



## Mémoire de Master

Présenté par :

- KHELFAOUI Lamia
- MESSAR Nihad

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Chimie des matériaux*

**Thème :**

**Effet d'un pro-oxydant sur la thermo-oxydation du  
PP à 90°C**

**Soutenu le : 02/07/17**

**Devant le jury composé de :**

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M <sup>me</sup> ISSAADI Hamida	Chimie	Président
M <sup>f</sup> REZGUI Farouk	GP	Examineur
M <sup>me</sup> DJERADA Farida	Chimie	Encadreur

**2016-2017**

## ***Remerciements***

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

En second lieu, nous tenons profondément à exprimer nos gratitude envers notre encadreur **M<sup>eme</sup> DJERADA** d'avoir accepté de nous encadrer, et pour ces conseils le long de ce travail.

Nos remerciements vont également à toute l'équipe du laboratoire de génie des procédés pour leur disponibilité et leurs explications, et pour toute l'aide qui nous ont porté durant ce travail.

Nous tenons à adresser nos plus grands remerciements aux membres de jury, du plaisir et de l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger notre travail.



## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*A mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique model de labeur et de persévérance, de la tendresse, de l'amour et de la force et dont je suis fière et reconnaissante d'avoir comme parents,*

*Pour vous :*

*Mes très chers et irremplaçables.*

*A mes chers frères : Narim, Naim et Samir ainsi qu'a sa femme Sabrina*

*A mes chères sœurs : Assia et Sassia ainsi qu'a son époux Djamel pour leur soutien et leur présence chaleureus*

*A Mon neveux : Ali*

*A Mes nièces : Amel, Sofia, Céline et Élina*

*A ma chère Noria et sa famille*

*A Ma binôme Nihad*

*A mes meilleurs amies : Lilia, Ouidad ,Sabiha et Serina*

*Toute la promo chimie des matériaux*

*Et à ceux me sont très chers et qui m'ont aidé de près ou de loin à réaliser ce travail*

*Lamia*



## *Dédicaces*

*Je dédis ce travail,*

*A mes très chers parents, mon père et ma mère, pour tous les sacrifices que j'ai dû leur imposer, qu'ils y trouvent toute ma gratitude, même si je ne saurais leurs rendre assez.*

- *A mon cher fiancé ANIS*
- *A mes chers frères et sœurs.*
- *A ma binôme LAMIA et à toute sa famille.*
- *A toutes mes amies.*
- *A tous mes proches.*
- *Et à tous ceux qui me sont chers.*

**NIHAD**

## Liste des figures

<b>Figure 1</b> : schéma de la configuration isotactique du polypropylène .....	04
<b>Figure 2</b> : schéma de la configuration syndiotactique du polypropylène.....	04
<b>Figure 3</b> : schéma de la configuration atactique du polypropylène.....	04
<b>Figure 4</b> : illustration schématique de l'organisation des chaines dans la sphérolite du polypropylène.....	06
<b>Figure 5</b> : les trois majeurs types de cristallinité des polymères.....	06
<b>Figure 6</b> : les agents affectant la dégradation.....	11
<b>Figure 7</b> :réaction de dépolymérisation amorcée par coupure statistique (les indices 1,2,..., 9 permettent de repérer la position relative des motifs monomères A sur la chaîne macromoléculaire).....	12
<b>Figure 8</b> : la formation radicalaire du polypropylène.....	15
<b>Figure 9</b> : les réactions après traitement thermique du pp.....	16
<b>Figure 10</b> : distribution des charges sur les différentes chaines au cours de l'étirement.	21
<b>Figure 11</b> : modèle de Zurkov pour la formation de zones de rupture submicroscopique .....	21
<b>Figure 12</b> : les facteurs affectant la dégradation thermomécanique.....	23
<b>Figure 13</b> : allure des variations de masse lors de la thermo-oxydation du PP.....	24
<b>Figure 14</b> : Etuve fixée à 90°C.....	29
<b>Figure 15</b> : l'appareil Agilent Technologies Cary 630 FTIR pour l'analyse IRFT.....	31
<b>Figure 16</b> : Balance électronique.....	32
<b>Figure 17</b> : Evolution de la perte de masse en fonction du temps.....	33
<b>Figure 18</b> : Spectre IRATR de transmittance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% de pro- oxydant avant dégradation dans le domaine 400-4000 $\text{Cm}^{-1}$ .....	35

<b>Figure 19</b> : Spectre IRATR de transmittance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% de pro oxydant après 7 jours dans le domaine 400-4000 $\text{Cm}^{-1}$ .....	35
<b>Figure 20</b> : Spectre IRATR de transmittance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% de pro oxydant après 10 jours dans le domaine 400 - 4000 $\text{Cm}^{-1}$ .....	36
<b>Figure 21</b> : Spectre IRATR de transmittance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% de pro oxydant après 15 jours dans le domaine 400 - 4000 $\text{Cm}^{-1}$ .....	36
<b>Figure 22</b> : Spectre IRATR de transmittance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% de pro oxydant après 22 jours dans le domaine 400 - 4000 $\text{Cm}^{-1}$ .....	37
<b>Figure 23</b> : Spectre IRATR de transmittance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% de pro-oxydant après 28 jours dans le domaine 400 - 4000 $\text{Cm}^{-1}$ .....	37
<b>Figure 24</b> : Spectre IRATR de transmittance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% de pro-oxydant après 31 jours dans le domaine 400 - 4000 $\text{Cm}^{-1}$ .....	38
<b>Figure 25</b> : Spectre IRATR des films du PP à 0% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 400 - 4000 $\text{Cm}^{-1}$ .....	39
<b>Figure 26</b> : Spectre IRATR des films du PP à 0,5% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 400-4000 $\text{Cm}^{-1}$ .....	39
<b>Figure 27</b> : Spectre IRATR des films du PP à 1% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 400 - 4000 $\text{Cm}^{-1}$ .....	40
<b>Figure 28</b> : La variation de l'indice de carbonyle des films de PP à (0%, 0.5%, et 1% de pro-oxydant) au cours de la thermo-oxydation.....	42
<b>Figure 29</b> : Images des films à (0%, 0.5% et 1%) du pro-oxydant avant dégradation...	43
<b>Figure 30</b> : Image des films à (0%, 0.5% et 1%) du pro-oxydant après dégradation....	43

## Liste des tableaux

<b>Tableau 01</b> : influence de l'indice de fluidité sur les propriétés en traction.....	08
<b>Tableau 02</b> : propriétés au choc en fonction de l'indice de fluidité pour différents polypropylènes.....	09
<b>Tableau 03</b> : grandeurs caractéristiques de la dégradation thermique du polypropylène .....	15
<b>Tableau 04</b> : Pourcentage de la perte de masse en fonction du temps et du taux de pro- oxydant.....	33
<b>Tableau 05</b> : les principales bandes d'absorption caractéristiques du PP.....	34
<b>Tableau 06</b> : Indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène de 0% de pro- oxydant.....	41
<b>Tableau 07</b> : Indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène de 0.5% de pro- oxydant.....	41
<b>Tableau 08</b> : Indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène de 1% de pro- oxydant.....	41

# Liste des abréviations

**PP** : polypropylène

**IF** : indice de fluidité

**Tg** : température de la transition vitreuse

**RF** : renforcé par des fibres

**PTFE** : poly tétra fluoéthylène

**Tc** : température plafond

**Td** : température de décomposition

**R·** : radical libre

**Mn** : masse molaire moyenne en nombre

**Mw** : masse molaire moyenne en masse (en poids)

**Mv** : masse molaire moyenne en viscosité

**PE** : Polyéthylène

**PEBD** : Polyéthylène à basse densité

**PEHD** : Polyéthylène à haute densité

**PET** : Polyéthylène téréphtalate

**PF** : Phénoplastes

**PS** : Polystyrène

**PUR** : Polyuréthannes

**PVC** : Polychlorure de vinyle

**IC** : indice de carbonyle

**ATR** : réflectance totale atténuée

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
<b>Introduction</b> .....	<b>01</b>

## Chapitre I : Généralités sur le polypropylène

I.1. Le polypropylène.....	02
I.2. Présentation du polypropylène.....	02
I.3. La stéréochimie du polypropylène.....	03
I.3.1. Polypropylène isotactique.....	03
I.3.2. Polypropylène syndiotactique.....	04
I.3.3. Polypropylène atactique.....	04
I.4. La stéréochimie et la cristallinité.....	05
I.5. Caractéristiques du polypropylène.....	07
I.6. Conclusion.....	10

## Chapitre II : Dégradation des polymères

II.1. Dégradation des polymères.....	11
II.1.1. Dépolymérisation des polymères.....	11
II.1.2. Dépolymérisation du polypropylène.....	14
II.1.3. Dégradation thermique des polymères.....	14
II.1.4. Dégradation thermique du polypropylène.....	16
II.1.5. Dégradation oxydante des polymères.....	16
II.1.6. Oxydation thermique du polypropylène.....	17
II.1.7. Dégradation mécanique.....	20

II.1.7.1. Processus de dégradation mécanique.....	20
II.1.7.2. Dégradation durant l'extrusion.....	22
II.1.8. Conséquences de la dégradation des polymères.....	23
II.1.8.1. Effet sur la masse molaire.....	23
II.1.8.2. Effet sur les propriétés mécaniques.....	25
II.1.8.2.1. Température de transition vitreuse.....	25
II.1.8.2.2. Contrainte à la rupture.....	25
II.1.8.2.3. Résilience à la fracture.....	26
II.2. Conclusion.....	26

### **Chapitre III: Partie expérimentale**

III.1. Matériaux utilisés dans la fabrication des sacs.....	27
III.2. Fabrication des sacs.....	28
III.3. Préparation des éprouvettes.....	29
III.4. Vieillissement oxo-thermique.....	29
III.5. Techniques de caractérisation.....	30
III.5.1. Spectroscopie IRATR.....	30
III.5.2. Mesure de la perte de masse.....	32

### **Chapitre IV: Résultats et discussion**

IV.1. La perte de masse.....	33
IV.2. Résultats IRATR.....	34

IV.3. Images des films avant et après dégradation.....	43
<b>Conclusion.....</b>	<b>45</b>

# *Introduction*

# Introduction

---

Les matériaux polymères sont aujourd'hui omniprésents autour de nous. Ils sont devenus irremplaçables pour quantités d'applications et procurent de nombreux avantages, tant pratiques, techniques et industriels qu'environnementaux. Ainsi, par exemple, leur utilisation, en tant qu'emballages, permet de diminuer la consommation de carton, réduisant ainsi la déforestation. Cependant, leurs déchets contribuent considérablement à la pollution de notre environnement à cause de leur faible biodégradabilité. En outre, ils relarguent, pendant tout le temps de leur utilisation, des produits indésirables comme par exemple, le bisphénol A dans les biberons après chauffage micro-onde, des phtalates qui migrent dans l'eau minérale embouteillée, celle-là même que nous buvons. Nous pouvons aussi citer l'émission lente mais constante de composés organiques tout au long de la durée de vie du polymère. Il est donc important de comprendre le vieillissement de ces matériaux et son impact sur notre environnement.

Les polyoléfines (PP, PE, etc.) sont les matériaux synthétiques les plus employés dans la famille des polymères et qui peuvent être facilement élaborés pour donner des produits finis avec différentes propriétés [1,2].

L'utilisation des polyoléfines a servi dans divers domaines, de l'agriculture à l'emballage en passant par l'industrie au sens large, tels que l'emballage alimentaire, sacs de poubelle, film de serre agricole, conduites d'addition d'eau, isolation des câbles électriques, etc.... Ces applications sont accompagnées d'une quantité toujours croissante des déchets de matières plastiques [3].

L'objectif de notre travail est d'étudier le comportement des sacs oxo-biodégradables à base de polypropylène, Ces sacs ont subi une thermo-oxydation à 90°C pendant 31 jours d'exposition dans une étuve au niveau de laboratoire de l'université de Bejaïa.

La première partie de notre travail est consacrée aux recherches bibliographiques, où on définit le produit utilisé et les différents types de dégradation que peut subir un polymère.

La deuxième partie est consacrée à la description du processus expérimental utilisé dans notre étude et la méthode de fabrication des sacs oxo-biodégradables, ainsi que les techniques de caractérisations utilisées.

La troisième partie concerne les résultats obtenus au cours de l'étude effectuée sur les sacs oxo-biodégradables et la discussion de ces résultats.

# *Chapitre I*

## I. Le polypropylène

Les polypropylènes ont été produits avant 1950 dans la forme d'une huile visqueuse. Les propriétés de cette huile à température ambiante n'exhibaient pas de propriétés intéressantes pour des applications industrielle. Les intérêts industriels ont commencé avec la production d'un polypropylène isotactique cristallin avec une masse moléculaire élevée, qui a été polymérisée en 1954 par Natta et al. [4] En utilisant des catalyseurs Ziegler. On les appelle depuis catalyseurs Ziegler-Natta, ils sont capables d'ordonner suivant une structure isotactique chaque molécule durant la polymérisation. Le développement de catalyseurs plus efficaces et sophistiqués a permis la production de toute une gamme d'homopolymères et de copolymères blocks avec des distributions de masses molaires différents.

