



## Mémoire de Master

Présenté par :

- NAIT SIDOUS Rabah
- TAZAMOUCHT Idir

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

*Spécialité : chimie des matériaux*

**Thème :**

Effets de l'ajout d'un pro-oxydant sur les propriétés  
d'une polyoléfine

**Soutenu le : 01/07/2018**

**Devant le jury composé de :**

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M <sup>me</sup> ISSAADI Hamida	Chimie	Présidente
M <sup>r</sup> AZZOUZ Hachemi	Chimie	Examineur
M <sup>me</sup> DJERADA Farida	Chimie	Encadreur
M <sup>r</sup> BAOUZ Toufik	G P	Encadreur

**2017-2018**

# Remerciements

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

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

Nous remercions aussi notre co-promoteur **M<sup>r</sup> BAOUZ Toufik** pour tout l'aide et précision qu'il nous a ramenée surtout à Sétif

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

Nous remercions vivement **M<sup>r</sup> AZZOUZ Hachemi** qui nous a fait l'honneur de bien vouloir examiner notre travail.

On tient à envoyer nos plus sincère remerciement à **M<sup>r</sup> BENEMKIDECHE Abdelhakim**, le chef de laboratoire de génie des polymères à Sétif pour sa gentillesse et son aide.

On tient à remercier toute l'équipe de **MERIPLAST** pour l'aide qui nous ont procuré et de nous avoir laissé faire nos tests chez eux.

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 contribués de prêt ou de loin, au bon déroulement de notre travail.

# Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail:*

*A celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma chère mère qui mérite d'être la meilleure mère du monde qui a veillée tout au long de ma vie à me donner l'aide et à m'encourager.*

*A la personne que je respecte le plus au monde, mon idole, ma référence, celui qui crois en moi et qui se sacrifie pour nous chaque jours mon très chère père.*

*A mes chers frère et sœur : Lamine et Hanane.*

*A la mémoire de mes deux grand père : Bachir et Smail*

*A ma grande mère Titam qui m'a élevé et sans elle est ces prière je ne serai pas là.*

*A mes chères oncles et leurs femme: Saadi et Fatiha ; Saddek et Wahiba, et à celle qui m'a élevé ma tante et son marie: Nabila et Rgabah.*

*A toute mes cousinset cousines : Anis, Mami, Lyna, Amine, Rahim, Aicha, Amina, Farah, et Asma*

*A une personne que dieu m'a envoyé, un frère, le meilleur de mes amis, mon confident, mon pote, mon soutien, la personne que je respecte le plus parmi mes amis ADEL RABHI*

*A mes amis: Soufian, Rochaf, Yanis, Islam, Labi, Samir, Rayan, Yasmia, Kenza, Nadia et badiaa, et Mme AIT AHMED NADIA*

*Au meilleur binôme, frère et amis sofiane pour sa volonté, sa gentillesse, sa compréhension, et son savoir-faire, je souhaite que l'amitié que nous a réuni persiste pour toujours et que nous arrivons à réaliser nos rêves.*

*À toute la promotion chimie des matériaux 2017-2018.*

*A tous ceux qui m'ont soutenu.*

*RABAH*

# Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail:*

*A celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma chère mère qui mérite d'être la meilleure mère du monde qui a veillée tout au long de ma vie à me donner l'aide et à m'encourager.*

*A mon très cher père qui m'a toujours encouragé et qui a tout fait pour me voir réussir.*

*A mes chères sœurs et leurs maris : Wasssila et Hamid,  
Sandra et Mourad*

*A mon cher frère : Lounis et son épouse*

*Aux anges : Wassim, Ayoub et Imene*

*A Mes nièces : Liza et Lydia*

*A mes chers oncles : Boualem, Azize et à mes chères tantes*

*A mes chers cousins et cousines*

*A mes amis/ amies : Yacine, Amirouche, Rayan, Hichem, Hakim, Mami, Lamine, Adel, Rochedi, Mohammed, Samir, Nadia, Badiaa, Kenza, Soussou et*

*Mme AIT AHMED NADIA*

*A mon binôme, mon coach, mon frère Rabah pour sa volonté, sa gentillesse, sa compréhension, son savoir-faire, je souhaite que l'amitié que nous a réuni persiste pour toujours et que nous arrivons à réaliser nos rêves*

*A toute la promotion chimie des matériaux*

2017-2018

IDIR

## Liste des figures

<b>Figure 01:</b> Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire .....	5
<b>Figure 02:</b> Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel : le carbone graphite .....	5
<b>Figure 03 :</b> Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.....	6
<b>Figure 04 :</b> Structure moléculaire du polypropylène.....	8
<b>Figure 05 :</b> Structure moléculaire du PEBD.....	11
<b>Figure 06 :</b> Structure moléculaire du PEHD.....	11
<b>Figure 07 :</b> La formation radicalaire du polypropylène.....	18
<b>Figure 08 :</b> Les étapes du processus de biodégradation.....	19
<b>Figure 9 :</b> Schéma du mécanisme général de photo-oxydation des polymères.....	20
<b>Figure 10 :</b> Processus de l'oxo-biodégradation.....	22
<b>Figure 11:</b> Processus d'obtentions des granulés par malaxage.....	29
<b>Figure 12:</b> Processus d'obtentions des haltères par pression.....	30
<b>Figure 13:</b> Etuve fixée à 70°C.....	31
<b>Figure 14:</b> L'appareil Agilent Technologies Cary 630 FTIR pour l'analyse IR ATR.....	32
<b>Figure 15:</b> Schéma de principe la diffraction des rayons X.....	33
<b>Figure 16 :</b> Balance électronique.....	34
<b>Figure 17:</b> Epruvette haltère pour test de traction .....	34
<b>Figure 18:</b> Appareil de traction de type Zwick-Roell.....	35
<b>Figure 19 :</b> La variation de la perte de masse des films de PP à (0, 0.5, 1, 1,5 et 2% de stéarate de calcium) au cours de la thermo-dégradation.....	37
<b>Figure 20 :</b> Spectre IR ATR de l'absorbance des films de PP à (0, 0.5, 1, 1,5 et 2%) de pro-oxydant avant dégradation dans le domaine 500-4000 $\text{Cm}^{-1}$ .....	38
<b>Figure 21 :</b> Spectre IR ATR de l'absorbance des films de PP à (0, 0.5, 1, 1,5 et 2%) de pro-oxydant après 20 jours de dégradation dans le domaine 500-4000 $\text{Cm}^{-1}$ .....	39
<b>Figure 22 :</b> Spectre IR ATR de l'absorbance des films de PP à (0, 0.5, 1, 1,5 et 2) de pro-oxydant après 27 jours de dégradation dans le domaine 500-4000 $\text{Cm}^{-1}$ .....	39

<b>Figure 23</b> : Spectre IR ATR de l'absorbance des films de PP à (0, 0.5, 1, 1,5 et 2%) de pro-oxydant âpre 37 jours de dégradation dans le domaine 500-4000 Cm <sup>-1</sup> .....	40
<b>Figure 24</b> : Spectre IR ATR de l'absorbance des films de PP à (0, 0.5, 1, 1,5 et 2%) de pro-oxydant âpre 47 jours de dégradation dans le domaine 500-4000 Cm <sup>-1</sup> .....	40
<b>Figure 25</b> : Spectre IR ATR des films du PP à 0% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 500-4000 Cm <sup>-1</sup> .....	41
<b>Figure 26</b> : Spectre IR ATR des films du PP à 0.5% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 500-4000 Cm <sup>-1</sup> .....	42
<b>Figure 27</b> : Spectre IR ATR des films du PP à 1% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 500-4000 Cm <sup>-1</sup> .....	42
<b>Figure 28</b> : Spectre IR ATR des films du PP à 1,5% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 500-4000 Cm <sup>-1</sup> .....	43
<b>Figure 29</b> : Spectre IR ATR des films du PP à 2% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 500-4000 Cm <sup>-1</sup> .....	44
<b>Figure 30</b> : Diagramme DRX des échantillons à (0, 0.5, 1, 1,5 et 2%) de pro-oxydant de calcium avant la thermo-dégradation.....	45
<b>Figure 31</b> : Diagramme DRX des échantillons à (0, 0.5, 1, 1,5 et 2%) de pro-oxydant de calcium après 47 jours de thermo-dégradation.....	46
<b>Figure 32</b> : Courbe représentative de la force à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à 0 ; 0.5 ; 1 ; 1,5 et 2 % de pro-oxydant de calcium.....	47
<b>Figure 33</b> : Spectre IR ATR des échantillons de stéarate de calcium après 47 jours de traitement thermique .....	48
<b>Figure 34</b> : Spectre IR ATR des échantillons de stéarate de sodium après 47 jours de traitement thermique.....	48
<b>Figure 35</b> : Diagramme DRX des échantillons de stéarate de calcium après 47 jours de traitement thermique.....	49
<b>Figure 36</b> : Diagramme DRX des échantillons de stéarate de sodium après 47 jours de traitement thermique.....	49

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : Caractéristiques de polypropylène.....	9
<b>Tableau 2</b> : Caractéristiques de polyéthylène .....	10
<b>Tableau 3</b> : Grandeurs caractéristiques de la dégradation thermique du polypropylène.....	17
<b>Tableau 4</b> : Les caractéristiques de polypropylène utilisé.....	28
<b>Tableau 5</b> : Pourcentage de la perte de masse en fonction du temps et du taux de pro- oxydant de calcium.....	36
<b>Tableau 6</b> : les principales bandes d'absorption caractéristiques du PP .....	38

# Liste des abréviations

ATR : Réflectance totale atténuée

DRX : Diffraction des rayons X

IR : Infrarouge

MFI : Melt flow Index

MOE : Module d'élasticité en flexion.

PA : Polyamide

PE : Polyéthylène

PEBD : Polyéthylène à basse densité

PEHD : Polyéthylène à haute densité

PET : Polyéthylène téréphtalate

PP : Polypropylène

PS : Polystyrène

PVC : Polychlorure de vinyle

PPa : Polypropylène atactique

PPi : Polypropylène isotactique

PPs : Polypropylène syndiotactique

R : Radicaux libre

SBS : Styrène butadiène styrène

SEBS: Styrène éthylène butylène styrène

$T_c$  : Température de cristallisation

$T_f$  : Température de fusion

$T_g$  : Température de transition vitreuse

UV : Ultraviolet



# Sommaire

---

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

**Introduction Générale** ..... 1

## Chapitre I : Généralités sur les polymères

I.1. Introduction..... 3

I.2. Définition..... 3

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

    I.3.1 Selon leur origine..... 3

        I.3.1.1. Les polymères naturels..... 3

        I.3.1.2. Les polymères artificiels..... 4

        I.3.1.3. Les polymères synthétiques..... 4

    I.3.2. Selon leur domaine d'application..... 4

        I.3.2.1. Les polymères de grande diffusion..... 4

        I.3.2.2. Les polymères techniques..... 4

        I.3.2.3. Les polymères spéciaux (ou polymères de fonction)..... 4

    I.3.3. Selon leur structure (dimensionnalité)..... 5

        I.3.3.1. Les polymères linéaires (ou monodimensionnels)..... 5

        I.3.3.2. Les polymères bidimensionnels..... 5

        I.3.3.3. Les polymères tridimensionnels..... 6

I.4. Types des polymères..... 6

    I.4.1. Les thermoplastiques..... 6

    I.4.2. Les thermodurcissables..... 7

    I.4.3. Les élastomères..... 8

# Sommaire

---

I.5. Généralités sur les polyoléfines.....	8
I.5.1. Le Polypropylène.....	8
I.5.2. Le Polyéthylène.....	10
I.5.2.1. Polyéthylène à basse densité (PEBD).....	11
I.5.2.2. Polyéthylène à haute densité (PEHD).....	11
I.6. Principaux adjuvants.....	12
I.7. Propriétés des polymères.....	12
I.7.1. Propriétés physiques des polymères.....	12
I.7.2. Propriétés thermiques.....	13
I.7.2.1. La température.....	13
I.8. Applications des polymères.....	13
I.9. conclusion .....	15
<b>Chapitre II: Dégradation des polymères</b>	
II.1 Introduction .....	16
II.1.1 Définition de la dégradation .....	16
II.2.Type de dégradation des polymères .....	16
II.2.1. Dégradation mécanique .....	16
II.2.2. Dégradation thermique .....	16
II.2.3. La biodégradation .....	18
II.2.4. Photo-oxydation .....	19
II.2.5. L'oxo-biodégradation .....	20
II.2.6. Dégradation oxydante .....	22
II.2.7. La thermo-oxydation .....	23
II.2.8. Oxydation thermique du polypropylène.....	23
II.3. Conclusion.....	26

# Sommaire

---

## Chapitre III : Partie expérimentale

III.1 Introduction.....	27
III.2 Organigramme de la méthodologie expérimentale .....	27
III.3. Matériaux utilisés dans la fabrication des haltères .....	28
III.3.1 Matière première .....	28
III.3.2 Moulage .....	28
III.3.3 Préparation des haltères .....	30
III .3.4 Préparation de l'éprouvette .....	30
III.4 Techniques de caractérisations.....	31
III.4.1 Spectroscopie IR ATR.....	31
III.4.2 Diffraction des Rayons X (DRX).....	32
III.4.3 Perte de masse.....	33
III.4.4 Essai de traction.....	34

## Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1 Perte de masse.....	36
IV.2 Résultats IR ATR.....	37
IV.3. Résultats de la diffraction des rayons X (DRX).....	45
IV.4. Résultats de la traction.....	47
IV.5. Comparaison entre les échantillons traités par le stéarate de sodium et ceux traités par le stéarate de calcium.....	48
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>50</b>

# *Introduction*

## Introduction Générale

---

Parmi les différents composants des déchets dans les décharges, les polymères représentent environ 20 à 30% des volumes total de déchets solides éliminés. Puisque une partie des matériaux polymères sont immunisés contre la dégradation microbienne, ils restent dans le sol et dans les décharges en tant que résidu semi-permanent. Le rejet de polymère est certes, l'une des catégories de déchets les plus difficiles à éliminer, dans une telle mesure que son rejet est blâmé pour raccourcir la durée de vie d'une décharge sanitaire. [1]

Les films en polypropylène (PP) sont largement utilisés dans l'emballage et dans une variété d'autres applications en raison de leur grand potentiel en termes de propriétés de barrière, brillance et stabilité dimensionnelle. Comme l'utilisation du matériau s'élargit de même que la quantité de déchets éliminés dans l'environnement, les déchets plastiques sont soumis au rayonnement solaire, aux rayons UV et à la chaleur, qui affectent leur surface ainsi que, dans une certaine mesure, leurs propriétés de masse.

La dégradation thermique des polymères est une «détérioration moléculaire résultant d'une surchauffe». Aux hautes températures les composants de l'épine dorsale à longue chaîne du polymère peuvent commencer à se séparer (scission moléculaire) et réagissent les uns avec les autres pour changer les propriétés du polymère.

Les réactions chimiques impliquées dans la thermo-dégradation conduisent à des changements de propriétés physiques et optiques par rapport aux propriétés initialement spécifiées. La dégradation thermique implique généralement des modifications du poids moléculaire (et de la distribution des masses moléculaires) du polymère et les changements de propriétés typiques comprennent:

- La diminution de la ductilité et de la fragilité.
- Le changement de couleur.
- Le craquage.
- La réduction générale de la plupart des autres propriétés physiques souhaitables.

L'objectif de notre travail est de suivre le comportement d'un polymère à base de polypropylène au cours de la thermo-oxydation à 70°C pendant 47 jours d'exposition dans une étuve au niveau de laboratoire de l'université de Bejaïa.

La première partie de notre travail est consacrée à la recherche et aux généralités, où on définit les différents types de polymères et leurs diverses applications.

## Introduction Générale

---

La deuxième partie relate une synthèse bibliographique sur la description des différents processus de dégradation subis par les polymères au cours de leur vie.

La troisième partie est consacrée à la description et au processus expérimental utilisé dans notre étude, et la méthode de fabrication des échantillons, ainsi que les techniques de caractérisations utilisées.

La quatrième partie concerne l'interprétation des résultats obtenus au cours de l'étude effectuée sur les échantillons et la discussion de ces résultats.

