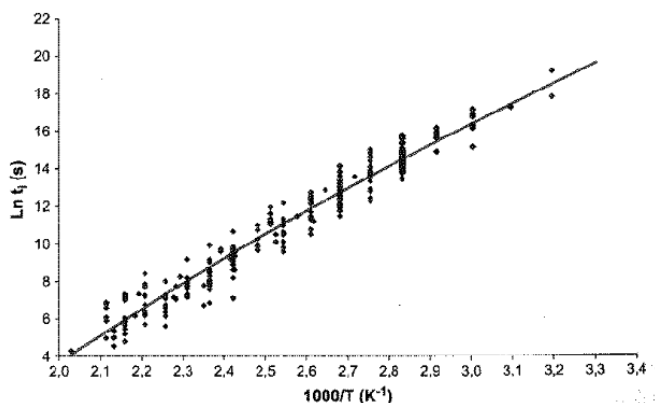
D'après Colin et al.[83], entre 90°C et 200°C, la résolution du système d'équation suivant permettrait de simuler correctement les courbes cinétiques d'absorption d'oxygène.

$$\begin{aligned} \frac{d[PH^\circ]}{dt} &= 2k_{1a}[POOH] + k_{1b}[POOH]^2 - k_2[O_2][PH^\circ] + k_3[PH][PH^{OO^\circ}] \\ \frac{d[PH^{OO^\circ}]}{dt} &= k_{1b}[POOH]^2 + k_2[O_2][PH^\circ] - k_3[PH_2][PH^{OO^\circ}] - 2k_6[PH^{OO^\circ}]^2 \\ \frac{d[POOH]}{dt} &= -k_{1a}[POOH] - 2k_{1b}[POOH]^2 + k_3[PH_2][PH^{OO^\circ}] \\ \frac{d[O_2]}{dt} &= k_2[O_2][PH^\circ] - k_6[PH^{OO^\circ}]^2 \end{aligned}$$

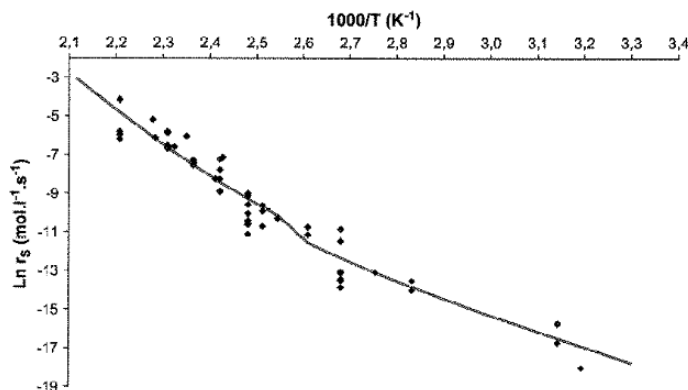
D'autre part, Hawkins [83] s'est intéressé à l'oxydation du polyéthylène à 140°C. Il a ainsi analysé par des mesures manométriques (mesures de pression), l'évolution de la quantité d'oxygène absorbée, et par spectroscopie infrarouge, la quantité de groupements peroxyde formés sans toutefois préciser la bande d'absorption suivie. Les résultats obtenus semblent indiquer que la quantité en POOP ou POOH augmente pour atteindre un maximum au bout des 4 à 5 premières heures avant de diminuer. De son côté, l'évolution de la quantité d'oxygène absorbée présente un temps d'induction avant l'apparition d'une auto-accélération. Hawkins [87] conclut que, dans la période d'induction, la vitesse d'oxydation  $r_s$  reste très faible, et lorsque la concentration en hydroperoxydes atteint une valeur maximale, l'oxydation s'auto-accélère pour atteindre un état d'équilibre défini par une vitesse maximale  $r_s$ . D'après Colinet al. [83], dans le cas d'une exposition à haute température ( $T > 150^\circ C$ ), les hydroperoxydes se décomposeraient rapidement selon un mode unimoléculaire et le temps d'induction ( $t_i$ ) avant que l'oxydation s'auto-accélère serait significativement réduit en comparaison du cas bimoléculaire. Ces auteurs ajoutent, cependant, que même si le mode de décomposition initial des hydroperoxydes apparaîtrait majoritairement unimoléculaire à haute température ( $T > 150^\circ C$ ), au bout d'un certain temps d'exposition, les hydroperoxydes s'accumuleraient et finiraient par se décomposer majoritairement selon un mode bimoléculaire à plus long terme.

**ii.** Influence de la température sur le temps d'induction et la vitesse maximale d'oxydation : Colin et al.[83] se sont intéressés à l'influence de la température sur le temps d'induction et la vitesse d'oxydation. Ainsi, en s'appuyant sur des données de la littérature concernant le

vieillessement thermique entre 90°C et 200°C du polyéthylène non stabilisé, ils ont observé un comportement quasi-universel de la thermo-oxydation du PE dans cette gamme de température (**Figure 33**). Ainsi, ils ont montré qu'indépendamment du taux de branchement, du taux cristallinité ou d'autres irrégularités structurales, le temps d'induction d'oxydation et la vitesse maximale d'oxydation, à l'état stationnaire, sembleraient obéir à la loi d'Arrhénius. Khelidj et al.[88] ont étendu cette même étude sur une gamme de température comprise entre 40°C et 220°C. Ces auteurs mettent en évidence une discontinuité du graphe d'Arrhénius vers 80°C (**Figures 33 et 34**) qu'ils ont attribué à la compétition entre les réactions bimoléculaires de recombinaison dans la cage et de diffusion hors de la cage des  $\text{PH}^{\text{O}}$ .



**Figure 33** : Graphe d'Arrhénius du temps d'induction  $t_i$  en excès d'oxygène [88].



**Figure 34** : Graphe d'Arrhénius de la vitesse maximale d'oxydation stationnaire  $r_s$  en excès d'oxygène [88].

#### 4.3.4 Vieillessement photochimique :

i. Schéma d'oxydation et amorçage par photolyse : Selon Allen et McKellar [89-91], en raison d'un effet écran de l'atmosphère supérieur, aucun rayonnement de longueur d'onde inférieur à 280-290 nm ne pourrait atteindre la surface terrestre. De ce fait, ils suggèrent que les polyoléfines ne devraient pas être affectées par les radiations solaires. Néanmoins de nombreux auteurs ont rapporté des dégradations après exposition des polyoléfines sous rayonnements UV ( $\lambda > 300$  nm) [92-94]. Des études menées sur les polyoléfines par luminescence ont permis d'élargir le champ de connaissances sur l'absorption des molécules,

et de ce fait, sur les mécanismes de photo-oxydation. Charlesby et Partridge [95] ont été les premiers à rapporter l'émission phosphorescente de polyoléfines contenant des impuretés carbonyles. Par la suite, Charlesby et Boustead [96] ont identifié d'autres phosphorescences liées, cette fois, à la présence d'acide benzoïque au sein de la phase cristalline et d'hydrocarbure aromatique dans la phase amorphe du polyéthylène. Allen et al. [97] se sont intéressés à la phosphorescence des espèces formées pendant les processus de thermo et photo oxydation des polyoléfines commerciales. Ils ont observé la présence d'espèces possédant une longueur d'onde d'excitation supérieure à 290 nm. Ces auteurs attribuent cette phosphorescence aux cétones et aldéhydes qui, selon eux, seraient les principaux amorceurs de la photo-oxydation [97]. De plus, comme le rapportent de nombreux auteurs [98][93][99-100], les hydroperoxydes sont extrêmement photolabiles. Ils peuvent donc absorber les rayonnements UV et ainsi amorcer la photo-oxydation. Enfin, Carlsson et Wiles [101] listent d'autres amorçages possibles de la photo-oxydation résultant d'un transfert de charge complexe et dues à la présence de résidus catalytiques ou encore d'ozone. Dans la suite de ce paragraphe dédié à la description des mécanismes de photo-oxydation, nous nous focaliserons sur les réactions d'amorçage par photolyse des cétones et des hydroperoxydes avant d'aborder l'influence de différents paramètres pouvant gouverner la vitesse de photo-oxydation.

➤ Amorçage par photolyse des groupes carbonyles : D'après de nombreux auteurs [98][99][101-102] l'amorçage de la photo-oxydation résulterait de la photolyse des cétones selon deux réactions : Norrish I et II.

- Norrish I : Cette réaction, serait due au fait que les cétones accèderaient à un état excité sous l'effet de l'absorption d'un photon, ce qui entraînerait la formation de deux radicaux alkyls selon le mécanisme suivant :

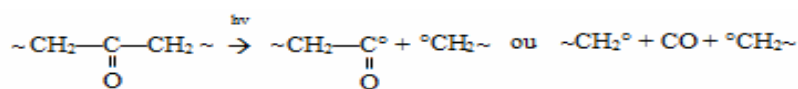


Figure 35 : Photolyse des cétones selon Norrish I [98].

- Norrish II : Cette réaction apparaîtrait seulement dans le cas où les cétones possèderaient un atome d'hydrogène sur le carbone situé en  $\gamma$ . Elle s'effectuerait par l'intermédiaire d'un cycle à six atomes et entraînerait la formation d'un groupement insaturé et d'un groupe énolique. L'énol se recombinerait ensuite rapidement en cétone.

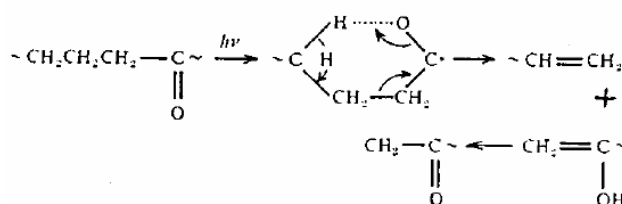


Figure 36 : Photolyse des cétones selon Norrish II [105].

D'autres auteurs [103-105] proposent l'existence d'une troisième réaction proche de la réaction de Norrish I :

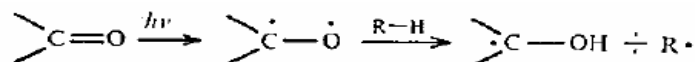


Figure 37 : Photolyse des cétones suivant une réaction proche de Norrish I [98].

Enfin, Trozzolo et Winslow [106] suggèrent que la photo-oxydation des polyoléfines résulterait d'une réaction selon Norrish II indirecte. Selon eux, la décomposition des cétones selon Norrish II serait suivie par la réaction du groupe insaturé avec un singulet d'oxygène excité (Figure 38). Néanmoins, les travaux de Mill et al.[107], ainsi que de Breck et al.[108],mettant en présence des polyoléfines insaturées et des singulets d'oxygène excités n'ont pas révélé de formation d'hydroperoxydes.

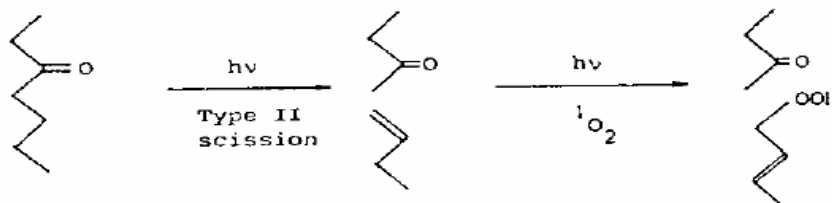


Figure 38 : Décomposition des cétones selon Norrish II et formation des hydroperoxydes par un singulet d'oxygène. [109]

Dans le but de statuer sur la prédominance entre Norrish I et II, Carlsson et Wiles [99] ont étudié la photolyse de cétones modèles (cétones A et B de la Figure 39). A partir du pourcentage des produits volatils produits, déterminé par chromatographie en phase gazeuse, ils ont pu déduire les réactions prédominantes et déterminer leurs rendements.

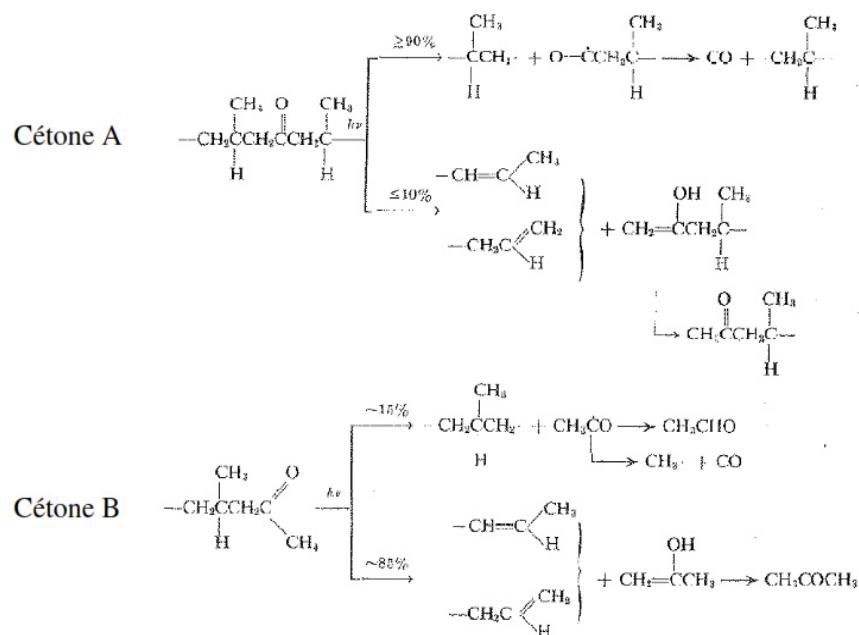


Figure 39 : Photolyse et rendement des réactions de Norrish I et II pour deux types de cétones modèles [99].



