

Ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



جامعة بجاية
Tasdawit n'Bgayet
Université de Béjaïa

Université Abderrahmane Mira-Béjaïa

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire

Présenté par :

KASHI Imad

Pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des polymères

Thème :

**Modélisation de la cinétique de dégradation des films de
PEBD soumis aux différents environnements.**

Mémoire soutenu le 27/05/2015 devant le jury composé de :

M. A. BOUKERROUI	Maitre de conférences A	Université de Bejaia	Président
Mme. H.BELKACEMI	Maitre de conférences A	Université de Bejaia	Examineur
M. H. DJIDJELLI	Professeur	Université de Bejaia	Examineur
M. K. MOUSSACEB	Maitre de conférences A	Université de Bejaia	Rapporteur

Année Universitaire 2014/2015

Remerciement

A Dieu le Tout Puissant de m'avoir donné le courage, la santé, et m'a accordé son soutien durant les périodes les plus difficiles.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de technologie des matériaux et de Génie des procédés (LMGP) de l'université A/MIRA de Bejaia.

Merci également au Dr K.MOUSSACEB pour m'avoir encadré, permis de découvrir et étudier ce matériau original et passionnant qui est le Poly éthylène basse densité.

*Mes remerciements vont également aux membres de jury **Dr. A. BOUKERROU, Dr. H. BELKACEMI et Pr. H. DJIDJELLI** qui ont accepté d'examiner ce travail.*

Enfin nos remerciements s'adressent aux nos enseignants de l'université de A/Mira de Béjaia.

Enfin nos remerciements s'adressent aux nos enseignants de l'université de A/Mira de Béjaia.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à toute personne qui occupe une place dans mon cœur.

Pensées de reconnaissance à mes parents pour leur confiance qu'ils m'ont accordé et que dieu les accueillent dans sa clémence.

Un travail de recherche est avant tout l'expression d'une longue dette envers de nombreux auteurs qui ont nourrit mon travail tel que mon entourage familial particulièrement Riad, Adel, Fouad, Loubna, Halima, Wahiba, et Rania.

Je voudrais dire un grand merci à Mrs O. Lamraoui, Mrs F. Moussaoui, Mrs H. Lanseur, Melle N. Zaidi, Mrs S. Bouchelaghem, Mrs S. Yezger et Melle S. Bouledouar pour leurs aides, soutiens et conseils avisés qui m'ont permis de surmonter les moments difficiles.

Merci à l'ensemble de mes proches et amis de loin et de près qui m'ont encouragé.

LISTE DES ABREVIATIONS

1. PEBD : Polyéthylène basse densité.
2. IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier.
3. IC : Indice des carbonyles.
4. IV : Indice des vinyliques.
5. IF : Indice de fluidité.
6. HALS : Stabilisants de type amine à empêchement stérique.
7. A_{1715} : Indice des carbonyles calculé à 1715 cm^{-1} .
8. IV_{909} : Indice des vinyliques calculé à 909 cm^{-1} .
9. A_{1715} : Absorbance des carbonyles à 1715 cm^{-1} .
10. A_{909} : Absorbance des carbonyles à 909 cm^{-1} .
11. μm : Micromètre.
12. ϵ_r : Pourcentage de l'allongement à la rupture.
13. AIBN : Azobisisobutyronitrile.
14. T_g : Température de transition vitreuse.
15. T_f : Température de fusion.
16. ESR : Electron spin résonance.

LISTE DES FIGURES

Fig.III.1 : Spectres IRTF des films de PEBD neutres enregistrés dans la région des carbonyles en vieillissement naturel. (a) 0 jour, (b) 80 jours, (c) 160 jours.....	42
Fig.III.2 : Spectres IRTF des films de PEBD neutres enregistrés dans la région des insaturations vinyliques en vieillissement naturel. (a) 0 jour, (b) 80 jours, (c) 160 jours ...	42
Fig.III.3 : Spectres IRTF des films de PEBD stabilisés enregistrés dans la région des carbonyles en vieillissement naturel. (a) 0 jour, (b) 160 jours	43
Fig.III.4 : Spectres IRTF des films de PEBD stabilisés enregistrés dans la région des insaturations vinyliques en vieillissement naturel. (a) 0 jour, (b) 80 jours, (c) 160 jours.	43
Fig.III.5 : Spectres IRTF des films de PEBD neutres enregistrés dans la région des carbonyles après 80 jours d'exposition en thermo-oxydation à 70 et 80°C, et après 14 jours d'exposition en thermo-oxydation à 90°C. (a) référence, (b) 70°C, (c) 80°C, (d) 90°C.....	44
Fig.III.6 : Spectres IRTF des films de PEBD stabilisés enregistrés dans la région des carbonyles après 80 jours d'exposition en thermo-oxydation à 70, 80 et 90°C. (a) référence, (b) 70°C, (c) 80°C, (d) 90°C.....	44
Fig.III.7 : Spectres IRTF des films de PEBD neutres et stabilisés enregistrés dans la région des carbonyles en thermo-oxydation à 90°C. (a) PEBD, (b) PEBD stabilisé, (c) PEBD stabilisé 80 j, (d) PEBD 80 j	45
Fig.III. 8 : Evolution de l'indice des carbonyles et des vinyliques des films de PEBD neutres en fonction du temps en vieillissement naturel.....	47
Fig.III. 9 : Evolution de l'indice des carbonyles et de l'indice des vinyliques en fonction du temps en vieillissement naturel des films de PEBD stabilisés	48
Fig.III.10 : Evolution de l'indice des carbonyles et de l'indice des vinyliques des films de PEBD neutres en fonction du temps d'exposition en thermo-oxydation à 70°C	50
Fig.III.11 : Evolution de l'indice des carbonyles et de l'indice des vinyliques des films de PEBD neutres en fonction du temps d'exposition en thermo-oxydation à 80°C	51
Fig.III.12 : Evolution de l'indice des carbonyles et de l'indice des vinyliques des films de PEBD neutres en fonction du temps d'exposition en thermo-oxydation à 90°C	52

Fig.III.13 : Evolution de l'indice des carbonyles et de l'indice des vinyliques des films de PEBD stabilisés en fonction du temps d'exposition en thermo-oxydation à 70°C	54
Fig.III.14 : Evolution de l'indice des carbonyles et de l'indice des vinyliques des films de PEBD stabilisés en fonction du temps d'exposition en thermo-oxydation à 80°C	55
Fig.III.15 : Evolution de l'indice des carbonyles et de l'indice des vinyliques des films de PEBD stabilisés en fonction du temps d'exposition en thermo-oxydation à 90°C	57
Fig.III.16 : Evolution de l'indice des carbonyles en fonction du temps d'exposition des films de PEBD neutres dans les deux modes de vieillissement	57
Fig.III.17 : Evolution de l'indice des carbonyles en fonction du temps d'exposition des films de PEBD stabilisés dans les deux modes de vieillissement	58
Fig.III.18 : Evolution de l'indice des vinyliques en fonction du temps d'exposition des films de PEBD neutres dans les deux modes de vieillissement	58
Fig.III.19 : Evolution de l'indice des vinyliques en fonction du temps d'exposition des films de PEBD stabilisés dans les deux modes de vieillissement	59
Fig.III.20 : Evolution du pourcentage d'allongement à la rupture des films PEBD neutres et stabilisés en vieillissement naturel	60
Fig.III.21 : Evolution du pourcentage d'allongement à la rupture des films de PEBD neutres en thermo-oxydation	64
Fig.III.22 : Evolution du pourcentage d'allongement à la rupture des films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation	64
Fig.III.23 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 70, 80 et 90 °C et dans les conditions de vieillissement naturel	74
Fig. III.24 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 70, 80 et 90 °C et dans les conditions de vieillissement naturel	83

Fig.III.25 : Allongement à la rupture en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD neutres pour différentes températures	84
Fig.III.26 : Allongement à la rupture en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD stabilisés pour différentes températures	84

LISTE DES SCHEMAS

Schéma I.1 : Différentes classes des polymères	4
Schéma I.2 : Schéma de la chaîne d'un polymère linéaire	6
Schéma I.3 : Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel	7
Schéma I.4 : Schéma schématique d'un polymère tridimensionnel (polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes)	7
Schéma I.5 : Schéma d'une polymérisation radicalaire.....	10
Schéma I.6 : Schéma d'une polymérisation anionique	10
Schéma I.7 : Schéma d'une polymérisation cationique.....	11
Schéma I.8 : Réaction d'estérification.....	12
Schéma I.9 : Réaction d'un dichlorure d'acide sur la diamine.....	12
Schéma I.10 : Réaction d'addition sur les carbonyles.....	13
Schéma I.11 : Réaction d'addition sur les doubles liaisons	13
Schéma I.12 : Réaction par ouverture du cycle.....	14
Schéma I.13 : Présentation d'un sphérolite de polyéthylène.....	15
Schéma I.14 : Mécanisme général d'auto-oxydation	25
Schéma I.15 : Hydroxybenzophénones	29
Schéma I.16 : Mécanisme de désactivation des états excités du stabilisant Quenchers.....	29
Schéma I.17 : Complexes de Nickel	30
Schéma I.18 : Mécanisme général de stabilisation des HALS	31
Schéma II.1 : Tinuvin 622 (masse moléculaire >2,500)	33
Schéma II.2 : Chimassorb 944 (Mn>2,500)	34

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Valeurs des énergies de la liaison C-H.....	18
Tableau I.2 : Valeurs des énergies de dissociation des liaisons, longueur d'onde et de l'énergie de photon	19
Tableau. III.1 : Résultats expérimentaux de l'indice des carbonyles calculé à 1715 cm^{-1} et de l'indice des vinylique calculé à 909 cm^{-1} pour les films de PEBD neutres en fonction du temps d'exposition.....	46
Tableau. III.2 : Résultats expérimentaux de l'indice des carbonyles calculé à 1715 cm^{-1} et de l'indice des vinylique calculé à 909 cm^{-1} pour les films de PEBD stabilisés en fonction du temps d'exposition.....	47
Tableau. III.3 : Résultats expérimentaux de l'indice des carbonyles à 1715 et de l'indice des vinyliques à 909 cm^{-1} en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 70°C	49
Tableau III.4 : Résultats expérimentaux de l'indice des carbonyles à 1715 cm^{-1} et de l'indice des vinyliques à 909 cm^{-1} en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 80 °C.....	50
Tableau III.5 : Résultats expérimentaux de l'indice des carbonyles à 1715 cm^{-1} et de l'indice des vinyliques à 909 cm^{-1} en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 90°C.....	51
Tableau III.6 : Résultats expérimentaux de l'indice des carbonyles à 1715 cm^{-1} et de l'indice des vinyliques à 909 cm^{-1} en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 70°C.....	53
Tableau III.7 : Résultats expérimentaux de l'indice des carbonyles à 1715 cm^{-1} et de l'indice des vinyliques à 909 cm^{-1} en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 80 °C.....	54

Tableau III.8 : Résultats expérimentaux de l'indice des carbonyles à 1715 cm ⁻¹ et de l'indice des vinyliques à 909 cm ⁻¹ en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 90°C.....	56
Tableau III.9 : Résultats expérimentaux du pourcentage d'allongement à la rupture en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD neutres et stabilisés en vieillissement naturel.....	61
Tableau III.10 : Résultats expérimentaux du pourcentage d'allongement à la rupture en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD neutres en thermo-oxydation	62
Tableau III.11 : Résultats expérimentaux du pourcentage d'allongement à la rupture en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation ..	63
Tableau III.12 : Valeurs expérimentales et calculées de l'allongement à la rupture des films de PEBD neutres en vieillissement naturel	66
Tableau III.13 : Critères statistiques choisi du première modèle obtenu pour les films de PEBD neutres en vieillissement naturel	67
Tableau III.14 : Critères statistiques choisi du deuxième modèle obtenu pour les films de PEBD neutres en vieillissement naturel	68
Tableau III.15 : Valeurs expérimentales et calculées de l'allongement à la rupture des films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 70°C.....	69
Tableau III.16 : Critères statistiques choisi du modèle obtenu pour les films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 70°C	69
Tableau III.17: Valeurs expérimentales et calculées de l'allongement à la rupture des films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 80°C.....	70
Tableau III.18 : Critères statistiques choisi du modèle obtenu pour les films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 80°C	71
Tableau III.19 : Valeurs expérimentales et calculées de l'allongement à la rupture des films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 90°C.....	71
Tableau III.20 : Critères statistiques choisi du modèle obtenu pour les films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 90°C	72

Tableau III.21 : Critères statistiques choisi du deuxième modèle obtenu pour les films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 90°C.....	73
Tableau III.22 : Valeurs expérimentales et calculées de l’allongement à la rupture des films de PEBD stabilisés en vieillissement naturel	75
Tableau III.23 : Critères statistiques choisi du deuxième modèle obtenu pour les films de PEBD stabilisés en vieillissement naturel	76
Tableau III.24 : Valeurs expérimentales et calculées de l’allongement à la rupture des films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 70°C.....	77
Tableau III.25 : Critères statistiques choisi du modèle obtenu pour les films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 70°C.....	78
Tableau III.26 : Valeurs expérimentales et calculées de l’allongement à la rupture des films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 80°C.....	79
Tableau III.27 : Critères statistiques choisi du modèle obtenu pour les films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 80°C.....	80
Tableau III.28 : Valeurs expérimentales et calculées de l’allongement à la rupture des films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 90°C.....	81
Tableau III.29 : Critères statistiques choisi du modèle obtenu pour les films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 90°C.....	82
Tableau III.30 : les valeurs prévues de la demi-vie par le modèle (logique flou) pour les films de PEBD neutres et stabilisés.....	85
Tableau III.31 : Valeurs expérimentales et calculées de l’allongement à la rupture des films de PEBD neutres en vieillissement naturel	86
Tableau III.32 : Critères statistiques choisi du modèle obtenu pour les films de PEBD neutres en vieillissement naturel	88
Tableau III.33 : Valeurs expérimentales et calculées de l’allongement à la rupture des films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 70°C.....	89
Tableau III.34 : Critères statistiques choisi du modèle obtenu pour les films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 70°C.....	90
Tableau III.35 : Valeurs expérimentales et calculées de l’allongement à la rupture des films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 80°C.....	91

Tableau III.36 : Critères statistiques choisi du modèle obtenu pour les films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 80°C	92
Tableau III.37 : Valeurs expérimentales et calculées de l'allongement à la rupture des films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 90°C.....	93
Tableau III.38 : Critères statistiques choisi du modèle obtenu pour les films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 90°C	94
Tableau III.39 : Valeurs expérimentales et calculées de l'allongement à la rupture des films de PEBD stabilisés en vieillissement naturel	95
Tableau III.40 : Critères statistiques choisi du modèle obtenu pour les films de PEBD stabilisés vieillissement naturel	96
Tableau III.41 : Valeurs expérimentales et calculées de l'allongement à la rupture des films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 70°C.....	97
Tableau III.42 : Critères statistiques choisi du modèle obtenu pour les films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 70°C	99
Tableau III.43 : Valeurs expérimentales et calculées de l'allongement à la rupture des films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 80°C.....	100
Tableau III.44 : Critères statistiques choisi du modèle obtenu pour les films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 80°C	101
Tableau III.45 : Valeurs expérimentales et calculées de l'allongement à la rupture des films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 90°C.....	102
Tableau III.46 : Critères statistiques choisi du modèle obtenu pour les films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 90°C	104
Tableau III.47: Comparaison entre les valeurs observées et les valeurs prévues de la demi-vie pour les films de PEBD neutres et stabilisés	105

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. Introduction	3
I.2. Historique	3
I.3. Classification des polymères	4
I.3.1. Origines	5
I.3.1.1. Polymères naturels	5
I.3.1.2. Polymères artificiels	5
I.3.1.3. Polymères synthétiques	5
I.3.1.3.1. Thermoplastiques	5
I.3.1.3.2. Thermodurcissables	5
I.3.1.3.3. Elastomères	5
I.3.2. Domaine d'application	6
I.3.2.1. Polymères de grande diffusion	6
I.3.2.2. Polymères techniques	6
I.3.2.3. Polymères spéciaux (ou polymères de fonction)	6
I.3.3. Structures	6
I.3.3.1. Polymères linéaires	6
I.3.3.2. Polymères bidimensionnels	7
I.3.3.3. Polymères réticulés (les polymères tridimensionnels)	7
I.4. Polymérisation	7
I.4.1. Polymérisation en chaîne	8
I.4.1.1. Polymérisation radicalaire	9
I.4.1.2. Polymérisation ionique	10
I.4.1.3. Polymérisation par coordination	11

I.4.2. Polymérisation par étape (Polycondensation)	11
I.4.2.1. Réaction de substitution nucléophile sur les carbonyles	12
I.4.2.2. Réaction d'addition sur les carbonyles	13
I.4.2.3. Réaction d'addition sur les doubles liaisons	13
I.4.2.4. Réaction par ouverture du cycle.....	13
I.4.3. Techniques de la polymérisation par étape (Polycondensation)	14
I.4.3.1. Polycondensation en masse.....	14
I.4.3.2. Polycondensation en suspension et à l'état solide.....	14
I.4.3.3. Polycondensation en solution.....	14
I.4.3.4. Polymérisation interfaciale	15
I.5. Polyéthylène (PE)	15
I.5.1. Polyéthylène basse densité (PEBD)	16
I.5.2. Polyéthylène haute densité (PEHD)	17
I.5.3. Polyéthylène réticulé chimiquement	17
I.6. Facteurs responsables de la dégradation	17
I.6.1. Facteurs liés à la nature du polymère	17
I.6.1.1. Effet de la structure chimique du polymère	17
I.6.1.2. Effet de la cristallinité	18
I.6.1.3. Effet des molécules liens.....	18
I.6.1.4. Effet de la morphologie des cristaux.....	18
I.6.2. Facteurs liés à l'environnement.....	19
I.6.2.1. Effet des radiations solaires.....	19
I.6.2.2. Effet de l'oxygène	19
I.6.2.3. Effet de la température	19
I.7. Manifestation de la dégradation	19
I.8. Modes de vieillissement	20
I.8.1. Thermo-oxydation.....	20

I.8.2. Photo-oxydation	24
I.9. TYPES DE STABILISANTS	29
I.9.1. Photo-stabilisants	29
I.9.1.1. Absorbeurs UV.....	29
I.9.1.2. Extincteurs (QUENCHERS)	29
I.9.1.3. HALS (Piégeurs de radicaux)	30
I.9.2. Antioxydants	32
I.9.2.1. Antioxydants primaires	32
I.9.2.2. Antioxydants secondaires.....	32
 CHAPITRE II : PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET MODELISATION	
II.1. Matériaux utilisés.....	33
II.1.1. Polyéthylène basse densité(PEBD).....	33
II.1.2. Stabilisants de type amine à empêchement stérique (HALS).....	33
II.2. Préparation des films	34
II.3. Mode de vieillissement	34
II.3.1. Vieillissement naturel	34
II.3.2. Vieillissement accélère (thermo oxydation)	34
II.4. Techniques expérimentales	35
II.4.1. Infrarouge à transformé de Fourier(IRTF).....	35
II.4.2. Test de traction mécanique	35
II.5. Méthodologie de modélisation.....	36
II.5.1. Approche Mathématiques et statistiques	36
II.5.2. Validité des modèles de la régression.....	37
II.5.3. Variance résiduelle et le coefficient de détermination	37
II.5.4. Test de Student.....	38

II.5.5. Test de Fisher-Snedecor	39
II.6. Utilisation de la logique floue dans la Modélisation	39

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Etude de vieillissement naturel et accéléré des films de PEBD neutre et stabilisé	41
III.1.1. Etude du vieillissement naturel par spectroscopie IRTF	41
III.1.1.1. Films de PEBD neutres	41
III.1.1.2. Films stabilisés	42
III.1.2. Etude de la thermo-oxydation par spectroscopie IRTF	43
III.1.2.1. Film de PEBD neutre	43
III.1.2.2. Film de PEBD stabilisé	44
III.2. Résultats expérimentaux de l'indice des carbonyles et des vinyliques	45
III.2.1. Indice des carbonyles et des vinyliques des films de PEBD neutres et stabilisés en vieillissement naturel.....	45
III.2.1.1. Film de PEBD neutre	45
III.2.1.2. Film de PEBD stabilisé	47
III.2.2. Indice des carbonyles et des vinyliques des films de PEBD neutres et stabilisés en thermo-oxydation	48
III.2.2.1. Film de PEBD neutre	48
III.2.2.2. Film de PEBD stabilisé	52
III.2.2.3. Etude comparative	57
III.3. Allongement à la rupture	60
III.3.1. Effet du vieillissement naturel sur l'allongement à la rupture des films de PEBD neutres et stabilisés	60
III.3.2. Effet de la thermo-oxydation sur l'allongement à la rupture des films de PEBD neutres et stabilisés	61
III.4. MODELISATION DE LA CINETIQUE DE DEGRADATION DE FILMS DE PEBD STABILISES	65

III.4.1. Evolution de l'allongement à la rupture en fonction de temps d'exposition	65
III.4.1.1. Films de PEBD neutres	65
III.4.1.2. Films de PEBD stabilisés par les HALS	74
III.4.2. Evolution de l'allongement à la rupture en fonction de temps d'exposition par la méthode de la logique flou	83
III.4.3. Influence des réponses IV et IC sur l'allongement à la rupture	85
III.4.3.1. Films de PEBD neutres	86
III.4.3.2. Films de PEBD stabilisés par les HALS	94
III.4.4. Conclusion	104
III.4.4. Détermination de la durée de vie des films de PEBD neutre et stabilisé	105
CONCLUSION GENERALE	106
PERSPECTIVES	108
Références bibliographiques	109

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les matières plastiques, lorsqu'elles sont exposées à l'environnement extérieur, subissent une dégradation sous l'influence de facteurs climatiques tels que : la température, les radiations (ultraviolet et infrarouge), les pluies, les contaminants atmosphériques et l'oxygène de l'air [1]. Pour arrêter ce phénomène et prolonger la durée de vie du matériau, des photostabilisants sont incorporés dans la matrice polymère tels que les absorbeurs UV, les Quenchers et les HALS (Hindred Amine light stabilizers) [2].

L'utilisation du polyéthylène basse densité PEBD connaît une augmentation considérable qui touche aujourd'hui de nombreux domaines aussi larges que variés tels que l'emballage, le bâtiment, la plasticulture, l'isolation électrique ...etc. Le choix du PEBD s'est imposé en raison des avantages qu'il offre notamment : une facilité de mise en œuvre, une légèreté, un prix relativement bas et de bonnes propriétés physico-chimiques [3].

La littérature rapporte aussi que les HALS sont des antioxydants thermiques très efficaces [4-5]. Toutefois, cette efficacité est réduite en présence de certains composés chimique à base de sulfure et d'halogène qui constituent la majorité des produits comme les pesticides et les insecticides. Ces derniers qui sont généralement des acides forts réagissent avec les HALS qui sont des bases fortes provoquant ainsi une **diminution** de leurs performances.

Ce travail à pour objectif l'étude du vieillissement naturel et du vieillissement thermo-oxydative des films de PEBD neutres et stabilisés par un mélange de deux HALS, Tinuvin 622 et Chimassorb 944. Une étude sur la modélisation de la cinétique de dégradation est également proposée, elle consiste à proposer des modèles mathématiques décrivant la cinétique de dégradation des films de PEBD neutres et stabilisés soumis à différents environnement.

Le suivi de dégradation des films à été effectué par deux méthodes principales à suivre :

- Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).
- Test mécanique d'allongement à la rupture.

La présentation du mémoire est assurée par trois chapitres à savoir:

Le premier chapitre sera consacré pour des rappels théoriques dans lequel seront présentés les classifications des polymères, les principaux mécanismes d'oxydation du PEBD et le mode d'action des HALS.

Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation des protocoles expérimentaux (Techniques d'analyses), ainsi que à l'exploitation des méthodes de modélisation des phénomènes de dégradation des films de PEBD.

Dans le troisième chapitre en rassemblera tous les résultats obtenus et leurs interprétations, et en termine par une conclusion générale et des perspectives.

CHAPITRE I
REVUE
BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction

Les polymères sont omniprésents en odontologie, que ce soit en odontologie conservatrice comme matériaux de reconstitution ou en prothèses comme matériaux d'infrastructure, cosmétiques ou à empreinte. Ils rentrent également dans la constitution de cires ou des fils de sutures. Les mécanismes d'action de ces polymères au contact des différents tissus bucco- dentaires font appel à une stratégie chimique de plus en plus élaborée pour tenter de répondre convenablement et durablement à des conditions cliniques variées. Pour mettre en œuvre correctement ces matériaux, il est important de connaître leur mécanisme de réaction avec leurs avantages et leurs inconvénients spécifiques [6,8].

I.2. Historique

De tous temps, les polymères naturels avaient été utilisés par l'homme sous la forme de matériaux ou de fibres textiles. La rareté de certains d'entre eux avait mobilisé les chercheurs, lesquels étaient parvenus, dès la fin du 19^{ème} siècle, en transformant chimiquement des polymères naturels, à générer les polymères artificiels. Ainsi, ils avaient créé la nitrocellulose (celluloïd, soie artificielle) pour le remplacement de l'ivoire, de la soie...etc, ou bien des matériaux présentant des propriétés nouvelles susceptibles d'engendrer de nouvelles applications (ébonite par vulcanisation extrême du caoutchouc naturel).

Une étape importante avait été franchie avec la production industrielle des premiers polymères synthétiques (Bakélite, caoutchoucs synthétiques). Mais c'est à partir de la théorie proposée par STAUDINGER que leur variété s'est accrue de façon considérable. Il en fut le principal utilisateur et la plupart des polymères synthétiques vinyliques utilisés aujourd'hui sont issus de ses travaux.

Dès la décennie 1940-1950, on avait fait appel aux polymères pour qu'ils soient substitués à nombre de matériaux traditionnels. Cette opération n'a pas toujours été réalisée avec le sérieux qu'elle aurait mérité, ce qui a entraîné une réputation de médiocre qualité des objets fabriqués. Les recherches effectuées dans les laboratoires industriels et académiques ont conduit à pallier les principaux défauts des polymères, lesquels sont maintenant utilisés pour les applications les plus sophistiquées et les domaines les plus avancés de la technologie.

Les jurys du prix Nobel ont voulu honorer cette science encore jeune, en attribuant les prix de Chimie ou de Physique à nombre de ses représentants : STAUDINGER fut le premier

récompensé mais on peut aussi citer ZIEGLER et NATTA, FLORY, la triade Mc DIARMID, SHIRAKAWA, HEEGER ainsi que, plus récemment, une autre triade avec CHAUVIN, GRUBBS et SCHROCK. PIERRE-GILLES de GENNES a aussi été honoré par le jury du prix Nobel ; les polymères n'ont été que l'un de ses centres d'intérêt mais son nom est connu de tous les scientifiques pour ses théories dans le domaine de la science des polymères [6].

En raison de son importance économique, l'industrie des polymères a généré une multitude de travaux de recherche et stimulé, en amont, une recherche académique de grande qualité. Celle-ci est fortement soutenue par les milieux industriels qui ont su avantageusement valoriser la recherche de base.

I.3. Classification des polymères

A cause de la diversité de la fonction et de la structure trouvées dans le domaine des macromolécules, il est utile de tracer certains schémas qui regroupent les matériaux sous des titres commodes montrés ci-dessous (schéma I.1).

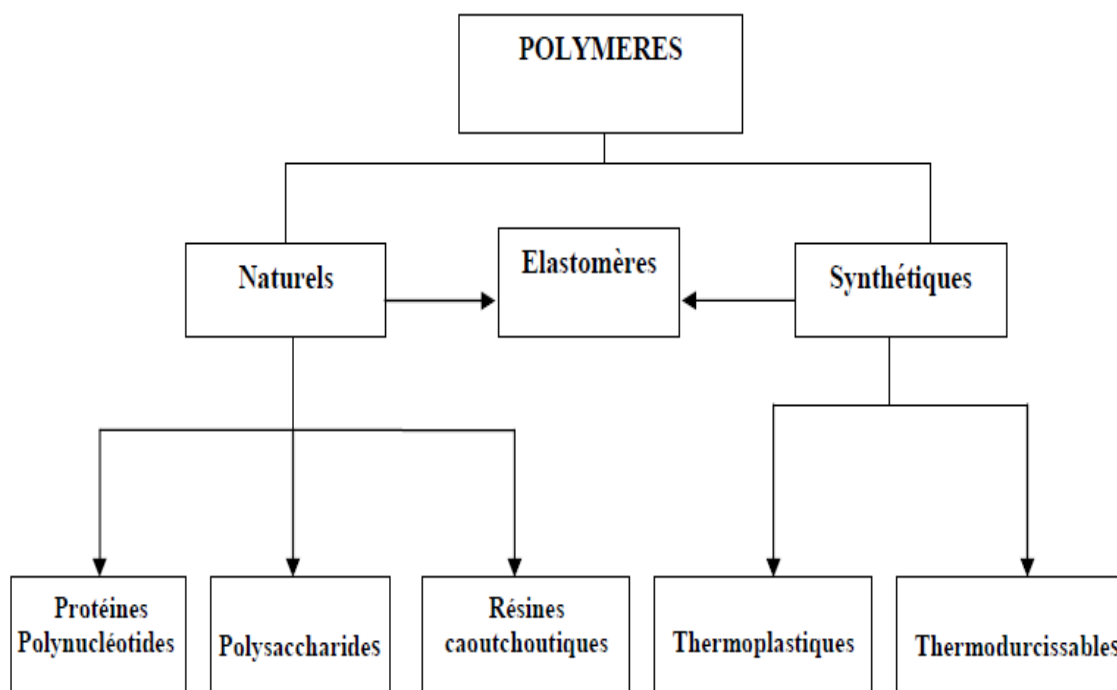


Schéma I. 1: Différentes classes des polymères.

Les polymères naturels ont des structures plus complexes que les polymères synthétiques [13].

Les fabricants offrent une très grande diversité de produits, mais il existe trois grandes catégories de matières plastiques synthétiques : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

I.3.1. Origines

Les polymères selon leurs origines sont classés en trois catégories :

I.3.1. 1. Polymères naturels

Sont issus des règnes végétal ou animal, leur importance est considérable. On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel ...etc [7].

I.3.1.2. Polymères artificiels

Sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés ; les esters cellulose (nitrocellulose, acétate de cellulose...) ont toujours connu une certaine importance économique.

I.3.1.3. Polymères synthétiques

Polymère préparés par polymérisation de molécules monomères : polyisoprène synthétique ...etc

I.3.1.3.1. Thermoplastiques

Les thermoplastiques ramollissent sous l'effet de la chaleur. Ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit [14]. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires, reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes. Ces polymères peuvent se cristalliser (thermoplastiques cristallins) ou non (thermoplastiques amorphes), et peuvent être mis en forme (même de façon répétitive) par chauffage et refroidissement [15].

I.3.1.3.2. Thermodurcissables

Ils sont constitués par des macromolécules s'étendant dans les trois directions de l'espace, d'autant plus rigides que le réseau tridimensionnel est plus dense. Leur «réticulation» obtenue le plus souvent sous l'effet de la chaleur est irréversible ; ces produits résistent donc mieux à l'effet de la chaleur [16].

I.3.1.3.3. Elastomères

Un élastomère est un polymère linéaire ou ramifié transformé par vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble. Les élastomères se différencient des thermodurcissables par leur propriété d'élasticité caoutchouteuse, c'est-à-dire la capacité à subir de très grandes déformations réversibles sous l'action de contraintes mécaniques [17].

I.3. 2. Domaine d'application

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, comme matériaux en particulier. Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories :

I.3. 2. 1. Polymères de grande diffusion

Encore appelés polymères de commodité, dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable [8].

I.3.2.2. Polymères techniques

Ont des caractéristiques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour de nombreuses applications ; les polyamides, les polyacétals font partie de cette famille.

I.3.2.3. Polymères spéciaux (ou polymères de fonction)

Présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photoactifs, thermostables, adhésifs, ...etc. Tous les spécialistes ne donnent pas la même définition à chacune de ces catégories même s'ils s'accordent sur les termes.

I.3.3. Structures

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories selon leurs structures (dimensionnalités) [9].

I.3.3.1. Polymères linéaires

Un polymère linéaire d'une longue chaîne d'atomes qui sont attachés aux groupements substitués comme illustré dans Schéma I.2 [18].

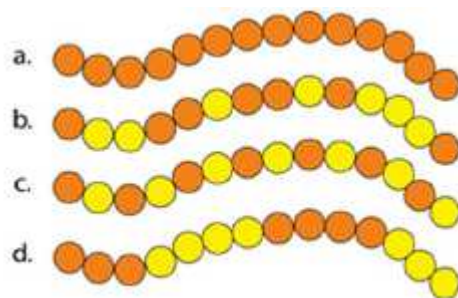


Schéma I.2: Schéma de la chaîne d'un polymère linéaire (a. Homopolymère, b. Copolymère statistique, c. Copolymère alterné, d. Copolymère séquencé).

I.3.3.2. Polymères bidimensionnels

Dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...etc) ; dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (schéma I.3).

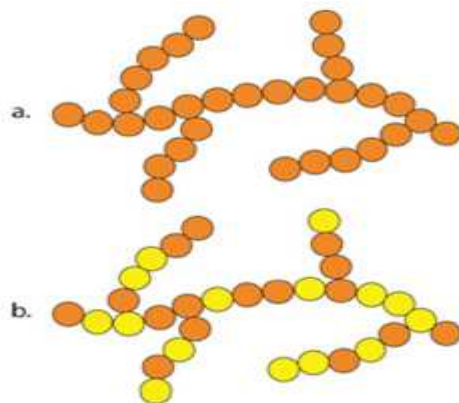


Schéma I.3 : Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel : le carbone graphite (a. Homopolymère ramifié, b. Copolymère ramifié) [9].

I.3.3.3. Polymères réticulés (Tridimensionnels)

Dans ce cas, la macromolécule occupe un volume dans toutes les dimensions sont du même ordre de grandeur comme illustré dans schéma I.4 [19-20].

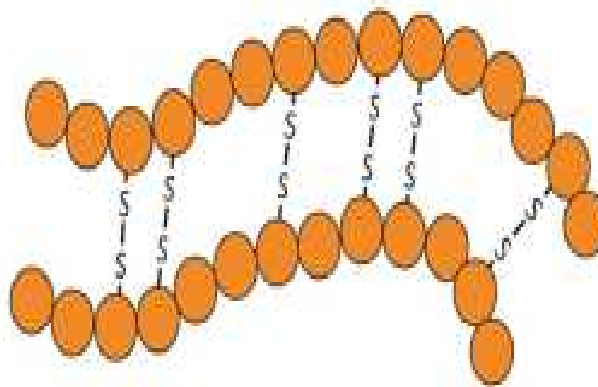


Schéma I.4 : Schéma schématique d'un polymère tridimensionnel (polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes).

I.4. Polymérisation

Il existe de nombreuses substances macromoléculaires naturelles: les protéines fibreuses (des cheveux, des poils de laine, des plumes, des angles), les protéines corpusculaire telles que l'insuline, l'hémoglobine, l'ovalbumine, la cellulose substance de

soutien et l'amidon substance de réserve des cellules végétales, le glycogène du foie, lignine du bois, le caoutchouc et la gutta percha, le diamant et le graphite, les silicates et l'alumina silicates parmi tant d'autre. Seul un petit nombre de ces composés macromoléculaires a pu être reproduit synthétiquement. Hormis, la synthèse du diamant par modification de la structure du graphite et celle de quelques silicates et corps minéraux peu complexe, il a fallu plus de dix ans pour que soit effectuée, par une équipe allemande. La synthèse de l'insuline de bœuf, et par une équipe chinoise celle de l'insuline de porc [21]. En revanche, les chimistes organiciens ont créé d'innombrables macromolécules qui n'existent pas dans la nature, en vue d'application techniques dont certaines étaient au paravent l'apanage des macromolécules naturelles [22].

La synthèse chimique est un procédé fondamental permettant de préparer et / ou de fabriquer une entité chimique à partir d'autres unités chimiques plus petites et structurellement différentes. La synthèse de molécules plus complexes fait généralement intervenir plusieurs étapes réactionnelles. C'est le contraire de l'analyse qui cherche à isoler des substances pour voir ensuite de quoi elles sont faites [22].

La synthèse macromoléculaire conduit à l'élaboration de polymère dans les masses moléculaires, leur distribution, la nature des extrémités de chaînes, la composition et la structure sont bien définies, constituent l'étape de base pour élaborer des édifices supramoléculaire dont l'architecture est contrôlée. Elles possèdent des applications et des propriétés spécifiques [11].

On distingue habituellement deux types principaux de polymérisation: les polymérisations en chaîne (polyaddition) et les polymérisations par étapes (polycondensation) [23].

I.4.1. Polymérisation en chaîne

Le détail des réactions intervenant dans la polymérisation en chaîne, ainsi que leur probabilité de se produire, dépendent non seulement de la nature du monomère, mais aussi fortement de la nature du centre actif.

Les sites actifs localisés peuvent être de trois sortes :

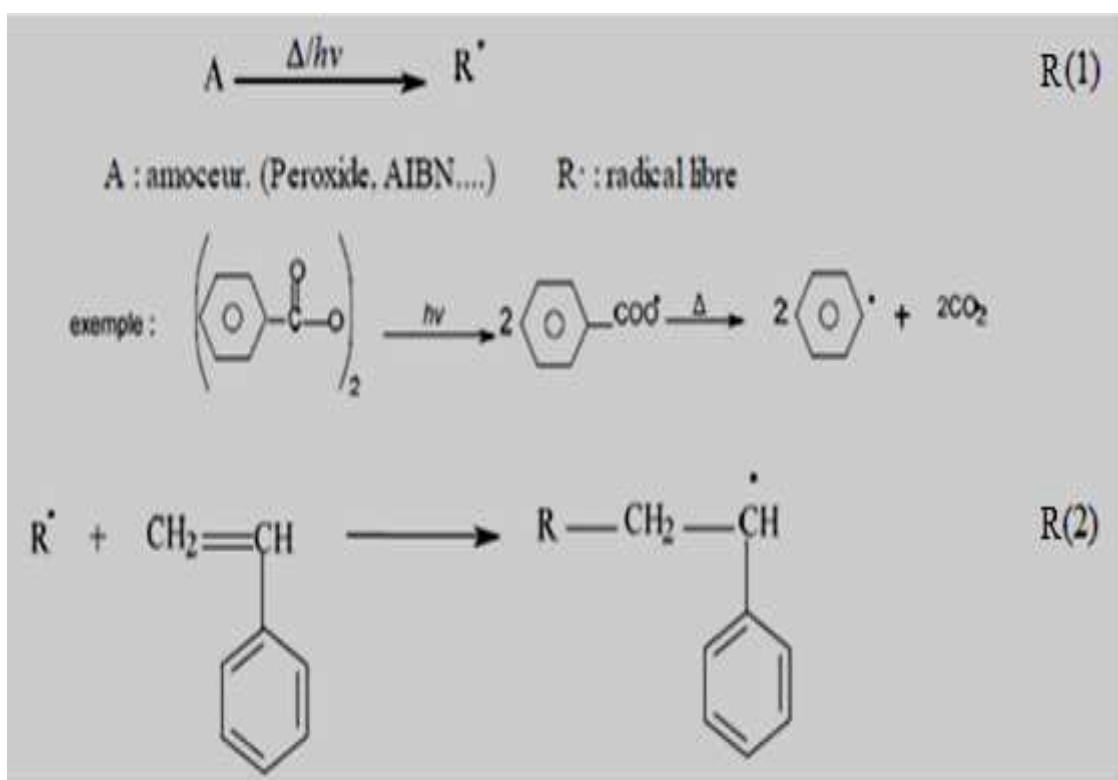
- **Un radical** : Donnant naissance à une polymérisation radicalaire.
- **Un carbanion**: Donnant lieu à une polymérisation anionique.
- **Un carbocation**: Donnant lieu à une polymérisation cationique [24].

I.4.1.1. Polymérisation radicalaire

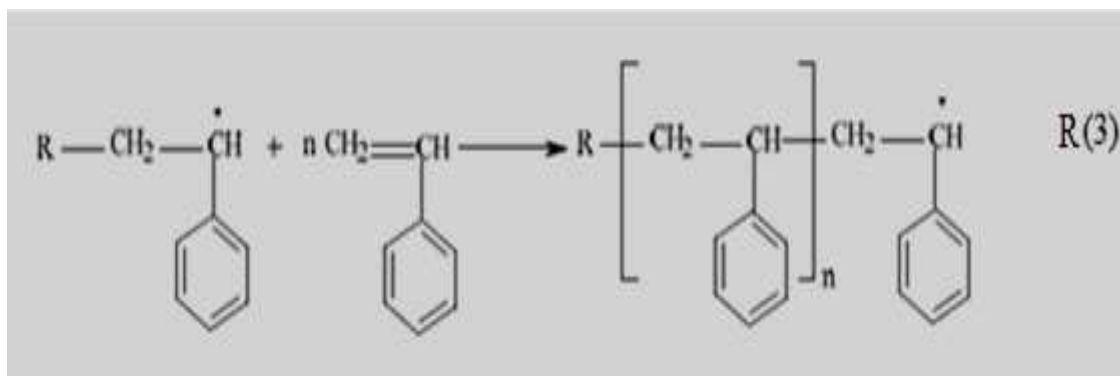
La polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne qui permet la formation d'un polymère à partir d'un monomère vinylique ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) en présence des radicaux libres, chaque radical effectue en un temps très court ($\approx 0,1$ s) un grand nombre de (1000 à 10000) de réactions chimiques élémentaires puis disparaît par réactions mutuelles avec un autre radical [25].

La polymérisation radicalaire comporte généralement trois étapes : on désigne par $\text{R}\cdot$, les radicaux libres et par $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ le monomère ; ou $\text{X} = \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{COOCH}_3$ et $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ comme illustré dans le schéma I.5.

✓ Amorçage



✓ Propagation



✓ Terminaison

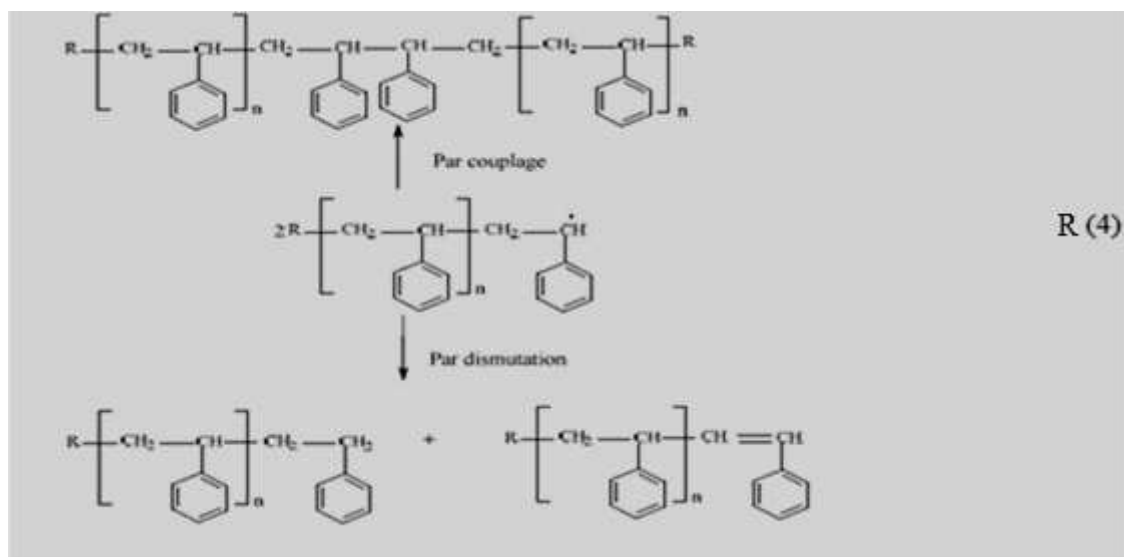


Schéma I.5: Schéma d'une polymérisation radicalaire.

I.4.1.2. Polymérisation ionique

La polymérisation ionique est une polymérisation d'addition dans laquelle les extrémités de chaîne en croissance portent une charge négative ou positive [18]. L'amorceur des réactions de polymérisation ionique n'est pas un radical, mais un ion (cation ou anion) [23].

a. Polymérisation anionique

Parmi les amorceurs utilisés sont les bases fortes nucléophiles telles que naphthalène, KNH₂ (schéma I.6) [26].

