

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



École Nationale Polytechnique

Département du Génie de l'Environnement

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

**Mémoire de Master en
Génie de l'environnement**

Thème :

Etude du vieillissement artificiel 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

À tous ceux qui m'aiment

ET,

À tous ceux qui j'aime.

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 semblaient perdus.

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. BENBERM ingénieur, société Sasace , en tant que co-promoteur, pour tous les précieux conseils qu'il m'a donné, 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 de thèse : 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 de 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 sa disponibilité tout au long des travaux au sein des laboratoires de Sasace et pour l'aide et le temps qu'il a 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 gentilles

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION	1
--------------------	---

CHAPITRE I : POLYMERES UTILISES

1. POLYPROPYLENE	3
1.1. Définition	3
1.2. Propriétés du polypropylène	4
1.2.1. Propriétés physiques	4
1.2.2. Propriétés mécaniques	5
1.2.3. Propriétés chimiques – corrosion	5
2. POLYETHYLENE	6
2.1. Polyéthylène basse densité (PEBD)	7
2.2. Polyéthylène haute densité (PEHD)	7
2.3. Propriétés des polyéthylènes	8
2.3.1. Propriétés mécaniques	8
2.3.2. Propriétés thermiques	8
2.3.3. Résistance aux agents chimiques	9

CHAPITRE II : VIEILLISSEMENT DES POLYMERES

1. Modes de vieillissement	11
1.1. Vieillissement naturel	11
1.2. Vieillissement artificiel (accélééré)	12
2. Généralités sur le vieillissement des polymères	13
2.1. Vieillissement physique	13
2.2. Vieillissement chimique	14
2.2.1. Vieillissement thermochimique des polymères	14
2.2.2. Vieillissement photochimique des polymères	15
2.2.3. Équipements d'un appareil de vieillissement accéléré	17
3. Biodegradation	17
3.1. Définitions	18

3.2.	Mécanisme de biodégradation	18
3.3.	Polymères oxo-biodégradables	19
3.3.1.	Définition	19
3.3.2.	Processus de dégradation	20
3.3.3.	Additif pro-oxydant/pro-dégradant	20

CHAPITRE III : TECHNIQUES ANALYTIQUES DE CARACTERISATION DU VIEILLISSEMENT DES POLYMERES

1.	Analyse thermogravimétrique (ATG)	23
2.	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	24
2.1	Principe	24
2.2.	Techniques couplées ATG / DSC :.....	24
3.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	25
4.	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier	26
5.	Essais de dureté	27
6.	Essai de traction	27

CHAPITRE IV : METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

1.	Préparation des éprouvettes	29
2.	Description générale de l'appareil d'essai	29
3.	Essai du vieillissement artificiel	31
4.	Caractérisation des échantillons vieillis	32
4.1.	Propriétés mécaniques	33
4.1.1.	Essai de la traction	33
4.1.2.	Essai de dureté	34
4.2.	Propriétés physico-chimiques	34
4.2.1.	Evolution de la variation de masse	34
4.2.2.	Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	35

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

1.	Propriétés d'aspect	37
2.	Propriétés mécaniques	37
2.1.	Test de traction	37
2.2.	Essai de micro-dureté	44

3. Propriétés Physico-chimiques	44
3.1. Evolution de la perte de masse	44
3.2. Spectroscopie infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF)	45
CONCLUSION	51

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Propriétés mécaniques des polypropylènes	5
Tableau I. 3 : Classification du polyéthylène	7
Tableau I. 4: Propriétés mécaniques des différents polyéthylènes	8
Tableau I. 5 : Température d'utilisation et température de fusion des PE	8
Tableau IV. 1 : Matière et nature chimique des constituants des toiles enduites	29
Tableau IV. 2 : Formulations des types de sacs utilisés	29
Tableau IV. 3 : Spécifications techniques du Cabinet climatiques TK 120	31
Tableau V. 1 : Evolution de l'allongement à la rupture $\Delta\epsilon$ (%) en fonction du temps de vieillissement accéléré.....	39
Tableau V. 2 : Evolution de la force de traction ΔF (%) en fonction du temps de vieillissement accéléré.....	42
Tableau V. 3 : Evolution des modules d'Young en fonction du temps de vieillissement artificiel.	43
Tableau V. 4 : Dureté du polymère à 0% d'agent pro-oxydant.....	44
Tableau V. 5 : Dureté du polymère en 1% d'agent pro-oxydant.....	44
Tableau V. 6 : Les bandes caractéristiques du polypropylène de référence	48
Tableau V. 7 : Les bandes caractéristiques du polyéthylène de référence	48
Tableau V. 8 : Indice carbonyle à 1713cm-1 et 1733 cm-1 pour le polymère à 0.5% d'APO.....	49
Tableau V. 9 : Indice carbonyle vers 1713cm-1 et 1733 cm-1 pour polymère en 1 % d'APO.....	49

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Formule chimique du polypropylène.....	3
Figure I. 2 : Structure moléculaire du polypropylène	3
Figure I. 5 : Formule chimique du polyéthylène	6
Figure II.1 : Spectre solaire selon la Norme ISO 4321-2	15
Figure II.2 : Mécanisme de biodégradation : deux phases essentielles	19
Figure III. 1 : Différents niveaux d'information sur les polymères biodégradables	23
Figure III. 2 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre faisceau et échantillon	25
Figure III. 3 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier	26
Figure IV. 1 : Echantillons dans l'enceinte climatique	32
Figure IV. 2 : Testomètre assisté par ordinateur	33
Figure V. 1 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement accéléré pour les échantillons de 0% d'additif pro-oxydant.	37
Figure V. 2 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement accéléré pour les échantillons de 0.5% d'additif pro-oxydant.	38
Figure V. 3 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement accéléré pour les échantillons de 1% d'additif pro-oxydant.	38
Figure V. 4: Evolution de l'allongement à la rupture $\Delta\epsilon$ (%) en fonction du temps de vieillissement artificiel.	40
Figure V. 5 : Evolution de la force de traction en fonction du temps de vieillissement accéléré pour les échantillons à 0% d'additif pro-oxydant.	40
Figure V. 6 : Evolution de la force de traction en fonction du temps de vieillissement accéléré pour les échantillons à 0,5% d'additif oxo-biodégradant.	41
Figure V. 7 : Evolution de la force de traction en fonction du temps de vieillissement accéléré pour les échantillons à 1% d'additif oxo-biodégradant.	41
Figure V. 8: Evolution de la force de traction ΔF (%) en fonction du temps de vieillissement artificiel.	43
Figure V. 9 : Evolution de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement.	45
Figure V.10 : Spectre IRTF-ATR des échantillons en 0% de pro-oxydant, témoins et vieillis.	46
Figure V.11 : Spectre IRTF-ATR des échantillons à 0.5% de pro-oxydant témoin et vieilli.	47
Figure V.12 : Spectre IRTF-ATR des échantillons à 1% de pro-oxydant témoin et vieilli.	47

LISTE DES ABRÉVIATIONS

APO : Agent pro-oxydant.

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

UV : rayonnement ultraviolet

λ : Longueur d'onde

γ : Rayonnement gamma

μm : Micromètre

σ : Contrainte à la rupture

ε : Déformation à la rupture (allongement à la rupture).

°C : Degré Celsius.

INTRODUCTION :

La croissance des matières plastiques dans l'environnement est un sujet de grande préoccupation conduisant à des problèmes de gestion de l'environnement et des déchets à long terme. La dégradation des déchets plastiques par diverses méthodes est l'une des alternatives pour résoudre ces problèmes [1].

Depuis la seconde moitié du 20^e siècle, de nombreux chercheurs ont tenté de produire des matières plastiques dégradables avec des faibles coûts à partir de polyoléfinés. Le potentiel de dégradabilité et biodégradabilité ultime a commencé à être considérée dans les années 1970, comme des attributs spécifiques pour des applications dans l'emballage et les segments de marché agricoles. Les caractéristiques générales des plastiques qui les rendent attrayants pour un grand nombre des utilisations courantes, y compris les emballages, sont la force et la ténacité, la durabilité et la longue durée de vie, le poids léger, les excellentes propriétés de barrière pour l'eau et les gaz, la résistance à la plupart des agents chimiques, l'excellente capacité de processus et le faible coût[2].

Le polypropylène (PP) est un polymère largement utilisé dans le secteur des emballages. Son principal inconvénient est la non biodégradabilité, d'où l'ampleur des déchets générés suite à son utilisation.

Le recyclage est utilisé pour éliminer les déchets et réduire l'utilisation de sources naturelles comme le pétrole ou d'autres matières. Toutefois, cette méthode ne peut traiter tous les déchets et l'accumulation des matières plastiques à la décharge est encore dans un état critique. Les déchets et polluante peuvent être jetés en le brûlant à la décharge, mais cette technologie est coûteuse. Pour cette raison, le plastique oxo-biodégradable devient une méthode alternative pour pallier à ces problèmes et respecter l'écosystème.

Ce projet porte sur l'étude du vieillissement artificiel du polypropylène oxo-biodégradable. Nous étudierons au premier chapitre les polymères utilisés, représentés par le polypropylène et le polyéthylène, puis dans le deuxième chapitre, les différents modes et types de vieillissements que subit ces polymères. Dans une troisième partie, nous présentons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation du vieillissement, et dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats des expériences et d'analyses effectués sur les sacs en polypropylène oxo-biodégradable. Et, on termine par une conclusion générale sur cette étude.

Chapitre 1

« Polymères utilisés »

Polyoléfine est le nom générique de types de plastiques qui comprennent les polyéthylènes - polyéthylène basse densité (LDPE), polyéthylène basse densité linéaire (LLDPE) et polyéthylène haute densité (HDPE) - et le polypropylène (PP).

Les polyoléfines sont produites à partir de pétrole ou de gaz naturel par un procédé de polymérisation, dans lequel les monomères sont interconnectés en présence d'un catalyseur pour constituer des chaînes longues (polymères) [3].

1. POLYPROPYLENE :

1.1. Définition :

Les polypropylènes (PP) (Figures 1.1) sont des matériaux thermoplastiques semi-cristallins obtenus par la polymérisation du propylène. Ils existent sous trois formes, suivantes, qui dépendent du mode d'organisation des groupes méthyle par rapport au plan de la chaîne [4]. Deux sont stéréorégulières (isotactique et syndiotactique) et la troisième n'a pas une structure régulière et est appelé atactique comme schématisé en **figure I.2** [5]:

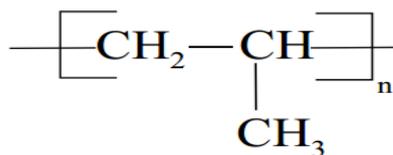


Figure I.1: Formule chimique du polypropylène

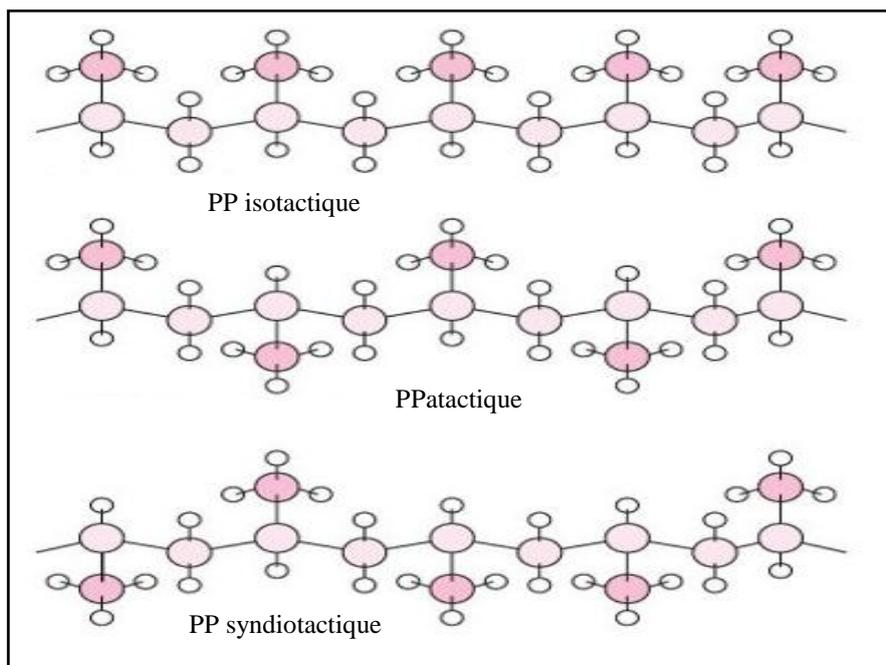


Figure I. 2 : Structure moléculaire du polypropylène [5].

