



## Mémoire de Master

Présenté par :

- ❖ BOUDA Abdelhak
- ❖ DJERROUD Kheirddine

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

*Spécialité : Chimie des matériaux*

**Thème :**

**Modification de polypropylène par ajout d'un agent oxydant**

**Soutenu le : 27/10/2020**

**Devant le jury composé de :**

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mme AMRAOUI Nour Elyakine	Chimie	Présidente
Mme ISSADI Hamida	Chimie	Examinatrice
Mme DJERADA Farida	Chimie	Encadreur

**2019-2020**

## Remerciement

*On remercie Dieu en premier lieu, qu'il soit loué de nous avoir donné la force et la patience nécessaire pour accomplir ce travail.*

*Nos remerciements les plus vifs et sincères vont à nos parents pour leur soutien permanent.*

*On tient à remercier Mme DJERADA Farida pour son encadrement chaleureux et ses remarques éclairées, pour sa disponibilité et pour nous avoir motivé et soutenu, et permis de mener à bien ce travail dans de bonnes conditions.*

*On tient également à remercier tout les membres de jury de nous avoir fait l'honneur d'accepter de juger notre travail.*

*Aussi, un grand merci pour tous les enseignants du département de chimie qui nous ont tant appris.*

*On tient aussi à remercier tout nos camarades avec qui ont à passer de merveilleuses années. Enfin nos remerciement a tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*



# Dédicace

*Je dédie ce travail :*

*A la mémoire de ma grande mère Sahra*

*A mon père*

*A ma mère*

*Merci pour votre aide et merci pour votre patience qui m'a poussé  
Vers le succès vous êtes toujours les plus importants dans ma vie.*

*A ma famille*

*Adel, Thanina, Thileli, Tinhinane, Ghiles, Rachide, Drifa, Sarra.*

*A Toute la famille DJERROUD*

*A mon binôme hakou*

*A mes chers amis.*



**khetreddin**

# Dédicace

*Je dédie ce travail :*

*A mes chères parents yemma, vava merci à vous*

*A la mémoire de mes grands parents*

*A mes chers(e)frères et sœurs*

*LARBI,SIHAM ,TAKFA et LINDA,YASSEMINE, AMEL,FOUFOU,  
FERIEL*

*A mon binôme khorkhi*

*A mes chers amis*

*Assia, Sannel, Toufik, Lyes, Lyes, Taher, Mazigh, Mounir, Zoubir*

*Prompt rétablissement cher Madjid*

*A tous ceux qui sont proches de mon cœur et dont je n'ai pas cité le  
nom.*



**abdelhak**

# Liste des abréviations

## Liste des abréviations

**EB** : L'allongement a la rupture.

**IC** : Indice de carbonyle.

**IR TF** : Spectroscopie infra rouge a transformé de Fourier.

**MEB** : Microscopie électronique à balayage.

**MIF** : Indice de fluidité.

**PDA** : Pro-dégradant (stéarate de cobalt).

**PE** : Polyéthylène.

**PEBD** : Polyéthylène basse densité.

**Pp** : Polypropylène.

**PVC** : Polychlorure de vinyle.

**TS** : La résistance à la traction.

# Liste des tableaux

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1:</b> Avantages et inconvénients d'utilisation du pp .....	21
<b>Tableau 2:</b> Formulation et désignation de l'échantillon. ....	27
<b>Tableau 3:</b> MFI et densité de pp. ....	28



# Liste des figures

## Liste des figures

### Partie théorique

<b>Figure 1:</b> mécanisme de polyaddition. ....	8
<b>Figure 2:</b> mécanisme de polycondensation. ....	8
<b>Figure 3:</b> polymère linéaire. ....	9
<b>Figure 4:</b> Homopolymère ramifié(a) et copolymère ramifié(b). ....	10
<b>Figure 5:</b> polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.....	10
<b>Figure 6:</b> polymère semi-cristallisé.....	11
<b>Figure 7:</b> Cycle de pourcentage d'utilisation des matériaux polymère.....	12
<b>Figure 8:</b> machine d'extrusion des matériaux polymères. ....	13
<b>Figure 9:</b> extrusion soufflage. ....	14
<b>Figure 10:</b> formule du polypropylène ....	16
<b>Figure 11:</b> mécanisme de polymérisation d'un alcène (Ziegler-natta).....	17
<b>Figure 12:</b> spectroscopie FT-IR. ....	24

### Partie expérimentale

<b>Figure 13:</b> effet de l'exposition naturelle sur l'apparence des films pp (a)PP, (b)PDA1PP,(c)PDA2PP,(d)PDA3PP,(e)PDA4PP,(f)PDA5PP.. ....	29
<b>Figure 14:</b> résistance à la traction,d'exposition Naturelle et non exposition des films pp...30	
<b>Figure 15:</b> allongement à rupture,d'exposition naturelle et non exposition des films pp ..... 30	
<b>Figure 16:</b> spectre FT-IR : (a)PDA1PPnon exposé,(b)exposition naturelle PDA1PP,(c)PDA3PP non exposé ,(d)exposition naturelle PDA3PP,(e) PDA5PP non exposé et (f)exposition naturelle PDA5PP.....	31
<b>Figure 17:</b> indice de carbonyle (IC) de avant et après exposition naturel des films PP.....	34
<b>Figure 18:</b> effet du vieillissement thermo-oxydatif sur l'aspect des film pp de (a)PDA1PP jour1,(b)PDA1PPjour2 ,(c)PDA1PPjour3,(d)PDA1PPjour4,(e)PDA5PPjour1,(f)PDA5PPjour2 .....	35
<b>Figure 19:</b> résistance à la traction duPDAPP Dans 100h de vieillissementthermo-oxydant.34	
<b>Figure 20:</b> rupture d'allongement dePDAPP dans 100h de vieillissement thermo-oxydant. .36	
<b>Figure 21:</b> spectre de PDA1PP dans les 100 heures de vieillissement thermo-oxydant (a) jour1, (b) jour 2, (c) jour 3, (d) jour 4. ....	37
<b>Figure 22:</b> IC pendant le temps de vieillissement.....	38

# **Sommaire**

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

## Sommaire

Introduction générale..... 1

### Partie théorique

#### Chapitre I : Généralité sur les polymères

Introduction ..... 3

I-Définition..... 3

I-1-Polymère..... 3

I-2-monomère..... 3

I-3-polymérisation..... 4

I-4-homopolymère..... 4

I-5-copolymère..... 4

II- Historique des polymères ..... 4

III-Origines des polymères ..... 5

III-1 polymère naturel ..... 5

III-2 polymère de synthèse..... 5

IV- Classification des polymères ..... 5

IV-1- selon leurs natures chimiques..... 5

IV-1-1- Polymères minéraux..... 5

IV-1-2-Polymère organique ..... 5

IV-1-3-Polymères mixtes ..... 5

IV-3-selon leurs structures ..... 6

IV-4- selon leurs propriétés..... 6

IV-5-selon leurs a morphologies .....	6
V- propriétés des polymères .....	6
V-1-propriétés mécaniques.....	6
V-2- propriété thermique :.....	7
V-3-propriété chimique et physique.....	7
VI- polymérisation .....	7
VI-1 polyaddition .....	7
VI-2 Polycondensation .....	8
VII- Structure des polymères .....	8
VII-1- polymère linéaire.....	8
VII-2 Polymère ramifiés.....	9
VII-3 Polymères réticulés.....	10
VII-4 Polymères amorphes et polymères cristallisés .....	10
VIII –Caractéristiques des matériaux polymères .....	11
IX-Application des polymères .....	12
X-transformation des polymères .....	12
X-1-Thermoplastique .....	12
X-2-thermodurcissable .....	13
XI- Quelques Techniques de transformation .....	13
XI-1-l’extrusion.....	13
XI-2- L’extrusion soufflage.....	14

## **Chapitre II : polypropylène**

Introduction .....	15
--------------------	----

### **Partie I : généralité sur le polypropylène**

I -Historique .....	15
II-définition .....	15

III- Formule de polypropylène .....	16
IV- Fabrication de polypropylène .....	16
IV-1 description du processus Ziegler-natta .....	16
IV-2- techniques de mise en œuvre du pp .....	17
IV-2-1-mise en forme .....	17
V-structure de polypropylène .....	18
VI-propriétés du polypropylène .....	18
VI-1-propriétés physiques .....	19
VI-2-propriétés mécaniques : .....	19
VI-3-propriétés chimique-corrosion : .....	19
VII- utilisation de polypropylène : .....	20
VII-1-Automobile.....	20
VII-2-Emballages alimentaire .....	20
VII-3-tissus.....	20
VII-4-Tapis.....	20
VII-5-Ustensiles ménagers .....	20
VII-6-Aéromodélisme .....	20
VII-7-Construction .....	20
VII-8-Billets de banque .....	21
VII-9-Electricité .....	21
VIII-avantages et inconvénients d'utilisation du pp .....	21

## **Partie II : dégradation de polypropylène**

I- définition de la dégradation .....	21
II- type de dégradation .....	22
II-1- dégradation thermique.....	22
II-2- Dégradation mécanique.....	22

II-3- La biodégradation .....	22
-------------------------------	----

II-4-La dégradation par Thermo-oxydation .....	23
--	----

### **Partie expérimentale**

Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier FT-IR .....	24
---	----

Introduction : .....	25
----------------------	----

I-Matériels utilisés .....	26
----------------------------	----

II-préparations des échantillons .....	26
--	----

III-Tests de dégradation .....	27
--------------------------------	----

IV-Characterisation des échantillons.....	27
---	----

V- Résultats et discussions .....	28
-----------------------------------	----

V-1-Etude de vieillissement naturel .....	28
---	----

V-1-1- Comportement de dégradation basé sur l'observation microscopique (MEB): ...	28
--	----

V-1-2-Propriétés de traction.....	29
-----------------------------------	----

V-1-3-Spectroscopie infrarouge(IRTF).....	31
---	----

V-2-Etude de vieillissement thermo-oxydatif .....	34
---	----

V-2-1- Le comportement de dégradation basé sur l'observation microscopique (MEB)	34
--	----

V-2-2-Propriétés de traction.....	35
-----------------------------------	----

V-2-3- spectroscopie infrarouge IR-TF.....	36
--	----

V-2-4- Indice de carbonyle .....	38
----------------------------------	----

V-2-5-Mécanisme de la thermooxydation :.....	39
--	----

Conclusion générale .....	41
---------------------------	----

### **Références bibliographiques**

# **Introduction générale**



## Introduction générale

En 1922, le chimiste allemand Herman Staudinger introduisant la notion de macromolécules, molécule comportant plusieurs milliers à centaines de milliers d'atomes. Cette notion permet de poser les bases de l'étude des polymères. [1]

Le développement des matériaux à base de polymère ne cesse d'augmenter en raison de leurs propriétés physico-chimiques. De nouvelles substances macromolécules caractérisées par leurs masses molaires et leurs structures peuvent maintenant être fabriquées sur mesure.

Les polymères présentent une classe des matériaux de plus en plus importante, ils sont en concurrence avec les matériaux traditionnelles (les métaux et matériaux minéraux), grâce à leurs faibles densités et leurs propriétés thermomécaniques, et la possibilité de recyclage. [2]

Les polyoléfines sont des polymères de monomère oléfinique (alcène) ce sont la plus grande famille de polymère en volume de production et de consommation, des milliers de tonnes fabriqués chaque année, comme ils sont considérés des polymères de base. Les polyoléfines ont connu un grand succès grâce à leurs nombreuses possibilités d'application, un coût relativement faible, et une large gamme de propriétés.

Les polyoléfines à base de polypropylène sont produites avec un catalyseur de métal de transition, résultant des structures de chaîne linéaire avec une disposition stéréospécifique des unités de propylène.

Les polyoléfines sont recyclables, et une amélioration significative de leurs propriétés est disponible par le mélange et la technologie composites [3]

Les polyoléfines (PP, PE...etc.) sont les matériaux synthétiques les plus employés dans la famille des polymères, et qui peuvent être facilement produit pour donner des produits finis avec différentes propriétés [17]. Ils sont très utilisés dans divers domaines tel que l'emballage, l'agriculture...etc. Ces applications sont accompagnées d'une accumulation des déchets plastique dans les décharges.

Les inquiétudes concernant la gestion des déchets sont croissantes dans un contexte environnemental préoccupant. Les modes de consommation et la population mondiale toujours en évolution, ont générés des tonnes de déchets qui compromettent sérieusement l'avenir de la planète. Dans ce contexte, il est apparu urgent de trouver des substitues au plastiques conventionnels issus de la pétrochimie. [4]

## Introduction générale

---

Actuellement, la mise en œuvre des matériaux plastique biodégradables est l'une des solutions efficace pour ce problème environnemental, c'est une modification des propriétés et les caractéristiques des matériaux plastiques par des modifications chimiques (ajouts des additifs pro-dégradants).

L'objectif de notre travail est de suivre l'étude de la dégradation de polypropylène modifié par l'ajout d'un additif pro-dégradant, à température ambiante, et une thermo-oxydation.

Ce travail se compose de trois chapitres principaux

Le premier chapitre est consacré pour les généralités sur les polymères

Le deuxième chapitre se compose de deux parties

La première partie : présentation du polypropylène, et La deuxième partie : type de la dégradation

Le troisième chapitre est consacré pour la partie pratique (étude d'un cas).

Nous terminons par une conclusion.