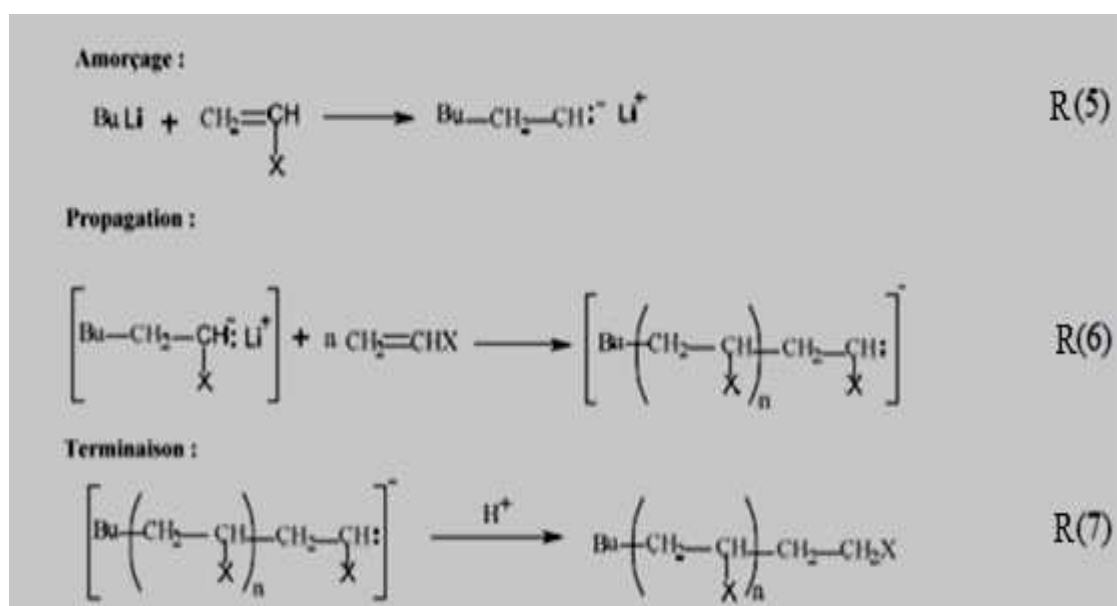


Schéma I.6: Schéma d'une polymérisation anionique.

b. Polymérisation cationique

Les catalyseurs du type Friedel – Crafts: Chlorure d'aluminium (AlCl_3), fluorure de bore, (BF_3) sont accepteurs d'électrons et peuvent se fixer par coordination sur les doubles liaisons en créant un ion carbanium qui permet l'amorçage de la double liaison. La propagation se fait par addition successive de monomère sur l'ion carbanium et l'interruption de la croissance de la chaîne intervient par perte d'un proton repris par l'anion et apparition d'un chaînon terminal non saturé (schéma I.7) [19].

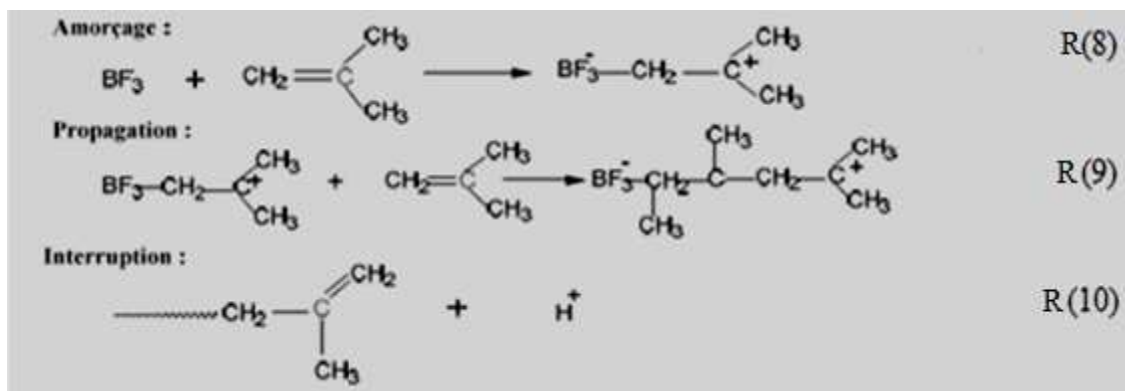


Schéma I.7: Schéma d'une polymérisation cationique.

I.4.1.3. Polymérisation par coordination

Est une réaction de croissance en chaîne résultant de la fixation des électrons π d'un monomère éthylénique ou de fixation des électrons d'un monomère hétérocyclique sur une orbitale d vacante d'un atome de métal de transition [17]. En plus de l'intérêt des structures (polyéthylènes linéaires, haute, moyenne et basse densité, polypropylène isotactique ...etc.), l'utilisation des catalyseurs de polymérisation par coordination accélère ou même rend possible la polymérisation de certains monomères moins ou peu sensibles à l'action des amorceurs classiques (dérivés allyliques, par exemple) [12].

Cette addition est stéréospécifique : elle est régulière. Quatre types de catalyseurs, sont utilisés industriellement [17]:

- Les catalyseurs zeigler – natta ;
- Les catalyseurs intermédiaires des métallocènes ;
- Les catalyseurs philips ;
- Les catalyseurs métathèse ;

I.4.2. Polymérisation par étape (Polycondensation)

Les réactions de polycondensation sont des réactions par étapes : la macromolécule est construite suite aux réactions successives entre les groupements terminaux de

molécules monomères. La poursuite du processus jusqu'à l'obtention d'un polymère peut avoir lieu par ajouts progressifs d'autres molécules monomères ou par réaction entre d'oligomères.

Une des particularités de la polycondensation est l'élimination, au cours de la réaction d'un tiers constituant. Il s'agit le plus souvent de molécules d'eau ou d'alcool [23].

Le nombre de groupes fonctionnels qui peuvent réagir pour donner le polycondensat est appelé fonctionnalité f . Il est bien évident qu'avec des composés monofonctionnels, on ne peut pas obtenir de polymères, on obtient un composé normal. Pour que cela soit possible il faut que les monomères aient une fonctionnalité égale ou supérieure à 2 [27].

Lorsqu'un monomère ou un mélange de monomère possède une fonctionnalité moyenne égale à 2, on obtient des polymères linéaires thermoplastiques, fusibles et solubles dans les solvants organiques. Si la fonctionnalité moyenne est supérieure à 2, la polymérisation conduit à des structures d'abord ramifiées, puis réticulées, d'où la formation de réseaux tridimensionnels infinis. Chaque molécule de monomère de fonctionnalité supérieure à 2 génère un point de réticulation chimique reliant plusieurs chaînes de polymères entre elles [26]. On peut distinguer :

I.4.2.1. Réaction de substitution nucléophile sur les carbonyles

Exemple :

- **Réaction d'estérification** : Dans ce cas le diol réagit avec un diacide pour former un ester (schéma I.8).

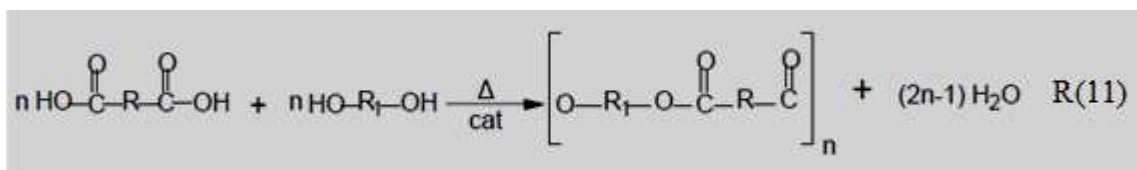


Schéma I.8 : Réaction d'estérification.

- **Réaction d'un dichlorure d'acide sur la diamine** : comme illustré dans le schéma I.9.

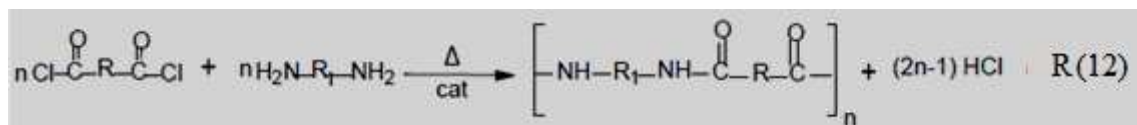


Schéma I.9: Réaction d'un dichlorure d'acide sur la diamine.

Ou :

R : $(\text{CH}_2)_4$ et R₁ : $(\text{CH}_2)_6$

I.4.2.2. Réaction d'addition sur les carbonyles

Ces réactions utilisant les aldéhydes, les formaldéhydes en particulier, elles s'appliquent essentiellement à la préparation des phénoplastes et aminoplastes. Les réactions des phénols avec le formol, et les amines sur le formaldéhyde sont deux réactions utilisées dans ce type d'addition, ou se déroulent en milieux aqueux et catalysés par des acides ou par des bases comme illustré dans le schéma I.10.

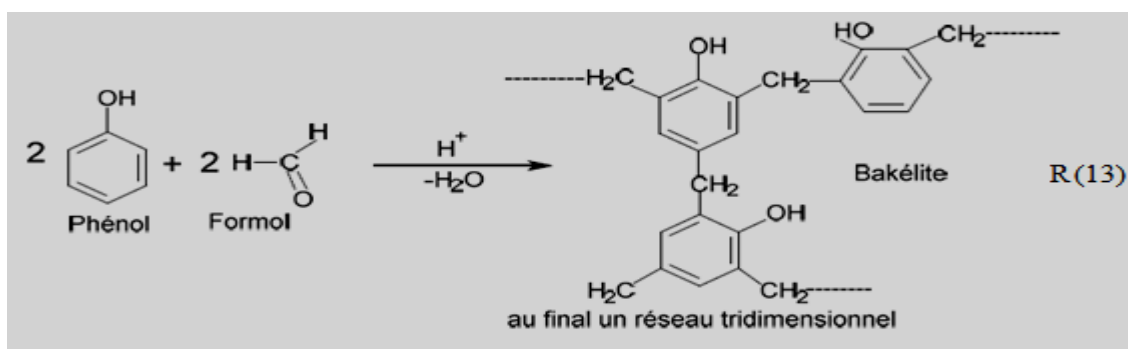


Schéma I.10 : Réaction d'addition sur les carbonyles.

I.4.2.3. Réaction d'addition sur les doubles liaisons

Il s'agit essentiellement d'une réaction qui conduit aux polyuréthanes ; ce type de réaction est généralement catalysée, on n'aura aucune espèce à éliminer (schéma I.11).

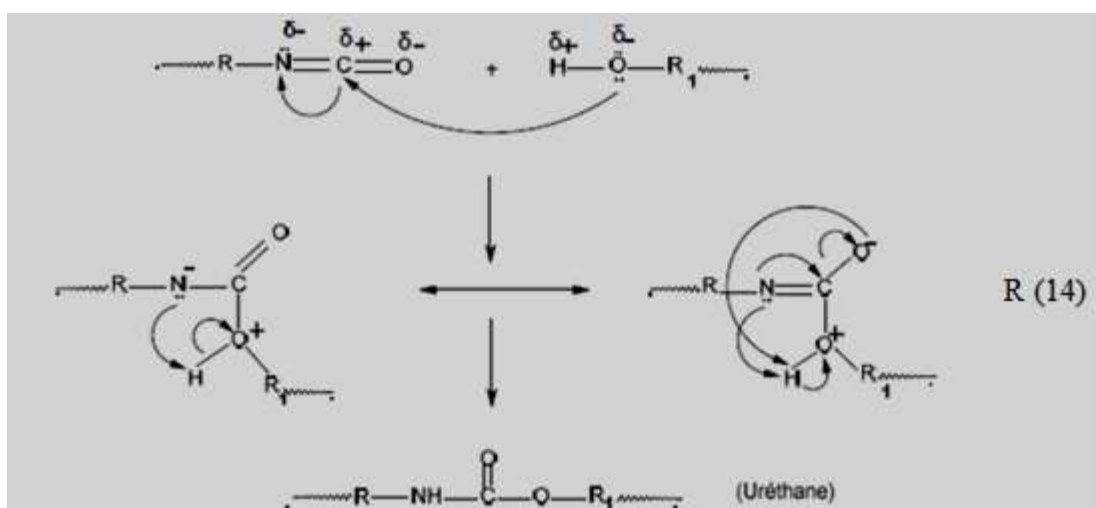


Schéma I.11 : Réaction d'addition sur les doubles liaisons.

I.4.2.4. Réaction par ouverture du cycle

La réaction est utilisée pour la préparation des polymères à partir d'un monomère cyclique, en utilisant un initiateur qui provoque la scission du cycle (schéma I.12) [20].

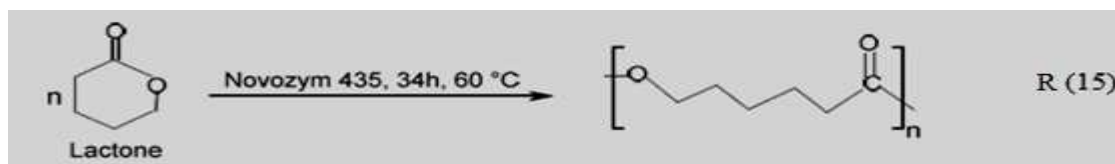


Schéma I.12 : Réaction par ouverture du cycle.

I.4.3. Techniques de la polymérisation par étape (Polycondensation)

Techniquement, les réactions de polymérisation peuvent être effectuées de différentes manières suivant la nature du monomère et l'utilisation qui doit être faite du polymère [10]. On distingue quatre techniques de polycondensation: La polycondensation en masse; la polycondensation en solution ; La polycondensation en suspension et à l'état solide ; la polycondensation interfaciale.

I.4.3.1. Polycondensation en masse

C'est évidemment la méthode la plus couramment employée. Les réactions sont généralement lentes à température ambiante, il est intéressant d'opérer à des températures suffisantes pour que les monomères et polymères soient fondus ; dans ces conditions, le milieu réactionnel est toujours homogène et la polymérisation se trouve facilement. Mais outre la dépense énergétique supplémentaire correspondant à ce chauffage ; il apparaît des risques de dégradation des produits. La polycondensation en masse présente l'avantage de conduire à un polymère sec directement utilisable, mais malheureusement l'opération est assez lente, elle nécessite une importante dépense d'énergie [20].

I.4.3.2. Polycondensation en suspension et à l'état solide

L'association de ces deux types de polycondensation a été utilisée dans la préparation de polyamides en deux étapes. Un dicarboxylate de phényle est d'abord polycondensé avec une diamine en suspension dans un hydrocarbure aromatique. Le phénol et le polymère précipitent dans le dispersant qui doit dissoudre le dicarboxylate de diphenyle sans gonfler le polyamide formé. Cette polycondensation en suspension donne un prépolymère (1000 à 4000) qui est ensuite pulvérisé et polycondensé à l'état solide [28].

I.4.3.3. Polycondensation en solution

Bien qu'il s'agisse d'une méthode très développée en laboratoire, son utilisation industrielle est limitée. Son importance relative devrait cependant croître compte tenu du développement des nouveaux polymères aromatiques à températures de transition (T_g) et (T_f) élevées. Le mélange solvant contient en général un composé inerte vis-à-vis des réactifs et un agent gonflant du polymère ; un capteur de proton (pyridine, triéthylamine)

est ajouté pour fixer le chlorure d'hydrogène formé. Le pouvoir solvant de ces composés organiques est fortement accru par l'introduction de sels minéraux tels que LiCl ou CaCl₂ [25].

I.4.3.4. Polymérisation interfaciale

La polycondensation interfaciale est une méthode de polymérisation rapide et irréversible utilisée pour la préparation des polyuréthanes, polyamides et polyarylates ester [20].

Cette méthode met généralement en jeu des systèmes biphasiques liquides constitués d'une phase aqueuse et une phase organique qui dissolvent sélectivement les deux monomères. Les monomères utilisés sont plus souvent très réactifs. [29]

I.5. Polyéthylène (PE)

Le polyéthylène est un matériau thermoplastique de la famille de polyoléfines contenant uniquement des carbones hybridés de types sp³ [35]. Sa molécule se présente sous forme de chaînes contenant 1000 à 2000 monomères [47].

Partiellement cristallin, le polyéthylène contient deux phases [36-37] :

- Une zone amorphe dans laquelle les chaînes sont disposées de manière désordonnée.
- Une zone cristalline dans laquelle les chaînes sont disposées de manière ordonnée formant ainsi des cristallites. Les chaînes dans les zones cristallines se regroupent sous forme de lamelles (fibrilles lamellaires) [38] de quelques centaines d'Angströms [37]. Ces lamelles sont typiquement arrangées comme des sphérolites (schéma I.13) [36-38].

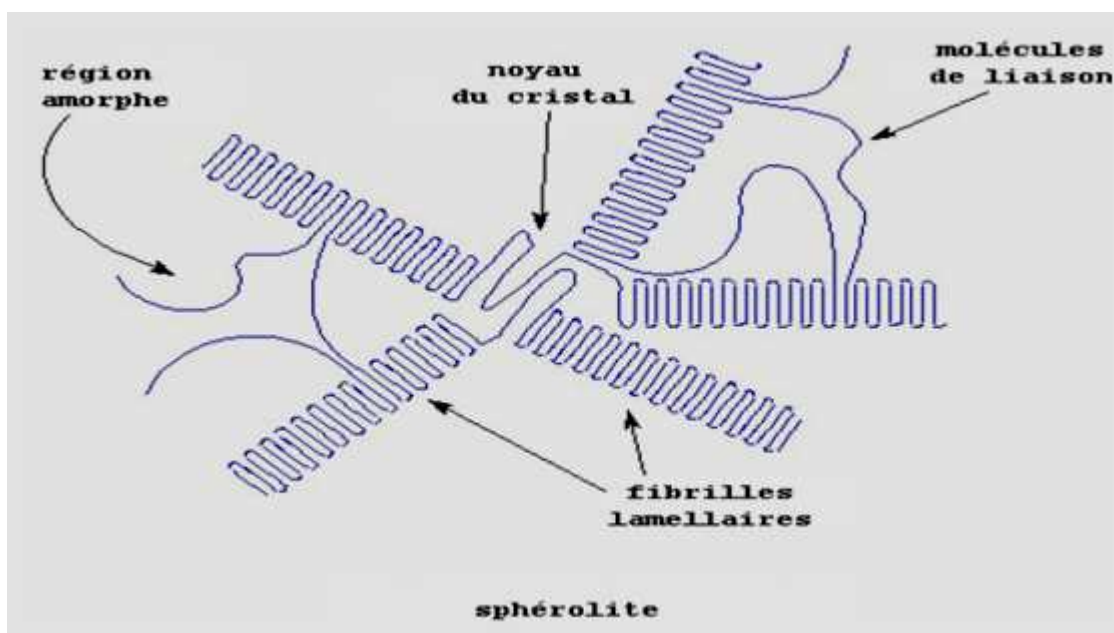


Schéma I.13 : Présentation d'un sphérolite de polyéthylène.

Selon les conditions de polymérisation (pression, température, catalyseurs,...) on distingue deux grandes variétés de polyéthylène : le polyéthylène à basse densité (PEBD) et le polyéthylène à haute densité (PEHD). Ajouté à ces deux types, on peut obtenir par réticulation le polyéthylène réticulé chimiquement dit PRC. [37]

I.5.1. Polyéthylène basse densité (PEBD)

Polyéthylène basse densité a été découvert en 1933 par FAWCETT et GIBSON [39]. Ce matériau est constitué de chaînes macromoléculaires comprenant des ramifications latérales de longueurs variables. La présence de ces ramifications dans la chaîne de polyéthylène influe sur les propriétés physiques (densité, flexibilité, viscosité,...etc), et favorise l'initiation de l'oxydation [40].

La polymérisation du PEBD se fait à une pression comprise entre 1000 et 3000 atmosphères et à une température comprise entre 100°C et 300°C. Différents catalyseurs sont employés, dont le premier est l'oxygène. Sa concentration est très importante. En effet les rendements optimaux sont obtenus à environ 0.05% à 0.06%.

Les autres catalyseurs sont les peroxydes organiques (tels que le peroxyde de benzoyle et le peroxyde bitertiaire de butyle), les alkyles métalliques et les composés azoïques [41]. Par la suite, le PEBD est extrudé avec incorporation éventuelle de quelques additifs du type antioxydant et mis sous forme de granulés utilisables directement dans l'industrie [42]. Grâce à sa structure non polaire, le PEBD possède de bonnes propriétés diélectriques.

Pour cela il est utilisé comme un isolant dans la fabrication des câbles. La première tentative de son utilisation remonte à 1940. [43]

- **Propriétés du PEBD**

- a. Propriétés physico-chimiques**

- Le PEBD est un polymère semi-cristallin, de densité située entre 0.91 et 0.92. Son taux de cristallinité est d'environ 43 à 50% et sa température de fusion cristalline est située entre 105°C et 115°C [40].

- En général, le PEBD présente une bonne résistance chimique, il est [44] :

- Très résistant aux acides faibles.
 - Résistant aux acides forts non oxydants.
 - Très résistant aux bases faibles et fortes.

b. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du PEBD dépendent essentiellement de sa masse molaire et de sa cristallinité. Nous pouvons citer entre autres [44] :

- La résistance à la traction variant de 9 à 23 MPa.
- L'allongement à la rupture variant de 150% à 1000%.
- Le module d'élasticité en traction variant de 200 à 500MPa.

c. Propriétés électriques

Le PEBD est une substance non polaire, caractérisée par : une permittivité relative faible (2 à 3%) limitant ainsi le courant de déplacement, un facteur de pertes diélectriques relativement faible, et une rigidité diélectrique élevée [44].

I.5.2. Polyéthylène haute densité (PEHD)

Le polyéthylène haute densité est dit aussi "basse pression" est obtenu par polymérisation sous des conditions moins sévères que celle de PEBD. La pression de polymérisation est inférieure à 50 bars et la température est voisine de 100°C. Sa masse volumique est de 0.96g/cm³ et son taux de cristallinité est de 93%. Sa température de fusion est comprise entre 130°C et 145°C [45-46]. Les chaînes de PEHD sont beaucoup plus alignées que celles de PEBD, ce qui explique la valeur élevée de sa densité.

I.5.3. Polyéthylène réticulé chimiquement

Le comportement thermoplastique du polyéthylène ainsi que sa mauvaise tenue à haute température limite son utilisation comme un isolant dans les câbles haute et très haute tension. C'est dans ce cadre que le polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) est devenu un produit de remplacement de PEBD.

I.6. Facteurs responsables de la dégradation

I.6.1. Facteurs liés à la nature du polymère

Les structures physique et chimique ont une grande influence sur la durée de vie des polymères.

I.6.1.1. Effet de la structure chimique du polymère

La stabilité d'un polymère dépend de l'énergie de ses liaisons chimiques. Il est admis que la première étape d'oxydation des polyoléfines procède par un arrachement de l'atome d'hydrogène sur la chaîne macromoléculaire [48, 49]. Aussi, la nature de la liaison C-H dans les polyoléfines détermine la vulnérabilité de ceux-ci aux agressions de

l'environnement. L'énergie de liaison C-H augmentent selon que l'atome d'hydrogène est porté par un carbone primaire, secondaire ou tertiaire [48, 50]. Le tableau I.1 donnant les valeurs des énergies de liaison C-H montre que l'atome d'hydrogène sur le carbone tertiaire est plus vulnérable que ceux des atomes de carbone primaire et secondaire.

Tableau I.1 : Valeurs des énergies de la liaison C-H. [49]

Type de liaison C-H	Energie de liaison (Kcal/mol)
CH ₃ -H	104
RCH ₂ -H	98
R ₂ CH-H	94,5
R ₃ C-H	91
C-H allylique	77

I.6.1.2. Effet de la cristallinité

Le polyéthylène est un polymère semi cristallin constitué d'une phase cristalline dispersée dans une phase amorphe. La vitesse d'oxydation des polymères varie en sens inverse du taux de cristallinité. Des études ont montré que c'est dans la phase amorphe du polymère qu'ont lieu les réactions d'oxydation alors que la partie cristalline n'est pratiquement pas affectée vu son imperméabilité à l'oxygène.

I.6.1.3. Effet des molécules liens

Les lamelles cristallines sont reliées entre elles par des segments de chaînes situés dans la phase amorphe, ses segment sont appelés molécules liens. Comme l'oxydation est localisée dans la phase amorphe, ces molécules liens sont soumises à la rupture de chaînes qui conduisent à une diminution de l'allongement à la rupture [50].

I.6.1.4. Effet de la morphologie des cristaux

Plusieurs études ont été consacrées à l'influence de la taille des cristaux sur l'oxydation des polymères [51]. Il semblerait que la stabilité à l'oxydation varie avec la variation de la morphologie. Il est noté que la période d'induction durant la thermooxydation est plus courte quand la taille des sphérolites est petite [52].

I.6.2. Facteurs liés à l'environnement

I.6.2.1. Effet des radiations solaires

Les radiations solaires constituent le facteur majeur de la détérioration des polymères. En effet, les longueurs d'ondes situées entre 290-400 nm sont assez énergétiques pour exciter et rompre les liaisons de polymère de type C-C, C-H en présence de chromophores. Le tableau I.2, résume les valeurs des énergies de photons et les longueurs d'onde susceptibles de casser les différentes liaisons.

Tableau I.2 : Valeurs des énergies de dissociation des liaisons, longueurs d'onde et de l'énergie de photon. [1]

Type de liaison	Energie de dissociation (Kcal/mol)	Longueur d'onde λ (nm)	Energie de photon (Kcal/mol)
C-H (primaire)	99	280	102,3
C-H (tertiaire)	85	300	95,5
C-H (allylique)	77	300	95,5
C-C	83	340	89,5
C=C	145	360	79,6

I.6.2.2. Effet de l'oxygène

L'oxygène constitue l'un des éléments les plus néfastes aux matériaux polymères. Dans une étude sur la thermooxydation du polypropylène, BANDYOPADHYAY et al. [54] ont rapporté qu'une consommation de 1,1 mg d'oxygène est suffisante pour que les propriétés mécaniques du Polypropylène chutent de 80%. La vitesse d'oxydation d'un polymère à l'état solide est proportionnelle à la vitesse de diffusion de l'oxygène et sa concentration dans le polymère [48].

I.6.2.3. Effet de la température

La température est en général, plus un facteur de contribution qu'un initiateur de la dégradation [50]. L'évolution de la température conduit à une grande mobilité des chaînes polymères et permet ainsi une meilleure diffusion de l'oxygène. Egalement la température joue également un rôle important dans la photooxydation du PEBD [54].

I.7. Manifestation de la dégradation

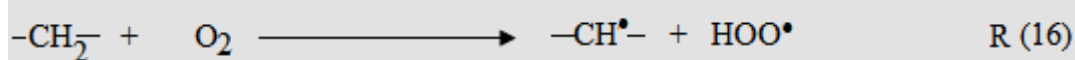
Les effets de la dégradation peuvent être comme suit :

- Changement dans la structure chimique, la dégradation oxydative conduit au vieillissement produisant des doubles liaisons conjuguées, des groupes carbonyles et des groupes hydroxyles détectables par spectroscopie IRTF.
- Perte ou migration des additifs.
- Perte des propriétés mécaniques.
- Changement du poids moléculaire.
- Formation de radicaux libres.
- Des changements au niveau de la surface avec l'apparition de microfissures.
- Etat fragile et cassant.

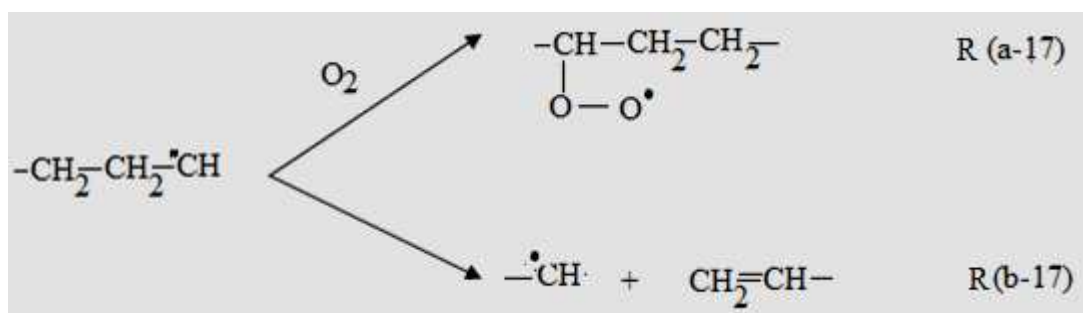
I.8. Modes de vieillissement

I.8.1. Thermo-oxydation

La combinaison de l'oxygène et de la température favorise le processus d'oxydation du polyéthylène. Ainsi, son exposition à des températures élevées pendant la mise en œuvre ou à des températures modérées à long terme entraîne son vieillissement. Le mécanisme détaillé de l'oxydation thermique du PE a été proposé par TUDOS et IRING [56] :

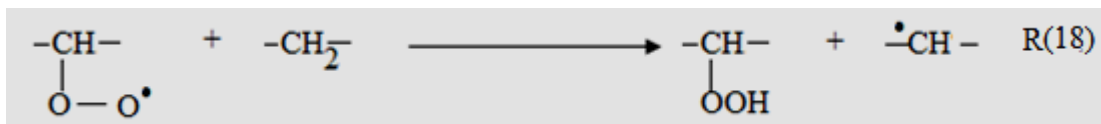


Le radical alkyle ($\text{R}\cdot$) produit joue un rôle important dans la propagation de l'oxydation et la formation des différents produits.

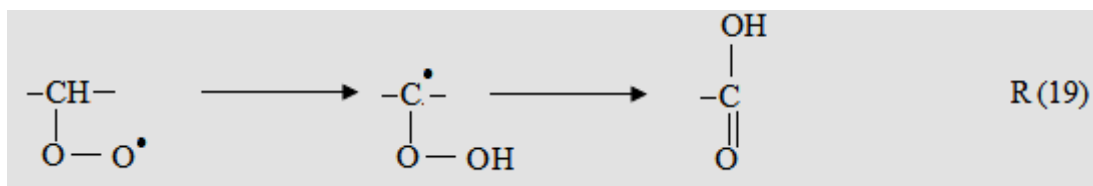


La prédominance d'un processus par rapport à un autre dépend de la concentration de l'oxygène O_2 dans le système.

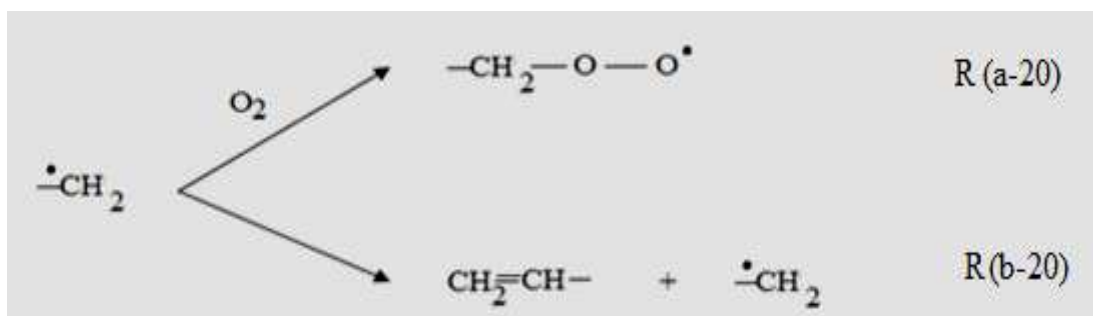
Pour le radical peroxy, sa transformation en groupe hydro peroxyde est plus probable.



Mais la transformation des peroxyde (ROO^\bullet) en acides carboxyliques peut avoir lieu selon le processus suivant :



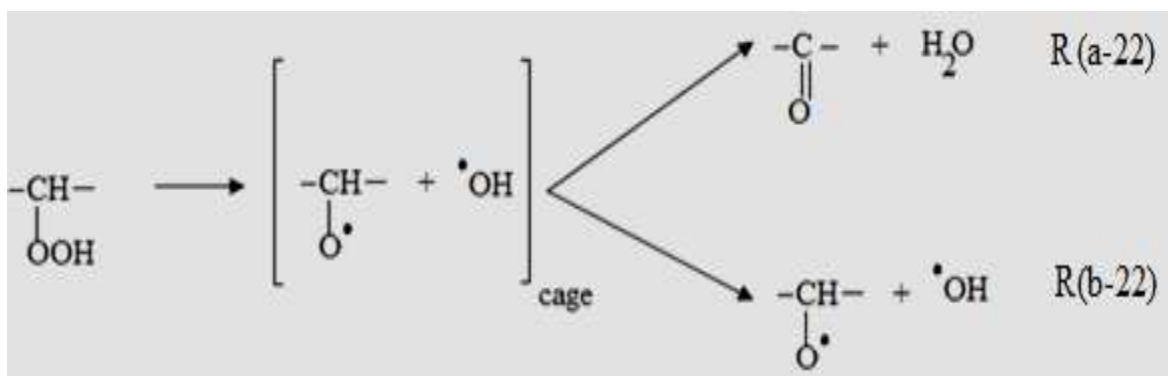
L'oxydation du radical alkyle ($-\dot{\text{C}}\text{H}_2$) produit un radical peroxyde primaire. Elle peut également subir une coupure de chaîne avec la formation d'une oléfine et d'un radical à bas poids moléculaire comme suit [55] :



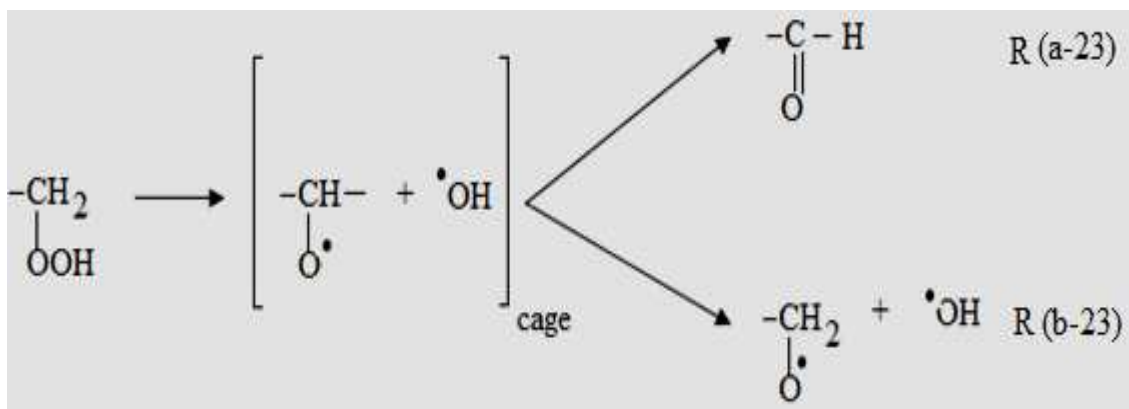
Le radical peroxyde réagit avec le polymère par abstraction d'un atome d'hydrogène pour donner un hydroperoxyde primaire et un radical alkyle secondaire.



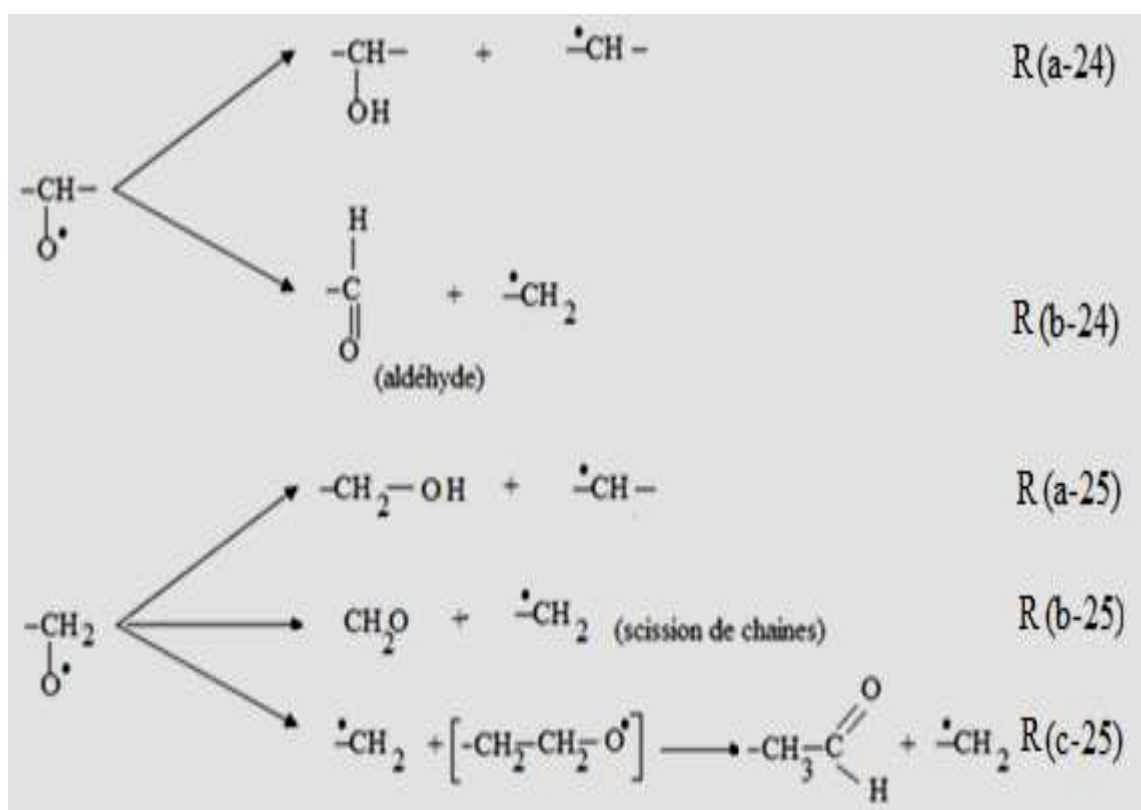
Le radical hydroperoxyde se décompose à son tour pour former un alkoxyde (RO^\bullet) et un hydroxyle (OH^\bullet) qui à leur tour sous l'effet cage génèrent des cétones ou s'éjectent de la cage.



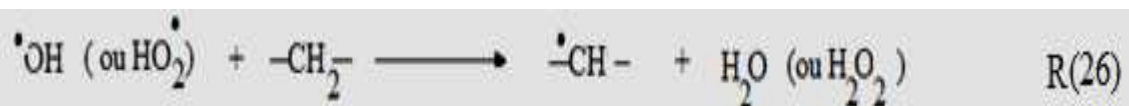
Les hydroperoxydes primaire se décomposent pour générer des alkoxydes et des hydroxydes qui se recombinent sous l'effet cage pour donner un aldéhyde ou s'éjectent de la cage [55].



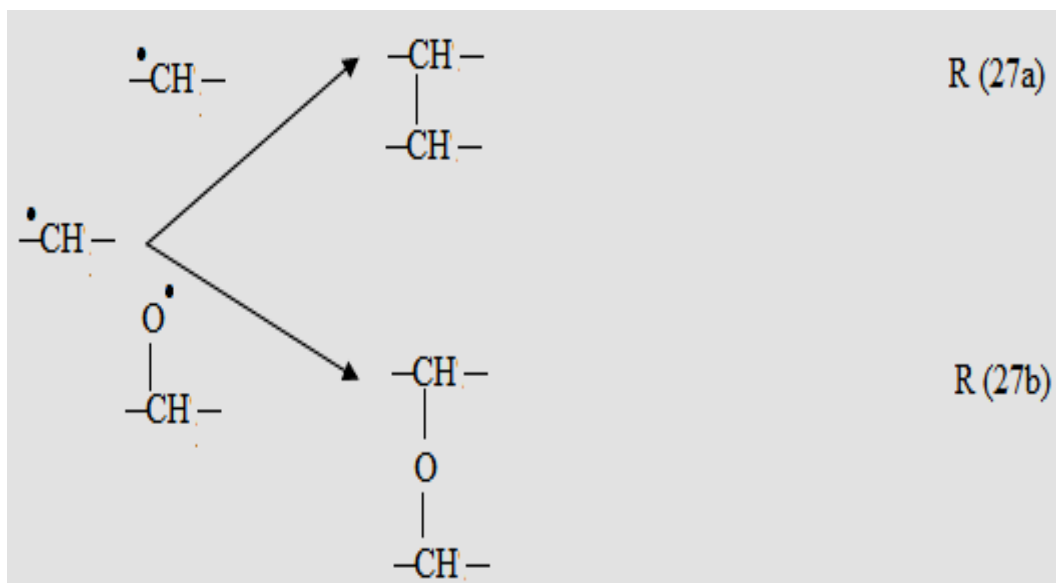
La structure et le mécanisme de décomposition des alkoxyes primaires ou secondaires dans les réactions (a-23) et (b-23) déterminent les produits finaux :



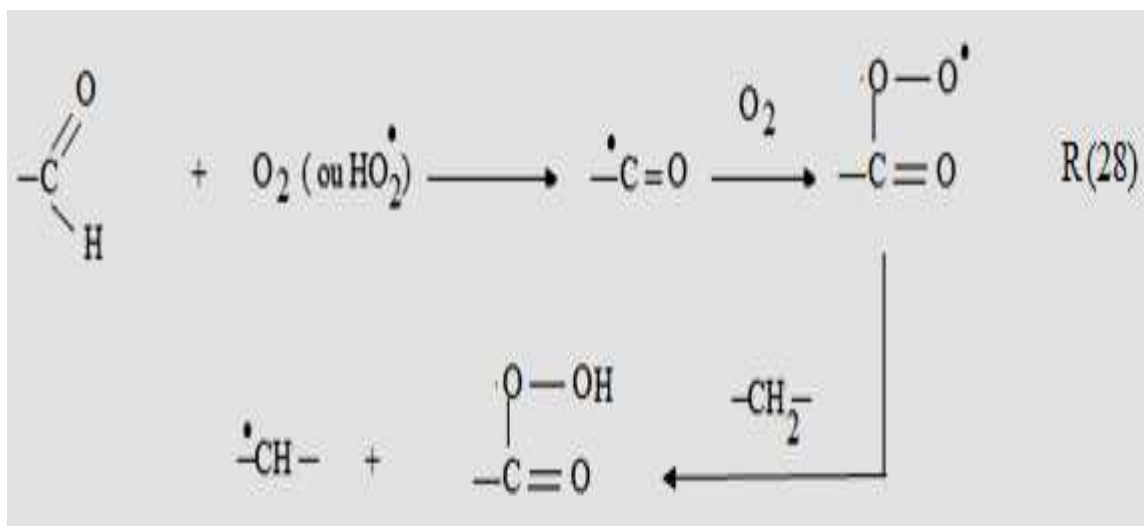
Les radicaux (OH[•]) et (HO₂[•]) formés précédemment peuvent initier de nouvelles chaînes capables de produire respectivement de l'eau et du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂).



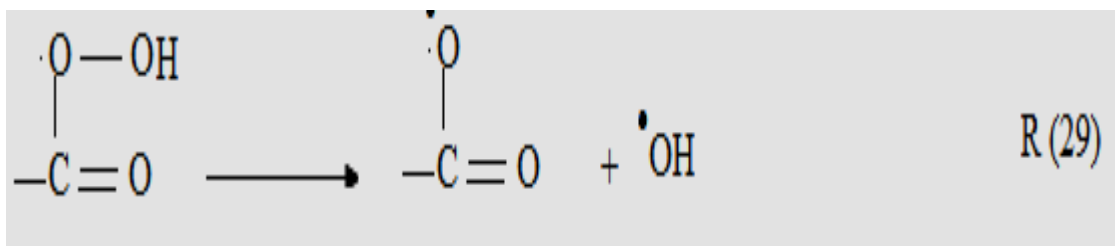
Toutefois, il est important de remarquer que dans le processus d'oxydation contrôlé (diffusion de l'oxygène), une quantité considérable de gel être observée, attribuée à la recombinaison des radicaux alkyles et alkoxyes d'une part, et, d'autre part, aux radicaux alkyles entre eux.



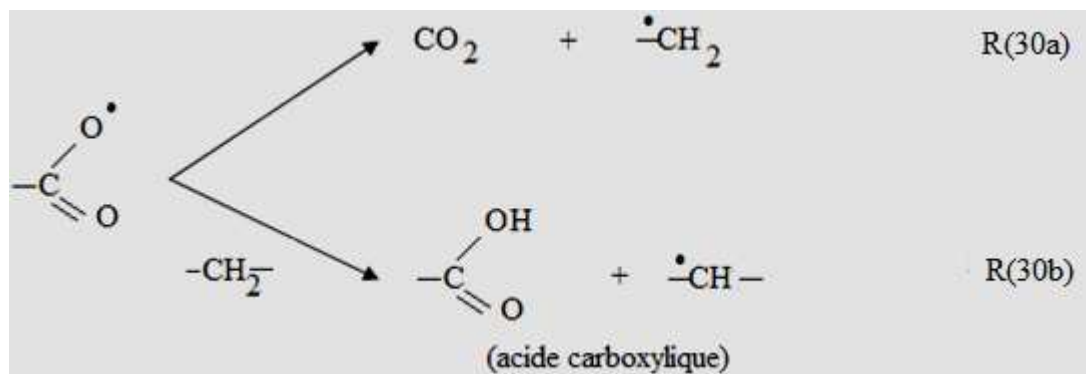
Dans les réactions (a-27) et (b-27), les aldéhydes de bouts de chaînes formés sont considérés comme des produits intermédiaires qui se décomposent rapidement pour former des peracides.



Ces peracides se décomposent à leur tour pour générer des radicaux acyloxydes et hydroxydes selon la réaction de ramification suivante :



Le radical acyloxyde se transforme en acide carboxylique par abstraction d'un atome d'hydrogène. Il peut également se transformer en radical alkyle avec dégagement de CO_2 [55].



GUGUMUS dans ses travaux [56], a montré que deux bandes majeures apparaissent dans la région de variation des hydroxyles : la première bande localisée à 3550 cm^{-1} est attribuée au hydroperoxydes libres alors que la deuxième se situe à 3420 cm^{-1} représente la bande d'absorption des hydroperoxydes liés. Pour la région d'adsorption des carbonyles, le pic dominant est localisé à 1715 cm^{-1} , c'est la bande caractéristique des cétones. L'accumulation d'autres produits inclut les aldéhydes à 1735 cm^{-1} , les acides carboxyliques à 1710 cm^{-1} et les peracides à 1780 cm^{-1} .

