

Vieillessement Naturel des Films en Polyéthylène Utilisés Comme Couverture de Serres Agricoles dans la Région de Ouargla

Ali LOUNAS^{1*}, Mohammed HADJADJ^{1,**}, Messaouda DAKMOUCH¹,
Mokhtar SAIDI¹ et Mohamed SABAA²,

¹Laboratoire de Valorisation et Promotion des Ressources Sahariennes (VPRS), Faculté des Sciences et de la Technologie et des Sciences de la Matière, Université Kasdi Merbah Ouargla, Ouargla 30000, Algérie

²Université Amar Têlidji Laghouat, Laghouat 03000, Algérie

E-mails : * belalunas@yahoo.fr, ** m_hadjadj@yahoo.fr

Résumé :

Les variations des propriétés mécaniques des films de polyéthylène durant les expositions naturelles à Ouargla et Laghouat (Algérie) sont associées à celles des concentrations des différents groupements chimiques intermédiaires ou finaux formés lors de dégradation sur les chaînes polymériques. Les cinétiques des réactions d'oxydation qui sont à l'origine de la dégradation du polymère dépendant des conditions climatiques, de la période d'exposition et de la nature du polymère.

Mots clés : Polyéthylène, dégradation, réactions chimiques de dégradation et propriétés mécaniques.

1. Introduction :

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

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

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

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

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

- Polyéthylène non stabilisé.
- Polyéthylène stabilisé.

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

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

2. Protocole de vieillissement :

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

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

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

3. Films étudiés :

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

- Echantillon A non stabilisé.
- Echantillon B stabilisé.

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

4. Résultats et discussions :

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

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

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

Le rayonnement solaire qui arrive à la surface de la terre est une superposition d'ondes dont les longueurs vont de 0,28 à 4 µm. La partie du spectre solaire utile à la synthèse et au chauffage se situe approximativement entre 400 et 800 nm ($12500 - 2500 \text{ cm}^{-1}$) spectre visible et proche infrarouge. Cette zone spectrale correspond aux radiations photoactives. Dans la conception de serre, il est possible de faire le meilleur usage possible de cet apport solaire. Afin de favoriser sa pénétration, il faudra agir sur plusieurs paramètres ; la structure, la géométrie de serre, son orientation et en particulier sur le choix du matériau qui, de par l'évolution des techniques de transformation qui ont amélioré ses propriétés optiques et mécaniques. Ces propriétés doivent répondre à plusieurs critères parmi lesquels nous citons :

- ✓ La transparence aux rayonnements solaire : le polymère doit laisser pénétrer la lumière utile à la photosynthèse et au chauffage.
- ✓ L'opacité aux rayonnements thermique : le rayonnement thermique émis de longueurs d'onde compensatrice entre 7,1 et 12,5 µm (sous forme de rayonnements IR) par les

surfaces du sol et du végétal (plantes) doit être arrêté par le polymère ou au moins absorbé par la paroi et non transmis directement.

- ✓ La résistance au rayonnement ultraviolet.
- ✓ La durabilité et le coût.

4.1. Essais physico-chimiques : Spectroscopie infrarouge (IR)

L'évolution chimique des films de PEbd est suivie mensuellement. Les prélèvements se sont poursuivis pendant 18 mois. Dans la figure 1, nous avons reporté l'évolution des spectres IR en fonction du temps d'exposition où nous observons des changements relatifs aux groupements carbonyles, vinyliques, vinylidènes, etc. [5].