Au cours de la photolyse sous vide entre 220 et 380 nm, ces auteurs ont déduit que quand les cétones sont situées en milieu de chaînes (cas A **Figure 39**), elles se photolysent préférentiellement selon Norrish I et que quand les cétones sont situées en bout de chaînes (cas B **Figure 39**), elles se photolysent préférentiellement selon Norrish II. Geuskens et Kabamba [110] se sont intéressés à l'influence de la longueur d'onde sur la photolyse des cétones. Pour cela, ils ont étudié la photo-oxydation de films minces d'EPR (copolymère éthylène-propylène) au cours d'une exposition monochromatique à 310 et 365nm. Dans le cas de l'exposition à 310 nm, ils ont observé, par spectroscopie IR, l'apparition d'une bande à  $1640\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux insaturations de type vinyl. Ces auteurs en déduisent que les réactions de Norrish II se produiraient seulement pour des expositions de longueurs d'ondes inférieures à 365 nm. D'après Rabek [111], les polymères peuvent absorber dans le domaine UV et subir des coupures de chaînes résultant de réactions photochimiques. En photochimie, le rendement quantique  $\Phi$  correspond à la fraction de molécules excitées par un photon UV et donnant lieu à une réaction photochimique :

Soit :  $A + h\nu \rightarrow \text{Produits}$  alors  $\Phi = -\frac{d[A]}{I_{abs} dt}$  avec A une espèce absorbant dans le domaine des

UV et  $I_{abs}$  l'intensité lumineuse absorbée.

Carlsson et Wiles [112] ont déterminé, par spectroscopie IR, le rendement quantique de

cétones modèles:

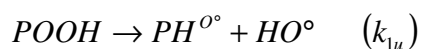
$$\ln \left( \frac{(OD)_t^{1718}}{(OD)_0^{1718}} \right) = -2,303 \cdot \Phi \cdot \frac{L \cdot t}{V} \cdot \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{\lambda} \cdot \epsilon_{\lambda} \quad (38)$$

Où OD est la densité optique des cétones (à  $1718\text{ cm}^{-1}$ ),  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont des longueurs d'onde délimitant le domaine spectral étudié, l et V sont respectivement l'épaisseur et le volume de l'échantillon,  $I_{\lambda}$  est l'intensité incidente et  $\epsilon_{\lambda}$  l'absorptivité molaire des cétones.

Selon ces auteurs, quand les cétones sont situées en milieu de chaînes (cas A de la **Figure 39**), les rendements quantiques selon Norrish I et Norrish II seraient de 0,07 et 0,01 respectivement. Quand les cétones sont situées en bout de chaînes, ces rendements sont évalués respectivement à 0,013 et 0,08. Hartley et Guillet [113] prédisent, pour la photolyse de copolymère éthylène-monoxyde de carbone à  $25^{\circ}\text{C}$ , des rendements quantiques de 0,003 et 0,025 pour les réactions Norrish I et II respectivement. Enfin, Geuskens et David [114] affirment que le rendement quantique de la réaction Norrish I ne serait que de 0,002 en solution à température ambiante dans le cas d'un copolymère éthylène-monoxyde de carbone. Ils ajoutent que ce rendement devrait être encore plus faible à l'état solide puisqu'il faudrait tenir compte de la possible recombinaison des radicaux alkyles dans la cage. Ainsi, la photolyse des cétones semble s'expliquer préférentiellement par des réactions de Norrish I et

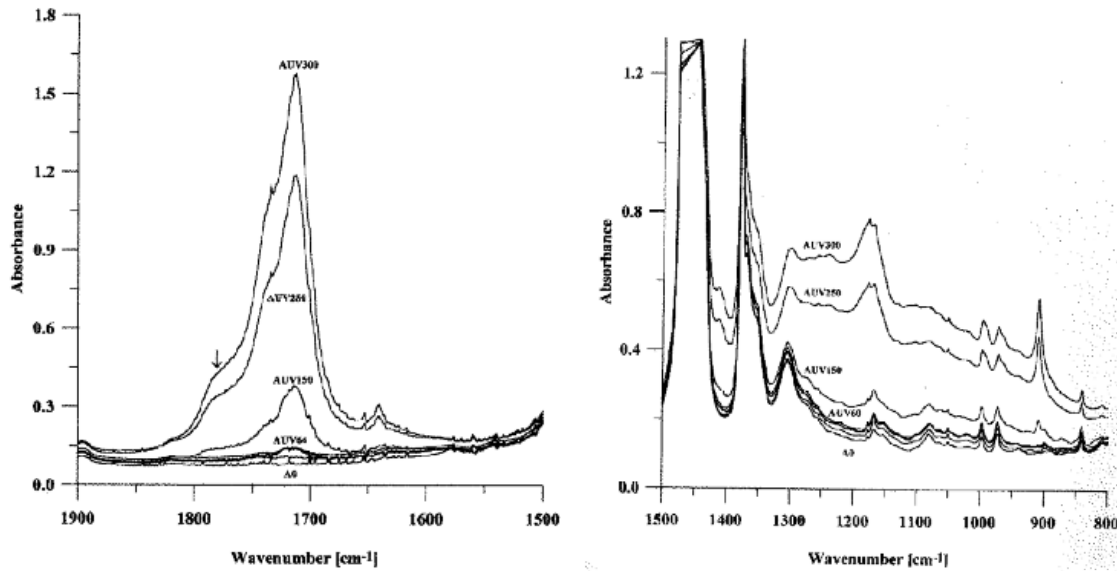
II. Toutefois, il y a prédominance de ces réactions l'une sur l'autre où leur rendement quantique respectif reste mal défini.

➤ Amorçage par photolyse des hydroperoxydes : Selon de nombreux auteurs [112][115][116], les cétones ne seraient pas les seules espèces à pouvoir amorcer la photo-oxydation. Les hydroperoxydes, possédant une liaison O-O de seulement 176 kJ mol<sup>-1</sup>[75], seraient plus ou moins photosensibles selon leur structure et, pourraient ainsi donner lieu à des réactions de photolyse :



Mellor et al. [117] ont observé, par analyse infrarouge, que les photo-dégradations les plus rapides se passaient sans modification significative de la concentration en carbonyles. Cependant, en se basant sur ces observations, ils en ont conclu que les hydroperoxydes formés pendant la mise en forme des polyoléfines seraient les principaux précurseurs des espèces carbonyle. Geuskens et David [114] ajoutent que la production en hydroperoxydes serait 10 fois plus importante que celle des carbonyles pendant la mise en forme du PE à 165°C. Ces hydroperoxydes, seraient extrêmement photosensibles et auraient la capacité de se décomposer avec un rendement quantique proche de l'unité. De plus, ces mêmes auteurs affirment que le coefficient d'absorptivité molaire des POOH serait de 0,31 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> dans le domaine UV. En comparaison, les groupes carbonyles possèderaient un coefficient d'absorptivité molaire de 30 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> vers 300nm. Ainsi, même avec une concentration 10fois inférieure, les carbonyles seraient les espèces les plus absorbantes. Néanmoins, selon Trozzolo et Winslow [106], de possibles transferts d'énergie des carbonyles vers les hydroperoxydes favoriseraient la décomposition des hydroperoxydes voisins des carbonyles par rapport à celle des hydroperoxydes isolés [106].

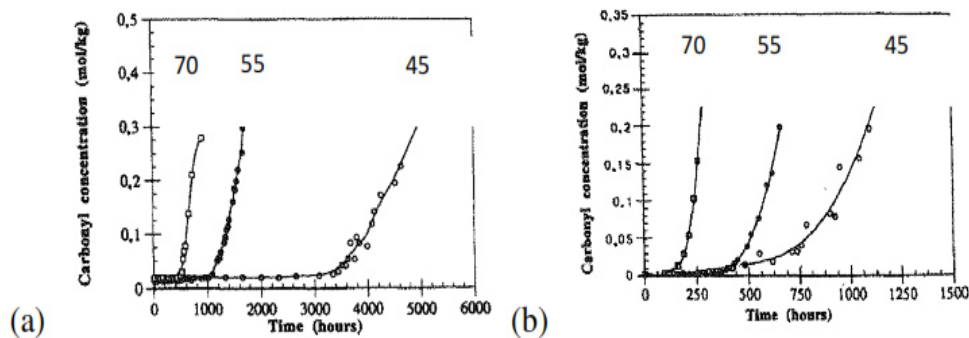
ii. Les différents produits de photo-oxydation : Les produits formés pendant la photo-oxydation du PE semblent peu différer de ceux observés en thermo-oxydation. Gulmine et al. [118] ont observé, par analyse IR de PE photooxydés en enceinte de type Weather-Ometer (WOM) et QUV, l'apparition de pics à 1780 cm<sup>-1</sup>, 1733 cm<sup>-1</sup>, 1714 cm<sup>-1</sup> et 1700 cm<sup>-1</sup>. Ils attribuent ces pics à la présence de  $\gamma$ -lactones, d'esters, de cétones et d'acides carboxyliques respectivement. De plus, outre les carbonyles, de nombreux auteurs mettent en évidence, par analyse IR de PE photo-oxydés, la présence de groupements insaturés [119-120][121]. A titre d'exemple, Lacoste et Carlsson [119] précisent, dans le cas de films de PEbd linéaire, que les insaturations seraient constituées principalement de vinyles (995 et 909 cm<sup>-1</sup>), vinylènes (965cm<sup>-1</sup>) et vinylidènes (888 cm<sup>-1</sup>) (**Figure 40**).



**Figure 40 :** Principales modifications des spectres IR dans le cas de films de PEbd (de 130 $\mu$ m d'épaisseur) exposés en enceinte de type SEPAP (I non mentionnée et T=60°C) : temps d'exposition : 0, 64, 150, 250, 300 heures. [119]

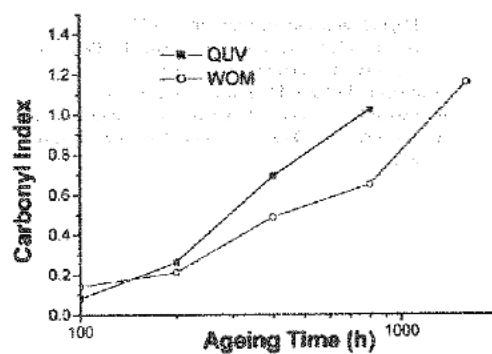
Après avoir vu les principaux produits de dégradation formés sous rayonnement UV, nous poursuivrons par les principaux facteurs influençant la cinétique de photo-oxydation : la température, la longueur d'onde et l'intensité du rayonnement UV.

iii. Influence de la température sur la cinétique de photo-oxydation : Comme dans le cas de la thermo-oxydation, Audouin et al. [86] ont suggéré, pour des films minces de PP photo-oxydés, que la température aurait une influence sur le temps d'induction à l'oxydation et sur la vitesse de formation des carbonyles. Suivant la **Figure 41(b)**, le temps d'induction à l'oxydation diminuerait et la vitesse maximale d'oxydation augmenterait avec la température. Ces mêmes auteurs affirment que, contrairement à ce que l'on peut observer en thermo-oxydation, la vitesse maximale de photo-oxydation et le temps d'induction à l'oxydation ne suivraient pas une loi d'Arrhenius. Cela pourrait provenir du fait qu'en photo-oxydation, l'amorçage ne résulterait pas de la photolyse des hydroperoxydes mais de leur thermolyse.



**Figure 41 :** Variation de la concentration en carbonyles en fonction du temps dans le cas de films en PP (a) thermo-oxydés à 40, 55 et 70°C et (b) photo-oxydés sous lampe fluorescente de 40W à 40, 55 et 70°C dans l'air [86]

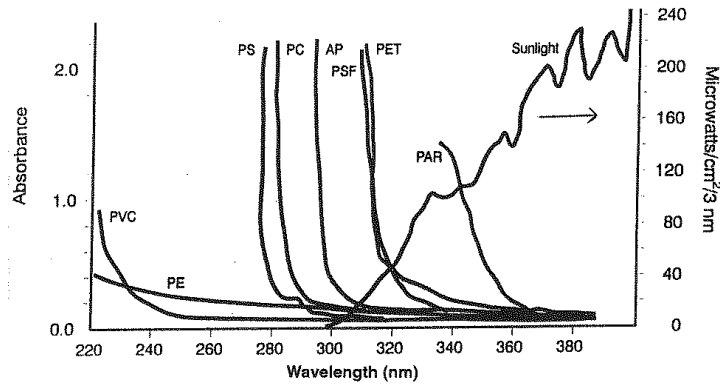
iv. Influence de l'intensité lumineuse sur la cinétique de photo-oxydation : Afin d'étudier l'influence de l'intensité du rayonnement UV sur la vitesse d'oxydation, Gulmine et al. [118] se sont intéressés à la dégradation photochimique de trois types de PE (PEbd linéaire, PEbd et PEhd) à différentes intensités. Par analyse IR, ils ont mis en évidence que l'intensité avait un effet sur le temps d'induction à l'oxydation et sur la vitesse de formation des carbonyles. Ainsi, ils ont observé qu'une augmentation de l'intensité de  $0,35\text{W/m}^2$  à  $0,60\text{W/m}^2$  réduisait le temps d'induction à l'oxydation ( $t_i$ ) d'un facteur 4 et multipliait la vitesse de formation des carbonyles d'un facteur 2 après 800h de vieillissement. Tavarez et al. [122] ont réalisé le même type d'étude sur des films de PEbd (**Figure 42**). Ils confirment cette tendance sur les carbonyles mais n'observent pas de variation de  $t_i$  avec l'intensité. Phillipart et al. [123] ont analysé des films de PP photooxydés à différentes intensités sous enceinte UV de type SEPAP 12-24. L'analyse IR leur a permis de confirmer l'influence de l'intensité sur la vitesse de formation des carbonyles et d'estimer qu'elle serait proportionnelle à  $\sqrt{I}$  à l'état stationnaire.



