

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



École Nationale Polytechnique

Département du Génie de l'Environnement

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

**Projet de fin d'études**

en vue de l'obtention du diplôme

**D'INGENIEUR D'ETAT EN**

**GENIE DE L'ENVIRONNEMENT**

**Thème :**

**Contribution à l'étude du vieillissement naturel  
des sacs en polypropylène oxo-biodégradable**

**Présenté par : Mr. BOUTI Mohamed**

**Soutenu le : 16/06/2015 devant le jury suivant :**

**Président : Mr. R. KERBACHI**

**Pr, ENP**

**Examineur : Mr. H. BALOUL**

**MAA, Université de Boumerdès**

**Promoteurs : Mme N.BELHANECHÉ**

**Pr, ENP**

**Mr. N. BENBERIM**

**Ingénieur, Société Sasace**

**Invités : Mr. K. BENTIFOUR**

**Directeur industriel, Société Sasace**

**Mr. R. DRAACHOUR**

**Responsable contrôle qualité, Société Sasace**

**Promotion: Juin 2015**

# *Dédicaces*

*A mon père qui m'a tout donné et qui a su avec ses précieux conseils m'inspirer le sens de la dignité, le courage et le travail sans rebrousser chemin, qu'il trouve ici l'accomplissement de tous ses vœux...*

*A ma mère en témoignage de mon affection et mon admiration, pour son courage et sa patience et à qui je ne trouverai jamais les mots pour qualifier cette étoile et à qui je ne saurai jamais exprimer toute ma reconnaissance...*

*A mes frères et sœurs, Chaima, Lamis, Mohamed Moncef et Mohamed Aymen, à qui je souhaite tellement de succès et de réussites,  
Bonne chance dans votre vie, que la vie vous sourira.*

*A tous les enseignants qui ont participé de loin ou de près à ma formation.*

*A tous mes amis et collègues, en témoignages de ma plus profonde amitié et ma sincère sympathie.*

*BOUTI Mohamed*

# Remerciements

*Dieu merci de m'avoir donné la force et la volonté d'accomplir ce mémoire. Merci de m'avoir aidé de manière irréprochable à franchir les nombreux obstacles dressés dans mon chemin, merci de m'avoir donné la détermination quand tout semblait perdu.*

*Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance et mes chaleureux remerciements à Madame N. BELHANECHÉ, professeur à L'ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE, qui m'a guidé et orienté tout au long de la réalisation de mon travail en prodiguant ses conseils précieux et ses encouragements.*

*Je tiens à remercier vivement Monsieur N. BENBERIM ingénieur à la société Sasace qui, en tant que co-promoteur, pour tous les précieux conseils qu'il m'a donnés, pour sa disponibilité tout au long de la réalisation de ce mémoire et pour l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer.*

*Je voudrais adresser mes vifs remerciements aux membres du jury :  
Monsieur R. KERBACHI, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.  
Monsieur H. BALOUL d'être parmi les membres du jury et de me faire l'honneur d'examiner ce travail.*

*Mes sincères remerciements à Monsieur K. BENTIFOUR, directeur industriel de la société Sasace pour ces précieux conseils, ainsi que Monsieur R. Draachour, responsable contrôle qualité à Sasace, pour leur disponibilité tout au long des travaux au sein des laboratoires de Sasace et pour l'aide et le temps qu'ils ont bien voulu me consacrer.*

*Je tiens à remercier madame S. BELHOUSSE qui m'a aidé à faire mes analyses au CRTSE, pour sa disponibilité et sa gentillesse.*

# TABLE DES MATIÈRES

## LISTE DES FIGURES

## LISTE DES TABLEAUX

## LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE .....	1
-----------------------------	---

### CHAPITRE I : POLYMERES UTILISES

<b>1. POLYPROPYLENE .....</b>	<b>4</b>
1.1. Historique .....	4
1.2. Définition .....	4
1.3. Structure .....	4
1.4. Stéréochimie du polypropylène .....	4
1.5. Différents polypropylènes .....	5
1.5.1. Homopolymères .....	5
1.5.2. Copolymères .....	7
1.5.3. Compounds à base de polypropylène .....	7
1.6. Catalyseurs de la polymérisation du polypropylène .....	8
1.6.1. Catalyseur de type Ziegler-Natta .....	8
1.6.2. Catalyseur de type Métallocènes .....	10
1.7. Propriétés du polypropylènes .....	11
1.7.1. Propriétés physiques .....	11
1.7.2. Propriétés thermiques .....	11
1.7.3. Propriétés mécaniques .....	11
1.7.4. Propriétés chimiques .....	12
1.7.5. Propriétés électriques .....	13
<b>2. POLYETHYLENES .....</b>	<b>13</b>
2.1. Définition .....	13
2.2. Structure .....	13
2.3. Polyéthylène basse densité (PEBD) .....	14
2.3.1. Obtention du monomère .....	15
2.3.2. Procédés de fabrication .....	15

2.3.3.	Propriétés du PEBD .....	15
2.4.	Polyéthylène haute densité (PEHD) .....	16
2.4.1.	Procédés de polymérisation .....	16
2.4.2.	Propriétés du PEHD .....	17

## **CHAPITRE II : VIEILLISSEMENT DES POLYMERES**

<b>1.</b>	<b>Modes de vieillissement .....</b>	<b>20</b>
1.1.	Vieillissement naturel .....	20
1.2.	Vieillissement artificiel .....	22
<b>2.</b>	<b>Principes de vieillissement des polymères .....</b>	<b>22</b>
2.1.	Vieillissement physique .....	23
2.2.	Vieillissement chimique .....	23
2.2.1.	Vieillissement thermochimique .....	23
2.2.2.	Vieillissement photochimique .....	24
2.2.3.	Vieillissement radiochimique .....	25
2.2.4.	Vieillissement chimique en milieu réactif .....	25
2.2.5.	Vieillissement chimique sous contrainte mécanique .....	26
<b>3.</b>	<b>Biodégradation .....</b>	<b>27</b>
3.1.	Mécanisme de biodégradation .....	27
3.2.	Stratégies utilisées pour caractériser la biodégradation des polymères .....	28
3.3.	Facteurs influant sur la biodégradabilité .....	29
3.4.	Polymères oxo-biodégradables .....	29
3.4.1.	Définition .....	29
3.4.2.	Additif pro-oxydant/pro-dégradant .....	29
3.4.3.	Durée de vie des polymères oxo-biodégradables .....	30

## **CHAPITRE III : CARACTERISATION DU VIEILLISSEMENT DES POLYMERES**

❖	<b>Essais physico-chimiques .....</b>	<b>33</b>
1.	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier .....	33
❖	<b>Essais mécaniques .....</b>	<b>35</b>
1.	Essai de dureté .....	35
2.	Essai de traction et allongement .....	39

## **CHAPITRE IV : MATERIAUX, METHODES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION UTILISEES**

<b>1. Description des éprouvettes</b> .....	43
<b>2. Essai de vieillissement naturel</b> .....	45
<b>3. Caractérisation des échantillons vieillis</b> .....	45
3.1. Propriétés d'aspect .....	45
3.2. Propriétés mécaniques .....	45
3.2.1. Essai de traction .....	45
3.2.2. Essai de micro-dureté .....	48
3.3. Propriétés physico-chimiques .....	48
3.3.1. Evolution de la perte de masse .....	48
3.3.2. Spectroscopie infrarouge à Transformer de Fourier (IRTF) .....	49

## **CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

<b>1. Propriétés d'aspect</b> .....	52
<b>2. Propriétés mécaniques</b> .....	54
2.1. Essai de traction .....	54
2.2. Essai de micro-dureté .....	69
<b>3. Propriétés Physico-chimiques</b> .....	70
3.1. L'évolution de la perte de masse .....	70
3.2. Spectroscopie infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF) .....	75
<b>CONCLUSION</b> .....	81

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## **ANNEXES**

## LISTE DES FIGURES

Figure I. 1 : Principe de la polymérisation .....	6
Figure I. 2 : Lamelles cristallines et zones amorphes.....	6
Figure I. 3 : Sphérolites .....	6
Figure I. 4 : Schéma d'un copolymère statistique .....	7
Figure I. 5 : Exemples de copolymères à blocs .....	7
Figure I. 6 : Profil énergétique d'une réaction avec et sans catalyseur.....	8
Figure I.7 : Deux ensembles de catalyseurs Ziegler-Natta + cocatalyseurs .....	9
Figure I.8 : Formule générale des métallocènes .....	10
Figure I. 9 : Présentation d'un sphérolite de polyéthylène .....	14
Figure II. 1 : Macroradical primaire .....	25
Figure II. 2 : Aperçu de la dégradation de polymères (Adapté de Vasile) .....	27
Figure III. 1 : Schéma de principe d'un spectromètre IRTF .....	34
Figure III. 2 : Schéma d'un interféromètre de Michelson .....	35
Figure III. 3 : Principe de l'essai de dureté BRINELL. ....	37
Figure III. 4 : Principe de l'essai de dureté VICKERS.....	37
Figure III. 5 : Principe de l'essai de dureté ROCKWELL B et ROCKWELL C .....	38
Figure III. 6 : Courbes de traction types des plastiques .....	40
Figure IV. 1 : Eprovettes utilisées lors de l'études du vieillissement.....	44
Figure IV. 2 : Découpage des éprouvettes suivant le sens chaine et trame de la toile enduite.....	44
Figure IV. 3 : Dimension de l'éprouvette rectangulaire utilisée .....	46
Figure IV. 4 : Testomètre assisté par ordinateur .....	46
Figure IV. 5 : Emplacement de l'éprouvette entre les crochets du testomètre .....	47
Figure IV.6 : Principe de la réflexion totale atténuée (ATR) .....	49
Figure V. 1 : Toile enduite de formulation (1% d'additif pro-oxydant) avant exposition .....	52
Figure V. 2 : Changement de coloration des sacs (1% d'additif pro-oxydant) vers le jaune, après exposition naturel pendant 91 jours.....	53

Figure V. 3 : Formation de fissurations et craquelures sur les sacs à 1% d'additif pro-oxydant après exposition naturelle pendant 91 jours.....	53
Figure V. 4 : Formation de fissurations et craquelures sur les sacs à 0.5% d'additif oxo-biodégradable après exposition naturelle pendant 91 jours .....	54
Figure V. 5 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement naturel pour les échantillons de 0% d'additif pro-oxydant au sens chaîne de la toile enduite. ....	55
Figure V. 6: Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement naturel pour les échantillons de 0% d'additif pro-oxydant au sens trame de la toile enduite. ....	55
Figure V. 7 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement naturel pour les échantillons de 0,5% d'additif pro-oxydant au sens chaîne de la toile enduite. ....	56
Figure V. 8 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement naturel pour les échantillons de 0,5% d'additif pro-oxydant au sens trame de la toile enduite. ....	56
Figure V. 9 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement naturel pour les échantillons de 1% d'additif pro-oxydant au sens chaîne de la toile enduite. ....	57
Figure V. 10 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement naturel pour les échantillons de 1% d'additif pro-oxydant au sens chaîne de la toile enduite.....	57
Figure V. 11: Evolution de l'allongement à la rupture $\Delta\varepsilon$ (%) en fonction du temps de vieillissement naturel pour le sens chaîne de l'éprouvette. ....	59
Figure V.12 : Evolution de l'allongement à la rupture $\Delta\varepsilon$ (%) en fonction du temps de vieillissement naturel pour le sens trame de l'éprouvette.....	60
Figure V. 13 : Evolution de la force de traction en fonction du temps de vieillissement naturel pour les échantillons à 0% d'additif pro-oxydant au sens chaîne de la toile enduite. ....	61
Figure V. 14 : Evolution de la force de traction en fonction du temps de vieillissement naturel pour les échantillons à 0% d'additif pro-oxydant au sens trame de la toile enduite.....	61
Figure V. 15 : Evolution de la force de traction en fonction du temps de vieillissement naturel pour les échantillons à 0,5% d'additif pro-oxydant au sens chaîne de la toile enduite. ....	62
Figure V. 16 : Evolution de la force de traction en fonction du temps de vieillissement naturel pour les échantillons à 0,5% d'additif pro-oxydant au sens trame de la toile enduite.....	62
Figure V. 17 : Evolution de la force de traction en fonction du temps de vieillissement naturel pour les échantillons à 1% d'additif pro-oxydant au sens chaîne de la toile enduite. ....	63
Figure V.18 : Evolution de la force de traction en fonction du temps de vieillissement naturel pour les échantillons à 1% d'additif pro-oxydant au sens trame de la toile enduite.....	63
Figure V. 19 : Evolution de la force de traction $\Delta F$ (N) en fonction du temps de vieillissement naturel pour le sens chaîne de l'éprouvette. ....	65
Figure V. 20 : Evolution de la force de traction $\Delta F$ (N) en fonction du temps de vieillissement naturel pour le sens trame de l'éprouvette.....	66



Figure V. 21 : Evolution de la contrainte $\sigma$ (MPa) en fonction de la déformation $\varepsilon$ (%) pour le sens chaîne des éprouvettes à 0.5% d'agent oxo-biodégradable.....	67
Figure V. 22 : Evolution de la contrainte $\sigma$ (MPa) en fonction de la déformation $\varepsilon$ (%) pour le sens trame des éprouvettes à 0.5% d'agent oxo-biodégradable.....	68
Figure V. 23 : Evolution de la contrainte $\sigma$ (MPa) en fonction de la déformation $\varepsilon$ (%) pour le sens chaîne des éprouvettes à 1% d'agent oxo-biodégradable.....	68
Figure V. 24 : Evolution de la contrainte $\sigma$ (MPa) en fonction de la déformation $\varepsilon$ (%) pour le sens trame des éprouvettes à 1% d'agent oxo-biodégradable.....	69
Figure V. 25 : Evolution de la perte de masse (g) en fonction du temps de vieillissement pour le sens chaîne des éprouvettes à 0% d'agent pro-oxydant. ....	70
Figure V. 26 : Evolution de la perte de masse (g) en fonction du temps de vieillissement pour le sens trame des éprouvettes à 0% d'agent pro-oxydant.....	71
Figure V. 27 : Evolution de la perte de masse (%) en fonction du temps de vieillissement pour le sens chaîne et trame des éprouvettes à 0% d'agent pro-oxydant. ....	72
Figure V. 28 : Evolution de la perte de masse (g) en fonction du temps de vieillissement pour le sens chaîne des éprouvettes à 0.5% d'agent pro-oxydant. ....	72
Figure V. 29 : Evolution de la perte de masse (g) en fonction du temps de vieillissement pour le sens trame des éprouvettes à 0.5% d'agent pro-oxydant.....	73
Figure V. 30 : Evolution de la perte de masse (%) en fonction du temps de vieillissement pour le sens chaîne et trame des éprouvettes à 0.5% d'agent pro-oxydant. ....	73
Figure V. 31 : Evolution de la perte de masse (g) en fonction du temps de vieillissement pour le sens chaîne des éprouvettes à 1% d'agent pro-oxydant. ....	74
Figure V. 32 : Evolution de la perte de masse (g) en fonction du temps de vieillissement pour le sens trame des éprouvettes à 1% d'agent pro-oxydant.....	74
Figure V. 33 : Evolution de la perte de masse (%) en fonction du temps de vieillissement pour le sens chaîne et trame des éprouvettes à 1% d'agent pro-oxydant. ....	75
Figure V. 34 : Evolution des spectres FTIR-ATR des échantillons à 0% d'additif oxo-biodégradable. .	77
Figure V. 35 : Evolution des spectres FTIR-ATR des échantillons à 0.5% d'additif pro-oxydant.....	78
Figure V. 36 : Evolution des spectres FTIR-ATR des échantillons à 1% d'additif pro-oxydant.....	78

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1 : Influence de la masse molaire sur les propriétés en traction .....	11
Tableau I. 2 : Absorption d'eau par le polypropylène.....	12
Tableau III. 1 : Dureté MOHS avec matériaux équivalents .....	36
Tableau IV. 1 : Matière et nature chimique des constituants des toiles enduites.....	43
Tableau IV. 2 : Formulations des types de sacs utilisés.....	43
Tableau V. 1 : Evolution de l'allongement à la rupture $\Delta\varepsilon$ (%) en fonction du temps de vieillissement naturel pour le sens chaîne de l'éprouvette. ....	58
Tableau V. 2 : Evolution de l'allongement à la rupture $\Delta\varepsilon$ (%) en fonction du temps de vieillissement naturel pour le sens trame de l'éprouvette. ....	59
Tableau V. 3 : Evolution de la force de traction $\Delta F$ (N) en fonction du temps de vieillissement naturel pour le sens chaîne de l'éprouvette. ....	64
Tableau V. 4 : Evolution de la force de traction $\Delta F$ (N) en fonction du temps de vieillissement naturel pour le sens trame de l'éprouvette. ....	65
Tableau V. 5 : Dureté du polymère à 0% d'agent pro-oxydant .....	70
Tableau V. 6 : Dureté du polymère à 1% d'agent pro-oxydant .....	70
Tableau V. 7 : Les bandes caractéristiques du polypropylène de référence et attributions .....	76
Tableau V. 8 : Les bandes caractéristiques du polyéthylène de référence et attributions .....	76
Tableau V. 9 : Indice carbonyle à $1713\text{ cm}^{-1}$ et $1733\text{ cm}^{-1}$ pour l'échantillon à 0,5% d'APO ..	79
Tableau V. 10 : Indice carbonyle vers $1713\text{ cm}^{-1}$ et $1733\text{ cm}^{-1}$ pour polymère en 1 % d'APO.	79

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

**APO** : Agent pro-oxydant.

**CH** : Sens chaîne de la toile.

**cm** : Centimètre

**E**: Module d'Young (module d'élasticité).

**Echan.** : Echantillon.

**eV** : Electron volt

**F** : Force de traction.

**GPa** : Géga Pascal

**iPP** : Polypropylène isotactique

**mmHg** : millimètre de mercure

**MPa** : Méga Pascal

**Oxo-bio**: Agent oxo-biodégradant.

**PE** : Polyéthylène

**PEBD** : Polyéthylène basse densité

**PEHD** : Polyéthylène haut densité

**PP** : Polypropylène

**px** : Pixel

**TR** : Sens trame de la toile.

**UV** : rayonnement ultraviolet

$\lambda$  : Longueur d'onde

$\gamma$  : Rayonnement gamma

$\mu\text{m}$  : Micromètre

$\sigma$  : Contrainte à la rupture

$\varepsilon$  : Déformation à la rupture (allongement à la rupture).

$^{\circ}\text{C}$  : Degré Celsius.

### INTRODUCTION GENERALE :

Le développement économique et industriel de ces dernières décennies combiné au souci de préserver l'environnement entraîne l'utilisation de nouveaux matériaux qui doivent répondre à ces deux tendances. Grâce à leurs performances physiques et chimiques, les thermoplastiques trouvent un champ d'applications de plus en plus important dans diverses industries. Par exemple, dans le domaine de la construction, de l'emballage, de l'automobile ou encore de l'aéronautique, l'emploi des matières plastiques est relativement récent. Leurs propriétés sont très différentes de celles des matériaux structuraux traditionnels comme le béton et les métaux. Cependant, l'augmentation progressive du coût de certaines matières premières qui commencent à se raréfier donne une grande importance à la prévention de la défaillance de ces structures. Dès lors, il est nécessaire que leurs caractéristiques et leur évolution dans le temps soient connues afin d'assurer leur performance adéquate dans ces nouvelles applications [1].

Le polypropylène (PP) possède différents avantages qui le rendent attrayant par rapport aux autres polymères. Avec une augmentation de sa croissance de production de 6 à 10 % par année, le polypropylène est l'un des polymères le plus utilisés sur le marché, notamment dans le domaine de l'emballage [1].

Toutefois, comme le PP n'est pas biodégradable ces emballages après utilisation ont tendance à s'accumuler dans l'environnement et à provoquer une pollution visuelle.

Ainsi, l'incorporation des agents pro-oxydants afin d'accélérer la dégradation du PP et de rendre les produits de dégradation plus susceptibles à la biodégradation représenter une solution prometteuse au problème de protection de l'environnement.

Dans ce travail, l'effet de l'incorporation d'un agent pro-oxydant (0, 0.5 et 1% en poids) sur le vieillissement naturel du PP pendant 91 jours a été étudié. Des prélèvements réguliers ont été effectués et caractérisés. L'agent pro-oxydant testé provient de la société SASACE (Société Algérienne des sacs enduits) sise à Bousmail dans la Wilaya de Tipaza.

Ce mémoire s'articule en cinq chapitres. Dans le premier chapitre les polymères utilisés sont présentés. Dans le second chapitre les différentes modes et types de vieillissements que subissent les matériaux polymères sont décrits. Dans le troisième chapitre, les différentes techniques utilisées pour la caractérisation du vieillissement sont présentées. Dans le quatrième et cinquième chapitre nous présentons la méthodologie et les résultats des expériences et

## INTRODUCTION GENERALE

---

d'analyses effectués sur les sacs en polypropylène oxo-biodégradable. Et en fin, on termine par une conclusion générale sur cette étude.

# Chapitre 1

« Polymères utilisés »

## 1. POLYPROPYLENE :

### 1.1. Historique :

**E**n 1954, l'italien *G. Natta* et son assistant *Paolo Nicci* ont élaboré le premier polypropylène (PP). L'élaboration devint possible grâce aux catalyseurs à base de mélanges organométalliques découverts par *K. Ziegler* (1898-1973) à l'institut Max-Planck, à Essen-Mühlheim (Allemagne) [2].

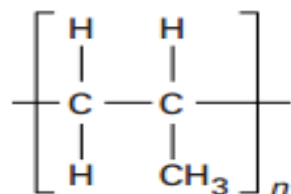
En 1957, la firme italienne *Montecatini* lance la production de polypropylène. La transformation du PP était encore compliquée, les produits étaient peu résistants, fragiles à basses températures, mais par l'amélioration constante des catalyseurs les produits devenaient d'une qualité meilleure. Pour cette innovation, *K. Ziegler* et *G. Natta* ont reçu le prix Nobel de chimie. La production des polypropylènes est en continuel développement. On estime la production de 2015 à plus de 12 millions de tonnes (contre un peu plus de 8 millions de tonnes en 2008) [2].

### 1.2. Définition :

Les polypropylènes sont obtenus par polymérisation du propylène (conduisant aux homopolymères) ou par copolymérisation du propylène avec du l'éthylène (conduisant aux copolymères), à l'aide de catalyseurs stéréospécifiques de type Ziegler-Natta, à une pression modérée de 1 à 5 MPa et à une température de 50 à 110 °C [3].

### 1.3. Structure :

Le polypropylène peut être représenté par la formule générale suivante :



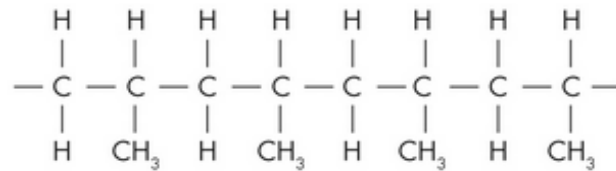
Avec : n compris entre 5 000 et 10 000 [3].

### 1.4. Stéréochimie du polypropylène :

Le carbone portant le groupe (–CH<sub>3</sub>) est asymétrique [5]. On obtient trois différentes structures, appelées : PP isotactique, PP syndiotactique et PP atactique. La position des groupes (–CH<sub>3</sub>) est différente pour chaque structure [2] :

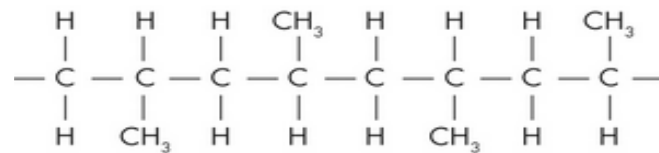
➤ **PP isotactique :**

Les groupes ( $-\text{CH}_3$ ) se situent tous sur un seul côté de la chaîne principale [2]. Dans ce cas les chaînes du polymère sont régulières, par conséquent, elles peuvent s'entasser en s'empilant sur une structure cristalline. Cela fait du polypropylène isotactique le polypropylène le plus utilisé industriellement comparé à ses stéréo-isomères [4]. La cristallinité est élevée (50 à 70 %) [2].



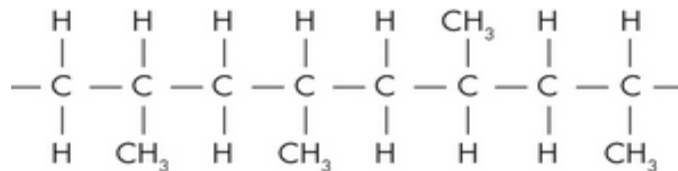
➤ **PP syndiotactique :**

Les groupes ( $-\text{CH}_3$ ) sont organisés régulièrement des deux côtés de la chaîne principale. La cristallinité est moyenne (20 à 30 %) [2].



➤ **PP atactique :**

Les groupes ( $-\text{CH}_3$ ) par rapport à la chaîne principale ne suivent aucune règle [2].



La quasi-totalité des polypropylènes industriels est isotactique (jusqu'à 99 % avec les catalyseurs modernes) [6].

## 1.5. Différents polypropylènes :

Sous le nom de polypropylène se cache en réalité tout un ensemble de matériaux. On peut au moins distinguer les homopolymères, les copolymères et les compounds [6].

### 1.5.1. Homopolymères :

Ce sont des polymères obtenus par polymérisation d'un seul monomère, le propylène. La polymérisation consiste à ouvrir la double liaison des carbones pour provoquer un enchaînement des maillons (**figure I. 1**) [6].



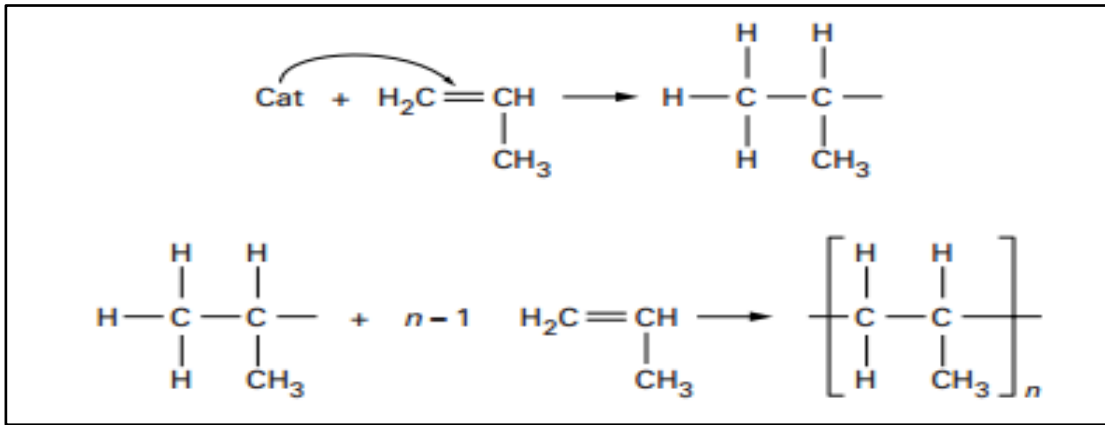


Figure I. 1 : Principe de la polymérisation

Le polypropylène est un semi-cristallin, c'est-à-dire qu'une partie seulement des chaînes est impliquée dans l'arrangement cristallin. Le reste forme une partie amorphe [6]. La structure la plus fréquente consiste en l'alternance de lamelles cristallines dans laquelle les chaînes d'axe perpendiculaire à la lamelle sont repliées sur elles mêmes et de zones inter-lamellaires amorphes. Dans le refroidissement à partir du fondu, les lamelles s'organisent en superstructures appelées « sphérolites » (figures I. 2 et I. 3) [6].

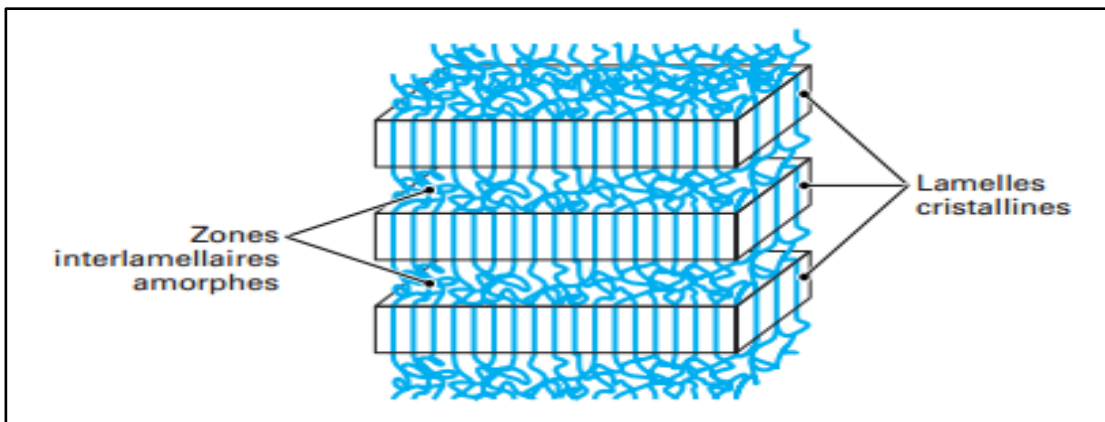


Figure I. 2 : Lamelles cristallines et zones amorphes

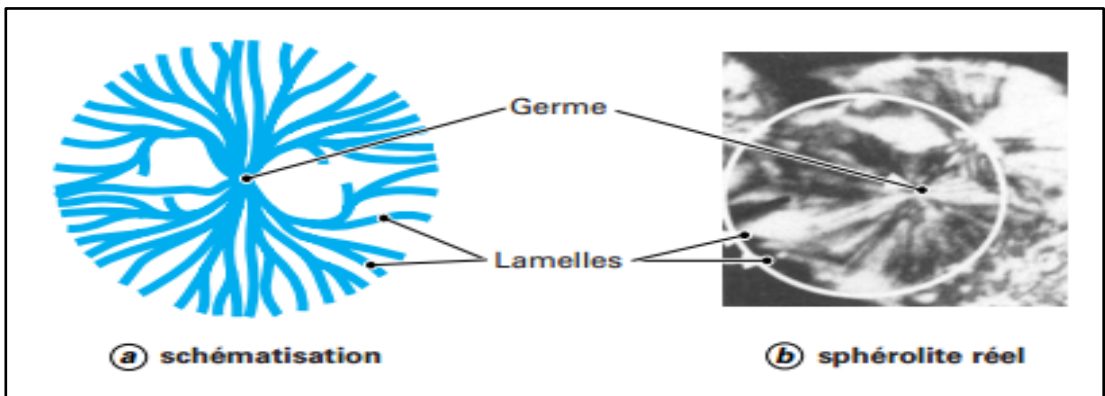


Figure I. 3 : Sphérolites

### 1.5.2. Copolymères :

Pour réaliser des copolymères, il faut faire réagir des monomères propylènes et d'autres monomères [6].

#### ✓ Copolymères statistiques :

Ils sont généralement obtenus par copolymérisation de propylène et d'éthylène. La structure de ces copolymères est semblable à celle des homopolymères, avec une distribution statistique des motifs éthyléniques (**figure I. 4**).

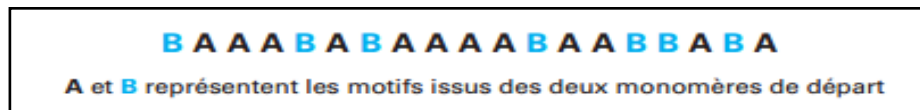


Figure I. 4 : Schéma d'un copolymère statistique

#### ✓ Copolymères à blocs :

Dans ces copolymères, la chaîne comporte des blocs différents. Les uns comportent le seul motif propylène, les autres contiennent un motif étranger, le plus souvent de l'éthylène (**figure I. 5**).

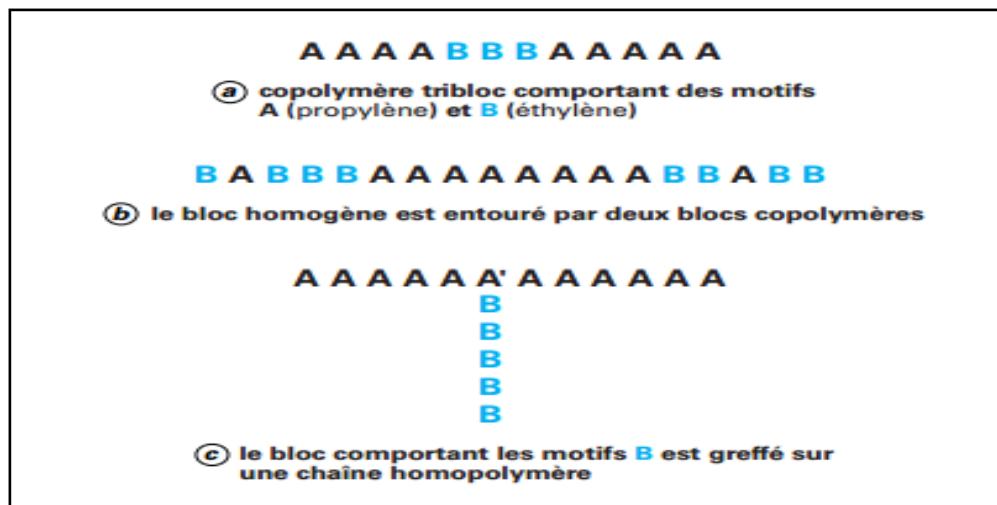


Figure I. 5 : Exemples de copolymères à blocs

### 1.5.3. Compounds à base de polypropylène :

Les mélanges à base de PP les plus utilisés sont les suivants [6] :

- Polypropylène chargé de talc ou de carbonate de calcium ;
- Polypropylène renforcé de 20 à 30 % (en masse) de fibres de verre ou de mica ;
- Polypropylène auquel on ajoute un élastomère : en général éthylène/propylène (EPM) ou éthylène/propylène/diène (EPDM).

### 1.6. Catalyseurs de la polymérisation du polypropylène :

La catalyse a pour effet d'abaisser l'énergie d'activation d'une réaction donnée  $A + B \rightarrow C$  (**figure I. 6**). La conséquence directe est une économie globale de l'énergie fournie dans le procédé de synthèse [7].

