

Mémoire de Master

Présenté par :

- FENDI Karim
- AIT BESSAI Siham

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

Spécialité : chimie des matériaux

Thème :

Formulations d'un Polypropylène additivé

Soutenu le : 08/07/2019

Devant le jury composé de :

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mme ISSAADI Hamida	Chimie	Présidente
Mme BOUKEHIL Ghouzala	Chimie	Examinatrice
Mme DJERRADA Farida	Chimie	Encadreur

2018-2019

Référence bibliographiques

- [1] R.N. Tharanathan. Biodegradable films and composite coatings : past ; present and future. Trends. Food. Sci. Tech. Vol 14 (2003) 71-78.
- [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 α -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/organoclaynanocomposites., Journal of Applied Polymer Science, 85, 1562-1570,2002.
- [6] **PATRICK COMBETTE, ISABELLE ERNOULT** .Physique des polymères, structures, fabrication, emploi .HERMANN Editeurs .2005 France.
- [7]P.Combette, I.Ernoult, <physique des polyesters structure, fabrication, emploi> HERMANN EDITEUR, (2005).
- [8] 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.
- [09] Alan L.Griff.the 10 key principles of extrusion ». (plastics Machinery and Auxillarie).www.pma-magazines.com/articles/2002/may/05
- [10]-kissel. J., Han,H. j.,& MEYER , j. A . Handbook of polypropylene and polypropylene” , (pp.15-37).new York:Marcel Dekker,1999
- [13]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.
- [14]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).
- [15]- C. Duval, “Polypropylène” Techniques de l’Ingénieur, Traité Plastiques et Composites, AM 3 320.
- [16]-Sinnott R.K., Coulson And Richardson’s, “Chemical Engineering” , Vol. 6, Butterworth-Heineman, Oxford , 2000,p. 301

- [17]- Jean Pierre Mercier Ernest maréchal , « Chimie des Polymères » ,Vol.13,chap.10, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes ,1993.
- [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]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).
- [21] Polymères et composites A. Guidoum matériaux de construction .PDF
- [22]- F. Strcker M. Brush, R. Mulhaupt, "Effect of reducible, properties of temperatu and rate of" "Polymer", vol. 38,N°21, 1997, p.5347-5353
- [23]Fontanille M .,Gnanou Y ., : « Chimie et Physico-Chimie des Polymères », Ecole (5) d'Ingénieurs de Paris, Dunod, 2002.
- [24] T. Hatanaka, « Investigation of the mechanisme of thermo- oxidativedegradation of polypropylenewith a variety of primary structures » IUPAC, 37th international symposium of macromolecules (1998).
- [25] M. van der Zee, J. H. Stoutjesdijk, P. A. A. W. van der Heijden , D. de Wit. Structurebiodegradationrelationships of polymericmaterials. 1. Effect of degree of oxidation on biodegradability of carbohydrate polymers. J. Environ. Polym. Degrad. Vol 3 No.4 (1995)
- [26] Kaplan D.L., Mayer J.M., Ball D., MacCassie J., Allen A.L., Stenhouse P., Fundamentals of biodegradables polymers. In. Ching C., Kaplan D.L., Thomas E.L. (eds), Biodegradables polymers and packing, Tecknining publishing, Inc., Lankaster, Pennsylvanie, 1-42, (1993)
- [27] D. Wyart, Les polymères biodégradables, AM3579, Traité Plastiques et composites, Techniques de l'ingénieur. Paris, 2000
- [28]- C. Duval, "Polypropylène" Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et Composites, AM 3 320
- [29] PIETER GIJSMAN, GUIDO MEIJERS, GIACOMOVITARELLI. Comparison of the UV- degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutyleneterephtalate. Polym. Degrad. Stab. Vol 65 (1999) 433-441.
- [30] Jean Pierre Mercier Ernest maréchal, «Chimie des Polymères», vol. 13, chap.10, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.
- [31] **BERRANEM MAHREZ**, Mémoire de magister, «étude de vieillissement sur les propriétés physiques et mécaniques du polyéthylène a basse densite (PEBD), Université de

Badji Mokhtar(2010).

[32] J.Verdu, « Vieillissement chimique des plastiques: aspects généraux », Techniques de l'Ingénieur.

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

[34] REACH for Polymers, meilleures méthodes d'essai et techniques disponibles 2011, smithersRapra.

[35] K.L.NAÏT-ALL, « le PET recyclé en emballage alimentaires: Approch expérimentale modélisation, thèse de doctorat en chimie de matériaux», univMontpellier II Science et Techniques du Languedoc, France, (2008).

[36] JOHN A.DEAN, the analytical chemistry handbook, New York, McGraw-Hill, 1955.

[37]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

[38]Abrusci, C., Pablos, J.L., Corrales, T., Lopez-Marin, J., Marin, L., Biodegradation of Photodegraded Mulching Films Based on Polyethylene and Stearates of Calcium and Iron as Pro-oxidant Additives, International Biodeterioration and Biodegradation, 2011, 65(3): 451–459.

Liste des figures

Figure 1 : Unité répétitive du polypropylène.....	4
Figure 2 : schéma de la configuration isostatique du polypropylène.....	7
Figure 3 : schéma de la configuration syndiotactique du polypropylène.....	7
Figure 4 : Schéma de la configuration atactique du polypropylène.....	7
Figure 5 : les réactions après traitement thermique du polypropylène.....	13
Figure 6 : mécanisme de biodégradation des polymères.....	10
Figure 7 : Schéma du mécanisme général de photo-oxydation des polymères.....	15
Figure 8 . Matériaux utilisés dans la fabrication des échantillons.....	21
Figure 9 : Processus d'obtention des granulés par malaxage.....	21
Figure 10 : Processus d'obtentions des échantillons par pression.....	24
Figure 11 : étuve fixé à 70 °C.....	25
Figure 12 :L'appareil Agilent technologies carty 630 FTIR pour l'analyse IR ATR.....	26
Figure 13 : Balance électronique.....	27
Figure 14 : l'essai de traction sur éprouvette haltère.....	28
Figure 15 : Appareil de traction de typeZwick-Roell.....	29
Figure 16 : La variation de la perte de masse des échantillons de PP à déférentes taux (0 % à 2% de pro-oxydant) au cours de la thermo dégradation.....	30
Figure 17 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à déférentes taux (0% à 2%) de pro-oxydant avant dégradation dans le domaine 500-4000 cm ⁻¹	32
Figure 18 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à déférentes (0% à 2%) de pro-oxydant après 20 jours de dégradation dans le domaine 500-4000 cm ⁻¹	32

Figure 19 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à différentes taux (0% à 2%) de pro-oxydant après 30 jours de dégradation dans le domaine 500-4000 cm^{-1}	33
Figure 20 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à différentes taux (0% à 2%) de pro-oxydant après 41 jours de dégradation dans le domaine 500-4000 cm^{-1}	34
Figure 21 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à différentes taux (0% à 2%) de pro-oxydant après 50 jours de dégradation dans le domaine 500-4000 cm^{-1}	34
Figure 22 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à différentes taux (0% à 2%) de pro-oxydant après 67 jours de dégradation dans le domaine 500-4000 cm^{-1}	35
Figure 23 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à différentes taux (0% à 2%) de pro-oxydant après 90 jours de dégradation dans le domaine 500-4000 cm^{-1}	35
Figure 24 : Spectre ATR des échantillons du PP à 0% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 500-4000 cm^{-1}	36
Figure 25 : Spectre IRTF des échantillons du PP à 0.5% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 500-4000 Cm^{-1}	37
Figure 26 : Spectre IR ATR des échantillons du PP à 1% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 500-4000 cm^{-1}	37
Figure 27 : Spectre IR ATR des échantillons du PP à 1,5% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 500-4000 cm^{-1}	38
Figure 28 : Spectre IR ATR des échantillons du PP à 2% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 400-4000 cm^{-1}	39
Figure 29 : La variation de l'indice de carbonyle de PP à différentes taux (0% à 2%) au cours de la thermo-oxydation.....	40
Figure 30 : Courbe représentative de la force à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à différentes taux (0 % à 2 %) de pro-oxydant a base de sodium.....	40
Figure 31 : Courbe représentative de l'allongement à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à différentes taux (0 % à 2 %) de pro-oxydant à base de sodium.....	41

Figure 32 : La variation de la perte de masse des échantillons de PP à différentes taux (0% à 2%) de pro-oxydant a base calcium au cours de la thermo-dégradation.....	42
Figure 33 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à différentes taux (0% à 2%) de pro-oxydant à base de calcium avant dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1}	43
Figure 34 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à différentes taux (0% à 2%) de pro-oxydant à base de calcium après 20 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1} ...	43
Figure 35 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à différentes (0% à 2%) de pro-oxydant a base de calcium après 30 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1}	44
Figure 36: Spectre IR ATR des échantillons de PP à différentes taux (0% à 2%) de pro-oxydant à base de calcium après 41 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1} ...	44
Figure 37 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à différentes taux (0% à 2%) de pro-oxydant a base de calcium après 50 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1} ...	45
Figure 38 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à différentes taux (0% à 2%) de pro-oxydant à base de calcium après 67 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1}	45
Figure 39 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0,5, 1, 1,5 et 2%) de pro-oxydant a base de calcium après 90 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1}	46
Figure 40: Spectre IRTF des échantillons du PP à 0,5% de pro-oxydant a base de calcium avant et après différentes durées dans le domaine 400-4000 Cm^{-1}	47
Figure 41 : Spectre IR ATR des échantillons du PP à 1% de pro-oxydant a base de calcium avant et après différentes durées dans le domaine 400-4000 cm^{-1}	47
Figure 42 : Spectre IR ATR des échantillons du PP à 1,5% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 400-4000 cm^{-1}	48
Figure 43 : Spectre IR ATR des échantillons du PP à 2% de pro-oxydant avant Après différentes durées dans le domaine 400-4000 cm^{-1}	49
Figure 44 : La variation de l'indice de carbonyle de PP à différentes (0 % à 2%) au cours de la thermo-oxydation.....	50

Figure 45 : Courbe représentative de la force à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à différentes taux (0 % à 2 %) de pro-oxydant à base de calcium.....51

Figure 46 : Courbe représentative de l'allongement à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à différentes taux (0 % à 2 %) de pro-oxydant à base de calcium.....51

Figure 47 : (a) ; (b) spectre IR- ATR des échantillons à base sodium et calcium 90 jours de traitement thermique52

Liste des tableaux

Tableau 1: influence de l'indice de fluidité sur les propriétés en traction.....	9
Tableau 2 : les caractéristiques de polypropylènes utilisés.....	22
Tableau 3 : les propriétés des produits de stéarate de sodium et de calcium.....	22
Tableau 4 : pourcentage de la perte de masse en fonction du temps et du taux de pro-oxydant à base de sodium.....	30
Tableau 5: Les principales bandes d'absorption caractéristiques du pp.....	31
Tableau 6 : pourcentage de la perte de masse en fonction du temps et du taux de pro- oxydant à base de calcium.....	42
Tableau 7: comparaison de résultat obtenu après 90 jours pour (pp+1%de pro-oxydant).....	52

Liste des abréviations

DRX : Diffraction des rayons X

IR- ATR:Infrarougs attenuated Total Reflectance

PE: polyéthylène

PP: polypropylène

PVC: polychlorure de vinyle

PS: polystyrene

R: Radicaux libre

PPi :polypropyléneisotactique

PPs:polypropyléne syntactique

PPa:polypropyléneatactique

IF : indice de fluidité

Tc : température de cristallisation

Tf: température de fusion

Tg : température de traction vitreuse

UV : Ultraviolet

CEN :Comité Européen de Normalisation

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier notre créature ALLAH, le tout puissant qui nous a donné la force et le courage 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 adressons nos remerciements les plus sincères à notre cher encadreur **M^{me}DjeradaFarida** d'avoir accepté de nous encadrer et de nous avoir procuré l'aide qu'il nous faut pour réaliser ce travail.

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

Nous remercions vivement Mme BOUKEHIL Ghouzalaqui nous a fait l'honneur de bien vouloir examiner notre travail.

On tient à envoyer nos plus sincères remerciements à **M^r BENEMKIDECHE ABDELHAKIM**, le chef de laboratoire de génie des polymères a été 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 sincères remerciements à toute l'équipe du laboratoire de génie des procédés pour leur disponibilité et pour toute l'aide qui nous ont portée durant le travail.

Nous tenons à remercier ici toutes les personnes (collègues, amis famille) qui par leur contribution ou leur soutien nous ont permis de mener à bien ce travail.

Nos remerciements vont aussi à mesdames et messieurs et les membres du jury qui nous feront l'honneur de juger ce modeste 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 quia 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 mon très cher mari qui j'ai puisé tout le courage, la volonté et la
Confiance et le soutien qu'il m'a accordés tout le long de ce travail.*

*A mes chères frères mami, nadir, yasine, dada yahia et son épouse malika, atman
et son épouse dalila, et chères sœurs nina, dida
Taous, kahina, soraia et leurs maris ghanou, rafik, hakim*

*a mes nièces dylia, merina, Ines, dylisia, sylvia
et mes neveux misipsa, rywan, siphax, akxel, yanis, Ilyes.*

A mes beaux-parents, qui m'ont toujours soutenue.

*A mes belles sœurs nadia, samira, rachida, faiza, lamia et leurs maris
a mes beaux frères hakim, rafik et son épouse sonia et leur ange imene
Et mon cher farouk et nelya.*

*A mes amies nesrine, sara, souhila, siham, aziza, celia, sakina, chafia, mayssa, Pour
leur soutien, leur aide bien précieuse et qui m'ont donné du courage et de la
volonté pour réaliser ce travail.*

A mon binôme karim sa volonté et sa gentillesse, sa compréhension.

A toute la promotion chimie des matériaux 2018-2019.

A tous ceux qui m'ont soutenu.

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 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 très chères sœurs Sara ,Meriem et Chahinez.

Et chères frères Issam et Iskander .

A mes amis/amies hichem ,Faouzi, Fateh , Ahmed et Abderaouf.

A ma binôme siham sa volenté et sa gentillesse

A tout la promotion chimie des matériaux 2018-2019.

A tous ceux qui m'ont soutenu.

karim

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction Générale.....1

Chapitre I : Généralité et dégradation des polymères

I.1.introduction.....3

I.2.les polyoléfines.....3

I.2.1.Polypropylène (pp).....4

I.2.2.Présentation d'un polypropylène.....4

I.3.1.La structure amorphe.....5

I.2..Structure semi-cristaline.....6

I.3. stéréochimie du polypropylène.....6

I.3.1.Polypropylène isostatique.....5

I.3.2. Polypropylène syndiotactique.....7

I.3.3. Polypropylène atactique.....7

I.4. Caractéristiques du polypropylène.....8

I.4.1.Propriétés physiques.....8

I.4.1.1.Masse volumique.....8

I.4.1.2.Indice de fluidité.....8

I.4.2.Propriétés mécaniques.....8

I.4.3. Propriétés chimiques.....9

I.4.4. Propriétés thermiques.....10

Sommaire

I.5. applications	10
I.6. avantages et Inconvénients.....	10
I.6.1. Avantages.....	10
I.6.2. Inconvénients	11
I.7. Les adjuvants.....	11
I.8. dégradation d'un polymère.....	12
I.9.Type de dégradation des polymères.....	12
I.9.1. Dégradation thermique.....	12
I.9.2. Dégradation thermique du polypropylène.....	12
I.9.3. Biodégradation.....	13
I.9.4. Photo-oxydation.....	14
I.9.5. Dégradation mécanique.....	15
I.9.6. L'oxo-biodégradation.	15
I.9.7. Dégradation oxydante.....	16
I.9.8. La thermo-oxydation.....	17
I.9.9. Oxydation thermique du polypropylène.....	18
I.10. Conclusion.....	20

Chapitre II : partie expérimentale

II. 1.Introduction.....	21
II.2.Stratégie du travail.....	21
II.3. Matériaux utilisés dans la fabrication des échantillons.....	22
II.3. 1 polypropylène.....	22
II.3.2.Le stéarate de sodium $C_{18}H_{35}NaO_2$	22

Sommaire

II.3.3. Le stéarate de calcium $C_{36}H_{70}CaO_4$	22
II.4. Moulage.....	22
II .5. Préparation des échantillons.....	24
II.6. Préparation de l'éprouvette	24
II.7. Techniques de caractérisations.....	25
II.7.1. Spectroscopie IR- ATR.....	25
II.7.2. Analyse par Réflexion Totale atténué (ATR).....	26
II.7.3. Mesure de la perte de masse.....	27
II.7.4. Essai de traction.....	28

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Perte de masse.....	30
III.2. Résultats IR ATR.....	31
III.2.1. caractérisation des différents échantillons avant et après la thermo-oxydation par spectroscopie IR-ART	31
III.2.2. Caractérisation des différents taux de pro-oxydant avant et après la thermo-dégradation par Spectroscopie IR ATR.....	36
III.4. Résultats de la traction.....	40
III.5 : perte de masse	41
III.5.1. caractérisation des différents taux de pro-oxydant avant et après thermo-dégradation par spectroscopie IR –ATR.....	42
III.6. Résultats de la traction	51
III .6.1. Comparaison entre les échantillons traités par le stéarate de sodium et ceux traités par le stéarate de calcium.....	52
Conclusion Générale.....	53

Sommaire

Introduction Générale

Les polymères de synthèse sont très utilisés dans divers domaines de notre vie quotidienne, mais après leur utilisation ils sont accusés d'être des facteurs de pollution à cause de leur grande résistance à la biodégradation. Ainsi, l'un des nouveaux enjeux Pour l'industrie plastique est d'intégrer les préoccupations environnementales dès la conception des produits [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 divers ses 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 différent s'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].

L'objectif de notre travail est de suivre le comportement d'un polymère à base de polypropylène additivé pendant 90 jours d'exposition dans une étuve au niveau de laboratoire de l'université de Bejaïa.

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

Introduction Générale

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

La troisième partie est consacrée à la discussion et l'interprétation des différents résultats obtenus au cours de l'étude effectuée sur les échantillons.

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

Une macromolécule résulte de l'enchaînement par liaison covalente, d'unités constitutives ou groupes d'atomes appelés « mères » provenant du grec « meros » qui signifie « partie ».

Par exemple dans la macromolécule suivante :



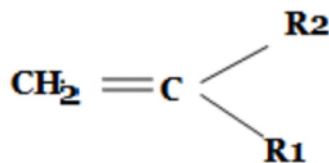
L'unité constitutive est A, elle est formée d'un groupe d'atomes qui se répète. A l'échelle d'une centaine de nanomètres (quelques 1000 Å) la plupart des macromolécules sont souples. Les réactions chimiques qui permettent de passer d'un constituant chimique appelé monomère à la macromolécule $[-A-]_n$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

Les propriétés du PP sont étroitement liées à sa structure. Les paramètres caractéristiques sont le degré de cristallinité l'indice d'isotacticité, leur composition chimique (homopolymère, copolymère statistique ou séquencé), leur masse moléculaire et leur distribution en masse moléculaire [7].

I.1.les polyoléfines

Les polyoléfines sont des matériaux thermoplastiques semi-cristallin obtenues par la polymérisation d'une ou de plusieurs oléfines : éthylène, propylène, butène

C'est-à-dire de monomères hydrocarbonés dont la formule générale est :



Où R1 et R2 sont des groupements tels que : H ; CH₂ ; -CH₂-CH-(CH₃)₂...

Les principales polyoléfines industrielles sont :

Les polyéthylènes (PE) ; les polypropylènes (PP) [8].

I.1.1. Le polypropylène (PP)

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 industrielles. 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 [09]. En utilisant des catalyseurs organométalliques basés

sur le titane et aluminium mis au point par le professeur 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 différentes.

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.

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.

I.1.2. Présentation d'un polypropylène

Le polypropylène est une polyoléfine obtenu par polymérisation du propylène ou par 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 [10].

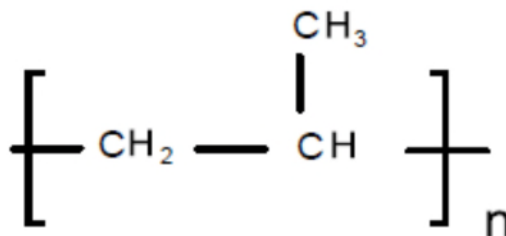


Figure 1 : Unité répétitive du polypropylène.

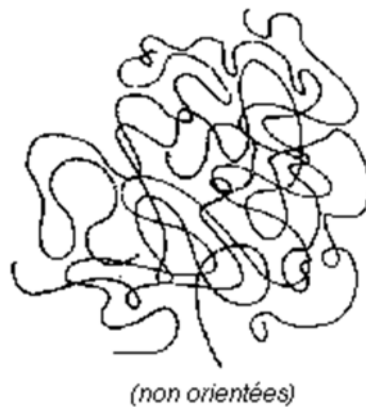
I.2. Structure du polypropylène :

I.2.1. 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 [11].

❖ Amorphes = Partie désordonnées

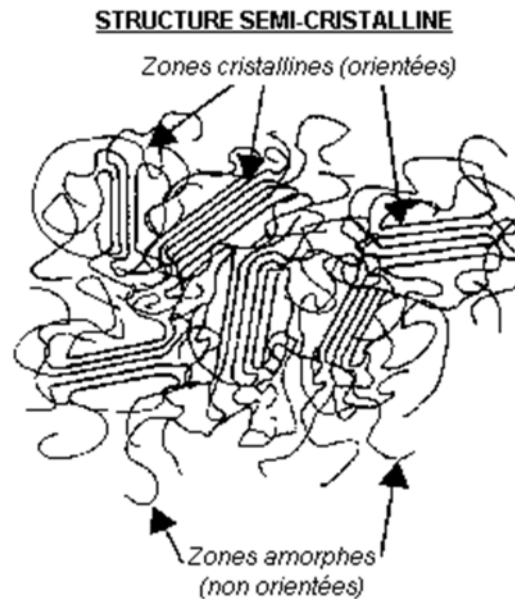
STRUCTURE AMORPHE



I.2.2. Structure semi-cristaline :

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. 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 [13].

- ❖ Semi-cristallin = Parties désordonnées + parties ordonnées



1.3. La stéréochimie du polypropylène

La stéréochimie du polypropylène est contrôlée par le degré de branchement de régiorégularité et de la stéréorégularité [14]. Suivant l'arrangement stéréochimique du monomère ajouté à la chaîne en développement, le propylène peut polymériser en différentes formes : isotactique, syndiotactique ou atactique.

1.3.1 Polypropylène isotactique (ppi).

Le polypropylène isotactique est un polypropylène dont les groupements méthyles se situent du même côté de la chaîne de carbone, comme le montre la figure 2. Dans ce cas les chaînes du polymère sont régulières, par conséquent, elles peuvent s'entasser en s'empilant facilement dans une structure cristalline. Cela fait du polypropylène isotactique le polypropylène le plus utilisé industriellement comparé à ses stéréo-isomères

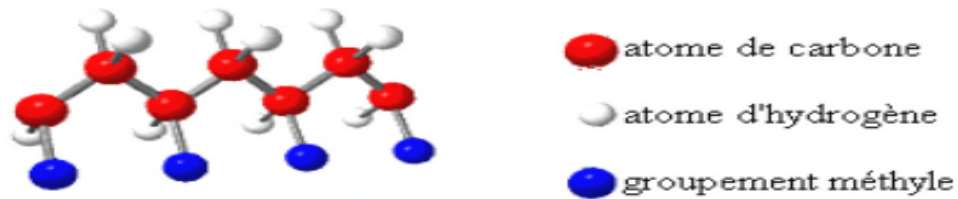


Figure 2 : schéma de la configuration isotactique du polypropylène.

I.3.2. Polypropylène syndiotactique (pps)

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



Figure 3 : schéma de la configuration syndiotactique du polypropylène.

1.3. 3. Polypropylène atactique (ppa)

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 atactique qui devait être extrait avant commercialisation. En effet, les propriétés de l'atactique sont celles d'une cire et sont très éloignées des propriétés du polymère isotactique ; un débouché important est cependant celui des colles thermo fusibles.

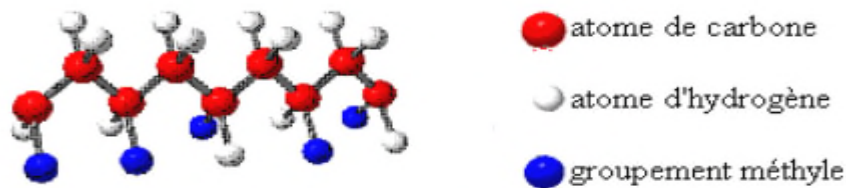


Figure 4 : Schéma de la configuration atactique du polypropylène.

1.4. Caractéristiques du polypropylène

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

I.4.1. Propriétés physiques

I.4.1.1. 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'isotacticité et des conditions de mise en œuvre.

I.4.1.2. Indice de fluidité

Pour les applications pratiques, on considère l'indice de fluidité à chaud (IF), Mesuré 230 °C sous une charge de 2,16 ou de 5 kg. Une valeur élevée d'IF Correspond à une faible viscosité à l'état fondu et à une 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 T_g . Quelques degrés en dessous de T_g , le matériau devient fragile et cassant [15].

I.4.2. Propriétés mécaniques

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

de l'éprouvette signe d'une diffusion de la lumière provoquée par une microfissuration inter sphérolitique [15]

Tableau .1: influence de l'indice de fluidité sur les propriétés en traction.

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

Propriétés mécaniques, comme la rigidité et la ductilité sont affectés par le

Degré de cristallinité. Ce dernier ne dépend pas seulement de la tacticité mais aussi de son parcours thermique. Ainsi un refroidissement rapide induit une plus grande partie à figer dans un arrangement amorphe, de plus les cristaux seraient petits. Un tel matériau serait moins dur qu'un autre ayant subi un long refroidissement. Pour cela, Quand les propriétés de polypropylène sont énumérées, il faut préciser les différents grades ou parler plus de valeurs moyennes [16]. Pour le polypropylène presque totalement isotactique, les chiffres les plus marquants sont [17] :

- température de fusion : 174° C
- température de transition vitreuse : -17° C
- densité de la phase amorphe à 25°C : 0.85 g/cm³
- densité de la phase cristalline à 25°C : 0.95 g/cm³
- contrainte de Young moyenne : 30.7 MPa
- module de Young moyen : 1.9 GPa
- température de service : jusqu'à 120°C

I.4.3. 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.4.4. 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 [19]. De plus, son point de fusion relativement bas et son comportement fluide au-delà permettent une simplicité de transformation.

I.5. Applications :

Le polypropylène est utilisé dans une gamme de produits allant des applications dans les véhicules, Les pare-chocs, Les tableaux de bord, L'habillage de l'habitacle, Les réservoirs d'essence et de liquide de frein.

Le polypropylène est aussi beaucoup utilisé pour les emballages alimentaires pour sa résistance à la graisse et son aspect brillant: Emballages de nourritures, Les pailles à boire Il est également utilisé pour la fabrication de:

- Tissus d'ameublement (mais pas de tissus d'habillement);
- Sacs tissés à haute résistance;
- Géotextiles et de géomembranes [20].

I.6. Avantages et Inconvénients

I.6.1 Avantages:

- Il est bon marché ;
- Alimentaire (inodore et non toxique) ;
- Indéchirable ;
- Très résistant à la fatigue et à la flexion (fabrication de charnières) ;
- Très peu dense par rapport au PE;

- Chimiquement inerte ;
- Stérilisables et recyclable ;
- Un excellent isolant électrique [20].

I.6.2 Inconvénients :

- Fragile (cassant) à basse température (car sa T_g est proche de la température ambiante).
- Sensible aux UV.
- Moins résistant à l'oxydation que le polyéthylène.
- Difficile à coller [20].

