



Mémoire de Master

Présenté par :

- KHALDI Mehdi
- IRBAH Massinissa

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

Spécialité : chimie des matériaux

Thème :

Etude de la thermo-oxydation à 70°C des films de
PP à différents taux du pro-oxydant

Soutenu le : 30/06/2016

Devant le jury composé de :

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} ISSAADI Hamida	Chimie	Présidente
M ^{me} DJAMA Nouria	Chimie	Examinatrice
M ^f REZGUI Farouk	G P	Examineur
M ^{me} DJERADA Farida	Chimie	Encadreur

Remerciements

En premier lieu, Nous remercions Dieu qui nous a donné la force et le courage de réaliser ce travail.

Nous adressons nos sincères remerciements les plus sincères à notre encadreur **M^{me} DJERADA Farida** d'avoir accepté de nous encadrer, et de nous avoir procuré l'aide qu'il nous faut pour réaliser ce travail.

Nos reconnaissances vont également à **M^{me} ISSAADI Hamida** qui a bien voulu présider le jury de ce travail, nous lui adressons nos plus vifs remerciements.

Nous remercions vivement **M^{me} DJAMMA Nouria** et **M^r REZGUI Farouk** qui nous ont fait l'honneur de bien vouloir examiner notre 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.

En fin, nos remerciements vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin, au bon déroulement de notre travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

*En premier lieu a la mémoire de mes grands parents et tous ceux qui sont tombés
au champ de l'honneur pour la libération de notre pays*

*A mes très chers VAVA et YEMMA qui m'ont donné la vie et qui sont toujours
à mes cotés.*

A mes chers frères : M^d Arezki et son épouse, Yacine et ouamer

A mes chères sœurs et leurs maris : Dalila et Ahmed, Souad et Sofiane

Aux anges : Zakaria, Mina, Noudjoud et Si Lhoucine

A toute ma famille, tantes, oncles, cousins et cousines.

*A mes amis : Mehdi, Mouloud, Samir, Bilal et Moukhtar et toute la promotion
chimie des matériaux 2015-2016.*

A tous ceux qui m'ont soutenu.

Massinissa.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A mes très chers parent qui sont toujours à mes cotés.

A mon cher frère et sa petite famille .

A mes chères sœurs : Naima et aida.

A toute ma famille, tantes, oncles, cousins et cousines.

A toute la promotion de chimie des matériaux 2015-2016.

A tous ceux qui m'ont soutenu.

Mehdi.

Liste des figures

Figure 01: Structure moléculaire du polypropylène.....	5
Figure 02: Structure moléculaire du PEBD.....	9
Figure 03: Structure moléculaire du PEHD.....	9
Figure 04: Effet d'un plastifiant sur la structure moléculaire.....	12
Figure 05: Les étapes du processus de biodégradation.....	17
Figure 06 : Schéma du mécanisme général de photo-oxydation des polymères.....	18
Figure 07: Processus de l'oxo-biodégradation.....	20
Figure 08: Etuve fixée à 70°C.....	25
Figure 09: L'appareil IRAffinity-1 utilisé pour l'analyse IRTF.....	27
Figure 10: L'appareil STA PT 1600 de type LINSEIS utilisé pour l'analyse DSC.....	28
Figure 11: Balance électronique.....	29
Figure 12: Principe de la loi de bragg.....	30
Figure 13: Le microscope utilisé pour visualiser la morphologie de nos échantillons, de type FEI Quanta 200 qui a un détecteur GSED.....	31
Figure 14: Evolution de la perte de masse en fonction du temps.....	32
Figure 15: Spectre IRTF de l'absorbance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% d'additifs avant dégradation dans le domaine 400-4000 Cm^{-1}	34
Figure 16: Spectre IRTF de l'absorbance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% d'additifs après 13 jours dans le domaine 400-4000 Cm^{-1}	34
Figure 17: Spectre IRTF de l'absorbance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% d'additifs après 36 jours dans le domaine 400-4000 Cm^{-1}	35
Figure 18: Spectre IRTF de l'absorbance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% d'additifs après 43 jours dans le domaine 400-4000 Cm^{-1}	36

Figure 19: Spectre IRTF de l'absorbance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% d'additifs après 54 jours dans le domaine 400-4000 Cm^{-1}	37
Figure 20: Spectre IRTF des films du PP à 0% d'additif avant et après différentes durées dans le domaine 400-4000 Cm^{-1}	38
Figure 21: Spectre IRTF des films du PP à 0.5% d'additif avant et après différentes durées dans le domaine 400-4000 Cm^{-1}	39
Figure 22: Spectre IRTF des films du PP à 1% d'additif avant et après différentes durées dans le domaine 400-4000 Cm^{-1}	40
Figure 23: La variation de l'indice de carbonyle des films de PP à (0%, 0.5%, et 1% d'additifs) au cours de la thermo-oxydation.....	42
Figure 24: Diagramme DRX des échantillons à (0%, 0.5% et 1%) d'additif avant la dégradation.....	43
Figure 25: Image de la structure microscopique des différents échantillons à (a) 0% d'additif, (b) 0.5% d'additif, (c) 1% d'additif avant la dégradation.....	44
Figure 26: Image de la structure microscopique des différents échantillons à ;(d) 0% d'additif, (e) 0.5% d'additif, (f) 1% d'additif ; après 54 jours de la dégradation thermo-oxydative....	45
Figure 27: Images de la structure microscopique d'agrandissement des fissures des échantillons dégradés à : (a) 0.5% d'additif, (b) 1% d'additif.....	46
Figure 28 : Spectre DSC du film PP à 0% d'additifs avant et après la dégradation.....	47
Figure 29 : Spectre DSC du film PP à 0.5% d'additifs avant et après la dégradation.....	47
Figure 30 : Spectre DSC du film PP à 1% d'additifs avant et après la dégradation.....	48
Figure 31 : Images des films à (0%, 0.5% et 1%) du pro-oxydant avant dégradation.....	49
Figure 32 : Image des films à (0%, 0.5% et 1%) du pro-oxydant après dégradation.....	49

Liste des tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques de polypropylène.....	7
Tableau 2 : Caractéristiques de polyéthylène.....	8
Tableau 3 : Pourcentage de perte de masse en fonction du temps et du taux d'additifs.....	32
Tableau 4 : Les principales bandes d'absorption caractéristiques du PP.....	33
Tableau 5 : Indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène de 0% d'additifs.....	41
Tableau 6 : Indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène de 0.5% d'additifs.....	41
Tableau 7 : Indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène de 1% d'additifs.....	41
Tableau 8 : Les températures caractéristique des échantillons à différent taux du pro- oxydant.....	48

Liste des abréviations

DRX : Diffraction des rayons X

DSC : Differential Scanning Calorimetry

IC : Indice de carbonyle

IRTF : Infrarouge a transfert de fourrier

MEB : Microscopie électronique à balayage

PE : Polyéthylène

PEBD : Polyéthylène à basse densité

PEHD : Polyéthylène à haute densité

PET : Polyéthylène téréphtalate

PF : Phénoplastes

PP : Polypropylène

PS : Polystyrène

PUR : Polyuréthannes

PVC : Polychlorure de vinyle

PPa : Polypropylène atactique

PPi : Polypropylène isotactique

PPs : Polypropylène syndiotactique

T_c : Température de cristallisation

T_f : Température de fusion

T_g : Température de transition vitreuse

UV : Ultraviolette

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction 1

Chapitre I : Généralités sur les polymères et les polyoléfines

I.1. Définition d'un polymère 3

I.2. Classification des polymères..... 3

I.3. Généralités sur les polyoléfines..... 5

 I.3.1. Le polypropylène..... 5

 I.3.2. Le Polyéthylène..... 7

 I.3.2.1. Polyéthylène à basse densité (PEBD) 8

 I.3.2.2. Polyéthylène à haute densité (PEHD) 9

I.4. Domaines d'état des polymères..... 9

I.5. Formulation et synthèse des polymères 11

I.6. Les adjuvants..... 11

Chapitre II : Dégradation des polymères

II.1. Dégradation des polymères 15

II.2. Type de dégradation des polymères 15

 II.2.1. Dégradation mécanique 15

 II.2.2. Dégradation thermique 15

 II.2.3. La Biodégradation 16

 II.2.4. Photo-oxydation 17

 II.2.5. L'oxo-biodégradation 19

 II.2.6. La thermo-oxydation 21

II.3. Vieillissements thermo-oxydatif et photo-oxydatif 21

Sommaire

Chapitre III: Partie expérimentale

III.1. Matériaux utilisés dans la fabrication des sacs.....	22
III.2. Fabrication des sacs	23
III.3. Préparation des éprouvettes.....	25
III.4. Vieillissement oxo-thermique	25
III.5. Techniques de caractérisation	25
III.5.1. Spectroscopie IRTF.....	25
III.5.2. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	27
III.5.3. Mesure de la perte de masse	29
III.5.4. Diffraction des Rayons X (DRX)	29
III.5.5. Caractérisation morphologique par le M.E.B.....	31

Chapitre IV: Résultats et discussion

IV.1. La perte de masse.....	32
IV.2. Résultats IRTF.....	33
IV.3. Résultats de la diffraction des rayons X (DRX).....	42
IV.4. Résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB).....	44
IV.5. Résultats de la DSC.....	47
Conclusion	

INTRODUCTION

Introduction

Les inquiétudes concernant la gestion des déchets sont croissantes dans un contexte environnemental préoccupant. Les modes de consommation et la population mondiale toujours en évolution, ont généré des tonnes de déchets qui compromettent sérieusement l'avenir de la planète. Dans ce contexte, il est apparu urgent de trouver une solution aux plastiques conventionnels issus de la pétrochimie [1].

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 [2,3].

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 [4].

La biodégradation est l'une des voies possibles pour résoudre le problème des déchets de l'environnement. Les mécanismes impliqués dans la biodégradation sont complexes en raison de l'action réciproque de différents processus d'oxydation qui sont provoqués par la présence d'oxygène dans l'air, par les micro-organismes ou par la combinaison des deux.

L'oxo-biodégradation est l'un des types de biodégradation, c'est un processus qui se fait en deux étapes. Dans la première, le polymère est converti en fragments par l'action de l'oxygène, et dans la seconde ces fragments oxydés sont biodégradés par des micro-organismes [5].

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 70°C pendant 54 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.

Introduction

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.1. Définition d'un polymère

Un polymère est une substance composée de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules.

Une macromolécule résulte de l'enchaînement par liaison covalente, d'unités constitutive ou groupes d'atomes appelés « mères » provenant du grec « meros » qui signifie « partie ». Par exemple dans la macromolécule suivante :



L'unité constitutive est A, elle est formée d'un groupe d'atomes qui se répète. A l'échelle d'une centaine de nanomètres (quelques 1000 Å) la plupart des macromolécules sont souples. Les réactions chimiques qui permettent de passer d'un constituant chimique appelé monomère à la macromolécule $[\text{A}]_n$ du polymère, s'appellent polymérisation [6].

I.2. Classification des polymères

Plusieurs classifications des polymères ont été adaptées par les scientifiques, et chaque classification est basée sur des critères différents, parmi ces classifications on peut citer :

- **Selon la structure chimique et la microstructure :** Nous ne présentons ici que les éléments intervenant dans la classification :
 - **Constitution :** Polymères à chaîne carbonée ou non (silicones), homo- et copolymères.
 - **Dimensionnalité :** Polymères linéaires, ramifiés, réticulés.
 - **Enchaînements des unités constitutives dans les copolymères :** Copolymères statistiques, alternés, à blocs, greffés.
 - **Configuration :** Isotactique, syndiotactique, atactique.
 - **Etat physique :** Amorphe, semi-cristallin.
- **Selon l'origine,** on peut classer les polymères en trois groupes :
 - **Les polymères naturels :** Cellulose, caoutchouc naturel, etc.
 - **Les polymères artificiels :** Dérivés des polymères naturels : nitrate et acétate de cellulose, ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre).
 - **Les polymères synthétiques :** Produits dans des réactions de polymérisation en chaîne ou de polycondensation [7].

- **Selon les propriétés :** C'est la classification la plus adaptée, elle base sur le comportement du polymère face à une élévation de température, on distingue trois grandes familles :
 - **Les thermoplastiques :** Ils acquièrent par chauffage une fluidité suffisante pour être transformés sans modification de leur structure chimique, et donc a priori de façon réversible. Parmi les principaux thermoplastiques, on peut citer le PE, le PP, le PS, le PVC, les polyamides, le PET.
 - **Les thermodurcissables :** Une élévation de température provoque le durcissement du matériau, en lui conférant sa structure définitive, de façon irréversible. Par extension, on inclut dans cette famille tout polymère qui subit une transformation irréversible, même si la chaleur n'est pas indispensable, on peut citer comme exemple les phénoplastes (PF) connue sous le nom Bakélite, les polyuréthannes (PUR).
 - **Les élastomères :** Sont par définition des polymères ayant des propriétés élastiques réversibles (allongement réversible important). Exemples : caoutchouc naturel, polybutadiène.
- **Selon l'importance économique :** Pour les polymères comme pour tout produit industriel, il existe une corrélation entre le tonnage et le prix. Ceci permet de distinguer trois grandes catégories de polymères commerciaux :
 - **Les polymères de grande diffusion :** Dont le volume des ventes et de production est élevé et dont le prix est faible. Exemples : PE, PP, PS, PVC.
 - **Les polymères à hautes performances :** Dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés.
 - **Les polymères techniques :** Dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes.
Exemples : polyamides, PET.
- **Selon l'utilisation :** Colles et adhésifs, peintures, vernis, mastics, matières plastiques, caoutchoucs, fibres, textiles, mousses, etc.

- **En fonction du cycle de vie :** Matériaux jetables (durée de vie inférieure à un an), durables (1 à 20 ans), pour infrastructure (durée de vie supérieure à 20 ans).

I.3. Généralités sur les polyoléfines

Il est généralement reconnu que les polyoléfines sont des bio-inertes, c'est-à-dire, ils sont très résistants à l'assimilation par les micro-organismes comme les champignons, les bactéries et analogues.