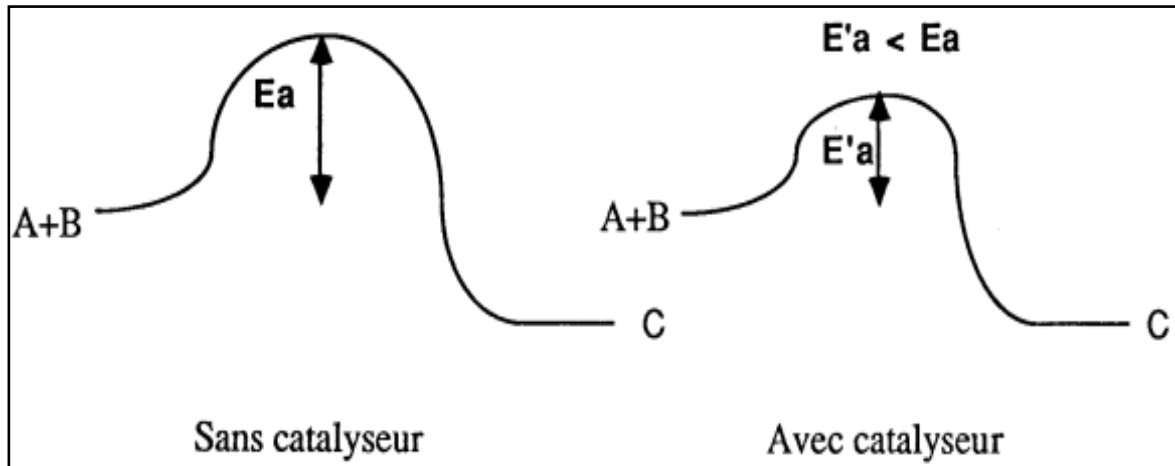
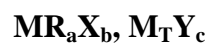


Figure I. 6 : Profil énergétique d'une réaction avec et sans catalyseur

Cette diminution de l'énergie d'activation est le résultat d'une interaction entre les réactifs et le catalyseur [8]. L'enchaînement des motifs propylène ne se fait pas spontanément, mais nécessite la présence de catalyseurs et éventuellement de cocatalyseurs [6].

#### 1.6.1. Catalyseur de type Ziegler-Natta :

Les catalyseurs Ziegler-Natta répondent à la formule générale [8] :



Où : M est un métal du groupe I à III,

R est H, groupement alkyl, aryl...,

$M_T$  est un métal de transition du groupe IV à VIII,

X et Y sont des halogènes ou des groupements éthoxy.

Les catalyseurs stéréospécifiques, de type Ziegler-Natta, sont capables d'ordonner suivant une structure isotactique chaque molécule durant la polymérisation (**figure I. 7**) [6].

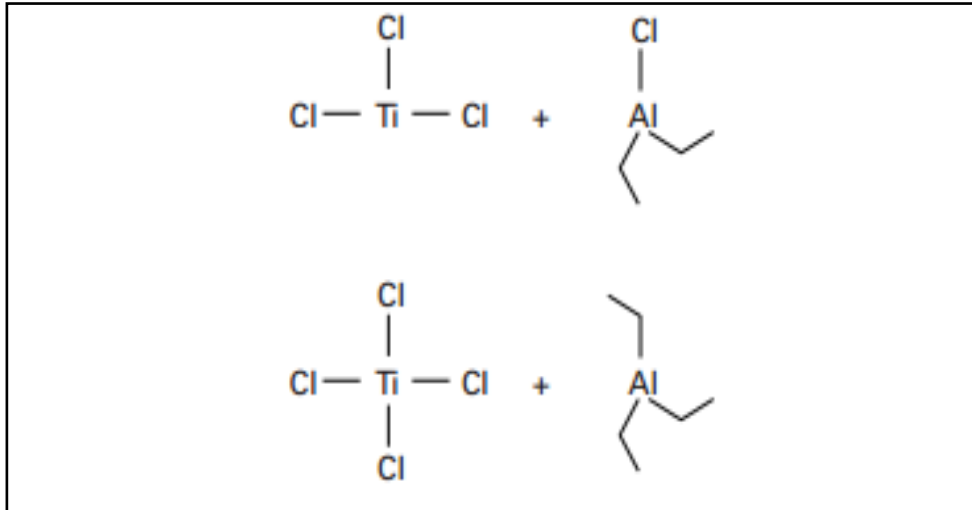


Figure I.7 : Deux ensembles de catalyseurs Ziegler-Natta + cocatalyseurs

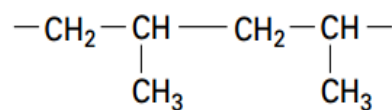
Le problème majeur provient du fait que la plupart des catalyseurs Ziegler-Natta sont hétérogènes et difficiles à étudier quantitativement [8].

Seule la catalyse Ziegler est suffisamment stéréospécifique pour donner des produits à la structure régiorégulière et stéréorégulière (pas atactique) conférant au matériau des propriétés mécaniques remarquables [10].

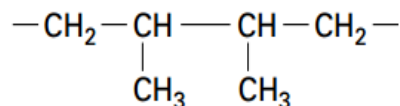
Dans le cas du polypropylène, il faut en effet considérer deux types de sélectivités [10] :

- La régiosélectivité :

Elle est liée au mode d'enchaînement de deux unités monomère. En effet, l'enchaînement peut être régulier, dans le même sens dit « tête - queue » :



Ou, irrégulier dans le sens « queue - queue » :



On parle alors d'erreur d'enchaînement.

- La stéréosélectivité :

Représente la stéréochimie du polypropylène.

### 1.6.2. Catalyseur de type Métallocènes :

Quarante ans après, on assiste à l'évolution des nouvelles générations de catalyseurs et de matériaux en polyoléfine, des catalyseurs de polymérisation à base de métallocène [9]. La catalyse par les métallocènes s'apparente à la catalyse Ziegler. En effet, les systèmes catalytiques résultent de la combinaison de deux composés : le métallocène et le cocatalyseur [10].

#### ❖ Métallocène :

C'est un composé organométallique du groupe 4 (Ti, Zr, Hf) possédant au moins un ligand  $\pi$  de type cyclopentadiényle ou apparenté. Le ligand (noté Cp) peut être substitué ou encore ponté avec un autre ligand du même type (**figure I. 8**).

L'atome métallique est aussi lié à d'autres ligands qui sont soit des ligands halogénés (Cl, Br), soit des ligands alkyle (-Me, -CH<sub>2</sub>Ph) ou phényle (Ph-) [10].

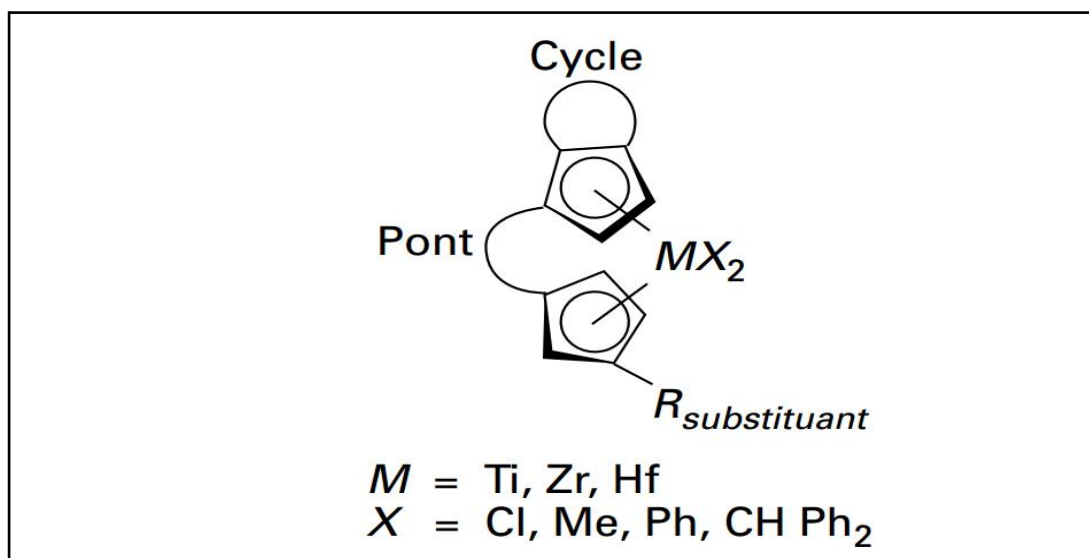


Figure I. 8 : Formule générale des métallocènes

#### ❖ Cocatalyseurs :

Le choix est limité à un dérivé particulier de l'aluminium appelé méthylaluminoxane (MAO) ou à certains composés du bore. Les autres dérivés de l'aluminium (AlMe<sub>3</sub>, AlEt<sub>3</sub>) ne donnent pas des systèmes très actifs. Chaque métallocène est capable de donner une microstructure particulière au polymère. Il suffit pour cela d'introduire au niveau des ligands une géométrie asymétrique qui force les insertions du monomère dans une configuration particulière [10].

## 1.7. Propriétés du polypropylène :

Les propriétés sont influencées par la masse molaire  $M_w$ . Bien entendu, les propriétés diffèrent suivant les types de polypropylène tels que : homopolymères, copolymères statistiques ou à blocs et compounds [6].

### 1.7.1. Propriétés physiques :

#### - Masse volumique :

La masse volumique du polypropylène  $\rho = 904 \text{ kg.m}^{-3}$  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 [6].

#### - Indice de fluidité :

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 de  $IF$  correspond à une faible viscosité à l'état fondu et à une faible masse molaire [6].

### 1.7.2. Propriétés thermiques :

La température de fusion des homopolymères et des copolymères à blocs est d'environ 165 °C. Celle des copolymères statistiques est inférieure et de l'ordre de 145 °C.

Les zones amorphes du polymère ont un comportement qui dépend de la température et en particulier de la température de la transition vitreuse  $T_g$  [6].

### 1.7.3. Propriétés mécaniques :

La rigidité des homopolymères est maximale tandis que celles des copolymères est inférieure. La résistance au choc augmente quand on passe des homopolymères aux copolymères statistiques, puis aux copolymères à blocs.

#### - Comportement en traction :

Plus la masse molaire moyenne d'un homopolymère est élevée (c'est-à-dire plus son  $IF$  est faible), plus sa résistance à la rupture augmente (**Tableau I. 1**).

Tableau I. 1 : Influence de la masse molaire sur les propriétés en traction [5]

Propriétés	Unité	Valeurs	
Indice de fluidité 230 °C sous 5 kg	(g/10 min)	1	170
Résistance à la rupture	(MPa)	41	30
Allongement à la rupture	(%)	800	400

De même, les propriétés mécaniques comme la rigidité et la ductilité sont affectées par le degré de cristallinité [11].

- **Module d'Young :**

Il dépend de l'isotacticité et de la masse molaire. Un homopolymère de taux d'isotacticité égal à 99% a un module en flexion de 2100 MPa. Un polymère de masse molaire élevée est moins rigide qu'un polymère de masse molaire plus faible. L'influence de la température sur la rigidité du PP est très importante [6].

- **Dureté :**

La dureté du PP est supérieure à celle du PE, elle est comparable à celle de l'acétate de cellulose [6].

Pour le polypropylène presque totalement isotactique, les chiffres les plus marquants sont [12] :

- Température de fusion : 174 °C
- Température de transition vitreuse : -17 °C
- Densité de la phase amorphe à 25 °C : 0,85 g.cm<sup>-3</sup>
- Densité de la phase cristalline à 25 °C : 0,95 g.cm<sup>-3</sup>
- Contrainte de Young moyenne : 30,7 MPa
- Module de Young moyen : 1,9 GPa
- Température de service : Jusqu'à 120 °C

#### 1.7.4. Propriétés chimiques :

En général, le polypropylène peut être considéré comme inerte chimiquement, une structure très stable, sauf avec les hydrocarbures aromatiques et à des températures élevées. Il peut résister à la plupart des acides inorganiques, sauf les acides nitrique et sulfurique et les solutions salines organiques [11]. L'absorption de l'eau par le polypropylène est très faible (Tableau I. 2) [6].

Tableau I. 2 : Absorption d'eau par le polypropylène [6]

<i>Temps d'immersion</i>	<i>Température</i>	<i>Norme</i>	<i>Absorption d'eau (%)</i>
24 h	ambiante	NF EN ISO 62	< 0,05
96 h	ambiante	NF EN ISO 175	0,05

### 1.7.5. Propriétés électriques :

Le polypropylène est un polymère non polaire. En conséquence, c'est un très bon isolant électrique quelles que soient sa cristallinité et sa masse molaire [6].

## 2. POLYETHYLENES :

Ce sont probablement les polymères les plus couramment utilisés. Il en existe de nombreux types mais ceux-ci sont généralement classés dans deux grandes familles qui se définissent en fonction de leur masse volumique :

- polyéthylènes basse densité ou PEBD :  $0,92 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,94 \text{ g/cm}^3$ .
- polyéthylènes haute densité ou PEHD :  $0,95 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,97 \text{ g/cm}^3$ .

C'est en 1933 dans les laboratoires de la société anglaise I.C.I. (*Imperial Chemical Industry*), qu'E. Fawcett et R. Gibson découvrent un procédé de fabrication du polyéthylène fondé sur la polymérisation radicalaire de l'éthylène à haute pression conduisant à des chaînes ramifiées. Cette synthèse sera utilisée à l'échelle industrielle à partir de 1939. L'architecture macromoléculaire irrégulière résultant de cette technique a pour conséquence une cristallisation difficile du matériau qui est alors appelé polyéthylène à basse densité (PEBD).

En 1945, *Bailey et Reid* de la *Phillips Petroleum Company* utilisent un catalyseur à base d'oxyde de nickel et d'oxyde de chrome pour synthétiser du PEL. En 1950, *Zletz* de la *Standard Oil of Indiana* met au point un catalyseur à base d'oxyde de molybdène. En 1951, *Hogan et Banks* de la *Phillips Petroleum Company* améliorent le procédé existant par l'utilisation d'oxyde de chrome et d'oxyde d'aluminium. Enfin en 1953, *Karl Ziegler*, à l'*Institut Max Planck*, met au point un procédé basse pression utilisant un catalyseur de la famille de catalyseurs dits de *Ziegler-Natta* [13].

### 2.1. Définition :

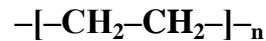
Polyéthylène est un nom générique utilisé afin de décrire les polyoléfines issues de la polymérisation de l'éthylène [13]. C'est un matériau thermoplastique contenant uniquement des carbones hybridés de types  $sp^3$  [14].

### 2.2. Structure :

Le PE est un hydrocarbure aliphatique à chaîne longue et à structure fortement cristalline. Chaque molécule contient entre 1000 et 2000 atomes de carbone avec une seule double liaison.



Cette structure paraffinique explique le haut degré de stabilité et l'inertie chimique de ces produits [15]. La formule chimique du polyéthylène est [16] :



Partiellement cristallin, le polyéthylène contient deux phases [17-19] :

- ✓ Une zone amorphe dans laquelle les chaînes sont disposées de manière désordonnée.
- ✓ Une zone cristalline dans laquelle les chaînes sont disposées de manière ordonnée formant ainsi des cristallites. Les chaînes dans les zones cristallines se regroupent sous forme de lamelles (fibrilles lamellaires) de quelques centaines d'Angströms. Ces lamelles sont typiquement arrangées comme des sphérolites (**figure I. 9**).

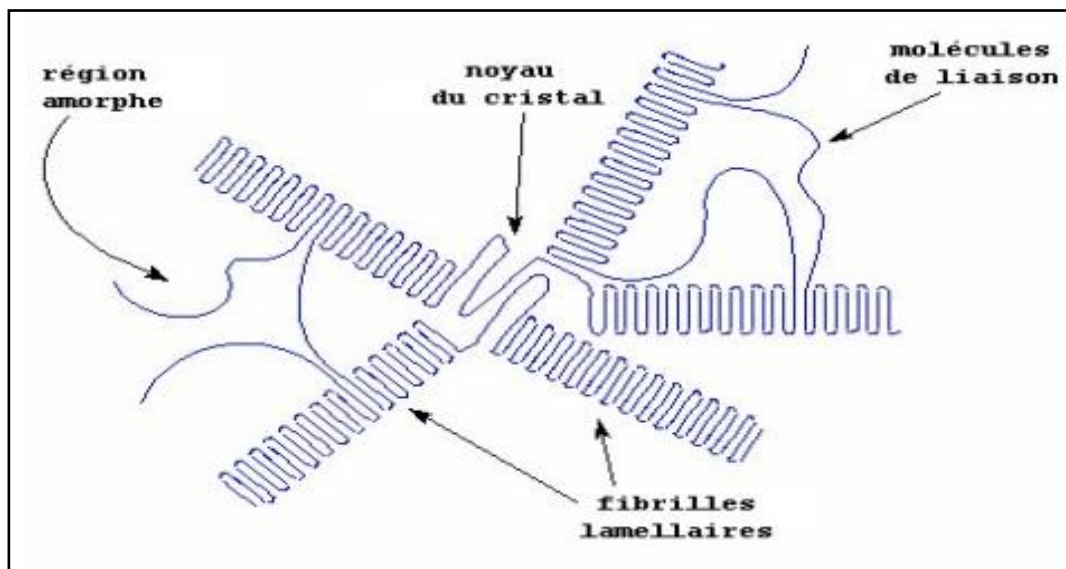


Figure I. 9 : Présentation d'un sphérolite de polyéthylène

Selon les conditions de polymérisation (pression, température, catalyseurs,...) on distingue deux grandes variétés de polyéthylène : le polyéthylène basse densité (PEBD) et le polyéthylène haute densité (PEHD) [20].

### 2.3. Polyéthylène basse densité (PEBD) :

Ce polymère dont la première nomenclature fut « polyéthylène haute pression » était un résultat intéressant dans les réactions ultra haute pression effectuées par *N.L.R. Robinson*, un consultant de l'ICI [21].

### 2.3.1. Obtention du monomère :

Pendant un certain temps, l'éthylène ( $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ) avait été extrait de la mélasse, qui est un résidu de l'industrie du sucre. Des mélasses, on peut extraire l'alcool éthylique qui à son tour peut être déshydraté pour obtenir de l'éthylène. De nos jours, l'éthylène est obtenu à partir du pétrole.

Le monomère est aussi produit avec un rendement élevé par le craquage de l'éthane et du propane à des températures élevées. L'éthylène est un gaz ayant une température critique de  $10^\circ\text{C}$  sous une pression normale (760 mmHg) et un point d'ébullition de  $-103,71^\circ\text{C}$  [12].

### 2.3.2. Procédés de fabrication :

#### ✓ Polyéthylène basse densité radicalaire (procédés haute pression) :

Le PEBD radicalaire (PEBDr) est produit en continu sous haute pression [22], La pression est comprise entre 1000 et 3000 atmosphères [24] et à une température de 150 à  $300^\circ\text{C}$ , et ce, en présence d'un générateur de radicaux libres (initiateur). La réaction est très exothermique. Il s'agit d'un mécanisme radicalaire en chaîne. La conversion de l'éthylène est de 10 à 25% [22]. Le temps de séjour dans le réacteur est très court (environ 30s) [23].

#### ✓ Polyéthylène basse densité linéaire :

Divers procédés basse ou haute pression ont été développés pour fabriquer des polyéthylènes linéaires (PEBDl) de masse volumique comprise entre 0,860 et  $0,935\text{ g.cm}^{-3}$ . La caractéristique commune de tous ces procédés est que l'éthylène est copolymérisé avec des  $\alpha$ -oléfinés à l'aide de catalyseurs de type Ziegler ou Phillips, ou récemment à l'aide de catalyseur de type « métallocène » [22].

### 2.3.3. Propriétés du PEBD :

#### ❖ Propriétés mécaniques :

Ils dépendent du poids moléculaire et du degré de ramification du polymère. Ces propriétés dépendent aussi de la vitesse et de la température de l'essai, la méthode de préparation de l'échantillon, sa taille et sa forme [25].

#### ❖ Propriétés électriques :

Le PEBD est un excellent isolant électrique dans des conditions variées d'ambiance. Il a une faible résistivité et une rigidité diélectrique élevée.

**❖ Propriétés chimiques :**

Les polyéthylènes possèdent une très bonne stabilité chimique et sont pratiquement insolubles à des températures inférieures à 60°C. Ils ont les caractéristiques suivantes [26-28] :

- Le PEBD est insoluble dans l'eau (absorption de 0.1% à température ordinaire) ;
- Faible perméabilité à la vapeur d'eau ;
- L'absorption des liquides dépend du poids moléculaire moyen et de la structure moléculaire ;
- Ils ne sont attaqués ni par les acides, ni par les bases, ni par les solutions de sels ;
- A l'état naturel, ils sont très sensibles à l'action des rayons ultraviolets, et ce en présence d'oxygène d'où la nécessité d'agents anti-UV.

**❖ Propriétés thermiques :**

Le PEBD fond de 104 à 120°C. Au froid, il devient de plus en plus dur et cassant. Le PEBD refroidit brusquement à une densité légèrement plus faible et un taux de cristallinité plus bas que lorsqu'il est solidifié lentement : il en résulte qu'un tel produit est plus flexible et plus résistant à la craquelure. Le PEBD est très stable à la chaleur [25-27].

**2.4. Polyéthylène haute densité (PEHD) :**

Le PEHD est obtenu par des procédés de polymérisation de l'éthylène à basse pression, seul ou avec des comonomères. La première unité de production fut construite en 1955 par la société *Phillips* au Texas. Ce fut ensuite *Hoechst* qui démarra la première unité selon le procédé Ziegler en 1956 [29].

**2.4.1. Procédés de polymérisation :****➤ Le procédé Standard Oil (procédé Zletz) :**

Basé sur l'emploi d'un catalyseur à l'oxyde de molybdène, ce procédé est maintenant, totalement abandonné [30].

**➤ Le procédé Phillips :**

Basé sur l'emploi d'un catalyseur à l'oxyde de chrome hexavalent ( $\text{CrO}_3$ ) sur un support de silice et/ou d'alumine [30].

**➤ Le procédé Ziegler :**

Est fondé sur l'emploi d'un catalyseur à base de tétrachlorure de titane associé à un composé organométallique : un chlorure d'alkylaluminium. Les températures de réaction sont généralement légèrement inférieures à 100°C et la pression est de quelques méga-Pascals. Le

degré de copolymérisation dépend des proportions relatives d'éthylène et de comonomère dans le milieu réactionnel. La masse molaire est contrôlée par un agent de transfert qui est l'hydrogène [30].

➤ **Les récents procédés en phase gazeuse et à lit fluidisé :**

Basés sur des catalyseurs *Phillips* ou *Ziegler*, sont les plus intéressants car, d'une part, ils ne nécessitent plus l'emploi de grandes quantités de solvant et, d'autre part, la capacité des réacteurs est beaucoup plus importante. En outre, ils permettent d'obtenir dans le même réacteur les autres polyéthylènes linéaires moyenne densité et basse densité [30].

### 2.4.2. Propriétés du PEHD :

#### ❖ Propriétés mécaniques :

##### ✓ Rigidité :

La rigidité d'une pièce en polyéthylène haute densité est d'autant plus élevée que la cristallinité du polymère est importante, dans une moindre mesure, elle baisse quand la masse molaire augmente [30].

##### ✓ Comportement au choc :

La résistance au choc varie en sens inverse de la rigidité. La résistance au choc d'une pièce en polyéthylène haute densité est d'autant meilleure que [30] :

- Sa masse molaire est plus élevée ;
- Sa cristallinité est plus faible ;
- La température est plus élevée ;
- La distribution des masses molaires est plus étroite.

##### ✓ Dureté :

Le polyéthylène haute densité a une dureté relativement faible. Sa dureté varie relativement peu d'une résine à l'autre et augmente avec la cristallinité [30].

#### ❖ Propriétés thermiques :

##### ▪ Température de fusion :

La température de fusion (comprise entre 125 et 135 °C).

##### ▪ Conductivité thermique :

La conductivité thermique du polyéthylène haute densité décroît à l'état solide de 0,47  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à 0 °C à 0,35  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à 100 °C. Elle est à peu près constante à l'état fondu, de l'ordre de 0,25  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [30].

**❖ Propriétés chimiques :**

Le PEHD, par sa nature paraffinique non polaire, résiste bien aux acides forts non oxydants et aux bases fortes. Le PEHD est sensible au rayonnement solaire, plus particulièrement dans le domaine ultraviolet (UV).

Le PEHD a une perméabilité relativement importante aux gaz tels que le dioxyde de carbone et l'oxygène, aux arômes et à certains liquides, par contre, par son caractère hydrophobe, il a peu tendance à fixer l'eau et sa perméabilité à la vapeur d'eau est faible [30].

**❖ Propriétés électriques :**

Le PEHD présente d'excellentes propriétés électriques quelles que soient sa masse molaire et sa cristallinité [30].

# Chapitre 2

« Vieillissement des  
polymères »

**L**e vieillissement des thermoplastiques se manifeste par une dégradation souvent irréversible de leurs propriétés physiques, chimiques ou mécaniques. Ce phénomène de dégradation entraîne la notion de « durée de vie » du matériau, c'est-à-dire le temps nécessaire pour qu'une propriété atteigne un seuil critique en dessous duquel le matériau n'a plus les propriétés attendues [31].

La question du vieillissement ou un sous autre vocable, celle de la durabilité s'impose quel que soit le matériau. La durabilité dépend fortement des conditions dans lesquelles le matériau a été mis en œuvre [32]. On ne peut pas encore prévoir avec certitude la durée de vie d'un produit en matière plastique. En effet les polymères comportent en faible portion des impuretés : résidus de polymérisation, intermédiaires incomplètement transformés, agents de synthèse (catalyseurs, solvant...) son entièrement éliminés. D'où des sources de réactions à l'oxydation, la chaleur, la lumière.

On peut utiliser deux techniques pour étudier ces dégradations dans le temps [32-33] :

- Vieillessement naturel.
- Vieillessement artificiel.

## **1. Modes de vieillissement :**

### **1.1. Vieillessement naturel :**

Le vieillissement naturel d'un matériau plastique est défini comme l'ensemble des processus irréversibles, chimiques et physiques, qui se produisent lors de l'exposition du matériau à l'environnement extérieur. Il entraîne le plus souvent une altération des propriétés et une dégradation du polymère ou de ses adjuvants [34, 35].

La dégradation d'un matériau polymère se traduit par une perte des propriétés mécaniques et physiques due aux modifications structurales. La vitesse de détérioration dépend à la fois des facteurs extérieurs liés à l'environnement et intérieurs liés au polymère [36].

#### **1.1.1. Facteurs extérieurs liées à l'environnement :**

##### **✓ Effet des radiations solaires :**

L'énergie solaire est un facteur majeur dans la dégradation des matériaux polymères. Environ 99 % des radiations reçues sur la surface de la terre se situent entre 300 et 2500 nm et sont divisées en 3 domaines [36] :

- Domaine de l'infrarouge ( $2500 > \lambda > 780$  nm) : Celui-ci constitue environ 42 à 60% des radiations. L'énergie transportée n'est pas suffisante pour initier la photo-dégradation, mais elle peut accélérer les réactions chimiques.
- Domaine du visible ( $780 > \lambda > 380$  nm) : Il représente 39 à 53% des radiations. En plus de l'effet de chauffage, il peut causer des réactions photochimiques dans certains matériaux polymères, spécialement ceux colorés.
- Domaine de l'ultraviolet ( $\lambda < 380$  nm) : Il constitue environ 4 à 6% des radiations solaires, mais il transporte assez d'énergie pour provoquer la rupture des liaisons, surtout en présence de chromophores.

✓ **Effet de l'oxygène :**

En raison de sa forte concentration et de sa réactivité, l'oxygène est le gaz le plus nuisible aux matériaux organiques. Il est impliqué dans de nombreuses réactions photochimiques causant la dégradation du matériau. De nombreux travaux ont montré que la dégradation est généralement initiée de part et d'autre de la surface du matériau où l'oxygène est le plus accessible [37, 38].

✓ **Effet de la température :**

Les températures les plus élevées reçues par le matériau plastique, lors de son exposition à l'environnement extérieur, ne sont pas suffisantes pour provoquer la rupture des liaisons chimiques, mais elles modifient considérablement la vitesse des réactions [39].

✓ **Effet des variations climatiques :**

L'environnement extérieur subit des changements quotidiens, mensuels et annuels. Dans une localité donnée, l'énergie solaire reçue dépend de la latitude, de l'angle d'incidence, de la saison ainsi que des conditions climatiques du milieu. Par conséquent, le degré d'oxydation d'un polymère n'est pas le même si le matériau est étudié à des latitudes différentes ou durant des saisons différentes. Toutefois, l'effet moyen d'un vieillissement pendant une année entière en un lieu particulier diffère peu d'une année à l'autre [36].

### 1.1.2. Facteurs intérieurs liés au polymère :

✓ **Effet de la structure chimique :**

La réactivité élevée du polypropylène à l'oxydation est due essentiellement à sa structure chimique qui contient des atomes d'hydrogène sur des carbones tertiaires. En effet, l'énergie de la liaison C-H est plus faible lorsque l'hydrogène est porté sur un carbone tertiaire que sur un



carbone secondaire ou primaire. Ceci rend le PP plus vulnérable à l'oxydation par rapport au polyéthylène [43].

✓ **Effet de la tacticité :**

L'effet de la stéréorégularité sur la thermo-oxydation du PP a montré que le PP isotactique se dégrade plus rapidement que le PP de configuration syndiotactique ou atactique. Cette vulnérabilité a été attribuée à la configuration du iPP plus favorable à l'autooxydation, par l'arrachement des hydrogènes de carbones tertiaires adjacents sur la chaîne par les radicaux peroxydes [43].

✓ **Effet des additifs :**

La présence d'additifs (résidus de catalyseurs, charges, stabilisants ...etc.) n'influe pas uniquement sur la cinétique de dégradation mais aussi sur l'homogénéité de l'oxydation. Dans la partie amorphe, l'oxydation du polypropylène est généralement initiée autour des résidus de catalyseurs et d'autres impuretés. Il en résulte une oxydation plus poussée dans certaines zones, alors que d'autres parties de la phase amorphe restent non oxydées [44].

## 1.2. Vieillessement artificiel :

L'étude de la dégradation d'un polymère nécessite souvent un laps de temps très long, l'accélération du phénomène de vieillissement devient le seul moyen pour avoir des résultats en un temps raisonnable. L'accélération peut être provoquée par la chaleur, la lumière UV, l'effort mécanique ou un rayonnement d'énergie élevée. Dans le vieillissement accéléré, les facteurs climatiques sont intensifiés et appliqués à l'échantillon suivant un protocole précis et contrôlé. Les conditions qui sont le plus souvent manipulées sont les radiations, la température et l'humidité [36].

Bien que le vieillissement accéléré ne reproduise pas l'exposition naturelle, il permet cependant, d'isoler les facteurs climatiques et d'évaluer l'effet de chacun. Une prédiction précise n'est possible que si chaque variable de l'environnement extérieur est reproduite en vieillissement accéléré [36].

## 2. Principes de vieillissement des polymères :

Le vieillissement se traduit par une altération des propriétés fonctionnelles (aspect, résistance mécanique, etc) ou de propriétés plus spécifiques liées à une utilisation donnée (isolation électrique, perméabilité gazeuse ou liquide, protection contre le feu,...) [45]. Les différents mécanismes responsables de la dégradation des polymères peuvent être classés dans deux grandes catégories : le vieillissement physique et le vieillissement chimique [45].

## 2.1. Vieillessement physique :

Tous les processus de vieillissement dans lesquels la structure chimique des macromolécules est préservée [46]. Donc, par convention, on appelle vieillissement physique tout phénomène de vieillissement n'impliquant pas une altération chimique des macromolécules ou des additifs [31].

On distingue deux mécanismes importants de vieillissement physique [31]:

- les vieillissements physiques avec transfert de masse dans lesquels de la matière est adsorbée ou désorbée par le matériau (pénétration de solvants, migration d'adjuvant,...).
- les vieillissements physiques sans transfert de masse pour lesquels il n'y a pas d'échange de ce type, ce qui concerne en particulier les vieillissements sous contrainte mécanique et les phénomènes de relaxation.

## 2.2. Vieillessement chimique :

C'est une évolution de la structure chimique du polymère sous l'influence de l'environnement [46]. Nous étudierons les différents types de vieillissement classés en fonction de leur cause externe [47] :

- Température élevée pour le vieillissement thermique ;
- Rayonnements UV ou ionisants pour le vieillissement photochimique ou radiochimique ;
- Etc.

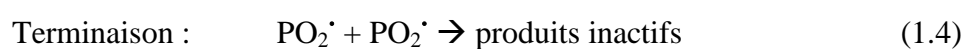
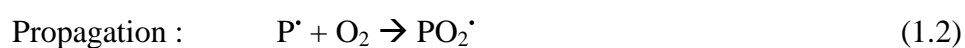
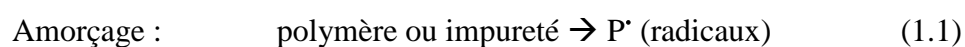
### 2.2.1. Vieillessement thermochimique :

#### a) Définition :

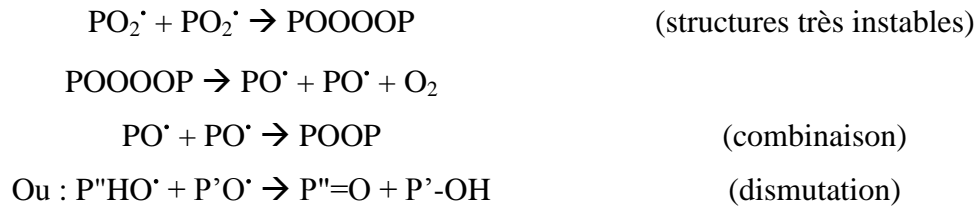
Tout vieillissement chimique en atmosphère inerte ou dans l'air, dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe : la température [47].