# *Chapitre I*

## I.1.Introduction

Le terme plastique est devenu le nom générique des composés organiques macromoléculaires. Les matériaux polymères sont utilisés pour leurs propriétés mécaniques et leurs aptitudes à être facilement mis en forme. Ces qualités sont liées à la structure qui se décline à différents niveaux : de l'agencement des différents atomes et groupes d'atomes qui constituent la molécule de polymère (macromolécule) jusqu'à celui du matériau constituant l'objet final.

Le terme générique de matière plastique ne désigne pas un matériau unique. Comme le terme métal ne désigne pas uniquement le fer ou l'aluminium, la matière plastique désigne de manière générique des matériaux qui diffèrent les uns des autres par leurs structures, leurs modes d'obtention, leurs compositions et leurs propriétés.

Tous les plastiques ont néanmoins une chose en commun : ils sont constitués de grandes chaînes moléculaires aussi appelées macromolécules. L'unité de base de ces chaînes est les monomères, ces macromolécules, et donc par extension les matières plastiques, sont également appelés polymères (poly = plusieurs). [4]

## I.2. Définition

La définition d'un polymère est : un produit constitué de molécules caractérisées par un grand nombre de répétitions d'une ou de plusieurs espèces d'atomes ou de groupes d'atomes (motifs constitutionnels) reliés entre eux en quantité suffisante pour conduire à un ensemble de propriétés qui ne varient pratiquement pas avec l'addition ou l'élimination d'un seul ou d'un petit nombre de motifs constitutionnels.[4]

## I.3.Classification des polymères

### I.3.1. Selon leur origine [02]

On peut les classer en trois catégories

#### I.3.1.1. Les polymères naturels

Sont issus du règne végétal où l'animal, leur importance est considérable. On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), le caoutchouc naturel, etc



## **I.3.1.2. Les polymères artificiels**

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

## **I.3.1.3. Les polymères synthétiques**

Totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères. Leur variété est extrême et ce sont eux qui seront le plus souvent considérés par la suite.

## **I.3.2. Selon leur domaine d'application**

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, comme matériaux en particulier. Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories [05]

### **I.3.2.1. Les polymères de grande diffusion**

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

### **I.3.2.2. Les polymères techniques**

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

### **I.3.2.3. Les polymères spéciaux (ou polymères de fonction)**

Présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs, etc.

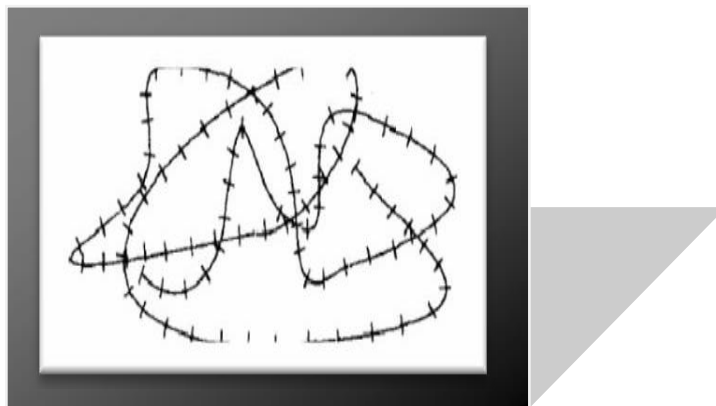
Tous les spécialistes ne donnent pas la même définition à chacune de ces catégories même s'ils s'accordent sur les termes.

## I.3.3. Selon leur structure (dimensionnalité)

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

### I.3.3.1. Les polymères linéaires (ou monodimensionnels)

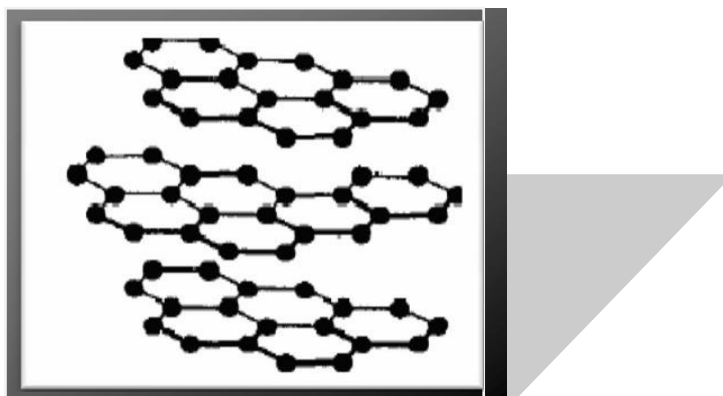
Pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (figure 1) chaînes polymères est constitué de longueur variable, propriété désignée par le terme poly molarité.



**Figure 1 :** Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.

### I.3.3.2. Les polymères bidimensionnels

Dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...); dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (figure 2).

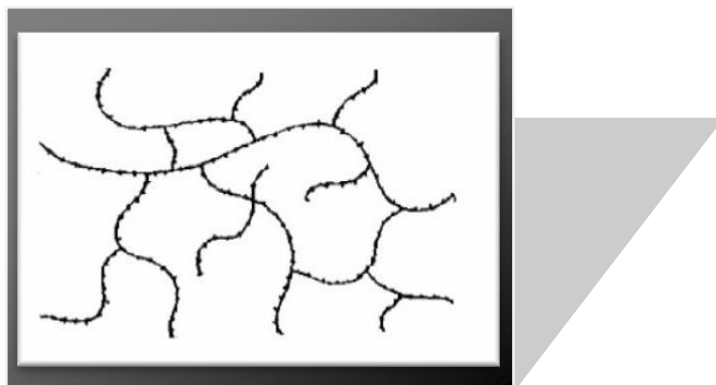


**Figure 2 :** Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel : le carbone graphite.

### I.3.3.3. Les polymères tridimensionnels

Qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires. Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infini puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule.

Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel système peut être représenté sur la (figure 3).



**Figure 3 :** Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel [05].

## I.4. Types des polymères [04]

Il existe de nombreuses classifications pour les polymères, en fonction du mode d'obtention, (polyaddition, polycondensation ou polymérisation) ou bien alors en fonction de leurs propriétés (thermoplastiques, thermodurcissables et élastomères),

On peut également les différencier par leurs structures : cristallines ou amorphes

Les acronymes permettent une identification aisée puisqu'ils utilisent une séquence de Symboles indiquant la structure chimique. Des lettres supplémentaires permettent de qualifier les charges ou les propriétés de base comme la densité, par exemple PE-HD Désigne un polyéthylène (PE) haute densité (HD).

Lorsque l'on classe les polymères selon leurs propriétés on distingue trois grands types de polymères :

### I.4.1. Les thermoplastiques

Un polymère thermoplastique possède une structure chimiquement linéaire. Il est composé de chaînes macromoléculaires liées entre elles par des forces de cohésion. Les chaînes peuvent être :

- Linéaires et denses : dans ce cas le polymère sera rigide, comme le PEHD
- Ramifiées : dans ce cas le polymère sera plus souple comme le PEBD

Les thermoplastiques peuvent être fondus à plusieurs reprises et sont capables soit de se dissoudre ou au moins d'être sensibles au gonflement sous l'action de nombreux solvants.

Ils sont rigides à température ambiante, ramollissent avec l'augmentation de la température puis finalement devient fluide. Les thermoplastiques amorphes sont semblables à du verre par rapport à la structure moléculaire et la transparence. Ils se distinguent des thermoplastiques semi cristallins, qui sont laiteux et opaque. Quand un plastique est transparent comme le verre on peut supposer qu'il s'agit d'un thermoplastique amorphe.

Les thermoplastiques constituent la plus grande proportion de matières utilisées dans le monde.

Exemples de thermoplastiques amorphes

- Polystyrène (PS)
- Polychlorure de vinyle (PVC)
- Polycarbonate (PC)

Exemples de thermoplastiques semi-cristallins

- Polyamide (PA)
- Polyéthylène (PE)
- Polyester thermoplastique (PET).

## **I.4.2. Les thermodurcissables**

Les plastiques thermodurcissables sont transformés sous l'impact conjugué de la Température, la pression et les produits chimiques. Les macromolécules réticulent pendant la cuisson. Cet état de la matière est irréversible, et donc les thermodurcissables ne peuvent être fondus de nouveau après leur réticulation. Ils restent solides et rigides presque jusqu'à la température de décomposition. Cette famille comprend différents matériaux comme les compounds qui durcissent, les résines liquides ou de coulée et les semi-produits. Ils sont indissolubles et ne fusionnent pas. De ce fait, la tenue à la chaleur et à la résistance aux attaques chimiques.

### I.4.3. Les élastomères

Elastomères est le terme générique désignant des polymères à hauts poids moléculaires et dotés de propriétés élastiques. Ils peuvent être d'origine naturelle (caoutchouc) ou synthétique. Ils peuvent subir une élongation qui peut atteindre plusieurs fois leur longueur initiale puis reprendre leur forme originale.

Exemples d'élastomères :

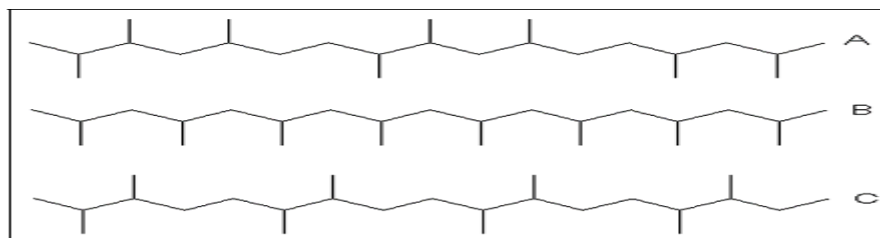
- Styène butadiène styrène (SBS)
- Styène éthylène butylène styrène (SEBS)
- Caoutchouc éthylène propylène ter polymère (EPDM)

### I.5. 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 algues.

#### I.5.1. Le polypropylène

Le PP est un polymère linéaire qui appartient à la classe des polyoléfines. Le groupe méthyle ( $\text{CH}_3$ ) 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 ( $\text{CH}_3$ ) irrégulière de part et d'autre de la chaîne, le PP isotactique (PPi) avec des groupes ( $\text{CH}_3$ ) du même côté de la chaîne de carbone et le PP syndiotactique (PPs) avec une disposition en alternance des ( $\text{CH}_3$ ).



**Figure 4 :** Structure moléculaire du polypropylène.

- A : Polypropylène atactique.
- B : Polypropylène isotactique.
- C : Polypropylène syndiotactique.

L'intensification de la tacticité (régularité de la disposition ( $\text{CH}_3$ )) 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 et 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 isotactique.

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, 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 [8-5].

**Tableau1:** Caractéristiques de polypropylène [06].

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

- $\sigma_{\text{Traction}}$ : Résistance à la traction.
- **MOE** : Module d'élasticité en flexion.
- **A** : Allongement à la rupture.
- **T<sub>g</sub>** : Température de transition vitreuse.

## 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.5.2. Le Polyéthylène [10-7]

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.

**Tableau 2** : Caractéristiques de polyéthylène [06].

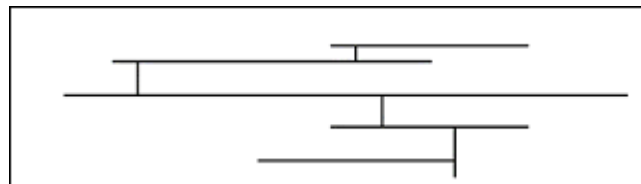
Polymères	Densité	$\sigma_{\text{traction}}$ (N/mm <sup>2</sup> )	MOE (N/mm <sup>2</sup> )	A(%)	R (KG/m <sup>2</sup> )	T <sub>g</sub> (°C)
<b>PET</b>	1,39	2,5	3400	90	3	-110

- $\sigma$  traction : Résistance à la traction.
- MOE : Module d'élasticité en flexion.
- A : Allongement à la rupture.
- $T_g$  : Température de transition vitreuse.

### I.5.2.1. Polyéthylène à basse densité (PEBD) [08]

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/m<sup>3</sup>. 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.

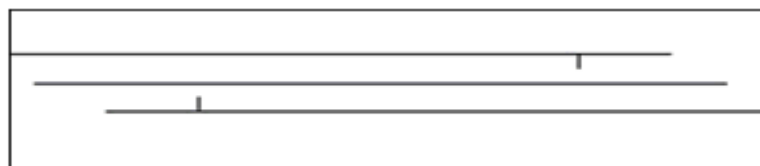
Il est utilisé pour des articles solides et souples tels que les couvercles. Il a été utilisé comme matériel isolant pendant très longtemps. De nos jours, son application la plus courante est le film, notamment les sacs à provision plastiques, le matériel d'emballage et les films pour bâches agricoles.



**Figure 5** : Structure moléculaire du PEBD.

### I.5.2.2. Polyéthylène à haute densité (PEHD) [08]

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<sup>3</sup>. Le caractère rigide et quelque peu dur est utile pour une large gamme de traitement.



**Figure 6** : Structure moléculaire du PEHD.



## I.6. Principaux adjuvants [09]

Malgré la grande variété des polymères, pour satisfaire les exigences de l'utilisation plusieurs additifs peuvent entrer dans la composition d'un polymère, entraînant des variations importantes de leurs propriétés :

**I.6.1. Plastifiants :** molécules à bas poids moléculaire, diminuent la force de liaison entre les chaînes et améliorent la souplesse d'un polymère rigide.

**I.6.2. Lubrifiants :** facilitent les qualités de frottement, comme : poudre de téflon.

**I.6.3. Stabilisants :** ralentissent la dégradation des polymères pendant la mise en œuvre ou l'utilisation en améliorant la résistance aux effets de chaleur, radiation et oxydation

**I.6.4. Ignifugeants :** lors de combustion les polymères libèrent des gazes toxiques, les ignifugeants rendent plus difficile l'amorçage ou la propagation de la combustion

**I.6.5. Filières :** ajout de 5 à 60 % de permet de renforcer les propriétés mécaniques telles que la dureté, la résistance et la résistance à l'abrasion, diminuent le prix. Ex. noire de carbone ou carbonate de calcium

**I.6.6. Renforts:** pour des applications structurelles [09]

## I.7. Propriétés des polymères

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques. Leur module d'élasticité est en général inférieur de deux ordres de grandeur à celui des métaux [1].

Les caractéristiques de résistance peuvent différer seulement d'un ordre de grandeur. Hormis les paramètres spécifiques aux matériaux (masse molaire, taux de ramification, mobilité des chaînes, taux de réticulation, ...), et les conditions extérieures (humidité, agents chimiques, température, vitesse de sollicitation, type et intensité des contraintes appliquées).

### 1.7.1. Propriétés physiques des polymères

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques, une des caractéristiques physiques générales des polymères est :

La masse volumique : La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La

légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui à le plus largement contribué à leur diffusion. En ce qui concerne le rapport (résistance à la traction / masse volumique), certains polymères sont en fait bien supérieurs à des matériaux métalliques.

La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone) [10].

## **I.7.2. Propriétés thermiques**

### **I.7.2.1. La température**

La température de transition vitreuse "**T<sub>g</sub>**" et la température de fusion "**T<sub>f</sub>**" sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères.

La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement.

Les zones cristallines ne fondent qu'au-delà de la température de transition vitreuse.

Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante: [11]

**Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique.**

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température [11].

## **I.8. Applications des polymères [04]**

### **I.8.1. Emballage**

L'emballage est le plus grand marché pour les matières plastiques. Car ils sont essentiels pour la santé humaine et la nutrition. Ce marché a de nombreux segments : de l'emballage de base pour des hamburgers au Techniques innovantes de protection pour les produits médicaux. Des technologies novatrices dans tous les segments de ce marché sont aujourd'hui utilisées, contribuant à améliorer notre vie quotidienne.

Les facteurs clés de ce segment de marché sont les questions environnementales. Ce secteur est fortement impacté par les développements des biomatériaux et de la législation. Les

nouveaux matériaux dégradables ou "compostables " sont soumis à discussion et débats.

Les principales matières plastiques utilisées dans ce marché sont : PE, PP, PVC, PS et PET.

## **I.8.2. La construction**

Bâtiment et construction sont le deuxième secteur le plus important, avec un volume de 23% de tous les plastiques en Europe. Les plastiques sont adaptés à ce secteur en raison de leurs propriétés : d'isolation, de production de masse et recyclabilité. Les principales applications sont les suivantes: Isolation, revêtement mural et de sol, les châssis des fenêtres.

A ce sujet les cadres de fenêtres en plastique représentent plus de 50% des systèmes de fenêtres en Europe, pour ce secteur, le PVC est l'un des principaux matériaux.