# **Partie théorique**

## Chapitre I : Généralité sur les polymères

### Introduction :

Les matériaux plastiques occupent une partie importante dans la vie moderne, aucun aspect de notre société n'a été épargné par ces matériaux. Du bois, du coton jusqu'à un univers sans limite, les êtres humains se trouvent dépendant des polymères, quelque soit produit naturelle ou synthétique, dans le but de remplacer les métaux et les céramiques dans certains domaines.[22]

Aujourd'hui les matériaux polymères sont les éléments indispensables de la technologie industrielle. Car ils sont plus performants, plus économiques, ils donnent la facilité de transformation, ils sont donc très utilisés dans l'industrie.

Qu'appelle-t-on polymère ? Plusieurs réponses peuvent être données mais, pour l'instant, seule une d'elles est proposée : est un système formé par un ensemble de macromolécules, c'est-à-dire d'entités moléculaires de grande dimension, issue de l'ensemble covalent d'un grand nombre d'unités répétitives (monomère).

### I-Définition

#### I-1-Polymère

On utilise dans la chimie le mot « polymère », qui signifie une molécule dont la masse molaire grande est multiple de celle d'une autre. Celle-ci est constituée des petites molécules appelées monomères, liées par une réaction de polymérisation. Il peut avoir plusieurs centaines à plusieurs milliers de monomères liés ensemble [23].

#### I-2-monomère

Un monomère est une ou plusieurs molécules simples pouvant réagir avec d'autres molécules pour donner un polymère.[5]

### **I-3-polymérisation**

Est une réaction entre deux ou plusieurs monomères pour donner un composé finale, appelé polymère. [5]

Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécule organique) ou d'un atome de silicium (polymère siliconés).

### **I-4-homopolymère**

Est un polymère qui contient des motifs identique.[5]

### **I-5-copolymère**

Est un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou plusieurs sortes différentes. [5]

## **II- Historique des polymères [6]**

Au début, l'homme utilisait les polymères sous forme de matériaux ou de fibres textiles. A la fin de 19<sup>ème</sup> siècle les chercheurs ont parvenus à générer des polymères artificiels présentant des nouvelles propriétés et nouvelles applications. Une étape importante a été franchie avec la fabrication de premier polymère industriel synthétique (bakélite, caoutchouc synthétique,...), à partir de la théorie proposée par Staudinger (prix noble en chimie 1953).

A la fin de la 2<sup>ème</sup> guerre mondiale, des investigations, menées tant dans les laboratoires académiques que dans les centres de recherche industrielle, ont abouti à des améliorations aux polymères dans le but de pénétrer les différents aspects technologiques les plus avancés.

Les prix Nobel furent attribués aux polyméristes comme suit : Staudinger(1953), Ziegler et Natta (1963),Flory(1974), Pierre-Gilles de Gennes(1991), Mc Diarmid, shirakawa et Heeger(2000), chauvin, Grubbs et Schrock(2005).

### **III-Origines des polymères [24]**

Dans notre milieu on trouve les polymères naturels (végétaux ou animaux) et les polymères de synthèse.

#### **III-1 polymère naturel**

La nature produit des polymères, on les trouve sous forme de l'ADN, cellulose, amidon...etc.

#### **III-2 polymère de synthèse**

Ces polymères sont synthétisés chimiquement à partir du pétrole, mais également du charbon, et du gaz naturel... etc.

### **IV- Classification des polymères [25]**

Il existe plusieurs façons de classer les matériaux polymères

#### **IV-1- selon leurs natures chimiques**

##### **IV-1-1- Polymères minéraux**

Ce type de polymère est constitué par des chaînes renfermant un seul corps simple comme le diamant, le graphite, le phosphore... ou par des chaînes renfermant plusieurs hétérogènes comme le silicate, les acides poly phosphoriques...

##### **IV-1-2-Polymères organiques**

Ils constituent la plupart des polymères d'utilisation, ce sont la classe la plus riche. Les principaux polymères organiques sont : les polyoléfiniques, les polyvinyles les polydiènes, les polyamides...etc.

##### **IV-1-3-Polymères mixtes**

Ce type contient des propriétés intéressantes dont la résistance thermique (300-350°C°).

### IV-2-Selon leurs origines

- polymères naturels (végétal ou animal) : cellulose, bois, coton...etc.
- polymères synthétiques : ces polymères sont obtenus par modification chimique des polymères naturels.

### IV-3-selon leurs structures

- structure primaire :( polymère linaire) ;
- structure bi dimensionnelle : (polymère ramifiée) ;
- structure tri dimensionnelle :(polymère réticulé).

### IV-4- selon leurs propriétés

- polymère thermoplastique ;
- polymère thermodurcissable ;
- polymère élastomère.

### IV-5-selon leurs morphologies

- polymère cristallin
- polymère amorphe
- polymère semi cristallin

## V- propriétés des polymères [24]

### V-1-propriétés mécaniques

Les matériaux polymères ont la facilité de donner des formes voulues. Ils sont très malléables, très plastique, cette plasticité varie dans une large gamme du plus rigides au durs et cassants, au plus élastiques (élastomère).

Les élastomères, sont très recherchés pour leurs élasticités qui leurs confèrent une excellente capacité d'absorption des chocs.

## Partie théorique

---

Les thermoplastiques et thermodurcissables sont soumis au phénomène de vitrification. Au-dessous de leurs températures de transition, ils deviennent durs et cassants comme du verre. Au-dessus, ils sont plus plastiques. A l'extrémité, ils deviennent élastiques.

### V-2- propriété thermique :

Les polymères peuvent être classés en deux types :

- **les thermoplastiques se ramollissent lorsqu'on les chauffe** : tout comme la glace ou le beurre. C'est le cas du polyéthylène, polypropylène, des polyamides, des certains polyesters...
- **Les thermodurcissables se durcissent lorsqu'on les chauffe** : ils sont très utilisés comme pièces de structure thermostables, par exemple les résines polyépoxyde.

### V-3-propriété chimique et physique

- ❖ Ils sont imperméables aux liquides et aux gaz
- ❖ Ils sont résistants aux solvants et aux rayons ultraviolets.

## VI- polymérisation [7]

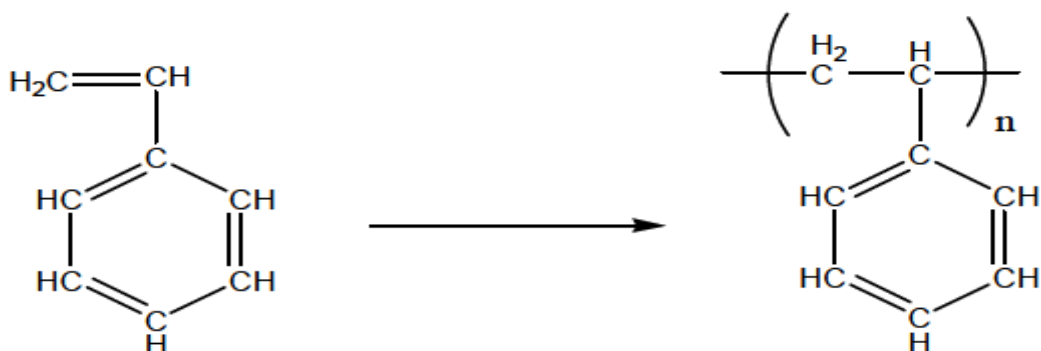
La polymérisation se réalise par deux façons différentes :

- **Polyaddition** : on additionne les monomère : il n'ya pas de pertes d'atomes.
- **Polycondensation** : les monomères réagissent entre eux pour former le polymère et le plus souvent une petite molécule est dégagée.

### VI-1 polyaddition

Cette réaction concerne les polymères découlant des monomères possédant des fonctions alcène( $c=c$ )exemple : PE, PS, PVC [26].

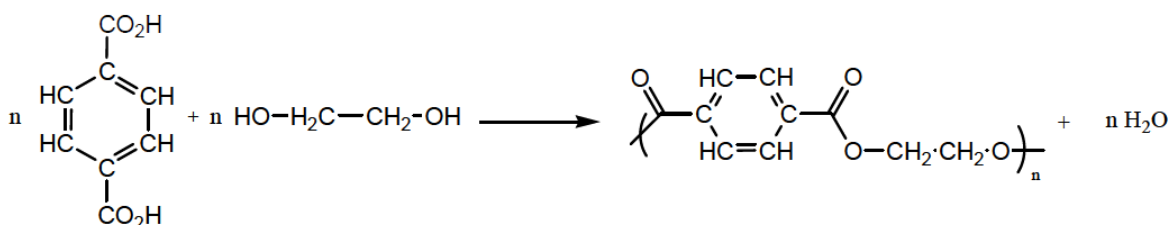




**Figure 1:** mécanisme de polyaddition.

## VI-2 Polycondensation

Cette réaction concerne les autres polymères et les polyamides.



**Figure 2:** mécanisme de polycondensation.

## VII- Structure des polymères [8]

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, réticulés, ramifiés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être partiellement cristallisés.

### VII-1- polymère linéaire

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomère reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons sont des liaisons de Van der Waals ou ponts hydrogène.

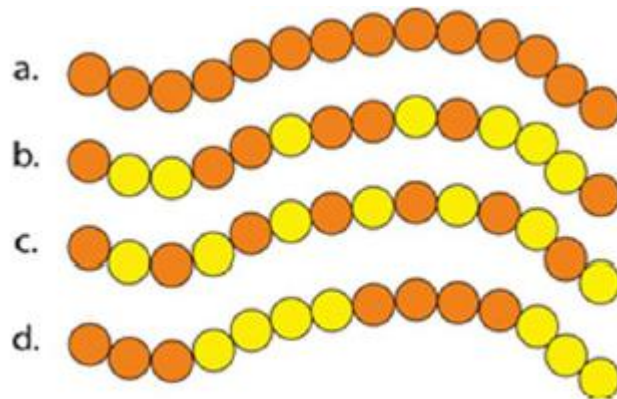
Lorsque ces liaisons existent, les matériaux rigides présentent un comportement d'un solide, si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte, va rompre progressivement

## Partie théorique

---

ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux. La température à la quelle se produit cette évolution s'appelle température de transition vitreuse

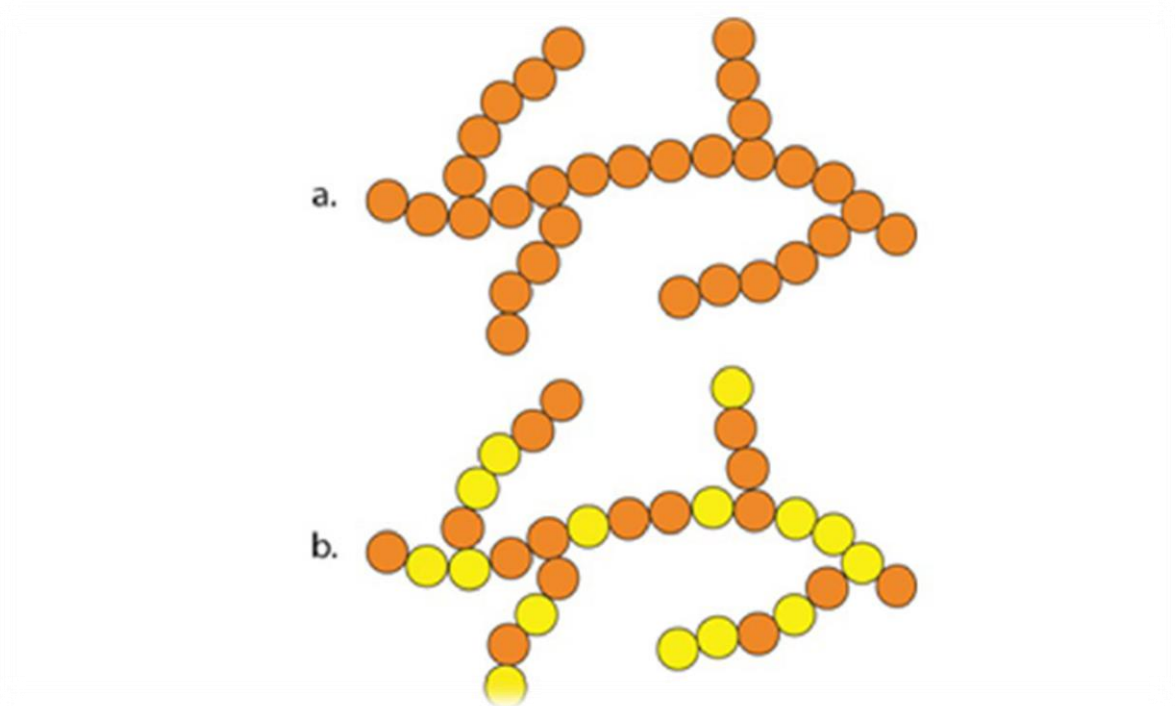
La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvement de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique.



**Figure 3:** polymère linéaire.

### VII-2 Polymère ramifiés

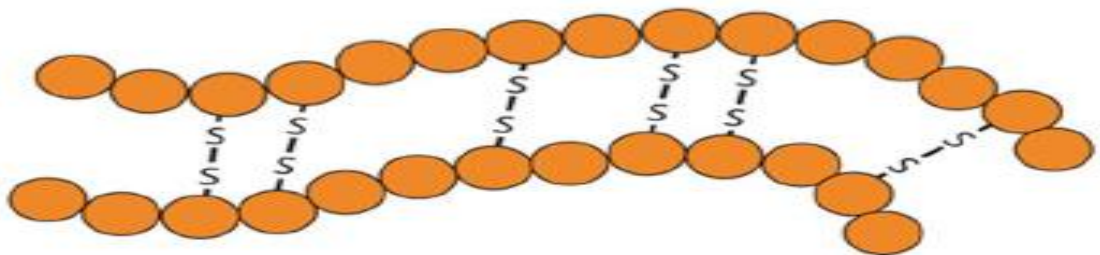
Les chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au dessus de la température de transition vitreuse ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires.