- **Polypropylène isotactique** : les groupes méthyles sont répartis du même côté de la chaîne macromoléculaire ;
- **Polypropylène syndiotactique** : les groupes méthyles sont disposés alternativement de par et d'autre de la chaîne macromoléculaire ;
- **Polypropylène atactique** : dans ce cas, la répartition des groupes méthyles est aléatoire.

Le polypropylène n'est intéressant industriellement que sous sa forme isotactique dont le taux d'isotacticité se situe entre 90 et 98 %. L'isotacticité est obtenue par l'emploi de catalyseurs ioniques de Ziegler dits stéréospécifiques. Les polypropylènes isotactiques se répartissent en trois familles, qui sont les suivantes [4]:

- ✓ **Les homopolymères** : ils sont obtenus par polymérisation d'un seul monomère, le propylène. On recherche l'isotacticité maximale, les homopolymères ont une grande rigidité et une faible tenue au choc à froid.
- ✓ **Les copolymères** : ils sont obtenus par copolymérisation du propylène et de l'éthylène. L'ordre de succession des unités monomères dans la chaîne obéit aux lois du hasard.
- ✓ **Les copolymères séquencés (à blocs)** : ils sont obtenus par la polymérisation successive du propylène puis de l'éthylène.

1.2. Propriétés du polypropylène :

Les propriétés des polypropylènes sont étroitement liées à leur structure. Les paramètres caractéristiques sont le degré de cristallinité ou l'indice d'isotacticité et leur composition chimique : homopolymère, copolymère statistique ou séquencé, leur masse moléculaire et leur distribution en masse moléculaire [4].

1.2.1. Propriétés physiques :

Le polypropylène est le plus léger des thermoplastiques usuels. Ses propriétés physiques sont les suivantes [4]:

- ✓ Température de fusion : 145 ~ 170°C ;
- ✓ Température de transition vitreuse T_g : -10 ~ 0°C ;
- ✓ Densité : ~ 0,9 ;
- ✓ Module d'Young : ~ 1,5 GPa.

Le polypropylène est dur, rigide et résistant à l'abrasion. Pour augmenter ses propriétés physiques, il est courant qu'il soit chargé en fibre de verre, à hauteur de 10 à 30% en général.

1.2.2. Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques sont regroupées dans le **tableau I. 1** :

Tableau I. 1: Propriétés mécaniques des polypropylènes [4]

Propriétés	Unités	PP Homopolymère	PP copolymère séquencé	PP copolymère statistique
Masse volumique	g/cm ³	0.905 – 0.900	0.900 – 0.900	0.900
Indice de fluidité – 230°C 2.16 kg	g/10min	2.5 – 20	3 - 40	5
Contrainte à la traction au seuil d'écoulement	MPa	32	24	24
Allongement à la rupture	%	8005 - 1000	8005 - 1000	
Module d'élasticité en traction	MPa	1200 - 1000	1000	
Rigidité en torsion à 100°C	MPa	80	48 - 70	29

1.2.3. Propriétés chimiques – corrosion :

- Les polypropylènes possèdent une très grande stabilité chimique; à des températures inférieures à 60°C, ils sont pratiquement insolubles. Ils ne sont attaqués ni par les acides, ni par les bases, ni par les solutions de sels. Ils sont insolubles dans l'eau et sont reconnus utilisables pour des applications alimentaires ;
- Les polypropylènes présentent une excellente résistance à la fissuration sous contrainte en présence des savons, détergents et alcools ;
- Les polypropylènes à l'état naturel sont sensibles à la dégradation par les rayons ultraviolets [6].

2. POLYETHYLENE :

Le polyéthylène est un matériau thermoplastique obtenu par polymérisation de l'éthylène (C₂H₄) menant à des macromolécules composées par la répétition du motif $-(CH_2)-$. C'est probablement le polymère le plus couramment utilisé. En effet, il est employé pour la fabrication des sacs plastiques, des bouteilles d'emballage et de certains jouets [7].



Figure I. 5 : Formule chimique du polyéthylène

L'histoire des polyéthylènes commença en 1933, au sein de la société anglaise I.C.I, où l'on découvrit dans l'autoclave de faibles quantités d'une poudre blanche, le polyéthylène. Cependant, c'est seulement six ans plus tard que la première installation pour l'élaboration du polyéthylène vit le jour.

À l'époque, le polyéthylène fut appelé « polyéthylène haute pression », parce que la réaction d'éthylène en polyéthylène se fait grâce aux pressions très élevées. Le signe actuel normalisé est PEBD ou LDPE, c'est-à-dire polyéthylène basse densité (low density).

En 1953, presque simultanément, K. Ziegler, de l'institut Max-Planck, à Essen-Mühlheim, et les chimistes de la Phillips Petroleum Company, aux États-Unis, ont réussi la polymérisation d'éthylène à basses pressions, à l'aide de certains catalyseurs; ce matériau est appelé « polyéthylène basse pression ». Néanmoins, il s'agit d'un polyéthylène basse pression plus dense et, par conséquent, il est normalisé par PEHD ou HDPE, c'est-à-dire polyéthylène haute densité (high density).

Aujourd'hui il est possible, grâce à des « catalyseurs métallocènes », de manipuler les réactions de polymérisation. La catalyse utilisant des complexes métallocènes du titane et du zirconium permet de perfectionner les polyéthylènes [8].

Conventionnellement, le polyéthylène est classé selon trois groupes de densité, comme le montre le tableau suivant :

Tableau I. 3 : Classification du polyéthylène [12]

Densité de la résine (g.cm ³)	Type de PE selon ASTM D883	Type de PE selon ASTM D1248
0,910 – 0,925	Basse densité	Faible densité (Type I)
0,919 – 0,925	Basse densité linéaire (copolymère)	
0,926 – 0,940	Moyenne densité	Moyenne densité (Type II)
0,926 – 0,940	Moyenne densité linéaire (copolymère)	
0,941 – 0,960	Haute densité	Haute densité (Type III)
0,961 et plus		Haute densité (Type IV)

2.1. Polyéthylène basse densité (PEBD) :

Le polyéthylène basse densité (PEBD) est produit par polymérisation radicalaire de l'éthylène, sous des pressions de 100 à 350 MPa et des températures de 150 à 300°C.

Les procédés haute pression sont caractérisés par un milieu réactionnel constitué d'une solution de polymère et de monomère. La teneur en polymère atteint 16 à 30 % en masse. Elle est représentative du taux de conversion par passe et dépend du type de réacteur utilisé et de la qualité désirée.

Le polymère obtenu, séparé par détente successive, est finalement repris à l'état fondu (entre 200 et 300°C) par une extrudeuse, puis transformé en granulés [9].

2.2. Polyéthylène haute densité (PEHD) :

Le polyéthylène haut densité est obtenu par des procédés de polymérisation de l'éthylène à basse pression, seul ou avec des comonomères. Les premières unités de production datent du milieu des années cinquante. Les développements les plus récents proviennent des procédés de polymérisation en phase gazeuse. D'autres procédés en phase gazeuse ont été développés et améliorés par la suite [10].

- **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 mégapascals. 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 [11].

- **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 [11].

2.3. Propriétés des polyéthylènes :

2.3.1. Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques des PE sont souvent très différentes (**Tableau I. 4**). La densité varie beaucoup entre les PELD et les PEHD. Ces matériaux se distinguent par un taux de cristallisation variable : pour les PEBD, il se situe entre 40 et 50 % ; pour les PEHD, entre 60 et 80 %.

La viscosité de tous les PE est élevée. L'allongement à la rupture peut atteindre 100% en fonction du matériau [8].

Tableau I. 4: Propriétés mécaniques des différents polyéthylènes [12]

Propriétés	PE-HD	PE-BD	
		Film	Plaquette
Traction (MPa)	25 - 30	8 - 15 / 7 - 10	
Résistance à la rupture (MPa)	30 - 35	9 - 23 / 8 - 10	
Allongement rupture (%)	500 - 1100	150 - 1100 / 300 - 800	
Module d'élasticité en traction (MPa)	800 - 1100	200 - 500 / 190 - 280	
Dureté shore D	66	40 - 47 / 40 - 47	

2.3.2. Propriétés thermiques :

La température d'utilisation (de courte durée) et la température de fusion sont regroupées dans le tableau suivant [8]:

Tableau I. 5 : Température d'utilisation et température de fusion des PE

Type	Température d'utilisation	Température de fusion
PE-BD	80 - 90 °C	105 - 110 °C
PE-BDL	90 - 115 °C	115 - 130 °C
PE-HD	90 - 120 °C	130 - 135 °C

2.3.3. Résistance aux agents chimiques :

Grâce à leur structure homopolaire, les PE ont une assez bonne résistance aux agents chimiques. Les PEMD et les PEHD se comportent encore mieux que les PEBD ou les PEBDL. La cristallinité et la densité déterminent également la résistance aux agents chimiques. La résistance est meilleure si la cristallinité est plus élevée, mais elle baisse légèrement si la température augmente.

Tous les PE sont peu perméables à la vapeur d'eau. En revanche, les PE sont perméables aux arômes et les laissent passer à forte dose. Si la perméabilité à la vapeur d'eau et aux gaz est recherchée pour l'emballage, il faut élaborer un composite de PE et d'une autre matière plastique. La résistance aux agents chimiques est un plus faible pour les copolymères [8].

Chapitre 2

«Vieillissement des polymères»

Le 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 [13].

On peut utiliser deux techniques pour étudier ces dégradations dans le temps:

- Vieillessement naturel.
- Vieillessement artificiel.

1. Modes de vieillissement :

1.1. Vieillessement naturel :

Le vieillissement naturel d'une matière 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 [14].

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 [14].

Facteurs extérieurs liées à l'environnement [14]:

- ✓ Effet des radiations solaires ;
- ✓ Effet de l'oxygène ;
- ✓ Effet de la température;
- ✓ Effet des variations climatiques.

Facteurs intérieurs liés au polymère [14]:

- ✓ Effet de la structure chimique ;
- ✓ Effet de la tacticité ;
- ✓ Effet des additifs.