**Figure 42** : Variation de l'indice des carbonyles après vieillissement de films de PEbd en enceinte UV de type WOM ( $0,35\text{W/m}^2$ ) et QUV ( $0,60\text{W/m}^2$ ) dans l'air. [122]

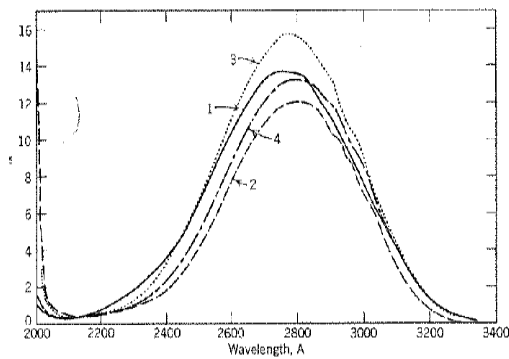
v. Influence de la longueur d'onde sur la cinétique de photo-oxydation : Liu et al. [124] se sont intéressés à l'influence des longueurs d'onde du rayonnement UV sur la cinétique de photo-oxydation. Dans cette optique, ils ont suivi, par analyse IR et traction uniaxiale, les variations de composition chimique et des caractéristiques mécaniques après exposition aux UVA (400-315 nm) et UVB (315-280 nm). Ces auteurs observent une diminution de 50% de l'allongement à la rupture après 50h sous UVB et 240h sous UVA. Ils précisent, sans donner de valeurs, que la formation en carbonyles est plus rapide sous UVB que sous UVA. A partir de ces observations, Liu et al. [124] concluent, à durée d'exposition égale, que l'exposition aux UVB conduit à une dégradation plus importante que l'exposition aux UVA.

D'autre part, en s'appuyant sur l'absorption de films minces (de 0,05 mm d'épaisseur) dans le domaine des UV, Searle [125] précise que les polymères aliphatiques tels que le polyéthylène, le polypropylène ou le polychlorure de vinyle ne sont pas capables d'absorber les radiations solaires UV arrivant sur terre : c'est-à-dire saturés dans le domaine 400–300nm (**Figure 43**).

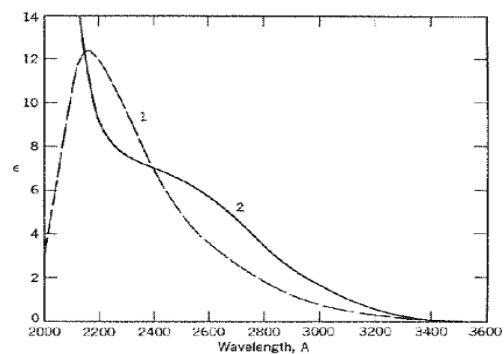


**Figure 43 :** Spectre d'absorption UV de films minces de polymère (de 0,05 mm d'épaisseur) dans le cas d'une exposition au spectre solaire (Juillet – 41° latitude) [125] : AP : polyester aromatique ; PAR : polyacrylate ; PC : polycarbonate ; PE : polyéthylène ; PET : polyéthylène téréphtalate ; PS : polystyrène ; PSF : polysulfone ; PVC : polychlorure de vinyle.

La principale bande d'absorption de ces polymères se situerait, d'après cet auteur, en dessous de 220 nm. Le vieillissement photochimique de ces polymères résulterait de l'absorption des UV par des impuretés ou des produits de thermo-oxydation formés lors de la phase de polymérisation ou de mise en forme.



**Figure 44 :** Spectre d'absorption de (1) l'acétone, (2) diéthyl cétone, (3) méthyl éthyl cétone, et du (4) méthyl n-butyl cétone à 25°C.



**Figure 45 :** Spectre d'absorption du (1) diméthyl peroxyde et du (2) di-ter-butyl peroxyde à 25°C.

Les **Figures 44 et 45** illustrent les spectres d'absorption de produits d'oxydation tels que les cétones et les peroxydes. Les bandes d'absorption des cétones et des peroxydes seraient respectivement comprises entre 330 et 220 nm et en dessous de 340 nm. Elles seraient donc en partie situées dans le domaine des UV. Enfin, afin de simuler et d'accélérer le vieillissement naturel, de nombreux auteurs ont eu recours à des enceintes ou chambres UV, constituées de lampes à arc xénon, carbone, mercure ou à fluorescence UVA et UVB [85][121][124][126-127]. Selon Searle [56], chaque type de lampe à une distribution spectrale unique associant une intensité à chaque longueur d'onde. Les **Figures 46 à 48** présentent les propriétés d'émission des différentes sources lumineuses utilisées pour des essais de vieillissement accéléré en laboratoire, en comparaison avec les rayonnements solaires réagissant avec la surface de la terre. D'après cet auteur, seule la lampe à arc xénon reproduit

convenablement les rayonnements solaires dans le domaine UV et visible. De plus, il ajoute que les mécanismes de dégradation seraient fortement dépendants de la longueur d'onde et de l'intensité des rayonnements incidents.

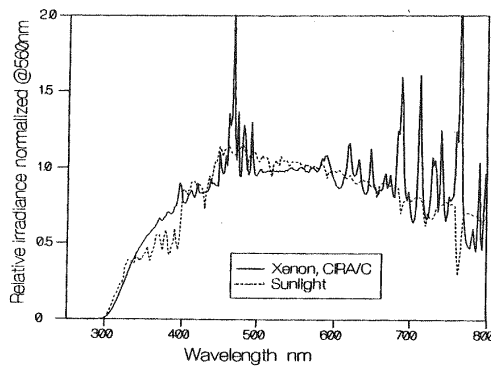


Figure 46 : Distribution de l'énergie spectrale mesurée auprès d'un arc xénon filtré CRA/soda et à midi à Miami [125].

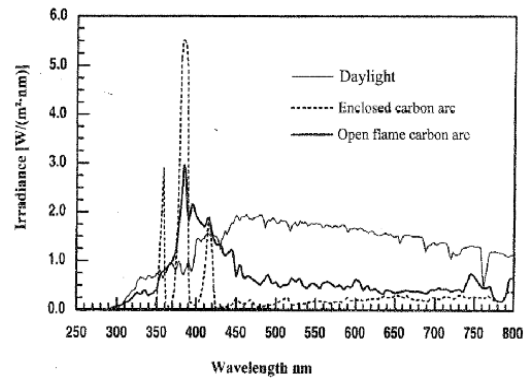


Figure 47 : Distribution de l'énergie spectrale mesurée auprès d'un arc carbone filtré Corex D et à midi à Miami [125].

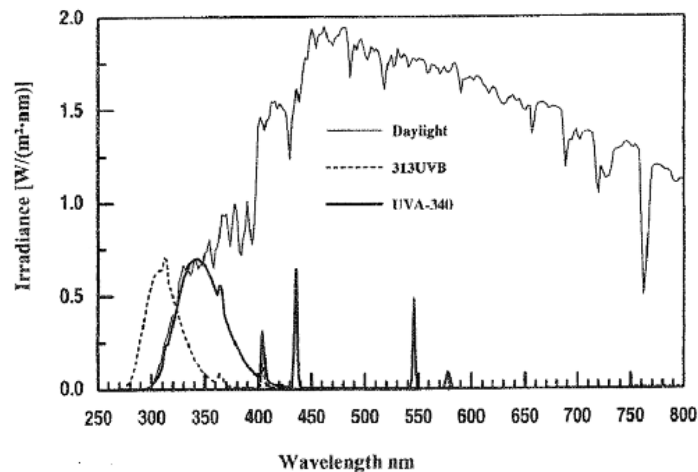


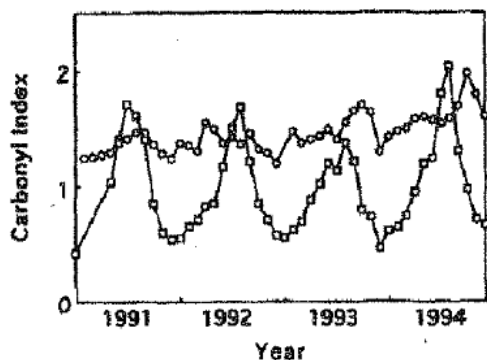
Figure 48 : Distribution de l'énergie spectrale mesurée auprès de lampe fluorescente UVB-313 et UVA-340 et à midi à Miami [72].

De ce fait, il en conclut qu'une bonne reproduction du spectre solaire par la lampe UV serait indispensable à la reproduction du vieillissement naturel en laboratoire. Après s'être intéressé aux mécanismes de thermo et photo-oxydation et aux paramètres influençant la cinétique de ces deux phénomènes, nous poursuivrons avec le vieillissement naturel.

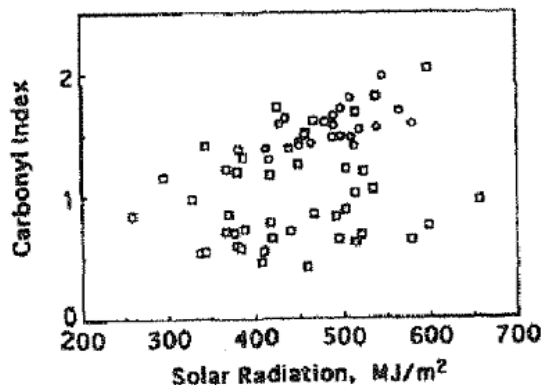
#### 4.3.5 Vieillessement naturel :

Satoto et al. [109] se sont intéressés aux paramètres influençant la cinétique du vieillissement naturel du polyéthylène. L'analyse IR de films de PEhd exposés, pour une part à Tsukuba (Japon) où la température oscille entre 3°C et 25°C au cours de l'année et, pour l'autre part, à Bandung (Indonésie) où la température reste constante à 23°C +/- 2°C, met en évidence une différence en terme de vitesse de formation des carbonyles (Figure 49). Comme l'illustrent les Figures 49 et 51, la vitesse de formation des carbonyles dépendrait de la température. Par

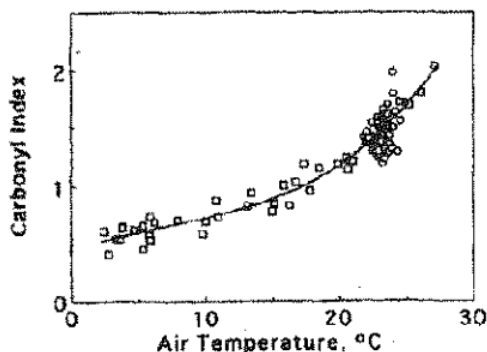
contre, selon ces mêmes auteurs, il n'existerait pas de relation simple entre l'intensité du rayonnement solaire et la vitesse de formation des carbonyles (**Figure 51**).



**Figure 49 :** Variations de l'indice des carbonyles dans des films de PEhd (de 0,20 mm d'épaisseur) exposés pendant 4 ans à (○) Bandung (Indonésie) et (□) Tsukuba (Japon). [109]



**Figure 50 :** Corrélation entre l'indice des carbonyles et l'intensité d'irradiation solaire dans le cas de films de PEhd (de 0.20 mm d'épaisseur) exposés pendant 4 ans à (○) Bandung (Indonésie) et (□) Tsukuba (Japon). [109]



**Figure 51 :** Corrélation entre l'indice des carbonyles et la température moyenne mensuelle dans le cas de films de PEhd (de 0.20 mm d'épaisseur) exposés pendant 4 ans à (○) Bandung (Indonésie) et (□) Tsukuba (Japon). [109]

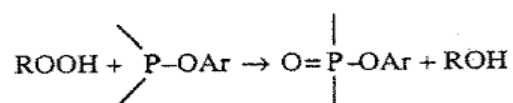
D'autres auteurs se sont intéressés à la validité du vieillissement accéléré en enceinte UV. Tidjani et Arnaud [128] ont, par exemple, étudié par analyse IR, la dégradation de films de PEbd exposés à un vieillissement naturel (Dakar) d'une part, et à un vieillissement accéléré en enceinte UV (SEPAP 12-24), d'autre part. Ils ont observé l'apparition des mêmes bandes d'absorption dans les deux cas. Néanmoins, quantitativement, des différences apparaissent. En effet, ces auteurs mesurent la même vitesse de formation des acides carboxyliques, des alcools et des esters dans les deux cas mais une vitesse de formation des vinyloxydes, des hydroperoxydes et des cétones est plus rapide dans le cas du vieillissement accéléré. Ainsi, Tidjani et Arnaud concluent que la vitesse de formation des acides, des esters et des alcools serait indépendante des conditions d'exposition, alors que la vitesse de formation des vinyloxydes, des cétones et des hydroperoxydes en serait dépendante.