I.3.1. Le polypropylène

Le PP est un polymère linéaire qui appartient à la classe des polyoléfines. Le groupe méthyle (CH_3) est caractéristique. En fonction de la disposition spatiale de ces groupes par rapport à la chaîne principale (C-C), on peut différencier le PP atactique (PPa) avec une disposition (CH_3) irrégulière de part et d'autre de la chaîne, le PP isotactique (PPi) avec des groupes (CH_3) du même côté de la chaîne de carbone et le PP syndiotactique (PPs) avec une disposition en alternance des (CH_3).

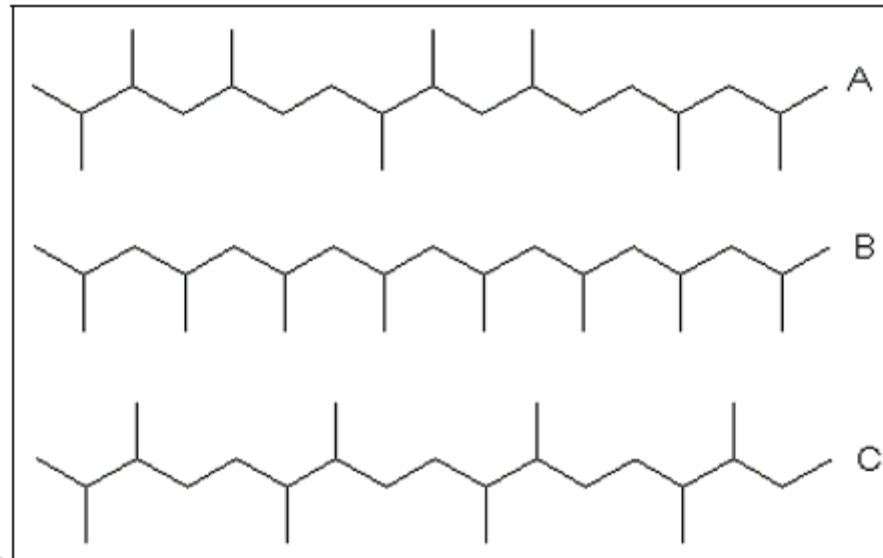


Figure 1 : Structure moléculaire du polypropylène.

A : Polypropylène atactique.

B : Polypropylène isotactique.

C : Polypropylène syndiotactique.

L'intensification de la tacticité (régularité de la disposition (CH₃) entraîne une augmentation du degré de cristallinité, de la température de fusion, de la puissance élastique, de la rigidité et de la dureté.

Le polypropylène isotactique est actuellement d'un grand intérêt pour l'industrie (son degré de cristallisation est de 40 à 60 %). Le PP atactique non-cristallin est utilisé comme composant élastomère dans les copolymères PP. La production de PP syndiotactique n'est possible que depuis peu grâce aux progrès réalisés dans la recherche, dans le domaine des catalyseurs. Il est caractérisé par une flexibilité élevée bien qu'il cristallise plus lentement et au même niveau que le PPI.

Le PP présente une bonne tenue à la fissuration sous tension, il est fragile (cassant) comme un homopolymère (bien qu'il soit résistant aux chocs dans les mélanges de polymères), il a une stabilité dimensionnelle sous la chaleur plus élevée que le PE et il n'est pas résistant à l'oxydation.

Les paramètres tels que le degré de cristallisation, la gamme de mélange, la puissance élastique, la rigidité et la dureté montent en parallèle avec une augmentation de la part des composants isotactiques.

Le PP a une structure complexe et il existe quatre superstructures. L'exposition à l'oxygène et la radiation énergétique élevée conduisent à la fragilité et à la décomposition du PP. Le PP vierge est très transparent (notamment, les films PP sont très transparents), il n'est pas résistant aux UV sans stabilisation, il est hydrofuge, il est chimiquement résistant aux acides (à l'exception des acides oxydants), aux liquides alcalins, au solvant, à l'alcool, à l'eau, aux jus de fruits, au lait ainsi qu'aux huiles, aux graisses et aux détergents. Le PP n'est pas résistant aux hydrocarbures chlorés et aromatiques, au benzène, au gasoil et aux oxydants puissants. Le polypropylène possède un point de fusion plutôt élevé, une faible densité, une rigidité et résistance satisfaisantes. Ces propriétés varient en fonction du degré de cristallisation et du type et du niveau du comonomère contenu dans le produit. Les produits en polypropylène peuvent être composés de caoutchouc pour modifier leurs propriétés à basse température ou de charges minérales ou de fibres de verre pour augmenter la rigidité et la stabilité dimensionnelle [8].

Tableau1 : Caractéristiques de polypropylène [9].

Polymères	Densité	σ_{traction} (N/mm ²)	MOE (N/mm ²)	A(%)	R (KG/m ²)	Tg (°C)
PP	0,91	20-40	1100-1600	200-1000	-	-13 à -1

- σ_{traction} : Résistance à la traction.
- MOE : Module d'élasticité en flexion.
- A : Allongement à la rupture.
- T_g : Température de transition vitreuse.

I.3.1.a. Les applications du polypropylène

L'utilisation du polypropylène dans la vie courante devient de plus en plus importante grâce aux propriétés mécaniques que ce matériau possède, parmi ces applications on peut citer :

- Les serres agricoles.
- Emballage alimentaire et industriel.
- Isolation électrique.

I.3.2. Le Polyéthylène

Le polyéthylène est le polymère le plus fabriqué à l'échelle mondiale et tout individu est en contact avec ce polymère quotidiennement. Au départ, le PE était considéré comme un produit supplémentaire dans le monde des matériaux, bien qu'initialement, il s'était imposé comme isolant pour les câbles électriques.

De nos jours, la force du polyéthylène réside dans ses propriétés intrinsèques, dans son utilité largement reconnue et dans son vaste potentiel opérationnel. Le polyéthylène peut être transformé tant en produits souples et flexibles qu'en produits résistants, durs et robustes. On le trouve dans des objets de toute dimension avec une conception simple ou compliquée. Entre autres, il peut aussi être transformé en objets de tous les jours, en emballage, en tuyaux et en jouets.

En fonction des propriétés physico-chimiques du produit, il est possible de différencier plusieurs types de polyéthylène. Les différents types de produit s'appuient sur des procédés de production différents, dont la principale distinction correspond à la densité du produit final [10].

Tableau 2 : Caractéristiques de polyéthylène [9].

Polymères	Densité	σ_{traction} (N/mm ²)	MOE (N/mm ²)	A(%)	R (KG/m ²)	Tg (°C)
PET	1,39	2,5	3400	90	3	-110

- σ_{traction} : Résistance à la traction.
- MOE : Module d'élasticité en flexion.
- A : Allongement à la rupture.
- T_g : Température de transition vitreuse.

I.3.2.1. Polyéthylène à basse densité (PEBD)

Le polyéthylène à basse densité est le plus ancien type de polyéthylène. Il est produit par un procédé à haute pression. C'est un polyéthylène souple, résistant et flexible en raison de sa structure moléculaire hautement ramifiée. La densité typique du PEBD se situe entre 915 et 935 kg/m³. Lorsqu'il est déformé, il peut retrouver sa forme originale grâce à son élasticité naturelle. Le polyéthylène « haute pression » présente un indice de fluidité à chaud (MFI) plus élevé et par conséquent il peut se transformer plus facilement que les autres types de polyéthylène.

Il est utilisé pour des articles solides et souples tels que les couvercles. Il a été utilisé comme matériel isolant pendant très longtemps. De nos jours, son application la plus courante est le film, notamment les sacs à provision plastiques, le matériel d'emballage et les films pour bâches agricoles [11].

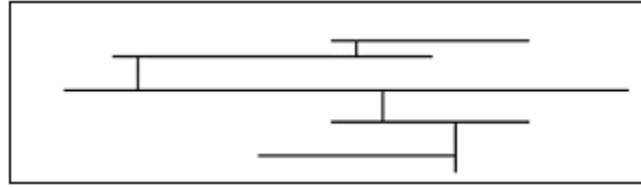


Figure 2 : Structure moléculaire du PEBD.

I.3.2.2. Polyéthylène à haute densité (PEHD)

En raison de sa structure fortement cristalline, le polyéthylène à haute densité est le type le plus rigide et le moins flexible parmi les différents types de polyéthylène. Le PEHD possède très peu de ramifications. Par conséquent la densité est toujours supérieure à 940 kg/m^3 . Le caractère rigide et quelque peu dur est utile pour une large gamme de traitement [11].

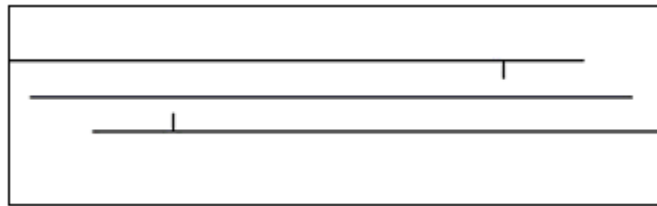


Figure 03 : Structure moléculaire du PEHD.

I.4. Domaines d'état des polymères

Le domaine d'état exprime la variation de comportement du matériau en fonction du changement de température. Pour un polymère on distingue trois domaines d'états : état vitreux, état caoutchoutique et état fondu.

Entre les états vitreux et caoutchoutique il existe une zone appelée zone de transition vitreuse. Ce phénomène est défini seulement pour les polymères amorphes et les phases amorphes de thermoplastiques semi-cristallins.

La température de transition vitreuse T_g trouvant dans cette zone a une grande importance, car elle caractérise le passage du polymère d'un état dur et fragile à un état mou et souple lors d'une élévation de température. Elle dépend de :

- La rigidité de la chaîne polymère (une chaîne rigide aura une T_g haute, et une chaîne souple aura une T_g basse).
- La taille des groupes latéraux (des groupes latéraux grands vont être des obstacles au glissement des chaînes et donc donner un polymère de haute T_g).
- La force des interactions intermoléculaires (des interactions fortes donnant une haute T_g) [12].

- **Etat vitreux**

Le matériau est solide et rigide, il montre un comportement semblable au verre, les mouvements intermoléculaires ça veut dire les glissements des chaînes sont bloqués. Cet état est obtenu lorsque le matériau est refroidi à une température inférieure à T_g . Lors d'une sollicitation, le polymère présente une déformation élastique, basée sur des modifications réversibles des distances atomiques et des angles de valences des liaisons chimiques.

En général, les thermodurcissables et les thermoplastiques se trouvent à l'état vitreux à température ambiante 23°C [12].

- **Etat caoutchoutique**

Ce domaine se situe dans le sens des températures croissantes ; les mouvements de rotation et de transition des segments de chaînes sont possibles, de sorte que les macromolécules peuvent adopter une forme étirée sous l'effet d'une sollicitation.

Le comportement des matériaux polymères dans ce domaine de températures étant semblable à celui du caoutchouc, cet état est également appelé état caoutchoutique [12].

- **Etat fondu**

Avant cet état, il y a une autre zone qui se trouve entre les états caoutchoutique et fondus, elle est appelée zone de fusion, caractérisée seulement pour les polymères thermoplastiques.

Pour un thermoplastique amorphe cette zone est appelée aussi zone de fluidification, pour un thermoplastique semi-cristallin il y a une température importante température de fusion T_f , elle est caractérisée seulement pour ce type de polymère, elle est définie comme le passage d'une structure semi-cristalline à un état liquide amorphe et elle correspond à la température de fusion des cristaux.

Les thermoplastiques amorphes, les élastomères et les thermodurcissables ne sont pas concernés par cette température, car T_f est la conséquence de la fondation de cristallites à une température élevée. Après cette zone le matériau passe à l'état fondu ou liquide (à très haute température), l'état d'abord est visqueux puis, l'écoulement devient plus en plus facile [12].

I.5. Formulation et synthèse des polymères

I.6. Les adjuvants

Il est possible de modifier les propriétés physique ou chimique d'un polymère et amélioré ces propriétés à l'aide des additifs qu'on ajoute à la composition du polymère pendant sa mise en œuvre parmi ces additifs on peut citer :

a. Les plastifiants

Un solvant lourd ajouté à un polymère diminue les interactions entre chaînes, les molécules de solvant s'insérant entre les macromolécules du polymère .initialement rigide, se transforme après plastification en un solide souple. La perte de rigidité provient d'une possibilité limitée de glissement des chaînes, les uns par rapport aux autres. Non seulement la rigidité qui se diminue mais on remarque aussi une diminution du module de Young après l'ajout du plastifiant.