#### b) Mécanisme de la thermo-oxydation :

La thermo-oxydation est une réaction en chaîne amorcée par la chaleur en présence d'oxygène. Pour décrire cette réaction, il existe ce que l'on appelle un « *schéma standard* » des mécanismes d'oxydation des polymères, composé essentiellement de trois étapes et qui peut être écrit comme suit [48] :



Divers mécanismes de terminaison sont possibles :



On peut donc s'attendre à ce que des hydroperoxydes ( $\text{PO}_2\text{H}$ ), des peroxydes ( $\text{PO}_2\text{P}$ ), des cétones ou des aldéhydes ( $\text{P}'=\text{O}$ ) et des alcools ( $\text{POH}$ ) soient formés par ce processus standard. La réaction (1.2) correspondant à la transformation des radicaux primaires  $\text{P}'$  en radicaux peroxydes ( $\text{PO}_2\cdot$ ) est extrêmement rapide et ne va pas contrôler la cinétique globale sauf si l'oxygène fait défaut (cinétique contrôlée par la diffusion de  $\text{O}_2$ ). La réaction (1.3) gouverne donc la vitesse de propagation du processus, il s'agit de l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur le polymère [10].

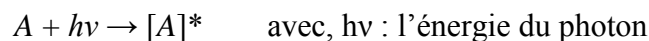
### 2.2.2. Vieillessement photochimique :

#### a) Définition :

Vieillessement résultant de l'exposition directe au rayonnement solaire [47].

#### b) Mécanisme :

L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon. Cette absorption va amener l'espèce absorbante  $A$  à l'état excité  $[A]^*$ , c'est-à-dire à un niveau électronique d'énergie plus élevée, conférant à la molécule une réactivité qu'elle n'a pas à l'état fondamental.



La grande majorité des polymères n'absorbent pas dans l'UV c'est-à-dire à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Le vieillissement photochimique est alors lié à la réactivité de défauts de structure et d'impuretés absorbantes qui induisent celle du polymère [47].

La photo-oxydation est aussi une réaction en chaîne, similaire à la réaction de thermo-oxydation mais en diffère par la première étape puisque l'énergie nécessaire à l'amorçage n'est pas apportée par la chaleur mais par un photon. La cinétique de la photo-dégradation des matériaux polymères est déterminée par différents paramètres tels que la température, la pureté du polymère, l'épaisseur ou la section du matériau et la présence d'agents anti-UV.

Lorsque les matériaux polymères sont exposés au rayonnement UV, ils peuvent se dégrader en raison de l'absorption de l'énergie lumineuse par des groupes chimiques présents soit dans leur structure moléculaire, soit dans les additifs ou les impuretés. Cette absorption du matériau peut provoquer la scission des chaînes moléculaires et la création de radicaux libres.

La progression de la photo-dégradation dépend de la perméabilité du polymère à l'oxygène : elle est très faible dans les parties cristallines, faible dans les parties amorphes et élevée dans les parties caoutchoutiques [47, 49].

### 2.2.3. Vieillessement radiochimique :

#### a) Définition :

L'ensemble des processus résultant directement ou indirectement de l'interaction entre un matériau et des radiations ionisantes (rayons X,  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ...) [47].

#### b) Mécanismes : (Interactions polymère/rayonnement)

L'acte primaire de l'interaction polymère/rayonnement est pratiquement toujours la rupture homolytique d'une liaison latérale conduisant, un macroradical du type :

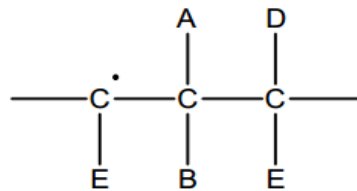


Figure II. 1 : Macroradical primaire

L'évolution de ce macroradical qui conditionne l'évolution des propriétés du polymère dépend fortement de l'atmosphère dans laquelle sont conduites les irradiations. En atmosphère anaérobie, deux réactions antagonistes sont en compétition, à savoir la réticulation et la coupure de chaîne. Sous atmosphère oxydante, une troisième réaction en jeu, l'oxydation par voie radicalaire. Cette oxydation modifie profondément la résistance des polymères non seulement durant l'irradiation mais aussi après leur exposition aux rayonnements. C'est l'effet de post irradiation. D'un point de vue pratique, la résistance des polymères sous irradiation est donc très variable selon le type d'atmosphère [50].

### 2.2.4. Vieillessement chimique en milieu réactif :

Dans un certain nombre de cas, les polymères sont, au cours de leur utilisation, en contact avec des gaz ou des liquides corrosifs avec lesquels ils sont susceptibles d'entrer en réaction. Rappelons qu'il est important de dissocier les effets physiques liés à la pénétration des réactifs dans le matériau des effets chimiques, les premiers étant en principe réversibles (sauf endommagement), les seconds étant irréversibles. On peut cependant remarquer que pour la

grande majorité, le vieillissement chimique en milieu réactif découlera de l'hydrolyse en présence ou non de bases, d'acides ou de sels susceptibles d'avoir un rôle catalytique [47].

▪ **L'hydrolyse :**

En présence d'eau, certains polymères donnent lieu à des réactions chimiques d'hydrolyse ayant pour effet de couper les chaînes, donc d'entraîner une fragilisation à long terme du fait de la réaction :



Le groupement atomique Y est un groupement hydrolysable. Cette dégradation conduit à la formation de petites poches d'eau avec formation de cloques près de la surface [46].

**2.2.5. Vieillessement chimique sous contrainte mécanique :**

Les cas où les pièces en matière plastique ou en composite à matrice organique sont soumises à des contraintes mécaniques au cours de leur utilisation sont très nombreux. Les contraintes peuvent être externes ou internes ou induites.

▪ **Les contraintes externes :**

Résultent simplement des fonctions mécaniques de l'objet, par exemple : pression hydrostatique dans un réservoir ou un tube, fatigue cyclique sur une charnière ou une pale d'hélicoptère ... etc, ou bien des gradients thermiques imposés à l'objet (cycle jour-nuit en exposition extérieure, cycle marche-arrêt pour de nombreux systèmes ayant une température de fonctionnement supérieure à l'ambiante, etc.).

▪ **Les contraintes internes :**

Résultent de la mise en œuvre et le plus souvent sont liées à la vitesse de refroidissement de l'objet au terme de cette dernière.

▪ **Les contraintes induites par le vieillissement :**

Résultent en particulier de la différence de structure entre *peau* et *cœur* (surtout dans le cas du vieillissement oxydant où l'on voit, par exemple sur les polyoléfines, apparaître une fissuration superficielle dans des matériaux initialement sans contrainte) [47].

### 3. Biodégradation :

Un aperçu général de biodégradation des polymères pendant une période de temps est représenté schématiquement en **figure II. 2** :

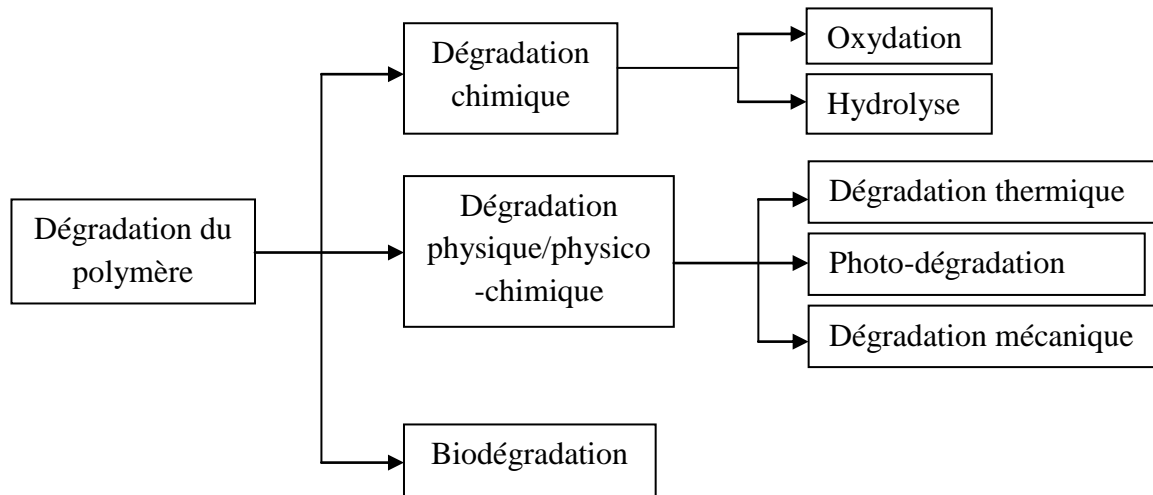


Figure II. 2 : Aperçu de la dégradation de polymères (Adapté de Vasile)

Les matériaux polymères libérés dans l'environnement peuvent subir une dégradation physique, chimique et biologique ou une combinaison de tout cela en raison de la présence d'humidité, de l'air, la température, la lumière (photo-dégradation), le rayonnement de haute énergie (UV et radiation- $\gamma$ ) ou de micro-organismes (bactéries ou champignons). Les taux de dégradation chimique et physique sont plus élevés par rapport à celui de biodégradation. En outre, la dégradation physique et chimique facilite la dégradation microbienne et minéralisation complète du polymère qui se produit en raison de la biodégradation, ce qui est généralement l'étape finale [51].

#### 3.1. Mécanisme de biodégradation :

La biodégradation des polymères implique les étapes suivantes [51] :

- Attachement de micro-organisme à la surface du polymère ;
- La croissance du micro-organisme en utilisant le polymère en tant que source de carbone ;
- Dégradation primaire du polymère ;
- Dégradation ultime.

Les micro-organismes peuvent se fixer à la surface, si la surface du polymère est hydrophile. Puis que le PP et le PE n'ont que des groupes  $\text{CH}_2$ , les surfaces sont hydrophobes. La dégradation physique ou chimique initiale conduit à l'insertion des hydrophile (l'insertion de groupes hydrophiles diminue également l'énergie de surface). Une fois que l'organisme se joint

à la surface, il démarre en croissance en utilisant le polymère en tant que source de carbone. Dans la dégradation primaire, la principale chaîne clive, conduisant à la formation de fragments de bas poids moléculaire (oligomères), les dimères ou monomères [51].

La dégradation est due à des enzymes extracellulaires sécrétés par l'organisme. Ces composés de bas poids moléculaire sont utilisés en outre par des microbes en tant que sources de carbone et d'énergie. Les petits oligomères peuvent également diffuser dans l'organisme et s'assimiler. Les produits finaux de dégradation sont le CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et la biomasse sous conditions aérobies. Les microorganismes anaérobies peuvent, aussi, dégrader ces polymères dans la condition anoxique. Les produits primaires sont alors CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> et de la biomasse dans des conditions méthanogènes ou H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O dans des conditions sulfurogènes. Les conditions environnementales décident le groupe de micro-organismes et la voie de dégradation en question [51].

La dégradation ultime de polymères synthétiques récalcitrants peut prendre plusieurs centaines d'années. Les additifs, les antioxydants et les autres stabilisants ajoutés à des polymères commerciaux peuvent être toxiques pour les organismes ou peuvent ralentir le taux de biodégradation [51].

### **3.2. Stratégies utilisées pour caractériser la biodégradation des polymères :**

Comme mentionné précédemment, les polymères de haut poids moléculaire sont dégradés premièrement en oligomères dont certains pourraient être solubles dans l'eau et ils sont subdivisés en intermédiaires organiques. Les produits intermédiaires peuvent être des acides, alcools, cétones, etc. Les stratégies suivantes sont utilisées pour évaluer et surveiller la biodégradation des polymères [51] :

- L'accumulation de la biomasse ;
- Taux d'absorption d'oxygène ;
- Taux de dégagement de dioxyde de carbone ;
- Produits de la réaction en utilisant l'analyse chimique ;
- Modification de surface ;
- Les changements dans les propriétés mécaniques et physiques du polymère.

### 3.3. Facteurs influant sur la biodégradabilité :

La biodégradabilité du polymère est essentiellement déterminée par les caractéristiques physiques et chimiques suivantes [51] :

- La disponibilité des groupes fonctionnels qui augmente le caractère hydrophile ;
- La taille, le poids moléculaire et la densité du polymère ;
- Quantité des régions cristallines et amorphes ;
- Complexité structurelle comme linéarité ou présence de ramification.
- Présence de liaisons facilement cassables, tels que des liaisons ester ou amide par rapport aux liaisons carbone-carbone ;
- Composition moléculaire (mélange) ;
- Nature et forme physique du polymère tel que s'il est sous forme de films, de pastilles, de poudre ou de fibres.

### 3.4. Polymères oxo-biodégradables :

#### 3.4.1. Définition :

Les polymères oxo-biodégradables sont constitués à partir de polymères intrinsèquement non biodégradables (polyoléfines, PVC...) auxquels sont ajoutés des systèmes d'additifs visant à les doter d'une capacité de dégradation en fin de vie, contrôlée en fonction des applications. Le mécanisme se déroule en deux étapes [50] :

- Une étape de dégradation abiotique (oxygène, chaleur, UV) indispensable pour permettre à l'additif de déclencher une réduction de la longueur des chaînes polymériques par scission ;
- Une étape de biodégradation.

#### 3.4.2. Additif pro-oxydant/pro-dégradant:

Les polyoléfines dégradables peuvent être obtenues en utilisant des additifs spéciaux, appelés pro-oxydants / pro-dégradants, qui peuvent être différents complexes d'ions de métaux de transition, en particulier  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  et  $\text{Mn}^{+2}$ , sous forme de sels d'acides gras. Le pro-oxydant / pro-dégradant peut accélérer la vitesse d'oxydation abiotique en catalysant une scission de chaîne par la lumière et / ou de chaleur. En particulier, la photo-oxydation peut être initiée par  $\text{Fe}^{+3}$ , et la dégradation thermo-oxydante peut être favorisée par  $\text{Co}^{+2}$  et  $\text{Mn}^{+2}$ . En conséquence, les produits de faible poids moléculaire d'oxydation sont formés rapidement, et ils sont prétendus être facilement biodégradables par les microorganismes. Ce mécanisme de dégradation est appelé oxo-dégradation. Ce terme se réfère à un processus en deux étapes consistant en une dégradation oxydative initiale (qui est normalement abiotique), suivie de la biodégradation des produits d'oxydation. Bien que les processus de dégradation abiotiques et



biotiques se produisent simultanément, l'oxydation abiotique est considérée comme l'étape de détermination de vitesse de l'ensemble du processus. Avec une sélection appropriée de l'additif pro-oxydant / pro-dégradant et son chargement, il est prévu pour contrôler le temps d'induction nécessaire pour une application spécifique [51].

### 3.4.3. Durée de vie des polymères oxo-biodégradables :

Les polymères oxo-biodégradables, qui se limitent actuellement aux polyoléfines polyéthylène (PE) et polypropylène (PP) utilisées sous forme de films minces, ne présentent aucune biodégradabilité intrinsèque, mais il a été montré sans ambiguïté, au cours de recherches universitaires, que ces matériaux pourraient présenter une biodégradabilité acquise après avoir subi, lorsqu'ils sont dispersés accidentellement dans l'environnement, une oxydation très avancée. Encore faut-il que cette oxydation intervienne après des durées de séjour dans l'environnement sous la lumière solaire et hors lumière raisonnablement courtes. On notera que les durées de vie des films de PE non additivés sont de l'ordre de 400 ans à 1000 ans [52].

En fait, un film de polyoléfine oxo-biodégradable, qui est un mélange de la matrice de base (différents PE et PP), de stabilisant(s), d'agents accélérant l'oxydation photochimique et l'oxydation thermique, de charges minérales neutres et, éventuellement, de pigments (dioxyde de titane [TiO<sub>2</sub>], noir de carbone), doit présenter trois durées de vie distinctes qui peuvent être préprogrammées [52] :

#### ▪ La première durée de vie :

Correspond au stockage à la température ambiante et sous lumière inactive. Le mécanisme d'évolution chimique est en fait une thermo-oxydation catalysée par l'agent pro-oxydant correspondant et inhibé par le(s) stabilisant(s). On peut prévoir des temps de stockage de un, deux ou trois ans en examinant la cinétique de thermo-oxydation à température de 60 ou 80°C ; l'oxydation étant suivie précisément par spectrophotométrie IRTF. A la fin de cette première durée de vie, la matrice polymère ne doit pas être oxydée significativement (pas de variations des propriétés d'usage), les stabilisants doivent être complètement consommés – ou aisément convertibles sous lumière solaire en substance inactive, lors de la deuxième vie – et les agents pro-oxydants doivent être conservés [52].

#### ▪ La deuxième durée de vie :

Correspond à une durée brève d'exposition à la lumière solaire du film qui vient d'être dispersé accidentellement dans l'environnement continental ou aquatique - ce qui sous - entend dans ce dernier cas que le film ne présente pas une densité suffisamment élevée pour

« sombrer ». La durée de vie brève doit être de quelques mois. L'évolution chimique qui intervient est une oxydation photochimique, c'est-à-dire activée par la lumière, la chaleur, les agents pro-oxydants ou pro-dégradants accélérant la photo-oxydation. Sur la base de l'évolution chimique que l'on suit en conditions accélérées très contrôlées par spectrophotométrie IRTF, il est alors possible de prévoir cette deuxième durée de vie. A la fin de la deuxième vie, le film doit être fragmenté et, surtout, il doit être oxydé à un niveau important prédéfini, l'accroissement d'absorbance à  $1715\text{ cm}^{-1}$  doit être au moins égal à  $x/100$  où  $x$  est l'épaisseur en microns du film [52].

▪ **La troisième durée de vie :**

Correspond au séjour dans le sol, à basse température (15-20°C), des fragments oxydés pendant l'exposition précédente à la lumière solaire. Ces fragments oxydés, qui ne contiennent plus de stabilisant(s), subissent alors dans le sol une thermo-oxydation catalysée. A la fin de cette troisième durée de vie, l'oxydation de ces fragments doit être suffisamment avancée pour qu'une bio-assimilation puisse s'engager, l'oxydation requise doit être telle que l'accroissement d'absorbance à  $1715\text{ cm}^{-1}$  est alors égal à  $3x/100$ .

Les polymères oxo-biodégradables à base de polyoléfine pourraient être réservés à des usages n'excédant pas deux ans dans les conditions les plus sévères de l'environnement (comme le paillage agricole). Ils peuvent être utilisés dans le domaine de l'emballage, en particulier pour les pays où la dispersion accidentelle des films plastiques reste un problème [52].

# Chapitre 3

« Caractérisation du  
vieillissement des  
polymères »

**❖ Essais physico-chimiques :****1. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier :**

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Cette méthode est essentiellement utilisée pour des analyses qualitatives et semi-quantitatives [53].

**2.1. Eléments constitutifs d'un spectromètre IRTF :**

Un spectromètre IRTF comporte essentiellement cinq parties (**Figure III. 1**) :

**✓ Source lumineuse :**

Elle est constituée d'un Globar (baguette de carbure de silicium chauffée vers 1300 °C), ou par un filament de Nernst (mélange d'oxydes de zirconium, d'yttrium et de thorium dans un tube fin chauffé à 1900 °C) [53].

**✓ Détecteur :**

Le spectromètre IRTF peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type [54] :

- Pyroélectrique (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 faces du détecteur) comme les détecteurs DTGS (Deuterated Tri-glycine Sulfate).
- Photoélectrique (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons) comme les détecteurs MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte.

**✓ Compartiment échantillon :**

Il permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission) [54].

**✓ Convertisseur analogique numérique :**

Interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique [54].

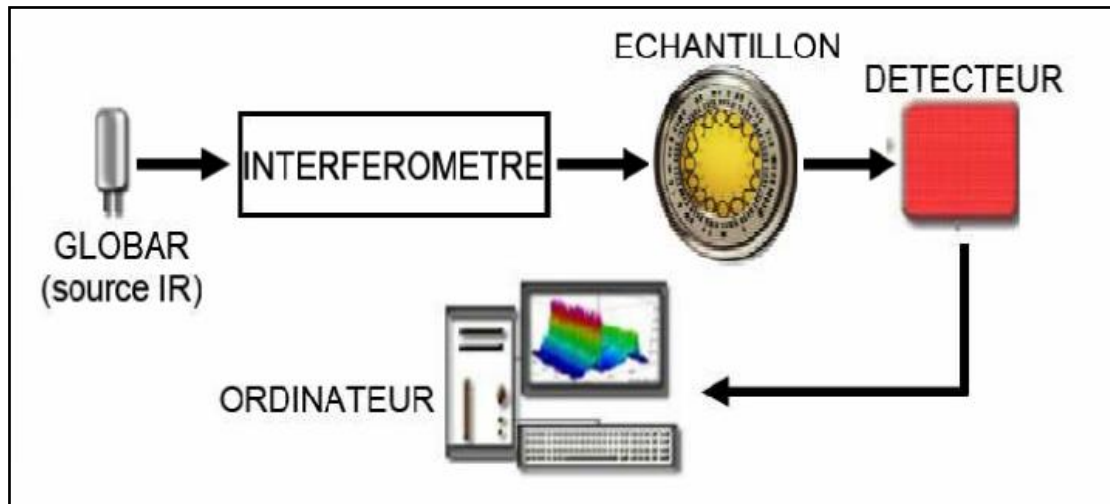


Figure III. 1 : Schéma de principe d'un spectromètre IRTF [54].

#### ✓ Interféromètre :

Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson (**figure III. 2**) qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente.

Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier [54]. L'intensité  $I$  du signal reçu par le détecteur (*interférogramme*) et mesurée en fonction de la différence de chemin optique  $x$ , constitue l'interférogramme  $I(x)$  de la source. La transformée de Fourier de l'interférogramme donne le spectre  $I(\sigma)$  [54] :

$$I(x) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} I(\sigma) \cdot \cos(2\pi\sigma x) \cdot d\sigma$$

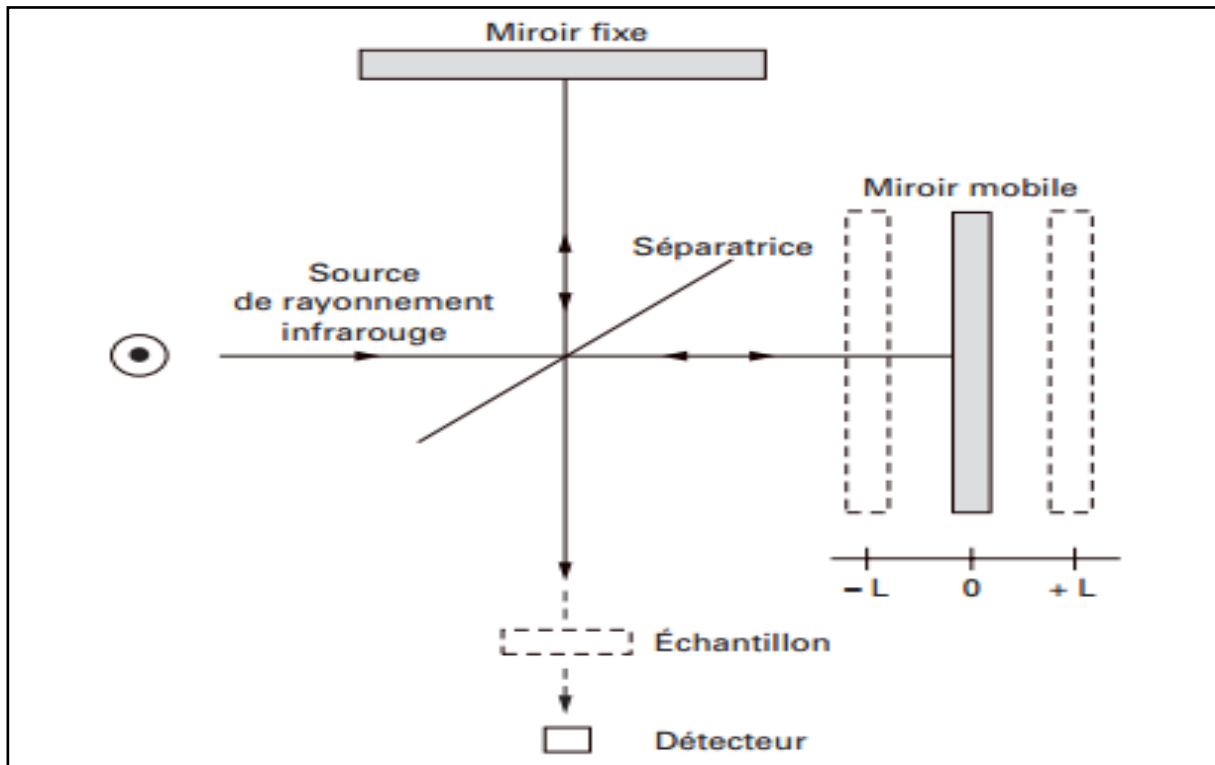


Figure III. 2 : Schéma d'un interféromètre de Michelson [54]

## ❖ Essais mécaniques :

### 1. Essai de dureté :

La dureté peut être définie comme une mesure de la résistance à la déformation plastique localisée. Les méthodes de mesure de la dureté sont basées sur la pénétration forcée d'un indenteur à la surface d'un matériau. Une valeur de dureté est déterminée par la mesure de la dimension ou de la profondeur de l'empreinte faite par l'indenteur soumis à des charges et des vitesses d'application contrôlées [56].

#### 1.1. Estimation qualitative de la dureté, échelle de MOHS :

C'est une mesure (encore très utilisée) de dureté par rayure, mise au point par Friedrich MOHS (1773-1839) un minéralogiste.

Un matériau A est dit plus dur qu'un matériau B si A raye B et n'est pas rayé par B. L'échelle de MOHS qui en résulte est constituée par une séquence de minéraux de plus en plus durs. L'indice (de 1 à 10) associé à chaque minéral est appelé dureté MOHS.

Tableau III. 1 : Dureté MOHS avec matériaux équivalents

Matériaux	Dureté
1	Talc
2	Gypse
3	Calcite
4	Fluorine
5	Apatite
6	Feldspath
7	Quartz
8	Topaze
9	Corindon
10	Diamant

Ce mode de détermination de la dureté demeure très qualitatif [56].

## 1.2. Essais de dureté quantitatifs :

Les essais consistent à enfoncer un pénétrateur (indenteur) dans le matériau. La charge est constante pendant un temps donné et on mesure la dimension de l'empreinte. L'empreinte est d'autant plus grande que le métal est mou.

La dureté H (hardness) s'exprime par le rapport de la force sur la surface de l'empreinte. La dureté est un test empirique et ne correspond pas à une propriété du matériau. Mais ce test de dureté permet de caractériser les matériaux et de déterminer s'ils sont adaptés à leur utilisation [56].

### 1.2.1. Essai BRINELL :

L'essai consiste à imprimer dans la pièce une bille en acier ou en carbure de tungstène de diamètre « D » sous une charge « F » et à mesurer le diamètre « d » de l'empreinte.

$$HB = \frac{2F}{\pi \cdot D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

F = charge d'essai (fonction du matériau) de 500 à 3000 daN

D = diamètre de la bille (5 ou 10 mm)

d = diamètre de l'empreinte en mm.

La charge est appliquée progressivement pendant 15 secondes et maintenue à sa valeur finale pendant 15 secondes.

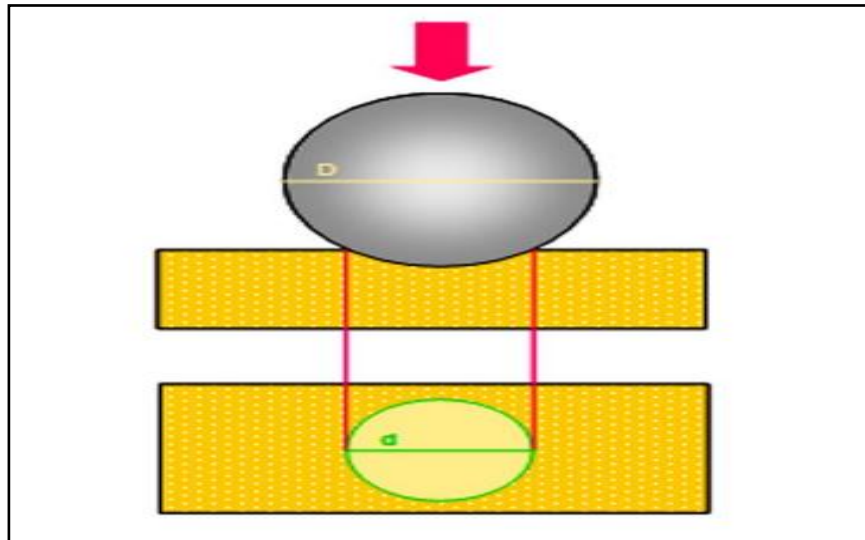


Figure III. 3 : Principe de l'essai de dureté BRINELL [56].

### 1.2.2. Essai VICKERS :

En 1925, une pyramide diamanta été conçue. Cette pyramide de diamant à base carrée a un angle au sommet de  $136^\circ$ . Après l'indentation, on mesure la moyenne des diagonales  $d_1$  et  $d_2$  de l'empreinte en microscopie optique. L'essai VICKERS est adapté pour les alliages durs et les céramiques.

$$HV = \frac{1.854 F}{d^2}$$

F = charge d'essai (de 1 à 120 daN)

d = diagonale (moyenne de  $d_1$  et  $d_2$ ) de l'empreinte en mm.

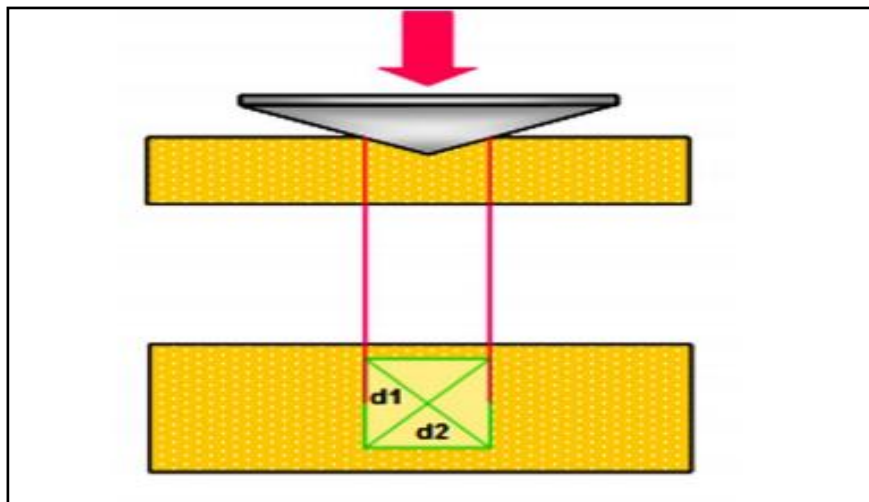


Figure III. 4 : Principe de l'essai de dureté VICKERS [56].



### 1.2.3. Essais ROCKWELL :

En 1922, ROCKWELL conçoit un nouveau système avec différents pénétrateurs, adapté aux métaux et aux plastiques avec une large gamme de matériaux testés.

Pénétrateur :

- Bille en acier de diamètre 1,59 mm = Rockwell B, pour les matériaux mous comme les alliages de cuivre.
- Cône en diamant d'angle au sommet  $120^\circ$  et dont l'extrémité est une calotte sphérique de rayon 0,1mm = Rockwell C, pour les matériaux plus durs comme l'acier.

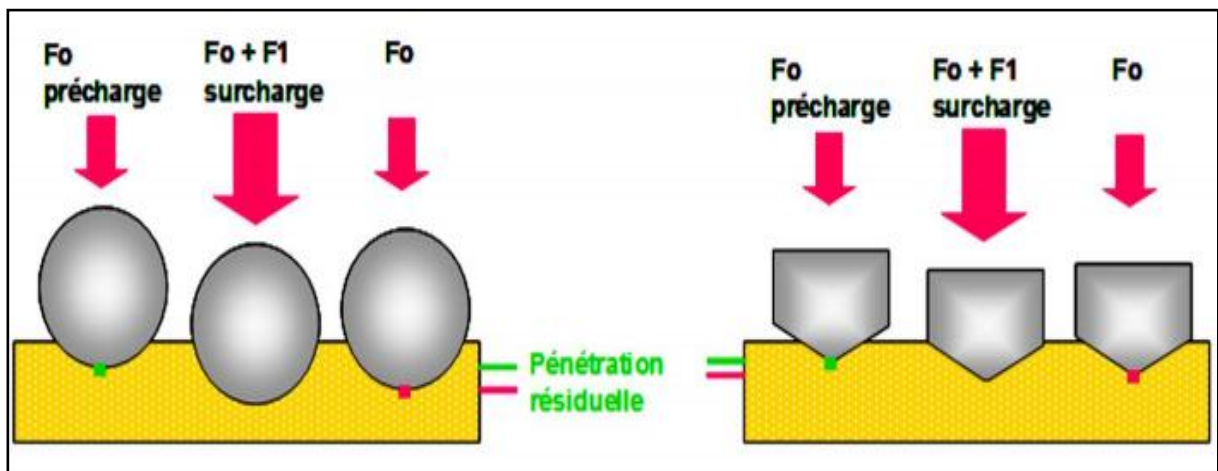


Figure III. 5 : Principe de l'essai de dureté ROCKWELL B et ROCKWELL C [56]

### 1.3. Essai de micro-dureté :

#### 1.3.1. VICKERS micro :

Essais sous très faibles charges inférieures à 0,2 daN avec une pyramide diamant Vickers. La mesure de la dimension se fait avec un microscope métallographique. Les empreintes font quelques microns [56].

#### 1.3.2. Dureté KNOOP :

L'indenteur est une pyramide de diamant asymétrique avec un angle de  $170^\circ$  pour un axe et de  $130^\circ$  pour l'autre. La charge est inférieure à 1 daN. On obtient des empreintes inférieures au 1/10 de mm. L'essai KNOOP est utilisé pour des corps particulièrement fragiles comme les verres, les céramiques ou la dentine. Il existe également des applications spécifiques pour les plastiques [56].

## 1.4. Essais spécifiques pour polymères et métaux mous :

### 1.4.1. Dureté SHORE :

Cet essai, utilisé depuis 1907, a été conçu pour les polymères. Il mesure la dureté en terme d'élasticité du matériau. Il utilise un indenteur sphérique ou conique en acier dont on enregistre le rebond. On distingue [56] :

- Une dureté SHORE A pour les caoutchoucs mous.
- Une dureté SHORE D pour les caoutchoucs plus durs.

### 1.4.2. Dureté BARCOL :

C'est un système portable qui utilise de faibles charges de l'ordre de 1 daN. Il est adapté pour les métaux mous comme l'aluminium et les plastiques. Il existe 3 modèles adaptés chacun à une gamme de matériaux [56].

