



Mémoire de Master

Présenté par :

- TALBI Naima
- BELKESSIR Nabil

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

Spécialité : Chimie des matériaux.

Thème :

***Thermo-oxydation des films de PP à
différents taux de pro-oxydant à base
de sodium***

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mme Djerada Farida	CHIMIE	Encadrante
Mme Imloul tayakout	CHIMIE	Examinatrice

2020-2021

** Remerciements **

Louange à Dieu qui nous a donné le courage, la puissance, et la patience pour terminer ce modeste travail.

En premier lieu on remercie le bon dieu de nous avoir donné la force et la volonté à finaliser ce travail.

Nous remercions nos familles respectives qui nous ont toujours encouragées et soutenues durant toutes nos études.

Nous tenons à remercier notre promotrice Mme. Djerada Farida qui nous a confié ce travail. Nous la remercions Également pour ses précieux conseils et encouragements.

Nos reconnaissances vont également aux membres de jury qui ont bien voulu présider le jury et examiner notre travail, nous lui adressons nos plus vifs remerciements.

Nous remercions vivement remercions Mr REZGUI Farouk pour sa présence au laboratoire pour nous et ses explications et pour toute l'aide qui nous a porté durant ce travail Nous remercions tous nos amis (es) qui nous ont beaucoup aidés à la réussite de ce travail.

Enfin, nous remercions tous ce qui a contribué à faciliter la tâche de notre travail, en prodiguant généralement leur aide Accompagnée de sympathie et d'encouragements trouvent ici l'expression de notre sincère gratitude

※ *Dédicaces* ※

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur soutien et leurs prières tout au long de mes Études, grâce a eux que je suis arrivée jusque-là aujourd'hui, j'espère Qu'un jour je serai capable de leur donner au moins le minimum car Quoi qu'il arrive on arrivera jamais à leur rendre tout A ceux qui sont la source de mon inspiration et mon courage, à qui je dois de l'amour et de la reconnaissance A mes :

Chers frère, Ahmed

Et sœurs : dehbia, katia

A mes amis YANIS , LOKMANE et WALID pour tous les bons moments passés et a venir
inchallah.

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien
infaillible, Merci d'être toujours là pour moi.

Belkessir Nabil

A mes chers parents, que nulle dédicace ne puisse exprimer mes sentiments pour leurs patience
illimité

Leurs encouragements contenus, leur aide, en témoignage de mon profond respect et gratitude
Pour leurs grand sacrifice.

Talbi Naima

Table des matières

Table des matières	i
Table des figures	iii
Liste des tableaux	v
Notations et symboles	vi
Introduction	1
I Partie Théorique	3
I.1 Définition d'un polymère	3
I.1.1 Les polyoléfines	3
I.2 Additifs	9
I.3 Dégradation d'un polymère	10
I.4 Type de dégradation des polymères	10
I.4.1 Dégradation mécanique	10
I.4.2 Dégradation thermique	11
I.4.3 Dégradation oxydante	11
I.4.4 La thermo-oxydation	12
I.4.5 La biodégradation	12
I.4.6 L'oxo-biodégradation	13
II Partie Expérimentale	14
II.1 Matériaux utilisés	14
II.1.1 Polypropylène	14
II.1.2 Le stéarate de sodium $C_{18}H_{35}NaO_2$	15

II.2	Méthode de préparation des films à base de polypropylène additivé	16
II.2.1	Extrudeuse	16
II.2.2	Moulage par injection	17
II.2.3	Spectroscopie FTIR	18
II.2.4	Mesure de la perte de masse	20
II.3	Réalisation des éprouvettes	20
II.4	Vieillessement thermo-oxydatif	21
III	Résultats et discussion	23
III.1	perte de masse	23
III.2	Résultats IRTF	25
III.2.1	Caractérisation des différents échantillons avant et après la thermo-oxydation dégradation par IRTF	25
III.2.2	L'indice de carbonyle	34
	Conclusion	37
	Bibliographie	38

Table des figures

I.1	Unité de répétition du polypropylène	4
I.2	Polymérisation de polypropylène	5
I.3	Représentation d'une chaîne d'un polypropylène isotactique	5
I.4	Représentation d'une chaîne d'un polypropylène Syndiotactique	5
I.5	Représentation d'une chaîne d'un polypropylène atactique	6
I.6	Les agents affectant la dégradation	10
I.7	Réaction après traitement thermique du polypropylène	11
II.1	Granule de polypropylène	15
II.2	Stéarate de sodium	15
II.3	La poudre de stéarate de sodium	16
II.4	Extrudeuse	17
II.5	Appareil moulage par injection	18
II.6	L'appareil IRAffinity-1 utilisé pour l'analyse IRTF	19
II.7	Balance analytique	20
II.8	Processus d'obtention des échantillons par moulage	22
II.9	étuve fixée à 70 °C	22
III.1	La variation de la perte de masse des échantillons de PP à (0%, 0.5%, 1% de pro- oxydant à base de Sodium) au cours de la thermo- dégradation	24
III.2	Spectre FTIR de l'absorbance des films de pp à (0%, 0.5% et 1%) de pro-oxydant avant dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1}	26
III.3	Spectre FTIR de l'absorbance des films de PP à (0%, 0.5%, et 1%) de pro-oxydant après 23 jours dans le domaine 400-4000 cm^{-1}	27
III.4	Spectre FTIR de l'absorbance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% de pro-oxydant après 30 jours dans le domaine 400-4000 cm^{-1}	28

III.5 Spectre FTIR de l'absorbance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% de pro-oxydant après 36 jours dans le domaine 400-4000 cm^{-1}	29
III.6 Spectre FTIR de l'absorbance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% de pro-oxydant après 43 jours dans le domaine 400-4000 cm^{-1}	30
III.7 Spectre IRTF des films du PP à 0% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 400-4000 cm^{-1}	31
III.8 Spectre IRTF des films du PP à 0.5% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 400-4000 cm^{-1}	32
III.9 Spectre IRTF des films du PP à 1% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine 400-4000 cm^{-1}	33
III.10 La variation de l'indice de carbonyle des films de PP à (0%, 0.5%, et 1% de pro-oxydant) au cours de la thermo-oxydation	35

Liste des tableaux

II.1	Les caractéristiques de polypropylènes utilisés	14
II.2	Les propriétés des produits de stéarate de sodium.	15
II.3	Taux de pro oxydant dans les formulations de polypropylène	21
III.1	Pourcentage de la perte de masse en fonction du temps et du taux de pro-oxydant à base de sodium.	23
III.2	Les principales bandes d'absorption caractéristiques du PP.	25
III.3	Indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène de 0% de pro-oxydant.	34
III.4	Indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène de 0.5% de pro-oxydant.	34
III.5	Indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène de 1% de pro-oxydant.	35

Notations et Symboles

PE :	Polyéthylène
PP :	Polypropylène
PVC :	Polychlorure de Vinyle
PPi :	Polypropylène Isotactique
PPs :	Polypropylène Syntactique
ppa :	Polypropylène Atactique
IF :	Indice de Fluidité
Tg :	Température de Traction Vitreuse
UV :	Ultraviolet
PMMA :	Polyméthylméthacrylate

Introduction

Les technologies modernes nécessitent de nombreuses propriétés qui ne sont pas disponibles dans d'autres matériaux, et les polymères ont joué un rôle très important dans de nombreux domaines de la vie quotidienne en raison de leurs avantages par rapport aux matériaux traditionnels. Aujourd'hui, les ingénieurs transforment facilement les propriétés des polymères, car ils ont un nombre de caractéristiques qui ne sont disponibles dans aucun des matériaux. D'autres polymères se caractérisent par leurs résistances à l'usure, leur flexibilité, leur stabilité de couleur, leur facilité de traitement, leur légèreté, etc.

Les polyoléfinés (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 [1,2].

Le polypropylène est l'un des polymères les plus utilisés industriellement à l'heure actuelle. Ce matériau est facile à mettre en œuvre par différentes techniques telles que le moulage par injection, la compression, l'extrusion, l'extrusion-soufflage et le thermoformage, entre autres. On peut alors réaliser des objets sous différentes formes : pièces de géométries et dimensions variées, tubes et profilés, films, voire fibres et tissus, etc. . . Il est possible de le recycler. Ses propriétés mécaniques sont relativement élevées, d'autant plus qu'on peut aisément le modifier, par copolymérisation, par mélange de polymères, ou par ajout de charges notamment. Enfin, le rapport qualité/prix d'un tel matériau est incontestable. Ainsi, ce thermoplastique de grande diffusion se retrouve dans la plupart des secteurs industriels, dont l'emballage, l'automobile, l'électroménager, le sanitaire et le textile.

L'objectif de notre travail est de suivre le comportement d'un polymère à base de polypro-

pylène additivé (0%, 0,5% et 1%) pendant 43 jours d'exposition dans une étuve fixée à 70 °C 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.

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.

Partie Théorique

I.1 Définition d'un polymère

Un polymère est un matériau composé d'une masse moléculaire importante dans laquelle un motif, le monomère, est répété un grand nombre de fois. Les polymères sont toujours mélangés avec des additifs avant utilisation.

Plastique = polymère + additifs.

I.1.1 Les polyoléfines

Les polyoléfines sont des matériaux thermoplastique semi-cristallin obtenues par polymérisation d'une ou plusieurs oléfines : éthylène, propylène, ...

I.1.1.1 Polypropylène

La formule chimique du polypropylène :

Le polypropylène noté PP est un thermoplastique de la famille des polyoléfines. Il provient de la polymérisation du monomère propylène. Le mode de synthèse le plus répandu actuellement est le procédé de catalyse hétérogène Ziegler Natta à une pression modérée de 1 à 5MPa et à une température de 50 à 110 °C et qui conduit à l'obtention de conformation atactique ou syndiotactique, mais la forme isotactique est la plus répandue. [4-6].