La plupart des applications PVC ont de longues durées de vie dans le bâtiment et les marchés de la construction. Face à des enjeux environnementaux, le PVC joue un rôle crucial.

## **I.8.3. Electrique et Electronique**

L'utilisation de plastiques dans le secteur électrique est énorme, dans toutes les applications de la vie quotidienne comme dans l'ingénierie. Pour ce marché, les plastiques apportent la sécurité et permettent la production de masse.

Le secteur électronique est soumis à la miniaturisation et la complexité.

Les polymères «classiques» comme les PE, PP, PVC, PS, ABS et PC, les mélanges sont utilisés, mais de nouveaux matériaux aux propriétés nouvelles sont développés afin de répondre à la demande, comme les polymères conducteurs (poly anilines) et les polymères à cristaux liquides utilisés pour des applications en micro-moulage par injection.

## **I.8.4. Automobile**

Il y a de nombreux plastiques utilisés pour les pièces automobiles (13 polymères différents), mais les trois principales familles sont : le PP (32%), le polyuréthane (17%) et le PVC (16%).

## **I.8.5. Loisir et Sport**

L'utilisation du plastique dans le marché des loisirs et du sport a amélioré depuis de nombreuses décennies les performances athlétiques.

De nombreuses propriétés des plastiques correspondent parfaitement au besoin de performances de ce secteur, le premier de ces besoins étant la légèreté.

Ce secteur utilise de nombreux plastiques techniques ou très techniques ainsi que des composites (fibres de verre ou de carbone).

## I.8.6. Agriculture

Le secteur agricole utilise principalement des thermoplastiques standards tels que le PE et le PVC. Le principal mode de transformation est l'extrusion, mais depuis plusieurs décennies ce secteur utilise des technologies innovantes contribuant à une amélioration des rendements et de qualité.

## I.9. Conclusion

Les progrès technologiques et scientifiques permettent de mieux comprendre le comportement, les relations entre la structure et les propriétés des matières plastiques.

Les organisations nationales et internationales établissent des normes pour répondre aux clients, de plus en plus conscients des questions de sécurité, de santé et d'environnement.

Les fabricants doivent répondre aux spécifications afin de développer des produits pour de nouveaux marchés et fournir des informations aux consommateurs [04].

Les polymères représentent une branche de la chimie à part entière, car avec des molécules dont la chimie est proche (les dérivés vinyliques avec la double liaison C=C), on obtient des polymères avec des propriétés physico-chimiques très différentes. Les uns sont des thermoplastiques solubles ou non dans l'eau, les autres des thermo durs insolubles et infusibles.

C'est la connaissance des mécanismes de la chimie des polymères, d'une façon simple et schématique, qui permet aux praticiens de discuter avec les fabricants et de choisir au mieux le matériau adapté à chaque cas tout en connaissant leurs limites et les précautions à prendre pour optimiser les résultats [12].

# *Chapitre II*

**II.1. Introduction**

Au cours du temps et selon les modes d'utilisation des matières plastiques, on observe souvent une altération des propriétés des polymères, altération qui peut entraîner la mise hors service de ces produits.

Le vieillissement des matières plastiques se manifeste par une dégradation, souvent lente mais toujours irréversible de leurs propriétés. Des effets de cette dégradation découlent la notion de « durée de vie » du matériau, c'est à dire le temps nécessaire pour qu'une propriété (physique, chimique, ou électrique) atteigne un seuil au-dessous duquel le matériau devient inutilisable.

Le terme de vieillissement définit l'ensemble des processus chimiques et physiques irréversibles se produisant, au cours du temps, dans un matériau.

Pour des conditions extérieures comme (température, agents chimiques, radiations UV ...). Le polymère subit ces contraintes, au cours de la mise en forme et à l'usage.

**II.1.1. Définition de la dégradation**

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.

**II.2. Types de dégradation des polymères****II.2.1. Dégradation mécanique**

Les 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 dégradation, mais les dommages mécaniques peuvent l'activer ou l'accélérer [13].

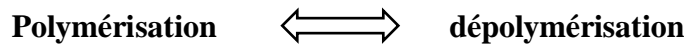
**II.2.2. Dégradation thermique**

La dégradation thermique a lieu quand le polymère est exposé à 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 critique  $T_c$  correspond à l'équilibre :



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

- La température de décomposition  $T_d$ , est la température à laquelle la vitesse de décomposition du polymère dans le vide est de  $1\% \cdot \text{min}^{-1}$ . A cette température, il y a formation d'extrémités actives radicalaires par session.

- 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 :

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

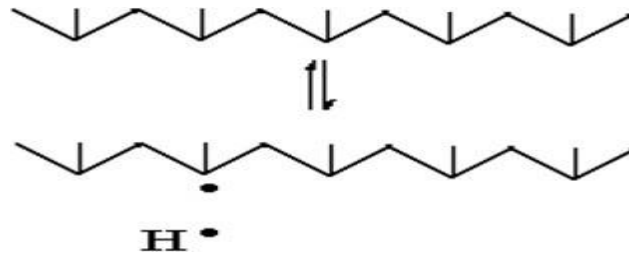
Où E est la valeur de l'énergie de rupture, en  $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , pour la session primaire.

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

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

- Pourcentage % en masse de monomère formé lors d'une dépolymérisation thermique à  $300-350^\circ\text{C}$  dans le vide
- Vitesse de volatilisation du polymère à  $350^\circ\text{C}$  ( $\% \text{ min}^{-1}$ )
- Température de décomposition dans le vide
- 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 la réaction en chaîne (fig.7).



**Figure 7** : la formation radicalaire du polypropylène [14].

### 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 microorganismes. Le résultat de cette dégradation est caractérisé par un dégagement d'énergie, d'eau, de CO<sub>2</sub> et/ou CH<sub>4</sub>, et éventuellement de sous-produits non toxiques pour l'environnement [18].

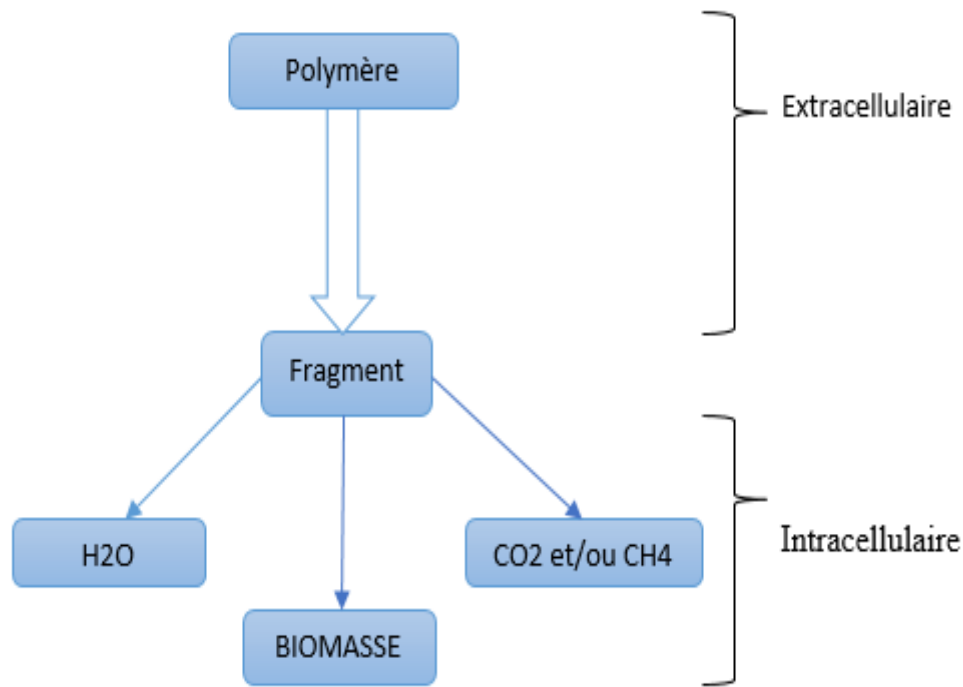
Les polymères biodégradables sont généralement dégradés en deux étapes: la première étape correspond soit à une détérioration physico-chimique du produit, soit à une bio fragmentation du produit. Dans le cas de la détérioration physico-chimique, elle est généralement provoquée par des agents extérieurs (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 CO<sub>2</sub> et/ou CH<sub>4</sub>, l'eau et une nouvelle biomasse est produite [18].





**Figure 8** : Les étapes du processus de biodégradation.

#### II.2.4. Photo-oxydation

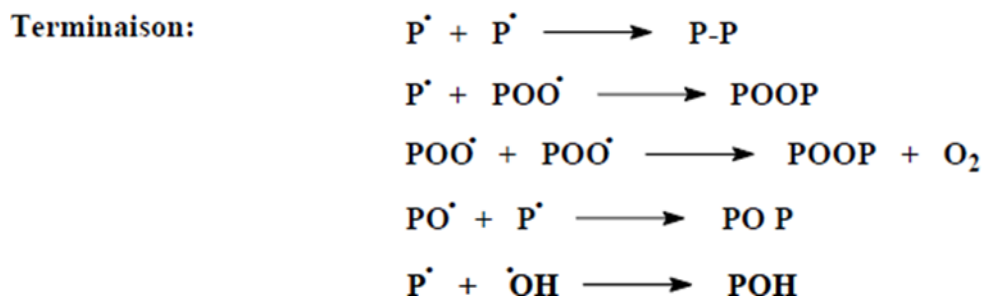
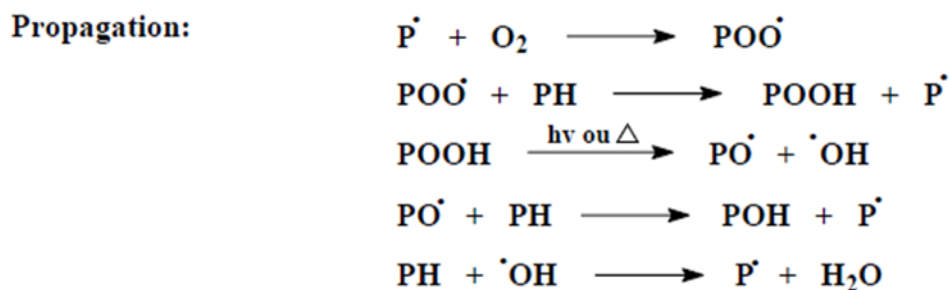
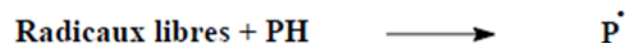
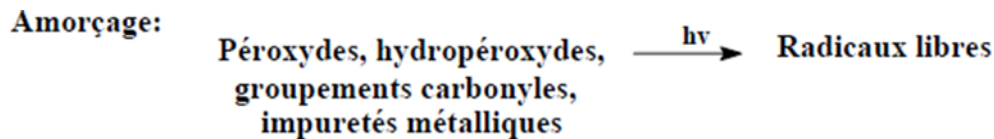
La photo-oxydation a un rôle majeur dans la dégradation des polymères exposés à la lumière UV et à l'air atmosphérique. La plupart des polymères n'absorbent pas directement ces radiations et l'on doit envisager la présence de groupements chromophores qui sont à l'origine du phénomène de photo-oxydation. 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:



**Figure 9 :** Schéma du mécanisme général de photo-oxydation des polymères [23].

- **PH** : représente la chaîne de polymère,
- **P & POO** : 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<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 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-oxydant est introduit dans le mélange au moment de la fabrication.

Celui-ci va modifier le comportement du film plastique pour le rendre oxobiodégradable.

L'introduction dans le mélange 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 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].

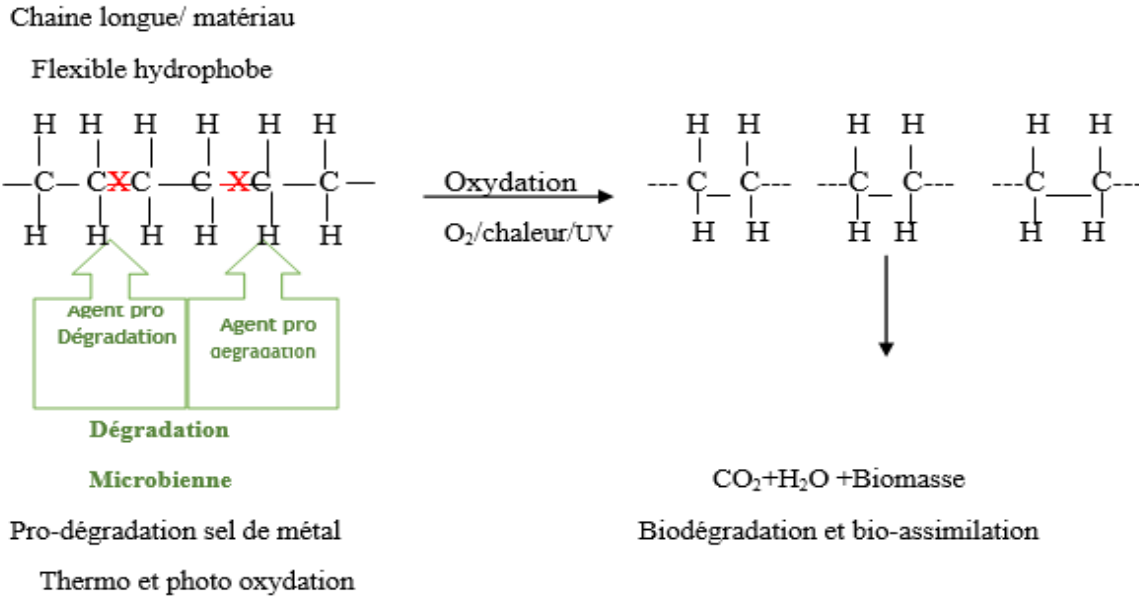
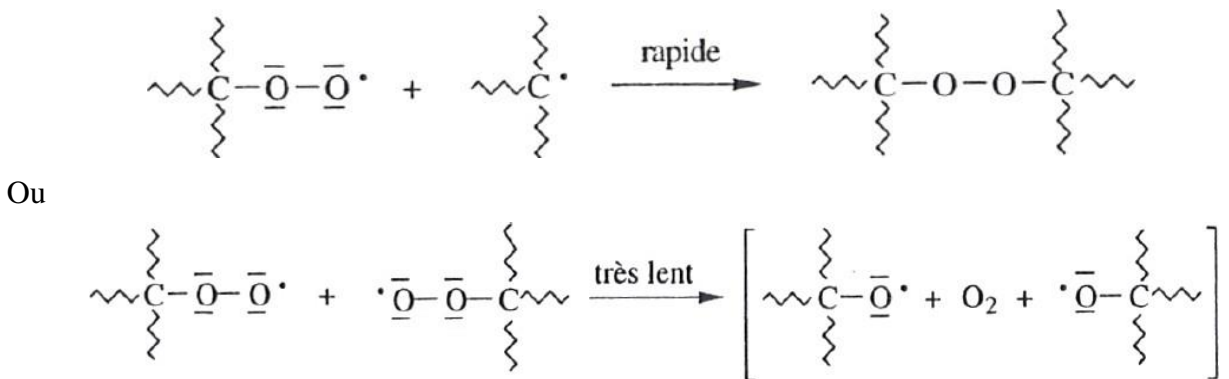


Figure 10 : Processus de l'oxo-biodégradation.

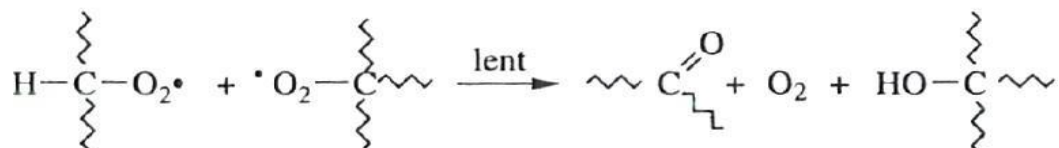
II.2.6. Dégradation oxydante

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 Rtert.>Rsec.>Rpri [15].

Le radical peroxy peut intervenir dans d'autres réactions :

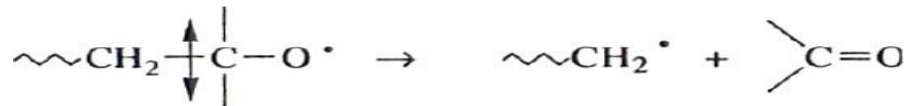


Une partie des radicaux---C-O s'additionnent entre eux pour former le peroxyde correspondant ---C-O-O-C---, ou également



La première espèce chimique thermiquement formée dans la plupart des dégradations oxydantes de polymères est le groupe hydroperoxydes qui est très instable 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.