**Figure 4:** Homopolymère ramifié(a) et copolymère ramifié(b).

### VII-3 Polymères réticulés

La réticulation correspond à la formation de liaison chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau.



**Figure 5:** polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaines.

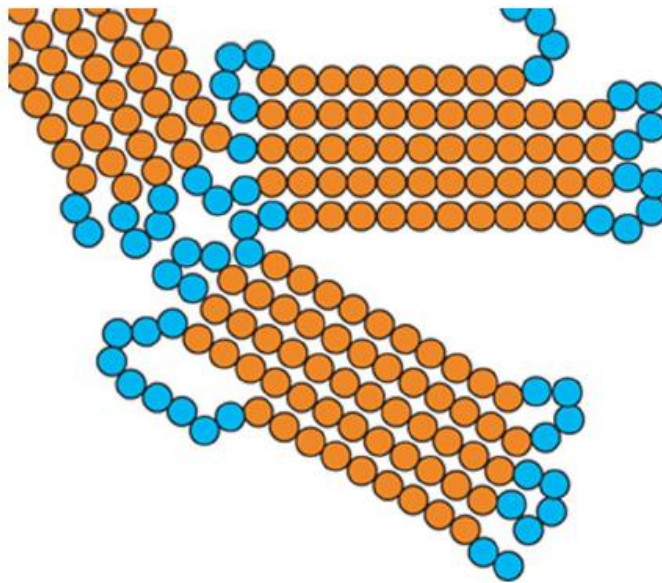
### VII-4 Polymères amorphes et polymères cristallisés [8]

Les chaines macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est en théorie équivalente à

un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grand distance. Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles.

Elles peuvent être rangées régulièrement avec la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état cristallin : l'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis. Ces structures peuvent aussi être objectivables en lumière polarisée.

Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline.



**Figure 6:** polymère semi-cristallisé.

### **VIII –Caractéristiques des matériaux polymères**

Les polymères présentent des caractéristiques mécaniques propres. Ils présentent un comportement vitreux lorsqu'ils sont amorphes, des caractéristiques de fibres lorsqu'ils sont cristallisés mais également un comportement viscoélastique.

Ces différents états dépendent principalement de la nature chimique du polymère et de la température. La nature chimique des macromolécules est liée à leur origine qui est soit naturelle, soit synthétique.

Leurs structures, leurs masses moléculaires, leurs caractères linéaires, ramifiés, réticulés, déterminent fortement leurs propriétés physico-chimiques. Le paradoxe des

macromolécules est que des chaînes très différentes par leurs compositions chimiques peuvent avoir des propriétés analogues. Certaines polyesters ou silicones présentent des propriétés analogues à certains hydrocarbures insaturés. A l'inverse des polymères à chaîne chimiquement identiques peuvent avoir des propriétés physiques totalement différentes. Un même composé peut être hautement élastique ou complètement amorphe en fonction de la température et de l'arrangement macromoléculaire [8].

### IX-Application des polymères

Les matériaux polymères actuellement ont un accroissement d'utilisation dans divers domaines : technique, médecine,... [9]

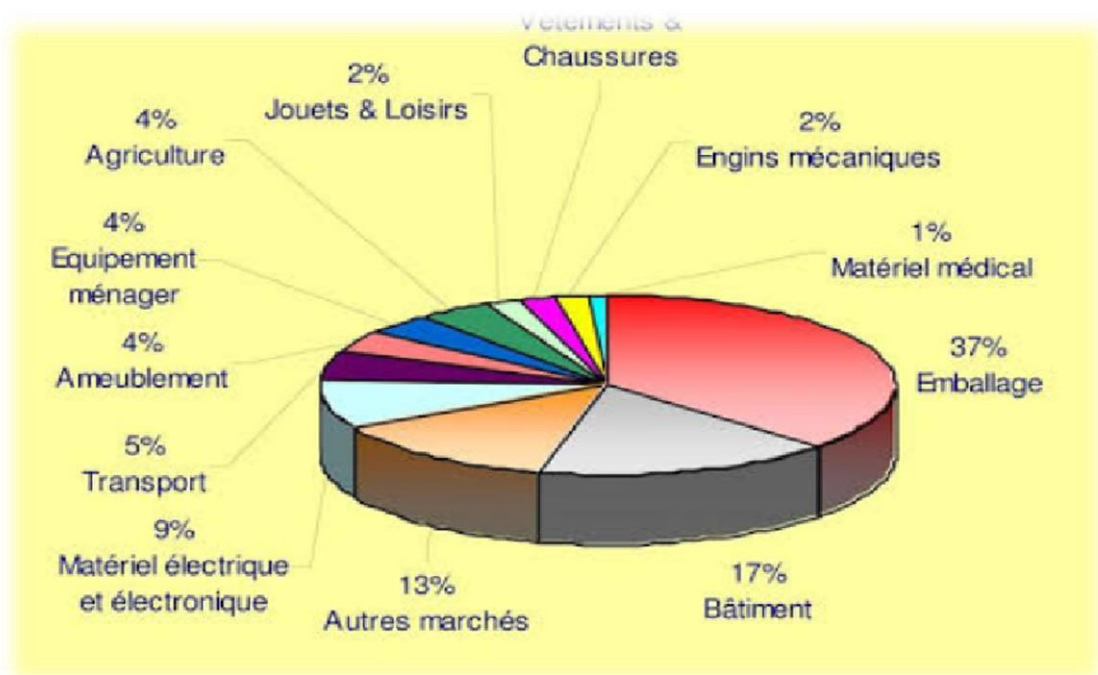


Figure 7: Cycle de pourcentage d'utilisation des matériaux polymère.

### X-transformation des polymères

#### X-1-Thermoplastique

Ces matériaux transformés par les procédés suivants

- ❖ injection, injection soufflage

- ❖ extrusion
- ❖ calandrage
- ❖ thermoformage

### X-2-thermodurcissable

Les principaux procédés de transformation des matériaux thermodurcissable sont les suivantes

- ❖ compression
- ❖ pultrusion
- ❖ stratification
- ❖ chaudronnerie

## XI- Quelques Techniques de transformation [10]

Les techniques de transformation dépendent de la nature des polymères et la forme des produits finis.

### XI-1-l'extrusion

Il s'agit d'un procédé de transformation en continu, comme l'injection, les granulés entrent dans un tube chauffé appelé fourreau, muni d'une vis sans fin, la matière molle homogénéisée est poussée, comprimée, puis passe à travers une filière pour être mise à la forme souhaitée



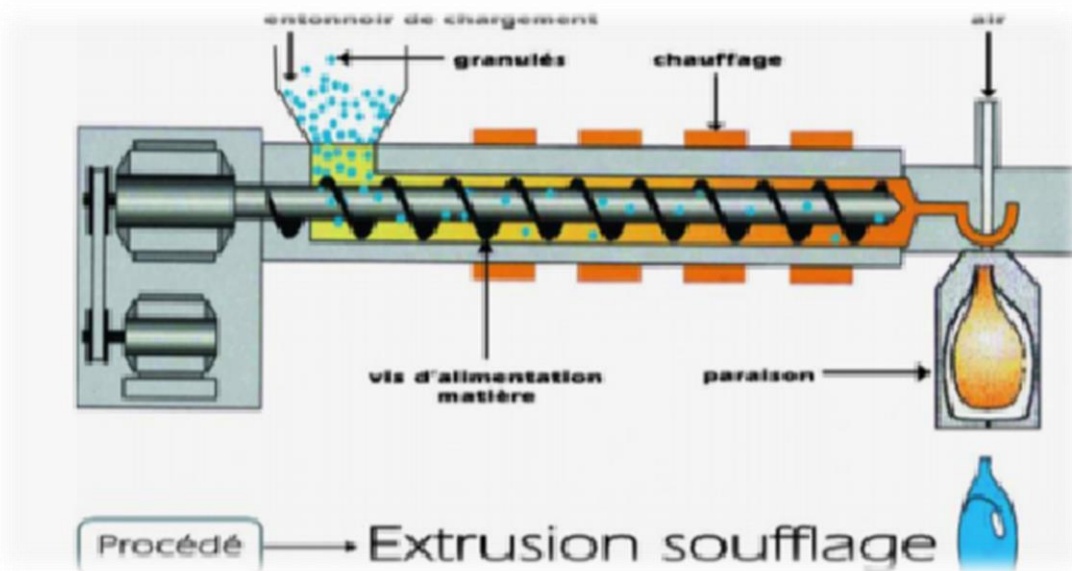
**Figure 8:** machine d'extrusion des matériaux polymères.

### XI-2- L'extrusion soufflage

Ce procédé utilisé pour fabriquer la plupart des bouteilles et des flacons. On utilise des pièces semi-finis obtenu par injection que l'on appelle préforme

Ces préformes sont ensuite réchauffées puis une tige l'étire jusqu'au fond d'un moule

Enfin un jet d'air puissant plaque la matière contre les parois du moule. La préforme prend alors la forme du moule et refroidi.



**Figure 9:** extrusion soufflage.

## Chapitre II : polypropylène

### Introduction

Le polypropylène est considéré comme l'une des polyoléfines linéaires apolaires les plus polyvalentes. Il occupe une place importante dans la fabrication des composites à côté du PE et du PVC [11]. Il sert à la fois comme thermoplastique et comme fibre.

Comme thermoplastique il sert à fabriquer des boîtes à aliments qui résistent au lave-vaisselle. Comme fibre, le polypropylène est utilisé pour faire des revêtements de sol intérieur et extérieur, du type de ceux que l'on trouve autour des piscines et des golfs miniatures. Il est bon pour les revêtements extérieurs par ce qu'il est facile à colorer, et n'absorbe pas d'eau [12].

### Partie I : généralité sur le polypropylène

#### I - Historique

Le chimiste italien Natta et le chimiste Ziegler obtient, en mars 1954, un polypropylène à structure géométrique cristalline régulière. Natta emploie le terme « isotactique » pour décrire ce polymère. Les chaînes d'un polymère isotactique peuvent se rapprocher les unes des autres pour former un solide ordonné. [14] En quelques années ce matériau atteint un développement et une variété d'application.

Le polypropylène est le premier polymère commercialisé dans le monde par la compagnie MONTECATINI (Italie). [11]

#### II-définition

Le polypropylène est un thermoplastique obtenu par polymérisation du propylène. Il donne aussi des copolymères avec l'éthylène. C'est la deuxième matière la plus utilisée après les polyéthylènes. Il possède une grande résistance mécanique, une bonne inertie chimique et facilement recyclable. [13]



### III- Formule de polypropylène

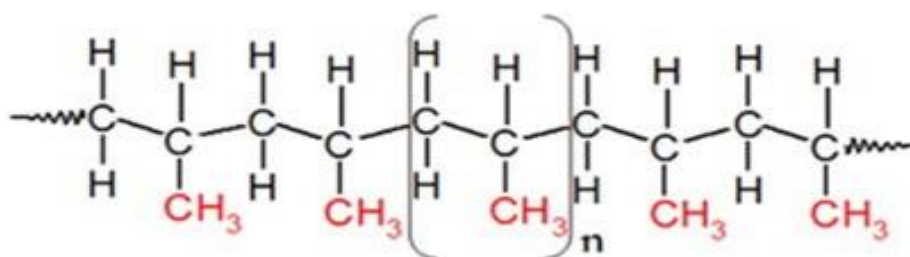


Figure 10: formule du polypropylène

### IV- Fabrication de polypropylène

Le processus le plus utilisé dans la fabrication des polypropylènes est celui inventé par les chimistes Ziegler et Natta au début des années 50, plusieurs techniques et méthodes ont été apportées sur le système, ce qui a permis une obtention du prix Nobel de la chimie en 1963. [16]

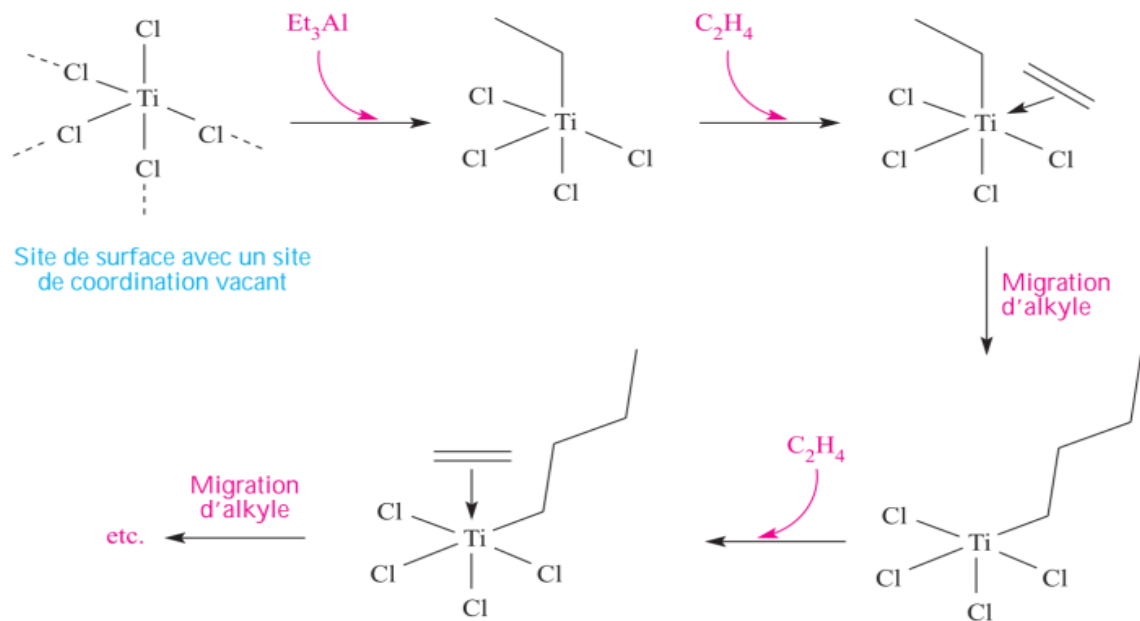
#### IV-1 description du processus Ziegler-Natta

En 1953, Ziegler a découvert qu'en présence de certains catalyseurs hétérogènes, lorsqu'un alcène  $RCH=CH_2$  se polymérise, les groupements R peuvent être disposés sous trois formes (isotactique, syndiotactique et atactique).