1.2. Vieillessement artificiel (accéléré) :

Pour étudier le comportement d'un produit sur une longue durée de vie (des années ou des dizaines d'années), il n'est pas pratique de faire un essai complet, alors il peut être opté pour un essai accéléré. Ceci est réalisé dans un laboratoire en exposant le produit à une température et un rayonnement UV donnée. De même, dans le laboratoire, les conditions peuvent être contrôlées, ce qui permet d'identifier les différentes sources de dégradation présentes dans l'environnement.

Cependant, l'utilisation de températures supérieures à celles trouvées dans l'environnement naturel ou un rayonnement UV avec des longueurs d'ondes plus basses que celles présentes dans la radiation solaire peut provoquer des réactions chimiques qui n'ont pas lieu dans le vieillissement naturel, infirmant ainsi l'essai [15].

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 [14].

L'accélération par voie thermique en présence d'oxygène connue sous le nom de thermo-oxydation est la plus utilisée. Les résultats sont par la suite interpolés avec l'équation d'Arrhenius pour prévoir le comportement du polymère à température ambiante. Cependant, les réactions de thermo-oxydation ne sont pas les mêmes et n'ont pas les mêmes proportions qu'à température ambiante. Ceci peut mener à des conclusions imprécises quant à la durée de vie du polymère ou à l'efficacité d'un stabilisant [14, 15].

L'énergie solaire est le facteur principal dans la dégradation des polymères. La simulation de la distribution de l'énergie du spectre solaire est d'une importance capitale dans le vieillissement accéléré des polymères. Les sources de lumière les plus utilisées sont : l'arc à xénon, l'arc à carbone, la lampe à fluorescence et la lampe à mercure. La comparaison des spectres ultraviolets des différentes sources de lumière artificielles montre que l'arc à xénon donne une meilleure reproduction du spectre solaire [14].

Le vieillissement naturel s'avère indispensable pour éviter toute erreur dans la prédiction de la durée de vie d'un matériau. 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 [16].

2. Généralités sur le vieillissement des polymères :

Le vieillissement correspond à une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication [17]. Cette évolution peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assurent leur cohésion mécanique, de leur composition ou de sa morphologie.

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,...) [18].

Les différents mécanismes responsables de la dégradation des polymères peuvent être classés dans deux grandes catégories : les vieillissements physiques et chimiques [13].

2.1. Vieillessement physique :

Le vieillissement physique est l'ensemble des processus de vieillissement dans lesquels la structure chimique des macromolécules est préservée [19]. Donc, par convention, on appelle vieillissement physique tout phénomène de vieillissement n'impliquant pas une altération chimique des macromolécules ou des additifs [13].

On distingue deux mécanismes importants de vieillissement physique :

- Selon la présence d'un élément extérieur comme [20]:
- La pénétration de petites molécules de solvant (eau) entre les macromolécules, ce qui détruit les liaisons secondaires entre celles-ci et accroît la mobilité moléculaire.
- La disparition de plastifiants par évaporation, biodégradation ou tout autre processus. Ceci provoque souvent une rigidité et une fragilisation du matériau.
- La fissuration sous contrainte mécanique en présence d'un tensioactif. Dans ce cas, un polymère ductile se rompt de manière apparemment fragile à une contrainte de moins d'un dixième de sa contrainte de rupture.

➤ D'autres mécanismes se font sans apport d'éléments extérieurs :

Une évolution de l'arrangement des chaînes moléculaires avec la température, par exemple après le refroidissement consécutif à une opération de mise en œuvre, l'état structural n'est pas stable. On dit qu'il y a relaxation structurale [20].

2.2. Vieillessement chimique :

Le vieillissement chimique concerne tous les phénomènes conduisant à une modification chimique du matériau. Dans la pratique, il s'agit le plus souvent d'un vieillissement entraîné par l'attaque d'un réactif chimique. On rencontre donc différents modes de dégradation, tels que thermochimique (thermo-oxydant), photochimique, radiochimique ou hydrolytique. Dans le cadre de cette étude, c'est plus particulièrement le vieillissement thermochimique et photochimique qui nous intéresse [21].

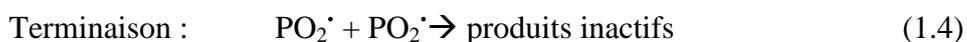
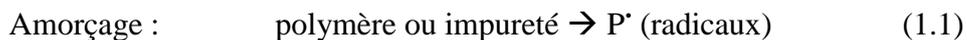
2.2.1. Vieillessement thermochimique des polymères :

Le vieillissement thermochimique est, par convention, tout vieillissement chimique en atmosphère inerte ou dans l'air, dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe : la température [22].

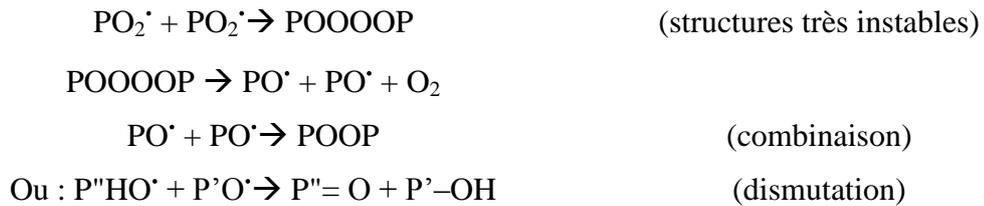
❖ Vieillessement thermo-oxydant :

L'oxydation se propage essentiellement par arrachement d'atomes d'hydrogène, et le classement des stabilités est, en général, celui des énergies de dissociation des liaisons C-H les plus faibles [22].

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 [22] :



Divers mécanismes de terminaison sont possibles :



On peut donc s'attendre à ce que des hydroperoxydes (PO_2H), des peroxydes (PO_2P), des cétones ou des aldéhydes ($\text{P}'=\text{O}$) et des alcools (POH) soient formés par ce processus standard [23].

2.2.2. Vieillessement photochimique des polymères:

Le rayonnement ultraviolet est le rayonnement électromagnétique de longueur d'onde comprise entre 100 et 400 nm. Le spectre solaire s'étend entre 200 nm et l'infrarouge. La partie comprise entre 200 et environ 300 nm est filtrée par l'atmosphère terrestre (la couche d'ozone). Nous nous intéressons donc essentiellement aux longueurs d'ondes du proche UV : $300 \leq \lambda \leq 400$ nm.

Le rayonnement visible ($\lambda \geq 400$ nm) et a fortiori l'IR ($\lambda \geq 800$ nm) ne sont pas assez énergétiques pour induire un vieillissement photochimique significatif dans les polymères industriels [23].

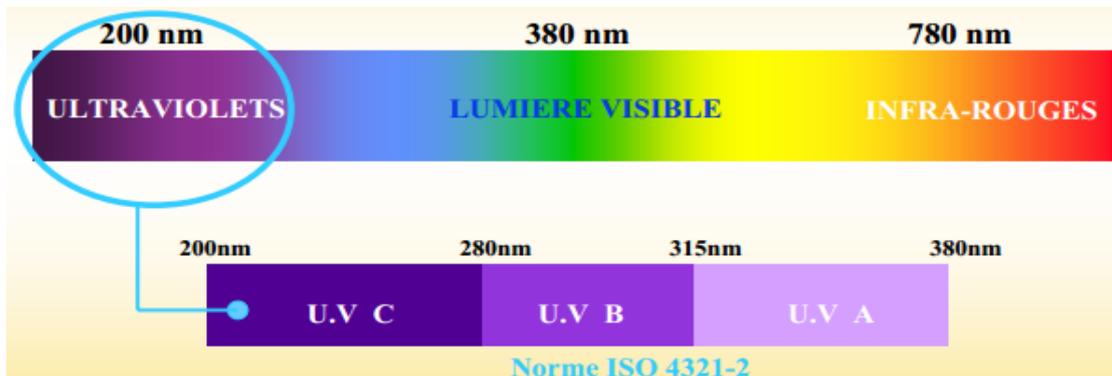


Figure II.1 : Spectre solaire selon la Norme ISO 4321-2

❖ Absorption de l'UV par les polymères :

On peut distinguer trois familles de polymères [24] :

- La famille A : comporte tous les polymères dont le motif monomère est totalement dépourvu d'absorption dans l'UV solaire ($\lambda \geq 300$ nm). Exemple des polyoléfinés (PE, PP, etc) appartiennent à cette famille pour laquelle l'absorption d'UV ne peut être due

qu'à des impuretés ou à des irrégularités structurales. En l'absence d'oxygène, ces polymères ne subissent aucun vieillissement sous UV solaire.

- La famille B : comporte tous les polymères aromatiques dont une bande d'absorption, propre au noyau benzénique, culmine généralement au voisinage de 270 – 280 nm mais comporte une partie significative à $\lambda > 300$ nm. Certains de ces polymères sont photo-réactifs dans l'UV solaire.
- La famille C : comporte les polymères dans lesquels on a délibérément introduit des groupements absorbants (et éventuellement photo-réactifs dans l'UV solaire). On vise ainsi des propriétés particulières, par exemple fluorescence, phosphorescence, forte absorption UV en vue d'une stabilisation ou au contraire photo-dégradabilité. Dans ce dernier cas, les groupements en question sont le plus souvent des cétones introduites par copolymérisation dans des polymères de la famille A ou plus rarement de la famille B (polymères photodégradable).

Dans la mesure où les essais de vieillissement photochimique sont censés apporter des informations exploitables sur le comportement en vieillissement naturel, il est recommandé d'utiliser des sources n'émettant pas aux longueurs d'onde inférieures à 300 ± 10 nm. Il existe quatre catégories de sources remplissant cette condition et utilisées dans les essais de vieillissement photochimique [24] :

- les lampes à vapeur de mercure (LM) haute pression avec filtres borosilicate ;
- les lampes fluorescentes (LF) dont le phosphore émet un spectre continu dans le proche UV avec un maximum au voisinage de 366 nm ;
- les lampes à arc dans le xénon (LX) avec filtres borosilicate ;
- le spectre solaire concentré (SC) par des systèmes de miroirs.

Sur le plan pratique [22]:

- Le vieillissement photochimique est un phénomène superficiel, l'épaisseur dégradée étant une fonction décroissante de l'absorptivité du matériau. Dans le cas des photo-oxydations, l'épaisseur de la couche dégradée peut, bien sûr, être limitée par la diffusion d'O₂ ;
- Il existe des moyens d'augmenter l'absorptivité du matériau en incorporant par exemple des pigments du type TiO₂ ou noir de carbone, ou des absorbeurs UV.

2.2.3. Équipements d'un appareil de vieillissement accéléré :

L'élément le plus important est, bien sûr, la source de lumière. Les principaux accessoires sont les suivants [22]:

- le système de régulation de l'intensité lumineuse : il est important, surtout pour les lampes au xénon dont le vieillissement sur quelques centaines d'heures ne peut pas être négligé (il est souhaitable que la régulation porte sur la partie UV du spectre et non sur l'énergie globale) ;
- le système porte-échantillons assurant l'homogénéité du flux lumineux (manège) : le flux énergétique UV (entre 300 et 400 nm) au niveau des échantillons ne doit pas être très inférieur à 1 mW/cm^2 ;
- le système de commutation « jour/nuit » ;
- les régulations de température et d'hygrométrie ;
- le système d'aspersion des échantillons par de l'eau distillée pour la simulation de la pluie;
- le programmeur de cycles jour/nuit et sec/humide.

3. BIODEGRADATION :

La biodégradabilité de la plupart des polymères biodégradables est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de petites tailles. Ces derniers sont assimilables par les micro-organismes pour leur biosynthèse en libérant du CO_2 et de l'eau.