## 2. Essai de traction et allongement :

Un essai de traction est une expérience de physique qui permet de mesurer le degré de résistance à la rupture d'un matériau.

Certains objets manufacturés doivent avoir un minimum de solidité pour pouvoir supporter les charges, le poids et bien d'autres efforts. L'essai de traction permet de caractériser les matériaux, indépendamment de la forme de l'objet sollicité, ou la performance d'un assemblage mécanique. Comme tout essai mécanique, l'essai de traction reproduit une sollicitation simple, donc éloignée des sollicitations réelles, mais facilement maîtrisables et reproductibles.

Cet essai ou expérience consiste à placer une petite barre du matériau à étudier entre les mâchoires d'une machine de traction qui tire sur la barre jusqu'à sa rupture. On enregistre l'allongement et la force appliquée, que l'on convertit ensuite en déformation et contrainte.

L'essai de traction donne plusieurs valeurs importantes [57] :

- Le module d'Young,  $E$ , ou module d'élasticité longitudinale : exprimé en méga-Pascals (MPa) ou en giga-Pascals (GPa).
- La résistance à la traction  $\sigma$  : qui définit la limite à la rupture.
- L'allongement à la rupture  $\varepsilon$  : qui mesure la capacité d'un matériau à s'allonger sous charge avant sa rupture, propriété intéressante dans certaines applications.

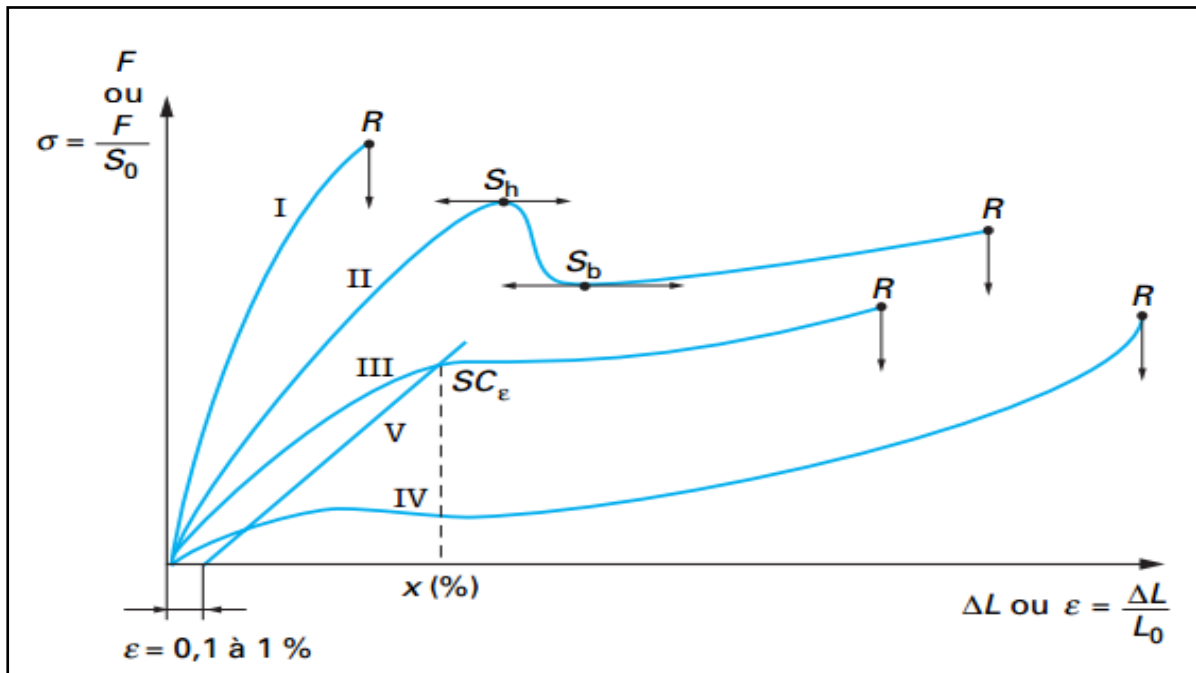


Figure III. 6 : Courbes de traction types des plastiques [57].

R : rupture.

$S_h$  et  $S_b$  : seuils d'écoulement haut et bas.

$S_C$  : seuil conventionnel pour la déformation spécifiée.

I : matériaux fragiles.

II et III : matériaux plastiques.

IV : matériaux caoutchoutiques.

V : parallèle à la tangente à l'origine de la courbe III au point d'abscisse et d'ordonnée nulle [51].

$$\sigma = \frac{F}{S_0}$$

$\sigma$  : Contrainte à la rupture (MPa).

F : Force de traction à la rupture (N).

$S_0$  : La section transversale initiale de l'éprouvette ( $m^2$ ).

L'allongement à la rupture est défini comme étant [58]:

$$\epsilon(\%) = \Delta L/L_0 \cdot 100$$

Avec :  $\Delta L = L - L_0$

L : Longueur finale de la partie calibrée de l'éprouvette.

$L_0$  : Longueur initiale de la partie calibrée de l'éprouvette.

L'élasticité est caractérisée par la réversibilité de la déformation selon le sens dans lequel évolue la contrainte.

Le module d'élasticité E ou module d'Young est le rapport de variation de l'effort à la variation relative de la déformation élastique qu'il produit [59] :

$$E = \frac{F/S_0}{(L-L_0)/L_0}$$

Où,

F : l'effort appliqué (N).

S : section en (m<sup>2</sup>).

L : longueur après application de la charge F, en (m).

L<sub>0</sub> : longueur initiale en (m).

### 2.1. Eprouvette de traction :

On peut effectuer les essais sur un barreau cylindrique ou de section rectangulaire (éprouvette plate). L'éprouvette cylindrique permet d'avoir un système symétrique et un système d'accrochage simple (par vissage), l'éprouvette plate permet de voir ce qui se passe sur une face : apparition de lignes de glissement, forme des cristallites, mesure de texture par Diffractométrie X, etc [57].

### 2.2. Normes :

Les essais de traction doivent en général respecter les prescriptions de normes qui définissent la forme, les dimensions, les vitesses d'essai, l'étalonnage de la machine, l'exactitude des appareils, la définition des caractéristiques, les informations à indiquer dans un rapport d'essai. Pour les matériaux métalliques, la norme de référence est la EN ISO 6892-1 : Matériaux métalliques - Essai de traction - Partie 1 : méthode d'essai à température ambiante [57].

# Chapitre 4

**«Matériaux, méthodes  
et techniques de  
caractérisation»**

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord le matériau adopté pour étudier le phénomène du vieillissement naturel de différentes formulations de polypropylène utilisés. Nous détaillerons ensuite la technique de perte de masse et de spectrométrie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) ainsi que l'essai de micro-dureté utilisés pour caractériser ce phénomène. Le comportement mécanique du polypropylène après vieillissement est étudié par les essais de traction-élongation dans le but de caractériser la résistance à la traction ainsi que la déformation à la rupture au cours du vieillissement.

### 1. Description des éprouvettes :

Cette étude de vieillissement, a porté sur des sacs enduits fabriqués par la société « Sasace », Société Algérienne des Sacs Enduits, située à Bou-smail dans la Wilaya de Tipaza.

Ces sacs ont été découpés en éprouvettes rectangulaires de dimensions (10 x 4,5 cm). Les matières premières ainsi que les agents pro-oxydants entrant dans la fabrication de ces sacs à base de PP sont donnés dans le **tableau IV. 1**. Trois types de sacs ont utilisés avec les formulations indiquées dans le **tableau IV. 2** :

Tableau IV. 1 : Matière et nature chimique des constituants des toiles enduites

Matière	Nature chimique
Polypropylène Rafia	PP Homopolymère
Polypropylène Enduction	PP Homopolymère
Polyéthylène Enduction	Polyéthylène Basse Densité
Charge	Carbonate de calcium (CaCO <sub>3</sub> )
Additif	Agent pro-oxydant

Tableau IV. 2 : Formulations des types de sacs utilisés

Sac	Pourcentage d'additif pro-oxydant en masse du sac
Type 1	0%
Type 2	0,5%
Type 3	1%



Figure IV. 1 : Echantillons utilisés lors de l'étude du vieillissement

Les échantillons ont été découpés selon deux sens, suivant la direction de la toile enduite du sac (**figure IV. 2**).

- Sens chaîne : dirigé du fond vers la valve du sac ;
- Sens trame : dirigé du côté gauche vers le côté droit du sac.

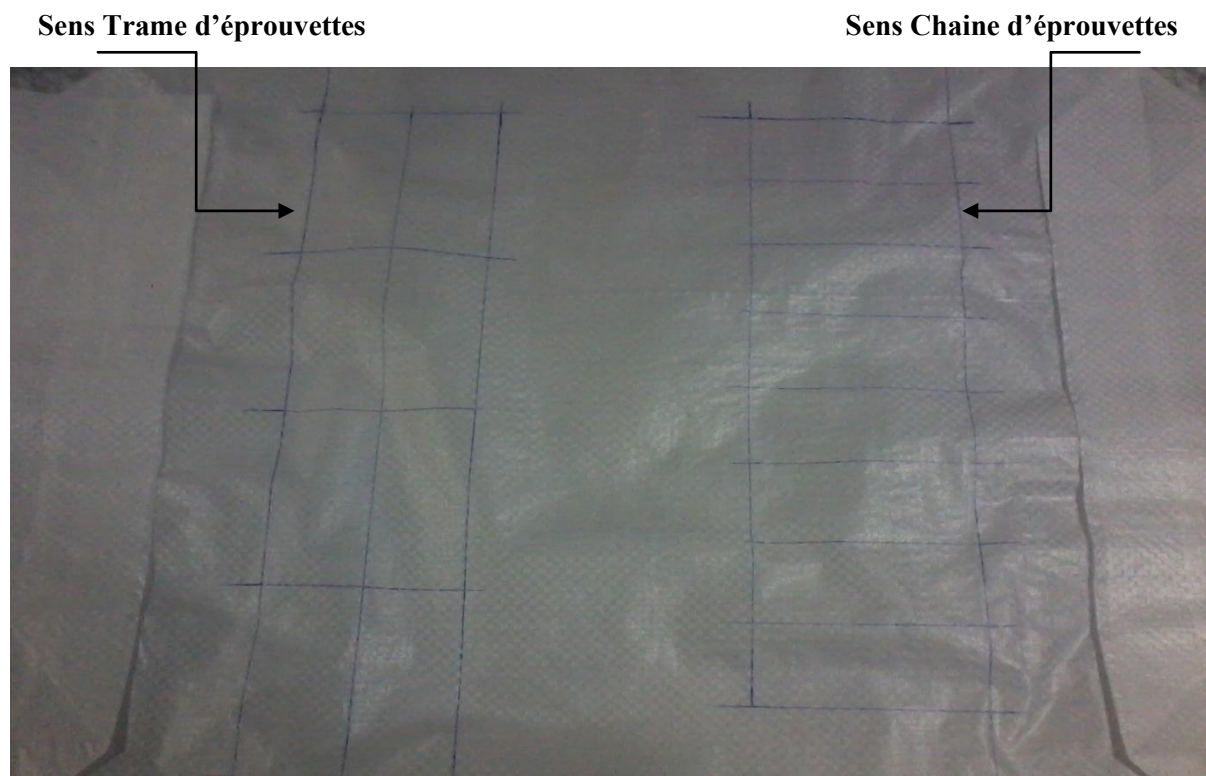


Figure IV. 2 : Découpage des échantillons suivant le sens chaîne et trame de la toile enduite

## **2. Essai de vieillissement naturel :**

Les sacs ont été exposés durant 3 mois dans des conditions naturelles. La présente étude a démarré par la mise en place des sacs au niveau du parc de « Sasace », le 03/03/2015. Les prélèvements ont été faits tous les 7 jours dans le but d'analyser toute éventuelle variation des propriétés mécaniques ainsi que toute modification de structure du polymère.

Parallèlement, des sacs témoin ont été conservés dans une ambiance intérieure. Le même protocole expérimental leur a été appliqué à titre de comparaison.

## **3. Caractérisation des échantillons vieillis :**

L'évolution des paramètres mécaniques au cours du temps a été suivie par des essais de traction-élongation et de dureté, alors que les changements de structure chimique du polymère dus au vieillissement naturel ont été suivis par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et d'autres techniques physico-chimiques.

### **3.1. Propriétés d'aspect :**

D'une façon générale, toute modification d'aspect des sacs en polypropylène oxo-biodégradable exposé au vieillissement doit être notée, notamment :

- Changement de coloration ;
- Formation de dépôts de polluants atmosphériques ;
- Développement de colonies de micro-organismes ;
- Développement de micro-craquelures ou fissurations.

### **3.2. Propriétés mécaniques :**

#### **3.2.1. Essai de traction :**

Des éprouvettes sous forme rectangulaires de dimensions (10 x 4.5 cm) avec dimension utile de (8 x 4.5 cm) ont été testées à l'aide d'une machine de traction (testomètre) de capacité : 500 kg et de référence : DBBMTCL-500kg. Ce testomètre est assisté par ordinateur. L'essai a été effectué au niveau de laboratoire de contrôle qualité de « Sasace » à Bou-smail, Tipaza.



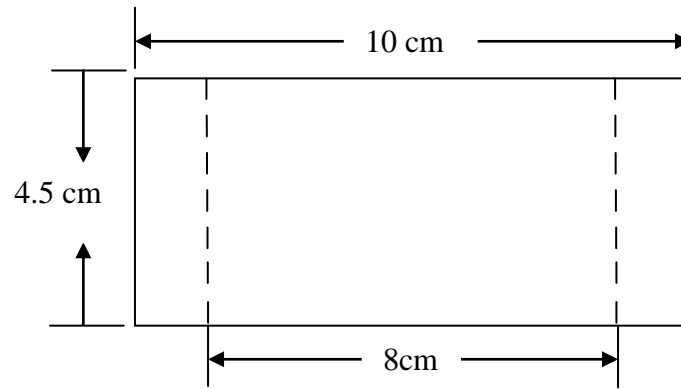


Figure IV. 3 : Dimension de l'éprouvette rectangulaire utilisée

La vitesse du test est maintenue constante et égale à 100 mm/min. La contrainte à la rupture  $\sigma$  ainsi que l'allongement relatif  $\varepsilon$  sont suivis en fonction du temps de vieillissement. Les résultats représentent une moyenne obtenue sur cinq éprouvettes.



Figure IV. 4 : Testomètre assisté par ordinateur



Figure IV. 5 : Emplacement de l'éprouvette entre les crochets du testomètre

✓ **Technique de l'essai :**

- Prendre une éprouvette de (10 x 4,5 cm) à 0,1 mm près pour la longueur et la largeur ;
- Fixer l'éprouvette sur la machine ;
- Démarrer l'essai avec l'enregistrement des données force de traction / allongements relatifs ;
- Refaire l'essai avec 5 éprouvettes de la même formulation du matériau.

✓ **Résultats obtenus :**

On enregistre les élongations  $\Delta L$  en millimètre (mm), les allongements relatifs en pourcentage (%) ainsi que les forces de traction  $F$  en Newton (N).

A partir des tableaux donnés par le logiciel, on calcule la contrainte  $\sigma$  appliquée sur l'éprouvette, ainsi que le module d'élasticité (module d'Young) selon les formules suivantes :

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (L_0 : \text{Longueur initiale de l'éprouvette})$$

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (S_0 : \text{Surface initiale de l'éprouvette mm}^2)$$

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (E : \text{Module d'élasticité « Module de Young »)}$$

La contrainte  $\sigma$  en  $\text{N/mm}^2$  équivalent au MPa.

### 3.2.2. Essai de micro-dureté :

Des éprouvettes rectangulaires (10 x 4,5 cm) sont découpées de la toile enduite des sacs. Ces éprouvettes sont testées à l'aide du duromètre de la marque ZWICK selon le type VIKERS, au niveau des laboratoires de Centre de développement des technologies avancées (C.D.T.A) à Baba Hsanne - Alger. La valeur de la dureté est une moyenne obtenue en cinq points différents sur la même éprouvette.

#### ✓ Technique de l'essai :

- Placer l'éprouvette au centre du plateau et appliquer rapidement mais sans choc le pied presseur sur l'éprouvette ;
- Effectuer 5 mesures minimum.

### 3.3. Propriétés physico-chimiques :

#### 3.3.1. Evolution de la perte de masse :

Le protocole consiste tout d'abord à découper préalablement les échantillons, de dimension (10 x 4,5 cm), à partir de :

- Sacs enduits exposés au milieu extérieur ;
- Sacs enduits conditionnés au milieu intérieur (loin de la chaleur et de la lumière).

Au cours du temps, les échantillons sont pesés afin de calculer la différence de masse avant et après exposition à l'environnement extérieur. Dans notre cas, les pesées sont effectuées sur une balance qui permet d'avoir une précision de mesure de  $10^{-4}$  g. Les mesures gravimétriques sont réalisées tous les 7 jours à partir du 03/03/2015 et pendant 3 mois, au niveau du laboratoire de contrôle qualité de « Sasace » à Bou smail, Tipaza.

La perte de masse est calculée par la relation :

$$\Delta m (\%) = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \cdot 100$$

Où :  $m_0$  : La masse de l'éprouvette au temps  $t = 0$ .

$m_t$  : La masse de l'éprouvette pendant un temps  $t$ .

48

$m_0$  et  $m_t$  sont calculées par l'essai sur cinq éprouvettes pour chacune entre elles.

Les mesures sont effectuées pour les trois formulations (0% d'additif pro-oxydant, 0,5% d'additif pro-oxydant et 1% d'additif pro-oxydant). L'évolution de la masse des échantillons au cours du temps va être représentée en comparant les résultats du vieillissement avec ceux des témoins conservés dans une ambiance intérieure.

### 3.3.2. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [60].

Nous avons utilisé le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) de marque Thermo-Nicolet « Nexus ». Les mesures sont effectuées en mode de transmission dans la région du moyen infrarouge  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  et 32 balayages. L'analyse et le traitement des spectres ont été réalisés à l'aide d'un logiciel informatique (OMNIC).

Puisque les échantillons sont des films minces, on a choisie la technique d'examen des échantillons suivant le procédé par réflexion totale atténuée (ATR).

La réflexion totale atténuée est communément appelée ATR (Attenuated Total Reflection). Le principe de l'ATR est détaillé sur la **figure IV. 6**.

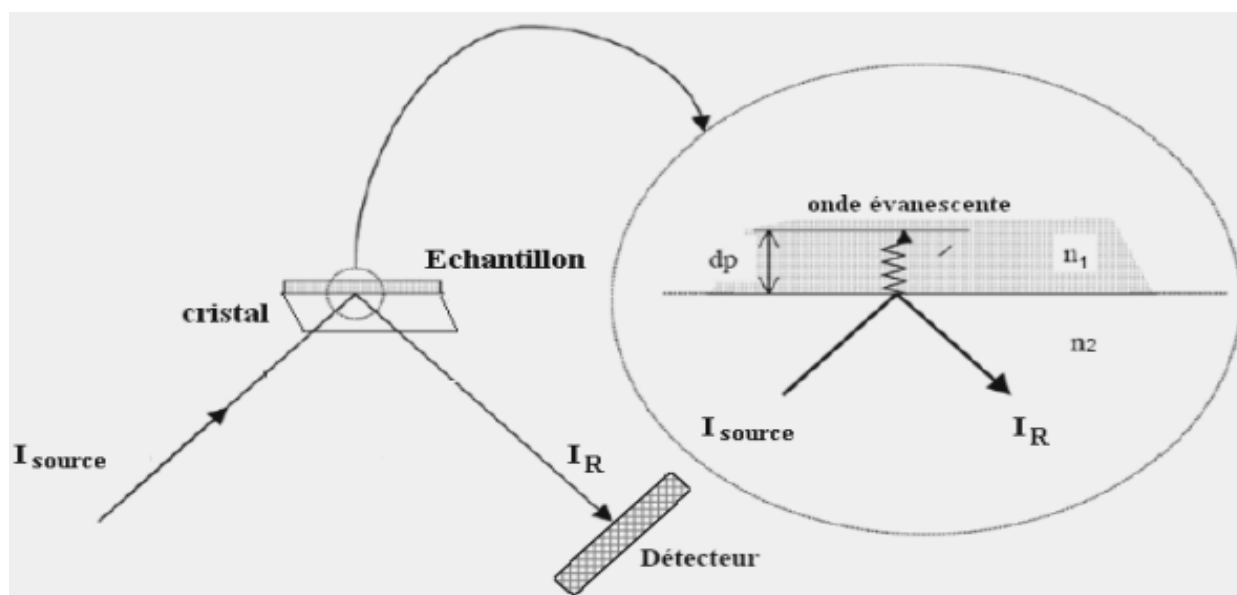


Figure IV.6 : Principe de la réflexion totale atténuée (ATR) [61]

Le principe des dispositifs ATR est de faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique (25x10x2 mm), transparent en IR mais d'indice de réfraction  $n_2$  élevé (ZnSe, TlBr, AgCl, diamant...) et dans la plupart des cas, supérieur à celui de l'échantillon ( $n_1$ ) [61].

En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR initial d'intensité  $I$ (source) traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal- échantillon puis est dirigé vers le détecteur. En réalité, le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde progressive appelée **évanescence**. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct avec le cristal et peut être absorbée : une partie de l'énergie est retenue et la réflexion totale est atténuée. L'intensité de la lumière réfléchie  $I_R$  est mesurée par un détecteur de réflexion. On appelle  $I_0$  l'intensité réfléchie par un matériau non absorbant pris comme référence. La réflectance  $R$  est  $R = I_R/I_0$ . %  $R$  : Pourcentage de réflexion [61].

La technique ATR est idéal pour les échantillons épais ou très absorbants (liquides contenant de l'eau par exemple) et pour les films minces pour les études de surface (profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 2  $\mu\text{m}$ ). Les solides analysés par cette technique doivent être plats ou flexibles afin d'épouser au mieux la forme du cristal [61].

# Chapitre 5

«Résultats et discussions»

## 1. Propriétés d'aspect :

Pendant les 3 mois d'exposition, les phénomènes suivants ont pu être décelés à l'œil nu et cela pour les sacs de 0,5% et 1% d'additif oxo-biodégradable (**Figure V. 1 à V. 4**):

- Léger changement de coloration du blanc vers le jaune ;
- Formation de petites craquelures ou fissurations visibles ;
- Formation de dépôts de particules solides ou poussières.

Le seul phénomène remarquable, au niveau des sacs de 0% d'additif oxo-biodégradable, a été la présence permanente de dépôts de particules solides ou poussières.

Les images suivantes sont pris à l'aide d'un appareil photo à une distance de 15 cm entre l'appareil et la surface de l'échantillon et une résolution de 1600x1200 px.



Figure V. 1 : Toile enduite de formulation (1% d'additif pro-oxydant) avant exposition

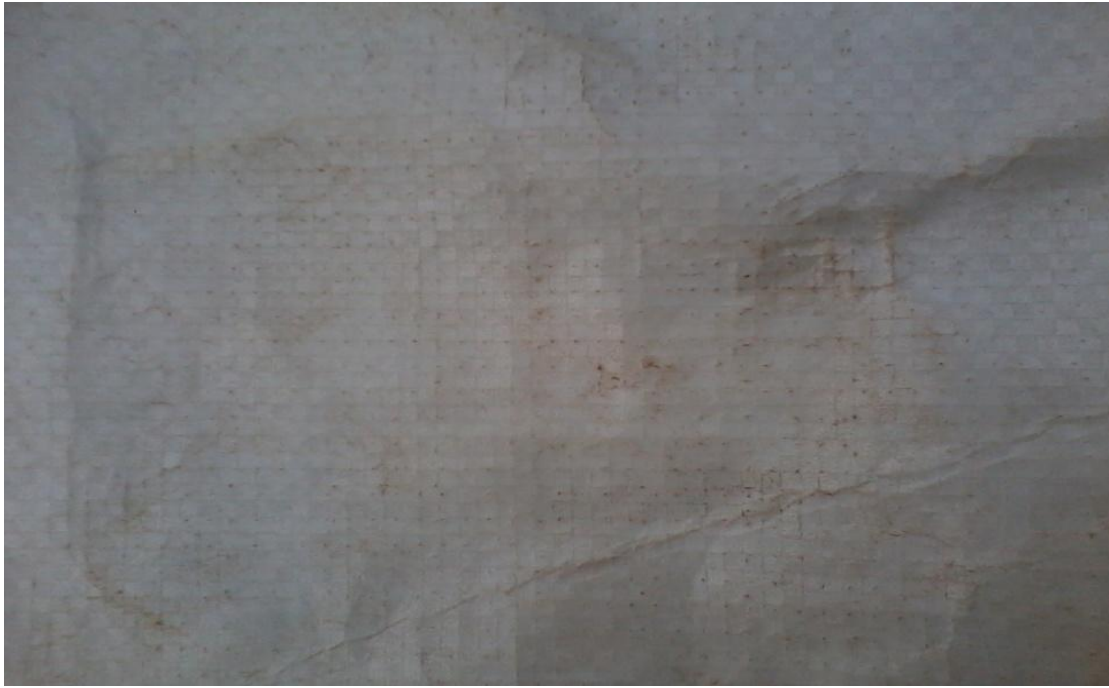


Figure V. 2 : Changement de coloration des sacs (1% d'additif pro-oxydant) vers le jaune, après exposition naturel pendant 91 jours.



Figure V. 3 : Formation de fissurations et craquelures sur les sacs à 1% d'additif pro-oxydant après exposition naturelle pendant 91 jours.





Figure V. 4 : Formation de fissurations et craquelures sur les sacs à 0.5% d'additif oxo-biodégradant après exposition naturelle pendant 91 jours

## 2. Propriétés mécaniques :

### 2.1. Essai de traction :

Les **figures V. 5 à V. 10** représentent l'évolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement naturel, pour les sacs enduits sans additif, 0.5% et 1% d'additif pro-oxydant, selon les deux sens des toiles enduites (sens chaîne et sens trame). A titre de comparaison, les résultats obtenus avec les échantillons témoins sont reportés sur les mêmes figures.

L'allongement à la rupture des éprouvettes témoins est resté pratiquement constant tout au long de l'étude, et cela pour les trois formulations. Il en va de même pour les échantillons vieillis sans additif pro-oxydant dont les allongements ont restés constants pour les deux sens, tandis que les échantillons exposés au milieu extérieur contenant 0,5% et 1% d'additif oxo-biodégradant, ont subi des variations et cela pour les deux sens de la toile enduite. Une légère différence en propriété d'allongement à la rupture entre le sens chaîne et le sens trame est observée cette différence est, essentiellement, due au mode de tissage de la toile enduite.

En outre, le sac est considéré comme physiquement dégradé lorsque l’allongement à la rupture est inférieur à 5% (ASTM D3826 – 98 (réapprouvée 2008)).

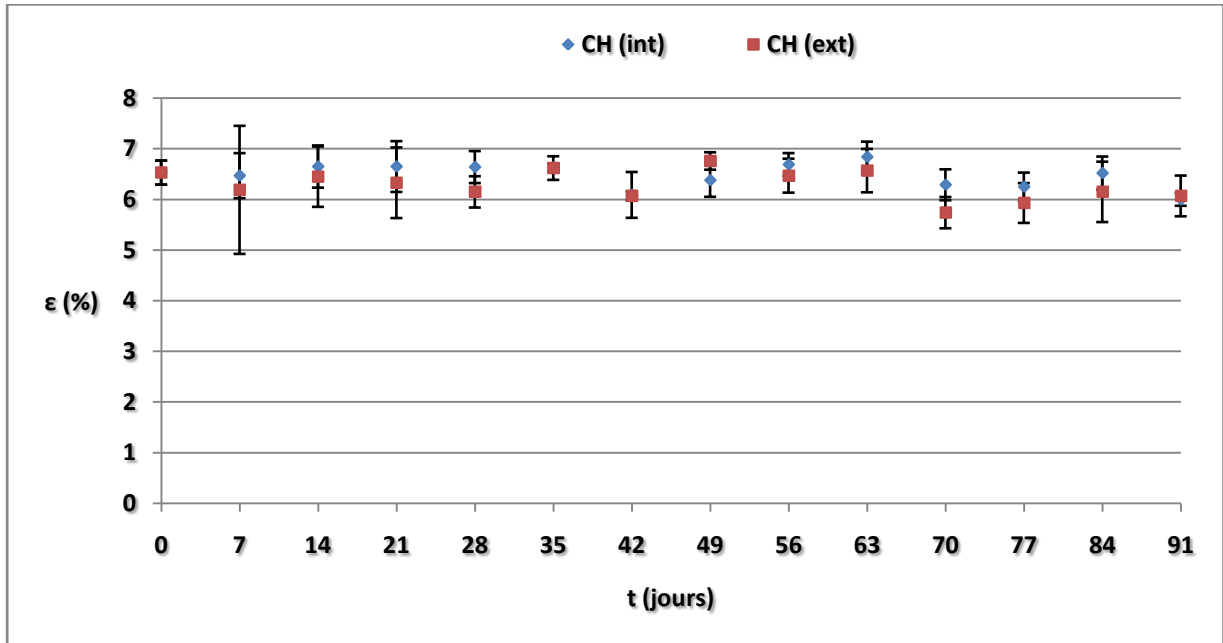


Figure V. 5 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement naturel pour les échantillons de 0% d'additif pro-oxydant au sens chaîne de la toile enduite.

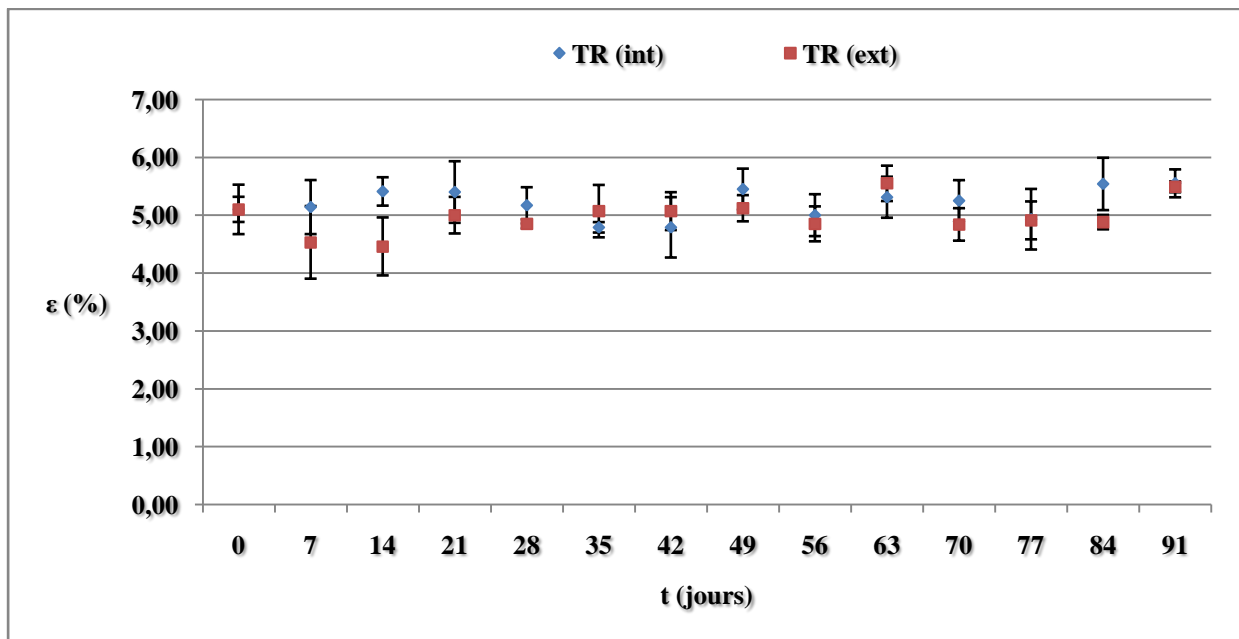


Figure V. 6: Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement naturel pour les échantillons de 0% d'additif pro-oxydant au sens trame de la toile enduite.

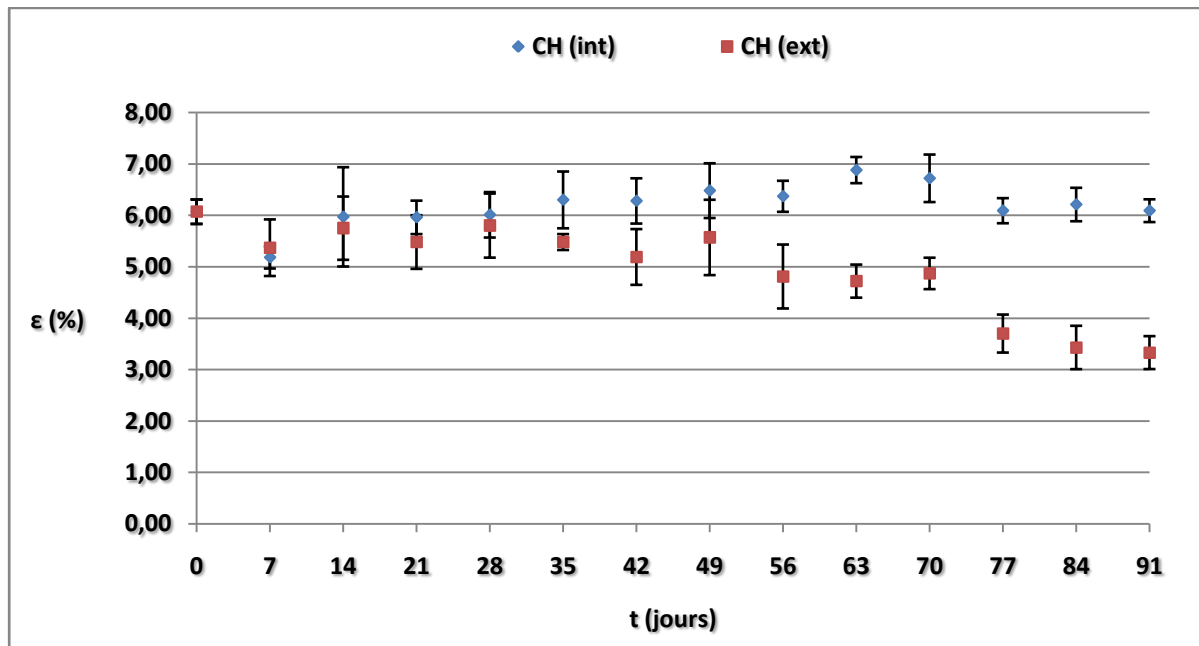


Figure V. 7 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement naturel pour les échantillons de 0,5% d'additif pro-oxydant au sens chaîne de la toile enduite.

