



## Mémoire de Master

Présenté par :

- BRAHMI NADIA
- TOUDJI BADIAA

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

*Spécialité : chimie des matériaux*

**Thème :**

# ETUDE DE LA THERMO-OXYDATION INITIEE D'UNE POLYOLEFINE

**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> REZGUI Farouk	Chimie	Examineur
M <sup>me</sup> DJERADA Farida	Chimie	Encadreur
M <sup>r</sup> BAOUZ Toufik	G P	Encadreur

**2017-2018**

# *Remerciement*

Nous tenons tout d'abord à remercier notre créateur **Allah**, le tout puissant qui nous a donné la force de réaliser ce projet.

Nous ne pouvons pas oublier d'adresser notre gratitude à nos chers parents qui, tout au long de ce travail nous ont soutenues avec leurs précieux encouragements et patiences.

Nous remerciant également notre cher encadreur **Mme DJERADA Farida** qui nous a orienté et aidé grâce à ses précieux conseils, critiques constructives et ses orientations qui nous ont été très bénéfique tout au long de ce travail.

Nous exprimant nos vifs remerciements à **M<sup>me</sup> ISSAADI Hamida** pour l'honneur quelle nous fait en présidant ce jury.

Mes remerciements s'adressent également au **M<sup>r</sup> REZGUI Farouk** d'avoir accepté d'examiner ce travail.

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

Nous remerciant également notre cher Co-encadreur **M<sup>r</sup> BAOUZ Toufik** qui nous a aidé grâce à ces précieux conseils tout au long de ce travail.

Nous réservons un vif remerciement à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de notre travail.

Que tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail trouvent l'expression de nos remerciements les plus chaleureux.

***BRAHMI & TOUDJI***

## *Dédicace*

*Louange A Dieu, le miséricordieux, sans Lui rien de tout cela  
n'aurait pu être.*

*A mes très chers parents, en qui j'ai puisé tout le courage, la volonté et la  
confiance, je lui serai éternellement reconnaissant.*

*A mes très chers sœurs : Samia, Lynda, Naima, et mon cher frère lamine  
ainsi qu'à ma petite sœur « Zouzati ».  
A toute ma grande famille.*

*A toutes les personnes qui m'ont soutenu durant la réalisation de ce  
mémoire.*

*A tous mes amis : Assia, Lamine, Bibouh, Sofiane, Saber et Rabea, dont la  
liste est longue.*

*A tous ceux que j'ai omis. Sans oublier mes petits anges : Abderrahmane,  
Yassine et Sara.*

*A mon très cher binôme Nanou  
A toute la promotion chimie des matériaux.*

**TOUDJI Badiaa**

## *Dédicace*

*Je tien sincèrement à dédier ce modeste travail à mes très chers  
parents, qui m'ont formé et encouragé pendant ma formation et que*

*dieu les protèges et gardent en bonne santé*

*A ma chère sœur Lynda et son mari Hocine*

*A mon cher frère Samir et sa femme Rebiha*

*A toute ma grande famille*

*A mes petits anges : Mayline, Ilyane, Arice, Amina*

*A mes amis : Assia, Kenza, Hamida, Sonia, Mamy, Bibouh, Sofiane,*

*A ma très chère Binôme Badi*

*A toute la promotion chimie des matériaux 2017/2018*

**BRAHMI Nadia**

# SOMMAIRE

Sommaire .....	i
Liste des figures.....	iv
Liste des tableaux.....	vi
Liste des abréviations.....	ix
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>01</b>

## CHAPITRE I :

### GENERALITE SUR LE POLYPROPYLENES

<b>I.1. Le polypropylène .....</b>	<b>03</b>
<b>I.2. Définition.....</b>	<b>03</b>
<b>I.3. La stéréochimie du polypropylène .....</b>	<b>04</b>
<b>I.3.1. Polypropylène isotactique (iPP) .....</b>	<b>04</b>
<b>I.3.2. Polypropylène syndiotactique (sPP) .....</b>	<b>04</b>
<b>I.3.3. Polypropylène atactique (aPP) .....</b>	<b>05</b>
<b>I.4. Structure et propriétés du PP .....</b>	<b>06</b>
<b>I.4.1. La structure semi cristalline .....</b>	<b>06</b>
<b>I.4.2. La structure amorphe .....</b>	<b>05</b>
<b>I.5. Caractéristiques du polypropylène .....</b>	<b>06</b>
<b>I.5.1. Propriétés physiques .....</b>	<b>06</b>
<b>I.5.1.1. Masse volumique .....</b>	<b>06</b>
<b>I.5.1.2. Indice de fluidité .....</b>	<b>07</b>
<b>I.5.2. Propriétés mécaniques .....</b>	<b>07</b>
<b>I.5.3. Propriétés chimiques .....</b>	<b>08</b>
<b>I.5.4. Propriétés thermiques .....</b>	<b>09</b>
<b>I.6. Applications .....</b>	<b>09</b>
<b>I.6.1. Automobile .....</b>	<b>09</b>
<b>I.6.2. Dans la maison .....</b>	<b>09</b>
<b>I.6.3. Médical .....</b>	<b>10</b>
<b>I.6.4. Films .....</b>	<b>10</b>
<b>I.6.5. Textiles.....</b>	<b>10</b>

I.6.6. Tubes et profilés .....	11
I.6.7. Corps creux .....	11
I.7. Conclusion.....	11

## **CHAPITRE II DEGRADATION DES POLYMERES**

II.1. Définition .....	12
II.2. Dégradation .....	12
II.3. Types de dégradation .....	12
II.3.1. La dégradation thermique .....	12
II.3.2. La dégradation mécanique .....	13
II.3.3. La photo-dégradation .....	13
II.3.4. La dégradation biologique(ou biodégradation) .....	13
II.3.4.1. Facteurs influençant la biodégradation.....	13
II.3.4.2. Etapes de la biodégradation .....	14
II.3.5. La dégradation oxydative .....	15
II.3.5.1. Mécanisme d'oxydation du polypropylène .....	15
II.3.6. L'oxo-biodégradation .....	16
2.4. Polymères oxo-biodégradables .....	17

## **CHAPITRE III PARTIE EXPERIMENTALE**

III.1. Introduction .....	18
III.2. Matériaux utilisés dans la fabrication des haltères .....	19
III.2.1. Polypropylène .....	19
III.2.2. Stéarates de sodium $C_{18}H_{35}NaO_2$ .....	19
III.2.3. Stéarate de calcium $C_{36}H_{70}CaO_4$ .....	19
III.3. Préparation de mélange .....	19
III.4. Préparation des haltères .....	20

<b>III.5. Vieillessement oxo-thermique .....</b>	<b>20</b>
<b>III.6. Techniques de caractérisation .....</b>	<b>21</b>
<b>III.6.1. Mesure de la perte de masse .....</b>	<b>21</b>
<b>III.6.2. Spectroscopie IR-ATR .....</b>	<b>21</b>
<b>III.6.3. Diffraction des Rayons X (DRX) .....</b>	<b>22</b>
<b>III.6.4. Essai de traction .....</b>	<b>23</b>
<b>CHAPITRE IV</b>	
<b>RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>	
<b>IV.1. Introduction .....</b>	<b>27</b>
<b>IV.2. Perte de masse .....</b>	<b>27</b>
<b>IV.3. Résultats IR –ART .....</b>	<b>29</b>
<b>IV.3.1. Caractérisation des différents échantillons avant et après la thermo-oxydation par Spectroscopie IR- ART .....</b>	<b>29</b>
<b>IV.3.2. Caractérisation des différents taux des charges avant et après la thermo-dégradation par Spectroscopie IR ATR .....</b>	<b>33</b>
<b>IV.4. Résultats de la diffraction des rayons X (DRX) .....</b>	<b>37</b>
<b>IV.5. Essai de traction .....</b>	<b>39</b>
<b>IV.6. Comparaison entre le pro-oxydant à base de stéarate de sodium et de calcium .....</b>	<b>40</b>
<b>IV.6.1. Comparaison par spectroscopie infrarouge .....</b>	<b>40</b>
<b>VI.6.2. Comparaison par diffraction des rayons X .....</b>	<b>41</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>43</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>44</b>

# LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Unité répétitive du polypropylène.....	04
Figure I.2: Schéma de la configuration isostatique du polypropylène .....	04
Figure I.3: Schéma de la configuration syndiotactique du polypropylène .....	05
Figure I.4: Schéma de la configuration atactique du polypropylène .....	05
Figure I.5: Contrainte en fonction de la déformation du polypropylène .....	08
Figure II.6: Les étapes de la Biodégradation des polymères.....	15
Figure III.1 : Organigramme de la méthodologie expérimentale.....	18
Figure III.2: Etuve fixée à 70°C.....	20
Figure III.3 : Balance électronique .....	21
Figure III.4 : Principe de la loi de Bragg .....	23
Figure III.5 : schéma de l'échantillon haltère pour l'essai de traction .....	24
Figure III.6 : propriétés mécaniques issues de la déformation d'un matériau soumis à une contrainte .....	25
Figure IV.1 : Evolution de la perte de masse en fonction du temps.....	28
Figure IV.2: Spectre IR -ATR de transmittance des échantillons de PP à (0%, 0.5%, 1%, 1,5% et 2%) de pro-oxydant avant dégradation dans le domaine 500-4000 cm <sup>-1</sup> .....	30
Figure IV.3 : Spectre IR -ATR de la transmittance 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 cm <sup>-1</sup> .....	30
Figure IV.4 : Spectre IR- ATR de la transmittance 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 cm <sup>-1</sup> .....	31
Figure IV.5: Spectre IR -ATR de l'absorbance 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> .....	31



<b>Figure IV.6: Spectre IR ATR de la transmittance 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 <math>\text{cm}^{-1}</math>.....</b>	<b>32</b>
<b>Figure IV.7 : Spectre IR - ATR des échantillons du PP à 0% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 500-4000 <math>\text{cm}^{-1}</math>.....</b>	<b>33</b>
<b>Figure IV.8: Spectre IR ATR des échantillons du PP à 0.5% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 500-4000 <math>\text{cm}^{-1}</math>.....</b>	<b>34</b>
<b>Figure IV.9: Spectre IR- ATR des échantillons du PP à 1% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 500-4000 <math>\text{cm}^{-1}</math>.....</b>	<b>34</b>
<b>Figure IV.10: Spectre IR ATR des échantillons du PP à 1,5% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 500-4000 <math>\text{cm}^{-1}</math>.....</b>	<b>35</b>
<b>Figure IV.11 : Spectre IR-ART des échantillons du PP à 2% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 500-4000 <math>\text{cm}^{-1}</math>.....</b>	<b>36</b>
<b>Figure IV.12 : Diagramme DRX des échantillons à (0%, 0.5%, 1%, 1,5% et 2%) de pro-oxydant de sodium avant la thermo-dégradation.....</b>	<b>37</b>
<b>Figure IV.13: Diagramme DRX des échantillons à (0%, 0.5%, 1%, 1,5% et 2%) de pro-oxydant de sodium après 47 jours de thermo-dégradation .....</b>	<b>38</b>
<b>Figure IV.14: 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 sodium.....</b>	<b>39</b>
<b>Figure IV.15: Spectre IR-ATR des échantillons de pro-oxydant à base de stéarate de sodium après 47 jours de traitement thermique.....</b>	<b>40</b>
<b>Figure IV.16 : Spectre IR-ATR des échantillons de stéarate de calcium après 47 jours de traitement thermique .....</b>	<b>40</b>
<b>Figure IV.17 : Diagramme DRX des échantillons de stéarate de sodium après 47 jours de traitement thermique .....</b>	<b>41</b>
<b>Figure IV.18 : Diagramme DRX des échantillons de stéarate de calcium après 47 jours de traitement thermique.....</b>	<b>41</b>

# **LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableau I.1:Influence de l'indice de fluidité sur les propriétés en traction.....</b>	<b>07</b>
<b>Tableau I.2:Caractéristiques des polypropylènes .....</b>	<b>08</b>
<b>Table III.1: Formulation de stéarates.....</b>	<b>20</b>
<b>Tableau IV.1: Pourcentage de la perte de masse en fonction du temps et du taux de pro- oxydant.....</b>	<b>27</b>
<b>Tableau IV.2 : Les principales bandes d'absorption caractéristiques du PP.....</b>	<b>29</b>

# **LISTE DES ABRÉVIATIONS**

<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>IF</b>	Indice DE Fluidité
<b>IR- ATR</b>	Infrarouge Attenuated Total Reflectance
<b>PET</b>	Polyéthylène téréphtalate
<b>PE</b>	Polyéthylène
<b>PP</b>	Polypropylène
<b>PS</b>	Polystyrène
<b>PPa</b>	Polypropylène atactique
<b>PPi</b>	Polypropylène isotactique
<b>PPs</b>	Polypropylène syndiotactique
<b>T<sub>c</sub></b>	Température de cristallisation
<b>T<sub>f</sub></b>	Température de fusion
<b>T<sub>g</sub></b>	Température de transition vitreuse

# INTRODUCTION GENERALE

L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux existe depuis toujours. En effet l'homme cherche continuellement à perfectionner les propriétés des matériaux qui l'entourent ou qu'il fabrique en les associant ou les combinant entre eux de diverses manières [1].

Le développement économique et industriel de ces dernières décennies combiné au souci de préserver l'environnement entraîne l'utilisation de nouveaux matériaux qui doivent répondre à ces deux tendances. Grâce à leurs performances physiques et chimiques, les thermoplastiques trouvent un champ d'application de plus en plus important dans diverses industries [2].

Les polyoléfines (PP, PE, etc.) sont les matériaux synthétiques les plus employés dans la famille des polymères et qui peuvent être facilement élaborés pour donner des produits finis avec différentes propriétés [3,4].

Le polypropylène possède différents avantages qui le rendent attrayant par rapport aux autres polymères.

L'utilisation des polyoléfines a servi dans divers domaines, de l'agriculture à l'emballage en passant par l'industrie au sens large, tels que l'emballage alimentaire, sacs de poubelle, film de serre agricole, conduites d'addition d'eau, isolation des câbles électriques, etc.... Ces applications sont accompagnées d'une quantité toujours croissante des déchets de matières plastiques [4].

Dans le domaine des matières plastiques, la biodégradation est l'une des voies possibles pour résoudre le problème des déchets de l'environnement. Ce phénomène consiste en la dégradation résultant d'une activité biologique (présence de microorganismes) menant à une modification de la structure chimique d'un matériau.

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

Le présent travail est structuré sur l'étude de comportement des haltères oxobiodégradables à base de polypropylène, Ces haltères ont subi une thermo-oxydation à 70°C pendant 45 jours d'exposition dans une étuve au niveau de laboratoire de l'université de Bejaïa.

Les objectifs que nous nous sommes fixés pour mener à bien ce travail s'articulent autour de quatre chapitres.

Dans un premier chapitre, une revue bibliographique, aux recherches bibliographiques, où on définit le produit utilisé et les différents types de dégradation que peut subir un polypropylène.

Le deuxième chapitre sera consacré à la dégradation de polypropène.

Nous proposons dans le chapitre trois, la présentation des matériaux utilisés et l'introduction des techniques expérimentales.

Enfin le chapitre quatre sera consacré aux résultats obtenus. Dans la discussion qui suivra, nous tenterons d'expliquer les résultats obtenus.

# CHAPITRE I

## GENERALITES SUR LES POLYPROPYLENES

## I.1. Le polypropylène :

Les polypropylènes ont été produits avant 1950 dans la forme d'une huile visqueuse. Les propriétés de cette huile à température ambiante n'exhibaient pas de propriétés intéressantes pour des applications industrielle. Les intérêts industriels ont commencé avec la production d'un polypropylène isotactique cristallin avec une masse moléculaire élevée, qui a été polymérisée en 1954 par *Natta et al* [4] en utilisant des catalyseurs Ziegler.

On les appelle depuis catalyseurs Ziegler-Natta, ils sont capables d'ordonner suivant une structure isotactique chaque molécule durant la polymérisation.

Le développement de catalyseurs plus efficaces et sophistiqués a permis la production de toute une gamme d'homopolymères et de copolymères blocks avec des distributions de masses molaires différents.