### II.2.7. 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 polyoléfinés résulte principalement de l'existence d'atomes d'hydrogène dits labiles. Les macros radicales 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.2.8. Oxydation thermique du polypropylène

Pour oxyder un matériau, l'oxygène doit adsorber sur la surface et diffuser dans le matériau. Dans la plupart des polyoléfinés, 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 thermique est diminuée significativement par la structure racémique du polypropylène atactique et du polypropylène syndiotactique, et que la stabilité oxo-thermique du syndiotactique est beaucoup plus appréciable que celles des polypropylènes atactique et isotactique.

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

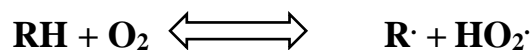
- La différence de l'énergie de dissociation de la chaîne principale.
- La session de la chaîne principale peut difficilement être entamée du polypropylène syndiotactique car l'atome d'hydrogène adjacent.

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.

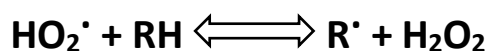
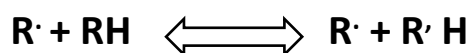
L'évidence que l'oxydation thermique du polypropylène peut être catalysée par les résidus du catalyseur utilisé lors de sa polymérisation a été faite par des études de dégradation de films de polypropylène obtenus par compression en utilisant la microscopie UV. Il en est apparu que l'influence des résidus 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 :

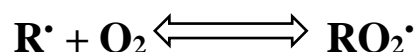
- **Amorçage**



- **Amorceur.**

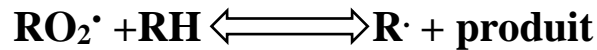
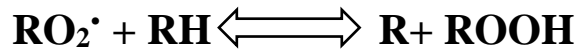


- **Conversion des radicaux**

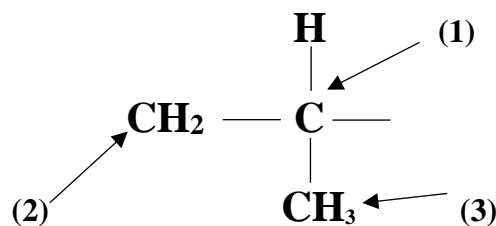


La transformation des radicaux primaires en radicaux peroxyde est extrêmement rapide.

➤ Propagation

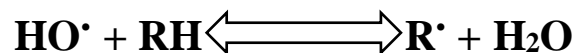
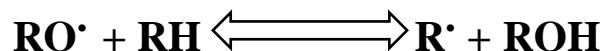
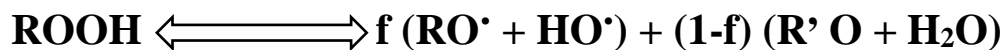


Cette étape gouverne la vitesse de propagation du processus, il s'agit de l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur le polymère. Ce sont les énergies de dissociation des liaisons C-H les plus faibles qui déterminent le site d'attaque préférentiel de l'oxydation

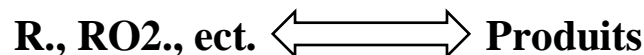


La grande majorité des actes chimiques impliqueront l'hydrogène du carbone tertiaire (1) plutôt que celui du groupement méthylène (2), et pratiquement aucun arrachement d'hydrogène ne sera observé sur le groupement méthyle (3). [17]

➤ Décomposition des hyperpéroxydes 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 haute viscosité (polymère solide), elle est presque mono-moléculaire.

### II.3. 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 [26]. 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.

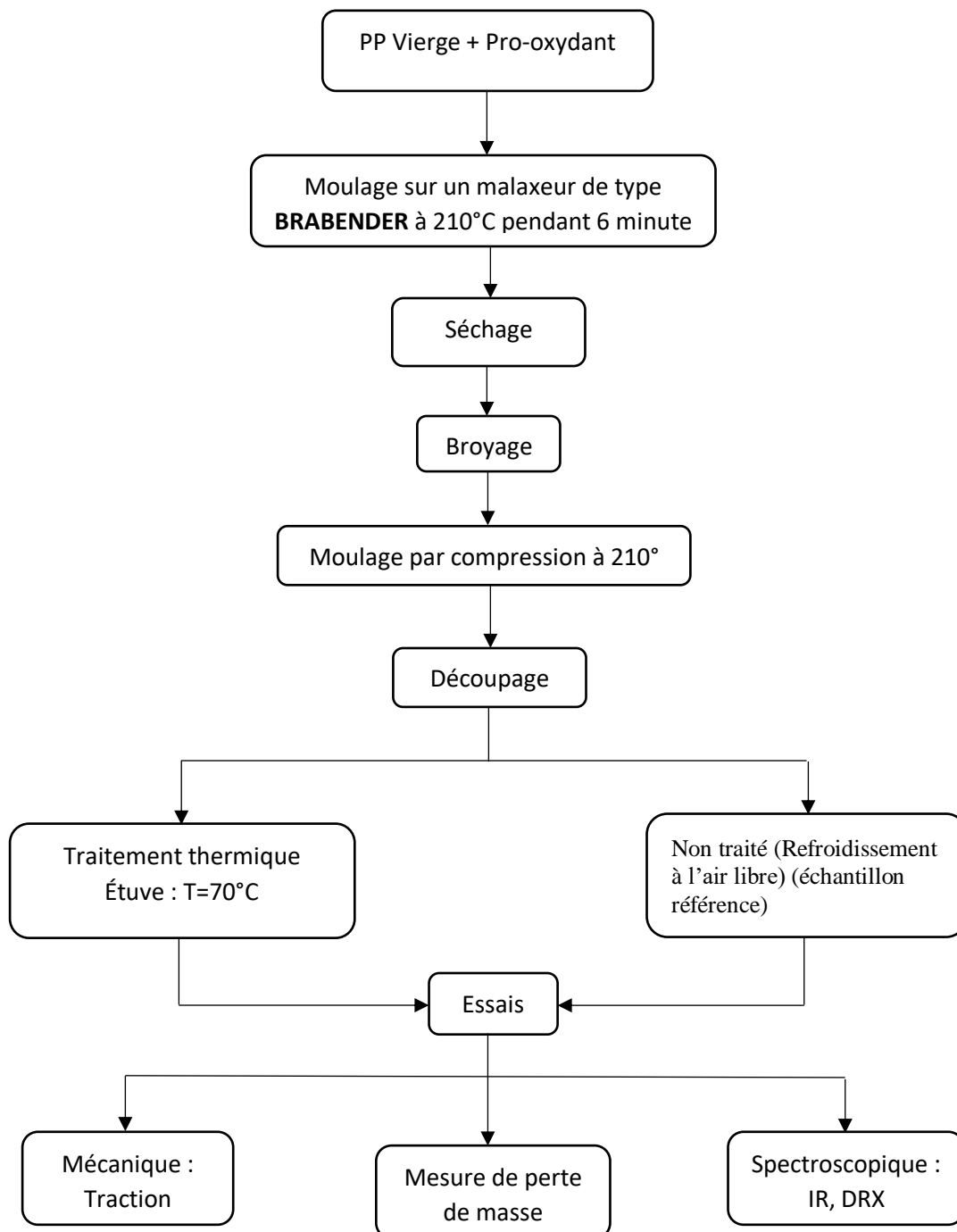


# *Chapitre III*

### III.1 Introduction

Les matières plastiques industrielles sont généralement des mélanges complexes de macromolécules, elles-mêmes hétérogènes sur le plan structural avec des adjuvants et éventuellement des charges. Il est facile de prévoir que dans la pratique, les problèmes d'analyse pourront se poser à des degrés de difficulté très différents, allant de l'identification sommaire à l'étude d'un détail particulier de la microstructure du polymère ou au dosage d'une impureté à l'état de traces.

### III.2 Organigramme de la méthodologie expérimentale



### III.3. Matériaux utilisés dans la fabrication des échantillons

#### III.3.1 Matière première

##### Polypropylène

**Tableau 4** : les caractéristiques de polypropylène utilisés.

Grade commercial	Masse volumique	Indice de fluidité (230°C/2,16Kg)	Module de traction	Contrainte de traction (élasticité)	Allongement a la rupture
type 511A.	0,905g/cm <sup>3</sup>	25g/10min.	1520MPa	35MPa	>11%

##### Le stéarate de sodium C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>NaO<sub>2</sub>

De couleur naturelle blanche, Le stéarate de sodium est généralement utilisé pour ses propriétés lubrifiantes, épaississantes et stabilisantes des préparations cosmétiques, les propriétés du produit sont comme suit : [27]

- État physique : Solide
- Masse moléculaire : 307,53g/mol
- T° fusion : 278 à 290 ° C

##### Le stéarate de calcium C<sub>36</sub>H<sub>70</sub>CaO<sub>4</sub>

Le produit commercialisé est de type calcium L-155 est disponible avec un aspect poudre blanche très fine. Utilisé comme additif multifonctionnel dans l'industrie du plastique pour le moulage de la matière plastique et la lubrification d'extrusion.les propriétés du produit sont comme suit : [27]

- État physique : Solide
- Masse moléculaire : 607,03 g/mol
- Point de fusion : 148,00 °C

#### III.3.2 Moulage

Différentes compositions de mélanges PP + Additif ont été préparées en quatre taux de 0,5 ; 1 ; 1,5 et 2% de l'agent pro-oxydant de sodium et stéarate de calcium, les compositions en rapport PP + Pro-oxydant respectivement sont:

- PP vierge : 42g

- PP + 0,5% : 42g + 0,21 g
- PP + 1% : 42g + 0,42 g
- PP + 1,5% : 42g + 0,63 g
- PP + 2% : 42g + 0,85 g

Toutes les formulations ont été préparées 04 fois.

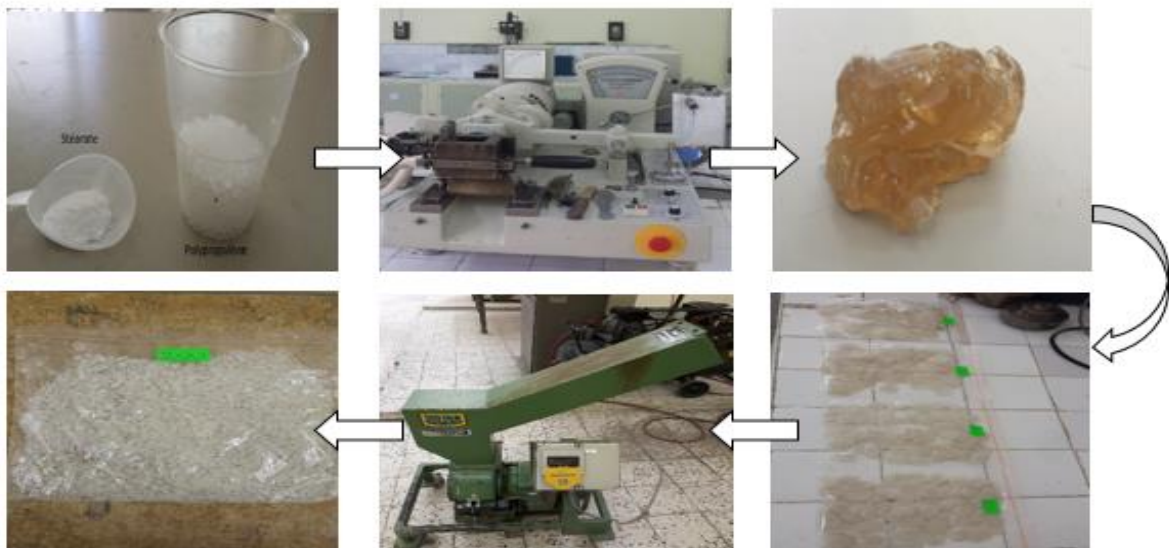
Nos mélanges ont été préparés à l'état fondu sur un malaxeur à deux cylindres de marque BRABENDER au laboratoire de génie des polymères au sein de l'université FERHAT ABBAS à Setif. Pour chaque composition désirée, les produits sous forme de granulés PP et le Stéarate sont introduits en proportions convenables entre les deux cylindres du malaxeur, selon les conditions opératoires suivantes:

- Température de cylindre du mélangeur :  $T = 210\text{ °C}$
- Vitesse de rotation des cylindres du mélangeur :  $VR = 50\text{ tours /min}$
- Temps de préchauffage :  $t = 7\text{ min}$
- Temps de malaxage :  $t = 6\text{ min}$
- Temps de nettoyage :  $t = 5\text{ min}$

Pour ceci nous avons procédé de la manière suivante :

On introduit en premier lieu le Polypropylène jusqu'à la fusion et l'homogénéité, puis on ajoute le pro-oxydant, et on laisse malaxer pendant 6 minutes.

La matière collectée du malaxeur à deux cylindres à été découpée en petit morceau et tamisée puis refroidie à l'air libre. Cette dernière est séchée ensuite broyée en granulés.



**Figure 11** : Processus d'obtention des granulés par malaxage.

### III.3.3 Préparation des échantillons

Les échantillons ont été moulés par compression dans une presse hydraulique à plateaux de marque **CARVER** et de charge maximale de 25 tonnes. La mise en oeuvre des divers échantillons a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires en utilisant un seul moule (l'épaisseur = 2mm). Les dimensions des échantillons sont conformes aux normes **ASTM**.

Les conditions opératoires :

- Température des deux plateaux : **210°C**
- Temps de préchauffage : **3 min**
- Temps de compression : **7 min**
- Pression : **16 Kg / cm<sup>2</sup>**.
- Refroidissement à l'air libre.



**Figure 12:** Processus d'obtention des échantillons par pression.

### III .3.4 Préparation de l'éprouvette

Les échantillons découpés sous forme d'haltères de **25 mm** de largeur et de **115 mm** 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.

Les échantillons (0 ,0.5 ,1 ,1.5 et 2%) ont été posés dans une étuve réglée à une température de 70°C, au niveau du laboratoire de génie des procédés à l'université de Bejaia.



**Figure 13** : Etuve fixée à 70°C.

### III.4 Techniques de caractérisations

#### III.4.1 Spectroscopie IR ATR [04]

La spectroscopie infrarouge est une technique simple et fiable utilisée aussi bien en chimie organique qu'inorganique, en recherche et dans l'industrie. Cette technique exploite le fait que les molécules absorbent des fréquences spécifiques caractéristiques de leur structure. Les absorptions correspondent aux fréquences de résonance, à savoir les fréquences telles que le rayonnement absorbé correspond à la fréquence de la liaison ou du groupe en vibration. La partie infrarouge du spectre électromagnétique est généralement divisée en trois régions :

- L'infrarouge proche à plus haute énergie, de  $14000$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ , peut exciter des vibrations harmoniques.
- L'infrarouge moyen de  $4000$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ , peut être utilisé pour étudier les vibrations fondamentales et les structures associées rotations-vibrations.
- L'infrarouge lointain, ( $400 \sim 10\text{ cm}^{-1}$ ), proche de la région des micro-ondes, est à basse énergie et peut être utilisé pour de la spectroscopie rotationnelle.

Le spectre infrarouge d'un échantillon est enregistré en faisant passer le rayon infrarouge à travers l'échantillon. L'examen de la lumière transmise révèle la quantité d'énergie absorbée dans chaque longueur d'onde. Cela peut être fait avec un rayon monochromatique, dont la longueur d'onde change avec le temps, ou en utilisant une réflectance totale atténuée pour mesurer toutes les longueurs d'onde en même temps. De là, on obtient un spectre de transmission ou d'absorption, montrant les longueurs d'ondes absorbées par l'échantillon.

### Identification des polymères

La spectroscopie IR est utilisée en routine pour des identifications de polymères et pour des analyses quantitatives de co-monomères, d'adjuvants ou d'irrégularités structurales bien déterminées dans des familles relativement homogènes de matériaux (contrôle de la production).

On opère généralement non pas par interprétation directe du spectre à identifier mais par comparaison avec des spectres de référence de matières connues. On dispose pour cela de plusieurs atlas, mais le nombre actuel de polymères commerciaux est grand, alors la recherche de spectre de référence doit être orientée. Ces critères d'orientation peuvent être divers :

- les critères fonctionnels, le matériau est-il thermoplastique, thermo rigide, transparent, thermostable, sous forme de film, d'objet injecté, chargé de fibres de verre, ces derniers permettent en général de limiter la recherche à quelques familles de polymères.
- les critères physico-chimiques, densité, température de fusion, allure de combustion, fonctions chimiques, qui sont détectables à première vue dans le spectre I.R etc.