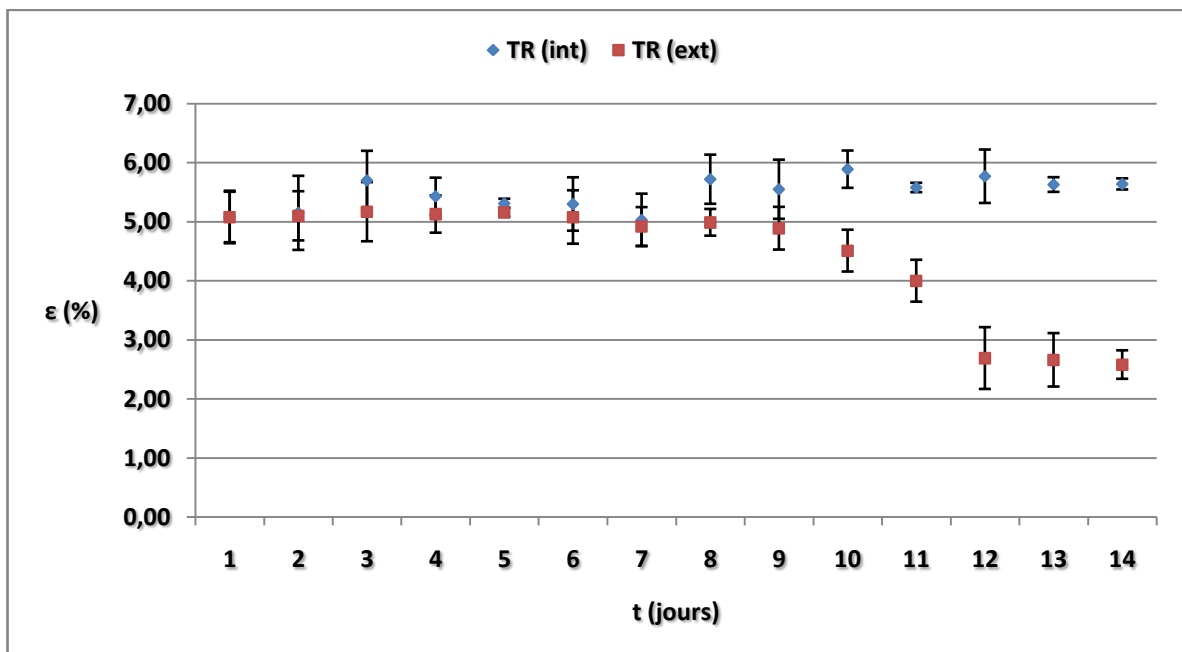


Figure V. 8 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement naturel pour les échantillons de 0,5% d'additif pro-oxydant au sens trame de la toile enduite.

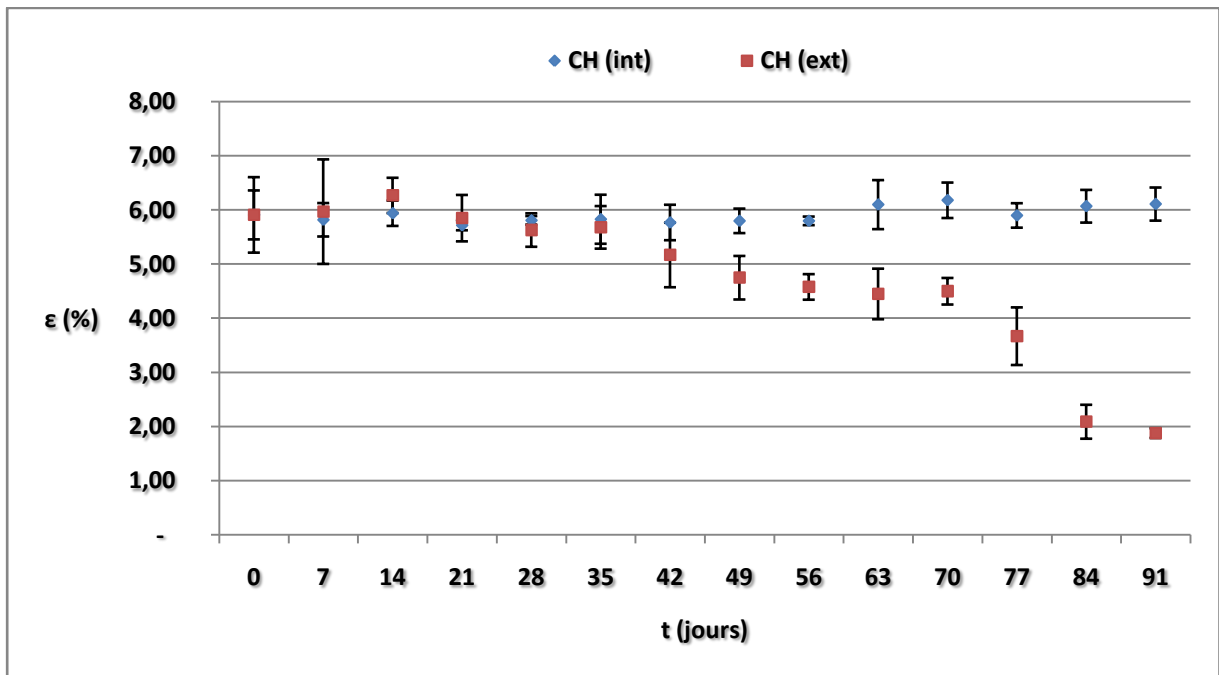


Figure V. 9 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement naturel pour les échantillons de 1% d'additif pro-oxydant au sens chaîne de la toile enduite.

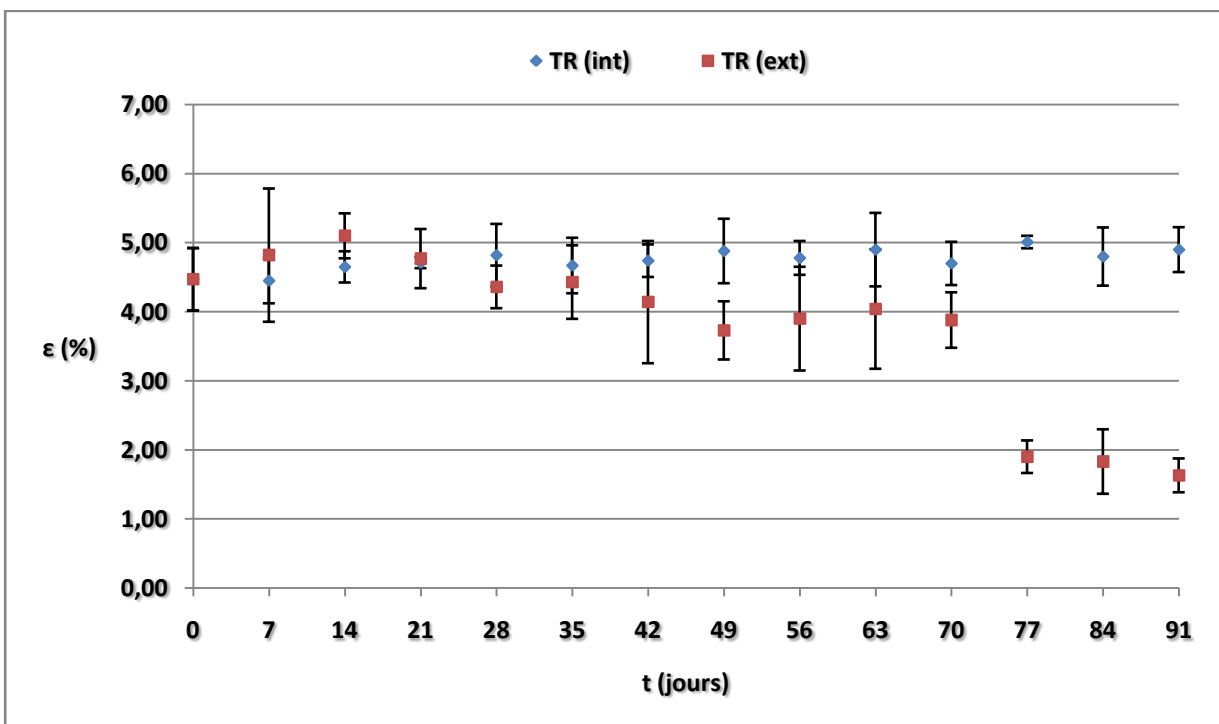


Figure V. 10 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement naturel pour les échantillons de 1% d'additif pro-oxydant au sens chaîne de la toile enduite.

Afin de relativiser l'évolution de l'allongement à la rupture des échantillons exposés à l'extérieure par rapport aux valeurs de ceux en condition intérieure, la chute de cette caractéristique en pourcentage a été calculée suivant la relation :

$$\Delta\varepsilon (\%) = \left| \frac{\varepsilon_{int} - \varepsilon_{ext}}{\varepsilon_{int}} \right| \cdot 100 \quad (\text{V. 1})$$

Où :

$\varepsilon_{int}$  : l'allongement à la rupture des échantillons sous condition intérieure.

$\varepsilon_{ext}$  : l'allongement à la rupture des échantillons sous condition extérieure.

Les **tableaux V. 1** et **V. 2** illustrent l'évolution en pourcentage de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement pour les deux sens de la toile enduite.

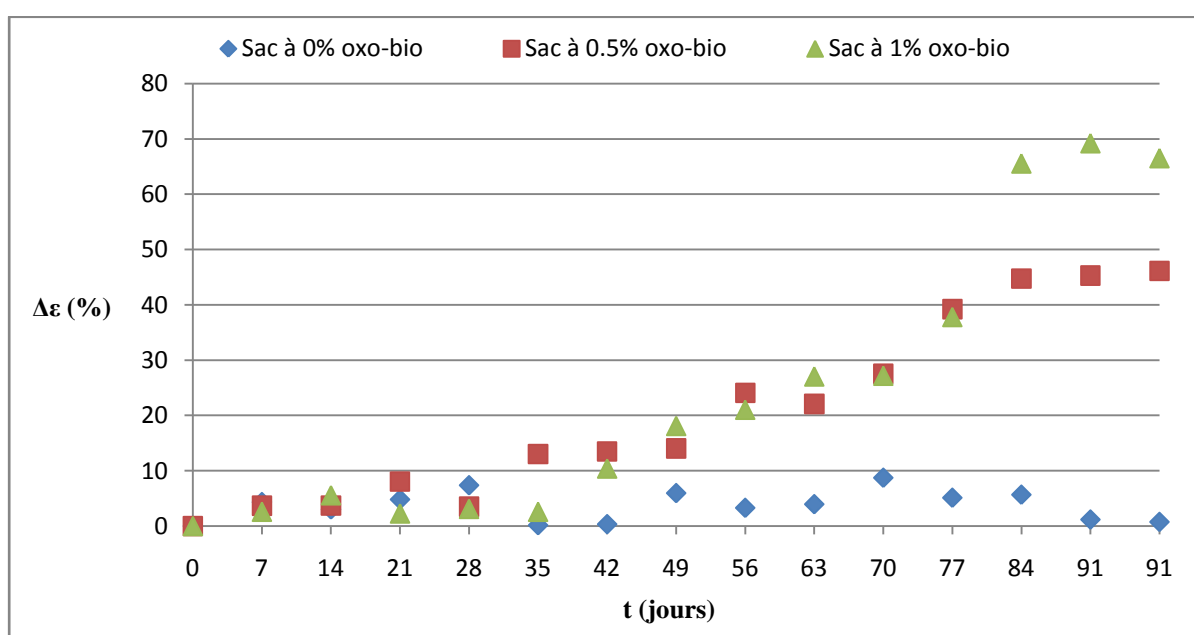
Tableau V. 1 : Evolution de l'allongement à la rupture  $\Delta\varepsilon$  (%) en fonction du temps de vieillissement naturel pour le sens chaîne de l'éprouvette.

t (jours)	sacs à 0% de pro-oxydant	sacs à 0,5% de pro-oxydant	sacs à 1% de pro-oxydant
0	0	0	0
7	4,33	3,67	2,58
14	3,01	3,69	5,56
21	4,81	8,05	2,27
28	7,38	3,49	3,10
35	0,15	13,02	2,57
42	0,33	13,50	10,40
49	5,96	14,04	18,10
56	3,29	24,09	21,03
63	3,95	22,09	27,05
70	8,74	27,53	27,18
77	5,12	39,24	37,80
84	5,67	44,77	65,57
91	1,17	45,32	69,23

Tableau V. 2 : Evolution de l'allongement à la rupture  $\Delta\varepsilon$  (%) en fonction du temps de vieillissement naturel pour le sens trame de l'éprouvette.

t (jours)	sacs à 0% de pro-oxydant	sacs à 0,5% de pro-oxydant	sacs à 1% de pro-oxydant
0	0	0	0
7	11,87	0,97	8,31
14	17,56	9,30	9,68
21	7,41	5,52	1,27
28	6,19	2,82	9,54
35	5,85	4,15	5,14
42	5,85	2,19	12,66
49	6,06	12,76	23,57
56	3,00	11,89	18,41
63	4,52	23,43	17,55
70	7,81	28,32	17,45
77	0,41	53,38	62,08
84	11,91	52,75	61,88
91	1,08	60,99	66,73

En représentant ces résultats graphiquement, on peut constater que l'évolution de l'allongement à la rupture des sacs à 1% d'agent oxo-biodégradable est plus forte que celle des sacs à 0.5% en ce pro-oxydant. Donc, en augmentant le pourcentage de l'agent pro-oxydant, on arrive à une dégradation plus forte du polymère en termes de temps et de perte en caractéristique.

Figure V. 11: Evolution de l'allongement à la rupture  $\Delta\varepsilon$  (%) en fonction du temps de vieillissement naturel pour le sens chaîne de l'éprouvette.

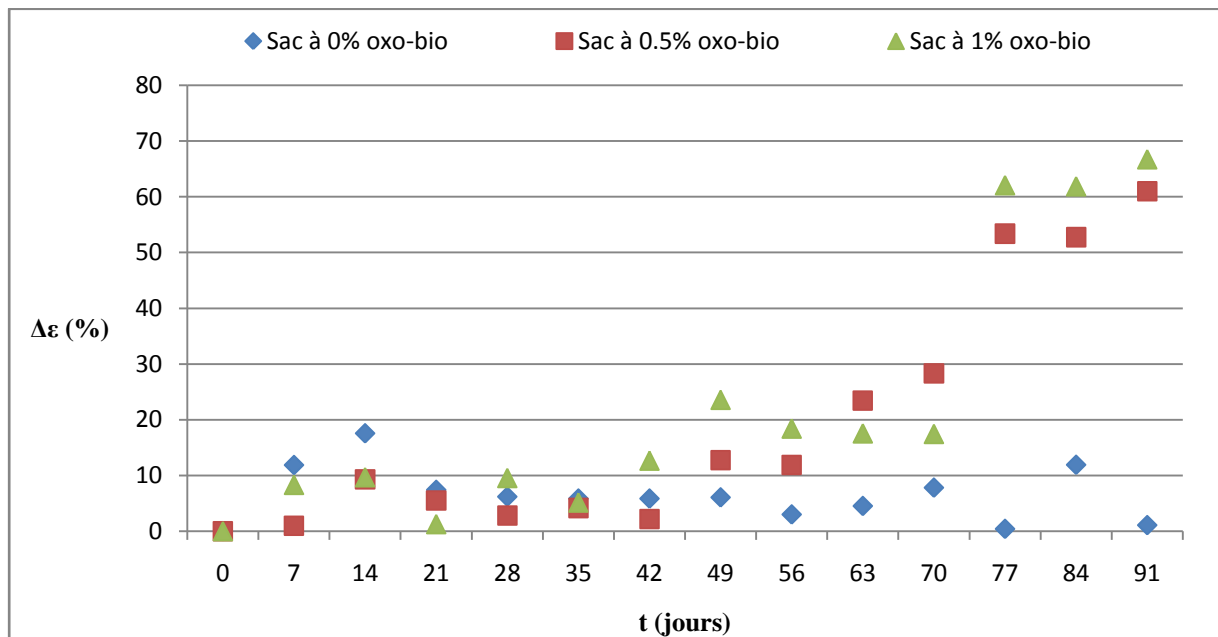


Figure V.12 : Evolution de l'allongement à la rupture  $\Delta\varepsilon$  (%) en fonction du temps de vieillissement naturel pour le sens trame de l'éprouvette.

Les **figures (V. 13 - V. 18)** représentent l'évolution de la force de traction en fonction du temps de vieillissement naturel, pour les sacs enduits sans additif, 0,5% et 1% d'additif pro-oxydant, selon les deux sens des toiles enduites des sacs (sens chaîne et sens trame).

A fin de comparer les résultats obtenus, ces derniers sont tracés avec ceux des échantillons témoins sur les mêmes figures.

La force de traction des éprouvettes témoins est restée constante tout au long des 91 jours de l'étude, et ce, pour les trois formulations. Celle des échantillons sans additif oxo-biodégradable, exposés à l'environnement extérieure est restée, aussi, constante pour les deux sens, et cela est expliqué par le fait que ces sacs ont gardé leurs caractéristiques mécaniques en traction, tandis que celles des échantillons à 0,5% et 1% d'additif pro-oxydant, exposés au milieu extérieur ont baissé, et cela, pour les deux sens de la toile enduite. La chute en force de traction pour les sacs à 0,5% d'additif pro-oxydant apparaît à partir de 70 jours, alors que la chute de la même propriété pour les sacs à 1% d'additif pro-oxydant apparaît après 49 jours d'exposition. Donc, la déformation de la toile enduite à 1% d'agent pro-oxydant est plus rapide que celle de la toile enduite à 0,5% d'agent pro-oxydant.

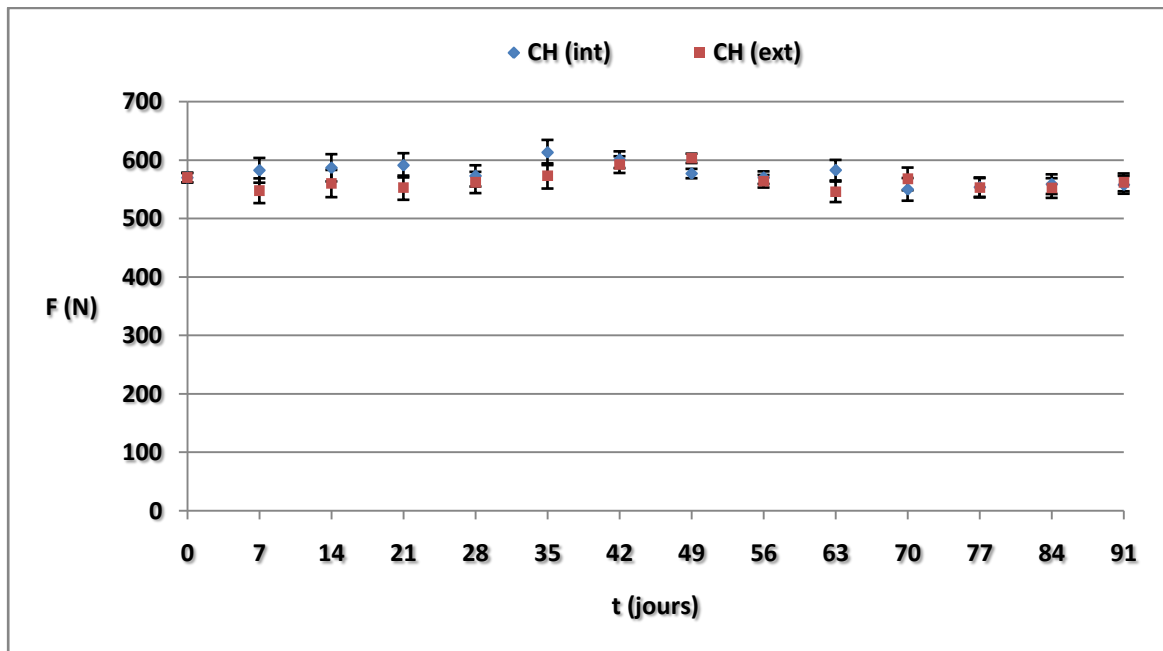


Figure V. 13 : Evolution de la force de traction en fonction du temps de vieillissement naturel pour les échantillons à 0% d'additif pro-oxydant au sens chaîne de la toile enduite.

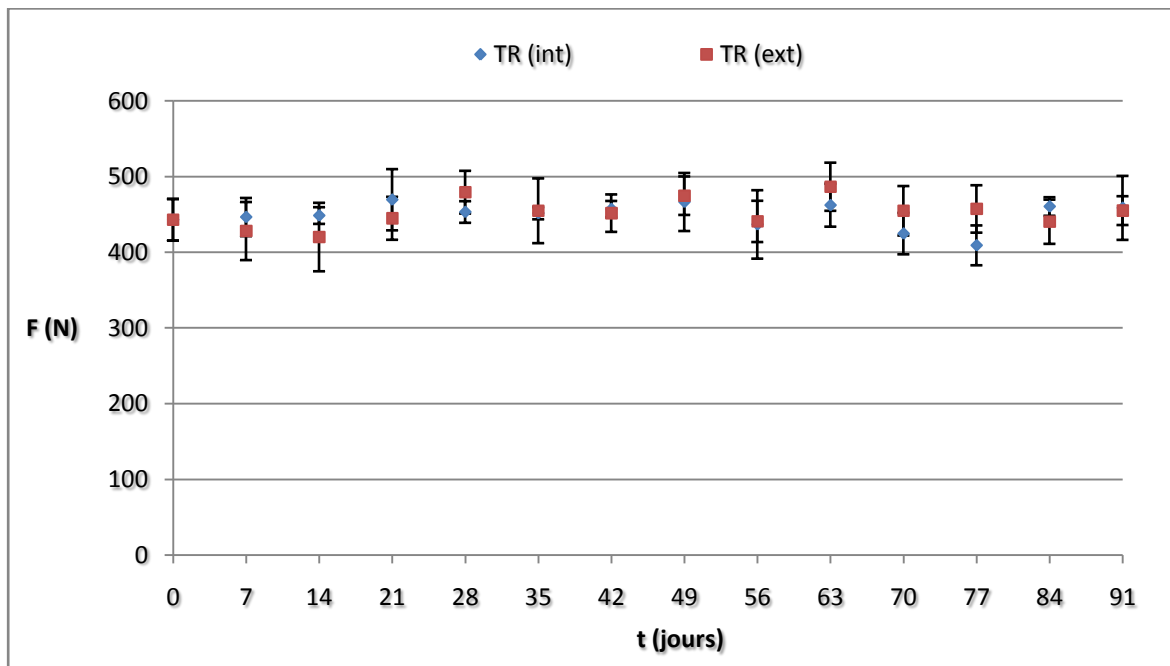


Figure V. 14 : Evolution de la force de traction en fonction du temps de vieillissement naturel pour les échantillons à 0% d'additif pro-oxydant au sens trame de la toile enduite.



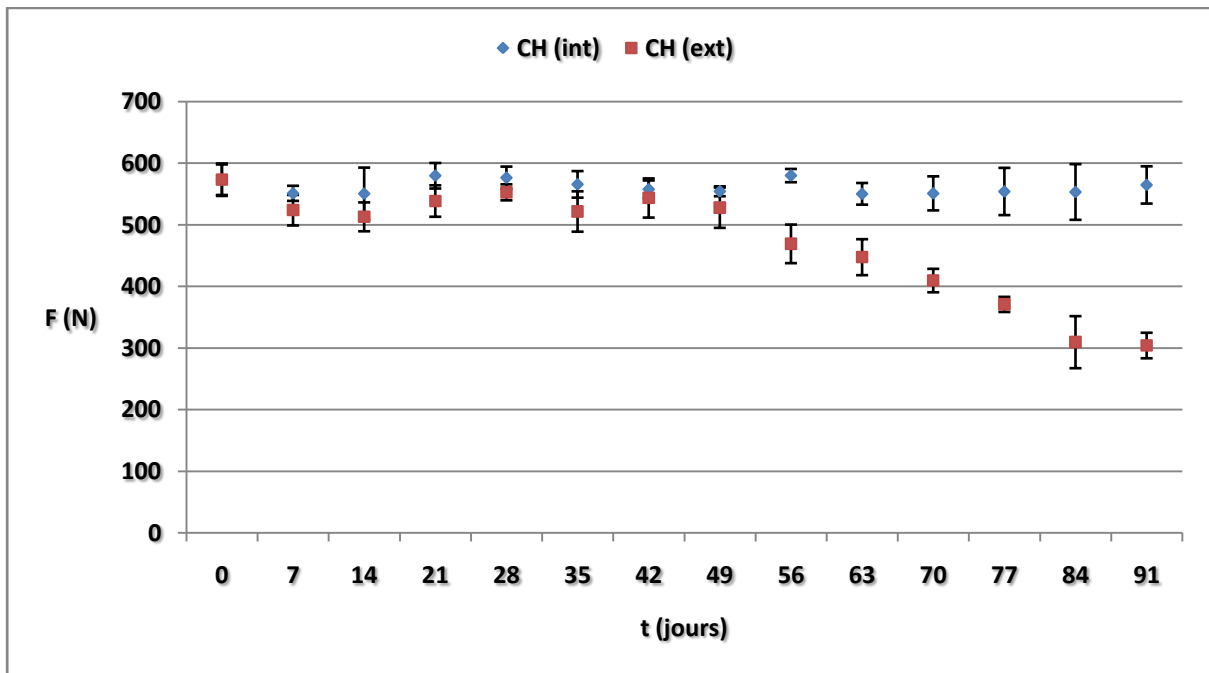


Figure V. 15 : Evolution de la force de traction en fonction du temps de vieillissement naturel pour les échantillons à 0,5% d'additif pro-oxydant au sens chaîne de la toile enduite.

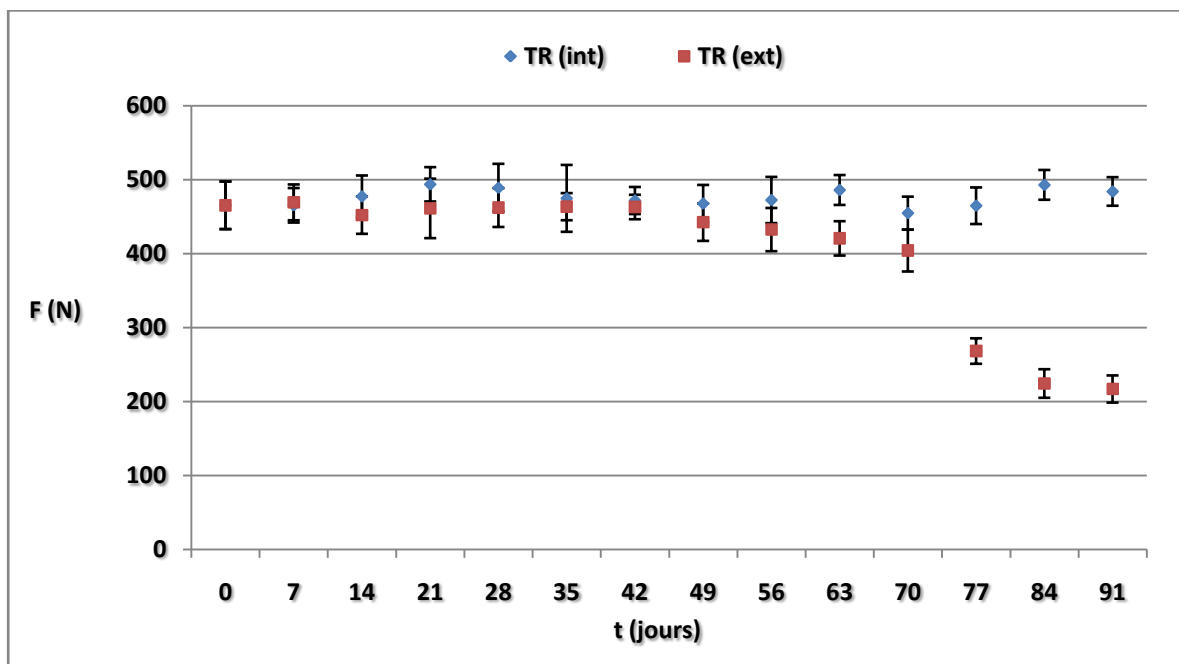


Figure V. 16 : Evolution de la force de traction en fonction du temps de vieillissement naturel pour les échantillons à 0,5% d'additif pro-oxydant au sens trame de la toile enduite.

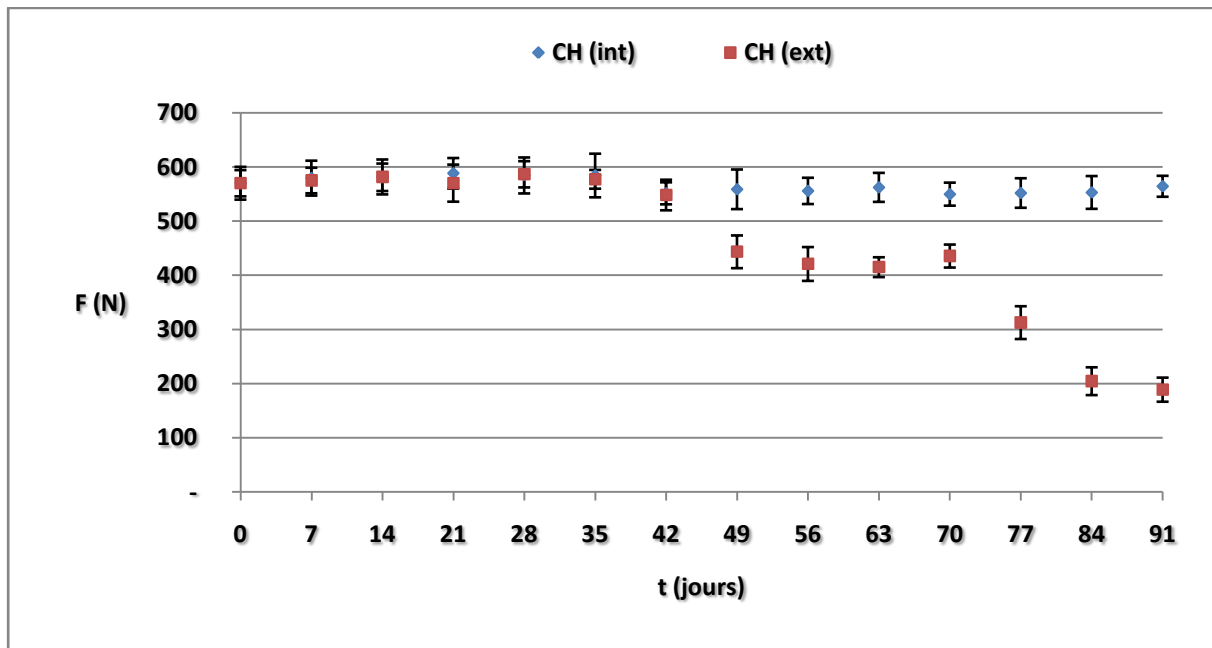


Figure V. 17 : Evolution de la force de traction en fonction du temps de vieillissement naturel pour les échantillons à 1% d'additif pro-oxydant au sens chaîne de la toile enduite.

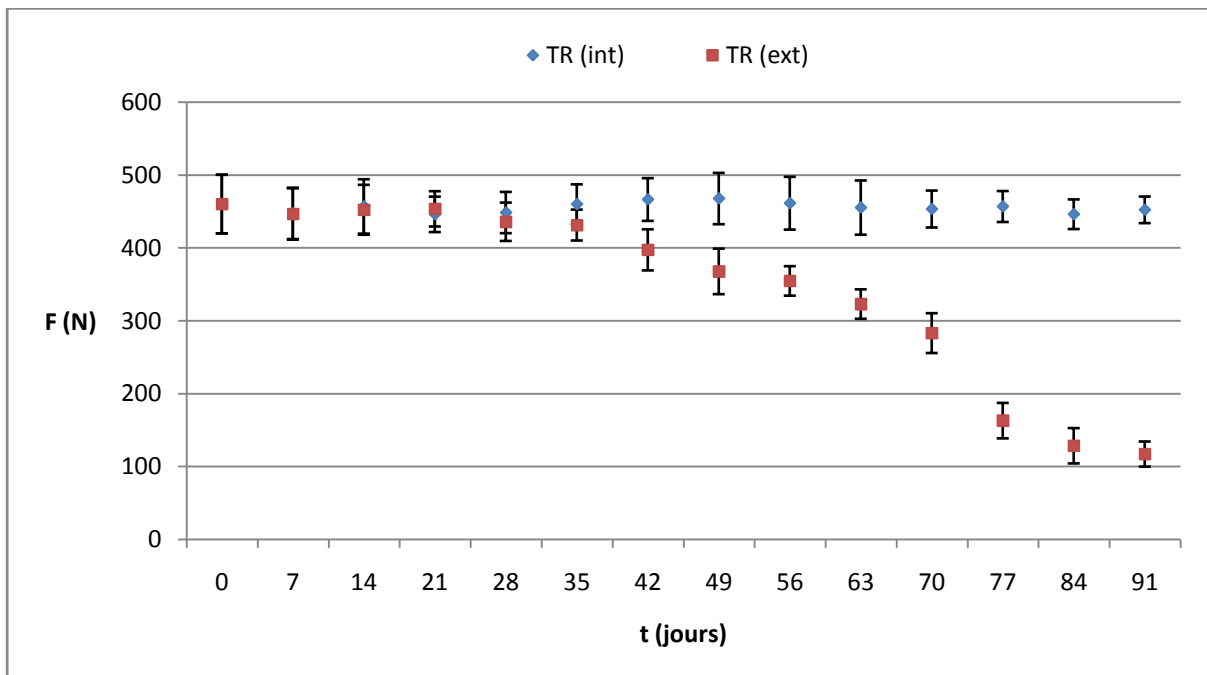


Figure V.18 : Evolution de la force de traction en fonction du temps de vieillissement naturel pour les échantillons à 1% d'additif pro-oxydant au sens trame de la toile enduite.