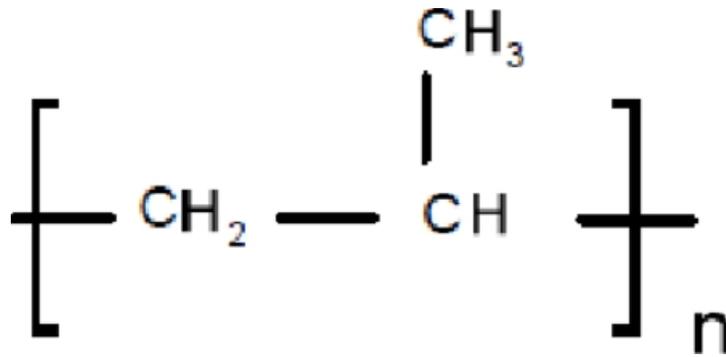


FIGURE I.1 – Unité de répétition du polypropylène

I.1.1.1.1 Propriétés du polypropylène

- Module de Young : 1,1 à 1,6 GPa
- Retrait : 1 à 2,5 %
- Le polypropylène de grade « injection » est très facilement recyclable; le PP de grade « film » est au contraire beaucoup plus délicat à recycler, surtout s'il est imprimé [7].
- Le polypropylène est translucide à opaque, hydrophobe, dur, semi-rigide et très résistant à l'abrasion [7].

Le polypropylène expansé, de sigle EPP en anglais ou PP-E selon la norme EN ISO 1043-1, est une mousse blanche ressemblant au polystyrène expansé, mais avec une mémoire de forme lui permettant de se déformer sans casser et de conserver sa structure [7].

Le propylène peut former des homopolymères (polypropylène), des copolymères statistiques ou des copolymères « bloc ». La cosmonomie le plus utilisé est l'éthylène pour donner des polyoléfines élastomères comme l'éthylène-propylène (EPR ou EPM) et l'éthylène-propylène-diène monomère (EPDM) [7].

Le polypropylène peut être représenté par la formule générale suivante :

Le pp se trouve sous différentes formes dépendantes du mode d'organisation des groupes méthyles par rapport au plan de la chaîne : isotactique, syndiotactique et atactique. Les polypropylènes utilisés industriellement sont toujours quasi isotactiques, mais quelques fois on utilise du pp atactique qui veut dire que les groupes méthyles sont placés au hasard de part et d'autre de la chaîne.

]Propylène isotactique PPI

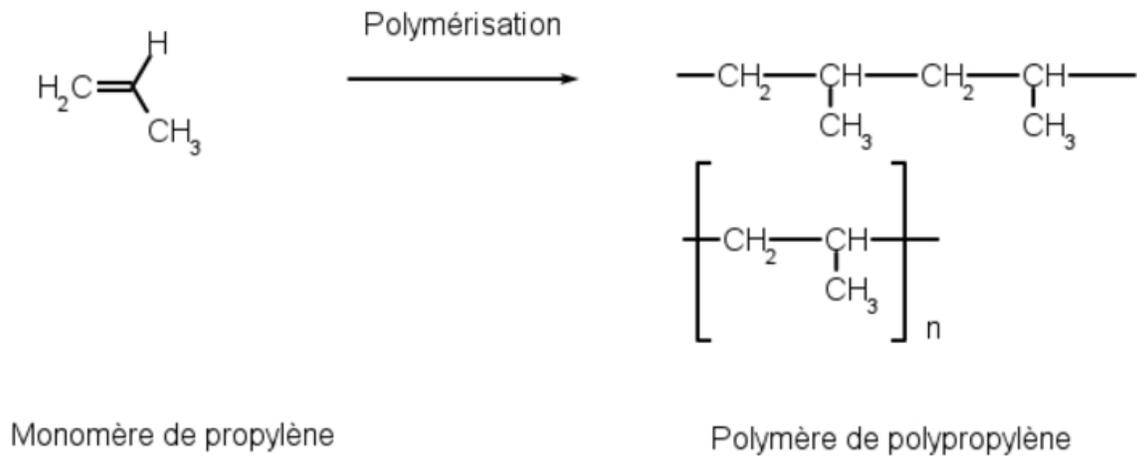


FIGURE I.2 – Polymérisation de polypropylène

Les groupes de méthyle sont disposés du même chaîne macromoléculaire.

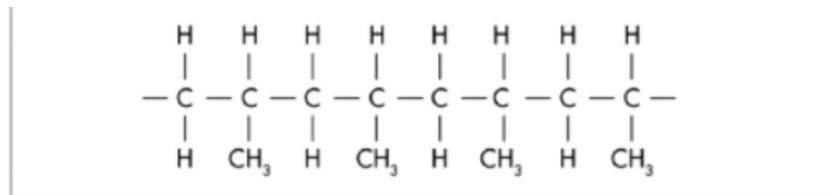


FIGURE I.3 – Représentation d'une chaîne d'un polypropylène isotactique

]Propylène syndiotactique PPs

Les groupes de méthyle sont disposés alternativement de part et d'autre de la chaîne macromoléculaire.

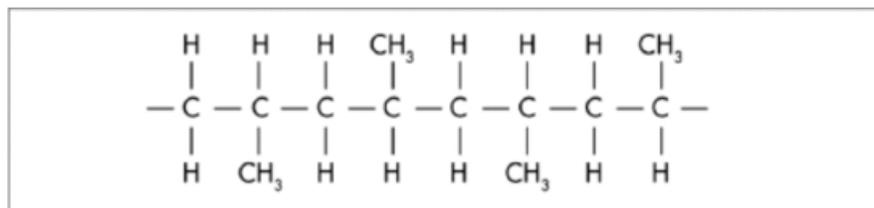


FIGURE I.4 – Représentation d'une chaîne d'un polypropylène Syndiotactique

]Propylène atactique PPa

Dans ce cas, la répartition des groupes de méthyle est aléatoire.

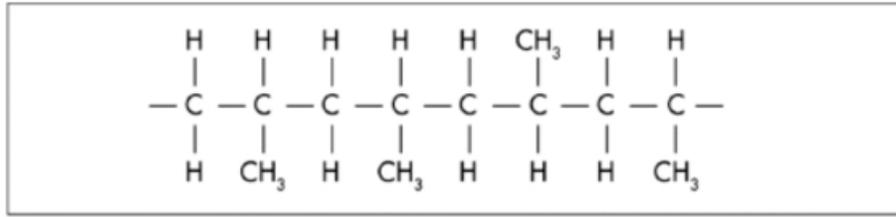


FIGURE I.5 – Représentation d'une chaîne d'un polypropylène atactique

I.1.1.2 Propriétés et application de polypropylène

I.1.1.2.1 propriétés mécaniques

- caractéristique en traction : La cristallinité élevée du PP lui confère de bonnes propriétés lorsqu'il est soumis à des efforts de tractions, le comportement du PP à la traction est fortement influencé par la vitesse d'étirage.
- La rigidité : La rigidité élevée du PP permet son emploi pour des pièces destinées à supporter des hautes températures.
- Résistance au choc : Les résistances au choc du PP augmente avec sa masse moléculaire et varie dans le même sens que la température [9-11].

]propriétés thermiques

Le polypropylène étant semi-cristallin, sa température de fusion se situe entre 165 et 175°C net sa température de transition vitreuse se situe aux environs de 0°C.

La transition vitreuse correspond à un assouplissement du matériau dû à la mise en mouvement de longs segments de chaînes. La valeur de T_g (Frontière entre deux états fondamentaux : état caoutchouteuse ou mou aux « températures hautes » et l'état vitreux ou dur et cassant aux « basses températures » [13].

température la transition vitreuse dépend fortement de la flexibilité des chaînes et de l'intensité des interactions secondaires entre les chaînes. Ainsi T_g 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 T_g [14].

Ces caractéristiques font que le polypropylène trouve un large champ d'application industrielle puisqu'il représente aujourd'hui un des polymères les plus utilisés au monde. Notamment dans l'industrie automobile, l'électroménager et pour le conditionnement en films [15]. De plus, son point de fusion relativement bas et son comportement fluide au-delà permettent une simplicité de transformation [12].

]Propriétés chimiques

Le polypropylène a une bonne résistance à la chaleur et à la plupart des agents Chimiques [17].

Quand il n'est pas traité, il est très sensible à l'oxydation, il faut donc lui adjoindre des antioxydants. Le polypropylène est très sensible aux radiations UV et se dégrade rapidement. Il est totalement insoluble à froid, A 80 °C, il commence à se dissoudre dans les hydrocarbures aromatiques et chlorés [16].

]Propriétés physiques

Les propriétés physiques du polypropylène dépendent principalement des facteurs suivants : a) pourcentage du produit isotactique présent b) poids moléculaire c) cristallinité La plupart des polypropylènes qui existent dans le commerce ont à peu près la même isotacticité, tandis que la cristallinité d'un échantillon d'isotacticité donnée dépend des conditions thermiques auxquelles il a été soumis. Les différences essentielles entre les qualités commerciales résident par conséquent dans leur poids moléculaire [18].

La masse volumique du polypropylène = $904 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ en fait 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. Pour les applications pratiques, on considère l'indice de fluidité à chaud (IF) mesuré à 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 [19].

I.1.1.3 Domaine d'applications du polypropylène

Les principaux domaines d'utilisation du PP dans l'économie moderne sont les suivants :

— l'industrie alimentaire et la production d'emballages, où le polypropylène est utilisé, entre

autres, pour la production de bouteilles, de récipients et de bidons, d'articles ménagers, de tapis et même de certains jouets.

- L'industrie chimique et pharmaceutique, en particulier la production de canalisations et de conduites pour le transport d'eau et de fluides chimiquement agressifs. En outre, le PP est également utilisé pour produire des récipients de laboratoire, des filtres, des accessoires médicaux et des équipements de diagnostic, des récipients jetables et des seringues.
- Production de valises, conteneurs, seaux et petits réservoirs, p.ex. pour les stations d'épuration à domicile.
- L'industrie textile, y compris la production de tapis, de moquettes, de tissus, de fibres synthétiques et de certains outils.
- Industrie du meuble et de la construction, p.ex. isolation de structures de bâtiments, accessoires de salle de bain, câbles dans les installations de chauffage central et de gaz, fabrication de meubles et accessoires de meubles.
- L'industrie automobile, en particulier la production de pièces de carrosserie, de pare-chocs, d'éléments de rétroviseurs, de garnitures de cockpit.