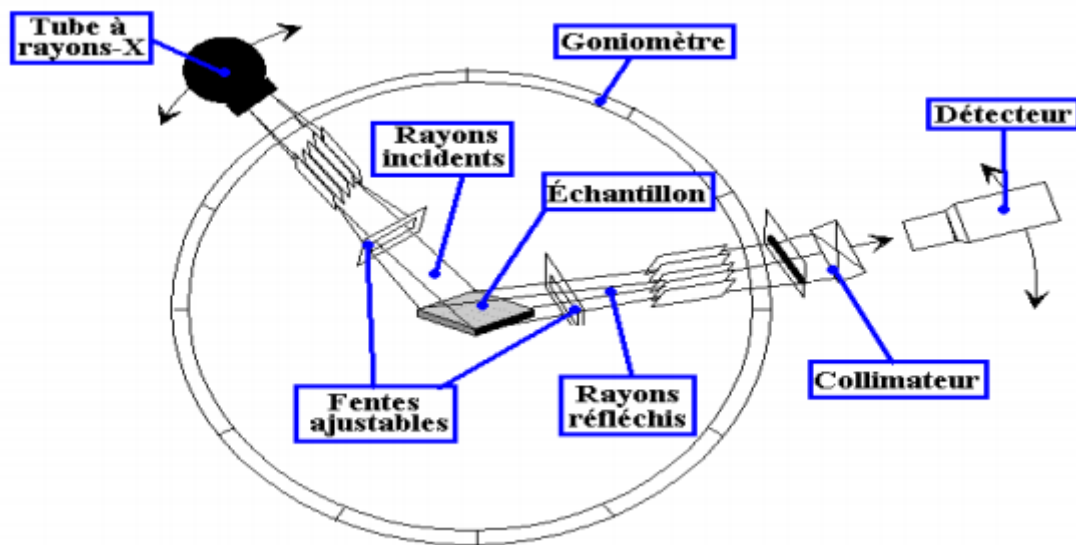
**Figure 14** : l'appareil Agilent Technologies Cary 630 FTIR pour l'analyse IR ATR.

#### III.4.2 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffractométrie des rayons X permet l'identification des phases plus ou moins cristallisées présentes dans une matrice solide. Lors de sa rencontre avec un réseau cristallin, un faisceau de rayons X est dévié (diffraction) selon un angle  $\theta$  dépendant de la distance interréticulaire  $d$  (distance la plus courte entre deux plans réticulaires parallèles) et de la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau incident (loi de Bragg).

$$n \lambda = 2.d. \sin \theta$$

Cette étude se fait en bombardant le solide de rayons X avec un angle d'incidence  $\theta$  variable (**Figure 15**). Le détecteur (symétrique au tube à rayons X) recevra le faisceau diffracté par une famille de plan cristallin si  $\theta$  vérifie la loi de Bragg. Chaque phase cristallisée possède une signature (diagramme de diffraction) propre à sa structure cristalline (angles de diffraction propre à chaque famille de plan). La comparaison entre les signatures de phases pures et les diffractogrammes d'un solide permet alors l'identification des phases présentes dans ce solide. Certains logiciels de traitement des données de DRX proposent, hormis une identification des phases présentes à l'aide d'une base de données.



**Figure 15** : Schéma de principe la diffraction des rayons X. [27]

La présence de phases amorphes dans le matériau se traduit par une déformation du bruit de fond sur le diagramme de diffraction : pic large et diffus. L'identification par DRX est donc limitée aux phases bien cristallisées et majoritaires dans la matrice. Néanmoins, dans certains cas, la déformation du bruit de fond peut être exploitée en vue de l'identification de phases partiellement cristallisées. [27]

### III.4.3 Perte de masse

La perte de masse se base sur la pesée de l'échantillon avant et après le traitement thermique à l'aide d'une balance électronique.

La perte de masse a été calculée à partir de la relation suivante:

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



Où :  $m_i$  et  $m_f$  représentent respectivement la masse des haltères avant et après la thermo-dégradation.

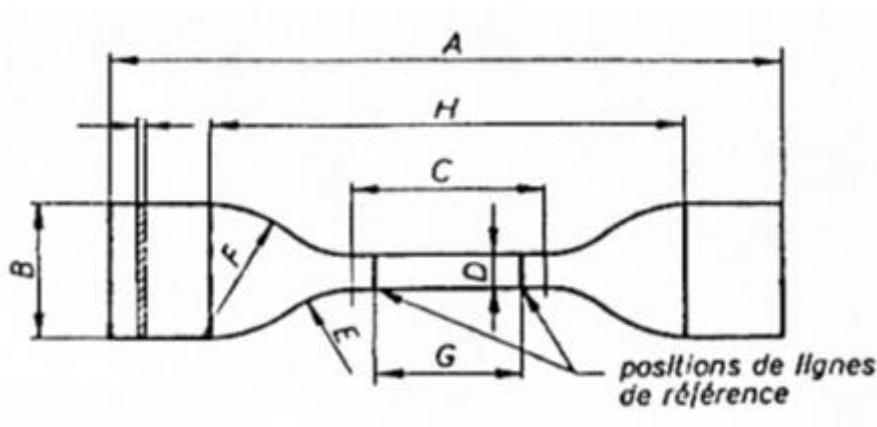


**Figure 16 :** Balance électronique.

#### III.4.4 Essai de traction

Parmi tous les essais mécaniques, l'essai de traction est certainement le plus fondamental. Il sert à déterminer les principales caractéristiques mécaniques telles que le module d'élasticité, la limite d'élasticité, la résistance à la rupture, l'allongement après rupture et le coefficient de friction.

Dans la recherche on applique pour la caractérisation de nouveaux matériaux et dans l'industrie pour le contrôle périodique servant à surveiller la quantité des polymères.



**Figure 17 :** Eprouvette haltère pour test de traction.

- A Longueur totale minimale 115.00 mm
- B Largeur des extrémités 25.0 mm
- C Longueur de la partie calibrée 36.0 mm

- D Largeur de la partie calibrée 60.0 mm
- E Petit rayon 12.0 mm
- F Grand rayon 20.0 mm
- G Distance entre les lignes de référence 28.0 mm
- H Distance initiale entre mâchoires 72.0 mm
- I Epaisseur 1.00 mm

Un haltère de géométrie parfaitement définie (figure 16) est une bande de 25 mm de largeur et de 115 mm de longueur. Ces échantillons ont été placés sur les deux bords de l'appareil puis étirés vers le haut jusqu'à la rupture.

Après la rupture on passe au test suivant :

Calcul de module d'élasticité (Module de Young) :

$$\Sigma = \sigma \text{ (contrainte à la rupture) } / \epsilon \text{ (allongement à la rupture)}$$

Sachant que :

$$\epsilon : L_0 - L / L_0$$

$L_0$  : Distance initiale de l'éprouvette.

$L$  : Distance finale (après déformation) de l'éprouvette.



**Figure 18** : Appareil de traction de type Zwick-Roell.

# *Chapitre IV*

Cette étude s'effectue sur des échantillons à différents taux (0, 0,5, 1, 1,5 et 2%) de pro-oxydant à base de **calcium**.

#### IV.1 Perte de masse

La perte de masse se base sur la pesée de l'échantillon avant et après le traitement thermique à l'aide d'une balance électronique.

La perte de masse a été calculée à partir de la relation suivante:

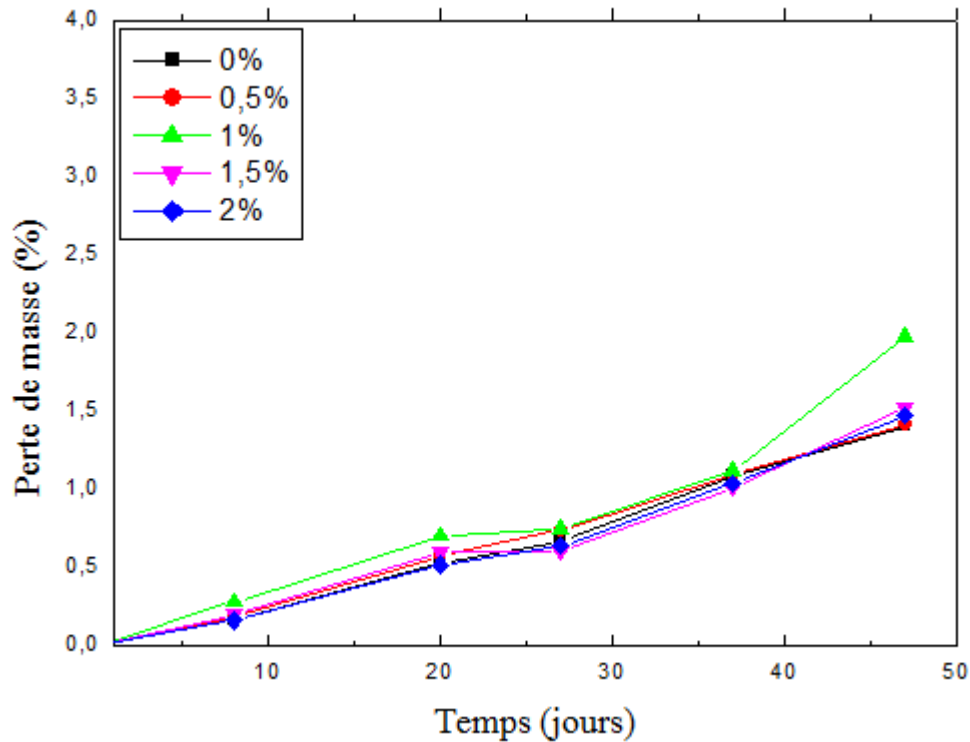
$$m(\%) = \left[ \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \right] * 100$$

Où :  $m_i$  et  $m_f$  représentent respectivement la masse des échantillons avant et après la thermo-dégradation.

Le tableau ci-dessous représente le pourcentage % de perte de masse en fonction du temps et du taux d'additif.

**Tableau 5** : Pourcentage de la perte de masse en fonction du temps et du taux de pro-oxydant à base de calcium.

Temps Taux d'additif	0 jours	08 jours	20 jours	27 jours	37 jours	47 jours
PP vierge	0	0,164	0,532	0,664	1,092	1,405
PP + 0,5	0	0,186	0,571	0,741	1,095	1,417
PP + 1	0	0,282	0,703	0,752	1,121	1,979
PP + 1,5	0	0,198	0,602	0,605	1,014	1,526
PP + 2	0	0,161	0,519	0,638	1,043	1,472



**Figure 19 :** La variation de la perte de masse des échantillons de PP à (0, 0.5, 1, 1.5 et 2% de pro-oxydant) au cours de la thermo-dégradation.

On remarque une augmentation de la perte de masse pour les différents échantillons, au cours du temps dans l'étuve fixée à 70°C. Ceci est attribué au mécanisme de dégradation.

Jusqu'à 37 jours, la perte de masse augmente de la même manière pour tous les échantillons. Au-delà de cette période la perte de masse devient plus grande pour le taux 1% de pro-oxydant et proportionnelle au taux de pro-oxydant.

#### IV.2. Résultats IR ATR

- **Caractérisation des différents échantillons avant et durant la thermo-dégradation par Spectroscopie IR ATR**

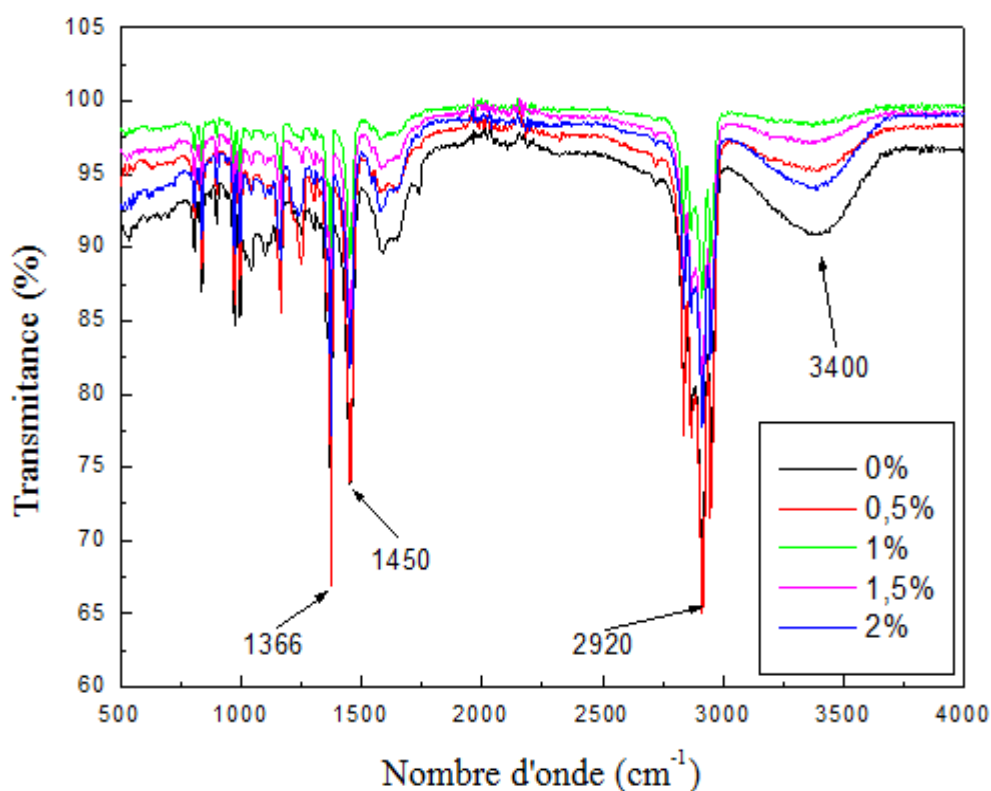
La spectroscopie IR ATR présente un grand intérêt dans l'étude de la dégradation des polymères, notamment dans le cas des polyoléfines. En effet, elle indique tous les groupements présents dans les échantillons avant et après dégradation. Nous avons suivi la dégradation des éprouvettes en étudiant l'effet des paramètres suivants : le taux d'additif et le temps d'exposition à une température de 70°C.

**Tableau 6** : les principales bandes d'absorption caractéristiques du PP.

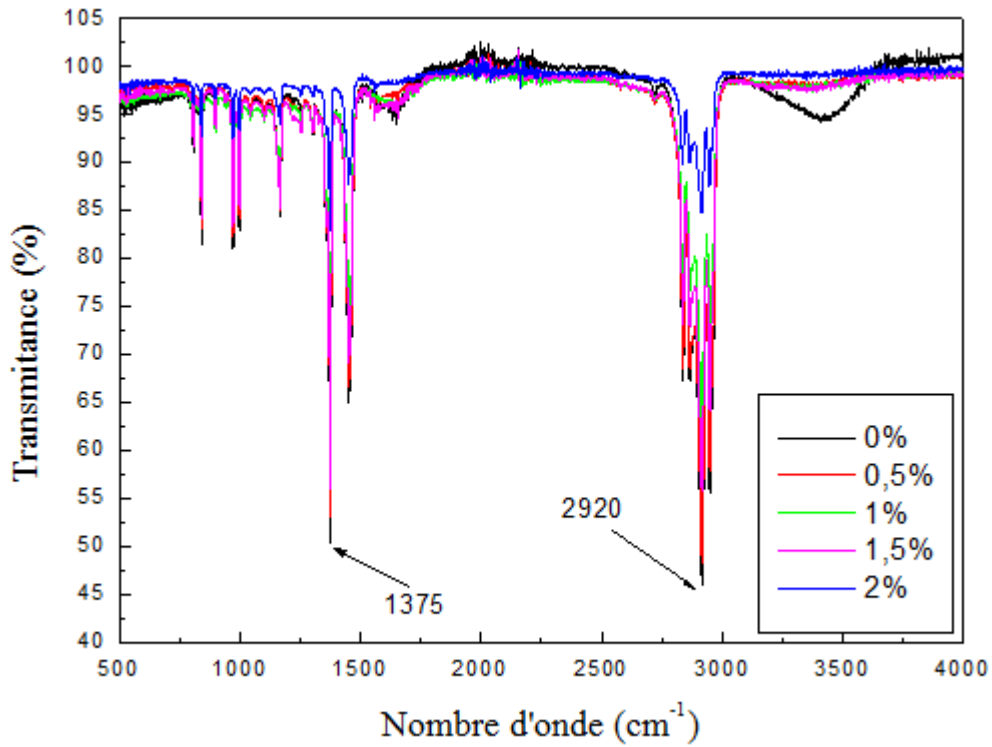
Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution
2950	Bande d'élongation asymétrique des $\text{CH}_3$ .
[2830 -2935]	Bande caractéristique du groupement méthylique $\text{CH}_2$ .
1450	Déformation dans le plan des $\text{CH}_2$
1375	Déformation symétrique des $\text{CH}_3$ .
[830-1175]	Balancement des $\text{CH}_3$ .