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

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

Le polypropylène est l'un des matériaux les plus utilisés pour l'emballage. Sa robustesse et sa durabilité l'ont rendu populaire dans plusieurs domaines d'applications.

Il peut être moulé, injecté, drainé en fibre pour l'industrie du textile, extrudé en câble ou en plusieurs applications dans l'industrie de l'automobile...etc [6].

## I.2. Définition :

Le polypropylène est une polyoléfine obtenu par polymérisation du propylène ou par copolymérisation du propylène avec de l'éthylène. Ces réactions sont réalisées à l'aide des catalyseurs types Ziegler-natta, à une pression modérée de 1 à 5 MPa et à une température de 50-110°C[7].



Sa formule est représentée sur la figure I.

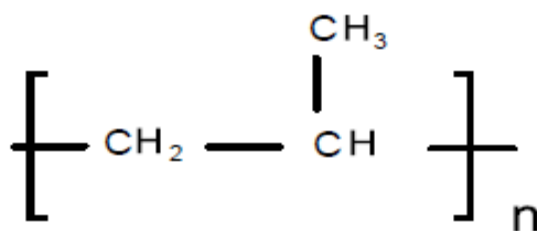


Figure I.1: Unité répétitive du polypropylène.

### I.3. La stéréochimie du polypropylène :

Suivant que les groupes méthyles ( $-\text{CH}_3$ ) sont ordonnés ou non le long de la chaîne du Polymère, le polypropylène, PP, peut avoir trois structures différentes [8].

#### I.3.1. Polypropylène isotactique (iPP):

Le polypropylène isotactique est un polypropylène dont les groupes méthyles se situent du même côté de la chaîne carbonée, comme le montre la figure I.

Dans ce cas les chaînes du polymère sont régulières, par conséquent, elles peuvent s'empiler facilement dans une structure cristalline. Cela fait du polypropylène isotactique le polypropylène le plus utilisé industriellement comparé à ses stéréoisomères [9].

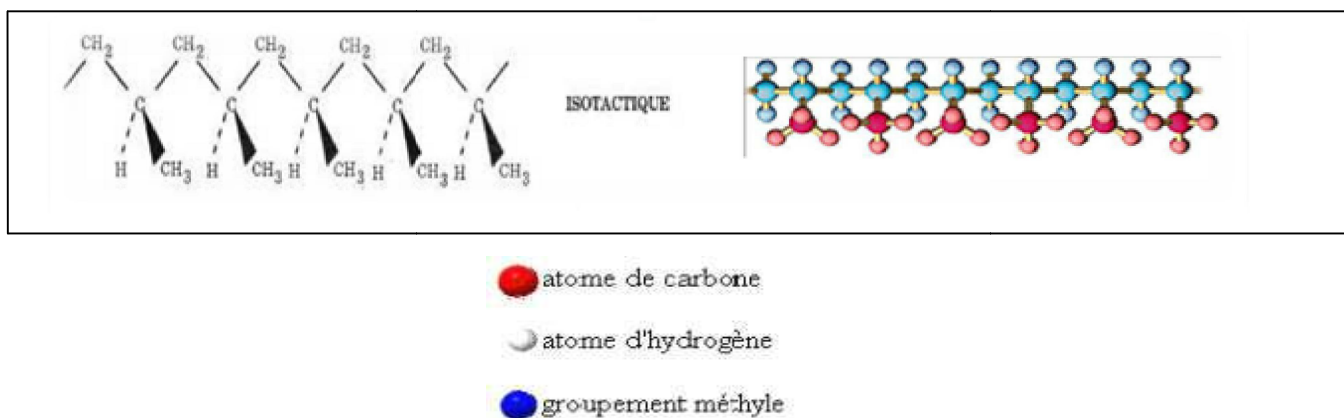


Figure I.2: Schéma de la configuration isotactique du polypropylène.

#### I.3.2. Polypropylène syndiotactique (sPP) :

Le polypropylène syndiotactique est un polypropylène dont les groupes méthyles se situent alternativement d'un côté puis de l'autre côté de la chaîne de carbones, comme le montre la figure 2. Cette configuration donne un polypropylène très flexible. Comparé à son stéréoisomère isotactique,

il montre une meilleure résistance au choc et une meilleure adhésion aux surfaces organiques et aux charges en verre [10].

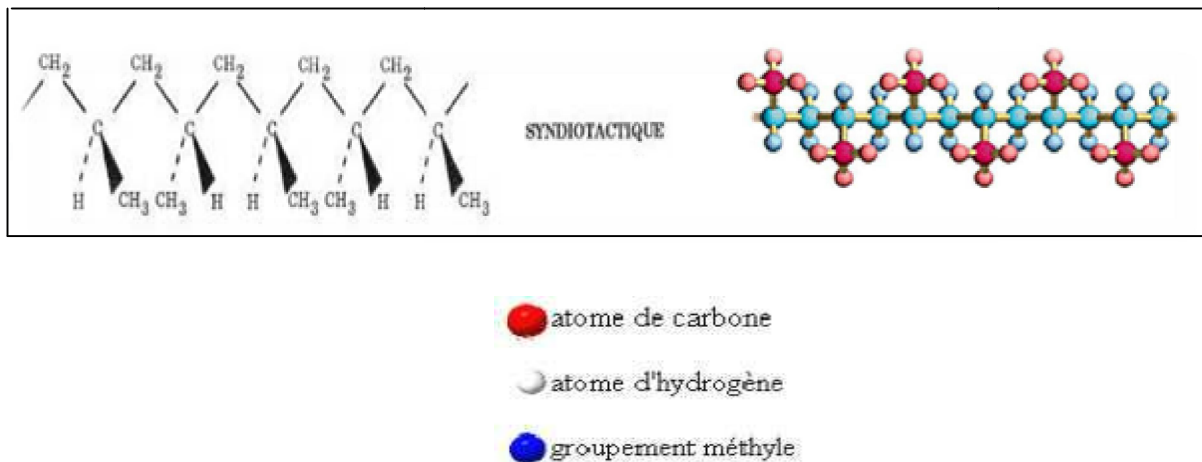


Figure I.3: Schéma de la configuration syndiotactique du polypropylène.

### I.3.3. Polypropylène atactique(aPP) :

Dans ce cas il n'y a aucune régularité dans le positionnement des groupes méthyles. Les plus anciens procédés de polymérisation conduisaient à la formation d'un pourcentage non négligeable de polymère tactique qui devait être extrait avant commercialisation. En effet, les propriétés de l'atactique sont celles d'une cire et sont très éloignées des propriétés du polymère isotactique ; un débouché important est cependant celui des colles thermo fusibles.

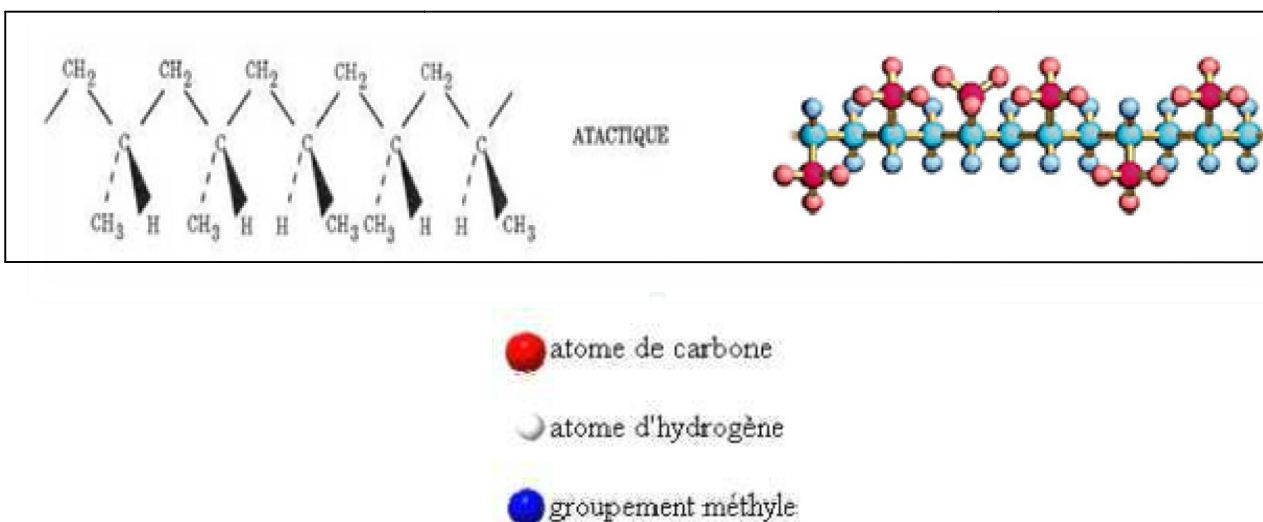


Figure I.4: Schéma de la configuration atactique du polypropylène.

## **I.4. Structure et propriétés du PP :**

Les propriétés du PP sont étroitement liées à sa structure. Les paramètres caractéristiques sont le degré de cristallinité ou l'indice d'isotacticité, leur composition chimique (homopolymère, copolymère statistique ou séquencé), leur masse moléculaire et leur distribution en masse moléculaire [11].

### **I.4.1. La structure semi cristalline :**

La quasi-totalité du volume du polypropylène est constitué d'une partie cristalline. Lors de sa mise en œuvre, il passe par un état fluide caractérisé par une température de fusion  $T_f$ . Pendant son refroidissement, les chaînes moléculaires adoptent une conformation régulière en zigzag plan ou hélice, et s'empilent de façon ordonnée et compacte: le polypropylène se cristallise. Les chaînes ainsi disposées forment des lamelles cristallines. Par conséquent, une même chaîne macromoléculaire peut être incluse dans plusieurs domaines cristallins et amorphes. Cette chaîne macromoléculaire peut également être ainsi repliée sur elle-même dans une même cristallite [12].

### **I.4.2. La structure amorphe :**

Le polypropylène est constitué également d'une zone amorphe qui est caractérisée par l'absence d'ordre à grande distance. Dans cette zone, les macromolécules peuvent former des zones d'enchevêtrement physique. La longueur des segments entre ces enchevêtrements est assez grande pour que les segments se comportent comme des chaînes individuelles. La présence de volume libre dans cette zone détermine la mobilité des macromolécules et l'aptitude du polymère à changer de conformation. Ainsi, seule la fraction amorphe est affectée par le vieillissement physique [13].

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

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

### **I.5.1. Propriétés physiques :**

#### **I.5.1.1. Masse volumique :**

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

#### **I.5.1.2. Indice de fluidité :**

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

Les températures de fusion des homopolymères sont d'environ 165°C. Ces températures permettent de comprendre que les corps creux soient aptes au remplissage à chaud et que les objets soient stérilisables.

Les zones amorphes du polymère ont un comportement qui dépend de la température et en particulier de la température de la transition vitreuse Tg. Quelques degrés en dessous de Tg, le matériau devient fragile et cassant [13].

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

**Tableau I.1:Influence de l'indice de fluidité sur les propriétés en traction.**

### I.5.2. Propriétés mécaniques :

Les polymères solides sont formés d'unités structurales liées entre elles par des liaisons Intra et intermoléculaires. Pour de faibles déformations, un tel agrégat montre un comportement à la fois élastique (qui est dominant aux basses températures et aux vitesses de

Sollicitation élevées) et visqueux (qui dévient dominant dans les conditions inverses) dans une vaste gamme de vitesses et de températures. Une combinaison de ces deux aspects, il s'agit de la viscoélasticité.

Au-delà d'une limite, toute ou une partie de la déformation du polymère devient irréversible. Généralement cette déformation dite plastique est la somme de toutes les déformations permanentes qui interviennent à partir d'un certain seuil que l'on appelle seuil de plasticité. Pour les polymères, le seuil de plasticité est difficile à évaluer du fait de leur caractère viscoélastique. En réalité, il y' a couplage entre les déformations viscoélastique et plastique et il s'agit alors de déformation viscoplastique [14].

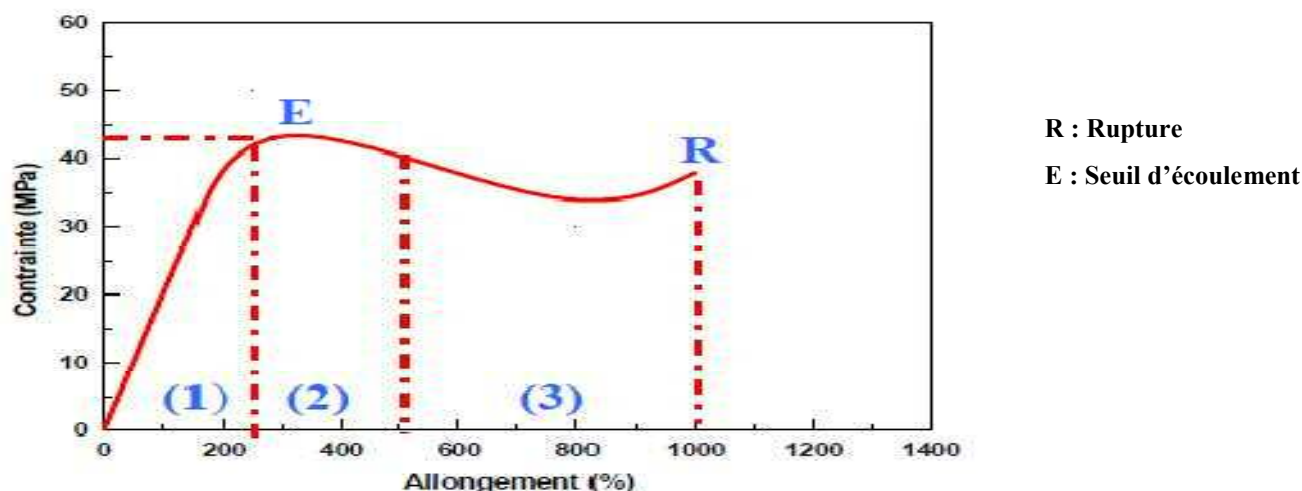


Figure I.5:Contrainte en fonction de la déformation du polypropylène [15].

**Phase (1) :** déformation élastique instantanée impliquant une réversibilité spontanée due aux vitesses d'étirage faibles. Le polypropylène subit une déformation uniforme.

**Phase (2) :** seuil de plasticité qui représente la limite des déformations irréversibles. Elles sont permanentes et qualifiées de déformations plastiques se traduisant par une réorientation des chaînes du polymère qui peut éventuellement aboutir à sa ruine.

**Phase (3) :** l'étirement continue jusqu'à ce que la rupture se produise après un allongement atteignant des valeurs élevées [16].

Nom et symbole du polymère	Structure chimique	Densité [g/cm <sup>3</sup> ]		Température de vitreuse Tg (°C)	Température de fusion T <sub>f</sub> (°C)
		amorphe	cristalline		
-PP isotactique	$\text{-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{))}_n\text{-}$	0.852	0.946	-20	160-180
- PP syndiotactique		0.856	0.93	0	135-150
-PP atactique		0.852	-	-20	-

Tableau I.2:Caractéristiques des polypropylènes [17].

**I.5.3. Propriétés chimiques :**

Le polypropylène montre les propriétés chimiques suivantes :

- Le polypropylène a une bonne résistance à la chaleur et à la plupart des agents chimiques [18].
- La résistance chimique du polypropylène est excellente. Le matériau pourra être employé pour l'emballage de détergents et de cosmétiques. Le PP n'a pas de solvant à température

ambiante. Il n'est pas attaqué par les solutions aqueuses de sels minéraux, par les bases et les acides minéraux dilués à température inférieure à 60 °C [18].

- Bonne inertie chimique.
- Très sensible aux rayons ultraviolets en présence d'oxygène [19].

#### **I.5.4. Propriétés thermiques :**

Aux températures de mise en œuvre, le polypropylène commence généralement à se décomposer vers 200-250°C[18].

La température de transition vitreuse Tg dépend fortement de la flexibilité des chaînes et de l'intensité des interactions secondaires entre les chaînes. Ainsi Tg sera d'autant plus élevé que les macromolécules seront longues. Dans les polymères semi-cristallins, la présence des cristallites rigidifie la structure et contribue ainsi à l'augmentation de Tg [20].

De plus, son point de fusion relativement bas et son comportement fluide au-delà permettent une simplicité de transformation [21].