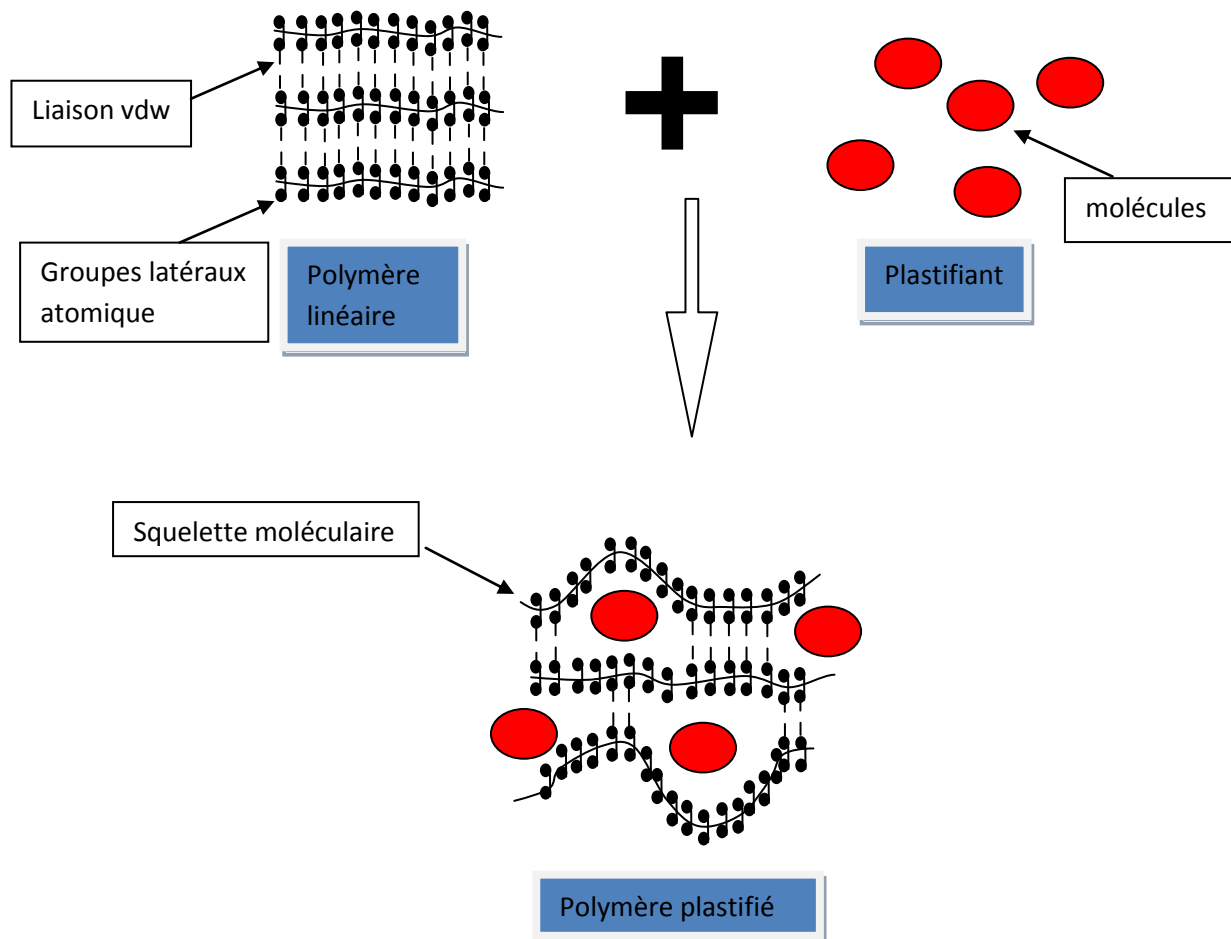


Figure 04 : Effet d'un plastifiant sur la structure moléculaire

b. Les stabilisants

Ils sont destinés à retarder ou à supprimer les phénomènes contribuant à altérer la structure des polymères, pendant leur mise en œuvre ou lors de leur utilisation. Ils sont utilisés en faible concentration (<3%). On notera les principaux types suivant :

1. **Les anti-oxygènes :** Ils retardent l'oxydation thermique qui dégradent notamment les propriétés mécanique du polymère. Ils sont utilisés en particulier pour le polyéthylène, les élastomères en très faible concentration, afin de ne pas modifier les propriétés physique et la couleur du polymère. Ce sont les phénols, les amines, les phosphates, le noire de carbone.
2. **Les stabilisants thermiques :** Ils ont pour mission de retarder le dégagement d'acide chlorhydrique, HCl, et la formation de composés colorés dans les polymères chlorés comme le polychlorure de vinyle (PVC).

3. Les stabilisants vis-à-vis de la lumière : Ce sont les pigments organiques en particulier le noir du carbone, les absorbeurs de rayonnement ultra-violet (qui empêchent la pénétration des U.V dans le polymère) et d'autre « extincteur ». Ce sont des corps organiques. Ils évitent les réactions photochimiques notamment avec les caoutchoucs ; ces réactions sont néfastes car elles diminuent leur élasticité caoutchoutique, et même les rendre cassants, en modifiant leur taux de réticulation.

1. Autres adjuvants

Dans cette famille on trouve de nombreux types :

1. Les antichocs :

Ce sont principalement des copolymères (acrylonitrile – butadiène – styrène ABS ; méthacrylate – butadiène – styrène) qui forment des systèmes multi phases avec le polymère à renforcer et améliorent ainsi sa résistance aux chocs. On les utilise, en particulier, avec le PVC en faible concentration (quelques pourcentages).

2. Les antistatiques :

Ils évitent l'accumulation des charges électriques sur une surface de polymère, afin d'éviter la fixation de poussière ou la formation d'étincelles en présence de vapeurs explosives (industrie du pétrole) dans cette catégorie, on trouve des phosphates organiques, des amines et des esters.

3. Les ignifugeants :

Ils rendent plus difficiles l'amorçage ou la propagation de la combustion d'un polymère. Ce sont soit des corps évitant l'oxydation du polymère (dérivés halogénés) en phase gazeuse, soit des corps « refroidisseurs » (hydrates) provoquant des réactions endothermiques ce qui retardent le feu, soit des substances qui favorisent les échanges gazeux entre le polymère et l'atmosphère (phosphates), en produisant une couche superficielle qui perturbe la combustion du polymère. Ces produits sont en particulier très utilisés dans les moyens de transport (aviation, navires...).

4. Les lubrifiants :

Ils sont utilisés généralement en très faible concentration ($\approx 0,1\%$) ; l'adjuvant doit être insoluble dans le polymère et exsuder rapidement pour former une couche superficielle

permettant le frottement entre le polymère et un métal par exemple. On peut citer le stéarate de calcium.

Enfin il existe d'autres adjuvants :

- Les agents nucléants qui accélèrent la germination de la cristallisation, et par suite diminue la taille de sphérolites, ce qui est favorable pour les propriétés mécanique.
- Les anti-retraits pour compenser la diminution de volume de certains polymères, lors de leur refroidissement.
- Les adjuvants à « relargage » contrôlé, qui lorsqu'ils sont introduits dans un polymère, sont libérés progressivement dans leur environnement. C'est ainsi que certains médicament incorporés dans des prothèses osseuses ou dans des pansements, sont libérés lentement dans l'organisme [13, 14,15].

CHAPITRE II

II.1. Dégradation des polymères :

La dégradation est un processus irréversible entraînant un changement significatif dans la structure du matériau, ce changement est souvent caractérisé par une perte des propriétés initiales (poids moléculaire, structure moléculaire, résistance à la traction) et/ou une fragmentation. La dégradation est affectée par les paramètres environnementaux et procède par une ou plusieurs étapes [16].

II.2. Type de dégradation des polymères :

II.2.1. Dégradation mécanique :

Les films thermoplastiques peuvent subir plusieurs dégradations mécaniques sous les conditions de terrain. Fréquemment, au niveau macroscopique, les dommages ne sont pas visibles immédiatement, mais la dégradation pourrait commencer au niveau moléculaire. Les facteurs mécaniques ne sont pas prédominants pendant le processus de biodégradation, mais les dommages mécaniques peuvent l'activer ou l'accélérer [13].

II.2.2. Dégradation thermique :

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

La dégradation thermique des polymères est inséparable de leur mise en œuvre. En général, les polymères sont peu stables au moment de la mise en œuvre qui se fait à des températures très élevées (180°C à 350°C)[15].

Divers types de dégradation sont possibles, le plus élémentaire est le processus de pyrolyse qui intervient à l'état fondu lors du malaxage qui s'accompagne de la rupture d'un certain nombre de liaisons chimiques.

Dans ces conditions les polymères sont très sensibles à l'oxydation induite par des traces d'oxygène présents dans les malaxeurs de mise en œuvre.

Et dans le processus de la pyrolyse on a deux cas à considérer :

- La dégradation statistique qui procède par une rupture homolytique, qui se traduit par la formation de radicaux libres qui disparaissent par divers mécanismes.
- Et la dépolymérisation qui se traduit par scission de chaîne jusqu'à obtention du monomère [17].

II.2.3. La biodégradation

Dans la nature, les matériaux polymères peuvent subir une dégradation par l'action d'agents biologiques, donc la biodégradation des polymères est une conséquence de l'action enzymatique conduisant à des changements dans la structure, la morphologie et la composition chimique.

Selon l'ISO (International Standards Organisation), la définition adoptée est: "Un matériau est dit biodégradable s'il est susceptible d'être dégradé par des micro-organismes. Le résultat de cette dégradation est caractérisé par un dégagement d'énergie, d'eau, de CO₂ et/ou CH₄, et éventuellement de sous-produits non toxiques pour l'environnement" [18].

Les polymères biodégradables sont généralement dégradés en deux étapes: la première étape correspond soit à une détérioration physico-chimique du produit, soit à une bio fragmentation du produit. Dans le cas de la détérioration physico-chimique, elle est généralement provoquée par des agents extérieurs (mécanique, chimique ou thermique) [18].

Dans le cas d'une bio-fragmentation, elle est provoquée par des êtres vivants (bactéries, champignons, vers de terre, insectes...etc.), cette étape a pour résultats la rupture de la chaîne principale du polymère, formant des fragments de bas poids moléculaire, ce qui permet d'augmenter la surface en contact avec les micro-organismes [18].

La seconde étape correspond à la digestion du matériau par les microorganismes et les enzymes (bio assimilation) qui vont le transformer en métabolites, assimilés par la suite dans les cellules puis minéralisés [18].

Les résultats finaux étant la minéralisation qui correspond à la production de CO₂ et/ou CH₄, l'eau et une nouvelle biomasse est produite [18].

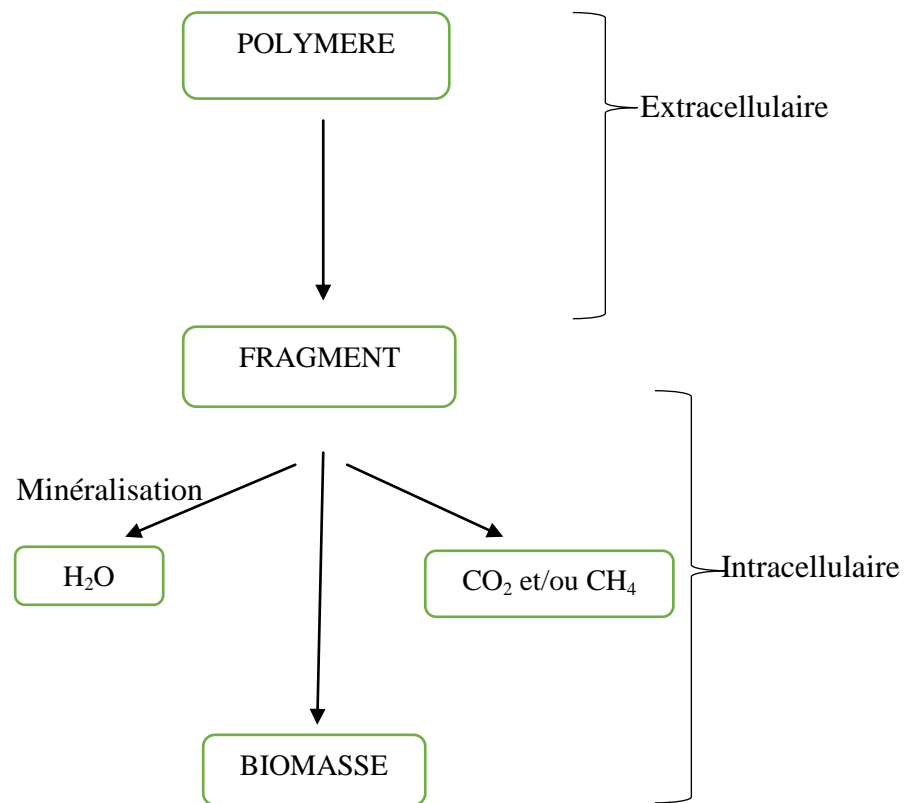


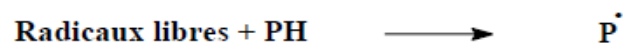
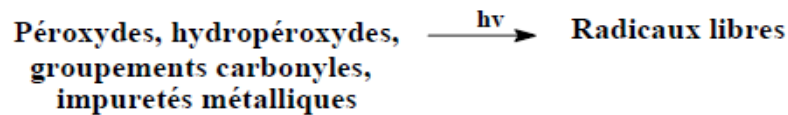
Figure 05 : Les étapes du processus de biodégradation.

II.2.4. Photo-oxydation

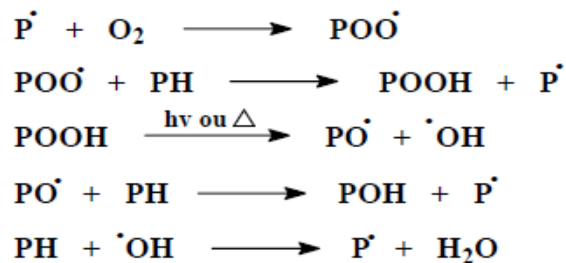
La photo-oxydation a un rôle majeur dans la dégradation des polymères exposés à la lumière UV et à l'air atmosphérique. La plupart des polymères n'absorbent pas directement ces radiations et l'on doit envisager la présence de groupements chromophores qui sont à l'origine du phénomène de photo-oxydation. Ceux-ci donnent naissance à des radicaux libres qui amorcent la photo-oxydation des matériaux polymères [19]. Les radicaux primaires formés sur les chaînes de polymère s'additionnent rapidement à l'oxygène moléculaire en raison de sa réactivité élevée envers ces radicaux en donnant des hydroperoxydes, produits primaires d'oxydation thermique et photochimique. La décomposition des hydroperoxydes sous l'action de la chaleur ou de la lumière ultraviolette conduit à la formation de produits secondaires d'oxydation des chaînes principales de polymères, à des coupures de chaînes et peuvent également donner lieu à des processus de réticulation des chaînes [20,21]. Ainsi, la dégradation des matériaux polymères est beaucoup plus rapide en présence d'oxygène tout en réduisant sensiblement les propriétés physiques et mécaniques des matériaux polymères

[21,22]. La photo-oxydation ne touche que la couche superficielle dans les matériaux polymères en raison de la faible pénétration du rayonnement ultraviolet. Cette réaction est contrôlée par la diffusion de l'oxygène dans les matériaux polymères [23]. Le mécanisme d'oxydation des chaînes de polymère sont des processus à trois étapes peut être représentés par le schéma suivant :

Amorçage:



Propagation:



Terminaison:

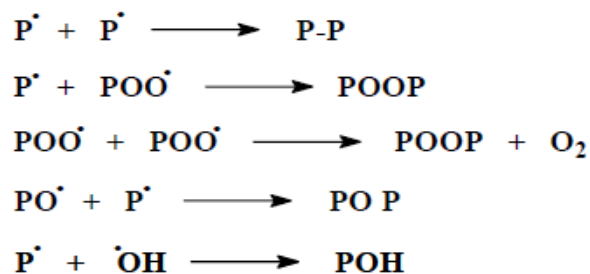


Figure 06 : Schéma du mécanisme général de photo-oxydation des polymères [23].

Ou : PH, représente la chaîne de polymère, P^\bullet et POO^\bullet , sont des radicaux macromoléculaires, POOH, est l'hydroperoxyde de chaîne.