Les figures ci-dessous illustrent les spectres IR ATR des films de PP à (0, 0,5, 1, 1,5 et 2%) d'additif, et montrent les changements qui ont lieu dans les films de PP durant et après le processus de thermo-oxydation dans le domaine  $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .

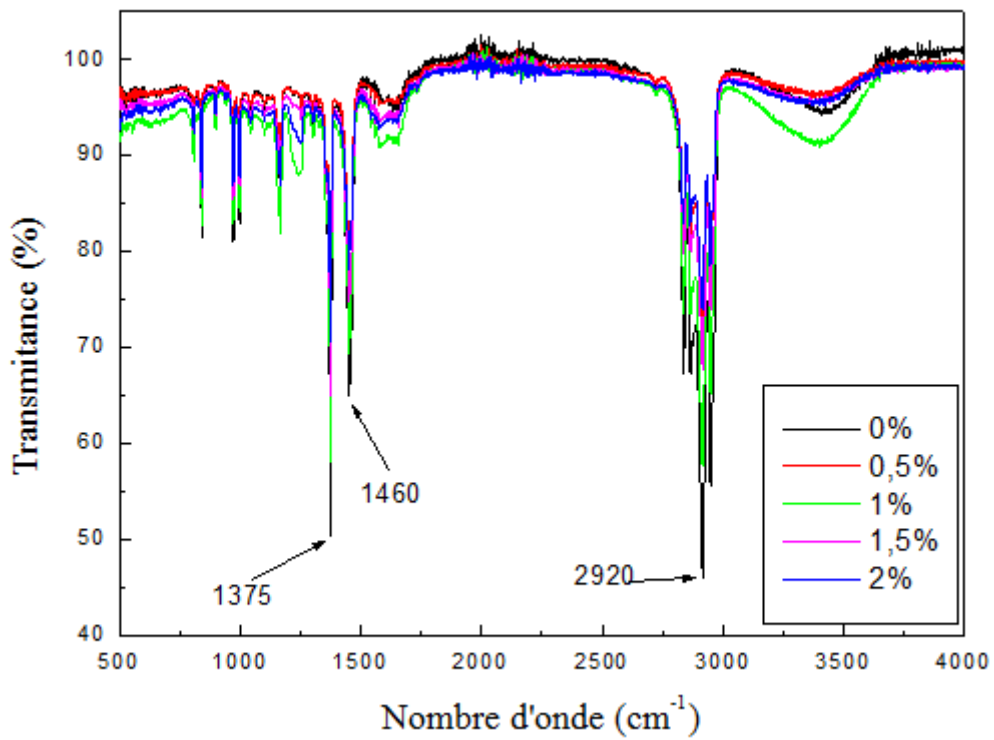
On repère sur chaque spectre les principaux pics et bandes d'absorption en IR ATR.



**Figure 20** : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0, 0,5, 1, 1,5 et 2%) de pro-oxydant avant dégradation dans le domaine  $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$

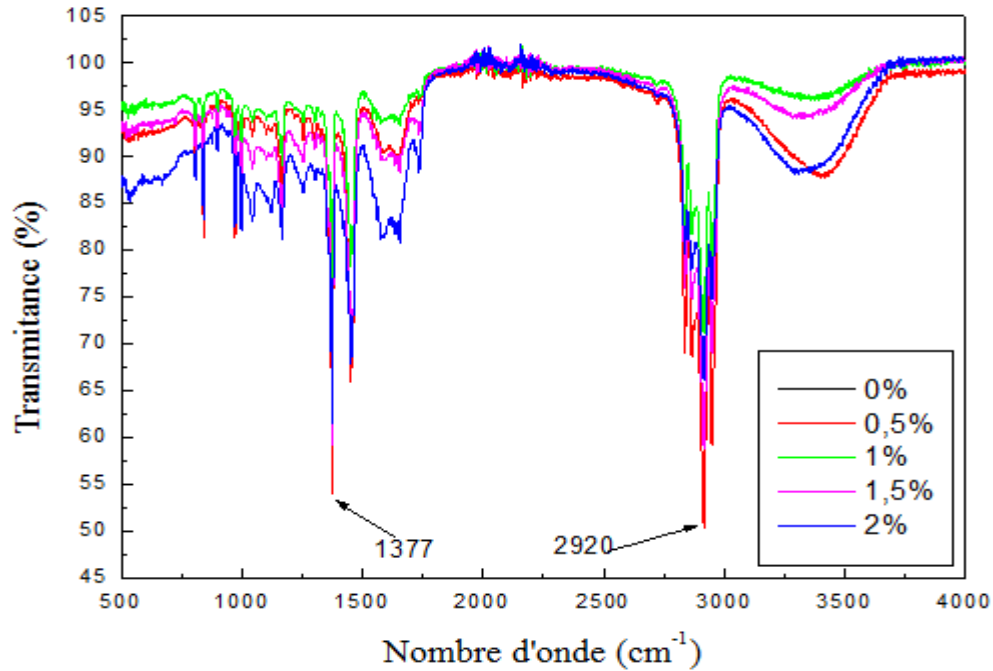


**Figure 21 :** Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0, 0.5, 1, 1.5 et 2%) de pro-oxydant après 20 jours de dégradation dans le domaine 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

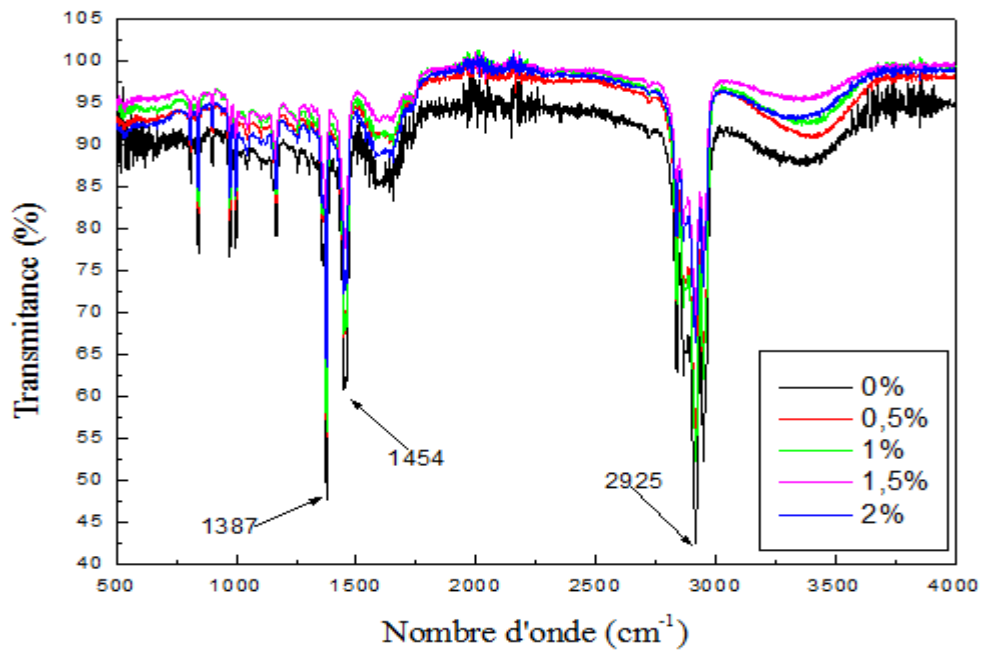


**Figure 22 :** Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0, 0.5, 1, 1.5 et 2%) de pro-oxydant après 27 jours de dégradation dans le domaine 500-4000  $\text{cm}^{-1}$

Les figures (20, 21, 22) correspondent aux spectres d'absorption en IR ATR des échantillons à différents taux de pro-oxydant, respectivement avant dégradation, à 20 jours et 27 jours d'exposition à 70°C montrent des bandes d'absorption caractéristiques du PP.



**Figure 23 :** Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0, 0.5, 1, 1.5 et 2%) de pro-oxydant après 37 jours de dégradation dans le domaine 500-4000 cm<sup>-1</sup>.

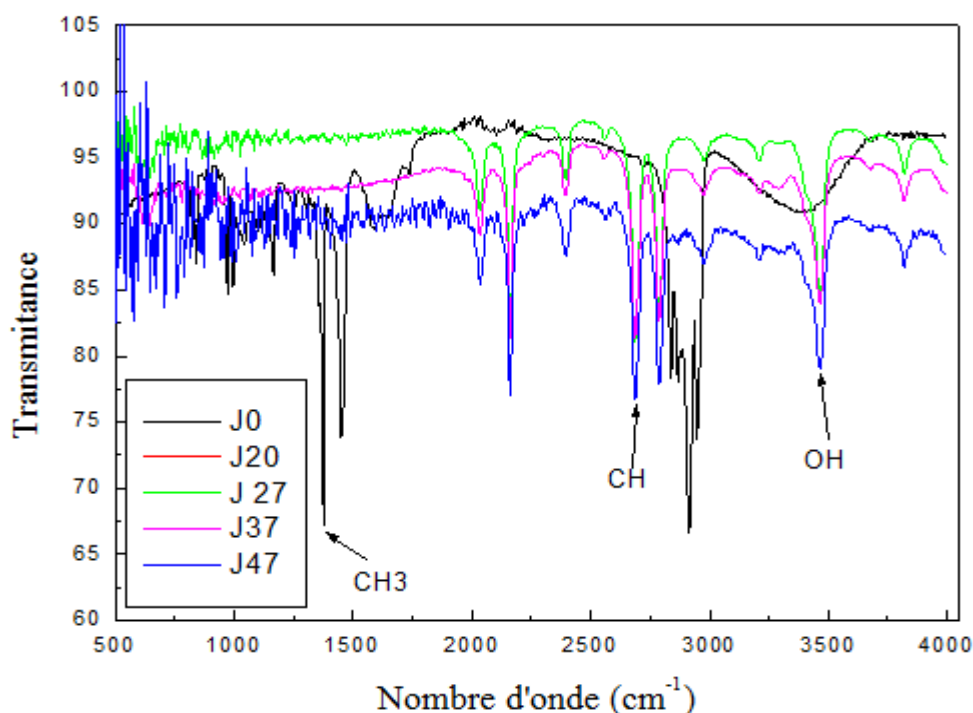


**Figure 24 :** Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0, 0.5, 1, 1.5 et 2%) de pro-oxydant après 47 jours de dégradation dans le domaine 500-4000 cm<sup>-1</sup>.



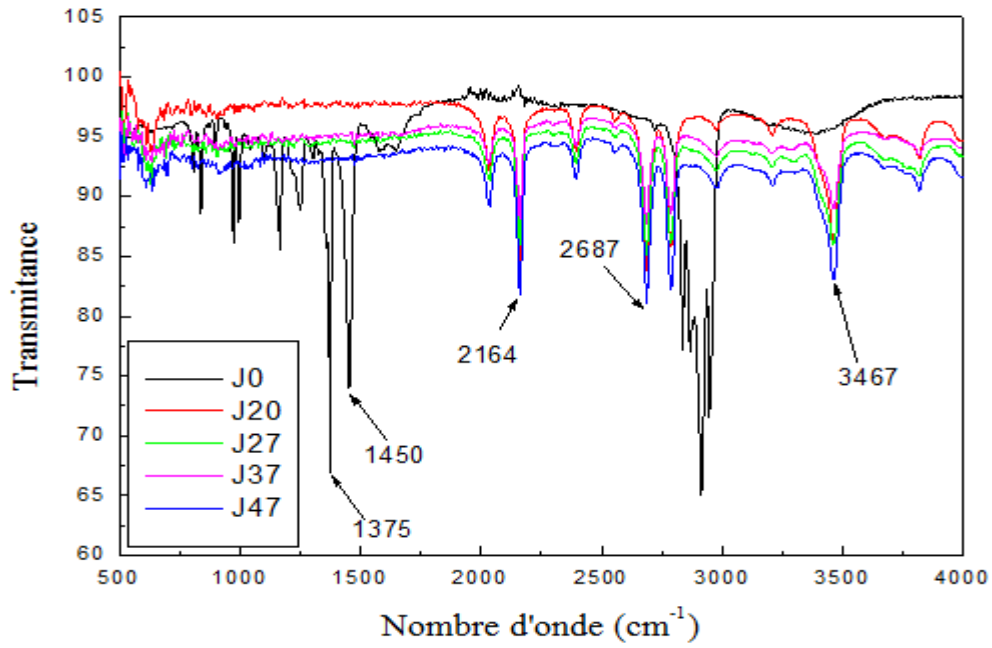
Pour les figures (23,24), Après exposition des différents échantillons à la thermo-dégradation, on constate en plus des bandes qui caractérisent le polypropylène, l'apparition des bandes entre  $[1387-1740 \text{ cm}^{-1}]$  caractéristiques des groupements carbonyles (C=O), et une autre entre  $[2830-2977 \text{ cm}^{-1}]$  caractéristique des groupements hydroxyles (OH) ces groupements sont formés suite à la dégradation des échantillons. On a donc session de chaînes macromoléculaires. On remarque que l'intensité des pics qui apparaissent augmente au cours du temps, quel que soit le taux de pro-oxydant. Cependant, les échantillons à 1,% ont subi une dégradation plus importante que ceux à 1,5 et 2% après 47 jours de thermo-dégradation.

- **Caractérisation des différents taux de pro-oxydant avant et après la thermo-dégradation par Spectroscopie IR ATR**

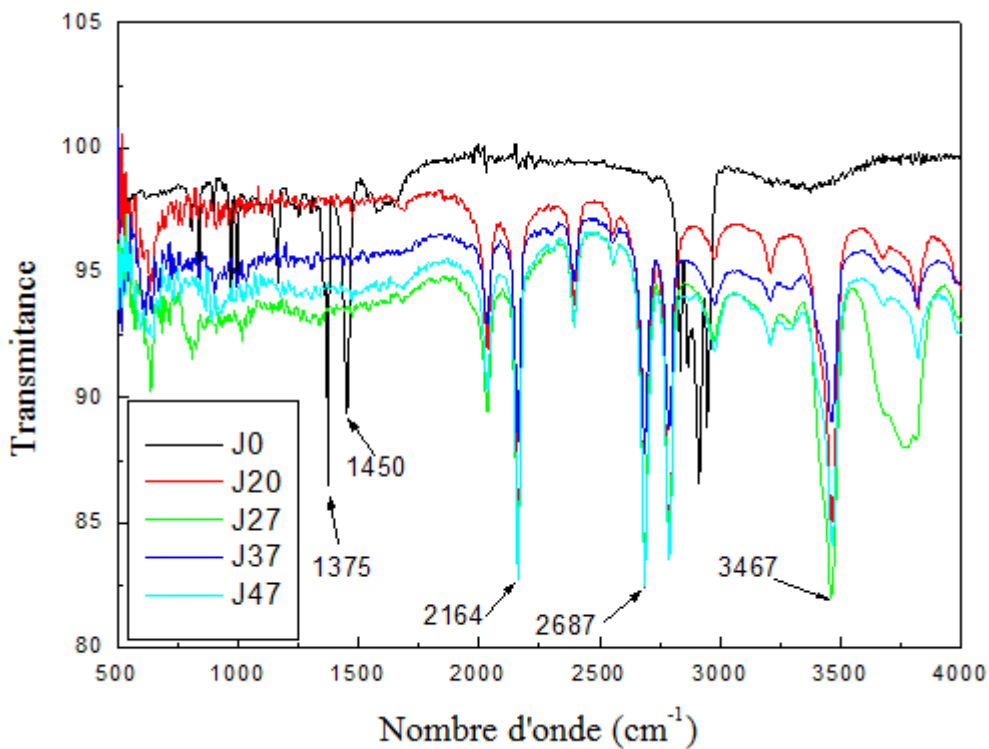


**Figure 25 :** Spectre ATR des échantillons du PP à 0% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine  $500-4000 \text{ cm}^{-1}$ .