I.7. Les adjuvants

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 :

a. Plastifiants

Molécules à bas poids moléculaire, diminuent la force de liaison entre les chaînes, améliorent la souplesse d'un polymère rigide.

b. Lubrifiants

Facilitent les qualités de frottement, Ex. : poudre de téflon et talc.

c. 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.

d. Ignifugeants

Lors de combustion les polymères libèrent des gazes toxiques, les ignifugeants rendent plus difficile l'amorçage ou la propagation de la combustion.

e. Fillers

Ajout de 5 à 60 % de filler 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 [21].

I.8. Dégradation d'un polymère

Le terme **dégradation** désigne de manière générale toutes les altérations chimique et/ou physique qu'un matériau est susceptible de subir. Cependant, il est important de différencier les altérations que subit ce matériau au cours de son utilisation, assimilée à un

phénomène de vieillissement non désiré, de celles qu'il subit lorsqu'il est traité en fin d'utilisation afin de le faire disparaître de manière définitive ou partielle (le compostage par exemple). C'est pour ce dernier cas que nous emploierons le terme « dégradation ».

Selon le Comité Européen de Normalisation (CEN), les notions de « dégradation » et de « matériau dégradable » sont décrites comme suit:[21].

« La dégradation est un processus irréversible entraînant un changement significatif dans la structure du matériau ; ce changement est classiquement caractérisé par une perte des propriétés initiales (masse molaire, structure moléculaire, résistance à la traction) et/ou une fragmentation. La dégradation est affectée par les paramètres environnementaux et se déroule en une ou plusieurs étapes. ». Le terme dégradation rassemble donc les phénomènes biotiques et abiotiques que le matériau subit lorsqu'il est placé dans un milieu particulier pour être traité en fin de vie, sans distinction d'origine.

« Un matériau est considéré comme dégradable dans certaines conditions s'il subit une dégradation quelconque déterminée dans un temps donné et selon une méthode de mesure standardisée adaptée ».

I.9. Types de dégradation des polymères :

On peut rencontrer en pratique plusieurs types de dégradation :

I.9.1 la dégradation thermique

Est une détérioration moléculaire de ce dernier due à l'élévation de température. Aux températures modérément élevées, les composants du polymère peuvent commencer à se briser (scission de la chaîne) et réagir les uns avec les autres pour modifier les propriétés du polymère. La dégradation thermique peut présenter une limite supérieure à la température de service des polymères autant que la possibilité de perte de propriétés. À moins d'une prévention convenable, une dégradation thermique importante peut se produire à des températures très inférieures à celles auxquelles une défaillance mécanique est susceptible de se produire. Ce mécanisme est utilisé pour les boucliers thermiques fonctionnant jusqu'à des températures très élevées. Dans ce cas, outre l'aspect endothermique de la dégradation, la production de gaz procure une protection contre la diffusion de gaz chaud provenant de l'extérieur du matériau. Plusieurs cas mettent en évidence ce phénomène de dégradation suivant l'échelle de température à laquelle le matériau est soumis : la dégradation par pyrolyse (Températures très élevées), la dégradation à l'état fondu [22].

I.9.2. Dégradation thermique du polypropylène

Le polypropylène isotactique subit d'une façon prédominante une dégradation par rupture de chaîne. Cela est dû à un carbone tertiaire très réactif [23,24] comme le montre la figure 5, ainsi que d'autres réactions, comme la formation de liaisons doubles, que peut subir le polymère [25].

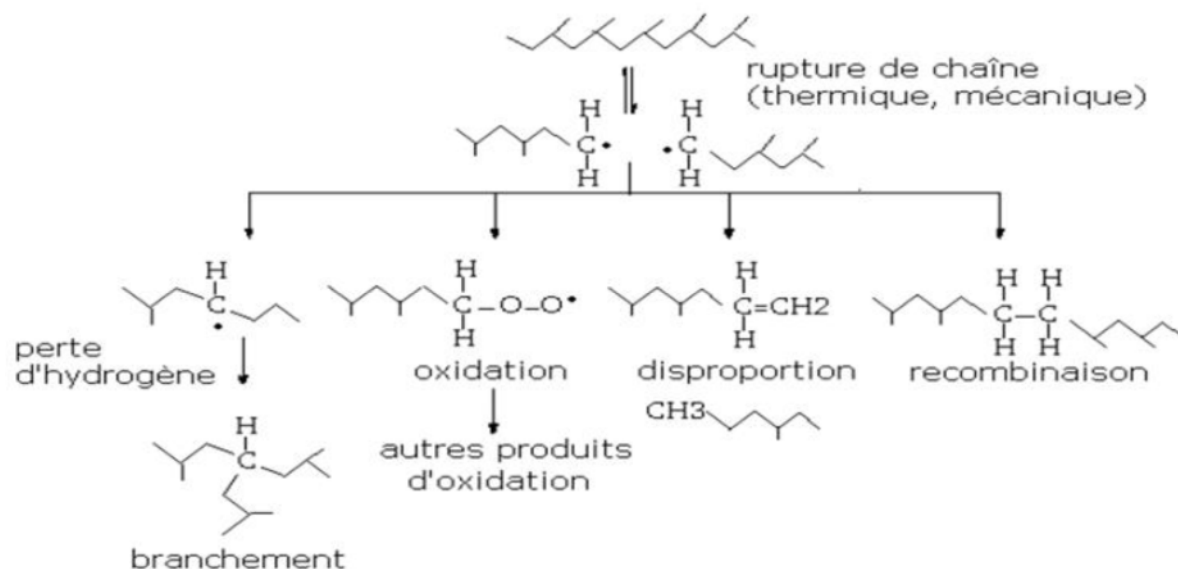


Figure.5 : les réactions après traitement thermique du polypropylène [26].

I.9.3. La biodégradation

La biodégradation peut être définie de la façon suivante : « il s'agit d'une fragmentation, par l'action enzymatique des micro-organismes, avec perte des propriétés mécaniques ou avec modification chimique », la structure du matériau se simplifie pour finalement se convertir en H₂O et ou CH₄, une nouvelle biomasse et éventuellement en résidus. La biodégradation est donc une dégradation catalysée par des micro-organismes. La biodégradation peut donc avoir lieu en présence ou en absence d'oxygène, en milieu solide ou aqueux [27].

La biodégradation se décompose en trois étapes successives: La première étape correspond à une fragmentation qui regroupe l'ensemble des phénomènes physico-chimiques et/ou biologiques concomitants et/ou successifs aboutissant à une désagrégation d'un matériau en morceaux de plus en plus petits (micro-fragments). Cette étape est susceptible d'aboutir à une séparation partielle ou totale des constituants du matériau ainsi qu'à une perte plus ou moins grande des caractéristiques physico-chimiques initiales de ce dernier.

La seconde étape correspond à la bioassimilation lorsque Les molécules ou les fragments de molécules sont incorporés par les voies métaboliques des microorganismes.

La troisième étape correspond à la minéralisation au cours de laquelle les composés assimilés sont minéralisés ; ils sont transformés par les micro-organismes en eau et en dioxyde de carbone dans des conditions aérobies ou en eau et méthane dans des conditions anaérobies

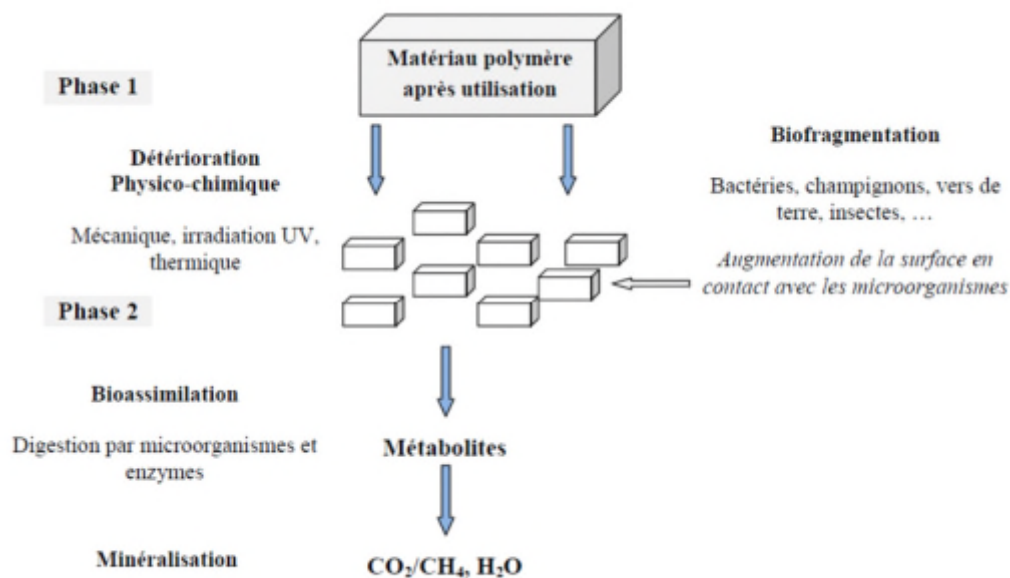


Figure 6 : mécanisme de biodégradation des polymères : deux phases essentielles [28].

I.9.4. La photo oxydation

est la dégradation de la surface d'un polymère en présence d'oxygène ou d'ozone. L'effet est facilité par l'énergie rayonnante telle que la lumière UV ou artificielle. Ce processus est le facteur le plus important de l'altération des polymères . La photo-oxydation est un changement chimique qui réduit le poids moléculaire du polymère. En conséquence de ce changement, le matériau devient plus fragile, avec une réduction de sa résistance à la traction, à l'impact et à l'élongation. La photo-oxydation est accompagnée d'une décoloration et d'une perte de rugosité de surface [29].

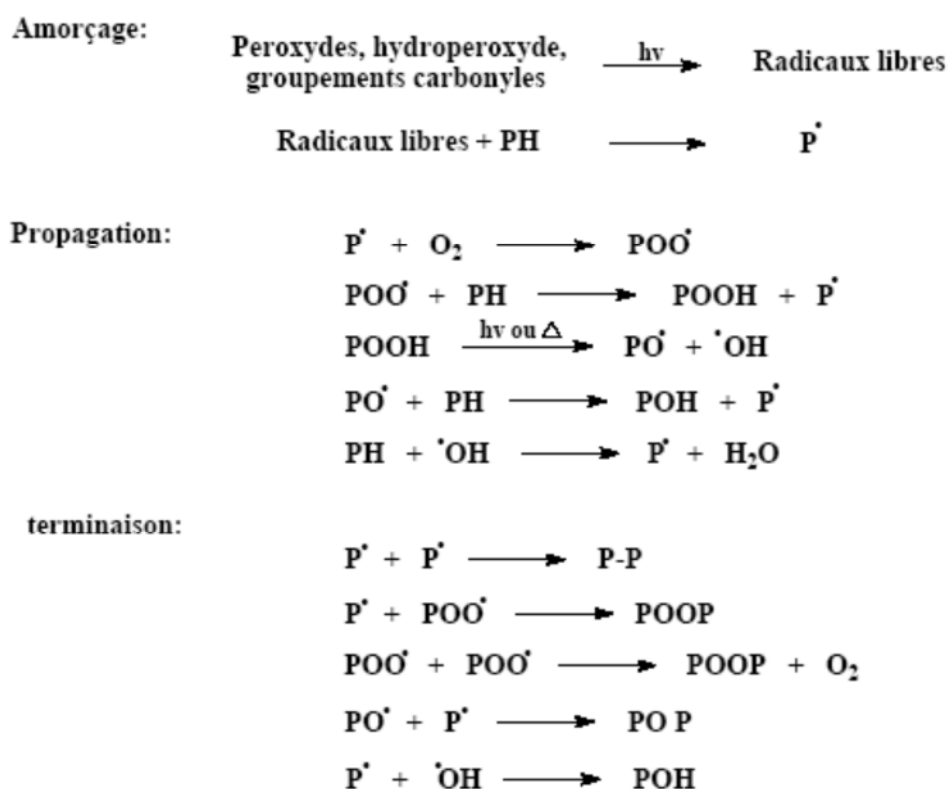


Figure I.7 : Schéma du mécanisme général de photo-oxydation des polymères [29].

PH : représente la chaîne de polymère,

P et **POO** : sont des radicaux macromoléculaires,

POOH : est l'hydroperoxyde de chaîne.

I.9.5. 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 [30].

I.9.6. 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 CO₂, H₂O 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 [31].

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 oxo-biodégradable.

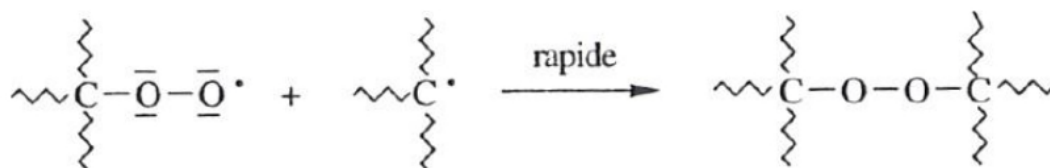
L'introduction dans le mélange d'un sel de métal agent catalyseur de thermo et photo dégradation, déclenche l'oxo-biodégradation, elle conduit à l'oxydation et à la biodégradation du polymère. Les additifs entrent dans la composition des films plastiques subissent des tests sévères par différents laboratoires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

I.7.7. Dégradation oxydante

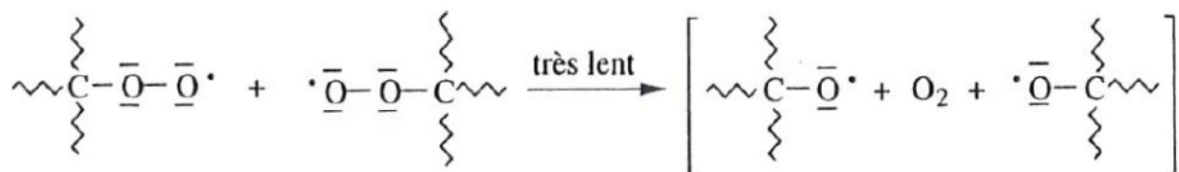
L'oxygène entrant en réaction est pratiquement toujours situé dans les zones amorphes.

La vitesse de la dernière réaction «R» varie avec la nature de l'hydrogène arraché, ainsi $R_{tert} > R_{sec} > R_{pri}$ [32].

Le radical peroxy peut intervenir dans d'autres réactions :

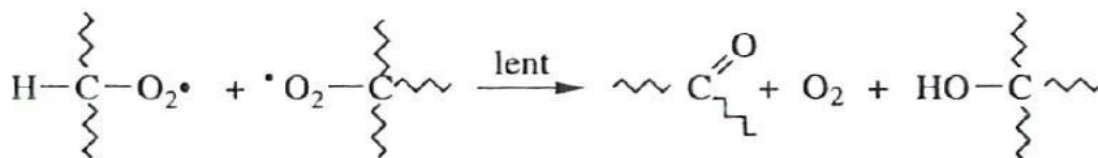


Ou



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.



I.9.8. La thermo-oxydation

La thermo oxydation est un phénomène de dégradation naturel que subissent la plupart des matériaux polymères. Ce processus est initié à partir de la présence d'oxygène dans l'air ou dans l'eau, et il peut être accéléré en augmentant la température. La thermo-oxydation est une réaction radicalaire en chaîne amorcée par la rupture de liaisons faibles conduisant à la formation de radicaux libres, qui se propage par arrachement d'atomes d'hydrogène.

L'instabilité des polyoléfines résulte principalement de l'existence d'atomes d'hydrogène dits labiles. Les macros 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.)[33].

1.9.9. Oxydation thermique du polypropylène

Pour oxyder un matériau, l'oxygène doit adsorber sur la surface et diffuser dans le matériau. Dans la plupart des polyoléfines, les régions amorphes sont plus susceptibles à la diffusion de l'oxygène et à sa solubilité que les régions cristallines. La dégradation du polypropylène isotactique par oxydation thermique est significative, alors que la dégradation

n'est pas remarquable dans le cas du polypropylène atactique. Dans le polypropylène isotactique, les groupements méthyles sont localisés du même côté du plan de la chaîne principale de carbone, de plus la plus grande partie des séquences de monomères répétées sont de configuration méso [19] alors que les structures racémiques existent dans le polypropylène atactique et plus encore dans le polypropylène syndiotactique. Il est raisonnable pour Hatanaka [19] 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 [34] :

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

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

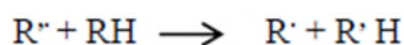
L'évidence que l'oxydation thermique du polypropylène peut être catalysée par les résidus du catalyseur utilisé lors de sa polymérisation a été faite par des études de dégradation de films de polypropylène obtenus par compression en utilisant la microscopie UV. Il en est apparu que l'influence des résidus de catalyseurs dépend de la température. Comme une possible explication, il a été admis que des changements s'opèrent dans le mécanisme de la décomposition de l'hydroperoxyde. Il a été suggéré que cette décomposition survient thermiquement à de très hautes températures alors qu'en présence des résidus catalyseur, elle survient, à de plus faibles températures [35].

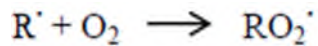
L'oxydation directe par l'oxygène est un processus radicalaire en chaînes :

Amorçage

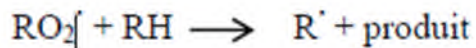
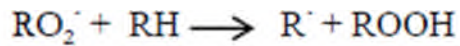


Amorceur 2fR

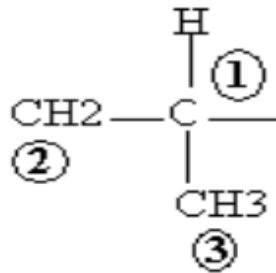


Conversion des radicaux

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

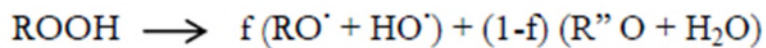
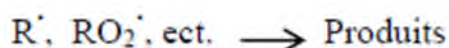
Propagation

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



La grande majorité des actes chimiques impliqueront l'hydrogène du carbone Tertiaire (1) plutôt que celui du groupement méthylène (2), et pratiquement aucun Arrachement d'hydrogène ne sera observé sur le groupement méthyle (3). [24]

Décomposition des hyperperoxydes et ramification des chaînes :

**Terminaison**

En plus de ces étapes classiques [32], d'autres étapes sont propres aux polyoléfinés 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 oxydante sont encore très mal connus. Dans les milieux à très haute viscosité (polymère solide), elle est presque mono moléculaire.

I.10. Conclusion

Les progrès technologique et scientifique permettent de mieux comprendre le comportement, et les relations entre la structure des matières plastiques.

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.

La conséquence majeure de la dégradation est la rupture des chaînes moléculaires induisant une baisse de la masse moléculaire [30]. Et elle doit être prise en considération à tous les niveaux : synthèse, mises-en en forme et utilisation.

La matière plastique utilisée par les industrielles sous plusieurs nuances et noms elle est constituée principalement d'un polymère, un adjuvant et un additif. Ces différents composés sont introduits dans le polymère de base pour améliorer les propriétés mécanique, physiques, chimiques et thermique (résistance aux chocs, résistance au courant électrique, résistance au vieillissement, résistance aux hydrocarbures). Les problèmes d'analyse pourront se poser de différent, allant de l'identification sommaire à l'étude d'un détail particulière de la microstructure du polymère ou au dosage d'une impureté a l'état de trace.

II. 2.Stratégie du travail

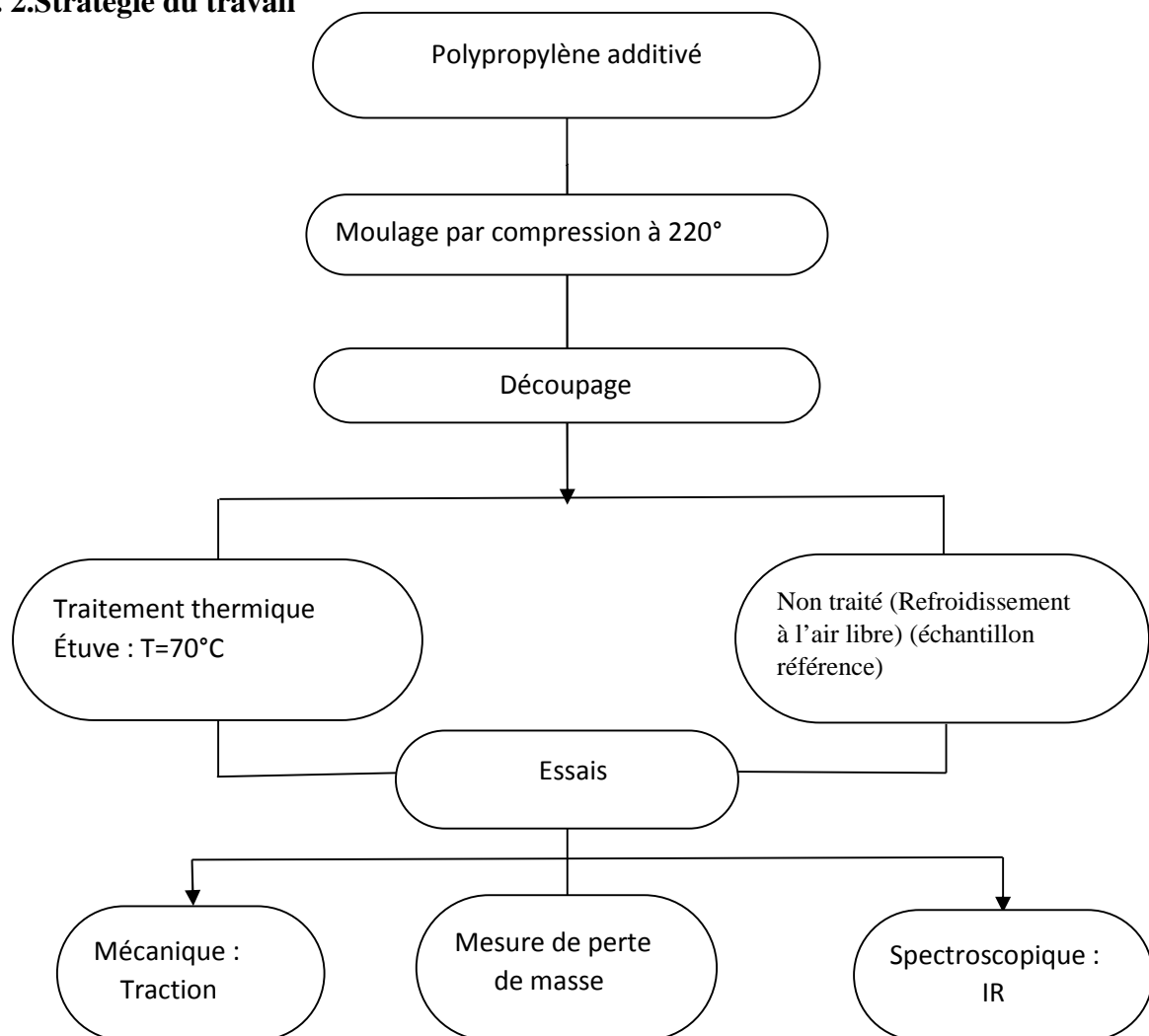


Figure 8. Matériaux utilisés dans la fabrication des échantillons.

II.3.1. polypropène

Tableau 2 : les caractéristiques de polypropylènes utilisés :

Garde commercial	Masse volumique	Indice de fluidité (230C°/2.16kg)	Module de traction	Contrainte de traction (élasticité)	allongement a la rupture
Type 511A.	0.905g/cm ³	25g/10min.	1520Mpa	35Mpa	>11%

II.3.2.Le stéarate de sodium C₁₈H₃₅NaO₂

C'est une poudre blanche généralement utilisé pour ces propriétés lubrifiantes et stabilisantes de la préparation cosmétique. C'est une substance utilisée pour ses propriétés tensioactives [37].

II.3.3.Le stéarate de calciumC₃₆H₇₀CaO₄

Le Produit commercialisé est de type calcium L-155 est disponible avec un aspect poudre blanche très fine. Utilise comme additif multifonctionnel dans l'industrie du plastique pour moulage de la matière plastique et la lubrification d'extrusion.les propriétés des produits sont comme suit : [37] :

Tableau 3: les propriétés des produits de stéarate de sodium et de calcium

	Stéarate de sodium	Stéarate de calcium
Etat physique	Solide	Solide
Masse moléculaire	607,03 g/mol	307.53 g/mol
Point de fusion	148.00 C°	278 à 290 C°

II.3.2. Moulage

Les échantillons que nous avons testés et caractérisés, sont :

Ceux synthétisés, au laboratoire à partir du PP et des pro-oxydant.

Nos échantillons sont un mélange de PP +Additif ont été préparé en quatre taux **0,5%, 1%, 1,5%, 2%** de l'agent pro-oxydant de stéarate sodium et stéarate de calcium.

Les 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 de 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 : $T= 220^{\circ}\text{C}$
- Vitesse de rotation des cylindres du mélangeur : $VR= 50$ tours /min
- Temps de préchauffage: $t = 7$ min
- Temps de malaxage : $t= 6$ min
- Temps de nettoyage : $t= 5$ min

En premier lieu le Polypropylène est introduit dans le malaxeur 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 découpée en petits morceaux, tamisée puis refroidie à l'air libre et pour finir elle est séchée et broyée en granulés. La figure suivante illustre les différentes étapes de synthèses de nos échantillons.



Figure 9 : Processus d'obtention des granulés par malaxage.

II.3.3 préparation des éprouvettes :

Les échantillons ont été moulés par compression dans une presse hydraulique à deux plateaux de marque **CARVER** et de charge maximale 25 tonnes. Au laboratoire de génie des polymères au sein de l'université FERHAT ABBA à Sétif.

Les conditions opératoires :

- Température des deux plateaux : **220°C**
- Temps de préchauffage : **5 min**
- Temps de compression : **7 min**
- Pression : **10 Kg / cm²**.
- Refroidissement à l'air libre.

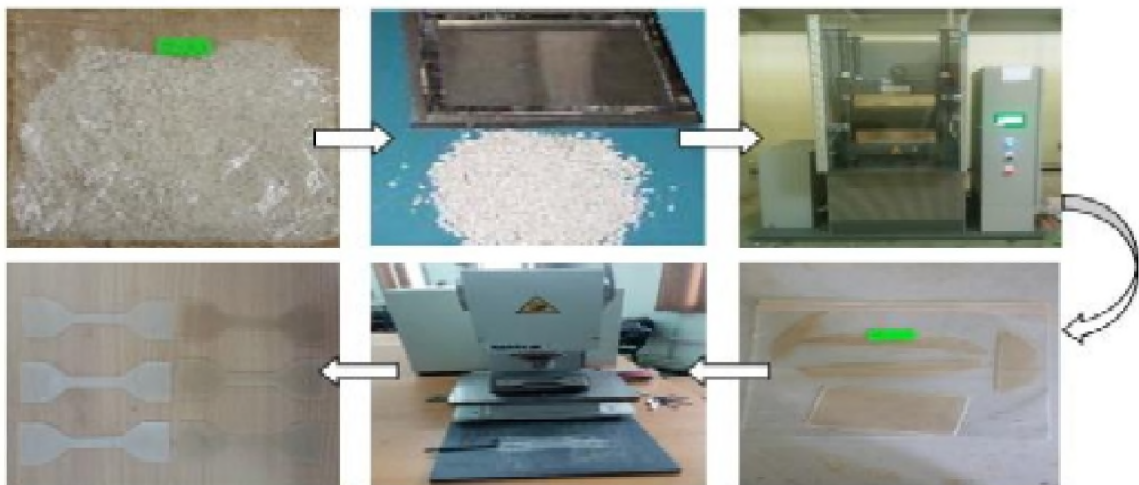


Figure 10 : Processus d'obtention des échantillons par pression.

II .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 éprouvettes des échantillons (PP additivé) ont été posées dans une étuve réglée à température de 70°C, ou niveau de laboratoire N°10 de hall génie des procédés à l'université de Bejaia.