De plus, le PP est utilisé pour produire, entre autres, des palettes et des articles de transport, des piscines et petits bassins, des caissons industriels, des accessoires pour machines de production, ainsi que des articles électriques et électrotechniques

I.1.1.4 Avantages et Inconvénients

]Les avantages

Il peut être utilisé pour le conditionnement alimentaire puisqu'il est non toxique, ne développe aucune odeur particulière, est très résistant, voire indéchirable. Sa faible densité le rend très souple et flexible, sans d'usure prématurée. Par ailleurs, comme c'est un polymère chimiquement inerte, il peut être stérilisé, il est biodégradable et a tout non négligeable, recyclable. C'est également un bon isolant électrique, qui résiste à la corrosion, et il peut servir d'alternative au PVC pour gainage de certains câbles.

I.1.1.4.1 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 [19].

I.2 Additifs

Les adjuvants sont des composés organiques, organométalliques, souvent de faible masse moléculaire par rapport à celle du polymère, utilisés en faible concentration ; et destinées à modifier ou améliorer leur comportement rhéologique en machine de transformation, ou bien les propriétés d'usage des matériaux finis (propriétés physiques, stabilité à l'environnement) [20]. L'utilisation plusieurs additifs peuvent entrer dans la composition d'un polymère entraînant des variations importantes de leurs propriétés :

- Des lubrifiants, pour faciliter les opérations de moulage.
- Des stabilisants, pour empêcher les dégradations dues à la chaleur, à la lumière ou à l'attaque de produits chimiques, en particulier de l'oxygène, qui provoque, par oxydation, le vieillissement des matériaux.
- Des plastifiants, pour améliorer la souplesse des produits.
- Des charges (fibres de verre, talc, calcaire, farine de bois), pour augmenter la dureté et la résistance au choc.
- Des fongicides et des bactéricides.
- Des antistatiques pour limiter les phénomènes électrostatiques.
- Des pigments et colorants : Les colorants sont utilisés pour produire des couleurs dans les plastiques.
- 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.3 Dégradation d'un polymère

Est un changement physique et/ou chimique d'une ou plusieurs propriétés d'un matériau.

Quels que soient les facteurs de dégradation et l'évolution ultérieure du matériau, la dégradation d'un polymère commence toujours par une rupture de liaison (scission primaire). L'énergie nécessaire à cette coupure peut être d'origine thermique, lumineuse, mécanique, chimique, etc. . .

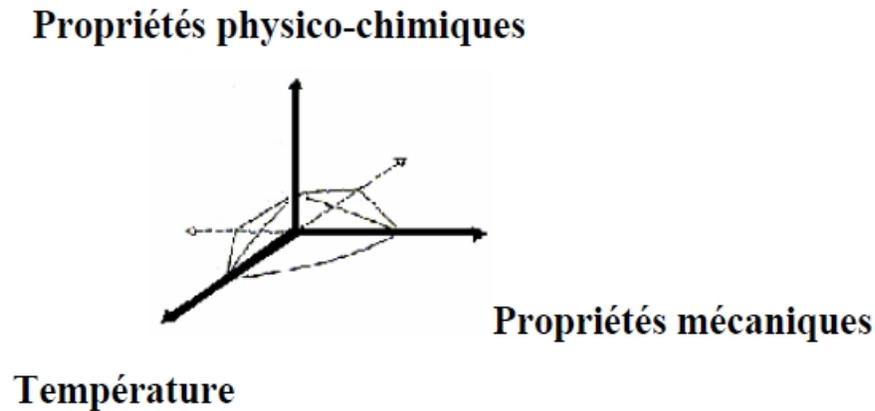


FIGURE I.6 – Les agents affectant la dégradation

I.4 Type de dégradation des polymères

I.4.1 Dégradation mécanique

Est toute transformation mise en jeu dans un polymère induite par une contrainte mécanique, il en résulte des coupures de chaînes qui constituent le fait essentiel.

I.4.2 Dégradation thermique

Cette dégradation thermique peut provoquer soit une rupture des chaînes (cas du polyéthylène PE), soit une dépolymérisation (cas du polyméthylméthacrylate PMMA), soit une réaction sur les groupes latéraux (formation d'HCl au cours de la pyrolyse du chlorure de polyvinyle PVC). A la limite, la dégradation thermique peut provoquer une combustion, réaction fortement exothermique [31]. Exemple : dégradation thermique de polypropylène :

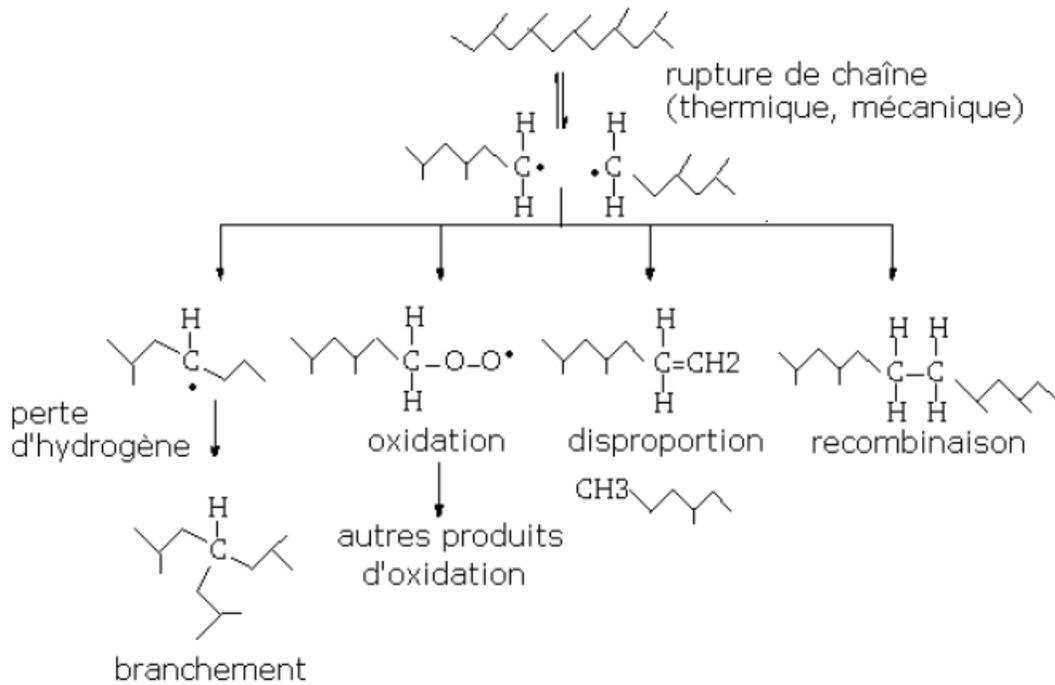


FIGURE I.7 – Réaction après traitement thermique du polypropylène

I.4.3 Dégradation oxydante

L'oxydation est une réaction en chaîne amorcée par la rupture d'une liaison en radicaux libres, elle se traduit par l'accumulation de groupes tels que -OH et C=O, la stabilité d'un matériau dépend de la présence de liaisons faibles [30].

Le mécanisme d'oxydation des polymères, se compose essentiellement de trois étapes et qui peut être écrit comme suit :

- Amorçage : Polymère ou impureté \rightarrow P* (radicaux)
- Propagation : $P^* + O_2 \rightarrow PO_2^*$ $PO_2^* + PH \rightarrow PO_2H + P^*$
- Terminaison : $PO_2^* + PO_2^* \rightarrow$ produits inactifs

Divers mécanismes de terminaison sont possibles :



I.4.4 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.) [25].

I.4.5 La biodégradation

On désigne par biodégradation l'ensemble des processus de dégradation qui résultent de l'attaque de micro-organismes vivants, elle peut être influencée par différents facteurs tel que l'humidité, les traces de métal ou de sel, la morphologie du polymère.

I.4.6 L'oxo-biodégradation

Le terme oxo-biodégradation est utilisé pour décrire le processus de deux stades de dégradation des polyoléfinés.

La première étape implique la réaction d'oxygène dans l'air avec le polymère. Le squelette carboné du polymère est oxydé en ayant pour résultats la formation de plus petits fragments moléculaires. Cette étape d'oxo-biodégradation est un processus abiotique. L'incorporation d'oxygène dans le squelette carboné du polymère a pour résultat la formation de groupes fonctionnels tels que les groupes carboxylique ou acide hydro carboxylique, esters aussi bien qu'aldéhydes et alcools. Les polymères d'hydrocarbures changent leur comportement d'hydrophobe à l'hydrophile permettent ainsi au polymère morcelé d'absorber de l'eau.

Le deuxième stade est la biodégradation des produits d'oxydation par les micro-organismes (les bactéries, les champignons et les algues) qui consomment les fragments du squelette carboné oxydé pour former CO_2 , H_2O et biomasse. Dans la première étape d'oxo-biodégradation, la dégradation oxydative du polymère peut être accélérée par la lumière (UV) ultraviolette (la photodégradation) 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 [26].

Partie Expérimentale

II.1 Matériaux utilisés

Les matériaux utilisés dans la préparation des éprouvettes sont le Polypropylène comme matériau de base et le stéarate de sodium comme additif pro-oxydant.

II.1.1 Polypropylène

Le tableau 2.1 renferme les principales caractéristiques du Polypropylène.

Tableau II.1: Les caractéristiques de polypropylènes utilisés

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



FIGURE II.1 – Granule de polypropylène

II.1.2 Le stéarate de sodium $C_{18}H_{35}NaO_2$

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. Les propriétés de produit sont comme suit : [27]

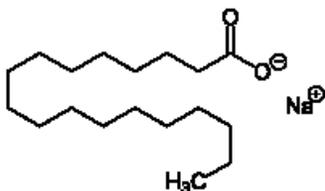


FIGURE II.2 – Stéarate de sodium

Le tableau 2.2 représente les principales propriétés du stéarate de sodium

Tableau II.2: Les propriétés des produits de stéarate de sodium.