La figure 25 montre le spectre IR l'échantillon à 0% d'additif au cours du temps, elle montre l'absence des bandes d'absorptions entre  $[1646-1815]$  ce qui signifie la non-formation des groupements carbonyles et formation d'une bande à  $3467 \text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la formation des groupements hydroxyles au cours de cette périodes de vieillissement du polypropylène à 0% d'agent oxydant.

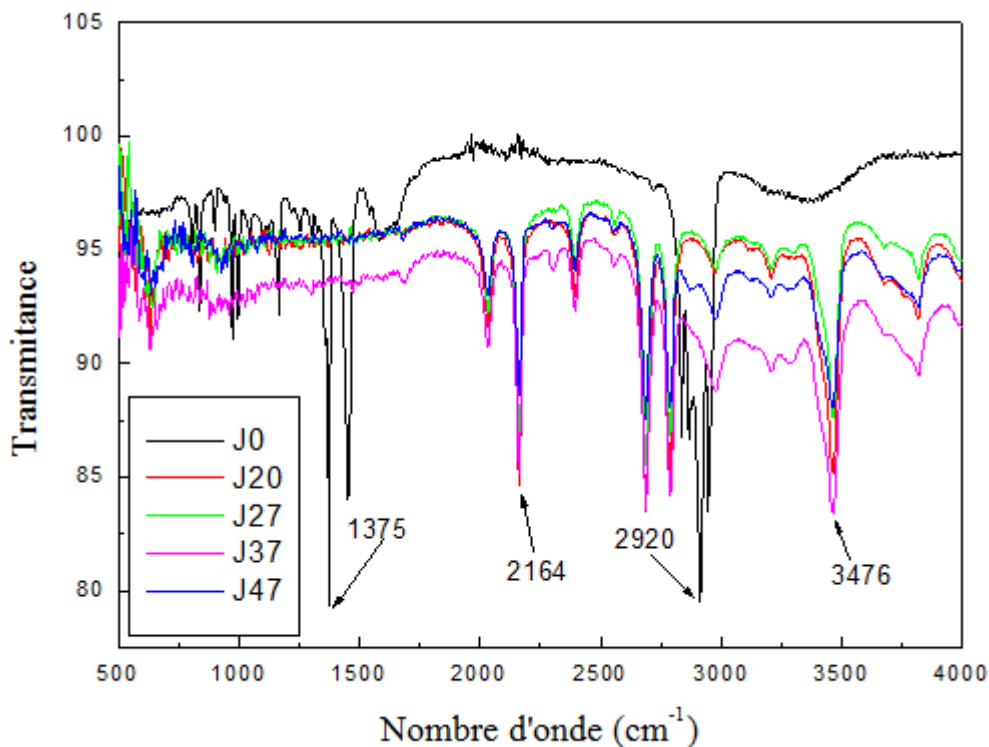


**Figure 26 :** Spectre IRTF des échantillons du PP à 0.5% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 500-4000  $\text{Cm}^{-1}$ .



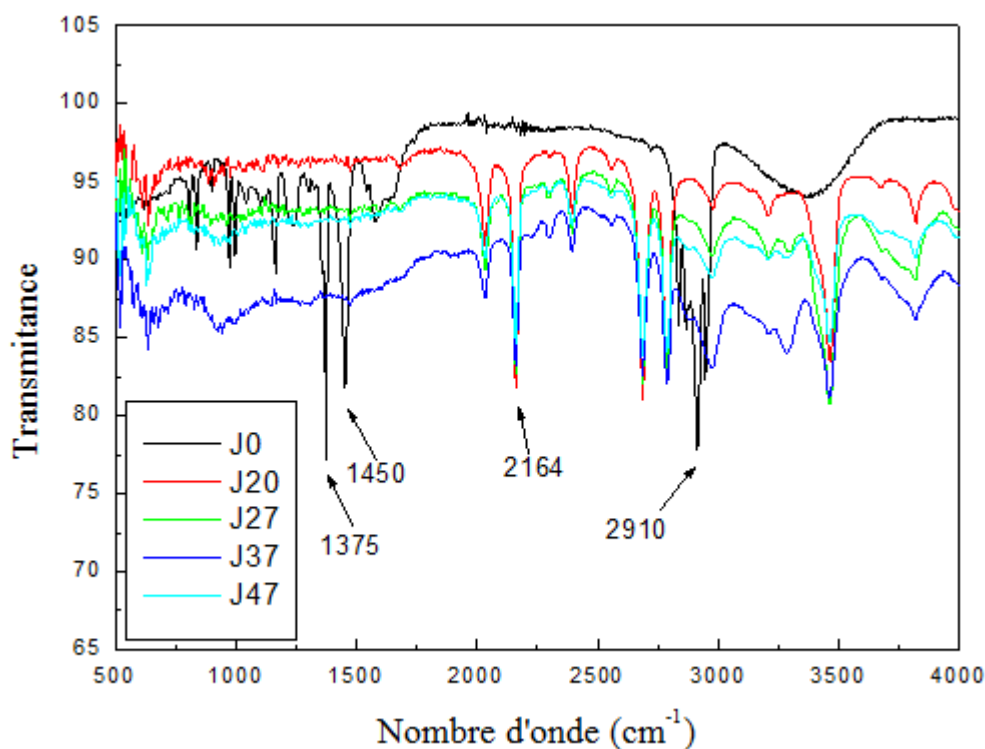
**Figure 27 :** Spectre IR ATR des échantillons du PP à 1% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Les figure 26 et 27 montrent le spectre ATR de l'échantillon à 0,5% et 1% d'additif au cours du temps, elles montrent la présence des bandes d'absorption entre  $[1375 \text{ et } 1450 \text{ cm}^{-1}]$  caractéristiques des liaisons  $\text{CH}_3$  qui apparaissent à 0 jours et qui disparaissent au cours du temps, et une bande à  $3467 \text{ cm}^{-1}$  qui apparait au bout de 20ème jours, et qui diminue après 37 jours cela signifie la non-formation des groupements carbonyles, mais formation d'un pic très intense a  $3467 \text{ cm}^{-1}$  et des bandes entre  $[3135-3800]$  et entre  $[2164-2600]$  caractéristique des groupements hydroxyles (OH), au cours de cette périodes de vieillissement du polypropylène à 0,5% et 1% d'agent oxydant.



**Figure 28 :** Spectre IR ATR des échantillons du PP à 1,5% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine  $500-4000 \text{ cm}^{-1}$

La figure 28 montre le spectre ATR de l'échantillon à 1,5% d'additif exposé au vieillissement thermique au cours du temps, elle montre la présence de bandes d'absorption à  $[1375 \text{ et } 1450 \text{ cm}^{-1}]$  caractéristiques des liaisons  $\text{CH}_3$  qui apparaissent à 0 jours et qui disparaissent au cours du temps, et une bande à  $3467 \text{ cm}^{-1}$  qui apparait au bout de 20 jours, et qui diminue après le 37ème jour qui signifie la formation des groupements carbonyles et des groupements hydroxyles au cours de cette périodes de vieillissement.



**Figure 29 :** Spectre IR ATR des échantillons du PP à 2% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Les figure 29 illustre l'échantillon à 2% d'agent pro-dégradant au cours du temps, elle montre la présence des bandes d'absorption [1375 et 1450] caractéristiques des liaisons  $\text{CH}_3$  qui apparaissent a 0 jours et qui disparaissent au cours du temps, et une bande à 3467  $\text{cm}^{-1}$  qui apparait au bout du 20ème jour, et qui diminue après 37 jours, ce qui signifie la non-formation des groupements carbonyles et des groupements hydroxyles au cours de cette périodes du vieillissement thermique.

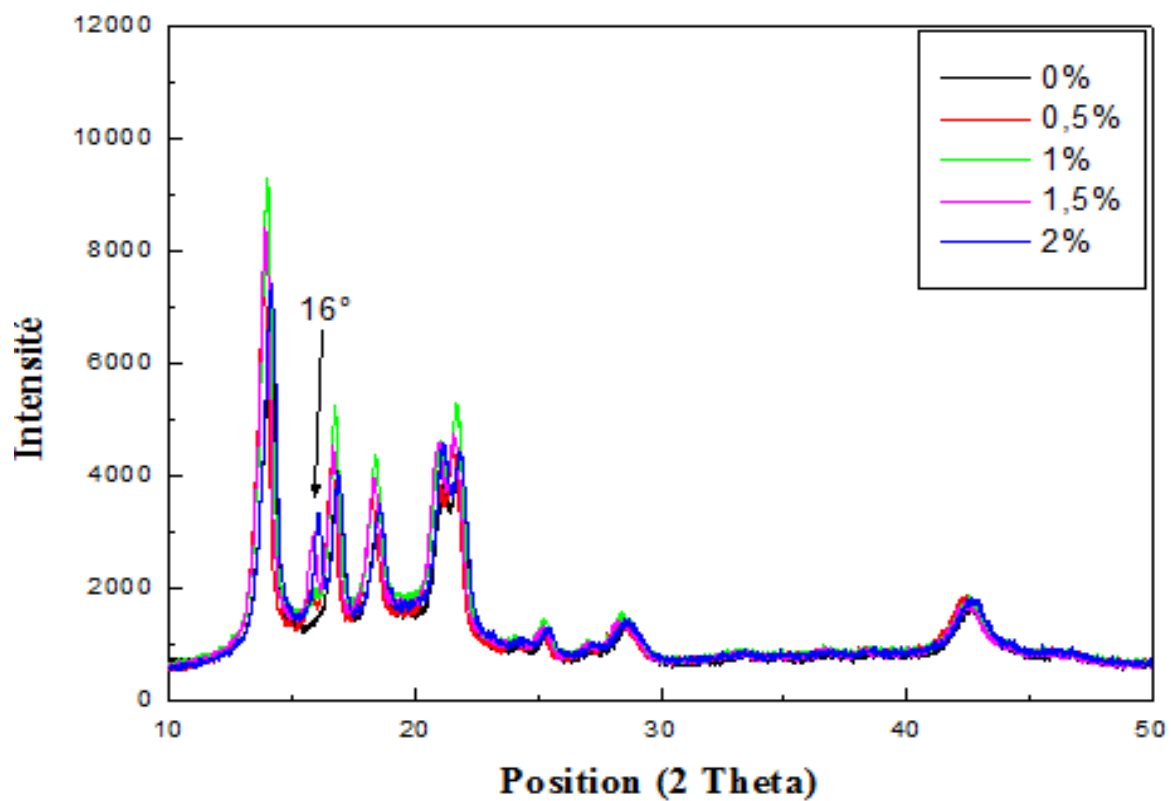
## IV.3 Résultats de la diffraction des rayons X (DRX)

## • Effet de la dégradation sur la cristallinité des éprouvettes de PP

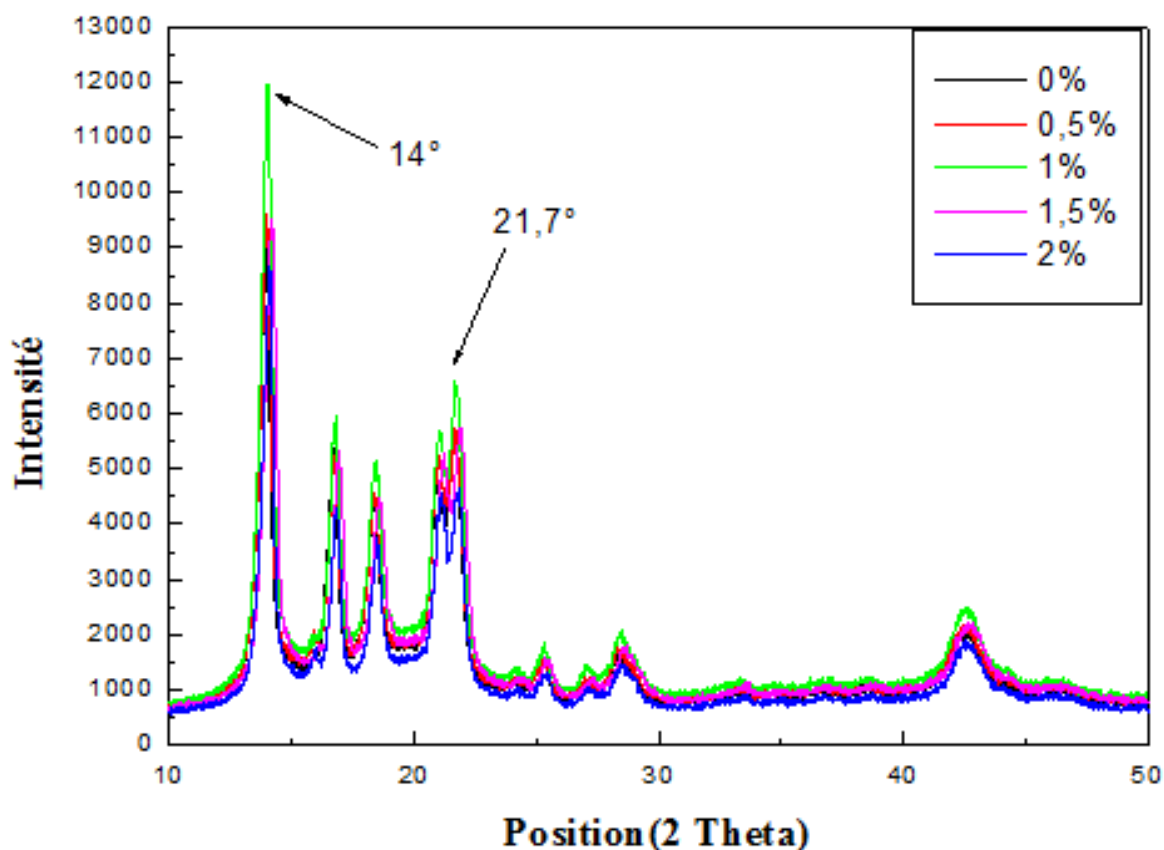
Lors de cette étude, les échantillons ont été soumis à la diffraction par rayon X avant et après dégradation, et on obtient les diffractogrammes représentés dans les figures 30 et 31.

Le diffractogrammes 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 30 :** Diagramme DRX des échantillons à (0, 0.5, 1, 1.5 et 2%) de pro-oxydant avant la thermo-dégradation.



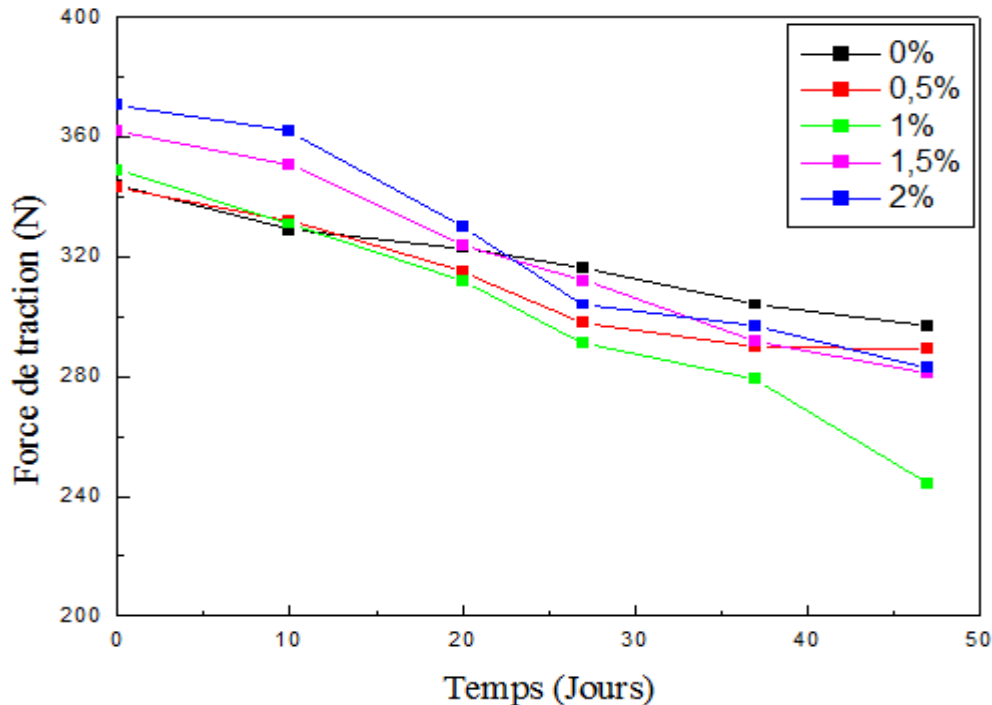
**Figure 31 :** Diagramme DRX des échantillons à (0, 0.5, 1, 1.5 et 2%) de pro-oxydant après 47 jours de thermo-dégradation.