La figure 2 présente un mécanisme réactionnel de polymérisation d'un alcène. Ce mécanisme est initié par une activation des sites vacants de tetrachlorure de titane ( $TiCl_4$ ) par des molécules de triéthyl-aluminium ( $AlEt_3$ ), l'occupation du site provoque un arrachement d'une molécule de Cl, le site vacant créé capture la double liaison (étape de transition).

Formation d'un  $CH_2-CH_2-Et$  et régénération du catalyseur, cette procédure est répétée n fois jusqu'à l'obtention du polymère désiré [18].

**RE :** la figure 2 présente un mécanisme réalisé avec du éthylène, même procédure pour le propylène



**Figure 11:** mécanisme de polymérisation d'un alcène (Ziegler-natta).

#### IV-2- techniques de mise en œuvre du pp [18]

Les polypropylènes se mettent aisément en œuvre par les techniques classiques employées dans les transformations du plastique,

Les deux principaux critères de ces techniques sont :

- ✓ **l'aptitude rhéologique** : le premier critère de sélection pour adopter une technique donnée de transformation
- ✓ **le contrôle rhéologique** : la plus répandue est celle de la mesure de l'indice de fluidité IF

##### IV-2-1-mise en forme

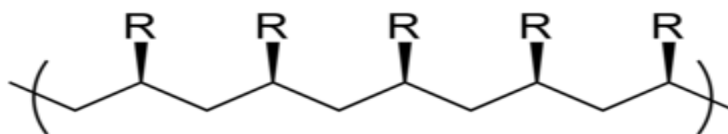
- Injection : la première technique de mise en œuvre, elle se décompose en cinq étapes :
  - Fermeture du moule
  - Injection
  - Refroidissement
  - Ouverture du moule
  - Ejection et traction de pièce
- Extrusion : elle exige des vis suffisamment longues, elle est répartie en six types

- Extrusion-étirage
- Filage de fibre à partir de l'état fondu
- Soufflage de fibres à l'état fondu
- Extrusion de films
- Thermoformage
- Extrusion –soufflage de corps creux

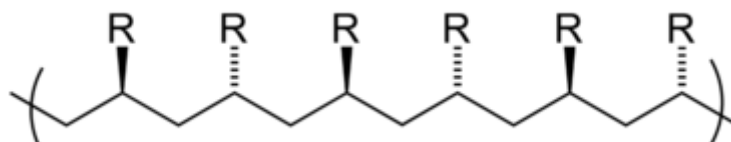
### V-structure de polypropylène [18]

Les différentes orientations des groupes méthyles sur la chaîne carbonée conduisent à la diversité des structures du polypropylène, les trois structures principales sont :

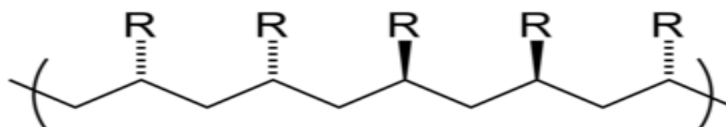
- **Polypropylène isotactique(ipp)** : les groupes méthyles sont repartis du même côté du plan (diades méso)



- **Polypropylène syndiotactique (spp)** : les groupes méthyles sont disposés alternativement de part et d'autre du plan (diades racemo)



- **Polypropylène atactique (app)** : dans ce cas la répartition des groupes méthyles est aléatoire



### VI-propriétés du polypropylène

Les propriétés du polypropylène sont différentes, cela dépend de la structure moléculaire et la composition chimique ainsi que la morphologie du polymère.

Trois principales propriétés repartis comme suite :

### VI-1-propriétés physiques

- **Légèreté** : le polypropylène est l'un des plus légers thermoplastiques avec une masse volumique entre 0,89 et 0,915 g/cm<sup>3</sup>, et le taux de cristallinité qui varie entre 60 et 70%, qui sont influencé par la structure moléculaire
- **Perméabilité** : elle dépend essentiellement de taux de polymère atactique car la pénétration des gaz se produit dans la phase amorphe  
La perméabilité du polypropylène a l'eau est très faible ce qui favorise son utilisation dans les films de protection contre l'humidité

### VI-2-propriétés mécaniques :

- **Rigidité** : les polypropylènes présentent une rigidité élevée à température ambiante
- **Resistance au choc** : la résistance d'un polypropylène augmente avec l'augmentation de sa masse moléculaire, et varie de même sens avec la température  
Pour les basses températures il est préférable d'utiliser des copolymères séquencés riche en éthylène qui conservent de bonnes propriétés à des températures inférieure à 0°C
- **Caractéristique en traction et en flexion répétée** : la cristallinité élevée du polypropylène lui confèrent une bonne propriété en traction
- **Dureté-Abrasion** : la dureté du polypropylène homopolymère est supérieure à celle du polyéthylène à haute densité, La résistance à l'abrasion est bonne

### VI-3-propriétés chimique-corrosion :

- **Une très bonne stabilité chimique** : à des températures inférieure à 60°C les polypropylènes sont pratiquement insolubles.

- **Resistance a la fissuration sous contrainte :** excellente résistance en présence du savon, détergents et alcool.

**VI-4-propriétés électriques :** le polypropylène est un excellent isolant électrique [18]

### **VII- utilisation de polypropylène :**

Le polypropylène est un polymère très polyvalent :

#### **VII-1-Automobile**

On trouve beaucoup de pièces moulées en propylène pour la construction automobile, notamment les pare-chocs, les tableaux de bord. L'habillage de l'habitacle et les réservoirs d'essence et de liquide de frein.

#### **VII-2-Emballages alimentaire**

Il y a aussi beaucoup utilisé pour sa résistance à la graisse (emballages de beurre. Pots de yaourt, emballage de jus de fruits ...) et son aspect brillant.

#### **VII-3-tissus**

Il est également utilisé pour la fabrication des tissus d'ameublement de vêtements professionnels jetables (combinaison de peinture, charlottes, masques chirurgicaux, etc.) de sacs tissés à haute résistance, de géotextiles et de géomembranes

#### **VII-4-Tapis**

On le trouve aussi sous forme de fibres dans les cordages et les tapis synthétiques

#### **VII-5-Ustensiles ménagers**

Car il est résistant à la chaleur (il ne fond qu'à 60°C)

#### **VII-6-Aéromodélisme**

Le polypropylène expansé est utilisé pour la construction de petits modèles volants (moins d'un mètre d'envergure le plus souvent) Ses propriétés mécaniques (légèreté, souplesse, mémoire de forme) permettent de créer des modèles très résistants aux chocs, et facile à réparer (collage rapide à la colle cyanoacrylate)

#### **VII-7-Construction**

On longueur nominale de 6 à 8 mm, la fibre de polypropylène est l'adjuvant idéal dans les mélanges en béton pour diminuer le retrait plastique, les fissurations et les lézardes, et augmenter les propriétés de la surface du béton. Les fibres ne remplacent pas le

renforcement structurel traditionnel en acier ou les procédés habituels de bonne prise du ciment mai il est très souvent possible de remplacer les treillis par ces fibres

### VII-8-Billets de banque

Plusieurs pays ont émis des billets en polypropylènes dont le canada, Singapour, l'Australie, et le Mexique

### VII-9-Electricité

Un excellent isolant électrique qui est une alternative a l'utilisation du pvc pour la fabrication de câbles à faible fumée [15]

## VIII-avantages et inconvénients d'utilisation du pp

**Tableau 1:** avantages et inconvénients d'utilisation du pp [19].

Avantages	Inconvénients
➤ Bonne tenue en fonction de la température	➤ Sensible aux UV
➤ Excellente propriétés en fatigue de flexion	➤ Collage difficile
➤ Non fissuration sous charge	➤ Soudage par haute fréquence
➤ Qualité alimentaire	➤ Fissuration et fragilisation a basse température
➤ Bonne inertie chimique	➤ Perméabilité au gaz et a la vapeur d'eau
➤ Recyclable	➤ Non biodégradable

## Partie II : dégradation de polypropylène

### I- définition de la dégradation

La dégradation est un processus irréversible entraînant un changement significatif dans la structure du matériau, ce changement est souvent caractérisé par une perte des propriétés initiales (poids moléculaire, structure moléculaire, résistance a la traction) et / ou une fragmentation. La dégradation est affectée par les paramètres environnementaux et procédé par une ou plusieurs étapes [20].

### **II- type de dégradation**

#### **II-1- dégradation thermique**

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

La dégradation thermique des polymères est inséparable de leurs mise en œuvre. En général, les polymères sont peu stables au moment de la mise en œuvre qui se fait à des Températures très élevées (180°C à 350°C) [26].

Divers types de dégradation sont possibles, le plus élémentaire est le processus de Pyrolyse qui intervient à l'état fondu lors du malaxage qui s'accompagne de la rupture d'un certain nombre de liaisons chimiques. Dans ces conditions les polymères sont très sensibles à l'oxydation induite par des traces d'oxygène présentes dans les malaxeurs de mise en œuvre.

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

La dégradation statistique qui procède par une rupture homolytique, qui se traduit par la formation de radicaux libres qui disparaissent par divers mécanismes, et la dépolymérisation qui se traduit par scission de chaîne jusqu'à l'obtention du Monomère. [27]

#### **II-2- Dégradation mécanique**

Les films thermoplastiques peuvent subir plusieurs dégradations mécaniques sous les conditions de terrain. Fréquemment, au niveau macroscopique, les dommages ne sont pas visibles immédiatement, mais la dégradation pourrait commencer au niveau moléculaire.

Les facteurs mécaniques ne sont pas prédominants pendant le processus de biodégradation, mais les dommages mécaniques peuvent l'activer ou l'accélérer [28].

#### **II-3- La biodégradation**

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

Selon l'ISO (International Standards Organisation), la définition adoptée est: "Un matériau est dit biodégradable s'il est susceptible d'être dégradé par des micro-organismes. Le résultat de cette dégradation est caractérisé par un dégagement d'énergie, d'eau, de CO<sub>2</sub> et/ou CH<sub>4</sub>, et éventuellement de sous-produits non toxiques pour l'environnement" [29].

### **II-4-La dégradation par Thermo-oxydation**

Est un phénomène de dégradation naturel, que subissent la plupart des matériaux polymères. Ce processus est initié par la présence d'énergie thermique et l'oxygène dans l'air ou dans l'eau, il peut être accélère en augmentant la température [17].



# **Partie expérimentale**

## Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier FT-IR

Cette technique nous permet de connaître les groupements fonctionnels qui peuvent apparaître durant ou après dégradation d'un matériau polymère.



**Figure 12:** spectroscopie FT-IR.

### Etude d'un cas :

**«Effet de la concentration d'additifs pro-dégradants sur les propriétés de vieillissements des films de polypropylène»**

Ce travail est réalisé par : **N.Mohmed Islam, N. Othman, Z. Ahmad et H. Ismail**  
Ecole d'ingénierie des matériaux et des ressources minérales, Université Sains Malaysia,  
Campus d'ingénierie, NibongTebal, Seberang, PeraiSelatan, PulauPinang, Malaisie[22]

### **Introduction :**

La révolution industrielle est caractérisée par les changements considérables qu'elle a portés à la vie humaine (industrie, économie, agriculture ...etc.)

Dans la deuxième moitié du 20<sup>ème</sup> siècle, les premières tentatives de production de matériel plastique de polyoléfines, peu couteuse et dégradable dans l'environnement.

Leurs dégaradabilités et leurs influences sur l'environnement ont été pris en considération au début de 1970.

Les matériaux plastiques possèdent plusieurs propriétés (durabilité, long durée de vie, légèreté, excellente résistance à la plus part des agents chimiques...etc.), ces dernières ont donné naissance à des divers domaines d'applications. Cependant ces matériaux font l'objet de plusieurs critiques en raison de leur manque de dégradabilité, cela est due a leur stabilité et ne se dégradent pas facilement dans l'environnement ambiant. Par conséquent, la pollution de l'environnement par le plastique a été reconnue comme un énorme problème suite aux accumulations des déchets dans les décharges.

Ces dernières années, une énorme course de production des matériaux biodégradable a déclenché. De nombreuses technologies peuvent être utilisées comme la pétrochimie (polyoléfines avec des additifs pro-dégradants, des polyestères bio dégradables. Et les dérivés de PVOH, et d'autre technologie utilisant des ressources renouvelables (cellulose, l'amidon, huile végétale ...etc.).

L'utilisation des additifs pro-dégradants rend les polyoléfines oxo-biodégradable.

Premièrement : les activités des pro-oxydants peuvent changer du caractère hydrophobe à hydrophile.