Ce n'est pas le cas des thermoplastiques non dégradables (PE, PP, etc.) dont le squelette carboné est constitué de liaisons covalentes C – C stables [26].

Grâce aux enzymes qu'elles sécrètent, les micro-organismes peuvent utiliser les polymères et leurs produits de dégradation comme source de carbone et d'énergie. Les champignons et les bactéries en sont les principaux acteurs [26].

La dégradation s'opère en deux étapes ; elle s'effectue par *hydrolyse* et par *fragmentation*, par rupture de la liaison ester dans la chaîne macromoléculaire. Pour cela, la masse molaire est réduite jusqu'à ce que l'acide lactique et les oligomères de basses masses molaires soient métabolisés naturellement par les micro-organismes en produisant du CO_2 et de l'eau (H_2O). La dégradation est plus rapide dans un environnement à grande humidité [26].

3.1. Définitions :

La biodégradation peut être décrite comme un phénomène de dégradation, de décomposition de matières organiques par l'action des micro-organismes (bactéries, enzymes, champignons). Il s'agit d'une fragmentation avec modification chimique et perte des propriétés mécaniques. Le matériau est converti en dioxyde de carbone (CO_2), en eau (H_2O), et/ou en méthane (CH_4) et éventuellement en une nouvelle biomasse et des résidus [27].

3.2. Mécanisme de biodégradation :

La biodégradation a lieu en deux étapes (**figure II. 2**).

✓ **Première étape** : détérioration du polymère, biofragmentation

Cette première étape correspond soit à une détérioration physico-chimique du produit, soit à une biofragmentation du produit. Dans le cas de la détérioration physico-chimique, elle est généralement provoquée par des agents extérieurs (mécanique comme le broyage, chimique comme l'irradiation UV ou thermique comme la pasteurisation). Dans le cas d'une biofragmentation, elle est provoquée par des êtres vivants (bactéries, champignons, vers de terre, insectes...).

Cette première étape, très utile, a pour résultats le morcellement du matériau qui permet une augmentation de la surface en contact avec les micro-organismes [27].

✓ **Seconde étape** : bioassimilation, minéralisation

Il s'agit de la digestion du matériau par les micro-organismes et les enzymes (bioassimilation) qui vont le transformer en métabolites, assimilés par la suite dans les cellules, puis minéralisés. Il y a alors formation de molécules simples, telles que CO_2 , CH_4 , H_2O , et d'une nouvelle biomasse [27].

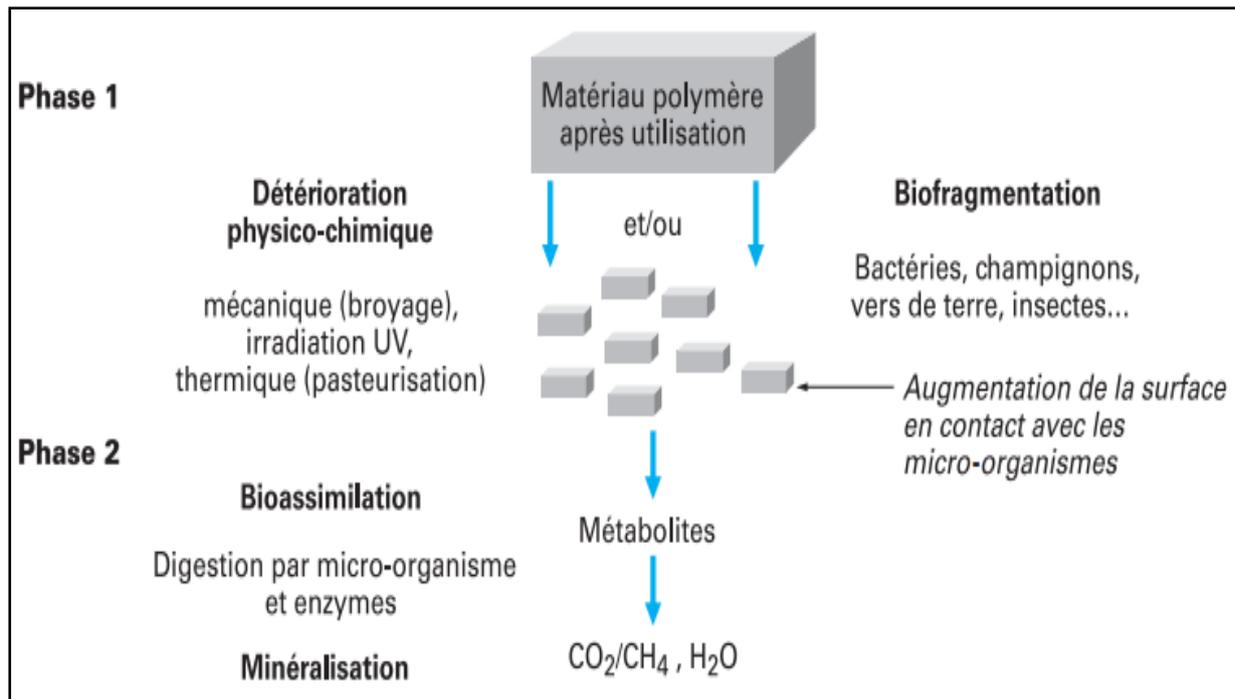


Figure II.2 : Mécanisme de biodégradation : deux phases essentielles [27]

3.3. Polymères oxo-biodégradables :

3.3.1. 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 [27]:

- 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.

Le terme oxo-biodégradation est définie par le CEN (organisme européen de normalisation) comme : « Une dégradation résultant de l'oxydation et des phénomènes à médiation cellulaire, soit simultanément, soit successivement du polymère. ».

3.3.2. Processus de dégradation :

La dégradation est un processus qui se déroule dans de nombreux matériaux. La vitesse dépend de l'environnement. Les plastiques en polyéthylène conventionnel (PE) et le polypropylène (PP) mettront généralement des décennies à se dégrader. Mais les produits oxo-biodégradable utilisent un pro-dégradant qui accélère la dégradation moléculaire des polyoléfines et incorpore des atomes d'oxygène dans les molécules de bas poids moléculaire résultant. Cette modification chimique permet la dégradation du matériau par les micro-organismes d'origine naturelle.

Ce genre de plastique, si abandonné dans la nature, il se dégrade à des chaînes oxygénés de bas poids moléculaire au sein de 2-18 mois en fonction du matériau et de la température et d'autres facteurs dans l'environnement.

Le premier processus de dégradation en plastique oxo-traité est une scission de chaîne par oxydation qui est catalysée par les sels métalliques menant à oxygéné (hydroxylée et carboxylée) des molécules à chaîne courte. Les produits oxo-biodégradables ne se dégradent pas immédiatement dans un environnement ouvert, car ils sont stabilisés à donner au produit une durée de vie utile.

Un plastique « oxo-bio » a la même force que le plastique ordinaire, mais elle se convertit automatiquement et entièrement en présence d'oxygène à des matériaux biodégradables après sa durée de vie utile désigné.

La lumière et les températures élevées ne sont pas nécessaires pour le processus de conversion, mais ils vont l'accélérer. Même l'humidité n'est pas nécessaire [28].

3.3.3. 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 Fe^{+3} , Co^{+2} et 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 Fe^{+3} , et la dégradation thermo-oxydante peut être favorisée par Co^{+2} et Mn^{+2} . En conséquence, les produits de faible poids moléculaire d'oxydation sont formés rapidement, et ils sont prétendus être facilement biodégradation 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 [29].

Chapitre 3

**« Techniques analytiques de
caractérisation du vieillissement
des polymères »**

Plusieurs techniques analytiques ont été utilisées pour surveiller l'étendue et la nature de l'oxo-biodégradation (**figure III. 1**). Ces techniques de caractérisation sont destinées à étudier les propriétés physiques, mécaniques et chimiques du polymère avant et après la dégradation. Ce qui aidera à la compréhension de la mesure ainsi que le mécanisme de dégradation. L'étude des propriétés mécaniques comprend, généralement, la mesure de la résistance à la traction et la déformation à la rupture. Les propriétés physiques des polymères sont surveillées : la morphologie (microfissures, la fragilisation par MEB, microscopie de transmission optique), densité, angle de contact, viscosité, la distribution du poids moléculaire, la température de transition vitreuse (T_g) (en faisant l'ATG et DSC), et l'évolution de la cristalline et les régions amorphes (diffraction des rayons X, SAXS et WAXS). Les changements des propriétés chimiques qui pourraient être mesurés comprennent la formation ou la disparition des groupes fonctionnels tels que déterminé par spectroscopie FTIR [30].

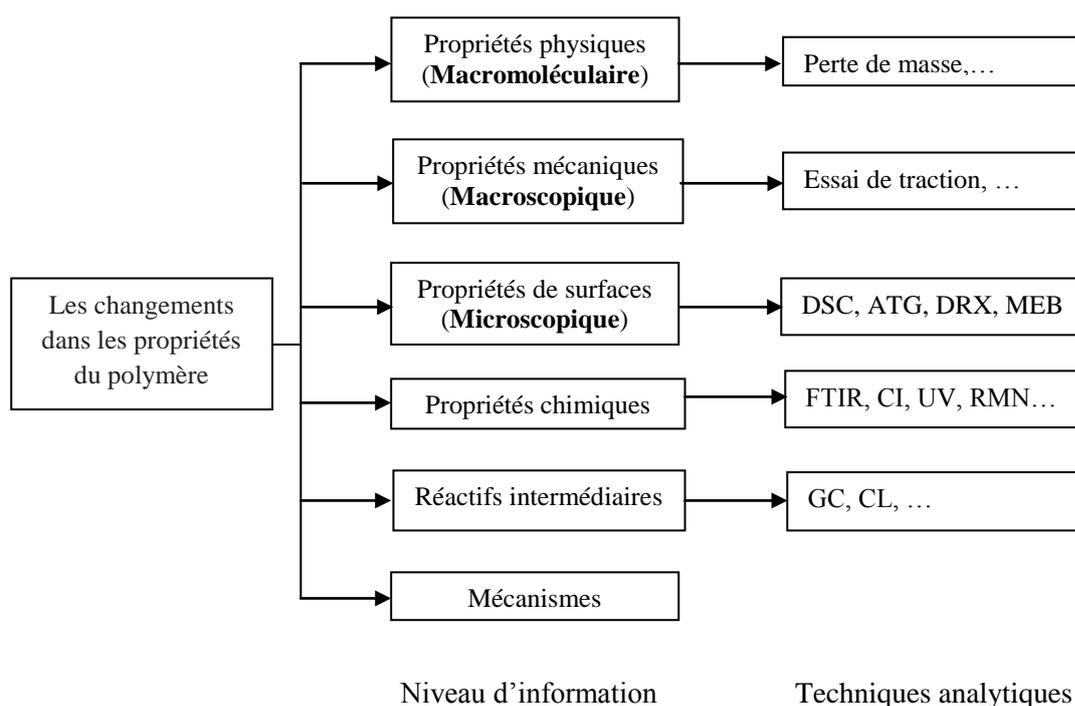


Figure III. 1 : Différents niveaux d'information sur les polymères biodégradables

1. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

La plupart des phénomènes physiques, chimique ou physico-chimique se caractérisent par des variations de masse des échantillons réactifs lorsque ces échantillons sont soumis à

des conditions d'environnement diverses, tel que, par exemple, un changement de la température.