Nom UICPA	Mass Molaire	état physique	T de fusion
Octadécanonate de sodium	$306,4591 \pm 0,0175$ g/mol	solide	148C°



FIGURE II.3 – La poudre de stéarate de sodium

II.2 Méthode de préparation des films à base de polypropylène additivé

Pour réaliser nos échantillons, nous avons utilisé une mini extrudeuse bi vis co-rotatifs

II.2.1 Extrudeuse

II.2.1.1 Description

Une extrudeuse est essentiellement constituée d'un fourreau cylindrique en acier de haute résistance dans lequel vient tourner une ou plusieurs vis entraînées en rotation par un moteur variateur. Cet ensemble vis fourreau est thermorégulé par un ensemble de résistances électriques ou par circulation de fluide. La matière est introduite dans la trémie qui s'ouvre sur le fourreau à l'entrée de la vis et celle-ci la pousse de façon continue jusqu'à la filière.



FIGURE II.4 – Extrudeuse

II.2.2 Moulage par injection

Lors du moulage par injection, sous l'action d'un piston, le polymère fluide est injecté dans le moule, dont il prend la forme. Les produits thermoplastiques sont alors refroidis, puis démoulés. Le procédé peut être aussi appliqué aux thermodurcissables, mais dans ce cas, la matière est introduite dans le moule avant que la polymérisation ne soit terminée. Le produit est encore chauffé, avant d'être démoulé, afin d'assurer le durcissement définitif [28].

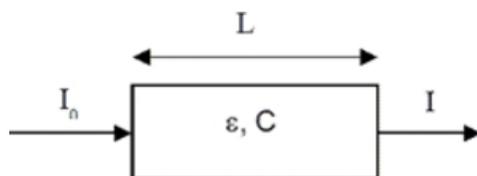


FIGURE II.5 – Appareil moulage par injection

II.2.3 Spectroscopie FTIR

Cette méthode s'adapte facilement à la nature de l'échantillon, solide ou liquide. En effet dans le cas d'un film, l'épaisseur de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un micromètre à l'endroit où passe le faisceau laser. L'épaisseur des films ne doivent pas dépasser 100 μm pour ne pas avoir des spectres saturés.

L'analyse IR par transmission présente l'avantage de permettre un suivi quantitatif de l'évolution de ces produits, et ce, via l'équation de Beer-Lambert [29].



Où A est l'absorbance mesurée à un nombre d'onde déterminé,

ϵ : est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce chimique considérée ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$),

l : représente le trajet optique du faisceau IR dans la matière à analyser (cm),

c : C'est la concentration de l'espèce absorbante ($mol \cdot L^{-1}$).



FIGURE II.6 – L'appareil IRAffinity-1 utilisé pour l'analyse IRTF

II.2.4 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 :

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

Où : m_i et m_f les masses des films du polypropylène avant et après dégradation.

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



FIGURE II.7 – Balance analytique

II.3 Réalisation des éprouvettes

Les échantillons ont été préparés sous forme d'éprouvettes rectangulaire dans une mini extrudeuse bi vis co rotatifs, au Laboratoire des Matériaux Organiques, Bejaia. Le polypropylène et le

pro oxydant sont introduits dans l'extrudeuse par une trémie puis conduits vers un fourreau chaud où les vis tournent à une vitesse déterminée pour bien malaxer le mélange granulés – poudre. La matière est évacuée par une filière vers le porte échantillon.

Paramètres d'extrusion :

- Température d'extrusion : 190°C
- Vitesse de rotation des vis 75 tr/min
- Temps de séjour : 10 min

Dans la deuxième étape, on réalise un moulage par injection le porte échantillon est placé dans l'enceinte à moulage où le piston pousse la matière chaude et l'injecte dans un moule plus froid (50°C). Le film obtenu est rectangulaire.

Les formulations à base de PP et de pro oxydant ont été réalisées selon le tableau suivant :

Tableau II.3: Taux de pro oxydant dans les formulations de polypropylène

Formulation	F1 (%)	F2(%)	F3(%)
Pro oxydant	0	0.5	1

Processus d'extrusion et moulage :

II.4 Vieillissement thermo-oxydatif

Les films (0%, 0.5%, 1% de pro oxydant) obtenus ont été posés dans une étuve réglée à température de 70°C, au niveau du laboratoire pédagogique du département de chimie à l'université de Bejaia. Les échantillons sont prélevés à des périodes régulières afin de suivre leur dégradation.

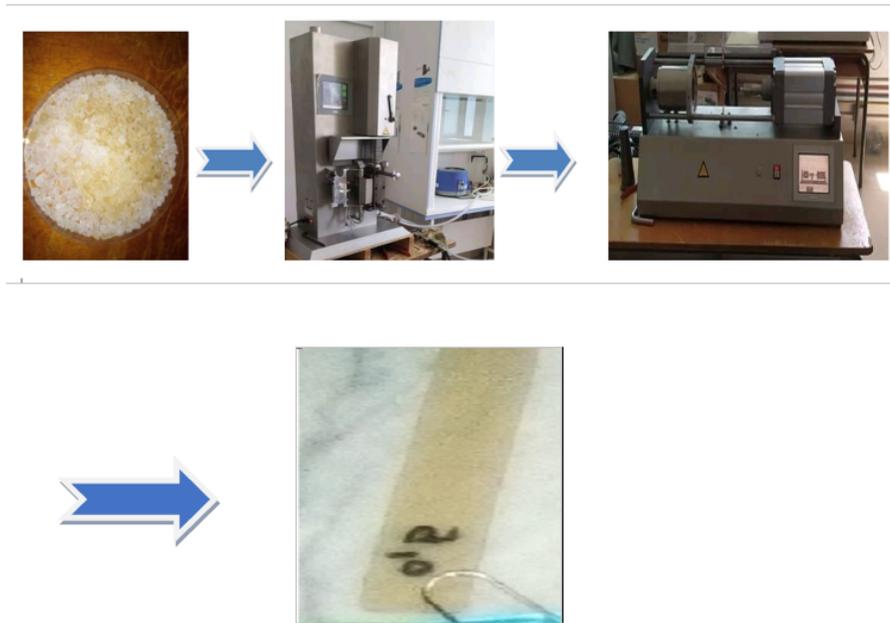


FIGURE II.8 – Processus d'obtention des échantillons par moulage



FIGURE II.9 – étuve fixée à 70 °C

Résultats et discussion

III.1 perte de masse

La perte de masse a été calculée au cours du temps de dégradation. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.1: Pourcentage de la perte de masse en fonction du temps et du taux de pro-oxydant à base de sodium.

Taux d'additif /Temps	0Jours	7Jours	16Jours	23Jours	30Jours	36Jours	43Jours
0%	0	0.527	0.757	0.815	0.990	1.456	1.985
0.5%	0	0.223	0.800	1.589	2.295	2.88	3.052
1%	0	0.558	0.624	0.936	1.478	2.792	3.987

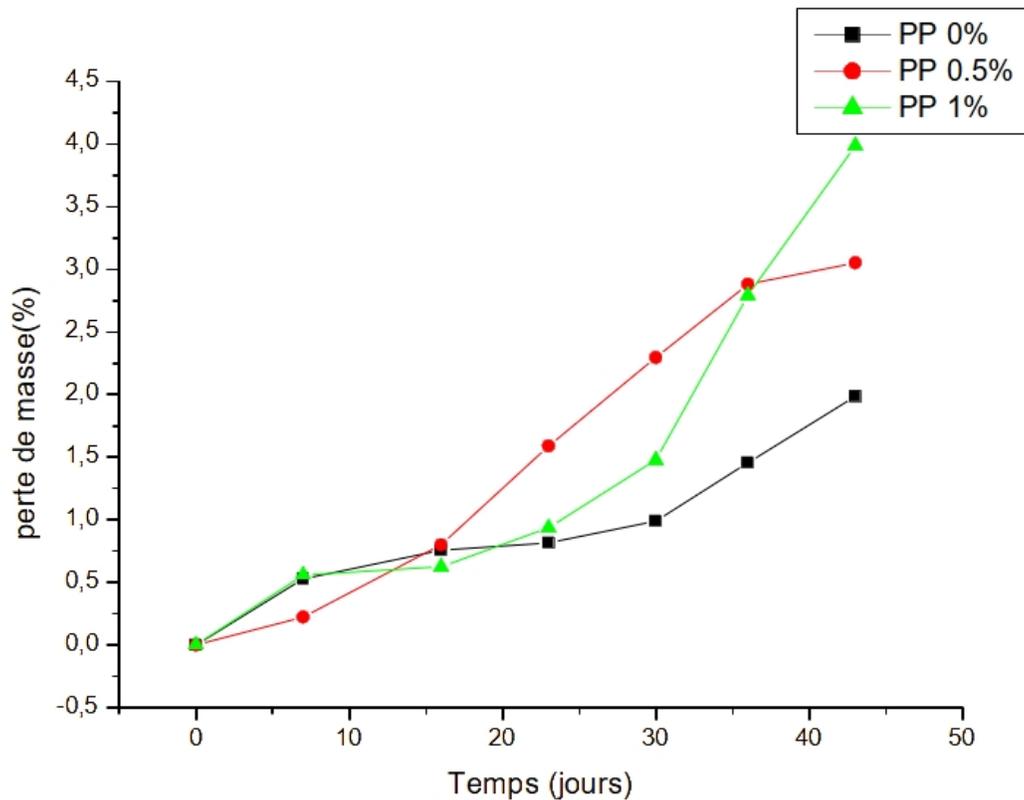


FIGURE III.1 – La variation de la perte de masse des échantillons de PP à (0%, 0.5%, 1% de pro-oxydant à base de Sodium) au cours de la thermo- dégradation

La figure 3.1, est une représentation 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 de séjour dans l'étuve.

Ceci est attribué au mécanisme de dégradation.