Afin de relativiser l'évolution de la force de traction des échantillons exposés à l'extérieure par rapport aux valeurs de celles en condition intérieure, la chute de cette propriété en pourcentage a été calculée suivant la relation :

$$\Delta F (N) = \left| \frac{F_{int} - F_{ext}}{F_{int}} \right| .100 \quad (\text{V. 2})$$

Où :

$F_{int}$  : la force de traction des échantillons sous condition intérieure.

$F_{ext}$  : la force de traction des échantillons sous condition extérieure.

Les **tableaux V. 3** et **V. 4** illustrent l'évolution en pourcentage de la force de traction en fonction du temps de vieillissement naturel pour les deux sens de la toile enduite.

Tableau V. 3 : Evolution de la force de traction  $\Delta F$  (N) en fonction du temps de vieillissement naturel pour le sens chaîne de l'éprouvette.

t (jours)	sacs à 0% de pro-oxydant	sacs à 0,5% de pro-oxydant	sacs à 1% de pro-oxydant
0	0	0	0
7	5,99	4,96	0,76
14	4,59	6,84	0,11
21	6,47	7,08	3,09
28	1,96	4,09	0,37
35	6,54	7,78	1,20
42	1,39	2,55	0,57
49	4,5	4,81	20,65
56	1,08	19,11	24,27
63	6,35	18,69	26,20
70	3,25	25,68	29,07
77	0,20	33,08	43,36
84	1,18	44,06	63,01
91	0,74	46,15	66,53

Tableau V. 4 : Evolution de la force de traction  $\Delta F$  (N) en fonction du temps de vieillissement naturel pour le sens trame de l'éprouvette.

t (jours)	sacs en 0% de pro-oxydant	sacs à 0,5% de pro-oxydant	sacs à 1% de pro-oxydant
0	0	0	0
7	4,15	0,86	0,18
14	6,33	5,29	1,01
21	5,23	6,60	1,70
28	5,78	5,49	2,82
35	0,72	2,36	6,22
42	1,17	1,86	14,81
49	1,79	5,38	21,37
56	0,92	8,47	23,11
63	5,28	13,47	29,07
70	7,10	11,13	37,55
77	11,75	42,30	64,32
84	4,37	54,50	71,21
91	0,78	55,20	74,10

En illustrant ces résultats graphiquement, on peut constater que l'évolution de la force de traction des sacs à 1% d'agent oxo-biodégradable est plus forte que celle des sacs à 0,5% en ce pro-oxydant, ce qui confirme qu'en augmentant le pourcentage d'agent pro-oxydant, on arrive à une dégradation plus poussée du polymère dans un temps plus court. Tandis que l'absence de l'additif oxo-biodégradable fait que le polymère préserve ses propriétés mécaniques.

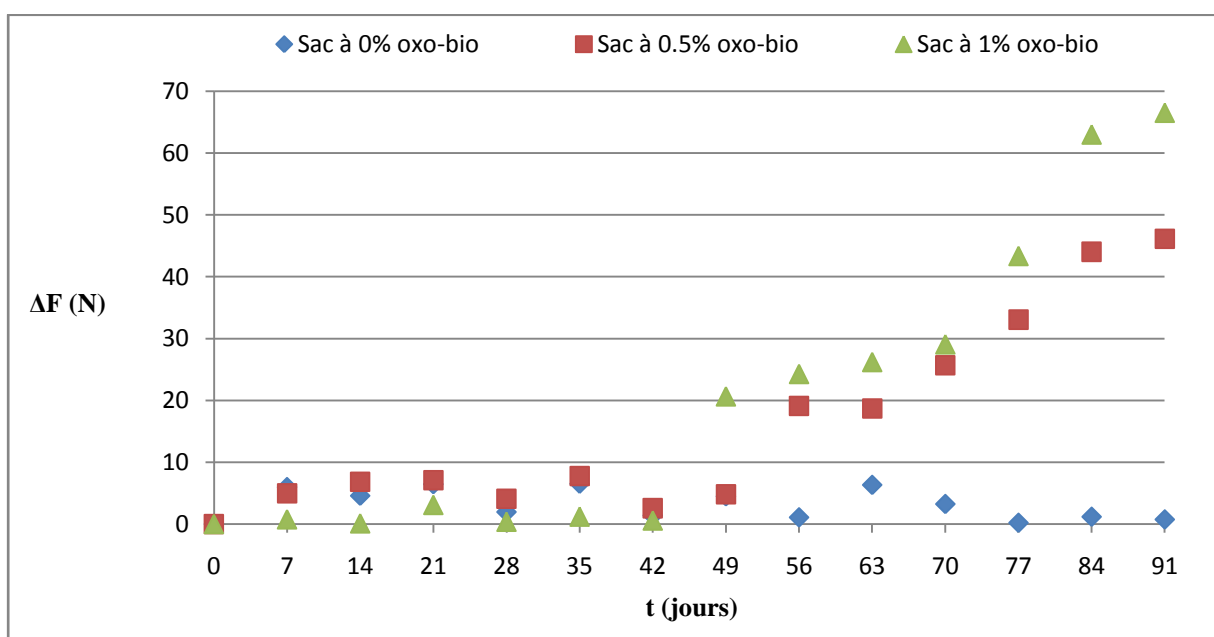


Figure V. 19 : Evolution de la force de traction  $\Delta F$  (N) en fonction du temps de vieillissement naturel pour le sens chaîne de l'éprouvette.

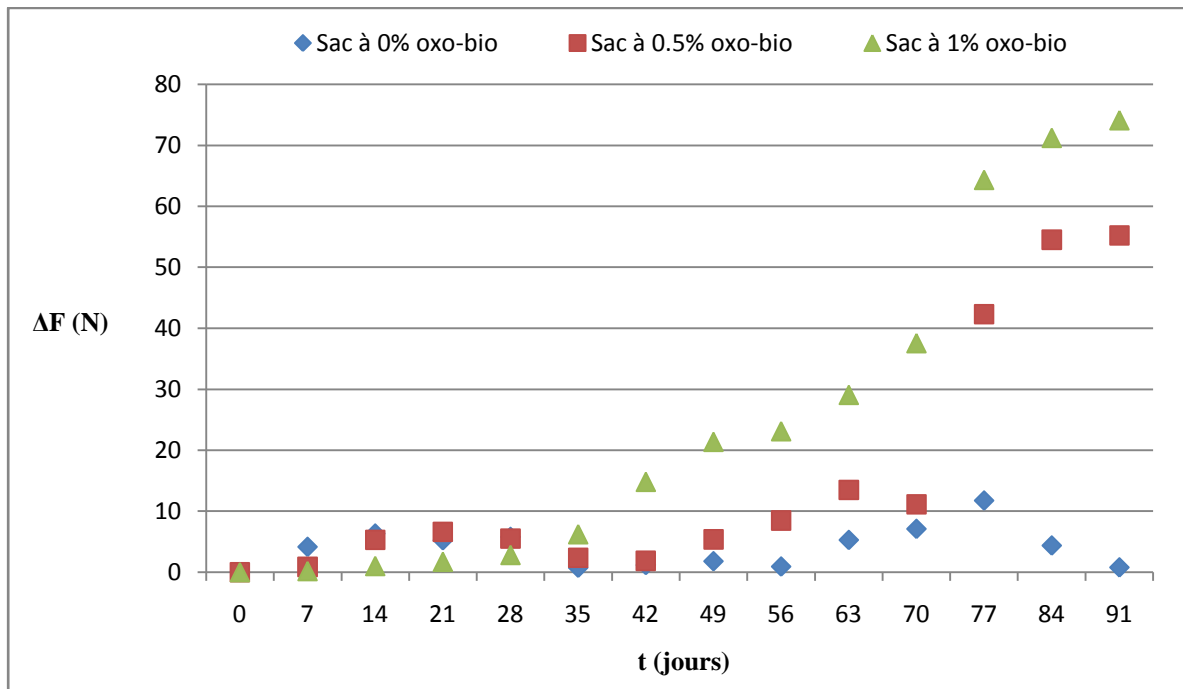


Figure V. 20 : Evolution de la force de traction  $\Delta F$  (N) en fonction du temps de vieillissement naturel pour le sens trame de l'éprouvette.

D'autre par, on constate dans certaines courbes des points aberrants, Cela s'explique par le fait que parfois des sacs exposés présentent des teneurs importantes en poussières. Ces dernières peuvent jouer un rôle protecteur en atténuant l'intensité des processus photochimiques par absorption et diffusion des radiations solaires nuisibles [62].

Les chutes des propriétés de l'allongement à la rupture et de la force de traction des échantillons vieillis traduit des scissions des chaînes de polymère dues à la photo-oxydation et radio-oxydation sous l'effet des radiations solaires nuisibles.

En plus de la température et du milieu chimique ambiant, la structure et le comportement d'un polymère sont susceptibles d'être influencés par l'irradiation électromagnétique (UV,  $\gamma$ ) ou particulaire ( $\alpha$ ,  $\beta$ , protons et autres ions) [63].

Si un photon ou un ion énergétique pénètre un polymère solide, ils créent sur leur chemin un plus ou moins grand nombre d'unités chimique et physiques excitées et réactives (liaisons rompues, formation de liaisons doubles ou triples, d'ions, radicaux libres ou électrons éjectés). Ces réactions contribuent directement soit à la diminution de la masse molaire soit à une réticulation [63].

Le comportement réversible d'un solide est caractérisé par son module qui mesure sa rigidité. Par exemple, dans notre cas, un essai de traction aux petites déformations, la relation linéaire entre la contrainte  $\sigma$  et la déformation (allongement à la rupture)  $\varepsilon$  exprime la loi de Hooke ( $\sigma = E \cdot \varepsilon$ ) ; le coefficient de proportionnalité entre ces deux grandeurs est le module d'Young, ou module d'élasticité E.

Pour cela, on a représenté, graphiquement, les contraintes  $\sigma$  en fonction de l'allongement à la rupture  $\varepsilon$ , ensuite, on a déterminé le module d'Young pour les formulations à 0,5% et 1% en additif oxo-biodégradant des sacs enduits ainsi que pour les deux sens de prélèvement.

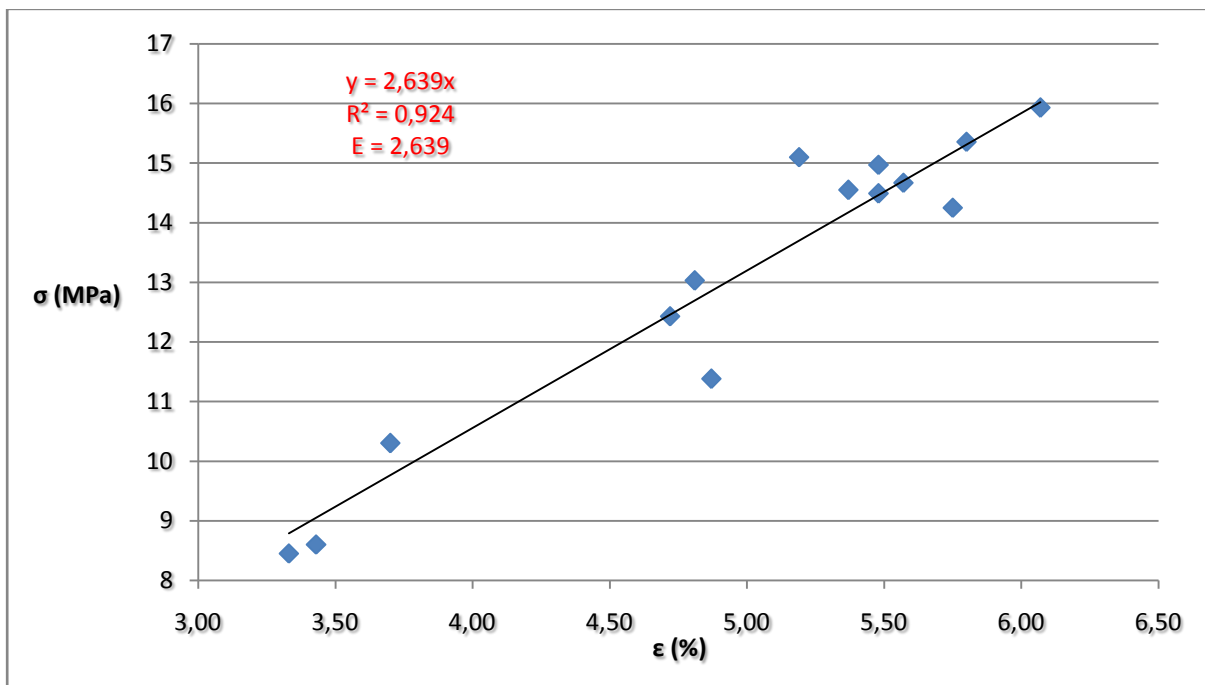


Figure V. 21 : Evolution de la contrainte  $\sigma$  (MPa) en fonction de la déformation  $\varepsilon$  (%) pour le sens chaîne des éprouvettes à 0.5% d'agent oxo-biodégradant.

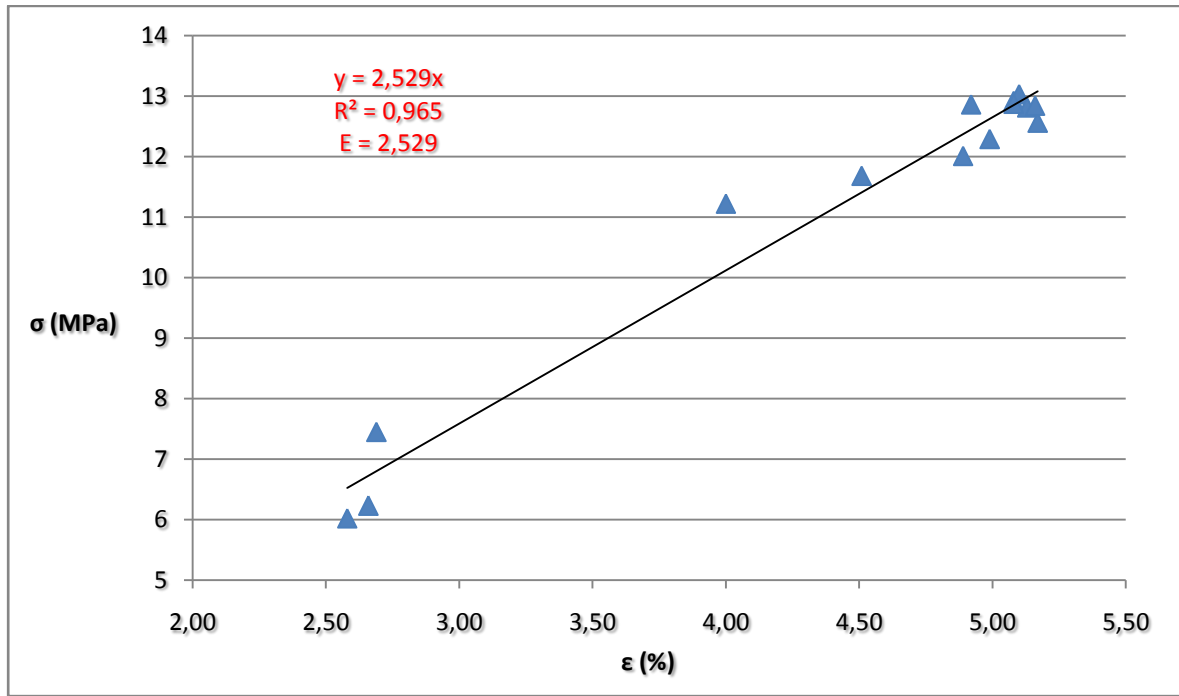


Figure V. 22 : Evolution de la contrainte  $\sigma$  (MPa) en fonction de la déformation  $\epsilon$  (%) pour le sens trame des éprouvettes à 0.5% d'agent oxo-biodégradant.

D'après les **figures V.21** et **V.22**, on a pu calculer le module d'Young, qui est pour le sens chaîne et le sens trame, respectivement, 2,639 et 2,529. Donc, l'évolution de ce module est, pratiquement constante au cours de l'expérience qui à dure 91 jours.

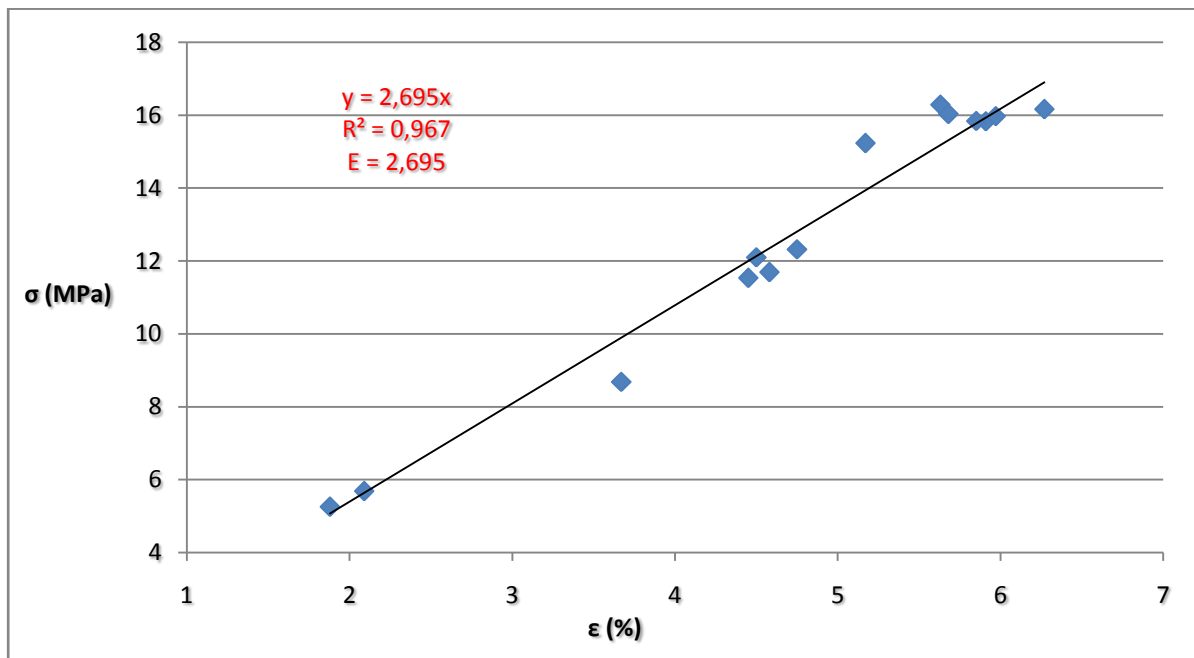


Figure V. 23 : Evolution de la contrainte  $\sigma$  (MPa) en fonction de la déformation  $\epsilon$  (%) pour le sens chaîne des éprouvettes à 1% d'agent oxo-biodégradant.

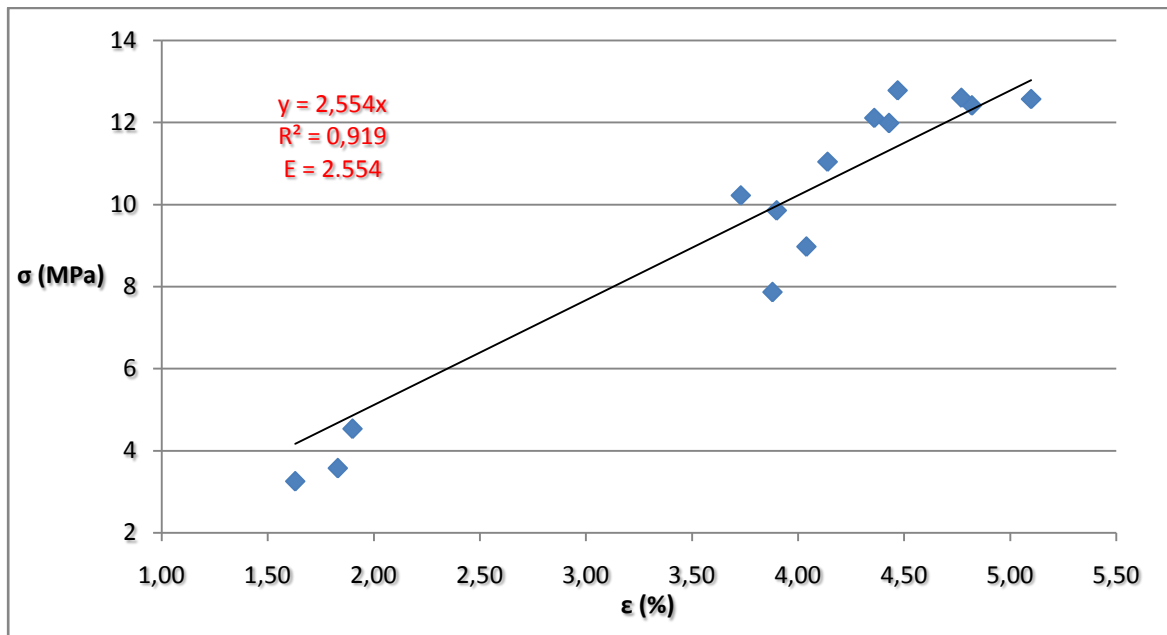


Figure V. 24 : Evolution de la contrainte  $\sigma$  (MPa) en fonction de la déformation  $\epsilon$  (%) pour le sens trame des éprouvettes à 1% d'agent oxo-biodégradant.

Comme dans le cas précédent, en traçant la courbe de tendance pour l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation, on peut trouver le module d'Young qui est la pente de la droite, suivant la loi de Hooke. Le module est égal à 2,695 et 2,554 pour le sens chaîne et le sens trame, respectivement. Ainsi, l'évolution du module d'Young au cours du temps est pratiquement constante pour la durée de vieillissement considérée.

Les valeurs du module d'Young en fonction du temps, pour les trois formulations sont données en annexe.

## 2.2. Essai de micro-dureté :

La micro-dureté a été définie comme la résistance d'un matériau à la pénétration permanente par un autre matériau plus dur. La mesure est faite d'après la dimension de l'empreinte laissée (surface ou profondeur) après que la force d'essai ait cessé. La connaissance de la valeur de la micro-dureté nous permet d'accéder aux caractéristiques mécaniques du matériau, ainsi que de prévoir son comportement à l'usure lors d'un contact avec d'autres matériaux.

Au cours de l'essai, deux zones ont été détectées, une zone claire et une autre sombre. Nous avons obtenus les résultats présentés dans les **tableaux V. 5** et **V. 6** :



Tableau V. 5 : Dureté du polymère à 0% d'agent pro-oxydant

	Dureté zone claire	Dureté zone sombre	Moyenne	Ecart type	Dureté N/mm <sup>2</sup>
t = 0 jours	5,60	4,20	4,90	0,70	16,85
t = 91 jours	4,56	5,95	5,25	0,69	18,06

Tableau V. 6 : Dureté du polymère à 1% d'agent pro-oxydant

	Dureté zone claire	Dureté zone sombre	Moyenne	Ecart type	Dureté N/mm <sup>2</sup>
t = 0 jours	5,30	3,90	4,63	0,70	15,92
t = 91 jours	5,50	4,30	4,90	0,60	16,85

Nous avons pris la moyenne entre les duretés de chaque zone.

Pour les deux formulations du polymère, on constate une légère augmentation des valeurs en fonction du temps, donc le polymère est devenu relativement plus dur. Ce la traduit l'augmentation de la rigidité.

### 3. Propriétés Physico-chimiques:

#### 3.1. L'évolution de la perte de masse :

Nous avons présenté aux **figures V. 25 à V 27** les évolutions de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement naturel pour les sacs sans agent pro-oxydant.

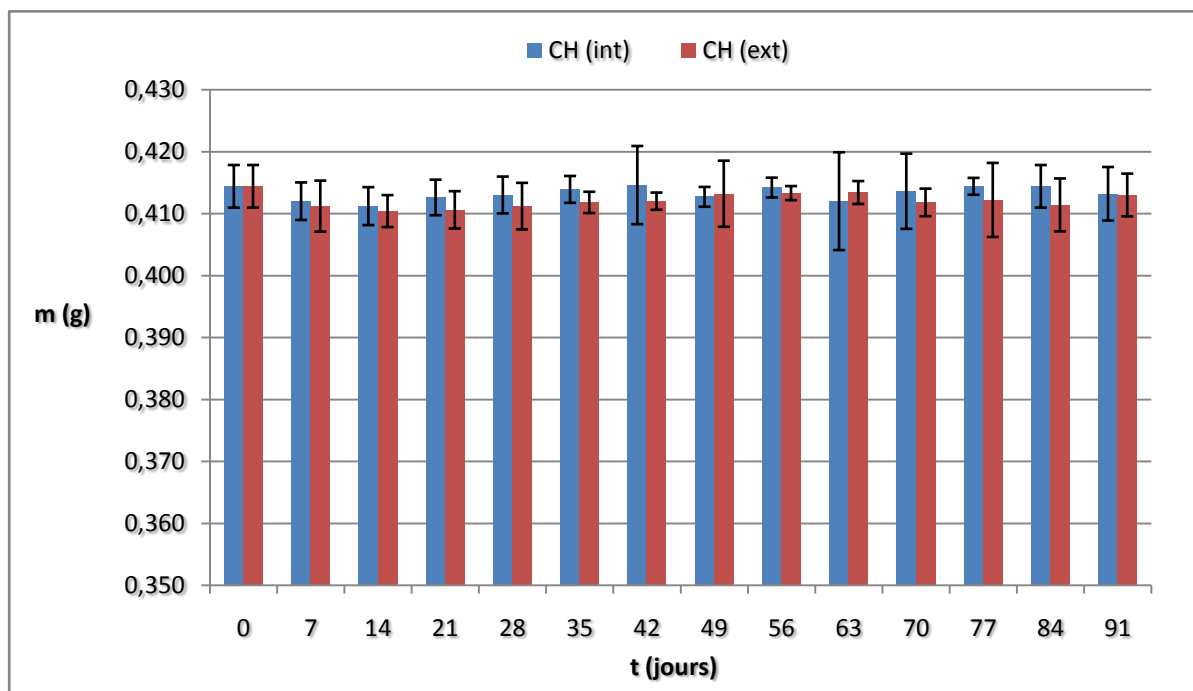


Figure V. 25 : Evolution de la perte de masse (g) en fonction du temps de vieillissement pour le sens chaîne des éprouvettes à 0% d'agent pro-oxydant.

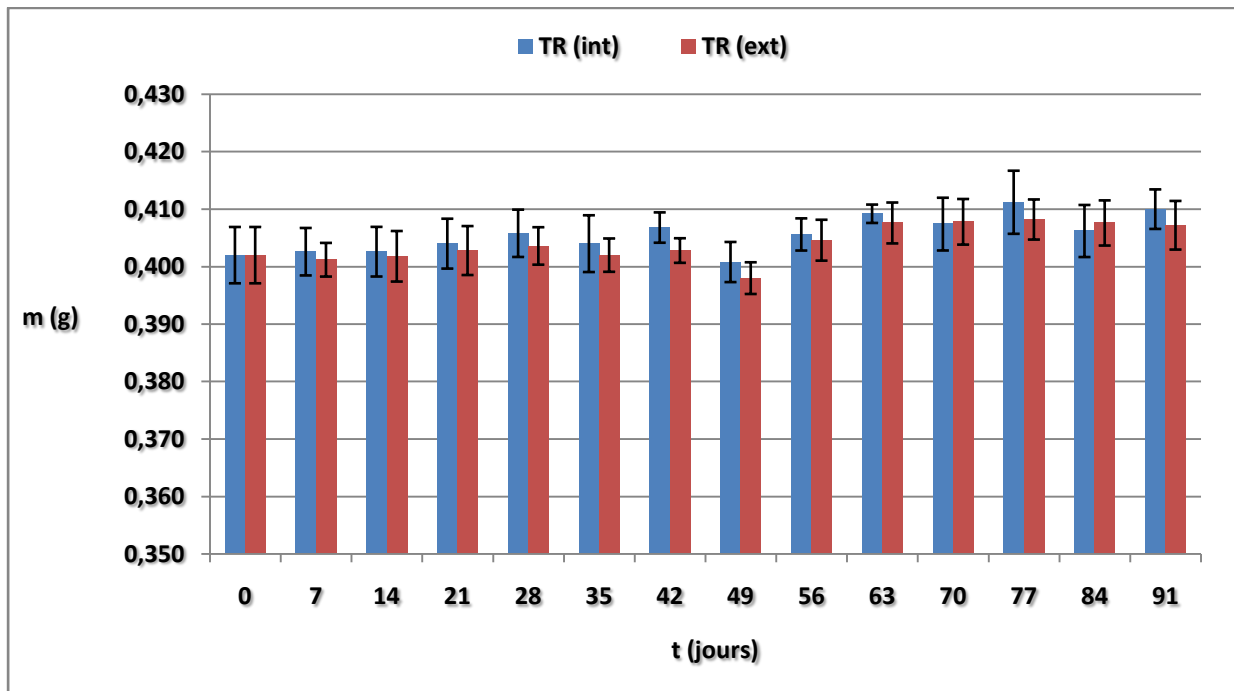


Figure V. 26 : Evolution de la perte de masse (g) en fonction du temps de vieillissement pour le sens trame des éprouvettes à 0% d'agent pro-oxydant.

On constate, à partir des **figures V. 25** et **V. 26**, que ce soit la condition intérieure ou la condition extérieure d'exposition, l'évolution de la masse des échantillons à 0% d'agent pro-oxydant est pratiquement constante, et cela pour les deux sens de prélèvement. Donc, il n'y a pas de perte de masse importante pour cette formulation. Alors le polymère préserve sa structure.

Pour relativiser l'évolution de la perte de masse des échantillons exposés, la chute de cette caractéristique en pourcentage a été calculée par la relation :

$$\Delta m (\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad \dots(\text{V. 3})$$

Où :

$m_0$  : la masse de l'éprouvette au temps  $t = 0$ .

$m_t$  : la masse de l'éprouvette après exposition à l'extérieur pendant un temps  $t$ .

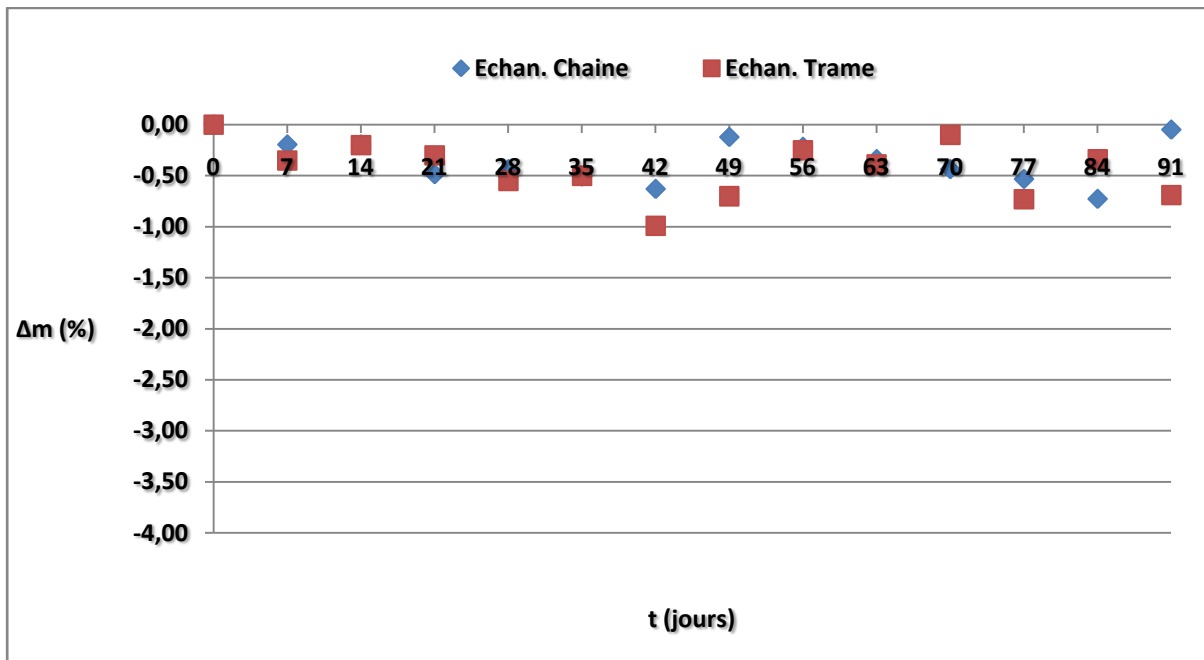


Figure V. 27 : Evolution de la perte de masse (%) en fonction du temps de vieillissement pour le sens chaîne et trame des éprouvettes en 0% d'agent pro-oxydant.

Nous avons présenté dans les **figures V.28 à V30**, les évolutions de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement naturel pour les sacs à 0.5% d'agent pro-oxydant.

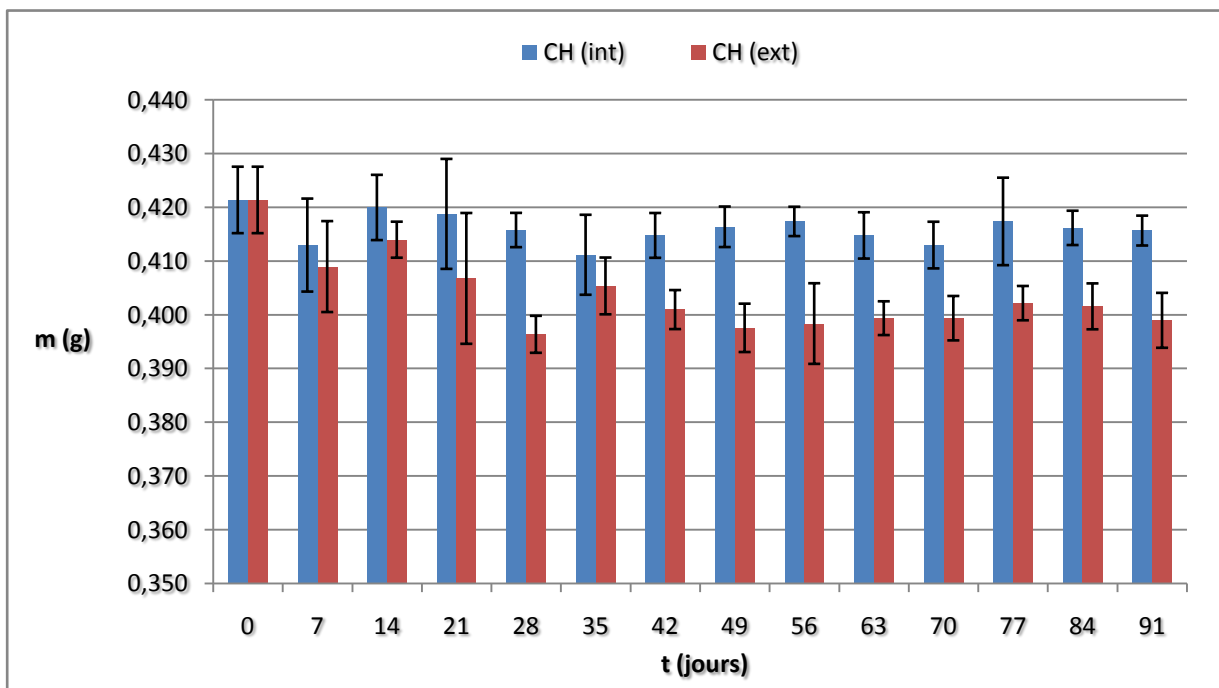


Figure V. 28 : Evolution de la perte de masse (g) en fonction du temps de vieillissement pour le sens chaîne des éprouvettes en 0.5% d'agent pro-oxydant.