SCOTT et al [57] ainsi que PETRUJ et al [58] n'ont pas observé l'apparition de la bande des vinyliques à 910 cm^{-1} au cours de la thermo-oxydation. Ce résultat s'explique par le fait que les réactions de Norrish II présentes en photo-oxydation n'ont pas lieu en thermo-oxydation.

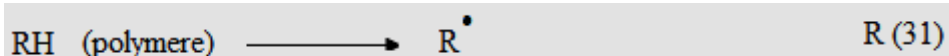
I.8.2. Photo-oxydation

Le polyéthylène est la plus simple des polyoléfines. Son comportement photochimique a été très étudié mais les mécanismes chimiques de sa photo-oxydation ne sont malgré tout que partiellement élucidés. En effet, le polyéthylène destiné à une utilisation extérieure reçoit des photons de longueur d'onde supérieure à 300 nm [59-60], le polyéthylène n'absorbe pas directement ces radiations, il est alors envisagé l'existence de groupement chromophores à l'origine du phénomène de photo-oxydation [61-62]. La nature de ces groupement par transfert de charge oxygène-PEBD, tandis que d'autres ont attribué un rôle photo-inducteur aux résidus de catalyse qui absorbe entre 290 et 400 nm [61, 63-64]. Cependant, quelle que puisse être l'entité chromophore, elle donne naissance à des radicaux qui induisent la photooxydation initiale du polyéthylène. Par la suite certains groupements photo-inducteurs formés le long des chaînes de PEBD peuvent aussi amorcer les réactions d'oxydation.

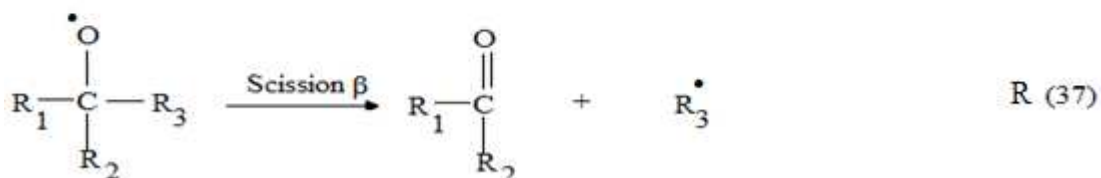
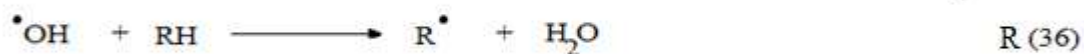
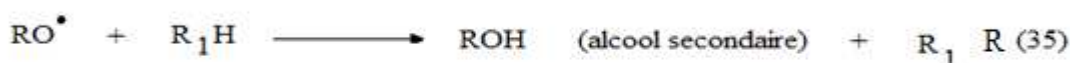
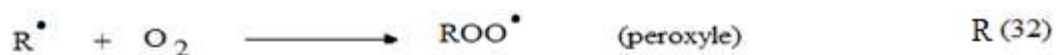
Plusieurs mécanismes sont proposés pour expliquer la formation des produits d'oxydation, mais le mécanisme généralement admis est celui d'auto-oxydation proposé

par BOLLAND et GEE [28]. Il s'effectue selon les étapes d'amorçage, de propagation et de terminaison telles que décrites en schéma I.14 [59-61] :

a) **Amorçage**



b) **Propagation**



c) **Terminaison**

L'initiation est une étape qui consiste en un arrachement d'un atome d'hydrogène de la matrice polymère avec formation d'un radical libre alkyle en présence d'impuretés.

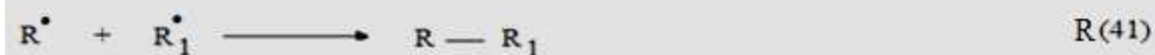
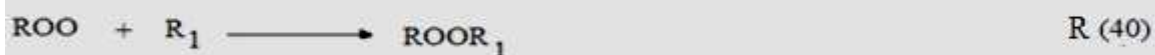
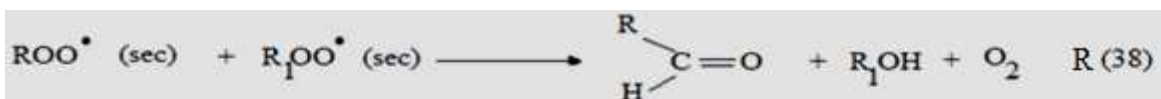


Schéma I.14 : Mécanisme général d'auto-oxydation.

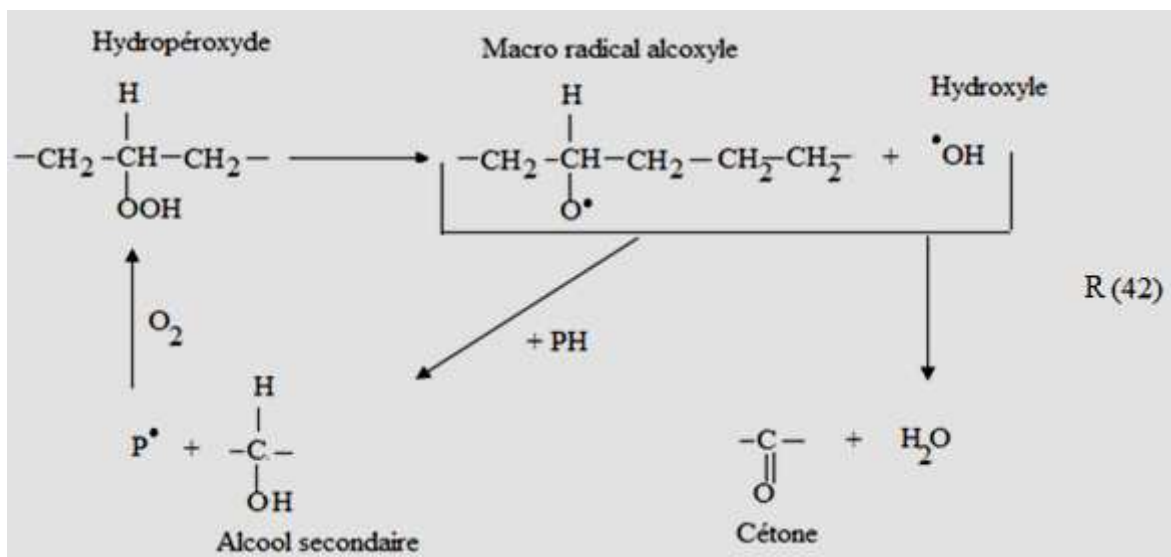
La propagation est une étape assez rapide où l'oxygène attaque les radicaux alkyles (R^\bullet) formés pour donner des peroxydes (ROO^\bullet) qui réagissent à leur tour avec d'autres chaînes polymères impliquant ainsi la formation d'hydroperoxydes comme produits intermédiaires clés. Les hydroperoxydes sont extrêmement photolabiles et la liaison O-O est rompue à 360 nm. Ainsi, ces derniers se photolysent au fur et à mesure qu'ils se

forment. Cela, conduit à la formation de radicaux alcoyles (RO^\bullet) et hydroxyles ($^\bullet\text{OH}$) et amorcent facilement l'oxydation de nouvelles chaînes polymères (RH) [64- 65].

La terminaison se caractérise par la recombinaison des radicaux libres entre eux en donnant naissance à des espèces non réactives. L'insuffisance de la quantité d'oxygène par rapport au nombre de radicaux favorise les réactions de réticulation par la formation de ponts éthers ou covalents ($\text{R-R}'$, $\text{R-O-R}'$), dans le cas contraire une quantité suffisante d'oxygène favorise la formation de cétone, d'acide carboxylique et d'alcools par scission de chaînes [13].

Les principaux produits issus de la photostabilisation du polyéthylène sont les groupes carbonyles, les acides, les vinyles et les alcools. Les trans-vinyliques existent par contre, en petite quantité [62].

La décomposition photolytique des hydroperoxydes se fait selon la réaction (42).

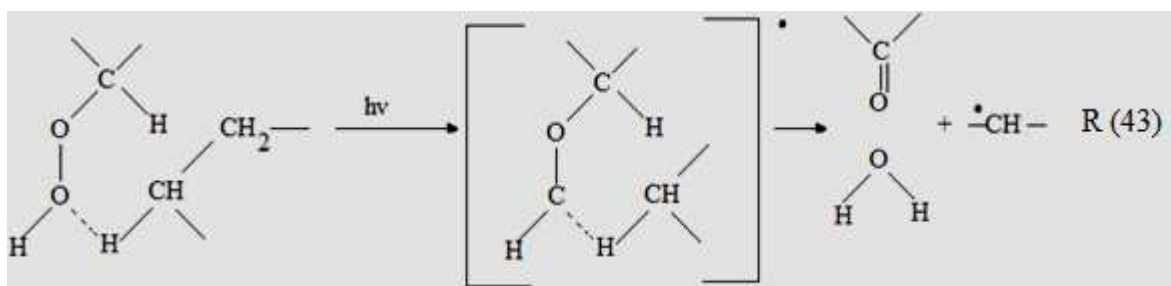


Avec :

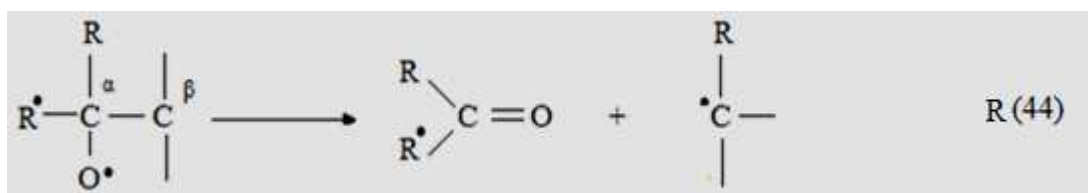
PH : Chaîne polymère.

P^\bullet : Macro radical alkyle.

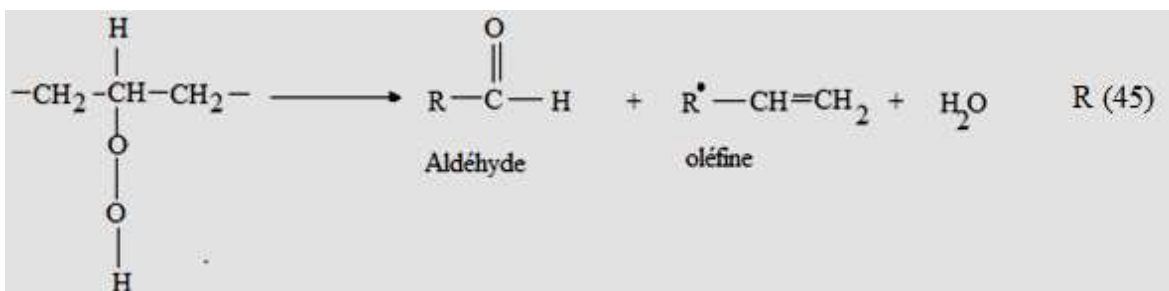
D'autres réactions qui impliquent la formation de cétones ont été suggérées par GUGUMUS [66] :



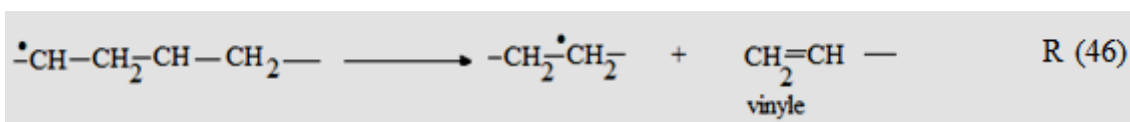
- Coupure en α - β d'un radical alkoxyde (RO^\bullet)



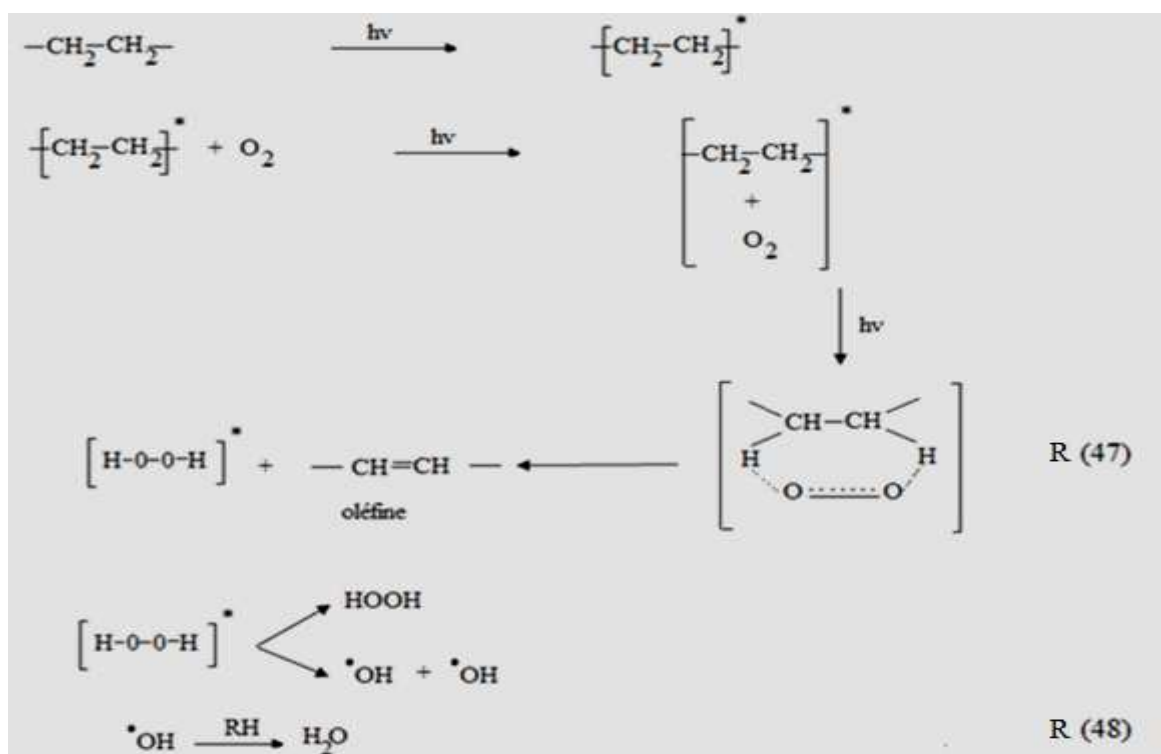
- La décomposition intermoléculaire d'un hydroperoxyde secondaire génère une aldéhyde et un vinyle :



- Scission de macro-radical alkyle :



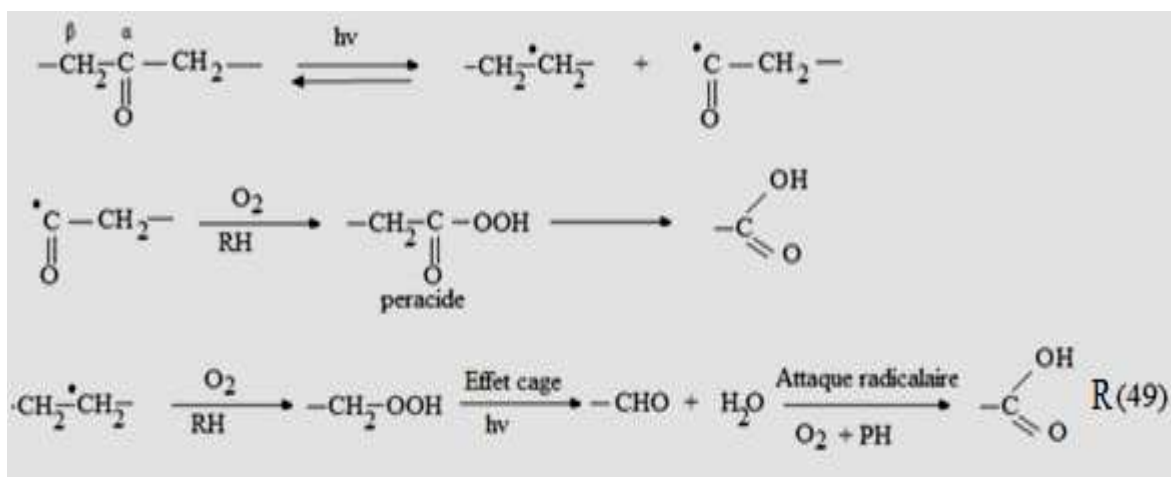
- La formation des groupements trans-vinyls dans le PEBD exposé au vieillissement naturel est attribuée d'après GUGUMUS [66] aux complexes de transfert de charge entre le polymère et l'oxygène selon les réactions suivantes :



Les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) formés se transforment à leur tour en molécules d'eau par arrachement d'un atome d'hydrogène de la matrice polymère. En effet, les macro-cétones sont les seuls composés qui absorbent des photons de longueur d'onde supérieure à 300 nm [61]. Les groupements cétoniques se décomposent selon les réactions de Norrish I et II [67].

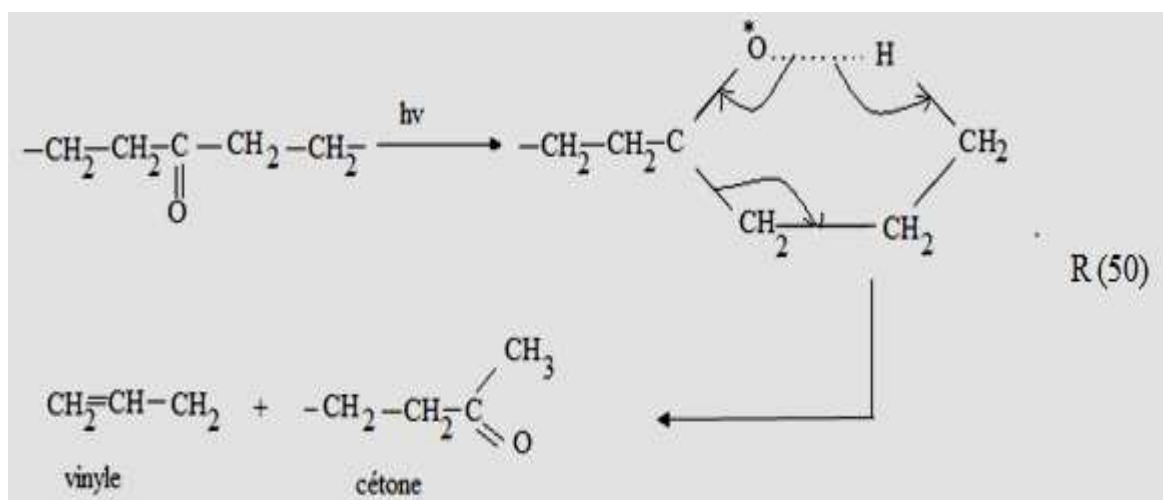
- **Norrish I**

Elle consiste en une coupure de chaîne entre les atomes de carbone en position α et β .



- **Norrish II :**

La réaction de Norrish II [67] favorise le mécanisme de scission de chaînes responsable de la détérioration des propriétés mécaniques. Cette réaction fait intervenir un état transitoire cyclique à six membres dans lequel se fait l'arrachement intermoléculaire de l'atome d'hydrogène en position γ pour donner des cétones et des insaturations vinyliques.



I.9. TYPES DE STABILISANTS

I.9.1. Photo-stabilisants

I.9.1.1. Absorbeurs UV

Un absorbeur UV est défini comme un additif qui remplit deux conditions :

- Il absorbe très fortement dans le proche UV et il est transparent dans le visible.
- Il atteint, par absorption dans le proche UV, un état excité sans pour autant être réactif. La molécule revient à l'état fondamental en dissipant son énergie par des processus d'isomérisation réversibles et / ou par des processus vibrationnels (chaleur).

Il existe une large gamme d'absorbeur UV dont les plus connus commercialement les hydroxybenzophénones comme illustré dans schéma I.15 :

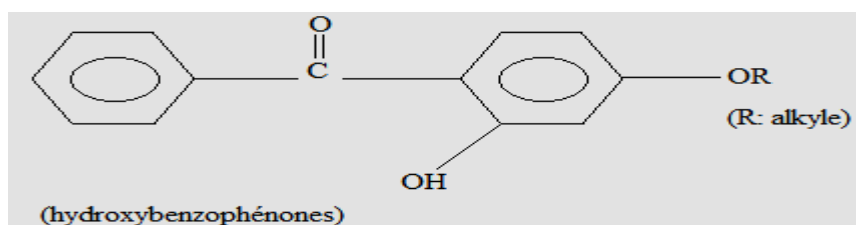


Schéma I.15 : Hydroxybenzophénones.

Ces stabilisants assurent une protection efficace pour les films épais ($e > 100 \mu\text{m}$). Par contre, lorsque l'épaisseur est faible, la protection ne sera que partielle. Une concentration d'environ 0,3 % en poids du polymère suffit à obtenir un effet protecteur notable.

I.9.1.2. Extincteurs (QUENCHERS)

Ce sont des composés photoprotecteurs qui reprennent et évacuent l'énergie absorbée par les chromophores présents dans le polymère. Cette énergie peut être dissipée sous forme de chaleur. Après absorption de photons, les chromophores passent d'un état stable à un état excité. Ils sont alors capables d'initier la photodégradation [62]. Le mécanisme de désactivation des états excités du stabilisant se fait selon les réactions illustrées dans schéma I.16 :

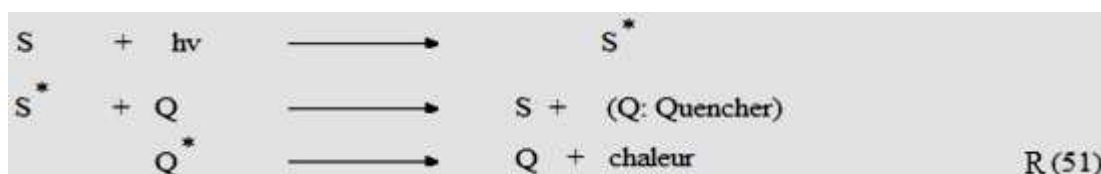


Schéma I.16 : Mécanisme de désactivation des états excités du stabilisant Quenchers.

Ces stabilisants QUENCHERS doivent évidemment être des accepteurs très efficaces dans les réactions de transfert d'énergie. Si cette condition est remplie, ils présentent l'avantage d'avoir un effet protecteur indépendant de leur absorption dans le proche UV et donc d'être utilisables pour la stabilisation des matériaux de faible épaisseur [68]. Dans cette classe de stabilisants, les plus connus sont les complexes de Nickel (Ni), schéma I.17 :

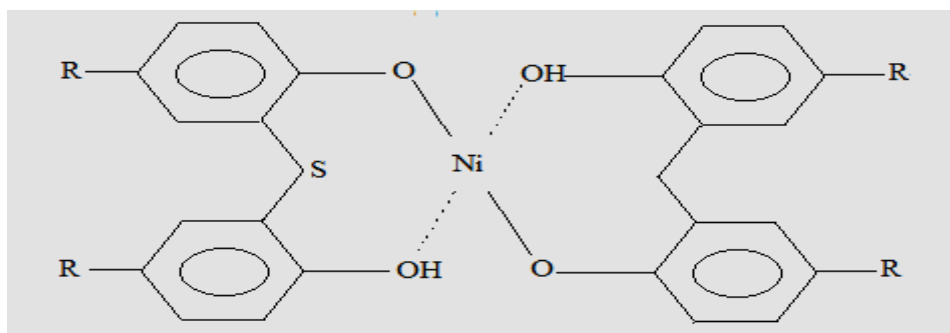


Schéma I.17 : complexes de Nickel.

Ces composées organiques de Nickel (Ni) ne sont pas uniquement des bloquants car ils décomposent également les peroxydes d'hydrogène. Un extincteur idéal est celui qui absorbe l'énergie sans pour autant être détruit par les radicaux oxygénés (RO^\bullet , ROO^\bullet , $^\bullet\text{OH}$). Ces stabilisations peuvent réagir de façon synergétique avec la dihydrobenzophénone [69].

I.9.1.3. HALS (Piégeurs de radicaux)

Les amines à empêchement stérique représentent le développement le plus récent et plus performant en matière de stabilisation. L'activité de stabilisation des HALS dans les polymères est attribuée aux produits de leur oxydation. Le nitroxy stable est facilement détecté par spectroscopie ESR [70]. Parmi les chromophores initiateurs de l'oxydation de l'amine, il y a les hydroperoxydes, le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, l'oxygène singulier et le radical peroxyde [66].

En dépit du travail de recherche considérable effectué depuis ces vingt dernières années, le mécanisme de stabilisation des HALS reste un sujet encore en débat. Les HALS sont multifonctionnels, toutefois, leur principale activité repose sur le piégeage de radicaux alkyles et alkoxydes par les pipéridinoxydes [71] selon le mécanisme illustré en schéma I.18 :

piégeurs de radicaux peroxydes qui sont formés en présence d'oxygène comme le montre la réaction suivante [73] :

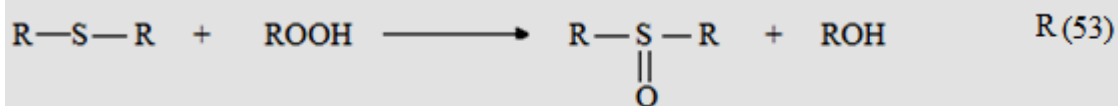


I.9.2.2. Antioxydants secondaires

Ces produits agissent comme décomposeurs d'hydroperoxydes formés durant l'oxydation, les plus importants sont les mercaptans et les phosphites [69].

a) Mercaptans

Le mécanisme exacte d'action des mercaptans est encore mal connu, mais sait que ces produits sont des décomposeurs d'hydroperoxydes :



Les mercaptans utilisés seuls donnent de mauvais résultats. Mais lorsqu'ils sont utilisés avec des phénols ou des amines, ils sont plus efficaces [73-74].

b) Phosphites $(\text{RO})_3\text{P}$



CHAPITRE II
PROTOCOLES
EXPERIMENTAUX ET
MODELISATION

CHAPITRE II : PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET MODELISATION DE LA CENETIQUE DE DEGRADATION

Dans ce chapitre, on présentera les matériaux utilisés pour la préparation des films, les conditions de fabrication, les modes d'exposition et les techniques d'analyses utilisées pour évaluer la dégradation des films stabilisés et non stabilisés et description de la méthodologie de modélisation.

Pour suivre la cinétique de dégradation de ces films on à utilisé :

- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).
- Les tests de traction mécanique.

II.1. Matériaux utilisés

II.1.1. Polyéthylène basse densité(PEBD)

Le PEBD utilisé pour la préparation des films, est du grade FT5230, produit par Basell (Hollande). Ses principales caractéristiques sont :

- ❖ Densité= 0,923 g/cm³.
- ❖ Indice de fluidité (IF)= 0,75 g/10 min.

II.1.2. Stabilisants de type amine à empêchement stérique (HALS)

Le stabilisant utilisé connu sous le nom de HALS (Hindred Amine light Stabilizer) est un mélange de deux HALS, Tinuvin 622 et Chimassorb 944 fourni par la firme suisse Ciba Specialty Chemicals. Le HALS est ajouté au polyéthylène à une concentration de 0,6% en masse.

La structure chimique et la masse moléculaire moyenne du Tinuvin 622 et Chimassorb 944 sont présenté sur les schémas II.1 et II.2 [75].

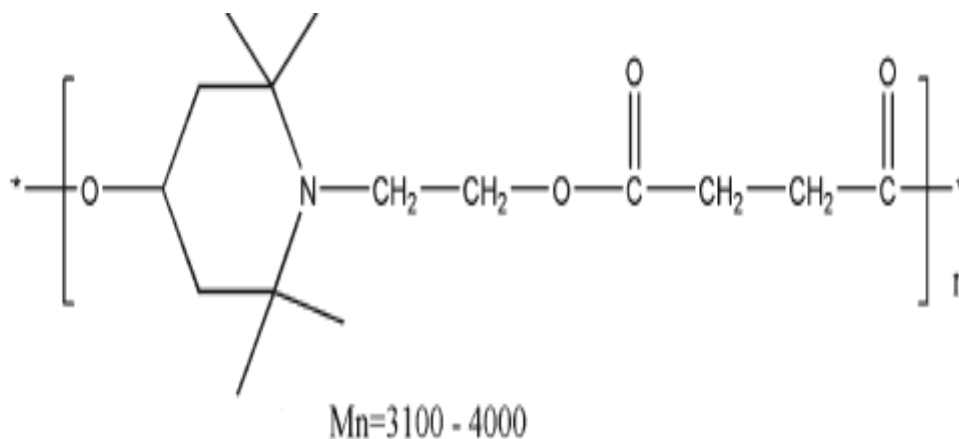


Schéma II.1 : Tinuvin 622 ($\overline{M_n} > 2500$).

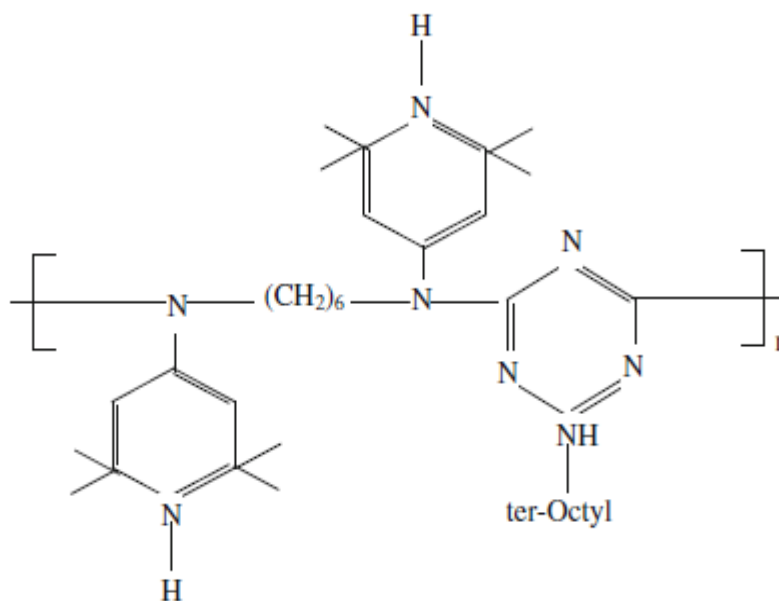


Schéma II.2: Chimassorb 944 ($M_n > 2500$).

II.2. Préparation des films

Des films d'une épaisseur moyenne de 90 μm , ont été préparés par le procédé industriel d'extrusion-soufflage à l'unité « Sacs et Films » de l'entreprise SOFIPLAST (ENPC) de SETIF. L'extrudeuse utilisée est de type B45 FK et de rapport $L/D=24$. La température le long du cylindre de l'extrudeuse varie de 160 à 180°C, alors que dans la filière, elle décroît de 180 à 160°C. A la sortie de la filière, dont le diamètre est de 120 mm, le film est tiré à la vitesse de 5 m/mn. Deux formulations ont été préparées : PEBD neutre et PEBD avec 0.6% en masse d'un mélange de Tinuvin 622 et Chimassorb 944.

II.3. Mode de vieillissement

II.3.1. Vieillissement naturel

Le vieillissement naturel des films de PEBD non stabilisés et stabilisés a été réalisé selon la norme ASTM D 1435 [76]. Les échantillons coupés en éprouvettes rectangulaires de dimensions 30×20 cm^2 , sont placés sur une armature en bois installée dans un champ agricole à Bacaro, wilaya de Béjaia, inclinée de 45° vers le sud. L'exposition des échantillons a commencé en décembre 2013. Des prélèvements d'échantillons sont effectués régulièrement pour être analysés.

II.3.2. Vieillissement accéléré (thermo oxydation)

Des films de PEBD neutres et stabilisés en forme de bandes carrées de 2×2 cm^2 sont placés dans une étuve à circulation d'air et soumis à différentes températures de chauffe (70,80 ,90) °C. Des échantillons sont prélevés régulièrement.

II.4. Techniques expérimentales

II.4.1. Infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

Les spectres infrarouge des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) de modèle « Schimadzu FTIR 8001 » avec une résolution de 2 cm^{-1} et 40 accumulation.

Les échantillons découpés et dépoussiérés, sont ensuite fixés sur le porte-échantillon et mis à l'intérieur de l'enceinte de mesure. Le spectrophotomètre est relié à un micro-ordinateur qui effectue les transformations mathématiques nécessaires et enregistre les spectres entre 4000 et 600 cm^{-1} . L'évolution de la dégradation a été suivie par le calcul de l'indice des carbonyles et l'indice des vinyliques à partir des spectres IRTF par la mesure de l'absorbance des carbonyles à 1715 cm^{-1} et l'absorbance des vinyliques à 909 cm^{-1} pour différents temps d'exposition, en utilisant le spectre du film non exposé comme spectre de référence. Toutes les absorbances mesurées ont été normalisées par rapport à l'épaisseur des échantillons selon les deux relations suivantes [77] :

$$IC_{1715} = (A_{1715}/d) \times 100 \dots\dots\dots \text{Eq.II.1}$$

$$IV_{909} = (A_{909}/d) \times 100 \dots\dots\dots \text{Eq.II.2}$$

Avec :

IC : Indice des carbonyles ;

IV : Indice des vinyliques ;

A_{1715} : Absorbance des carbonyles à 1715 cm^{-1} ;

A_{909} : Absorbance des vinyliques à 909 cm^{-1} ;

d : Epaisseur du film en μm ;

II.4.2. Test de traction mécanique

La mesure des propriétés mécaniques des différents films est réalisée à l'aide d'une machine de traction universelle de type « INSTRON MODEL 1185 » Selon la norme ASTM D882. La vitesse de déformation est maintenue constante à 100 mm/min . Les échantillons ont été découpés sous forme rectangulaire de 150 mm de longueur et de 25 mm de largeur, une baisse de 50% de l'allongement à la rupture est considérée comme critère de fin de vie. Le pourcentage d'allongement à la rupture est donné par la relation suivante [78] :

$$\varepsilon_r = \frac{L-L_0}{L_0} \times 100 \dots\dots\dots \text{Eq.II.3}$$

Avec :

L_0 : longueur initiale de l'éprouvette ;

L : longueur de l'éprouvette à la rupture ;

ε_r : Pourcentage de l'allongement à la rupture ;

La contrainte à la rupture et donnée par la relation ci-dessous :

$$\sigma = \frac{F}{S} \text{ (MPa)} \dots\dots\dots \text{Eq.II.4}$$

Avec :

F : Force appliquée à la rupture (Newton) ;

S : section de l'éprouvette (m^2) ;

II.5. Méthodologie de modélisation

Toute prévision de l'état futur d'un système (chimique, biologique) est basé sur une relation mathématique exprimant l'évolution du système étudié en fonction du temps. Cette approche est appelée modélisation, la démarche consiste alors à chercher des relations mathématiques ajustées aux données expérimentales, ensuite l'extrapolée pour prévoir le comportement à long terme [48].

II.5.1. Approche mathématique et statistiques

La meilleure approche pour la modélisation des phénomènes physiques et chimiques est l'utilisation du modèle linéaire général [78]. Etant donné une fonction réelle $Y = F(X)$ définie sur $X \in [a, b]$ de \mathbb{R} et connue en un ensemble de point X_i , nous voulons approximer $F(X)$ par une fonction simple. Le type du modèle le plus usuel dérive de la classe de fonction de la forme générale suivant [79, 80] :

$$\hat{Y} = \sum_{j=1}^m C_j \cdot f_j(X) \dots\dots\dots \text{Eq.II.5}$$

$$\hat{Y} = C_1 \cdot f_1(X) + C_2 \cdot f_2(X) + \dots + C_m \cdot f_m(X) \dots\dots\dots \text{Eq.II.6}$$

Avec :

Y : Variable dépendante ;

X : variable indépendante ;

C_j : Coefficient du modèle ($j=1, \dots, m$) ;

\hat{Y} : Approximation de Y par le modèle ;

M : nombre des coefficients du modèle ;

$f_j(X)$: Fonction régulière qui peut être de la forme :

- Monomials:

$$f_j(X) = X^{j-1} \dots\dots\dots \text{Eq.II.7}$$

- Exponential:

$$f_j(X) = \alpha_j \cdot \exp(\beta_j \cdot X) \dots\dots\dots \text{Eq.II.8}$$

- Trigonometric:

$$f_j(X) = \alpha_j \cdot \sin(\beta_j \cdot X) + \gamma_j \cdot \cos(\delta_j \cdot X) \dots\dots\dots \text{Eq.II.9}$$

- Logarithmic:

$$f_j(X) = k_j \cdot \log(v_j \cdot X) \dots\dots\dots \text{Eq.II.10}$$

II.5.2. Validité des modèles de régression

Pour le choix du modèle, quatre critères statistiques sont utilisés [81] :

- La variance résiduelle ;
- Le coefficient de détermination (r^2) ;
- Le test de Student ;
- Le test de Fisher-Snedecor ;

II.5.3. Variance résiduelle et le coefficient de détermination

On peut apprécier la qualité de l’ajustement réalisé on observant les valeurs résiduelles. Pour cela, on utilise la droite de régression obtenue par application des moindres carrés. La qualité de l’ajustement peut être mesurée par la variance des résidus appelée variance résiduelle ou MSE (Mean Square Error). Elle mesure la dispersion des résidus de la régression. C’est la partie de la variance de Y qui n’est pas expliquée par la régression linéaire en fonction de X [81].

Soit la différence :

$$Y_i - \bar{Y} = (Y_i - \hat{Y}_i) + (\hat{Y}_i - \bar{Y}) \dots\dots\dots \text{Eq. II.11}$$

\bar{Y} : Moyenne arithmétique des Y_i

Par conséquent :

$$\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 + \sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 + 2 \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i) \times (\hat{Y}_i - \bar{Y}) \dots\dots\dots \text{Eq.II.12}$$

Ou bien :

$$\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i) \times (\hat{Y}_i - \bar{Y}) = 0 \dots\dots\dots \text{Eq.II.13}$$

Donc :

$$\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 + \sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 \dots\dots\dots \text{Eq.II.14}$$

La variance se décompose en deux termes : la partie de la variance expliquée par la régression linéaire et la partie résiduelle inexpliquée par la régression linéaire.

On appelle R coefficient de corrélation entre la série Y_1, Y_2, \dots, Y_n et la série $\hat{Y}_1, \hat{Y}_2, \dots, \hat{Y}_n$.

Son carré R^2 s'interprète en termes de variance expliquée. Il est appelé coefficient de détermination.

$$R^2 = \frac{\text{Variance expliquée par la régression}}{\text{Variance totale}} \dots\dots\dots \text{Eq.II.15}$$

D'où :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2} \dots\dots\dots \text{Eq. II.16}$$

R^2 est la proportion de la variance Y qui est expliquée par la régression linéaire de Y en fonction de X. IL est mesuré la qualité de l'ajustement de Y par \hat{Y} .

II.5.4. Test de Student

La loi approximativement normale des coefficients de la régression permet de réaliser aisément le test de l'hypothèse H_0 qu'un coefficient de la régression est nul, c'est-à-dire que la variable indépendante n'explique pas du tout la variable dépendante.

On teste alors : $H_0 \ll C_j = 0 \gg$ contre $H_1 \ll C_j \neq 0 \gg$.

Ce test est basé sur la statistique : $T = |C_j| / \sigma(C_j) \dots\dots\dots \text{Eq. II.17}$

Avec :

$\sigma(C_j)$: Elément de la diagonale de la matrice variance covariance (écart type des coefficients) qui est le rapport de l'estimateur son erreur type.

On spécifie un niveau α par exemple 5% qui représentent la probabilité de rejeter l'hypothèse H_0 .

Cette statistique T suit la loi de Student à (n-m) degrés de liberté noté t (n-m).

Si $T > t(n-m, \alpha/2)$, on rejette l'hypothèse H_0 , le paramètre C_j est différent de 0.

Si $T < t(n-m, \alpha/2)$, on accepte l'hypothèse H_0 , le paramètre C_j est nul.

Avec: n (Nombre d'observation) et m (Nombre des coefficients)

II.5.5. Test de Fisher-Snedecor

Il est fréquent de s'interroger sur la validité globale du modèle. Le modèle est-il globalement explicatif ? Cela revient à tester l'hypothèse que tous les coefficients de la régression sont simultanément nuls [81].

Le test de la validité de la régression est basé sur la variation de :

$$\frac{1}{\sigma^2} \sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 \dots \dots \dots \text{Eq.II.18}$$

σ^2 est la variance commune des écarts e_i [$e_i = (Y_i - \hat{Y}_i)$] dont la moyenne est nulle [85].

Comme σ^2 est inconnue on le remplace par son estimateur sous biais S^2 .

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{(n-m)/(m-1)} \dots \dots \dots \text{Eq.II.19}$$

On obtient la statistique :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 / (m-1)}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 / (n-m)} \dots \dots \dots \text{Eq.II.20}$$

Qui suit une loi de Fisher à $(m-1)$ et $(n-m)$ degrés de liberté noté $f(m-1, n-m; \alpha)$.

Si : $F > f(m-1, n-m; \alpha)$, on rejette H_0 , le modèle est alors accepté.

Si : $F < f(m-1, n-m; \alpha)$, on accepte H_0 , le modèle est alors rejeté.

Avec : $f(m-1, n-m; \alpha)$ est une valeur lue sur la table de Fisher

II.6. Utilisation de la logique floue dans la modélisation

Dans le fonctionnement de l'esprit humain, les incertitudes sont particulièrement remarquables. La capacité d'établir des classes d'éléments de la nature ayant des propriétés analogues est très naturelle chez l'homme. Il sait déterminer l'âge approximatif d'un individu en l'observant. Il sait aussi rendre compte de données vagues «Large ouverture», imprécises «de 3 à 5 m», mal définies «massif altéré», dont la validité n'est pas absolue «dans 85% des cas», soumises à une incertitude «très probable». Il est tout aussi naturel à l'homme de traiter des données affectées d'incertitude, inhérentes à l'univers ou dues à sa méconnaissance de certains facteurs, que d'utiliser des critères subjectifs, donc imprécis [83].

Le souci d'automatiser ou d'assister de façon automatique les actions humaines, naturellement empiriques et empreintes d'imprécisions, dans le cadre d'une aide à la décision ou du contrôle par exemple, renforce l'intérêt des scientifiques pour l'approche floue et justifie son intense développement au cours de ces dernières années. C'est pour les

possibilités qu'elle offre de gérer l'incertitude et l'imprécision, que nous nous sommes intéressés à la logique floue.

Les bases théoriques de la logique floue ont été formulées en 1965 par le professeur Lotfi A. Zadeh, de l'Université de Berkeley en Californie [84]. Il a introduit la notion de sous-ensemble flou pour répondre aux problèmes auxquels sont confrontés de nombreux systèmes complexes, qui doivent traiter des informations qui sont de nature imparfaite, son concept de base est de graduer l'appartenance à un ensemble, c'est un moyen efficace pour prendre en compte l'imprécision dans la connaissance et de formaliser le processus de raisonnement humain. De nombreuses applications basées sur la logique floue sont développées dans divers domaines, dans lesquelles aucun modèle déterministe n'existe ou n'est pratiquement implémentable. Ainsi que dans des situations pour lesquelles l'imprécision sur les données rend le contrôle par des méthodes classiques impossible.

CHAPITRE III
RESULTATS ET
DISCUSSIONS

CHAPITE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'étude de la cinétique de dégradation des films de PEBD neutres et stabilisés dans les deux modes de vieillissement (naturel et accéléré) et la modélisation des phénomènes de dégradation de ces films fera l'objet de ce chapitre.

III.1. Etude de vieillissement naturel et accéléré des films de PEBD neutres et stabilisés

Dans cette partie, l'efficacité de la photo stabilisation de films de PEBD dans les conditions de vieillissement naturel et accéléré a été étudiée en suivant l'évolution de l'indice des carbonyles, l'indice des vinyliques et l'allongement à la rupture en fonction du temps.

III.1.1. Etude du vieillissement naturel par spectroscopie IRTF

L'étude de la dégradation des films de PEBD neutres et stabilisés au cours du temps d'exposition en vieillissement naturel a été possible grâce à la spectroscopie IRTF. Le vieillissement naturel des films de PEBD neutres et stabilisés a été suivi par le calcul de l'indice des carbonyles à 1715 cm^{-1} et l'indice des vinyliques à 909 cm^{-1} .

III.1.1.1. Films de PEBD neutres

Les figures.III.1 et III.2 montrent les spectres IRTF dans la région des carbonyles et des vinyliques respectivement avant exposition et après 80 et 160 jours d'exposition. Sur la figure III.1, On note l'apparition d'une bande centré à 1715 cm^{-1} dont l'intensité augmente graduellement en fonction du temps d'exposition. L'accumulation des autres produits d'oxydation provoque l'élargissement de la bande. Ces composés sont des aldéhydes correspondant à la bande de 1735 cm^{-1} , les peracides à 1775 cm^{-1} et les acides carboxyliques à 1706 cm^{-1} . Quant à la figure III.2, on constate une augmentation de l'intensité de la bande d'absorption à 909 cm^{-1} correspondants aux groupements vinyliques [88] avec la formation d'une bande large localisé à 1030 cm^{-1} qui augmente d'intensité jusqu'à 80 jours pour ensuite diminuer après 160 jours d'exposition. Cette bande d'absorption est attribuée aux groupes éthers issus des réactions de photo-oxydation dans les films de PEBD [5].