A partir de 20 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 IRTF

III.2.1 Caractérisation des différents échantillons avant et après la thermo-oxydation dégradation par IRTF

La spectroscopie IRTF présente un grand intérêt dans l'étude de la dégradation des polymères, notamment dans le cas des polyoléfines. En effet, elle indique tous les groupements présents dans les échantillons avant et après dégradation.

Nous avons suivi la dégradation des éprouvettes en étudiant l'effet des paramètres suivants : taux d'additif et le temps d'exposition à une température de 70C°.

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

Nombre d'onde (1/cm)	Attribution
2955	Bande d'élongation asymétrique des CH_3
2860-3047	Bande caractéristique de groupement méthylique(CH_2)
1375	Déformation symétrique des CH_3
1156	Balancement des CH_3

Les figures ci-dessous illustrent les spectres IRTF des films de pp à (0 ; 0.5, et 1%) d'additif, et montrent les changements qui ont lieu dans les échantillons de pp avant et après le processus de dégradation dans le domaine 400-4000 cm^{-1} . On repère sur chaque spectre les bandes d'absorption en IRFT.

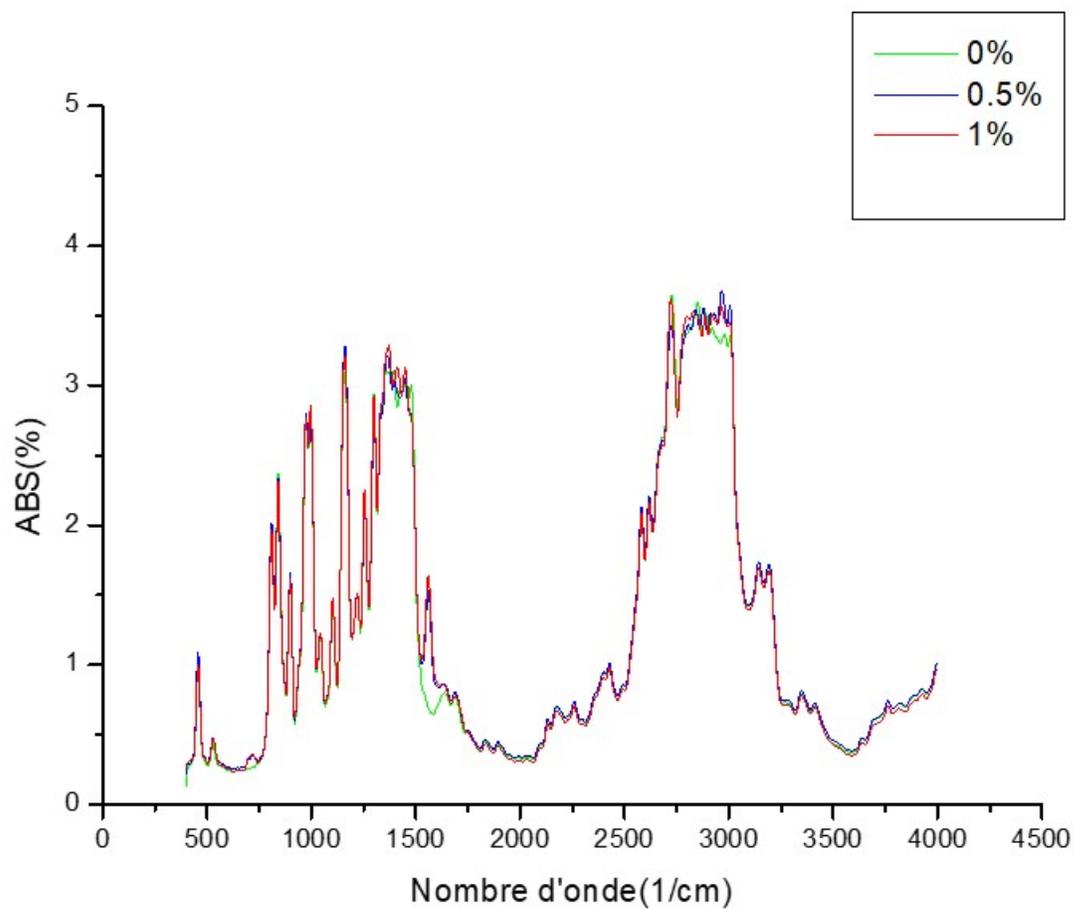


FIGURE III.2 – Spectre FTIR de l'absorbance des films de pp à (0%, 0.5% et 1%) de pro-oxydant avant dégradation dans le domaine $400-4000\text{ cm}^{-1}$

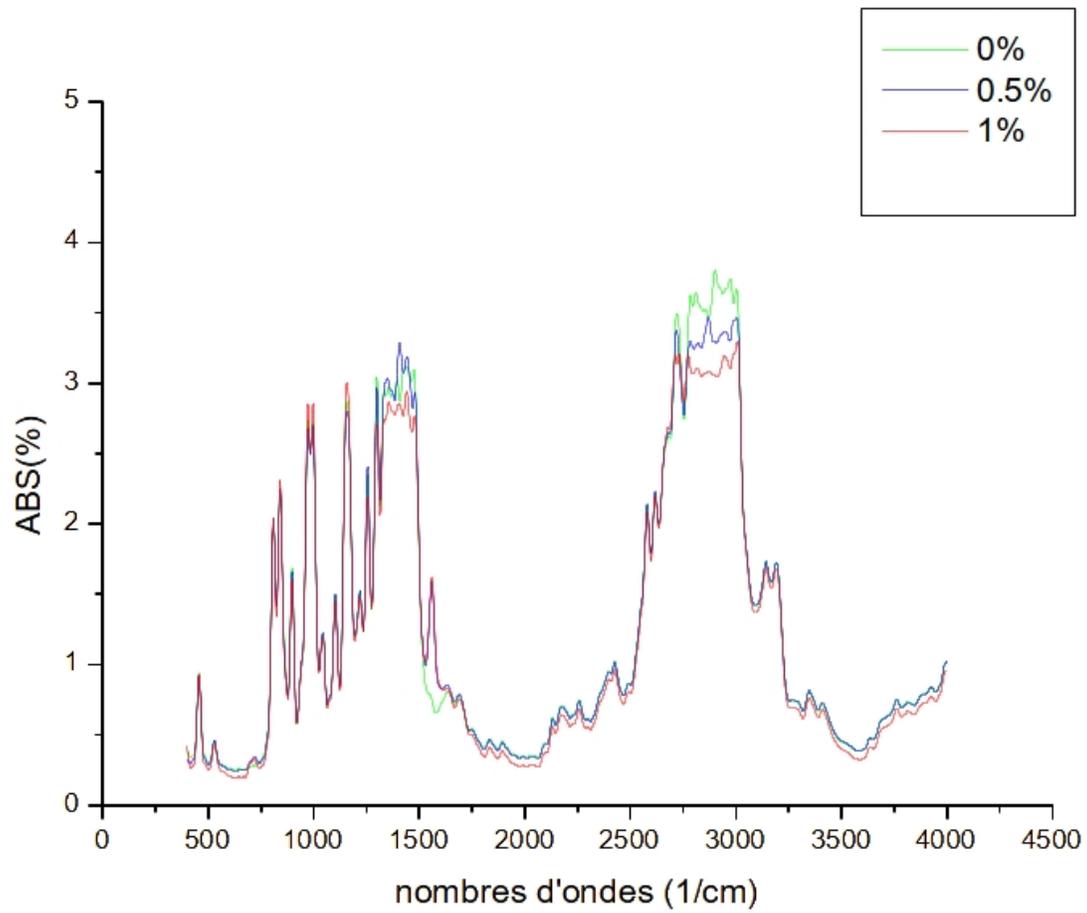


FIGURE III.3 – Spectre FTIR de l'absorbance des films de PP à (0%, 0.5%, et 1%) de pro-oxydant après 23 jours dans le domaine $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$

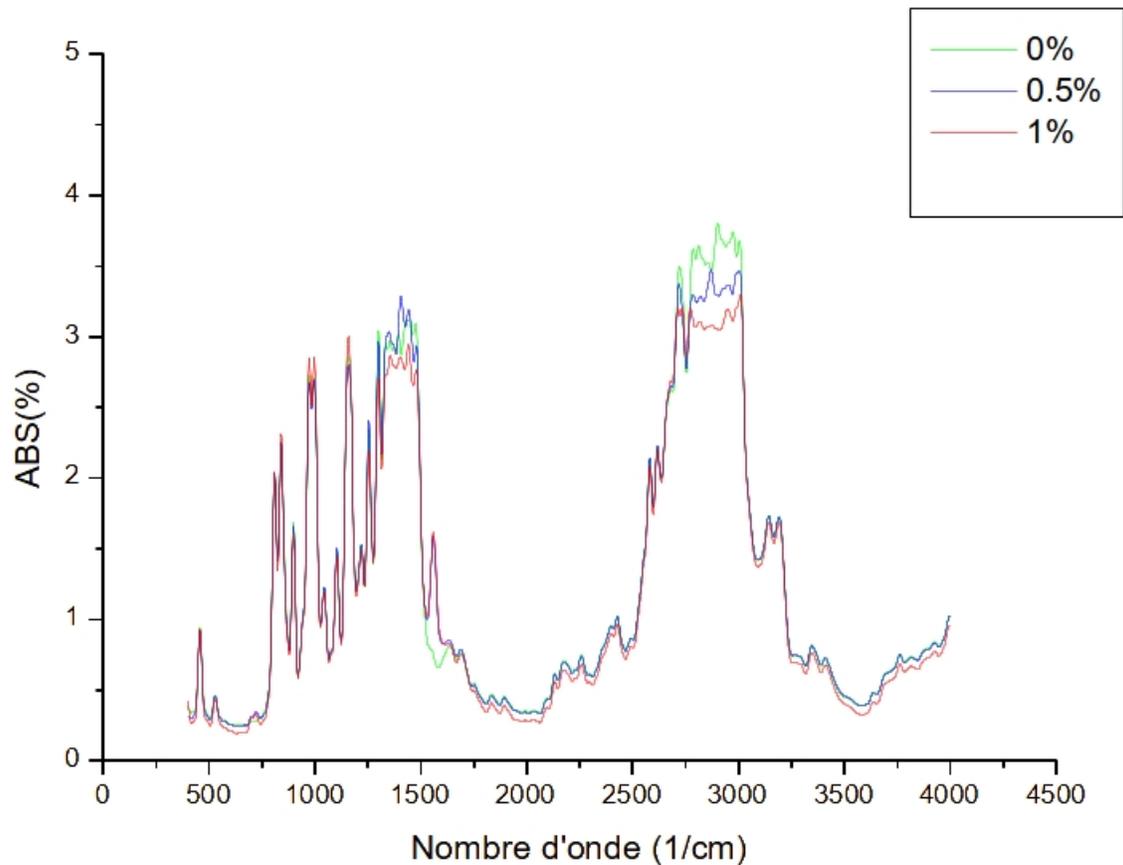


FIGURE III.4 – Spectre FTIR de l'absorbance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% de pro-oxydant après 30 jours dans le domaine $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$

Les figures (3.2, 3.3, 3.4) correspondent aux spectres d'absorption en IR des films à différents taux de pro-oxydant, avant dégradation, à 23 et 30 jours respectivement, d'exposition à 70°C . Elles montrent des bandes d'absorption caractéristiques du PP. L'apparition d'une bande 1550 cm^{-1} caractéristique des groupements (C=O).