Deuxièmement : les pro-oxydants peut catalyser la décomposition des chaines et produire des composés de masse molaire inferieure soit par photolyse ou thermolyse.

Une étude de la thermo oxydation a été réalisé par jakubowicz dans des conditions de compostage et en présence d'additifs pro-oxydants, il a déterminé que les combinaisons de métaux étaient les pro-oxydants les plus actifs. Ainsi que cette combinaison de deux ions est nécessaire pour être un bon catalyseur, et également lorsque les ions métallique sont oxydés par des oxydants

## Partie expérimentale

---

Par exemple la charge du cobalt(Co) doit être différente de celle avant l'oxydation, le cobalt participe dans une combinaison de métaux pour un pro-oxydant comme catalyseur d'oxydoréduction

Deux ions  $Co^{2+}$  avec une stabilité similaire peut se former et s'oxyder en  $Co^{3+}$  puis réduit en  $Co^{2+}$ , ainsi que lorsque le polyoléfine est exposé à l'environnement, une chaîne radicalaire libre dans le matériau peut réagir avec l'oxygène de l'atmosphère et produire des hydro peroxydes qui peuvent être hydrolysés et photolysés. Le pro-oxydant catalyse la réaction de scission de chaîne dans le polymère, produisant des produits d'oxydation de faible masse molaire, tels que acide, cétone, alcool.

Le but de la présente étude est de déterminer l'effet de la concentration d'additifs pro-dégradant de MFI et de la densité apparente des films polypropylène. et d'étudier le comportement de dégradation par exposition naturelle et à la chaleur de film pp basé sur les changements de résistance à la traction, allongement à la rupture et d'indice de carbonyle

### **I-Matériels utilisés**

Polypropylène commerciale (pp, Mw ¼ 24) PM255 était utilisé pour la préparation de film fournie par Titan Petchem (Malaisie). Le point de fusion cristalline  $170^{\circ}C$ , densité amorphe  $0,90g/cm^3$ , cristallin  $0,95g/cm^3$ .

Les additifs pro-dégradants (PDA), c'est le stéarate de cobalt (Mw625,88) avec des points de fusion entre  $109$  et  $112^{\circ}C$ , densité  $1,7g/cm^3$  acheté de Petronas Mitco, Group of companies.

### **II-préparations des échantillons**

Ils ont préparé un mélange de polypropylène sous forme granulé à sec avec des quantités variables de PDA allant de 1 à 5% en poids dans un tambour, puis introduit dans une extrudeuse à vis unique (Brabender plasticorder labstation) avec une vitesse de 40tr/min et une pression de 30 bars

Les températures des zones d'alimentation, compression, dosage, et filière sont respectivement  $170,175, 185,190^{\circ}$ elles ont été utilisées pour l'extrusion.

## Partie expérimentale

Après extrusion le composé est découpé dans la machine de palettisation (petite palette), et séchées dans une étuve sous vide à 80° pendant 4h pour éliminé la teneur en humidité. Ensuite, le processus de mise en feuille a été réalisé par une presse chaude à 10atm et 180C° durant 6min de préchauffage et comprimé, puis refroidi pendant 3min.

**Tableau 2:** formulation et désignation de l'échantillon.

Désignation de l'échantillon	PP	PDA (% en masse)
Pp	300	-
PDA1PP	300	1
PDA2PP	300	2
PDA3PP	300	3
PDA4PP	300	4
PDA5PP	300	5

### III-Tests de dégradation

Les films pp obtenus ont été exposés durant 2 mois à une température ambiante, humidité relative 60%. Un essai de vieillissement accéléré a été effectuée a 70°e dans une étuve selon la ASTM 3012. Les changements dus au vieillissement ont été suivis par spectroscopie IR-TF et les propriétés de traction.

### IV-Caractérisation des échantillons

Les changements apparents du MFI et de la densité ont été mesurés par une machine Dinisco à 190C° pour déterminer l'effet de PDA sur les films pp.

Les extrudas ont été coupés à intervalle régulier de 30s après l'application de 2,16 Kg.

La résistance à la traction(TS) et l'allongement à rupture(EB) ont été contrôlés à l'aide d'une machine instron.

Les échantillons en forme d'altère de 0,1 à 0,2 d'épaisseur ont été découpé dans les mesures de la résistance à la traction confirment à la norme ASTM 638.

Les changements structurels lors de l'exposition ont été étudiés à l'aide de la spectroscopie IRTF, le test sur le film a été réalisé en utilisant une bonde IR entre 4000 cm<sup>-1</sup> et 450 cm<sup>-1</sup>.

## Partie expérimentale

L'indice de carbonyle(IC) a été utilisé pour caractériser le degré de dégradation du pp. il est définie comme le rapport d'absorbance des carbonyles, entre 1870-1650cm<sup>-1</sup>, a une bande constante 1375 cm<sup>-1</sup> des groupements (CH<sub>2</sub>).

IC= absorption au maximum du pic carbonyle / absorption à 1375 bande d'épaisseur interne

### V- Résultats et discussions

Le tableau 3 montre l'effet du pro-oxydant sur l'indice de fluidité(MFI) et la densité des films pp.

**Tableau 3:** MFI et densité de pp.

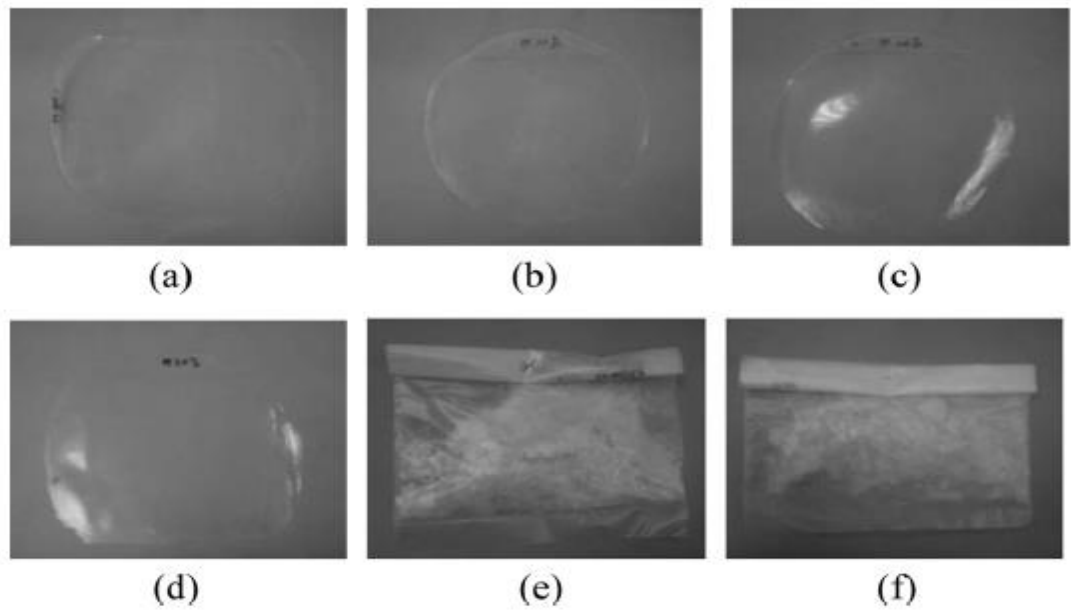
Echantillon	MFI (g/10min)	Densité (g /cm <sup>3</sup> )
PP	1,264	0,900
PDA1PP	0,0981	0,930
PDA2PP	0,0935	0,935
PDA3PP	0,0870	0,995
PDA4PP	0,0810	1,015
PDA5PP	0,0732	1,082

L'indice de flux de fusion(MFI) diminue avec l'augmentation du taux de pro-oxydant, par contre la densité est proportionnelle a la concentration du PDA. Cela est du à la densité du PDA (1,7g/cm<sup>3</sup>) qui est supérieure à la densité pp (0,9g/cm<sup>3</sup>).

Roy et Coll [31], ont également trouvé le même résultat lors de leur étude sur l'effet d'un mélange de stéarates sur le comportement de dégradation du film PEBD.

#### V-1-Etude de vieillissement naturel

##### V-1-1-Comportement de dégradation basé sur l'observation microscopique (MEB):



**Figure 13:** effet de l'exposition naturelle sur l'apparence des films pp (a)PP, (b)PDA1PP,(c)PDA2PP,(d)PDA3PP,(e)PDA4PP,(f)PDA5PP..

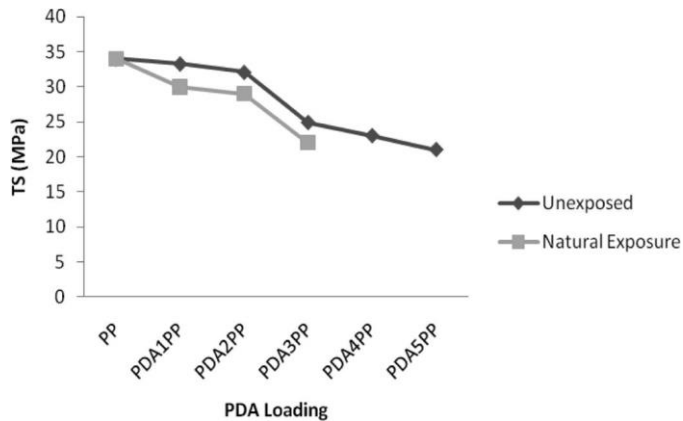
Dans la figure 13 :

Après exposition des échantillons au vieillissement naturelle, d'après les images de MEB il s'est avéré que plus la concentration en PDA augmente plus la surface des films est altéré.

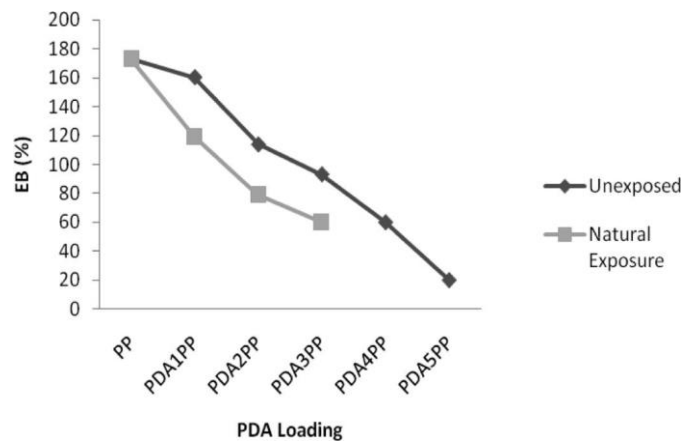
### V-1-2-Propriétés de traction

Les figures 14 et 15 représentent la résistance a la traction(TS) et l'allongement a la rupture (EB) avant et après une exposition au vieillissement naturelle des films pp en absence et en présence d'additifs.

## Partie expérimentale



**Figure 14:** résistance à la traction,  
D'exposition Naturelle et non exposition  
Des films pp.



**Figure 15:** allongement a rupture,  
d'exposition naturelle et non  
exposition des films pp

D'après les figures 14 et 15 :

Après deux mois d'exposition naturelle les films pp modifiés ont montré une perte rapide de la résistance à la traction TS et l'allongement a la rupture EB, notamment le PDA4PP et PDA5PP qui ont subi une dégradation avancé.

Lorsque la concentration en PDA augmente, le TS des films PP diminue, cela est dû à la scission de chaîne pendant l'exposition. Ce qui conduit à la fragilisation des échantillons. En effet Les chaînes pp absorbent de l'oxygène puis il ya formation de peroxyde d'hydrogène qui se décompose pour donner des produits oxygénés.

Des résultats similaires ont été obtenus pour l'allongement a la rupture EB, cette propriété chute également après vieillissement.

Les résultats indiquent que la présence de PDA dans les films pp joue un rôle important dans la dégradation et que cette dernière est proportionnelle à la quantité de PDA.