Figure 11 : étuve fixé à 70 °C.

II.4 .techniques de caractérisations

II.4.1 Spectroscopie IR- ATR

La spectroscopie infrarouge est une technique simple et faible utilisée aussi bien en chimie organique qu'inorganique, en recherche et dans l'industrie [04].

Cette technique de mesure spectroscopie 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 des réactions chimiques et dans l'identification de molécules inconnues.

Le principe de la spectroscopie infrarouge est le suivant : les radiations infrarouges de nombres d'ondes (fréquences) comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} (pour infrarouge moyen) sont absorbées par une molécule en tant qu'énergie de vibration de moléculaire. La fréquence d'oscillation dépendant de la masse des atomes et de la force de liaisons chimique entre ces atomes il est caractéristique d'un groupement ou fonction chimique [38].

Par conséquent, un matériau de composition chimique et données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristique permettent d'identifier le matériau :

- **Qualitativement** : les longueurs d'ondes que échantillon d'absorbé, 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[36].

II.4.2. Analyse par Réflexion Totale atténuée (ATR)

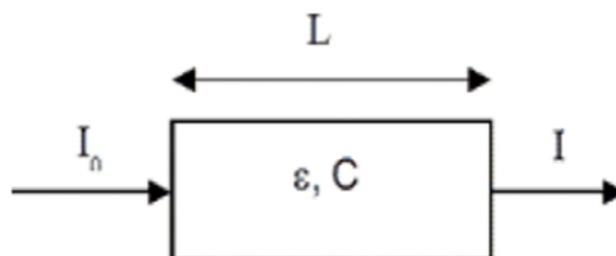
L'ATR (Attenuated Total Reflection) est une technique facile à mettre en œuvre qui permet d'obtenir rapidement le spectre infrarouge de matériaux trop absorbants ou trop épais pour pouvoir être analysés par transmission.



Figure 12 :L'appareil Agilent technologies carty 630 FTIR pour l'analyse IR ATR.

Lois de Beer-Lambert :

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



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

A : absorbance (sans unité)

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

I : trajet optique (cm)

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

II.4.2 Mesure de la 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 analytique.

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

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

Ou m_i et m_f repentent respectivement la masse des haltères avant et après la thermo-dégradation.



Figure 13: Balance analytique.

II.4.4 Essai de traction :

Parmi 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 à la rupture.

L'essai de traction a été réalisé sur l'éprouvette haltère (figure 13).

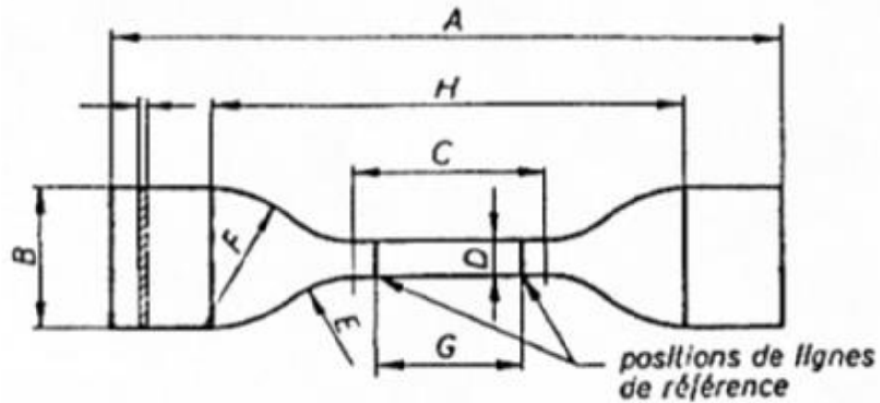


Figure 14 : l'essai de traction sur éprouvette haltère.

- 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 0.50 mm

Les résultats des tests de traction sont exprimés en terme de : module de Young, contrainte d'élasticité, contrainte à la rupture, allongement à la rupture.

Un haltère de géométrie parfaitement définie (figure II.14) 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 de traction zwick-roell et étirés vers le haut jusqu'à la rupture.

Après la rupture on passe au teste suivant :

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

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

Sachant que :

$$\epsilon = L_0 - L / L_0$$

L_0 : Distance initiale de l'éprouvette.

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



Figure 15 : Appareil de traction de type Zwick-Roell.

Cette étude s’effectue sur des échantillons à différent taux (0, 0.5, 1,1.5, 2%) de pro-oxydant à base de calcium et de sodium.

III.1 : perte de masse

Comme précédemment, la perte de masse est calculée avec la relation suivante :

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

Ou’ :

m_i et **m_f** représentent la masse des échantillons de polypropylène respectivement avant et après la 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	8 jours	20 jours	27 jours	37 jours	47 jours	67 jours	77 jours	90 jours
PP vierge	0	0,175	0,443	0,505	0,542	0,994	1,382	1,405	1,417
PP+0.5%	0	0,185	0,479	0,545	0,578	1,065	1,423	1,53	1,58
PP+1%	0	0,316	0,738	0,738	0,851	1,265	1,967	1,970	2,122
PP+1.5%	0	1,196	0,650	0,650	0,643	1,032	1,475	1,479	1,510
PP+2%	0	0,18	0,474	0,532	0,569	1,043	1,413	1,429	1,456

Tableau 4 : pourcentage de la perte de masse en fonction du temps et du taux de pro-oxydant à base de sodium.

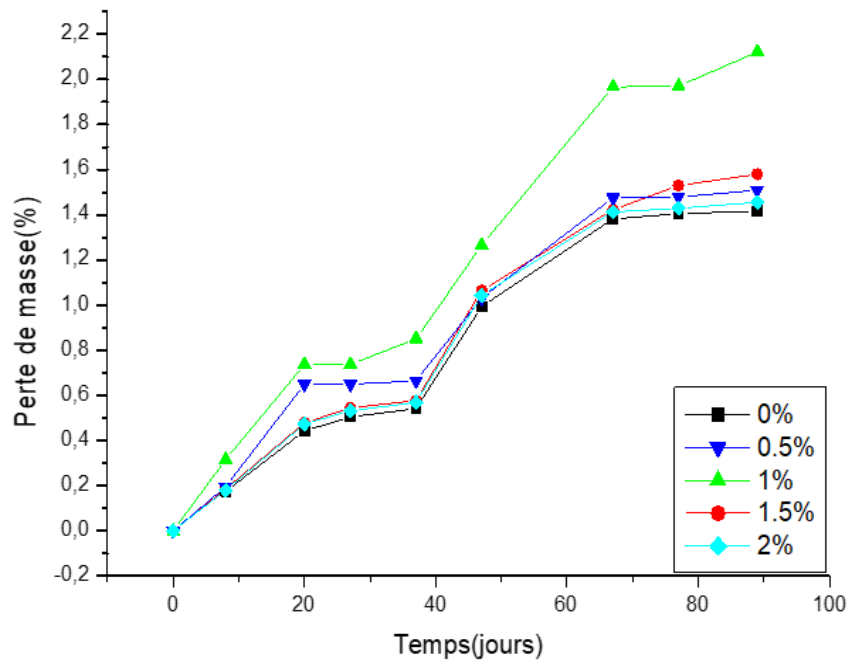


Figure 16 : La variation de la perte de masse des échantillons de PP à (0, 0.5, 1, 1,5 et 2% de pro-oxydant à base de Sodium) au cours de la thermo-dégradation.

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

On remarque une augmentation de la perte masse pour tous échantillons, au cours du temps dans l'étuve fixé 70C°. ceci est attribué au mécanisme de dégradation.

A partir de 40 jours la perte de masse devient plus en plus importante elle est bien marquée pour l'échantillon à 1% en pro-oxydant.

III.2. Résultats IR –ART :

III.2.1.caractérisation des différents échantillons avant et après la thermo-oxydation par spectroscopie IR-ART :

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 : taux d'additif et le temps d'exposition à une température de 70C°.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
2950	Bande d'élongation asymétrique des CH ₃
[2860-3047]	Bande de caractéristique du groupement méthylique (CH ₂)
1376	Déformation symétrique des CH ₃
1450	Déformation du plan (CH ₂)

Tableau 5 : Les principales bandes d'absorption caractéristiques du pp.

Les figures ci-dessous illustrent les spectres IR ATR des films de pp à (0 à 2%) d'additif, et montrent les changements qui ont lieu dans les échantillons de pp durant le processus de thermo-oxydation dans le domaine 400-4000 cm⁻¹.

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

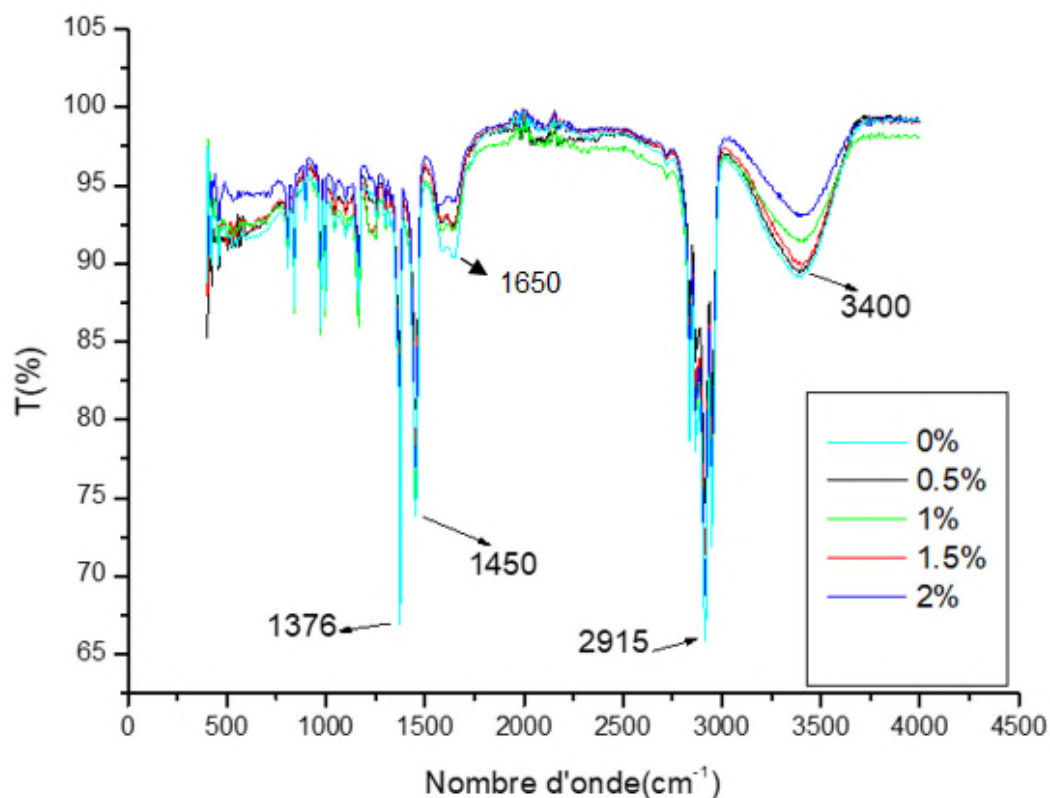


Figure 17 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0 à 2%) de pro-oxydant à base de sodium avant dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

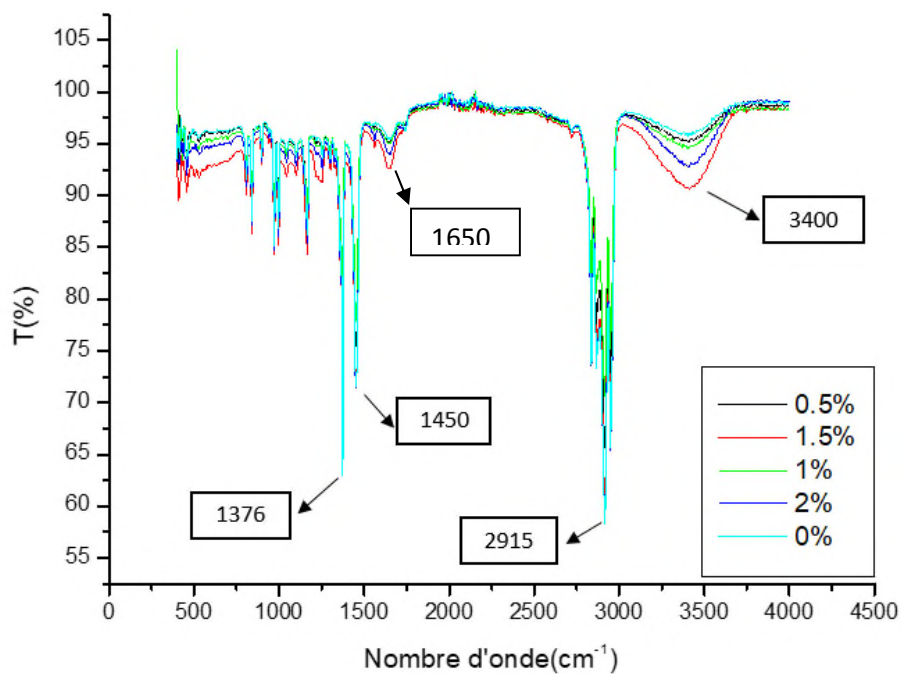


Figure 18 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0 à 2%) de pro-oxydant à base de sodium après 20 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1}

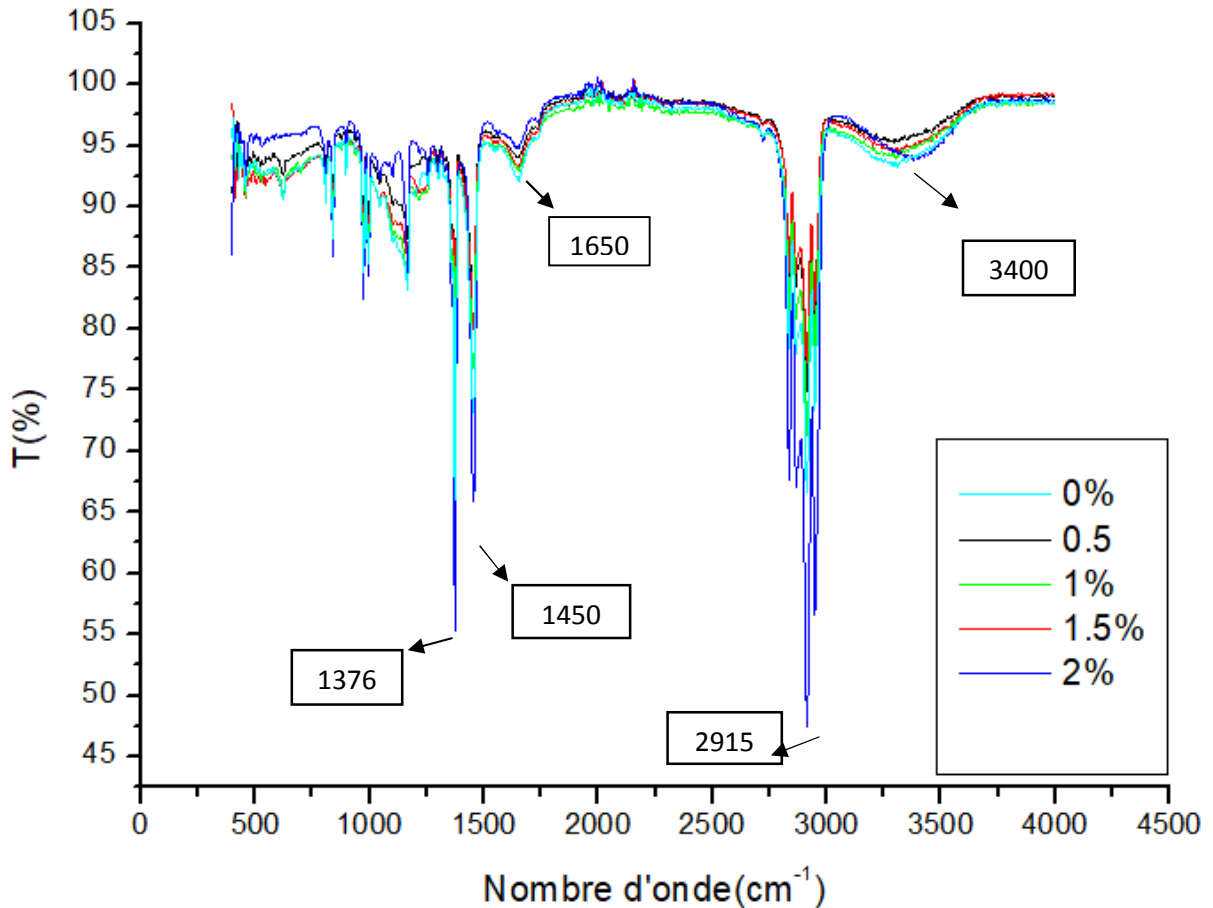


Figure 19 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0, 0.5, 1, 1.5 et 2%) de pro-oxydant à base de sodium après 30 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1}

Les figures (2, 3,4) correspondent aux spectres d'absorption en IR des échantillons différents taux de pro-oxydant respectivement avant dégradation, à 20 jours et 30 jours d'exposition à 70°C montrent des bandes d'absorption caractéristiques du PP.

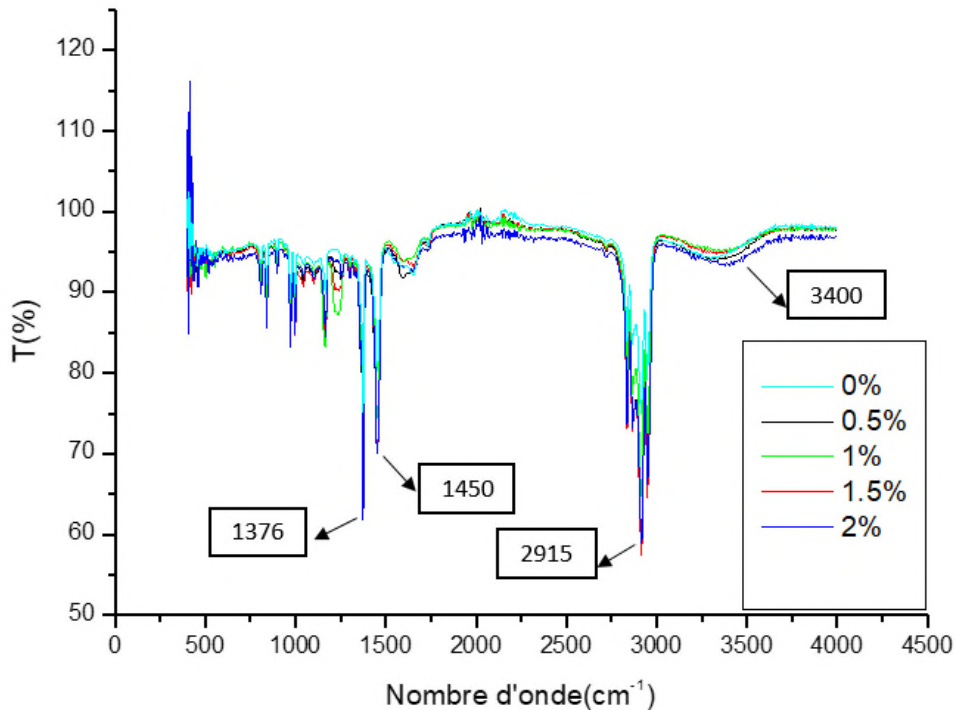


Figure 20 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0, 0.5, 1, 1.5 et 2%) de pro-oxydant a base de sodium après 41 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

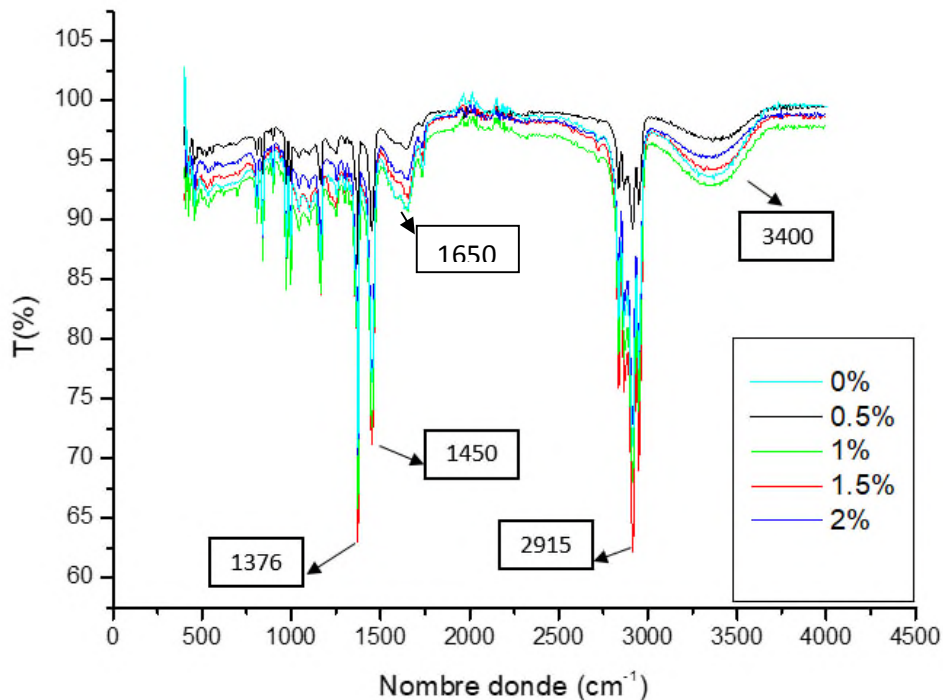


Figure 21 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0, 0.5, 1, 1.5 et 2%) de pro-oxydant a base de sodium après 50 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

Pour les figures (5,6), Après exposition des différents échantillons à la thermo dégradation, on constate en plus des bandes qui caractérisent le polypropylène, l'apparition des bandes entre $[1738 \text{ cm}^{-1}]$ caractéristiques des groupements carbonyles ($\text{C}=\text{O}$), et une autre à 3400 qui 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-oxydant. Cependant, les échantillons à 1, % et 1.5% ont subi une dégradation plus importante que ceux à 0%, 0,5, et 2% après 90 jours de thermo dégradation.

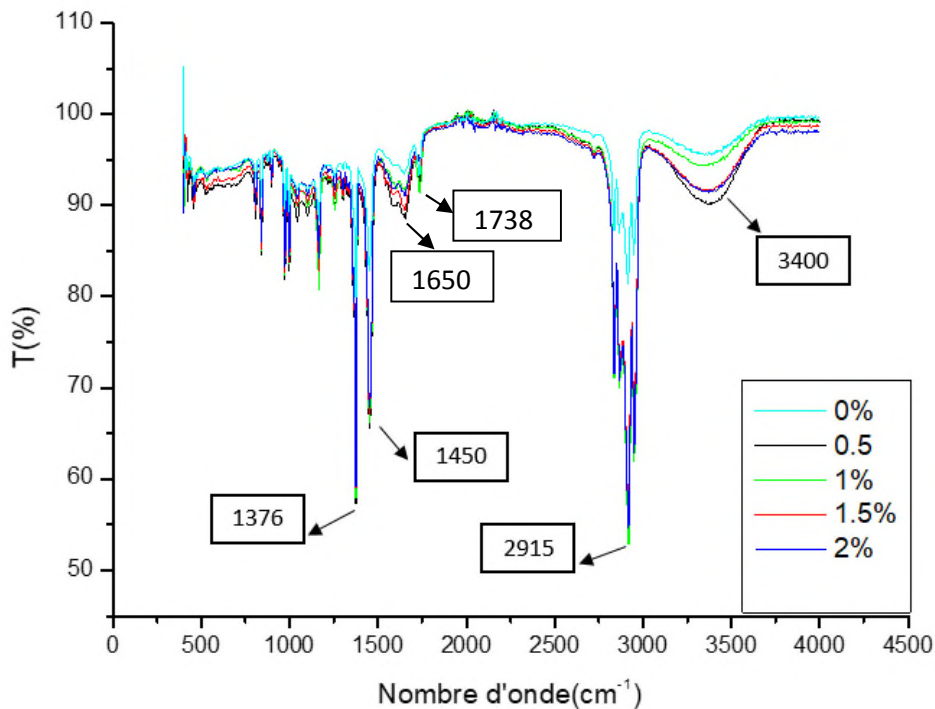


Figure 22 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0, 0.5, 1, 1,5 et 2%) de pro-oxydant à base de sodium après 67 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

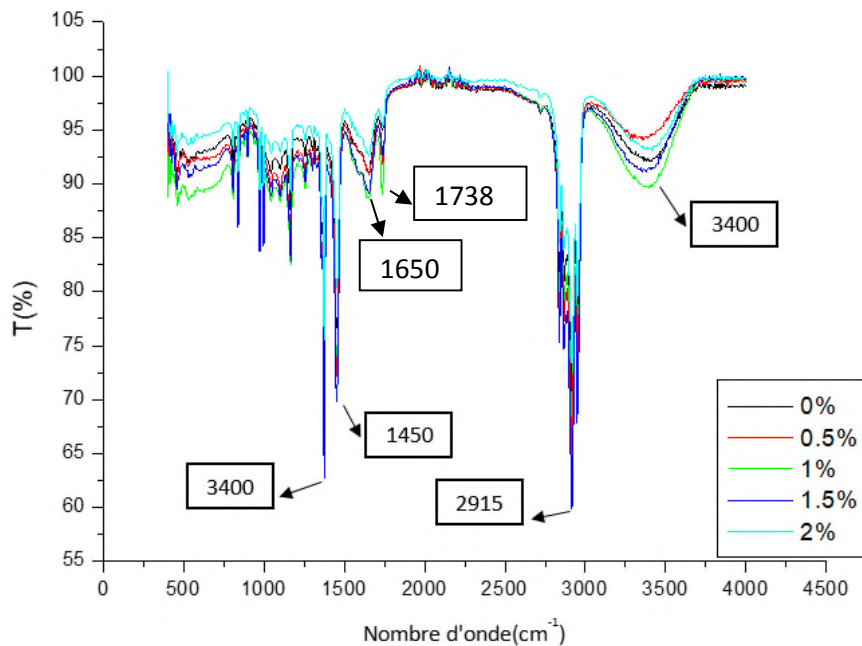


Figure 23 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0, 0.5, 1, 1,5 et 2%) de pro-oxydant à base de sodium après 90 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1}

Pour les figures (7,8), Après exposition des différents échantillons à la thermo dégradation, on constate en plus des bandes qui caractérisent le polypropylène, l'apparition de bande [1738cm^{-1}] caractéristiques des groupements carbonyles (C=O), et une autre [3400cm^{-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,% a subi une dégradation plus importante que ceux à 0%, 0, 5,1.5%et 2% après 90 jours de thermo dégradation.