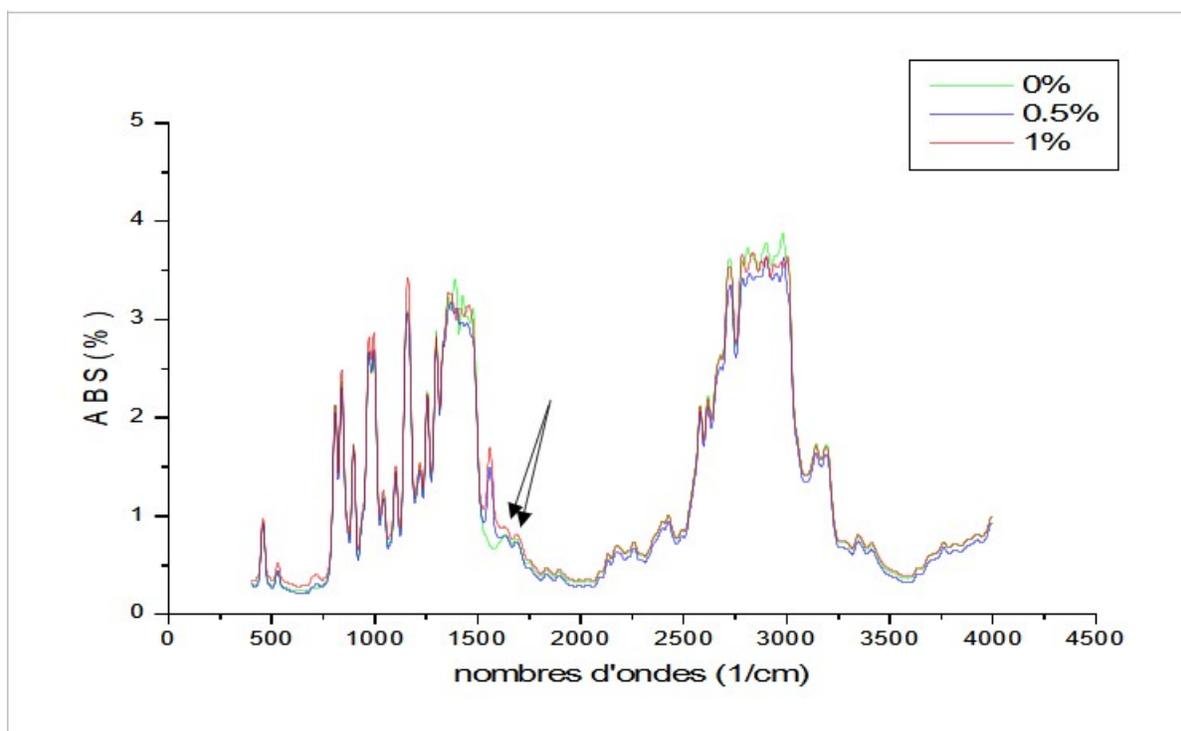


FIGURE III.5 – Spectre FTIR de l'absorbance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% de pro-oxydant après 36 jours dans le domaine $400-4000\text{ cm}^{-1}$

Dans cette figure 3.5, après exposition des différents échantillons à la thermo-dégradation au bout de 36 jours, on remarque l'apparition de deux bandes caractéristiques des groupements carbonyles (C=O) entre $1600-1750\text{ cm}^{-1}$.

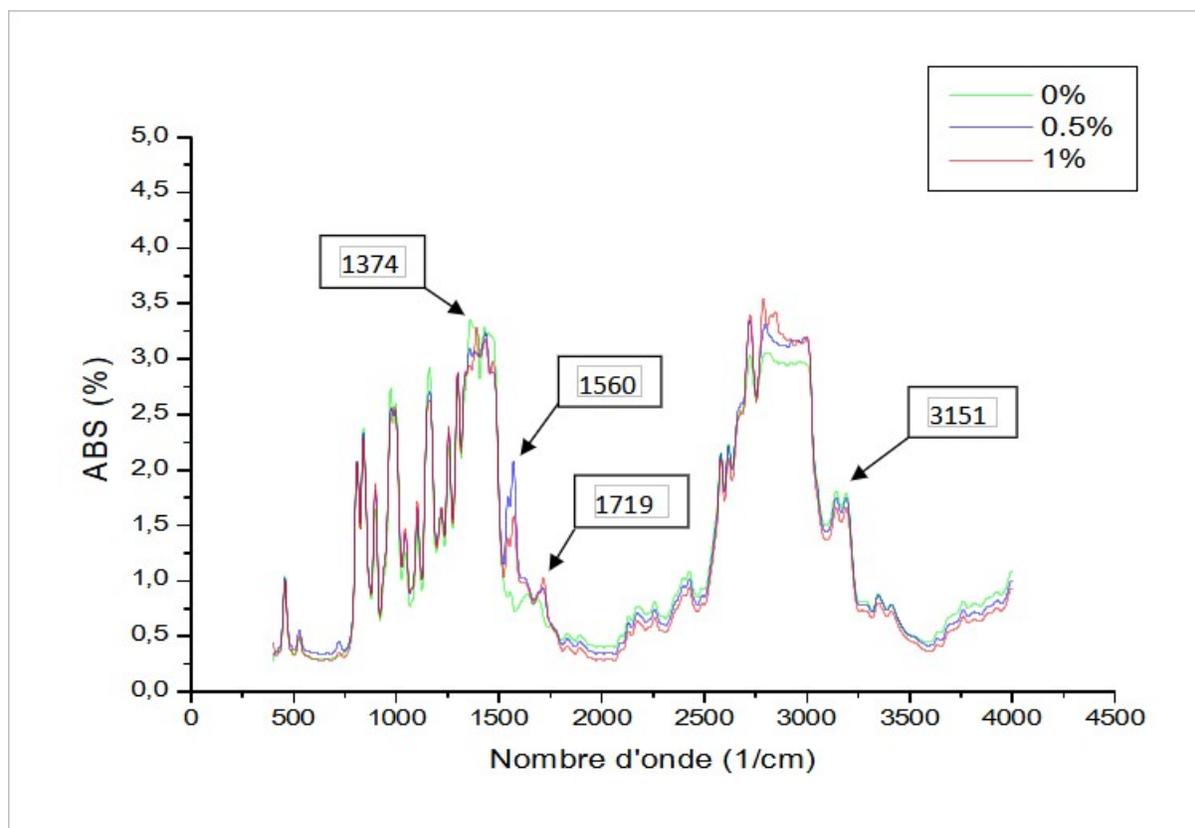


FIGURE III.6 – Spectre FTIR de l'absorbance des films de PP à 0%, 0.5%, et 1% de pro-oxydant après 43 jours dans le domaine $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$

Pour la figure (3.6), après exposition des différents échantillons à la thermo-dégradation, en plus des bandes qui caractérisent le polypropylène, on remarque l'apparition d'une petite bande d'absorption [1719cm^{-1}] caractéristique du groupement carbonyle (C=O), et une autre à [3151cm^{-1}] caractéristique des groupements hydroxyles (OH) pour tous les échantillons contenant le pro-oxydant. Ces groupements sont formés suite à la dégradation des films, et on remarque aussi la variation de l'intensité des pics qui apparaissent. On a donc scission de chaînes macromoléculaires.

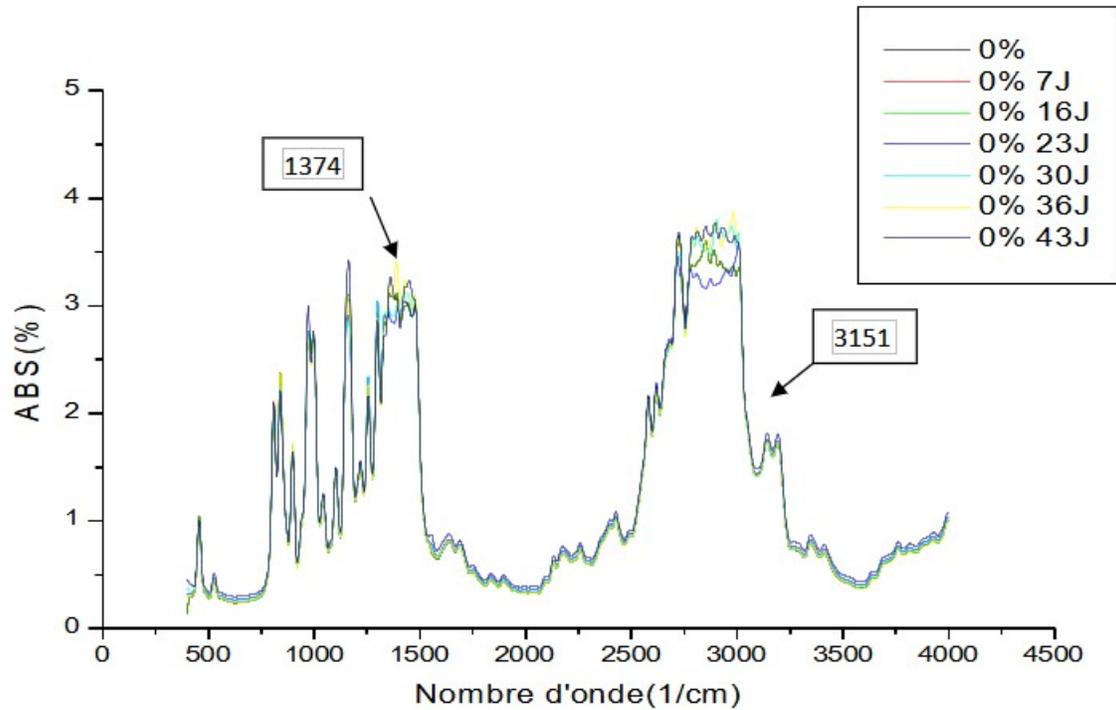


FIGURE III.7 – Spectre IRTF des films du PP à 0% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$