La thermogravimétrie est donc basée sur une pesée de la masse de l'échantillon. La thermo-balance permet de porter un solide à des températures déterminées, en enregistrant les variations de masse en fonction du temps. On dispose de trois variables, la masse m , le temps t et la température T . Habituellement, on trace des courbes soit à température constante, soit en faisant varier la température linéairement en fonction du temps. La température de dégradation thermique (T_D) est déterminée à partir du minimum de la dérivée première de la courbe $m = f(T)$ [31].

2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

La DSC est une technique utilisée pour étudier les transitions des polymères (transition vitreuse, cristallisation et fusion) lorsque ces derniers sont chauffés ou refroidis depuis l'état fondu. La mesure de la capacité calorifique massique à pression constante C_p en fonction de la température caractérise les transformations de phase affectant l'échantillon, en particulier la fusion des parties cristallines d'un polymère semi-cristallin [31]. La fonction $C_p(T)$ présente alors un pic lié à l'enthalpie échangée au cours de la transformation et permettant de déterminer des grandeurs caractéristiques de la microstructure : le taux de cristallinité et l'épaisseur des lamelles cristallines [32].

2.1 Principe :

Les changements de l'état physique d'un matériau tel qu'une fusion ou une transformation structurale s'accompagnent de variations d'enthalpie, induisant soit un dégagement soit une absorption de chaleur. La calorimétrie différentielle à balayage est conçue pour déterminer ces variations en mesurant le flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir l'échantillon et une référence inerte à la même température [32].

2.2. Techniques couplées ATG / DSC :

Les techniques couplées ont pour but de permettre la mesure d'autres grandeurs physiques que celle de la masse et de la température. L'objectif consiste à recueillir le plus grand nombre de renseignements à partir d'un même échantillon, au même instant. De telles techniques sont alors dites couplées. Un tel dispositif permet d'étudier différentes grandeurs physiques, ainsi que leur synchronisme en fonction du temps et (ou) de la température.

On associe une mesure de température différentielle entre l'échantillon analysé et un échantillon dit de référence. L'ensemble est alors monté sur la balance. La difficulté réside dans le système de liaisons électriques souples utilisé pour véhiculer l'information « différence de température ». En effet, ce dispositif ne doit pas imposer de couple de rappel qui perturberait la mesure de masse [33].

3. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage est une technique d'observation de la matière utilisant un faisceau d'électrons après avoir mis sous vide l'échantillon. Les électrons primaires, issus du canon à électron, frappent la surface de l'échantillon ; ils sont diffusés de manière élastique et inélastique.

Au cours de la rencontre avec la matière, certains électrons primaires cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes, provoquant l'ionisation de l'atome par éjection d'un électron dit « secondaire ».

L'atome ainsi ionisé se désexcite, un électron d'une couche supérieure descend occuper la place laissée vide, ce qui provoque soit l'émission d'un photon X (émission secondaire), soit d'un électron Auger.

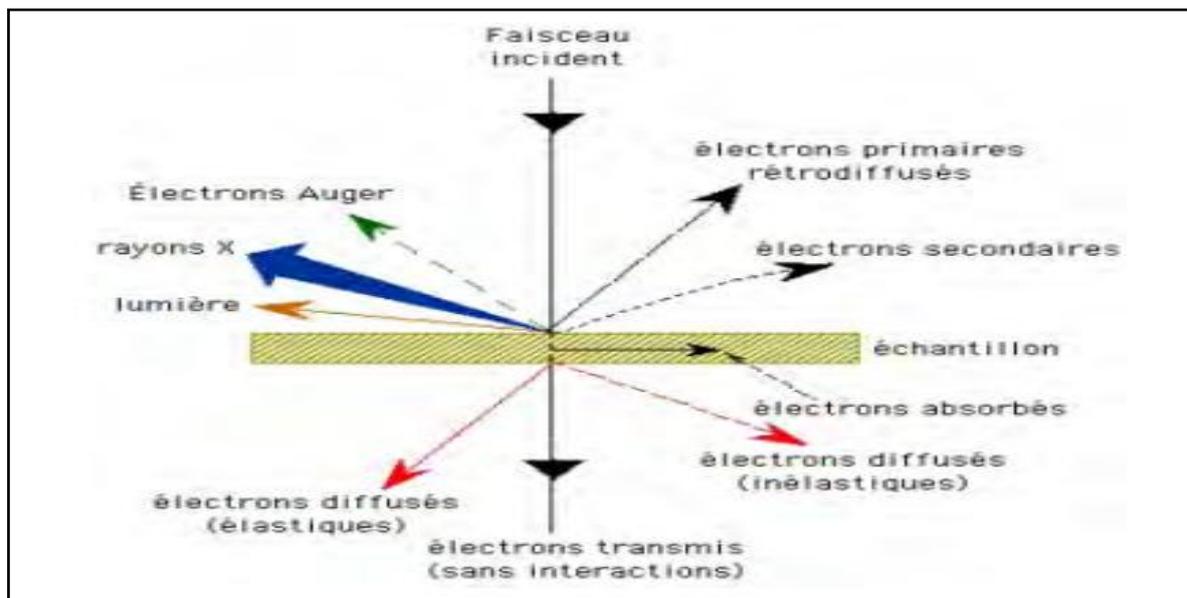


Figure III. 2 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre faisceau et échantillon

Nous nous intéressons aux électrons rétrodiffusés (**figure III. 2**). Les électrons rétrodiffusés proviennent d'un volume plus important. Ils traversent une épaisseur importante

de matière avant de ressortir (de l'ordre de 45 nm). La quantité d'électrons rétrodiffusés qui ressortent, dépend de la nature chimique des couches traversées. Les détecteurs d'électrons rétrodiffusés sont placés au-dessus de l'échantillon, dans l'axe du faisceau primaire, ce qui permet de récupérer le maximum de signal [34].

4. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier :

Pour l'analyse structurale des matériaux, la spectroscopie infrarouge (IR) joue un rôle important, elle permet de connaître les groupes fonctionnels présents dans les molécules, et elle reste parfois le seul moyen de lever les ambiguïtés pouvant subsister quant à la structure d'une molécule.

Le spectromètre à transformée de Fourier est basé sur un interféromètre de Michelson. Lors de l'acquisition du spectre, un miroir mobile coulisse régulièrement conduisant à une figure d'interférence qui est enregistrée par le détecteur en fonction de la différence de marche [35].

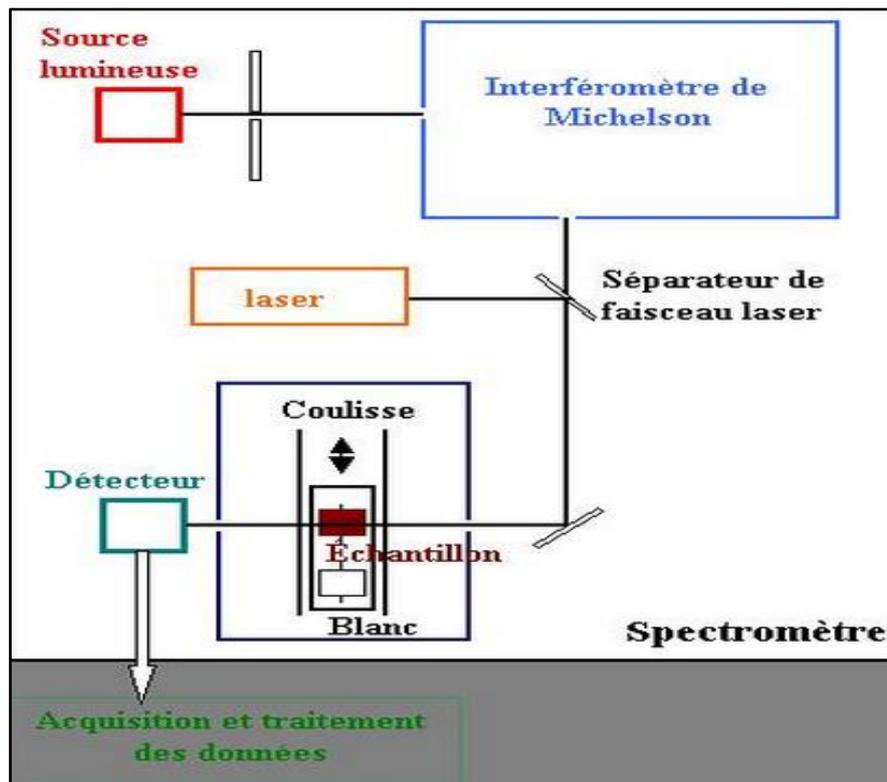


Figure III. 3 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier [35]

5. Essais 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 [36].

5.1. Essais spécifiques pour polymères et métaux mous :

✓ 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 [36] :

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

5.2. Essai de micro-dureté :

✓ Dureté KNOOP :

L'indenteur est une pyramide de diamant asymétrique avec un angle de 170° pour un axe et de 130° 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 [36].

6. Essai de traction :

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. 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 [37].

Chapitre 4

«Méthodologie expérimentale»

Ce chapitre est consacré à la caractérisation expérimentale du phénomène de vieillissement artificiel. Plusieurs techniques expérimentales sont utilisées. Nous présentons tout d'abord le matériau adopté.

1. Préparation des éprouvettes :

Cette étude de vieillissement, a porté sur des sacs enduits fabriqués par la société « Sasace », Société Algérienne des Sacs Enduits, situé à Bou Ismail, Tipaza.

Ces sacs ont été découpés en éprouvettes rectangulaires de dimensions (10x 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 ₃)
Additif	Agent pro-oxydant

Tableau IV. 2 : Formulations des types de sacs utilisés

Sac	Pourcentage d'additif oxo-biodégradable en masse du sac
Type 1	0%
Type 2	0.5%
Type 3	1%

2. Description générale de l'appareil d'essai :

Notre étude de vieillissement accéléré est faite dans une enceinte climatique « Cabinet test », série : TK 120.

Le cabinet climatique TK 120 est développé pour simuler les conditions environnementales réelles par le contrôle de la température, le taux d'humidité, et le cycle de lumière journalier (cycle jour/nuit). Les séries de chambres climatiques TK sont utilisées dans différentes secteurs comme les industries électriques et électroniques, industries

d'automobiles, industries chimiques, l'industrie de plastique, et l'industrie pharmaceutiques...etc.

Le cabinet climatique TK 120 maintient les températures de -10 °C à 60 °C quand les lampes sont éteintes et de 0 °C à 60 °C quand les lampes sont allumées. Le taux d'humidité varie 20% à 95% pour une plage de température entre 10 °C et 60 °C. Elle maintient la stabilité de la température et de l'humidité à l'intérieur des tolérances données.

L'homogénéité de la température et de l'humidité, est obtenue par un ventilateur de circulation qui est situé à la partie supérieure de la chambre.

Le cabinet est fait d'acier inoxydable. Les lampes fluorescentes, les démarreurs et d'autres pièces électriques sont gardés à l'extérieur de la chambre pour faciliter le nettoyage de la chambre. Le corps extérieur, y compris la porte est fait de poudre époxy-polyester recouvert de l'acier inoxydable enduit pour résister aux niveaux d'humidité élevés.

L'échauffement est effectué en utilisant des chauffages qui sont situés à l'arrière supérieur de la chambre, le refroidissement est effectué à l'aide d'un évaporateur qui refroidit les gaz passant à travers et l'humidification est réalisée par un générateur d'humidité.

Le cabinet climatique TK 120 est éclairé par les lampes placées à l'intérieur de la porte. L'éclairage peut être programmé en fonction de l'exigence séparément et deux périodes d'illumination différents peuvent être programmés.