II.2.5. L'oxo-biodégradation

Le terme oxo-biodégradation est utilisé pour décrire le processus de deux stades de dégradation des polyoléfines. La première étape implique la réaction d'oxygène dans l'air avec le polymère. Le squelette carboné du polymère est oxydé en ayant pour résultats la formation de plus petits fragments moléculaires. Cette étape d'oxo-biodégradation est un processus abiotique. L'incorporation d'oxygène dans le squelette carboné du polymère a pour résultat la formation de groupes fonctionnels tels que les groupes carboxylique ou acide hydro-carboxylique, esters aussi bien qu'aldéhydes et alcools.

Les polymères d'hydrocarbures changent leur comportement d'hydrophobe à l'hydrophile permettent ainsi au polymère morcelé d'absorber de l'eau.

Le deuxième stade est la biodégradation des produits d'oxydation par les micro-organismes (les bactéries, les champignons et les algues) qui consomment les fragments du squelette carboné oxydé pour former CO_2 , H_2O et biomasse.

Dans la première étape d'oxo-biodégradation, la dégradation oxydative du polymère peut être accélérée par la lumière (UV) ultraviolette (la photo-dégradation) ou par la dégradation thermique en utilisant la chaleur au fil des années. L'oxydation abiotique initiale est un stade important puisqu'elle détermine le taux du processus entier [23].

Un agent pro-dégradant est introduit dans le mélange au moment de la fabrication. Celui-ci va modifier le comportement du film plastique pour le rendre oxo-biodégradable.

L'introduction dans le mélange maître d'un sel de métal agent catalyseur de thermo et photo dégradation déclenche l'oxo-biodégradation, elle conduit à l'oxydation et à la biodégradation du polymère.

Les additifs entrent dans la composition des films plastiques subissent à des tests sévères par différents laboratoires européens spécialisés dans leur domaine afin de garantir l'absence d'effets nocifs sur l'environnement.

- Tests de biodégradabilité

Ce test montre que les micro-organismes, les bactéries présents dans le sol colonisent la surface du film, s'en nourrissent et le détruisent pour aboutir à une bio assimilation

- Tests d'écotoxicité

Ce test montre que les particules qui se dégradent dans le sol sont sans effet toxique sur la faune et la flore [24].

Chaine longue/ matériau

Flexible hydrophobe

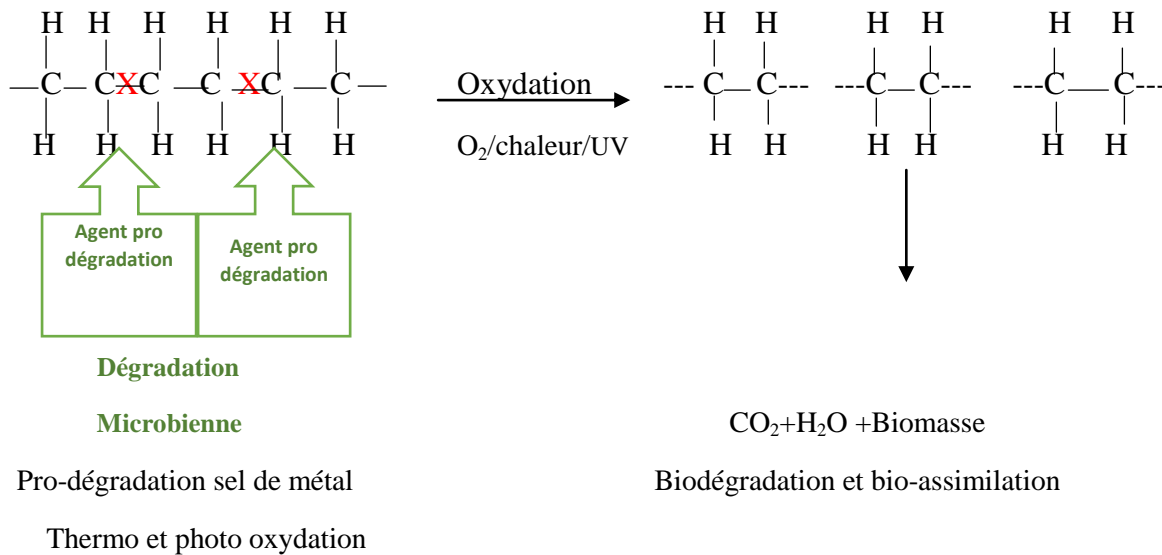


Figure 07 : Processus de l'oxo-biodégradation.

II.2.6. La thermo-oxydation

La thermo oxydation est un phénomène de dégradation naturel que subissent la plupart des matériaux polymères. Ce processus est initié à partir de la présence d'oxygène dans l'air ou dans l'eau, et il peut être accéléré en augmentant la température.

La thermo-oxydation est une réaction radicalaire en chaîne amorcée par la rupture de liaisons faibles conduisant à la formation de radicaux libres, qui se propage par arrachement d'atomes d'hydrogène.

L'instabilité des polyoléfines résulte principalement de l'existence d'atomes d'hydrogène dits labiles. Les macros radicaux alkyles qui en résultent, réagissent alors très rapidement avec l'oxygène pour donner des radicaux peroxydes qui se transforment finalement en espèces hydroperoxydes après l'arrachement d'un second atome d'hydrogène. Les hydroperoxydes jouent donc un rôle clé dans l'oxydation des polymères puisqu'ils apparaissent comme la première espèce qui, par sa décomposition thermique, va engendrer la formation de la plupart des autres produits d'oxydation (alcools, cétones, etc.)[25].

II.3. Vieillissements thermo-oxydatif et photo-oxydatif

Dans le cas des réactions photochimiques, l'agression est de type rayonnement UV, alors que la température joue le rôle d'amorçage dans le cas thermo-oxydatif. La sensibilité à l'oxydation du PP étant contrôlé par la vitesse d'arrachement de l'hydrogène dans la phase de propagation, les molécules les plus stables face à la photo-oxydation sont également les plus stables en thermo-oxydation [26].

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 MPa .
- Contrainte de traction (élasticité) : 34 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 : 1520MPa
- Contrainte de traction (élasticité) : 35MPa
- 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 : 1550MPa
- Contrainte de traction (élasticité) : 35MPa
- Allongement a la rupture : $>50\%$.
- Le carbonate de calcium(CaCO_3).

Le carbonate de calcium(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

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 bobines de bandelettes après un découpage linéaire par des lames équidistantes 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 plastifié passe ensuite sous pression à travers la filière dont la température est entre 235 et 245°C, la machine utilise en plus du propylène comme 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 à 20%. 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 70°C, au niveau du laboratoire de génie des procédés à l'université de Bejaia.



Figure 08 : Etuve fixée à 70°C.

III.5. Techniques de caractérisation

III.5.1. Spectroscopie IRTF

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 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 [27].

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 :

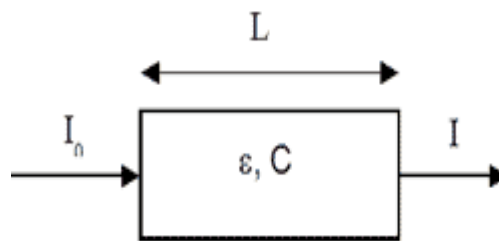
- **Qualitativement** : Les longueurs d'onde que l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé.

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 [28].

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 : absorbance (sans unité)

ε : coefficient d'absorption moléculaire ou coefficient d'extinction molaire ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Cm}^{-1}$ ou $\text{Cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

l : trajet optique (Cm)

c : concentration de la substance dans la solution (mol.l^{-1})



Figure 09 : L'appareil IRAffinity-1 utilisé pour l'analyse IRTF.

III.5.2. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) ou L'analyse enthalpique différentielle (AED) est une technique permettant de détecter les changements d'état physique de la matière lors du chauffage ou du refroidissement, en reliant la puissance calorifique apportée par l'appareil aux variations d'enthalpie du matériau. Cet appareil va ainsi déceler tout changement d'état physique de l'échantillon, soit, en ce qui concerne les polymères semi-cristallins :

- La transition vitreuse de la partie amorphe,
- La température et l'enthalpie de fusion (phénomène endothermique) de la partie cristalline,
- La température et l'enthalpie de cristallisation (phénomène exothermique) [29].

L'analyse thermique a été effectuée en chauffant l'échantillon de 25°C jusqu'à 200°C à une vitesse de 10°C/ min, sous atmosphère inerte. A partir des thermogrammes donnant les variations du flux de chaleur en fonction de la température, il est possible de déterminer la température de fusion T_f , et d'évaluer le taux de cristallinité χ_c des échantillons selon l'équation suivante [30] :

$$\chi_c\% = \frac{\Delta H_f}{\Delta H^{\circ}f} \times 100$$

Avec :

- ΔH_f : L'enthalpie de fusion spécifique du polymère considéré.
- ΔH_f^0 : L'enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin à la température d'équilibre thermodynamique, égal à 148j/g pour le PP [31].

Lorsqu'il s'agit d'un polymère chargé, son enthalpie de fusion doit être corrigée par un facteur $\frac{1}{1-\phi}$ où ϕ est le taux d'inorganique (pro-oxydant).



Figure 10 : L'appareil STA PT 1600 de type LINSEIS utilisé pour l'analyse DSC.

III.5.3. 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.



Figure 11 : Balance électronique.

III.5.4. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse idéale pour l'étude d'échantillons solides cristallisés. En métallurgie des poudres ou des monocristaux, on a coutume d'analyser la structure des matériaux par le biais de la diffraction des rayons X.

Dans le diffractomètre, un faisceau de Rayons X de longueur d'onde λ est envoyé sur l'échantillon et le signal diffracté est analysé.

Lorsqu'un rayonnement X monochromatique de longueur d'onde λ frappe les plans du réseau d'un cristal avec un angle d'incidence θ , la diffraction a lieu seulement lorsque les distances parcourues par les rayons réfléchis par les plans parallèles successifs diffèrent d'un nombre entier de longueur d'onde (loi de Bragg) telle que : $n \lambda = 2d \sin \theta$

Où d est la distance interréticulaire et n l'ordre de diffraction

En changeant l'angle θ , les conditions de la loi de Bragg sont satisfaisantes pour différents d . En relevant les positions angulaires et les intensités des pics résultant de la diffraction, on obtient un diagramme (diffractogramme) caractéristique de l'échantillon.

L'enregistrement est obtenu en faisant varier l'angle entre 1° et 80° . La source des rayons X est fixe et lorsque le porte-échantillon varie d'un angle θ , le détecteur varie d'un angle 2θ [32].

L'équipement du diffractomètre comprend :

- Un monochromateur arrière
- Un compteur à scintillations fente/collimateur

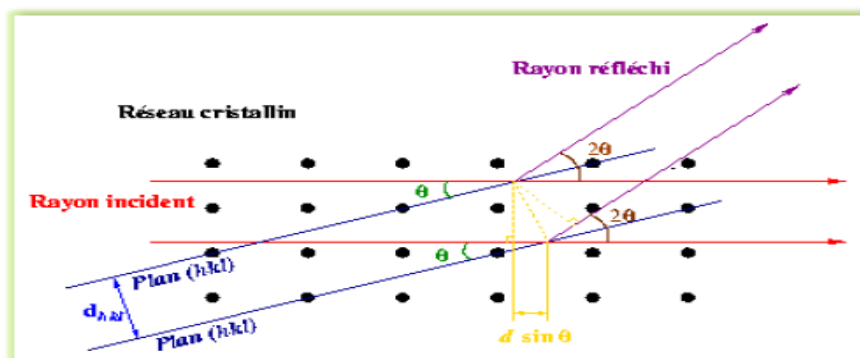


Figure 12 : Principe de la loi de bragg.

III.5.5. Caractérisation morphologique par le M.E.B.

La technique de caractérisation morphologique à l'aide de la microscopie électronique à balayage est utilisée dans beaucoup de laboratoires dans des variétés de recherches car elle nous fournit des idées importantes et claires sur la morphologie des couches étudiées plus d'autres informations que nous pouvons les tirer à l'aide de cette méthode.

Le microscope à balayage fournit une image reconstituée : une sonde « ponctuelle » excite l'échantillon et l'explore en le balayant ligne après ligne, et une panoplie de détecteurs permet de faire une cartographie des différents signaux émis lors de la désexcitation. Le contraste traduit l'intensité d'un signal [33].



Figure 13 : Le microscope utilisé pour visualiser la morphologie de nos échantillons, de type FEI Quanta 200 qui a un détecteur GSED.

CHAPITRE IV

IV.1. La perte de masse

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

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

Où : 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 :

Tableau 03 : Pourcentage de la perte de masse en fonction du temps et du taux de pro-oxydant.

Temps \ Taux Additifs	0 jours	13 jours	18 jours	22 jours	36 jours	43 jours	50 jours	54 jours
0%	0	0,14	0,22	0,245	0,43	0,612	1,038	1,508
0.5%	0	0,16	0,27	0,34	0,517	0,717	2,34	2,81
1%	0	0,46	0,72	0,86	1,05	1,11	7,78	10,17

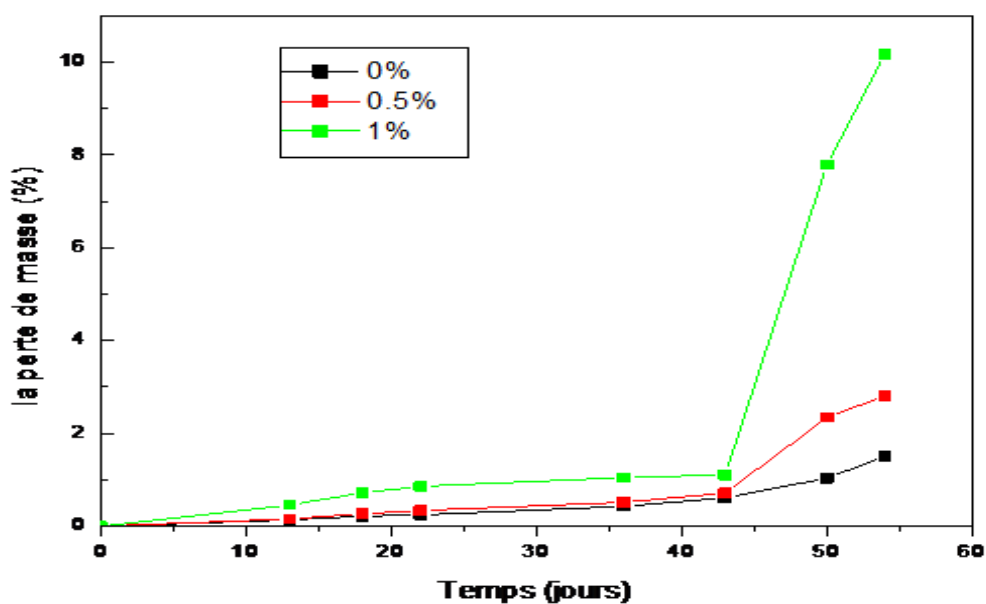


Figure 14 : Evolution de la perte de masse en fonction du temps.