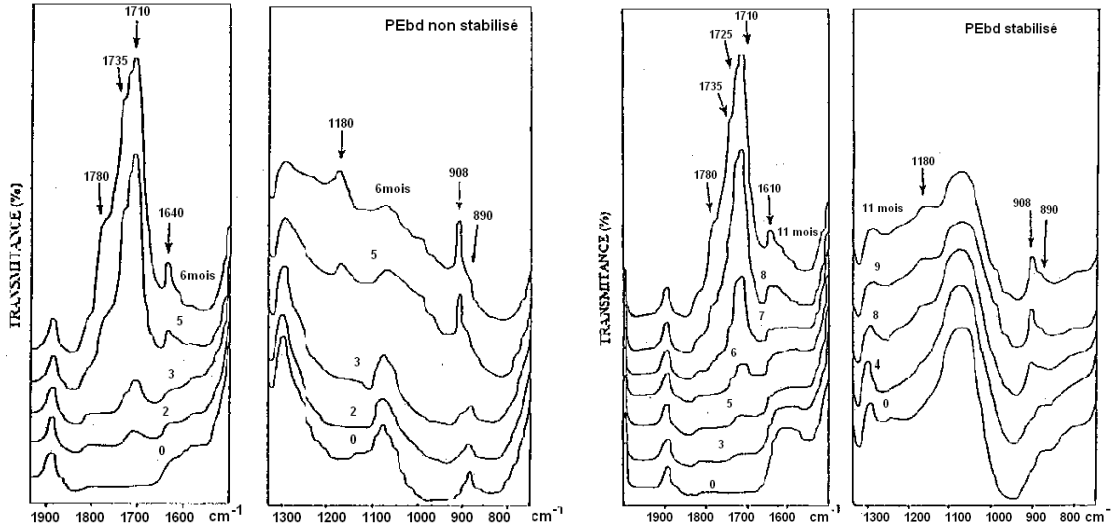


Figure 1 : Evolution du spectre IR du PEbd stabilisé et non stabilisé en fonction du temps d'exposition dans les régions 800-1300 cm^{-1} et 1600-1900 cm^{-1} .

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

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

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

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

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

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

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

- Domaine de vibration des insaturations :

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

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

- La bande située à 890 cm^{-1} est attribuée aux groupements vinylidènes. Cette bande est présente dans l'échantillon de départ et disparaît au fur et à mesure de l'exposition sur les deux sites.

- Le pic à 908 cm^{-1} , correspondant aux groupements vinyles, est d'intensité plus faible dans les échantillons non exposés de départ et augmente au fur et à mesure de l'exposition.

- Des épaulements d'intensité faible à 966 cm^{-1} et à 990 cm^{-1} apparaissent au bout de quatre mois environ. Elles seraient caractéristiques respectivement d'un groupe éthylénique disubstitué trans [12] et d'un groupe éthyléniques monosubstitué [13].

- Nous observons aussi une bande d'intensité faible à 1180 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration ω (CH_2) dans la phase cristalline [2,14]. Elle apparaît au bout de quatre mois d'exposition et se maintient jusqu'à la fin.

- Notons qu'au bout de quatre mois d'exposition apparaît une bande à 1640 cm^{-1} . Celle-ci peut être attribuée soit à des doubles liaisons conjuguées sur les chaînes hydrocarbonées soit aux groupements vinyles.

Nous avons reporté sur les figures 2 et 3 la variation de la densité optique des groupements carbonyles (1710 cm^{-1}) et vinyles (908 cm^{-1}) en fonction de la durée d'exposition pour les deux nuances.

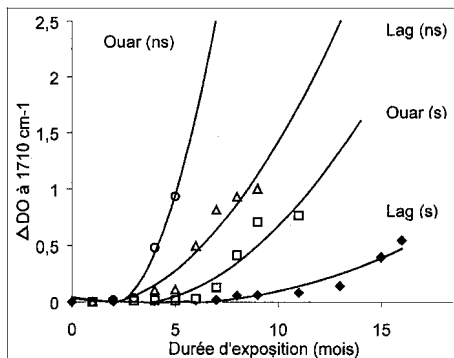


Figure 2 : Variation de la densité optique des groupes carbonyles en fonction de la durée des expositions pour les sites de Ouargla (Ouar) et Laghouat (Lag) pour les deux nuances stabilisés (s) et non stabilisé (ns).

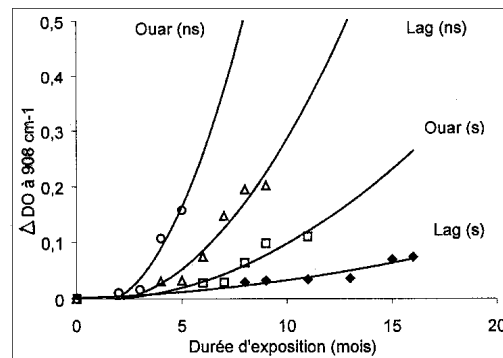


Figure 3 : Variation de la densité optique des groupes vinyles en fonction de la durée des expositions sur les différents sites.

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

Les essais de spectroscopie IR ont montré que la consommation des groupements vinylidènes est plus accentuée sur les échantillons exposés sur le site de Ouargla que celui de Laghouat (Figure 4). Le site de Ouargla est caractérisé par une variation de l'état d'oxydation plus rapide relativement à celui de Laghouat.