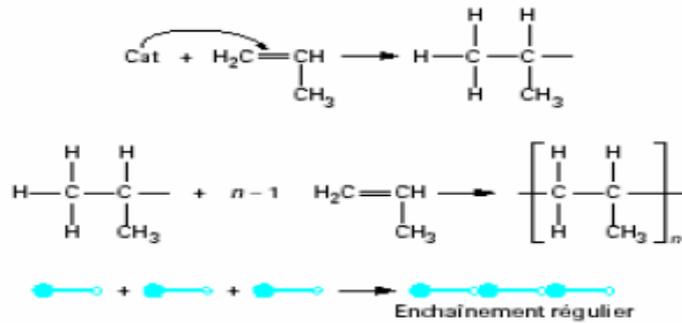
Le grand accroissement de la production du polypropylène, en comparaison à d'autres thermoplastiques, a été encouragé par les progrès significatifs dans le développement des catalyseurs et des procédés et par la combinaison attractive des propriétés qui caractérisent ce polymère comme :

- ❖ La faible densité,
- ❖ La température de distorsion au-dessus de 100°C,
- ❖ La versatilité extraordinaire en termes de propriétés et applications en addition à un bas prix. [5]

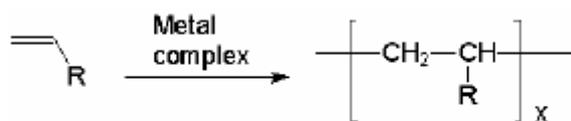
Le polypropylène est l'un des matériaux les plus utilisés pour l'emballage. Sa robustesse et sa durabilité l'ont rendu populaire dans plusieurs domaines d'applications. Il peut être moulé, injecté, drainé en fibre pour l'industrie du textile, extrudé en câble ou en plusieurs applications dans l'industrie de l'automobile.etc. [6]

### I.2.Présentation du polypropylène

Le polypropylène est un polymère vinyle à l'aide de catalyseurs organométalliques de Zeigler-Natta et à partir de propylène ( $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$ ) à travers la réaction de polymérisation par addition [B].



Plusieurs molécules monomères propylènes s’additionnent à travers une réaction entre groupe à fonction métallique et la liaison insaturée du monomère propylène.



Une longue chaîne linéaire d’atomes de carbone est formée avec des groupes méthyle attachés alternativement à un carbone sur deux [7]. Les catalyseurs utilisés sont essentiels à la détermination de la structure, propriétés et futures utilisation du polypropylène résultant [8].

Suivant l’organisation des groupements méthyles latéraux CH<sub>3</sub> le long de la chaîne polymérique, trois configurations stéréochimiques peuvent être distinguées par leur tacticité

### I.3.La stéréochimie du polypropylène

La stéréochimie du polypropylène est contrôlée par le degré de branchement, de régiorégularité et de la stéréorégularité [9]. suivant l’arrangement stéréochimiques du monomère ajouté à la chaîne en développement, le propylène peut polymériser en différentes formes : isotactique, syndiotactique ou atactique.

#### I.3.1. Polypropylène isotactique

Le polypropylène isotactique est un polypropylène dont les groupements méthyles se situent du même côté de la chaîne carbone, comme le montre la figure 1. Dans ce cas les chaînes du polymère sont régulières, par conséquent, elles peuvent s’empiler facilement dans une structure cristalline. Cela fait du polypropylène

isotactique le polypropylène le plus utilisé industriellement comparé à ses stéréoisomères.

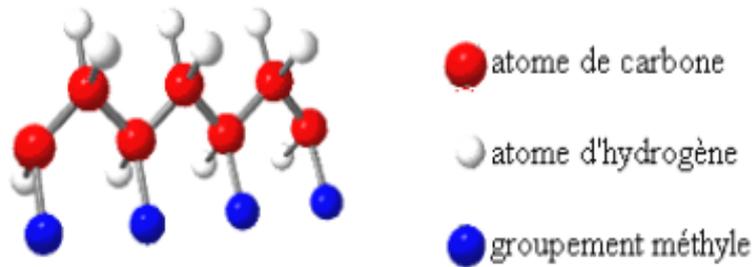


Figure 1 : schéma de la configuration isotactique du PP

### I.3.2. Polypropylène syndiotactique

Le polypropylène syndiotactique est un polypropylène dont les groupements méthyles se situent alternativement d'un côté puis de l'autre côté de la chaîne de carbones, comme le montre la figure 2. Cette configuration donne un polypropylène très flexible. Comparé à son stéréo-isomère isotactique, il montre une meilleure résistance au choc et une meilleure adhésion aux surfaces organiques et au verre [10].

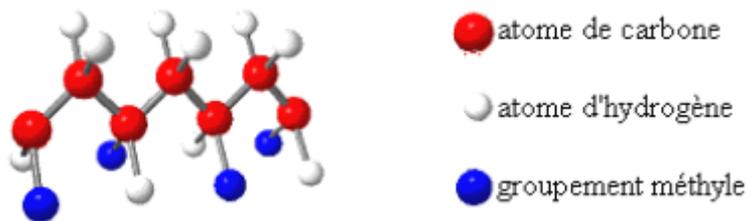


Figure 2 : schéma de la configuration syndiotactique du polypropylène.

### I.3.2. Polypropylène atactique

Dans ce cas il n'y a aucune régularité dans le positionnement des groupes méthyles.

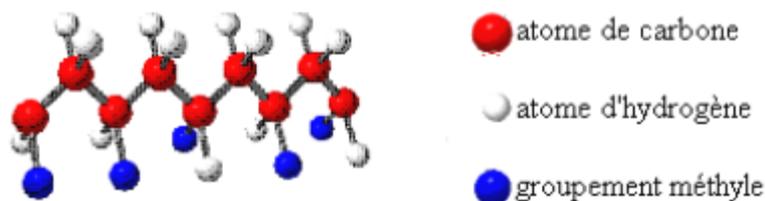


Figure 3 : schéma de la configuration atactique du polypropylène

Les plus anciens procédés de polymérisation conduisaient à la formation d'un pourcentage non négligeable de polymère atactique qui devait être extrait avant commercialisation. En effet, les propriétés de l'atactique sont celles d'une cire et sont très éloignées des propriétés du polymère isotactique ; un débouché important est cependant celui des colles thermofusibles.

### **I.4. La stéréochimie et la cristallinité**

Un chauffage progressif provoque la fusion du polymère ou sa transformation en un fluide visqueux qu'il est possible d'injecter dans un moule, ou bien de faire passer à travers une filière ou encore entre les cylindres d'une calandre. Après refroidissement, le polymère, à la forme voulue, retrouve son état solide initial, soit amorphe (PVC, PS, etc.), soit partiellement cristallin, la cristallinité étant liée à la régularité de la structure ordonnée et aussi à la mobilité des groupes d'atomes constituant les chaînes macromoléculaires. [A]

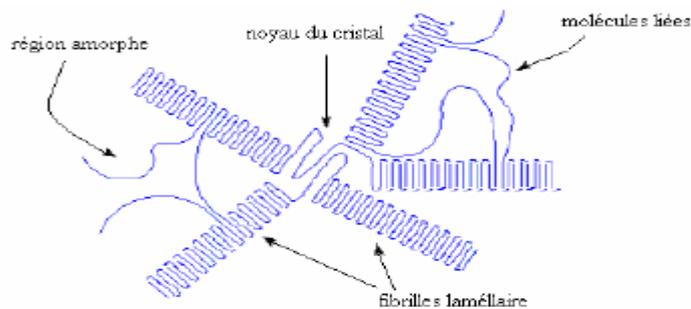
Tous les polymères ne se prêtent pas à la cristallisation : seules les chaînes caractérisées par une structure conformationnelle et symétrique régulière comme le polypropylène isotactique ou celles porteuses de groupes capables d'interactions moléculaires fortes. Les chaînes macromoléculaires s'assemblent dans des zones cristallines selon le principe de l'encombrement minimal et de l'état énergétique le plus stable.

Le processus de cristallisation implique, en réalité, trois niveaux d'organisations :

- La maille cristalline, reflet de la conformation de la chaîne et de sa position par rapport aux chaînes voisines ;
- La lamelle cristalline, correspondant à l'état d'association supérieur, formée de chaînes repliées en forme d'accordéon. L'épaisseur de ces cristallites est de l'ordre de 10 à 20 nm ;
- Des structures à symétrie circulaire telles que les sphérolites, issues de l'association de cristallites, dont la taille est de l'ordre du millimètre. [11]

A l'état fondu, le polypropylène est complètement amorphe et la cristallisation n'apparaît que lors du refroidissement. Quand le refroidissement est lent, les chaînes macromoléculaires ont assez de temps pour s'arranger dans des fibrilles lamellaires.

Ces structures s'accroissent d'un noyau central dans trois dimensions à une organisation d'une symétrie sphérique. L'ensemble est appelé sphérolite illustré dans la figure 4.



**Figure 4 :** illustration schématique de l'organisation des chaînes dans la sphérolite du polypropylène [A]

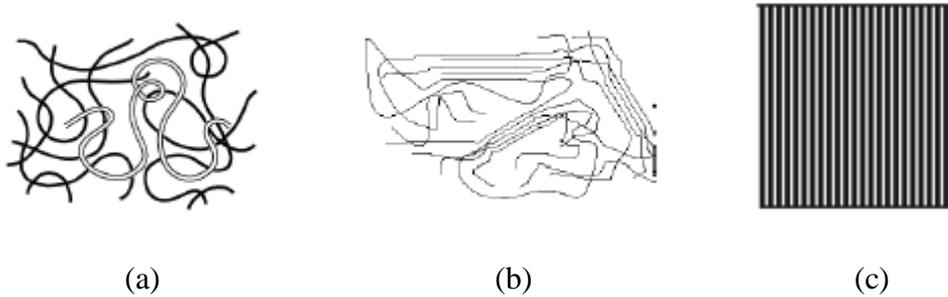
Il est possible donc de distinguer : la sphérolite à grande échelle, la structure lamellaire au niveau intermédiaire et la structure de noyau de cristal à la plus petite échelle [A].

Le polypropylène est polymorphe. Ses cristaux peuvent être arrangés en différentes formes :

1. Monoclinique
2. Hexagonale
3. Triclinique
4. Smectique

La formation de l'une de ces formes dépendra des conditions de cristallisation [12].

Les polymères, en générale, peuvent être cristallins, partiellement cristallins ou amorphes. La figure 5 représente les trois majeurs degrés de cristallinité :



**Figure 5** : les trois majeurs types de cristallinité des polymères

- (a) polymère amorphe : aucun ordre
- (b) polymère semi cristallin : cohabitation de régions cristallines avec des régions amorphes
- (c) polymère cristallin : ordre entier

Le degré de cristallinité est dicté en premier par la tacticité de la chaîne du polymère. Le niveau de tacticité peut varier dans le PP isotactique et syndiotactique.

Une cristallinité élevée exige une tacticité élevée, ce qui implique la présence de séquences ininterrompues le long de la chaîne [9]. Par conséquent, le PP atactique ne peut être cristallin alors que les PP isotactique et syndiotactique sont semi cristallins, ils ont deux phases : l'une est amorphe l'autre est cristalline.

### **I.5. Caractéristiques du polypropylène**

Le polypropylène est un polymère très versatile, donc une description exhaustive de toutes ses propriétés serait trop vaste. Ici ne seront relatées que les propriétés liées à cette étude.

#### **➤ Propriétés physiques**

##### **Masse volumique**

La masse volumique du polypropylène  $\rho = 904 \text{ Kg/m}^3$ , c'est le polymère industriel le moins dense. La masse volumique varie légèrement avec le taux de cristallinité qui dépend du taux d'isotacticité et des conditions de mise en œuvre.

## Indice de fluidité

Pour les applications pratiques, on considère l'indice de fluidité à chaud (IF), mesuré à 230°C sous une charge de 2,16 ou de 5 Kg. Une valeur élevée d'IF correspond à une faible viscosité à l'état fondu et à faible masse molaire.

Les températures de fusion des homopolymères sont d'environ 165°C. Ces températures permettent de comprendre que les corps creux soient aptes au remplissage à chaud et que les objets soient stérilisables. Les zones amorphes du polymère ont un comportement qui dépend de la température et en particulier de la température de la transition vitreuse Tg. Quelques degrés en dessous de Tg, le matériau devient fragile et cassant. [13]

### ➤ Propriétés mécaniques

Plus la masse molaire moyenne d'un homopolymère est élevée c'est-à-dire plus son indice de fluidité est faible, plus sa résistance à la rupture augmente comme le montre le tableau 1. Lors d'un essai de traction sur un éprouvette haltère, on constate d'abord un allongement qui correspond à une déformation des sphérolites, puis un blanchiment au cœur de l'éprouvette signe d'une diffusion de la lumière provoquée par une microfissuration intersphérolitique. [13]

Propriété	Unité	Valeurs	
Indice de fluidité 230°C sous 5Kg	g/10 mn	1	170
Résistance à la rupture	MPa	41	30
Allongement à la rupture	%	800	400

**Tableau 1** : influence de l'indice de fluidité sur les propriétés en traction [13]

Les propriétés mécaniques, comme la rigidité et la ductilité sont affectées par le degré de cristallinité. Ce dernier ne dépend pas seulement de la tacticité mais aussi de son parcours thermique. Ainsi un refroidissement rapide induit une plus grande partie à figer dans un arrangement amorphe, de plus les cristaux seraient petits. Un tel matériau serait moins dur qu'un autre ayant subi un long refroidissement. Pour cela, quand les propriétés du polypropylène sont énumérées, il faut préciser les différents grandes ou parler plus de valeurs moyennes. [14]

Pour le polypropylène presque totalement isotactique, les chiffres les plus marquants sont [15] :

- température de fusion : 174°C
- température de transition vitreuse : -17°C
- densité de la phase amorphe à 25°C : 0.85 g/cm<sup>3</sup>
- densité de la phase cristalline à 25°C : 0.95 g/cm<sup>3</sup>
- contrainte de Young moyenne : 30.7MPa
- module de Young moyen : 1.9GPa
- température de service : jusqu'à 120°C

La résistance au choc du pp homopolymère dépend du taux d'isotacticité, de la masse molaire et de la taille des sphérolites (donc des conditions de mise en œuvre et des agents nucléants). Elle est très variable en fonction de la température. En dessous de 5°C, seuls les copolymères à blocs ou les pp modifiés par un élastomère peuvent être utilisés comme le montre le tableau 2.