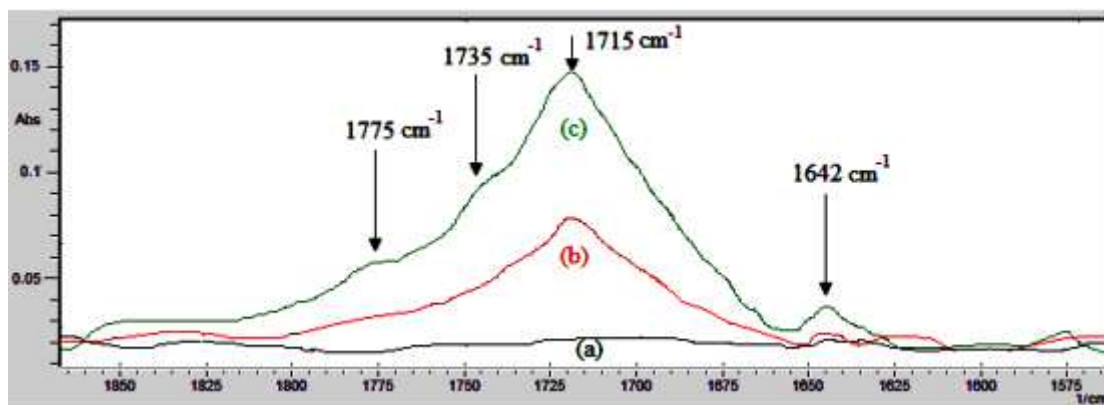


Fig.III.1 : Spectres IRTF des films de PEBD neutres enregistrés dans la région des carbonyles en vieillissement naturel. (a) 0 jour, (b) 80 jours, (c) 160 jours.

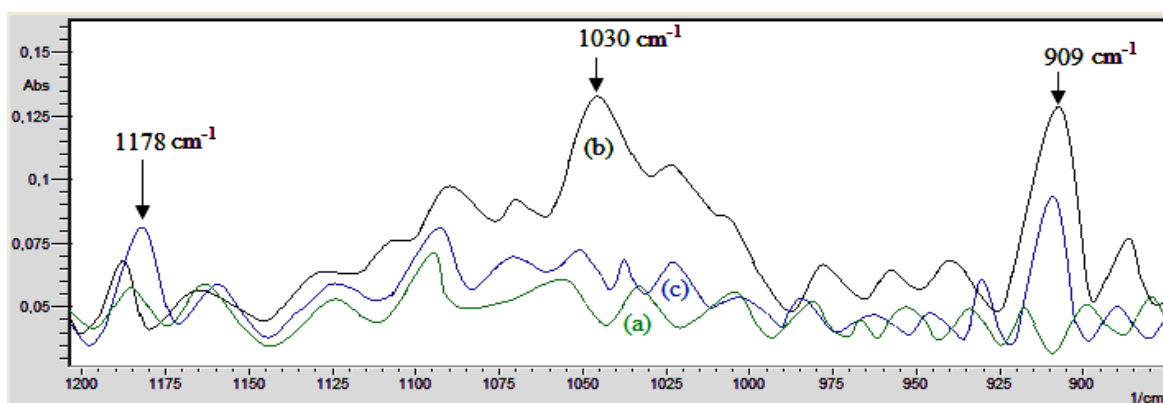


Fig.III.2 : Spectres IRTF des films de PEBD neutres enregistrés dans la région des insaturations vinyliques en vieillissement naturel. (a) 0 jour, (b) 80 jours, (c) 160 jours.

III.1.1.2. Films stabilisés

Les figures III.3 et III.4 montrent les spectres IRTF du film stabilisés dans la région des carbonyles et de la région des insaturés vinyliques respectivement avant exposition et après 80 et 160 jours d'exposition. Sur la figure III.3, on observe la formation des groupements carbonyles à 1715 cm^{-1} accompagnée d'une diminution de l'absorbance de la bande à 1738 cm^{-1} des groupements esters, après 160 jours d'exposition. Cette diminution liée à la perte du HALS. Sur la figure III.4, on observe la formation d'une bande d'absorption large à 1030 cm^{-1} augmentant d'intensité jusqu'à 80 jours pour ensuite diminuer. Cette bande d'absorption est attribuée aux groupes éthers [5].

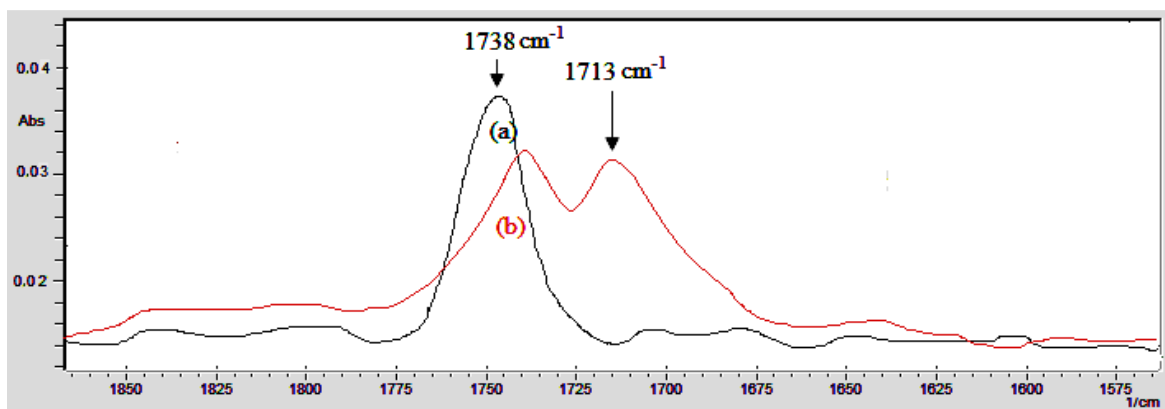


Fig.III.3 : Spectres IRTF des films de PEBD stabilisés enregistrés dans la région des carbonyles en vieillissement naturel. (a) 0 jour, (b) 160 jours.

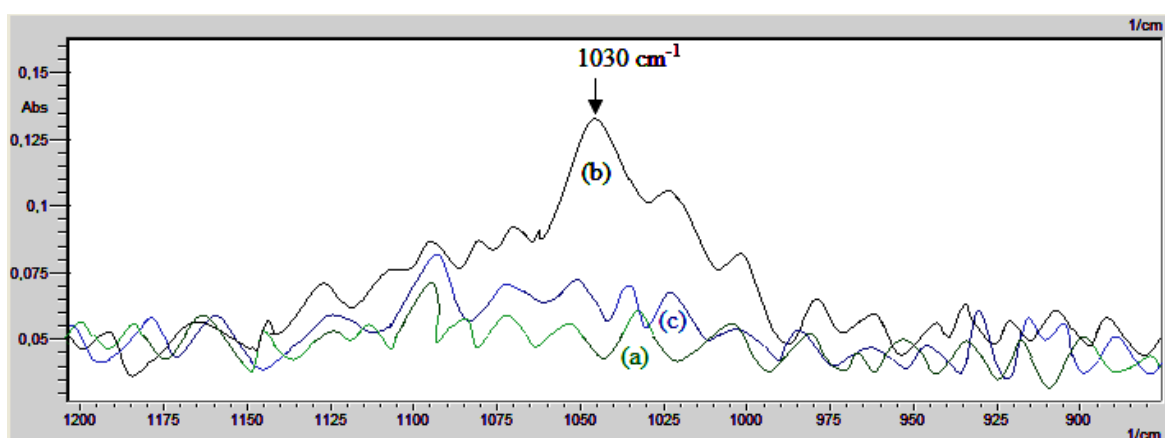


Fig.III.4 : Spectres IRTF des films de PEBD stabilisés enregistrés dans la région des insaturations vinyliques en vieillissement naturel. (a) 0 jour, (b) 80 jours, (c) 160 jours.

III.1.2. Etude de la thermo-oxydation par spectroscopie IRTF

L'étude de la dégradation des films de PEBD neutres et stabilisés au cours du temps d'exposition en vieillissement accéléré a été possible grâce à la spectroscopie IRTF. La dégradation accélérée des films de PEBD neutres et stabilisés a été suivie par le calcul de l'indice des carbonyles à 1715 cm^{-1} et de l'indice des vinyliques à 909 cm^{-1} .

Les figures III.5 et III.6 montrent les spectres IRTF des films de PEBD neutres et stabilisés dans la région des carbonyles après 160 jours d'exposition.

III.1.2.1. Film de PEBD neutre

Sur la figure III.5 sont présentés les spectres des échantillons de référence et vieillis à 70, 80 et 90°C. On note l'apparition d'une bande d'absorption localisée à 1715 cm^{-1} sur les spectres (b), (c) et (d) relatifs aux films vieillis. L'accumulation des autres produits carbonyles provoque l'élargissement de la bande d'absorption des spectres des films exposés à 70°, 80 et 90°C. Ces composés sont des aldéhydes (1737 cm^{-1}), des peracides

(1760 cm^{-1}) et des acides carboxyliques (1710 cm^{-1}) [88] ; On note également que l'intensité de la bande d'absorption des cétoniques augmente en fonction de la température.

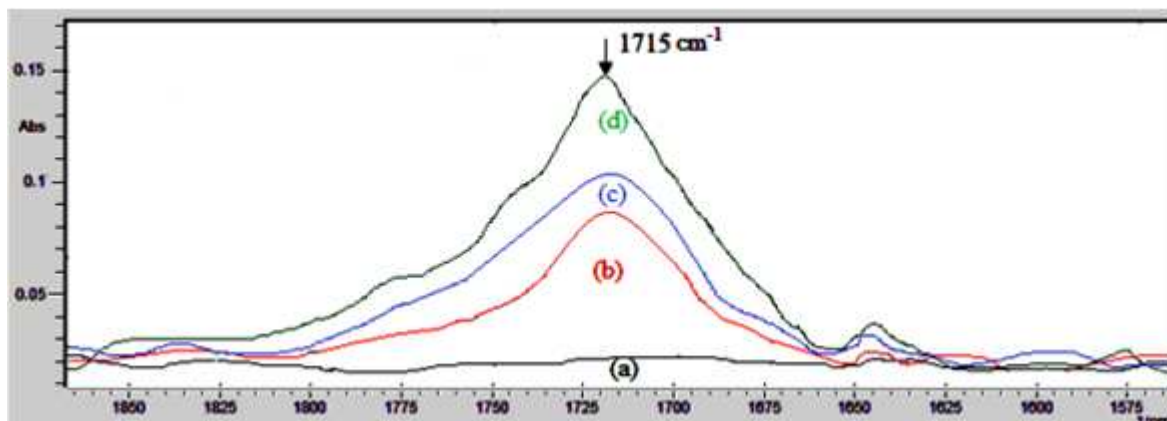


Fig.III.5 : Spectres IRTF des films de PEBD neutres enregistrés dans la région des carbonyles après 80 jours d'exposition en thermo-oxydation à 70 et 80°C, et après 14 jours d'exposition en thermo-oxydation à 90°C. (a) référence, (b) 70°C, (c) 80°C, (d) 90°C.

III.1.2.2. Film de PEBD stabilisé

La figure III.6 présente les spectres IRTF des films de PEBD stabilisés avant et après exposition en thermo-oxydation à 70, 80 et 90°C. Sur le spectre (a), on note la présence de la bande d'absorption caractéristique du groupe ester du stabilisant. Après 160 jours d'exposition on remarque la présence d'une deuxième bande d'absorption localisée à 1715 cm^{-1} caractéristique des groupements cétoniques. L'intensité de cette bande augmente en fonction de la température (Spectres (b), (c) et (d)).

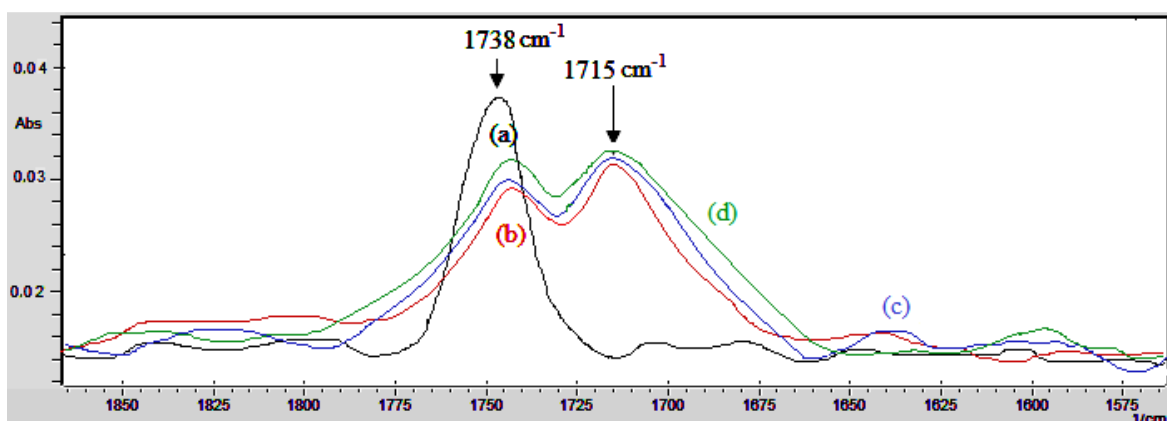


Fig.III.6 : Spectres IRTF des films de PEBD stabilisés enregistrés dans la région des carbonyles après 80 jours d'exposition en thermo-oxydation à 70, 80 et 90°C. (a) référence, (b) 70°C, (c) 80°C, (d) 90°C.

La comparaison entre les films de PEBD neutres et stabilisés en thermo-oxydation à 90°C est présentée en figure.III.7. On remarque qu'après 80 jours d'exposition, L'intensité

de la bande à 1715 cm^{-1} pour les films neutres dépasse largement celle des films de PEBD stabilisés. Ceci démontre le rôle d'antioxydant thermique du Tinuvin 622 et Chimassorb 944.

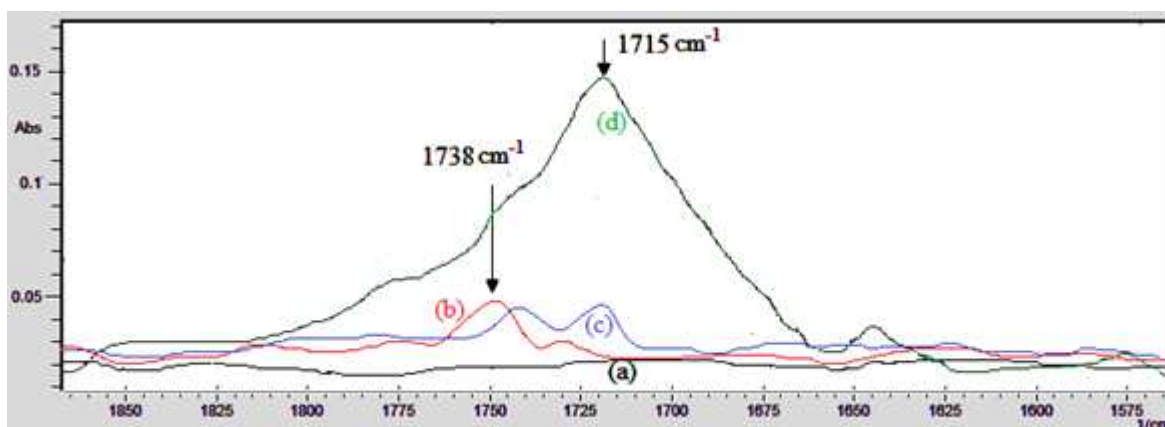


Fig.III.7 : Spectres IRTF des films de PEBD neutres et stabilisés enregistrés dans la région des carbonyles en thermo-oxydation à 90°C . (a) PEBD, (b) PEBD stabilisé, (c) PEBD stabilisé 80 j, (d) PEBD 80 j.

III.2. Résultats expérimentaux de l'indice des carbonyles et des vinyliques

III.2.1. Indice des carbonyles et des vinyliques des films de PEBD neutres et stabilisés en vieillissement naturel

Les tableaux III.1 et III.2 représentent les résultats expérimentaux de l'indice des carbonyles calculé à 1715 cm^{-1} et l'indice des vinyliques calculé à 909 cm^{-1} pour les films de PEBD neutres et stabilisés respectivement en fonction du temps d'exposition. Tandis que les figures III. 8 et III.9 montrent l'évolution de ces deux indices (carbonyles et vinyliques) pour les films de PEBD neutres et stabilisés respectivement en fonction du temps d'exposition.

III.2.1.1. Films de PEBD neutres

Les résultats sont représentés dans le tableau.III. 1. D'après la figure III.8, on note une croissance régulière des carbonyles et des vinyliques. On remarque une augmentation rapide de l'indice des vinyliques et des carbonyles. Pendant les 50 premiers jours, la formation des hydroperoxydes est probablement la plus dominante. En suite, de 50 à 160 jours, les réactions dominantes dans la matrice du PEBD sont probablement la scission en β d'un alkoxyde selon la réaction suivante :

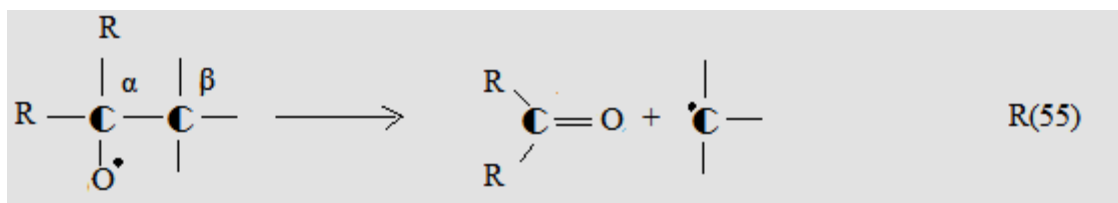


Tableau. III.1 : Résultats expérimentaux de l'indice des carbonyles calculé à 1715 cm^{-1} et de l'indice des vinyliques calculé à 909 cm^{-1} pour les films de PEBD neutres en fonction du temps d'exposition.

N° Ech	t(jours)	IC (%)	IV(%)	N° Ech	t(jours)	IC(%)	IV(%)
1	0	0	0	17	75	0,05503	0,00651
2	2	0,00114	0,00112	18	80	0,0585	0,00687
3	5	0,00348	0,00129	19	85	0,06186	0,00715
4	10	0,00741	0,00179	20	90	0,06511	0,00745
5	15	0,01129	0,00218	21	95	0,06834	0,00775
6	20	0,01514	0,00258	22	100	0,07164	0,00805
7	25	0,0189	0,00296	23	105	0,07492	0,00835
8	30	0,02276	0,00335	24	110	0,07822	0,00869
9	35	0,0264	0,00372	25	115	0,08132	0,00891
10	40	0,03012	0,00409	26	120	0,08433	0,00915
11	45	0,03383	0,00446	27	125	0,08731	0,00943
12	50	0,03747	0,00483	28	130	0,09058	0,00966
13	55	0,04108	0,00516	29	135	0,09351	0,00995
14	60	0,04453	0,00556	30	140	0,09667	0,01021
15	65	0,04807	0,00584	31	150	0,10291	0,01079
16	70	0,05152	0,00617	32	160	0,10913	0,01112

Avec :

t : temps d'exposition.

IC : indice des carbonyles.

IV : indice des vinyliques.

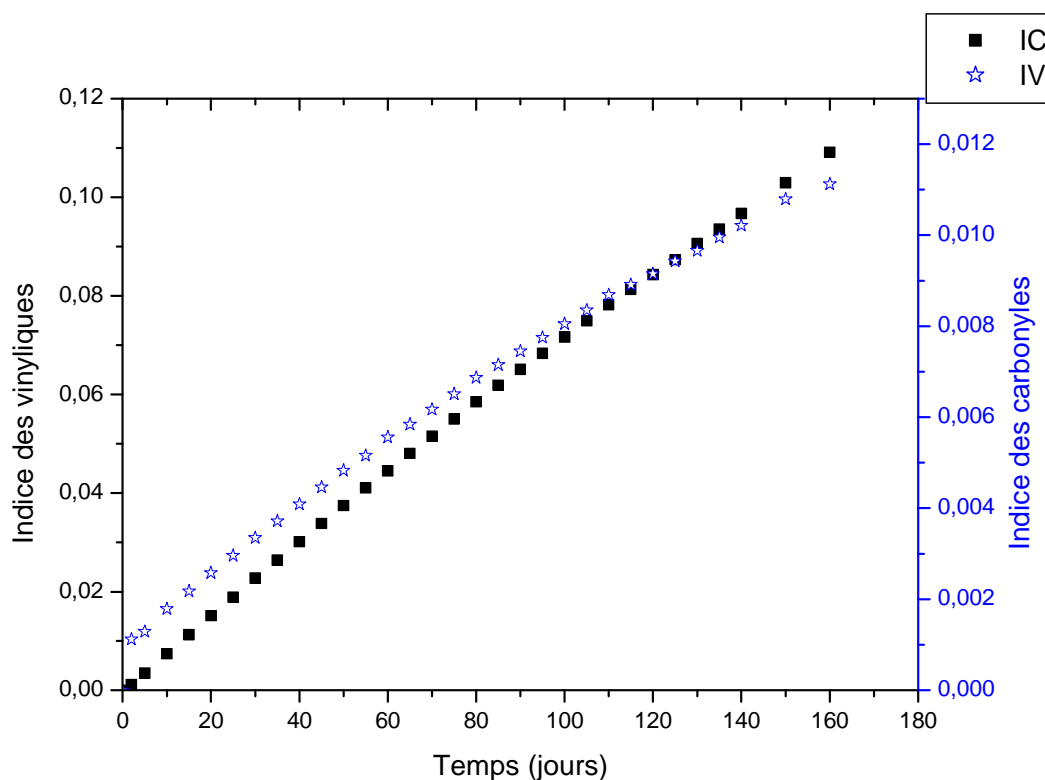


Fig.III. 8 : Evolution de l'indice des carbonyles et des vinyliques des films de PEBD neutres en fonction du temps en vieillissement naturel.

III.2.1.2. Films de PEBD stabilisés

Les résultats sont représentés dans le tableau.III.2. D'après la figure III.9, On remarque une évolution très lente de l'indice des carbonyles et des vinyliques. Après 160 jours d'exposition, le taux de formation des carbonyles et des vinyliques est presque négligeable par rapport aux films neutres. Ceci démontre donc l'efficacité du mélange de Tinuvin 622 et de Chimassorb 944 à inhiber toutes les réactions de photo-oxydation, Selon la littérature, [50, 54, 86].

Tableau. III.2 : Résultats expérimentaux de l'indice des carbonyles calculé à 1715 cm^{-1} et de l'indice des vinyliques calculé à 909 cm^{-1} pour les films de PEBD stabilisés en fonction du temps d'exposition.

N° Ech	t(jours)	IC (%)	IV(%)	N° Ech	t(jours)	IC(%)	IV(%)
1	0	0	0	22	100	0,01947	0,00192
2	2	0,00037	3,00E-05	23	105	0,02022	0,00201
3	5	0,00086	5,00E-05	24	110	0,02115	0,00211
4	10	0,00192	0,00015	25	115	0,02211	0,00223
5	15	0,00281	0,00026	26	120	0,02319	0,00227
6	20	0,00383	0,00035	27	125	0,02404	0,00233

7	25	0,00477	0,00045	28	130	0,02503	0,00239
8	30	0,00576	0,00051	29	135	0,02593	0,00255
9	35	0,00671	0,00065	30	140	0,02692	0,00261
10	40	0,00759	0,00075	31	150	0,02887	0,00287
11	45	0,00856	0,00082	32	160	0,03075	0,00309
12	50	0,00961	0,00097	33	170	0,03269	0,0032
13	55	0,01081	0,00106	34	180	0,03461	0,00339
14	60	0,01153	0,00116	35	190	0,03653	0,00358
15	65	0,01255	0,00122	36	200	0,03846	0,00376
16	70	0,01345	0,00137	37	230	0,04423	0,00433
17	75	0,01443	0,00141	38	260	0,05	0,0049
18	80	0,01538	0,00157	39	290	0,05576	0,00546
19	85	0,01644	0,00163	40	320	0,06153	0,00603
20	90	0,01732	0,00175	41	350	0,0673	0,00659
21	95	0,01836	0,00182				

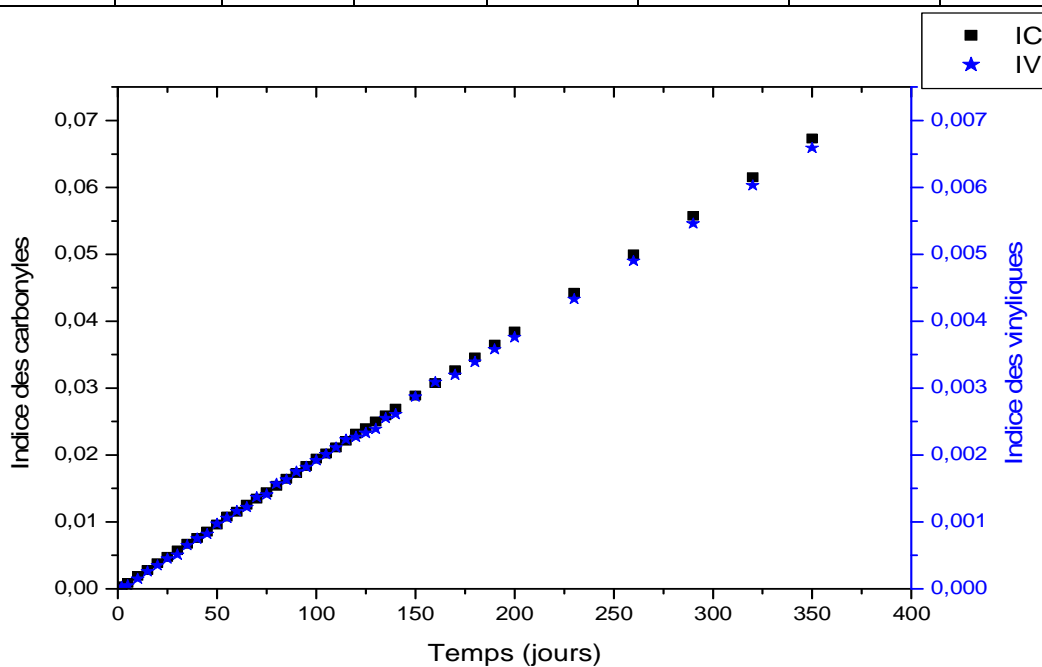


Fig.III. 9 : Evolution de l'indice des carbonyles et de l'indice des vinyliques en fonction du temps en vieillissement naturel des films de PEBD stabilisés.

III.2.2. Indice des carbonyles et des vinyliques des films de PEBD neutres et stabilisés en thermo-oxydation

III.2.2.1. Films de PEBD neutres

Les tableaux III.3, III.4 et III.5 représentent les résultats expérimentaux de l'indice des carbonyles à 1715 et l'indice des vinyliques à 909 cm^{-1} en fonction du temps

d'exposition pour le film de PEBD neutres en thermo-oxydation à 70, 80 et 90°C respectivement. Tandis que les figures III.10, III.11 et III.12 montrent l'évolution de ces deux indices (carbonyles et vinyliques) pour les films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 70, 80 et 90°C respectivement en fonction du temps d'exposition.

On note que le taux de formation des carbonyles et des vinyliques augmente en fonction de la température. On remarque également que la formation des carbonyles et des vinyliques se fait sans période d'induction et la valeur critique de 0.1 de l'indice des carbonyles ou bien la valeur critique de 0,01 de l'indice des vinyliques sont atteintes au bout de 113,5, 79,7 et 13,8 jours pour les films exposés à 70, 80 et 90°C respectivement, qui indiquent la fin de vie du matériau.

L'évolution de l'indice des carbonyles calculé à 1715 cm^{-1} et l'indice des vinyliques calculé à 909 cm^{-1} pour les films de PEBD neutre en thermo-oxydation à 70, 80 et 90°C en fonction du temps d'exposition est représentés dans les figures III.10, III.11 et III.12 respectivement.

Tableau. III.3 : Résultats expérimentaux de l'indice des carbonyles à 1715 cm^{-1} et de l'indice des vinyliques à 909 cm^{-1} en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 70°C.

N° Ech	t(jours)	IC(%)	IV(%)	N° Ech	t(jours)	IC(%)	IV(%)
1	0	0	0	14	60	0,05565	0,00519
2	2	0,00317	0,00119	15	65	0,06023	0,00562
3	5	0,00589	0,00129	16	70	0,06484	0,00615
4	10	0,01037	0,00152	17	75	0,06944	0,00667
5	15	0,01482	0,00179	18	80	0,07396	0,00719
6	20	0,0193	0,00206	19	85	0,07863	0,00781
7	25	0,02388	0,00236	20	90	0,08327	0,00842
8	30	0,0283	0,00267	21	95	0,08799	0,00903
9	35	0,03283	0,00303	22	100	0,09253	0,00959
10	40	0,03735	0,00339	23	105	0,09726	0,01034
11	45	0,04181	0,00375	24	110	0,10197	0,01115
12	50	0,04643	0,00401	25	115	0,10665	0,01187
13	55	0,05102	0,00465	26	120	0,11127	0,01246

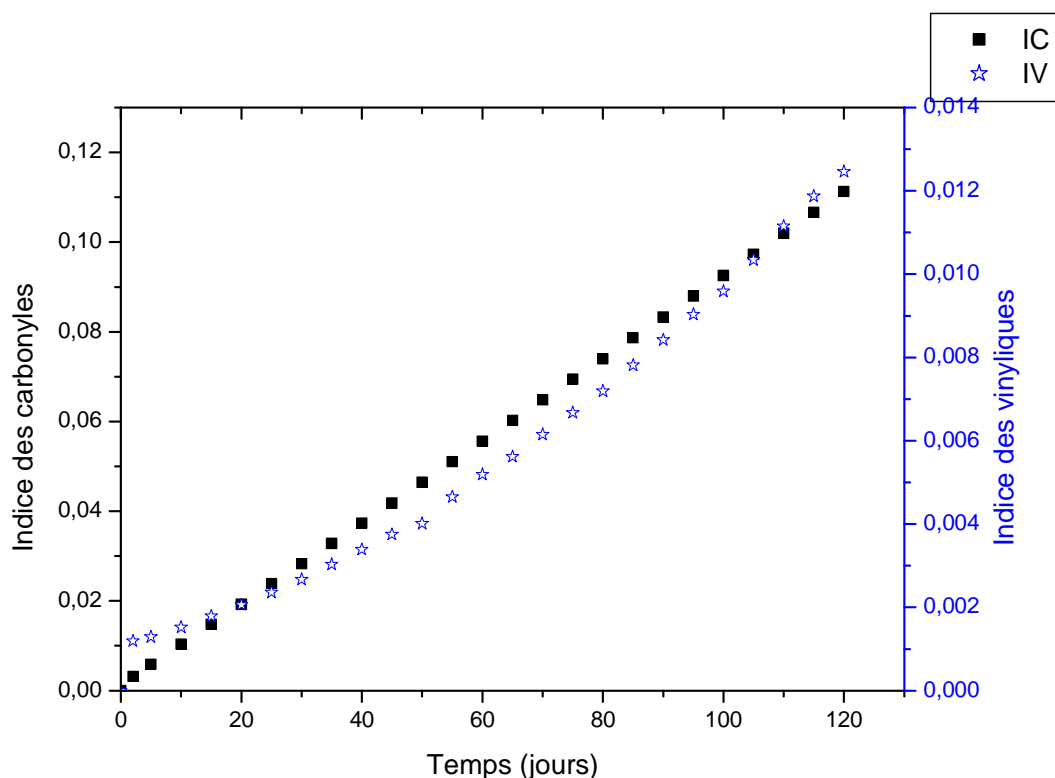


Fig.III.10 : Evolution de l'indice des carbonyles et de l'indice des vinyliques des films de PEBD neutres en fonction du temps d'exposition en thermo-oxydation à 70°C.

Tableau III.4 : Résultats expérimentaux de l'indice des carbonyles à 1715 cm^{-1} et de l'indice des vinyliques à 909 cm^{-1} en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 80 °C.

N° Ech	t(jours)	IC(%)	IV(%)	N° Ech	t(jours)	IC(%)	IV(%)
1	0	0	0	14	60	0,0727	0,00712
2	2	0,003	0,00104	15	65	0,08008	0,00814
3	5	0,00591	0,00111	16	70	0,08734	0,00956
4	10	0,01082	0,00109	17	75	0,09477	0,01083
5	15	0,01622	0,00136	18	80	0,10205	0,01211
6	20	0,02154	0,00154	19	85	0,11037	0,01372
7	25	0,02733	0,00195	20	90	0,11874	0,01534
8	30	0,03296	0,00235	21	95	0,12695	0,01692
9	35	0,03916	0,00295	22	100	0,13518	0,0185
10	40	0,04517	0,00352	23	105	0,14434	0,02057
11	45	0,05174	0,00429	24	110	0,15347	0,02255
12	50	0,05819	0,00506	25	115	0,16255	0,02468
13	55	0,06555	0,00609	26	120	0,17154	0,0265

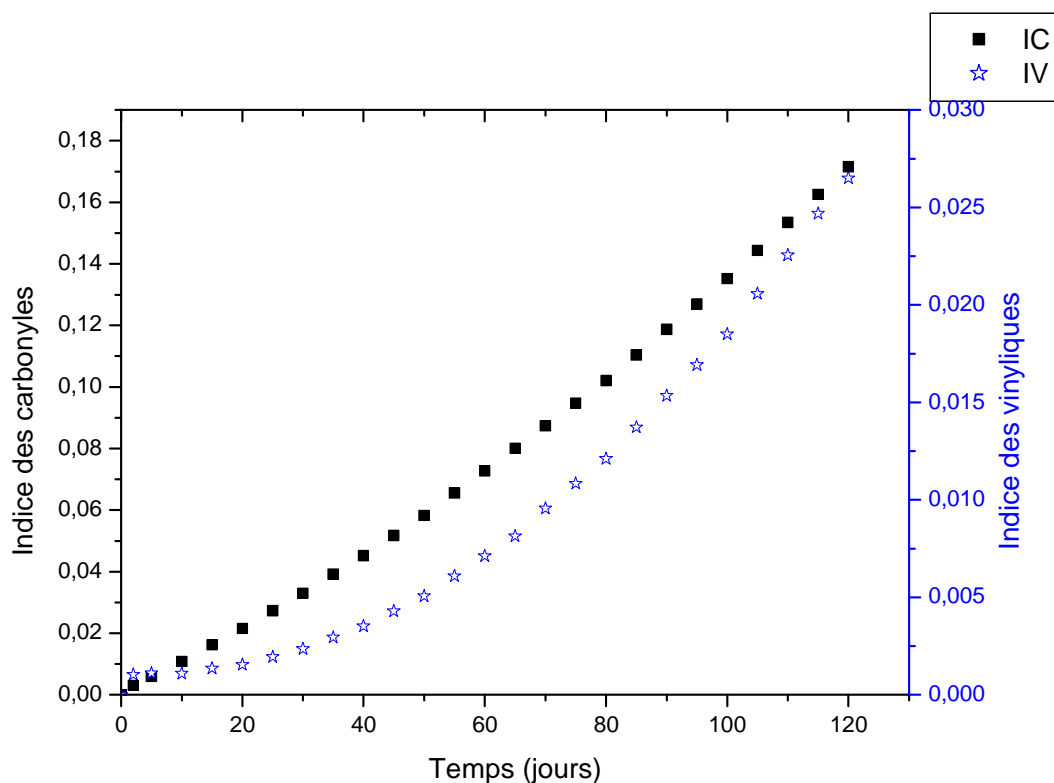


Fig.III.11 : Evolution de l'indice des carbonyles et de l'indice des vinyliques des films de PEBD neutres en fonction du temps d'exposition en thermo-oxydation à 80°C.

Tableau III.5 : Résultats expérimentaux de l'indice des carbonyles à 1715 cm^{-1} et de l'indice des vinyliques à 909 cm^{-1} en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 90°C.

N° Ech	t(jours)	IC(%)	IV(%)
1	0	0	0
2	2	0,013	0,0011
3	4	0,01595	0,00124
4	6	0,02406	0,00155
5	8	0,03731	0,00176
6	10	0,05572	0,00445
7	12	0,07928	0,00557
8	13	0,093	0,009
9	14	0,10799	0,013
10	16	0,14186	0,02272
11	18	0,18087	0,03475
12	20	0,22504	0,04909

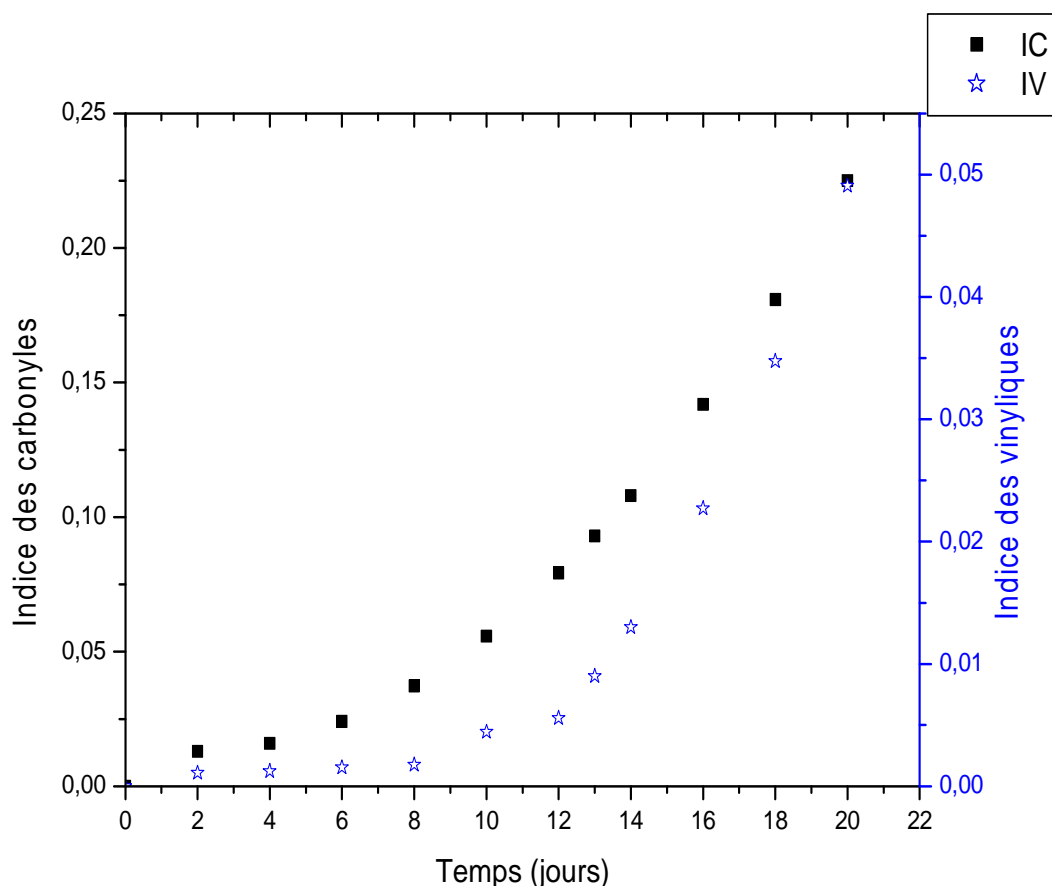


Fig.III.12 : Evolution de l'indice des carbonyles et de l'indice des vinyliques des films de PEBD neutres en fonction du temps d'exposition en thermo-oxydation à 90°C.

III.2.2.2. Films de PEBD stabilisés

Les tableaux III.6, III.7 et III.8 montrent les résultats expérimentaux de l'indice des carbonyles à 1715 cm^{-1} et l'indice des vinyliques à 909 cm^{-1} en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 70, 80 et 90°C respectivement. Tandis que les figures III.13, III.14 et III.15 montrent l'évolution de ces deux indices (carbonyles et vinyliques) pour les films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 70, 80 et 90°C respectivement en fonction du temps d'exposition.

On note que le taux de formation des carbonyles et des vinyliques est négligeable en comparaison avec les films de PEBD neutres.

Les films neutres comme le confirme la valeur critique de 0.1 de l'indice des carbonyles ou bien la valeur critique de 0,01 de l'indice des vinyliques est atteinte après 113,5, 79,7 et 13,8 à 70, 80 et 90°C respectivement. Par contre pour les films stabilisés, la formation des carbonyles et des vinyliques après 120 jours d'exposition est pratiquement négligeable par rapport aux films neutres.

L'évolution de l'indice des carbonyles calculé à 1715 cm^{-1} et l'indice des vinylique calculé à 909 cm^{-1} pour les films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 70, 80 et 90°C en fonction du temps d'exposition est représentés dans les figures III.13, III.14 et III.15 respectivement.

Tableau III.6 : Résultats expérimentaux de l'indice des carbonyles à 1715 cm^{-1} et de l'indice des vinyliques à 909 cm^{-1} en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 70°C .

N° Ech	t(jours)	IC(%)	IV(%)	N° Ech	t(jours)	IC(%)	IV(%)
1	0	0	0	22	100	0,01836	0,00176
2	2	0,00037	2,00E-05	23	105	0,01937	0,00186
3	5	0,00081	8,00E-05	24	110	0,02022	0,00194
4	10	0,00183	0,00017	25	115	0,02127	0,00202
5	15	0,00272	0,00027	26	120	0,02211	0,0021
6	20	0,00362	0,00037	27	125	0,02337	0,00223
7	25	0,00457	0,00046	28	130	0,02415	0,00231
8	30	0,00553	0,00055	29	135	0,02693	0,00239
9	35	0,00655	0,00064	30	140	0,0277	0,00247
10	40	0,00757	0,00074	31	150	0,02825	0,00252
11	45	0,00836	0,00082	32	160	0,0298	0,00258
12	50	0,00915	0,00091	33	170	0,03135	0,00273
13	55	0,01011	0,00101	34	180	0,0339	0,00289
14	60	0,011	0,00111	35	190	0,03445	0,00294
15	65	0,01193	0,00119	36	200	0,035	0,0031
16	70	0,01285	0,00128	37	230	0,03765	0,00356
17	75	0,01373	0,00136	38	260	0,04431	0,00403
18	80	0,01461	0,00145	39	290	0,04696	0,00449
19	85	0,01563	0,00155	40	320	0,04961	0,00496
20	90	0,01652	0,00161	41	350	0,05426	0,00542
21	95	0,01743	0,00169				

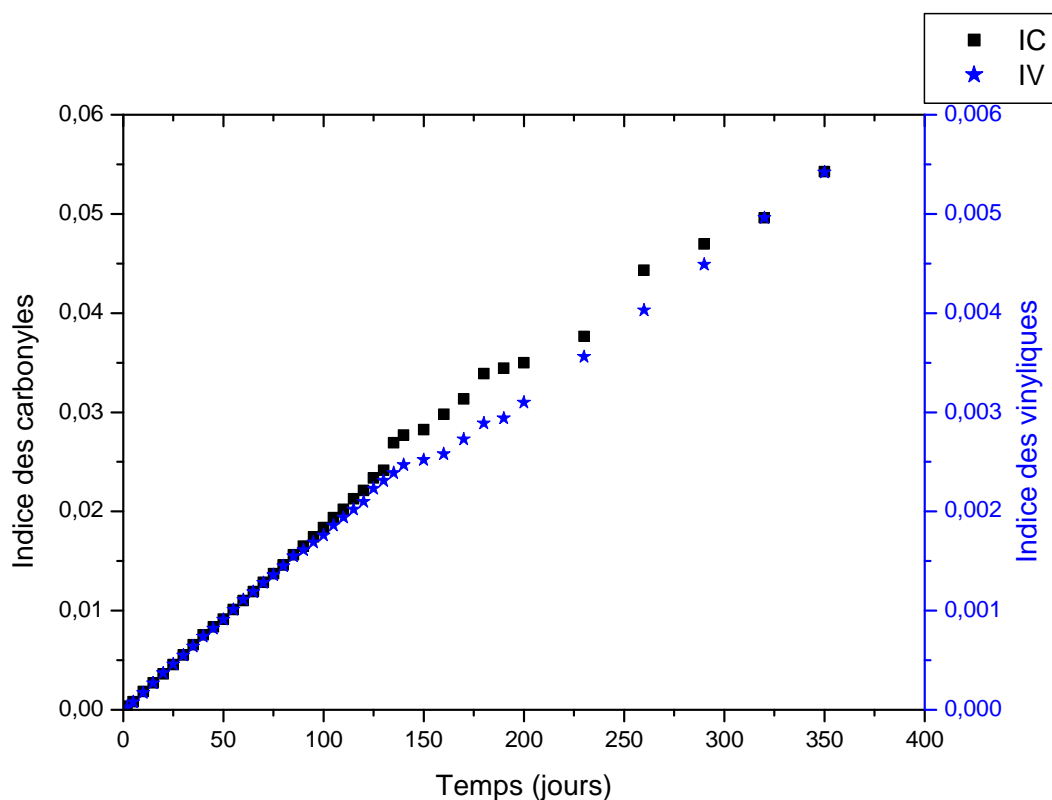


Fig.III.13 : Evolution de l'indice des carbonyles et de l'indice des vinyliques des films de PEBD stabilisés en fonction du temps d'exposition en thermo-oxydation à 70°C.