Nous avons comparé ce résultat au travail réalisé par Tazamoucht.I et Nait Sidous sous thème «effet de l'ajout d'un pro-oxydant sur les propriétés d'une polyoléfine » ou ils ont fait des tests mécaniques

Dans leur figure qui représente des courbes de la force de traction en fonction du temps pour les échantillons ou ils ont observés une diminution importante de la force à la rupture. [30]



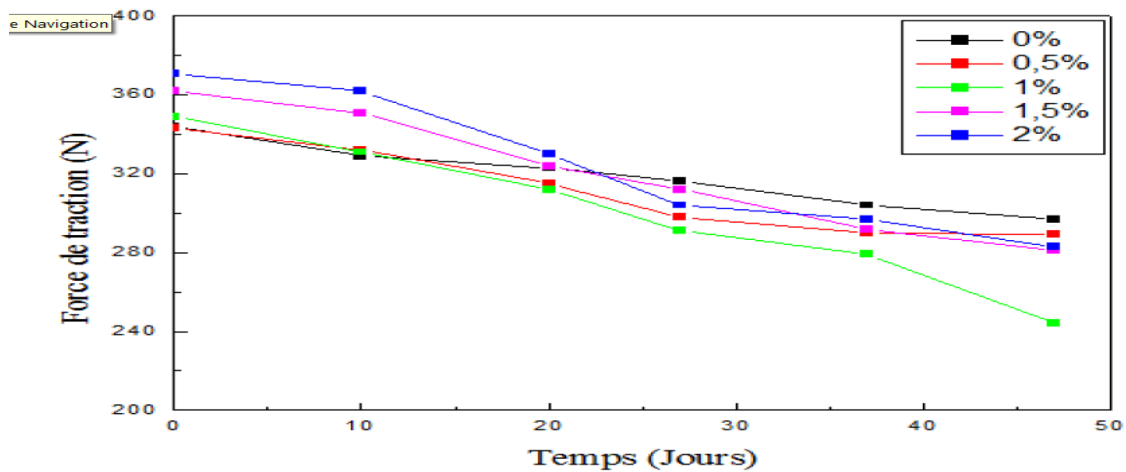
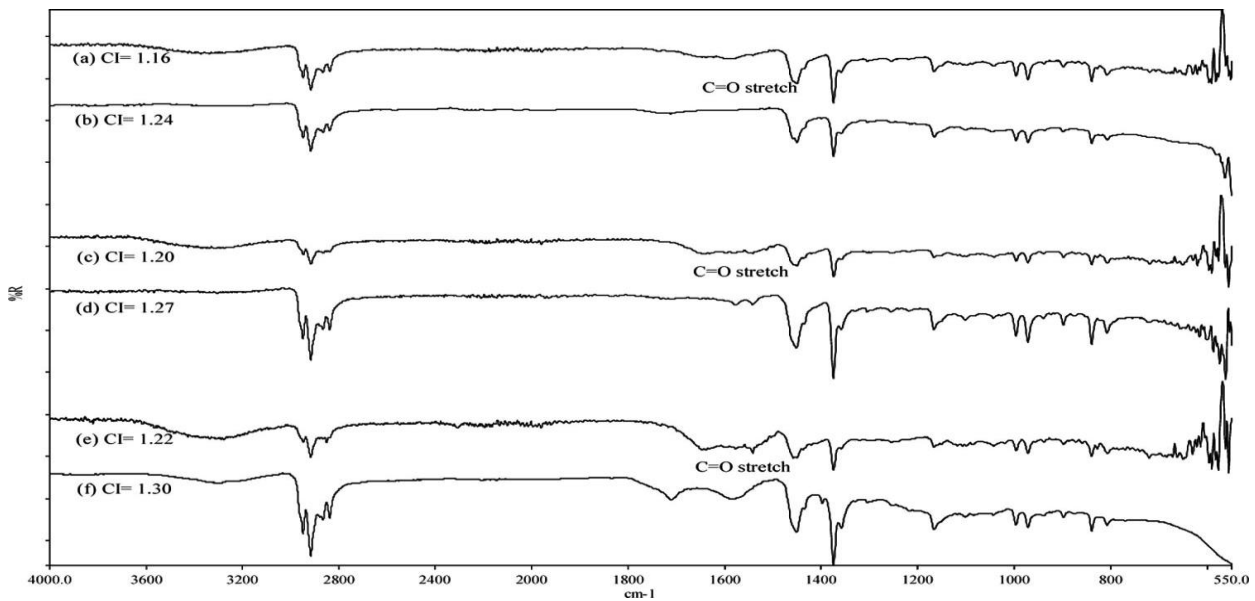


Figure 32 de comparaison (Nait Sidous et Tazamoucht) 2018

### V-1-3-Spectroscopie infrarouge(IRTF)

La figure 16 montre les spectres IR-TF d'un film PP contenant un mélange de 1; 3, et 5% en poids de PDA avant et après exposition



**Figure 16:** spectre FT-IR : (a)PDA1PPnon exposé,(b)exposition naturelle PDA1PP,(c)PDA3PP non exposé ,(d)exposition naturelle PDA3PP,(e) PDA5PP non exposé et (f)exposition naturelle PDA5PP.

D'après la figure 16 :

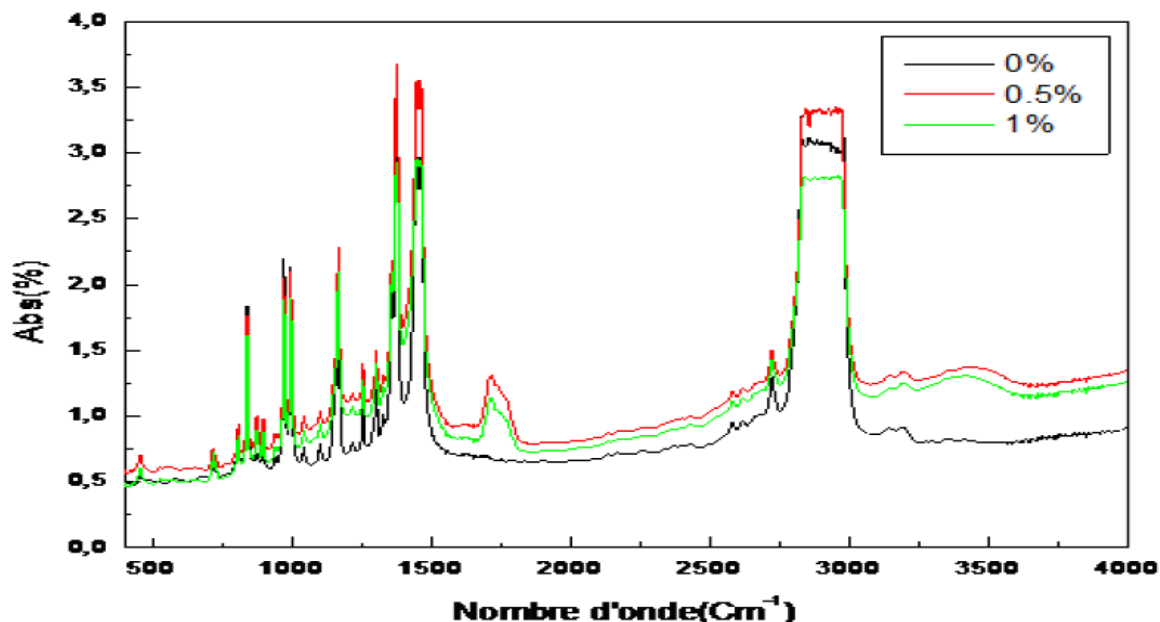
Lors du vieillissement des changements significatifs sont apparus dans le carbonyle ( $1785-1700\text{ cm}^{-1}$ ), hydroxyde ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ) et amorphe ( $1300\text{ cm}^{-1}$ ).

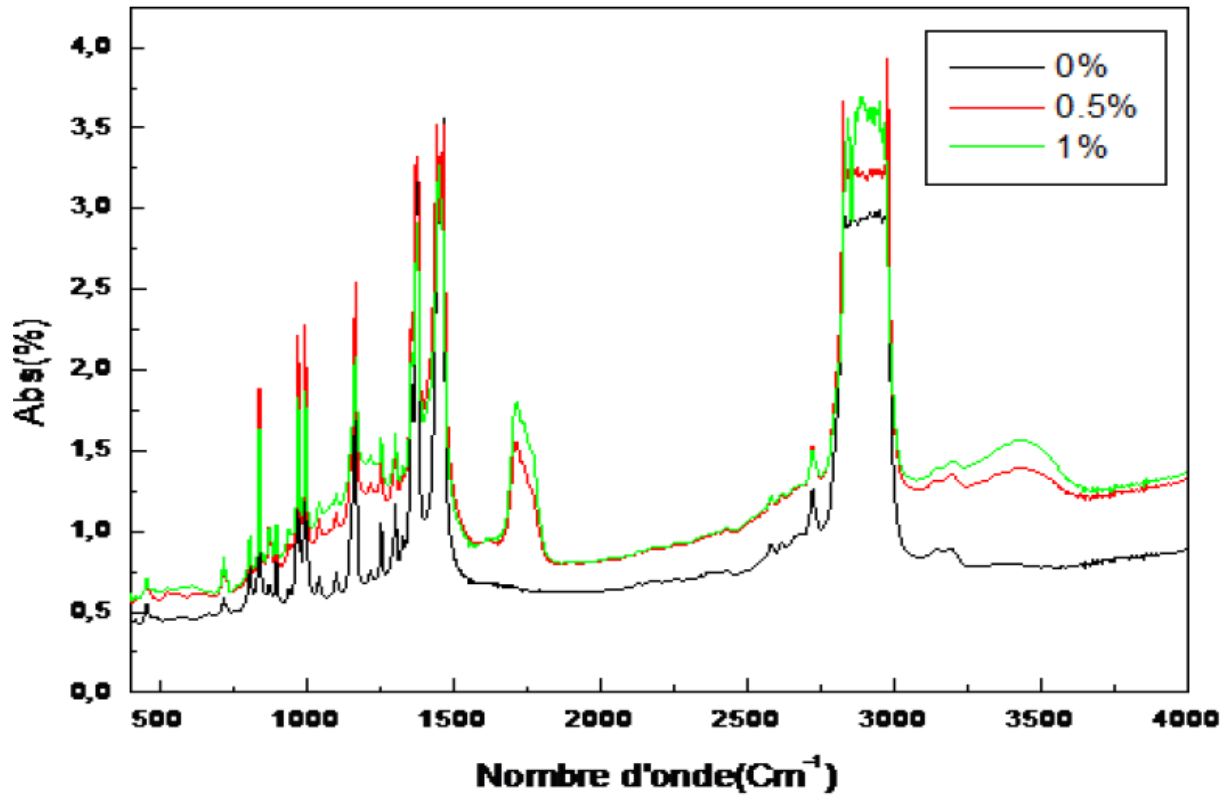
La bande d'absorption autour de ( $1714\text{ cm}^{-1}$ ), qui peut attribuer à  $\text{C}=\text{O}$  d'une cétone, croit en intensité et en même temps un élargissement de cette bande qui signifie la présence de plusieurs produits carbonyles, culminant à ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ), est les résultats de chevauchement de plusieurs bandes : aldéhyde, ester ( $1733\text{ cm}^{-1}$ ), acide carboxylique ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ), lactone ( $1780\text{ cm}^{-1}$ ).

L'apparition des nouvelles fonctions signifie la dégradation des films pp en présence d'additif pro-dégradant

Un même résultat a été trouvé dans le mémoire de fin de cycle d'Irbah.M et Khaldi.M [17] à l'université de Bejaia (2015-2016), pendant leurs manipulations au sein de laboratoire.

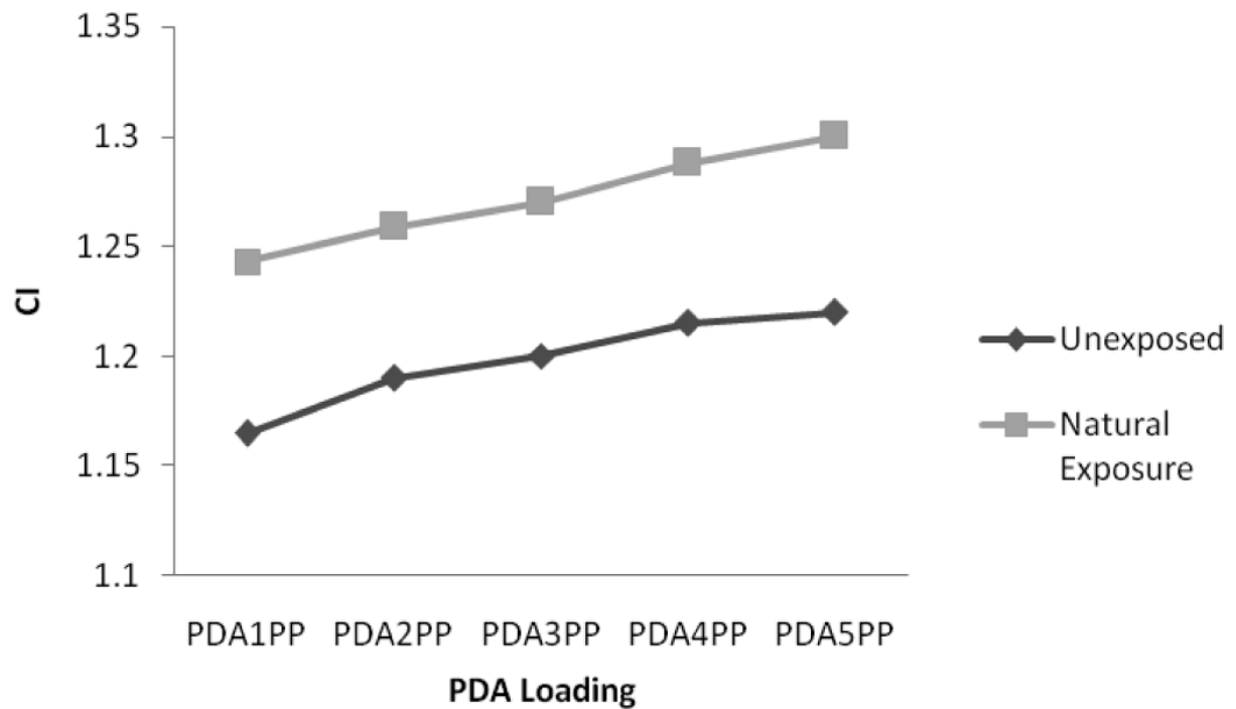
D'après leurs figures 18 et 19 ils ont observés qu'en plus des bandes qui caractérise le polypropylène, il ya aussi apparition d'une bande entre ( $1646-1815\text{ cm}^{-1}$ ) qui caractérise des groupements carbonyle ( $\text{C}=\text{O}$ ), et une autre entre ( $3135-3711\text{ cm}^{-1}$ ) qui caractérise le groupement hydroxyde(OH) pour les composés a 0,5 et 1% d'additif [17].