#### **I.6. Applications :**

Les propriétés spécifiques des PP et leur prix leur ont ouvert des domaines très variés d'applications dans l'emballage, l'industrie automobile, l'électroménager, l'ameublement, le bâtiment et l'industrie textile. L'utilisation du PP atteint 67% des produits injectés.

Parmi ces différentes applications on peut citer :

##### **I.6.1. Automobile :**

Les enveloppes de batteries sont en polypropylène. Les pare-chocs représentent l'application extérieure la plus massive et des panneaux protecteurs extérieurs.

##### **I.6.2. Dans la maison :**

De nombreux matériels sont réalisés en polypropylène pour l'utilisation quotidienne : plateaux, bassines, bols, bouteilles, boîtes de rangement, bouchage de récipients divers dans l'emballage alimentaire, dans les produits ménagers ou la cosmétique. Autres applications dans le domaine des jouets, des articles de loisirs et de l'ameublement de jardin.

##### **I.6.3. Médical :**

En dehors du flaconnage, réalisé en soufflage, le secteur médical utilise des objets de polypropylène injecté pour l'emballage rigide, les seringues et certains matériels de laboratoire. Il présente l'avantage de supporter l'aseptisation thermique à 100 °C.

#### I.6.4. Films :

Les films en PP représentaient, en 2001, 1070 kT soit environ 16 % de la consommation totale de ce polymère en Europe de l'Ouest.

- Les **films « cast » non orientés** peuvent être très transparents à condition d'être refroidis rapidement. Des copolymères statistiques sont utilisés pour augmenter la transparence et la brillance. Ce type de film est utilisé pour emballer par exemple les articles textiles ou les produits de boulangerie.
- Les **films, généralement biorientés**, sont utilisés dans l'isolation des condensateurs, dans l'emballage des produits alimentaires divers, comme les pâtes, les gâteaux, les biscuits, dans l'emballage des paquets de cigarettes, dans l'enveloppement des fleurs, etc. Ces films, très résistants et transparents, remplacent les pellicules cellulosiques.

Une application particulière des films biorientés est l'emballage rétractable à chaud.

#### I.6.5. Textiles :

Les applications du PP regroupées sous ce titre ont des raisons pratiques, vis-à-vis la haute résistance à la rupture, obtenue par étirage monodirectionnel au-dessous de la température de fusion. En 2001, en Europe de l'Ouest, l'industrie textile et paratextile du PP représentaient environ 24 % du marché total de ce polymère.

- **Bandelettes textiles**

Les bandelettes obtenues avec un taux d'étirage de 5 à 7 sont en général larges de 3 à 4 mm, et d'épaisseur de 15 à 30  $\mu\text{m}$ . Elles sont utilisées pour fabriquer des sacs tissés ou des toiles.

- **« Fibrillés » mécaniques :**

Les fibrilles sont fabriquées à partir de bandelettes, utilisés dans l'industrie du tapis.

- **Ficellerie et Corderie :**

Les bandelettes sont étirées de l'ordre de 12 pour provoquer la fibrillation. Elles sont ensuite tordues sur un matériel dit de retordage pour obtenir une ficelle. Par tournage pour obtenir des cordes de tous diamètres.

- **Fibres en PP**

Les fibres en PP sont obtenues par des procédés de filature, elles sont employées pour fabriquer des toiles, des tapis ou des moquettes.

**I.6.6. Tubes et profilés :****➤ Tubes**

Le polypropylène permet de réaliser toutes sortes de tuyaux qui sont utilisés dans des environnements agressifs et chauds dans l'industrie chimique, les hôpitaux et l'assainissement. Les pièces de liaison peuvent également être réalisées en polypropylène.

**➤ Profilés**

Les profilés extrudés sont employés pour de nombreuses applications comme les encadrements de fenêtres.

**I.6.7. Corps creux :**

Une majorité de corps creux est réalisée par extrusion-soufflage pour réaliser des flacons de détergents, des emballages pour les produits cosmétiques, des emballages pour les condiments, le plus souvent en coextrusion de multicouches pour diminuer la perméabilité à l'oxygène. Le polypropylène permet l'emballage de nombreux produits chimiques et alimentaires [22].

**I.7. Conclusion :**

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



# CHAPITRE II

# DEGRADATION DES POLYMERES

## II.1. Définition :

Il est nécessaire de définir avec exactitude les termes relatifs aux processus de biodégradation et de dégradation des matériaux. Certains matériaux sont dits « biodégradables » alors que les termes « photodégradables », « biofragmentables », ... etc, seraient plus adaptés.

## II.2. Dégradation :

La dégradation d'un matériau signifie la perte de ses propriétés physico-chimiques [23]. Dans le cas d'un matériau polymère, cette perte de propriétés peut se produire en raison de modifications physico-chimiques dans l'assemblage des macromolécules qui forment le matériau et/ou suite à une rupture de ces macromolécules. Toutefois, il existe plusieurs situations qu'il est nécessaire de distinguer en terme de dégradation :

- Le matériau est dégradé partiellement, ce qui aboutit à la formation de fragments macromoléculaires qui peuvent être plus petits mais très semblables au matériau d'origine d'un point de vue chimique.
- Le matériau est dégradé ainsi que les macromolécules, ce qui se traduit par la rupture des chaînes macromoléculaires provoquée par un procédé chimique comme une hydrolyse ou une oxydation, ou par des agents biologiques tels que les microorganismes ou l'action d'enzymes, ou les deux conjugués [24]. Les produits de dégradation résultants peuvent se trouver dispersés dans l'environnement sans former d'interactions, ou peuvent être intégrés dans des cycles biologiques et transformés en eau et en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), ou être assimilés par des micro-organismes et ainsi contribuer à la formation d'une nouvelle biomasse.

Il existe différents types de dégradation : la **dégradation abiotique** causée par des facteurs physiques tels que l'oxygène, l'eau ou la lumière, et la **dégradation biotique** due à l'action de micro-organismes [24] .

## II.3. Types de dégradation :

On peut rencontrer en pratique six types de dégradation :

### II.3.1. La dégradation thermique :

Il s'agit d'une décomposition chimique causée par la chaleur [25].

**II.3.2. La dégradation mécanique :**

On appelle la dégradation mécanique toute transformation mise en jeu dans un polymère induite par une contrainte mécanique, il en résulte des coupures déchaines qui constituent le fait essentiel [26].

**II.3.3. La photo-dégradation :**

La photo-dégradation des polymères constitue un domaine de recherche très fructueux marqué par la publication de nombreux travaux. En effet les matériaux destinés à une utilisation extérieure reçoivent des photons de longueur d'onde supérieure à 300 nm, limite inférieure des rayons solaires arrivant sur terre [26].

**II.3.4. La dégradation biologique(ou biodégradation) :**

On désigne par biodégradation l'ensemble des processus de dégradation qui résultent de l'attaque de micro-organismes vivants, elle peut être influencée par différents facteurs tel que l'humidité, les traces de métal ou de sel, la morphologie de polymère [26]. Plusieurs définitions ont été proposées pour définir le mot «Biodégradation»,et de faire la différence entre la dégradation et la biodégradation, cette dernière est un processus de dégradation qui met en jeu des organismes vivants[27][28].Selon le Deutsch Institut Normierung «DIN»; la biodégradation est un processus du a une activité biologique qui entraîne des modifications de la structure chimique du matériau, menant à des composés métaboliques naturels. Selon le Comité Européen de Normalisation «C.E.N»; la biodégradation est un type de dégradation causée par une activité biologique, particulièrement les attaques enzymatiques qui entraînent un changement dans la structure chimique du matériau [28].Selon l'American Society for Testing and Materials «A.S.T.M»; la biodégradation est une dégradation qui résulte de l'action des microorganismes naturellement présents dans le milieu de dégradation tels que les bactéries et les champignons[28].

**II.3.4.1. Facteurs influençant la biodégradation :**

Dans la biodégradation le polymère doit être assimilable par les microorganismes, pour cette raison elle est applicable seulement a une gamme de matériaux [28]. La résistance des polymère sa la biodégradation est due à trois facteurs [29,30]. Le premier est son caractère hydrophobe qui rend ce polymère résistant à l'hydrolyse, le deuxième est l'incorporation des stabilisants dans la

matrice polymère qui augmentent la durée de sa vie le troisième son poids moléculaire élevé[31,32], lorsque ces chaînes sont dégradées, les produits formés sont soumis à l'attaque des micro-organismes[33].

La biodégradation peut avoir en présence d'oxygène (condition aérobie) et en son absence (condition anaérobie) en milieu solide ou liquide. Mais quelques facteurs sont indispensables :

**Les microorganismes :** la base de tout processus de biodégradation est l'existence des microorganismes capables de synthétiser des enzymes actives sur la matrice du polymère afin d'initier le processus de la fragmentation [29,30].

**L'environnement:** quelques facteurs dans l'environnement sont indispensables au processus de la biodégradation : la température, les sels minéraux, pH du milieu, l'oxygène et l'humidité. Ce dernier est l'élément clé de la biodégradation.

**La température:** les températures s'élevées favorisent les réactions d'oxydation. Tout fois, le matériau oxydé absorbe de l'eau qui favorise l'hydrolyse des chaînes [30].

**La teneur relative en eau:** la teneur relative en eau limite la croissance des microorganismes, c'est la teneur en eau qui va faciliter le déplacement des microorganismes du milieu extérieur au polymère à dégrader autrement dit la diminution du taux d'humidité réduit la biodégradation[29] .

**pH du milieu:** pour garantir la survie d'un microorganisme il faut maintenir le pH du milieu proche de neutralité [30].

**Influence du taux de cristallinité:** en règle générale la biodégradation s'effectue d'abord dans la phase amorphe donc l'organisation structurale du polymère a une influence sur sa capacité à être dégradée. La vitesse de l'oxydation varie en sens inverse avec le taux de cristallinité [34].

**Degré d'hydrophobie:** la biodégradation est rapide si le matériau est hydrophile.

**Surface de contact spécifique micro-organismes/substrat:** la biodégradation sera rapide si la surface de contact entre le polymère et les microorganismes est importante.

#### **II.3.4.2. Etapes de la biodégradation:**

La biodégradation a lieu en deux étapes [1]:

- La première étape correspond à la rupture des chaînes et la fragmentation du polymère.
- La deuxième étape correspond à la minéralisation et il y aura la formation de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O. le schéma général de ces deux étapes est représenté ci-dessous.

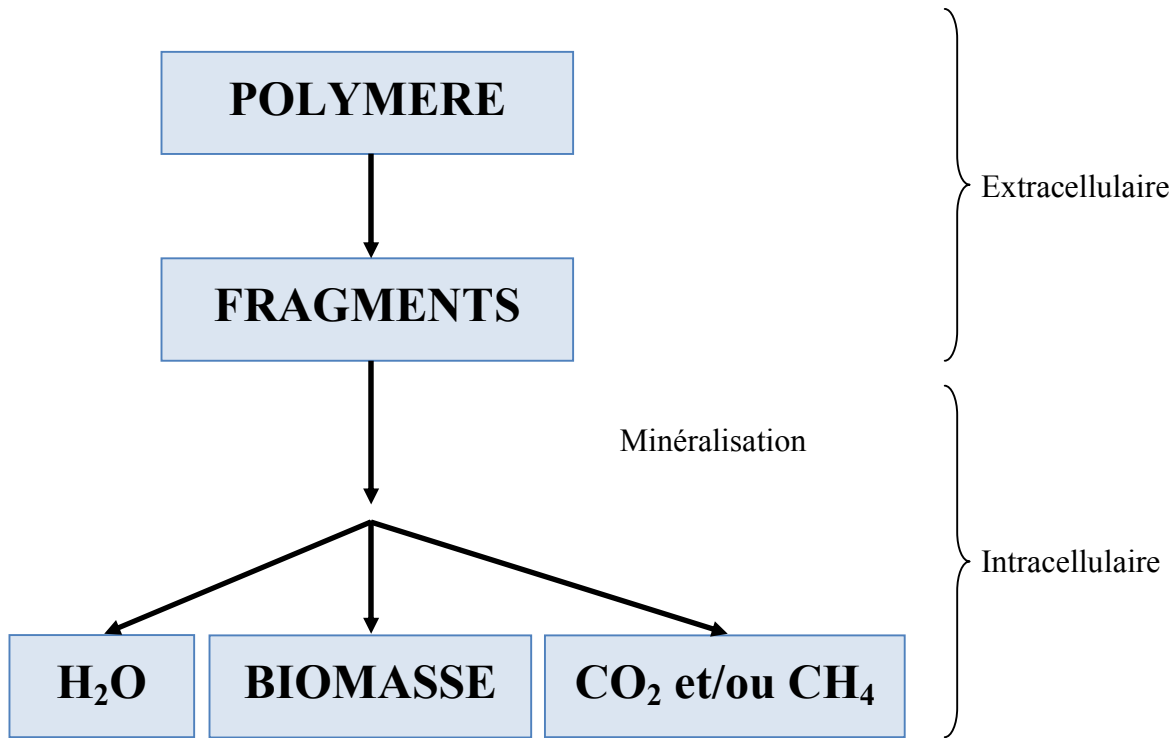


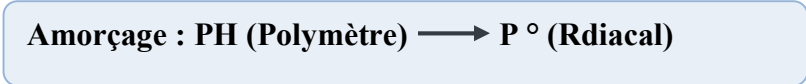
Figure II.1: Les étapes de la Biodégradation des polymères.

**II.3.5. La dégradation oxydative :**

Les matériaux polymères sont utilisés dans un milieu atmosphérique, ils sont donc en contact avec l’oxygène, de longtemp. Elle consiste dans ce fait l’oxo-dégradation fait l’objet d’études depuis très la réaction du plastique avec l’oxygène de l’air pour former diverses molécules plus petites que les plastiques d’origines ; ces molécules réagissent à l’eau. Les micro-organismes peuvent se nourrir de petites molécules, ce qui était impossible avec les plastiques d’origine [36].

**II.3.5.1. Mécanisme d’oxydation du polypropylène :**

Le modèle conventionnel de la dégradation thermo-oxydative comporte les étapes de l’initiation, la propagation et la terminaison.



**Propagation:**

- Le radical libre  $P^\circ$  du polymère responsable à l'initiation de l'oxydation est formé soit par la chaleur, soit par la lumière ou soit par une contrainte mécanique.
- L'effet globale de ces réactions fait que l'oxygène se combine avec le polymère pour former des composés carbonyliques qui accumuleront et provoqueront la décoloration [37].

### II.3.6. L'oxo-biodégradation :

Le terme « oxo-biodégradation » est utilisé pour décrire le processus de deux stades de dégradation des polymères. Le squelette carboné du polymère est oxydé en ayant pour résultat la formation de plus petits fragments moléculaires. La première étape d'oxo-dégradation est un processus abiotique. L'incorporation d'oxygène dans la colonne vertébrale du polymère de chaîne de carbone a pour résultat la formation de groupes fonctionnels tels que les groupes carboxyliques ou acides hydro-carboxyliques, esters aussi bien qu'aldéhydes et alcools.

Les polymères d'hydrocarbures changent leur comportement d'hydrophobe à hydrophile permettant 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 de colonne vertébrale de carbone oxydés pour former  $CO_2$ ,  $H_2O$  et biomasse.

Dans la première étape d'oxo-biodégradation, la dégradation oxydative de 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 [37].

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

L'introduction dans le mélange un agent catalyseur de thermo et photo dégradation déclenche l'oxo-biodégradation, elle conduit à l'oxydation et à la biodégradation du polymère. Les additifs entrant dans la composition des films plastiques ont subi des tests sévères par différents laboratoires européens spécialisés dans leur domaine afin de garantir l'absence d'effets nocifs sur l'environnement.

#### **2.4. Polymères oxo-biodégradables :**

Les polymères oxo-biodégradables sont des plastiques conventionnels comme le polyéthylène, le polypropylène et le polystyrène auxquels on incorpore des additifs accélérant la décomposition de la structure chimique du plastique.

Les additifs utilisés n'entament pas le processus de dégradation, ils ne font que l'accélérer une fois qu'il a été amorcé. La chaleur et /ou le soleil ainsi que l'oxygène sont nécessaires pour activer la dégradation.