Tableau III.7 : Résultats expérimentaux de l'indice des carbonyles à 1715 cm^{-1} et de l'indice des vinyliques à 909 cm^{-1} en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 80 °C.

N° Ech	t(jours)	IC(%)	IV(%)	N° Ech	t(jours)	IC(%)	IV(%)
1	0	0	0	22	100	0,01726	0,00176
2	2	0,00053	4,00E-05	23	105	0,01815	0,00184
3	5	0,00076	5,00E-05	24	110	0,01904	0,00193
4	10	0,00174	0,00013	25	115	0,01981	0,00202
5	15	0,00255	0,00024	26	120	0,02045	0,00211
6	20	0,00356	0,00032	27	125	0,02155	0,00213
7	25	0,00441	0,00043	28	130	0,0224	0,00221
8	30	0,00524	0,00056	29	135	0,02327	0,0023
9	35	0,00603	0,00063	30	140	0,02413	0,00238
10	40	0,00682	0,00068	31	150	0,02586	0,00256

11	45	0,00769	0,00075	32	160	0,02758	0,00273
12	50	0,00876	0,00078	33	170	0,02931	0,0029
13	55	0,00958	0,00092	34	180	0,03103	0,00307
14	60	0,01053	0,00102	35	190	0,03275	0,00324
15	65	0,01123	0,00114	36	200	0,03448	0,00341
16	70	0,01195	0,00124	37	230	0,03965	0,00392
17	75	0,01283	0,00134	38	260	0,04482	0,00443
18	80	0,01353	0,00145	39	290	0,05	0,00495
19	85	0,01464	0,00152	40	320	0,05517	0,00546
20	90	0,01553	0,00161	41	350	0,06034	0,00597
21	95	0,01642	0,00169				

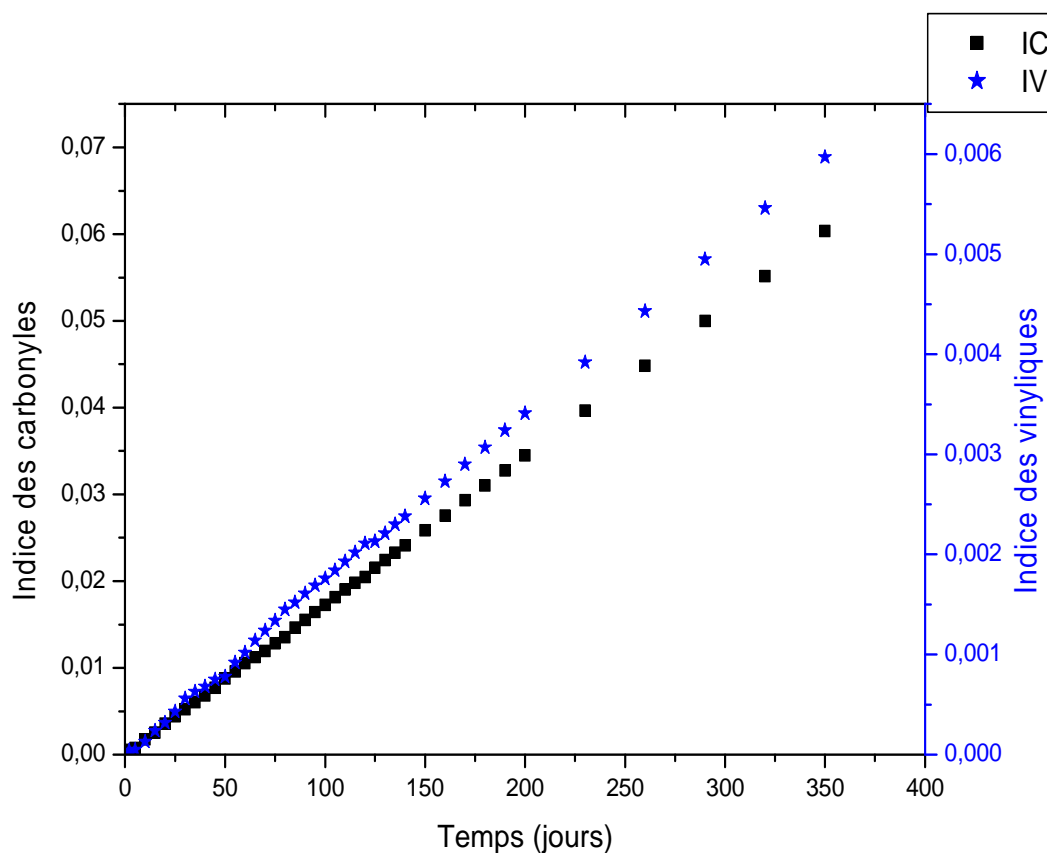


Fig.III.14 : Evolution de l'indice des carbonyles et de l'indice des vinyliques des films de PEBD stabilisés en fonction du temps d'exposition en thermo-oxydation à 80°C.

Tableau III.8 : Résultats expérimentaux de l'indice des carbonyles à 1715 cm^{-1} et de l'indice des vinyliques à 909 cm^{-1} en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 90°C.

N° Ech	t(jours)	IC(%)	IV(%)	N° Ech	t(jours)	IC(%)	IV(%)
1	0	0	0	22	100	0,01785	0,00188
2	2	0,00044	5,00E-05	23	105	0,01874	0,00198
3	5	0,00075	0,00014	24	110	0,01963	0,00208
4	10	0,00173	0,00019	25	115	0,02052	0,00219
5	15	0,00281	0,00026	26	120	0,02142	0,00223
6	20	0,00325	0,00031	27	125	0,02232	0,00229
7	25	0,00448	0,00047	28	130	0,02321	0,00232
8	30	0,00541	0,00061	29	135	0,0241	0,00242
9	35	0,00626	0,00066	30	140	0,025	0,00249
10	40	0,0071	0,00073	31	150	0,02678	0,00268
11	45	0,00803	0,00084	32	160	0,02857	0,00287
12	50	0,00891	0,00091	33	170	0,03035	0,00308
13	55	0,00981	0,00103	34	180	0,03214	0,00324
14	60	0,01071	0,00112	35	190	0,03392	0,00343
15	65	0,01161	0,00123	36	200	0,03571	0,00361
16	70	0,01249	0,00132	37	230	0,04107	0,00411
17	75	0,01338	0,00141	38	260	0,04642	0,00464
18	80	0,01428	0,00149	39	290	0,05178	0,00519
19	85	0,01517	0,00161	40	320	0,05714	0,00571
20	90	0,01606	0,00172	41	350	0,0625	0,00624
21	95	0,01695	0,00179				

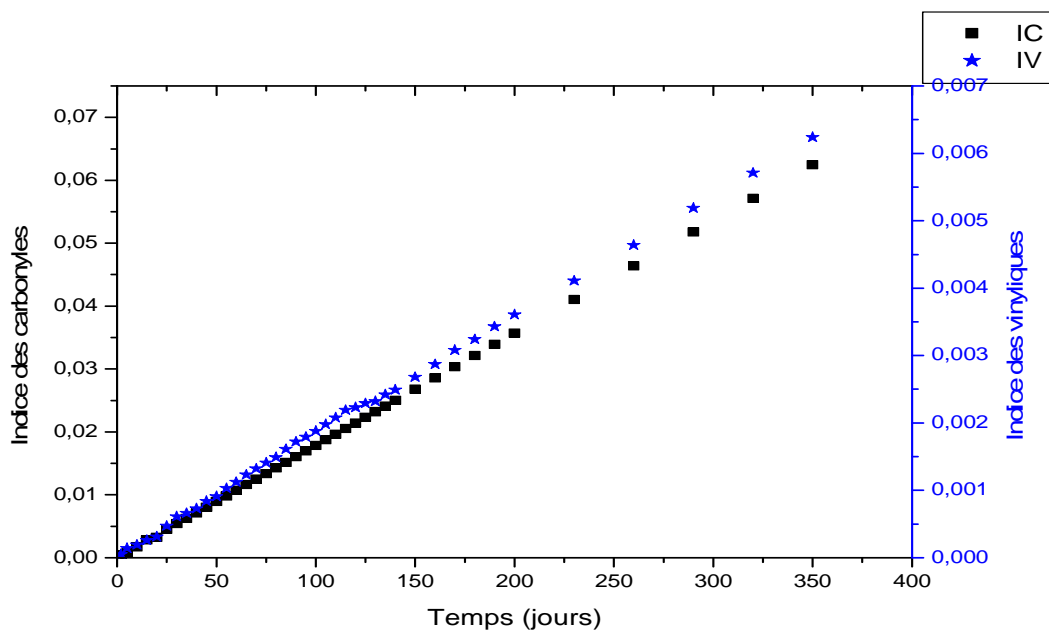


Fig.III.15 : Evolution de l'indice des carbonyles et de l'indice des vinyliques des films de PEBD stabilisés en fonction du temps d'exposition en thermo-oxydation à 90°C.

III.2.2.3. Etude comparative

Les figures III.16 et III.17 montrent l'évolution de l'indice des carbonyles en fonction de temps d'exposition des films de PEBD neutres et stabilisés respectivement dans les deux modes de vieillissement et les figures III.18 et III.19 montrent l'évolution de l'indices des vinyliques en fonction de temps d'exposition des films de PEBD neutres et stabilisés respectivement dans les deux modes de vieillissement

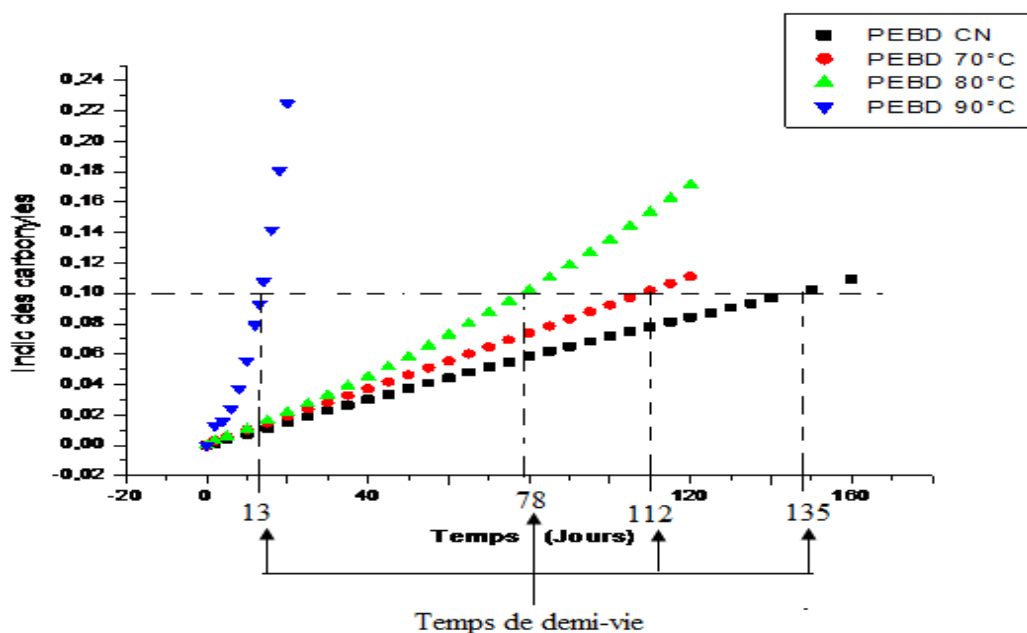


Fig.III.16 : Evolution de l'indice des carbonyles en fonction du temps d'exposition des films de PEBD neutres dans les deux modes de vieillissement.

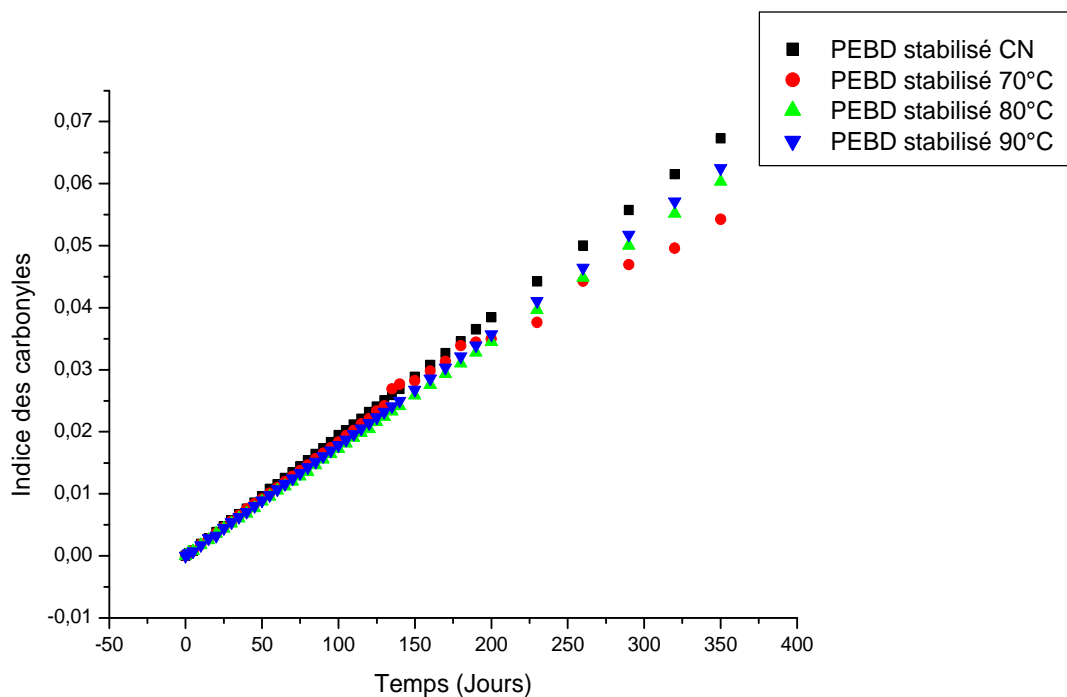


Fig.III.17 : Evolution de l'indice des carbonyles en fonction du temps d'exposition des films de PEBD stabilisés dans les deux modes de vieillissement.

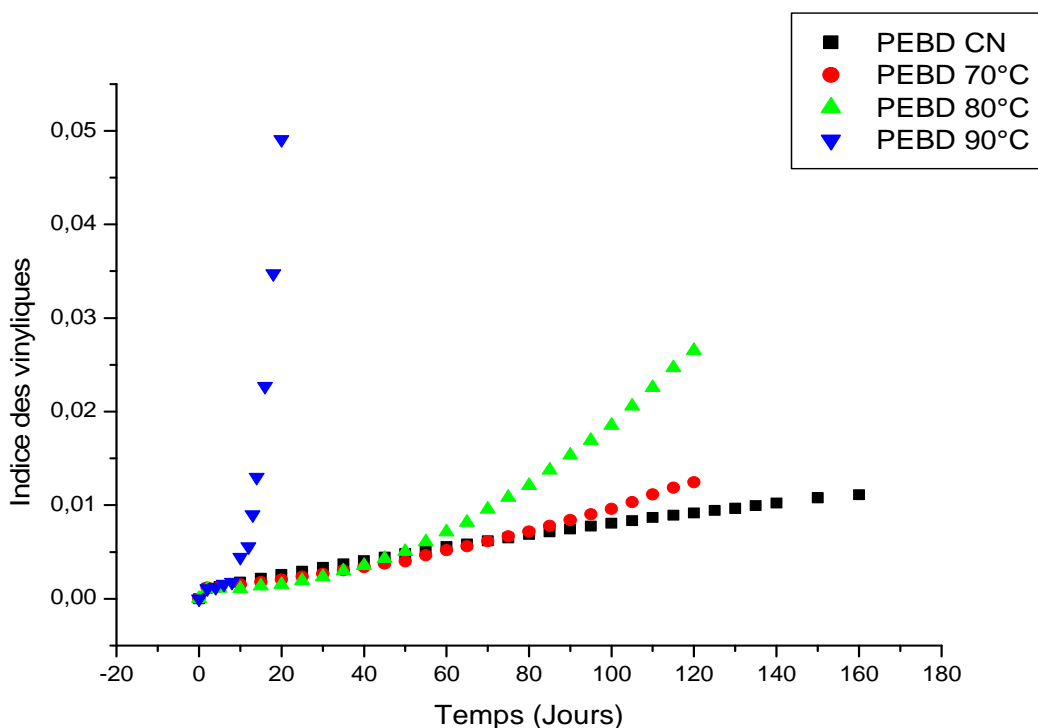


Fig.III.18 : Evolution de l'indice des vinyliques en fonction du temps d'exposition des films de PEBD neutres dans les deux modes de vieillissement.

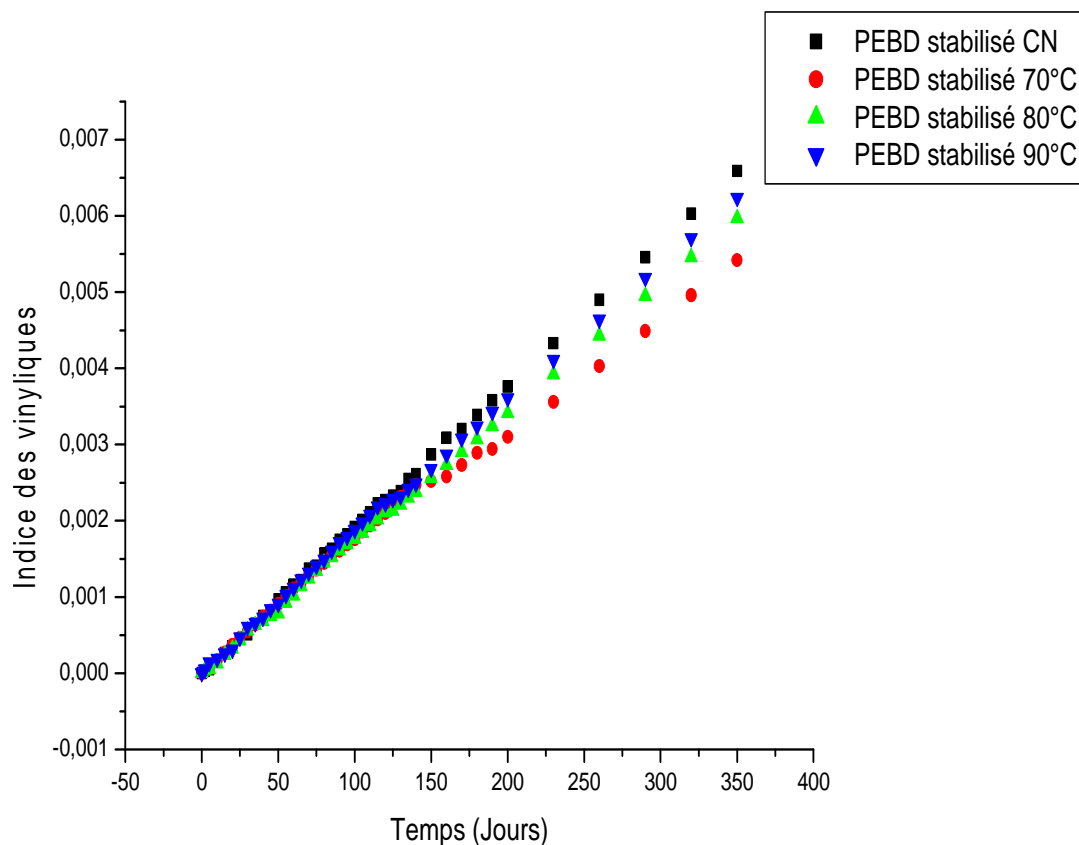


Fig.III.19 : Evolution de l'indice des vinyliques en fonction du temps d'exposition des films de PEBD stabilisés dans les deux modes de vieillissement.

D'après les figures III.16 et III.18, on remarque que l'indice des carbonyles et des vinyliques augmentent avec l'augmentation du temps et de la température et que la dégradation des films de PEBD neutres par thermo-oxydation est plus rapide que sa dégradation naturelle, on enregistre également un écart remarquable entre les indices des carbonyles et entre les indices des vinyliques pour les différentes températures (70, 80 et 90°C, CN).

Contrairement aux films de PEBD stabilisés ou on remarque d'après les figures III.17 et III.19 que l'indice des carbonyles et des vinyliques augmentent avec l'augmentation du temps et légèrement avec l'augmentation de la température et que la dégradation de ces films est lente pour les différentes températures (70, 80 et 90°C, CN) ce qui est traduit par une demi-vie importante due à l'effet des stabilisants.

Les figures III.17 et III.19 montrent l'évolution de l'indice des carbonyles en fonction de temps d'exposition des films de PEBD neutres et stabilisé respectivement dans les deux modes de vieillissement, en remarque que l'indice des carbonyles diminue avec l'augmentation de la température.

III.3. Allongement à la rupture

III.3.1. Effet du vieillissement naturel sur l'allongement à la rupture des films de PEBD neutres et stabilisés

L'effet du vieillissement naturel sur l'allongement à la rupture des films de PEBD neutres et stabilisé a été évalué par la mesure de la variation du pourcentage d'allongement à la rupture en fonction du temps. L'allongement à la rupture est une grandeur physique très utilisée pour mesurer la dégradation et la perte de 50% de l'allongement qui détermine la durée de vie du matériau [87]. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.20 et le tableau III.9. Pour le film neutre, on remarque une augmentation légère suivie d'une diminution très importante du pourcentage d'allongement à la rupture. Un résultat similaire a été déjà obtenu par AKAY [88] dans son étude sur le vieillissement naturel du PEBD.

L'allongement à la rupture durant les premiers temps d'exposition a été attribué à des réactions de réticulation qui prédominent au début de l'oxydation. La chute brutale de l'allongement à la rupture a été expliquée par des réactions de scission de chaîne [89]. Le temps de demi-vie des PEBD neutres est estimé à 135 jours. Certains auteurs [90] rapportent que ce sont les coupures de chaînes issues principalement des réactions de Norrish II, qui sont responsables de la baisse du pourcentage de l'allongement à la rupture.

Pour les films de PEBD stabilisés, la baisse du pourcentage d'allongement à la rupture est négligeable par rapport aux films neutres après 160 jours d'exposition puisqu'elle se situe à 14% par rapport à la valeur initiale.

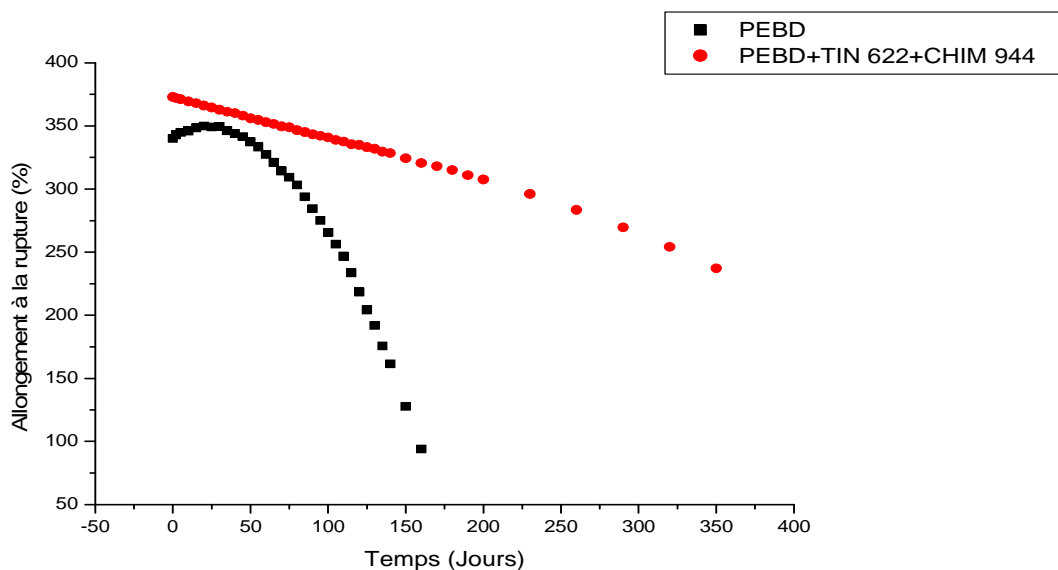


Fig.III.20 : Evolution du pourcentage d'allongement à la rupture des films PEBD neutres et stabilisés en vieillissement naturel.

Tableau III.9 : Résultats expérimentaux du pourcentage d'allongement à la rupture en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD neutres et stabilisés en vieillissement naturel.

N° Ech	t (Jours)	ϵ_r (PEBD neutres)	t (Jours)	ϵ_r (PEBD stabilisés)	N° Ech	t (Jours)	ϵ_r (PEBD neutres)	t (Jours)	ϵ_r (PEBD stabilisés)
1	0	340,09	0	373,02	22	100	265,67	100	340,96
2	2	343,04	2	372,14	23	105	256,27	105	339,01
3	5	344,85	5	371,29	24	110	246,87	110	337,56
4	10	346,06	10	369,43	25	115	233,63	115	335,57
5	15	348,53	15	368,08	26	120	218,4	120	335,08
6	20	349,86	20	366,17	27	125	204,17	125	333,14
7	25	349,19	25	364,62	28	130	191,92	130	331,91
8	30	349,56	30	362,85	29	135	175,7	135	329,66
9	35	346,22	35	361,29	30	140	161,47	140	328,44
10	40	343,93	40	360,24	31	150	127,79	150	324,37
11	45	341,64	45	358,18	32	160	93,94	160	320,55
12	50	337,35	50	356,02	33			170	318,16
13	55	333,34	55	354,81	34			180	314,76
14	60	327,33	60	353,01	35			190	311,09
15	65	321,21	65	351,61	36			200	307,62
16	70	314,31	70	349,67	37			230	296,09
17	75	309,35	75	348,99	38			260	283,51
18	80	303,29	80	346,59	39			290	269,63
19	85	293,88	85	345,19	40			320	254,24
20	90	284,48	90	343,41	41			350	237,27
21	95	275,08	95	342,25					

III.3.2. Effet de la thermo-oxydation sur l'allongement à la rupture des films de PEBD neutres et stabilisés

Les propriétés mécaniques à la rupture ont été mesurées pour les films de PEBD neutres et stabilisés soumis à la thermo-oxydation à 70, 80 et 90°C.

Le changement du pourcentage d'allongement à la rupture en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD neutres est présenté sur la figure III.21, tandis que les résultats expérimentaux sont indiqués sur le tableau III.10.

La déformation à la rupture diminue régulièrement en fonction du temps à 70, 80 et 90°C. Cette chute de la déformation a été expliquée par les réactions de scission de chaînes sous l'effet de la température et d'une diffusion de l'oxygène. A partir de la courbe de la

figure III.21, la durée de vie des échantillons non stabilisés est estimée à 112, 78 et 13 jours pour les films exposés à 70, 80 et 90°C respectivement.

Pour les films stabilisés, les résultats mécaniques sont présentés sur la figure III.22 et le tableau III.11.

On note que le pourcentage d'allongement à la rupture augment légèrement de 4 et 11% par rapport à sa valeur initiale après 120 jours en thermo-oxydation à 70 et 80°C respectivement, et on note aussi une diminution légère de 21% par rapport à sa valeur initiale après 120 jours en thermo-oxydation à 90°C, Ceci montre l'efficacité du mélange Tinuvin 622 et de Chimassorb 944 à inhiber les réactions de thermo-oxydation confirmant ainsi un rôle d'antioxydant thermique.

Tableau III.10 : Résultats expérimentaux du pourcentage d'allongement à la rupture en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD neutres en thermo-oxydation.

N° Ech	t (Jours)	ϵ_r (70 °C)	ϵ_r (80 °C)	t (Jours)	ϵ_r (90 °C)
1	0	340,09	340,09	0	340,09
2	2	343,67	340,64	2	329,92
3	5	344,83	339,64	4	317,25
4	10	345,26	339,31	6	296,44
5	15	343,94	335,12	8	265,68
6	20	342,63	331,93	10	236,89
7	25	338,06	325,97	12	196,71
8	30	333,5	320,02	13	176,57
9	35	327,73	310,66	14	156,17
10	40	321,96	301,31	16	114,2
11	45	315,21	289,69	18	71,97
12	50	308,66	278,07	20	32,77
13	55	295,1	267,18		
14	60	281,55	253,29		
15	65	270,86	239,24		
16	70	260,18	213,66		
17	75	249,5	194,35		
18	80	238,82	171,04		
19	85	228,79	153,72		
20	90	218,76	136,4		
21	95	208,73	119,08		

22	100	198,7	101,76
23	105	189,18	83,32
24	110	179,67	66,89
25	115	170,15	49,35
26	120	159,64	32,02

Tableau III.11 : Résultats expérimentaux du pourcentage d'allongement à la rupture en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation.

N° Ech	t(Jours)	ϵ_r (70 °C)	ϵ_r (80 °C)	ϵ_r (90 °C)	N° Ech	t(Jours)	ϵ_r (70 °C)	ϵ_r (80 °C)	ϵ_r (90 °C)
1	0	373	373	373	22	100	389,29	379,78	380,9
2	2	374	373,7	373,7	23	105	388,83	379,7	380,8
3	5	375	374,3	374,2	24	110	388,51	379,59	380,7
4	10	377	374,9	374,7	25	115	387,98	379,42	380,4
5	15	378	375,5	375,1	26	120	387,45	379,43	380,2
6	20	380	376,1	376,1	27	125	387,28	379,07	379,6
7	25	381	376,6	376,8	28	130	386,83	378,89	378,5
8	30	383	377,1	377,4	29	135	385,3	378,45	378,3
9	35	384	377,5	378	30	140	384,71	378,21	377,5
10	40	385	378,1	378,6	31	150	384,31	377,31	376,9
11	45	386	378,6	378,9	32	160	383,65	376,37	375,8
12	50	387	379	379,3	33	170	381,72	375,32	375,3
13	55	387	379,1	379,8	34	180	380,55	374,14	373,5
14	60	388	379,4	380	35	190	379,14	372,85	372,5
15	65	388	379,5	380,3	36	200	376,51	371,45	370,8
16	70	389	379,6	380,7	37	230	367,33	366,66	364,5
17	75	389	379,7	380,9	38	260	356,83	361,07	358,6
18	80	390	379,8	380,8	39	290	343,97	354,75	351,6
19	85	389	379,9	381	40	320	330,73	347,95	343,3
20	90	390	379,9	381	41	350	316,42	340,72	334,7
21	95	389	380	381,1					

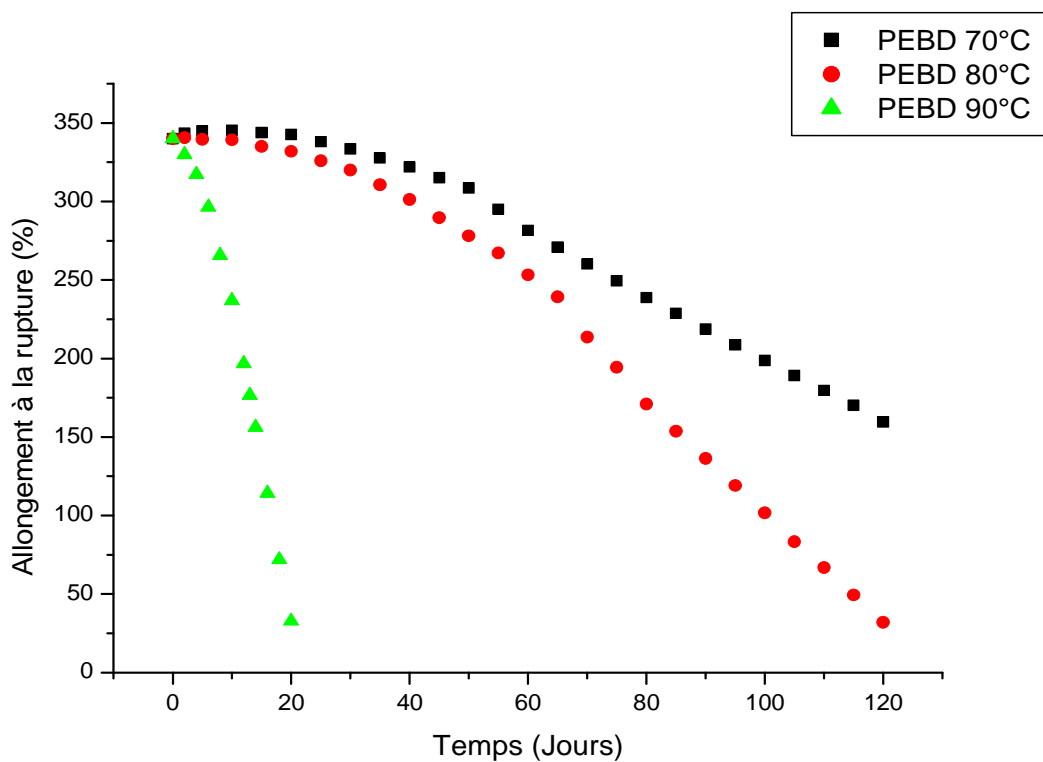


Fig.III.21 : Evolution du pourcentage d'allongement à la rupture des films de PEBD neutres en thermo-oxydation.

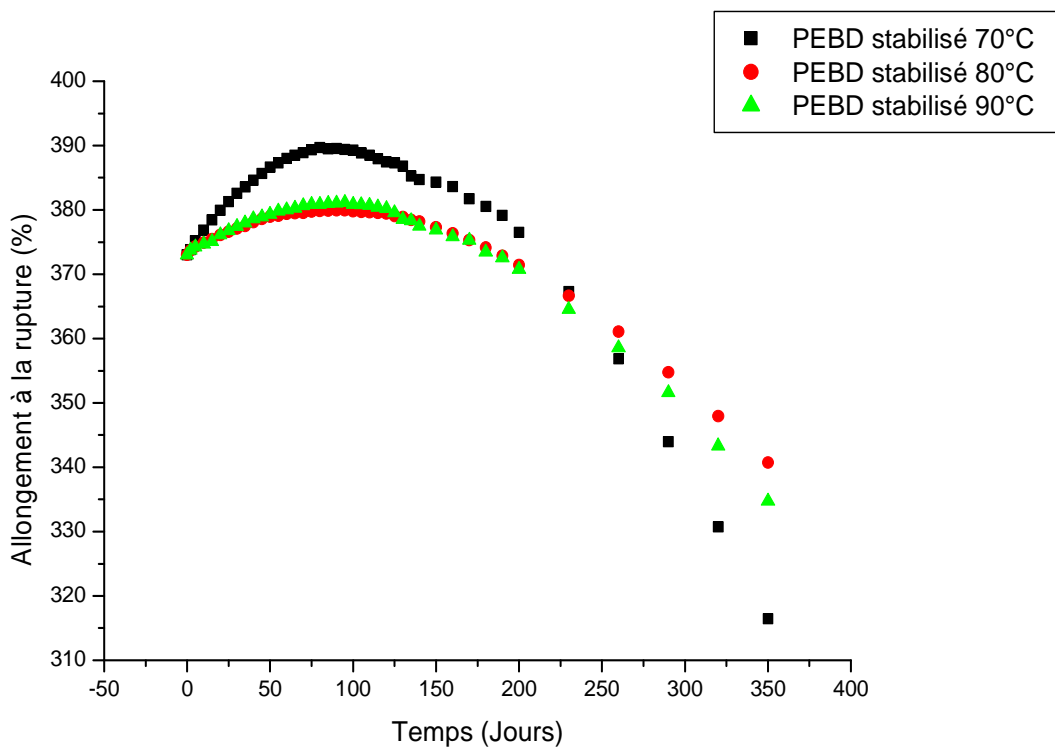


Fig.III.22 : Evolution du pourcentage d'allongement à la rupture des films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation.

III.4. MODELISATION DE LA CINÉTIQUE DE DÉGRADATION DE FILMS DE PEBD NEUTRES ET STABILISÉS

III.4.1. Evolution de l'allongement à la rupture en fonction de temps d'exposition

La modélisation de la cinétique de dégradation des films de PEBD neutres et stabilisés est réalisée en utilisant la régression linéaire, sur la base de la variation de temps d'exposition.

L'approche la plus utilisée pour la modélisation des phénomènes physico-chimiques est le modèle linéaire général [78]. Le modèle est exprimé par la formule générale suivante:

$$Y = f(X) = C_1 \cdot f_1(X) + C_2 \cdot f_2(X) \dots + C_m \cdot f_m(X) = \sum_{j=1}^m C_j \cdot f_j(X) \dots \dots \dots \text{Eq.III.1}$$

Avec:

Y : l'allongement à la rupture.

$C_j (j = 1, \dots, m)$: Les coefficients du modèle à déterminer.

$f_j (j = 1, \dots, m)$: Fonctions régulé.

X : Temps d'exposition.

L'élaboration des modèles est effectuée en utilisant les méthodes d'analyse statistique et le logiciel MATLAB R2009b.

III.4.1.1. Films de PEBD neutres

➤ Vieillessement naturel

Le tableau III.12 présente les résultats expérimentaux et les résultats estimés par le modèle statistique de l'allongement à la rupture des films de PEBD neutres en vieillissement naturel en fonction de temps d'exposition. La 2^{ème} et la 7^{ème} colonne contient la durée d'exposition des échantillons. Les valeurs expérimentales de l'allongement à la rupture sont présentées respectivement dans la colonne 3^{ème} et 8^{ème}. La 4^{ème} et la 9^{ème} colonne contient les valeurs de l'allongement à la rupture estimées par le modèle statistique et la 5^{ème} et la dernière colonne est celle des résidus.

Tableau III.12 : Valeurs expérimentales et calculées de l'allongement à la rupture des films de PEBD neutres en vieillissement naturel.

N° Ech	X	Y(%)	Y*(%)	Résidu	N° Ech	X	Y(%)	Y*(%)	Résidu
1	0	340,09	342,0243	-1,9343	17	75	309,35	309,954	-0,6038
2	2	343,04	343,1591	-0,1191	18	80	303,29	302,443	0,8467
3	5	344,85	344,6541	0,1959	19	85	293,88	294,272	-0,3922
4	10	346,06	346,5945	-0,5345	20	90	284,48	285,442	-0,9623
5	15	348,53	347,8474	0,6826	21	95	275,08	275,956	-0,8755
6	20	349,86	348,4147	1,4453	22	100	265,67	265,814	-0,1437
7	25	349,19	348,2983	0,8917	23	105	256,27	255,019	1,2511
8	30	349,56	347,5002	2,0598	24	110	246,87	243,573	3,2971
9	35	346,22	346,0222	0,1978	25	115	233,63	231,478	2,1523
10	40	343,93	343,8663	0,0637	26	120	218,4	218,735	-0,3352
11	45	341,64	341,0344	0,6056	27	125	204,17	205,347	-1,1774
12	50	337,35	337,5284	-0,1784	28	130	191,92	191,316	0,604
13	55	333,34	333,3502	-0,0102	29	135	175,7	176,643	-0,9431
14	60	327,33	328,5017	-1,1717	30	140	161,47	161,331	0,1395
15	65	321,21	322,9849	-1,7749	31	150	127,79	128,794	-1,004
16	70	314,31	316,8016	-2,4916	32	160	93,94	93,7218	0,2182

Avec :

X : Temps d'exposition (jours).

Y : Valeur de l'allongement à la rupture expérimentale.

Y* : Valeur de l'allongement à la rupture prévue par le modèle.

Alors, le modèle obtenu est le suivant :

$$Y = 3,42 \cdot 10^2 + 59,5 \cdot 10^{-2} X - 13,82 \cdot 10^{-3} \cdot X^2 + 25,51 \cdot 10^{-7} \cdot X^3 \dots\dots\dots \text{Eq.III.2}$$

Le modèle est de forme polynomiale avec les coefficients suivants :

$$C_1 = 3,42 \cdot 10^2$$

$$C_2 = 59,5 \cdot 10^{-2}$$

$$C_3 = -13,82 \cdot 10^{-3}$$

$$C_4 = 25,51 \cdot 10^{-7}$$

Ce modèle est choisi sur la base des critères statistique présentés dans le tableau III.13 :

Tableau III.13 : Critères statistiques choisi du première modèle obtenu pour les films de PEBD neutres en vieillissement naturel.

Variance résiduelle	Coefficient de corrélation (%)	Les tests student Les tests student tabulé $T(n-m, \alpha/2)=2,05$				Le Fisher calculé	Le Fisher tabulé
		T(C ₁)	T(C ₂)	T(C ₃)	T(C ₄)		
1,67	99,97	4,87. 10 ²	14,46	22	0,96	1,97. 10 ⁴	2.71

Le modèle présenté a été sélectionné parmi d'autres, ayant la même forme générale, en utilisant les critères statistiques présentés dans le tableau III.13, on note que :

- ❖ La variance résiduelle de ce modèle est plus petite que celle des autres modèles testés. Elle est d'ordre de 1,67.
- ❖ La valeur trouvée du coefficient de détermination est la plus proche de 1 ($r^2=99,97\%$).
- ❖ La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que de Fisher tabulée, ce qui valide le modèle en entier.
- ❖ Les valeurs de test de Student : $T(c_4)$ est inférieure à la valeur tabulée du test Student; donc leur Coefficient : C_4 , est non significatifs, par conséquent il sera éliminé de l'équation de régression générale et on garde le reste des valeurs correspondantes mentionnées dans le tableau III.13.

Validité du modèle général sélectionné

Une deuxième exécution du programme de modélisation a été réalisée afin de valider le nouveau modèle sélectionné précédemment à base de critères statistiques ($Y = C_1 + C_2 X + C_3 X^2$). Il ressort des résultats illustrés dans le tableau III.14 que:

- La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que la valeur du test de Fisher tabulée, ce qui nous valide le modèle en entier. De plus, la nouvelle valeur de Fisher de ce modèle est plus grande que celle trouvée pour le modèle initial. On conclu que

la deuxième exécution, sans prendre en compte les faibles interactions, a donné de meilleurs résultats.

- Le coefficient de corrélation est proche de l'unité, ce qui nous confirme un meilleur ajustement des données expérimentales ;
- La variance résiduelle tend vers zéro, ce qui signifie qu'il ne reste pas d'autres informations à apporter sur le phénomène étudié ;
- Les valeurs de test de Student indiquent que tous les Coefficient du modèle sont retenus, car elles sont supérieures à la valeur de Student tabulée.

Les nouvelles valeurs déterminées dans le second modèle sont de grandeurs importantes par rapport au modèle initial ; ce qui renforce, sur le plan validité, beaucoup plus ce second modèle proposé qui est de la forme générale suivante :

$$Y = 3,42 \cdot 10^2 + 55,94 \cdot 10^{-2} X - 13,23 \cdot 10^{-3} \cdot X^2 \dots\dots\dots \text{Eq.III.3}$$

Tableau III.14 : Critères statistiques choisi du deuxième modèle obtenu pour les films de PEBD neutres en vieillissement naturel.

Variance résiduelle	Coefficient de corrélation (%)	Les tests student Les tests student tabulé T (n-m, $\alpha /2$)=2,04				Le Fisher calculé	Le Fisher tabulé
		T(C ₁)	T(C ₂)	T(C ₃)	T(C ₄)		
1,66	99,97	5,91. 10 ²	14,46	1,16. 10 ²	0	2,47. 10 ⁴	2.7

➤ **Vieillessement accéléré**

Les tableaux III.15, III.17 et III.19 présentent les résultats expérimentaux et les résultats estimés par le modèle statistique de l'allongement à la rupture des films de PEBD neutres en vieillissement accéléré à 70°C, 80°C et 90°C respectivement en fonction de temps d'exposition. La 2^{ème} et la 7^{ème} colonne contient la durée d'exposition des échantillons. Les valeurs expérimentales de l'allongement à la rupture sont présentées respectivement dans la colonne 3^{ème} et 8^{ème}. La 4^{ème} et la 9^{ème} colonne contient les valeurs

de l'allongement à la rupture estimées par le modèle statistique et la 5^{ème} et la dernière colonne est celle des résidus.

- **Cas 70 °C**

Tableau III.15 : Valeurs expérimentales et calculées de l'allongement à la rupture des films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 70°C.

N° Ech	X	Y(%)	Y*(%)	Résidu	N° Ech	X	Y(%)	Y*(%)	Résidu
1	0	340,09	341,2871	-1,197	14	60	281,55	284,1309	-2,5809
2	2	343,67	342,6781	0,9919	15	65	270,86	273,5109	-2,6509
3	5	344,83	344,2023	0,6277	16	70	260,18	262,5673	-2,3873
4	10	345,26	345,309	-0,049	17	75	249,5	251,4238	-1,9238
5	15	343,94	344,7309	-0,791	18	80	238,82	240,2042	-1,3842
6	20	342,63	342,5918	0,0382	19	85	228,79	229,0322	-0,2422
7	25	338,06	339,0154	-0,955	20	90	218,76	218,0316	0,7284
8	30	333,5	334,1255	-0,626	21	95	208,73	207,326	1,404
9	35	327,73	328,0457	-0,316	22	100	198,7	197,0393	1,6607
10	40	321,96	320,8999	1,0601	23	105	189,18	187,2952	1,8848
11	45	315,21	312,8118	2,3982	24	110	179,67	178,2174	1,4526
12	50	308,66	303,9051	4,7549	25	115	170,15	169,9296	0,2204
13	55	295,1	294,3035	0,7965	26	120	159,64	162,5557	-2,9157

Le modèle obtenu est le suivant :

$$Y = 3,41 \cdot 10^2 + 77,21 \cdot 10^{-2} X - 38,64 \cdot 10^{-3} \cdot X^2 + 16,49 \cdot 10^{-5} \cdot X^3 \dots\dots\dots \text{Eq.III.4}$$

Le modèle est de forme polynomiale avec les coefficients suivants :

$$C_1 = 3,41 \cdot 10^2 \qquad C_2 = 77,21 \cdot 10^{-2} \qquad C_3 = -38,64 \cdot 10^{-3}$$

$$C_4 = 16,49 \cdot 10^{-5}$$

Ce modèle est choisi sur la base des critères statistique présentés dans le tableau III.16 :

Tableau III.16 : Critères statistiques choisi du modèle obtenu pour les films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 70°C.