Type de polymère	Type de transformation	IF (g/10mn) 230°C 2.16Kg	Choc Izod (entaillé) à 23°C KJ/m <sup>2</sup>	Choc Izod (entaillé) à - 20°C KJ/m <sup>2</sup>
Homopolymère	Extrusion films et feuilles	1.9 à 12	4 à 6	-
Homopolymère	Injection et fibres textiles	3.5 à 55	2.5 à 4	-
Copolymère «choc»	Extrusion	0.8 à 1.3	>50	6 à 9
Copolymère «choc»	Injection	1.3 à 100	3.5>40	2.5 à 6
Copolymère	Extrusion	1.7 à 1.8	7.5 à 16	-
Copolymère	Injection	1.8 à 40	5 à 16	-

**Tableau 2** : propriétés au choc en fonction de l'indice de fluidité pour différents PP

En général, le polypropylène peut être considéré comme inerte chimiquement une structure très stable, sauf avec les hydrocarbures aromatiques et à des températures

élevées. Il peut résister à la plupart des acides inorganiques. Par contre, il n'est pas indiqué pour une utilisation avec la plupart des solvants organiques, cela est dû à son gonflement.

Toutes ces propriétés ajoutées à sa résistance à l'eau, sa basse densité et son rapport qualité/prix donnent au polypropylène son grand intérêt industriel.

### **I.6. Conclusion**

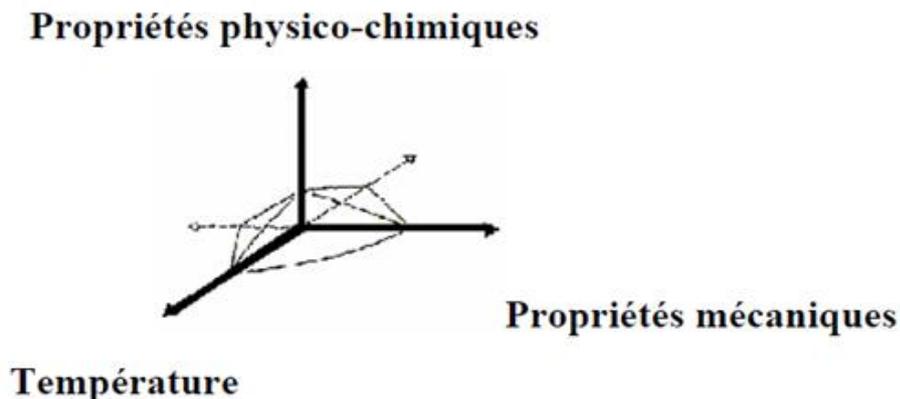
Le polypropylène est l'un des polymères les plus privilégiés pour l'industrie de l'emballage et des profilés pour une très large gamme d'utilisation. Par conséquent, il est retrouvé en grand quantité dans les décharges.

# *Chapitre II*

## II.1.DEGRADATION DES POLYMERES

La durabilité des matériaux ou la constance de performance durant leur cycle de vie dépend de leur structure chimique et de leur application spécifique. Cela implique que le domaine d'existence durable de chaque polymère doit être défini. Un domaine où la température, les contraintes mécaniques et les agents physicochimiques comme l'oxygène et radiation jouent un rôle central et très complexe (fig.6) [15-17].

Quels que soient les facteurs de dégradation et l'évolution ultérieure du matériau, la dégradation d'un polymère commence toujours par une rupture de liaison (scission primaire). L'énergie nécessaire à cette coupure peut être d'origine thermique, lumineuse, mécanique, chimique, etc...



**Figure 6** : les agents affectant la dégradation [16]

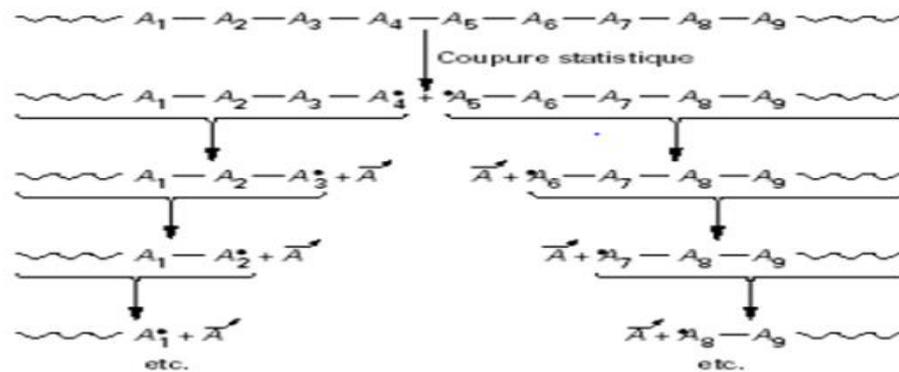
### II.1.1. Dépolymérisation des polymères

La dépolymérisation intervient de façon plus ou moins importante dans les divers types de dégradation. Les phénomènes mis en jeu et les relations qui les régissent présentent une très grande analogie avec ceux relatifs aux polymérisations mais comme l'indique son nom la dépolymérisation est l'inverse de polymérisation. Ses réactions font donc intervenir une élimination séquentielle de molécules de monomère :

- A partir d'un site particulièrement instable préexistant (par exemple extrémité de chaîne) avec un rendement en gaz très élevé puisque chaque acte chimique de dépolymérisation conduit au dégagement d'une molécule de monomère gazeux

Ou

- Résultant d'une coupure statique comme représenté dans la figure 7, avec la variation de la masse molaire plus importante
  - De  $M_0/2$  dans le cas des coupures statiques
  - De  $M_0$  à  $M_0 (1-1/DP_n)$  pour la dépolymérisation en extrémités de chaîne [32]



**Figure 7:** réaction de dépolymérisation amorcée par coupure statique (les indices 1,2,..., 9 permettent de repérer la position relative des motifs monomères A sur la chaîne macromoléculaire) [17]

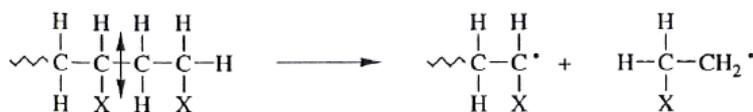
➤ **Amorçage**

La majorité des scissions primaires sont d'origine thermique ou photochimique.

Elles se produisent à un endroit quelconque de la chaîne :



Ou à une extrémité :

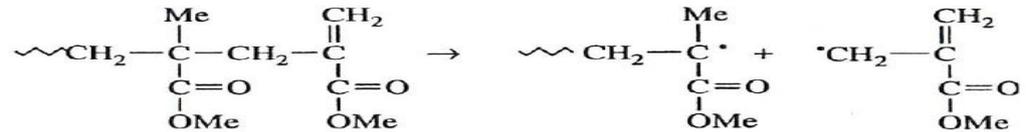


Les ruptures initiales dépendent de divers facteurs [15] :

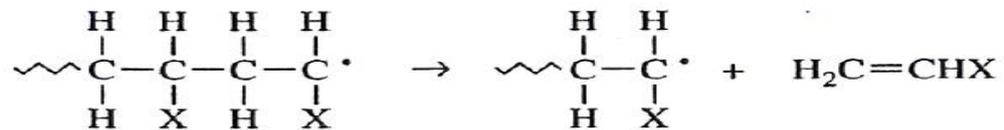
- Présence de restes catalytiques

- Incorporation d'oxygène dans la chaîne ou dans les groupes latéraux
- Existence de liaisons faibles, particulièrement aux extrémités des chaînes

Ainsi, l'existence d'une liaison double terminale, due à une terminaison par dismutation, favorise une coupure en bout de chaîne :



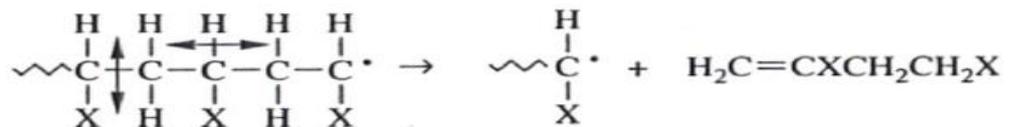
➤ Dépropagation



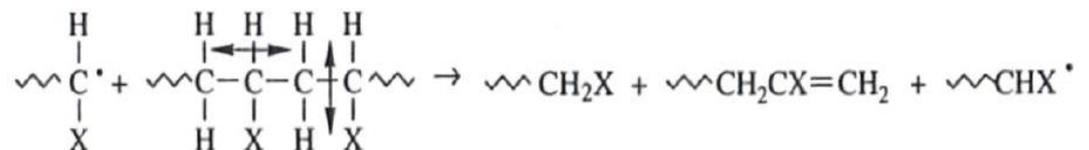
Transfert

Comme en polymérisation, il y a transfert quand une chaîne en cours de dépropagation perd son activité au profit d'une autre entité. Le transfert au polymère, le plus fréquent, peut être intra-ou intermoléculaire :

Transfert intramoléculaire :



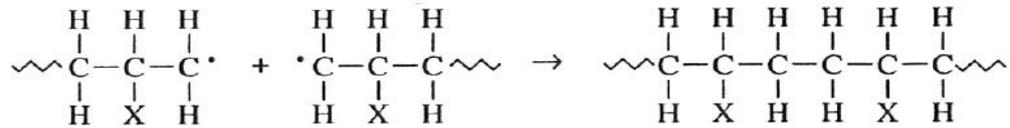
Transfert intermoléculaire :



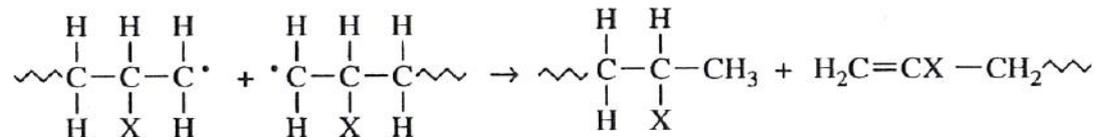
➤ Terminaison :

Comme en polymérisation, les modes de terminaison les plus courants sont bimoléculaires et font intervenir deux types de réaction :

1. Combinaison :



2. Dismutation ou disproportionnement :



II.1.2. Dépolymérisation du polypropylène

Le groupement méthyle du polypropylène contribue à la stabilisation du radical formé lors de l'amorçage et crée un encombrement stérique qui gêne l'approche du site de transfert par le radical, de plus les hydrogènes tertiaires sont des sites très actifs. Par conséquent, plus les radicaux formés sont stables, plus la contribution du transfert à la dépolymérisation du polypropylène est faible et plus la contribution de la dépropagation est forte avec une importante quantité de monomères formée.

II.1.3. Dégradation thermique :

La dégradation thermique a lieu quand le polymère est exposé à de hautes températures. Le taux de dégradation dépend de la stabilité thermique du polymère.

En général, la dégradation purement thermique est rare alors que la dégradation thermochimique est plus fréquente.

Trois températures caractérisent la dégradation thermique :

- La température plafond Tc correspond à l'équilibre :  
 Polymérisation  $\longleftrightarrow$  dépolymérisation

Pour des chaînes porteuses d'au moins une extrémité active.

- La température de décomposition Td, la température à laquelle la vitesse de décomposition du polymère dans le vide est de 1%min<sup>-1</sup>. A cette température, il y a formation d'extrémités actives radicalaires par scission.

- La température de demi-vie ( $T_{1/2}$ ), qui est la température à laquelle il faut chauffer un échantillon pour que la moitié en soit décomposée après 30 minutes de chauffage. Elle est donnée par la relation empirique suivante :

$$T_{1/2} = 1.6E + 14$$

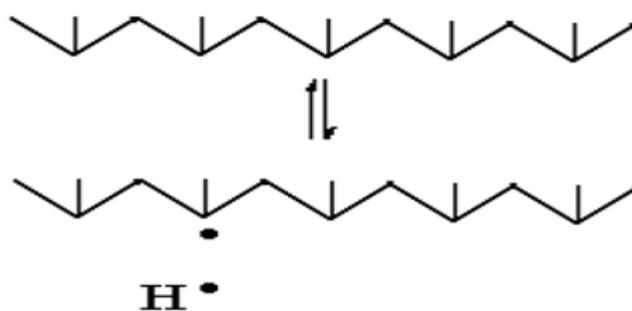
Où E est la valeur de l'énergie de rupture, en  $\text{KJ.mol}^{-1}$ , pour la scission primaire.

Monomère (a)	Volatilisation (b)	Td (c)	$T_{1/2}$ (d)
0.2 - 2	0.069	380	387

**Tableau 3 :** grandeurs caractéristiques de la dégradation thermique du polypropylène [14]

- a) Pourcentage en masse de monomère formé lors d'une dépolymérisation thermique à 300-350°C dans le vide
- b) Vitesse de volatilisation du polymère à 350°C ( $\% \text{min}^{-1}$ )
- c) Température de décomposition dans le vide
- d) Température de demi-vie (le polymère perd 50% de son poids en 30 min)

Le polypropylène est généralement manufacturé à l'état fondu, à une température au-dessus de la température de fusion mais bien sûr bien au-dessous de la température de décomposition présentée dans le tableau 3. Cela n'empêche pas que quelques dégradations peuvent s'opérer via la formation de radicaux libres initiateurs de réaction en chaîne (fig.8).



**Figure 8 :** la formation radicalaire du polypropylène [14]

II.1.4. Dégradation thermique du polypropylène

Le polypropylène isotactique subit d'une façon prédominante une dégradation par rupture de chaîne. Cela est dû à un carbone tertiaire très réactif [18,19] comme le montre la figure 9, ainsi que d'autres réactions, comme la formation de liaisons doubles, que peut subir le polymère [20].