Dans cette partie, nous avons rapporté les différents mécanismes de thermo- et photo-oxydation présentés dans la littérature. Il en ressort que, contrairement à la thermo-oxydation, les mécanismes d'amorçage de la photo-oxydation ne sont pas encore clairement établis. De plus, la vitesse de photo-oxydation dépendrait de plusieurs facteurs : la température, l'intensité et de la longueur d'onde du rayonnement UV. Malgré la diversité de ces paramètres, il semblerait ainsi que certaines enceintes UV soient capables de reproduire convenablement le vieillissement naturel. Dans la partie suivante, nous présenterons les principaux stabilisants utilisés pour protéger le PE contre la thermo- et la photo-oxydation.

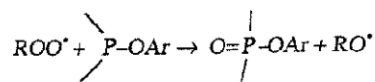
#### 4.4 Stabilisation :

La plupart des polymères nécessite l'utilisation de stabilisants et/ou antioxydants afin d'inhiber les réactions d'oxydation pouvant se produire tout au long de leur cycle de vie [129]. Selon de nombreux auteurs, les deux principales voies de stabilisation seraient de capter les radicaux libres afin d'entraver la propagation de l'oxydation et ainsi de décomposer les hydroperoxydes afin de retarder l'amorçage de l'oxydation [130-132][133].

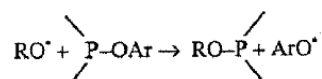
➤ Décomposeurs d'hydroperoxydes : Concernant les décomposeurs d'hydroperoxydes, il semblerait d'après Zweifel [129], qu'ils soient efficaces et adaptés s'ils ont la capacité de transformer les POOH en espèces non radicalaires et thermiquement stables. Dans le cas particulier des polymères mis en forme à l'état fondu, cet auteur précise que les composés les plus couramment utilisés pour décomposer les hydroperoxydes sont les phosphites trivalents associés à des antioxydants phénoliques. La **Figure 52** illustre la réaction de réduction d'un hydroperoxyde par un phosphite. De nombreux auteurs précisent que les phosphites peuvent participer à d'autres réactions [46][129][132]. Ils pourraient apparaître comme des réducteurs de peroxydes (**Figure 53**) et de radicaux alkoxydes (**Figure 54**).



**Figure 52** : Réduction d'un hydroperoxyde par un phosphite. [133]



**Figure 53** : Réduction d'un radical peroxy par un phosphite. [133]



**Figure 54** : Substitution d'un radical alkoxy par un phosphite. [133]

De plus, selon différents auteurs [61] [133], les phosphites pourraient s'hydrolyser (**Figure 55**). A titre d'exemple, d'après Zweifel [129], les espèces acides formées par hydrolyse des phosphites pourraient entraîner la corrosion des métaux en contact direct avec le polymère.



Cependant, selon Schwetlich et Habicher [133], l'oxydation des phosphites interviendrait, dans la plupart des cas, plus rapidement que l'hydrolyse.

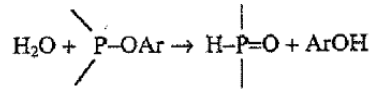


Figure 55 : Hydrolyse d'un phosphite. [133]

➤ Capteurs de radicaux : Outre les décomposeurs d'hydroperoxydes, une autre voie permettant d'inhiber l'oxydation consisterait, selon Zweifel [129], à capturer des radicaux alkyl. Ce même auteur rapporte que la réaction quasi instantanée de ces radicaux avec l'oxygène rendrait difficile leur capture par un antioxydant. Il fait toutefois remarquer que les radicaux peroxydes, formés par réaction des radicaux alkyl avec le dioxygène, seraient moins réactifs que les radicaux alkyl. Ainsi, l'effet donneur d'hydrogène de certains antioxydants serait en mesure de limiter la propagation de l'oxydation. Les antioxydants phénoliques seraient, selon Zweifel [129], les plus largement utilisés pour capter les radicaux. Leur réaction avec un radical peroxy s'écrit, d'après Pospisil et Nespurek [134], de la manière suivante:  $\text{AH} + \text{PO}_2^\circ \rightarrow [\text{A}^+\text{PO}_2^-] \rightarrow \text{A}^\circ + \text{POOH} \quad (k_{s1})$ . Selon ce même auteur, les radicaux phénoxy formés seraient stabilisés par isomérisation. Les réactions secondaires entre leurs isomères et les radicaux peroxydes sont résumées sur la Figure 56.

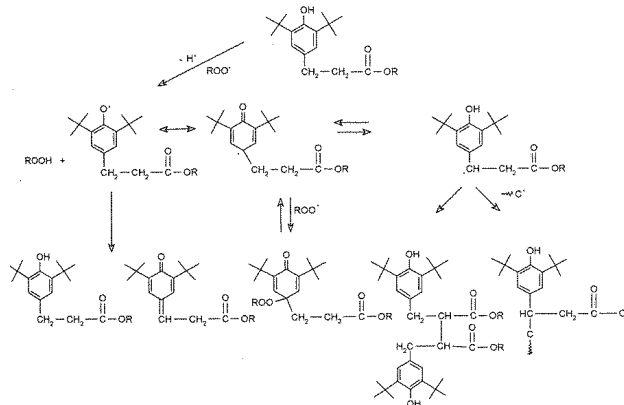


Figure 56 : Réactions possibles des phénols et leurs sous-produits avec les radicaux Peroxydes [129].

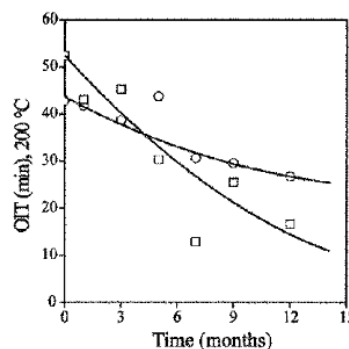
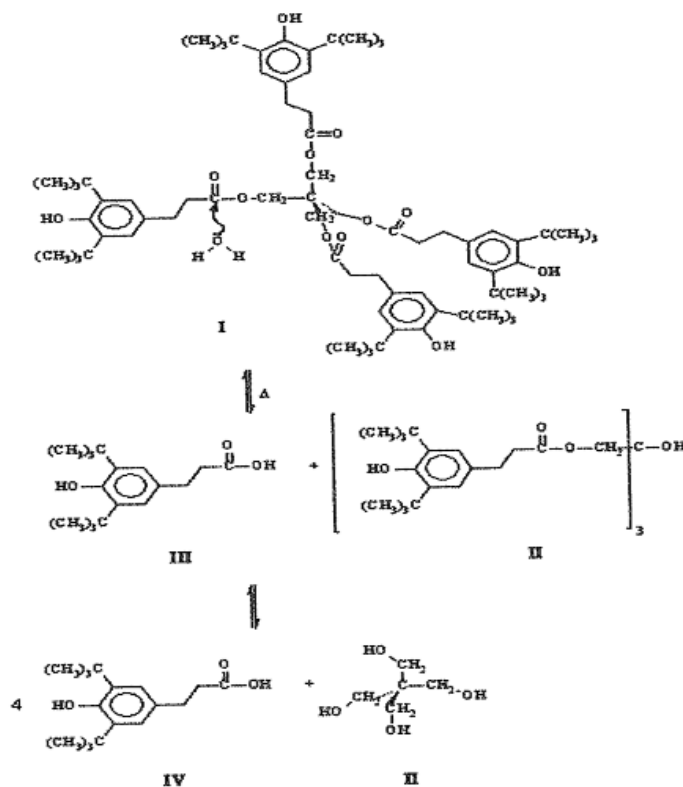


Figure 57 : Variation de la stabilité résiduelle d'un PEhd stabilisé par l'Irganox 1010 (□) et l'Hostanox O3 (○) au cours du vieillissement dans l'eau à 80°C [135]

Nagy et al. [135], quant à eux, ont étudié les pertes en antioxydants de films de PEhd stabilisés par deux types d'antioxydants phénoliques : l'Irganox 1010 et l'Hostanox O3 au cours de leur immersion dans l'eau à 80°C. Le suivi du TIO (**Figure 57**), ont permis à ces auteurs de montrer que la perte en antioxydants était plus importante dans le cas de l'Irganox1010. Pour expliquer cette différence, des tests complémentaires ayant pour objectif de vérifier la stabilité des antioxydants directement placés dans l'eau ont été effectués. Ainsi, par analyse UV ils ont observé une diminution de 80% en 10 jours de l'absorbance des phénols dans le cas de l'Irganox 1010, mais aucune évolution significative dans le cas de l'HostanoxO3. De ces observations Nagy et al. [135] suggèrent une hydrolyse de l'Irganox 1010 alors que l'Hostanox O3 resterait stable en milieu aqueux à 80°C. Nagy et al. [135] ainsi que Bertholdo et Ciardelli [61] ont proposé des mécanismes d'hydrolyse de l'antioxydant phénolique (Irganox 1010). Dans les deux cas, l'hydrolyse de l'ester serait la réaction la plus probable (**Figure 58**).



**Figure 58** : Hydrolyse des fonctions ester de l'Irganox 1010 [61].

Ainsi, comme nous venons de le voir, la stabilisation des polyoléfines passe principalement par deux voies : la décomposition des hydroperoxydes par voie non radicalaire et la capture des radicaux. Cependant, il est à noter que les antioxydants ne réagissent pas seulement avec les produits de dégradation. En effet, certains peuvent être sensibles à l'environnement et plus particulièrement à l'eau. Dans le paragraphe suivant, nous nous intéresserons à l'effet du noir de carbone.

➤ Noir de carbone : Selon Allen et al. [135], le noir de carbone serait multifonctionnel et pourrait, par exemple, agir comme un puissant absorbeur UV (facteur de stabilité aux UV proche de 12) et visible, opérer comme un désactivateur d'espèces excitées et participer à la décomposition des hydroperoxydes. Jackab et Omastova [130] ont étudié la stabilité thermique, à 400°C, d'un PEbd chargé par 30% en masse de noir de carbone par analyse thermogravimétrique et par chromatographie en phase gaz couplée à la spectrométrie de masse. Ils ont observé une augmentation de 36°C de la température de dégradation thermique du polymère après incorporation de noir. Ces auteurs ont interprété cette augmentation de température par une meilleure stabilité associée au fait que les particules de noir participeraient à l'hydrogénation des premiers macroradicaux et retarderaient la réaction radicalaire de dégradation thermique. Des résultats similaires ont été rapportés par Jackab et Blazco [131] dans le cas d'un PEhd chargé par 50% en masse de noir de carbone.

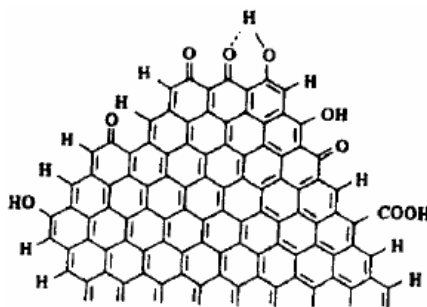


Figure 59 : Structure du noir de carbone d'après Allen [136]

Phease et al. [136] ont, quant à eux, étudié l'influence du noir de carbone sur un PEmd stabilisé par un mélange synergique de phénol (Irganox 1010) et de phosphite (Irgafos 168). Ils ont mesuré le temps d'induction à l'oxydation (TIO) par DSC et ont observé une augmentation linéaire du TIO avec la quantité de noir de carbone pour des fractions massiques comprises entre 2 et 5,6% :

$$TIO = k \cdot [CB] + \tau_0 \quad (39)$$

Où  $k$  est une constante,  $[CB]$  la fraction massique de noir de carbone et  $\tau_0$  le TIO en l'absence de noir.

Ces mêmes auteurs se sont intéressés à l'interaction des antioxydants avec les particules de noir de carbone. Ils ont observé, dans le cas de films de PEmd de 0,5 mm d'épaisseur chargés de noir de carbone, un rendement d'extraction de l'Irganox 1010 et de l'Irgafos 168 de 80% et 100% respectivement dans du chloroforme à 60°C. A partir de ces observations, ils suggèrent que l'adsorption des antioxydants à la surface du noir ne se produit pas ou peu. Ces conclusions vont à l'encontre de celles faites par Hawkins et al. [82]. Viebke et Gedde [60], quant à eux, se sont intéressés à l'influence du noir de carbone sur la diffusion des antioxydants à travers la paroi de tuyaux en PEmd. Ces auteurs observent des profils de TIO

plus plats en l'absence de noir de carbone après exposition à 95°C. Ils suggèrent ainsi que la présence de noir de carbone diminuerait le coefficient de diffusivité des antioxydants. En revanche, en présence d'eau, ces auteurs observent des profils de TIO proches de ceux obtenus en l'absence de noir de carbone. Ils en concluent que la présence d'eau favoriserait la migration de ces antioxydants car l'eau pourrait s'adsorber à la place des antioxydants sur la surface des particules de noir de carbone. Cette partie a mis en évidence le rôle des phosphites et des phénols dans la stabilisation des polyéthylènes. Il apparaît, qu'en plus des réactions avec les produits de dégradation du PE, les phosphites et l'Irganox 1010 seraient sensibles à l'hydrolyse. Outre, les antioxydants, le noir de carbone est aussi utilisé pour protéger les polyéthylènes. Il serait particulièrement efficace contre les UV. Néanmoins, de possibles phénomènes d'adsorption à la surface des particules de noir de carbone pourraient réduire l'efficacité des antioxydants.