La figure 14 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 pour les différents échantillons, au cours du temps dans l'étuve fixée à 70°C. Ceci est attribué au mécanisme de dégradation qui s'effectue par scission de chaînes.

Jusqu'à 43 jours, la perte de masse augmente de la même manière pour tous les échantillons. Au-delà de cette période la perte de masse devient importante et proportionnelle au taux de pro-oxydant.

IV.2. Résultats IRTF

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

La spectroscopie IRTF 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 : % en additif oxo et temps d'exposition à une température de 70°C.

Tableau 04 : les principales bandes d'absorption caractéristiques du PP.

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

Les figures ci-dessous illustrent les spectres IRTF 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⁻¹.

On repère sur chaque spectre les principaux pics et bandes d'absorption en IRTF.

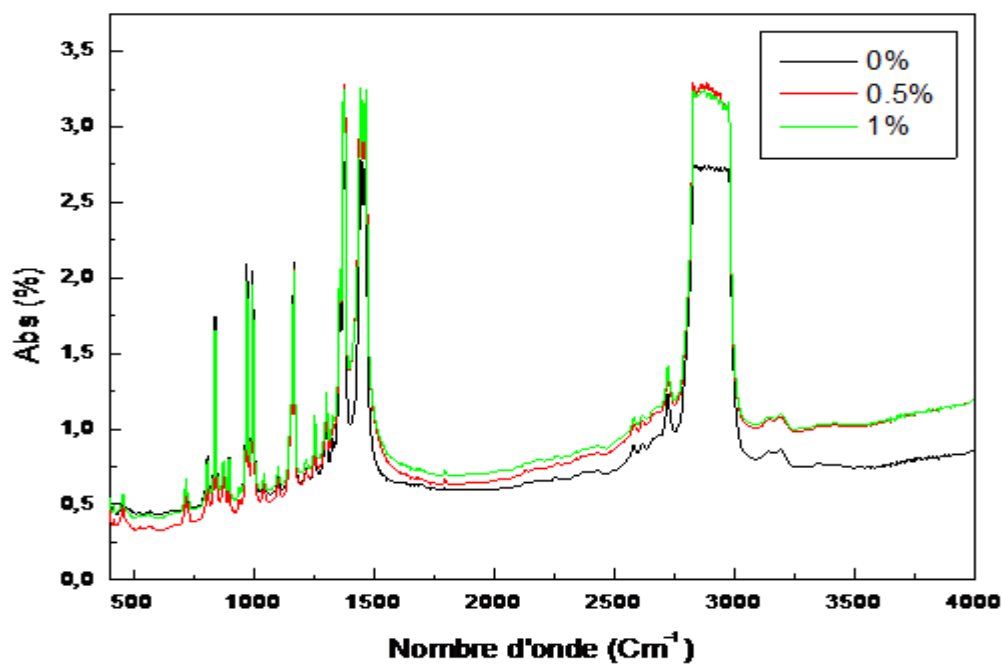


Figure 15 : Spectre IRTF de l'absorbance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% de pro-oxydant avant dégradation dans le domaine 400-4000 Cm^{-1} .

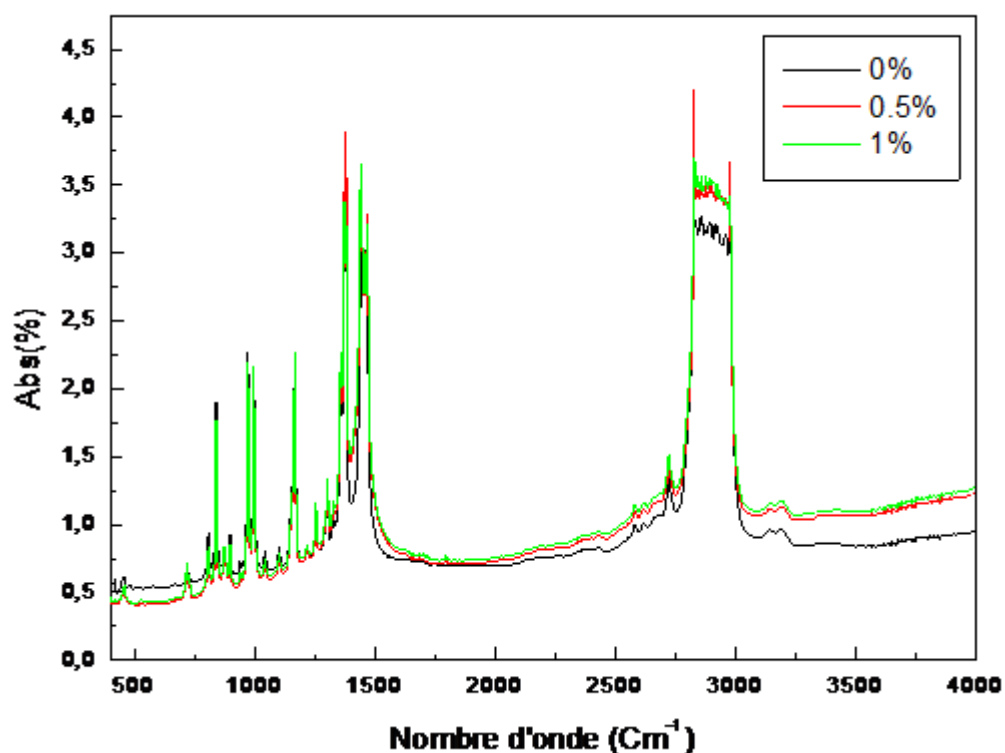


Figure 16 : Spectre IRTF de l'absorbance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% de pro-oxydant après 13 jours dans le domaine 400-4000 Cm^{-1} .

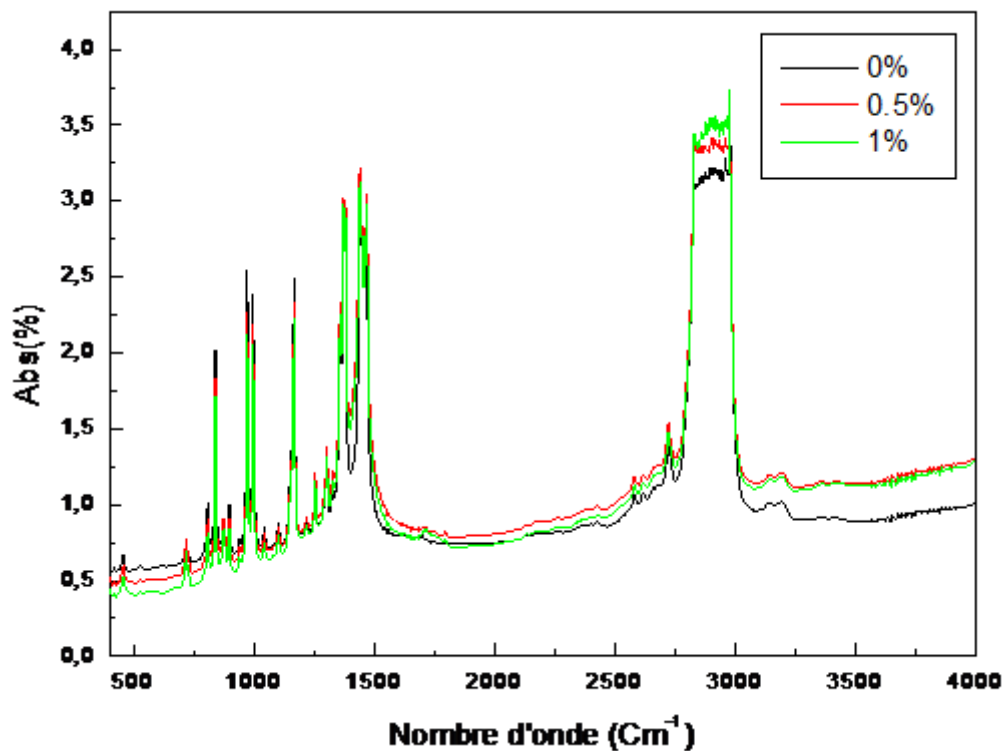


Figure 17 : Spectre IRTF de l'absorbance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% de pro-oxydant après 36 jours dans le domaine 400-4000 Cm^{-1} .

Les figures (15, 16, 17) correspondent aux spectres d'absorption en IR des films à différents taux de pro-oxydant, respectivement avant dégradation, à 13 jours et 36 jours d'exposition à 70°C . Les spectres montrent des bandes d'absorption caractéristiques du PP. On ne note pas de dégradation après 36 jours de séjour dans l'étuve à 70°C .

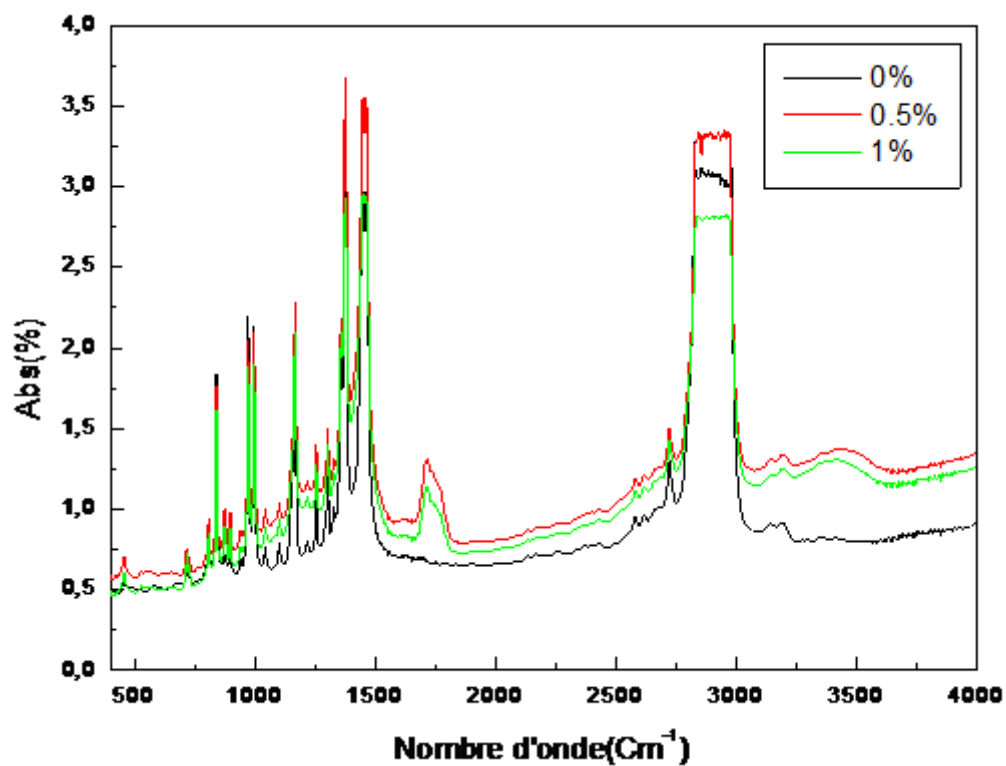


Figure 18 : Spectre IRTF de l'absorbance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% de pro-oxydant après 43 jours dans le domaine 400-4000 Cm⁻¹.

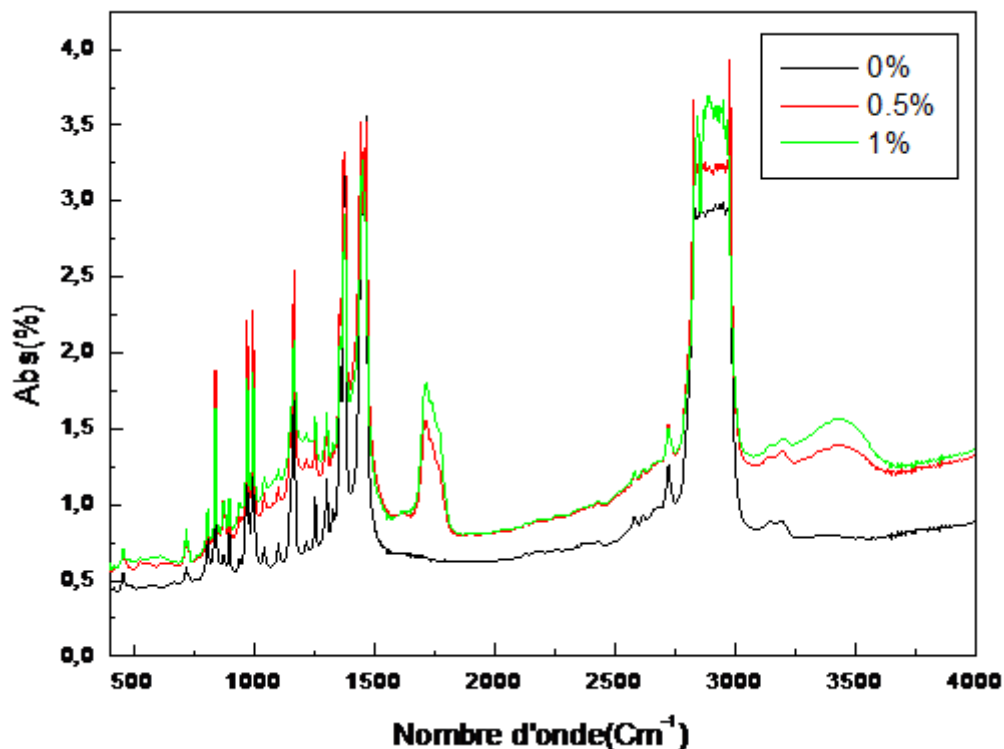


Figure 19 : Spectre IRTF de l'absorbance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% de pro-oxydant après 54 jours dans le domaine 400-4000 Cm^{-1} .