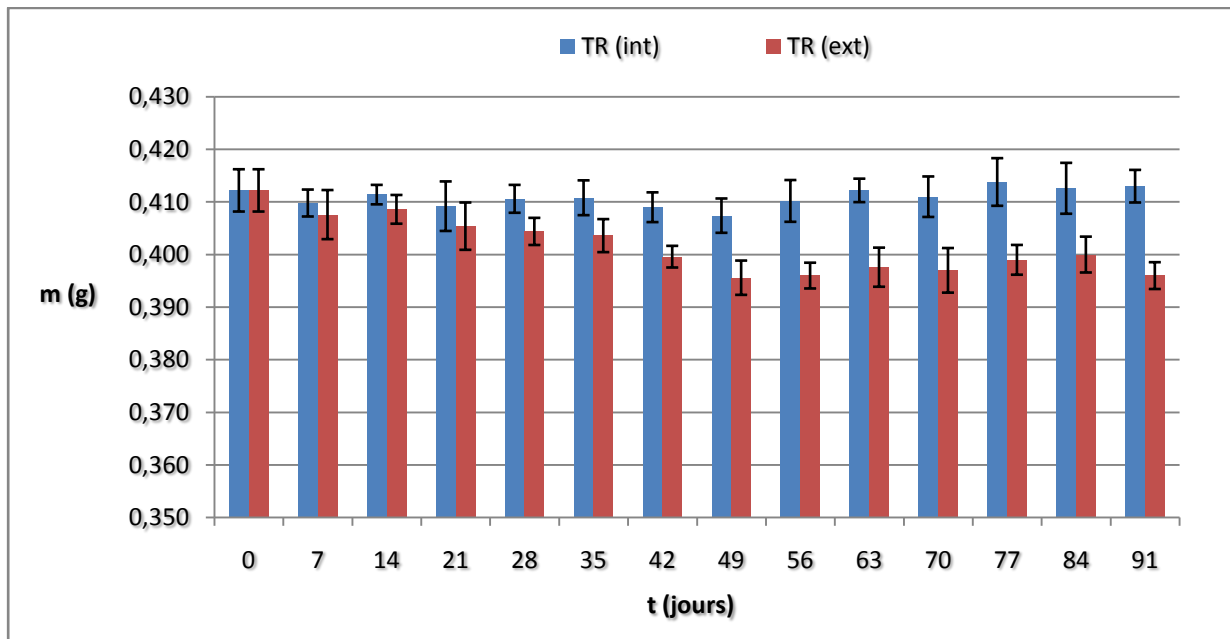


Figure V. 29 : Evolution de la perte de masse (g) en fonction du temps de vieillissement pour le sens trame des éprouvettes en 0.5% d'agent pro-oxydant.

En observant les **figures V. 27** et **V. 29**, on peut constater qu'il y a une diminution de la masse des échantillons exposés, et cela traduit un changement de la structure du matériau polymère au cours du vieillissement.

Pour relativiser l'évolution de la perte de masse des échantillons exposés, la chute de cette caractéristique en pourcentage a été calculée par la relation (V. 3) :

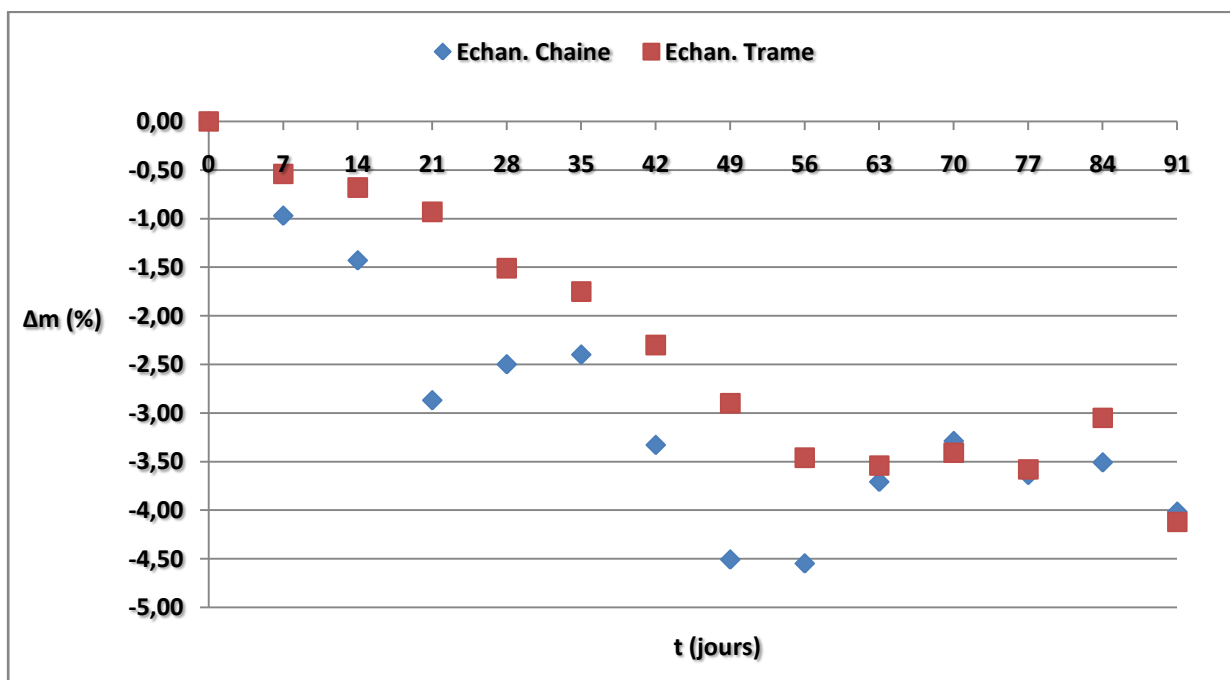


Figure V. 30 : Evolution de la perte de masse (%) en fonction du temps de vieillissement pour le sens chaîne et trame des éprouvettes à 0.5% d'agent pro-oxydant.

Ainsi, pour un pourcentage de 0,5% en additif pro-oxydant, on peut arriver jusqu'à 4,5% de perte de masse en 3 mois d'exposition. Cela, s'explique par les réactions de photo-oxydation dues aux rayonnements solaires nuisibles.

Nous avons présenté aux **figures V. 31 à V. 33**, les évolutions de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement naturel pour les sacs à 1% d'agent pro-oxydant.

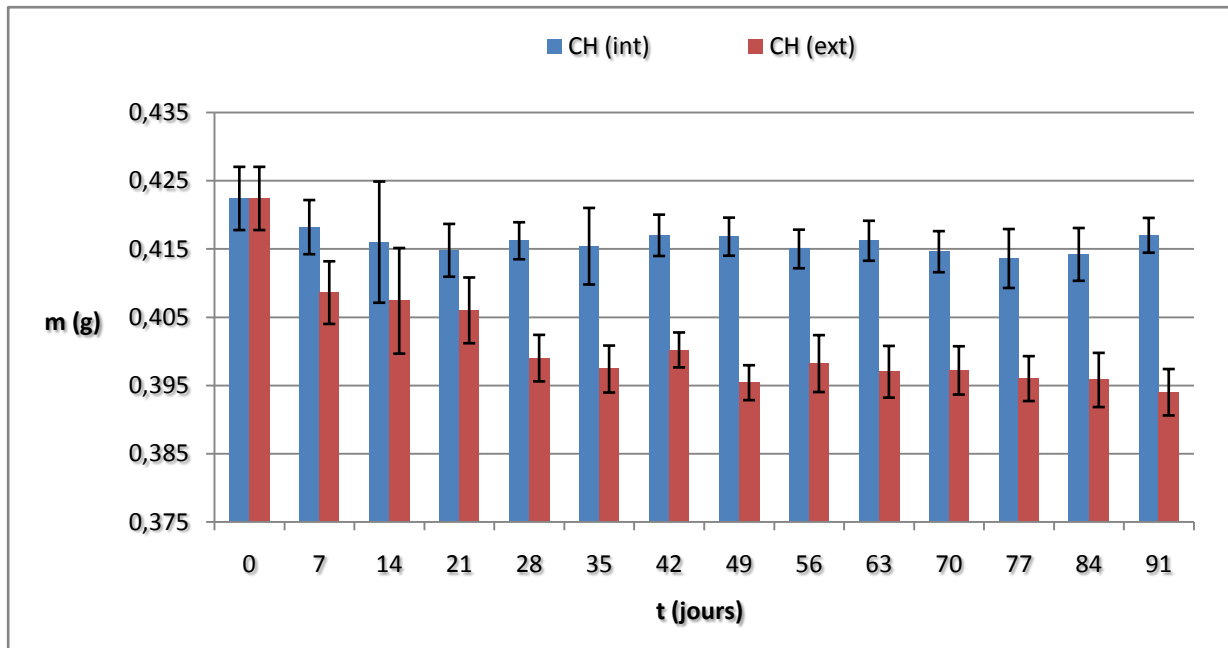


Figure V. 31 : Evolution de la perte de masse (g) en fonction du temps de vieillissement pour le sens chaîne des éprouvettes à 1% d'agent pro-oxydant.

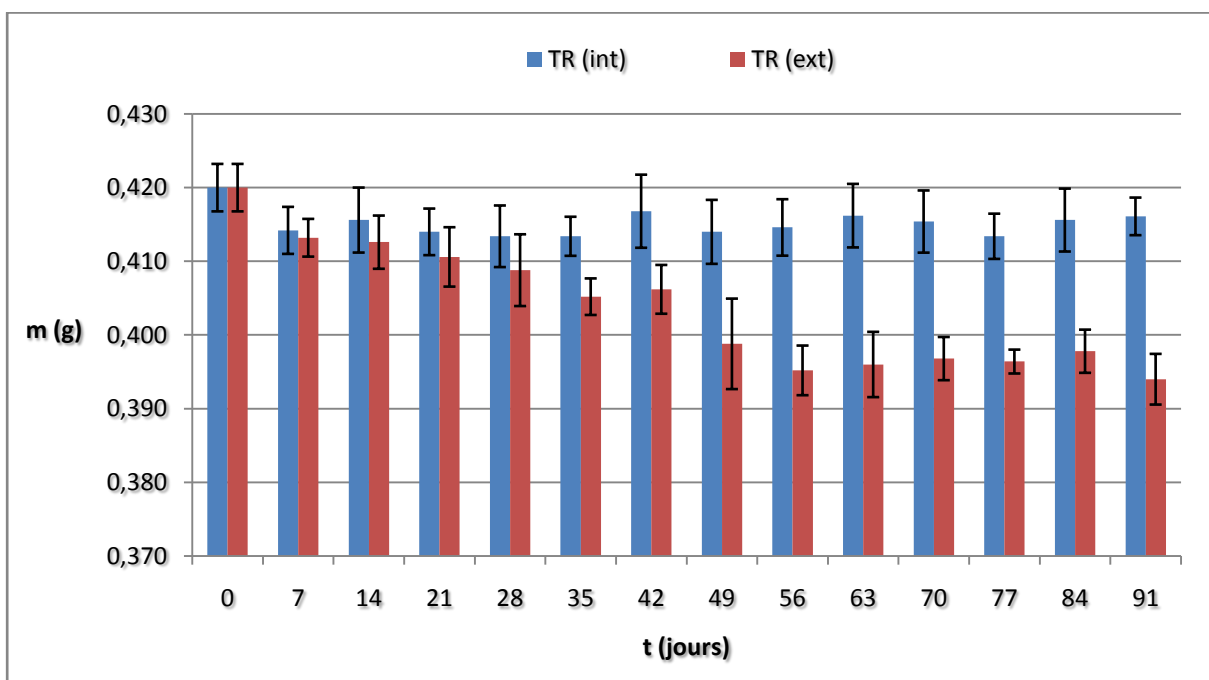


Figure V. 32 : Evolution de la perte de masse (g) en fonction du temps de vieillissement pour le sens trame des éprouvettes en 1% d'agent pro-oxydant.

En observant les **figures V.31** et **V.32**, on peut constater qu'il y a une diminution de la masse des échantillons exposés au cours du temps.

Pour relativiser cette diminution, on a représenté l'évolution de la perte de masse des échantillons exposés en fonction du temps de vieillissement, la chute de cette caractéristique de perte de masse en pourcentage a été calculée par la relation (V. 3) :

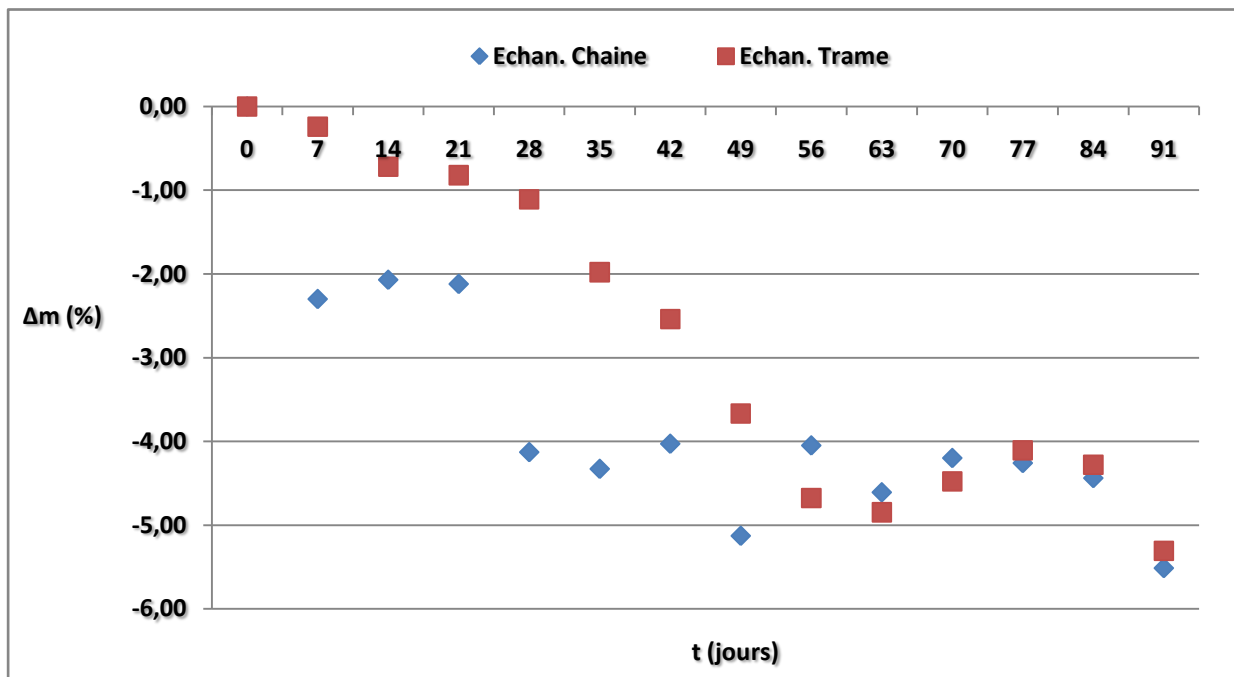


Figure V. 33 : Evolution de la perte de masse (%) en fonction du temps de vieillissement pour le sens chaîne et trame des éprouvettes à 1% d'agent pro-oxydant.

D'après la **figure V. 33**, pour un pourcentage de 1% en additif oxo-biodégradable, on a atteint 5.52% et 5.31% de perte de masse en 3 mois d'exposition pour le sens chaîne et le sens trame respectivement. Cela, s'explique par les réactions de photo-oxydation au sein du polymère oxo-biodégradable. Donc, une dégradation physique du polymère oxo-biodégradable est apparue suite à la perte de masse des échantillons.

### 3.2. Spectroscopie infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF) :

La diminution des propriétés mécaniques et le changement de la morphologie de la surface des films en polypropylène peuvent être expliqués par la dégradation de la structure chimique du polymère. Pour tester cette hypothèse, nous avons effectué une étude par spectroscopie ATR-FTIR pour suivre l'évolution de la structure chimique au cours du vieillissement naturel.

La **figure V. 34** illustre les spectres IR des échantillons sans d'additif oxo-biodégradable, après exposition à l'environnement extérieur pendant différents temps. On observe dans les échantillons exposés pendant 4 semaines (équivalent de 28 jours) et les échantillons exposés pendant 11 semaines (équivalent de 77 jours) qu'il n'y a pas de modification dans le spectre correspondant par rapport au témoin.

Les attributions des bandes d'absorption des différents groupes fonctionnels des échantillons peuvent être trouvées dans les **tableaux V. 7** et **V. 8**.

Tableau V. 7 : Les bandes caractéristiques du polypropylène de référence et attributions [65]

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupe fonctionnel
2950, 2918, 2836	CH (élongation)
1464	CH <sub>2</sub> (déformation) / CH <sub>2</sub> (Bend)
1376	CH <sub>3</sub> (déformation symétrique)
1166	Polypropylène isotactique
998	Polypropylène isotactique
974	Polypropylène isotactique
842	Polypropylène isotactique

Tableau V. 8 : Les bandes caractéristiques du polyéthylène de référence et attributions [65]

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupe fonctionnel
2914, 2846	CH <sub>2</sub> (élongation)
1474	CH <sub>2</sub> (bend)
1464	CH <sub>2</sub> (déformation) / CH <sub>2</sub> (Bend)
720	CH <sub>2</sub> (rock)

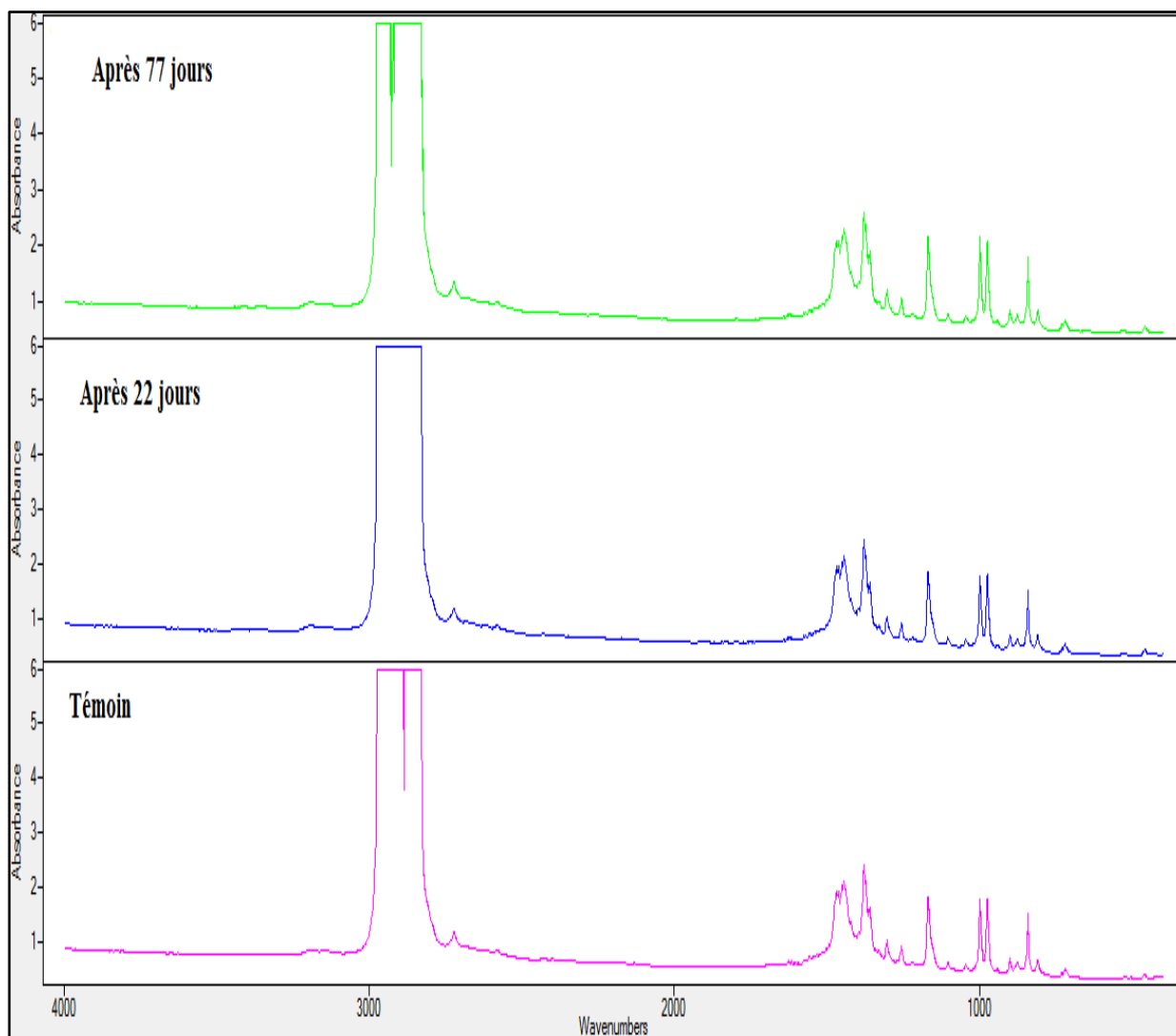


Figure V. 34 : Evolution des spectres FTIR-ATR des échantillons à 0% d'additif oxo-biodégradable.

Les **figures V.35** et **V.36** donnent les spectres FTIR-ATR des échantillons à 0,5% et 1% de pro-oxydant au cours du vieillissement naturel entre le mois du mars et le mois de juin.



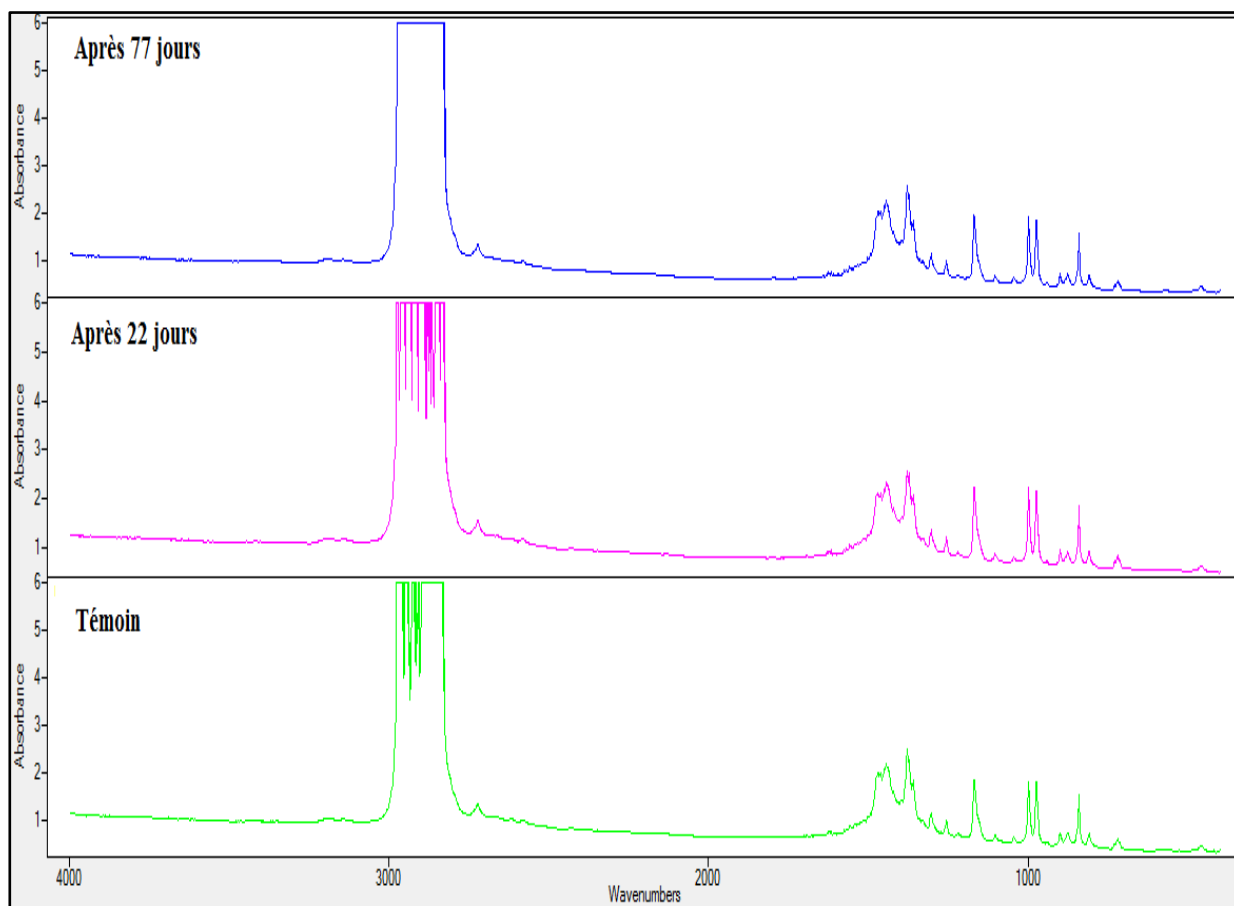


Figure V. 35 : Evolution des spectres FTIR-ATR des échantillons à 0.5% d'additif pro-oxydant.

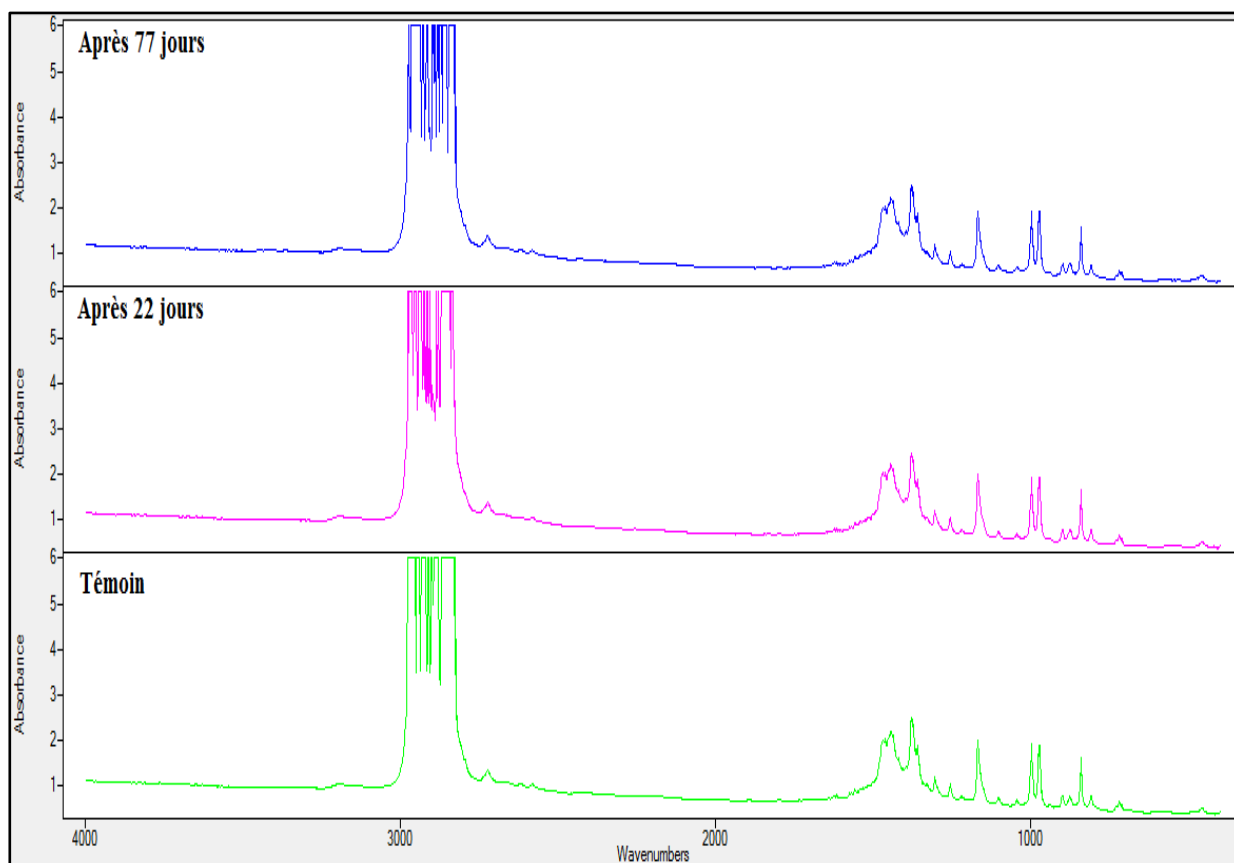


Figure V. 36 : Evolution des spectres FTIR-ATR des échantillons à 1% d'additif pro-oxydant.

Les spectres infrarouges obtenus montrent différentes bandes d'absorption. Chacune d'entre elles correspond à une fonction chimique donnée dans les **tableaux V. 5** et **V. 6**. Les tests réalisés avaient principalement pour objectif la vérification de la présence ou non de nouveaux groupes fonctionnels liés à des mécanismes d'oxydation de chaînes dans la structure moléculaire du polymère oxo-biodégradable et qui seraient responsables de la diminution observée des propriétés mécaniques.

L'exposition naturelle conduit aux phénomènes de la photo-oxydation et la thermo-oxydation qui génère des groupes carbonyles dans la surface du polymère oxo-biodégradable.

L'indice de carbonyle (IC) a été utilisé pour caractériser le degré de dégradation du polypropylène. Il est défini comme étant le rapport de l'absorbance du groupement carbonyle entre 1650-1870  $\text{cm}^{-1}$  sur l'absorbance d'une bande constante à 1375  $\text{cm}^{-1}$  [64] :

$$\text{Indice Carbonyle (IC)} = \frac{\text{Absorbance au maximum du pic de carbonyle à } 1733 \text{ cm}^{-1} \text{ et } 1713 \text{ cm}^{-1}}{\text{Absorbance à } 1375 \text{ cm}^{-1}}$$

Les résultats sont présentés dans le **tableau V. 9** et **V. 10** :

Tableau V. 9 : Indice carbonyle à 1713  $\text{cm}^{-1}$  et 1733  $\text{cm}^{-1}$  pour l'échantillon à 0,5% d'APO

		CI	
		Echantillon témoin	Echantillon après 77 jours de vieillissement
$1/\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	1713	0.299	0.300
	1733	0.296	0.297

Tableau V. 10 : Indice carbonyle vers 1713  $\text{cm}^{-1}$  et 1733  $\text{cm}^{-1}$  pour polymère en 1 % d'APO

		CI	
		Echantillon témoin	Echantillon après 77 jours de vieillissement
$1/\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	1713	0.302	0.303
	1733	0.300	0.302

On constate une très légère augmentation de l'indice carbonyle après 77 jours, ce qui confirme le début de la dégradation par oxydation du polymère à 0,5% et 1 % d'APO.

# Conclusion

### CONCLUSION :

Un des objectifs de ce projet était de contribuer à l'étude du vieillissement naturel par la caractérisation des propriétés mécaniques (essais de traction, micro-dureté) et des propriétés physico-chimiques (perte de masse, IRTF, ...) du polypropylène oxo-biodégradable lorsqu'il est soumis à différentes conditions climatiques (température, humidité, rayonnement solaire, vent) afin de confirmer la phase oxydative dans le processus d'oxo-biodégradabilité du polypropylène oxo-biodégradable.

Trois types d'échantillons ont été utilisés pour les études mécaniques et physico-chimiques : un échantillon de sac en polypropylène sans additif oxo-biodégradable, et deux autres échantillons avec additif oxo-biodégradable avec les pourcentages 0,5% et 1% en masse.

Au niveau des propriétés d'aspect, des variations considérables ont été observées lors du vieillissement du polypropylène oxo-biodégradable : Changement de couleur, apparition de fissurations et craquelures sont notées.

L'étude des propriétés mécaniques, a montré clairement les chutes de l'allongement à la rupture et de la force de traction. Le module d'Young est resté constante. Par ailleurs, la microdureté a augmenté en fonction du temps de vieillissement.

L'analyse physico-chimique a montré des changements notables. La diminution de la masse des échantillons vieillis servie a confirmé la dégradation du polypropylène oxo-biodégradable. D'autre part, l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a montré que le polypropylène oxo-biodégradable a subi une oxydation qui a été prouvée par l'estimation des spectres des échantillons en 0,5% et 1% d'APO.

Ce projet de fin d'étude d'ingénieur a permis d'étudier les conséquences du vieillissement naturel sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques du polypropylène oxo-biodégradable dans la phase de dégradation par oxydation. Ainsi, ce projet contribue à une bonne connaissance du polypropylène oxo-biodégradable permettant une meilleure utilisation selon les conditions d'entreposage, d'entretien et d'utilisation.

Comme perspective à ce travail, une voie intéressante à aborder pourrait être l'effet du vieillissement naturel sur la biodégradation du polypropylène oxo-biodégradable.