Nous avons reporté sur la figure 5 les densités optiques des carbonyles en fonction de celles de vinyles des films non stabilisés exposé sur les deux sites. L'analyse de ces résultats permet de constater une corrélation ($r = 0,99$) entre la formation de ces deux espèces chimiques. Ceci confirme que la photolyse des cétones à lieu principalement suivant la réaction de Norrish II qui aboutit à la formation des vinyles. Cette linéarité est mise en défaut après sept mois d'exposition. A ce stade avancé de l'état d'oxydation du polymère la vitesse de formation des vinyles diminue (site de Ouargla).

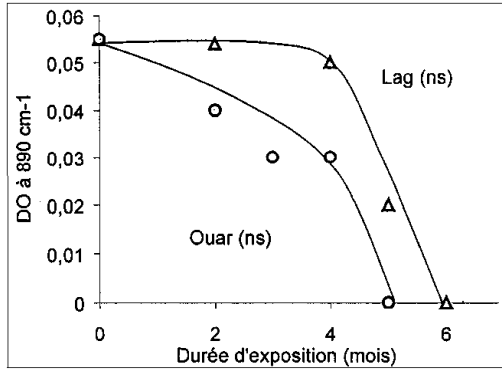


Figure 4 : Variation de la densité optique des groupes vinyliques en fonction de la durée d'exposition sur les différents sites.

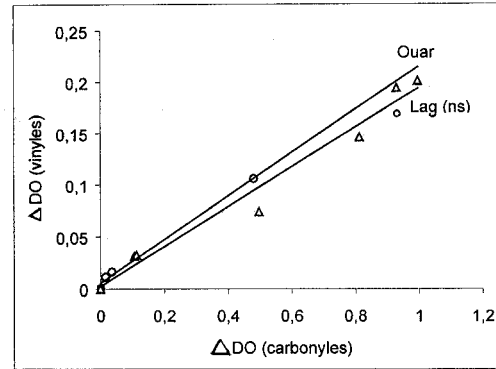


Figure 5 : Relation entre les densités optiques des vinyles et des carbonyles pour les deux sites.

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

- Domaine de vibration des hydroxydes :

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

Nous avons essayé de voir l'influence de la période d'exposition sur le comportement des films. Pour cela nous avons reporté dans la figure 6 la variation de la densité optique des carbonyles (1710 cm^{-1}) en fonction du temps pour différentes périodes d'exposition pour les films non stabilisés. Nous observons que l'influence de la période d'exposition est très nette sur l'évolution chimique du polyéthylène surtout en ce qui concerne les cinétiques d'oxydation, ce qui explique la disparition de la période d'incubation (Figure 6).

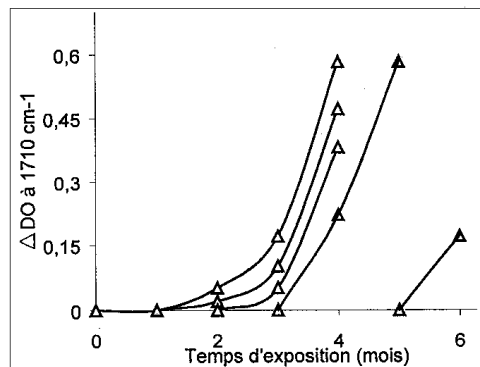


Figure 6 : Variation des groupements carbonyles en fonction du temps d'exposition.

4.2. Essais mécaniques :

Caractérisation des échantillons avant l'exposition :

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

Tableau : Module de Young (Es), contrainte (σ_r) et déformation (ϵ_r) à la rupture des deux échantillons.

	Non stabilisé	Stabilisé
Es (Mpa)	199	196
σ_r (Mpa)	15	17
ϵ_r (%)	447	468

Effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques :

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

Nous avons reporté sur la figure 7, les variations du Young sécant du PE stabilisé en fonction du temps d'exposition pour les deux sites. Nous observons que sa valeur reste pratiquement constante toute la période de l'exposition. Ce résultat est conforme avec ceux de la littérature.