Les figures 18 et 19 de comparaison (IRBAH et KHALDI) 2015/2016

**V-1-4-indice de carbonyle**



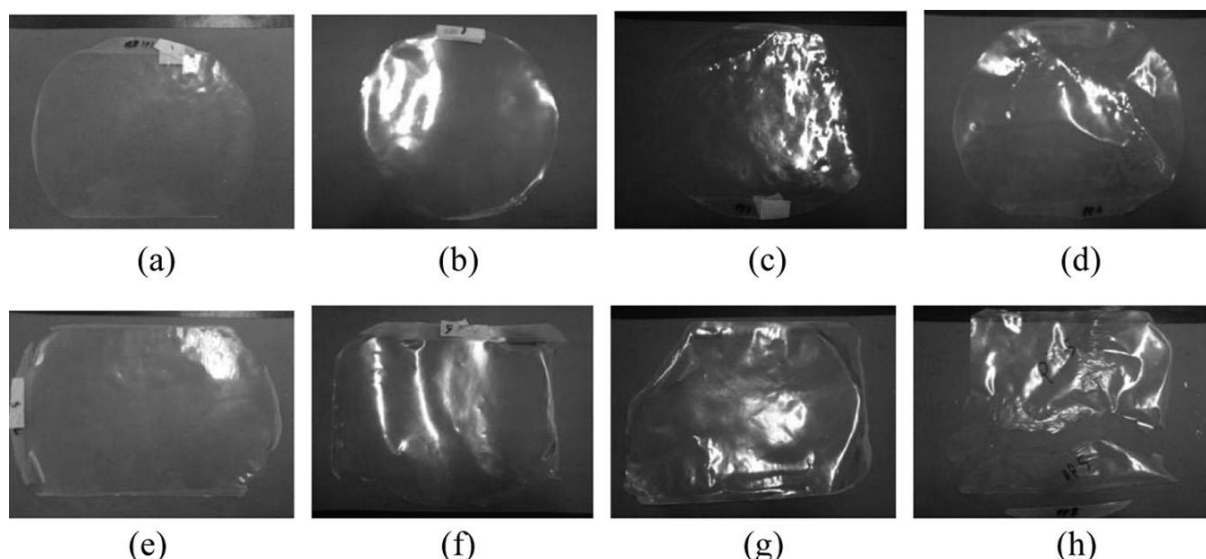
**Figure 17:** indice de carbonyle (IC) de avant et après exposition naturel des films PP.

Les échantillons contenant du PDA montre une augmentation de L'indice de carbonyle. L'augmentation de IC et proportionnelle à la quantité de PDA dans les films PP.

**V-2-Etude de vieillissement thermo-oxydatif**

**V-2-1- Le comportement de dégradation basé sur l'observation microscopique (MEB)**

La figure 18 montre l'effet de PDA sur la thermo-oxydation des films pp, après 100 heures de conservation de l'échantillon dans le four.



**Figure 18:** effet du vieillissement thermo-oxydatif sur l'aspect des films pp de (a)PDA1PP jour1,(b)PDA1PPjour2 ,(c)PDA1PPjour3,(d)PDA1PPjour4,(e)PDA5PPjour1,(f)PDA5PPjour2 (g)PDA5PPjour 3, (h) PDA5PPjour4.

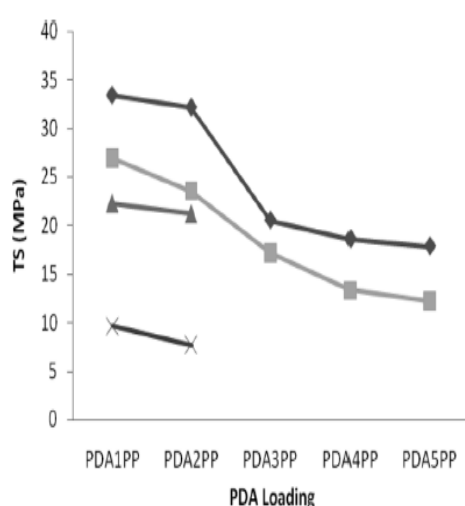
Après le 3<sup>ème</sup> jour les échantillons PDA1PP et PDA5PP ont commencés à se dégrader.

Dans le dernier jour (4) un important vieillissement observé sur le PDA5PP par rapport à PDA1PP, l'effet de la concentration d'additifs joue un rôle important dans ce vieillissement

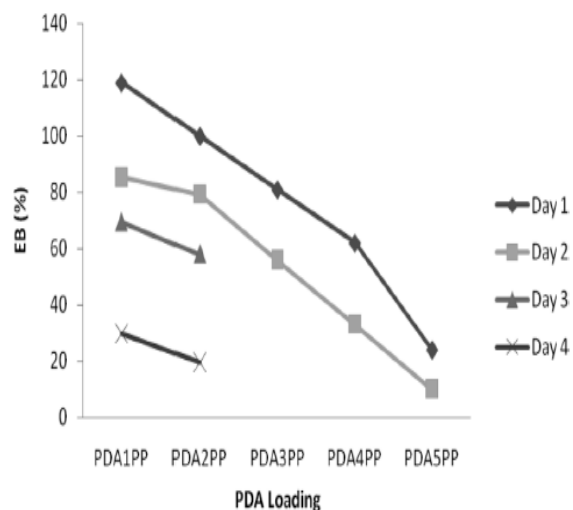
le PDA présent sur la surface des films pp avec une énergie d'activation (chaleur, lumière UV), lui permet de générer des radicaux libre qui réagissent avec l'oxygène ce qui permet de générer des groupe carbonyles (produit de thermo-oxydation).

### V-2-2-Propriétés de traction

Les figures 19 et 20 représentent l'effet du temp d'exposition dans le four à air sur la résistance à la traction (TS) et l'allongement à la rupture(EB) de film PP en présence d'additifs.



**Figure 19:** résistance à la traction du PDAPP Dans 100h de vieillissement Thermo-oxydant.



**Figure 20:** rupture d'allongement de PDAPP dans 100h de vieillissement Thermo-oxydant.

D'après les figures 19 et 20 :

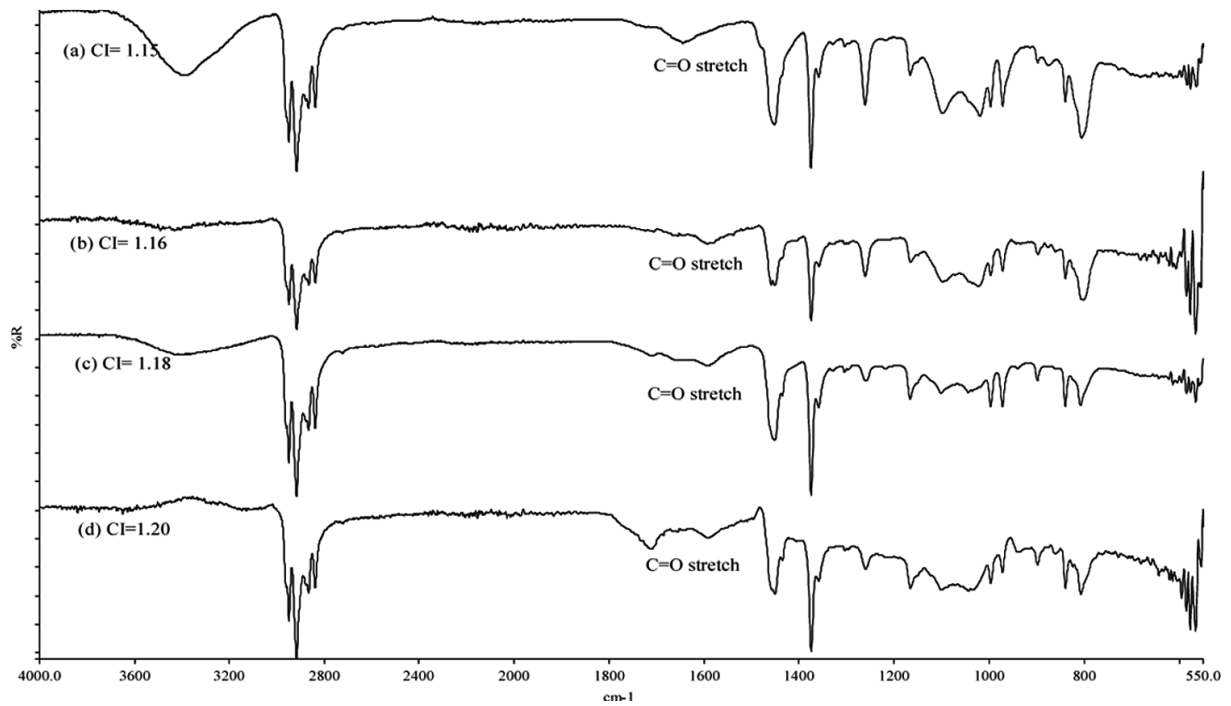
L'augmentation de PDA suivie d'une diminution des valeurs de TS et EB.

Les films PP contenant 1% de PDA ont conservés leur niveau élevé de TS et EB pendant toute la durée de l'exposition par rapport aux échantillons PDA2PP, PDA3PP, PDA4PP, PDA5PP

Après 100 heures de vieillissement thermo-oxydant, les composés PDA3PP, PDA4PP et PDA5PP sont totalement pulvérisés, une perte totale de leurs propriétés mécaniques.

### V-2-3- spectroscopie infrarouge IR-TF

La figure 21 montre les spectres FT-IR d'un film PP contenant 1% de PDA lors du vieillissement thermo-oxydatif pendant 100h



**Figure 21:** spectre de PDA1PP dans les 100 heures de vieillissement thermo-oxydant (a) jour1, (b) jour 2, (c) jour 3, (d) jour 4.

Après le vieillissement le pic carbonyle C=O change de ( $1601\text{cm}^{-1}$ ) à ( $1643\text{ cm}^{-1}$ ) jour 1, ( $1644\text{ cm}^{-1}$ ) jour 2, ( $1738,48\text{ cm}^{-1}$ ) jour 3, ( $1767\text{ cm}^{-1}$ ) jour 4. Cela signifie la dégradation de l'échantillon.

V-2-4- Indice de carbonyle

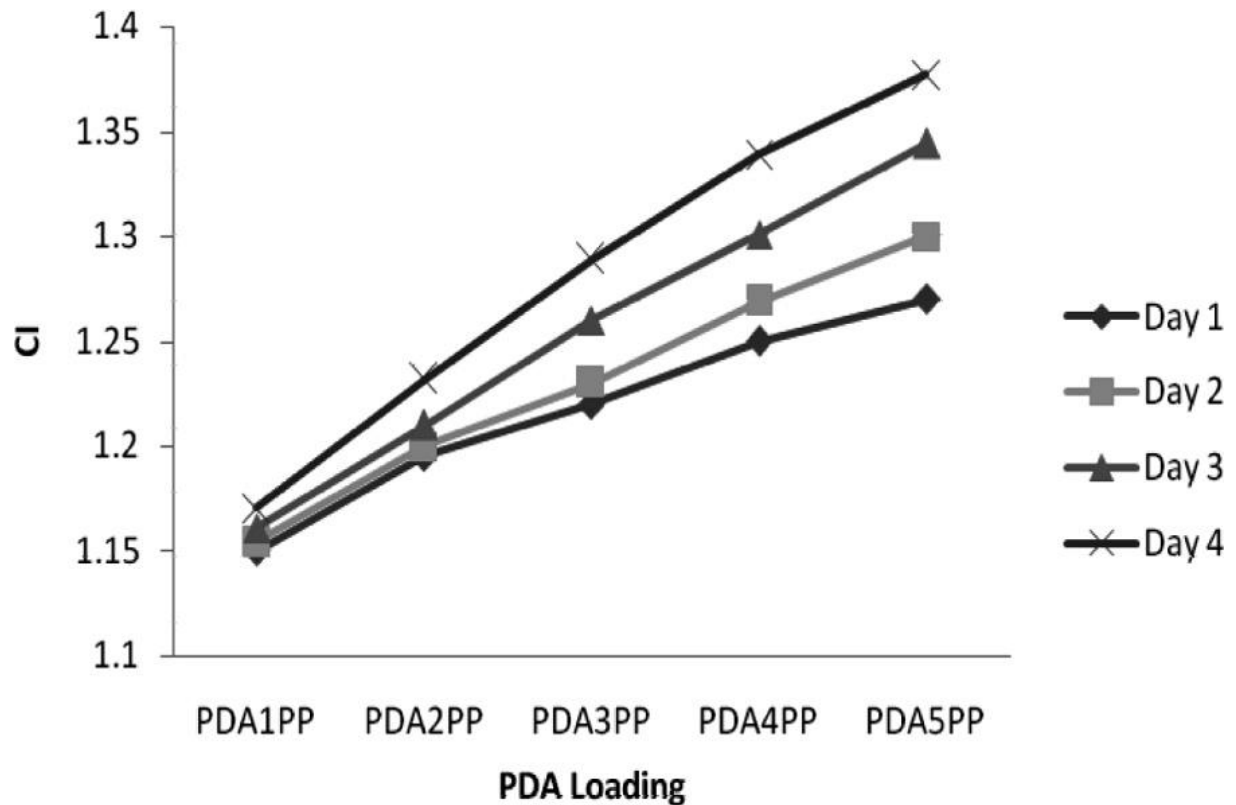


Figure 22: IC pendant le temps de vieillissement.