# Références bibliographiques

## Références bibliographiques

- [1] : G. GUERO, « Etude du vieillissement physique et chimique du polypropylène », Mémoire présenté à l'école de technologie supérieure, Montréal, 2006.
- [2] : « PP : élaboration et propriétés », techniques de l'ingénieur, 0714, p1.
- [3] : S. FÜZESSÉRY. « Polypropyènes », techniques de l'ingénieur, A 3320, p 2, paris, 1991.
- [4] : F. Strcker, M. Brush, R. Mulhaupt, « Effect of reducible, properties of temperatue and rate of "Polymer" », vol. 38,N°21, p.5347-5353, 1997.
- [5] : M. FANTANILLE, Y. GNANOU, « Structure moléculaire et morphologie des polymères », technique de l'ingénieur, Traité Plastiques et Composites, A3042.
- [6] : C. DUVAL, « Polypropylènes (PP) », techniques de l'ingénieur, AM3320, paris, 2004.
- [7] : C. BRUNEAU, « Chimie verte et catalyse », L'Actualité chimique, p126, Novembre 1999.
- [8] : B. LEPREVOST, « Preparation Et Caracterisation De Catalyseurs Ziegler-Natta De Polymerisation De L'ethylene », L'UNIVERSITE PES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS, 22 janvier 1991.
- [9] : H.H. BRINTZINGER, D. FISCHER, R. MULHAUPT, B. RIEGER et R.M. WAYMOUTH, « Stereospecific Olefin Polymerization with chiral Metallocene Catalysts ». Angewandte Chemie, International Edition in English 34, p. 1143-1170. 1995.
- [10] : T. SENNINGER, « Catalyse de polymérisation », technique de l'ingénieur, J 1260, p 13, 1998.
- [11] : R.K. SINNOT, COULSON et RICHARDSON'S, «Chemical Engineering», Vol . 6, Butterworth-Heineman, Oxford, p.301, 2000.
- [12] : J. P. MERCIER, E. MARECHAL, «Chimie des polymères», vol.13, chap.10, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Suisse, 1993.
- [13] : S. ETIENNE, et L. DAVID, « Introcudtion à la physique des polymères », Dunod, 2002.
- [14] : K. B. NICOLE, A.H. MARC, « Post-polymerization functionalization of polyolefins », Chemical Society Reviews, Vol. 34, pp. 267-275, 2005.
- [15] : G. HAIM, « Soudure des plastiques », Dunod, Paris 1957.
- [16] : A. VONHIPPEL, «Les diélectriques et leur application», traduit par M.Sausade, Edition Dunod, Paris, 1961.
- [17] : A. BARLOW, « The chemistry of polyethylene insulation », IEEE, Electrical Insulation Magazine, Vol. 7, N° 1, pp. 8-19, 1991.

- [18] : L. BOUDOU, J. GUASTAVINO, « Influence of temperature on low-density polyethylene films through conduction measurement », Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 35, pp. 1555-1561, 2002.
- [19] : U.H. NILSSON, R.C. DAMMERT, A. CAMPUS, A. SNECK, H. J. JANSSON, « Morphology of polyethylene for power cable insulation: effects of antioxidant and crosslinking », IEEE, International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, pp. 365-367, Vasteras Sweden, 1998.
- [20] : L. BOUKEZZI, « Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension », THESE DE DOCTORAT Présentée au Laboratoire de Haute Tension Laboratoire de Recherche en Electrotechnique, Ecole Nationale Polytechnique, 2007.
- [21] : R.B. SEYMOUR et T. CHENG, « Advances in polyolefins », Plenum Press, New York, 1987.
- [21] : S. FÜZESSÉRY, « Polyéthylène basse densité », technique de l'ingénieur, Traité plastiques et composites, A3310, pp1-15, 1995.
- [23] : J.F. MACADAMS, « Polyéthylène (commercial) », CD ROM Polymeric Materials Encyclopedia, CRC Press, 1996.
- [24] : K.J. SAUNDERS, « Organic polymer chemistry », Chapman and Hall, London, 1973.
- [25] : J.A. BRYDSON, « Plastics materials 3<sup>e</sup> Ed. », Butterworth & Co (publishers), London, 1975.
- [26] : J.BOST, « Matière plastiques 1,2e Ed », Techniques et documentation (Lavoisier), Paris, 1985.
- [27] : J.P. TROTIGNON, N.PIPERAUD, J.VERDU, A.DOBRA CZYNSKI, « Précis de matières plastiques », Editions Fernand Nathan, Paris, 1982.
- [28] : J. BOTREL, « Les polymères, chimie et réglementation des emballages », Masson, Paris, 1982.
- [29] : J.-P. QUET, « Polyéthylènes linéaires », technique de l'ingénieur, J 6 540, traité Génie des Procédés, 1992.
- [30] : R. DOSSOGNE, « Polyéthylène haute densité PE-HD », technique de l'ingénieur, A3315, 1996.
- [31] : L. DOUMINGE, « Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence », Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, 2010.
- [32] : P. DUBOIS, « Plastiques modernes », Tom II, Masson et Cie, Paris, 1963.
- [33] : M. REYNE, « Les plastiques -polymères, transformation et application- », Hermès, Paris, 1991.

- [34]: N. S. Allen, et M. Edge, « Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilisation », Elsevier Applied Science, London-New York, 1992.
- [35]: M. Scoconi, S. Cimmino, M. Kaci, Polymer, 41, 7969-7980, 2000.
- [36] :M. R. Kamal, B. Huang, «Handbook of Polymer Degradation», 127 ed. Dekker, 1992.
- [37] : B. Dickens, J. W. Martin, D. Waksman, Polymer 25, 706-715, 1984.
- [38] : J. Langlois, M. meyer, L. Audouin, J. Verdu, Polym. Deg. Stab.36, 207-216, 1992.
- [39] :P.K. Bandyopadhyay, M. T. Shaw, R. A Weiss, Polym. Plast. Techn. Eng., 24, 187-239 1985.
- [40]: W. L. Hawkins, «Polymer Stabilisation», ed. W. L. Hawkins, New York, 1971.
- [41]: B. G. S. Gross, H. Nakatani, G. A. George, M Terano, Polym. Deg. Stab.82, 119-126 2003.
- [42]: T. J. Turton, J. R. White, Polym. Deg. Stab.74, 559-568, 2001.
- [43] : E. RICHAUD, J.VERDU, « Vieillissement chimique des polymères, Mécanismes de dégradation », technique de l'ingénieur, 2011.
- [44] : J. VERDU, « Différents types de vieillissement chimique des plastiques », technique de l'ingénieur, 2002.
- [45] : J. Verdu, « Vieillissement des plastiques », Afnor technique ISSN 0297-6714, 1984.
- [46] : J. VERDU, « Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux », technique de l'ingénieur, [AM3151], 2002.
- [47] : T. DEVANNE, « Vieillissement radiochimique d'un réseau époxyde », Thèse doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Centre de Paris, p12, 2003.
- [48] : P. COMBETTE, I. ERNOULT, « Physique des polymères, Tome 1 - Structure, fabrication, emploi », Presses internationales Polytechnique, 2005.
- [49] : J. ARUTCHELVI, M. SUDHAKAR, AMBIKA ARKATKAR, MUKESH DOBLE, SUMIT BHADURI, VEERA UPPARA, « Biodegradation of polyethylene and polypropylene », Indian Journal of Biotechnology, Vol. 7, pp 9-22, (2008).
- [50] : G. Castelen, « Polymères biodégradables », techniques de l'ingénieur, BIO 4150, pp 2-15, paris, (2010).
- [51] : L. CONTAT-RODRIGO, « Thermal characterization of the oxo-degradation of polypropylene containing a pro-oxidant/pro-degradant additive », Polymer Degradation and Stability 98, 2117-2124, 2013.



[52] : J.LEMAIRE, A.M.DELOT, D.FROMAGEOT, J.LACOSTE, S.FONTANELLA, « Polymère hydrobiodégradables et oxobiodégradables », Plastiques & Caoutchoucs Magazine, N°898, Novembre 2012.

[53] : S. KRIMM, V.L. FLOT, J.J. SHIPMAN & A.R. BERENS, « Infrared spectroscopy and assignment for polyvinyl chloride and deuterated analogs », Journal of Polymer Sciences, Part A, Vol 1, pp 2621-2650, 1997.

[54] : R.M. SILVERSTEIN, Fx. WEBSTER, « Spectrometric identification of organic compounds », Édition 6, P.Cm, New York, 1998.

[55] : J.L. GARDETTE, « Caractérisation des polymères par spectrométrie optique », technique de l'ingénieur, [AM3271], 1998.

[56] : (online): Société Francophone des Biomateriaux Dentaires (SFBD) - Dr. B. JACQUOT, « Propriétés mécaniques des Biomateriaux utilisés en Odontologie », Mise à jour : 01/06/2010, <http://campus.cerimes.fr/odontologie/enseignement/chap4/site/html/6.html#6>

[57] : (online) : Essai de traction, Mise à jour : 4 février 2015 à 23:15, [http://fr.wikipedia.org/wiki/Essai\\_de\\_traction](http://fr.wikipedia.org/wiki/Essai_de_traction)

[58] : J.V. DAWKINGS, « Developments in polymer characterisation-3 », Applied Science Publishers, London and New Jersey, 1982.

[59] : Norme ISO 1133 (F), « Détermination de l'indice de fluidité à chaud des thermoplastiques », 1981.

[60] : S. KHELLAF, « Reticulation, mecanisme reactionnel du polypropylene isotactique et du polypropylene isotactique reticule », Thèse doctorat en sciences, Université FERHAT ABBAS, SETIF, 2012.

[61] : A. EL HAJJI, S.ZAYDOUN, « Cours de Spectroscopie Infrarouge », Master sciences analytiques.

[62] : S. GARNER & coll., « The effects of hostile environment on coatings and plastics », American chemical society, 1983.

[63] : H.H. KAUSCH, « Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques », PPUR presses polytechniques, p433-440, 2001.

[64] : Z. M. I. NOOR, O. NADRAS, A.ZULKIFLI & I. HANAFI, « Effect of Pro-Degradant Additive on Photo-Oxidative Aging of Polypropylene Film », Sains Malaysiana 40(7): 803-808, 2011.

[65] : (Online) : « Formation analyse chimique : Absorption InfraRouge »

[http://www.atomer.fr/1/1c\\_table\\_absorptions\\_infrarouge.html](http://www.atomer.fr/1/1c_table_absorptions_infrarouge.html)

# **Annexes**

## Annexe 1 : Essai de traction

### ✓ Essai pour polymère en 0% d'agent pro-oxydant :

- Condition intérieure (sens chaîne):

<b>t</b> <b>(jours)</b>	<b>ε</b> <b>(%)</b>	<b>Ecart</b> <b>type</b>	<b>F (N)</b>	<b>Ecart</b> <b>type</b>	<b>σ</b> <b>(Mpa)</b>	<b>E</b>
0	6,53	0,23744	570,16	8,13108	15,84	2,43
7	6,19	1,26443	547,74	21,17049	15,21	2,53
14	6,45	0,59614	560,06	23,28337	15,56	2,44
21	6,33	0,69715	552,96	20,73695	15,36	2,45
28	6,15	0,30906	561,88	18,18168	15,61	2,54
35	6,62	0,23345	573,04	21,56035	15,92	2,41
42	6,07	0,09395	592,44	14,28001	16,46	2,71
49	6,76	0,17233	603,14	8,02529	16,75	2,48
56	6,47	0,33511	563,94	10,76454	15,67	2,43
63	6,57	0,42866	545,92	17,56772	15,16	2,31
70	5,74	0,30878	567,98	19,40954	15,77	2,75
77	5,93	0,39331	552,78	16,57977	15,36	2,61
84	6,15	0,59583	552,36	16,83919	15,34	2,51
91	6,07	0,40215	562,04	15,25483	15,61	2,57

- Condition extérieure (sens chaîne) :

<b>t</b> <b>(jours)</b>	<b>S</b> <b>(mm<sup>2</sup>)</b>	<b>ε</b> <b>(%)</b>	<b>Ecart</b> <b>type</b>	<b>F (N)</b>	<b>Ecart</b> <b>type</b>	<b>σ</b> <b>(Mpa)</b>	<b>E</b>
0	36	6,53	0,23744	570,16	8,13108	15,84	2,43
7		6,47	0,44504	582,66	27,36001	16,19	2,5
14		6,65	0,41653	586,98	25,20979	16,31	2,46
21		6,65	0,50115	591,22	11,02986	16,42	2,48
28		6,64	0,31602	573,1	40,41708	15,92	2,41
35		6,63	0,0791	613,16	18,34682	17,03	2,57
42		6,09	0,45275	600,82	20,20687	16,69	2,75
49		6,38	0,32744	577,14	24,78813	16,03	2,52
56		6,69	0,22605	570,12	24,78813	15,84	2,36
63		6,84	0,30201	582,96	23,4251	16,19	2,37
70		6,29	0,30559	550,08	25,53304	15,28	2,43
77		6,25	0,28069	553,89	13,00859	15,39	2,46
84		6,52	0,3275	558,98	32,77811	15,53	2,38
91		6	0,12437	557,9	29,51367	15,5	2,58

- Condition intérieure (sens trame) :

<b>t (jours)</b>	<b>S (mm<sup>2</sup>)</b>	<b>ε (%)</b>	<b>Ecart type</b>	<b>F (N)</b>	<b>Ecart type</b>	<b>σ (Mpa)</b>	<b>E</b>
0	<b>36</b>	5,10	0,42734	442,96	27,62489	12,30	2,43
7		5,14	0,62746	446,55	34,37299	12,40	2,43
14		5,41	0,50115	448,53	40,41708	12,46	2,35
21		5,40	0,31602	469,45	18,34682	13,04	2,42
28		5,17	0,0791	453,22	20,20687	12,59	2,45
35		4,79	0,45275	451,59	24,78813	12,54	2,62
42		4,79	0,32744	457,05	24,78813	12,70	2,66
49		5,45	0,22605	466,45	23,4251	12,96	2,38
56		5,00	0,30201	436,80	25,53304	12,13	2,45
63		5,31	0,30559	462,21	13,00859	12,84	2,43
70		5,25	0,28069	424,68	32,77811	11,80	2,26
77		4,93	0,3275	409,18	27,36001	11,37	2,32
84		5,54	0,12437	460,5	25,20979	12,79	2,32
91		5,55	0,09395	458,65	11,02986	12,74	2,3

- Condition extérieure (sens trame) :

<b>t (jours)</b>	<b>S (mm<sup>2</sup>)</b>	<b>ε (%)</b>	<b>Ecart type</b>	<b>F (N)</b>	<b>Ecart type</b>	<b>σ (Mpa)</b>	<b>E</b>
0	<b>36</b>	5,10	0,21744	442,96	27,62489	12,30	2,43
7		4,53	0,46704	428,04	38,35214	11,89	2,63
14		4,46	0,2453	420,13	45,21508	11,67	2,52
21		5,00	0,53215	444,92	28,36542	12,36	2,51
28		4,85	0,31321	479,41	28,22547	13,32	2,76
35		5,07	0,09011	454,84	42,78813	12,63	2,51
42		5,07	0,52175	451,71	24,7325	12,55	2,48
49		5,12	0,35444	474,79	25,4254	13,19	2,59
56		4,85	0,36205	440,80	27,2544	12,24	2,52
63		5,55	0,35421	486,60	31,8029	13,50	2,43
70		4,84	0,35509	454,83	32,7011	12,63	2,61
77		4,91	0,52369	457,26	31,31201	12,70	2,60
84		4,88	0,45265	440,37	29,20979	12,23	2,51
91		5,49	0,24137	455,06	19,02546	12,64	2,31

✓ Essai pour polymère en 0.5% d'agent pro-oxydant :

- Condition intérieure (sens chaîne):

t (jours)	S (mm <sup>2</sup> )	ε (%)	Ecart type	F (N)	Ecart type	σ (Mpa)	E
0	36	6,07	0,23744	573,40	26,32458	15,93	2,63
7		5,18	0,55042	551,28	12,2658	15,31	2,97
14		5,97	0,61548	550,82	42,2548	15,30	2,57
21		5,96	0,52147	579,84	20,73695	16,11	2,71
28		6,01	0,62314	576,52	18,18168	16,01	2,68
35		6,30	0,15478	565,86	21,56035	15,72	2,50
42		6,28	0,54217	557,90	14,28001	15,50	3,01
49		6,48	0,73254	554,62	8,02529	15,41	2,38
56		6,37	0,62204	580,12	10,76454	16,11	2,54
63		6,88	0,32154	550,50	17,56772	15,29	2,23
70		6,72	0,30559	551,23	27,62489	15,31	2,28
77		6,09	0,36958	554,30	38,35214	15,40	2,54
84		6,21	0,42158	553,48	45,21508	15,37	2,48
91		6,09	0,32015	564,90	30,25	15,69	2,58

- Condition extérieure (sens chaîne) :

t (jours)	S (mm <sup>2</sup> )	ε (%)	Ecart type	F (N)	Ecart type	σ (Mpa)	E
0	36	6,07	0,23744	573,40	24,78813	15,93	2,63
7		5,37	0,21445	523,95	24,78813	14,55	2,71
14		5,75	0,96582	513,12	23,4251	14,25	2,49
21		5,48	0,32512	538,78	25,53304	14,97	2,73
28		5,80	0,44215	552,93	13,00859	15,36	2,66
35		5,48	0,55214	521,81	32,77811	14,49	2,65
42		5,19	0,44012	543,70	31,8029	15,10	2,93
49		5,57	0,53221	527,95	32,7011	14,67	2,63
56		4,81	0,30214	469,25	31,31201	13,03	2,73
63		4,72	0,25488	447,62	29,20979	12,43	2,64
70		4,87	0,46215	409,69	19,02546	11,38	2,35
77		3,70	0,24415	370,95	12,2658	10,30	2,79
84		3,43	0,32544	309,64	42,2548	8,60	2,51
91		3,33	0,22142	304,22	20,73695	8,45	2,54

- Condition intérieure (sens trame) :

<b>t</b> <b>(jours)</b>	<b>S</b> <b>(mm<sup>2</sup>)</b>	<b>ε</b> <b>(%)</b>	<b>Ecart</b> <b>type</b>	<b>F (N)</b>	<b>Ecart</b> <b>type</b>	<b>σ</b> <b>(Mpa)</b>	<b>E</b>
0	36	5,08	0,42734	465,27	32,21150	12,92	2,56
7		5,15	0,62746	465,27	24,23560	13,31	2,60
14		5,70	0,50115	477,28	25,32690	13,26	2,33
21		5,43	0,31602	493,66	40,21550	13,71	2,53
28		5,31	0,0791	489,02	26,21586	13,58	2,57
35		5,30	0,45275	474,65	18,32546	13,18	2,50
42		5,03	0,44504	471,76	16,54890	13,10	2,61
49		5,72	0,41653	467,59	25,32670	12,99	2,29
56		5,55	0,50115	472,41	29,23547	13,12	2,38
63		5,89	0,31602	485,98	23,22145	13,50	2,32
70		5,58	0,0791	454,66	28,32647	12,63	2,27
77		5,77	0,45275	464,69	17,23695	12,91	2,27
84		5,63	0,12437	492,91	19,32548	13,69	2,46
91		5,64	0,09395	484,00	18,36988	13,44	2,39

- Condition extérieure (sens trame) :

<b>t</b> <b>(jours)</b>	<b>S</b> <b>(mm<sup>2</sup>)</b>	<b>ε</b> <b>(%)</b>	<b>Ecart</b> <b>type</b>	<b>F (N)</b>	<b>Ecart</b> <b>type</b>	<b>σ</b> <b>(Mpa)</b>	<b>E</b>
0	36	5,08	0,44504	465,27	32,21150	12,92	2,56
7		5,10	0,41653	469,25	23,32698	13,03	2,56
14		5,17	0,50115	452,01	28,32654	12,56	2,44
21		5,13	0,31602	461,08	23,21589	12,81	2,50
28		5,16	0,0791	462,17	32,32680	12,84	2,52
35		5,08	0,45275	463,43	45,23692	12,87	2,53
42		4,92	0,32744	462,99	18,32695	12,86	2,62
49		4,99	0,22605	442,44	25,23648	12,29	2,47
56		4,89	0,36205	432,42	31,26587	12,01	2,46
63		4,51	0,35421	420,53	20,21588	11,68	2,61
70		4,00	0,35509	404,06	22,32690	11,22	2,82
77		2,69	0,52369	268,14	24,75486	7,45	2,81
84		2,66	0,45265	224,25	20,15483	6,23	2,36
91		2,58	0,24137	216,81	19,32599	6,02	2,33

✓ Essai pour polymère en 1% d'agent pro-oxydant :

- Condition intérieure (sens chaîne):

<b>t</b> <b>(jours)</b>	<b>S</b> <b>(mm<sup>2</sup>)</b>	<b>ε (%)</b>	<b>Ecart</b> <b>type</b>	<b>F (N)</b>	<b>Ecart</b> <b>type</b>	<b>σ (Mpa)</b>	<b>E</b>
0	36	5,91	0,69715	570,00	24,23659	15,83	2,70
7		5,82	0,30906	579,42	32,21548	16,10	2,77
14		5,94	0,23345	580,96	25,32693	16,14	2,72
21		5,72	0,09395	588,34	28,23154	16,34	2,86
28		5,81	0,0791	584,38	33,22155	16,23	2,80
35		5,83	0,45275	584,26	40,25132	16,23	2,78
42		5,77	0,32744	551,38	20,32658	15,32	2,66
49		5,80	0,22605	558,80	36,55326	15,52	2,69
56		5,80	0,0791	555,86	24,23658	15,44	2,66
63		6,10	0,45275	562,34	26,77452	15,62	2,56
70		6,18	0,32744	549,84	21,25589	15,27	2,47
77		5,90	0,22605	551,96	27,25584	15,33	2,61
84		6,07	0,30201	552,99	30,25569	15,36	2,53
91		6,11	0,30559	564,37	19,32554	15,68	2,57

- Condition extérieure (sens chaîne) :

<b>t</b> <b>(jours)</b>	<b>S</b> <b>(mm<sup>2</sup>)</b>	<b>ε (%)</b>	<b>Ecart</b> <b>type</b>	<b>F (N)</b>	<b>Ecart</b> <b>type</b>	<b>σ (Mpa)</b>	<b>E</b>
0	36	5,91	0,45218	570,00	30,26658	15,83	2,70
7		5,97	0,96523	575,02	23,55236	15,97	2,69
14		6,27	0,32549	581,60	32,22548	16,16	2,58
21		5,85	0,42866	570,16	34,22658	15,84	2,71
28		5,63	0,30878	586,52	24,22569	16,29	2,90
35		5,68	0,39331	577,22	17,32556	16,03	2,82
42		5,17	0,59583	548,24	28,22365	15,23	2,95
49		4,75	0,40215	443,43	30,22563	12,32	2,61
56		4,58	0,23593	420,96	31,22569	11,69	2,56
63		4,45	0,46704	415,03	18,32669	11,53	2,59
70		4,50	0,24530	435,55	21,22563	12,10	2,69
77		3,67	0,53215	312,65	30,25568	8,68	2,61
84		2,09	0,31321	204,55	25,66239	5,68	2,77
91		1,88	0,09011	188,92	22,22658	5,25	2,86

- Condition intérieure (sens trame) :

<b>t</b> <b>(jours)</b>	<b>S</b> <b>(mm<sup>2</sup>)</b>	<b>ε</b> <b>(%)</b>	<b>Ecart</b> <b>type</b>	<b>F (N)</b>	<b>Ecart</b> <b>type</b>	<b>σ</b> <b>(Mpa)</b>	<b>E</b>
0	36	4,47	0,45275	460,23	40,23575	12,78	2,88
7		4,45	0,32744	447,44	35,23668	12,43	2,80
14		4,65	0,22605	456,96	37,32668	12,69	2,74
21		4,71	0,07910	446,1	24,32656	12,39	2,63
28		4,82	0,45275	448,58	28,32699	12,46	2,59
35		4,67	0,40215	460,02	27,32668	12,78	2,75
42		4,74	0,23593	466,46	29,32564	12,96	2,74
49		4,88	0,46704	467,78	35,22145	12,99	2,70
56		4,78	0,24530	461,38	36,22862	12,82	2,68
63		4,90	0,53215	455,38	37,21554	12,65	2,59
70		4,70	0,31321	453,39	25,32668	12,59	2,71
77		5,01	0,09011	456,88	21,22568	12,69	2,55
84		4,80	0,42156	446,28	20,33256	12,40	2,58
91		4,90	0,32514	452,29	18,22657	12,56	2,57

- Condition extérieure (sens trame) :

<b>t</b> <b>(jours)</b>	<b>S</b> <b>(mm<sup>2</sup>)</b>	<b>ε</b> <b>(%)</b>	<b>Ecart</b> <b>type</b>	<b>F (N)</b>	<b>Ecart</b> <b>type</b>	<b>σ</b> <b>(Mpa)</b>	<b>E</b>
0	36	4,47	0,45275	460,23	40,23575	12,78	2,88
7		4,82	0,96523	446,63	35,2268	12,41	2,58
14		5,10	0,32549	452,36	34,22561	12,57	2,47
21		4,77	0,42866	453,67	24,22385	12,60	2,65
28		4,36	0,30878	435,92	26,32586	12,11	2,78
35		4,43	0,53268	431,41	21,22435	11,98	2,73
42		4,14	0,88562	397,4	28,22365	11,04	2,68
49		3,73	0,42133	367,82	31,25563	10,22	2,74
56		3,90	0,75123	354,74	20,22145	9,85	2,58
63		4,04	0,86577	322,99	20,22008	8,97	2,23
70		3,88	0,40215	283,13	27,33265	7,86	2,03
77		1,90	0,23593	163,01	24,33262	4,53	2,40
84		1,83	0,46704	128,50	24,25510	3,57	1,98
91		1,63	0,24530	117,14	17,22863	3,25	2,06



## Annexe 2 : Essai de perte de masse

✓ Essai pour polymère en 0% d'agent pro-oxydant :

- Sens chaîne :

t (jours)	m <sub>0</sub> (g)	Ecart type	m <sub>t</sub> (g)	Ecart type	Δm (%)
0	0,4144	0,00344	0,4144	0,00344	0,00
7	0,4120	0,00303	0,4112	0,00412	-0,19
14	0,4112	0,00306	0,4104	0,00258	-0,19
21	0,4126	0,00287	0,4106	0,00301	-0,49
28	0,4130	0,00297	0,4112	0,00376	-0,44
35	0,4139	0,00217	0,4118	0,00172	-0,51
42	0,4146	0,00631	0,4120	0,00139	-0,63
49	0,4127	0,00160	0,4132	0,00534	-0,12
56	0,4142	0,00160	0,4133	0,00114	-0,22
63	0,4120	0,00790	0,4134	0,00185	-0,34
70	0,4136	0,00607	0,4118	0,00223	-0,44
77	0,4144	0,00136	0,4122	0,00598	-0,53
84	0,4144	0,00344	0,4114	0,00427	-0,73
91	0,4132	0,00432	0,4130	0,00345	-0,05

- Sens trame :

t (jours)	m <sub>0</sub> (g)	Ecart type	m <sub>t</sub> (g)	Ecart type	Δm (%)
0	0,4020	0,00490	0,402	0,0049	0,00
7	0,4026	0,00413	0,4012	0,00293	-0,35
14	0,4026	0,00432	0,4018	0,0044	-0,20
21	0,4040	0,00434	0,4028	0,00426	-0,30
28	0,4058	0,00412	0,4036	0,00326	-0,55
35	0,4040	0,00494	0,402	0,0029	-0,50
42	0,4068	0,00264	0,4028	0,00214	-0,99
49	0,4008	0,00349	0,398	0,00276	-0,70
56	0,4056	0,00280	0,4046	0,00356	-0,25
63	0,4092	0,00160	0,4076	0,00356	-0,39
70	0,4074	0,00459	0,4078	0,00397	-0,10
77	0,4112	0,00549	0,4082	0,00349	-0,73
84	0,4062	0,00453	0,4076	0,00393	-0,34
91	0,4100	0,00344	0,4072	0,00423	-0,69

✓ Essai pour polymère en 0.5% d'agent pro-oxydant :

- Sens chaine :

t (jours)	m <sub>0</sub> (g)	Ecart type	m <sub>t</sub> (g)	Ecart type	Δm (%)
0	0,421	0,00618	0,421	0,00618	0,00
7	0,413	0,00865	0,409	0,00846	-0,97
14	0,420	0,00607	0,414	0,00335	-1,43
21	0,419	0,01023	0,407	0,01217	-2,87
28	0,416	0,00319	0,396	0,00344	-2,50
35	0,411	0,00744	0,405	0,00528	-2,40
42	0,415	0,00417	0,401	0,00363	-3,33
49	0,416	0,00377	0,398	0,0045	-4,51
56	0,417	0,00273	0,398	0,0075	-4,55
63	0,415	0,00431	0,399	0,00314	-3,71
70	0,413	0,00434	0,399	0,00413	-3,29
77	0,417	0,00814	0,402	0,00319	-3,64
84	0,416	0,00319	0,402	0,00427	-3,51
91	0,416	0,00278	0,399	0,00511	-4,02

- Sens trame :

t (jours)	m <sub>0</sub> (g)	Ecart type	m <sub>t</sub> (g)	Ecart type	Δm (%)
0	0,4122	0,00402	0,4122	0,00402	0,00
7	0,4098	0,00256	0,4076	0,00467	-0,54
14	0,4114	0,00185	0,4086	0,00273	-0,68
21	0,4092	0,00471	0,4054	0,00450	-0,93
28	0,4106	0,00265	0,4044	0,00258	-1,51
35	0,4108	0,00331	0,4036	0,00314	-1,75
42	0,4090	0,00283	0,3996	0,00206	-2,30
49	0,4074	0,00326	0,3956	0,00326	-2,90
56	0,4102	0,00397	0,3960	0,00245	-3,46
63	0,4122	0,00223	0,3976	0,00372	-3,54
70	0,4110	0,00385	0,3970	0,00424	-3,41
77	0,4138	0,00453	0,3990	0,00283	-3,58
84	0,4126	0,00484	0,4000	0,00341	-3,05
91	0,4130	0,00310	0,3960	0,00255	-4,12

✓ Essai pour polymère en 1% d'agent pro-oxydant :

- Sens chaîne :

t (jours)	m <sub>0</sub> (g)	Ecart type	m <sub>t</sub> (g)	Ecart type	Δm (%)
0	0,4224	0,00463	0,4224	0,00463	0,00
7	0,4182	0,00397	0,4086	0,00459	-2,30
14	0,4160	0,00888	0,4074	0,00774	-2,07
21	0,4148	0,00387	0,4060	0,00482	-2,12
28	0,4162	0,00271	0,3990	0,00341	-4,13
35	0,4154	0,00561	0,3974	0,00344	-4,33
42	0,4170	0,00303	0,4002	0,00256	-4,03
49	0,4168	0,00279	0,3954	0,00256	-5,13
56	0,4150	0,00283	0,3982	0,00417	-4,05
63	0,4162	0,00293	0,3970	0,00379	-4,61
70	0,4146	0,00301	0,3972	0,00354	-4,20
77	0,4136	0,00432	0,3960	0,00329	-4,26
84	0,4142	0,00387	0,3958	0,00397	-4,44
91	0,4170	0,00255	0,3940	0,00340	-5,52

- Sens trame :

t (jours)	m <sub>0</sub> (g)	Ecart type	m <sub>t</sub> (g)	Ecart type	Δm (%)
0	0,4200	0,00322	0,4200	0,00322	0
7	0,4142	0,00319	0,4132	0,00256	-0,24
14	0,4156	0,00441	0,4126	0,00361	-0,72
21	0,4140	0,00316	0,4106	0,00403	-0,82
28	0,4134	0,00418	0,4088	0,00487	-1,11
35	0,4134	0,00265	0,4052	0,00248	-1,98
42	0,4168	0,00496	0,4062	0,00331	-2,54
49	0,4140	0,00434	0,3988	0,00614	-3,67
56	0,4146	0,00383	0,3952	0,00337	-4,68
63	0,4162	0,00431	0,3960	0,00443	-4,85
70	0,4154	0,00422	0,3968	0,00293	-4,48
77	0,4134	0,00307	0,3964	0,00162	-4,11
84	0,4156	0,00427	0,3978	0,00293	-4,28
91	0,4161	0,00255	0,3940	0,00344	-5,31

## ملخص :

يهدف هذا العمل إلى دراسة الشيخوخة الطبيعية من مادة البولي بروبيلين ( PP ) في وجود الموائية للأكسدة (0، 0.5 و 1 ٪ من الوزن) . لهذا ، تعرض عينات من الصيغ الثلاث لل 91 يوما . وقد تم أخذ العينات العادية و درست (خصائص القوة والصلابة المتناهية الصغر، والتباين الشامل و التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء) . أظهرت النتائج أن جميع الممتلكات تأثرت من جراء وجود الموائية للأكسدة . وقد تم الحصول على الآثار الأكثر أهمية عن محتويات 1 ٪ .

**مصطلحات هامة :** الشيخوخة الطبيعية ، وتدهور ، البولي ايثيلين ، البولي بروبيلين ، مضاف الأوكسو-بيوتدهور ، خصائص .

## Résumé:

Ce travail à pour objectif d'étudier le vieillissement naturel du polypropylène (PP) en présence d'un agent pro-oxydant (0, 0.5 et 1% en poids). Pour cela, les échantillons des trois formulations ont été exposés pendant 91 jours. Des prélèvement régulières ont été effectués et caractérisés (propriétés en traction, microdureté, variation de masse et analyse spectroscopique par infrarouge).

Les résultats ont montré que toutes les propriétés ont été affectées par la présence de l'agent pro-oxydant. Les effets les plus notables ont été obtenus pour la teneur de 1%.

**Mots clés :** vieillissement naturel, dégradation, polyéthylène, polypropylène, additif oxo-biodégradant, propriétés.

## Abstract:

This work aims to study the natural aging of polypropylene (PP) in the presence of a pro-oxidant (0, 0.5 and 1% by weight). For this, the samples of the three formulations were exposed for 91 days. Regular samplings were carried out and characterized (strength properties, micro hardness, mass variation, and spectroscopic analysis infrared). The results showed that all properties were affected by the presence of the pro - oxidant. The most significant effects were obtained for the content of 1%.

**Keywords:** natural aging, degradation, polyethylene, polypropylene, pro-oxidant additive, properties.