Variance résiduelle	Coefficient de corrélation (%)	Les tests student Les tests student tabulé T (n-m, $\alpha / 2$)=2,07				Le Fisher calculé	Le Fisher tabulé
		T(C ₁)	T(C ₂)	T(C ₃)	T(C ₄)		
3,61	99, 92	3,03. 10 ²	8,7	21,48	16,49	5,65. 10 ³	2, 82

Le modèle présenté a été sélectionné parmi d'autres, ayant la même forme générale, en utilisant les critères statistiques présentés dans le tableau III.16 on note que:

- ❖ La variance résiduelle de ce modèle est plus petite que celle des autres modèles testés. Elle est d'ordre de 3,61.
- ❖ La valeur trouvée du coefficient de détermination est la plus proche de 1 ($r^2=99,92\%$).
- ❖ Les valeurs des tests de Student nous indiquent que tous les coefficients du modèle sont retenus car ils sont supérieurs à la valeur tabulée.
- ❖ La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que de Fisher tabulée, ce qui valide le modèle en entier.

- **Cas 80°C**

Tableau III.17: Valeurs expérimentales et calculées de l'allongement à la rupture des films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 80°C.

N° Ech	X	Y(%)	Y*(%)	Résidu	N° Ech	X	Y(%)	Y*(%)	Résidu
1	0	340,09	336,7075	3,3825	14	60	253,29	246,5103	6,7797
2	2	340,64	338,1747	2,4653	15	65	239,24	230,1235	9,1165
3	5	339,64	339,6493	-0,0093	16	70	213,66	212,9983	0,6617
4	10	339,31	340,2423	-0,9323	17	75	194,35	195,2689	-0,9189
5	15	335,12	338,6206	-3,5006	18	80	171,04	177,0696	-6,0296
6	20	331,93	334,9185	-2,9885	19	85	153,72	158,5344	-4,8144
7	25	325,97	329,2701	-3,3001	20	90	136,4	139,7977	-3,3977
8	30	320,02	321,8097	-1,7897	21	95	119,08	120,9937	-1,9137
9	35	310,66	312,6715	-2,0115	22	100	101,76	102,2565	-0,4965
10	40	301,31	301,9897	-0,6797	23	105	83,32	83,7203	-0,4003
11	45	289,69	289,8985	-0,2085	24	110	66,89	65,5194	1,3706
12	50	278,07	276,532	1,538	25	115	49,35	47,788	1,562
13	55	267,18	262,0246	5,1554	26	120	32,02	30,6603	1,3597

Le modèle obtenu est le suivant :

$$Y = 3,37 \cdot 10^2 + 83,21 \cdot 10^{-2} X - 49,66 \cdot 10^{-3} \cdot X^2 + 17,89 \cdot 10^{-5} \cdot X^3 \dots\dots\dots \text{Eq.III.5}$$

Le modèle est de forme polynomiale avec les coefficients suivants :

$$C_1 = 3,37 \cdot 10^2 \qquad C_2 = 83,21 \cdot 10^{-2} \qquad C_3 = -49,66 \cdot 10^{-3}$$

$$C_4 = 17,89 \cdot 10^{-5}$$

Ce modèle est choisi sur la base des critères statistique présentés dans le tableau III.18 :

Tableau III.18 : Critères statistiques choisi du modèle obtenu pour les films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 80°C.

Variance résiduelle	Coefficient de corrélation (%)	Les tests student Les tests student tabulé T (n-m, $\alpha/2$)=2,07				Le Fisher calculé	Le Fisher tabulé
		T(C ₁)	T(C ₂)	T(C ₃)	T(C ₄)		
13,58	99, 89	1,54. 10 ²	4,83	14,24	9,22	4,04. 10 ³	2, 82

Le modèle présenté a été sélectionné parmi d'autres, ayant la même forme générale, en utilisant les critères statistiques présentés dans le tableau III.18 on note que :

- ❖ La variance résiduelle de ce modèle est plus petite que celle des autres modèles testés. Elle est d'ordre de 13,58.
- ❖ La valeur trouvée du coefficient de détermination est la plus proche de 1 ($r^2=99,89\%$).
- ❖ Les valeurs des tests de Student nous indiquent que tous les coefficients du modèle sont retenus car ils sont supérieurs à la valeur tabulée.
- ❖ La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que de Fisher tabulée, ce qui valide le modèle en entier.
- **Cas 90 °C**

Tableau III.19 : Valeurs expérimentales et calculées de l'allongement à la rupture des films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 90°C.

N° Ech	X	Y(%)	Y*(%)	Résidu
1	0	340,09	338,5312	1,5588
2	2	329,92	332,3200	-2,4000
3	4	317,25	317,5872	-0,3372
4	6	296,44	295,4893	0,9507
5	8	265,68	267,1828	-1,5028
6	10	236,89	233,8243	3,0657
7	12	196,71	196,5703	0,1397
8	13	176,57	176,8439	-0,2739
9	14	156,17	156,5774	-0,4074
10	16	114,2	115,0021	-0,8021
11	18	71,97	73,0010	-1,0310
12	20	32,77	31,7306	1,0394

Le modèle obtenu est le suivant :

$$Y = 3,38 \cdot 10^2 - 78,24 \cdot 10^{-2} X - 1,21 \cdot X^2 + 24,09 \cdot 10^{-3} \cdot X^3 \dots\dots\dots \text{Eq.III.6}$$

Le modèle est de forme polynomiale avec les coefficients suivants :

$$C_1 = 3,38 \cdot 10^2 \qquad C_2 = -78,24 \cdot 10^{-2} \qquad C_3 = -1,21$$

$$C_4 = 24,09 \cdot 10^{-3}$$

Ce modèle est choisi sur la base des critères statistique présentés dans le tableau III.20 :

Tableau III.20 : Critères statistiques choisi du modèle obtenu pour les films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 90°C.

Variance résiduelle	Coefficient de corrélation (%)	Les tests student				Le Fisher calculé	Le Fisher tabulé
		Les tests student tabulé					
		T (n-m, $\alpha / 2$)=2,3					
		T(C ₁)	T(C ₂)	T(C ₃)	T(C ₄)		
2,99	99,97	2,2. 10 ²	1,13	14,79	9,08	7,89. 10 ³	3,84

Le modèle présenté a été sélectionné parmi d'autres, ayant la même forme générale, en utilisant les critères statistiques présentés dans le tableau III.20, on note que :

- ❖ La variance résiduelle de ce modèle est plus petite que celle des autres modèles testés. Elle est d'ordre de 2,99.
- ❖ La valeur trouvée du coefficient de détermination est la plus proche de 1 ($r^2=99,97\%$).
- ❖ La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que de Fisher tabulée, ce qui valide le modèle en entier.
- ❖ La valeur de test de Student : T (c₂) est inférieure à la valeur tabulée du test Student; donc leur Coefficient : C₂ est non significatif, par conséquent il sera éliminé de l'équation de régression générale et on garde le reste des valeurs correspondantes mentionnées dans le tableau III.20.

✚ Validité du modèle général sélectionné

Une deuxième exécution du programme de modélisation a été réalisée afin de valider le nouveau modèle sélectionné précédemment à base de critères statistiques ($Y = C_1 + C_2 X^2 + C_3 X^3$). Il ressort des résultats illustrés dans le tableau III.21 que:

- La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que la valeur du test de Fisher tabulée, ce qui nous valide le modèle en entier. De plus, la nouvelle valeur de Fisher de ce modèle est plus grande que celle trouvée pour le modèle initial. On conclut que la deuxième exécution, sans prendre en compte les faibles interactions, a donné de meilleurs résultats.
- Le coefficient de corrélation est proche de l'unité, ce qui nous confirme un meilleur ajustement des données expérimentales ;
- La variance résiduelle tend vers zéro, ce qui signifie qu'il ne reste pas d'autres informations à apporter sur le phénomène ;
- Les valeurs de test de Student indiquent que tous les Coefficient du modèle sont retenus, car elles sont supérieures à la valeur de Student tabulée.

Les nouvelles valeurs déterminées dans le second modèle sont de grandeurs importantes par rapport au modèle initial ; ce qui renforce, sur le plan validité, beaucoup plus ce second modèle proposé qui est de la forme générale suivante :

$$Y = 3,37 \cdot 10^2 - 1,3 \cdot X^2 + 26,8 \cdot 10^{-3} \cdot X^2 \dots \dots \dots \text{Eq.III.7}$$

Tableau III.21 : Critères statistiques choisis du deuxième modèle obtenu pour les films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 90°C.

Variance résiduelle	Coefficient de corrélation (%)	Les tests student Les tests student tabulé T (n-m, $\alpha / 2$)=2,26				Le Fisher calculé	Le Fisher tabulé
		T(C ₁)	T(C ₂)	T(C ₃)	T(C ₄)		
3,08	99,97	3,4. 10 ²	0	57,85	23,43	9,57. 10 ³	3,86

La figure III.23 montre Les valeurs observées et prédites d'allongement à la rupture en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 70, 80 et 90 °C et dans les conditions de vieillissement naturel. Ils indiquent une concordance entre les résultats expérimentaux et ceux de la simulation, ce qui vérifie la qualité de l'ajustement des modèles mathématiques élaborés.

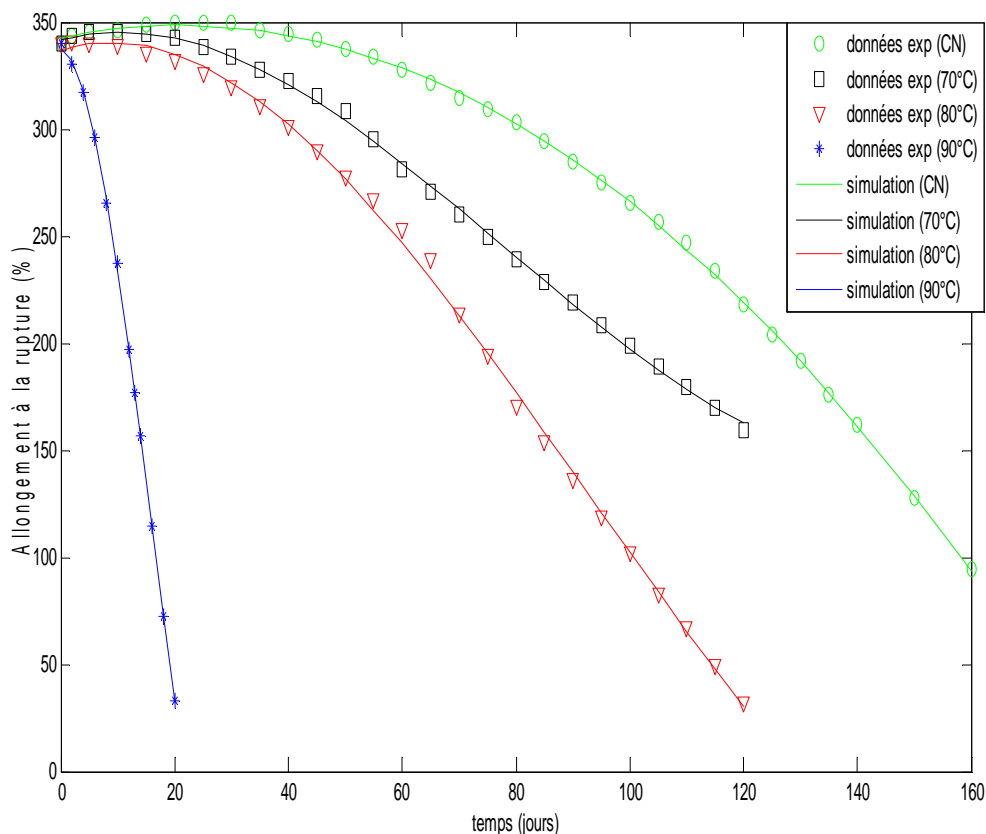


Fig.III.23 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 70, 80 et 90 °C et dans les conditions de vieillissement naturel.

III.4.1.2. Films de PEBD stabilisés par les HALS

➤ Vieillissement naturel

Le tableau III.22 présente les résultats expérimentaux et les résultats estimés par le modèle statistique de l'allongement à la rupture des films de PEBD stabilisés en vieillissement naturel en fonction du temps d'exposition. La 2^{ème} et la 7^{ème} colonne contient la durée d'exposition des échantillons. Les valeurs expérimentales de l'allongement à la rupture sont présentées respectivement dans la colonne 3^{ème} et 8^{ème}. La 4^{ème} et la 9^{ème} colonne contient les valeurs de l'allongement à la rupture estimées par le modèle statistique et la 5^{ème} et la dernière colonne est celle des résidus.

Tableau III.22 : Valeurs expérimentales et calculées de l'allongement à la rupture des films de PEBD stabilisés en vieillissement naturel.

N° E	X	Y(%)	Y*(%)	Résidu	N° E	X	Y(%)	Y*(%)	Résidu
1	0	373,02	372,98082	0,03918	22	100	340,96	340,70440	0,25560
2	2	372,14	372,28909	-0,14909	23	105	339,01	339,13713	-0,12713
3	5	371,29	371,25707	0,03293	24	110	337,56	337,56643	-0,00643
4	10	369,43	369,55132	-0,12132	25	115	335,57	335,99125	-0,42125
5	15	368,08	367,86250	0,21750	26	120	335,08	334,41050	0,66950
6	20	366,17	366,18953	-0,01953	27	125	333,14	332,82313	0,31687
7	25	364,62	364,53134	0,08866	28	130	331,91	331,22805	0,68195
8	30	362,85	362,88686	-0,03686	29	135	329,66	329,62420	0,03580
9	35	361,29	361,25503	0,03497	30	140	328,44	328,01051	0,42949
10	40	360,24	359,63477	0,60523	31	150	324,37	324,74931	-0,37931
11	45	358,18	358,02500	0,15500	32	160	320,55	321,43588	-0,88588
12	50	356,02	356,42467	-0,40467	33	170	318,16	318,06168	0,09832
13	55	354,81	354,83270	-0,02270	34	180	314,76	314,61812	0,14188
14	60	353,01	353,24801	-0,23801	35	190	311,09	311,09664	-0,00664
15	65	351,61	351,66954	-0,05954	36	200	307,62	307,48867	0,13133
16	70	349,67	350,09622	-0,42622	37	230	296,09	296,06023	0,02977
17	75	348,99	348,52697	0,46303	38	260	283,51	283,54506	-0,03506
18	80	346,59	346,96073	-0,37073	39	290	269,63	269,71190	-0,08190
19	85	345,19	345,39642	-0,20642	40	320	254,24	254,32948	-0,08948
20	90	343,41	343,83298	-0,42298	41	350	237,27	237,16653	0,10347
21	95	342,25	342,26933	-0,01933					

Avec :

X: Temps d'exposition (jours).

Y : Valeur de l'allongement à la rupture expérimentale.

Y* : Valeur de l'allongement à la rupture prévue par le modèle.

Alors, le modèle obtenu est le suivant :

$$Y = 3,73 \cdot 10^2 - 34,66 \cdot 10^{-2} X + 38,13 \cdot 10^{-5} \cdot X^2 - 14,28 \cdot 10^{-7} \cdot X^3 \dots\dots\dots \text{Eq.III.8}$$

Le modèle est de forme polynomiale avec les coefficients suivants :

$$C_1 = 3,73 \cdot 10^2 \qquad C_2 = -34,66 \cdot 10^{-2} \qquad C_3 = 38,13 \cdot 10^{-5}$$

$$C_4 = -14,28 \cdot 10^{-7}$$

Ce modèle est choisi sur la base des critères statistique présentés dans le tableau III.23 :

Tableau III.23 : Critères statistiques choisi du deuxième modèle obtenu pour les films de PEBD stabilisés en vieillissement naturel.

Variance résiduelle	Coefficient de corrélation (%)	Les tests student Les tests student tabulé T (n-m, $\alpha /2$)=2,01				Le Fisher calculé	Le Fisher Tabulé
		T(C ₁)	T(C ₂)	T(C ₃)	T(C ₄)		
0,106	99.99	2,65 .10 ³	84,63	12,11	22,3	7,55. 10 ⁴	2.62

Le modèle présenté a été sélectionné parmi d'autres, ayant la même forme générale, en utilisant les critères statistiques présentés dans le tableau IV, on note que :

- ❖ La variance résiduelle de ce modèle est plus petite que celle des autres modèles testés. Elle est d'ordre de 0,106.
- ❖ La valeur trouvée du coefficient de détermination est la plus proche de 1 ($r^2=99,99\%$).
- ❖ Les valeurs des tests de Student nous indiquent que tous les coefficients du modèle sont retenus car ils sont supérieurs à la valeur tabulée.
- ❖ La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que de Fisher tabulée, ce qui valide le modèle en entier.

➤ **Vieillissement accéléré**

Les tableaux III.24, III.26 et III.28 présentent les résultats expérimentaux et les résultats estimés par le modèle statistique de l'allongement à la rupture des films de PEBD stabilisés en vieillissement accéléré à 70°C, 80°C et 90°C respectivement en fonction du temps d'exposition. La 2^{ème} et la 7^{ème} colonne contient la durée d'exposition des échantillons. Les valeurs expérimentales de l'allongement à la rupture sont présentées respectivement dans la colonne 3^{ème} et 8^{ème}. La 4^{ème} et la 9^{ème} colonne contient les valeurs

de l'allongement à la rupture estimées par le modèle statistique et la 5^{ème} et la dernière colonne est celle des résidus.

- **Cas 70 °C**

Tableau III.24 : Valeurs expérimentales et calculées de l'allongement à la rupture des films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 70°C.

N° E	X	Y(%)	Y*(%)	Résidu	N° E	X	Y(%)	Y*(%)	Résidu
1	0	373,02	374,1285	-1,1085	22	100	389,29	389,2583	0,0317
2	2	373,85	374,7687	-0,9187	23	105	388,83	389,1823	-0,3523
3	5	375,24	375,7012	-0,4612	24	110	388,51	389,0343	-0,5243
4	10	376,86	377,182	-0,322	25	115	387,98	388,8153	-0,8353
5	15	378,45	378,5719	-0,1219	26	120	387,45	388,5263	-1,0763
6	20	379,94	379,872	0,068	27	125	387,28	388,1682	-0,8882
7	25	381,27	381,0831	0,1869	28	130	386,83	387,7422	-0,9122
8	30	382,59	382,2063	0,3837	29	135	385,3	387,2491	-1,9491
9	35	383,59	383,2426	0,3474	30	140	384,71	386,69	-1,98
10	40	384,63	384,193	0,437	31	150	384,31	385,3778	-1,0678
11	45	385,65	385,0585	0,5915	32	160	383,65	383,8133	-0,1633
12	50	386,67	385,84	0,83	33	170	381,72	382,0046	-0,2846
13	55	387,31	386,5386	0,7714	34	180	380,55	379,9597	0,5903
14	60	388	387,1553	0,8447	35	190	379,14	377,6864	1,4536
15	65	388,49	387,6911	0,7989	36	200	376,51	375,1928	1,3172
16	70	388,9	388,1468	0,7532	37	230	367,33	366,4693	0,8607
17	75	389,35	388,5237	0,8263	38	260	356,83	356,0491	0,7809
18	80	389,72	388,8225	0,8975	39	290	343,97	344,1467	-0,1767
19	85	389,48	389,0444	0,4356	40	320	330,73	330,9772	-0,2472
20	90	389,55	389,1904	0,3596	41	350	316,42	316,7552	-0,3352
21	95	389,42	389,2613	0,1587					

Le modèle obtenu est le suivant :

$$Y = 3,74 \cdot 10^2 + 32,38 \cdot 10^{-2} X - 18,57 \cdot 10^{-4} \cdot X^2 + 13,26 \cdot 10^{-7} \cdot X^3 \dots\dots\dots \text{Eq.III.9}$$

Le modèle est de forme polynomiale avec les coefficients suivants :

$$C_1 = 3,74 \cdot 10^2 \qquad C_2 = 32,38 \cdot 10^{-2} \qquad C_3 = -18,57 \cdot 10^{-4}$$

$$C_4 = 13,26 \cdot 10^{-7}$$

Ce modèle est choisi sur la base des critères statistique présentés dans le tableau III.25 :

Tableau III.25 : Critères statistiques choisi du modèle obtenu pour les films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 70°C.

Variance résiduelle	Coefficient de corrélation (%)	Les tests student				Le Fisher calculé	Le Fisher tabulé
		Les tests student tabulé T (n-m, $\alpha/2$)=2,01					
0,73	99,73	T(C ₁)	T(C ₂)	T(C ₃)	T(C ₄)	2,73. 10 ³	2,62
		1,01. 10 ³	30,22	22,56	7,92		

Le modèle présenté a été sélectionné parmi d'autres, ayant la même forme générale, en utilisant les critères statistiques présentés dans le tableau III.25, on note que :

- ❖ La variance résiduelle de ce modèle est plus petite que celle des autres modèles testés. Elle est d'ordre de 0,73.
- ❖ La valeur trouvée du coefficient de détermination est la plus proche de 1 ($r^2=99,73\%$), ce qui confirme un bon ajustement.
- ❖ Les valeurs des tests de Student nous indiquent que tous les coefficients du modèle sont retenus car ils sont supérieurs à la valeur tabulée.
- ❖ La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que de Fisher tabulée, ce qui valide le modèle en entier.

- **Cas 80 °C**

Tableau III.26 : Valeurs expérimentales et calculées de l'allongement à la rupture des films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 80°C.

N° E	X	Y(%)	Y*(%)	Résidu	N° E	X	Y(%)	Y*(%)	Résidu
1	0	373,02	373,34333	-0,32333	22	100	379,78	379,89944	-0,11944
2	2	373,74	373,65085	0,08915	23	105	379,7	379,79581	-0,09581
3	5	374,29	374,09756	0,19244	24	110	379,59	379,65527	-0,06527
4	10	374,91	374,80349	0,10651	25	115	379,42	379,47839	-0,05839
5	15	375,47	375,46168	0,00832	26	120	379,43	379,26574	0,16426
6	20	376,08	376,07270	0,00730	27	125	379,07	379,01788	0,05212
7	25	376,61	376,63713	-0,02713	28	130	378,89	378,73539	0,15461
8	30	377,12	377,15553	-0,03553	29	135	378,45	378,41884	0,03116
9	35	377,51	377,62848	-0,11848	30	140	378,21	378,06879	0,14121
10	40	378,12	378,05654	0,06346	31	150	377,31	377,27049	0,03951
11	45	378,61	378,44028	0,16972	32	160	376,37	376,34506	0,02494
12	50	378,98	378,78028	0,19972	33	170	375,32	375,29705	0,02295
13	55	379,11	379,07710	0,03290	34	180	374,14	374,13101	0,00899
14	60	379,39	379,33130	0,05870	35	190	372,85	372,85151	-0,00151
15	65	379,48	379,54348	-0,06348	36	200	371,45	371,46310	-0,01310
16	70	379,56	379,71418	-0,15418	37	230	366,66	366,68999	-0,02999
17	75	379,72	379,84398	-0,12398	38	260	361,07	361,10078	-0,03078
18	80	379,84	379,93345	-0,09345	39	290	354,75	354,81850	-0,06850
19	85	379,88	379,98317	-0,10317	40	320	347,95	347,96621	-0,01621
20	90	379,92	379,99369	-0,07369	41	350	340,72	340,66695	0,05305
21	95	379,96	379,96559	-0,00559					

Le modèle obtenu est le suivant :

$$Y = 3,73 \cdot 10^2 + 15,57 \cdot 10^{-2} X - 97,74 \cdot 10^{-5} \cdot X^2 + 75,95 \cdot 10^{-8} \cdot X^3 \dots\dots\dots \text{Eq.III.10}$$

Le modèle est de forme polynomiale avec les coefficients suivants :

$$C_1 = 3,73 \cdot 10^2 \qquad C_2 = 15,57 \cdot 10^{-2} \qquad C_3 = -97,74 \cdot 10^{-5}$$

$$C_4 = 75,95 \cdot 10^{-8}$$

Ce modèle est choisi sur la base des critères statistique présentés dans le tableau III.27:

Tableau III.27 : Critères statistiques choisi du modèle obtenu pour les films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 80°C.

Variance résiduelle	Coefficient de corrélation (%)	Les tests student Les tests student tabulé T (n-m, $\alpha/2$)=2,01				Le Fisher calculé	Le Fisher tabulé
		T(C ₁)	T(C ₂)	T(C ₃)	T(C ₄)		
0,012	99,98	7,92. 10 ³	1,13. 10 ²	92,73	35,43	5,06. 10 ⁴	2,62

Le modèle présenté a été sélectionné parmi d'autres, ayant la même forme générale, en utilisant les critères statistiques présentés dans le tableau III.27, on note que :

- ❖ La variance résiduelle de ce modèle est plus petite que celle des autres modèles testés. Elle est de d'ordre 0,012.
- ❖ La valeur trouvée du coefficient de détermination proche de 1 ($r^2=99,98\%$), ce qui confirme un bon ajustement.
- ❖ Les valeurs des tests de Student nous indiquent que tous les coefficients du modèle sont retenus car ils sont supérieurs à la valeur tabulée.
- ❖ La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que de Fisher tabulée, ce qui valide le modèle en entier.

- **Cas 90 °C**

Tableau III.28 : Valeurs expérimentales et calculées de l'allongement à la rupture des films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 90°C.

N° E	X	Y(%)	Y*(%)	Résidu	N° E	X	Y(%)	Y*(%)	Résidu
1	0	373,02	373,0678	-0,0478	22	100	380,85	380,6357	0,2143
2	2	373,74	373,4308	0,3092	23	105	380,81	380,5004	0,3096
3	5	374,22	373,9576	0,2624	24	110	380,71	380,3215	0,3885
4	10	374,71	374,7892	-0,0792	25	115	380,43	380,0999	0,3301
5	15	375,11	375,5632	-0,4532	26	120	380,21	379,8362	0,3738
6	20	376,12	376,2805	-0,1605	27	125	379,57	379,5313	0,0387
7	25	376,81	376,9417	-0,1317	28	130	378,54	379,1857	-0,6457
8	30	377,41	377,5476	-0,1376	29	135	378,32	378,8003	-0,4803
9	35	377,98	378,0989	-0,1189	30	140	377,45	378,3757	-0,9257
10	40	378,63	378,5964	0,0336	31	150	376,91	377,4123	-0,5023
11	45	378,91	379,0409	-0,1309	32	160	375,82	376,3013	-0,4813
12	50	379,32	379,4329	-0,1129	33	170	375,31	375,0486	0,2614
13	55	379,81	379,7734	0,0366	34	180	373,46	373,66	-0,2
14	60	380,01	380,0629	-0,0529	35	190	372,52	372,1415	0,3785
15	65	380,27	380,3023	-0,0323	36	200	370,75	370,499	0,251
16	70	380,66	380,4923	0,1677	37	230	364,53	364,886	-0,356
17	75	380,86	380,6336	0,2264	38	260	358,55	358,3688	0,1812
18	80	380,84	380,7269	0,1131	39	290	351,61	351,1061	0,5039
19	85	380,99	380,7731	0,2169	40	320	343,3	343,2572	0,0428
20	90	381,04	380,7728	0,2672	41	350	334,71	334,9809	-0,2709
21	95	381,14	380,7267	0,4133					

Le modèle obtenu est le suivant :

$$Y = 3,73 \cdot 10^2 + 18,38 \cdot 10^{-2} X - 11,8 \cdot 10^{-4} \cdot X^2 + 98,15 \cdot 10^{-8} \cdot X^3 \dots\dots\dots \text{Eq.III.11}$$

Le modèle est de forme polynomiale avec les coefficients suivants :

$$C_1 = 3,73 \cdot 10^2$$

$$C_2 = 18,38 \cdot 10^{-2}$$

$$C_3 = -11,8 \cdot 10^{-4}$$

$$C_4 = 98,15 \cdot 10^{-8}$$

Ce modèle est choisi sur la base des critères statistique présentés dans le tableau III.29 :

Tableau III.29 : Critères statistiques choisi du modèle obtenu pour les films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 90°C.

Variance résiduelle	Coefficient de corrélation (%)	Les tests student Les tests student tabulé T (n-m, $\alpha / 2$)=2,01				Le Fisher calculé	Le Fisher tabulé
		T(C ₁)	T(C ₂)	T(C ₃)	T(C ₄)		
0, 11	99, 90	2,56. 10 ³	43,38	36,21	14,82	7, 28. 10 ³	2,62

Le modèle présenté a été sélectionné parmi d'autres, ayant la même forme générale, en utilisant les critères statistiques présentés dans le tableau III.29, on note que :

- ❖ La variance résiduelle de ce modèle est plus petite que celle des autres modèles testés. Elle est de d'ordre 0, 11.
- ❖ La valeur trouvée du coefficient de détermination proche de 1 ($r^2=99,90\%$), ce qui confirme un bon ajustement.
- ❖ Les valeurs des tests de Student nous indiquent que tous les coefficients du modèle sont retenus car ils sont supérieurs à la valeur tabulée.
- ❖ La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que de Fisher tabulée, ce qui valide le modèle en entier.

La figure III.24 montre les valeurs observées et prédites d'allongement à la rupture en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 70, 80 et 90 °C et dans les conditions de vieillissement naturel. Ils indiquent une concordance entre les résultats expérimentaux et ceux de la simulation, ce qui vérifie la qualité de l'ajustement des modèles mathématiques élaborés.

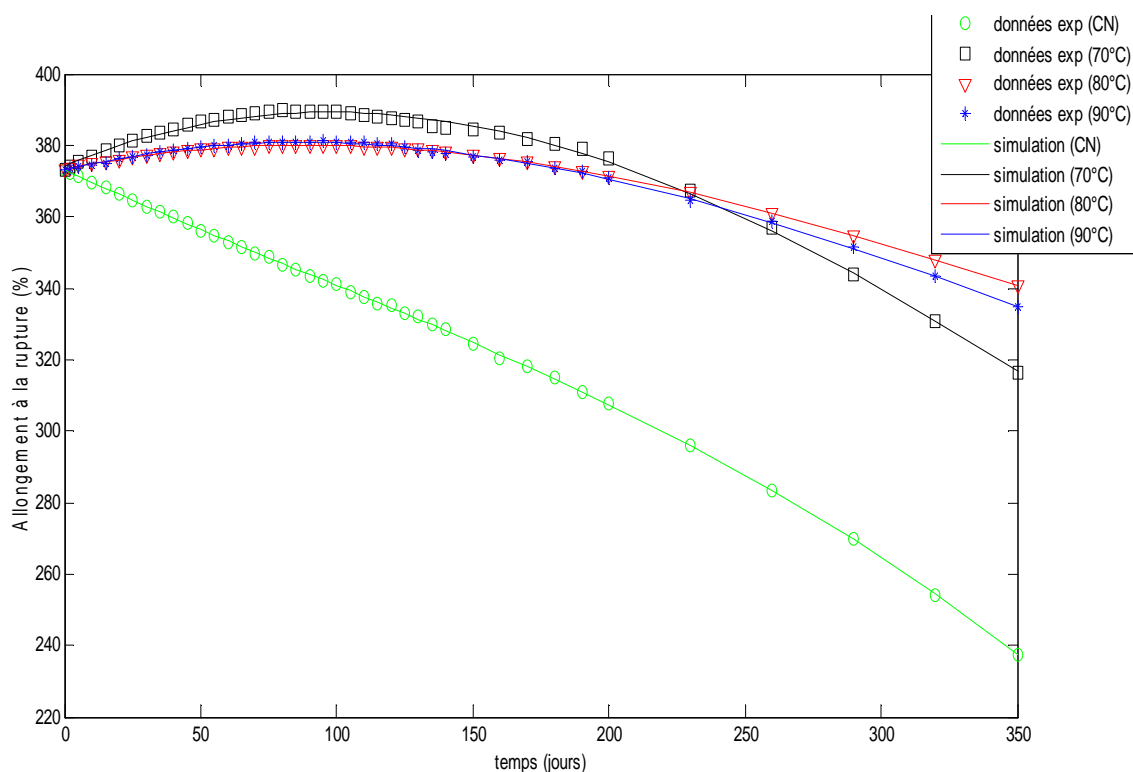


Fig. III.24 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 70, 80 et 90 °C et dans les conditions de vieillissement naturel.

III.4.2. Evolution de l'allongement à la rupture en fonction de temps d'exposition par la méthode de la logique flou

Le but de cette modélisation est de proposer un modèle qui donne la durée de demi-vie des films de PEBD neutres et stabilisés dans une température comprise entre [0-100] °C.

Les résultats obtenus sont présentés sur les figures III.25 et III.26. Tandis que les valeurs de la demi-vie sont indiquées sur les tableaux III.30 respectivement pour les films de PEBD neutres et stabilisés. On remarque que l'allongement à la rupture diminue avec l'augmentation de la température.

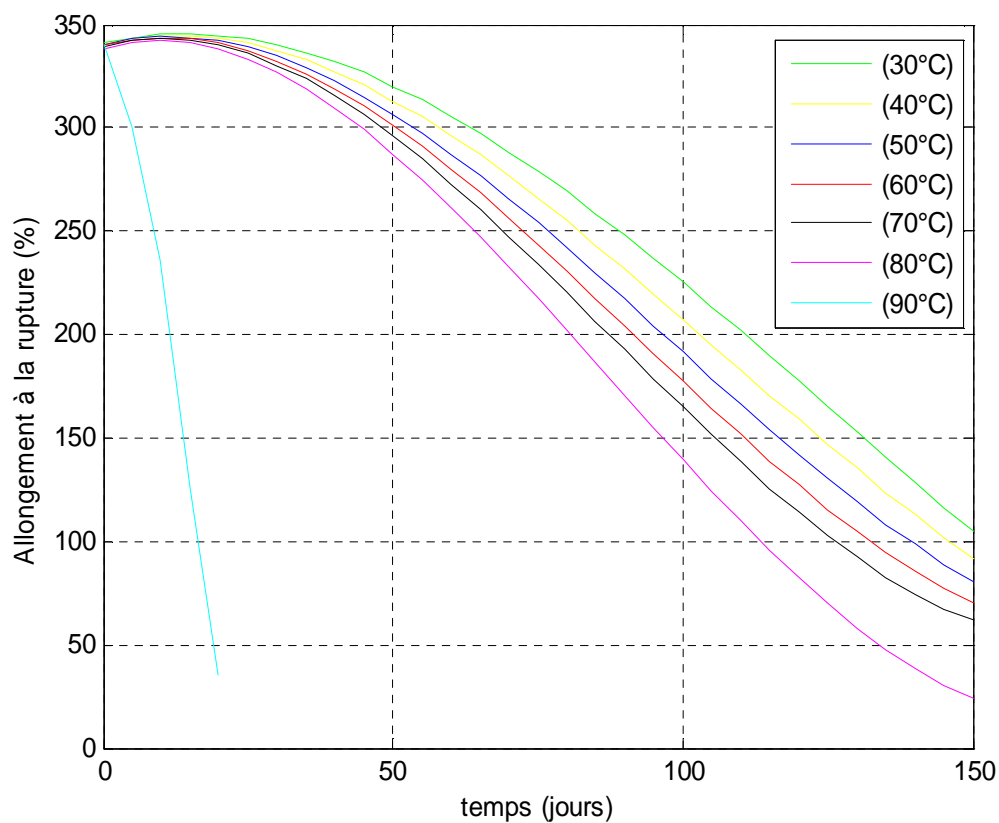


Fig.III.25 : Allongement à la rupture en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD neutres pour différentes températures.

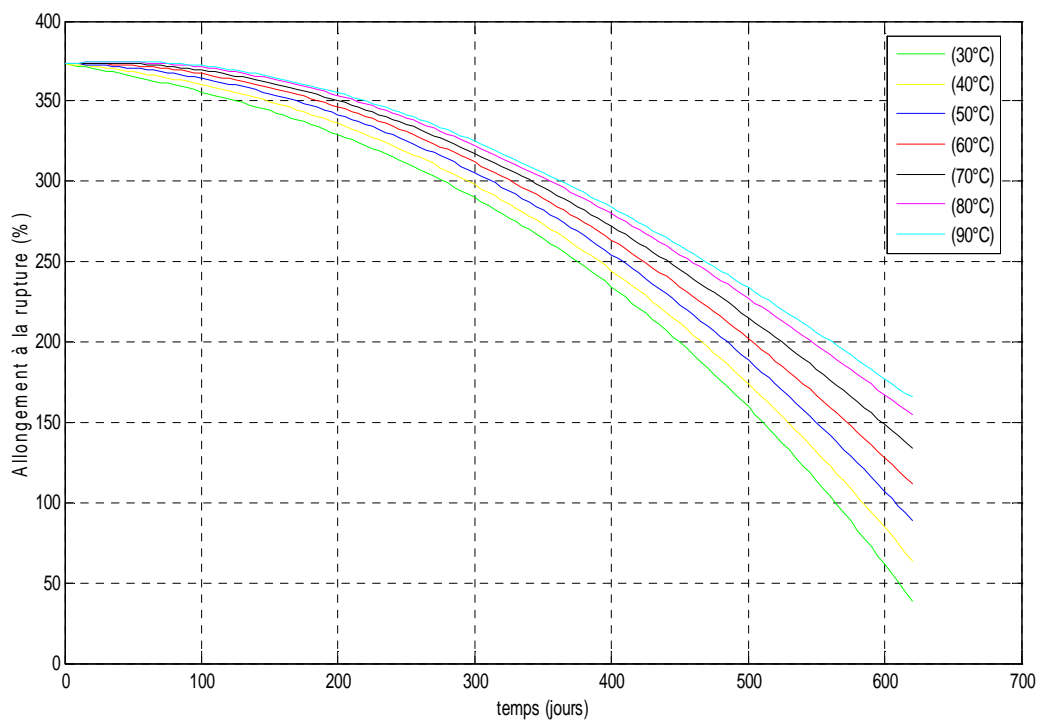


Fig.III.26 : Allongement à la rupture en fonction du temps d'exposition pour les films de PEBD stabilisés pour différentes températures.

Tableau III.30 : les valeurs prévues de la demi-vie par le modèle (logique flou) pour les films de PEBD neutres et stabilisés.

Température	Valeur prévue de la demi-vie pour les films de PEBD neutres (jours)	Valeur prévue de la demi-vie pour les films de PEBD stabilisés (jours)
30°C	123	466,5
40°C	115,4	483,4
50°C	108,5	502,2
60°C	103	522,1
70°C	98	544,3
80°C	90,2	568,3
90°C	13,2	583,5

III.4.3. Influence des réponses IV et IC sur l'allongement à la rupture

Dans cette partie on va proposer des modèles qui donnent la relation entre les trois réponses suivant:

- Pourcentage d'allongement à la rupture.
- indice des vinylique.
- indice des carbonyles.

On utilise pour cela la régression multiple qui permet de traiter de nombreux problèmes dans lesquels une variable dépendante doit être exprimée en fonction, non pas d'une seule variable explicative, mais bien de deux ou plusieurs variables explicatives. [91]

Le modèle est exprimé par la forme générale suivante:

$$Y = f(X_1, X_2, X_3) = C_1 \cdot f_1(X_1, X_2, X_3) + C_2 \cdot f_2(X_1, X_2, X_3) \dots + C_m \cdot f_m(X_1, X_2, X_3) = \sum_{j=1}^m C_j \cdot f_j(X_1, X_2, X_3) \dots \dots \dots \text{Eq.III.12}$$

Avec :

Y : l'allongement à la rupture.

$C_j (j = 1, \dots, m)$: Les coefficients du modèle.

$f_j (j = 1, \dots, m)$: Fonctions régulières.

X_1 : Temps d'exposition.

X_2 : Indice des carbonyles.

X_3 : Indice des vinylique.

III.4.3.1. Films de PEBD neutres

➤ Vieillessement naturel

Le tableau III.31 présente les résultats expérimentaux et les résultats estimés par le modèle statistique de l'allongement à la rupture des films de PEBD neutres en vieillissement naturel en fonction de l'indice des carbonyles, d'indice des vinylique et du temps d'exposition. La deuxième colonne contient la durée d'exposition des échantillons. Les valeurs expérimentales de l'indice des carbonyles, l'indice des vinyliques et d'allongement à la rupture sont présentés respectivement dans les colonnes 3, 4 et 5. La sixième colonne contient les valeurs de l'allongement à la rupture estimées par le modèle statistique et la dernière colonne est celle des résidus.

Tableau III.31 : Valeurs expérimentales et calculées de l'allongement à la rupture des films de PEBD neutres en vieillissement naturel.

N° Ech	X1	X2	X3	Y(%)	Y*(%)	Résidu
1	0	0,00000	0,00000	340,09000	340,08746	0,00254
2	2	0,00114	0,00112	343,04000	342,36378	0,67622
3	5	0,00348	0,00129	344,85000	345,09104	-0,24104
4	10	0,00741	0,00179	346,06000	346,85736	-0,79736
5	15	0,01129	0,00218	348,53000	348,87871	-0,34871
6	20	0,01514	0,00258	349,86000	349,85553	0,00447
7	25	0,01890	0,00296	349,19000	348,50200	0,68800
8	30	0,02276	0,00335	349,56000	349,73109	-0,17109
9	35	0,02640	0,00372	346,22000	345,73914	0,48086
10	40	0,03012	0,00409	343,93000	343,70034	0,22966
11	45	0,03383	0,00446	341,64000	341,43054	0,20946
12	50	0,03747	0,00483	337,35000	337,93329	-0,58329
13	55	0,04108	0,00516	333,34000	333,25789	0,08211
14	60	0,04453	0,00556	327,33000	327,70161	-0,37161
15	65	0,04807	0,00584	321,21000	321,24651	-0,03651
16	70	0,05152	0,00617	314,31000	314,60942	-0,29942
17	75	0,05503	0,00651	309,35000	308,85511	0,49489
18	80	0,05850	0,00687	303,29000	303,03447	0,25553

19	85	0,06186	0,00715	293,88000	294,16754	-0,28754
20	90	0,06511	0,00745	284,48000	284,73478	-0,25478
21	95	0,06834	0,00775	275,08000	274,99626	0,08374
22	100	0,07164	0,00805	265,67000	265,69872	-0,02872
23	105	0,07492	0,00835	256,27000	255,95235	0,31765
24	110	0,07822	0,00869	246,87000	246,66548	0,20452
25	115	0,08132	0,00891	233,63000	233,34806	0,28194
26	120	0,08433	0,00915	218,40000	219,13742	-0,73742
27	125	0,08731	0,00943	204,17000	204,39102	-0,22102
28	130	0,09058	0,00966	191,92000	192,01750	-0,09750
29	135	0,09351	0,00995	175,70000	175,48658	0,21342
30	140	0,09667	0,01021	161,47000	160,91261	0,55739
31	150	0,10291	0,01079	127,79000	128,08851	-0,29851
32	160	0,10913	0,01112	93,94000	93,94406	-0,00406

Avec :

X_1 : Temps d'exposition (jours).

X_2 : Indice des carbonyles.

X_3 : Indice des vinyliques.

Y : Valeur de l'allongement à la rupture expérimentale.

Y^* : Valeur de l'allongement à la rupture prévue par le modèle.

Alors, le modèle obtenu est le suivant :

$$Y = 3,4 \cdot 10^2 - 17,34 \cdot X_1 + 15,44 \cdot 10^3 \cdot X_2 + 53,95 \cdot 10^3 \cdot X_3 + 42,2 \cdot 10^2 \cdot X_1 \cdot X_2 - 96,71 \cdot 10^2 \cdot X_1 \cdot X_3 + 21,68 \cdot 10^6 \cdot X_2 \cdot X_3 - 24,81 \cdot 10^2 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 - 1,07 \cdot X_1^2 - 41,94 \cdot 10^5 \cdot X_2^2 - 37,43 \cdot 10^6 \cdot X_3^2 \dots \text{Eq.III.13}$$

Le modèle est de forme polynomiale avec les coefficients suivants :

$$\begin{aligned} C_1 &= 3,4 \cdot 10^2 & C_2 &= -17,34 & C_3 &= 15,44 \cdot 10^3 \\ C_4 &= 53,95 \cdot 10^3 & C_5 &= 42,2 \cdot 10^2 & C_6 &= -96,71 \cdot 10^2 \\ C_7 &= 21,68 \cdot 10^6 & C_8 &= -24,81 \cdot 10^2 & C_9 &= -1,07 \\ C_{10} &= -41,94 \cdot 10^5 & C_{11} &= 37,43 \cdot 10^6 \end{aligned}$$

Ce modèle est choisi sur la base des critères statistique présentés dans le tableau III.32 :

Tableau III. 32 : Critères statistiques choisi du modèle obtenu pour les films de PEBD neutres en vieillissement naturel.