### V. Synthèse bibliographique :

L'étude des dispositifs solaires à effet de serre est rendue délicate par la complexité des échanges thermiques et massiques se manifestant à l'intérieur et à l'extérieur de ses dispositifs et d'autre part par leurs géométries. Ainsi l'influence du choix des matériaux fonctionnels constituant les capteurs solaires jouent énormément sur leur rendement, et en général ils sont reliés à de nombreux autres problèmes comme l'isolation thermique, le rayonnement solaire incident et le coût du dispositif solaire. Pour ces raisons, la majorité des études sur les capteurs solaires donnent toujours le coût de la réalisation et la production journalière soit en eau distillée soit en énergie stockée. Cette complexité a conduit à un grand nombre de travaux scientifiques ayant trait soit à l'étude du capteur solaire à eau, appelé aussi distillateur solaire, avec plusieurs améliorations dans sa géométrie soit actif pour les capteurs solaires à air avec une alimentation d'énergie. La présentation de ces travaux est l'objet de l'étude qui va suivre. L'amélioration des performances des capteurs solaires consiste à limiter les déperditions thermiques entre l'absorbeur et l'environnement et à augmenter la quantité d'énergie absorbée avec un choix judicieux des composants des capteurs. Ainsi, un certain nombre de travaux ont été faits sur les capteurs solaires dont le but est d'améliorer leur efficacité.

Ainsi, **Duffie et al. [137]** ont élaboré un modèle pour les capteurs solaires plans. Dans ce modèle, les températures de l'absorbeur, de la plaque arrière et du vitrage sont calculées en considérant le régime stationnaire monodimensionnel. La résolution est basée sur l'analogie électrique. Malgré les hypothèses simplificatrices, ce modèle reste largement utilisé pour la conception et la prédiction. L'influence des conditions internes et externes d'un capteur solaire comme la vitesse du vent et sa direction, le vieillissement de la surface d'absorption,

les pertes thermiques par convection, l'inertie thermique et l'angle d'incidence, sur le rendement ont été explorés numériquement par **Rodriguez et al. [138]** et validé expérimentalement par les mêmes auteurs **[139]** sur un champ de capteurs solaires plans de 50 m<sup>2</sup> de surface totale. L'ensemble des capteurs est incliné de 40° (correspondant à la latitude locale Madrid) et le débit du fluide caloporteur est de 0,6 10<sup>-3</sup>m<sup>3</sup>/s ce qui correspond à 0,3 10<sup>-4</sup>m<sup>3</sup>/s par capteur. L'influence de ces conditions sur le rendement du capteur a été effectuée en comparant avec les performances d'un capteur industriel de type EN-12975. Il ressort de cette étude que l'accroissement du débit augmente la température et l'efficacité. Par ailleurs, comme les expérimentations ont été menées sur une durée de 9 ans afin d'investiguer l'effet du vieillissement, il a été montré que l'efficacité optique est diminuée de 9% passant de 0.85 à 0.76 après 9 ans de fonctionnement. Pour étudier le comportement thermique des capteurs solaires, **Molero et al. [140]** ont mis au point un modèle mathématique tridimensionnel en régime instationnaire. Le modèle permet d'étudier plusieurs configurations : capteur à tubes parallèles, capteur à tube serpentin, capteur à deux plaques parallèles, utilisation d'un fluide absorbant avec plaque semi-transparente ou transparente et utilisation d'un isolant transparent en nid d'abeilles entre la plaque et la couverture. L'effet de la température sur les propriétés thermiques des matériaux a également été examiné. Le modèle permet également d'analyser des températures de l'absorbeur avec un écoulement uniforme et non uniforme. Les résultats ont été validés avec un code de calcul commercial. **Minn et al. [141]** ont étudié comment la température de l'absorbeur interagit avec le fluide caloporteur, les effets de bord, les pertes globales et le coefficient du transfert thermique du fluide pour un capteur conçu avec une couverture en Tedlar. Ils ont trouvé que la température du fluide à la sortie varie et que le coefficient de perte global augmente avec la température de l'absorbeur. Une analyse sur le comportement d'un capteur à air sous ensoleillement naturel et artificiel a été faite par **Letz et al. [142]** et ceci en utilisant un modèle basé sur une résolution des équations de bilan thermique par la méthode nodale. Cette étude théorique était validée à partir des essais expérimentaux. L'écart entre le rendement théorique et expérimental était de 3%. Il a été déduit que le débit d'air dans le capteur et la température d'entrée ont une grande influence sur le rendement par contre l'inclinaison et l'éclairement influent très peu. La sélectivité de l'absorbeur est aussi importante pour une amélioration du rendement lorsque la température d'entrée de l'air est élevée. Les pertes diminuent la température de sortie mais améliorent dans certains cas le rendement. Le modèle a permis aussi de corriger les mesures faites sous simulateur solaire. L'influence de l'orientation d'un capteur solaire joue un rôle important sur le rendement des capteurs plans puisqu'elle peut changer le rayonnement solaire atteignant le

capteur solaire, **Dang et al. [143]** ont présenté une étude expérimentale sur l'effet de l'orientation-sud sur le rendement des capteurs solaires plans. L'étude a été faite pour trois latitudes  $L = 28.38^\circ\text{N}$  (New Delhi),  $L = 12.97^\circ\text{N}$  (Bangalore) et  $L = 13.0^\circ\text{N}$  (Madras). Il a été constaté que la meilleure performance est obtenue pour une inclinaison d'angle de la latitude de  $+15^\circ$  l'hiver et  $-15^\circ$  l'été. Par contre pour toute l'année, l'énergie solaire maximale est recueillie lorsque l'inclinaison est de 0.9 fois l'angle de la latitude. Ils n'ont conclu que l'augmentation de l'angle au sud diminue l'efficacité durant l'année. Afin de trouver un absorbeur à revêtement de faible coût, optiquement efficace et de longue durabilité, **Henry et al. [144]** ont travaillé sur le Nickel noir (NiS), le Chrome noir (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et le fer noir (FeO) comme revêtement plaqué sur l'absorbeur ; ils ont trouvé que le noir du nickel (avec une absorptivité  $\alpha = 0.95$  et une émissivité  $\varepsilon = 0.07$ ) a les meilleures propriétés optiques. Le Chrome noir, qui a montré une mineure dégradation après un test de 192 heures d'exposition à l'humidité, avait la meilleure durabilité alors que le Noir de fer présente le coût le plus bas. L'effet du nombre et des propriétés du vitrage sur les performances thermiques d'un capteur solaire a aussi été considéré. Nous citons le travail expérimental de **Yousef-Ali [145]** sur des capteurs solaires à double et à triple vitrages auquel il leur a ajouté des plaques rectangulaires (ailettes) minces, de différentes longueurs, orientées parallèlement à l'écoulement, pour augmenter ainsi le transfert thermique et donc les performances du capteur solaire. Pour un débit de  $50\text{kg/hm}^2$  et un vitrage en polycarbonate, il a trouvé que le capteur à triple vitrage atteint un rendement de 39%, 67%, 68% et 59% avec des longueurs d'ailettes respectives de 2.5, 5.0, 10.0 et 20.0 cm alors que le capteur à double vitrage atteint les valeurs de 38%, 59%, 64% et 56%. Le capteur à double vitrage offre une performance thermique inférieure à celle du triple vitrage. Avec le capteur à triple vitrage, la quantité de rayonnement interceptée et transmise à l'absorbeur est diminuée, mais les pertes globales sont réduites. Pour trouver l'effet de l'espace entre deux vitres sur le rendement thermique d'un capteur solaire plan **BenGuehza et al. [146]** ont fait une étude théorique sur un capteur à double vitrage, ceci afin de minimiser les pertes thermiques par convection. Le système d'équations est résolu en utilisant la méthode des différences finies avec un schéma explicite. Le système algébrique obtenu est résolu par la méthode itérative de Gauss Seidel. Le capteur est de 1m de longueur et 1,1m de largeur, l'espace entre l'absorbeur et la première vitre est de 1,5cm et l'espace entre la première vitre et la deuxième varie entre 0,1cm et 3cm. Ils ont distingué trois zones, entre 0,1cm et 1,5cm, il y a augmentation de la puissance utile  $P_u$ , entre 1,5cm et 2 cm la puissance diminue légèrement et entre 2cm et 3cm la puissance tend vers une valeur constante. La même tendance est observée concernant la température du fluide caloporteur et

le rendement. Comme le plastique est une matière de protection contre les casses **D. Njomo [147]** a procédé à une étude numérique du comportement thermique d'un capteur solaire à air avec couverture combinée plastique-vitre, le plastique utilisé ici est le plexiglas et l'absorbeur est du type corps gris ( $\alpha = 0,83$ ). La simulation est faite en régime quasi-stationnaire. Il découle de l'analyse numérique que les performances thermiques de ce capteur sont sensiblement meilleures que celles obtenues dans le cas d'un capteur à double vitrage de même matériau. Les matériaux copolymères ont commencé à s'introduire dans la conception des capteurs solaires. Ainsi, **C. Cristofari et al. [148]** cherchent les performances d'une installation solaire thermique dont le collecteur est entièrement fabriqué en copolymère. Ils ont fait une analyse sur l'épaisseur de l'isolation, le débit et l'épaisseur de la couche du fluide caloporteur. La simulation a été effectuée sur une année de fonctionnement avec des données météorologiques réelles. Les auteurs ont trouvé que l'utilisation des matériaux copolymères réduit le poids du collecteur de 50% par rapport à un collecteur traditionnel. Après cette description générale sur les travaux relatifs aux capteurs solaires plans, nous allons plus particulièrement nous intéresser aux travaux orientés sur la réduction des pertes thermiques avant. Ainsi, **F. Benyelles et al. [149]** ont proposé de placer un isolant « aérogel de silice » au-dessus de l'absorbeur. C'est un matériau de faible conductivité thermique et de forte porosité. Les auteurs ont montré que la température du vitrage ne dépasse pas 20°C pour le capteur avec l'aérogel alors que dans les mêmes conditions elle atteint 50°C pour un capteur classique. Quant à **Vestlund et al. [150]**, ils ont remplacé l'air qui se trouve entre l'absorbeur et la couverture en verre par un gaz inerte. Les résultats ont montré que la perte de chaleur globale peut être réduite jusqu'à 20% lors de la modification de l'air par un gaz inerte (Argon, krypton, Xenon). Cependant un travail est nécessaire pour connaître l'influence de l'épaisseur entre l'absorbeur et la vitre et lorsque le gaz change de température. Une autre façon d'améliorer le rendement et de réduire les pertes avant d'un capteur solaire consiste à insérer entre l'absorbeur et la couverture transparente des partitions. Ces partitions ont l'avantage de bloquer le rayonnement émis par la surface réceptrice et réduire les pertes par convection. Ce procédé a été proposé **Francia [151]** en 1961. Un travail expérimental a été fait par **Metwally et al. [152]** pour déterminer le rendement d'un capteur solaire menu de lamelles rectangulaires transparentes placées dans la lame d'air, les auteurs montrent que l'utilisation de lamelles transparentes améliore considérablement les performances du capteur solaire. Dans un travail de simulation **Hollands et al. [153]** ont placé des partitions en forme de nid d'abeilles dans la lame d'air. Ils ont déduit que, laisser un vide entre le nid d'abeilles et le revêtement sélectif de l'absorbeur peut minimiser le couplage entre la conduction et le

rayonnement. Leurs résultats montrent également que cette technique pourrait diminuer considérablement le transfert de chaleur. **Jami et al [154]** ont étudié numériquement le transfert de chaleur par convection naturelle dans une enceinte inclinée contenant des partitions d'épaisseur très fine et faisant un angle avec la paroi chaude. Dans leur analyse numérique les auteurs ont fait varier la longueur de la partition, le rapport de forme, le nombre de partitions, l'inclinaison des partitions et l'inclinaison de l'enceinte, et ils ont trouvé que la réduction du transfert thermique augmente avec la longueur de la partition quand cette dernière est inclinée et ceci quelle que soit l'orientation de l'enceinte. Ainsi, ils ont conclu que pour  $Ra = 5 \cdot 10^5$  et pour toute valeur de l'inclinaison des partitions, le transfert thermique dans le cas de l'enceinte verticale est élevé par rapport à celui du cas de l'enceinte inclinée de  $45^\circ$ . La forme de l'absorbeur a également été explorée pour voir son effet sur les pertes avant du capteur. Ainsi, **H.Abdi et al. [155]** ont étudié expérimentalement et théoriquement deux formes de la plaque absorbante, l'une concave et l'autre convexe. Les résultats montrent que la forme convexe donne un meilleur rendement. Il ressort de cette description, que les pertes thermiques avant restent une préoccupation permanente. Dans les dernières décennies, l'étude de la convection naturelle dans ce type de problème a suscité un très grand nombre de travaux, notamment sous l'aspect numérique, grâce au développement des moyens informatiques. Ainsi, dans ce qui suit, nous allons décrire les différents travaux relatifs aux écoulements et transferts dans les cavités fermées. Parmi les paramètres susceptibles de modifier l'écoulement de convection naturelle en cavité : le nombre de Rayleigh, l'inclinaison de la cavité par rapport à l'horizontale, le rapport d'aspect, le nombre de Prandtl, la présence de partitions, ... Beaucoup de travaux se sont intéressés à l'effet de l'inclinaison et du nombre de Rayleigh sur le développement de l'écoulement. Ainsi, pour une cavité de rapport d'aspect égal à 44, **Hollands et al. [156]** ont cherché à déterminer le nombre de Rayleigh critique pour les couches fluides horizontales, verticales et inclinées. Ils ont trouvé que le nombre de Rayleigh critique dans le cas horizontal est (à 1% près) égal à la valeur critique de Rayleigh-Bénard (1708) dans une cavité à extension infinie. Dans le cas de la cavité inclinée et pour des angles d'inclinaison avec l'horizontale variant de  $15^\circ$  à  $85^\circ$ , ils ont trouvé que le transfert de chaleur décroît de façon monotone avec l'accroissement de l'angle d'inclinaison. **El Sherbiny [63]** s'est intéressé au transfert de chaleur et a établi des corrélations du nombre de Nusselt ; celles-ci dépendent de l'angle d'inclinaison et sont valides pour une certaine gamme du nombre de Rayleigh ( $10^2 < Ra < 2 \cdot 10^6$ ). Elles sont valables pour un allongement de la lame égale à 20 et pour un angle d'inclinaison variant de  $120^\circ$  à  $180^\circ$ .