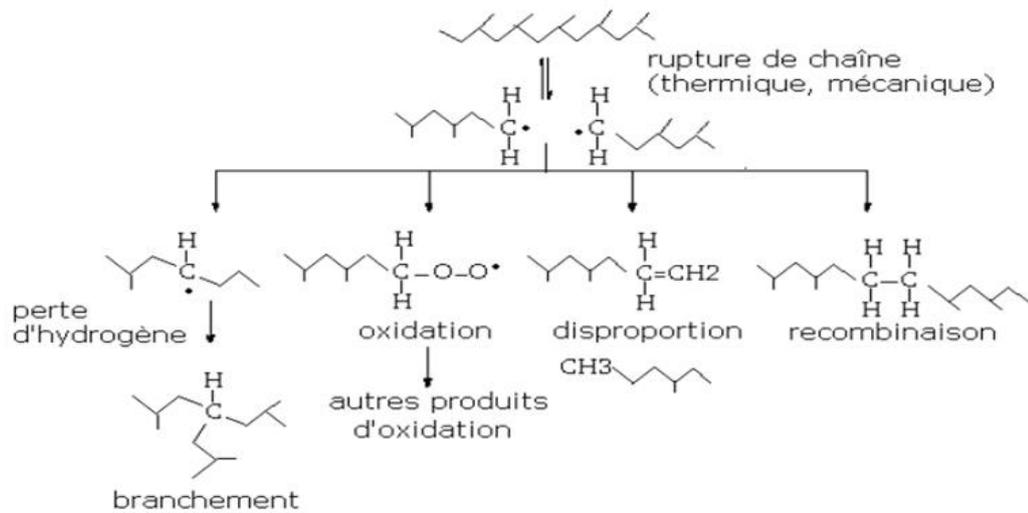
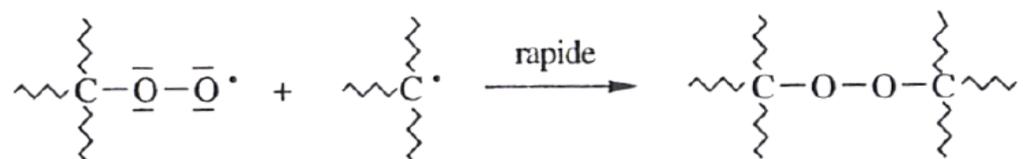


Figure 9 : les réactions après traitement thermique du pp [19]

II.1.5. Dégradation oxydante

L'oxygène entrant en réaction est pratiquement toujours situé dans les zones amorphes. La vitesse de la dernière réaction «R» varie avec la nature de l'hydrogène arraché, ainsi  $R_{tert.} > R_{sec.} > R_{pri}$  [15].

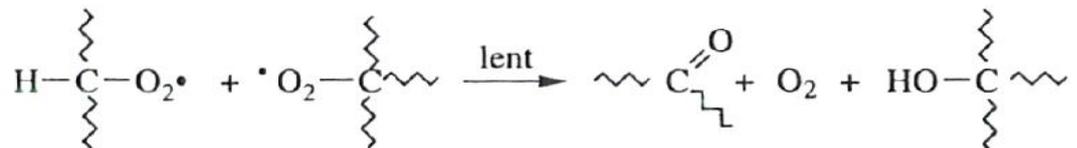
Le radical peroxy peut intervenir dans d'autres réactions :



Ou

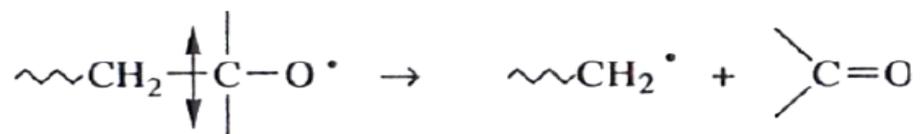


Une partie des radicaux  $\sim\text{C}-\text{O}\cdot$  s'additionnent entre eux pour former le peroxyde correspondant  $\sim\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}\sim$ , on également



La première espèce chimique thermiquement formée dans la plupart des dégradations oxydantes de polymères est le groupe hydroperoxyde qui est très labile car l'énergie de la liaison O-O est faible.

Les macro-radicaux formés par coupure d'un hydro peroxyde ou d'un peroxyde peuvent arracher un hydrogène sur un des sites réactifs ou subir un clivage  $\beta$  :



### II.1.6. Oxydation thermique du polypropylène

Pour oxyder un matériau, l'oxygène doit adsorber sur la surface et diffuser dans le matériau. Dans la plupart des polyoléfines, les régions amorphes sont plus susceptibles à la diffusion de l'oxygène et à sa solubilité que les régions cristallines. La dégradation du polypropylène isotactique par oxydation thermique est significative alors que la dégradation n'est pas remarquable dans le cas du polypropylène atactique. Dans le polypropylène isotactique, les groupements méthyles sont localisés du même côté du plan de la chaîne principale de carbone, de plus la plus grande partie des séquences de monomères répétées sont de configuration méso [16] alors que les

structures racémiques existent dans le polypropylène atactique et plus encore dans le polypropylène syndiotactique. Il est raisonnable pour Hatanaka [16] d'assurer que la dégradation thermo-oxidative est diminuée significativement par la structure racémique du polypropylène atactique et du polypropylène syndiotactique et que la stabilité oxido-thermique du syndiotactique est beaucoup plus appréciable que celles des polypropylènes atactique et isotactique.

Cette différence de stabilité à la dégradation oxydo-thermique des deux polypropylènes isotactique et syndiotactique est due aux deux raisons suivantes [17] :

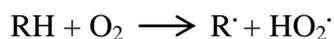
- La différence de l'énergie de dissociation de la chaîne principale.
- La scission de la chaîne principale peut difficilement être entamée du polypropylène syndiotactique car l'atome d'hydrogène adjacent.

L'oxydation thermique des polyoléfines et principalement celle de polypropylène est particulièrement importante et complexe vu le rôle très important que peuvent jouer les résidus du catalyseur de polymérisation.

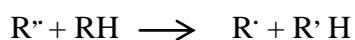
L'évidence que l'oxydation thermique du polypropylène peut être catalysée par les résidus du catalyseur utilisé lors de sa polymérisation a été faite par des études de dégradation de films de polypropylène obtenus par compression en utilisant la microscopie UV. Il en est apparu que l'influence des résidus de catalyseurs dépend de la température. Comme une possible explication, il a été admis que des changements s'opèrent dans le mécanisme de la décomposition de l'hydroperoxyde. Il a été suggéré que cette décomposition survient thermiquement à de très hautes températures alors qu'en présence des résidus catalyseur, elle survient, à de plus faibles températures. [21]

L'oxydation directe par l'oxygène est un processus radicalaire en chaînes :

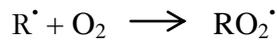
- **Amorçage**



- **Amorceur 2fR'**

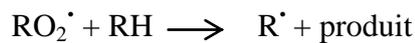
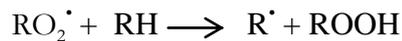


➤ **Conversion des radicaux**

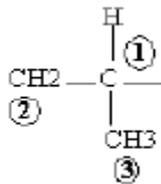


La transformation des radicaux primaires en radicaux peroxyde est extrêmement rapide.

➤ **Propagation**

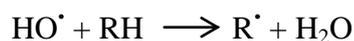


Cette étape gouverne la vitesse de propagation du processus, il s'agit de l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur le polymère. Ce sont les énergies de dissociation des liaisons C-H les plus faibles qui déterminent le site d'attaque préférentiel de l'oxydation

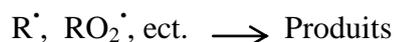


La grande majorité des actes chimiques impliqueront l'hydrogène du carbone tertiaire (1) plutôt que celui du groupement méthylène (2), et pratiquement aucun arrachement d'hydrogène ne sera observé sur le groupement méthyle (3). [17]

➤ **Décomposition des hyperperoxydes et ramification des chaînes :**



➤ **Terminaison**



En plus de ces étapes classiques [15], d'autres étapes sont propres aux polyoléfines donc au polypropylène. Il s'agit de l'étape de conversion radicalaire consommatrice d'oxygène et correspondant à une stabilisation et étape de branchement.

Les mécanismes de terminaison de la dégradation oxydant sont encore très mal connus. Dans les milieux à très haut viscosité (polymère solide), elle est presque monomoléculaire.

### II.1.7. Dégradation mécanique

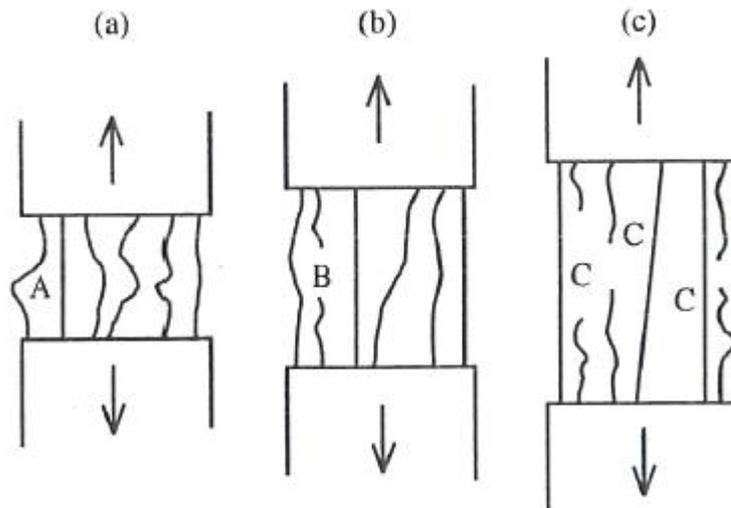
Les transformations chimiques mises en jeu dans un polymère par une contrainte mécanique couvrent un domaine très large. Principalement [15] :

- La mécano-chimie : ou les coupures de chaîne par action d'une contrainte mécanique sont réalisées volontairement dans le but de produire de nouvelles structures ; ainsi, par malaxage d'un mélange de polymères en extrudeuse, on forme des polymères greffés et séquencés.
- La dégradation mécanique regroupe des phénomènes qui ont des causes mal définies ou inconnues. Elles sont très nombreuses : déformation irréversible, microfissuration, fracture, fatigue sous contrainte dynamique ou statique, et se produisent lors de la mise en œuvre ou de l'utilisation si celle-ci impose des contraintes mécaniques proprement dites et des contraintes chimiques ou d'environnement.

La dégradation mécanique est souvent accompagnée d'échauffement et il peut être difficile de séparer les dégradations thermiques et mécaniques ; l'analyse des produits de dégradation peut fournir des informations utiles [6].

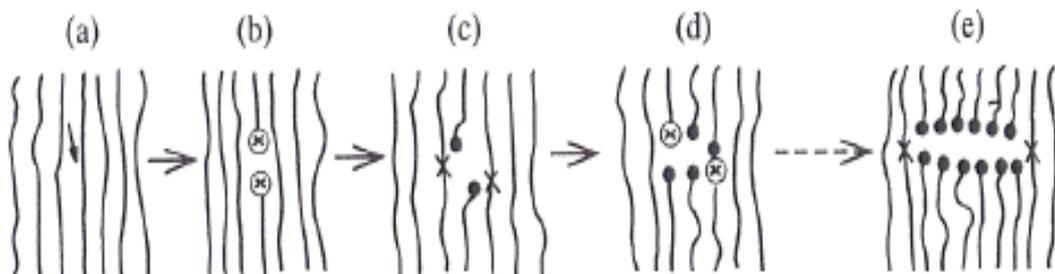
#### II.1.7.1. Processus de dégradation mécanique

Comme pour les autres types de dégradation, la coupure des chaînes constitue le fait essentiel; elle est cependant précédée par des modifications physicochimiques spécifiques de la dégradation mécanique : rupture ou établissement de liaisons secondaires, changement de conformation des chaînes, modification de leur enchevêtrement. Peterlin a proposé [20] un modèle de distribution des contraintes dans un polymère en extension ; il est reproduit sur la figure 10 :



**Figure 10** : distribution des charges sur les différentes chaînes au cours de l'étirement

Dans l'étape (a), on remarque bien que la chaîne A porté toute la charge. Dans l'étape (b), A rompue et deux autres chaînes B portent à leur tour la charge et en fin dans la dernière étape (c), les chaînes B ont rompu et d'autres molécules C portent la charge.



**Figure 11** : modèle de Zurkov pour la formation de zones de rupture submicroscopique [15].

- (a) : rupture d'une chaîne.
- (b) : scission d'une chaîne avec formation de radicaux terminaux X
- (c) : capture d'hydrogène avec formation de groupes terminaux stables et de radicaux intrachaines X ;
- (d) : scission des chaînes porteurs des radicaux transférés en (c)
- (e) : formation d'une zone de rupture submicroscopique.

La figure 11 illustre parfaitement la distribution des contraintes d'après le modèle de Zurkov [15]. Ce dernier a proposé un modèle qui admet qu'une réaction mécano-chimique induit à un endroit déterminé du matériau une rupture de chaîne. Celle-ci se traduit par la formation de deux radicaux qui, par transfert, entraînent la rupture d'autres chaînes adjacentes. Le nombre de radicaux libres présents dans la zone de microfissuration à un instant donné reste égal à deux ; alors que le nombre d'extrémités de chaînes s'accroît de façon importante.

### II.1.7.2. Dégradation durant l'extrusion

Il est très connu que l'extrusion est un procédé des plus sévères que peut supporter un polymère [22], les forces de cisaillement et les températures élevées provoquent une scission mécanique et thermique de la chaîne polymérique, résultant en la formation de fin de chaîne radicalaire (amorçage de phénomène de propagation).