III.2.2. □ Caractérisation des différents taux de pro-oxydant avant et après la thermo-dégradation par Spectroscopie IR ATR

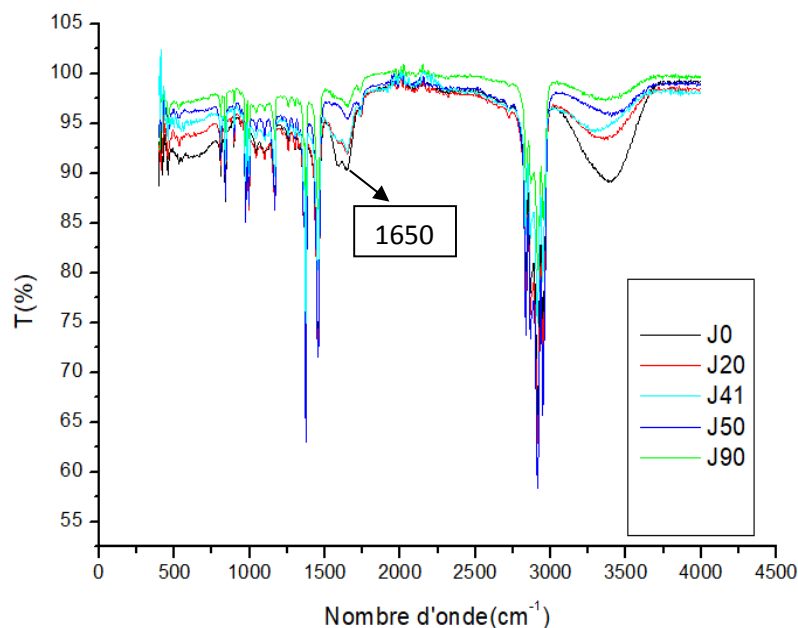


Figure 24 : Spectre ATR des échantillons du PP à 0% de pro-oxydant à base de sodium avant et après différentes durées dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

Dans cette figure, échantillon à 0 % additif au cour du temps, elle montre elle montre absence des bandes d'absorptions [1738cm^{-1}] ce qui signifie la non-formation des groupements carbonyles et formation d'une bande à 3400cm^{-1} ce qui signifie la formation des groupements hydroxyles au cour de cette périodes de vieillissement du polypropylène à 0% d'agent oxydant.

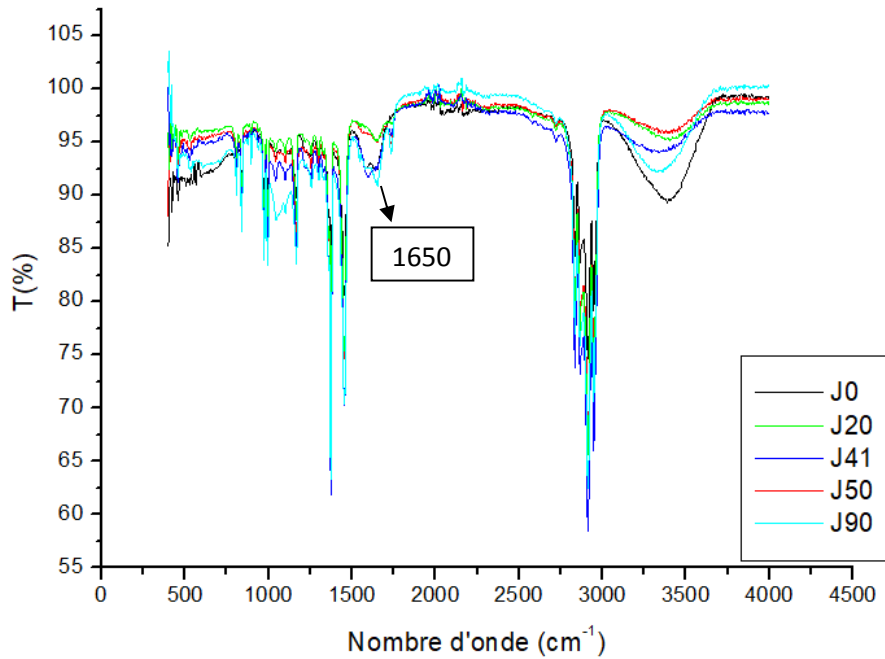


Figure 25 : Spectre IRTF des échantillons du PP à 0.5% de pro-oxydant à base de sodium avant et après différentes durées dans le domaine 400-4000 Cm^{-1} .

Cette figure, nous montre l'échantillon à 0,5% d'.additif exposé au vieillissement thermique au cours du temps, elles montrent la présence de bandes d'absorptions a [1376cm^{-1}] Caractéristique des liaisons CH_3 qui apparaît a 0 jours et qui disparaissent au cours du temps, et une bande à 3400 cm^{-1} qui apparaît au bout de 20^{ème} jour, et qui diminue après 90^{ème} jours qui signifie la formation des groupements carbonyles et des groupements hydroxyles au cours de cette période de vieillissement.

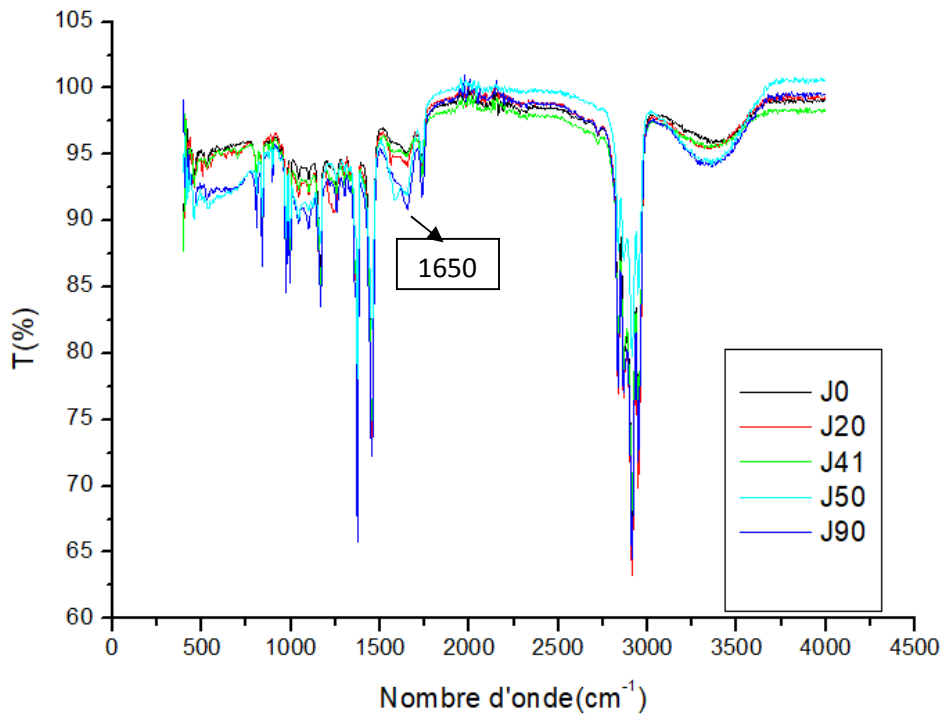


Figure 26: Spectre IR ATR des échantillons du PP à 1% de pro-oxydant à base sodium avant et après différentes durées dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

Cette figure, nous montre l'échantillon à 1% d'additif exposé au vieillissement thermique au cours du temps, elles montrent la présence de bandes d'absorptions à $[1376 \text{ cm}^{-1}]$ caractéristique des liaisons CH_3 qui apparaît a 0 jours et qui disparaissent au cours du temps, et une bonde à 3400 cm^{-1} qui apparait au bout de 20^{ème} jours, et qui augmente après 90^{ème} jours qui signifie la formation des groupements carbonyles et des groupements hydroxyles au cours de cette période de vieillissement.

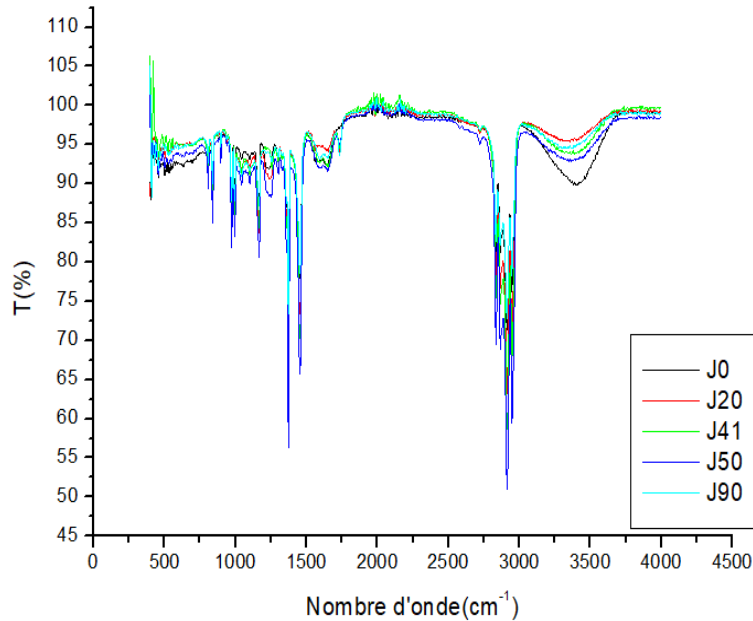


Figure 27 : Spectre IR ATR des échantillons du PP à 1,5% de pro-oxydant à base Sodium avant et après différentes durées dans le domaine $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

Dans la figure 12, échantillon 1.5% d'additif ou cour du temps, elle montre la présence de bandes d'absorptions à $[1376]$ caractéristique des liaisons CH_3 qui apparaissent à 0 jours et qui et qui disparaissent au cours du temps, et une bonde a 3400 cm^{-1} qui apparait au bout de 20^{ème} jours, et qui diminue après 90^{ème} jours qui signifié la non-formation des groupements carbonyles, mais formation d'un pic très intense a 3400 cm^{-1}

Et des bondes entre $[3400 \text{ cm}^{-1}]$ caractéristique de groupements hydroxyles (OH), au cours de cette période de vieillissement du polypropylène à 1.5% d'agent oxydant.

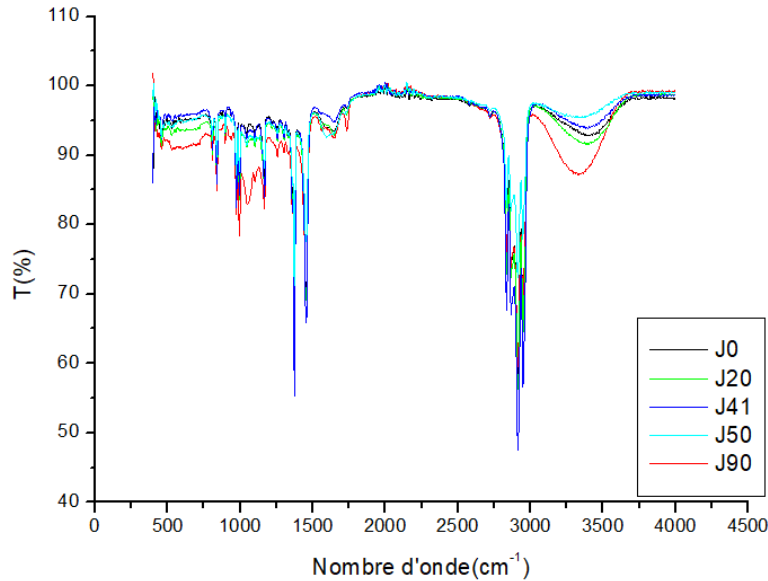


Figure 28 : Spectre IR ATR des échantillons du PP à 2% de pro-oxydant à base de sodium avant et après différentes durées dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

Cette figure nous montre l'échantillon à 2% d'agent pro-dégradant au cours du temps elle montre la présence des bandes d'absorption [1376cm^{-1}] caractéristiques de liaisons CH_3 qui apparaissent à 0 jours et disparaissent au cours du temps, et une bande à 3400cm^{-1} qui apparaît au bout du 20^{ème} jours, et qui diminue après 90 jours qui signifie la non-formation des groupements carbonyles et des groupements hydroxydes au cours de cette période du vieillissement thermique.

L'indice de carbonyle

L'indice de carbonyle est une mesure de la concentration des groupes carbonyles

Dans les films de polypropylène lors de la dégradation.

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

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

$T(\text{CH}_2)$: Transmission de référence de groupement méthyliques dans la région (2860-3047 cm^{-1}) [38].

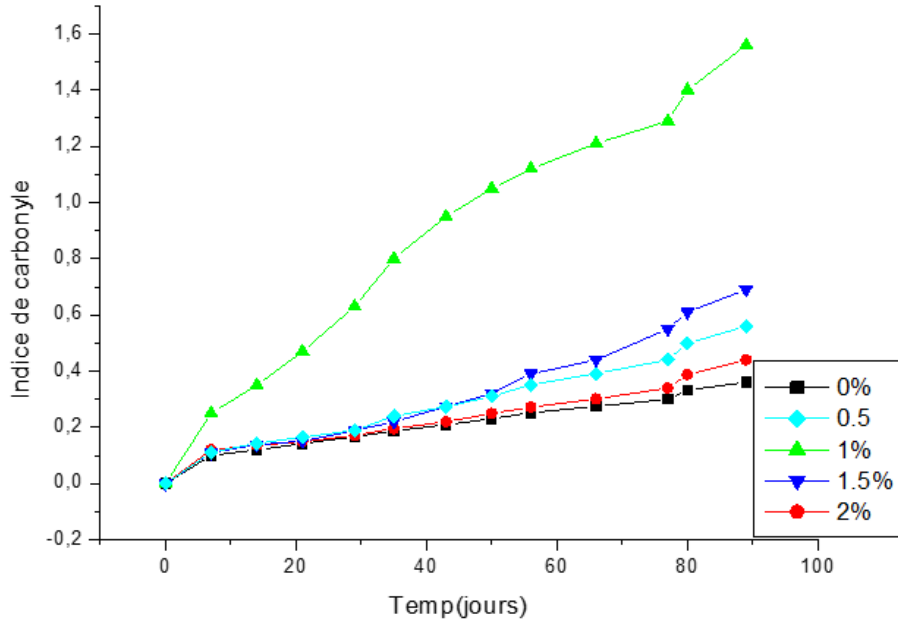


Figure 29 : La variation de l'indice de carbonyle de PP à (0% à 2%) au cours de la thermo-oxydation.

D'après la figure 14 on constate que l'indice de carbonyle augmente d'une façon remarquable pour l'échantillon à 1% d'additifs au cours de la thermo-oxydation. Contrairement pour l'échantillon à (0 à 2%) d'additifs, sur lequel on remarque une variation négligeable de l'indice de carbonyle.

III.4. Résultats de la traction :

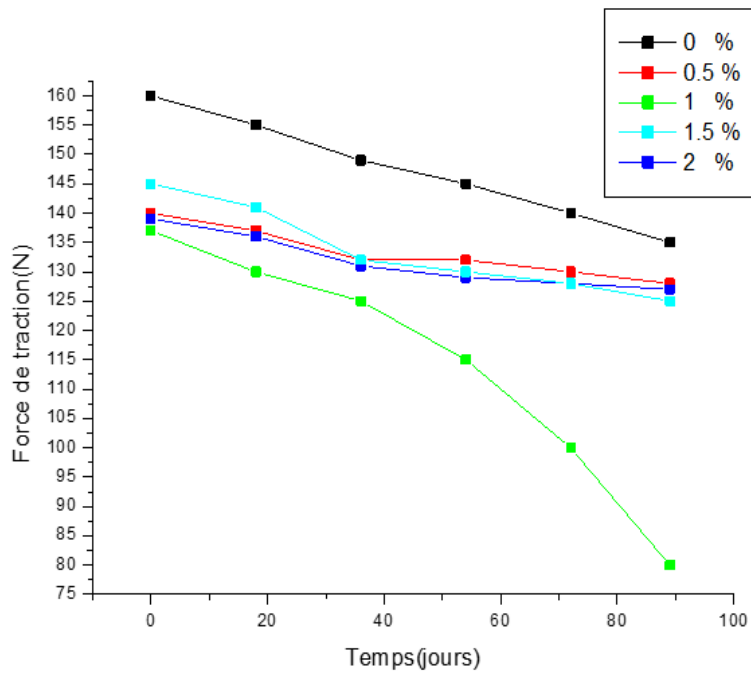


Figure 30 : Courbe représentative de la force à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à (0 à 2 %) de pro-oxydant à base de sodium

Les courbes obtenues dans la figure 15, 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 80 N après 90 jours d'exposition à l'étuve, cela est dû à la dégradation de l'échantillon 1% de pro-oxydant

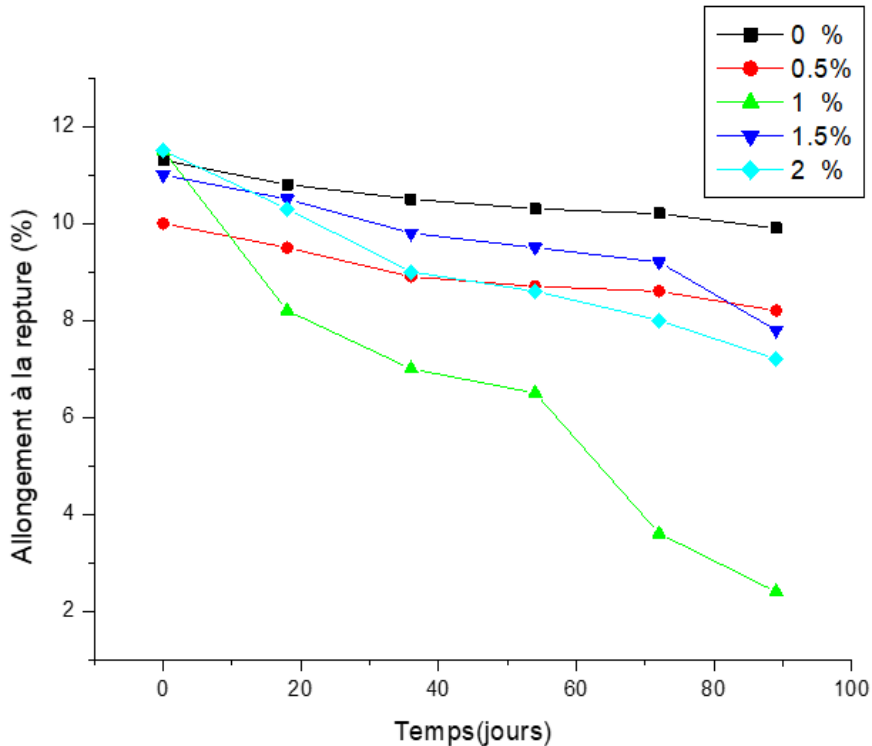


Figure 31 : Courbe représentative de la force à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à (0 à 2 %) de pro-oxydant à base de sodium

Les courbes obtenues dans la figure 16, montrent une diminution importante du allongement 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 2.3% après 90 jours d'exposition à l'étuve, cela est dû à la dégradation de l'échantillon 1% de pro-oxydant

III.5 : perte de masse

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

Temps Taux D'additif	0 jours	08 jours	20 jours	27 jours	37 jours	47 jours	67 jours	77 jours	90 jours
PP+0.5%	0	0.165	0.456	0.526	0.789	1.049	1.251	1.298	1.452
PP+1%	0	0.263	0.646	0.702	0.851	1.216	1.385	1.568	1.68
PP+1.5%	0	0.195	0.512	0,645	0.973	1.047	1.296	1.431	1.464
PP+2%	0	0.154	0.31	0.522	0.873	1.153	1.253	1.386	1.402

Tableau 6 : pourcentage de la perte de masse en fonction du temps et du taux de pro- oxydant à base de calcium.

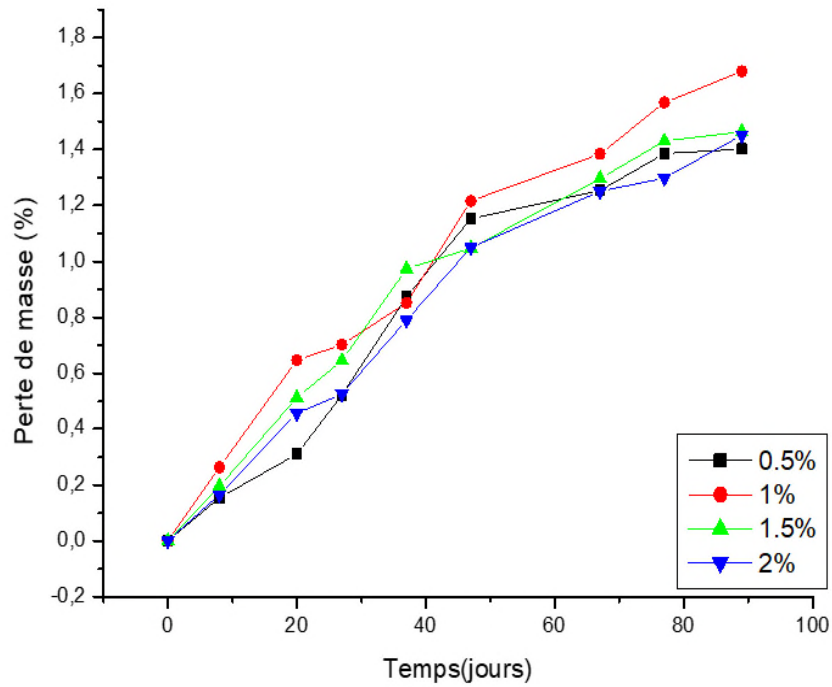


Figure 32 : La variation de la perte de masse des échantillons de PP à (0.5à 2%) de pro- oxydant a base calcium au cours de la thermo-dégradation.

On remarque que le pp+1% de pro-oxydant qui a une perte de masse plus importante que les autre taux.

III.5.1.caractérisation des différents taux de pro-oxydant avant et après thermo- dégradation par spectroscopie IR –ATR

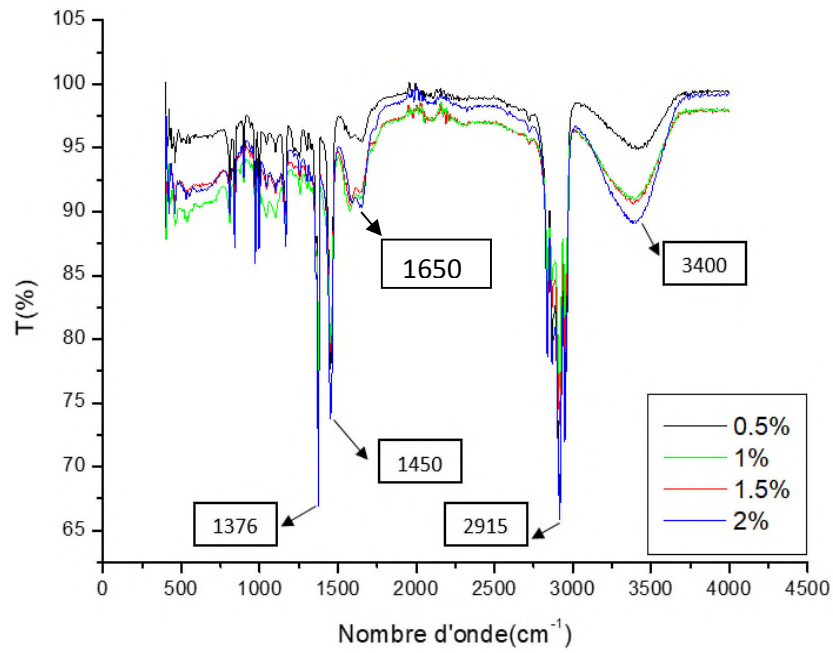


Figure 33 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0.5 à 2%) de pro-oxydant à base de calcium avant dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

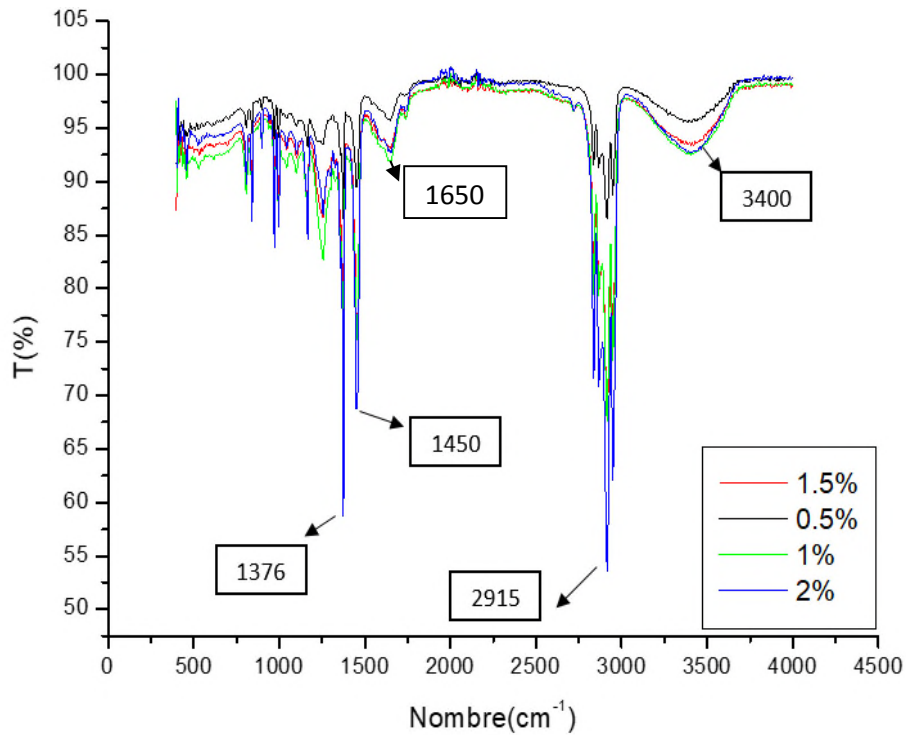


Figure 34 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0.5, 1, 1,5 et 2%) de pro-oxydant à base de calcium après 20 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1}

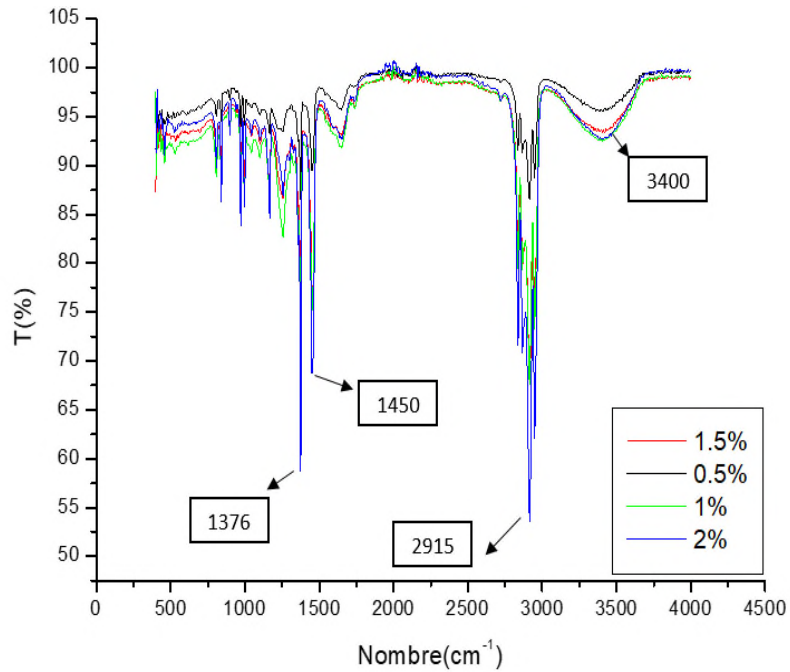


Figure 35 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0.5, 1, 1,5 et 2%) de pro-oxydant à base de calcium après 30 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1}

Les figures (18, 19,20) correspondent aux spectres d'absorption en IR des échantillons différent taux de pro-oxydant (0 à 2%) respectivement avant dégradation, à 20 jours et 30 jours d'exposition à 70°C montrent des bandes d'absorption caractéristiques du PP.