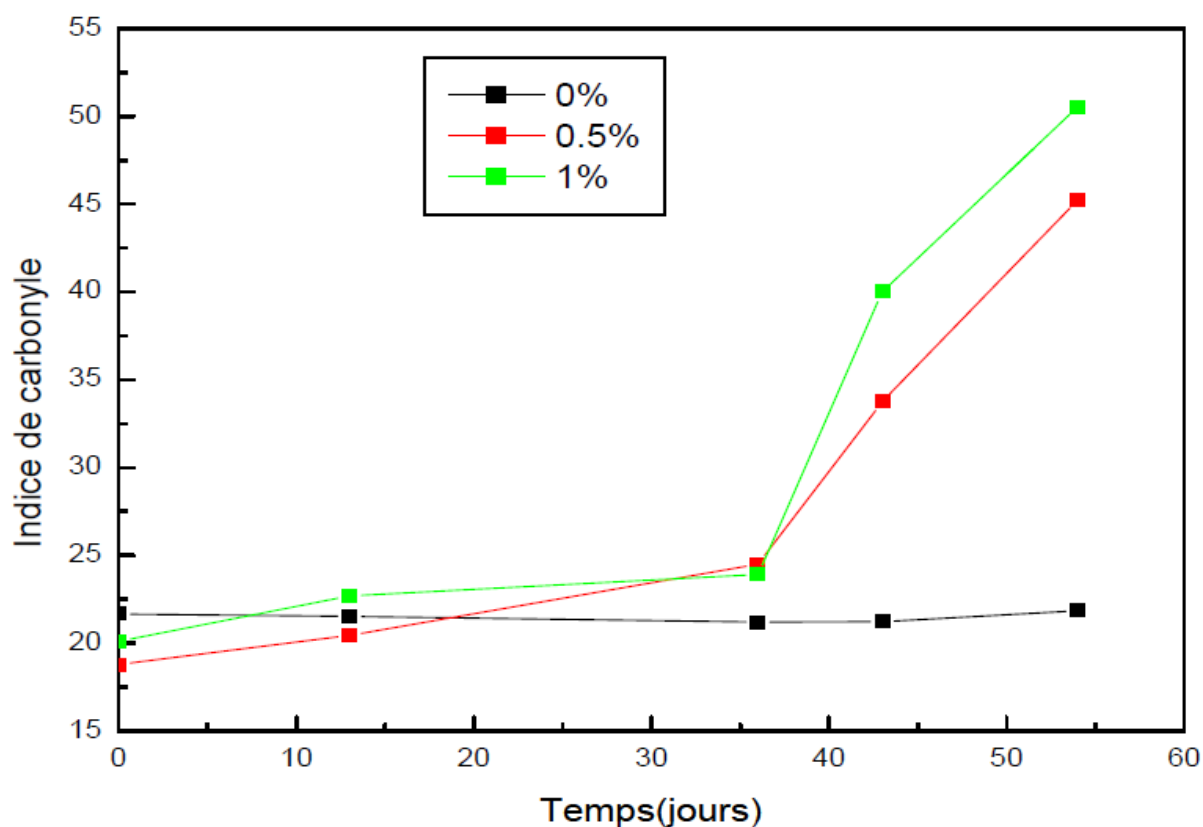
D'après la figure 22 :

-L'indice de carbonyle augmente avec la croissance de la quantité de PDA et le temps de vieillissement thermo-oxydatif

Nous avons consulté aussi le mémoire de Irbah et Khaldi où une caractérisation de dégradation d'échantillons (PP+PDA) par l'indice de carbonyle a été réalisée, le résultat obtenu est comme suite :

D'après leur figure 23 ils ont constaté que l'indice de carbonyle augmente de façon remarquable pour l'échantillon à 0.5 et 1% d'additifs durant la dégradation oxydante, contrairement pour l'échantillon avec 0% sur lequel ils ont remarqué une variation négligeable de l'indice de carbonyle [17]





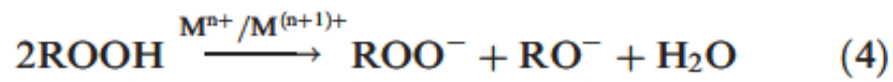
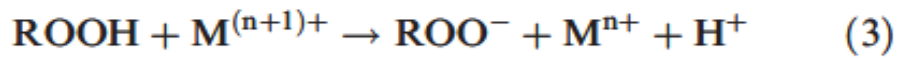
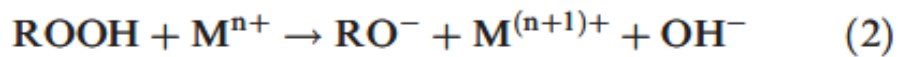
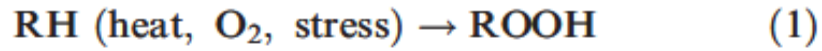
**Figure 23 de comparaison (Irbah et Khaldi) 2016**

#### V-2-5-Mécanisme de la thermo oxydation :

Le mécanisme de la dégradation catalysée par les métaux de transition de la polyoléfine est un mécanisme de chaîne radicalaire.

Le PDA incorporer dans les films pp absorbe de l'énergie ce qui induit un transfert d'électrons dans la sous couche 3d du cobalt et la production des radicaux libre d'acide carboxylique ( $R^{\circ}COO$ ), ce dernier par décarboxylation donne un  $R^{\circ}$ .

Le  $R^{\circ}$  transforme les films PP(RH) en radicale libre R. en présence de l'oxygène et de la chaleur il se forme des hydroperxydes ROOH qui se décompose en radicaux en présence de sels de Co. Le mécanisme de la dégradation thermo-oxydante est comme suite :



- **M** : sels de cobalt
- **RH** : film de pp

# **Conclusion générale**

### Conclusion générale

L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet de la concentration d'un pro-oxydant sur le vieillissement naturel et thermo-oxydatif du polypropylène. Pour cela, des échantillons ont été préparés par mélange de polypropylène avec le pro-dégradant à différentes concentrations, dans une extrudeuse puis pressés sous forme de films. Les échantillons ont été coupés sous forme de films.

Ces derniers ont subi deux types de vieillissement, une exposition extérieure aux conditions climatiques naturelles et un vieillissement thermo oxydatif dans une étuve à 70°C. Le phénomène de dégradation a été suivi par plusieurs techniques de caractérisation telle que le MEB, l'IRTF et les tests mécaniques.

Les résultats obtenus lors de la détermination de l'indice de fluidité, montrent que l'introduction d'un pro oxydant fait diminuer la fluidité du matériau et lui fait augmenter la densité.

Lors du vieillissement naturel, les résultats obtenus après 2 mois par les différentes techniques sont :

La spectroscopie infrarouge IRTF a montré une augmentation de l'intensité de la bande caractéristique des groupements carbonyles, ce qui attribué à la dégradation des par scission de chaînes.

L'indice de carbonyle augmente avec l'augmentation de la concentration du PDA dans les films pp.

En ce qui concerne les tests mécaniques ; la résistance à la traction et l'allongement à la rupture pour les films contenant des concentrations en PDA entre 1 et 3% ont diminué après vieillissement naturel. Par contre les échantillons à 4 et 5% en PDA ont perdu complètement leurs propriétés mécaniques.

En examinant les films au microscope, après exposition naturelle on a constaté une altération de la surface qui est plus prononcée pour les échantillons à 4 et 5% en PDA.

Le suivi de la thermo-oxydation pendant 100h par ces mêmes techniques a permis de constater ce qui suit :

## Conclusion générale

---

La spectroscopie infrarouge IRTF indique un changement et un élargissement de la bande attribuée à la fonction C=O, avec le temps.

Tests mécaniques : les échantillons à 3, 4 et 5% ont perdu complètement leurs propriétés mécaniques. La résistance à la traction et l'allongement à la rupture diminuent au cours du temps de dégradation pour le reste des échantillons

Indice de carbonyle : il croit d'une façon remarquable durant les 4 jours pour les échantillons 4 et 5% en poids de PDA

L'analyse par microscopie (MEB) a montré une altération de la surface des films qui s'accroît au cours du temps et avec l'augmentation du taux de PDA

D'après tous les résultats obtenus dans les deux types de vieillissement, on a constaté que l'introduction d'un pro-oxydant au sein du PP a permis d'accélérer sa dégradation et celle-ci croit avec le taux de PDA.

La thermo-oxydation avec l'ajout de l'additif sur les films PP donne des résultats meilleurs que le vieillissement naturel

# **Références bibliographiques**

### Référence bibliographique

[1]: thèse doctorat S.Jouenne, , option: chimie et physico-chimie des polymères, université pierre marie curie (octobre 2005).

[2]: thèse doctorat réaliser par ELKORSO FATIHA Narimene « étude des propriétés physico-chimique de nouveaux systèmes micellaires ».

[3]: polyoléfine composite réaliser par :Domosius, N wobunma, thein , KYU, wiley 2007.page 03.

[4]: Charlotte Jacquot.

[5]: livre : la chimie des polymères, société Francophone de biomatériau Dentaire « p. WESS » 2009/2010 page 03.

[6]: la these doctorat « étude des polymères par dynamique moléculaire »Bensaid Mohamed Ouassini , 2014/2015.

[7]: livre physique-chimie STIDD-STL sous thème « matériau polymère » extrait de BOEN.

[8]: livre chimie des polymères : société Francophone page 08 à 10

[9]: livre « chimie des polymères volume 13 » page 3 jean Pierre Mercier.

[10]: Blog RYB billet 04, technique de transformation plastique (injection) 12-02-2015.

[11]: mémoire magister « effet de cycles d'extrusion répétés et de la thermo oxydation sur la structure et les propriétés du composites polypropylène /farine de bois »réalisé par Hamma Amel université de Bejaia.

[12]: copyright/ Département of polymère. / Science university of southem Mississippi c 1995, 1996.

[13]: polypropylène l'élémentarium. Source HMC polymère.

-France chimie la société chimie de France Ministère de l'éducation.

-bibliographie : documents de plastics Europe France / le Diamant A, 92 909 Paris la défeuse.

[14]: (en) peter J.Morris polymer pioneers. Chiminal Heritage foundation.2005 P.76.

[15]: polypropylène « répertoire des condensateurs pour électronique de puissance » pdf.

## Références bibliographiques

---

- [16] : Catherine Housecrof et Alan Sharpe, « chimie inorganique », Paris /Bruxelle page 925 .
- [17] :]: mémoire réalisé par : Irbah.M et Khaldi. M « étude de la thermo-oxydation a 70°C des films de pp a différents taux de pro-oxydant » 2015/2016.
- [18] : Marc Carrega. Vincent Verney et Coll. Matière plastiques propriétés mise en ouvre et application. Page 165-177.
- [19] : mémoire magister réalisé par Ammar Mouhoub Walid. Thème « amélioration des propriétés thermique, mécanique et physique d'un composite a base de polypropylène chargé par du dioxyde de titane : rôle du traitement thermique et de l'épaisseur ».
- [20] :U . PAGGA.O.B.BEIMBORN.M.YAMAMOTO ,biodegradability and compastibility of polymers test methods and criteriafor evaluation J.Environ. polym.degrad .vol 4N°3(1996)173-178.
- [21] :N.Mohamed Islam,N.Othman, Z.Ahmad, and H. Ismail effect of pro-degradant additives concentration on aging properties of polypropylene film.
- [22] : mémoire magister « résistance a l'impact d'un polypropylène recyclé », réalisé par Cherfa Nassima, université M'hamedBougara ,boumerdes ( 2007).
- [23] : un travail réalisé par Pierrick et Aurélien Collègue Augustin Thierry « Blois-41 »,2001.
- [24] : article (résumé) du livre « voyage au cœur de la matière plastique »CNRS édition 2003.
- [25] : (en) « biopolymères », compendium of chemical terminology (gold book),IUAPC 1997, version corrigé en ligne 2006 2 éme edition.
- [26] : Hygiène et Sécurité de travail, cahiers de note documentaires – 4éme trimestre 2004
- [27] : Philippe Bartolomeo. Bulletin des laboratoires des ponts et chaussé (2003) 47-69
- [28] : N. Lucas ETAL. Biodégradation : mécanisme et estimation technique chemosphere.VOL 73(2008) 429-442.
- [29] : thèse doctorat Djeellali Souad, « élaboration, caractérisation et biodégradabilité des mélanges PEBD/PLA et PEBD/EGMA/PLA », université Ferhat Abbas 2014.



## Références bibliographiques

---

[30] : Nait Sidous. R et Tazamoucht. I, mémoire master 2 « effets de l'ajout d'un pro-oxydant sur les propriétés d'une polyoléfine (2018).

[31] : Roy,PK ;P. ;Rajagopal, C,; Chatterjee, S.N,;Choudhary,V.Study on the degradation of LDPE in the presence of cobalt stearate and benzyl Appl.polymsci 2006 99, 236-243

## **Résumé**

Ce travail est centré sur l'effet du taux du pro-oxydant de stéarate de cobalt sur les films de polypropylène

Elaborés à des différentes concentrations de l'additif (PDA) de 1 à 5%, les films de polypropylène ont subi deux types de vieillissement. Un vieillissement naturel a une température ambiante pendant deux mois et une thermo oxydation à 70°C pendant 100h.

Ces dégradations ont été caractérisées par différente technique, IRTF, test mécanique, MEB, indice de carbonyle.

Les résultats obtenus par ces techniques ont montré que le comportement de dégradation des films Polypropylène dépend de taux de pro-dégradant.

**Mots clés :** polypropylène, stéarate de cobalt, pro-dégradant, polyoléfine.

## **Abstract**

This work focuses on the effect of the rate of the pro-oxidant of cobalt stearate on polypropylene films

Produced at different concentrations of the additive (PDA) from 1 to 5%, polypropylene films have undergone two types of aging. Natural aging at room temperature for two months and thermooxidation at 70 ° C for 100h.

These degradations were characterized by different techniques, IRTF, mechanical test, SEM, carbonyl number.

The results obtained by these techniques have shown that the degradation behavior of polypropylene films depends on the rate of pro-degrading.

**Key words:** polypropylene, cobalt stearate, pro-degradant, polyolefin.