Sur cette figure 3.7, au fil du temps, elle montre l'absence de la bande d'absorption 1719 cm^{-1} dans l'échantillon avec 0% d'additif, ce qui signifie qu'aucun groupe carbonyle ne se forme ($\text{C}=\text{O}$), et une bande d'absorption se forme à 3151 cm^{-1} . Cela signifie que groupe hydroxyle ($-\text{OH}$) est formé pendant le processus de vieillissement du polypropylène dans 0% d'agent oxydant.

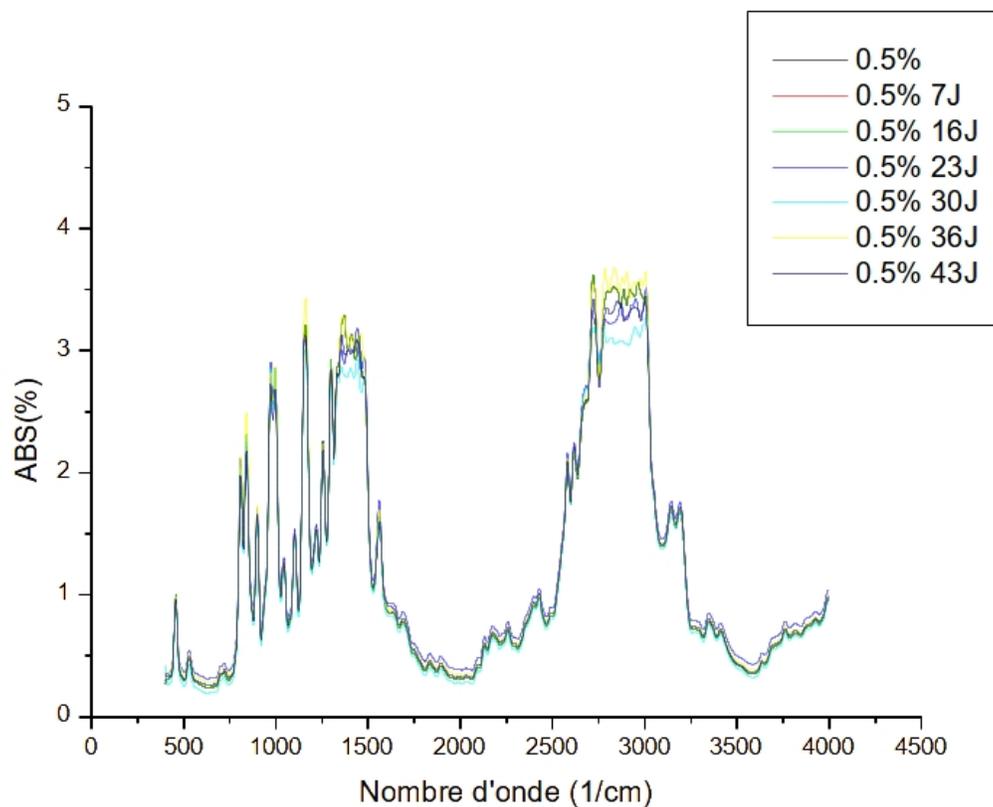


FIGURE III.8 – Spectre IRTF des films du PP à 0.5% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$

Cette figure 3.8, nous montrant l'échantillon avec 0.5% de l'additif subit un vieillissement thermique au cours du temps, ils montrent des bandes absorbantes à 1374cm^{-1} caractéristique des liaison (CH_3) qui apparaît à 0 jours, et une bande à 3151cm^{-1} qui apparait au bout de 36 ème jour, et décroissant après 43ème jours qui indique la formation des groupements hydroxyles (-OH) au cours de cette période de vieillissement.

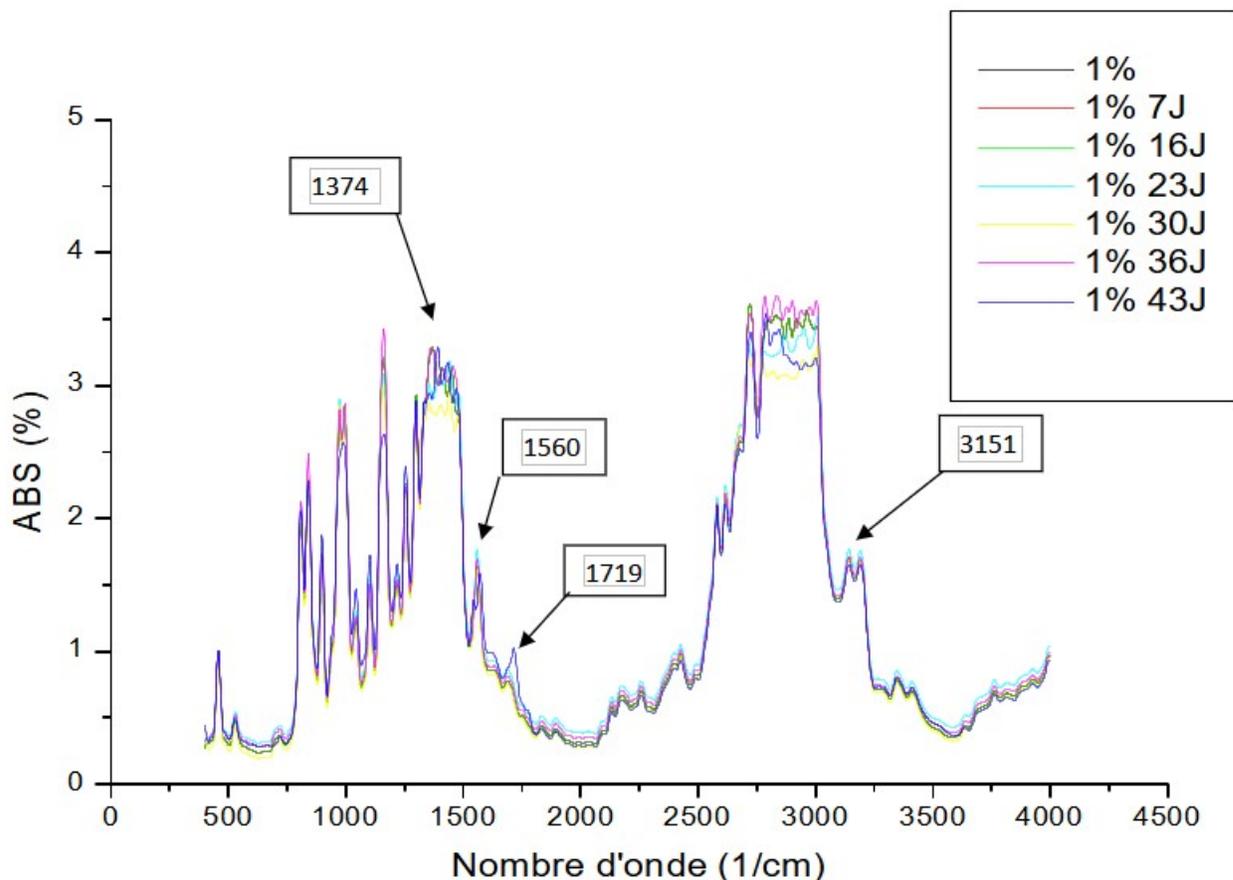


FIGURE III.9 – Spectre IRTF des films du PP à 1% de pro-oxydant avant et après différentes durées dans le domaine $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$

Cette figure (3.9), 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 $[1374\text{ cm}^{-1}]$ Caractéristique des liaisons CH_3 qui apparaît à 0 jours qui disparaissent au cours du temps, et une bande à $[1719\text{ cm}^{-1}]$ qui apparaît au bout de 43 ème jours, qui signifie l'effet de conjugaison similaires à $(C=O)$ et donc formation des groupements carbonyles et des groupements hydroxyles $(-OH)$ au cours de cette période de vieillissement.

III.2.2 L'indice de carbonyle

L'indice de carbonyle est une mesure de la concentration des groupes carbonyles dans les films de polypropylène lors de la dégradation.

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

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

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

Les résultats sont portés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau III.3: Indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène de 0% de pro-oxydant.

échantillon	0%A.D	0% après 23j	0% après 30j	0% après 43j
$A(C=O)$	0.79	0.77	0.73	0.80
$A(CH_2)$	3.63	3.35	3.36	3.50
IC(%)	21.76	22.98	21.72	22.85

échantillon	0.5%A.D	0.5% après 23j	0.5% après 30j	0.5% après 43j
$A(C=O)$	0.77	0.85	0.92	1.10
$A(CH_2)$	3.32	3.33	3.36	3.32
IC(%)	23.19	25.52	27.38	33.13

Tableau III.4: Indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène de 0.5% de pro-oxydant.

Tableau III.5: Indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène de 1% de pro-oxydant.