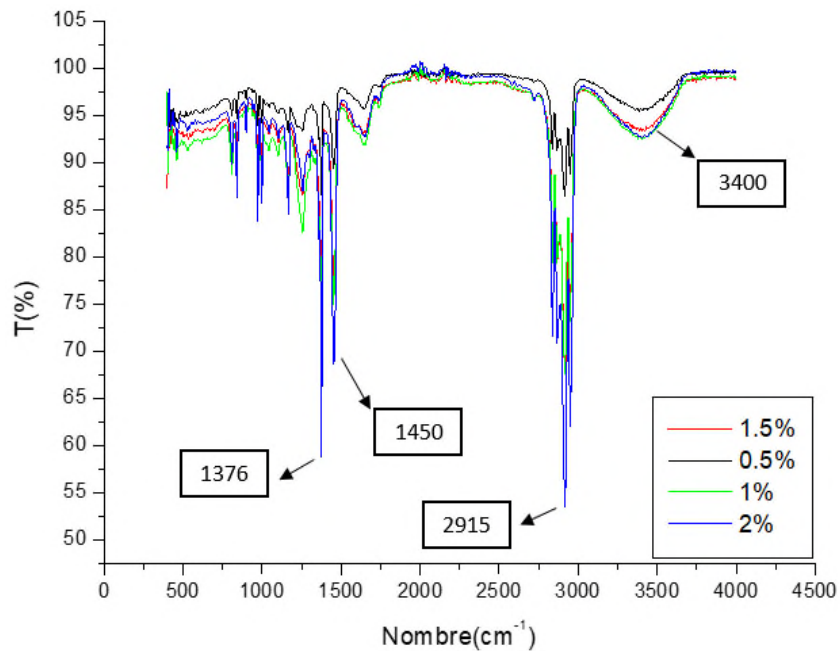


Figure 36 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0 à 2%) de pro-oxydant à base de calcium après 41 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

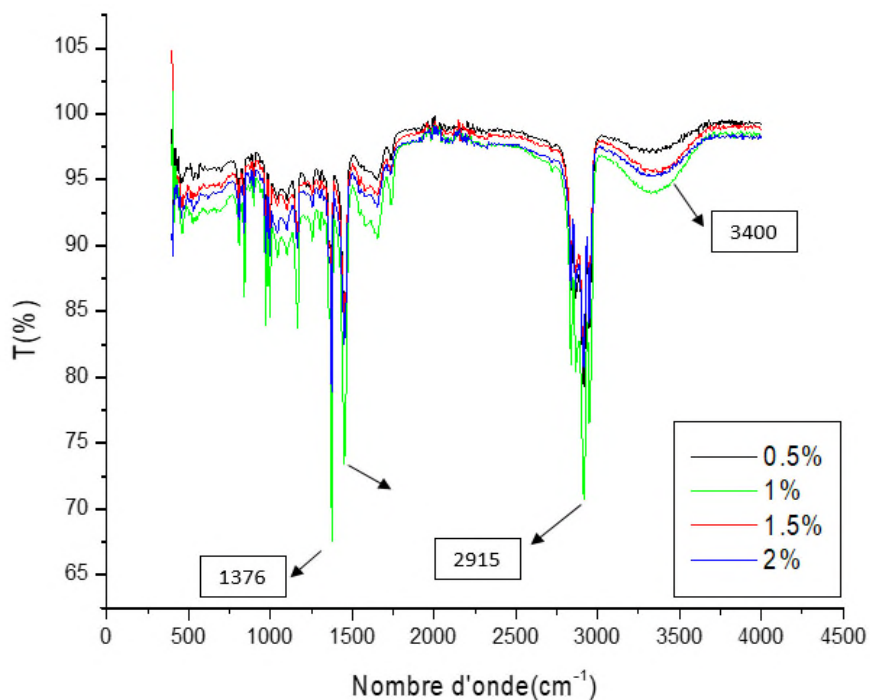


Figure 37 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0.5 à 2%) de pro-oxydant à base de calcium après 50 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

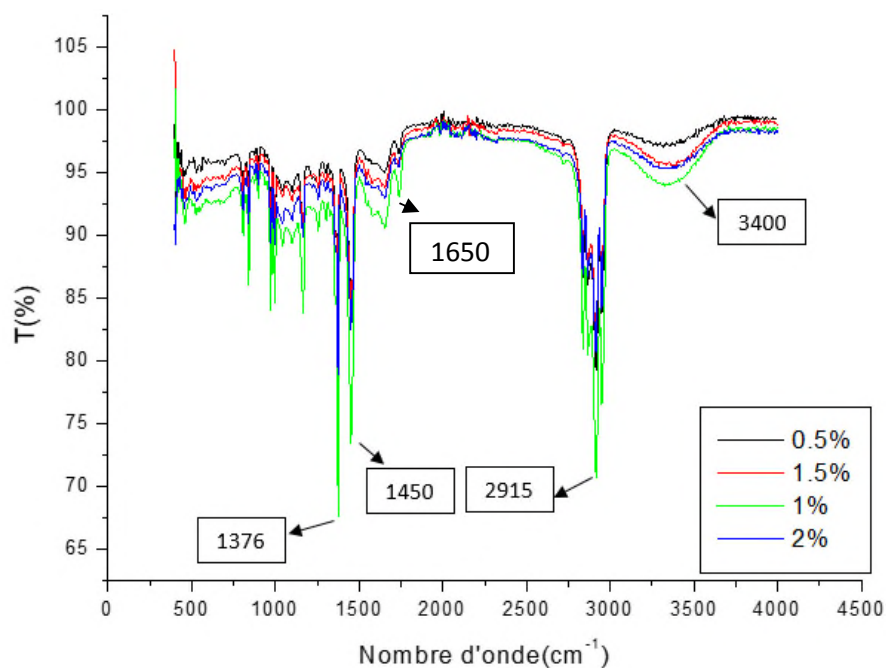


Figure 38 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0.5 à 2%) de pro-oxydant a base de calcium après 67 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

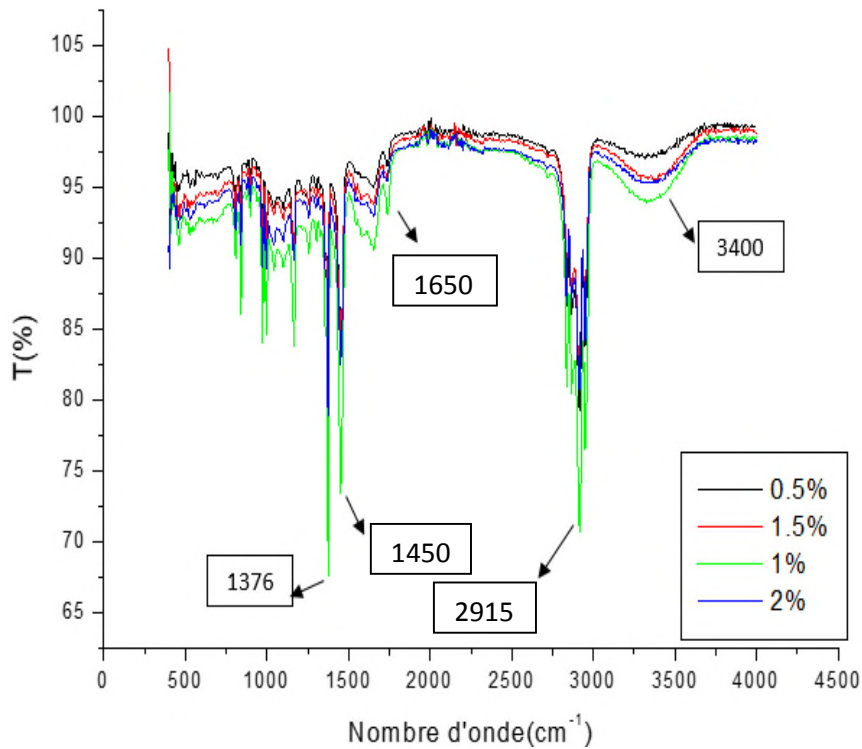


Figure 39 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0.5 à 2%) de pro-oxydant à base de calcium après 90 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

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 de bande [1738 cm^{-1}] caractéristiques des groupements carbonyles (C=O), et une autre [3400 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,% a subi une dégradation plus importante que ceux à 0%, 0, 5%,1.5%et 2% après 90 jours de thermo dégradation.

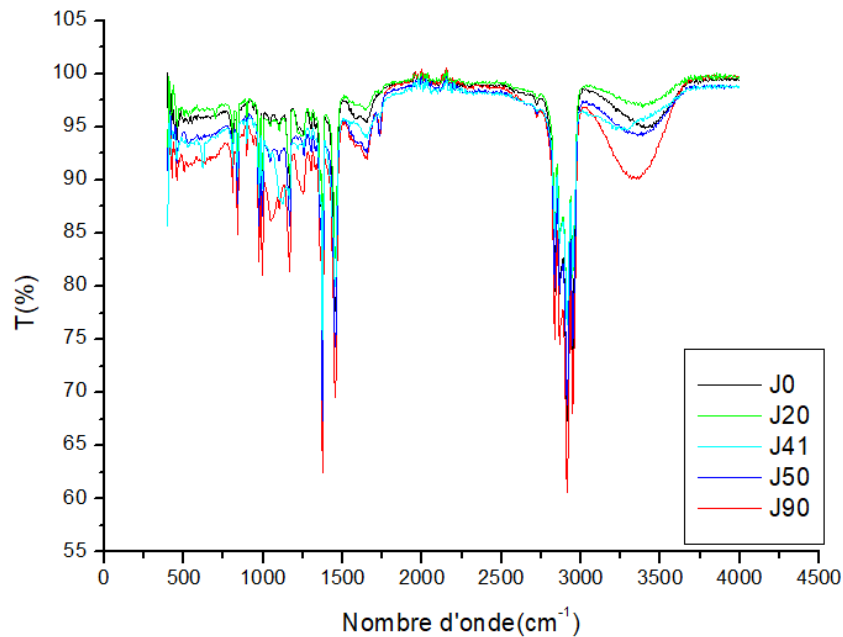


Figure 40 : Spectre IRTF des échantillons du PP à 0.5% de pro-oxydant à base de calcium avant et après différentes durées dans le domaine 400-4000 Cm^{-1} .

Cette figure, nous montre l'échantillon à 0,5% d'.additif exposé au vieillissement thermique au cours du temps, elles montrent la présence de bandes d'absorptions a [1376 cm^{-1}]Caractéristique des liaisons CH_3 qui apparaissent a 0 jours et qui disparaissent au cours du temps, et une bande à 3400 cm^{-1} qui apparait au bout de 20^{ème} jours, et qui diminue après 90^{ème} jours qui signifie la formation des groupements carbonyles et des groupements hydroxyles (OH) au cours de cette périodes de vieillissement.

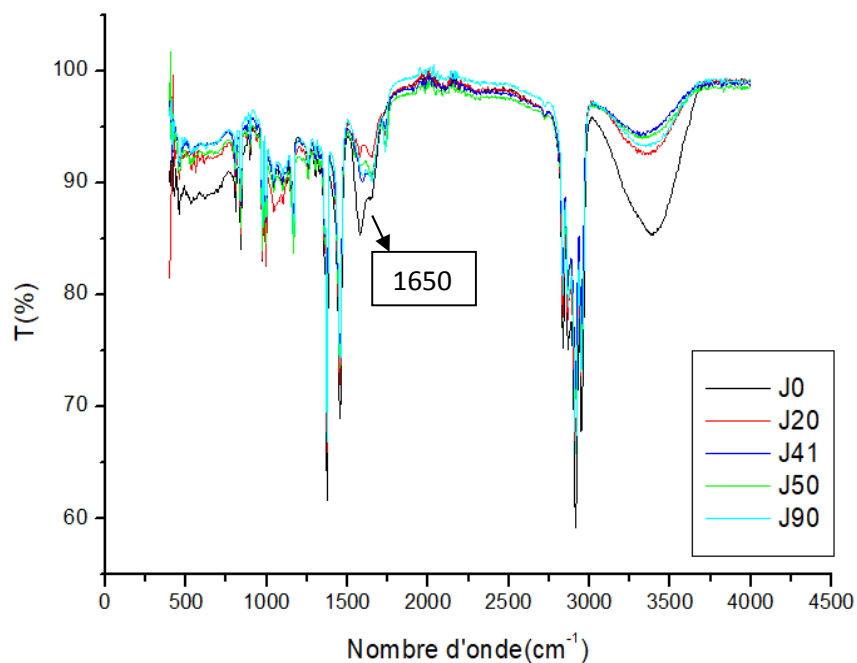


Figure 41 : Spectre IR ATR des échantillons du PP à 1% de pro-oxydant à base de calcium avant et après différentes durées dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

. Cette figure, nous montre l'échantillon à 1% d'additif exposé au vieillissement thermique au cours du temps, elles montrent la présence de bandes d'absorptions a [1375 et 1450 cm^{-1}] Caractéristique des liaisons CH_3 qui apparaît a 0 jours et qui disparaissent au cours du temps, et la formation d'un pic très intense à 3400 cm^{-1} qui apparaît au bout de 20^{ème} jours, et qui augmente après 90^{ème} jours qui signifie la formation groupements hydroxyles au cours de cette période de vieillissement à 1% d'agent oxydant.

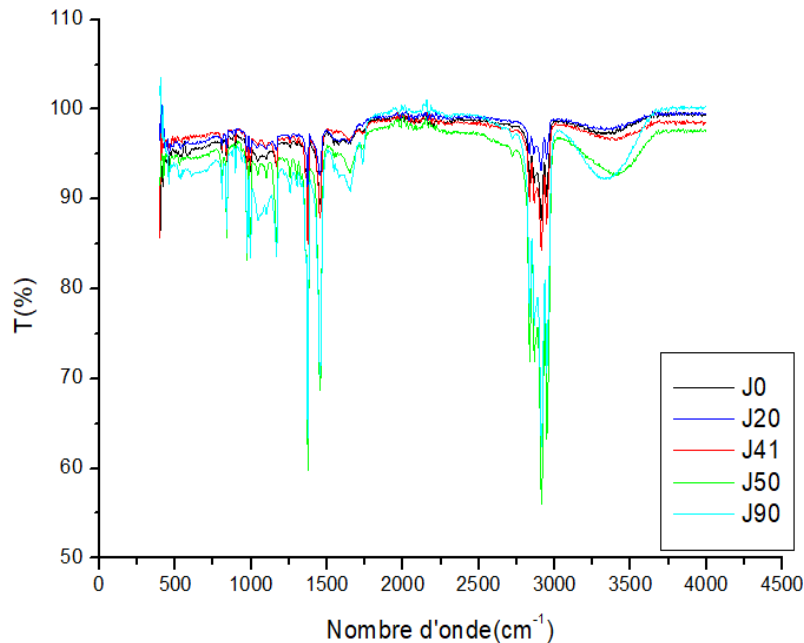


Figure 42 : Spectre IR ATR des échantillons du PP à 1,5% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

Dans la figures 27 montre la présence de bandes d'absorptions entre [1376cm^{-1}] caractéristique des liaisons CH_3 qui apparaissent à 0 jours et qui disparaissent au cours du temps, et une bande a 3400 cm^{-1} qui apparaît au bout de 20^{ème} jours, et qui diminue après 90^{ème} jours qui signifié la non-formation des groupements carbonyles, mais formation d'un pic très intense à 3400 cm^{-1}

Et des bandes entre [3400 cm^{-1}] caractéristique de groupements hydroxyles (OH), au cours de cette période de vieillissement du polypropylène à 1.5% d'agent oxydant.

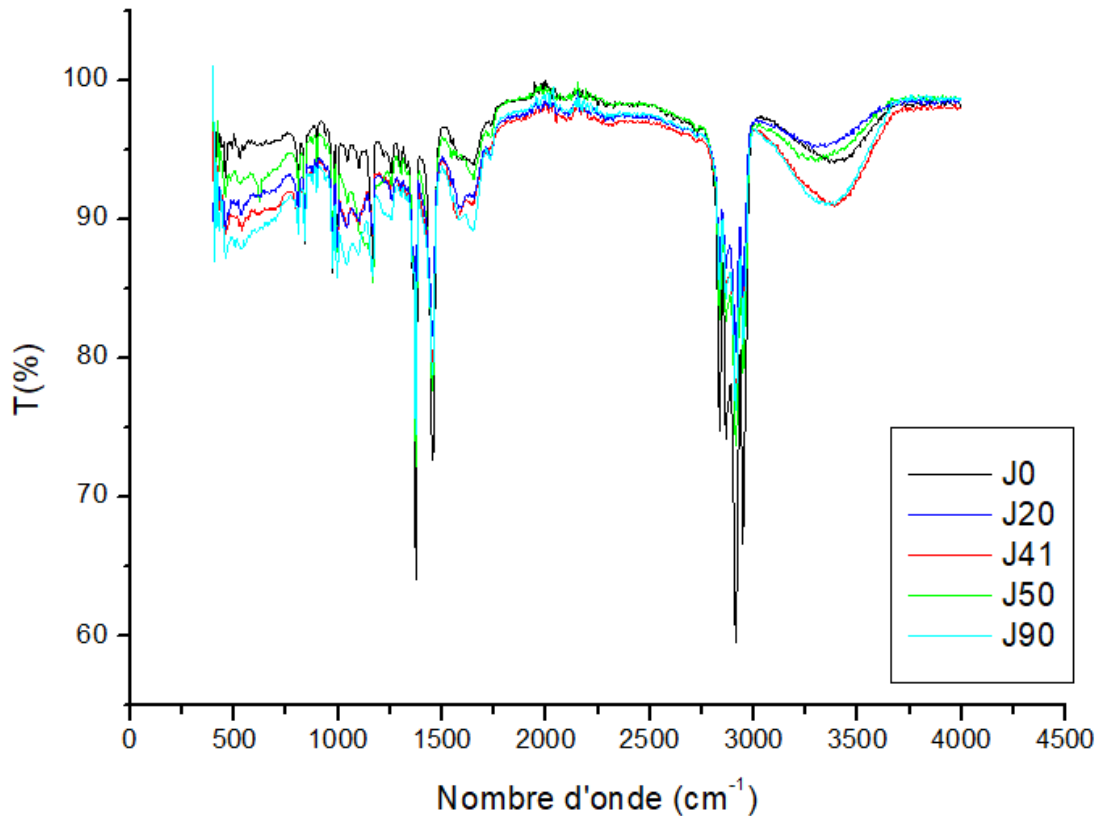


Figure 43: Spectre IR ATR des échantillons du PP à 2% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

Cette figure nous montre l'échantillon à 2% d'agent pro-dégradant au cours du temps elle montre la présence des bandes d'absorption [1376 cm^{-1}] caractéristiques de liaisons CH_3 qui apparaissent à 0 jours et disparaissent au cours du temps, et une bande à 3400 cm^{-1} qui apparaît au bout du 20^{ème} jours, et qui diminue après 90 jours qui signifie formation des groupements carbonyles et des groupements hydroxydes au cours de cette période du vieillissement thermique.

L'indice de carbonyle

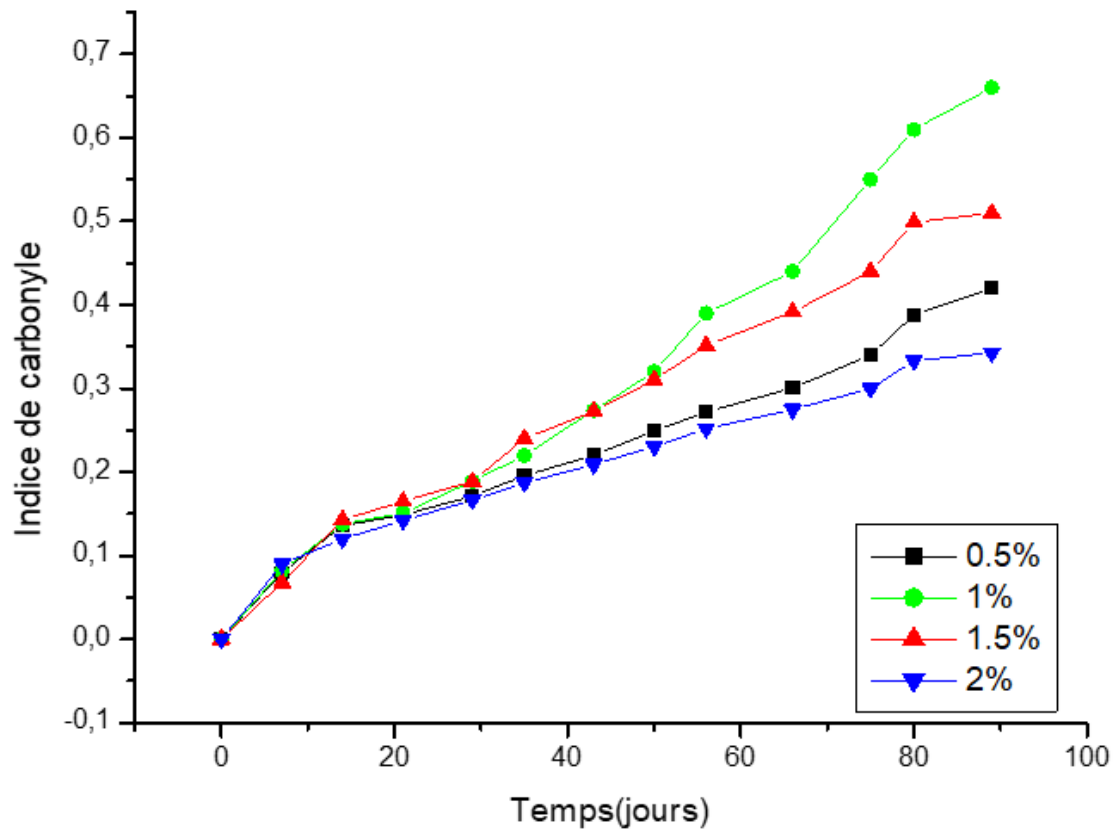


Figure 44 : La variation de l'indice de carbonyle de PP à (0% et 2%) au cours de la thermo-oxydation.

D'après la figure 29 on constate que l'indice de carbonyle augmente d'une façon remarquable pour l'échantillon à 1% d'additifs au cours de la thermo-oxydation. Contrairement pour l'échantillon à (0%, 2%) d'additifs.

III.6. Résultats de la traction :

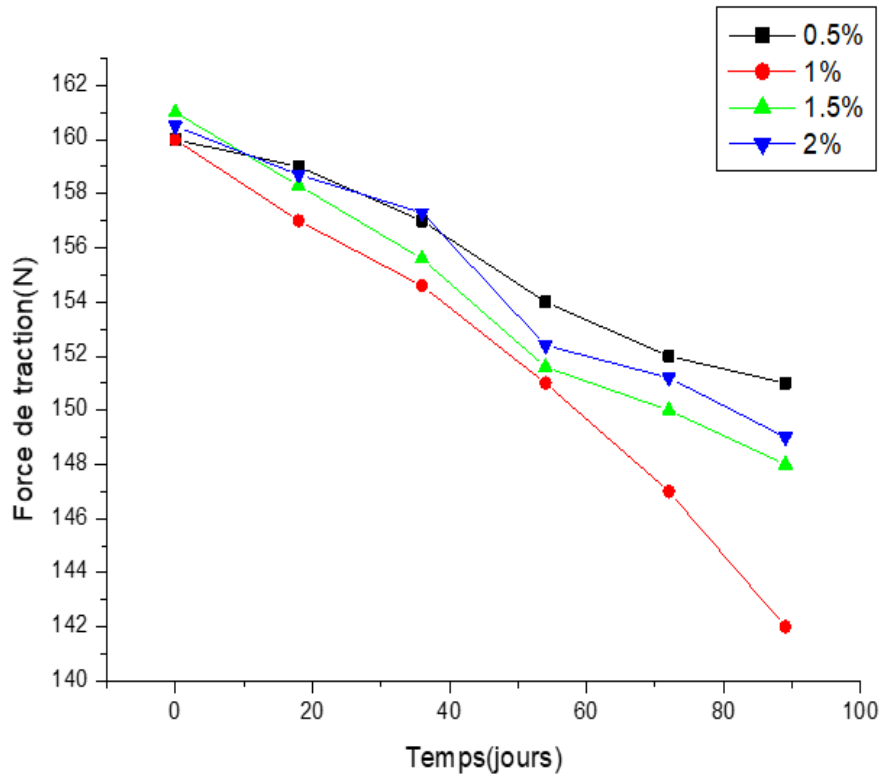


Figure 45 : Courbe représentative de la force à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à (0 à 2 %) de pro-oxydant à base de calcium

Les courbes obtenues dans la figure 30, montrent une diminution importante de la force à la rupture pour l'échantillon 1% du pro-oxydant à base de calcium.

La force à la rupture de l'échantillon à 1% d'additif a atteint une valeur de 142 N après 90 jours d'exposition à l'étuve.

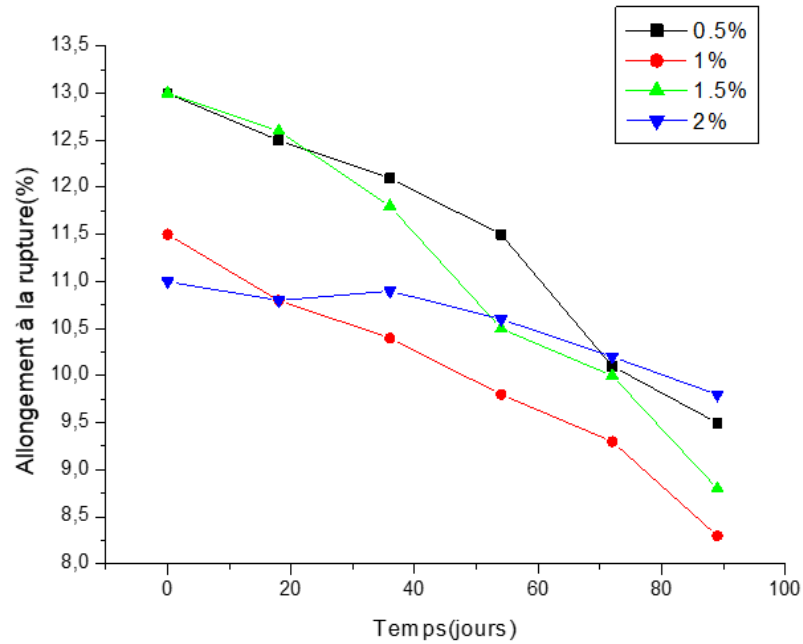


Figure 46 : Courbe représentative de la force à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à (0 à 2 %) de pro-oxydant à base de calcium

Les courbes obtenues dans la figure 31, montrent une diminution importante du allongement à la rupture pour l'échantillon 1% du pro-oxydant à base de calcium.

La force à la rupture de l'échantillon à 1% d'additif a atteint une valeur de 2.3% après 90jours d'exposition à l'étuve, cela est dû à la dégradation de l'échantillon 1% de pro-oxydant

III .6.1. Comparaison entre les échantillons traités par le stéarate de sodium et ceux traités par le stéarate de calcium

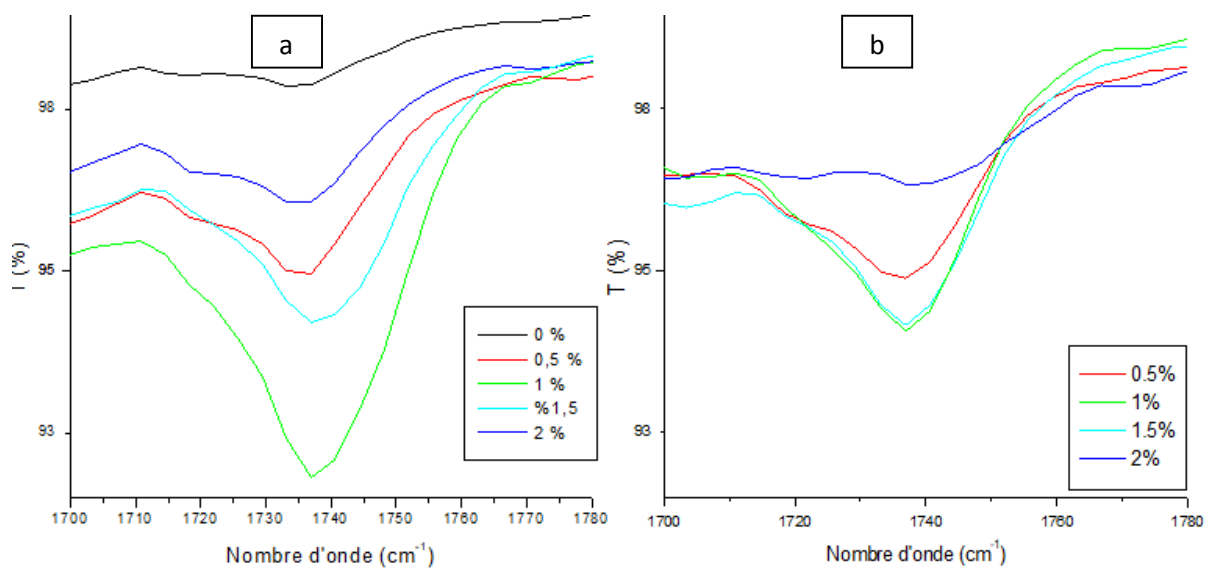


Figure 47 : Spectre IR ATR des échantillons à base de sodium (a) et à base de calcium (b)

après 90 jours de traitement thermique.