Variance résiduelle	coefficient de détermination (%)	Fisher-Snedecor test								
		Calculated value	Tabulated value $f(n-m,m-1,\alpha)$							
0,21	99,99	$6,5 \cdot 10^4$	2.32							
Student tests: $T(n-m, \alpha/2)=2,08$										
T(C ₁)	T(C ₂)	T(C ₃)	T(C ₄)	T(C ₅)	T(C ₆)	T(C ₇)	T(C ₈)	T(C ₉)	T(C ₁₀)	T(C ₁₁)
$7,4 \cdot 10^2$	4,62	3,27	5,9	7,32	4,48	4,77	4,43	8,64	6,55	4,71

Le modèle présenté a été sélectionné parmi d'autres, ayant la même forme générale, en utilisant les critères statistiques présentés dans le tableau III.31, on note que:

- ❖ La variance résiduelle tend vers 0. Elle est d'ordre de 0,21, ce qui confirme que tous les informations sur le modèle on été apportées.
- ❖ La valeur trouvée du coefficient de détermination est la plus proche de 1 ($r^2=99,99\%$), ce qui confirme un bon ajustement.
- ❖ Les valeurs des tests de Student nous indiquent que tous les coefficients du modèle sont retenus car ils sont supérieurs à la valeur tabulée.
- ❖ La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que de Fisher tabulée, ce qui valide le modèle en entier.

➤ **Vieillissement accéléré :**

Les tableaux III.33, III.35 et III.37 présentent les résultats expérimentaux et les résultats estimés par le modèle statistique de l'allongement à la rupture des films de PEBD neutres en vieillissement accéléré à 70°C, 80°C et 90°C respectivement en fonction de l'indice des carbonyles, d'indice des vinylique et du temps d'exposition. La deuxième colonne contient la durée d'exposition des échantillons. Les valeurs expérimentales de l'indice des carbonyles, l'indice des vinyliques et d'allongement à la rupture sont présentés respectivement dans les colonnes 3, 4 et 5. La sixième colonne contient les

valeurs de l'allongement à la rupture estimées par le modèle statistique et la dernière colonne est celle des résidus.

- **Cas 70 °C**

Tableau III.33 : Valeurs expérimentales et calculées de l'allongement à la rupture des films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 70°C.

N° Ech	X1	X2	X3	Y(%)	Y*(%)	Résidu
1	0	0,00000	0,00000	340,09000	340,09569	-0,00569
2	2	0,00317	0,00119	343,67000	342,62654	1,04346
3	5	0,00589	0,00129	344,83000	345,23938	-0,40938
4	10	0,01037	0,00152	345,26000	345,80594	-0,54594
5	15	0,01482	0,00179	343,94000	344,84091	-0,90091
6	20	0,01930	0,00206	342,63000	342,99037	-0,36037
7	25	0,02388	0,00236	338,06000	336,58031	1,47969
8	30	0,02830	0,00267	333,50000	334,81356	-1,31356
9	35	0,03283	0,00303	327,73000	327,81170	-0,08170
10	40	0,03735	0,00339	321,96000	321,07690	0,88310
11	45	0,04181	0,00375	315,21000	314,92328	0,28672
12	50	0,04643	0,00401	308,66000	308,51892	0,14108
13	55	0,05102	0,00465	295,10000	293,70309	1,39691
14	60	0,05565	0,00519	281,55000	280,97376	0,57624
15	65	0,06023	0,00562	270,86000	271,83784	-0,97784
16	70	0,06484	0,00615	260,18000	260,73862	-0,55862
17	75	0,06944	0,00667	249,50000	250,38662	-0,88662
18	80	0,07396	0,00719	238,82000	240,27782	-1,45782
19	85	0,07863	0,00781	228,79000	228,90760	-0,11760
20	90	0,08327	0,00842	218,76000	218,09526	0,66474
21	95	0,08799	0,00903	208,73000	208,83324	-0,10324
22	100	0,09253	0,00959	198,70000	197,88542	0,81458
23	105	0,09726	0,01034	189,18000	188,78982	0,39018
24	110	0,10197	0,01115	179,67000	179,28344	0,38656
25	115	0,10665	0,01187	170,15000	170,40372	-0,25372
26	120	0,11127	0,01246	159,64000	160,24178	-0,60178

Le modèle obtenu est le suivant :

$$Y = 3,4 \cdot 10^2 - 1,77 \cdot 10^2 \cdot X_1 + 80,86 \cdot 10^5 \cdot X_2 - 19,12 \cdot 10^4 \cdot X_3 + 23,37 \cdot 10^4 \cdot X_1 \cdot X_2 - 12,91 \cdot 10^4 \cdot X_1 \cdot X_3 + 14,94 \cdot 10^7 \cdot X_2 \cdot X_3 - 16,83 \cdot 10^2 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 - 1,01 \cdot 10^2 \cdot X_1^2 - 13,5 \cdot 10^7 \cdot X_2^2 - 37,64 \cdot 10^6 \cdot X_3^2 \dots\dots\dots \text{Eq.III.14}$$

Le modèle est de forme polynomiale avec les coefficients suivants :

$$\begin{array}{lll} C_1 = 3,4 \cdot 10^2 & C_2 = -1,77 \cdot 10^2 & C_3 = 80,86 \cdot 10^5 \\ C_4 = -19,12 \cdot 10^4 & C_5 = 23,37 \cdot 10^4 & C_6 = -12,91 \cdot 10^4 \\ C_7 = 14,94 \cdot 10^7 & C_8 = -16,83 \cdot 10^2 & C_9 = -1,01 \cdot 10^2 \\ C_{10} = -13,5 \cdot 10^7 & C_{11} = -37,64 \cdot 10^6 & \end{array}$$

Ce modèle est choisi sur la base des critères statistique présentés dans le tableau III.34 :

Tableau III.34 : Critères statistiques choisi du modèle obtenu pour les films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 70°C.

Variance résiduelle	coefficient de détermination (%)	Fisher-Snedecor test								
		Calculated value	Tabulated value $f(n-m, m-1, \alpha)$							
1,04	99,99	$8,17 \cdot 10^3$	2,54							
Student tests: $T(n-m, \alpha/2) = 2,13$										
T(C ₁)	T(C ₂)	T(C ₃)	T(C ₄)	T(C ₅)	T(C ₆)	T(C ₇)	T(C ₈)	T(C ₉)	T(C ₁₀)	T(C ₁₁)
$3,3 \cdot 10^2$	7,5	7,72	7,39	6,7	6,24	6,2	2,87	6,59	6,8	4,75

Le modèle présenté a été sélectionné parmi d'autres, ayant la même forme générale, en utilisant les critères statistiques présentés dans le tableau III.34, on note que :

- ❖ La variance résiduelle tend vers 0. Elle est d'ordre de 1,04, ce qui confirme que tous les informations sur le modèle on été apportées.
- ❖ La valeur trouvée du coefficient de détermination est la plus proche de 1 ($r^2 = 99,99\%$), ce qui confirme un bon ajustement.
- ❖ Les valeurs des tests de Student nous indiquent que tous les coefficients du modèle sont retenus car ils sont supérieurs à la valeur tabulée.
- ❖ La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que de Fisher tabulée, ce qui valide le modèle en entier.

- **Cas 80 °C**

Tableau III.35 : Valeurs expérimentales et calculées de l'allongement à la rupture des films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 80°C.

N° Ech	X1	X2	X3	Y(%)	Y*(%)	Résidu
1	0	0,00000	0,00000	340,09000	340,04280	0,04720
2	2	0,00300	0,00104	340,64000	340,76446	-0,12446
3	5	0,00591	0,00111	339,64000	339,38624	0,25376
4	10	0,01082	0,00109	339,31000	339,82531	-0,51531
5	15	0,01622	0,00136	335,12000	334,20929	0,91071
6	20	0,02154	0,00154	331,93000	332,60214	-0,67214
7	25	0,02733	0,00195	325,97000	326,27724	-0,30724
8	30	0,03296	0,00235	320,02000	319,60356	0,41644
9	35	0,03916	0,00295	310,66000	310,66077	-0,00077
10	40	0,04517	0,00352	301,31000	301,23481	0,07519
11	45	0,05174	0,00429	289,69000	290,30369	-0,61369
12	50	0,05819	0,00506	278,07000	277,83198	0,23802
13	55	0,06555	0,00609	267,18000	266,78190	0,39810
14	60	0,07270	0,00712	253,29000	252,57196	0,71804
15	65	0,08008	0,00814	239,24000	239,59957	-0,35957
16	70	0,08734	0,00956	213,66000	213,95134	-0,29134
17	75	0,09477	0,01083	194,35000	194,66109	-0,31109
18	80	0,10205	0,01211	171,04000	171,19480	-0,15480
19	85	0,11037	0,01372	153,72000	153,33118	0,38882
20	90	0,11874	0,01534	136,40000	136,73106	-0,33106
21	95	0,12695	0,01692	119,08000	119,14388	-0,06388
22	100	0,13518	0,01850	101,76000	101,70633	0,05367
23	105	0,14434	0,02057	83,32000	82,96622	0,35378
24	110	0,15347	0,02255	66,89000	66,78172	0,10828
25	115	0,16255	0,02468	49,35000	49,51817	-0,16817
26	120	0,17154	0,02650	32,02000	32,07457	-0,05457

Le modèle obtenu est le suivant :

$$Y = 3,4 \cdot 10^2 + 0,42 \cdot 10^2 \cdot X_1 - 42,34 \cdot 10^3 \cdot X_2 + 56,91 \cdot 10^3 \cdot X_3 + 31,38 \cdot 10^3 \cdot X_1 \cdot X_2 + 62,25 \cdot 10^3 \cdot X_1 \cdot X_3 + 61,63 \cdot 10^6 \cdot X_2 \cdot X_3 - 13,16 \cdot 10^2 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 - 15,72 \cdot X_1^2 - 15,61 \cdot 10^6 \cdot X_2^2 - 58,81 \cdot 10^6 \cdot X_3^2 \dots\dots\dots \text{Eq.III.15}$$

Le modèle est de forme polynomiale avec les coefficients suivants :

$$\begin{array}{lll} C_1 = 3,4 \cdot 10^2 & C_2 = 0,42 \cdot 10^2 & C_3 = -42,34 \cdot 10^3 \\ C_4 = 56,91 \cdot 10^3 & C_5 = 31,38 \cdot 10^3 & C_6 = 62,25 \cdot 10^3 \\ C_7 = 61,63 \cdot 10^6 & C_8 = -13,16 \cdot 10^2 & C_9 = -15,72 \\ C_{10} = -15,61 \cdot 10^6 & C_{11} = -58,81 \cdot 10^6 & \end{array}$$

Ce modèle est choisi sur la base des critères statistique présentés dans le tableau III.36 :

Tableau III.36 : Critères statistiques choisi du modèle obtenu pour les films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 80°C.

Variance résiduelle	coefficient de détermination (%)	Fisher-Snedecor test								
		Calculated value	Tabulated value $f(n-m,m-1,\alpha)$							
0,25	99,99	$9,08 \cdot 10^4$	2.54							
Student tests: $T(n-m, \alpha/2) = 2,13$										
T(C ₁)	T(C ₂)	T(C ₃)	T(C ₄)	T(C ₅)	T(C ₆)	T(C ₇)	T(C ₈)	T(C ₉)	T(C ₁₀)	T(C ₁₁)
$6,8 \cdot 10^2$	11,67	11,44	9,89	8,79	8,49	8,24	7,24	8,99	8,57	7,7

Le modèle présenté a été sélectionné parmi d’autres, ayant la même forme générale, en utilisant les critères statistiques présentés dans le tableau III.36, on note que :

- ❖ La variance résiduelle tend vers 0. Elle est d’ordre de 0,25, ce qui confirme que tous les informations sur le modèle on été apportées.
- ❖ La valeur trouvée du coefficient de détermination est la plus proche de 1 ($r^2=99,99\%$), ce qui confirme un bon ajustement.
- ❖ Les valeurs des tests de Student nous indiquent que tous les coefficients du modèle sont retenus car ils sont supérieurs à la valeur tabulée.

❖ La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que de Fisher tabulée, ce qui valide le modèle en entier.

• **Cas 90 °C**

Tableau III.37 : Valeurs expérimentales et calculées de l'allongement à la rupture des films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 90°C.

N° Ech	X1	X2	X3	Y(%)	Y*(%)	Résidu
1	0	0,00000	0,00000	340,09000	340,09001	-0,00001
2	2	0,01300	0,00110	329,92000	329,91998	0,00002
3	4	0,01595	0,00124	317,25000	317,25004	-0,00004
4	6	0,02406	0,00155	296,44000	296,43999	0,00001
5	8	0,03731	0,00176	265,68000	265,67991	0,00009
6	10	0,05572	0,00445	236,89000	236,89010	-0,00010
7	12	0,07928	0,00557	196,71000	196,70645	0,00355
8	13	0,09300	0,00900	176,57000	176,58237	-0,01237
9	14	0,10799	0,01300	156,17000	156,15710	0,01290
10	16	0,14186	0,02272	114,20000	114,20582	-0,00582
11	18	0,18087	0,03475	71,97000	71,96790	0,00210
12	20	0,22504	0,04909	32,77000	32,77035	-0,00035

Le modèle obtenu est le suivant :

$$Y = 3,4 \cdot 10^2 - 2,53 \cdot X_1 + 6,24 \cdot 10^2 \cdot X_2 - 92,2 \cdot 10^2 \cdot X_3 - 4,27 \cdot 10^2 \cdot X_1 \cdot X_2 + 43,8 \cdot 10^2 \cdot X_1 \cdot X_3 - 73,9 \cdot 10^4 \cdot X_2 \cdot X_3 + 22 \cdot 10^2 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,43 \cdot X_1^2 + 54,79 \cdot 10^3 \cdot X_2^2 + 11,43 \cdot 10^5 \cdot X_3^2 \dots\dots\dots \text{Equation.III.16}$$

Le modèle est de forme polynomiale avec les coefficients suivants :

$$\begin{array}{lll} C_1 = 3,4 \cdot 10^2 & C_2 = -2,53 & C_3 = 6,24 \cdot 10^2 \\ C_4 = -92,2 \cdot 10^2 & C_5 = -4,27 \cdot 10^2 & C_6 = 43,8 \cdot 10^2 \\ C_7 = -73,9 \cdot 10^4 & C_8 = 22 \cdot 10^2 & C_9 = -0,43 \\ C_{10} = 54,79 \cdot 10^3 & C_{11} = 11,43 \cdot 10^5 & \end{array}$$

Ce modèle est choisi sur la base des critères statistique présentés dans le tableau III.38 :

Tableau III.38 : Critères statistiques choisis du modèle obtenu pour les films de PEBD neutres en thermo-oxydation à 90°C.

Variance résiduelle	coefficient de détermination (%)	Fisher-Snedecor test								
		Calculated value	Tabulated value $f(n-m, m-1, \alpha)$							
$3,71 \cdot 10^{-4}$	99,99	$2,65 \cdot 10^7$	241,88							
Student tests: $T(n-m, \alpha/2)=12,71$										
T(C ₁)	T(C ₂)	T(C ₃)	T(C ₄)	T(C ₅)	T(C ₆)	T(C ₇)	T(C ₈)	T(C ₉)	T(C ₁₀)	T(C ₁₁)
$1,8 \cdot 10^4$	44,4	12,8	18,2	41,2	35,3	43,3	14,9	17,4	52,5	61,9

Le modèle présenté a été sélectionné parmi d'autres, ayant la même forme générale, en utilisant les critères statistiques présentés dans le tableau III.38, on note que :

- ❖ La variance résiduelle tend vers 0. Elle est d'ordre de $3,71 \cdot 10^{-4}$, ce qui confirme que toutes les informations sur le modèle ont été apportées.
- ❖ La valeur trouvée du coefficient de détermination est la plus proche de 1 ($r^2=99,99\%$), ce qui confirme un bon ajustement.
- ❖ Les valeurs des tests de Student nous indiquent que tous les coefficients du modèle sont retenus car ils sont supérieurs à la valeur tabulée.
- ❖ La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que de Fisher tabulée, ce qui valide le modèle en entier.

III.4.3.2. Films de PEBD stabilisés par les HALS

➤ Vieillessement naturel

Le tableau III.39 présente les résultats expérimentaux et les résultats estimés par le modèle statistique de l'allongement à la rupture des films de PEBD stabilisés en vieillissement naturel en fonction de l'indice des carbonyles, d'indice des vinyliques et du temps d'exposition. La deuxième colonne contient la durée d'exposition des échantillons. Les valeurs expérimentales de l'indice des carbonyles, l'indice des vinyliques et d'allongement à la rupture sont présentés respectivement dans les colonnes 3, 4 et 5. La sixième colonne contient les valeurs de l'allongement à la rupture estimées par le modèle statistique et la dernière colonne est celle des résidus.

Tableau III.39 : Valeurs expérimentales et calculées de l'allongement à la rupture des films de PEBD stabilisés en vieillissement naturel.

N° Ech	X1	X2	X3	Y(%)	Y*(%)	Résidu
1	0	0	0	373,02	372,75597	0,26403
2	2	0,00037	0,00003	372,14	372,18168	-0,04168
3	5	0,00086	0,00005	371,29	371,30390	-0,01390
4	10	0,00192	0,00015	369,43	369,46156	-0,03156
5	15	0,00281	0,00026	368,08	368,06024	0,01976
6	20	0,00383	0,00035	366,17	366,19953	-0,02953
7	25	0,00477	0,00045	364,62	364,62499	-0,00499
8	30	0,00576	0,00051	362,85	362,86277	-0,01277
9	35	0,00671	0,00065	361,29	361,35244	-0,06244
10	40	0,00759	0,00075	360,24	360,13216	0,10784
11	45	0,00856	0,00082	358,18	358,23661	-0,05661
12	50	0,00961	0,00097	356,02	356,32371	-0,30371
13	55	0,01081	0,00106	354,81	354,76902	0,04098
14	60	0,01153	0,00116	353,01	353,17392	-0,16392
15	65	0,01255	0,00122	351,61	351,85239	-0,24239
16	70	0,01345	0,00137	349,67	349,82283	-0,15283
17	75	0,01443	0,00141	348,99	348,69690	0,29310
18	80	0,01538	0,00157	346,59	346,47682	0,11318
19	85	0,01644	0,00163	345,19	345,22323	-0,03323
20	90	0,01732	0,00175	343,41	343,37349	0,03651
21	95	0,01836	0,00182	342,25	342,13019	0,11981
22	100	0,01947	0,00192	340,96	341,02561	-0,06561
23	105	0,02022	0,00201	339,01	339,00109	0,00891
24	110	0,02115	0,00211	337,56	337,40572	0,15428
25	115	0,02211	0,00223	335,57	335,46302	0,10698
26	120	0,02319	0,00227	335,08	335,00902	0,07098
27	125	0,02404	0,00233	333,14	333,15056	-0,01056
28	130	0,02503	0,00239	331,91	331,91833	-0,00833
29	135	0,02593	0,00255	329,66	329,67159	-0,01159
30	140	0,02692	0,00261	328,44	328,31463	0,12537
31	150	0,02887	0,00287	324,37	324,42686	-0,05686
32	160	0,03075	0,00309	320,55	320,59324	-0,04324
33	170	0,03269	0,0032	318,16	318,21415	-0,05415
34	180	0,03461	0,00339	314,76	314,71836	0,04164
35	190	0,03653	0,00358	311,09	311,13944	-0,04944

36	200	0,03846	0,00376	307,62	307,64334	-0,02334
37	230	0,04423	0,00433	296,09	296,13691	-0,04691
38	260	0,05	0,0049	283,51	283,54619	-0,03619
39	290	0,05576	0,00546	269,63	269,64012	-0,01012
40	320	0,06153	0,00603	254,24	254,23399	0,00601
41	350	0,0673	0,00659	237,27	237,25483	0,01517

Alors, le modèle obtenu est le suivant :

$$Y = 3,73 \cdot 10^2 + 0,84 \cdot X_1 - 57,25 \cdot 10^2 \cdot X_2 - 43,78 \cdot 10^2 \cdot X_3 - 53 \cdot 10^2 \cdot X_1 \cdot X_2 + 26,99 \cdot 10^3 \cdot X_1 \cdot X_3 - 12,48 \cdot 10^7 \cdot X_2 \cdot X_3 - 3,69 \cdot 10^2 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,25 \cdot X_1^2 + 20,09 \cdot 10^6 \cdot X_2^2 - 79,73 \cdot 10^6 \cdot X_3^2 \dots \dots \dots \text{Eq.III.17}$$

Le modèle est de forme polynomiale avec les coefficients suivants :

$$\begin{aligned} C_1 &= 3,73 \cdot 10^2 & C_2 &= 0,84 & C_3 &= -57,25 \cdot 10^2 \\ C_4 &= -43,78 \cdot 10^2 & C_5 &= -53 \cdot 10^2 & C_6 &= 26,99 \cdot 10^3 \\ C_7 &= -12,48 \cdot 10^7 & C_8 &= -3,69 \cdot 10^2 & C_9 &= 0,25 \\ C_{10} &= 20,09 \cdot 10^6 & C_{11} &= -79,73 \cdot 10^7 \end{aligned}$$

Ce modèle est choisi sur la base des critères statistique présentés dans le tableau III.40 :

Tableau III.40 : Critères statistiques choisi du modèle obtenu pour les films de PEBD stabilisés vieillissement naturel.

Variance résiduelle	Coefficient de détermination (%)	Fisher-Snedecor test								
		Calculated value	Tabulated value $f(n-m,m-1,\alpha)$							
0,016	99.99	$2,05 \cdot 10^5$	2.1							
Student tests: T (n-m, $\alpha/2$)=2,16										
T(C ₁)	T(C ₂)	T(C ₃)	T(C ₄)	T(C ₅)	T(C ₆)	T(C ₇)	T(C ₈)	T(C ₉)	T(C ₁₀)	T(C ₁₁)
$5,04 \cdot 10^3$	4,48	5,77	2,27	3,89	3,46	4,16	44,59	2,28	4,4	3,93

Le modèle présenté a été sélectionné parmi d'autres, ayant la même forme générale, en utilisant les critères statistiques présentés dans le tableau III.40, on note que :

- ❖ La variance résiduelle tend vers 0. Elle est d'ordre de 0,016, ce qui confirme que tous les informations sur le modèle ont été apportées.
- ❖ La valeur trouvée du coefficient de détermination est la plus proche de 1 ($r^2=99,99\%$), ce qui confirme un bon ajustement.
- ❖ Les valeurs des tests de Student nous indiquent que tous les coefficients du modèle sont retenus car ils sont supérieurs à la valeur tabulée.
- ❖ La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que de Fisher tabulée, ce qui valide le modèle en entier.

Vieillessement accéléré :

Les tableaux III.41, III.43 et III.45 présentent les résultats expérimentaux et les résultats estimés par le modèle statistique de l'allongement à la rupture des films de PEBD stabilisés en vieillissement accéléré à 70°C, 80°C et 90°C respectivement en fonction de l'indice des carbonyles, d'indice des vinylique et du temps d'exposition. La deuxième colonne contient la durée d'exposition des échantillons. Les valeurs expérimentales de l'indice des carbonyles, l'indice des vinyliques et d'allongement à la rupture sont présentés respectivement dans les colonnes 3, 4 et 5. La sixième colonne contient les valeurs de l'allongement à la rupture estimées par le modèle statistique et la dernière colonne est celle des résidus.

- **Cas 70 °C**

Tableau III.41 : Valeurs expérimentales et calculées de l'allongement à la rupture des films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 70°C.

N° Ech	X1	X2	X3	Y(%)	Y*(%)	Résidu
1	0	0,00000	0,00000	373,02000	373,12409	-0,10409
2	2	0,00037	0,00002	373,85000	373,79153	0,05847
3	5	0,00081	0,00008	375,24000	375,22074	0,01926
4	10	0,00183	0,00017	376,86000	376,73115	0,12885
5	15	0,00272	0,00027	378,45000	378,49221	-0,04221
6	20	0,00362	0,00037	379,94000	380,10595	-0,16595
7	25	0,00457	0,00046	381,27000	381,41857	-0,14857
8	30	0,00553	0,00055	382,59000	382,59398	-0,00398
9	35	0,00655	0,00064	383,59000	383,52828	0,06172
10	40	0,00757	0,00074	384,63000	384,41485	0,21515

11	45	0,00836	0,00082	385,65000	385,56829	0,08171
12	50	0,00915	0,00091	386,67000	386,65788	0,01212
13	55	0,01011	0,00101	387,31000	387,33869	-0,02869
14	60	0,01100	0,00111	388,00000	388,06067	-0,06067
15	65	0,01193	0,00119	388,49000	388,49165	-0,00165
16	70	0,01285	0,00128	388,90000	388,89859	0,00141
17	75	0,01373	0,00136	389,35000	389,23588	0,11412
18	80	0,01461	0,00145	389,72000	389,52167	0,19833
19	85	0,01563	0,00155	389,48000	389,51769	-0,03769
20	90	0,01652	0,00161	389,55000	389,49400	0,05600
21	95	0,01743	0,00169	389,42000	389,43547	-0,01547
22	100	0,01836	0,00176	389,29000	389,25601	0,03399
23	105	0,01937	0,00186	388,83000	388,93971	-0,10971
24	110	0,02022	0,00194	388,51000	388,72693	-0,21693
25	115	0,02127	0,00202	387,98000	388,20877	-0,22877
26	120	0,02211	0,00210	387,45000	387,85732	-0,40732
27	125	0,02337	0,00223	387,28000	387,04136	0,23864
28	130	0,02415	0,00231	386,83000	386,59100	0,23900
29	135	0,02693	0,00239	385,30000	385,34336	-0,04336
30	140	0,02770	0,00247	384,71000	384,78948	-0,07948
31	150	0,02825	0,00252	384,31000	384,10242	0,20758
32	160	0,02980	0,00258	383,65000	383,59727	0,05273
33	170	0,03135	0,00273	381,72000	381,87747	-0,15747
34	180	0,03390	0,00289	380,55000	380,39821	0,15179
35	190	0,03445	0,00294	379,14000	379,36726	-0,22726
36	200	0,03500	0,00310	376,51000	376,25127	0,25873
37	230	0,03765	0,00356	367,33000	367,30838	0,02162
38	260	0,04431	0,00403	356,83000	356,87881	-0,04881
39	290	0,04696	0,00449	343,97000	343,99959	-0,02959
40	320	0,04961	0,00496	330,73000	330,73921	-0,00921
41	350	0,05426	0,00542	316,42000	316,40435	0,01565

Le modèle obtenu est le suivant :

$$Y = 3,73 \cdot 10^2 + 0,73 \cdot X_1 - 25,25 \cdot 10^2 \cdot X_2 - 65,76 \cdot 10^2 \cdot X_3 - 33,4 \cdot X_1 \cdot X_2 - 25,78 \cdot 10^2 \cdot X_1 \cdot X_3 - 25,38 \cdot 10^5 \cdot X_2 \cdot X_3 + 9,7 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 - 4,83 \cdot 10^{-3} \cdot X_1^2 + 23,96 \cdot 10^4 \cdot X_2^2 + 26,13 \cdot 10^6 \cdot X_3^2 \dots \dots \dots \text{Eq.III.18}$$

Le modèle est de forme polynomiale avec les coefficients suivants :

$$\begin{array}{lll} C_1 = 3,73 \cdot 10^2 & C_2 = 0,73 & C_3 = -25,25 \cdot 10^2 \\ C_4 = -65,76 \cdot 10^2 & C_5 = -33,4 & C_6 = -25,78 \cdot 10^2 \\ C_7 = -25,38 \cdot 10^5 & C_8 = 9,7 & C_9 = -4,83 \cdot 10^{-3} \\ C_{10} = 23,96 \cdot 10^4 & C_{11} = 26,13 \cdot 10^6 & \end{array}$$

Ce modèle est choisi sur la base des critères statistique présentés dans le tableau III.42 :

Tableau III.42 : Critères statistiques choisi du modèle obtenu pour les films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 70°C.

Variance résiduelle	coefficient de détermination (%)	Fisher-Snedecor test								
		Calculated value	Tabulated value $f(n-m,m-1,\alpha)$							
0,03	99,99	$3,04 \cdot 10^4$	2,04							
Student tests: T (n-m, $\alpha/2$)= 2,16										
T(C ₁)	T(C ₂)	T(C ₃)	T(C ₄)	T(C ₅)	T(C ₆)	T(C ₇)	T(C ₈)	T(C ₉)	T(C ₁₀)	T(C ₁₁)
$4,1 \cdot 10^3$	5,99	4,99	2,16	3,06	3,13	4,58	10,04	2,97	7,73	4,63

Le modèle présenté a été sélectionné parmi d'autres, ayant la même forme générale, en utilisant les critères statistiques présentés dans le tableau III.42, on note que :

- ❖ La variance résiduelle tend vers 0. Elle est d'ordre de 0, 03, ce qui confirme que tous les informations sur le modèle on été apportées.
- ❖ La valeur trouvée du coefficient de détermination est la plus proche de 1 ($r^2=99,99\%$), ce qui confirme un bon ajustement.
- ❖ Les valeurs des tests de Student nous indiquent que tous les coefficients du modèle sont retenus car ils sont supérieurs à la valeur tabulée.

❖ La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que de Fisher tabulée, ce qui valide le modèle en entier.

• **Cas 80 °C**

Tableau III.43 : Valeurs expérimentales et calculées de l'allongement à la rupture des films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 80°C.

N° Ech	X1	X2	X3	Y(%)	Y*(%)	Résidu
1	0	0	0	373,02	373,12857	-0,10857
2	2	0,00053	0,00004	373,74	373,74272	-0,00272
3	5	0,00076	0,00005	374,29	374,28943	0,00057
4	10	0,00174	0,00013	374,91	374,86974	0,04026
5	15	0,00255	0,00024	375,47	375,43242	0,03758
6	20	0,00356	0,00032	376,08	376,05569	0,02431
7	25	0,00441	0,00043	376,61	376,58956	0,02044
8	30	0,00524	0,00056	377,12	377,10947	0,01053
9	35	0,00603	0,00063	377,51	377,46918	0,04082
10	40	0,00682	0,00068	378,12	378,10577	0,01423
11	45	0,00769	0,00075	378,61	378,62517	-0,01517
12	50	0,00876	0,00078	378,98	379,01296	-0,03296
13	55	0,00958	0,00092	379,11	379,09844	0,01156
14	60	0,01053	0,00102	379,39	379,39173	-0,00173
15	65	0,01123	0,00114	379,48	379,46306	0,01694
16	70	0,01195	0,00124	379,56	379,62244	-0,06244
17	75	0,01283	0,00134	379,72	379,69807	0,02193
18	80	0,01353	0,00145	379,84	379,80871	0,03129
19	85	0,01464	0,00152	379,88	379,88278	-0,00278
20	90	0,01553	0,00161	379,92	379,93813	-0,01813
21	95	0,01642	0,00169	379,96	379,9363	0,0237
22	100	0,01726	0,00176	379,78	379,81565	-0,03565
23	105	0,01815	0,00184	379,7	379,72142	-0,02142
24	110	0,01904	0,00193	379,59	379,60681	-0,01681
25	115	0,01981	0,00202	379,42	379,37735	0,04265
26	120	0,02045	0,00211	379,43	379,45144	-0,02144
27	125	0,02155	0,00213	379,07	379,0821	-0,0121
28	130	0,0224	0,00221	378,89	378,8601	0,0299
29	135	0,02327	0,0023	378,45	378,49083	-0,04083
30	140	0,02413	0,00238	378,21	378,17601	0,03399
31	150	0,02586	0,00256	377,31	377,29707	0,01293
32	160	0,02758	0,00273	376,37	376,37601	-0,00601

33	170	0,02931	0,0029	375,32	375,30246	0,01754
34	180	0,03103	0,00307	374,14	374,14024	-0,00024
35	190	0,03275	0,00324	372,85	372,86616	-0,01616
36	200	0,03448	0,00341	371,45	371,44775	0,00225
37	230	0,03965	0,00392	366,66	366,66051	-0,00051
38	260	0,04482	0,00443	361,07	361,07389	-0,00389
39	290	0,05	0,00495	354,75	354,71493	0,03507
40	320	0,05517	0,00546	347,95	347,92391	0,02609
41	350	0,06034	0,00597	340,72	340,73391	-0,01391

Le modèle obtenu est le suivant :

$$Y = 3,73 \cdot 10^2 + 0,17 \cdot X_1 + 3,61 \cdot 10^2 \cdot X_2 - 40,15 \cdot 10^2 \cdot X_3 - 28,47 \cdot 10^2 \cdot X_1 \cdot X_2 - 81,22 \cdot 10^2 \cdot X_1 \cdot X_3 + 37,66 \cdot 10^6 \cdot X_2 \cdot X_3 + 2,8 \cdot 10^2 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,31 \cdot X_1^2 + 63,36 \cdot 10^5 \cdot X_2^2 + 47,25 \cdot 10^6 \cdot X_3^2 \dots \dots \dots \text{Eq.III.19}$$

Le modèle est de forme polynomiale avec les coefficients suivants :

$$\begin{aligned} C_1 &= 3,73 \cdot 10^2 & C_2 &= 0,17 & C_3 &= 3,61 \cdot 10^2 \\ C_4 &= -40,15 \cdot 10^2 & C_5 &= -28,47 \cdot 10^2 & C_6 &= -81,22 \cdot 10^2 \\ C_7 &= 37,66 \cdot 10^6 & C_8 &= 2,8 \cdot 10^2 & C_9 &= 0,31 \\ C_{10} &= 63,36 \cdot 10^5 & C_{11} &= 47,25 \cdot 10^6 \end{aligned}$$

Ce modèle est choisi sur la base des critères statistique présentés dans le tableau III.44 :

Tableau III.44 : Critères statistiques choisi du modèle obtenu pour les films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 80°C.

Variance résiduelle	coefficient de détermination (%)	Fisher-Snedecor test								
		Calculated value	Tabulated value $f(n-m,m-1,\alpha)$							
$12,29 \cdot 10^{-4}$	99,99	$2,04 \cdot 10^5$	2,04							
Student tests: $T(n-m, \alpha/2) = 2,16$										
T(C ₁)	T(C ₂)	T(C ₃)	T(C ₄)	T(C ₅)	T(C ₆)	T(C ₇)	T(C ₈)	T(C ₉)	T(C ₁₀)	T(C ₁₁)
$1,82 \cdot 10^4$	6,26	2,31	8,9	9,15	10,55	10,87	97,18	9,95	8,07	7,19

Le modèle présenté a été sélectionné parmi d'autres, ayant la même forme générale, en utilisant les critères statistiques présentés dans le tableau III.44, on note que :

- ❖ La variance résiduelle tend vers 0. Elle est d'ordre de $12,29 \cdot 10^{-4}$, ce qui confirme que toutes les informations sur le modèle ont été apportées.
- ❖ La valeur trouvée du coefficient de détermination est la plus proche de 1 ($r^2=99,99\%$), ce qui confirme un bon ajustement.
- ❖ Les valeurs des tests de Student nous indiquent que tous les coefficients du modèle sont retenus car ils sont supérieurs à la valeur tabulée.
- ❖ La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que de Fisher tabulée, ce qui valide le modèle en entier.
- **Cas 90 °C**

Tableau III.45 : Valeurs expérimentales et calculées de l'allongement à la rupture des films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 90°C.

N° Ech	X1	X2	X3	Y(%)	Y*(%)	Résidu
1	0	0,00000	0,00000	373,02000	372,97085	0,04915
2	2	0,00044	0,00005	373,74000	373,71685	0,02315
3	5	0,00075	0,00014	374,22000	374,21510	0,00490
4	10	0,00173	0,00019	374,71000	374,72521	-0,01521
5	15	0,00281	0,00026	375,11000	375,12493	-0,01493
6	20	0,00325	0,00031	376,12000	376,11821	0,00179
7	25	0,00448	0,00047	376,81000	376,80244	0,00756
8	30	0,00541	0,00061	377,41000	377,43438	-0,02438
9	35	0,00626	0,00066	377,98000	377,98206	-0,00206
10	40	0,00710	0,00073	378,63000	378,66302	-0,03302
11	45	0,00803	0,00084	378,91000	378,99315	-0,08315
12	50	0,00891	0,00091	379,32000	379,29931	0,02069
13	55	0,00981	0,00103	379,81000	379,84977	-0,03977
14	60	0,01071	0,00112	380,01000	380,03818	-0,02818
15	65	0,01161	0,00123	380,27000	380,26520	0,00480
16	70	0,01249	0,00132	380,66000	380,65768	0,00232
17	75	0,01338	0,00141	380,86000	380,85686	0,00314
18	80	0,01428	0,00149	380,84000	380,77582	0,06418
19	85	0,01517	0,00161	380,99000	380,97257	0,01743
20	90	0,01606	0,00172	381,04000	381,02037	0,01963

21	95	0,01695	0,00179	381,14000	381,09030	0,04970
22	100	0,01785	0,00188	380,85000	380,84229	0,00771
23	105	0,01874	0,00198	380,81000	380,79642	0,01358
24	110	0,01963	0,00208	380,71000	380,70134	0,00866
25	115	0,02052	0,00219	380,43000	380,50225	-0,07225
26	120	0,02142	0,00223	380,21000	380,15676	0,05324
27	125	0,02232	0,00229	379,57000	379,50383	0,06617
28	130	0,02321	0,00232	378,54000	378,50143	0,03857
29	135	0,02410	0,00242	378,32000	378,40709	-0,08709
30	140	0,02500	0,00249	377,45000	377,39472	0,05528
31	150	0,02678	0,00268	376,91000	376,87791	0,03209
32	160	0,02857	0,00287	375,82000	375,82954	-0,00954
33	170	0,03035	0,00308	375,31000	375,31079	-0,00079
34	180	0,03214	0,00324	373,46000	373,53541	-0,07541
35	190	0,03392	0,00343	372,52000	372,51720	0,00280
36	200	0,03571	0,00361	370,75000	370,74717	0,00283
37	230	0,04107	0,00411	364,53000	364,52164	0,00836
38	260	0,04642	0,00464	358,55000	358,51099	0,03901
39	290	0,05178	0,00519	351,61000	351,58154	0,02846
40	320	0,05714	0,00571	343,30000	343,27729	0,02271
41	350	0,06250	0,00624	334,71000	334,68522	0,02478

Le modèle obtenu est le suivant :

$$Y = 3,73 \cdot 10^2 - 62,86 \cdot 10^{-2} \cdot X_1 + 30,82 \cdot 10^2 \cdot X_2 + 13,96 \cdot 10^3 \cdot X_3 - 15,93 \cdot 10^2 \cdot X_1 \cdot X_2 + 52,19 \cdot 10^2 \cdot X_1 \cdot X_3 - 11,6 \cdot 10^6 \cdot X_2 \cdot X_3 + 2,81 \cdot 10^2 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 + 11,88 \cdot 10^{-2} \cdot X_1^2 + 42,75 \cdot 10^5 \cdot X_2^2 - 87,49 \cdot 10^6 \cdot X_3^2 \dots \dots \dots \text{Eq.III.20}$$

Le modèle est de forme polynomiale avec les coefficients suivants :

$$\begin{aligned} C_1 &= 3,73 \cdot 10^2 & C_2 &= -62,86 \cdot 10^{-2} & C_3 &= 30,82 \cdot 10^2 \\ C_4 &= 13,96 \cdot 10^3 & C_5 &= -15,93 \cdot 10^2 & C_6 &= 52,19 \cdot 10^2 \\ C_7 &= -11,6 \cdot 10^6 & C_8 &= 2,81 \cdot 10^2 & C_9 &= 11,88 \cdot 10^{-2} \\ C_{10} &= 42,75 \cdot 10^5 & C_{11} &= -87,49 \cdot 10^6 & & \end{aligned}$$

Ce modèle est choisi sur la base des critères statistique présentés dans le tableau III.46 :

Tableau III.46 : Critères statistiques choisi du modèle obtenu pour les films de PEBD stabilisés en thermo-oxydation à 90°C.

Variance résiduelle	coefficient de détermination (%)	Fisher-Snedecor test								
		Calculated value	Tabulated value $f(n-m,m-1,\alpha)$							
$19,14 \cdot 10^{-4}$	99,99	$1,8 \cdot 10^5$	2,04							
Student tests: $T(n-m, \alpha/2) = 2,16$										
T(C ₁)	T(C ₂)	T(C ₃)	T(C ₄)	T(C ₅)	T(C ₆)	T(C ₇)	T(C ₈)	T(C ₉)	T(C ₁₀)	T(C ₁₁)
$1,26 \cdot 10^4$	9,89	9,79	17,48	3,91	6,18	2,56	79,72	3,59	3,4	17,09

Le modèle présenté a été sélectionné parmi d'autres, ayant la même forme générale, en utilisant les critères statistiques présentés dans le tableau III.46, on note que :

- ❖ La variance résiduelle tend vers 0. Elle est d'ordre de $19,14 \cdot 10^{-4}$, ce qui confirme que tous les informations sur le modèle on été apportées.
- ❖ La valeur trouvée du coefficient de détermination est la plus proche de 1 ($r^2=99,99\%$), ce qui confirme un bon ajustement.
- ❖ Les valeurs des tests de Student nous indiquent que tous les coefficients du modèle sont retenus car ils sont supérieurs à la valeur tabulée.
- ❖ La valeur du test de Fisher calculée est beaucoup plus grande que de Fisher tabulée, ce qui valide le modèle en entier.

III.4.4. Conclusion

D'après les résultats de la modélisation et les analyses statistique (Coefficient de détermination, variance résiduelle, test de student et test de Fisher-Snedecor) en constat que :

Les deux repenses (indice des carbonyles et l'indice des vinyliques) et aussi le temps d'exposition va influencer aux même temps sur l'allongement à la rupture. Alors, il y à une dépendance entre l'allongement à la rupture, l'indice des carbonyles, l'indice des vinylique et le temps d'exposition.

III.4.4. Détermination de la durée de vie des films de PEBD neutre et stabilisé

Le tableau III.47 présente la variation de la durée de la demi-vie pour les films de PEBD neutre et stabilisé en vieillissement naturel et accéléré (thermo-oxydation).

A partir des résultats enregistrés dans le tableau III.47 les valeurs observées et les valeurs prévues par le modèle sont presque identique. On remarque que la valeur de la durée de demi-vie du film de PEBD stabilisé est supérieur à celle des films de PEBD neutres. La dégradation cinétique des films de PEBD neutres et stabilisés est influencée par l'augmentation de la température. Ces valeurs présentent clairement l'efficacité de Tinuvin 622 et de Chimassorb 944 comme des stabilisants thermo-oxydatifs des films de PEBD [78].

Tableau III.47: Comparaison entre les valeurs observées et les valeurs prévues de la demi-vie pour les films de PEBD neutres et stabilisés.

		Vieillessement naturel	Thermo oxydation		
			70°C	80 °C	90°C
PEBD neutres	Valeur observée (jours)	135	112	78	13
	Valeur prévue (jours)	137	115,2	80,4	13,3
PEBD stabilisés	Valeur observée (jours)	-	-	-	-
	Valeur prévue (jours)	517,4	640,2	574,7	564,2

D'après le tableau III.47, on remarque que les valeurs prévues de la durée de demi-vie des films de PEBD neutres sont très proche de celles observées dans les deux modes de vieillissement naturel et thermo-oxydatif à 70, 80 et 90°C. La demi-vie des films stabilisés est estimée à partir des modèles statistiques proposés à 517,4 jours en vieillissement naturel et 640,2, 574,7 et 564,2 jours en thermo-oxydation à 70, 80, 90°C respectivement. Les résultats obtenus en vieillissement naturel et en thermo-oxydation rejoignent ceux obtenus par Mr. K. MOUCASSEB [78], dans les mêmes conditions de vieillissement.

**CONCLUSION
GENERALE**

CONCLUSION GENERALE

Ce travail nous a permis par analyse spectroscopique (IRTF), tests mécaniques de caractériser et de suivre la cinétique de dégradation des films de PEBD neutres et stabilisés dans différents modes d'exposition : naturel, thermo oxydation et, d'autre part, de proposer des modèles mathématiques qui décrivent la dégradation de ces films.

Sur la base des résultats expérimentaux obtenus, on peut tirer les conclusions suivantes :

En vieillissement naturel, les résultats obtenus par analyse spectroscopie IRTF effectuée sur les films de PEBD neutres et stabilisés indiquent une augmentation rapide du taux des carbonyles et des vinyliques pour le film neutre, ainsi qu'une baisse du pourcentage d'allongement à la rupture, avec une demi-vie limitée à 137 jours. Concernant le film stabilisé, et après une période d'exposition de 350 jours, le film se caractérise par un taux de formation des carbonyles et des vinyliques relativement négligeable par rapport aux films de PEBD neutres. Ce résultat est en accord avec les tests de traction mécanique ou la baisse du pourcentage d'allongement à la rupture est située à 37% par rapport à la valeur initiale.

En thermo oxydation, les résultats obtenus par analyse spectroscopie (IRTF) effectuée sur les films de PEBD neutres et stabilisés en thermo oxydation à 70, 80 et 90°C, indiquent une augmentation rapide du taux des carbonyles et des vinyliques pour le film neutre, ainsi qu'une baisse du pourcentage d'allongement à la rupture, avec une demi-vie limitée à 120 jours. Concernant le film stabilisé, et après une période d'exposition de 350 jours, le film se caractérise par un taux de formation des carbonyles et des vinyliques relativement négligeable par rapport aux films de PEBD neutres.