Les polymères sont généralement manufacturés à l'état fondu, à une température au-dessus de la température de fusion mais évidemment bien au-dessous de la température de décomposition. Cela n'empêche que des dégradations thermiques et mécaniques prévalent durant la courte période de mise en œuvre (processing) :

- Thermique : l'important cisaillement par friction peut localement faire augmenter la température au-delà de la température nominale de mise en œuvre (processing) et des liaisons chimiques peuvent être thermiquement tendues jusqu'à ce qu'elles rompent.
- Mécanique : quand la vitesse de déformation des liaisons chimiques est beaucoup plus grande que la vitesse de relaxation des macromolécules, l'énergie d'activation de la fracture des liaisons et par conséquent le temps induit de la dégradation ( $t_i$ ), sont réduits à l'intensité des contraintes appliquées.

La conséquence d'une telle dégradation est la réduction de la masse molaire de 1/2, 1/4 ou 1/8 de la masse molaire initiale. [23]

La dégradation thermomécanique durant la mise en œuvre est enchevêtrée comme le montre la figure 12 :

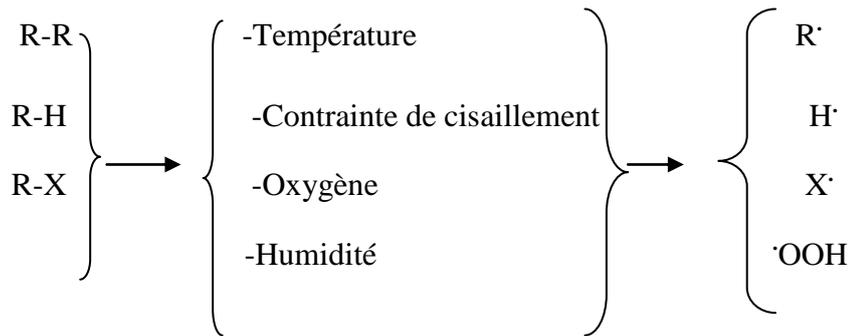


Figure 12 : les facteurs affectant la dégradation thermomécanique

### II.1.8. Conséquences de la dégradation des polymères

#### II.1.8.1. Effet sur la masse molaire

Contrairement aux molécules simples, les polymères ne peuvent pas être définis par une masse molaire exacte mais seulement par une valeur moyenne. La diversité de taille qui caractérise tout échantillon de polymère tient au caractère aléatoire du processus de polymérisation. Qu’il s’agisse des polymérisations en chaîne ou par polycondensation, il s’offre en effet à l’espèce réactive, une multitude de possibilités de réaction d’où résulte la polymolécularité (souvent appelée polydispersité).

La distribution des masses molaires au sein d’un échantillon peut être décrite à l’aide d’une variété de valeurs moyennes, dont les principales sont la masse molaire moyenne en nombre  $\overline{M}_n$  et la masse molaire moyenne en poids  $\overline{M}_w$ . Le degré de polymérisation (Dp) représente le nombre d’unités monomères constitutives d’une chaîne polymère. Il se déduit donc aisément de la masse molaire par la relation dans laquelle  $m$  est la masse molaire de l’unité monomère et  $M$  celle du polymère. Il se déduit aussi des masses molaires moyennes le degré de polymérisation moyen en nombre  $\overline{Dp}_n = \overline{M}_n / m$  et

$\overline{Dp}_w = \overline{M}_w / m$  le degré de polymérisation moyen en poids [24]. Le rapport  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$  représente la distribution de la masse molaire MWD.

<b>Masse molaire moy en nombre</b>	<b>Masse molaire moy en masse</b>	<b>Masse molaire moy en viscosité</b>
$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}}$	$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i}$	$\overline{M}_v = \left[ \frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{\frac{1}{a}}$

Où

$N_i$  est fraction molaire des molécules dans la « $i^{\text{ème}}$ » fraction

$M_i$  est la masse molaire de la « $i^{\text{ème}}$ » fraction

$W_i$  est la masse de la « $i^{\text{ème}}$ » fraction =  $N_i M_i$

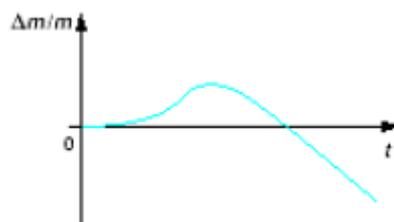
La masse molaire des polymères joue un rôle significatif en vue de la durabilité. Il a été généralement reconnu que le polymère devient plus stable quand sa masse molaire augmente ou quand la fraction des masses faibles diminue. Des chaînes plus courtes donnent un grand nombre de fin de chaînes. Ces extrémités fournissent des éléments très sensibles au vieillissement et à la dégradation en générale. Elles sont même capables de catalyser localement des réactions de dégradation.

Une masse molaire élevée induit les propriétés suivantes :

- Une augmentation du taux d'enchevêtrement (nœuds) qui servent à contrer la propagation des craquelures dans le matériau
- Une chute dans la perméabilité au gaz et donc une baisse dans la propagation des éléments réactifs à travers le matériau. [25]

Cette masse molaire est limitée par d'autres propriétés très importantes pour la mise en œuvre, comme la viscosité du polymère fondu qui augmente avec la masse molaire.

La variation de masse a été étudiée dans le cas de la thermo-oxydation du polypropylène non stabilisé et la courbe de variation de masse a le caractère non monotone schématisé dans la figure 13. [45]



**Figure 13** : allure des variations de masse lors de la thermo-oxydation du PP. [45]

### II.1.8.2. Effet sur les propriétés mécaniques

On sait que la continuité des liaisons covalentes sur de grandes longueurs de chaîne confère aux polymères le statut de matériaux induire par une baisse de la masse molaire, qui induit une détérioration des propriétés mécaniques.

#### II.1.8.2.1. Température de transition vitreuse

Dans le cas des polymères linéaires comme le polypropylène, qui vérifient la loi de Fox-Flory : [17]

$$T_v = T_{v^\infty} - B / \overline{M}_n$$

Avec  $\overline{M}_n$  masse molaire moyenne en nombre

$T_{v^\infty}$  et B constants

Si  $T_{v0}$  et  $T_{vt}$  désignent les valeurs de  $T_v$  avant et après un temps de vieillissement donc de dégradation, la relation précédente conduit à :

$$T_{v0} - T_{vt} = B ( 1/ M_{nt} - 1/ M_{n0} ) = B_{nt}$$

On note que la température de transition vitreuse devrait diminuer proportionnellement à l'avancement de la réaction de coupure de chaîne provoquant une baisse de la masse molaire. [17]

#### II.1.8.2.2. Contrainte à la rupture

On dispose d'une loi de Flory identique à celle établie pour  $T_v$  :

$$\sigma_R = \sigma_{R^\infty} - C / \overline{M}_n$$

Avec C constante dépendant du type de polymère

$\sigma_{R^\infty}$  contrainte à la rupture d'un échantillon hypothétique de masse moléculaire infinie

Ce qui conduit à :

$$\sigma_{Rt} = \sigma_{R0} - Cnt$$

La contrainte à la rupture diminue au cours du temps. Cette loi n'est cependant applicable que dans un nombre restreint de cas. [17]

### II.1.8.2.3. Résilience à la fracture

La résilience ne varie pas comme la contrainte à la rupture d'une façon monotone avec la masse molaire. Cela est dû à un facteur déterminant pour la résilience qui est l'enchevêtrement des chaînes, inexistant lorsque la masse molaire est inférieure à une valeur critique  $M_c$ . La résilience peut varier d'un facteur supérieur à 10 au voisinage de  $M_c$ . [17]

## II.2. Conclusion

L'exigence de plus en plus grande des utilisateurs quant à la fiabilité des matériaux organiques, particulièrement quand les performances élevées sont demandées, donne à la dégradation une place de plus en plus importante. Elle doit être prise en considération à tous les niveaux : synthèse, mise en forme et utilisation.

La conséquence majeure de la dégradation est la rupture de chaînes moléculaires induisant une baisse de la masse moléculaire [12,13]. Cette dernière est une donnée essentielle dans le processus de mise en œuvre des polymères et conduit à une révision des formulations de production. Le mélange avec de la matière vierge avec ou sans modifiants peut améliorer les propriétés du polymère.

# *Chapitre III*

**III.1. Matériaux utilisés dans la fabrication des sacs**

Le **polypropylène** utilisé dans la toile tissée avec la caractéristique suivante :

- Grade commerciale : type HO3ML.
- Masse volumique :  $0,900 \text{ g/cm}^3$ .
- Indice de fluidité à chaud en masse : ( $230^\circ \text{ C}/2,16 \text{ Kg}$ ) :  $3,2\text{g}/10\text{min}$ .
- Module de traction :  $1500 \text{ MPa}$ .
- Contrainte de traction (élasticité) :  $34 \text{ MPa}$ .
- Allongement a la rupture :  $>50\%$ .

**Polypropylène** utilisé dans la toile d'induction avec les caractéristiques suivantes :

- Grade commercial : type 511A.
- Masse volumique :  $0,905\text{g/cm}^3$ .
- Indice de fluidité à chaud en masse : ( $230^\circ\text{C}/2,16\text{Kg}$ ) :  $25\text{g}/10\text{min}$ .
- Module de traction :  $1520\text{MPa}$
- Contrainte de traction (élasticité) :  $35\text{MPa}$
- Allongement a la rupture :  $>11\%$

**Polyéthylène** utilisé dans la toile d'induction, avec les caractéristiques suivantes :

- Grade commercial : type H12ML
- Masse volumique :  $0,9 \text{ g/cm}^3$
- Indice de fluidité à chaud en masse : ( $230^\circ\text{C}/2,16\text{Kg}$ ) :  $12\text{g}/10 \text{ min}$ .
- Module de traction :  $1550\text{MPa}$
- Contrainte de traction (élasticité) :  $35\text{MPa}$
- Allongement a la rupture :  $>50\%$ .
- Le carbonate de calcium( $\text{CaCO}_3$ ).

**Le carbonate de calcium( $\text{CaCO}_3$ )**

Le produit commercialisé est de type ACNL 7201, de couleur naturelle blanche utilisé à une concentration de 7% principalement pour donner la couleur blanche aux sacs, les propriétés du produit sont comme le suivant :

Humidité :  $<0,15\%$  ;

Densité :  $1.87$  ;

Résistance à la chaleur : 300°C

### **III.2. Fabrication des sacs**

Les sacs utilisés dans notre étude sont :

- Sacs enduits oxo-biodégradables 1% de stabilisant et 0 % d'additif oxo
- Sacs enduits oxo-biodégradables à 1% de stabilisant et 0.5% d'additif oxo.
- Sacs enduits oxo-biodégradables à 1% de stabilisant et 1% d'additif oxo.

Le processus de fabrication des sacs enduits produits par SASACE est constitué essentiellement des étapes suivantes :

- la première étape consiste à extruder un film de plastique de faible épaisseur servant à produire des bobine de bandelettes après un découpage linéaire par des lames équidistances garantissant une largeur adéquate aux besoins et spécifications techniques de l'étape suivante .

L'extrudeuse mono vis assurant la première étape du processus de fabrication en l'occurrence la STAREX 1000S, peut atteindre les 420m/min. Le principe de cette dernière consiste à transporter, fondre, plastifier et comprimer le mélange de matière première à l'aide d'une vis de plastification. le mélange plastifier passe ensuite sous pression à travers la filière dont la température est entre 235et 245°C, la machine utilise en plus du propylène come matière de base, des matières additionnelles telle que le carbonate de calcium, l'additif oxo et le stabilisant à des taux bien déterminés pour donner à la bandelette des propriétés physico-mécaniques spécifiques garantissant un niveau de qualité remarquable .Il est possible de développer ainsi une capacité de production allant jusqu'à 7 tonnes/jour.

- Une fois la bandelette produite, elle est utilisée comme élément d'entrée de la deuxième étape du processus de la fabrication, les bandelettes sont tissées circulairement avec un procédé donnant naissance à un rouleau de toile tissées. SASACE dispose de 33 tisseuses de type SL6 & ADVENTX 840. La vitesse de tissage atteint lors de la fabrication de nos échantillons était de 2,7m/min.
- L'enduction est une étape indispensable dans le processus de fabrication des sacs, le rouleau tissé à ce stade va être enduit par extrusion et lamination avec un mélange de polymère : propylène à 80% et polyéthylène à20%. La machine

utilisée dans cette étape est de type STACOTEC 1500 réglée à une vitesse de 100 m /min.

- Les rouleaux enduits sont imprimés. L'impression est faite avec des encres alimentaires à base de l'eau.

La machine peut atteindre les 150 m/min.

- L'étape de confection est l'étape de finalisation du produit, à ce stade le sac est arrivé à maturité. On confectionne les rouleaux imprimés en les faisant passer dans la machine type AD\*CONVERTEX qui utilise le thermo-soudage pour l'assemblage des différentes parties du sac à savoir le haut, le fond, la valve et le corps du sac ainsi que le micro-perforation pour remettre le remplissage du produit emballé.

### **III.3. Préparation des éprouvettes**

Les échantillons ont été préparés et découpé sous forme rectangulaire de 4 cm de largeur et de 10 cm de longueur pour nous permettre une bonne fixation aux tiges dans l'étuve, et aussi une facilité d'observation du vieillissement au cours du temps.

### **III.4. Vieillissement oxo-thermique**

Les éprouvettes des échantillons (0% ,0.5% et 1% de pro-oxydant) ont été posées dans une étuve réglée à une température de 90°C, au niveau du laboratoire de génie des procédés à l'université de Bejaia.



**Figure14** : Etuve fixée à 90°C.

### III.5. Techniques de caractérisation

#### III.5.1. Spectroscopie infrarouge ATR

Cette technique de mesure spectroscopique permet d'identifier les modifications de structure chimique d'un matériau, notamment des évolutions de groupements fonctionnels. Elle est très utilisée notamment dans la caractérisation de réactions chimiques ou dans l'identification de molécules inconnues.