Pour les figures (18,19), en plus des bandes qui caractérisent le polypropylène, on remarque l'apparition d'une bande d'absorption entre [1646-1815] caractéristique du groupement carbonyle (C=O), et une autre entre [3135-3711] caractéristique des groupements hydroxyles (OH) pour les échantillons à 0.5% et 1% d'additif oxo. Ces groupements sont formés 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.

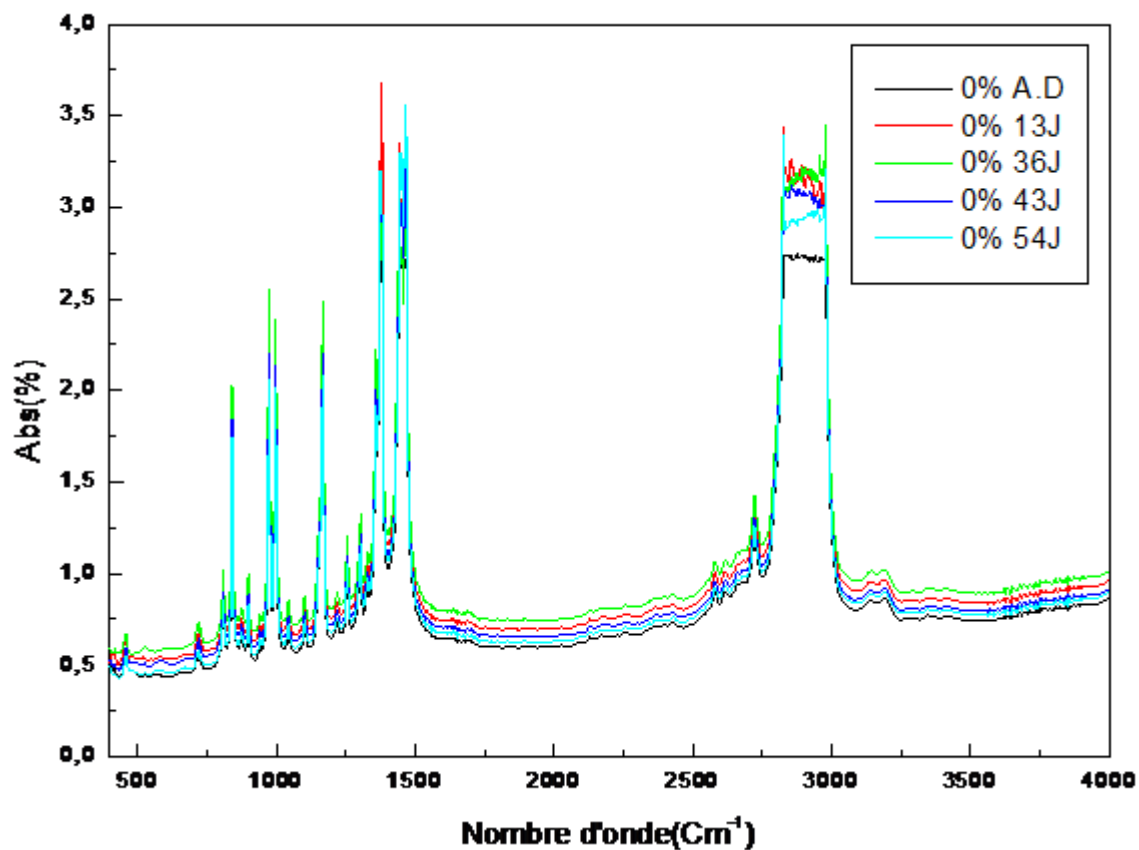


Figure 20 : Spectre IRTF des films du PP à 0% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 400-4000 Cm^{-1} .

La figure 20 montre l'échantillon à 0% d'additif oxo au cours du temps, elle montre l'absence des bandes d'absorptions entre [1646-1815] et entre [3135-3711] ce qui signifie la non-formation des groupements carbonyles et des groupements hydroxyles au cours de cette périodes de vieillissement du polypropylène à 0% d'agent oxydant.

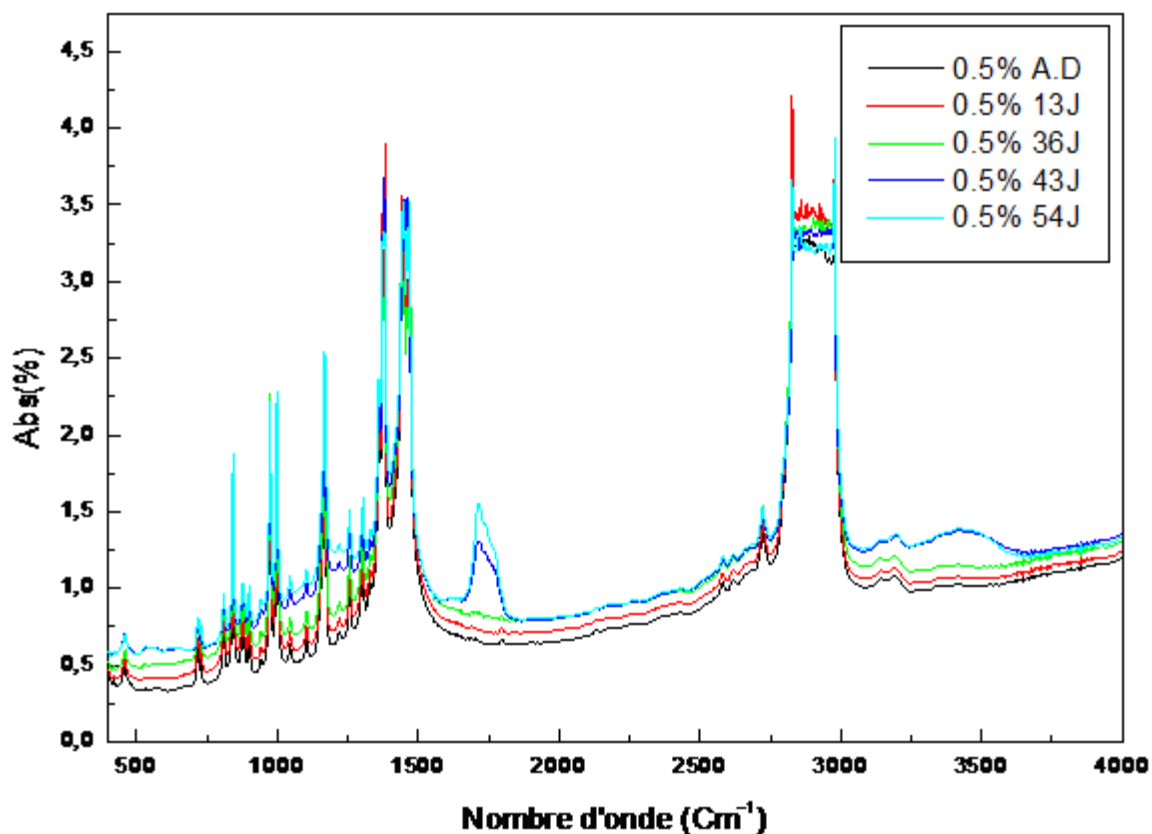


Figure 21 : Spectre IRTF des films du PP à 0.5% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 400-4000 Cm^{-1} .

La figure 21 montre l'échantillon à 0.5% d'additif oxo, elle montre une apparition des bandes d'absorption entre [1646-1815] caractéristique du groupement carbonyles ($\text{C}=\text{O}$), et entre [3135-3711] caractéristique du groupement hydroxyles (OH) à partir de la période de 43 jours. Ces groupements sont des produits de dégradation des échantillons formés par scission de chaînes

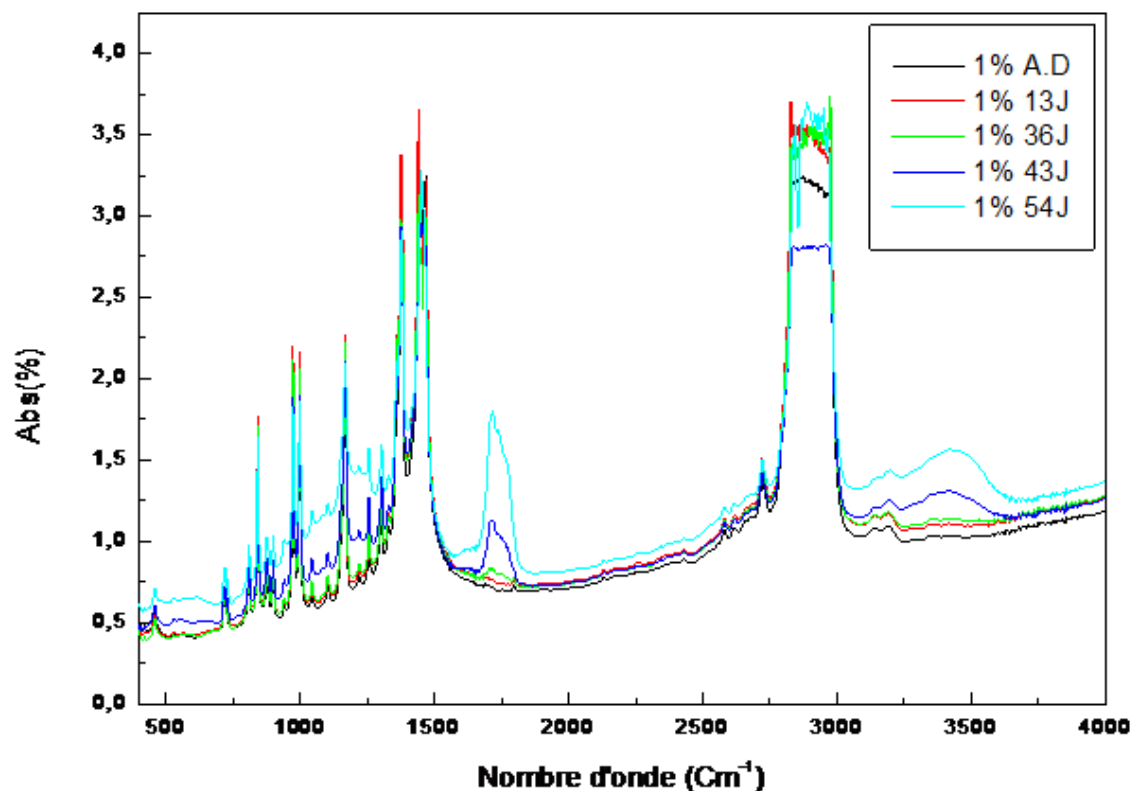


Figure 22 : Spectre IRTF des films du PP à 1% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 400-4000 Cm^{-1} .

La figure 22 montre l'échantillon à 1% d'agent oxydant, on note une apparition des bandes d'absorption entre [1646-1815] caractéristique du groupement carbonyles (C=O), et une autre entre [3135-3711] caractéristique du groupement hydroxyles (OH), avec une intensité plus élevée à partir de 36 jours et qui augmente au cours du temps. Ces groupements sont des produits de dégradation des échantillons formés par scission de chaînes.

- **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.

$$\text{Indice de carbonyle(IC)} = \frac{A_{(C=O)}}{A_{(CH_2)}} * 100$$

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

$A_{(CH_2)}$: absorption de référence de groupement méthyliques dans la région (2860-3047 cm^{-1}).

Les résultats sont portés dans les tableaux si dessous :

Tableau 05 : Indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène de 0% de pro-oxydant.

Echantillon	0% A .D	0% Après 13j	0% Après 36j	0% Après 43j	0% Après 54j
$A_{(C=O)}$	0.60	0.70	0.67	0.66	0.65
$A_{(CH_2)}$	2.77	3.25	3.16	3.11	2.93
IC(%)	21.66	21.53	21.20	21.22	21.84

Tableau 06 : Indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène de 0.5% de pro-oxydant.

Echantillon	0.5% A .D	0.5% Après 13j	0.5% Après 36j	0.5% Après 43j	0.5% Après 54j
$A_{(C=O)}$	0.62	0.72	0.818	1.08	1.527
$A_{(CH_2)}$	3.3	3.52	3.34	3.2	3.36
IC(%)	18.78	20.45	24.49	33.75	45.238

Tableau 07 : Indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène de 1% de pro-oxydant.

Echantillon	1% A .D	1% Après 13j	1% Après 36j	1% Après 43j	1% Après 54j
$A_{(C=O)}$	0.74	0.75	0.825	1.125	1.8
$A_{(CH_2)}$	3.26	3.73	3.45	2.812	3.562
IC(%)	22.69	20.10	23.913	40.00	50.53

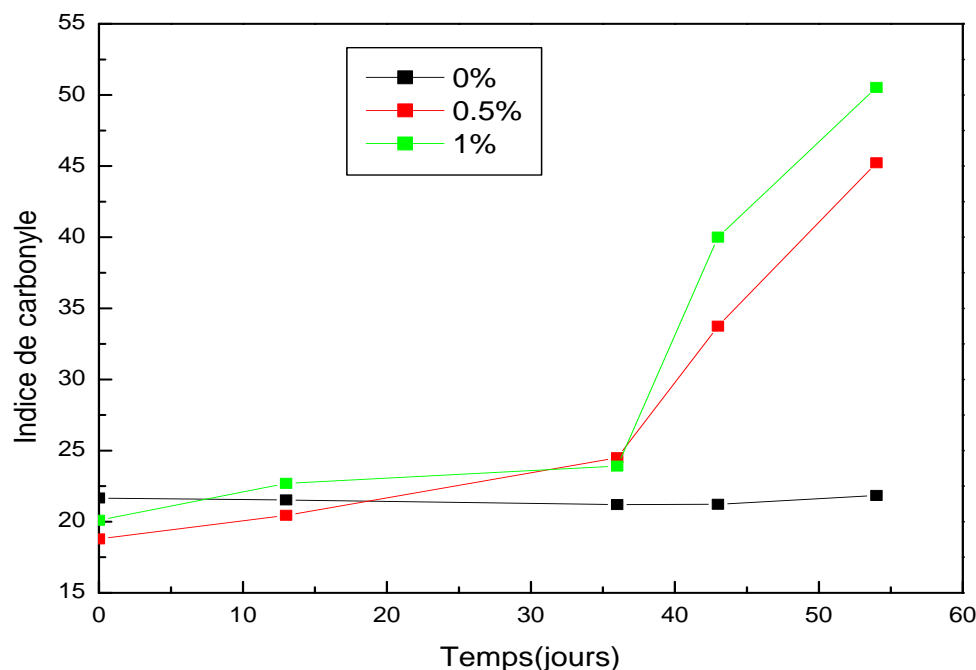


Figure 23 : La variation de l'indice de carbonyle des films de PP à (0%, 0.5%, et 1% de pro-oxydant) au cours de la thermo-oxydation.