La température et l'humidité peuvent être observées sur l'écran situé sur la porte. L'humidité est mesurée par un capteur d'humidité. La température est mesurée par le capteur PT-100. L'avantage du système est que le temps de récupération est rapide et la sensibilité de mesure de l'humidité de 1% Rh ainsi que la sensibilité de la température est de 0,1 °C.

Le système de commande contient également un système d'auto-diagnostique complet pour fournir les informations concernant le dysfonctionnement du système. Le système d'auto-diagnostique avertit l'utilisateur en cas de surchauffe, l'insuffisance de chauffage, défaillance du système de refroidissement, faible niveau d'eau, et en cas de réservoir plein.

Le cabinet climatiques TK 120 est fabriqué selon les normes EN 61010-1, EN 61000-4-2 et EN 55014-4 normes.

Tableau IV. 3 : Spécifications techniques du Cabinet climatiques TK 120

Spécification techniques	TK 120
Plage de température	-10 °C / +60 °C (lumière éteinte)
	0 °C / +60 °C (Lumière allumée)
Capteur de température	PT-100
Capteur d'humidité	4-20 mA
Sensibilité de la température	0.1 °C
Sensibilité d'humidité	1% Rh
Plage d'humidité (Température 10°C-60°C)	20% / 95 % Rh
Minuteur	(0)-(999h 59 min) ou mode HOLD
Mémoire	32 Kbytes
Nombre de programmes de mémoire et étapes	9 programmes avec 9étapes et 1 programme avec 1 étape
Nombre d'étages	2
Matériau interne	Acier inoxydable
Matériau externe	Époxy-polyester enduit de poudre d'acier inoxydable
Source d'alimentation	230V / 50 Hz

3. Essai du vieillissement artificiel :

Des dizaines d'éprouvettes, des trois formulations étudiées, ont été placées dans l'enceinte climatique (**Figures IV. 2**). L'étude a démarré au niveau du laboratoire des sciences et techniques de l'environnement de l'école nationale polytechnique du 07/05/2015 au 19/05/2015 (12 jours).

Les mêmes éprouvettes ont été conservées dans une ambiance intérieur à température ambiante à titre de témoins .Elles ont été caractérisées de la même façon que les éprouvettes vieillies artificiellement



Figure IV. 1 : Echantillons dans l'enceinte climatique

Les prélèvements ont été faits tous les 3 jours, dans le but d'analyser toute éventuelle variation des propriétés mécaniques ainsi que toute modification de structure du polymère à étudier.

L'enceinte climatique a été programmée selon les conditions suivantes :

Température	$60\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$
Taux d'humidité	$75\% \pm 7\%$
Cycle jour /nuit	12heures

4. Caractérisation des échantillons vieillis :

Ce paragraphe est consacré pour la description de techniques expérimentales utilisées dans la caractérisation des paramètres mécaniques ainsi que les changements de la structure chimique du polymère dus au vieillissement accéléré.

4.1. Propriétés mécaniques :

4.1.1. Essai de la traction :

Les éprouvettes ont été testées à l'aide d'une machine de traction (testomètre) de capacité : 500 kg, de référence : DBBMTCL-500kg. Ce testomètre est assisté par ordinateur, au niveau de laboratoire de contrôle qualité de « sasace » à Bou-smail, Tipaza.

La vitesse du test est maintenue constante et égale à 100 mm/min. La distance entre les crochets du testomètre est de 8 cm, donc, les éprouvettes ont des dimensions utiles de (8 x 4.5 cm).

Le logiciel nous donne l'élongation L (m), l'allongement relatif ε (%) ainsi que la force de traction $F(N)$.

La contrainte à la rupture σ , déduite à partir de la force de traction et la surface utile, ainsi que l'allongement relatif ε sont suivis en fonction du temps de vieillissement. Les résultats représentent une moyenne obtenue sur cinq éprouvettes.



Figure IV. 2 : Testomètre assisté par ordinateur

Pour chaque essai, on prend une éprouvette de (10 x 4,5 cm) à 0,1 mm près pour la longueur et la largeur, on la fixe sur la machine de traction, en lançant l'essai, l'enregistrement des données force de traction / allongements relatifs par le logiciel donne la moyenne des forces de traction ainsi que celle de l'allongement relatif. Selon que l'essai se fait avec 5 éprouvettes de la même formulation du matériau.

Les allongements ΔL sont enregistrés en fonction des forces F . Les tableaux fournis par la machine peuvent être transformés en tableaux contraintes σ - déformation ε avec :

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

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

4.1.2. Essai de dureté :

Les éprouvettes sont testées, à l'aide d'un duromètre type micro-dureté de la marque ZWICK, au niveau du Centre de Recherche des Techniques Avancées (CDTA).

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.

Les tests de micro-dureté ont été réalisés sur un appareil de type ZWICK selon le mode Vickers. Ce microduromètre est constitué d'un microscope permettant d'avoir une image agrandie à 400 fois et d'un système d'indentation.

4.2. Propriétés physico-chimiques :

4.2.1. Evolution de la variation de masse :

Le protocole consiste tout d'abord à la pesée des éprouvettes avant la mise en place à l'enceinte climatique. Au cours du temps, les éprouvettes ont été pesées afin de calculer la différence de masse avant et après la mise en place dans l'enceinte climatique.

Dans notre cas, les pesées sont effectuées sur une balance qui permet d'avoir une précision de mesure de 10^{-4} g. Les mesures de masses sont réalisées chaque 3 jours à partir du 07/05/2015 et pendant 12 jours, au niveau du laboratoire de contrôle qualité de « Sasace » à Bou-smail, Tipaza. La variation de masse est calculée par la relation :

$$\Delta m = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad \dots (1)$$

Où : m_0 : La masse moyenne de l'échantillon avant la mise en place dans l'enceinte climatique.

m_t : La masse moyenne de l'échantillon après la mise en place dans l'enceinte climatique.

La mesure est effectuée pour les trois formulations (0% d'additif oxo-biodégradable, 0.5% d'additif oxo-biodégradable et 1% d'additif oxo-biodégradable). Ainsi que l'évolution de la masse des échantillons au cours du temps par rapport au pesé initiale va être représenté.

4.2.2. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) :

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

Chapitre 5

«Résultats & Discussions»

1. Propriétés d'aspect :

Pendant les 12 jours d'exposition des échantillons dans l'enceinte climatique, il n'y a pas de grande modification des échantillons à l'œil nu, sauf qu'ils se rétrécissent.

2. Propriétés mécaniques :

2.1. Test de traction :

Les figures de V. 1 à V. 3 représentent l'évolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement artificiel, pour les sacs enduits à 0%, 0,5% et 1% d'additif oxo-biodégradable (AOB). Les résultats obtenus avec les échantillons témoins sont tracés sur les mêmes figures.

L'allongement à la rupture des éprouvettes témoins est resté pratiquement constant tout au long de l'étude, pour les trois formulations. Il en est pour les éprouvettes sans AOB, tandis qu'une légère diminution a été enregistrée pour les échantillons à 0,5% et 1% d'additif oxo-biodégradable.

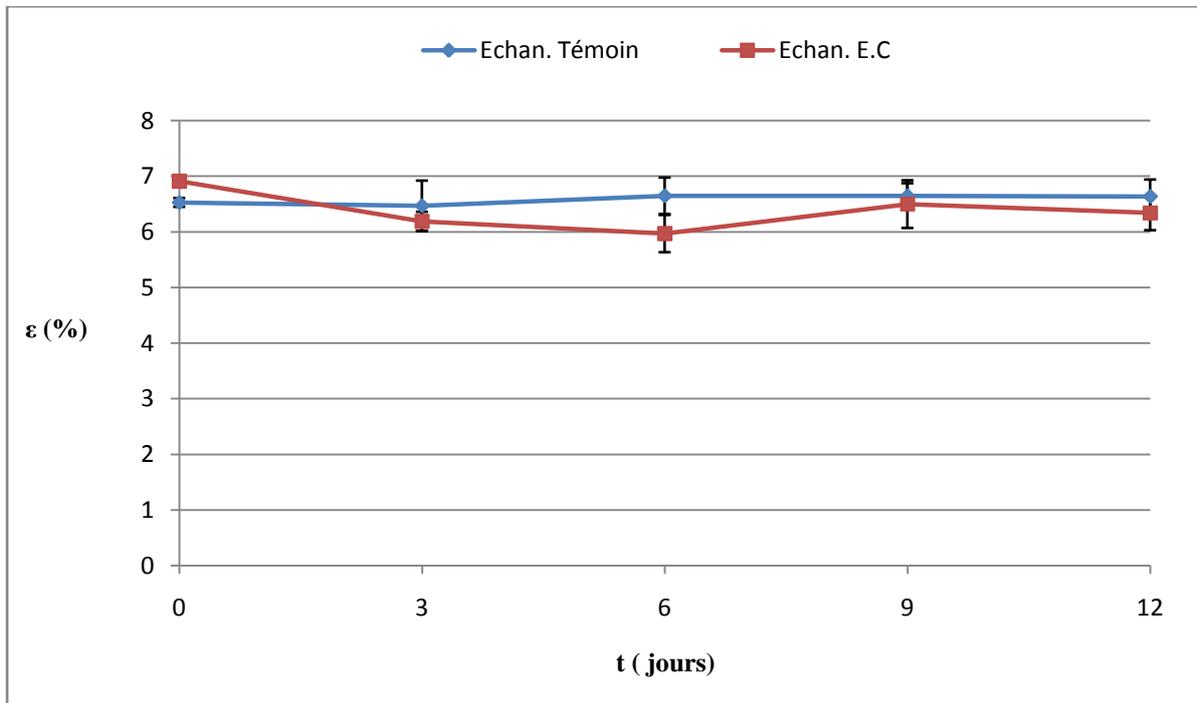


Figure V. 1 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement accéléré pour les échantillons de 0% d'additif pro-oxydant.

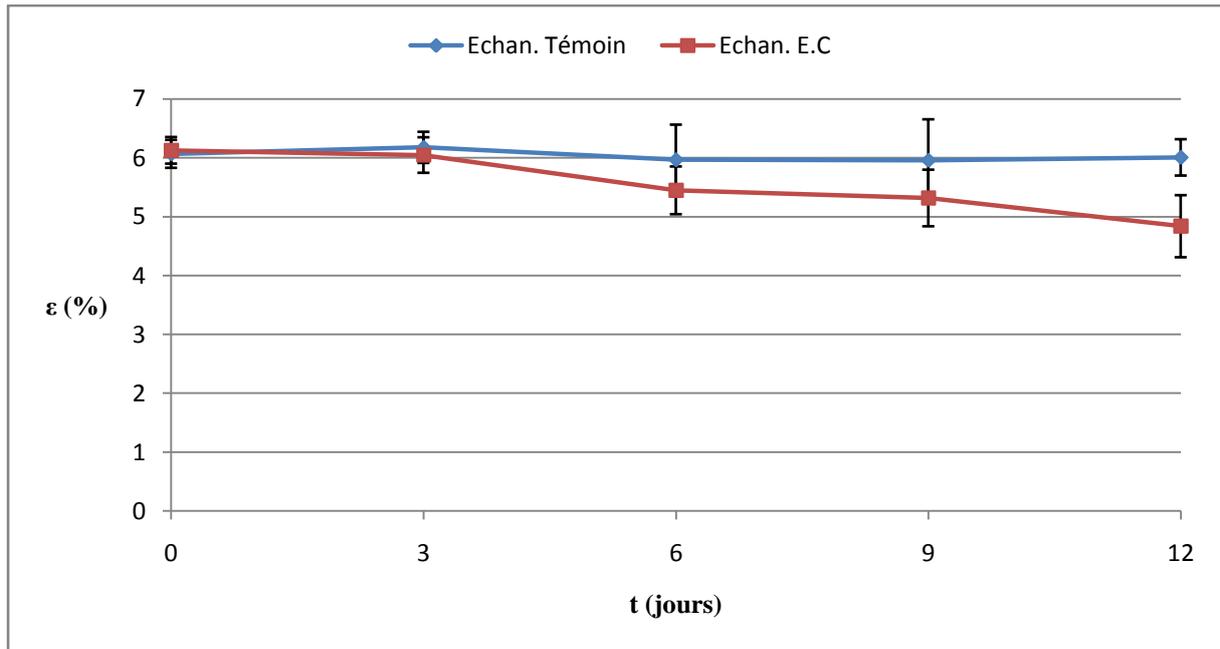


Figure V. 2 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement accéléré pour les échantillons de 0.5% d'additif pro-oxydant.