Ce résultat est confirmé par les tests de traction mécanique ou la baisse du pourcentage d'allongement à la rupture est située à 15, 8 et 10% en thermo-oxydation à 70, 80 et 90°C respectivement par rapport à la valeur initiale.

La cinétique de dégradation de films de PEBD neutre et stabilisé a fait l'objet d'une modélisation statistique sur la base de l'évolution d'allongement à la rupture en fonction du temps, de l'indice des carbonyles et de l'indice des vinyliques en thermo oxydation à 70, 80 et 90°C et en vieillissement naturel. Les différents modèles développés sont de forme polynomiale. Ces modèles sont validés par différents critères statistiques. En effet, les résultats obtenus indiquent une faible variance résiduelle, un coefficient de détermination proche de l'unité et des valeurs élevées des coefficients de Student et de Fisher-Snedecor.

La détermination de la demi-vie du PEBD neutre et stabilisé confirme la validité de l'ensemble des modèles choisis dans l'intervalle de temps correspondant à la période d'exposition. Cette valeur est d'une grande importance pour la planification des opérations de rechange.

PERSPECTIVES

PERSPECTIVES

Les principales perspectives de recherche qui s'imposent à l'issue des travaux réalisés dans ce mémoire concernent l'amélioration des méthodes de travail qui permettent d'aboutir à des résultats plus enrichis et approfondis. À plus court terme, nous pouvons envisager de compléter ces travaux par l'étude de l'influence des autres critères de dégradation sur la durée de vie des films de PEBD qui n'ont pas été étudiés à savoir le taux de cristallinité et la variation de perte de masse par l'utilisation de la diffraction des rayons X (DRX) pour prévoir l'évolution du premier critère (taux de cristallinité) et l'analyse thermogravimétrique (ATG) pour mesurer la variation du deuxième critère (perte de masse) en fonction du temps d'exposition. Et par la suite, élaborer des modèles mathématiques à plusieurs variables pour prévoir l'influence des critères de dégradation sur le vieillissement des films de PEBD.

Une deuxième perspective est de réaliser une étude par la logique floue permettant d'élaborer un modèle mathématique régissant la dégradation des films de PEBD en fonction de la température et du temps.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Hamid S, Amin M B, Maadhah A G, (1992) Handbook of Polymer Degradation. Eds. Marcel Dekker Inc, New York, pp1385–1394
- [2] Bell B, Bayer D E, Maecker N L, Papenus R P, Priddy D B (1994) Permanence of polymer stabilizers in hostile environments. *J Appl Polym Sci* 54: 1605-1612
- [3] Bikiaris D, Panayiotou C (1998) LDPE/starch blends compatibilized with PE-g-MA copolymers. *J, Appl, Polym. Sci* 70: 1503-1531
- [4] LA Mantia F P, Gratani F (1990) Influence of a sterically hindered amine on the photo-oxidation of low density/linear low density polyethylene blends. *Poly Degrad Stab* 30: 257–264
- [5] Kaci M, Sadoun T, Cimmino S (2000) HALS stabilization of LDPE films used in agricultural applications. *Macromol Mater Eng* 278: 36-42
- [6] Kenneth, Anusavice J (2001) Phillip's Science of Dental Materials. Saunders Elsevier Science, USA
- [7] Ogolnik R, Picard B (1988) Les composites. *Encycl Med Chir Odontologie* 10: 9-12
- [8] Zhong C, Jiang Y, Guo F, Liu P, Wu W, LIAO J (2006) Effect of Humidity on Transport Mechanism in Ag/7, 7, 8, 8-Tetracyanoquinodimethane Bilayer Films. *Japanese Journal of Applied Physics* 45: 2722–2725
- [9] Fontanille M, Gnanou Y (2005) *Chimie et Physico-chimie Des Polymères (cours)*. 2e et 3e cycles, Paris
- [10] Champetier G, Monnerie L (1969) *Introduction à la chimie moléculaire-technique de la polymérisation et de la polycondensation*. Ed Masson, Paris
- [11] Marechal E (1988) Synthèse des polymères. *Techniques de l'ingénieur*, J5830: 5-16
- [12] Fontanille M, Vairon J P (1994) Polymérisation. *Techniques de l'ingénieur* A3040 : 4-6
- [13] Cowie J M G., Phil MA A (1973) *Polymers chemistry and physics of modern materials*. Ed Keithstead 180: 3-5
- [14] Gnanou Y (2006) Différents types de matières plastiques *Dossiers Enseignant voyage en industrie*. *CAP SCIENCE* 232: 1-5

- [15] Fontanille M, Gnanou Y (2002) «Chimie et physicochimie des polymères. Ed Dunod, 278: 393-586
- [16] Mairesse M, Petit J M, Cheron J, Falcy M (1999) Produits de dégradation thermique des matières plastiques : évaluation des risques. Cahier de notes documentaires-hygiène et sécurité du travail, INRS, Bruxelles, pp47-49
- [17] Chassanieux C, Lefebvre H, Pascual S (2008) Indispensable en polymère. Ed Bréal lemans 111 : 42-44
- [18] Harry R, Cock A, Lampes F W, Marck JE (2003) Contemporary polymer chemistry: chap1-Synthesis and reactions of polymers-Ionic and coordination polymerization. Ed Pearson education 243: 4-78
- [19] Bost J (1985) Matières plastiques. I. Chimie application. Techniques et documentation, Ed Lavoisier 388 : 88-105
- [20] Bhatnagar M S (1984) A text book of polymers: Chemistry and Technology of Polymers. 1st Edition, S Chand &company LTD, India, pp5-131
- [21] Champetier G (2003) synthèse des macromolécules. Encyclopédie Universalis corpus 11 : 412-428
- [22] Koller E (2008) Synthèse, Dictionnaire Encyclopédique des sciences des matériaux. Ed Dunod, Paris, pp480-559
- [23] Gottfried, Ehrenstein W, Montagne F (2000) Matériaux polymères : Structure, propriétés et application. Ed Hermes Science, Bordeaux, pp59-63
- [24] Halary J L, Laupretre F (2007) De la macromolécule au matériau polymère : synthèse et propriétés des chaînes. Ed Belin, Paris, pp40
- [25] Mercier J P, Marechal E (1993) Chimie des polymères 13-chimie des polymères : Synthèse réaction de dégradation.1^{ère} édition, Presse polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, pp393-395
- [26] Frajman P, Urbain J M (2007) Chimie organique et polymères. Ed Nathan 37 : 390-396
- [27].May J F (1975) Maitrise de science et techniques-Technologie et transformation des matières plastiques. Université Saint Etienne, pp10
- [28] Marechal E (1989) Polycondensation et polyaddition. Technique de l'Ingénieur, M 3041 : 1-14

- [29] Takahashi T, Ohtsuka H, Takahana H (2002) Study on improvements to the dielectric breakdown strength of extruded dielectric cables», IEEE, Transactions on Power 104: 121-145
- [30] Crine J P, Pelissou S, Parpal J L (1991) Influence of insulation morphology: impurities and oxidation on some electric properties of cables. IEEE Transactions on Electrical Insulation 26: 140-145
- [31] Crine J P (1988) Influence of insulation morphology: impurities and oxidation on cables electric properties. IEEE Proceeding of the 2nd International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials 2: 451-454
- [32] Vatansever A, Phillips P J (1989) Physico-chemical analysis of a failed cable. IEEE Transactions on Electrical Insulation 24: 1121-1132
- [33] Fallou B, Stevens C, Day A G (1982) Méthodes complémentaires aux essais d'endurance thermique des matériaux isolants. CIGRE 11 : 05-15
- [34] Kurz W, Stevens C, Day A G (1995) Introduction à la science des matériaux. Traité des matériaux, Presse polytechnique et universitaires Romandes, 2^{ème} édition, Paris, pp12-25
- [35] Nicole K B, Marc A H (2005) Post-polymerization functionalization of polyolefins. Chemical Society Reviews 34: 267-275
- [36] Barlow A (1991) The chemistry of polyethylene insulation. IEEE Electrical Insulation Magazine 7: 8-19
- [37] Boudou L, Guastavino J (2002) Influence of temperature on low-density polyethylene films through conduction measurement. Journal of Physics D: Applied Physics 35: 1555-1561
- [38] Nilsson U H, DAMMERT R C, Campus A, Sneck A, Jansson H J (1998) Morphology of polyethylene for power cable insulation: effects of antioxidant and cross linking. IEEE International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics 56: 365-367
- [39] Smedberg A, Gustafsson B, Hjertberg T (2004) What is Cross linked Polyethylene IEEE International Conference on Solid Dielectrics 1: 415-418
- [40] Fournie R (1990) Les isolants en électrotechnique. Essais, mécanismes de dégradation, applications industrielles. Edition Eyroles, Paris, pp34-44

- [41] MILES D C (1968) Technologie des polymères. Edition Dunod, Paris, pp223-237
- [42] Demay N, Bobo J C (1976) Câbles haute tension à isolation polyéthylène ou polyéthylène réticulé chimiquement. R.G.E 85: 731-736
- [43] Peschke E, Von-olshausen R (1999) Cable Systems for high and Extra-high Voltage. Erlangen and Munich GmbH Publicis MCD Verlag 56: 543-576
- [44] Fusesserry S (1996) Polyéthylènes basse densité. Techniques de l'Ingénieur A 3310: 123-145
- [45] Kausch H K, Heymans N, Plummer C J, Decroly P (2001) Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques, principe de mise ne œuvre. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, pp14-19
- [46] Han S O, Lee D W, Han O H (1999) Thermal degradation of Crosslinked high density polyethylene. Polymer Degradation and Stability 63: 237-243
- [47] Vonhippel A (1961) Les diélectriques et leur application. traduit par M.Sausade, Edition Dunod, Paris, pp25-34
- [48] Verdu J (1984) Vieillissement des plastiques. Ed Afnor Technique, Paris, pp65-78
- [49] Hawkins L W (1972) Polymer Stabilization. J Wiley, New Yourk, pp56-85
- [50] Torikai A (1994) The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene. Angew Makromol Chem 4: 216-225
- [51] Nishimoto S, KAJIYA T (1992) Handbook of polymer Degradation. M. DEKKER, New York
- [52] Mucha M (1994) Thermooxidative aging of polyoxymethylene. Coll Polym Sci, 56: 262-841
- [53] Bandyopadhyay P K, Shaw M, Wiess R A (1985) Detection and analysis of aging and degradation of polyolefins: a review of methodologies. Polym Mat Technol Eng 24: 178-187
- [54] Nurse R H (1992) Plastics Additives and modifiers Hand book. V. N. Reinhold, New Yourk, pp 13-34
- [55] Iring M, Tudos F (1988) Solid-phase extraction and gas chromatographic-mass spectrometric identification of degradation products from enhanced environmentally degradable polyethylene. Acta Polymerica 39: 10-18

- [56] Gugumus F (1988) Contribution to the photolysis of hydroperoxides in polyethylene. *Angew Macromol Chem* 158: 154-176
- [57] Scott G, Amin M U, Tillikerature L K (1975) Mechanism of the photo-initiation process in polyethylene. *Polymer, Radiat Phys Chem* 65: 123-134
- [58] Petruj J, Marchal J (1980) Photostabilising mechanisms of HALS: A critical review. *Radiat Phys Chem* 16: 28
- [59] Verdu J (1982) *Précis des Matières Plastiques*. Edition AFNOR, Paris
- [60] Amin M B, Hamid S H, Khan J H, (1995) Durability of HALS-stabilized polyethylene film in a greenhouse environment. *J Appl Polym Sci* 14: 253-276
- [61] Arnaud R (1994) *Supplément de l'Actualité Chimique*. Actualité Chimique, pp134
- [62] Tidjani A, Arnaud R (1993) Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene. *Polym Degrad Stab* 39: 285
- [63] Khan J H, Hamid S H (1995) LDPE–wood composites utilizing degraded LDPE as compatibilizer. *Polym Degrad Stab* 48: 137-142
- [64] Bolland J L, Gee G, Faraday T (1946) The mechanism of the oxidation of unsaturated fatty acids catalyzed by hematin compounds. *SOC* 42: 236
- [65] Tudos F, Iring M. (1988) Polymer-analogous reactions of polyenes in poly (vinylchloride). *Acta polymerica* 59: 45-56
- [66] Gugumus F (1993) Current trends in mode of action of hindered amine light stabilizers. *Polym Degrad Stab* 40: 167-215
- [67] Gugumus F (1999) Spatial resolution of degradation in stabilized polystyrene and polypropylene plaques exposed to accelerated photodegradation or heat aging. *Die Angew Macromol* 28: 176-177
- [68] Malik J, Ligner G, Avar L (1998) Polymer bound HALS—expectations and possibilities. *Polym. Degrad Stab* 60: 205-213
- [69] Swasey C C (1992) *Plastics additives and Modifiers Handbook*. V. N Reinhold, New York
- [70] Danko M, Chmela S, Hardiovic P (2003) *Polym. Degrad. Stab* 79: 333-343
- [71] Kaci M, Remili C, Khima R, Sadoun T (2003) Study of the effects of gamma irradiation on the structure and physical properties of low density polyethylene films containing hindered amine stabilizers. *Macromol Mat Eng* sous presse

- [72] Ichi S, Yachigo (1992) Handbook of Polymer Degradation. Edition DEKKER, chap 9, New York
- [73] Verdu J (1984) Vieillissement des plastiques. Edition Afnor, Paris
- [74] Verdu J (1985) Techniques de l'Ingénieur, Paris, A3232
- [75] Fiche technique de Ciba Speciality Chemicals
- [76] Philadelphia (1979) American Society for Testing and Materials, ASTM Standard, D-1435, Manual Book of ASTM Standards, 8.01, ASTM,
- [77] Scoponi M, Simmino S, Kaci M (2000) Photo-stabilisation mechanism under natural weathering and accelerated photo-oxidative conditions of LDPE films for agricultural applications. *Polymer* 30: 7969
- [78] Moussaceb K (2012) Modeling of the Kinetics Degradation of Unstabilized and HALS-Stabilized LDPE Films under Thermo-Oxidation and Natural Weathering Conditions. *Arab J Sci Eng* 37: 1327-1338
- [79] Kaci M, Sadoun T, Moussaceb K, Akroune N (2001) Modeling of degradation of unstabilized and HALS-stabilized LDPE films under thermo-oxidation and natural weathering conditions. *J Appli Polym Sci*, 82(13): 3284
- [80] Monsef Y (1996) Modélisation et simulation des systèmes. Edition Tec et Doc, Paris
- [81] Coutrot G, Droesbeke F (1984) Les Méthodes de prévision. Presses Universitaires de France Paris
- [82] Sedlar J, Marchal J, Petuj J (1982) Thermal antioxidant properties of hindered piperidine light stabilisers and further studies on photo-chemical oxidation. *Polym Photochem* 2: 175-207
- [83] Bouchon-meunier B (1995) La logique floue et ses applications. Addison-Wesley, France
- [84] ZADEH L A (1965) Fuzzy relations in group decision theory. 8: 338–353
- [85] Petruj J, MARCHAL J (1980) Mechanism of ketone formation in the thermooxidation and radiolytic oxidation of low density polyethylene. *Radiat Phys Chem* 16: 27

- [86] Kaci M, Remili C, Khima R (2003) Study of the effects of gamma irradiation on the structure and physical properties of low density polyethylene films containing hindered amine stabilizers. *Macromol Mat Eng* 288: 724-729
- [87] Step E N, Turro N J (1995) Model studies on the mechanism of HALS stabilization. *Angew Macromol Chem* 2: 65- 232
- [88] Akay G, Tincer T, Ergoz H. E (1980) study of degradation of low density polyethylene under natural weathering conditions. *Eur Polym* 16: 601
- [89] Hamid S, Amin M B (1995) Lifetime prediction of polymers. *J Appl Polym Sci* 55: 1385
- [90] Tidjani A, Arnaud R, Dasilva A (1993) Natural and accelerated photoaging of linear low-density polyethylene: Changes of the elongation at break. *J Appl Sci* 47: 211
- [91] Dagnelie P (2009) la régression simple et l'analyse de la variance aux modèles linéaires généralisés : synthèse et chronologie. revue MODULAD, Belgique, pp107-136

ANNEXE

Annexe I

Table de Student

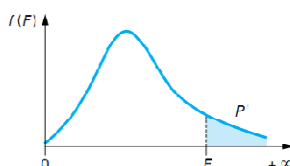
v	P										
	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10	0,05	0,01
1	0,158 4	0,324 9	0,509 5	0,728 5	1,000 0	1,376 4	1,962 6	3,077 7	6,313 7	12,706 2	63,655 9
2	0,142 1	0,288 7	0,444 7	0,617 2	0,816 5	1,060 7	1,386 2	1,885 6	2,920 0	4,302 7	9,925 0
3	0,136 6	0,276 7	0,424 2	0,584 4	0,764 9	0,976 5	1,249 8	1,637 7	2,353 4	3,182 4	5,840 8
4	0,133 8	0,270 7	0,414 2	0,568 6	0,740 7	0,941 0	1,189 6	1,533 2	2,131 8	2,776 5	4,604 1
5	0,132 2	0,267 2	0,408 2	0,559 4	0,726 7	0,919 5	1,155 8	1,475 9	2,015 0	2,570 6	4,032 1
6	0,131 1	0,264 8	0,404 3	0,553 4	0,717 6	0,905 7	1,134 2	1,439 8	1,943 2	2,446 9	3,707 4
7	0,130 3	0,263 2	0,401 5	0,549 1	0,711 1	0,896 0	1,119 2	1,414 9	1,894 6	2,364 6	3,499 5
8	0,129 7	0,261 9	0,399 5	0,545 9	0,706 4	0,888 9	1,108 1	1,396 8	1,859 5	2,306 0	3,355 4
9	0,129 3	0,261 0	0,397 9	0,543 5	0,702 7	0,883 4	1,099 7	1,383 0	1,833 1	2,262 2	3,249 8
10	0,128 9	0,260 2	0,396 6	0,541 5	0,699 8	0,879 1	1,093 1	1,372 2	1,812 5	2,228 1	3,169 3
11	0,128 6	0,259 6	0,395 6	0,539 9	0,697 4	0,875 5	1,087 7	1,363 4	1,795 9	2,201 0	3,105 8
12	0,128 3	0,259 0	0,394 7	0,538 6	0,695 5	0,872 6	1,083 2	1,356 2	1,782 3	2,178 8	3,054 5
13	0,128 1	0,258 6	0,394 0	0,537 5	0,693 8	0,870 2	1,079 5	1,350 2	1,770 9	2,160 4	3,012 3
14	0,128 0	0,258 2	0,393 3	0,536 6	0,692 4	0,868 1	1,076 3	1,345 0	1,761 3	2,144 8	2,976 8
15	0,127 8	0,257 9	0,392 8	0,535 7	0,691 2	0,866 2	1,073 5	1,340 6	1,753 1	2,131 5	2,946 7
16	0,127 7	0,257 6	0,392 3	0,535 0	0,690 1	0,864 7	1,071 1	1,336 8	1,745 9	2,119 9	2,920 8
17	0,127 6	0,257 3	0,391 9	0,534 4	0,689 2	0,863 3	1,069 0	1,333 4	1,739 6	2,109 8	2,898 2
18	0,127 4	0,257 1	0,391 5	0,533 8	0,688 4	0,862 0	1,067 2	1,330 4	1,734 1	2,100 9	2,878 4
19	0,127 4	0,256 9	0,391 2	0,533 3	0,687 6	0,861 0	1,065 5	1,327 7	1,729 1	2,093 0	2,860 9
20	0,127 3	0,256 7	0,390 9	0,532 9	0,687 0	0,860 0	1,064 0	1,325 3	1,724 7	2,086 0	2,845 3
21	0,127 2	0,256 6	0,390 6	0,532 5	0,686 4	0,859 1	1,062 7	1,323 2	1,720 7	2,079 6	2,831 4
22	0,127 1	0,256 4	0,390 4	0,532 1	0,685 8	0,858 3	1,061 4	1,321 2	1,717 1	2,073 9	2,818 8
23	0,127 1	0,256 3	0,390 2	0,531 7	0,685 3	0,857 5	1,060 3	1,319 5	1,713 9	2,068 7	2,807 3
24	0,127 0	0,256 2	0,390 0	0,531 4	0,684 8	0,856 9	1,059 3	1,317 8	1,710 9	2,063 9	2,797 0
25	0,126 9	0,256 1	0,389 8	0,531 2	0,684 4	0,856 2	1,058 4	1,316 3	1,708 1	2,059 5	2,787 4
26	0,126 9	0,256 0	0,389 6	0,530 9	0,684 0	0,855 7	1,057 5	1,315 0	1,705 6	2,055 5	2,778 7
27	0,126 8	0,255 9	0,389 4	0,530 6	0,683 7	0,855 1	1,056 7	1,313 7	1,703 3	2,051 8	2,770 7
28	0,126 8	0,255 8	0,389 3	0,530 4	0,683 4	0,854 6	1,056 0	1,312 5	1,701 1	2,048 4	2,763 3
29	0,126 8	0,255 7	0,389 2	0,530 2	0,683 0	0,854 2	1,055 3	1,311 4	1,699 1	2,045 2	2,756 4
30	0,126 7	0,255 6	0,389 0	0,530 0	0,682 8	0,853 8	1,054 7	1,310 4	1,697 3	2,042 3	2,750 0
40	0,126 5	0,255 0	0,388 1	0,528 6	0,680 7	0,850 7	1,050 0	1,303 1	1,683 9	2,021 1	2,704 5
50	0,126 3	0,254 7	0,387 5	0,527 8	0,679 4	0,848 9	1,047 3	1,298 7	1,675 9	2,008 6	2,677 8
60	0,126 2	0,254 5	0,387 2	0,527 2	0,678 6	0,847 7	1,045 5	1,295 8	1,670 6	2,000 3	2,660 3
80	0,126 1	0,254 2	0,386 7	0,526 5	0,677 6	0,846 1	1,043 2	1,292 2	1,664 1	1,990 1	2,638 7
100	0,126 0	0,254 0	0,386 4	0,526 1	0,677 0	0,845 2	1,041 8	1,290 1	1,660 2	1,984 0	2,625 9
120	0,125 9	0,253 9	0,386 2	0,525 8	0,676 5	0,844 6	1,040 9	1,288 6	1,657 6	1,979 9	2,617 4
200	0,125 8	0,253 7	0,385 9	0,525 2	0,675 7	0,843 4	1,039 1	1,285 8	1,652 5	1,971 9	2,600 6
∞	0,125 7	0,253 3	0,385 3	0,524 4	0,674 5	0,841 6	1,036 4	1,281 6	1,644 9	1,960 0	2,575 8

Annexe II

Table de Fisher

v_1 : degré de liberté au numérateur

v_2 : degré de liberté au dénominateur



v_2	v_1														
	1	2	3	4	5	6	8	10	12	18	24	30	50	60	120
1	161,446	199,499	215,707	224,583	230,160	233,988	238,884	241,682	243,905	247,324	249,052	250,096	251,774	252,196	253,254
2	18,513	19,000	19,164	19,247	19,296	19,329	19,371	19,396	19,412	19,440	19,454	19,463	19,476	19,479	19,487
3	10,128	9,552	9,277	9,117	9,013	8,941	8,845	8,785	8,745	8,675	8,638	8,617	8,581	8,572	8,549
4	7,709	6,944	6,591	6,388	6,256	6,163	6,041	5,964	5,912	5,821	5,774	5,746	5,699	5,688	5,658
5	6,608	5,786	5,409	5,192	5,050	4,950	4,818	4,735	4,678	4,579	4,527	4,496	4,444	4,431	4,398
6	5,987	5,143	4,757	4,534	4,387	4,284	4,147	4,060	4,000	3,896	3,841	3,808	3,754	3,740	3,705
7	5,591	4,737	4,347	4,120	3,972	3,866	3,726	3,637	3,575	3,467	3,410	3,376	3,319	3,304	3,267
8	5,318	4,459	4,066	3,838	3,688	3,581	3,438	3,347	3,284	3,173	3,115	3,079	3,020	3,005	2,967
9	5,117	4,256	3,863	3,633	3,482	3,374	3,230	3,137	3,073	2,960	2,900	2,864	2,803	2,787	2,748
10	4,965	4,103	3,708	3,478	3,326	3,217	3,072	2,978	2,913	2,798	2,737	2,700	2,637	2,621	2,580
11	4,844	3,982	3,587	3,357	3,204	3,095	2,948	2,854	2,788	2,671	2,609	2,570	2,507	2,490	2,448
12	4,747	3,885	3,490	3,259	3,106	2,996	2,849	2,753	2,687	2,568	2,505	2,466	2,401	2,384	2,341
13	4,667	3,806	3,411	3,179	3,025	2,915	2,767	2,671	2,604	2,484	2,420	2,380	2,314	2,297	2,252
14	4,600	3,739	3,344	3,112	2,958	2,848	2,699	2,602	2,534	2,413	2,349	2,308	2,241	2,223	2,178
15	4,543	3,682	3,287	3,056	2,901	2,790	2,641	2,544	2,475	2,353	2,288	2,247	2,178	2,160	2,114
16	4,494	3,634	3,239	3,007	2,852	2,741	2,591	2,494	2,425	2,302	2,236	2,194	2,124	2,106	2,059
17	4,451	3,592	3,197	2,965	2,810	2,699	2,548	2,450	2,381	2,257	2,190	2,148	2,077	2,058	2,011
18	4,414	3,555	3,160	2,928	2,773	2,661	2,510	2,412	2,342	2,217	2,150	2,107	2,035	2,017	1,968
19	4,381	3,522	3,127	2,895	2,740	2,628	2,477	2,378	2,308	2,182	2,114	2,071	1,999	1,980	1,930
20	4,351	3,493	3,098	2,866	2,711	2,599	2,447	2,348	2,278	2,151	2,082	2,039	1,966	1,946	1,896
21	4,325	3,467	3,072	2,840	2,685	2,573	2,420	2,321	2,250	2,123	2,054	2,010	1,936	1,916	1,866
22	4,301	3,443	3,049	2,817	2,661	2,549	2,397	2,297	2,226	2,098	2,028	1,984	1,909	1,889	1,838
23	4,279	3,422	3,028	2,796	2,640	2,528	2,375	2,275	2,204	2,075	2,005	1,961	1,885	1,865	1,813
24	4,260	3,403	3,009	2,776	2,620	2,508	2,355	2,255	2,183	2,054	1,984	1,939	1,863	1,842	1,790
25	4,242	3,385	2,991	2,759	2,603	2,490	2,337	2,236	2,165	2,035	1,964	1,919	1,842	1,822	1,768
26	4,225	3,369	2,975	2,743	2,587	2,474	2,321	2,220	2,148	2,018	1,946	1,901	1,823	1,803	1,749
27	4,210	3,354	2,960	2,728	2,572	2,459	2,305	2,204	2,132	2,002	1,930	1,884	1,806	1,785	1,731
28	4,196	3,340	2,947	2,714	2,558	2,445	2,291	2,190	2,118	1,987	1,915	1,869	1,790	1,769	1,714
29	4,183	3,328	2,934	2,701	2,545	2,432	2,278	2,177	2,104	1,973	1,901	1,854	1,775	1,754	1,698
30	4,171	3,316	2,922	2,690	2,534	2,421	2,266	2,165	2,092	1,960	1,887	1,841	1,761	1,740	1,683
31	4,160	3,305	2,911	2,679	2,523	2,409	2,255	2,153	2,080	1,948	1,875	1,828	1,748	1,726	1,670
32	4,149	3,295	2,901	2,668	2,512	2,399	2,244	2,142	2,070	1,937	1,864	1,817	1,736	1,714	1,657
33	4,139	3,285	2,892	2,659	2,503	2,389	2,235	2,133	2,060	1,926	1,853	1,806	1,724	1,702	1,645
34	4,130	3,276	2,883	2,650	2,494	2,380	2,225	2,123	2,050	1,917	1,843	1,795	1,713	1,691	1,633
35	4,121	3,267	2,874	2,641	2,485	2,372	2,217	2,114	2,041	1,907	1,833	1,786	1,703	1,681	1,623
40	4,085	3,232	2,839	2,606	2,449	2,336	2,180	2,077	2,003	1,868	1,793	1,744	1,660	1,637	1,577
50	4,034	3,183	2,790	2,557	2,400	2,286	2,130	2,026	1,952	1,814	1,737	1,687	1,599	1,576	1,511
80	3,960	3,111	2,719	2,486	2,329	2,214	2,056	1,951	1,875	1,734	1,654	1,602	1,508	1,482	1,411
100	3,936	3,087	2,696	2,463	2,305	2,191	2,032	1,927	1,850	1,708	1,627	1,573	1,477	1,450	1,376
120	3,920	3,072	2,680	2,447	2,290	2,175	2,016	1,910	1,834	1,690	1,608	1,554	1,457	1,429	1,352

Annexe III

Programme de la modélisation :

```

%%%%%%%%%% Regression linéaire:
clear all
clc
format long
syms T t
    %Y: Allongement à la rupture.
    %TDD: Résultats expérimentaux de l'allongement à la rupture.
    %TTD: Résultats estimés de l'allongement à la rupture par le
modèle statistique.
    %t: Temps.
    %TT: Durée d'exposition des échantillons.
    %IC: Indice des carbonyles.
    %MM: Valeurs expérimentales de l'indice des carbonyles.
    %IV: Indice des vinyliques.
    %tt: Valeurs expérimentales de l'indice des vinyliques
%% FILMS NEUTRES:

% Pour les films neutres en vieillissement naturel:
one=[1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1];
TT=[0 2 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105
110 115 120 125 130 135 140 150 160];
TDD=[340.09 343.04 344.85 346.06 348.53 349.86 349.19 349.56
346.22 343.93 341.64 337.35 333.34 327.33 321.21 314.31 309.35 303.29
293.88 284.48 275.08 265.67 256.27 246.87 233.63 218.4 204.17 191.92
175.7 161.47 127.79 93.94];

% Pour les films neutres en thermo-oxydation à 70°C:
% one=[1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1];
% TT=[0 2 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105
110 115 120];
% TDD=[340.09 343.67 344.83 345.26 343.94 342.63 338.06 333.50
327.73 321.96 315.21 308.66 295.1 281.55 270.86 260.18 249.5 238.82
228.79 218.76 208.73 198.70 189.18 179.67 170.15 159.64];

% Pour les films neutres en thermo-oxydation à 80°C:
% one=[1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1];
% TT=[0 2 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105
110 115 120];
% TDD=[340.09 340.64 339.64 339.31 335.12 331.93 325.97 320.02
310.66 301.31 289.69 278.07 267.18 253.29 239.24 213.66 194.35 171.04
153.72 136.4 119.08 101.76 83.32 66.89 49.35 32.02];

% Pour les films neutres en thermo-oxydation à 90°C:
% one=[1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1];
% TT=[0 2 4 6 8 10 12 13 14 16 18 20];
% TDD=[340.09 329.92 317.25 296.44 265.68 236.89 196.71 176.57
156.17 114.20 71.97 32.77];

%% FILMS STABILISES:

% Pour les films stabilisés en vieillissement naturel:
% one=[1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1];
% TT=[0 2 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105
110 115 120 125 130 135 140 150 160 170 180 190 200 230 260 290 320 350
];

```



```

% TT=[0 2 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105
110 115 120 125 130 135 140 150 160 170 180 190 200 230 260 290 320 350
];
% MM=[0 0.00044 0.00075 0.00173 0.00281 0.00325 0.00448 0.00541
0.00626 0.00710 0.00803 0.00891 0.00981 0.01071 0.01161 0.01249 0.01338
0.01428 0.01517 0.01606 0.01695 0.01785 0.01874 0.01963 0.02052 0.02142
0.02232 0.02321 0.02410 0.02500 0.02678 0.02857 0.03035 0.03214 0.03392
0.03571 0.04107 0.04642 0.05178 0.05714 0.06250 ];
% tt=[0 0.00005 0.00014 0.00019 0.00026 0.00031 0.00047 0.00061
0.00066 0.00073 0.00084 0.00091 0.00103 0.00112 0.00123 0.00132
0.00141 0.00149 0.00161 0.00172 0.00179 0.00188 0.00198 0.00208 0.00219
0.00223 0.00229 0.00232 0.00242 0.00249 0.00268 0.00287 0.00308 0.00324
0.00343 0.00361 0.00411 0.00464 0.00519 0.00571 0.00624 ];
% TDD=[373.02 373.74 374.22 374.71 375.11 376.12 376.81 377.41
377.98 378.63 378.91 379.32 379.81 380.01 380.27 380.66 380.86
380.84 380.99 381.04 381.14 380.85 380.81 380.71 380.43 380.21
379.57 378.54 378.32 377.45 376.91 375.82 375.31 373.46 372.52 370.75
364.53 358.55 351.61 343.30 334.71 ];
%% Calcule des coefficients de l'équation:

A=[length(TT) sum(TT) sum(MM) sum(tt) sum(TT.*MM) sum(TT.*tt) sum(MM.*tt)
sum(TT.*MM.*tt) sum(TT.^2) sum(MM.^2) sum(tt.^2);sum(TT) sum(TT.^2)
sum(TT.*MM) sum(TT.*tt) sum((TT.^2).*MM) sum((TT.^2).*tt) sum(TT.*MM.*tt)
sum((TT.^2).*MM.*tt) sum(TT.^3) sum(TT.*(MM.^2)) sum(TT.*(tt.^2));sum(MM)
sum(MM.*TT) sum(MM.^2) sum(tt.*MM) sum(TT.*(MM.^2)) sum(TT.*MM.*tt)
sum((MM.^2).*tt) sum(TT.*(MM.^2).*tt) sum((TT.^2).*MM) sum(MM.^3)
sum(MM.*(tt.^2));sum(tt) sum(tt.*TT) sum(MM.*tt) sum(tt.^2)
sum(TT.*MM.*tt) sum(TT.*(tt.^2)) sum(MM.*(tt.^2)) sum(TT.*MM.*(tt.^2))
sum(tt.*(TT.^2)) sum(tt.*(MM.^2)) sum(tt.^3);sum(TT.*MM) sum((TT.^2).*MM)
sum((TT.^2).*tt.*MM) sum((MM.^2).*tt.*TT) sum((TT.^2).*MM.^2)
sum((TT.^3).*MM) sum((MM.^3).*TT) sum((tt.^2).*TT.*MM);sum(TT.*tt)
sum((TT.^2).*tt) sum(MM.*TT.*tt) sum((tt.^2).*TT) sum((TT.^2).*MM.*tt)
sum((TT.^2).*tt.^2) sum(MM.*(tt.^2).*TT) sum((TT.^2).*tt.^2).*MM)
sum((TT.^3).*tt) sum((MM.^2).*TT.*tt) sum((tt.^3).*TT);sum(tt.*MM)
sum(TT.*tt.*MM) sum((MM.^2).*tt) sum((tt.^2).*MM) sum(TT.*(MM.^2).*tt)
sum(TT.*(tt.^2).*MM) sum((MM.^2).*tt.^2) sum(TT.*(MM.^2).*tt.^2)
sum((TT.^2).*MM.*tt) sum((MM.^3).*tt) sum((tt.^3).*MM);sum(TT.*MM.*tt)
sum((TT.^2).*MM.*tt) sum(TT.*(MM.^2).*tt) sum(TT.*MM.*(tt.^2))
sum((TT.^2).*MM.^2).*tt) sum((TT.^2).*tt.^2).*MM)
sum(TT.*(MM.^2).*tt.^2) sum((TT.^2).*MM.^2).*tt.^2)
sum((TT.^3).*MM.*tt) sum((MM.^3).*TT.*tt) sum((tt.^3).*MM.*TT);sum(TT.^2)
sum(TT.^3) sum(MM.*(TT.^2)) sum(tt.*(TT.^2)) sum(TT.^3.*MM)
sum(TT.^3.*tt) sum((TT.^2).*MM.*tt) sum((TT.^3).*MM.*tt) sum(TT.^4)
sum((MM.^2).*TT.^2) sum((tt.^2).*TT.^2);sum(MM.^2) sum(TT.*(MM.^2))
sum(MM.^3) sum(tt.*(MM.^2)) sum(TT.*(MM.^3)) sum(TT.*tt.*(MM.^2))
sum((MM.^3).*tt) sum(TT.*(MM.^3).*tt) sum((TT.^2).*MM.^2) sum(MM.^4)
sum((tt.^2).*MM.^2);sum(tt.^2) sum(TT.*(tt.^2)) sum(MM.*(tt.^2))
sum(tt.^3) sum(TT.*MM.*(tt.^2)) sum(TT.*(tt.^3)) sum(MM.*(tt.^3))
sum(TT.*MM.*(tt.^3)) sum((TT.^2).*tt.^2) sum((MM.^2).*tt.^2)
sum(tt.^4)];
B=[sum(TDD); sum(TDD.*TT); sum(TDD.*MM);
sum(TDD.*tt);sum(TDD.*TT.*MM);sum(TDD.*TT.*tt);sum(TDD.*MM.*tt);sum(TDD.*
TT.*MM.*tt);sum(TDD.*(TT.^2));sum(TDD.*(MM.^2));sum(TDD.*(tt.^2))];
a=inv(A)*B

% TTT=[0:5:600];
%% Expression de l'allongement à la rupture en fonction de l'IC, IV et de
t:

```

```

Y=a(1)+a(2)*t+a(3)*IC+a(4)*IV+a(5)*t*IC+a(6)*t*IV+a(7)*IC*IV+a(8)*t*IC*IV
+a(9)*t^2+a(10)*IC^2+a(11)*IV^2;
TTD=a(1)+a(2).*TT+a(3).*MM+a(4).*tt+a(5).*TT.*MM+a(6).*TT.*tt+a(7).*MM.*t
t+a(8).*TT.*MM.*tt+a(9).*(TT.^2)+a(10).*(MM.^2)+a(11).*(tt.^2);
TTTD=a(1)+a(2).*80+a(3).*0.1+a(4).*0.01+a(5).*80.*0.1+a(6).*80.*0.01+a(7)
.*0.1.*0.01+a(8).*80.*0.1.*0.01+a(9).*(80.^2)+a(10).*(0.1.^2)+a(11).*(0.0
1.^2);
%%
n=length(tt);m=length(a);

%% Sum of square error ('SSE'):

Q=norm(TDD-TTD)^2
%% sum of square about the mean ('SST'):

SST=norm(TDD-mean(TDD))^2

%% Coefficient de détermination ('R^2'):

R_square=1-(Q/SST)
%% Teste de Fisher-snedecor:

F=((n-m).*R_square)/((m+1).*(1-R_square))
%%
y0=(sum(TDD))/200;
(sum(TDD-y0))/199;
%% Residue:

e=(TDD-TTD);
%%
FF=[one' TT' MM' tt' (TT.*MM)' (TT.*tt)' (MM.*tt)' (TT.*MM.*tt)' (TT.^2)'
(MM.^2)' (tt.^2)'];
c=(inv((FF')*FF))* (FF')*TDD'
RR=((TDD*FF)*c)/(TDD*(TDD'))
FFF=((n-m).*R_square)/((m-1).*(1-R_square))
%% Variance résiduelle:

S_square=(e*e')/(n-m)
%%
z=sum(e.^2)

%% var-cov:

V=((e)*e')*(inv((FF')*FF))./(n-m);
%% Testes de student:
teststudent1=(abs(c(1)./(sqrt(V(1,1)))))
teststudent2=(abs(c(2)./(sqrt(V(2,2)))))
teststudent3=(abs(c(3)./(sqrt(V(3,3)))))
teststudent4=(abs(c(4)./(sqrt(V(4,4)))))
teststudent5=(abs(c(5)./(sqrt(V(5,5)))))
teststudent6=(abs(c(6)./(sqrt(V(6,6)))))
teststudent7=(abs(c(7)./(sqrt(V(7,7)))))
teststudent8=(abs(c(8)./(sqrt(V(8,8)))))
teststudent9=(abs(c(9)./(sqrt(V(9,9)))))
teststudent10=(abs(c(10)./(sqrt(V(10,10)))))
teststudent11=(abs(c(11)./(sqrt(V(11,11)))))

```

Résumé

La présente étude porte sur l'effet du vieillissement naturel, la thermo-oxydation sur la structure et les propriétés mécaniques des films de PEBD neutres et stabilisés par les HALS. Les films d'une épaisseur moyenne de 90 μm ont été préparés par le procédé d'extrusion soufflage. Le HALS est ajouté au polyéthylène avec une concentration de 0,6 % en masse.

La technique IRTF est utilisée pour suivre la dégradation de ces films. Le film de PEBD neutre se caractérise par une forte présence de groupes carbonyles accompagnée d'une formation de vinyliques quel que soit le mode de vieillissement utilisé. Ce résultat est en accord avec les tests de traction mécanique. Pour le film de PEBD stabilisé, après exposition dans différentes conditions, la présence du HALS permet d'améliorer la rétention du pourcentage d'allongement à la rupture et de réduire la formation des carbonyles et des vinyliques.

La cinétique de dégradation des films de PEBD neutres et stabilisés a fait l'objet d'une modélisation statistique de l'allongement à la rupture en fonction du temps, l'indice des carbonyles et l'indice des vinyliques en thermo-oxydation à 70, 80, 90°C et en vieillissement naturel. Les modèles proposés sont de formes polynomiales et validés par différents critères statistiques à savoir une faible variance résiduelle, un coefficient de détermination proche de l'unité et des valeurs élevées des coefficients de Student et de Fisher-Snedecor. Les valeurs de demi-vie prévues pour le film de PEBD neutre sont très proche des valeurs expérimentales. Pour le film de PEBD stabilisé la demi-vie est estimée à partir des modèles proposés à 640.2, 574.7 et 564.2 jours en thermo-oxydation à 70, 80 et 90°C respectivement et 517.4 jours en vieillissement naturel.

Abstract

This study focuses on the effect of natural aging, thermal oxidation on the structure and mechanical properties of LDPE films neutral and stabilized by HALS. Films having an average thickness of 90 μm were prepared by the blow molding process. The HALS is added to polyethylene with a concentration of 0.6% by mass.

FTIR technique is used to monitor the degradation of these films. Neutral LDPE film is characterized by a strong presence of carbonyl groups with training vinyl whatever the aging mode used. This result is in agreement with the mechanical tensile tests. For the film of LDPE stabilized, after exposure to various conditions, the presence of the HALS improves retention of percent elongation at break, reduced formation of carbonyl and vinyl.

The kinetics of degradation of films of LDPE stabilized neutral has been a statistical modeling of the elongation at break as a function of time, the index carbonyl and the index vinyl in thermo-oxidation at 70 , 80, 90 ° C and natural aging. The proposed models are polynomial forms and validated by various statistical criteria, namely a low residual variance, the coefficient of determination close to unity and high values of the coefficients of Student and Fisher-Snedecor. The half-life values for the film of LDPE are very near neutral experimental values. For LDPE film stabilized the half-life is estimated from the models proposed to 640.2, 574.7 and 564.2 days in thermo-oxidation at 70, 80 and 90 ° C respectively, and 517.4 days in natural aging.

الخلاصة

هذه الدراسة تركز على تأثير الشيخوخة الطبيعية والأكسدة الحرارية على التركيبة والخصائص الميكانيكية لأشرطة البولي إيثيلان منخفض الكثافة الغير مستقر والبولي إيثيلان منخفض الكثافة المركز بمثبتات الأمين المعيقة الخفيفة (HALS). الأشرطة ذات سمك متوسط 90 ميكرومتر تم تحضيرها من عملية ضربة- صب. مثبتات الأمين المعيقة الخفيفة اظيفت للبولي إيثيلان بتركيز كتلي مقدر بـ 0.6 % .

استعملت تقنية IRTF لمراقبة تدهور هذه الأشرطة . شريط الـ (PEBD) الغير مستقر يتميز باحتوائه بقوة على مجموعة الكربونيل والفينيل مهما كانت طريقة الشيخوخة المستعملة.

هذه النتائج تتوافق مع اختبارات الشد الميكانيكية, بخصوص شريط الـ (PEBD) المركز, بعد التعرض لظروف مختلفة, وجود الـ (HALS) أدى إلى تحسين ضبط التمدد عند الكسر وتخفيض تشكل الكربونيل والفينيل.

حركية تدهور أشرطة الـ (PEBD) الغير مستقر والمركز كانت محل دراسة إحصائية للتمدد عند الكسر بدلالة الزمن , مؤشر الكربونيل ومؤشر الفينيل في الأكسدة الحرارية عند 70, 80 و 90 درجة مئوية وعند الشيخوخة الطبيعية. النماذج المقترحة لها شكل كثيرة حدود وهي مؤكدة باستعمال معايير إحصائية مختلفة على غرار التباين المتبقي المنخفض و (r^2) قريب من الوحدة وقيم مرتفعة لمعاملات Student و Fisher-Snedecor. قيم نصف الحياة المتوقعة لأشرطة الـ (PEBD) الغير مستقر متقاربة جدا مع القيم التجريبية, فيما يخص الـ (PEBD) المركز فنصف الحياة مقدرة انطلاقا من النماذج المقترحة بـ : 640.2 , 574.2 و 564.2 يوما في الأكسدة الحرارية عند 70, 80 و 90 درجة مئوية و 517.4 يوما بالشيخوخة الطبيعية.