Les deux figures (à et b) montrent que les pics de C=O (PP+ stéarates de sodium) avec des différents taux (0 à 2%) sont plus intenses que les pics C=O (PP+ stéarate de calcium).

Pro-oxydant 1%	PP+ stéarate de sodium	PP+ stéarate de calcium
Perte de masse(%)	1,68	2,122
Indice de carbonyle(%)	0,66	1,54
Force de traction(N)	142	80
Allongement à la rupture(%)	8,75	2,3

Tableau III.4 : comparaison de résultats obtenu après 90 jours pour (PP+1% de pro-oxydant).

Cette étude s’effectue sur des échantillons à différent taux (0, 0.5, 1,1.5, 2%) de pro-oxydant à base de calcium et de sodium.

III.1 : perte de masse

Comme précédemment, la perte de masse est calculée avec la relation suivante :

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

Ou’ :

m_i et **m_f** représentent la masse des échantillons de polypropylène respectivement avant et après la 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	8 jours	20 jours	27 jours	37 jours	47 jours	67 jours	77 jours	90 jours
PP vierge	0	0,175	0,443	0,505	0,542	0,994	1,382	1,405	1,417
PP+0.5%	0	0,185	0,479	0,545	0,578	1,065	1,423	1,53	1,58
PP+1%	0	0,316	0,738	0,738	0,851	1,265	1,967	1,970	2,122
PP+1.5%	0	1,196	0,650	0,650	0,643	1,032	1,475	1,479	1,510
PP+2%	0	0,18	0,474	0,532	0,569	1,043	1,413	1,429	1,456

Tableau 4 : pourcentage de la perte de masse en fonction du temps et du taux de pro-oxydant à base de sodium.

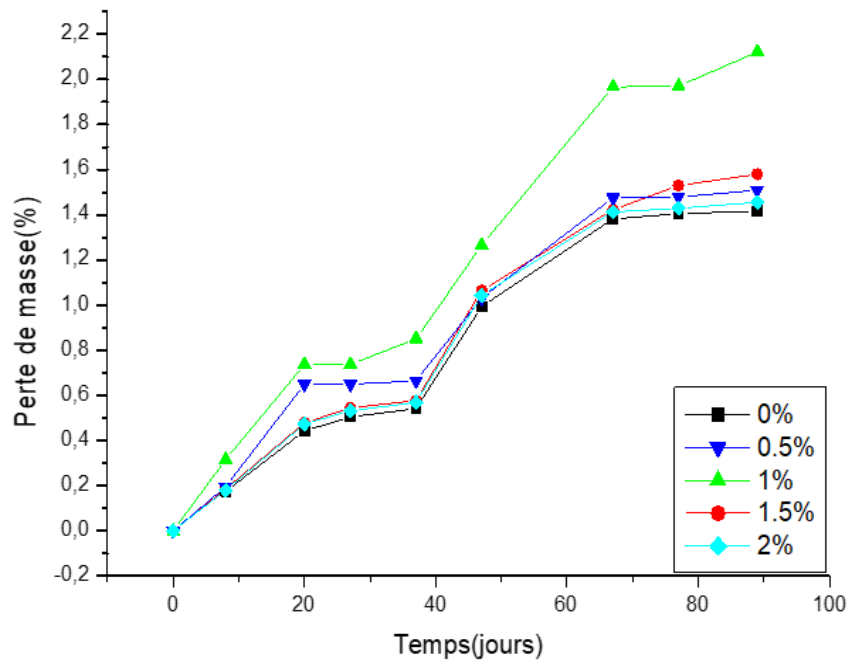


Figure 16 : La variation de la perte de masse des échantillons de PP à (0, 0.5, 1, 1,5 et 2% de pro-oxydant à base de Sodium) au cours de la thermo-dégradation.

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

On remarque une augmentation de la perte masse pour tous échantillons, au cours du temps dans l'étuve fixé 70C°. ceci est attribué au mécanisme de dégradation.

A partir de 40 jours la perte de masse devient plus en plus importante elle est bien marquée pour l'échantillon à 1% en pro-oxydant.

III.2. Résultats IR –ART :

III.2.1. caractérisation des différents échantillons avant et après la thermo-oxydation par spectroscopie IR-ART :

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 : taux d'additif et le temps d'exposition à une température de 70C°.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
2950	Bande d'élongation asymétrique des CH ₃
[2860-3047]	Bande de caractéristique du groupement méthylique (CH ₂)
1376	Déformation symétrique des CH ₃
1450	Déformation du plan (CH ₂)

Tableau 5 : Les principales bandes d'absorption caractéristiques du pp.

Les figures ci-dessous illustrent les spectres IR ATR des films de pp à (0 à 2%) d'additif, et montrent les changements qui ont lieu dans les échantillons de pp durant le processus de thermo-oxydation dans le domaine 400-4000 cm⁻¹.

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

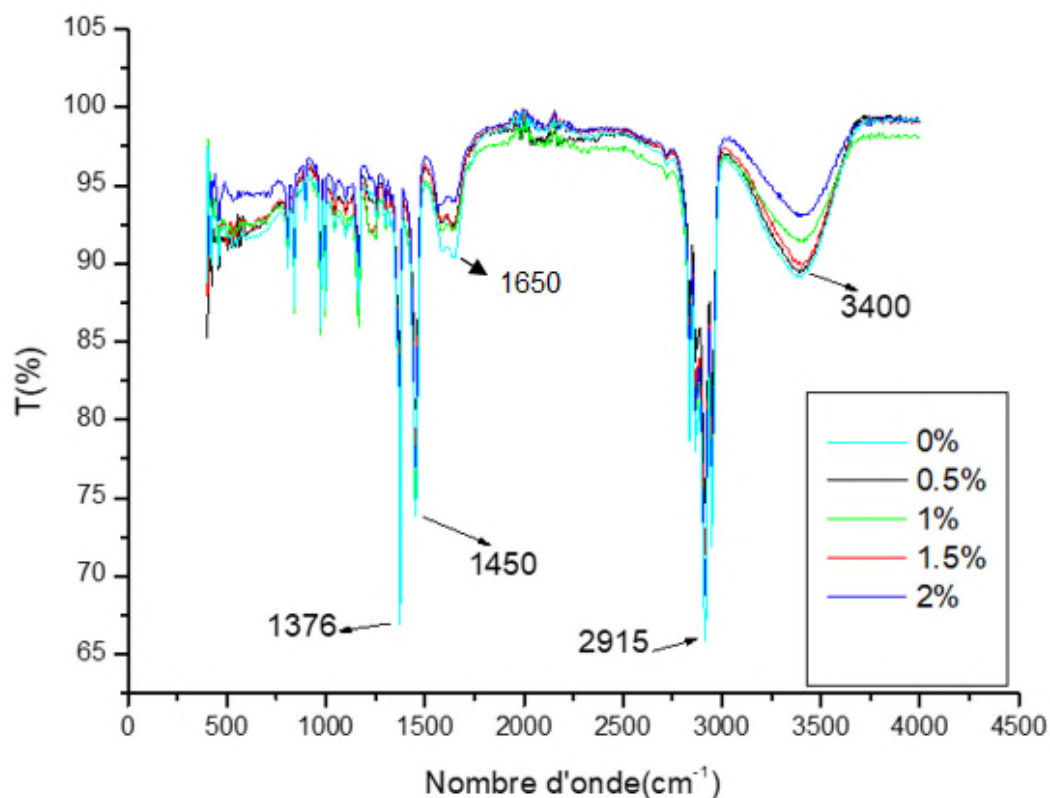


Figure 17 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0 à 2%) de pro-oxydant à base de sodium avant dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

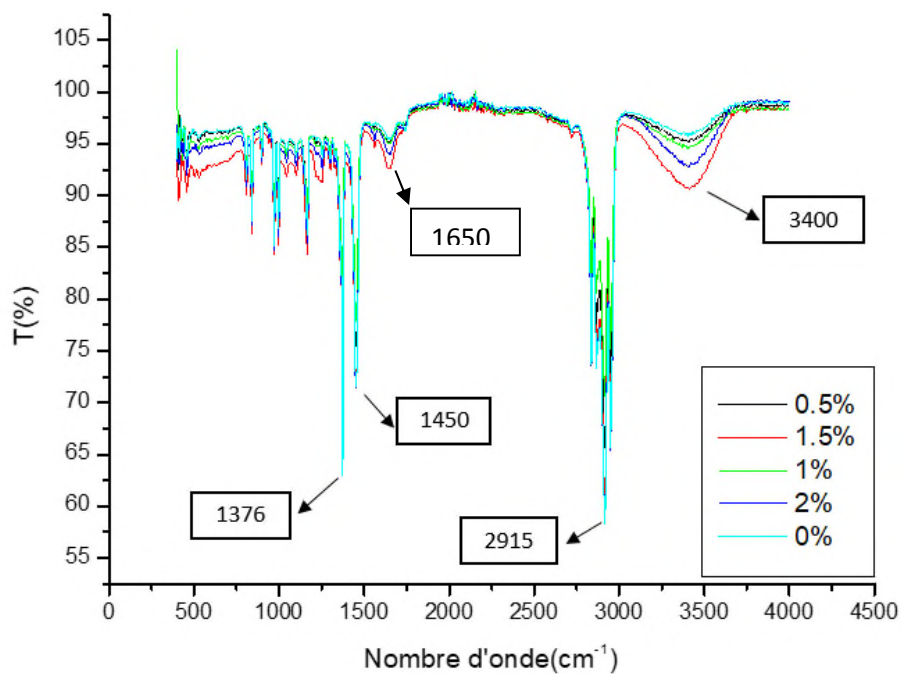


Figure 18 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0 à 2%) de pro-oxydant à base de sodium après 20 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1}

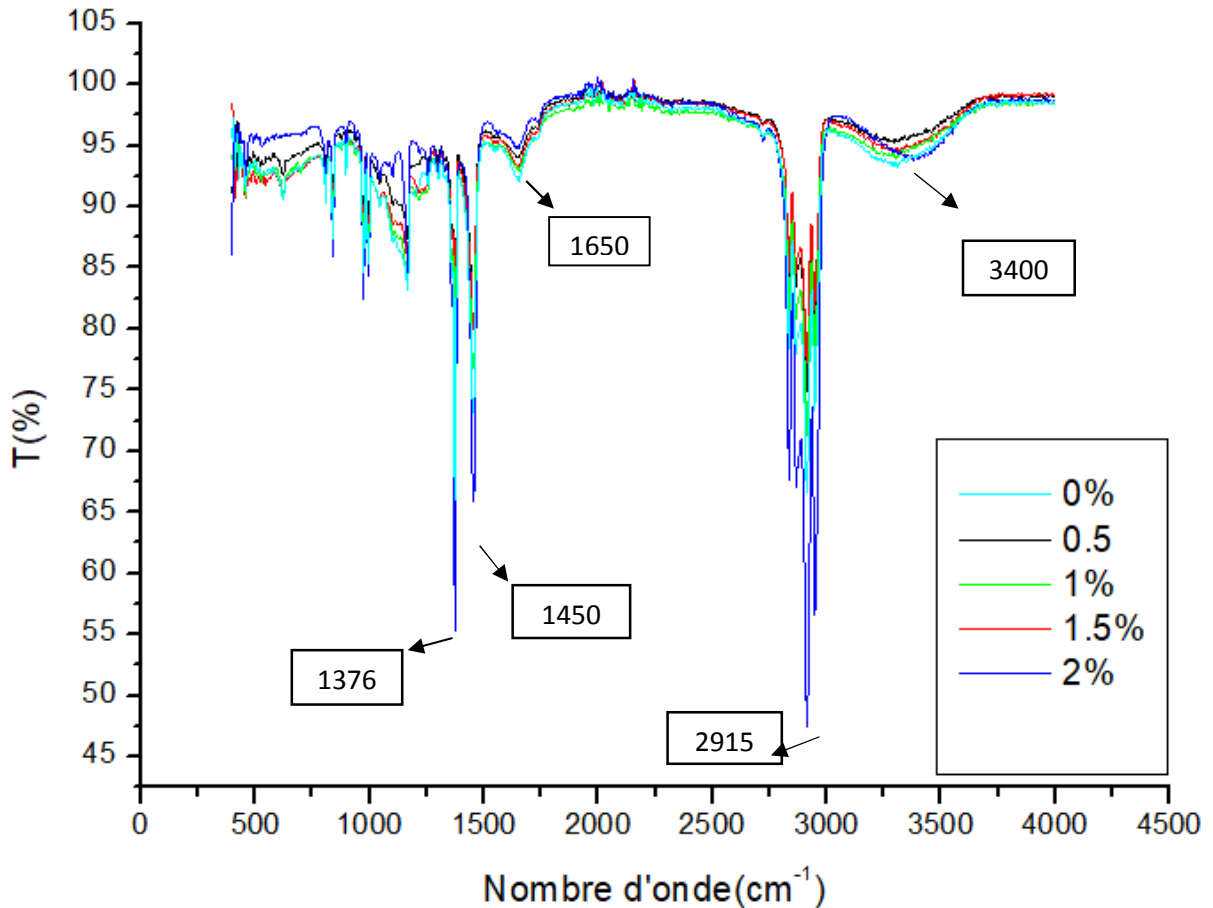


Figure 19 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0, 0.5, 1, 1.5 et 2%) de pro-oxydant à base de sodium après 30 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1}

Les figures (2, 3,4) correspondent aux spectres d'absorption en IR des échantillons différents taux de pro-oxydant respectivement avant dégradation, à 20 jours et 30 jours d'exposition à 70°C montrent des bandes d'absorption caractéristiques du PP.

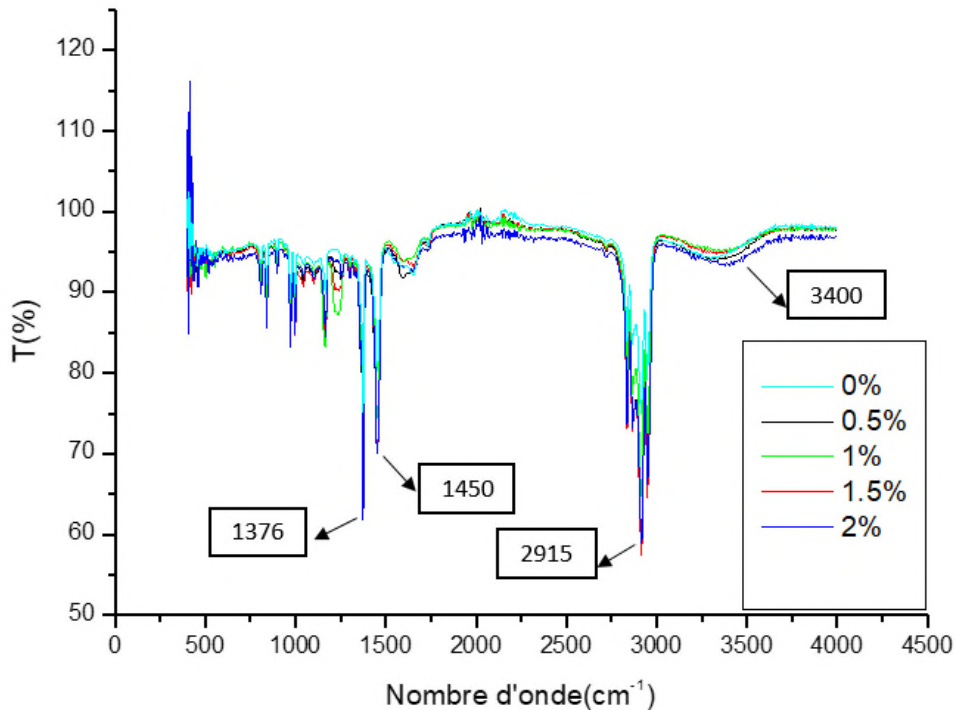


Figure 20 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0, 0.5, 1, 1.5 et 2%) de pro-oxydant a base de sodium après 41 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

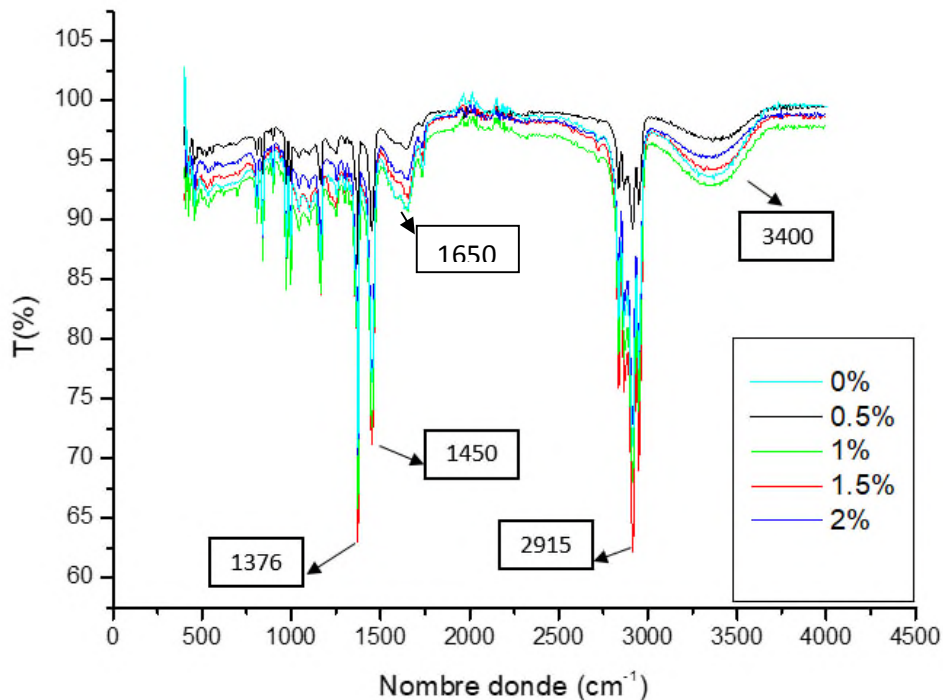


Figure 21 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0, 0.5, 1, 1.5 et 2%) de pro-oxydant a base de sodium après 50 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

Pour les figures (5,6), Après exposition des différents échantillons à la thermo dégradation, on constate en plus des bandes qui caractérisent le polypropylène, l'apparition des bandes entre $[1738 \text{ cm}^{-1}]$ caractéristiques des groupements carbonyles ($\text{C}=\text{O}$), et une autre à 3400 qui 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-oxydant. Cependant, les échantillons à 1, % et 1.5% ont subi une dégradation plus importante que ceux à 0%, 0,5, et 2% après 90 jours de thermo dégradation.

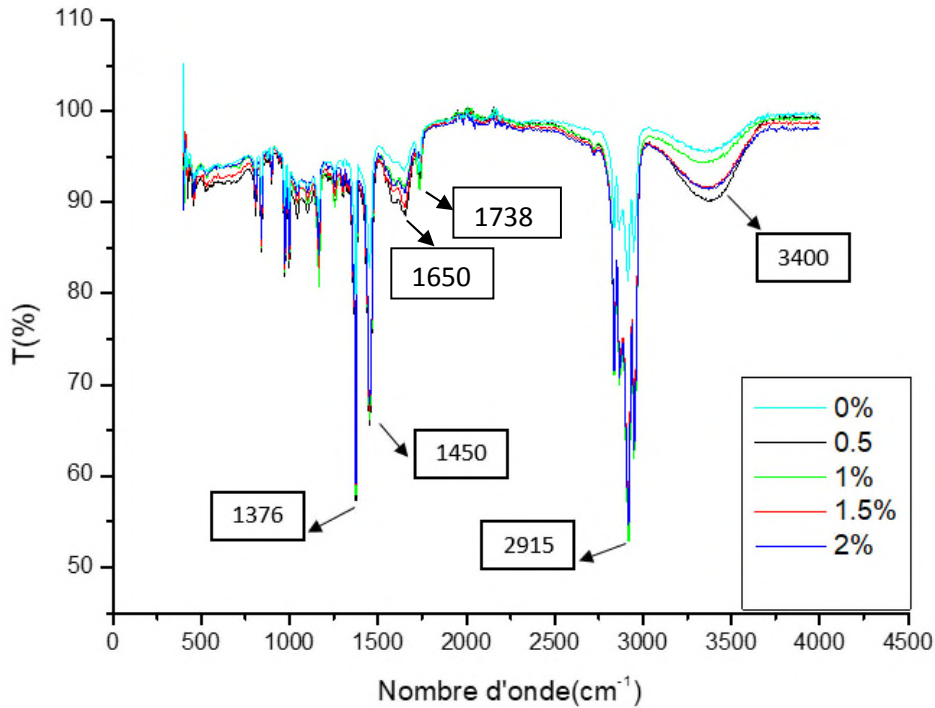


Figure 22 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0, 0.5, 1, 1,5 et 2%) de pro-oxydant à base de sodium après 67 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

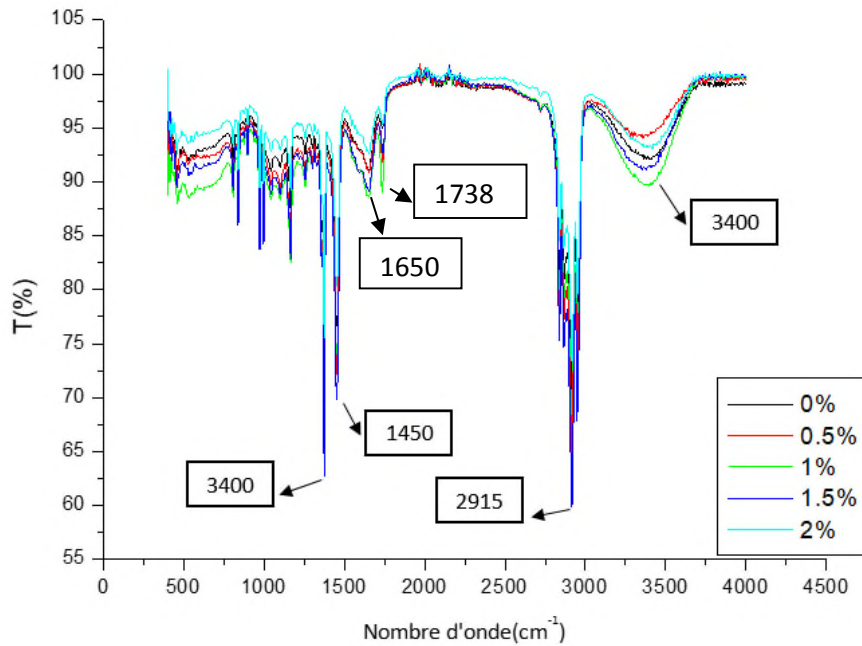


Figure 23 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0, 0.5, 1, 1,5 et 2%) de pro-oxydant à base de sodium après 90 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1}

Pour les figures (7,8), Après exposition des différents échantillons à la thermo dégradation, on constate en plus des bandes qui caractérisent le polypropylène, l'apparition de bande [1738cm^{-1}] caractéristiques des groupements carbonyles (C=O), et une autre [3400cm^{-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,% a subi une dégradation plus importante que ceux à 0%, 0, 5,1.5%et 2% après 90 jours de thermo dégradation.

III.2.2. □ Caractérisation des différents taux de pro-oxydant avant et après la thermo-dégradation par Spectroscopie IR ATR

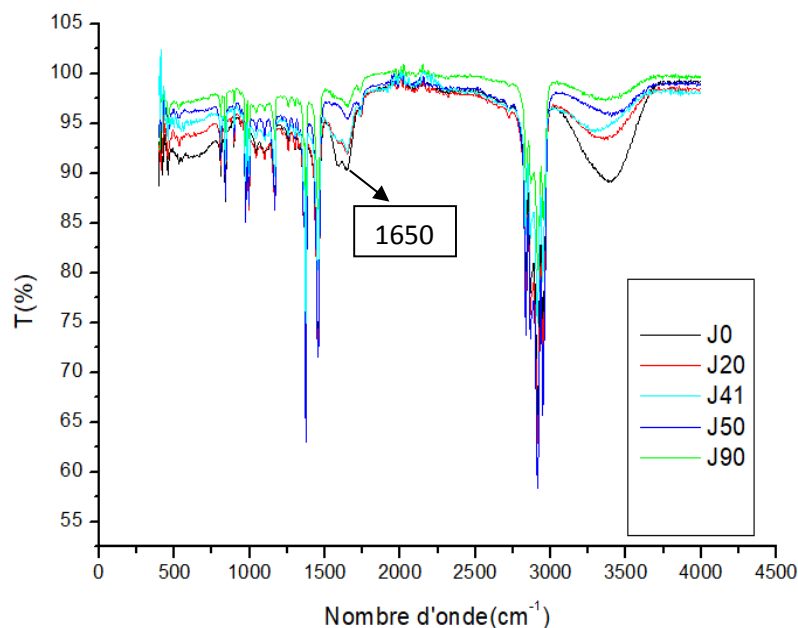


Figure 24 : Spectre ATR des échantillons du PP à 0% de pro-oxydant à base de sodium avant et après différentes durées dans le domaine $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$.

Dans cette figure, échantillon à 0 % additif au cour du temps, elle montre elle montre absence des bandes d'absorptions [1738cm^{-1}] ce qui signifie la non-formation des groupements carbonyles et formation d'une bande à 3400cm^{-1} ce qui signifie la formation des groupements hydroxyles au cour de cette périodes de vieillissement du polypropylène à 0% d'agent oxydant.

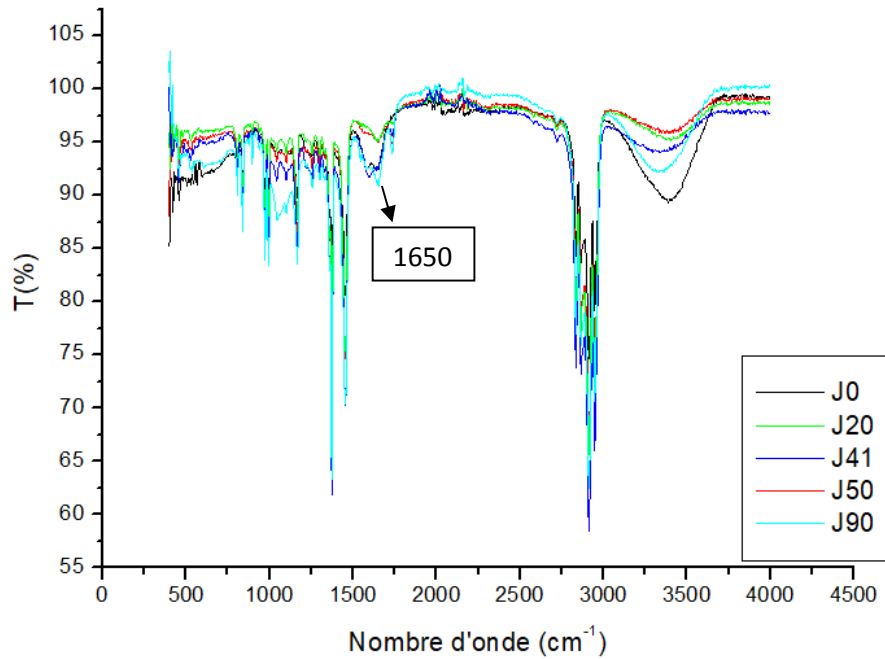


Figure 25 : Spectre IRTF des échantillons du PP à 0.5% de pro-oxydant à base de sodium avant et après différentes durées dans le domaine 400-4000 Cm^{-1} .