échantillon	1%A.D	1% après 23j	1% après 30j	1% après 43j
A(C=O)	0.78	0.86	0.98	1.20
A(CH ₂)	3.08	3.07	3.08	3.15
IC(%)	25.32	28.01	31.18	38.09

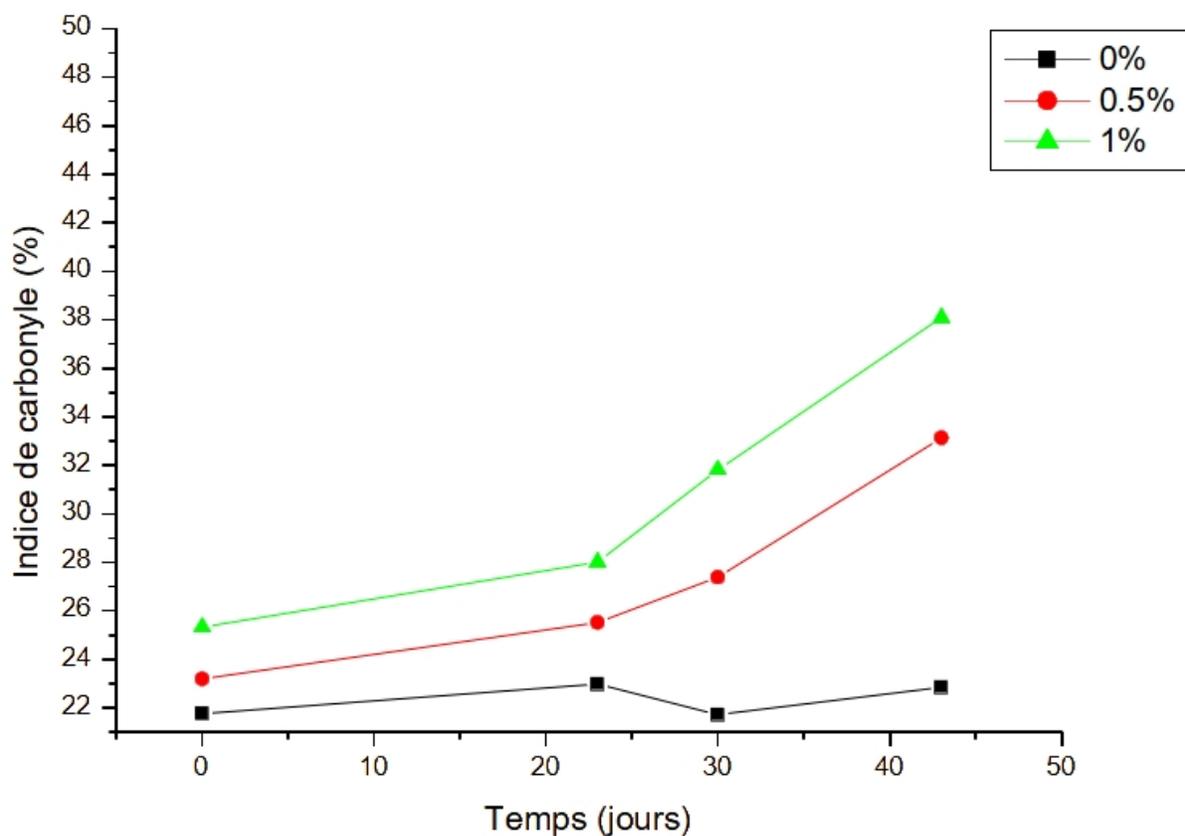


FIGURE III.10 – La variation de l'indice de carbonyle des films de PP à (0%, 0.5%, et 1% de pro-oxydant) au cours de la thermo-oxydation

D'après la figure 3.10, on observe que l'indice carbonyle au cours du temps est perceptible à la fois pour 0.5% et 1% d'additifs, au cours de la dégradation, Contrairement à 0% d'additifs, nous

avons remarqué une variation légère de l'indice carbonyle. Dans le cas de l'oxo-biodégradation des polyoléfines (PP) l'indice de carbonyle augmente au cours de la période d'oxydation [27].

Conclusion

Les matières plastiques ont un impact négatif sur l'environnement et la santé humaine mais les recherches dans ce domaine ne cessent de s'amplifier d'un jour à l'autre.

Les déchets plastiques sont une source importante de nuisances et de pollution environnementales, ainsi elles posent un réel problème de traitement des déchets et éliminés, pour cela on se base à l'étude de l'effet de la température et du taux de pro-oxydation sur des échantillons de PP destinés à l'industrie.

Notre travail consiste à synthétiser des échantillons de PP différents taux de pro-oxydants (sans additif, 0,5% et 1%) afin d'étudier leur 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.

-La spectroscopie IR des échantillons de PP à base des deux pro-oxydants montre une apparition des pics caractéristiques des groupements carbonyle et hydroxyle et une augmentation de leur intensité au cours du temps ce qui est clairement visible dans les échantillons de 0.5% et 1%. 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 que l'échantillon de 0.5%. La perte de masse et la spectroscopie IR ont montré que la dégradation des échantillons soumis à 70°C est 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 stéarate de sodium.

Bibliographie

- [1] 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.
- [2] G. Natta, P. Pino, P. Corradini and e. al, Crystalline high polymers of -olefins., J.Am. Chem. Soc, 77, 1708-10(1955).
- [3] C. Duval. Polypropylène PP. Technique de l'ingénieur, Article, AM3320 (2004).
- [4] P.B. Bowden, R.J. Young . « Deformation Mechanisms In Crystalline Polymers », Journal of materials science, Vol.9, p 2034-2051, 1974.
- [5] A. Keller, D.P. Pope. « Identification Of Structural Processes In Deformation Of Polyethylene », Journal of materials science, Vol.6, p 453-478, 1971.
- [6] G. Romano, R. Russo a, V. Vtttoria. « Influence Of Aging On The Mechanical Properties Of Smectic Polypropylene », Journal of Macromolecular Science, Part B : Physics, Vol.37, p 841-850, 1998
- [7] Disponible sur : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Polypropyl%C3%A8ne> le : 18/07/2020
- [8] K. H. Nitta, M. Takayanagi. Role of Tie molecules in the Yielding Deformation of Isotactic Polypropylene. Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics, Vol.37, p. 357-368 (1999).
- [9] L. David, S. Etienne. « Introduction à la physique des polymères », Dunod, Paris, 2002.
- [10] A. J. Peacock. « Handbook Of Polyethylene : Structures, Properties And Applications », Marcel. Dekker, New York, 2001.
- [11] J. Reault. « Les Polymères Solides », Cépadués, Paris, 2002.
- [12] « Method for transformation and /or recycling of polymers or copolymers », disponible sur le site : web : [http // : www.specialchem-polymers.com](http://www.specialchem-polymers.com).

- [13] N. Temimi-Maaref, « Comportement thermomécanique et rupture de polypropylènes : étude expérimentale et modélisation », Thèse de Doctorat, Ecole Supérieure des Mines de Paris, 2006.
- [14] E. Duguet, J. L. Pariente, P. Conord : « Aspects physico-chimiques des biomatériaux utilisés en urologie », Progrès en urologie, Dunod, 2005.
- [15] J.M. Haudin : « Structure et morphologie des polymères semi-cristallins : Introduction à la mécanique des polymères », Institut National Polytechnique de Lorraine, G'Sell et Haudin, 1995.
- [16] C. Duval : « Techniques de l'ingénieur : Polypropylène », AM3. 320, 1991.
- [17] R. Farhi, C. Morel, I. Cheron : « Matières plastiques et adjuvants, hygiène et sécurité », Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), 2006.
- [18] D. C. Miles, J. H. Briston : « Technologie des polymères », Dunod, 1968.
- [19] 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).
- [20] <Charges et additifs> ; [en ligne] ; disponible sur le site : « [http://www.cours.polymtl.ca/.../\(3.6\) %20Charges%20et%20additi...](http://www.cours.polymtl.ca/.../(3.6)%20Charges%20et%20additi...) ».
- [21] Polymères et composites A. Guidoum matériaux de construction .PDF
- [22] T. Hatanaka, 'Investigation of the mechanism of thermo-oxidative degradation of polypropylene with a variety of primary structures' IUPAC,37th international symposium of macromolecules (1998).
- [23] Kaplan D.L., Mayer J.M., Ball D., MacCassie J., Allen A.L., Stenhouse P.,
- [24] J. Vedu, 'Vieillessement chimique des plastiques : aspects généraux'. Techniques de l'Ingénieur,
- [25] TAHAR BENDAIKHA. Photo polymérisation réticulante de macromères multifonctionnels. Comportement photochimique de réseaux polyacryliques tridimensionnels. Thèse de doctorates Sciences Physiques (1986). Université de Haute – Alsace - France.
- [26] BERRANEM MAHREZ, Mémoire de magister, « Etude de vieillissement sur les propriétés physiques et mécaniques du polyéthylène a basse densité (PEBD), Université de Badji Mokhtar (2010).
- [27] 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

- [28] Martine Rebstein et Chantal Soerensen, Chimie avancée : préparation au bac et à la maturité, 2011, P198, 199. Virtual Textbook.States of Matter. <http://www.chem1.com/acad/webtext/states/polymers.html> perspectives, Advances in polymer science, volume 135, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p.207-226.
- [29] B. Mailhot, S. M.-T. Ouahioune, J.-L. Gardette, Macromolecular chemistry and physics, Vol. 206, pp. 575 - 584 (2005). Study of the degradation of an epoxy/amine Resin, 1- Photo and thermo-chemical mechanisms.
- [30] Philippe GAUTRON, Valorisation et recyclage des déchets, Technique de l'ingénieur.
- [31] Jean-Paul Bailon et Jean-Marie Dorlot, Des matériaux, Presses inter Polytechnique, 2000, P 549.

RÉSUMÉ

Ce travail est centré sur l'effet du taux de pro-oxydant de stéarate de sodium sur les échantillons à base de Polypropylène, Élaborés à différentes concentrations de pro-oxydant (sans additif, 0.5% et 1%).

Les échantillons de polypropylène ont subi un traitement thermique dans l'étuve à 70°C pendant 43 jours d'exposition.

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

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

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%.

Mots clés : ad-hoc ; polyoléfine, polypropylène, pro-oxydant, stéarate de sodium.