# CHAPITRE III

## PARTIE EXPERIMENTALE



### III.1. Introduction :

Notre méthodologie de travail comporte plusieurs étapes dont la première, est de préparer le mélange qui est à base de polypropylène puis l'incorporation de la charge de stéarate de sodium.

Le mélange réalisé a été caractérisé d'un point de vue des propriétés mécanique (traction), spectroscopie (IR-ATR), diffraction des rayons X et la mesure de perte de masse.

Le schéma suivant représente l'organigramme de la méthodologie expérimentale :

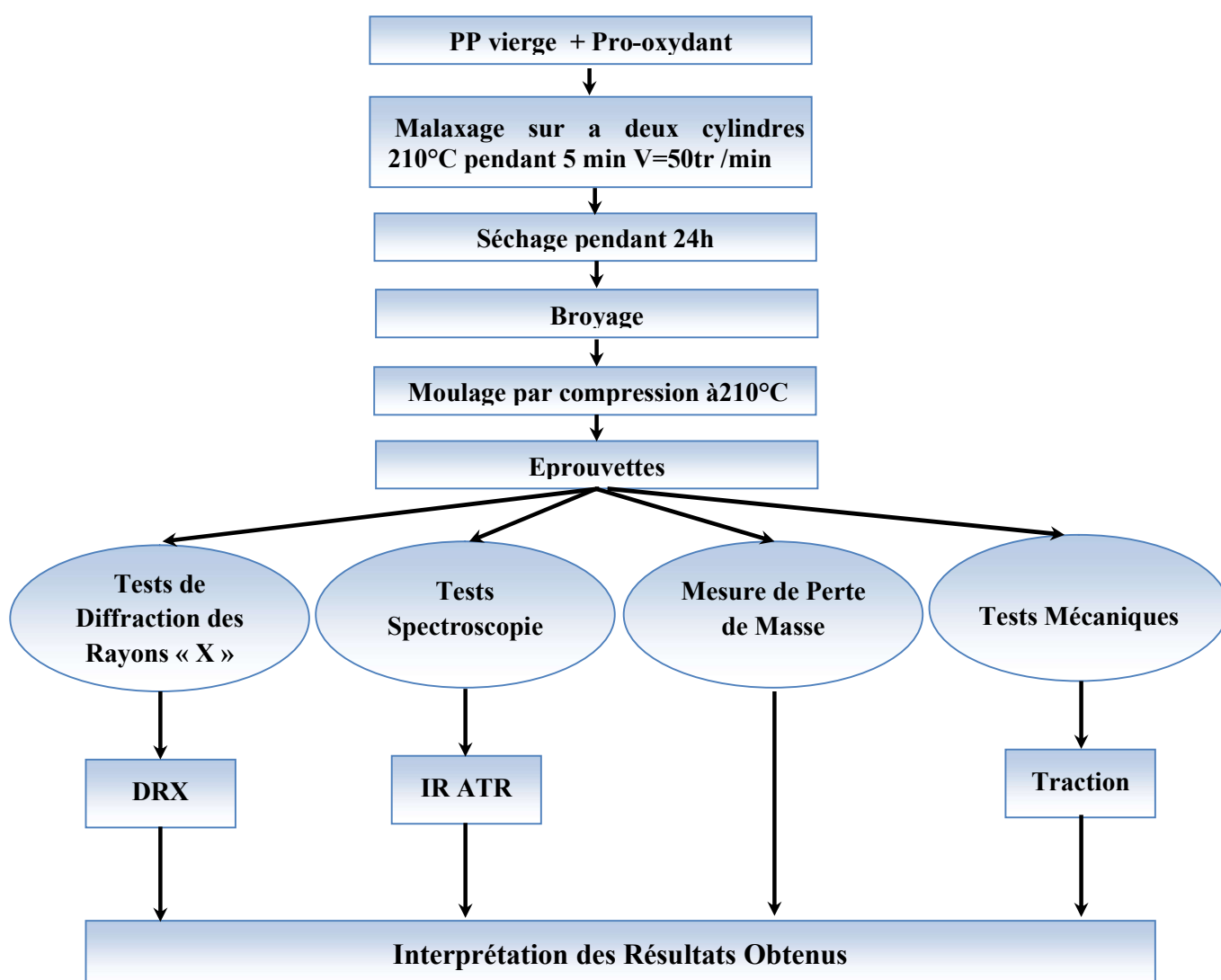


Figure III.1 : Organigramme de la méthodologie expérimentale.

## III.2. Matériaux utilisés dans la fabrication des haltères :

### III.2.1. Polypropylène :

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

### III.2.2. Stéarates 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 : [37]

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

### III.2.3. Stéarate de calcium C<sub>36</sub>H<sub>70</sub>CaO<sub>4</sub> :

Le Produit commercialisé est de type calcium L-55 est disponible avec un aspect poudre blanche tres fine.utilise comme additif multifonctionnel dans l'industrie du plastique pour le moulage de la matiere plastique et la lubrification d'extrusion .les proprietes du produit sont suit : [37]

- Etat physique : Solide
- Masse moléculaire : 609,03 g /mol
- Point de fusion : 148,00° C

## III.3. Préparation de mélange :

Pour la préparation de mélange PP/(C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>2</sub>) nous avons utilisé le polypropylène, le stéarate de sodium avec des taux variant de **0,5%, 01%, 1,5%, 02%**,et nous avons réalisé les formulations et chaque formulation a été répétée quatre fois et nous abouti au résultats suivants :

<b>PP vierge</b>	<b>42 g</b>	<b>42g</b>	<b>42g</b>	<b>42g</b>
<b>Stéarate de sodium</b>	<b>0,5%</b>	<b>1%</b>	<b>1,5%</b>	<b>2%</b>
<b>Formulations</b>	<b>0,21 g</b>	<b>0,42 g</b>	<b>0,63 g</b>	<b>0,85 g</b>

**Table III.1: Formulation de stéarates.**

Les différentes formulations réalisées au cours de cette étude ont été préparées dans un mélangeur de type **Brabender**, a une température 210°C, et un temps de mélangeage de chaque composition est de 6 min, et la vitesse de mélangeage est de 50tr/min, La matière collectée du malaxeur est refroidie à l'aire pendant 24h.

Cette dernière sous forme des petits morceaux est broyée dans un broyeur de type **Polylab Brabender** est récupéré en granulés.

#### **III.4. Préparation des haltères :**

Les éprouvettes destinées aux essais, ont été moulés par compression à l'aide d'une presse hydraulique à deux plateaux de type "POLYLAB". La matière broyée lors du malaxage est placée en excès dans les fenêtres du moule entre deux feuilles d'aluminium intercalées entre deux plaques en téflons, et pressée ensuite à 210 °C, pendant 10 min.

A la fin on les coupe sous forme d'haltères.

#### **III.5. Vieillissement oxo-thermique**

Les éprouvettes des échantillons (0.5% ,1%, 1,5% et 2 % de pro-oxydant) ont été posées dans une étuve réglée à une température de 70°C, au niveau du laboratoire de génie des procédés à l'université de Bejaia.



**Figure III.2: Etuve fixée à 70°C.**

### III.6. Techniques de caractérisation :

#### III.6.1. Mesure de la perte de masse :

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

On la mesure par la loi suivante :

$$m(\%) = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} * 100$$

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



Figure III.3 : Balance électronique

#### III.6.2. Spectroscopie IR-ATR :

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

Le principe de la spectroscopie infrarouge est le suivant : les radiations infrarouges de nombres d'ondes (fréquences) comprises entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  (pour l'infrarouge moyen) sont absorbées par

une molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire. La fréquence d'oscillation dépendant de la masse des atomes et de la force de la liaison chimique entre ces atomes, elle est caractéristique d'un groupement ou fonction chimique [38].

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

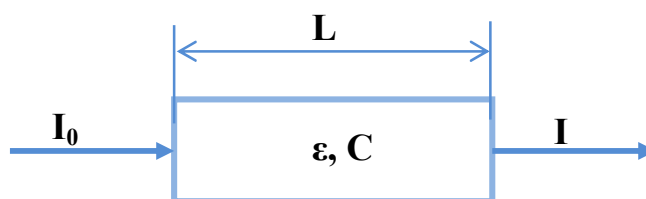
- **Qualitativement:** Les longueurs d'onde que l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé.

Des tables permettant d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

- **Quantitativement :** L'intensité de l'absorption, à la longueur d'onde caractéristique, est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption par la relation de Beer-Lambert [39].

#### Lois de beer-Lambert :

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



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

**A** : absorbance (sans unité)

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

**l** : trajet optique (Cm)

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

#### III.6.3. Diffraction des Rayons X (DRX) :

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

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

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

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

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

L'enregistrement est obtenu en faisant varier l'angle entre  $1^\circ$  et  $80^\circ$ . La source des rayons X est fixe et lorsque le porte-échantillon varie d'un angle  $\theta$ , le détecteur varie d'un angle  $2\theta$  [40].

L'équipement du diffractomètre comprend :

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

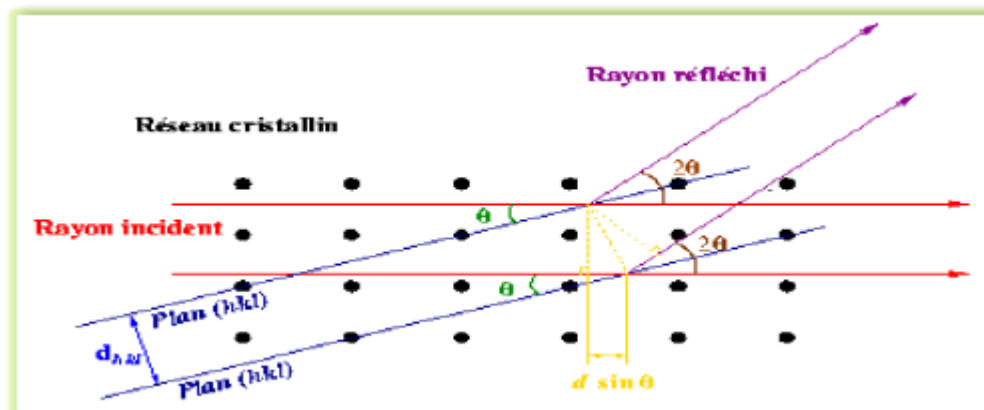


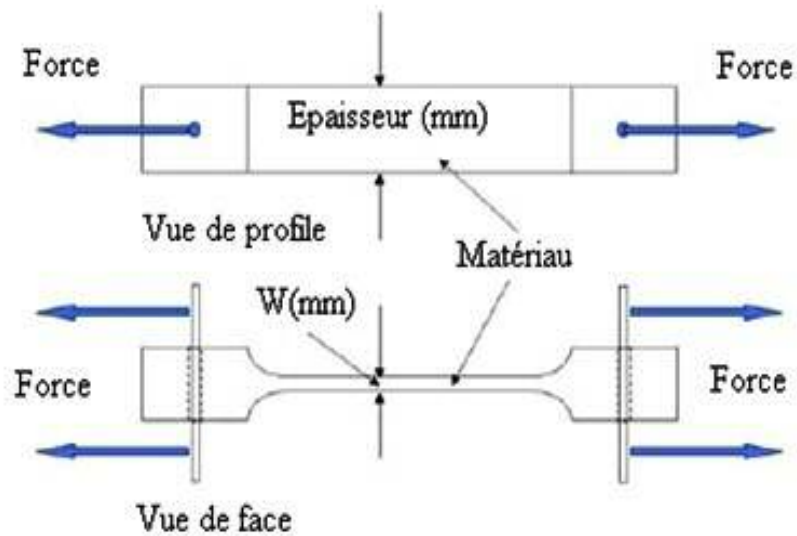
Figure III.4 : Principe de la loi de Bragg.

#### III.6.4. Essai de traction :

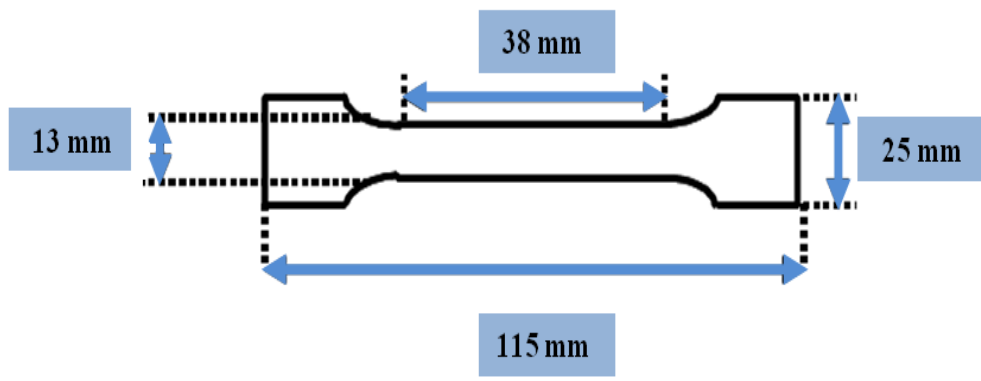
Les essais de traction permettent de déterminer qualitativement si un matériau est fragile ou ductile, rigide ou souple. Ils permettent aussi de quantifier des propriétés mécaniques telles que le module d'élasticité, la résistance maximale ou la contrainte et l'allongement à la rupture en traction.

Le test de traction a été effectué sur une machine de modèle Zwick / Roell de type : XForce P avec une cellule de Nominal Force de 500 N

Les essais de traction ont été réalisés sur d'éprouvettes haltère (figure III.5).



Avec les dimensions suivantes



**Figure III.5 : schéma de l'échantillon haltère pour l'essai de traction.**

Plan de face et de profil

Les résultats des tests de traction sont exprimés en terme de :

- Le module de Yong
- Contrainte d'élasticité fig.
- Contrainte à la rupture.
- L'allongement à la rupture.

Les propriétés mécaniques d'un polymère semi cristallin sont couramment déterminées à partir d'un essai de traction dont la courbe schématisée est représentée dans la Figure III.6.

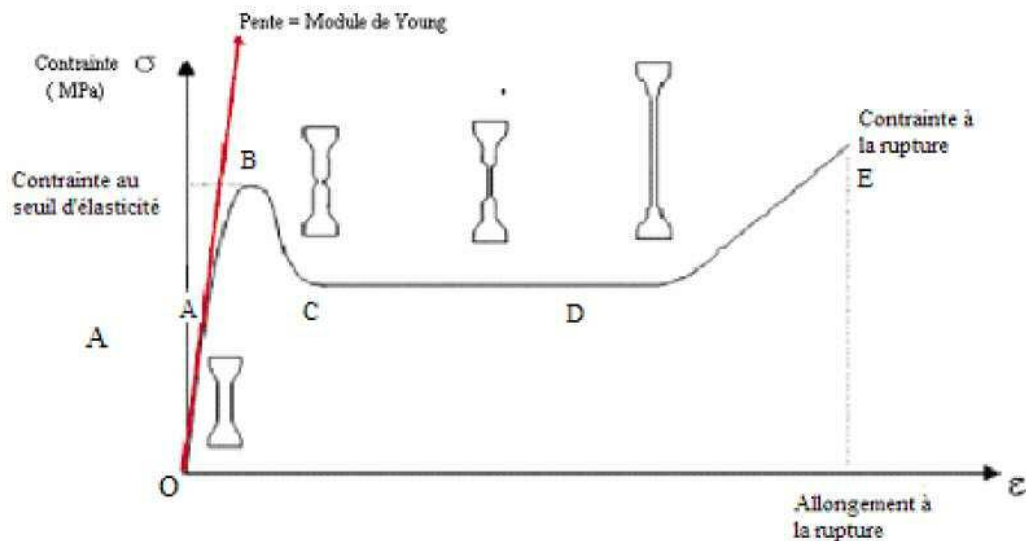


Figure III.6 : propriétés mécaniques issues de la déformation d'un matériau soumis à une contrainte.

Cette courbe a cinq grands domaines [40]:

1. **Zone OA** : zone de déformation viscoélastique homogène, la déformation ne dépasse pas alors quelques pourcents et est réversible. La phase amorphe est mise sous tension, ce qui explique le caractère réversible du comportement à ce stade de déformation.

2. **Zone AB** : seuil d'élasticité ou le processus interlamellaire prédominant.

Le passage par un maximum sur la courbe s'accompagne d'une déformation plastique qui n'est plus réversible et se manifeste par l'apparition d'une striction.