Pour  $\alpha = 180^\circ$ , on a :

$$Nu = \left[ 1 + (0,212 \cdot x \cdot Ra^{0,136})^{11} \right]^{1/11}$$



Pour  $\alpha = 120^\circ$ , on a : 
$$Nu = \left[ 1 + (0,0566 \cdot x \cdot Ra^{0,332})^{4,76} \right]^{1/4,761}$$

Pour  $120^\circ < \alpha < 180^\circ$ , on a : 
$$Nu = Nu(180^\circ) + \frac{180 - \alpha}{60} \cdot [Nu(120^\circ) - Nu(180^\circ)]$$

En utilisant l'eau comme fluide caloporteur **Azevedo et al. [157]** ont effectué une étude sur des canaux inclinés. Ils ont trouvé que le transfert était contrôlé par une fonction de puissance du produit du nombre de Rayleigh, du facteur de forme et du cosinus de l'angle d'inclinaison, le transfert de chaleur par rayonnement a été négligé dans ce travail. **Inaba [158]** a pu visualiser l'écoulement dans des plans longitudinaux et transversaux en faisant une étude sur la convection naturelle dans une cavité, rectangulaire, inclinée pour différents angles d'inclinaison allant de  $0^\circ$  à  $180^\circ$  par rapport à la verticale et ceci pour des rapports d'aspect de 5 à 81 et des nombres de Rayleigh de  $1,2 \cdot 10^3$  et  $2 \cdot 10^6$ . Il a également établi des corrélations pour le transfert de chaleur. Une étude expérimentale et numérique a été faite par **Hamady et al. [159]** pour étudier l'effet de l'inclinaison sur les caractéristiques locales du transfert thermique en convection naturelle stationnaire dans une enceinte remplie d'air, différentiellement chauffée, avec un rapport de forme de section droite. Des mesures des nombres de Nusselt locaux et globaux sont réalisées pour différents angles d'inclinaison. Les configurations d'écoulement, les fonctions de courant et les isothermes pour différents angles d'inclinaison sont fournies. **Grondin et al. [160]** ont cherché à corréler les résultats numériques du flux de chaleur obtenu, en résolvant par méthode aux différences finies les équations qui décrivent la convection naturelle dans une couche de fluide inclinée, différentiellement chauffée. Ils ont trouvé que la corrélation la plus réaliste est celle proposée par **[161-162]** de la forme  $\overline{Nu} = A \cdot Ra^a \cdot l^{-b}$  et elle n'existe qu'en dehors du régime conductif. Pour un allongement  $l$  tel que  $4 \leq l \leq 32$ , un nombre de Rayleigh variant entre 2500 et  $2 \cdot 10^5$  et une inclinaison  $\alpha$  entre  $30^\circ$  et  $120^\circ$ , ils ont trouvé que  $b$  est pratiquement indépendant de  $\phi$ , par contre  $a$  diminué et  $A$  augmente notablement lorsque  $\alpha$  varie de  $30^\circ$  à  $120^\circ$ . L'influence du milieu participatif sur l'écoulement dans une cavité différentiellement chauffée a été examinée expérimentalement et numériquement par **Ozoe et al. [163]**. Les auteurs ont réalisé une étude numérique et expérimentale de la convection laminaire à l'intérieur d'un long canal rectangulaire en utilisant comme fluide caloporteur l'huile de silicone et l'air pour différents rapports d'aspect et pour des valeurs du nombre de Rayleigh de  $310^3$  et  $10^5$ . L'effet de l'inclinaison et le rapport d'aspect sur le taux de transfert thermique ont été mesurés expérimentalement. **Crunkleton et al. [164]** ont utilisé l'Étain ( $Pr = 0,008$ ) pour étudier numériquement la convection naturelle dans une cavité cubique inclinée de  $0^\circ$ ,  $5^\circ$ ,  $10^\circ$  et  $30^\circ$ , chauffée par le bas. Ils ont trouvé que la vitesse augmente significativement avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison et avec l'augmentation de  $Ra$ . **Tari et al. [165]** ont

utilisé la méthode basée sur l'approche spectrale pour analyser l'écoulement tridimensionnel de la convection naturelle de l'air se trouvant entre deux plaques parallèles inclinées. En observant le changement des structures de l'écoulement, les flux thermiques maximal et minimal ont été déterminés en fonction de l'angle critique d'inclinaison. Lorsque l'angle d'inclinaison augmente, les rouleaux convectifs suivant la direction transversale deviennent dominants et les rouleaux longitudinaux commencent à se briser. **Soong et al. [166]** ont également présenté une étude numérique de la convection naturelle dans une enceinte inclinée à deux dimensions, différentiellement chauffée, à l'état instationnaire pour des nombres de Rayleigh compris entre  $10^3 < Ra < 2.10^4$  et d'angles d'inclinaison entre  $0 < \alpha < 90^\circ$ . Pour un rapport de 4, ils ont trouvé que la structure multicellulaire domine pour les faibles inclinaisons alors que pour les fortes inclinaisons le modèle unicellulaire est en vigueur. Pour suivre l'évolution de l'écoulement à fort nombre de Rayleigh en fonction des valeurs du rapport d'aspect, **Hernandez et al. [167]** ont fait une étude numérique tridimensionnelle sur la convection naturelle de l'air se trouvant dans une cavité parallélépipédique chauffée par le bas. Pour un nombre de Rayleigh égal à  $810^3$ , ils ont remarqué que la structure de l'écoulement est toroïdale et qu'elle évolue d'un écoulement unicellulaire pour les faibles rapports d'aspect (1-2) à des écoulements multicellulaires pour les plus forts rapports d'aspect (3-5). Le nombre de Nusselt croît de manière significative avec le rapport d'aspect. **Dulieu et al. [168]** ont mis en lumière le caractère de la convection laminaire dans le cas des faibles angles et lorsque la paroi supérieure est la plus chaude. La circulation est caractérisée, pour les nombres de Rayleigh assez grands, par l'existence de deux nappes le long des parois supérieure et inférieure et d'une région de circulation stratifiée où se développe une circulation faible de sens contraire. Certains ont étudié expérimentalement les bifurcations dans de telles cavités ainsi que l'influence de l'inclinaison et l'effet tridimensionnel, on peut citer le travail de **Benkhelifa et al. [169]** où ils ont pu visualiser la convection naturelle turbulente de Rayleigh Bénard pour des nombres de Rayleigh de l'ordre de  $10^8$  grâce à une étude expérimentale dynamique par PIV-2D. Ils ont également examiné l'effet tridimensionnel de l'écoulement. La cellule parallélépipédique étudiée a deux parois horizontales isothermes de surface  $48 \text{ cm} * 12 \text{ cm}$  et d'épaisseur  $12 \text{ cm}$ , donc de rapport de forme vertical égale à 4. Les résultats montrent la formation de trois rouleaux contrarotatifs. Ces derniers persistent pour des grands écarts de températures. Deux petits tourbillons secondaires se forment aux extrémités. Ceci est dû à la non adiabaticité des extrémités verticales du dispositif expérimental. D'autre part, les résultats des champs de vitesses dans deux plans orthogonaux ont permis une première estimation de l'énergie cinétique turbulente. Le transfert de chaleur

par convection naturelle combiné au rayonnement dans une enceinte rectangulaire a été traité la première fois par **Larson et al. [170]**. Ils ont examiné les effets du transfert par rayonnement et par conduction sur les parois de l'enceinte. Il découle de ce travail que le rayonnement domine le transfert de chaleur dans l'enceinte et change significativement la structure de l'écoulement du fluide dans cette dernière. D'autres études ont tenu compte du rayonnement dans les cavités, nous citons le travail de **Lan et al. [171]** où ils ont étudié l'influence du rayonnement des parois, du nombre de Rayleigh et de l'épaisseur optique pour un écoulement tridimensionnel dans une cavité rectangulaire chauffée par le bas. Les parois sont supposées noires et le fluide un gaz gris. Les instabilités de l'écoulement et les bifurcations ont été discutées. Ils ont trouvé qu'en tenant compte du transfert de chaleur radiatif, le Rayleigh critique est augmenté, l'écoulement devient plus stable et les calculs suggèrent que le nombre de Rayleigh modifié peut être défini en utilisant la somme de la diffusivité moléculaire ainsi que la diffusivité radiative dans le dénominateur. Leurs résultats ont été comparés avec des résultats expérimentaux existants. **Alvadro et al. [172]** ont fait une étude stationnaire à deux dimensions d'une cavité remplie d'air, les équations de mouvement et d'énergie étaient résolues par la méthode des volumes finis. Les lignes de courant, les isothermes et le nombre de Nusselt sont déterminés pour un nombre de Rayleigh allant de  $10^4$  à  $10^6$  et une inclinaison  $\alpha$  entre  $15^\circ$  et  $35^\circ$ . Les résultats ont indiqué que le rayonnement couplé à la convection naturelle a un grand effet sur la structure de l'écoulement et sur le transfert thermique moyen. En effet pour le cas découplé l'augmentation du rapport d'aspect et ou le nombre de Rayleigh peut réduire les forces de flottabilité de sorte que le modèle multicellulaire disparaît, mais pour le cas couplé le modèle multicellulaire est observé dans la plus part des cas. Le transfert thermique augmente quand l'inclinaison augmente excepté quand l'écoulement change d'une structure multicellulaire à une structure unicellulaire. De même le transfert thermique diminue quand le rapport d'aspect augmente. Une corrélation globale pour le nombre de Nusselt a été proposée. **M. A. Hassab et al. [173]** ont étudié la stabilité neutre d'un fluide visqueux absorbant émissif, diffusant et non gris contenu dans une cavité allongée avec une inclinaison variant entre  $0^\circ$  et  $180^\circ$  et soumise à des conditions aux limites de convection. Ils ont déterminé à la fois pour les rouleaux tourbillonnaires longitudinaux et transverses les effets du nombre de Biot, de l'épaisseur optique, de l'albédo de diffusion, de l'émissivité et de l'angle d'inclinaison  $\phi$  sur les conditions de stabilité dans le gaz. Les résultats ont montré que le rayonnement outre son effet stabilisant, déplace de manière significative l'angle de transition. **Balaji et al. [174]** ont étudié numériquement l'interaction du rayonnement des surfaces sur la convection. Ils ont conclu que le

rayonnement était non négligeable même aux faibles émissivités et que cela pourrait expliquer les différences souvent notées entre les résultats expérimentaux et les corrélations théoriques. Un autre moyen pour réduire la convection naturelle dans les cavités consiste à introduire des partitions à l'intérieur de la cavité. Ainsi, **Anderson et Bejan [175]** ont étudié théoriquement et expérimentalement la réduction du transfert thermique à travers une enceinte avec une ou deux cloisons placées au milieu de celle-ci. Ils ont conclu que le nombre de Nusselt moyen est proportionnel à  $(1 + N_p)^{-0.61}$ ,  $N_p$  étant le nombre de cloisons. Egalement d'autres chercheurs se sont intéressés à l'effet des cloisons, ainsi **Tong et al. [176]** ont étudié l'effet d'une cloison verticale fine sur la convection naturelle dans une enceinte remplie d'air. Ils ont étudié l'influence de la position de la cloison sur le nombre de Nusselt et ont montré que la position au milieu de l'enceinte produisait la plus grande réduction sur le transfert thermique. Ils ont également montré que le partitionnement pouvait produire une réduction sur le transfert thermique comparable à celle d'un isolant poreux comme la fibre de verre remplissant la cavité. **Ho et al. [89]** ont étudié la convection naturelle à travers une enceinte rectangulaire avec une cloison épaisse. Leurs résultats montrent que le transfert thermique est considérablement atténué par la présence de la cloison. Ils ont aussi mis en évidence l'influence de la conductivité thermique de la cloison sur le nombre de Nusselt. Plus récemment, **Amraoui et al. [90]** ont présenté un travail numérique traitant de la convection naturelle couplée au rayonnement dans une cavité d'air. Cette dernière est équipée de partitions. Les auteurs sont arrivés aux conclusions suivantes : Le rayonnement thermique affecte la structure des isothermes et des lignes de courant et augmente considérablement le nombre de Nusselt moyen global (convectif et radiatif). Ces effets sont d'autant plus importants que le nombre de Rayleigh  $Ra$  est grand. Les longueurs de la partition  $L$  produisent un changement remarquable dans le transfert thermique. Indépendamment de la valeur du nombre de Rayleigh, le nombre de Nusselt moyen augmente avec l'augmentation de  $L_p$ .