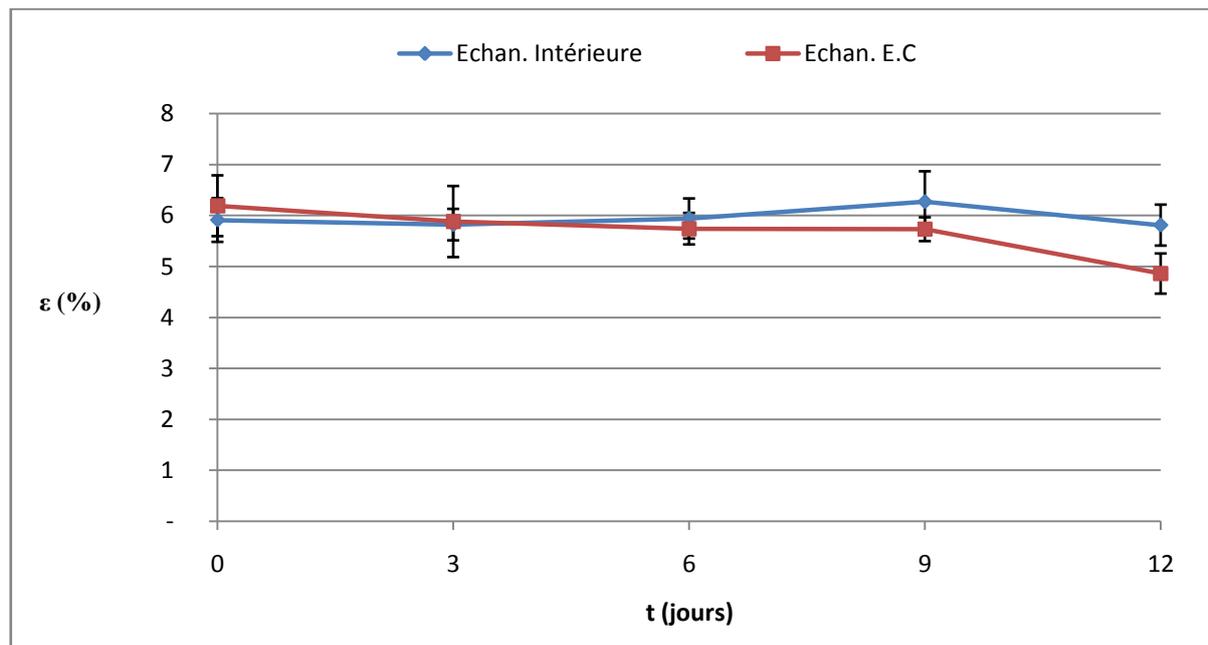


Figure V. 3 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement accéléré pour les échantillons de 1% d'additif pro-oxydant.

Pour bien voir l'évolution de l'allongement à la rupture (déformations) des échantillons sous conditions accélérées par rapport aux résultats de celles des échantillons témoins, la chute de cette propriété mécanique en pourcentage a été calculée selon la relation :

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

Où :

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

ε_{ext} : l'allongement à la rupture des échantillons sous condition accéléré.

Le **tableau V.1** illustre l'évolution en pourcentage de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement artificiel.

Tableau V. 1 : Evolution de l'allongement à la rupture $\Delta\varepsilon$ (%) en fonction du temps de vieillissement accéléré.

t (jours)	échantillon à 0% de pro-oxydant	échantillon à 0,5% de pro-oxydant	échantillon à 1% de pro-oxydant
0	5,82	0,99	4,74
3	4,33	2,10	1,03
6	1,23	8,71	3,37
9	2,26	10,74	8,61
12	4,52	19,47	16,35

D'après la **figure V. 4**, on observe que l'allongement à la rupture pour les échantillons à 0% d'AOB évolue de façon constante entre 0 et 10% pendant la durée de l'étude de 12 jours, car il n'y a pas de dégradation du polymère. Dans le cas des échantillons à 0.5% et 1% d'AOB, une perte allant jusqu'à 20% des propriétés mécaniques est noté s'expliqué par l'effet de la photo-oxydation et de la thermo-oxydation sur le polymère.

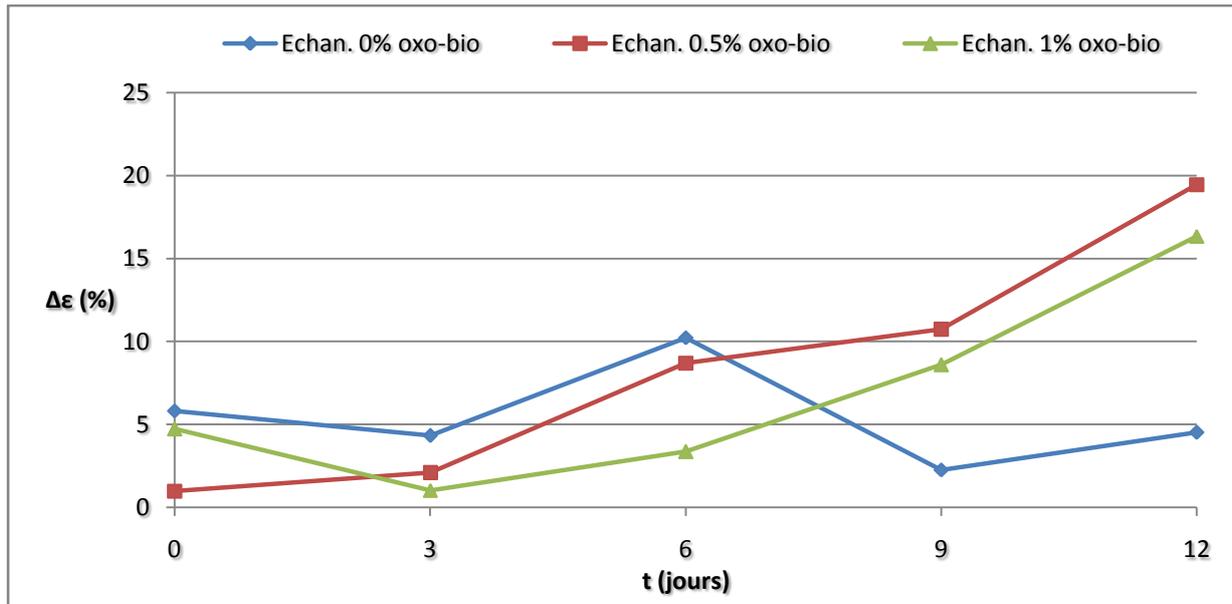


Figure V. 4: Evolution de l'allongement à la rupture $\Delta\varepsilon$ (%) en fonction du temps de vieillissement artificiel.

Les **figures (V. 5 à V. 7)** représentent l'effet du temps d'exposition dans l'enceinte climatique sur la force de à la traction des échantillons en PP avec et sans additifs pro-oxydant. La propriété est diminuée par la présence de l'AOB pour 288 h de vieillissement photo-oxydant et thermo-oxydant.

La force de traction des éprouvettes témoins est restée constante toute au long des 12 jours de l'étude, pour les trois formulations.

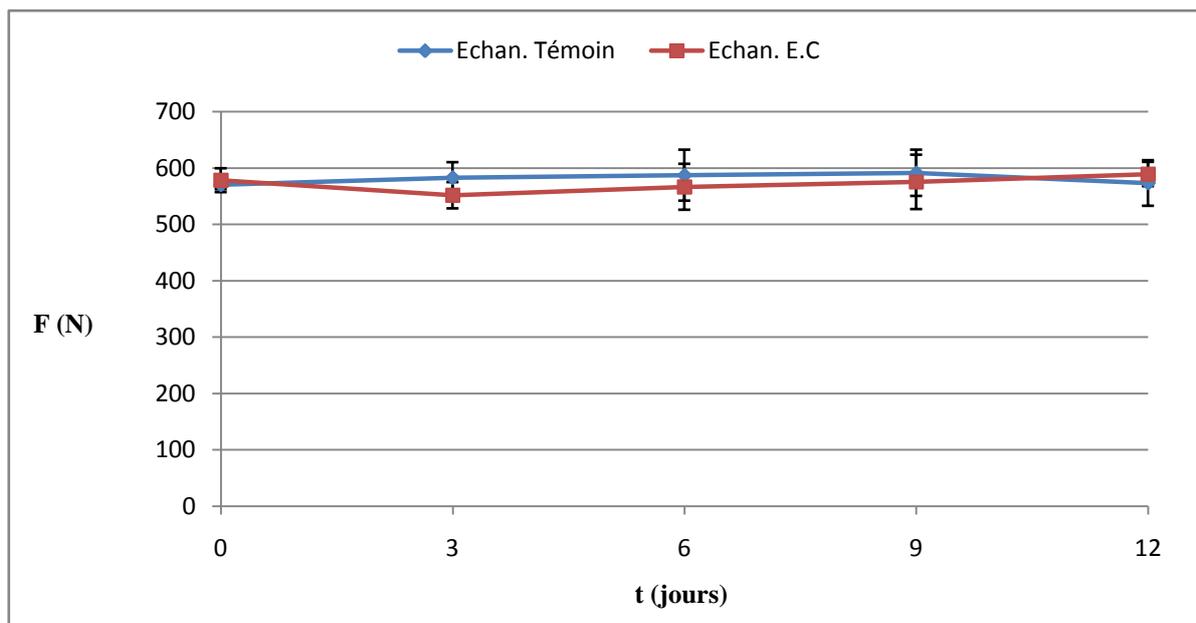


Figure V. 5 : Evolution de la force de traction en fonction du temps de vieillissement accéléré pour les échantillons à 0% d'additif pro-oxydant.