3. **Zone BC** : la zone strictionnée cesse de diminuer de section et s'étend progressivement à tout l'échantillon (zone CD).

4. **Zone DE** : la force augmente en fonction de l'allongement jusqu'à rupture de l'éprouvette.

Tous les résultats sont donnés en valeurs apparentes (nominales) :

➤  $\text{Contrainte} = F / S_0$

avec  $F$  = force

et

$S_0$  = surface initiale



➤ Allongement=  $\Delta L / L_0$

avec  $\Delta L$ =variation de longueur

et

$L_0$  longueur initiale

# CHAPITRE IV

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

### IV.1. Introduction :

Après avoir eu des rappels théoriques dans le chapitre I et II, et choisir les méthodes de caractérisation dans ce chapitre, nous exposons les principales conclusions déduites des résultats expérimentaux et les résultats des tests sur les échantillons obtenus leurs interprétation.

### IV.2. Perte de masse :

Comme on défini déjà, la perte de masse est calculée avec la relation suivante :

$$m(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100(I)$$

Où :

$m_i$  et  $m_f$  représentent la masse des échantillons de polypropylène avant et après dégradation.

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

Temps Taux d'additif	0 jours	08 jours	20 jours	27 jours	37 jours	47 jours
00%	0	0,164	0,532	0,664	1,092	1,405
0,5%	0	0,325	0,438	0,591	0,690	1,702
01%	0	0,294	0,312	0,535	0,363	1,112
1,5%	0	0,259	0,313	0,525	0,681	1,131
02%	0	0,284	0,360	0,562	0,667	1,195

**Tableau IV.1: Pourcentage de la perte de masse en fonction du temps et du taux de pro- oxydant.**

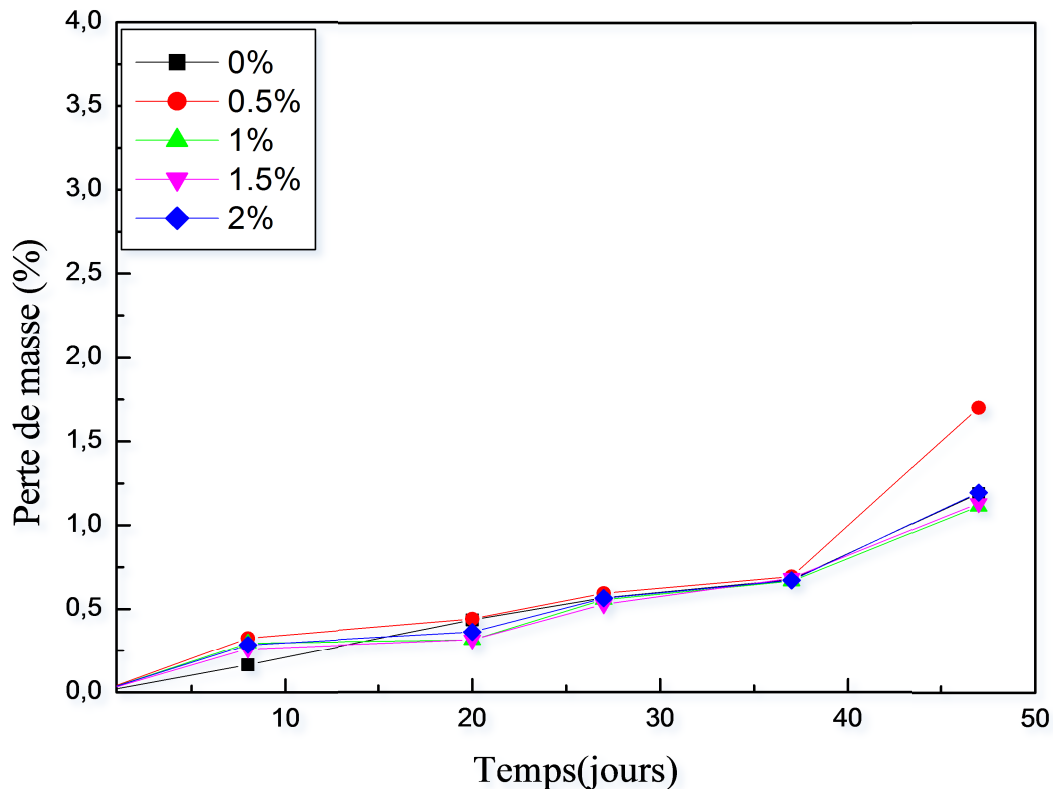


Figure IV.1 : Evolution de la perte de masse en fonction du temps.

La figure précédente est une représentation de l'évolution de la perte en masse des échantillons en fonction du temps.

A partir de courbe obtenue on note que pour l'intervalle [0-37Jours] la perte en masse évolue pratiquement de la même manière pour les différents échantillons, ce qui peut être interprété uniquement par l'absence de la dégradation.

On remarque qu'à partir de 37jours la perte en masse évolue de manière différente :

- Pour l'échantillon à 0% ,1%, 1,5% ,2% d'additifs on note que la variation en perte de masse est faible probablement est dû à une mauvaise dispersion de pro-oxydant dans la matrice polymériques.
- Pour les éprouvettes à 0.5% d'additif on note que la perte en masse augmente

Considérablement ce qui peut être interprété par le commencement de la dégradation.

### IV.3. Résultats IR –ART :

#### IV.3.1. Caractérisation des différents échantillons avant et après la thermo-oxydation par Spectroscopie IR- ART :

La spectroscopie IR-ART 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 échantillons en étudiant les enjeux et l'effet des paramètres suivants : pourcentage en additif et le temps d'exposition à une température de 70°C.

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

**Tableau IV.2 : Les principales bandes d'absorption caractéristiques du PP.**

Les figures ci-dessous illustrent les spectres IR-ATR des échantillons de PP à (0%, 0.5%, 1%, 1.5% et 2%) d'additif, et montrent les changements qui ont lieu dans les échantillons PP durant et après le processus de thermo-oxydation dans le domaine 4000-500cm<sup>-1</sup>.

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

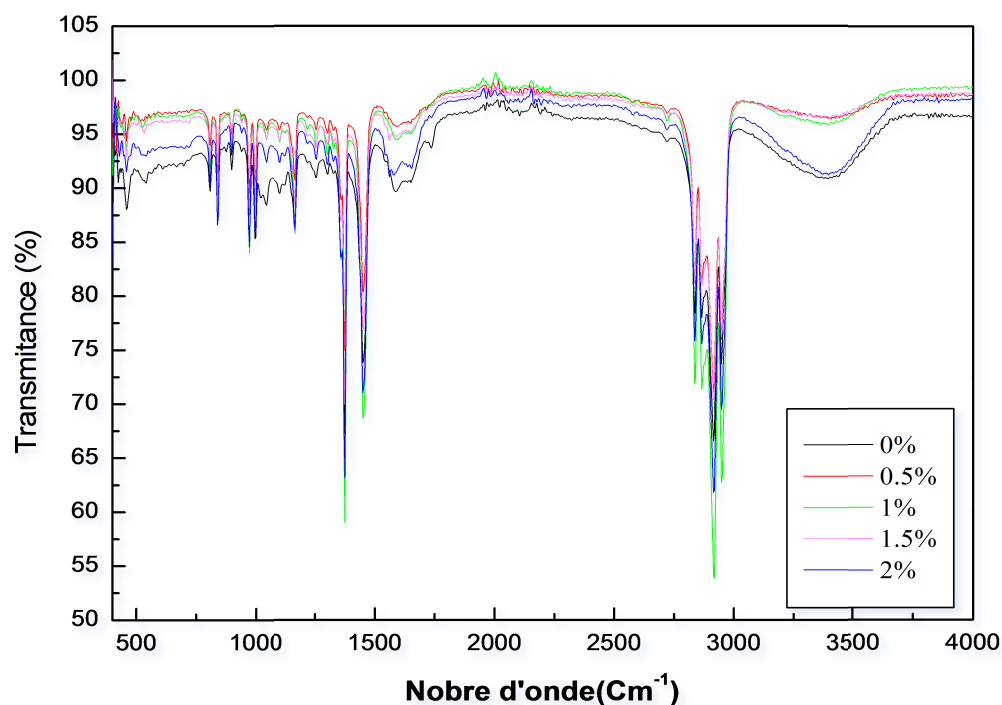


Figure IV.2: Spectre IR -ATR de transmittance des échantillons de PP à (0%, 0.5%, 1%, 1,5% et 2%) de pro-oxydant avant dégradation dans le domaine 500-4000 cm<sup>-1</sup>.

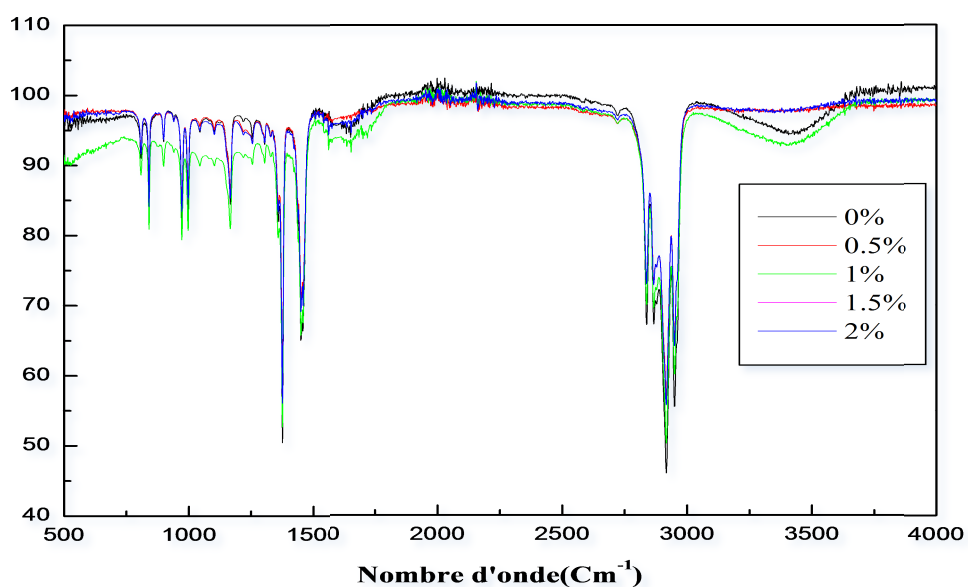
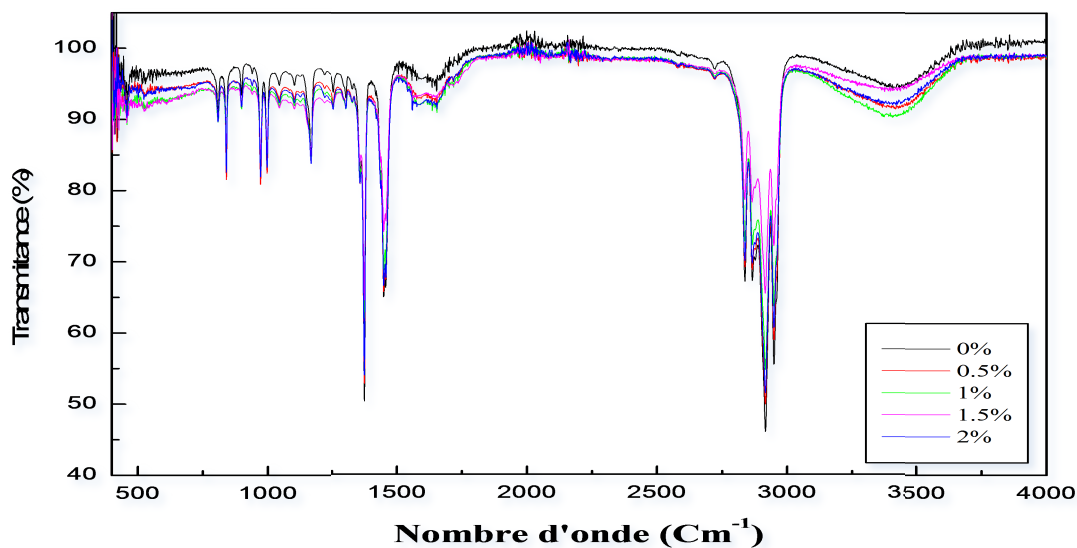
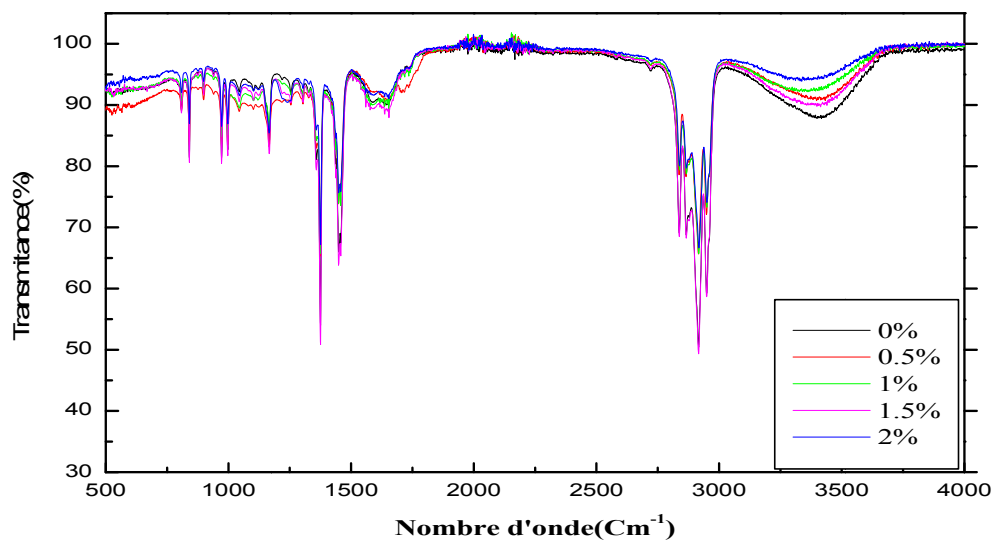


Figure IV.3 : Spectre IR -ATR de la transmittance des échantillons de PP à (0%, 0.5%, 1%, 1,5% et 2%) de pro-oxydant après 20 jours de dégradation dans le domaine 500-4000 cm<sup>-1</sup>

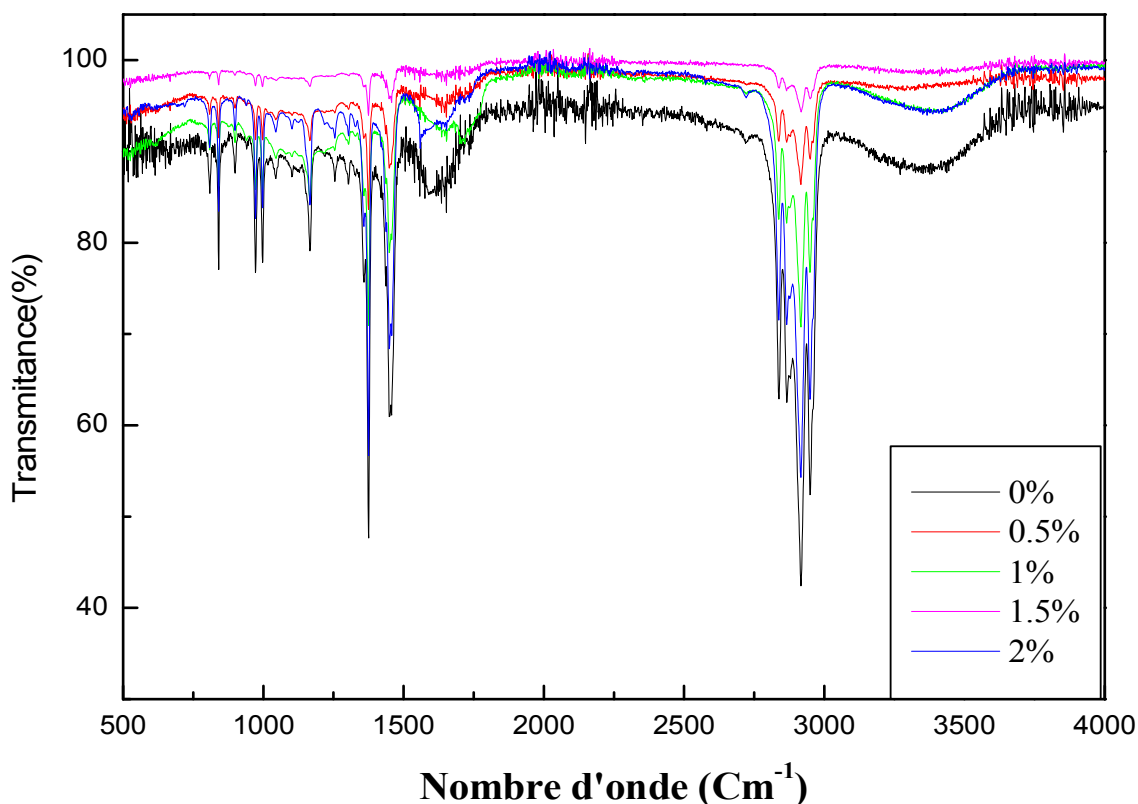


**Figure IV.4 : Spectre IR- ATR de la transmittance des échantillons de PP à (0%, 0.5%, 1%, 1,5% et 2%) de pro-oxydant après 27 jours de dégradation dans le domaine 500-4000  $\text{cm}^{-1}$**

Ces trois dernières figures correspondent aux spectres d'absorption en IR des échantillons à différents taux de pro-oxydant, respectivement avant dégradation, à 20 jours et 27 jours d'exposition à 70°C. On ne note pas de dégradation après 36 jours de séjour dans l'étuve à 70°C.