Le diffractogrammes DRX montre une augmentation de l'intensité des pics à 1% de pro-oxydant lorsque l'échantillon est mis dans l'étuve à une température de 70°C, surtout pour les pics à 2 thêta = 14°, et 2 thêta = 21,7°, et disparition d'un pic à 2 thêta = 16° après 47 jours de dégradation, on remarque une absence de cette intensité des pics pour les autres échantillons à 0, 0.5, 1,5 et 2% d'additif.

Selon ces diffractogrammes on remarque que la cristallinité augmente pour l'échantillon de 1% de pro-oxydant.

#### IV.4 Essai de traction

La figure 32, représente la variation de la force de traction en fonction du temps des échantillons à 0 ; 0.5 ; 1 ; 1,5 et 2 % du pro oxydant que nous avons étudié.



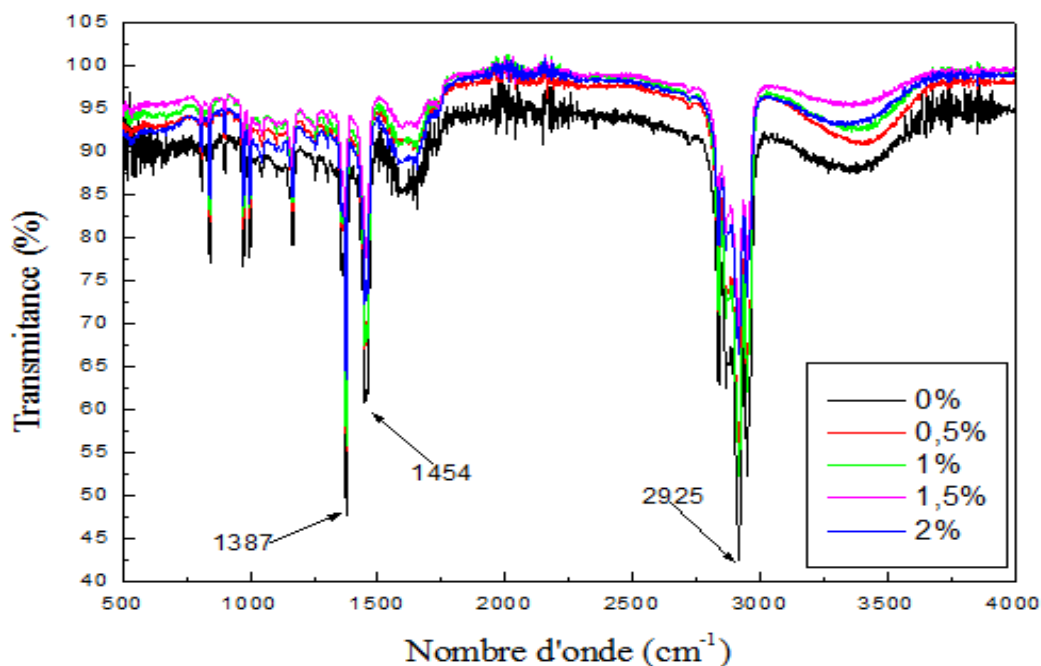
**Figure 32 :** Courbe représentative de la force à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à 0 ; 0.5 ; 1 ; 1,5 et 2 % de pro-oxydant.

Les courbes obtenues dans la figure 32, montrent une diminution importante de la force à la rupture pour l'échantillon 1% du pro-dégradant.

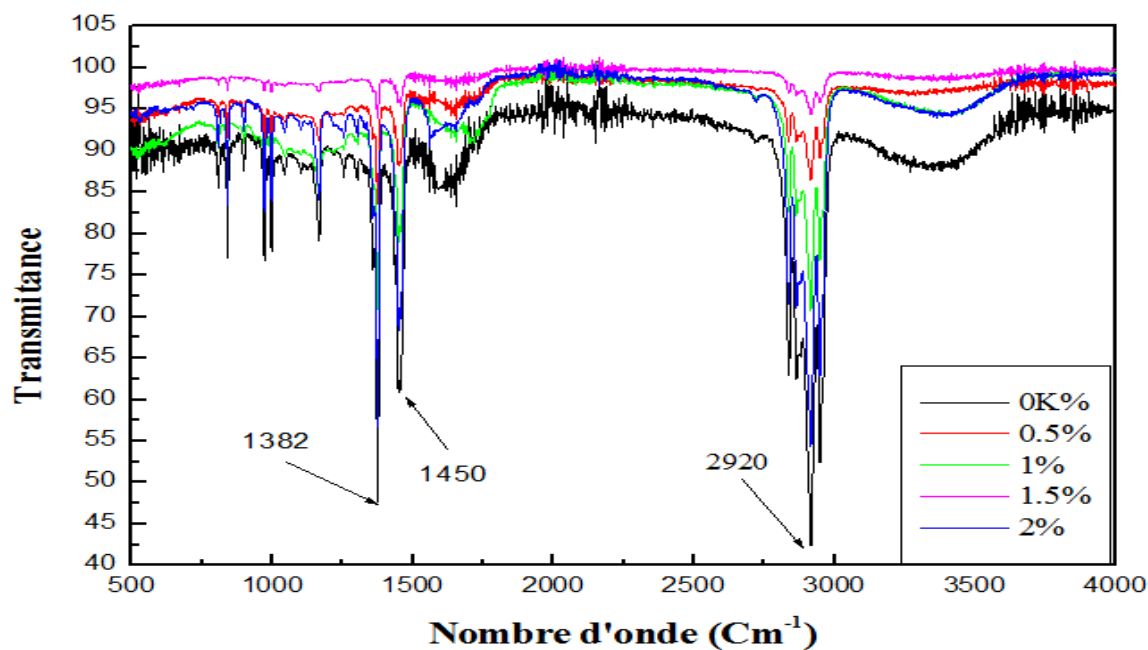
La force à la rupture de l'échantillon à 1% d'additif a atteint une valeur de 244,1 N après 47 jours d'exposition à l'étuve, cela est dû à la dégradation de l'échantillon 1% de pro-oxydant

#### IV.5 Comparaison entre le pro-oxydant à base de sodium et celui à base de calcium

- Comparaison par spectroscopie infrarouge



**Figure 33 :** Spectre IR ATR des échantillons à base de pro-oxydant de calcium après 47 jours de traitement thermique.

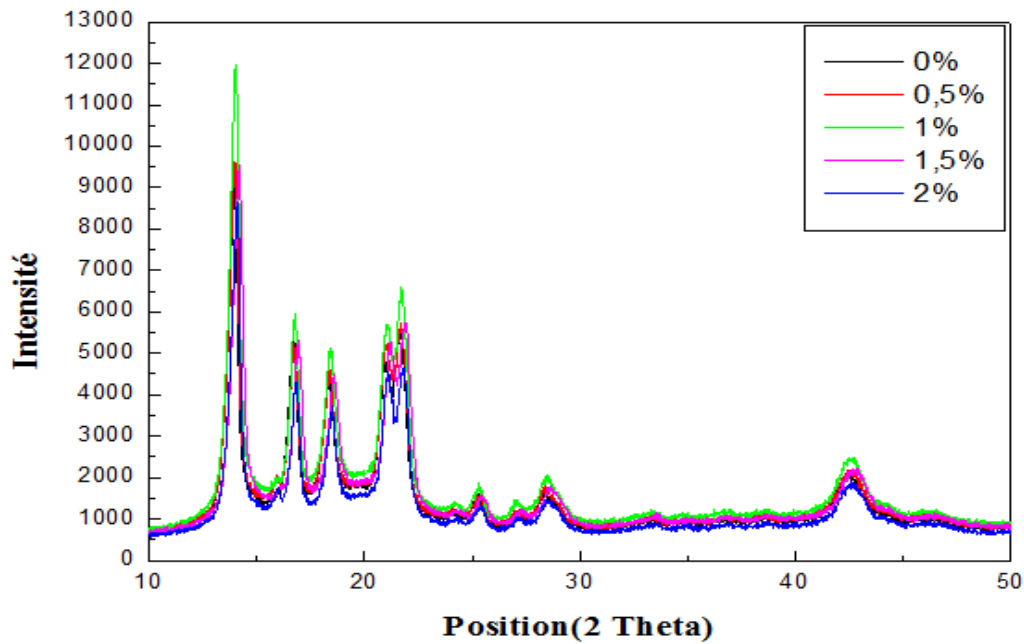


**Figure 34 :** Spectre IR ATR des échantillons à base pro-oxydant de sodium après 47 jours de traitement thermique.

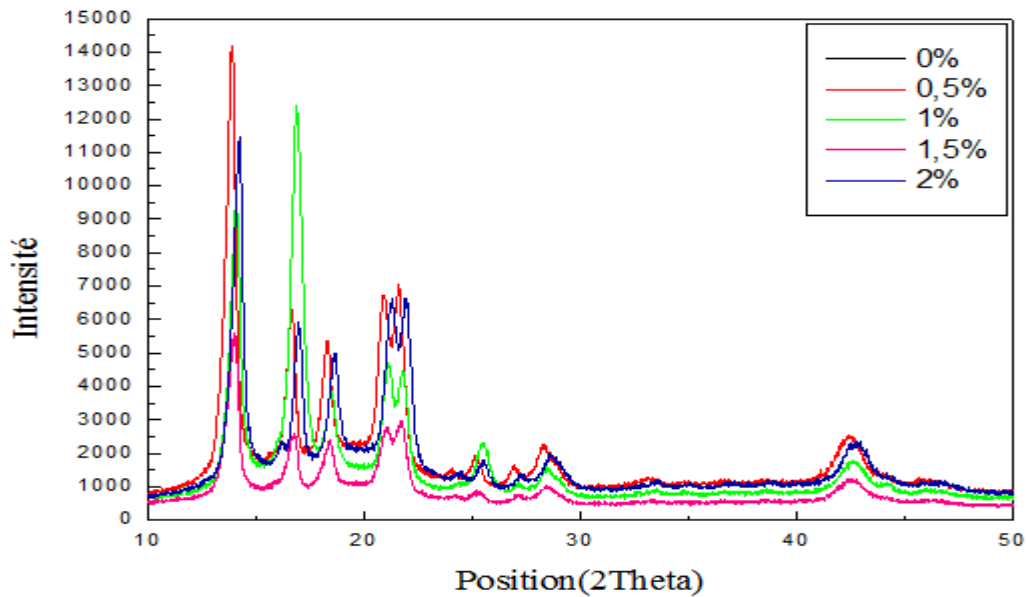
D'après l'étude et la comparaison des deux spectres infrarouge, on remarque l'apparition des bandes plus intense pour les échantillons traités par le pro-oxydant à base de sodium, que celui à base de calcium.



- Comparaison par diffraction des rayons X



**Figure 35 :** Diagramme DRX des échantillons à base de pro-oxydant de calcium après 47 jours de traitement thermique.



**Figure 36 :** Diagramme DRX des échantillons de pro-oxydant à base de sodium après 47 jours de traitement thermique.

D'après les deux diagrammes DRX obtenu, on remarque que l'intensité des pics est plus grande pour les échantillons traités par le pro-oxydant à base de sodium est plus intense que celui à base de calcium, cela peut être dû à la cristallinité de l'additif à base de sodium.

# *Conclusion*

## Conclusion Générale

---

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 échantillons de PP destinés à l'industrie.

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé des échantillons à base de PP, élaborés à différentes concentrations de pro-oxydant (sans additif, 0,5, 1, 1,5 et 2%) afin de suivre leur dégradation thermique à 70°C au cours du temps, et l'effet de pro-oxydant sur la dégradation des échantillons élaborés.

Les résultats obtenus par calcul de perte de masse, montre une légère dégradation de l'échantillon à 1% de pro-dégradant comparativement aux autres taux.

La spectroscopie IR des échantillons exposés aux conditions expérimentale révèle des bandes caractéristiques des groupements carbonyles et hydroxyles, ce qui indique une dégradation des échantillons. D'après l'intensité des pics la meilleure dégradation est obtenue pour l'échantillon à 1 % de stabilisant.

L'analyse par DRX indique une augmentation de l'intensité des zones cristallines au sein des échantillons exposées au vieillissement thermique à 70°C. L'essai de traction vient confirmer les résultats obtenus par la spectroscopie infrarouge et DRX.

La perte de masse, la spectroscopie IR et la traction ont montré que la dégradation des échantillons soumis à 70°C devient importante lorsque le taux de dégradant atteint 1%.

L'analyse comparative des échantillons traités par les additifs à base de pro-oxydant de calcium et de sodium, par infrarouge et diffraction des rayons X, montre que le pro-oxydant à base de sodium est plus dégradant que celui à base calcium.

*Références  
Bibliographiques*

## Références bibliographiques

- [01] jaky aubry; Technologie .les matériaux.
- [02] Patricia nicaud. Projet troisième robok.
- [03] mainoc .free.fr/pages/technique /plasti/categori/catego.htm.
- [04] REACH for Polymers, meilleures méthodes d'essai et techniques disponibles 2011, smithers Rapra.
- [05] M.Fontanille, Y.Gnanou et J.M.Lehn; « Chimie et Physico-chimie des Polymères » ; DUNOD ; Belgique ; 1<sup>re</sup> édition; 2005.
- [06] **JAMES E. MARK**, Physical Properties of Polymer Handbook, Springer 2007.
- [07] **OTTO G. PIRINGER ET ALBERT LAWRENCE BANER**, Plastic packaging: interactions with food and pharmaceuticals, Wiley-VCH, 2008.
- [08] **J. G. SPEIGHT, NORBERT ADOLPH LANGE**, Lange's handbook of chemistry, McGraw-Hill, 2005.
- [09] Polymères et composites A. Guidoum matériaux de construction .PDF
- [10] J.Dorlot, J. Massounave et al, "des matériaux", édition de l'école polytechnique des matériaux, Juillet, (1995).
- [11] J. Martin et al, " traité des matériaux ", Tome 14, (2001).
- [12] La chimie des polymères - © Université Médicale Virtuelle Francophone- Support de Cours (Version PDF) P. WEISS 2009/2010.
- [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 environmentally degradable plastics polym.Degrad .Stab.Vol 91(2006)2819e2833.
- [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] 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-hydroxybenzophénone. 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. Photostabilization mechanism under natural weathering and accelerated photo-oxidative conditions of LDPE films for agricultural applications. Polymer. Vol 41 (2000) 7969-7980.

[23] PIETER GIJSMAN, GUIDO MEIJERS, GIACOMO VITARELLI. 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 à différents taux de stabilisants. (2013-2014).

[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] C. Duval, Polypropylène « Techniques de l'Ingénieur », Traité plastiques et Composites, AM 3320.

[27] Olivier Peyronnad Thèse « Apports méthodologiques pour la modélisation du comportement à la lixiviation de résidus minéraux. Application aux solidifiés de boues d'hydroxydes métalliques » pour obtenir le grade de docteur ; Ecole doctorale : Chimie, Procédés, Environnement de Lyon.

## **Résumé**

Ce travail est centré sur l'effet du taux de pro-oxydant sur les échantillons à base de polypropylène.

Elaborés à différentes concentrations de pro-oxydant (sans additif, 0.5, 1, 1,5 et 2%) les échantillons ont subi un traitement thermique dans l'étuve à 70°C pendant 47 jours.

Des analyses de perte de masse et IR ATR ont été effectuées après chaque prélèvement.

L'analyse par DRX et l'essai de traction ont été effectuées avant, pendant et après exposition au traitement thermique.

Les résultats obtenus ont montré que le comportement de dégradation des échantillons dépend du taux et la nature de pro-oxydant.

Les échantillons traités par les additifs à base de pro-oxydant de calcium et celui à base de sodium, montre que celui à base de sodium est plus dégradant que celui à base de calcium.

**Mots clés :** polyoléfine, polypropylène, polyéthylène, pro-oxydant, stéarate.