D'après la figure 23 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. Résultats de la diffraction des rayons X (DRX)

- **Effet de la dégradation sur la cristallinité des films PP**

Lors de cette étude, les échantillons ont été soumis à la diffraction par rayon X et On obtient un diffractogramme qui est représenté dans la figure 3

Le diffractogramme représente deux phases :

- La phase cristalline a été caractérisée par des pics de diffraction très fins.
- La phase amorphe a été caractérisée par des régions larges et dispersées.

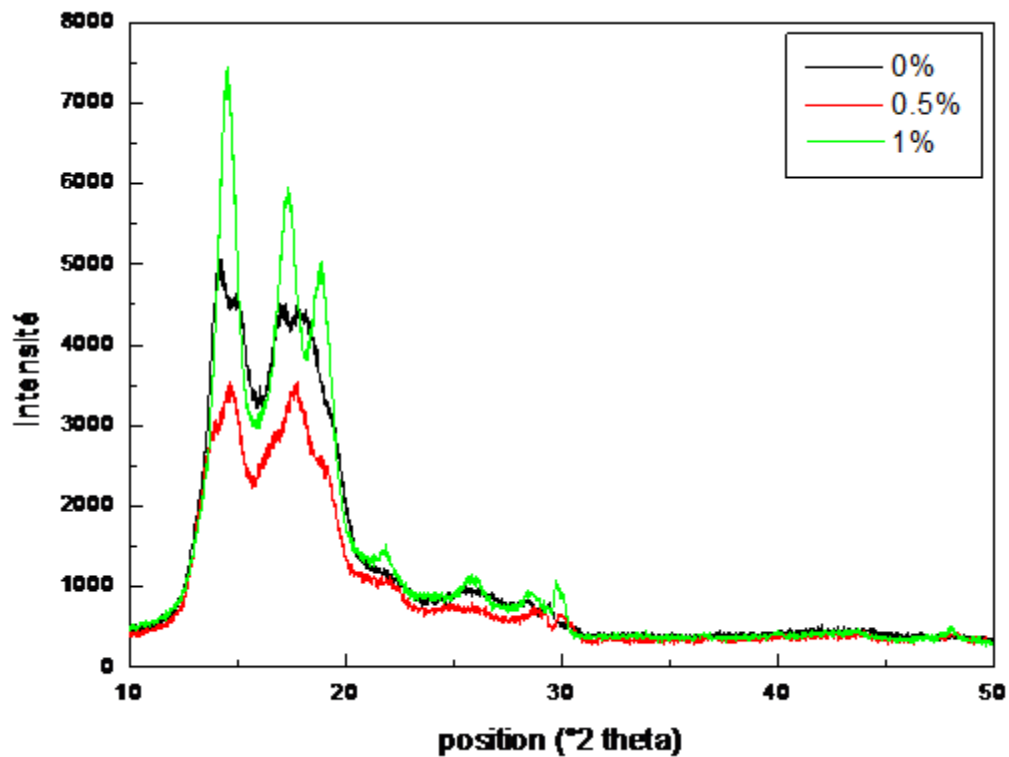


Figure 24 : Diagramme DRX des échantillons à (0%, 0.5% et 1%) de pro-oxydant avant la dégradation.

Le diffractogramme DRX montre une apparition des pics pour l'échantillon 1% à $2\theta = 30^\circ$ et à $2\theta = 20^\circ$ et une absence de ces pics pour les échantillons à 0% et 0.5% d'additif.

Selon ce spectre on remarque que la cristallinité augmente en fonction de taux d'additif oxo.

IV.4. Résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB)

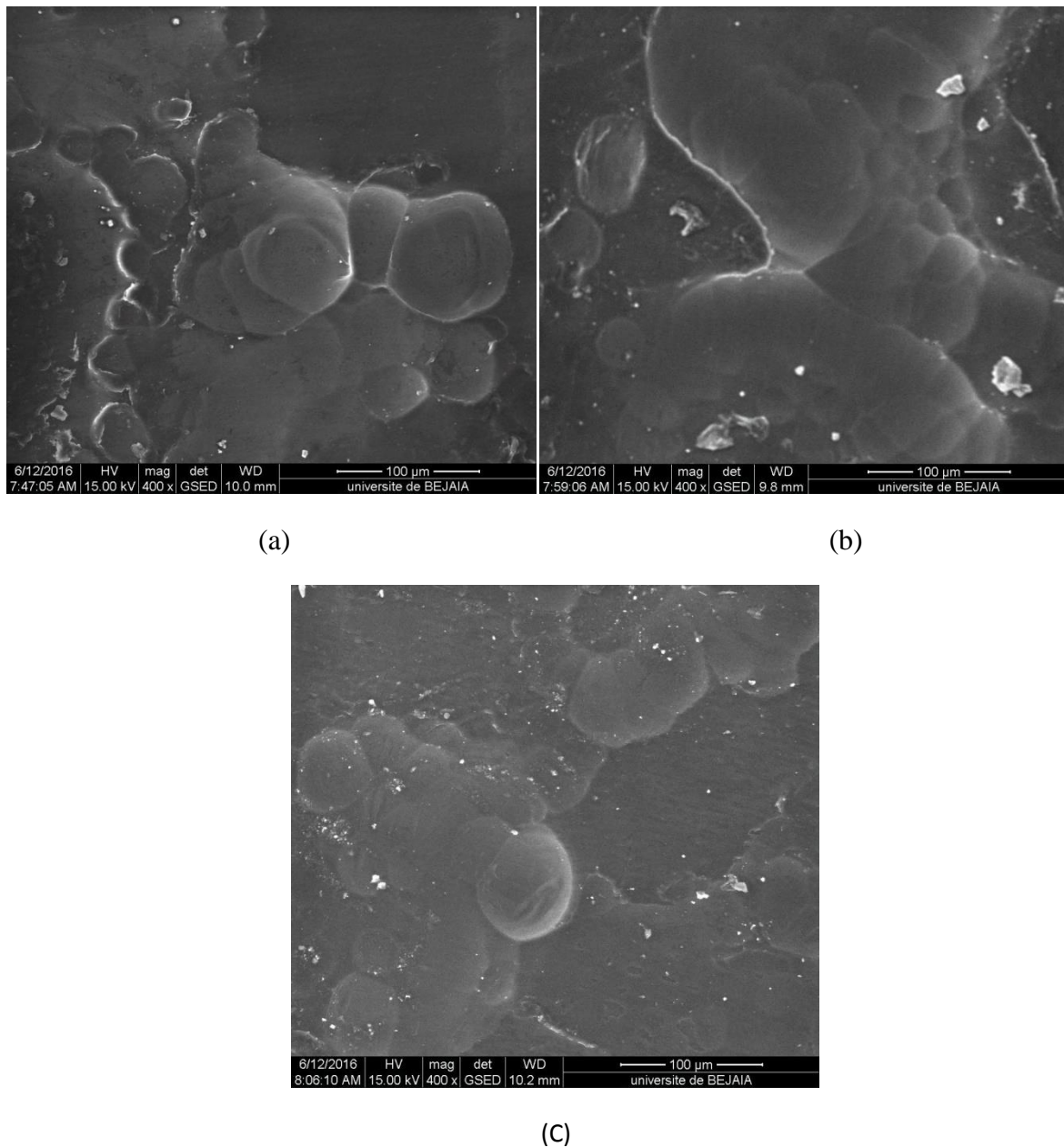
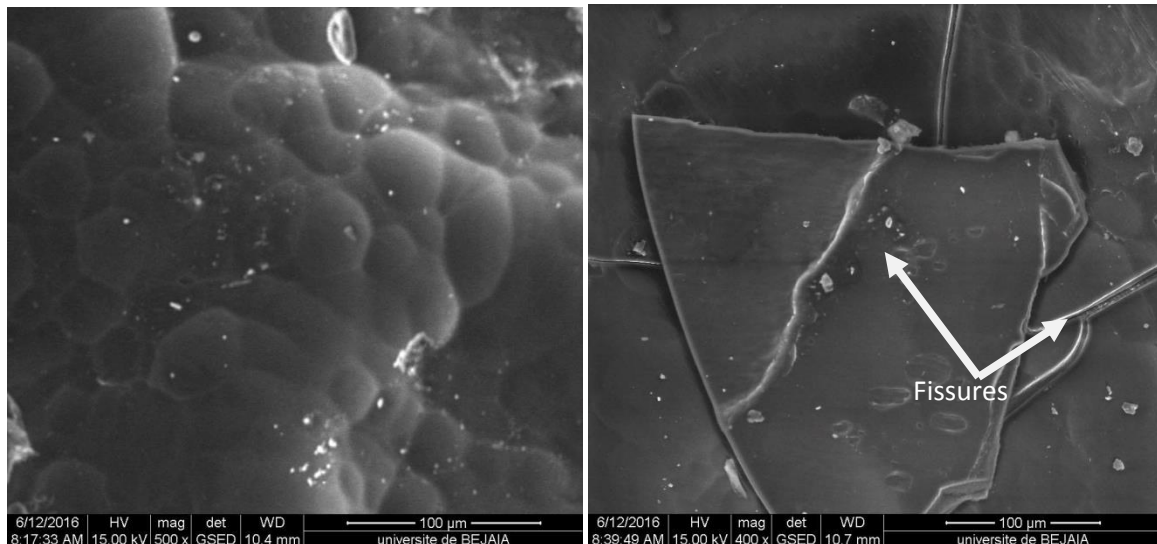


Figure 25 : Image de la structure microscopique des différents échantillons à (a) 0%, (b) 0.5%, (c) 1% de pro-oxydant avant la dégradation.

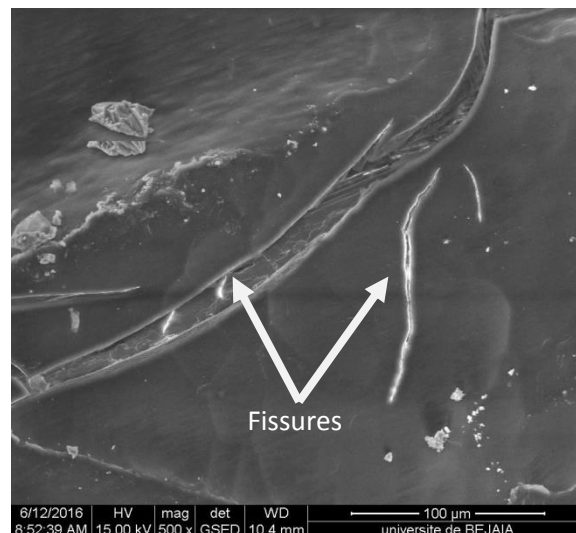
D'après les images microscopiques, on constate une apparition des zones cristallines dans l'échantillon a 1% d'additif mieux que les échantillons 0% et 0.5% d'additif.

L'image (c) montre un regroupement plus important des zones cristallines par rapport aux images (a) et (b).



(d)

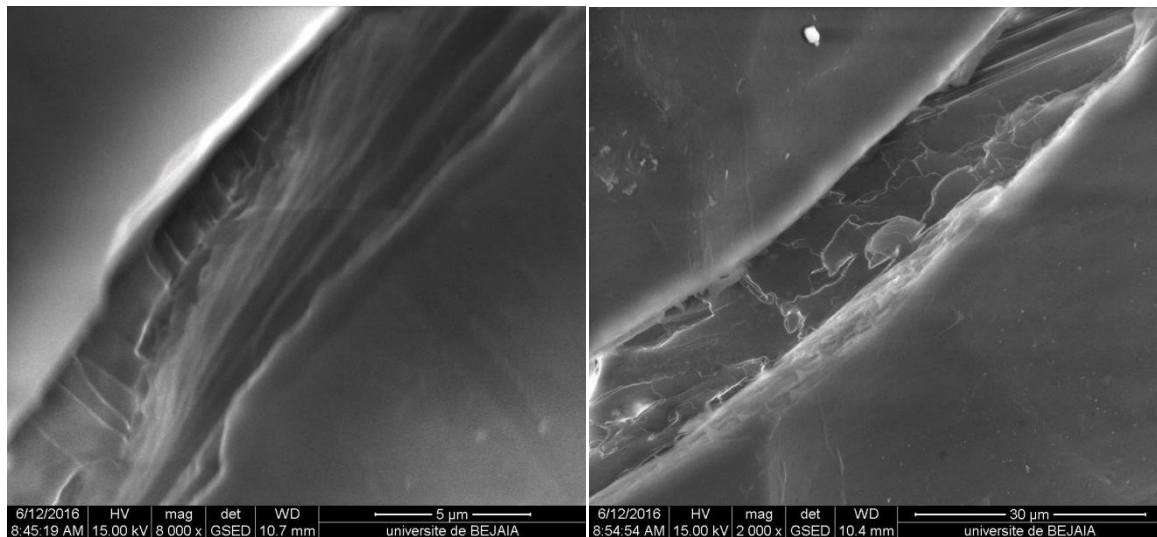
(e)



(f)

Figure 26 : Image de la structure microscopique des différents échantillons à ;(d) 0%, (e) 0.5%, (f) 1% de pro-oxydant après 54 jours de la dégradation thermo-oxydative.

Après 54 jours de dégradation, les images (e) et (f) montrent une formation de plaques dues aux fissures causées par la dégradation, par contre l'image (d) montre seulement un regroupement des zones cristallines, et une absence de fissures. On a donc un changement de morphologie suite à l'oxo-dégradation.



(a)

(b)

Figure 27 : Images de la structure microscopique d'agrandissement des fissures des échantillons dégradés à : (a) 0.5% et (b) 1% de pro-oxydant.

Les chantillons à 1% d'additif présente des fissures plus profondes par rapport aux échantillons à 0.5% d'additif, ce qui montre l'influence du taux d'additif sur l'avancement de la dégradation des sacs oxo-biodégradables.