**Figure IV.5: Spectre IR -ATR de l'absorbance 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  $\text{cm}^{-1}$ .**

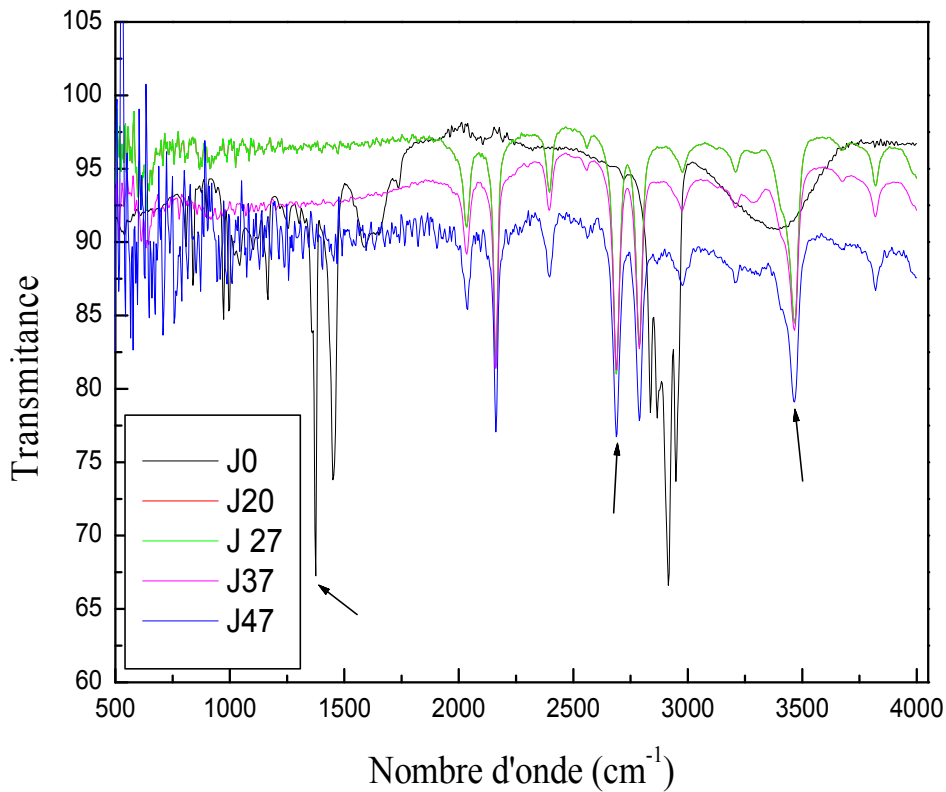


**Figure IV.6: Spectre IR ATR de la transmittance des échantillons de PP à (0%, 0.5%, 1%, 1,5% et 2%) de pro-oxydant après 47 jours de dégradation dans le domaine 500-4000 cm<sup>-1</sup>.**

Pour les figures (05,06), 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] caractéristiques des groupements carbonyles (C=O), et une autre entre [2830-2977] caractéristique des groupements hydroxyles (OH), ces groupements sont formés suite à la dégradation des échantillons. On a donc scission de chaînes macromoléculaires. On remarque que l'intensité des pics qui apparaissent augmente au cours du temps, quel que soit le taux de pro-oxidant. Cependant, les échantillons à 0, 5% subissent une dégradation plus importante que ceux à 2% après 47 jours de thermo-dégradation.



### IV.3.2. Caractérisation des différents taux des charges avant et après la thermo-dégradation par Spectroscopie IR ATR :



**Figure IV.7 : Spectre IR - ATR des échantillons du PP à 0% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .**

Dans cette figure, 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  $3467 \text{ cm}^{-1}$  ce qui signifie la formation des groupements hydroxyles au cours de cette périodes de vieillissement du polypropylène à 0% d'agent oxydant.

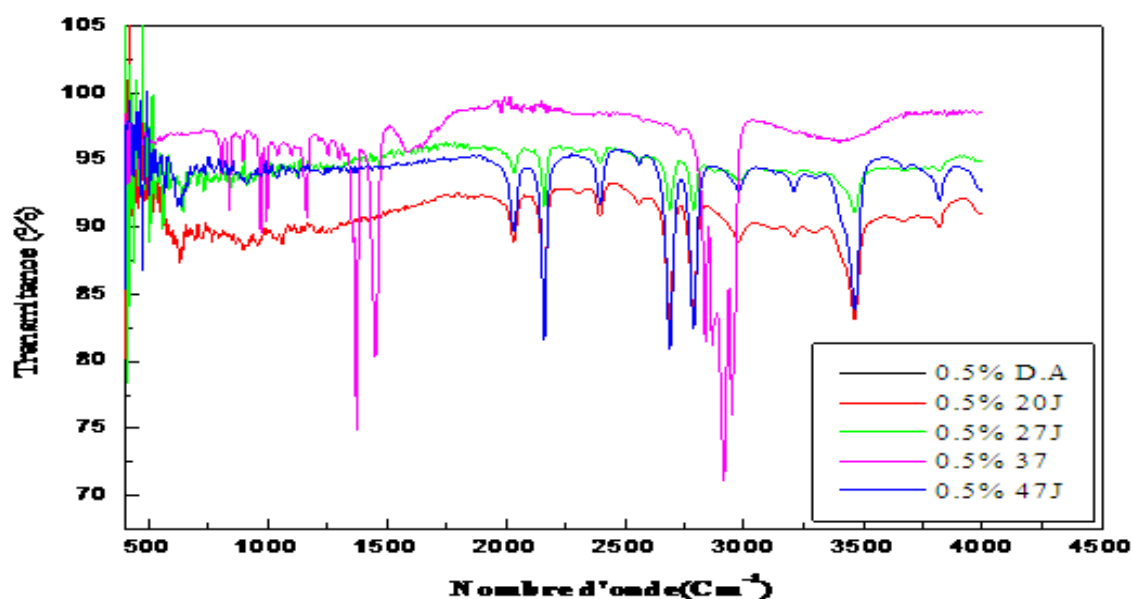


Figure IV.8: Spectre IR ATR des échantillons du PP à 0.5% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 500-4000 cm<sup>-1</sup>

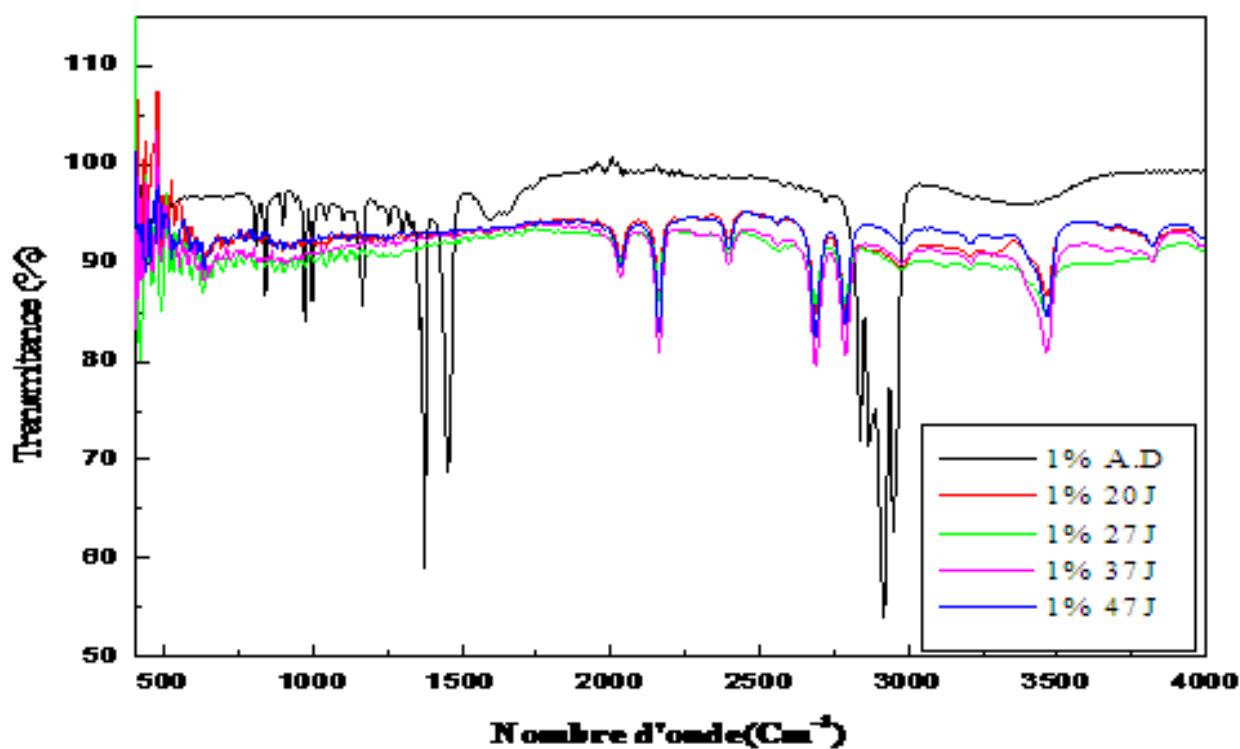
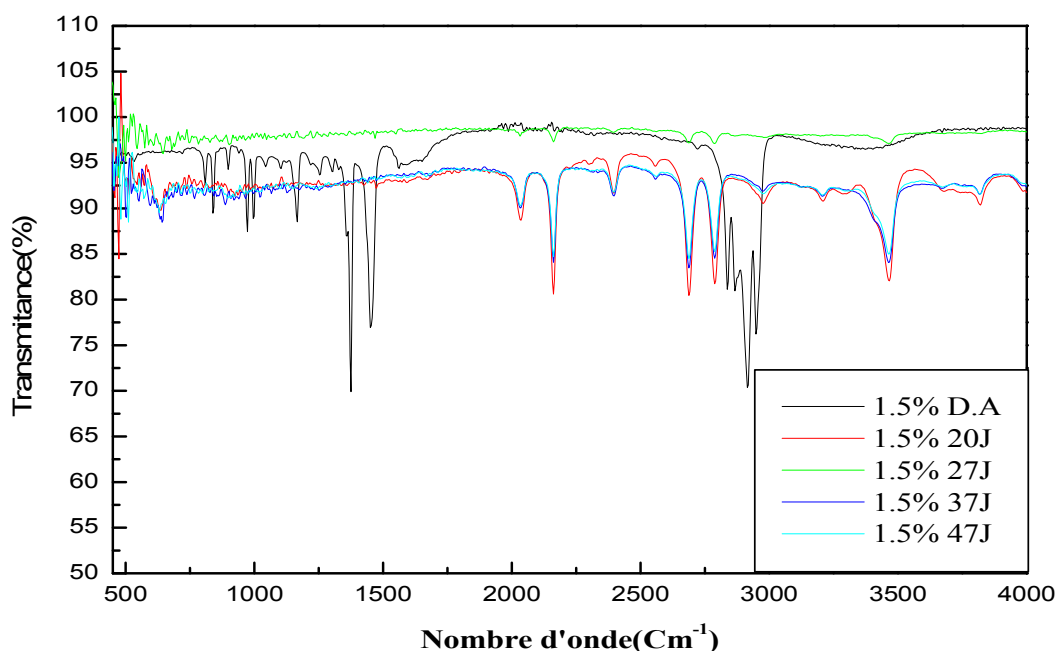


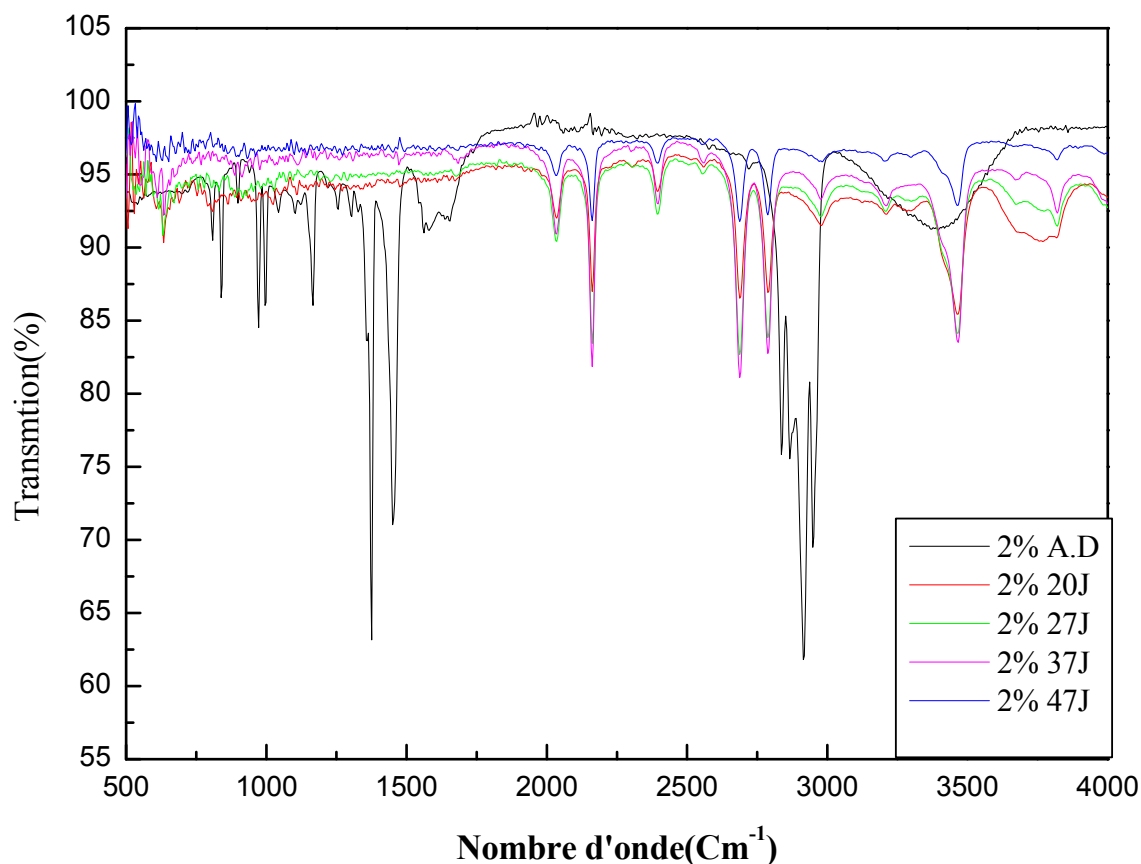
Figure IV.9: Spectre IR- ATR des échantions du PP à 1% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 500-4000 cm<sup>-1</sup>.