Le principe de la spectroscopie infrarouge est le suivant : les radiations infrarouges de nombres d'ondes (fréquences) comprises entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  (pour l'infrarouge moyen) sont absorbées par une molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire. La fréquence d'oscillation dépendant de la masse des atomes et de la force de la liaison chimique entre ces atomes, elle est caractéristique d'un groupement ou fonction chimique [14].

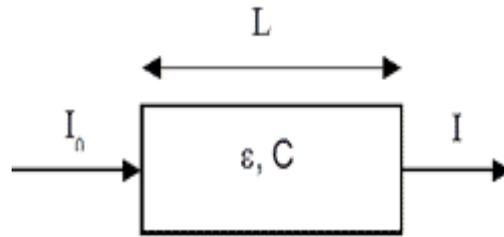
Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau :

- **Qualitativement** : Les longueurs d'onde que l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettant d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

- **Quantitativement** : L'intensité de l'absorption, à la longueur d'onde caractéristique, est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption par la relation de Beer-Lambert [15].

#### **Lois de Beer-Lambert :**

L'atténuation d'un rayonnement monochromatique est reliée au nombre de molécules absorbantes le long d'un trajet optique :



$$A = \epsilon \cdot l \cdot c = I_0/I$$

$$A = \text{Log } 1/T$$

$$T = I/I_0$$

**A** : absorbance

**T** : transmittance

**$\epsilon$**  : coefficient d'absorption moléculaire ou coefficient d'extinction molaire ( $\text{l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  ou  $\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

**l** : trajet optique (Cm)

**C** : concentration de la substance dans la solution ( $\text{mol.l}^{-1}$ )



**Figure 15:** l'appareil Agilent Technologies Cary 630 FTIR pour l'analyse IRFT

**III.5.2. Mesure de la perte de masse**

La perte de masse a été calculée à l'aide d'une balance analytique.

On la mesure par la loi suivante :

$$m(\%) = \left[ \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \right] * 100$$

Où :  $m_i$  et  $m_f$  représentent la masse des films de polyéthylène avant et après la biodégradation, respectivement.

- **Balance :** les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCATEL de précision  $\pm 0,0001\text{g}$  (voir la figure16).



**Figure (16) :** Photographie de la balance analytique.

# *Chapitre IV*

IV.1. La perte de masse

Le pourcentage de perte de masse est calculé en utilisant la relation :

$$m(\%) = \left[ \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \right] * 100$$

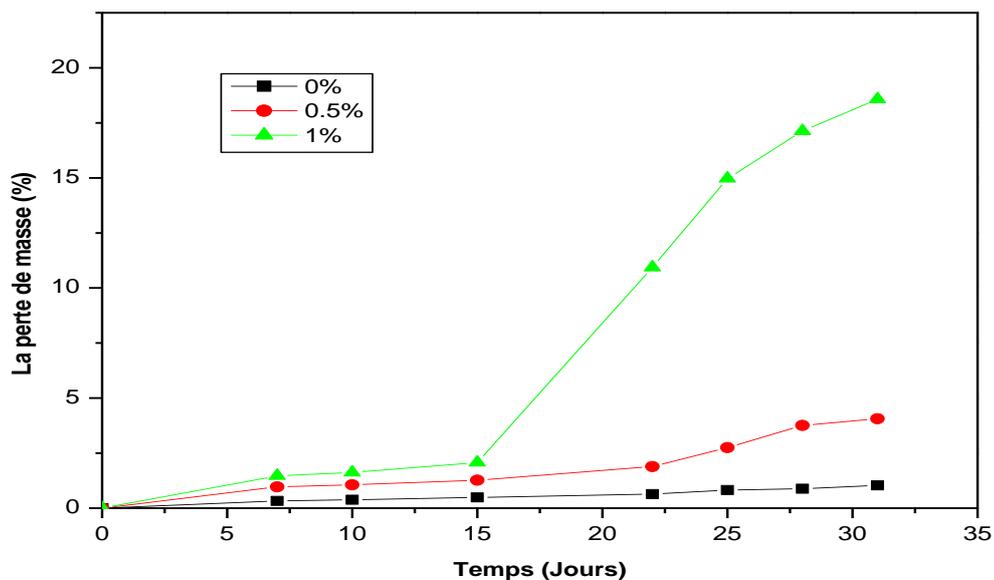
Ou :  $m_i$  et  $m_f$  les masses des films du polypropylène avant et après dégradation.

Le tableau ci-dessous représente le pourcentage de perte de masse en fonction du temps et du taux de pro-oxydant.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure ci-dessous :

Temps \ Taux Additifs	0jours	7jours	10jours	15jours	22jours	25jours	28jours	31jours
0%	0	0,33	0,38	0,49	0,64	0,82	0,88	1,03
0,5%	0	0,97	1,06	1,27	1,89	2,75	3,76	4,06
1%	0	1,47	1,62	2,07	10,94	14,97	17,13	18,57

**Tableau 4:** Pourcentage de la perte de masse en fonction du temps et du taux de pro-oxydant.



**Figure17 :** Evolution de la perte de masse en fonction du temps.

La figure représente l'évolution de la perte de masse des films de PP à (0%, 0.5%, et 1% de pro-oxydant).

On remarque une augmentation de la perte masse proportionnellement avec la concentration en pro-oxydant pour les différents échantillons, sous mis à 90°C au cours du temps. Ceci est attribué au mécanisme de dégradation qui s'effectue par scission de chaînes.

## IV.2. Résultats infrarouge ATR

- **Caractérisation des différents échantillons avant et après la thermo-oxydation par Spectroscopie infrarouge ATR**

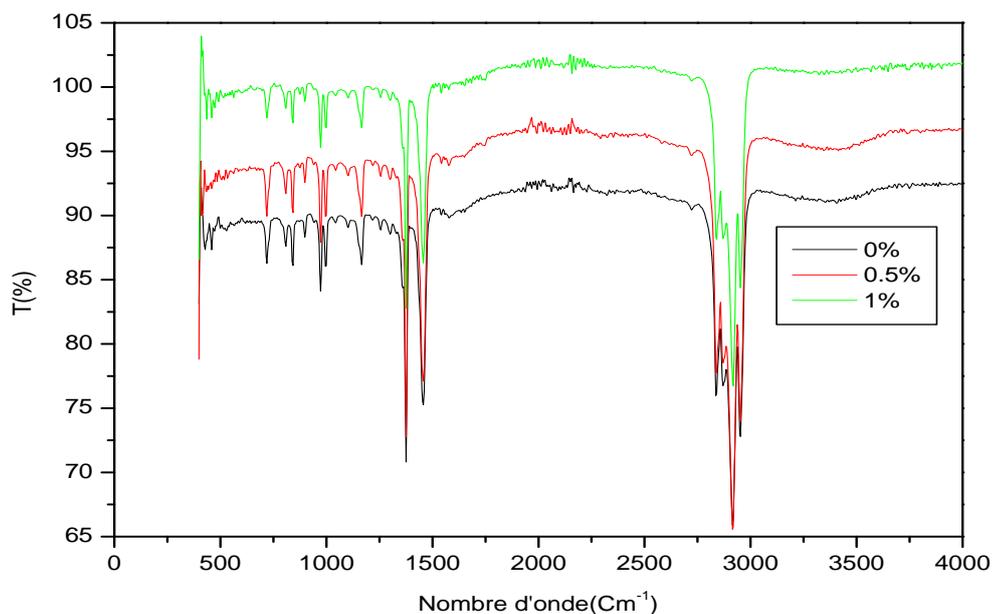
La spectroscopie infrarouge ATR présente un grand intérêt dans l'étude de la dégradation des polymères, notamment dans le cas des polyoléfines. En effet, elle indique tous les groupements présents dans les échantillons avant et après dégradation. Nous avons suivi la dégradation des éprouvettes en étudiant l'effet des paramètres suivants : Taux additif oxo et temps d'exposition à une température de 90°C.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
2955	Bande d'élongation asymétrique des CH <sub>3</sub> .
[2860 -3047]	Bande caractéristique du groupement méthylique (CH <sub>2</sub> ).
1375	Déformation symétrique des CH <sub>3</sub> .
1156	Balancement des CH <sub>3</sub> .

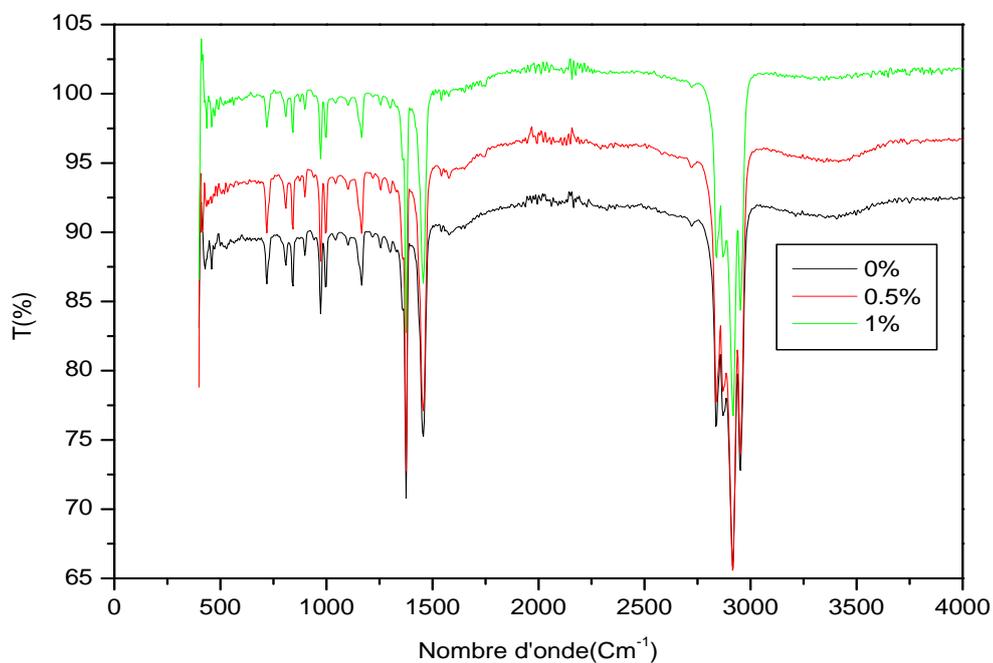
**Tableau 5:** les principales bandes de transmission caractéristiques du PP.

Les figures ci-dessous illustrent les spectres IRATR des films de PP à (0%, 0.5% et 1% d'additif oxo), et montrent les changements qui ont lieu dans les films de PP durant et après le processus de thermo-oxydation dans le domaine 4000-400 Cm<sup>-1</sup>.

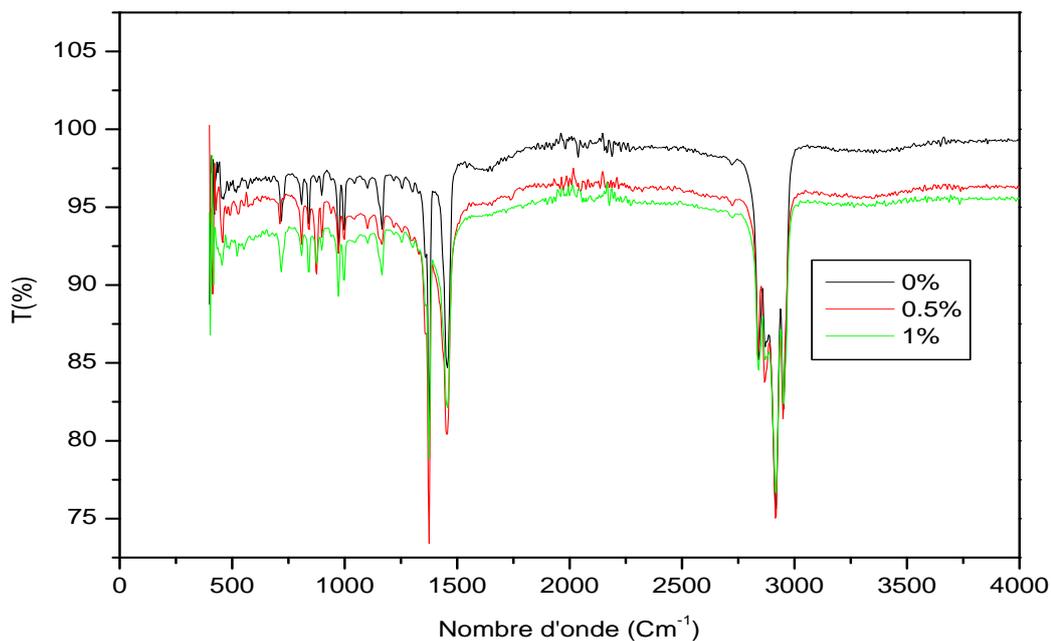
On repère sur chaque spectre les principaux pics et bandes de transmission en IRATR.