En 2011, **Amar et al. [91]** ont fait une étude qui porte sur un essai expérimental de réalisation d'un concentrateur solaire miniature à base de fibre optique à plat de lumière et relié à un accumulateur d'eau chaude. Le plat du prototype est de 150cm de diamètre. Dans l'essai, la lumière du soleil concentrée a été collectée et transportée dans une fibre optique à une surface sélective dans le réservoir de stockage. Cette surface absorbe le rayonnement qui reste emprisonné à l'intérieur et échange de la chaleur avec le fluide caloporteur du réservoir dont la température peut atteindre 70° C. **N. Bellel [177]** propose l'étude de boîte cylindrique avec un noyau sphérique en utilisant deux types de récepteurs, la première cylindrique fermée et la deuxième formé d'une bobine cylindrique à l'intérieur d'un récepteur. Les auteurs ont

déterminé quelques caractéristiques de fonctionnement tel que la température de l'absorbeur, la puissance et l'efficacité du dispositif étudié. Le bilan énergétique est utilisé pour déterminer les caractéristiques thermiques de l'absorbeur afin de calculer la température concentré au capteur de surface. Dans le premier absorbeur, l'équation de la chaleur est résolue par la méthode des différences finies implicite pour déterminer la différence de température entre les bords de la bobine. La comparaison des résultats numériques avec ceux obtenus par une étude expérimentale menée en parallèle montre une bonne fiabilité du code informatique développé. **F. Z. Ferahta et al. [178]** ont étudié numériquement l'influence de l'épaisseur de la lame d'air entre l'absorbeur et le verre sur les pertes par convection dans le verre.

En 2012, **S. Saulich et al. [179]** ont présenté des travaux sur une approche holistique pour améliorer la conception globale des systèmes de climatisation solaire ; méthodes de contrôle nouvellement développées pour l'hydraulique ont été utilisés pour redessiner une usine pilote existante. Les mesures prises à partir de l'émission de tout nouveau système qui ciblent le fils de commande de température à une augmentation de l'efficacité du refroidissement solaire(SCE) de facteur de 81% par rapport au système de pilote original. En plus des améliorations dans la conception du système, de nouveaux facteurs d'efficacité pour l'étalonnage des systèmes de refroidissement solaires sont présentés. L'efficacité de l'approvisionnement solaire(SSE) de facteur fournit un moyen de quantifier la qualité des systèmes de recharge solaires thermiques par rapport à la chaleur utilisable pour conduire le processus de sorption. Le produit de l'ESS à la CdP déjà établi du refroidisseur, conduit au facteur de SCE qui, pour la première fois, propose une méthode d'analyse comparative claire et concise de la conception globale des systèmes de climatisation solaire. Alors, **M. D'Antoni et al. [180]** ont étudié la littérature produite à ce jour sur la haute capacité des capteurs solaires thermiques, dans le but de mettre en évidence le large éventail de variantes et applications possibles et de partager les informations recueillies ici pour les développements futurs. Ils ont vu surtout les capteurs solaires thermique-Massive. L'examen est axé sur les technologies liquide plutôt de l'air, en raison de leur applicabilité directe aux systèmes qui fournissent uniquement de l'eau chaude sanitaire ainsi que combinée d'eau chaude sanitaire et le chauffage des locaux. L'attention sur ce sujet se justifie par l'augmentation du nombre de publications et de concepts énergétiques qui traitent de l'utilisation des structures opaques que des absorbeurs solaires à faible coût et de l'efficacité des capteurs similaires à basse température pour les systèmes solaires conventionnels.

En 2013, **A. C. Mintsa Do Ango et al. [181]** présentent des simulations numériques visant à optimiser la conception de capteurs solaires en utilisant les polymères comme matériaux

absorbent. Les absorbeurs de capteurs solaires sont généralement faits de cuivre ou d'aluminium et, même si elles offrent de bonnes performances, ils sont par conséquent coûteux. En comparaison, en utilisant un polymère peut améliorer les capteurs solaires par compétitivité économique. Ces auteurs proposent une étude numérique d'un nouveau design pour un capteur solaire pour évaluer l'influence des paramètres de conception (épaisseur de la lame d'air, la longueur du collecteur) et des conditions de fonctionnement (débit massique, le rayonnement solaire incident, la température d'entrée) sur l'efficacité. Ce travail à présenter les principales tendances concernant les principaux paramètres qui influent l'efficacité du polymère sur capteur solaire.

En 2014, **J. L. Rodríguez-Muñoz et al. [182]** ont utilisé les polymères pour examiner les technologies de réfrigération diffusion d'absorption afin de promouvoir leurs principales caractéristiques en termes de processus de réfrigération, de leurs applications, leurs tendances actuelles et leurs limites, entre autres. Plus de 70 publications dans ce domaine ont été analysés pour conclure que cette étude représente une alternative complémentaire et viable dans le domaine des technologies de réfrigération pour faible capacité de refroidissement, en raison d'une augmentation de la demande actuelle d'appareils de réfrigération et de climatisation. **C I. Ferreira et al. [183]** ont examiné de leurs coté les systèmes de refroidissement pour les bâtiments résidentiels et publics à la fois du Sud et du nord de l'Europe et étudie les solutions les plus prometteuses lorsque l'énergie solaire est utilisée pour répondre à la demande de refroidissement de ces bâtiments alors que les températures de rejet de chaleur sont élevées. Les deux voies électriques et thermiques solaires sont considérées. Ils ont conclu que les cycles de compression de vapeur actuellement en combinaison avec des capteurs solaires conduisent à des solutions économiquement plus attrayantes surtout avec l'utilisation des polymères comme matériaux fonctionnels par les quelles les cycles de compression de vapeur entraînés par l'électricité fournie par les collectionneurs paraboliques et les moteurs Stirling donnent de meilleure solution à sorption que les cycles d'absorption à double effet équipé de collecteurs creux et capteurs solaires . De même, **M. Hamed et al. [184]** ont fait une étude numérique sur les capteurs solaires plans pour déterminer la performance optimale et les paramètres de conception de ces systèmes à l'énergie solaire de conversion de l'énergie thermique. Le collecteur est utilisé pour fournir de l'eau chaude. Il se compose de trois éléments principaux, à savoir un couvercle transparent, un absorbeur en polymère et un fluide de transfert. Une simulation en régime transitoire a été développée pour caractériser le comportement dynamique. Le modèle établi concerne l'analyse de l'équilibre énergétique. Un ensemble d'équations représentant ce modèle a été résolu simultanément et

les résultats sont utilisés pour étudier l'effet de différents paramètres sur les performances du capteur telles que la température de sortie d'eau et le coefficient global de perte de chaleur. La méthode globale a été développée sur des données environnementales qui sont caractéristiques de la ville de Gabès en Tunisie. En Algérie, **R. Ihaddadene et al. [185]** ont présenté une étude expérimentale sur les influences de débit volumétrique et l'angle d'inclinaison sur les performances d'un collecteur solaire pilote (ET200) et qui se compose d'un capteur solaire plan, un réservoir de stockage, une armoire de contrôle et de commande et d'une lampe de forte puissance simulant l'énergie solaire. Pour une intensité de rayonnement de 1,033 kW/m<sup>2</sup> et l'angle d'inclinaison de 0°, les résultats ont montré que l'efficacité du collecteur suivi d'une relation linéaire par rapport à la vitesse d'écoulement ;  $\eta = 0,68 \times Q_v + 49,79$  et a présenté un coefficient de corrélation (R<sup>2</sup>) de 0,9898. De même, l'augmentation de l'angle d'inclinaison de 0° à 60° augmente l'efficacité du collecteur. Une relation linéaire  $\eta = 0,43 \times \alpha + 53,07$  avec un coefficient de détermination (R<sup>2</sup> = 0,967) concerne l'efficacité du collecteur à l'angle d'inclinaison. Il est important de conserver des débits massiques élevés et de prendre l'angle de collecteur à 0° afin d'atteindre sa pleine signification efficacité (eau de chauffage).

Cette étude est très intéressante car elle nous a permis de nous orienter vers l'utilisation des polymères comme matériaux fonctionnels dans les dispositifs solaires à effet de serre.

Concernant les problèmes relatifs à leurs caractéristiques de vieillissement, plusieurs auteurs se sont intéressés et ont montré que les polymères sont susceptibles particulièrement au vieillissement thermique comme le cas de l'exposition solaire. D'après Hamid et Hussain [50], la détérioration d'un matériau polymère dépendrait de son environnement et de son comportement face à ce dernier. Parmi les polymères produits annuellement, plus de la moitié seraient utilisés en environnement extérieur. Pour de telles utilisations, les principaux facteurs de dégradation recensés, par ces auteurs [186] sont : les radiations UV, la pluie, l'humidité, les contaminants atmosphériques, les variations saisonnières de température et le taux d'oxygène dans l'air. De plus, ils précisent que tous ces facteurs contribueraient à limiter la performance des polymères. Concernant les PE, d'après Hsuan et Koerner [186], la dégradation se résumerait en trois étapes successives :

- une période d'incubation, pendant laquelle les antioxydants disparaîtraient par perte physique ou consommation chimique : étape A,
- la dégradation chimique du PE par oxydation : étape B,
- une brutale auto-accélération de la dégradation menant à la fragilisation du PE : étape C.

La perte des antioxydants protégeant le polyéthylène a intéressé de nombreux auteurs [187-58]. Selon Han et al. [187] et Möller et Gevert [188], la migration des antioxydants du PE vers l'environnement extérieur (perte physique) et la consommation par réaction avec les produits issus de l'oxydation du PE (perte chimique) seraient les deux phénomènes prépondérants régissant la stabilité des polyéthylènes. Smith et al. [58] ont étudié, par des mesures de temps d'induction à l'oxydation (TIO), les pertes en antioxydant de tuyaux en PE<sub>md</sub> (polyéthylène moyenne densité) exposés sous air et immergés dans l'eau. Afin de modéliser ces pertes, ces auteurs ont développé un modèle tenant compte des pertes par diffusion, évaporation, extraction et consommation chimique. Concernant cette dernière, Smith et al. prédisent une perte n'excédant pas 0,005 mol/l à 95°C après 3660h d'exposition sous air et dans l'eau. En précisant que cette valeur est du même ordre de grandeur que la dispersion des résultats expérimentaux, ces auteurs suggèrent que la consommation par la réaction chimique reste négligeable face aux pertes physiques par extraction ou évaporation. Ainsi dans les paragraphes suivants, nous nous intéresserons préférentiellement aux pertes physiques par extraction et évaporation. Nous aborderons une partie théorique avant de présenter les paramètres régissant les vitesses de perte physique dans le cas des films minces. Un court paragraphe sera toutefois consacré à la description des mécanismes de consommation chimique. Cependant, cette description sera faite après celle des mécanismes de thermo et photooxydation car la consommation chimique des antioxydants interviendrait, en partie, par réaction avec les produits issus de l'oxydation du polymère. Calvert et Billingham [64] attestent que la perte physique des antioxydants dépend essentiellement de trois facteurs : la solubilité de l'antioxydant, la vitesse à laquelle il s'évapore ou s'extrait de la surface du polymère et enfin, de son coefficient de diffusion au sein du polymère. Dans le cas de l'évaporation, par exemple, en faisant l'hypothèse que la volatilité d'un adjuvant est proportionnelle à la pression de vapeur saturante et que la loi de Raoult est valable à toutes les concentrations d'antioxydants, Billingham [189] suggère d'écrire la vitesse de perte de masse

par unité de surface de la façon suivante :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{V \cdot C}{C_s} = H \cdot C \quad (40)$$

Avec  $V$  ( $\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ) le coefficient de volatilité,  $C$  la concentration d'antioxydants dans la couche superficielle,  $C_s$  la concentration d'antioxydants à saturation et  $H = \frac{V}{C_s}$  paramètre de transport de masse caractéristique du couple polymère antioxydant.

Fayolle et Verdu [190] affirment que la précédente loi ne peut s'appliquer que dans le cas d'une diffusion suffisamment rapide afin d'assurer une répartition homogène de l'antioxydant dans toute l'épaisseur du polymère, ce qui ne serait possible que dans le cas d'échantillon de faibles épaisseurs tels que les fils ou les films. Selon ces mêmes auteurs, il existerait une



épaisseur critique ( $2l$ ) en deçà de laquelle la perte physique en antioxydants serait limitée par l'évaporation et au-delà de laquelle elle serait gouvernée par la diffusion. Calvert et Billingham [189] se sont intéressés à la détermination de cette épaisseur critique. Partant de l'équation de Crank [191], ils ont développé un modèle qui suggère l'existence de trois régimes de perte en antioxydants pour un échantillon d'épaisseur  $2l$  caractérisé par un paramètre  $L$  :

- Dominé par la diffusion dans le cas où  $L > 10$ ,
- Contrôlé par la vitesse de diffusion et de désorption pour  $0,6 < L < 10$ ,
- Exclusivement limité par la vitesse de désorption pour  $L < 0,6$ .

L'équation générale de perte physique s'écrit : 
$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \cdot L^2 \cdot \exp(-\beta_n^2 \cdot T)}{\beta_n^2 \cdot (\beta_n^2 + L^2 + L)} \quad (41)$$

Où  $M_t$  est la quantité d'antioxydants à l'instant  $t$ ,  $M_\infty$  est la quantité d'antioxydant après un temps infini,  $L = l \cdot H/D$ ,  $T = D \cdot t/l^2$ , Et  $\beta$  un paramètre positif défini tel que  $\beta \tan \beta = L$ ,  $l$  est la demi-épaisseur du film polymère,  $H$  est la constante de transfert de masse,  $D$  est le coefficient de diffusion.