Cette figure, nous montre l'échantillon à 0,5% d'.additif exposé au vieillissement thermique au cours du temps, elles montrent la présence de bandes d'absorptions a [1376cm^{-1}] Caractéristique des liaisons CH_3 qui apparaît a 0 jours et qui disparaissent au cours du temps, et une bande à 3400cm^{-1} qui apparaît au bout de 20^{ème} jour, et qui diminue après 90^{ème} jours qui signifie la formation des groupements carbonyles et des groupements hydroxyles au cours de cette période de vieillissement.

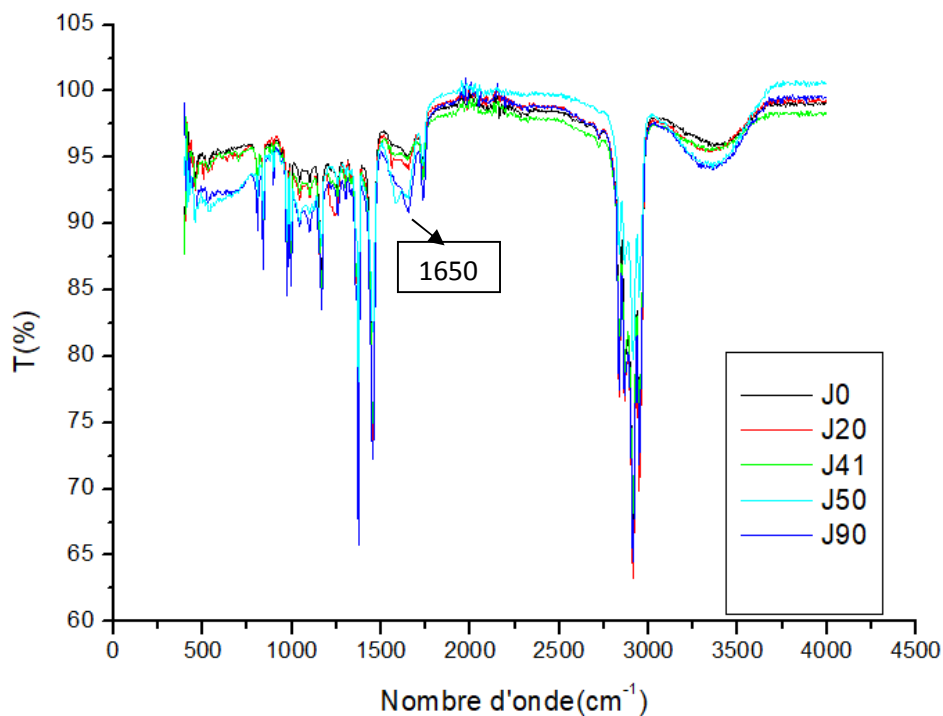


Figure 26: Spectre IR ATR des échantillons du PP à 1% de pro-oxydant à base sodium avant et après différentes durées dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

Cette figure, nous montre l'échantillon à 1% d'additif exposé au vieillissement thermique au cours du temps, elles montrent la présence de bandes d'absorptions à $[1376 \text{ cm}^{-1}]$ Caractéristique des liaisons CH_3 qui apparaît a 0 jours et qui disparaissent au cours du temps, et une bonde à 3400 cm^{-1} qui apparait au bout de 20^{ème} jours, et qui augmente après 90^{ème} jours qui signifie la formation des groupements carbonyles et des groupements hydroxyles au cours de cette période de vieillissement.

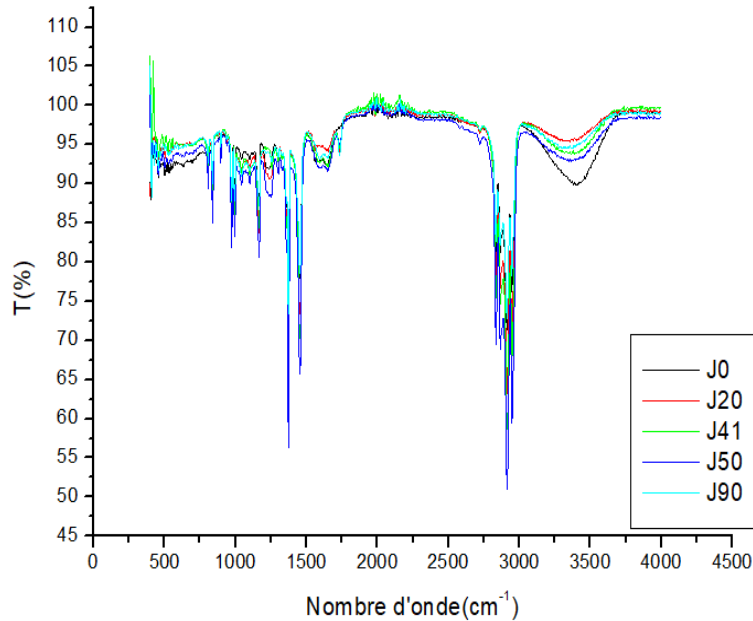


Figure 27 : Spectre IR ATR des échantillons du PP à 1,5% de pro-oxydant à base Sodium avant et après différentes durées dans le domaine $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

Dans la figure 12, échantillon 1.5% d'additif ou cour du temps, elle montre la présence de bandes d'absorptions à $[1376]$ caractéristique des liaisons CH_3 qui apparaissent à 0 jours et qui et qui disparaissent au cours du temps, et une bonde a 3400 cm^{-1} qui apparait au bout de 20^{ème} jours, et qui diminue après 90^{ème} jours qui signifié la non-formation des groupements carbonyles, mais formation d'un pic très intense a 3400 cm^{-1}

Et des bondes entre $[3400 \text{ cm}^{-1}]$ caractéristique de groupements hydroxyles (OH), au cours de cette période de vieillissement du polypropylène à 1.5% d'agent oxydant.

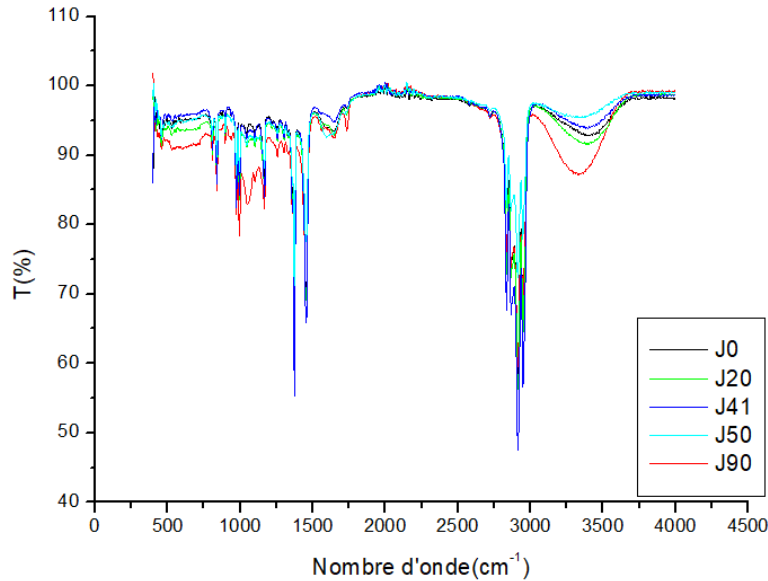


Figure 28 : Spectre IR ATR des échantillons du PP à 2% de pro-oxydant à base de sodium avant et après différentes durées dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

Cette figure nous montre l'échantillon à 2% d'agent pro-dégradant au cours du temps elle montre la présence des bandes d'absorption [1376cm^{-1}] caractéristiques de liaisons CH_3 qui apparaissent à 0 jours et disparaissent au cours du temps, et une bande à 3400cm^{-1} qui apparaît au bout du 20^{ème} jours, et qui diminue après 90 jours qui signifie la non-formation des groupements carbonyles et des groupements hydroxydes au cours de cette période du vieillissement thermique.

L'indice de carbonyle

L'indice de carbonyle est une mesure de la concentration des groupes carbonyles

Dans les films de polypropylène lors de la dégradation.

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

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

$T(\text{CH}_2)$: Transmission de référence de groupement méthyliques dans la région (2860-3047 cm^{-1}) [38].

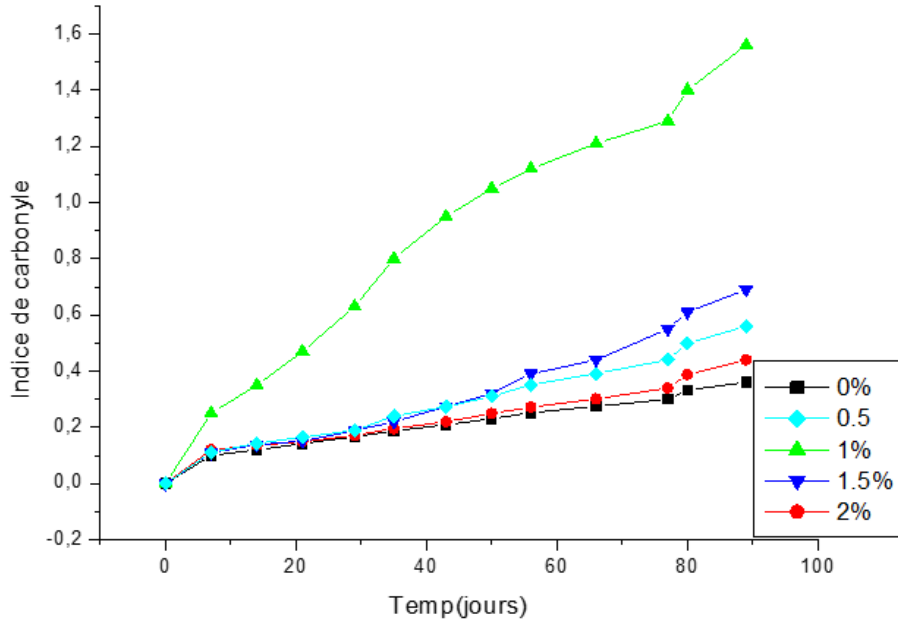


Figure 29 : La variation de l’indice de carbonyle de PP à (0% à 2%) au cours de la thermo-oxydation.

D’après la figure 14 on constate que l’indice de carbonyle augmente d’une façon remarquable pour l’échantillon à 1% d’additifs au cours de la thermo-oxydation. Contrairement pour l’échantillon à (0 à 2%) d’additifs, sur lequel on remarque une variation négligeable de l’indice de carbonyle.

III.4. Résultats de la traction :

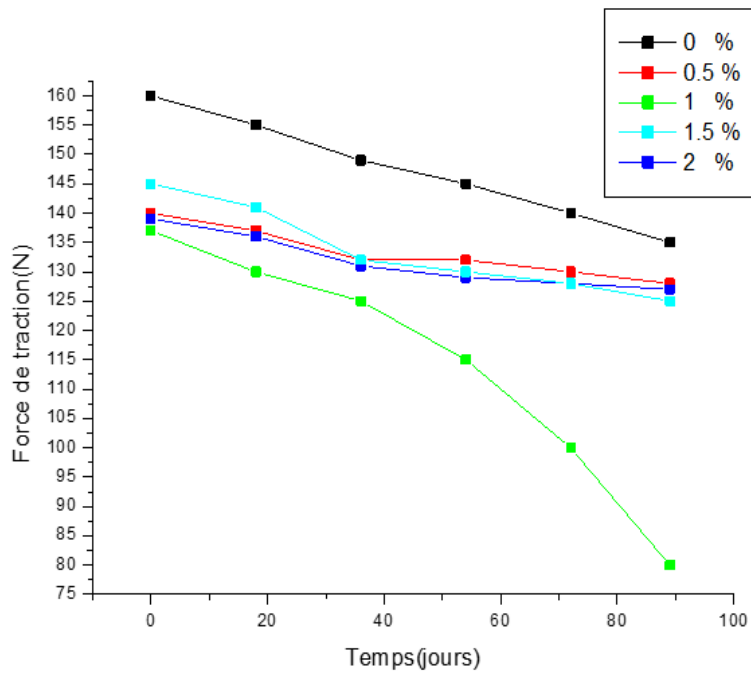


Figure 30 : Courbe représentative de la force à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à (0 à 2 %) de pro-oxydant à base de sodium

Les courbes obtenues dans la figure 15, 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 80 N après 90 jours d'exposition à l'étuve, cela est dû à la dégradation de l'échantillon 1% de pro-oxydant

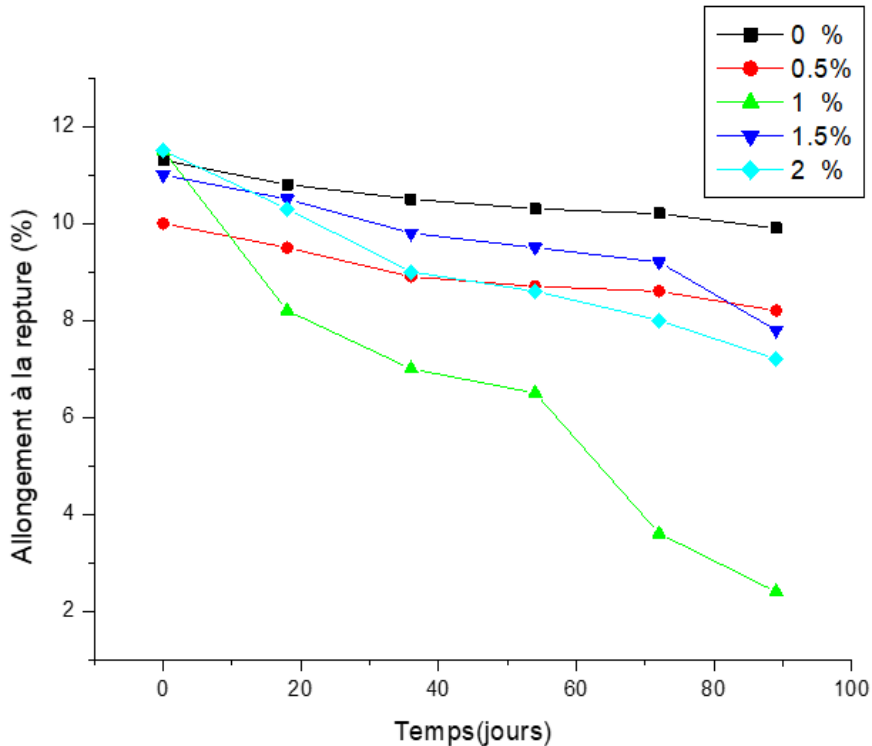


Figure 31 : Courbe représentative de la force à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à (0 à 2 %) de pro-oxydant à base de sodium

Les courbes obtenues dans la figure 16, montrent une diminution importante du allongement 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 2.3% après 90 jours d'exposition à l'étuve, cela est dû à la dégradation de l'échantillon 1% de pro-oxydant

III.5 : perte de masse

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

Temps Taux D'additif	0 jours	08 jours	20 jours	27 jours	37 jours	47 jours	67 jours	77 jours	90 jours
PP+0.5%	0	0.165	0.456	0.526	0.789	1.049	1.251	1.298	1.452
PP+1%	0	0.263	0.646	0.702	0.851	1.216	1.385	1.568	1.68
PP+1.5%	0	0.195	0.512	0,645	0.973	1.047	1.296	1.431	1.464
PP+2%	0	0.154	0.31	0.522	0.873	1.153	1.253	1.386	1.402

Tableau 6 : pourcentage de la perte de masse en fonction du temps et du taux de pro- oxydant à base de calcium.

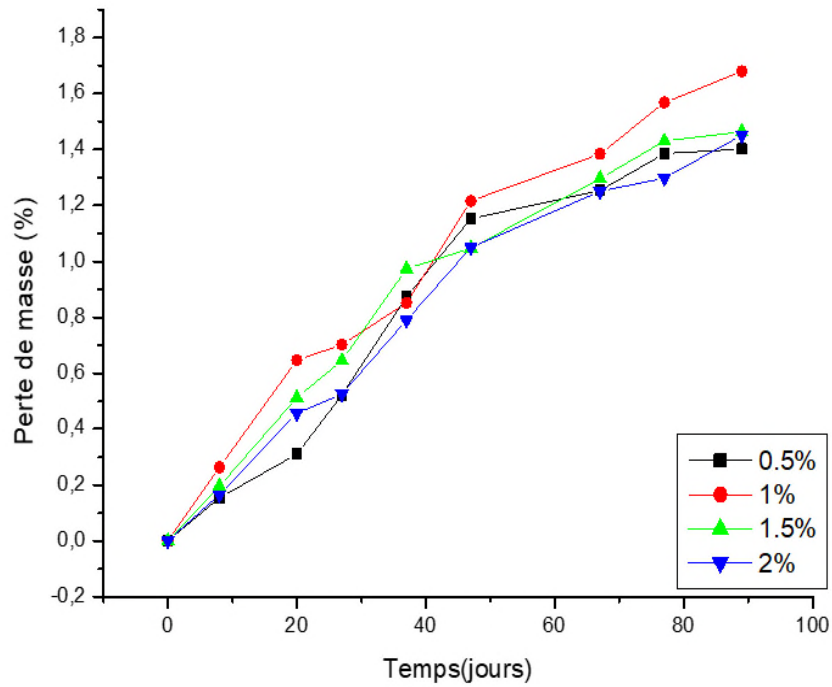


Figure 32 : La variation de la perte de masse des échantillons de PP à (0.5à 2%) de pro- oxydant a base calcium au cours de la thermo-dégradation.

On remarque que le pp+1% de pro-oxydant qui a une perte de masse plus importante que les autre taux.

III.5.1.caractérisation des différents taux de pro-oxydant avant et après thermo- dégradation par spectroscopie IR –ATR

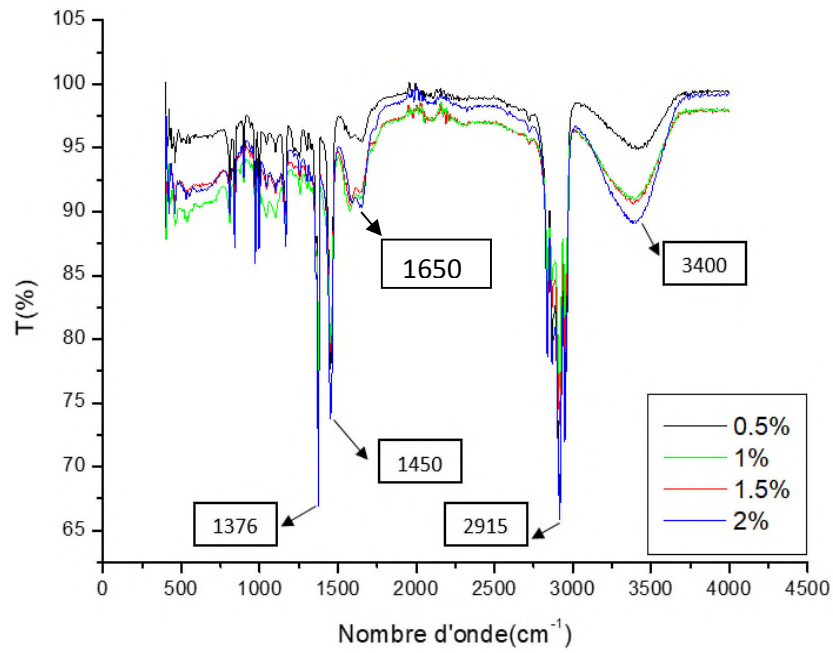


Figure 33 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0.5 à 2%) de pro-oxydant à base de calcium avant dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

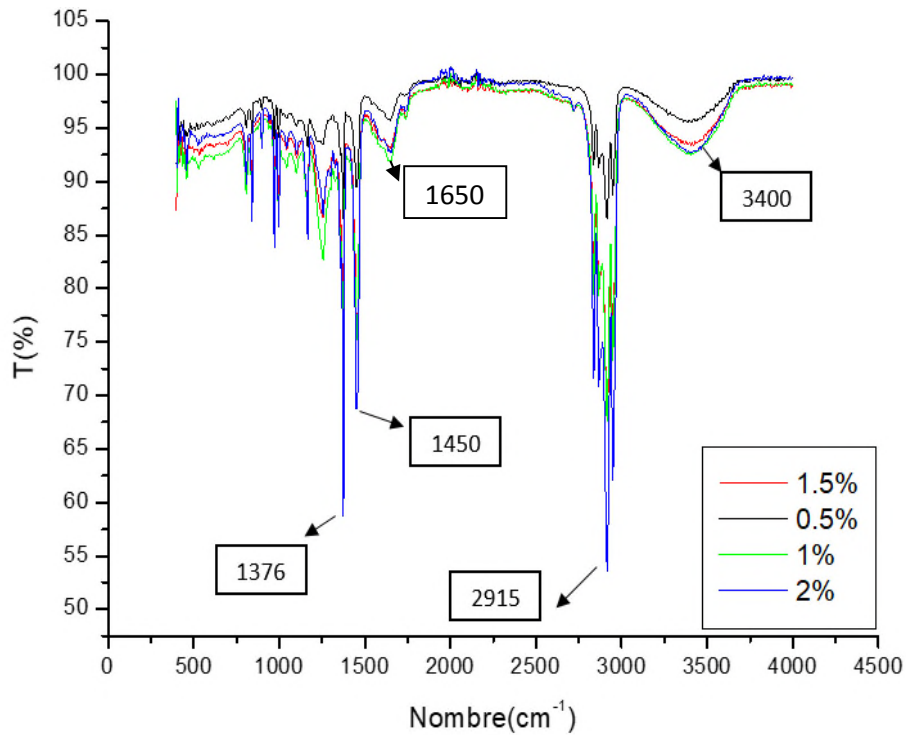


Figure 34 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0.5, 1, 1,5 et 2%) de pro-oxydant à base de calcium après 20 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1}

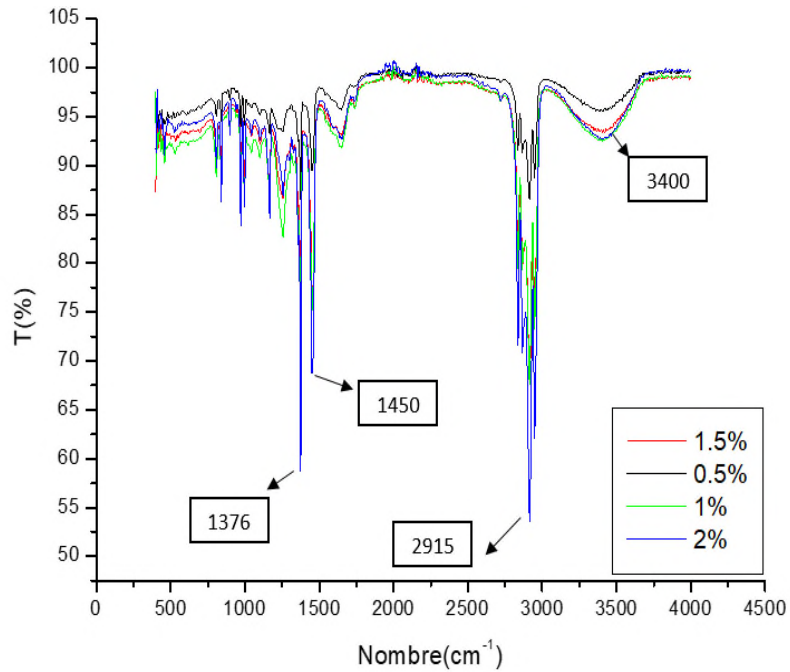


Figure 35 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0.5, 1, 1,5 et 2%) de pro-oxydant à base de calcium après 30 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1}

Les figures (18, 19,20) correspondent aux spectres d'absorption en IR des échantillons différent taux de pro-oxydant (0 à 2%) respectivement avant dégradation, à 20 jours et 30 jours d'exposition à 70°C montrent des bandes d'absorption caractéristiques du PP.