Dans les deux dernière figures, l'échantillon à 0,5% et 1% d'additif au cours du temps, elles montrent la présence des bandes d'absorptions entre [1375 et 1450] caractéristique des liaisons CH<sub>3</sub> qui apparaissent a 0 jours et qui disparaissent au cours du temps, et une bande a 3467 cm<sup>-1</sup> qui apparait au bout de 20ème jours, et qui diminue après 37eme jours qui signifie la non-formation des groupements carbonyles, mais formation d'un pic très intense a 3467 cm<sup>-1</sup> 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 IV.10: Spectre IR ATR des échantillons du PP à 1,5% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 500-4000 cm<sup>-1</sup>.**

Cette figure, nous montre l'échantillon à 1,5% d'additif exposé au vieillissement thermique au cours du temps, elles montrent la présence de bandes d'absorptions a [1375 et 1450] caractéristique des liaisons CH<sub>3</sub> qui apparaissent a 0 jours et qui disparaissent au cours du temps, et une bande a 3467 cm<sup>-1</sup> qui apparait au bout de 20 ème jours, et qui diminue après 37eme jours qui signifie la formation des groupements carbonyles et des groupements hydroxyles au cours de cette périodes de vieillissement.



**Figure IV.11 : Spectre IR-ART des échantillons du PP à 2% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 500-4000 cm<sup>-1</sup>.**

La figure IV.11 illustre l'échantillon à 2% d'agent pro-dégradant au cours du temps, elles montrent la présence des bandes d'absorptions [1375 et 1450] caractéristique des liaisons CH<sub>3</sub> qui apparaissent à 0 jours et qui disparaissent au cours du temps, et une bande à 3467 cm<sup>-1</sup> qui apparaît au bout de 20<sup>ème</sup> jours, et qui diminue après 37<sup>ème</sup> jours qui signifie la non-formation des groupements carbonyles et des groupements hydroxyles au cours de cette période de vieillissement thermique.

#### IV.4. Résultats de la diffraction des rayons X (DRX) :

➤ Effet de la dégradation sur la cristallinité des échantillons PP :

Lors de cette étude, les échantillons ont été soumis à la diffraction par rayon X avant et après dégradation et On obtient un diffractogramme qui est représenté dans les figures 24 et 25.

Le diffractogramme représente deux phases :

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

Les deux diagrammes DRX suivant sont des échantillons à (0%, 0.5%, 1%, 1,5% et 2%) de pro-oxydant de sodium avant et après 47 jours de thermo-dégradation.

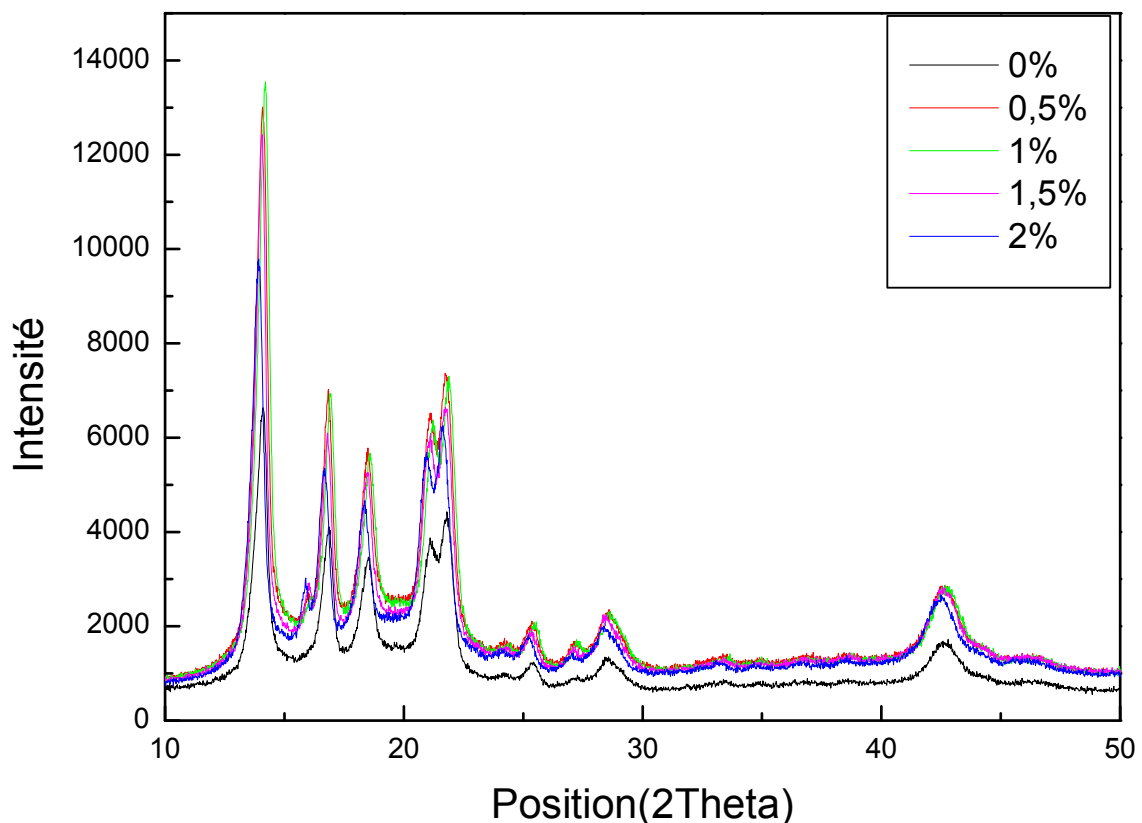
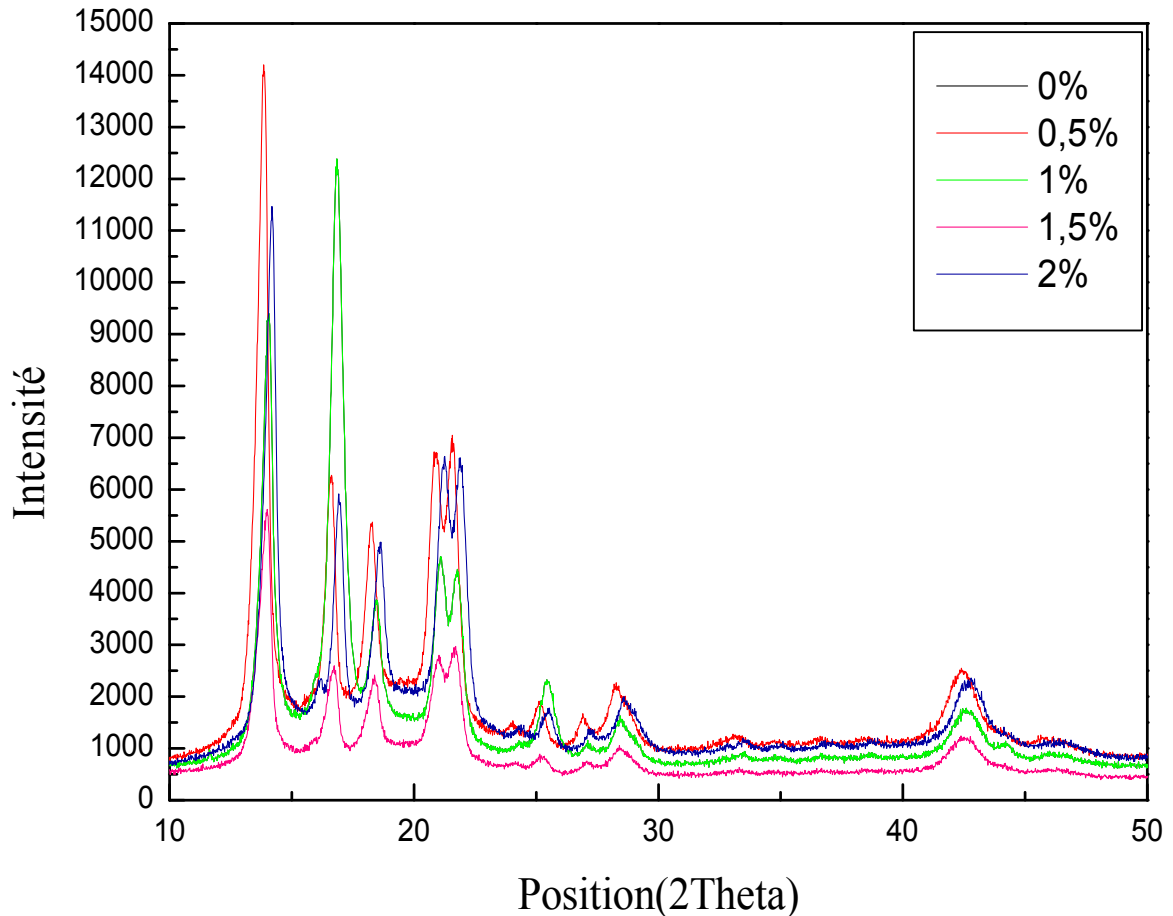


Figure IV.12 : Diagramme DRX des échantillons à (0%, 0.5%, 1%, 1,5% et 2%) de pro-oxydant de sodium avant la thermo-dégradation



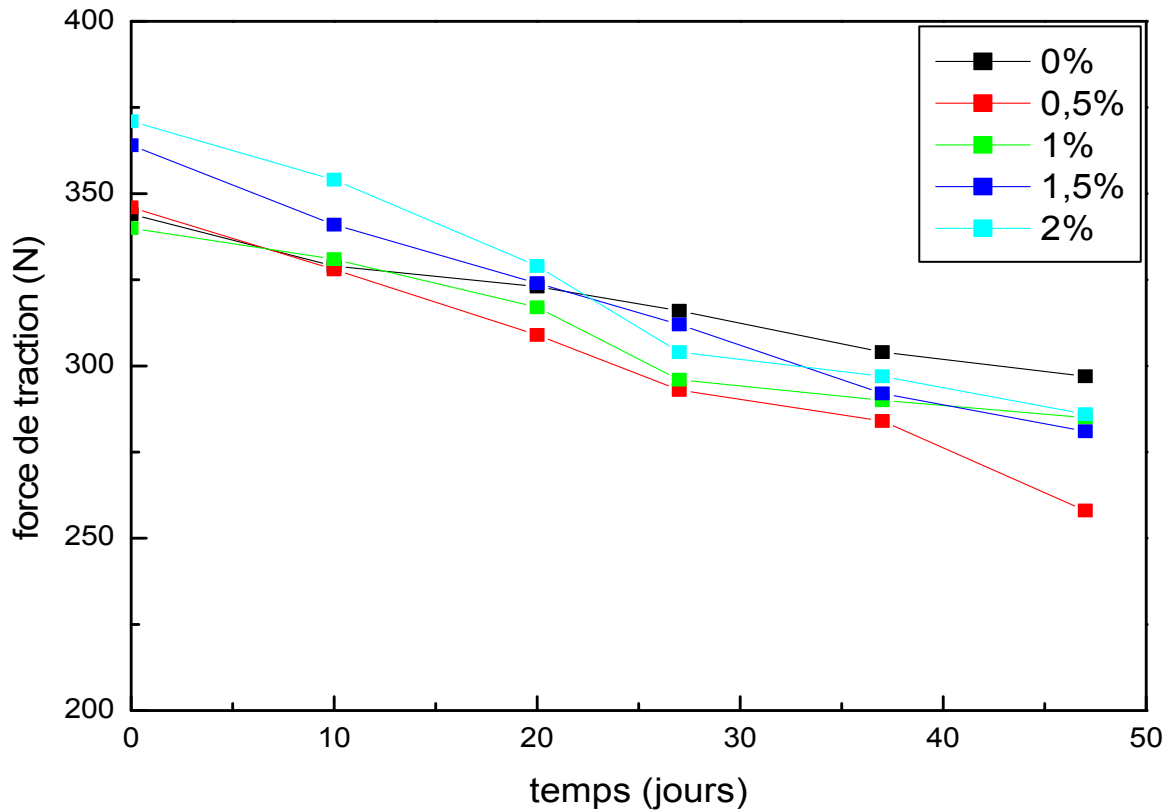
**Figure IV.13: Diagramme DRX des échantillons à (0%, 0,5%, 1%, 1,5% et 2%) de pro-oxydant de sodium après 47 jours de thermo-dégradation.**

Le diagramme de diffraction de l'échantillon à 0,5% d'additif montre l'augmentation l'intensité des pics à 0,5% de pro-oxydant situé à  $2\theta = 13,763^\circ$ ,  $2\theta = 18,19^\circ$ ,  $2\theta = 21,59^\circ$  et  $2\theta = 42,41^\circ$  et  $2\theta = 16,87^\circ$  et  $\theta = 27,56^\circ$ . L'augmentation de l'intensité des pics à 1% de pro oxydant situé à  $2\theta = 16^\circ$  et disparitions d'un  $2\theta = 16,87^\circ$ .

on remarque une absence de cette intensité des pics pour les autres échantillons à 0%, 1%, 1,5% et 2% d'additif. Selon ces spectres on remarque que la cristallinité augmente pour l'échantillon de 0,5 % de pro-oxydant à base de stéarate de sodium.

#### IV.5. Essai de traction :

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



**Figure IV.14: 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 sodium.**

Les courbes obtenues dans la figure IV.14, schématisons une diminution importante de la force à la rupture pour l'échantillon 0.5 % du pro-oxydant a base de sodium.

La force à la rupture de l'échantillon à 0.5 d'additif a atteint une valeur de 253,18 N après 47 jours d'exposition à l'étuve, cela est dû à la dégradation de l'échantillon 0.5 de stéarate de sodium .

#### IV.6. Comparaison entre le pro-oxydant à base de stéarate de sodium et de calcium :

##### IV.6.1. Comparaison par spectroscopie infrarouge :

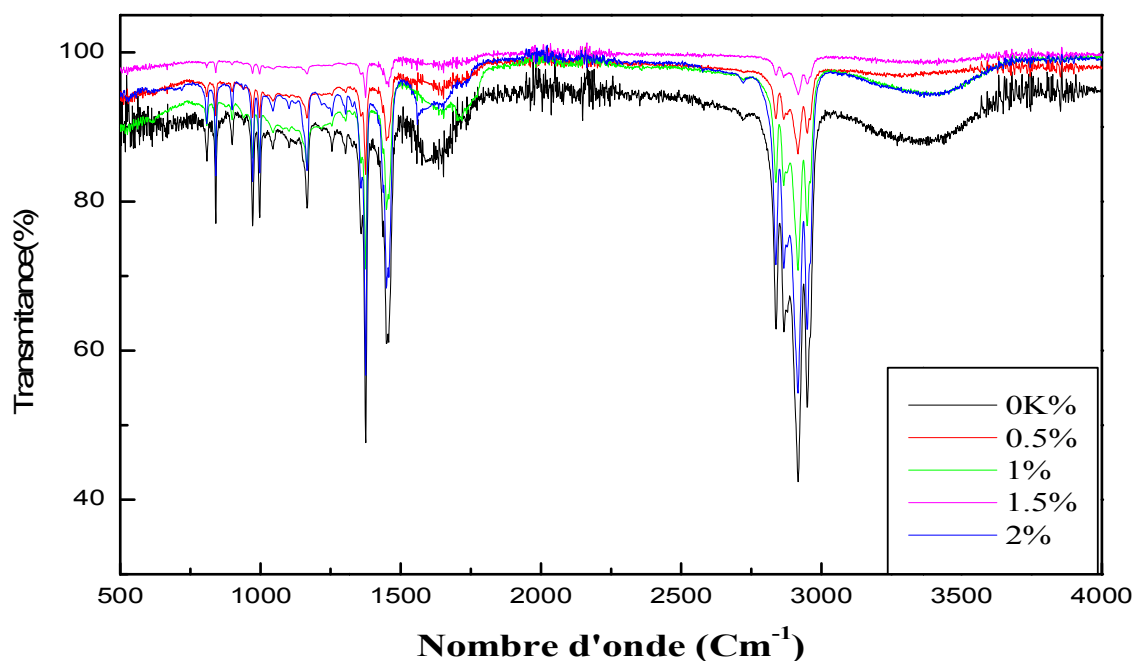


Figure IV.15: Spectre IR-ATR des échantillons de pro-oxydant à base de stéarate de sodium après 47 jours de traitement thermique.