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

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

Nous avons reporté sur la figure 8, les variations de la déformation à la rupture des deux nuances de films en fonction du temps d'exposition. Nous observons que pour le PE stabilisé, exposé sur le site de Ouargla, la valeur de la déformation à la rupture reste pratiquement constante pendant les quatre premiers mois d'exposition ensuite elle chute brusquement pour atteindre 50% de sa valeur initiale au bout de six mois. Ce comportement est conforme avec les résultats physico-chimiques précédents. Pour le PE non stabilisé, exposé sur le site de Laghouat, la chute de la déformation est plus rapide que pour le PE stabilisé. Elle atteint 50% de sa valeur initiale au bout de quatre mois d'exposition. Au bout de ces derniers mois d'exposition, les échantillons sont complètement dégradés du point de vue mécanique alors que la cinétique d'oxydation (Figure 3) n'a fait que démarrer.

L'analyse des courbes représentant les variations de la contrainte à la rupture pour les deux nuances de films en fonction de la durée d'exposition (Figure 9) nous permet d'observer pour les films stabilisés, exposés sur le site de Ouargla, une très légère diminution de la contrainte durant toute la durée d'exposition. Ce résultat est conforme avec ceux de la littérature. Pour le PEbd non stabilisé, exposé sur le site de Laghouat, sa valeur diminue dès les premiers mois d'exposition.

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

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

Nous avons trouvé auparavant une bonne corrélation entre le taux des groupements carbonyles et celui des vinyles ceci pour les deux sites (Figure 5) mais aucune relation simple n'a été trouvée entre la variation de la déformation à la rupture et la densité optique des groupements carbonyles (Figure 10). Nous remarquons que la déformation à la rupture diminue avec l'augmentation de la concentration des carbonyles.

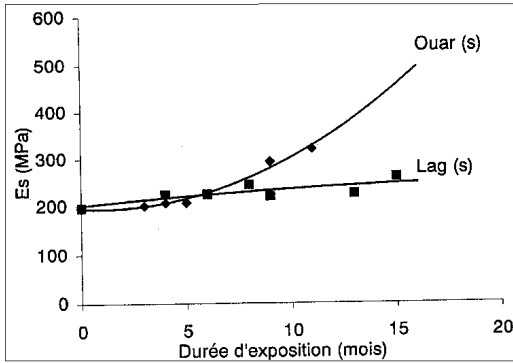


Figure 7 : Evolution du module de Young sécant en fonction de la durée d'exposition sur les deux sites.

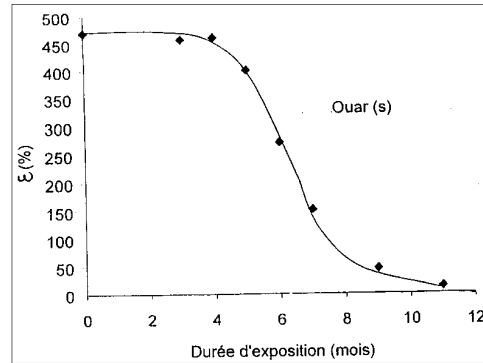


Figure 8 : Evolution de la déformation à la rupture en fonction de la durée d'exposition.

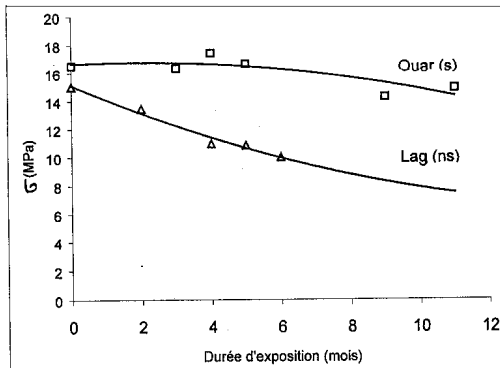


Figure 9 : Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de la durée d'exposition.

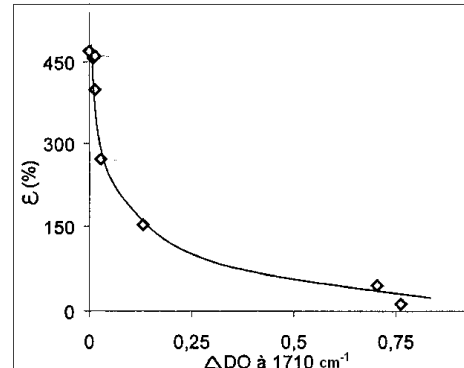


Figure 10 : Evolution de la déformation à la rupture en fonction de la densité optique des carbonyles.