En se basant sur des valeurs de solubilité, coefficient de diffusion et volatilité de l'antioxydant de la littérature, Calvert et Billingham [64] précisent, à l'aide de leur modèle, que dans le cas du polyéthylène basse densité (PEbd) stabilisé à partir de 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol (BHT) :

- La vitesse de perte physique serait principalement limitée par la désorption dans le cas de fibres et films minces (typiquement  $2l < 10 \mu\text{m}$ ),
- La diffusion contrôlerait la vitesse de perte physique dans le cas de films épais (typiquement  $2l > 1 \text{mm}$ ).

Après cette partie théorique sur les pertes physiques, nous poursuivons avec la description de l'influence de divers facteurs, tels que la température et la masse molaire des adjuvants, sur la vitesse de perte physique en antioxydants.

➤ Perte physique par évaporation : Möller et Gevert [192] ont étudié, dans le cas de films de PEbd, la perte en antioxydant phénolique au cours d'un vieillissement thermique à  $100^\circ\text{C}$ . En se basant sur des analyses par spectroscopies UV et IR, ils ont observé une diminution des absorbances UV à  $282 \text{ nm}$  et IR à  $1740 \text{ cm}^{-1}$  qu'ils ont attribué respectivement aux groupements phénolique et ester. A l'aide d'une droite de calibration obtenue avec des films de PEbd stabilisés entre 0 et  $0,12\% \text{ g/g}$ , ces auteurs corrèlent les diminutions des absorbances aux pertes de masse liées au départ des antioxydants. Ils ont ainsi montré qu'à  $100^\circ\text{C}$ , les pertes observées en IR et UV sont comparables et représenteraient  $90\%$  de la quantité initiale d'antioxydants après 2500 heures d'exposition. De plus, ces mêmes auteurs se sont intéressés

à l'influence de la température sur la vitesse de perte physique des antioxydants phénolique. En utilisant la même méthode que celle décrite précédemment, ils ont mis en évidence que la vitesse d'évaporation des antioxydants était une fonction croissante de la température. Ces auteurs concluent que les vitesses de perte par désorption obéiraient à la loi d'Arrhénius :

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (42)$$

Où  $\alpha_0$  est le facteur pré-exponentiel,  $E_a$  l'énergie d'activation,  $R$  la constante universelle des gaz parfaits et  $T$  la température absolue.

Des conclusions similaires ont été faites par Han et al [186], dans le cas de films minces de PE stabilisés par des antioxydants de type phénolique.

Möller et Gevert [192] se sont également intéressés à l'influence de la masse molaire des antioxydants sur leur vitesse d'évaporation du PEbd. En analysant par spectroscopies IR et UV, la perte d'antioxydants phénolique de masse molaire comprise entre 292 g/mol et 530g/mol, ces auteurs montrent que la vitesse d'évaporation est une fonction décroissante de la masse molaire. Les auteurs en tirent les conclusions suivantes :

- L'énergie d'activation de l'évaporation augmenterait avec la masse molaire des antioxydants, passant de 70,9 kJ/mol à 103 kJ/mol respectivement pour le phénol de plus faible masse molaire et celui de masse molaire la plus élevée,
- Le facteur pré-exponentiel  $\alpha_0$  serait, de son côté, indépendant de la masse molaire.

Au cours d'une étude précédente sur les mêmes systèmes PEbd-antioxydants phénolique, Möller et Gevert [192] ont décrit l'influence de la température et de la masse molaire des antioxydants sur leur coefficient de diffusion ( $D$ ). Pour cela, ces auteurs ont réalisé un empilement de films de PEbd contenant un excès en antioxydants et l'ont mis en sandwich entre deux empilements de films de PEbd pur, puis exposé cet ensemble à des températures comprises entre 30°C et 60°C. Ils ont ensuite déterminé la diffusion des antioxydants phénolique en suivant par spectroscopie IR l'absorbance à  $1740\text{cm}^{-1}$  (attribuée aux fonctions ester) sur chaque film. Ils ont trouvé que :

- La diffusion des phénols est une fonction croissante de la température,
- Le coefficient de diffusion obéirait à la loi de type Arrhénius,
- Le facteur pré-exponentiel  $\alpha_0$  augmenterait aussi avec la masse molaire des antioxydants, passant de 63,6 à 14800  $\text{m}^2/\text{s}$  respectivement pour des phénols de 292 g/mol et 530 g/mol,
- L'énergie d'activation de la diffusion augmenterait avec la masse molaire des antioxydants, passant de 87 kJ/mol à 104 kJ/mol respectivement pour des phénols de 292 g/mol et 530 g/mol,

Möller et Gevert [192] précisent, enfin, que le rapport des vitesses d'évaporation entre un phénol de faible masse molaire ( $M_w = 292 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et de masse molaire élevée ( $M_w = 530 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) serait de 3000 à 80°C et de l'ordre de  $10^5$  à 40°C. En revanche, le rapport des coefficients de diffusion, de ces mêmes antioxydants passerait de 2 à 80°C à 4 à 40°C. Ils concluent que, contrairement à la vitesse d'évaporation, le coefficient de diffusion dépendrait peu de la masse molaire des antioxydants. Moisan [193] a étudié, à l'aide d'un montage similaire, le coefficient de diffusion à 50°C, d'adjuvants de masse molaire  $M$  comprise entre 220 g/mol et 1177 g/mol dans le PE. Il a mis en évidence une dépendance de ce coefficient avec  $M$ . L'auteur observe que le coefficient de diffusion est globalement une fonction décroissante de la masse molaire. Procédant à des expériences similaires entre 23°C et 90°C, Moisan [193] déduit que le coefficient de diffusion  $D$  obéit à la loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{R \cdot T}\right) \quad (43)$$

Avec  $D_0$  le facteur pré-exponentiel,  $E$  l'énergie d'activation de la diffusion,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température absolue.

L'influence de divers facteurs sur la vitesse d'évaporation nous a permis de mettre en évidence que la diffusion et l'évaporation sont des fonctions croissantes de la température. De plus, l'évaporation serait une fonction décroissante de la masse molaire. Cette dépendance apparaît cependant plus controversée pour la diffusion. Nous allons maintenant nous intéresser aux pertes physiques par extraction.

Les différents produits de dégradation : D'autres auteurs se sont intéressés à la nature des différents produits formés lors de l'oxydation. Gugumus [194] a étudié, par spectroscopie IR, l'oxydation de films de PE de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur exposés dans l'air à 80°C. Il a observé deux modifications du spectre infrarouge : L'apparition d'un massif vers 1715  $\text{cm}^{-1}$  attribué aux carbonyles et l'apparition de deux pics situés à 3550  $\text{cm}^{-1}$  et 3410  $\text{cm}^{-1}$  attribués respectivement aux hydroperoxydes libres et liés. D'autre part, Zanetti et al. [195] révèlent, par analyse IR des plaques de PE dégradées dans l'air entre 200°C et 500°C, que le massif des carbonyles serait constitué de la superposition de plusieurs pics liés aux lactones (1778  $\text{cm}^{-1}$ ), esters (1770-1740  $\text{cm}^{-1}$ ), cétones saturées et insaturées (1718  $\text{cm}^{-1}$  et 1698  $\text{cm}^{-1}$ ) ainsi qu'aux acides carboxyliques (1710  $\text{cm}^{-1}$ ). D'autres auteurs ont montré, par analyse IR et chimiluminescence, la présence d'aldéhydes [196][71]. Néanmoins, selon les résultats d'Iring et al. [84] sur un PE exposé entre 130°C et 170°C dans l'air, les aldéhydes réagiraient très vite en présence d'oxygène et leur concentration resterait trop faible pour être détectée. De plus, selon Adams [197], l'oxydation des aldéhydes mènerait majoritairement à la formation d'acides carboxyliques. En plus de l'oxydation des aldéhydes, Lacoste et al. [119] attribuent

la formation des acides à l'attaque d'un hydroperoxyde par un radical alkyl ou peroxy. Un autre mécanisme a été mis en avant par Iring et al. [84] qui est basé sur l'isomérisation des radicaux peroxy, néanmoins le manque d'étapes intermédiaires dans le schéma mécanistique proposé ne nous permet pas de juger de la pertinence de ce dernier. Costa et al. [120] imaginent d'autres voies réactionnelles des aldéhydes. D'après ces auteurs, un aldéhyde réagirait préférentiellement avec un radical alkyl et une molécule de dioxygène pour former un peracide. Concernant les  $\gamma$ -lactones, Iring et al. [84] ont proposé un mécanisme de formation dérivant du schéma proposé par Adams [197]. Par la suite, d'autres mécanismes de formation des lactones ont été proposés. A titre d'exemple, Gugumus [107], a corrélé la présence de lactones à des réactions inter et intramoléculaires des 1,4 dihydroperoxydes et des 1,4 hydroxy-hydroperoxydes. Cependant, à notre connaissance, ce dernier mécanisme n'a pas été repris par d'autres auteurs. Après s'être intéressé aux mécanismes de thermo-oxydation, nous poursuivrons l'étude par une description des mécanismes de photo-oxydation et des principaux facteurs influençant la cinétique de ce phénomène.

### VI. Conclusion :

Différents types de matériaux sont utilisés dans les capteurs solaires comme : Absorbants de chaleur, isolants thermiques et transparents à l'infrarouge. Ils dépendent de leurs caractéristiques physico-chimiques comme : L'absorbance, la transmittivité, l'émissivité, etc. Ils peuvent être de nature métallique ou polymères. Les matériaux métalliques présentent l'avantage de conductivité thermique élevée mais sont susceptibles à la dégradation par corrosion. Les matériaux polymères présentent l'avantage d'être légers, d'avoir la possibilité de teinter le produit dans la masse. Toutefois, ils ont une mauvaise conductivité thermique, et sont susceptibles à un vieillissement dû au rayonnement U.V et d'avoir une tenue médiocre aux températures élevées. Le polyéthylène présente deux états amorphes et semi-cristallins. La configuration la plus stable est la maille orthorhombique. A l'état amorphe, les macromolécules linéaires sont imbriquées de façon complexe et leur comportement dépend de la température. Le matériau lors d'une exposition aux UV peut entraîner une décoloration et une diminution sensible des qualités intrinsèques du matériau. L'addition du noir de carbone permet d'augmenter de manière considérable de cette tenue aux UV. Il présente l'avantage d'être totalement inerte chimiquement aux températures conventionnelles. Son comportement en vieillissement est caractérisé par une dégradation souvent irréversible de leur propriété physique, chimique ou mécanique. Le vieillissement thermique est prononcé à des températures prolongées ou dépassant le seuil de résistance. Plusieurs auteurs se sont intéressés à ce type de vieillissement qui diffère de la thermo-oxydation. Nous présenterons

dans le chapitre suivant les matériels et les méthodes utilisées pour la caractérisation du matériau d'étude du point de vue physico-chimique et du point de vue vieillissement. Comme application de l'exposition solaire, nous avons utilisé trois types de capteurs solaires dont un prototype de distillation solaire.

### VII. Références bibliographiques :

- [1] M. R. Yaiche, A. Bouhanik, « Atlas solaire Algérien », CDER Alger, 2013.
- [2] C. Chauviagnet, « Energie solaire Dans le bâtiment », EYROLLES, 1881.
- [3] J. A. Duffie, W. A. Beckman, « Solar Energy Thermal Processes », Wiley - Interscience publication, 1974.
- [4] J. F. Kreider, B. Colorado, « Medium and High Temperature Solar Processes », ACADEMIC PRESS, New York San Francisco London, 1979.
- [5] M. A. Azzi, « Cours de TEC324 : Energie Solaire », Université de Tlemcen, 2005.
- [6] J. Crabol, « transfert de chaleur », Edition Masson, paris, 1989.
- [7] J. F. Sacadura, « Initiation aux transferts thermique », Edition TEC & DOC, 2000.
- [8] S. H. Hamid, Handbook of polymer degradation, CRC, 2000.
- [9] M. Le Huy, G. Evrard, “Methodologies lifetime predictions of rubber using arrhenius and wlf models”, Die Angewand Makromolekulare Chemie, 261, 135–142, 1999.
- [10] R. M. Koerner, A. E. Lord Jr, Y. H. Hsuan, “Arrhenius modeling to predict geosynthetic degradation”, Geotextiles and Geomembranes, 11, 151–183, 1992.
- [11] Y. Hsuan, M. Li, “Temperature and pressure effects on the oxidation of high-density polyethylene geogrids”, Geotextiles and Geomembranes, 23:55–75, 2005.
- [12] H. Y. Jeon, H. K. Kim, G. R. Koerner, “Prediction of long-term behavior of Korean HDPE géomembranes”, Proceedings Geo-Frontiers, 2005.
- [13] E. M. Hoang, N. S. Allen, C. M. Liauw, E. Fontan, P. Lafuente, “The thermo-oxidative degradation of metallocene polyethylenes. Long-term thermal oxidation in the solid state”, Polymer Degradation and Stability, 91(6), 1356–1362, 2006.
- [14] E. Kramer, J. Koppelman, “Measurement of oxidation stability of polyolefins by thermal analysis”, Polymer Degradation and Stability, 16, 261–275, 1986.
- [15] V. Langlois, L. Audouin, J. Verdu, P. Courtois, “Thermooxidative aging of crosslinked linear polyethylene: stabilizer consumption and lifetime prediction, Polymer degradation and stability, 40(3), 399–409, 1993.
- [16] E. Richaud, « Durabilité des géotextiles en polypropylène », PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2006.