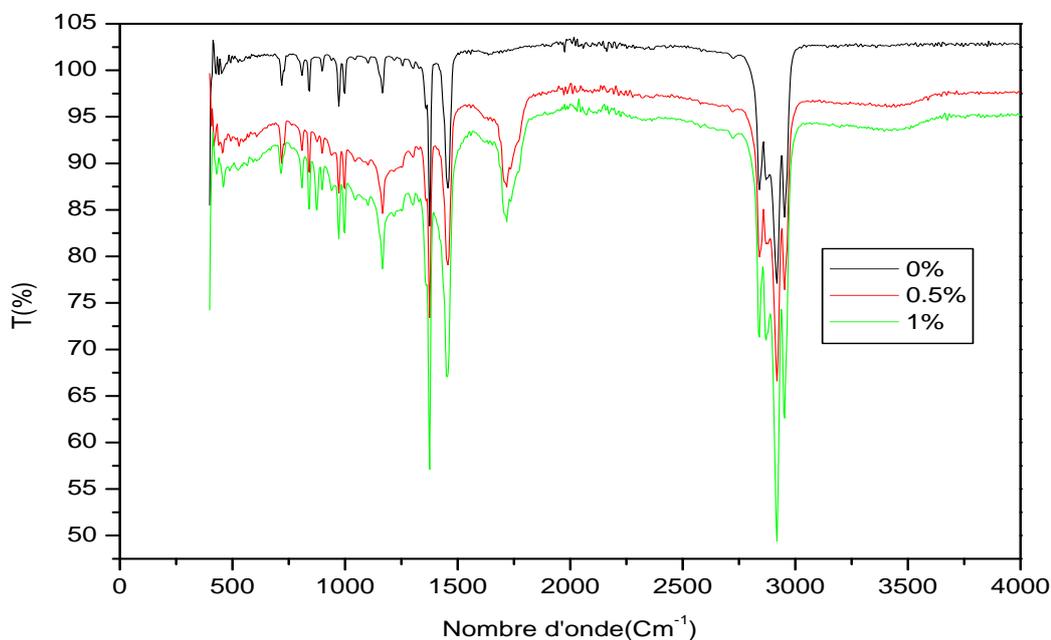
**Figure18** : Spectre IRATR de transmittance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% de prooxydant avant dégradation dans le domaine 400-4000  $\text{Cm}^{-1}$ .



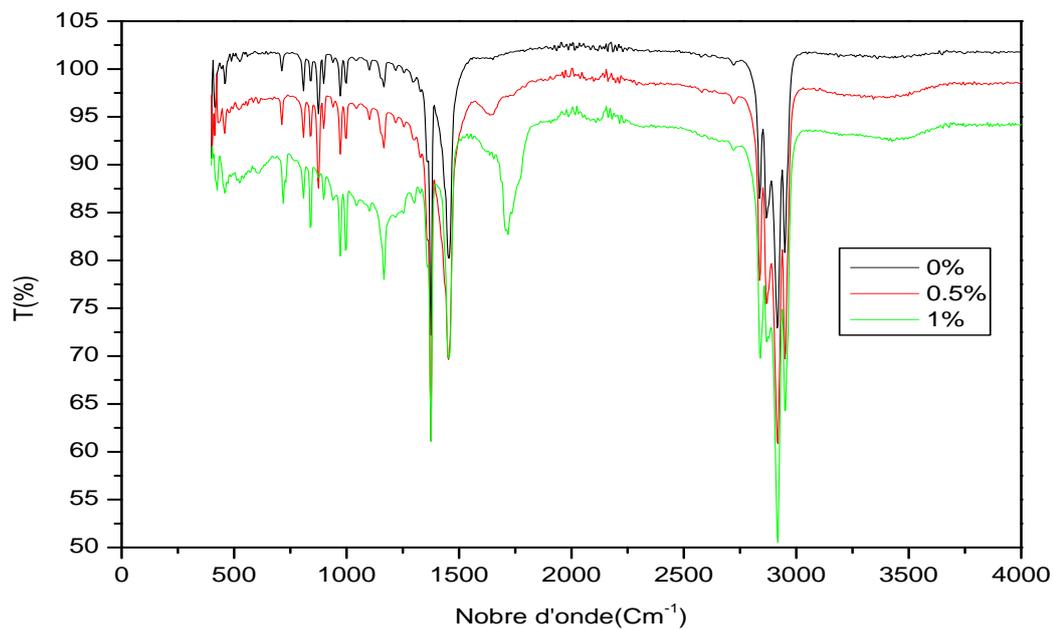
**Figure19** : Spectre IRATR de transmittance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% de prooxydant après 7 jours dans le domaine 400 - 4000  $\text{Cm}^{-1}$ .



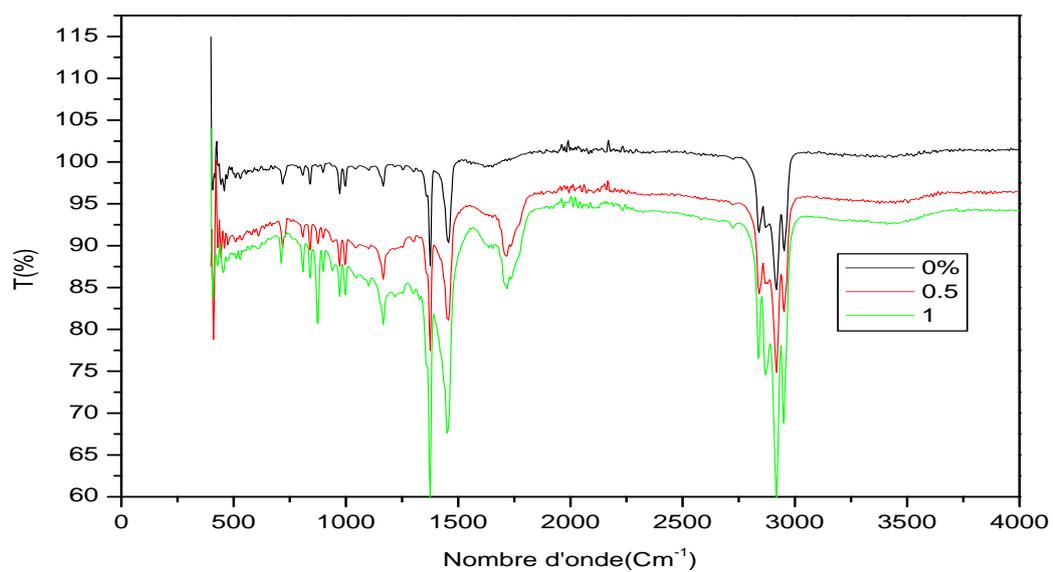
**Figure20** : Spectre IRATR de transmittance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% de pro-oxydant après 10 jours dans le domaine 400 - 4000  $\text{Cm}^{-1}$ .



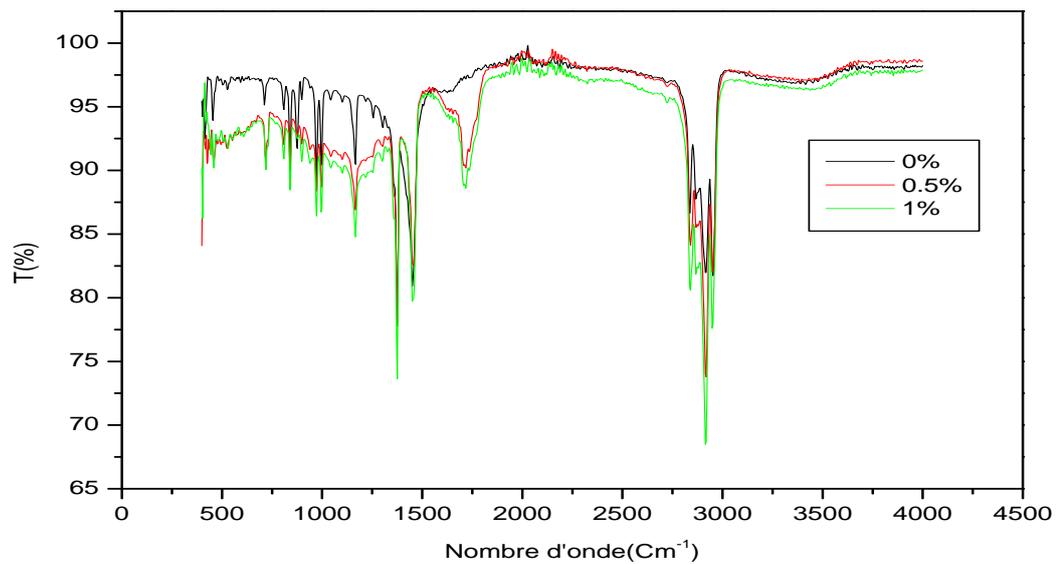
**Figure21** : Spectre IRATR de transmittance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% de pro-oxydant après 15 jours dans le domaine 400-4000  $\text{Cm}^{-1}$ .



**Figure 22 :** Spectre IRATR de transmittance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% de pro-oxydant après 22 jours dans le domaine 400-4000  $\text{Cm}^{-1}$ .



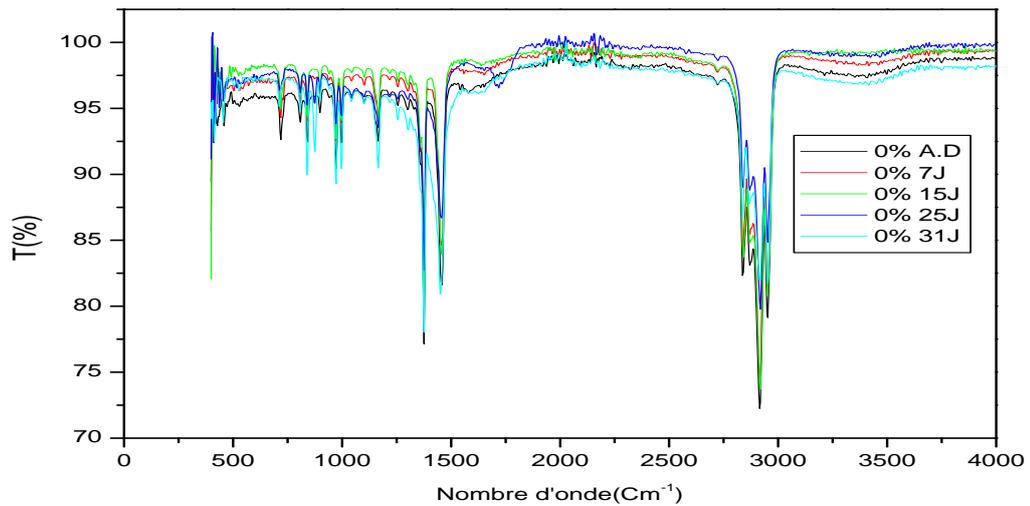
**Figure 23 :** Spectre IRATR de transmittance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% de pro-oxydant après 28 jours dans le domaine 400-4000  $\text{Cm}^{-1}$ .



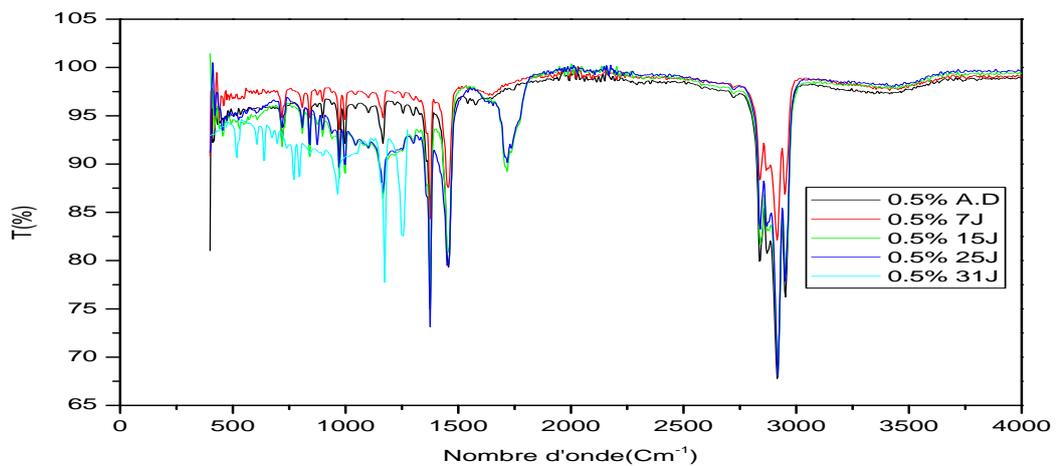
**Figure24 :** Spectre IRATR de transmittance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% de pro-oxydant après 31 jours dans le domaine 400-4000  $\text{Cm}^{-1}$ .

Pour les figures (23,24), en plus des bandes qui caractérisent le polypropylène, on remarque l'apparition d'une bande de transmittance entre [1646-1815] caractéristique du groupement carbonyle (C=O) pour les échantillons à 0.5% et 1% d'additif oxo. Ce groupement est formé suite à la dégradation des films. On a donc scission de chaînes macromoléculaires.

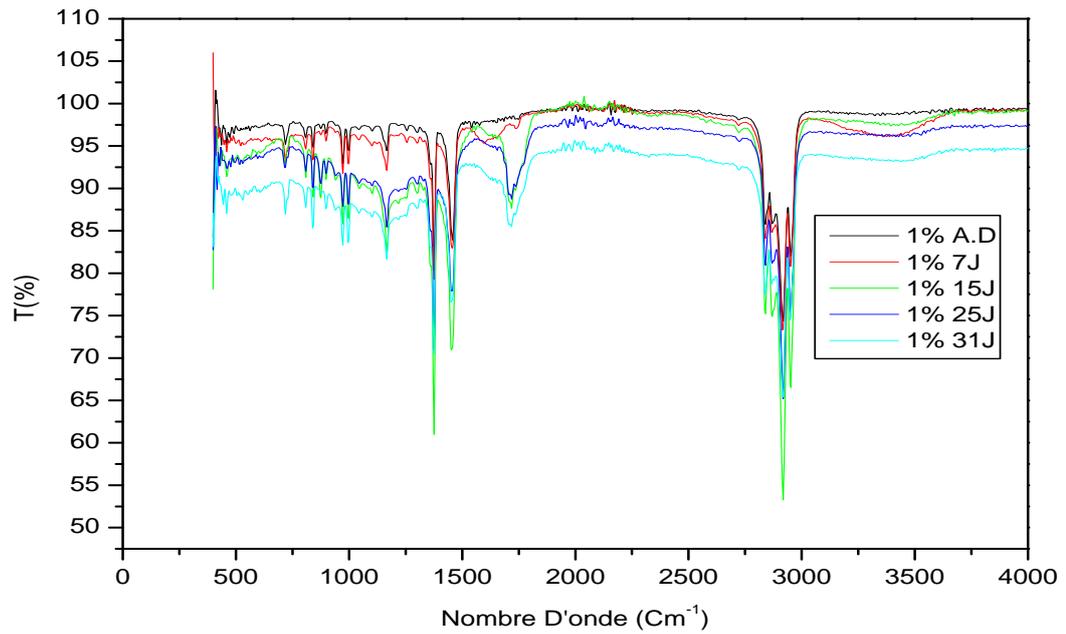
On remarque que l'intensité des pics qui apparaissent augmente au cours du temps.