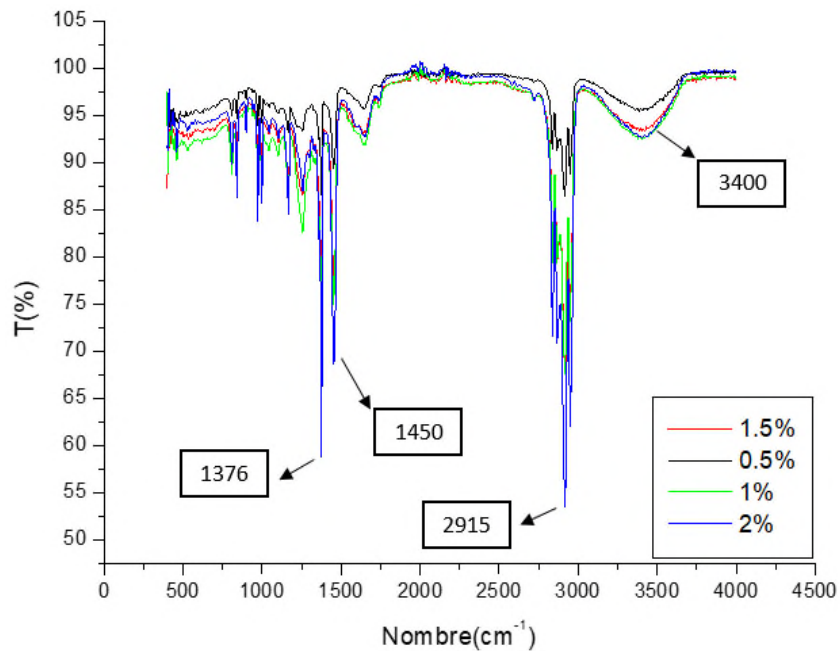


Figure 36 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0 à 2%) de pro-oxydant à base de calcium après 41 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

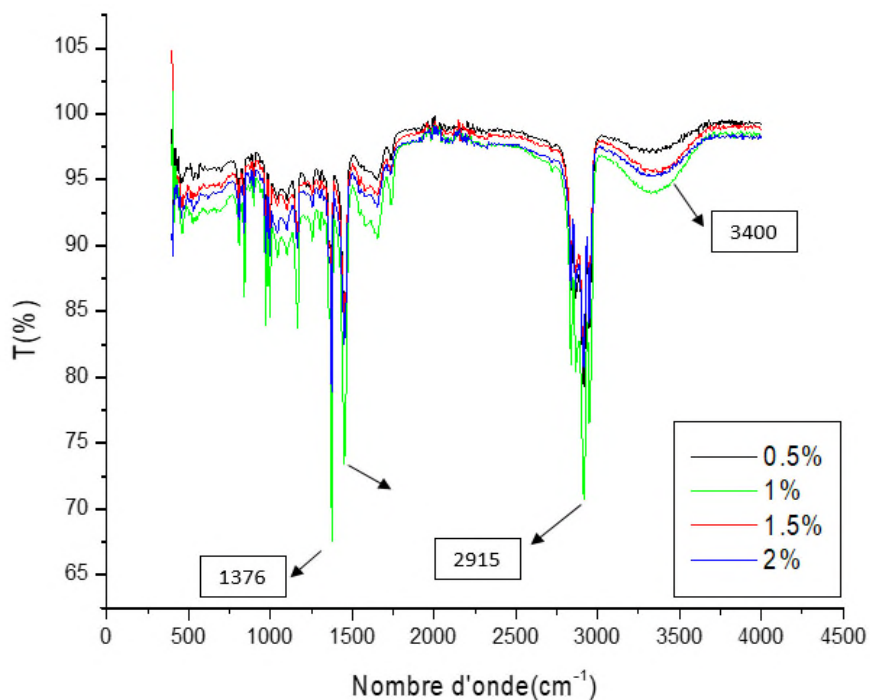


Figure 37 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0.5 à 2%) de pro-oxydant à base de calcium après 50 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

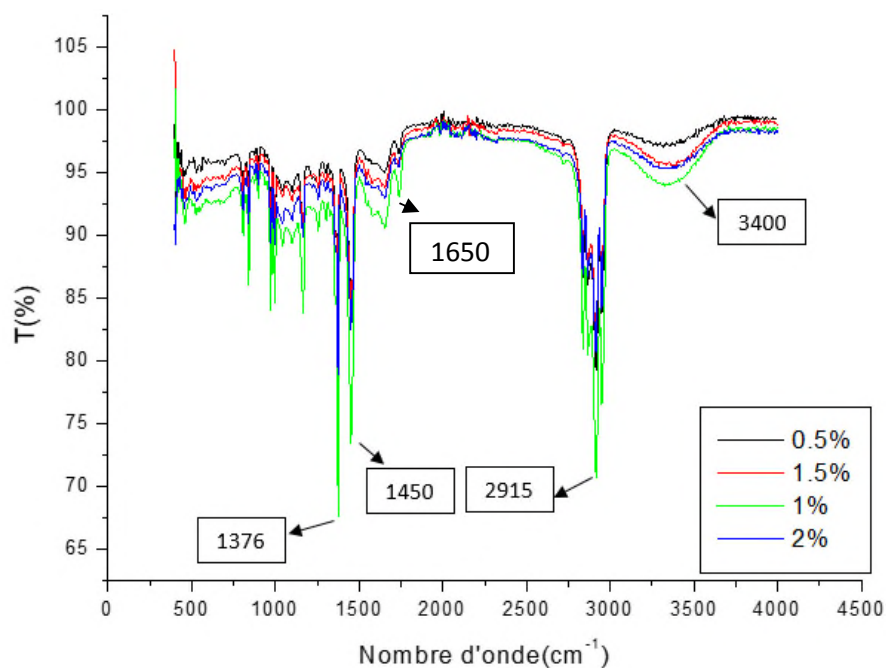


Figure 38 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0.5 à 2%) de pro-oxydant a base de calcium après 67 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

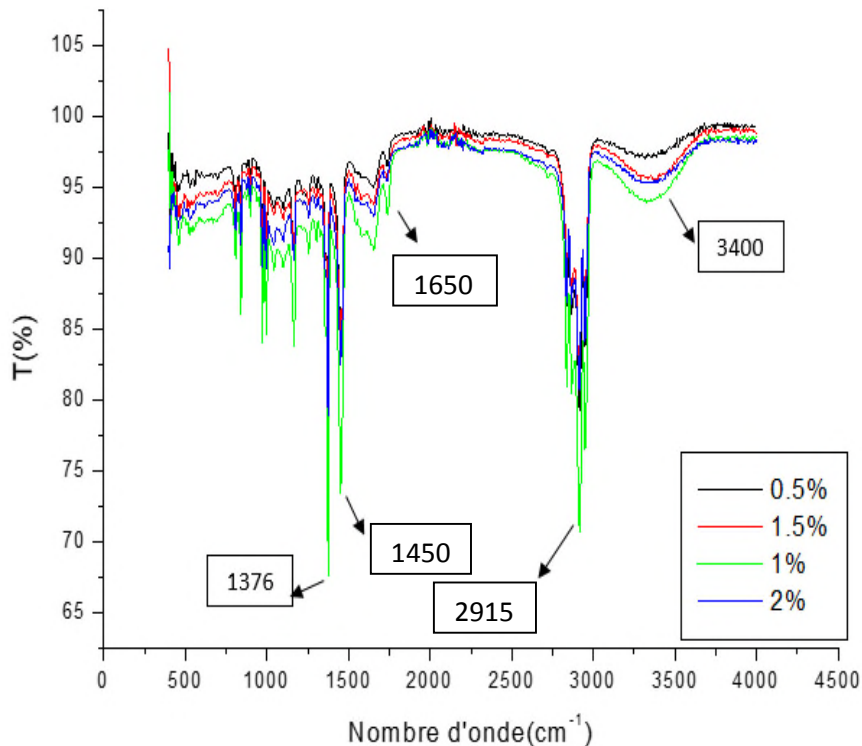


Figure 39 : Spectre IR ATR des échantillons de PP à (0.5 à 2%) de pro-oxydant à base de calcium après 90 jours de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

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 de bande [1738 cm^{-1}] caractéristiques des groupements carbonyles (C=O), et une autre [3400 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,% a subi une dégradation plus importante que ceux à 0%, 0, 5%,1.5%et 2% après 90 jours de thermo dégradation.

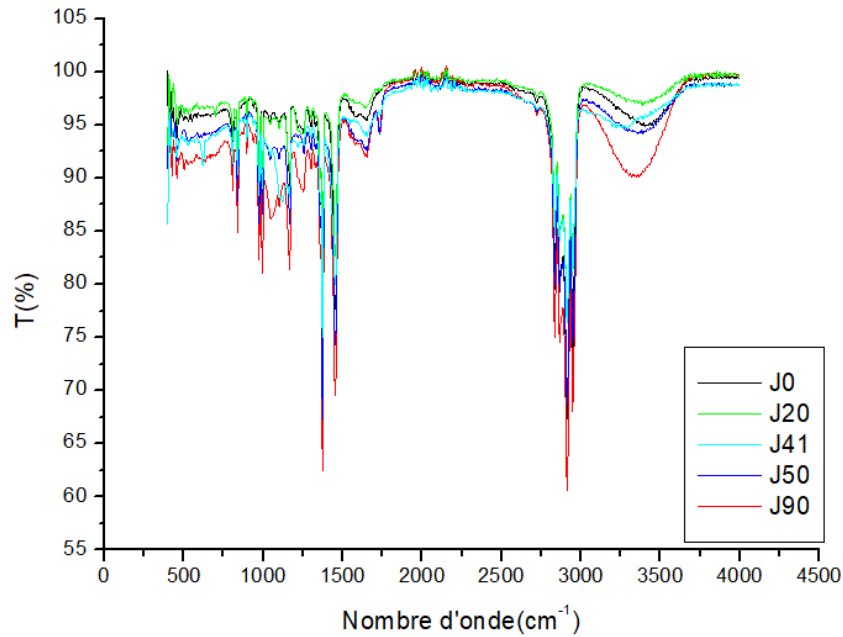


Figure 40 : Spectre IRTF des échantillons du PP à 0.5% de pro-oxydant à base de calcium avant et après différentes durées dans le domaine 400-4000 Cm^{-1} .

Cette figure, nous montre l'échantillon à 0,5% d'.additif exposé au vieillissement thermique au cours du temps, elles montrent la présence de bandes d'absorptions a [1376 cm^{-1}]Caractéristique des liaisons CH_3 qui apparaissent a 0 jours et qui disparaissent au cours du temps, et une bande à 3400 cm^{-1} qui apparait au bout de 20^{ème} jours, et qui diminue après 90^{ème} jours qui signifie la formation des groupements carbonyles et des groupements hydroxyles (OH) au cours de cette périodes de vieillissement.

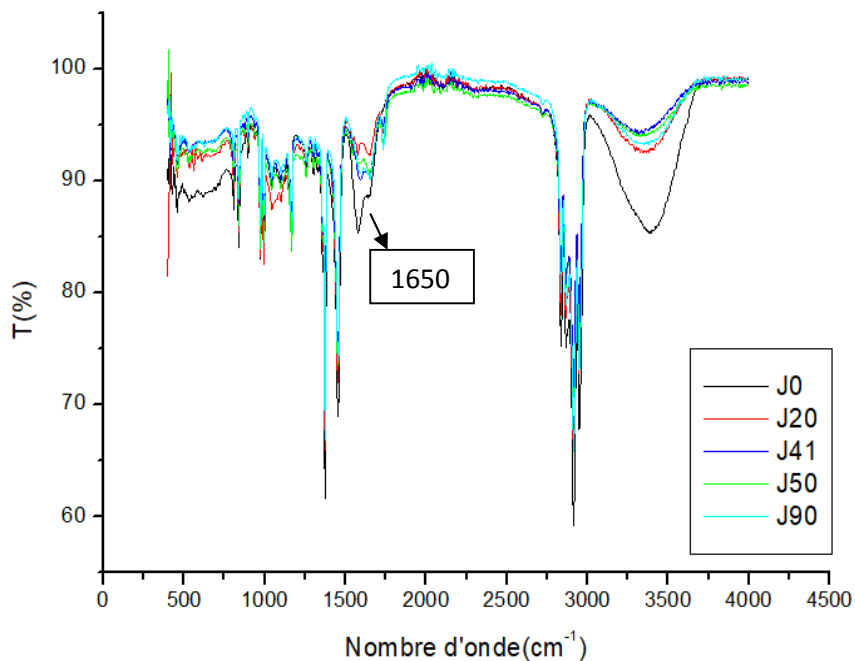


Figure 41 : Spectre IR ATR des échantillons du PP à 1% de pro-oxydant à base de calcium avant et après différentes durées dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

. Cette figure, nous montre l'échantillon à 1% d'additif exposé au vieillissement thermique au cours du temps, elles montrent la présence de bandes d'absorptions a [1375 et 1450 cm^{-1}] Caractéristique des liaisons CH_3 qui apparaît a 0 jours et qui disparaissent au cours du temps, et la formation d'un pic très intense à 3400 cm^{-1} qui apparaît au bout de 20^{ème} jours, et qui augmente après 90^{ème} jours qui signifie la formation groupements hydroxyles au cours de cette période de vieillissement à 1% d'agent oxydant.

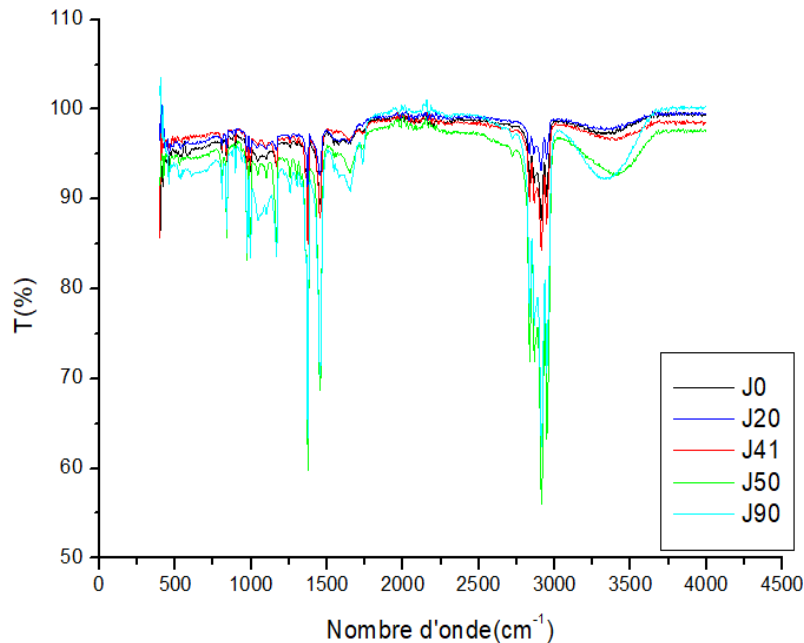


Figure 42 : Spectre IR ATR des échantillons du PP à 1,5% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

Dans la figures 27 montre la présence de bandes d'absorptions entre [1376cm^{-1}] caractéristique des liaisons CH_3 qui apparaissent à 0 jours et qui disparaissent au cours du temps, et une bande a 3400 cm^{-1} qui apparaît au bout de 20^{ème} jours, et qui diminue après 90^{ème} jours qui signifié la non-formation des groupements carbonyles, mais formation d'un pic très intense à 3400 cm^{-1}

Et des bandes entre [3400 cm^{-1}] caractéristique de groupements hydroxyles (OH), au cours de cette période de vieillissement du polypropylène à 1.5% d'agent oxydant.

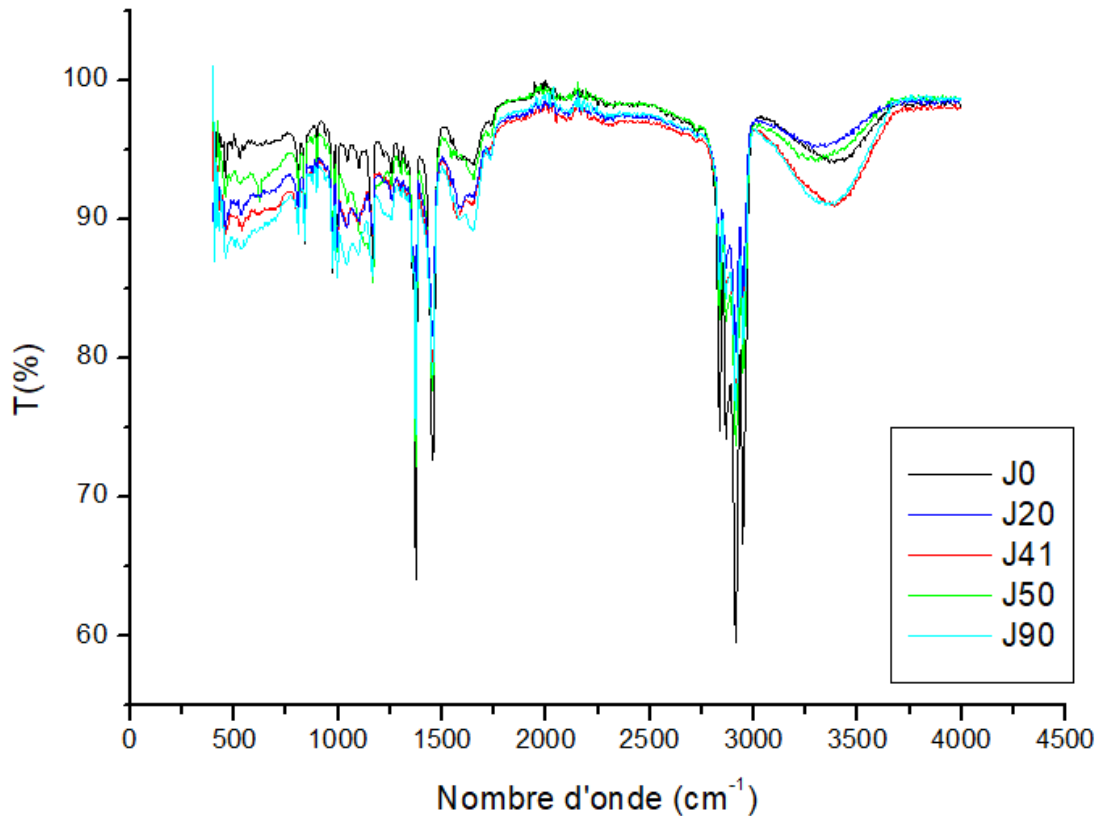


Figure 43: Spectre IR ATR des échantillons du PP à 2% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 400-4000 cm^{-1} .

Cette figure nous montre l'échantillon à 2% d'agent pro-dégradant au cours du temps elle montre la présence des bandes d'absorption [1376 cm^{-1}] caractéristiques de liaisons CH_3 qui apparaissent à 0 jours et disparaissent au cours du temps, et une bande à 3400 cm^{-1} qui apparaît au bout du 20^{ème} jours, et qui diminue après 90 jours qui signifie formation des groupements carbonyles et des groupements hydroxydes au cours de cette période de vieillissement thermique.

L'indice de carbonyle

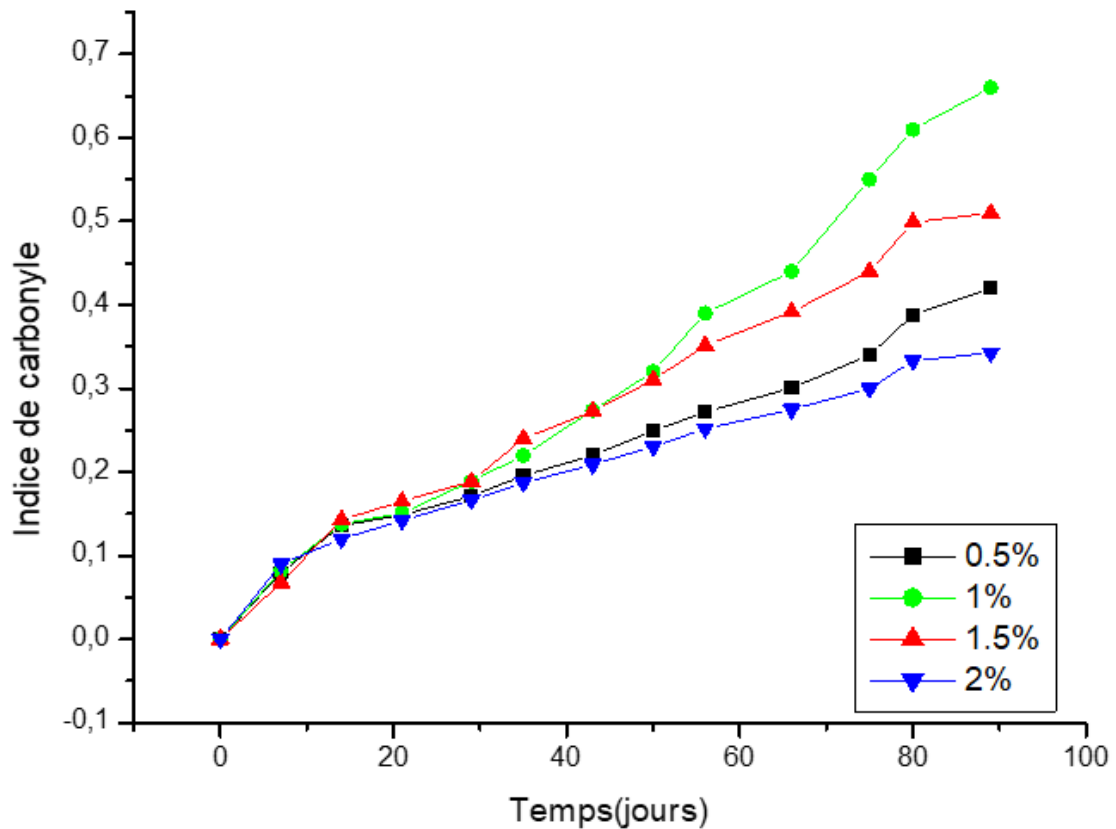


Figure 44 : La variation de l'indice de carbonyle de PP à (0à et 2%) au cours de la thermo-oxydation.

D'après la figure 29 on constate que l'indice de carbonyle augmente d'une façon remarquable pour l'échantillon à 1% d'additifs au cours de la thermo-oxydation. Contrairement pour l'échantillon à (0à,2%) d'additifs.

III.6. Résultats de la traction :

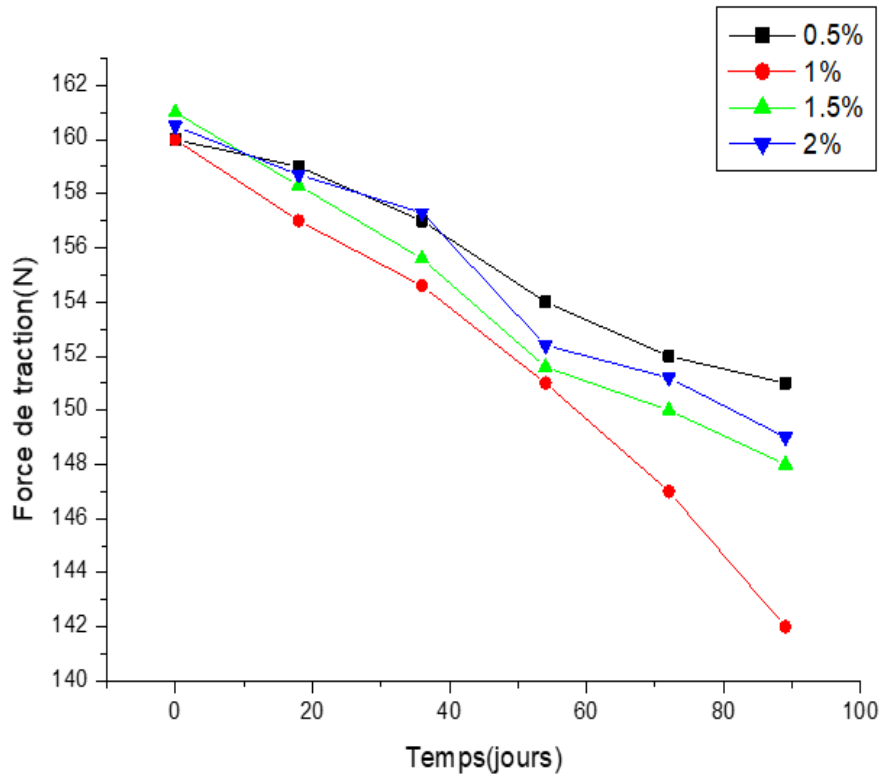


Figure 45 : Courbe représentative de la force à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à (0 à 2 %) de pro-oxydant à base de calcium

Les courbes obtenues dans la figure 30, montrent une diminution importante de la force à la rupture pour l'échantillon 1% du pro-oxydant à base de calcium.

La force à la rupture de l'échantillon à 1% d'additif a atteint une valeur de 142 N après 90 jours d'exposition à l'étuve.

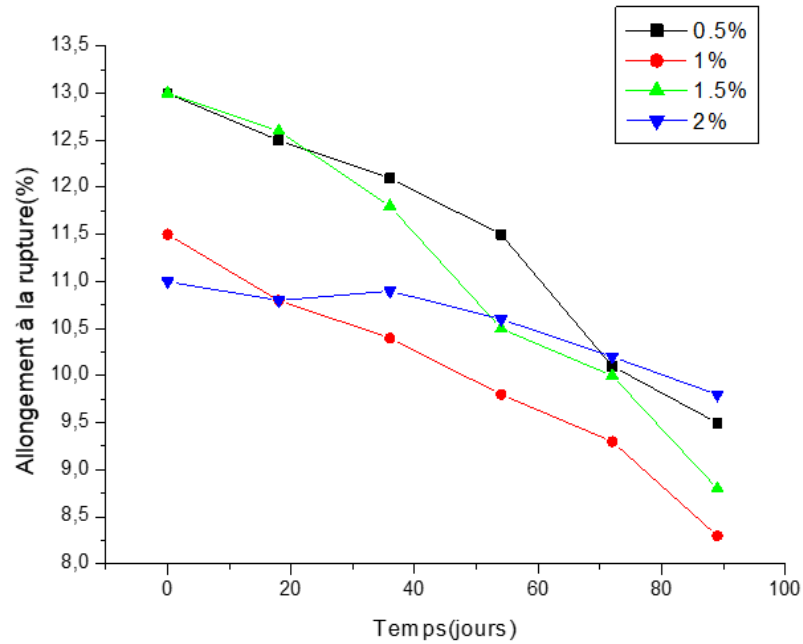


Figure 46 : Courbe représentative de la force à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à (0 à 2 %) de pro-oxydant à base de calcium

Les courbes obtenues dans la figure 31, montrent une diminution importante du allongement à la rupture pour l'échantillon 1% du pro-oxydant à base de calcium.

La force à la rupture de l'échantillon à 1% d'additif a atteint une valeur de 2.3% après 90jours d'exposition à l'étuve, cela est dû à la dégradation de l'échantillon 1% de pro-oxydant

III .6.1. Comparaison entre les échantillons traités par le stéarate de sodium et ceux traités par le stéarate de calcium

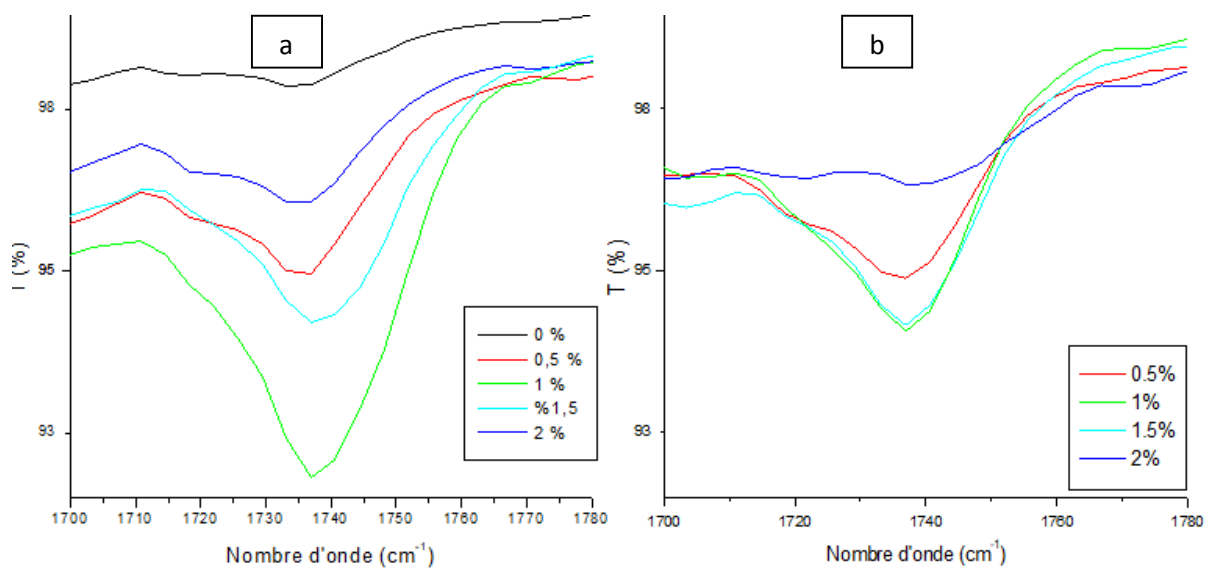


Figure 47 : Spectre IR ATR des échantillons à base de sodium (a) et à base de calcium (b)

après 90 jours de traitement thermique.

Les deux figures (à et b) montrent que les pics de C=O (PP+ stéarates de sodium) avec des différents taux (0 à 2%) sont plus intenses que les pics C=O (PP+ stéarate de calcium).

Pro-oxydant 1%	PP+ stéarate de sodium	PP+ stéarate de calcium
Perte de masse(%)	1,68	2,122
Indice de carbonyle(%)	0,66	1,54
Force de traction(N)	142	80
Allongement à la rupture(%)	8,75	2,3

Tableau III.4 : comparaison de résultats obtenu après 90 jours pour (PP+1% de pro-oxydant).

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.

Des échantillons 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 au cours du temps

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

La spectroscopie IR des échantillons de pp à base des deux pro-oxydant montre une apparition des pics caractéristiques des groupements carbonyle et hydroxyle et une augmentation de leur intensité au cours du Temps. ces groupements sont une conséquence de la dégradation par scission de chaînes.

D'après l'intensité des pics, l'échantillon à 1% de pro-oxydant est le plus dégradé, d'un Degré Plus que l'échantillon de 1.5 %.

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 est 1%.

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

L'analyse comparative des échantillons traités par les additifs à base de pro-oxydant de Calcium et de sodium, par infrarouge et la traction montre que le pro-oxydant à base de sodium accélère mieux la dégradation du pp que celui à base calcium.

Résumé

Ce travail est centré sur l'effet du taux de pro-oxydant de calcium et de sodium 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 de polypropylène ont subi un traitement thermique dans l'étuve à 70°C Pendant 90 jours d'exposition.

Les analyses de perte de masse et les tests spectroscopiques (IR- ATR) ont été effectués après chaque prélèvement.

Les l'essai de traction ont était effectuées avant, pendant et après exposition au traitement thermique.

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

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

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 montre que le pro-oxydant à Base de sodium est plus dégradant que celui à base calcium.

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