Conclusions :

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

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

Nous avons vu que pour le PE non stabilisé, exposé sur le site de Laghouat, la déformation à la rupture atteint 50% de sa valeur initiale au bout de quatre mois, ce qui correspond à une valeur de ΔDO à 1710 cm^{-1} de 0,106 et à une valeur de la contrainte de 11 MPa. Durant la même période pour le même PE, exposé sur le site de Ouargla, nous avons une valeur de ΔDO à 1710 cm^{-1} de 0,481. En ce qui concerne le PE stabilisé, exposé sur le site de Ouargla, il

atteint sa demi-vie au bout de six mois d'exposition, ce qui correspond à une valeur de ΔDO à 1710 cm^{-1} d'environ 0,028 et une valeur de la contrainte à la rupture d'environ 13 MPa. Pour les mêmes films, exposés sur le site de Laghouat durant la même période, nous avons une valeur de ΔDO à 1710 cm^{-1} d'environ 0,016.

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

Références :

- [1] S. H. Hamid, A. G. Maadhah, F. S. Qureshi et M. B. Amin ; 'Weather-induced degradation of polyethylene: Infrared spectroscopic studies' ; The Arabian J. for Sc. And Engineering, Vol. **13**, n°4, (1988).
- [2] F. Severini, R. Gallo et S. Ipsale ; 'Environmental degradation of polyolefin ; The Arabian J. for Sc. And Engineering' ; Vol. **13**, n°4, (1988).
- [3] A. Congieras ; 'Mise au point d'un milieu solide inerte pour l'étude de la biodégradation des polymères dans le composte' ; thèse de doctorat en Chimie-physique (Université de Reims Champagne Ardenne) p. 65, (2005).
- [4] A. Lasagabaster, M. J. Abad, L. Barral et A.ares ; 'FTIR study on the nature of water sorbet in polypropylene (PP)/ethylene alcohol vinyl (EVOH) films' ; European Polymer Journal, Vol. **42**, 3121-3132 (2006).
- [5] J. Scheirs et W. Kamminsky ; 'Metallocene-based polyolefins', UK: Wiley. **1**, 526 (2000).
- [6] J. Verdu ; 'Vieillessement des plastiques' ; Afnor, Eyrolles, Paris (1980).
- [7] R. Geetha, A. Torikai, S. Nagaya et K. Fueki ; 'Photooxidation degradation of polyethylene: effect of polymer characterization of chemical changes and mechanical, Part 1-Quenched polyethylene' ; Polym. Degrad. Stab., **19**, pp. 279-292, (1987).
- [8] J. Lacoste, D. J. Carlsson, S. Falicki et D. M. Wiles ; 'Polyethylene hydroperoxide decomposition products' ; Polym. Degrad. Stab., **34**, pp. 309-323, (1991).
- [9] E. Marechal ; 'Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires' ; Chimie des Polymères., Vol. **3**, pp. 361-388, (1980).
- [10] J. Lemaire ; 'Introduction aux concepts utiles de la photochimie des polymères' ; Rapport CNEP (Université de Clermont-Ferrand II), 7-8 Avril (1987).
- [11] A. Tidjani et R. Arnaud ; 'Photooxidation of linear low density polyethylene : A comparison of photoproducts formation under natural and accelerated exposure' ; Polym. Degrad. Ans Stab., **39**, pp. 285-292, (1993).
- [12] F. Albert et W. Ken Busfield ; 'Identifying Crosslinks in Polyethylene Following Gamma-Irradiation in Acetylene: A Model Compound Study' ; J. of Polym. Sci. : Part. A-2, Vol. **5**, pp. 1549-1562, (1997).
- [13] O. Shun-Ichi, S. Shun-Ichi et N. Isamu ; 'Electron spin resonance study of radiation oxidation of polymers III. A. Results for polyethylene and some general remarks' ; J. Polym. Sc. Part A, Vol. **1**, pp. 605-623, (1963).
- [14] B. C. Loft ; 'Application of thermal analysis to polymers' ; J. Polym. Sc.: Symp. n°49, pp. 127-139, (1975).
- [15] U. Yilmazer ; 'Effect of the processing conditions and blending with linear low density polyethylene on the properties of low density polyethylene films' ; J. Appl. Polym. Sc., Vol. **29**, pp. 2379-2384, (1991).