**Figure 25 :** Spectre IRATR des films du PP à 0% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine  $400\text{-}4000 \text{ Cm}^{-1}$ .



**Figure 26 :** Spectre IRATR des films du PP à 0,5% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine  $400\text{-}4000 \text{ Cm}^{-1}$ .



**Figure 27** : Spectre IRATR des films du PP à 1% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine  $400\text{-}4000\text{ Cm}^{-1}$ .

- **L'indice de carbonyle**

L'indice de carbonyle est une mesure de la concentration des groupes carbonyles dans les films de polypropylène lors de la dégradation.

$$\text{Indice de carbonyle(IC)} = \frac{T_{(\text{CH}_2)}}{T_{(\text{C=O})}} * 100$$

$T_{(\text{C=O})}$ : Transmission des carbonyles (bande de localisée dans la région (1646-1815  $\text{cm}^{-1}$ ).

$T_{(\text{CH}_2)}$ : Transmission de référence de groupement méthyliques dans la région (2860-3047  $\text{cm}^{-1}$ ).

Les résultats sont portés dans les tableaux si dessous :

Echantillon	0% A .D	0% Après 7J	0% Après 15J	0% Après	0% Après 31j
$T_{(\text{C=O})}$	83.38	83.76	84.53	85.70	86.45
$T_{(\text{CH}_2)}$	3.30	3.30	3.30	3.30	3.30
IC(%)	3	3	3	3	3

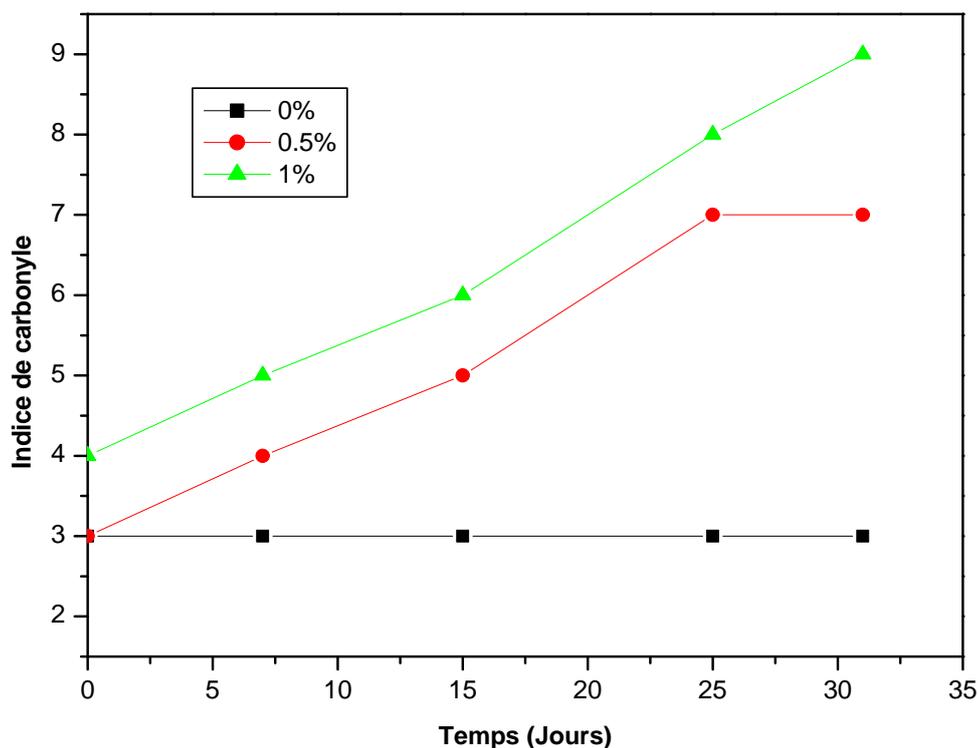
**Tableau 06 :** Indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène de 0% de pro-oxydant.

Echantillon	0.5% A .D	0.5% Après 7J	0.5% Après 15J	0.5% Après 25J	0.5% Après 31J
$A_{(\text{C=O})}$	82.61	81.65	65.70	45.80	38.55
$A_{(\text{CH}_2)}$	3.30	3.30	3.30	3.30	3.30
IC(%)	3	4	5	7	8

**Tableau 07 :** Indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène de 0.5% de pro-oxydant.

Echantillon	1% A .D	1% Après 7J	1% Après 15J	1% Après 25J	1% Après 31J
$A_{(\text{C=O})}$	70.37	65.40	47.74	40.98	36.25
$A_{(\text{CH}_2)}$	3.30	3.30	3.30	3.30	3.30
IC(%)	4	5	6	7	9

**Tableau 08 :** Indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène de 1% de pro-oxydant.



**Figure 28 :** La variation de l'indice de carbonyle des films de PP à (0%, 0.5%, et 1% de pro-oxydant) au cours de la thermo-oxydation.

D'après la figure 28 on constate que l'indice de carbonyle augmente d'une façon remarquable pour les deux échantillons à 0.5% et 1% d'additifs au cours de la thermo-oxydation, contrairement pour l'échantillon à 0% d'additifs, sur lequel on remarque une variation négligeable de l'indice de carbonyle.

Dans le cas de l'oxo-biodégradation des polyoléfines (PE, PP) l'indice de carbonyle augmente durant la période d'oxydation (photo-oxydation, thermo-oxydation...)

### IV.3. Images des films à (0%,0.5% et 1%) du pro-oxydant avant et après dégradation



Film à 0% du pro-oxydant    Film à 0.5% du pro-oxydant    Film à 1% du pro-oxydant

**Figure 29** : Images des films à (0%, 0.5% et 1%) du pro-oxydant avant dégradation.



Film a 0% du pro-oxydant.    Film à 0.5% du pro-oxydant.    Film à 1% du pro-oxydant.

**Figure 30** : Image des films à (0%, 0.5% et 1%) du pro-oxydant après dégradation.

D'après ces photos on remarque aucun changement sur l'échantillon à 0% du pro-oxydant au cours du temps, et un changement de couleur est apparu sur l'échantillon à 0.5% du pro-oxydant avec un vieillissement remarquable, contrairement pour l'échantillon de 1% du pro-oxydant, on note qu'il a perdu sa forme et il s'effrite facilement dans les mains.

Suite à ces observation on peut dire que la dégradation avance en fonction du taux du pro-oxydant.

*Reference*

*Bibliographiques*

## References bibliographiques

- [1] T.C.CHUNG. Synthesis of functional polyolefin copolymers with graft and block structures. Prog. Polym. Sci. Vol 27 (2002) 39-85.
- [2] B.RANBY. Photo initiated modifications of polymers: photo crosslinking surface photo grafting and photo lamination. Mat. Res. Innovat. Vol 2 (1998) 64-71.
- [3] H.KACZMAREK; D.OLDAK, A. PODGORSKI. Photo chemical properties of polyethylene modified by low- molecular organic compounds. Polym. J. Vol 35 No 8 (2003) 634-639.
- [4] G. Natta, P. Pino, P. Corradini and e. al, "Crystalline high polymers of  $\alpha$ -olefins", J. Am. Chem. Soc,77, 1708-10(1955) .
- [5] Svoboda P, Zeng C, Wang H, James Lee L, Tomasko DL, "Morphology and mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites", Journal of Applied Polymer Science, 85 , 1562-1570,2002.
- [6] Bonte, Y. and Schweda, R, "Polypropylene [PP]", Kunststoffe plast Europe, v. 91(10), p. 262-266, 2001.
- [7] Kissel. J., Han, H. J., & Meyer, J. A. "Handbook of polypropylene and polypropylene composites", (pp.15-37). New York. Marcel Dekker, 1999.
- [8] Maria Esteva, Karen Pvelka, "Corrugated polypropylene: properties and its use in conservation". Technology and structure of records Materials, LIS 392.p5
- [9] E. P. J. Moore, "Polypropylene Handbook" ., Hanser Publishers, New York, (1996).
- [10] F. Strcker M. Brush, R. Mulhaupt , "Effect of reducible, properties of temperature and rate of " Polymer", vol. 38, N°21, 1997,p.5347-5353.
- [11] M. Fantanille, Y. Gnanou, "Structure moléculaire et morphologique des polymères" Techniques de l'ingénieur, Traité Plastiques et Composites, A 3042.
- [12] S. Cosien Casus, "Investigation of polypropylene/clay composites " these de Master, Université de Crawfield (2002).
- [13] C. Duval, "Polypropylène" Techniques de l'Ingénieur, Traité plastiques et Composites, AM 3320.
- [14] Sinnott. R. K, Coulson and Richardson's, "Chemical Engineering", vol. 6, Butterworth-Heineman, Oxford, 2000, p. 301.
- [15] Jean Pierre Mercier Ernest maréchal, «Chimie des Polymères», vol. 13, chap.10, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.

- [16] T. Hatanaka, "Investigation of the mechanism of thermo-oxidative degradation of polypropylene with a variety of primary structures" IUPAC, 37th international symposium of macromolecules (1998).
- [17] J. Verdu, "Vieillissement chimique des plastiques: aspects généraux", Techniques de l'Ingénieur.
- [18] T. Hatanaka, M. Toreno, "thermo-oxidative degradation of molten state polypropylene with a variety of tacticity", Materials life, vol. 9, p180 (1997)
- [19] S. Moss, H. Zweifel, "Polymer Degradation and Stability", 1989, 25, p217
- [20] A. Peterlin, J. Polym. Sci. C32, 297, (1971).
- [21] A. Hamidi, S. Halim Hamid, "Handbook of polymer degradation" New York Marcel Dekker, p292, 295, (2000).
- [22] C.N. Kartalis, C.D. papaspyrides, R. Pfaender, K. Hoffann, H. Herbst, "Closed-loop recycling of postulated pp-filled garden chairs using the restabilization technique", Journal of Applied Polymer Science, 1999, Vol. 73 N°9, p1775.
- [23] R.J. Wroczynski, M. Rubinsztajn, R.A. Potyrailo, "Evaluation of process degradation of polymer formulations utilizing high throughput preparation dual analysis methods" Macromolecular rapid communication, vol 25, issue 1, p264-264, (2004).
- [24] J. Lesec, "Masse molaire moyenne", Techniques de l'Ingénieur, Traité plastiques et composites, A 3060
- [25] P. Bartolomeo, "Deriving a prediction of the life cycle of geosynthetic polymers" Bulletins des laboratoires des ponts et Chaussées, N°243- Réf 4456, p.51, (2003).
- [26] J. Verdu, "Vieillissement chimique : modélisation cinétique", Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et Composites, AM 3153.
- [27] C. Christiani, C. Kason, R. Shishoo, "the effect of reprocessing of polypropylene on fiber spinning", Journal of appl. Pol. Sc., vol. 73, p.1859-1867, (1998).
- [28] L. Incarnato, p. Scarfato, D. Acieno, "Rheological properties of recycled polypropylene", Polm. Eng. Sc., vol. 23, p. 463 (1999).
- [29] K.L. NAÏT-ALI, « le PET recyclé en emballages alimentaires: Approche expérimentale et modélisation, Thèse de doctorat en Chimie des Matériaux», Univ Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc, France, (2008).
- [30] JOHN A. DEAN, the analytical chemistry handbook, New York, McGraw-Hill, 1995.

# *Conclusion*

## Conclusion

---

La compréhension de la dégradation des matériaux polymères est de façon générale relativement complexe. Un des objectifs de ce travail issu de la thermo-oxydation de matériau polymère. Donc au cours de notre travail on a l'occasion d'étudier l'effet de la température et le taux de pro-oxydant sur des films de PP utilisé dans la fabrication des sacs oxo-biodégradables.

Des sacs à base de PP à différents taux de pro-oxydant (0%, 0.5% et 1%) ont été élaborés par l'entreprise SASACE. Ces échantillons ont été soumis à une dégradation thermique à une température de 90°C pendant 31 jours.

Le suivi de la dégradation thermique a été fait par spectroscopie Infra rouge (ATR), et l'évaluation de la perte de masse.

La perte de masse montre que la dégradation des échantillons augmente en fonction du temps et du taux de pro-oxydant.

La spectroscopie IR des films montrent une apparition des pics caractéristiques des groupements carbonyle et hydroxyle et une augmentation de leur intensité au cours du temps. D'après l'intensité des pics, l'échantillon à 1% de pro-oxydant est le plus dégradé, d'un degré moins que l'échantillon de 0.5%.

L'indice de carbonyle varie légèrement avec le temps et augmente avec le taux de pro-oxydant.

## **Résumé**

Ce travail est basé sur l'effet du taux de pro-oxydant sur les sacs oxobiodégradable à base de polypropylène. Ce type de sacs est utilisé dans le but de diminuer les déchets et protéger l'environnement.

Elaborés par Sasace Industrie, les films de PP ont subi un traitement thermique dans l'étuve à 90°C pendant 31 jours d'exposition.

Des analyses de perte de masse, IRATR ont été effectuées après chaque prélèvement.

Les résultats obtenus ont montré que le comportement des sacs oxobiodégradables dépend du taux de pro-oxydant.

Les sacs avec un taux de pro-oxydant élevée se dégradent plus rapidement que ceux à un faible taux.

**Mots clés :** polyoléfines, polypropylène, polyéthylène, pro-oxydant.