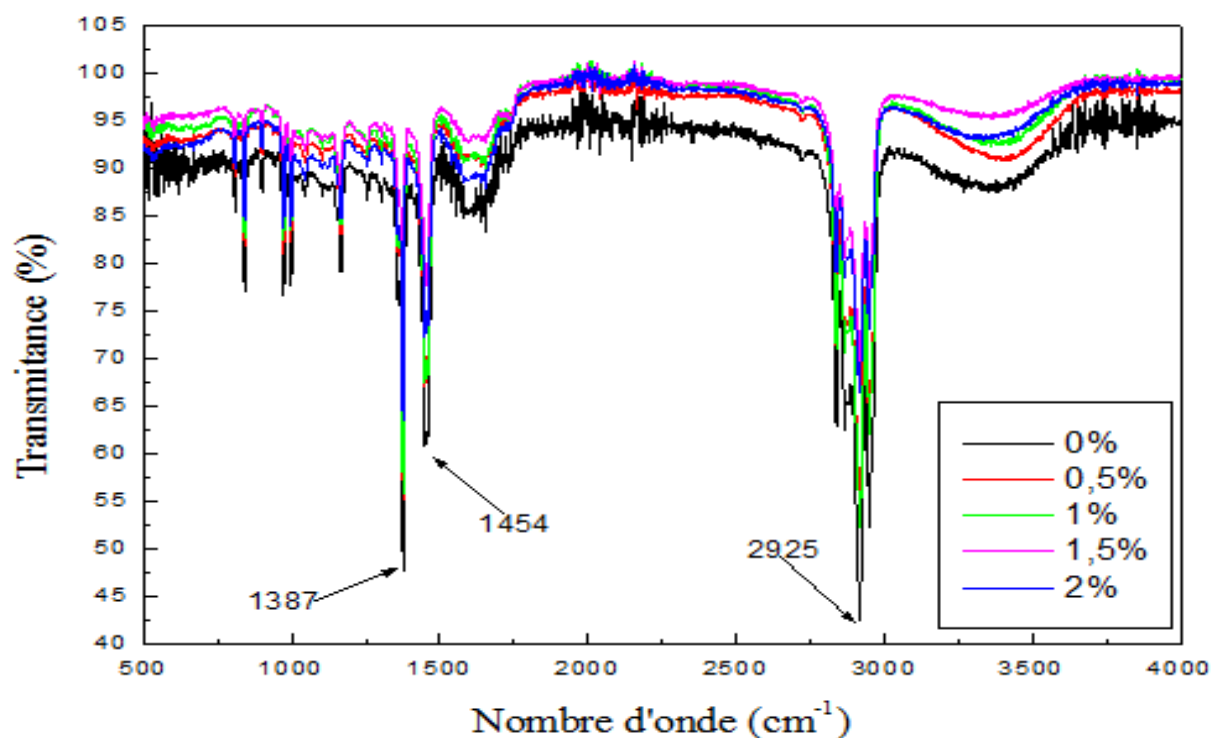


Figure IV.16 : Spectre IR-ATR des échantillons de stéarate de calcium après 47 jours de traitement thermique.



D'après l'étude et la comparaison des deux spectres infrarouge, on remarque l'apparitions des bandes plus intense pour les échantillons traité par le pro-oxydant à base de stéarate de sodium, que celui à base de calcium, cela est dû à l'effet dégradant de pro-oxydant de sodium.

#### VI.6.2.Comparaison par diffraction des rayons X :

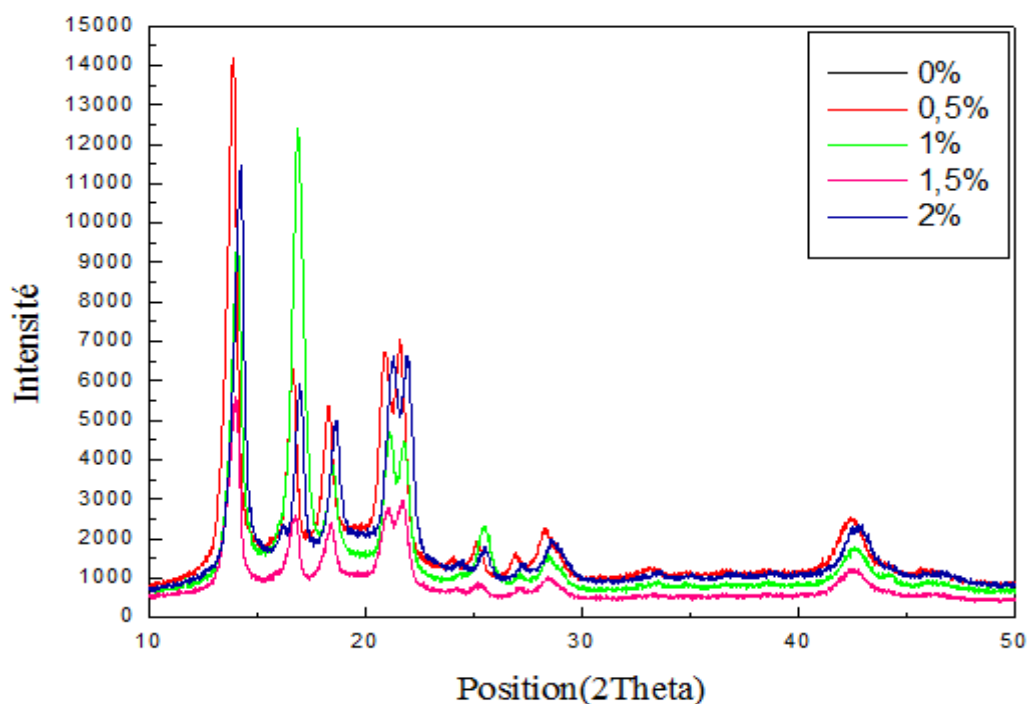


Figure IV.17 : Diagramme DRX des échantillons de stéarate de sodium après 47 jours de traitement thermique.

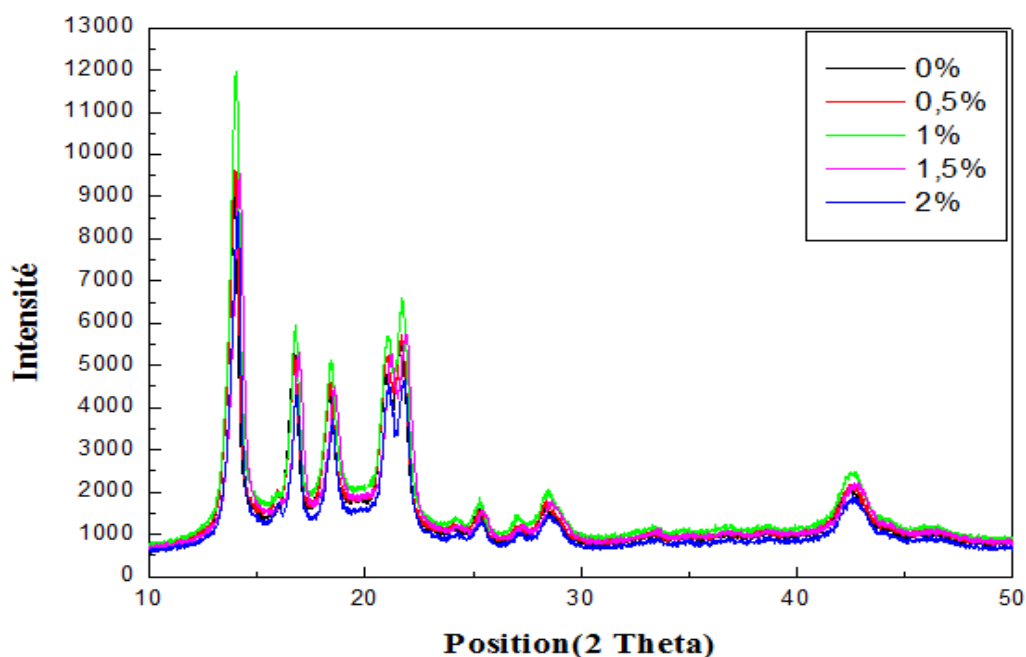


Figure IV.18 : Diagramme DRX des échantillons de stéarate de calcium après 47 jours de traitement thermique.

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

# CONCLUSION GENERALE

La compréhension de la dégradation des matériaux polymères est de façon générale relativement complexe. L'objectif de ce travail issu de la thermo-oxydation de matériau polymère. Donc au cours de notre travail on a l'occasion d'étudier l'effet de la température et le taux de pro-oxydant sur des échantillons de Polypropylène.

Des échantillon à base de PP à différents taux de pro-oxydant (0%, 0.5%, 1%,1.5 %et 2% ) ont été soumis à une dégradation thermique à une température de 70°C pendant 50 jours.

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

La perte de masse montre que la dégradation des échantillons augmente en fonction du temps.

La spectroscopie IR des échantillons montrent une apparition des pics caractéristiques des groupements carbonyle et hydroxyle et une augmentation de leur intensité au cours du temps.

D'après l'intensité des pics, l'échantillon à 0.5% de pro-oxydant est le plus dégradé, d'un degré Plus que l'échantillon de 1 %.

La diffraction des rayons X montre une présence des pics plus fins pour l'échantillon à 0.5 % de pro-oxydant.

Suite à ces résultats, il est intéressant d'effectuer le procéder des tests de biodégradation dans le sol.

# BIBLIOGRAPHIE

## RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] J.-M. Berthelot, *Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures*. MASSON ed. Vol. 2<sup>e</sup> édition. 1996. 620.
- [2] B.RANBY. Photo initiated modifications of polymers: photo crosslinking surface photo grafting and photo lamination. *Mat. Res. Innovat.* Vol 2 (1998) 64-71.
- [3] H.KACZMAREK; D.OLDAK, A. PODGORSKI. Photo chemical properties of polyethylene modified by low- molecular organic compounds. *Polym. J.* Vol 35 No 8 (2003) 634-639.
- [4] G. Natta, P. Pino, P. Corradini and e. al, “Crystalline high polymers of  $\alpha$ -olefins”, *J.Am. Chem. Soc.*,77, 1708-10(1955) .
- [5] Svoboda P, Zeng C, Wang H, James Lee L, Tomasko DL, “Morphology and mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites”, *Journal of Applied Polymer Science*, 85 , 1562-1570,2002.
- [6] Bonte, Y. and Schweda, R, “Polypropylene [PP]”, *Kunststoffe plast Europe*, v. 91(10), p. 262-266, 2001.
- [7] Trotignon J.P ., VERDU J ., *matière plastiques* , Nathan Ed ; Paris(1996).
- [8] Farhi R ., Morel C ., Chéron J ., *Matières Plastique & Adjuvants, Hygiène Et Sécurité*. INRS: Institut national de recherche et de sécurité ; 232, (2006).
- [9] E. P. J. Moore, “Polypropylene Handbook”., Hanser Publishers, New York, (1996).
- [10] F. Strecker M. Brush, R. Mulhaupt ,”Effect of reducible, properties of temperature and rate of “ Polymer”, vol. 38, N°21, 1997,p.5347-5353.
- [11] P.Combette,I.Ernoult,<physique des polysteres structure, fabrication, emploi>  
HERMANN EDITEUR, (2005).

- [12] Gahleitner, M., et al., *Post-Crystallization and physical aging of polypropylene: Material and processing effects*. Journal of Macromolecular Science - Physics, 2002.41 8(4-6): p. 833-849.
- [13] Elmajdoubi, M. and T. Vu-Khanh, *Effect of cooling rate on fracture behavior of polypropylene*. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2003. 39(2): p.117- 126.
- [14] Bonnet B., « Comportement au choc de matériaux composites pour application automobiles », Thèse de Doctorat, Ecole Supérieure des Mines de Paris, (France),(2005).
- [15] Duval C., « Techniques de l'ingénieur : Polypropylène », AM3. 320, (1991).
- [16] Fontanille M., Gnanou Y., : « Chimie et Physico-Chimie des Polymères », Ecole (5) d'Ingénieurs de Paris, Dunod, 2002.
- [17] Gallant D.J., Boucher B., Baldwin M., Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. *Carb. Polym*, 32, 177-191, (1997).
- [18] Farhi R., Morel C., Chéron J., *Matières Plastique & Adjuvants, Hygiène Et Sécurité*. INRS: Institut national de recherche et de sécurité ; 232, (2006).
- [19] Fantanille M., Vairon J.P., *Macromolécules. In : Plastiques*. Paris: Techniques de l'ingénieur, AM 3041, 8, (1986).
- [20] Duguet E., Pariente J.L., Conord P., : « Aspects physico-chimiques des biomatériaux utilisés en urologie », Progrès en urologie, Dunod,( 2005).
- [21] « Method for transformation and /or recycling of polymers or copolymers », disponible sur le site web: [http //: www.specialchem-polymers.com](http://www.specialchem-polymers.com).
- [22] Nemri R., effet de traitement thermomécanique de L'iPP et de L'iPP ramifié chimiquement, mémoire de master, université Ferhat Abbas, Sétif-1, 9 , (2012).
- [23] (Vert *et al.* 1992).
- [24] (Calmon-Decriaud *et al.* 1998).
- [25] N.Djama, Cours polymères III, Master II Chimie des Matériaux, Université Abderrahmane mira, Béjaia, (2016-2017).

- [26] Sophie Grima, thèse de doctorat, «Biodégradation de matériaux polymères a usage agricole : étude et mise au point d'une nouvelle méthode de teste, analyse des produits de dégradation et impact environnemental», 2002, Université de Toulouse (France).
- [27] Antoine Longieras, these de doctorat, «Mise au point d'un milieu solide inerte pour l'étude de la biodégradation des polymères dans le compost», Université de Reims Champagne Ardenne (2005).
- [28] Gerald Scott, «Consultation to the polymer industry», the Philosophy and practice of degradable plastics, Aston University, Birmingham (2005).
- [29] David M. Wiles, Gerald Scott, «Polyolefins with controlled environmental degradability», Polymer degradation and stability, Vol91, 1581-1592 (2006).
- [30] Mark Orhan, JasnaHernivice, etHanafeByyukgungor, «Biodegradation of plastic compost bags under controlled soil condition», ActaChim. Slov, Vol51, 579-588 (2004).
- [31] Taylor et Francis, A Review of plastic Waste Biodegradation, «Critical Reviews in Biotechnology», Vol25, 243-250 (2005).
- [32] Pierre Feuilloey, Guy César, LudovicBenguigui, Yves Grohens, Isabelle Pillin, HillinBewa,Sandra Lefaux, and MouniaJamel, «Degradation of Polyethylene Designed for Agricultural Purposes», Journal of polymers and the environment, Vol13, N°4 (2005).
- [33] Nabila Rouba, mémoire de magister, «Etude de la biodégradation de films de polyéthylène basse densité/amidon», 2003, Université de Bejaia (Algérie).
- [34] L. Berreur,B. Maillard, S. Nosperger. N. Consultants, Rapport Final «L'industrie française des matériaux composites : Etude stratégique», (2002).



- [35] M.Carrega<Les polymères, de la molécule a l'objet>, Eddition EDP science, (avril 1999).
- [36] F. Lakhdari, « Synthèses De Polymères Photorésistants », Université des sciences et de la technologie d'Oran Mouhamed Boudiaf mémoire de magister (juin 2008).
- [37] K.L. NAÏT-ALI,« le PET recyclé en emballages alimentaires: Approch expérimentale emodélisation, Thèse de doctorat en Chimie des Matériaux», Univ Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc, France, (2008).
- [38] JOHN A.DEAN, the analytical chemistry handbook,New York,McGraw-Hill,1995.
- [39] R. JENKINS, R. L. SNYDER, Introduction to X-ray Powder Diffractometry, John Wiley and Sons, New York, (1996).
- [40]. Kargin, V.A., T.I. Sogolova, and V.M. Rubshtein, Effect of artificial nuclei on temperature-time dependences of recrystallization and strength of polypropylene. Polymer Science U.S.S.R., 1967. 9(2): p. 315-322

## **Résumé**

Ce travail porte essentiellement sur l'étude de l'effet du taux de pro-oxydant sur des échantillons oxo-biodégradables à base de polypropène utilisé dans le but de diminuer les déchets et protéger l'environnement.

Les échantillons de polypropylène ont subi un traitement thermique dans l'étuve à 70°C pendant 50 jours.

Le suivi de la dégradation thermique a été fait par la perte de masse, et des Tests : spectroscopique (IR-ATR), diffraction des rayons X (DRX), et mécanique (traction).

Les résultats ont montré que les échantillons oxo-biodégradables dépend du taux de pro-oxydant.