IV.5. Résultats de la DSC

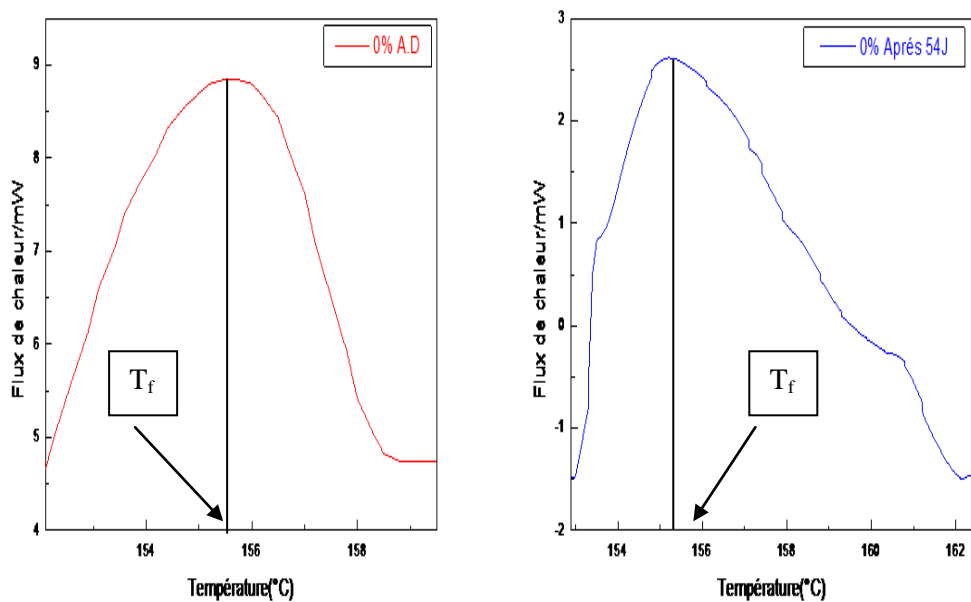


Figure 28 : Spectre DSC du film PP à 0% d'additifs avant et après dégradation.

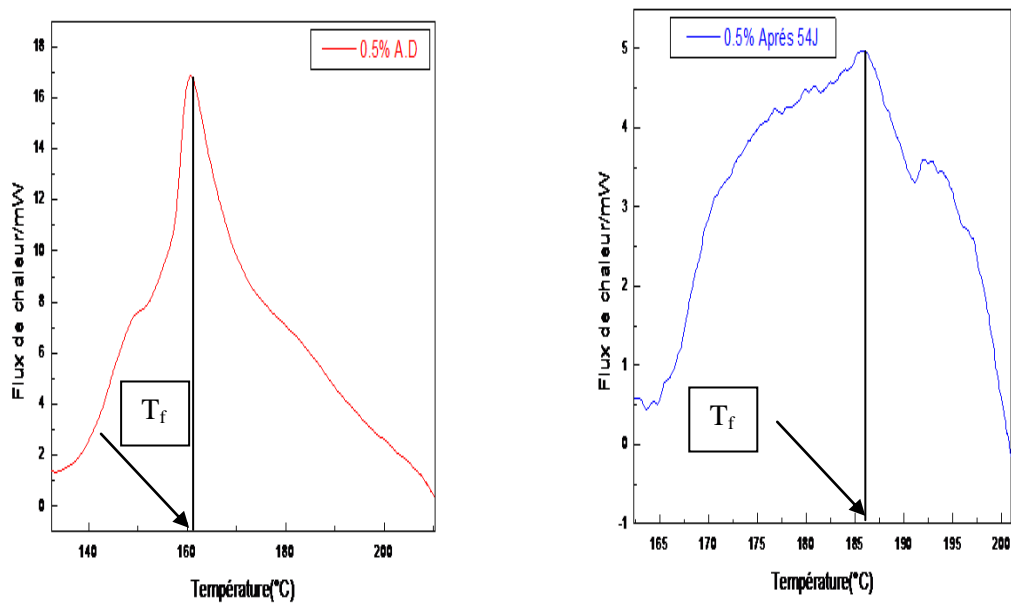


Figure 29 : Spectre DSC du film PP à 0.5% d'additifs avant et après dégradation.

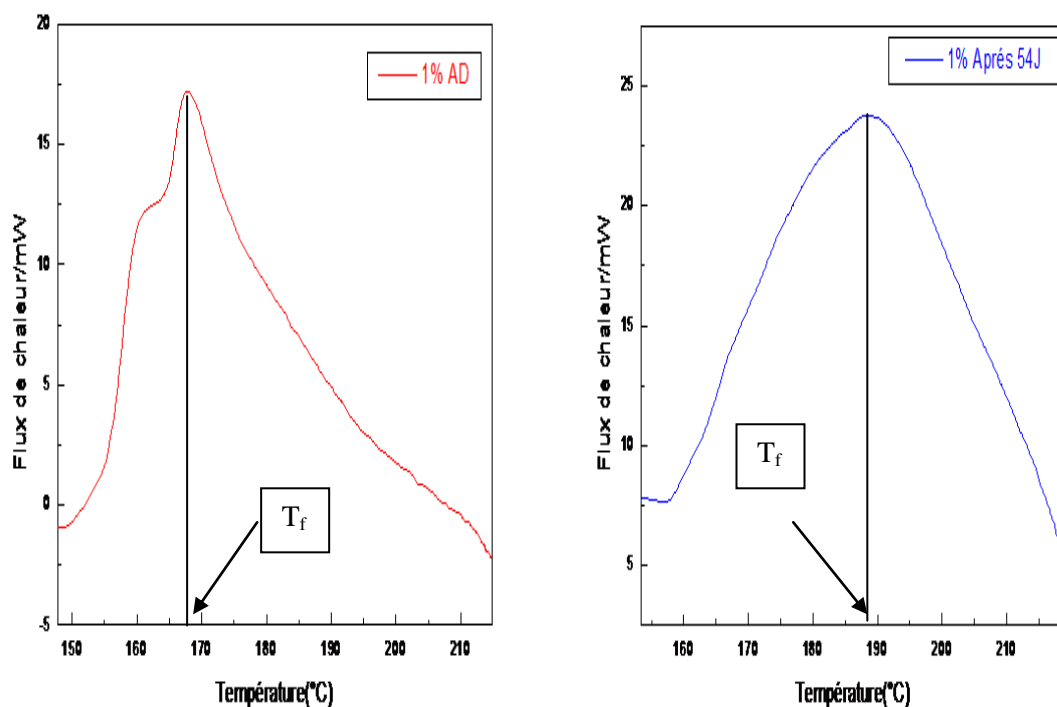


Figure 30 : Spectre DSC du film PP à 1% d'additifs avant et après la dégradation.

Tableau 8 : Les températures caractéristiques des échantillons à différents taux du pro-oxydant.

Température de fusion (T_f)		
Echantillons	Avant	Après
0%	155.6	155.7
0.5%	160.6	185.7
1%	167.7	188.1

❖ **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. Films à 1% du pro-oxydant.

Figure 31 : Images des films à (0%, 0.5% et 1%) du pro-oxydant avant dégradation.



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

Figure 32 : 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 à l'échantillon à 1% du pro-oxydant on note qu'il a perdu sa forme et il s'effrite facilement dans les mains.

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

CONCLUSION

Conclusion

Les matières plastiques abandonnées constituent une source importante de pollution pour l'environnement. Ainsi elles posent un réel problème de l'élimination de leurs déchets, donc, il est intéressant de centrer notre travail sur ce problème, et 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 70°C pendant 54 jours.

Le suivi de la dégradation thermique a été fait par spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier (IRTF), analyse enthalpique différentielle, 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 moindre l'échantillon à 0.5%.

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

La diffraction des rayons X montre une présence des pics plus fins pour l'échantillon à 1% de pro-oxydant.

Cet échantillon présente une dégradation plus importante que le reste des échantillons. Ces résultats sont confirmés par la microscopie électronique à balayage MEB.

La DSC montre une augmentation du taux de cristallinité après la dégradation.

En perspectives, nous recommandons d'effectuer des tests de biodégradation dans le sol et dans l'eau.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] **CHARLOTTE JACQUOT**. «Vieillessement des biopolymères : étude structurale et fonctionnelle Biopolymersaging : structural and functionalstudy », Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2013.
- [2] **T.C.CHUNG**. Synthesis of functionalpolyolefincopolymerswithgraft and black structures. Prog. Polym. Sci. Vol 27 (2002) 39-85.
- [3] **B.RANBY**. Photoinitiated modifications of polymers: photocrosslinking surface photografting and photolamination. Mat. Res. Innovat. Vol 2 (1998) 64-71.
- [4] **H.KACZMAREK; D. OLDAK, A. PODGORSKI**. Photochemicalproperties of polyethylenemodified by low- molecularorganiccompounds. Polym. J. Vol 35 No 8 (2003) 634-639.
- [5] **MURALI MOHAN REDDY**, Doctorathesis, «Oxo-biodegradation of Polyethylene»,RMIT University ,(2008).
- [6] **PATRICK COMBETTE, ISABELLEERNOULT** .Physique des polymères, structures, fabrication, emploi .HERMANN Editeurs .2005 France.
- [7] **IUPAC**, Compendium of ChemicalTerminology (« Gold Book »), 2^e éd. (1997).
- [8] **JAMES E. MARK**, PhysicalProperties of PolymerHandbook, Springer 2007.
- [9] **F. SALHI et M. SALHI**,« Etude et optimisation de quelque paramètre de valorisation des bouteilles en polyéthylène téréphtalate (PET) en fibres polyester », Mémoire de Master, Université A-Mira Béjaia, Algérie, (2012).
- [10] **OTTO G. PIRINGER ET ALBERT LAWRENCE BANER**, Plastic packaging: interactions withfoodand pharmaceuticals, Wiley-VCH, 2008
- [11] **J. G. SPEIGHT, NORBERT ADOLPH LANGE**, Lange'shandbook of chemistry, McGraw-Hill,2005

[12] **S. SOFIANE**, « Contribution à l'étude expérimentales d'un polyéthylène à haute densité (PEHD)-Effet de la température et de la vitesse de déformation », Mémoire Magister en Matériau Avances, Université Badji Mokhtar, Annaba, (2007).

[13] **N.LUCAS ETAL**.polymer biodégradation :mecanisme et estimation technique chemosphere .vol 73(2008) 429-442.

[14] **A.KARZAN et AL** .Standardization and certification in the area of environmentallydegradable plastics polym.Degrad .Stab.Vol 91(2006)2819°2833

[15] **HYGIENR et SECURITE deTRAVAIL**, Cahiers de notes documentaires – 4^{eme} trimestre 2004.

Dégradationthermiquedes polymères.197/31-197/38

[16] **U. PAGGA, D.B. BEIMBORN, M. YAMAMOTO**. Biodegradability and compostability of polymers-test methods and criteria for evaluation. J. Environ. Polym. Degrade. Vol 4 No 3 (1996) 173-178.

[17] **PHILIPPE BARTOLOMEO**, bulletin des laboratoires des ponts et chaussé. (2003), 47 – 69.

[18] **DJEELLALI SOUAD**, Thèse de Doctorat, « Elaboration, caractérisation et biodégradabilité des mélanges PEBD/PLA et PEBD/EGMA/PLA», Université FERHAT ABBAS SETIF (2014).

[19] **FABRICE GOUBIN**. Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques: application à la recherche d'absorbants UV inorganiques de deuxième génération. Thèse de doctorat (2003). Université de Nantes– France.

[20] **FAIROUE ABERKANE**. Synthèse et caractérisation des photostabilisants contenant le motif 2-hydroxybenzophenone. Mémoire de magister (2005). Université de Batna

[21] **TAHAR BENDAÏKHA**. Photopolymérisation réticulante de macromères multifonctionnel. Comportement photochimique de réseaux polyacryliques tridimensionnels. Thèse de doctorat es Sciences Physiques (1986). Université de Haute – Alsace - France.

[22] **M. SCOPONI, M. KACI**. Photostabilizationmechanismundernaturalweathering and accelerated photo-oxidative conditions of LDPE films for agricultural applications. Polymer. Vol 41 (2000) 7969-7980.

- [23] **PIETER GIJSMAN, GUIDO MEIJERS, GIACOMOVITARELLI.** Comparison of the UV- degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutyleneterephthalate. Polym. Degrad. Stab. Vol 65 (1999) 433-441.
- [24] **AIT BRAHAM NAWEL et ALLAOUA DJAMEL,** mémoire pour master II en chimie. (Chimie des matériaux). Elaboration et étude de sacs oxo-biodegradables a différents taux de stabilisants. (2013-2014).
- [25] **BERRANEM MAHREZ,** Mémoire de magister, «étude de vieillissement sur les propriétés physiques et mécaniques du polyéthylène a basse densité (PEBD), Université de Badji Mokhtar(2010).
- [26] **GIJSMAN P. and SAMPERS J.,** The influence of oxygen pressure and temperature on the UV-degradationchemistry of polyethylene, PolymerDegradation and Stability, 58(1-2), 1997, pp.55-59
- [27] **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).
- [28] **JOHN A.DEAN,** the analytical chemistry handbook,New York,McGraw-Hill,1995.
- [29] **V. CHAFFRAIX,**« Etude de l'extrusion du polyethylene téréphthalate et de ses mélanges non-compatibilisés avec le polyéthylène haute densité », Thèse de doctorat en Sciences et Génie des Matériaux, Ecole des Mines de Paris, France, (2002).
- [30] **Y. LEI, W. QINLING, C.M. CLEMONS et W. GUO,** «Phase structure and properties of poly (ethylene terephthalate) high density polyethylene based on recycled materials », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 113, (1710-1719), (2009).
- [31] **JEOL S.** strategies de modifications physico-chimiques des polyesters semi-cristallin. Application a la fabrication des bouteilles en poly (ethylene terephthalate), these de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2006.
- [32] **R. JENKINS, R. L. SNYDER,** Introduction to X-ray Powder Diffractometry, John Wiley and Sons, New York, (1996).

[33] **A. AKKARI**, «Synthèse et caractérisation physico-chimiques de couches minces de sulfure d'étain en vue de leur utilisation dans des dispositifs photovoltaïques», Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 2011.

Résumé

Ce travail est centré sur l'effet du taux de pro-oxydant sur les sacs oxo-biodégradable 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 70°C pendant 54 jours d'exposition.

Des analyses de perte de masse, DRX, IRTF, DSC et MEB ont été effectuées après chaque prélèvement.

Les résultats obtenus ont montré que le comportement des sacs oxo-biodégradables 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.