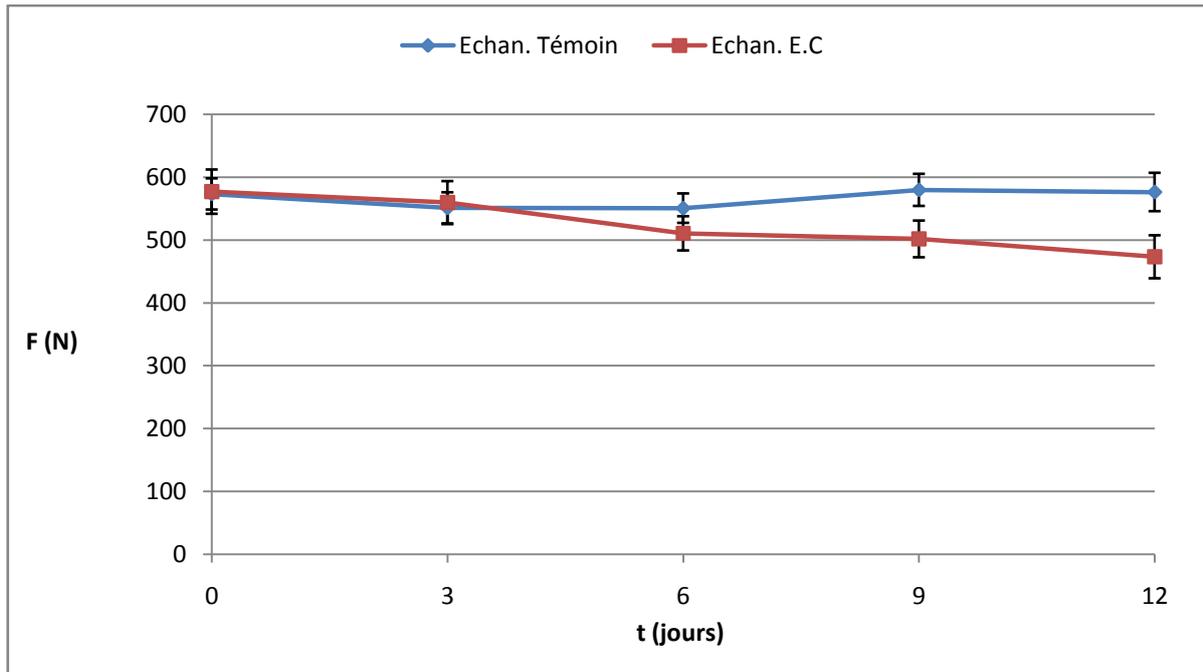


Figure V. 6 : Evolution de la force de traction en fonction du temps de vieillissement accéléré pour les échantillons à 0,5% d'additif oxo-biodégradable.

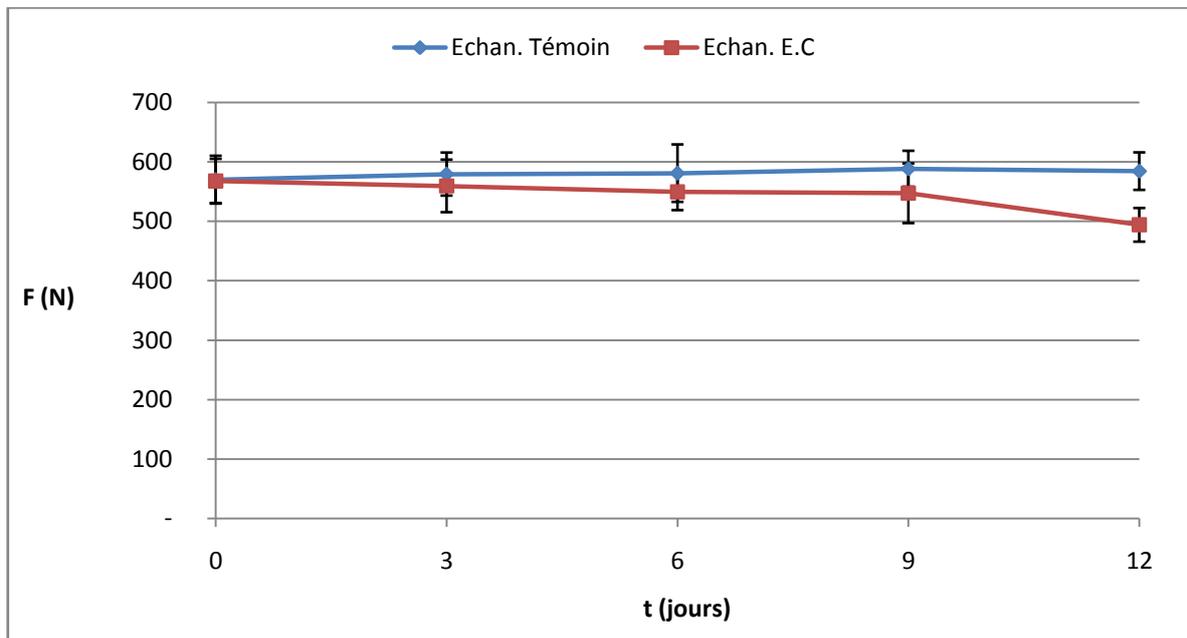


Figure V. 7 : Evolution de la force de traction en fonction du temps de vieillissement accéléré pour les échantillons à 1% d'additif oxo-biodégradable.

Afin de relativiser l'évolution de la force de traction sous conditions accélérés par rapport aux résultats de celles des témoins, la chute de cette propriété mécanique en pourcentage a été calculée selon la relation :

$$\Delta\varepsilon (\%) = \left| \frac{\varepsilon_{int} - \varepsilon_{ext}}{\varepsilon_{int}} \right| \cdot 100 \quad \dots (2)$$

Les **tableaux V. 2** illustre l'évolution en pourcentage de la force de traction en fonction du temps de vieillissement artificiel.

Tableau V. 2 : Evolution de la force de traction ΔF (%) en fonction du temps de vieillissement accéléré.

t (jours)	échantillon à 0% de pro-oxydant	échantillon à 0,5% de pro-oxydant	échantillon à 1% de pro-oxydant
0	1,39	0,64	0,37
3	5,37	1,51	3,44
6	3,51	7,28	5,39
9	2,73	13,45	6,99
12	2,77	17,89	15,46

En représentant ces résultats graphiquement (**figure V. 8**), on constate que la force de traction pour les échantillons à 0% d'AOB est pratiquement constante (entre 0 et 6%) pendant les 12 jours d'étude. Cela indique qu'il n'y a pas de dégradation du polymère de cette formulation.

En revanche, les échantillons à 0.5% et 1% d'AOB perdent jusqu'à 18% de la force de traction, ce qui confirme l'effet de la photo-oxydation et la thermo-oxydation sur le polymère oxo-biodégradable. La réduction de la force à la traction de l'échantillon peut être attribuée à une fragmentation des chaînes du polymère à cause de la présence de l'agent, ce qui conduit finalement à la fragilisation de l'échantillon.

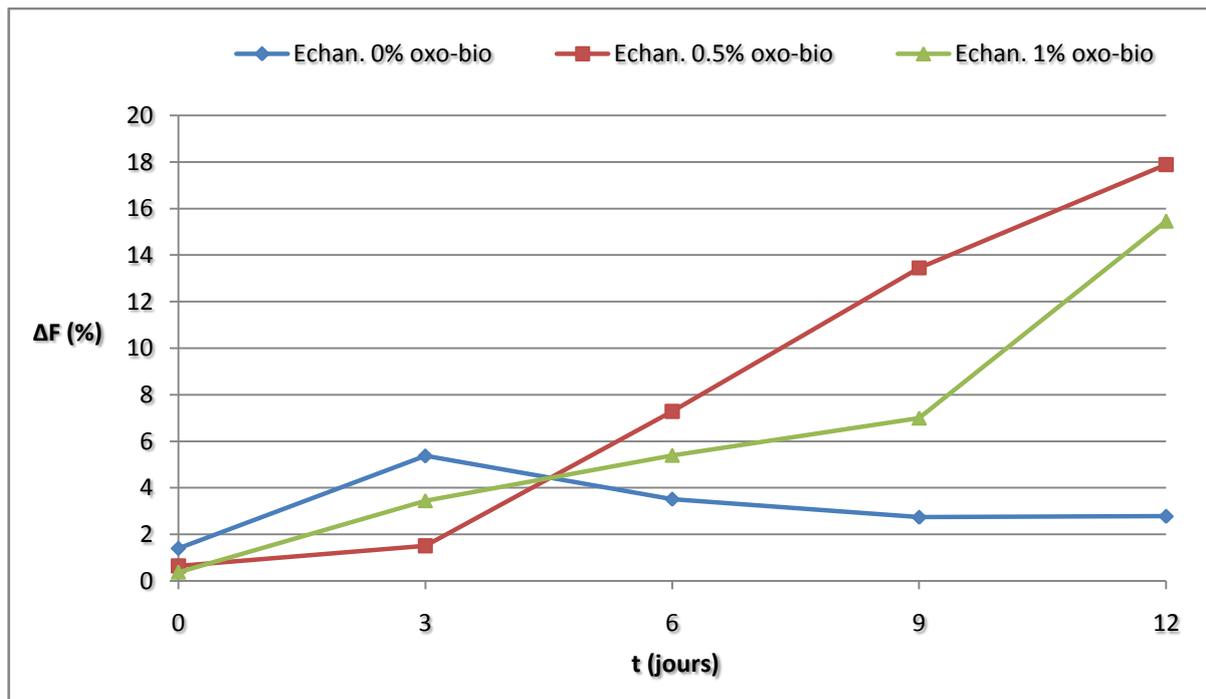


Figure V. 8: Evolution de la force de traction ΔF (%) en fonction du temps de vieillissement artificiel.

Pour les essais de traction aux petites déformations, la relation linéaire entre la contrainte σ et l'allongement à la rupture ε exprime la loi de Hooke ($\sigma = E \cdot \varepsilon$) d'où $E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$. Le coefficient de proportionnalité entre ces deux grandeurs est le module d'Young, ou module d'élasticité E . Dans notre cas d'étude, les modules d'Young pour les trois formulations, sont donnés dans le **tableau V. 3**.

Tableau V. 3 : Evolution des modules d'Young en fonction du temps de vieillissement artificiel.

t (jours)	E (0% oxo-bio)	E (0,5% oxo-bio)	E (1% oxo-bio)
0	2,32	2,62	2,55
3	2,47	2,61	2,65
6	2,63	2,64	2,67
9	2,46	2,64	2,67
12	2,58	2,73	2,84

Le module d'Young est resté pratiquement constant en fonction du temps de vieillissement accéléré.

2.2. Essai de micro-dureté :

Nous avons obtenu les résultats présentés dans les **tableaux V. 4** et **V. 5** :

Tableau V. 4 : Dureté du polymère à 0% d'agent pro-oxydant

	Dureté zone claire	Dureté zone sombre	Moyenne	Ecart type	Dureté N/mm ²
t = 0 jours	5,60	4,20	4,90	0.7	16,85
t = 12 jours	3.45	5, 50	4.47	1.02	15.37

Tableau V. 5 : Dureté du polymère en 1% d'agent pro-oxydant

	Dureté zone claire	Dureté zone sombre	Moyenne	Ecart type	Dureté N/mm ²
t = 0 jours	5,30	3,9	4,63	0.7	15,92
t = 12 jours	3.73	3,00	3.36	0.37	11.55

Les deux types de formulation présentent chacune deux zones (claire et sombre) détectées par le microscope. On a pris la moyenne entre les duretés de chaque zone.

Pour le polymère à 0% d'agent pro-oxydant, on constate une légère diminution de la dureté. On peut dire que les films minces de cette formulation ont gardé relativement leurs caractères élastiques. Donc la durée du vieillissement accéléré n'a pas influé sur cette propriété.

En revanche, qu'on observe une chute de la dureté du polymère à 1% d'agent pro-oxydant après 12 jours d'exposition aux conditions accélérés, cela peut être expliqué par le fait que sous ces conditions, le polymère perd en dureté, et devient moins rigide.

3. Propriétés Physico-chimiques :

3.1. Evolution de la perte de masse :

Nous avons présenté dans la **figure V. 9** les évolutions de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement artificiel pour les échantillons étudiés.

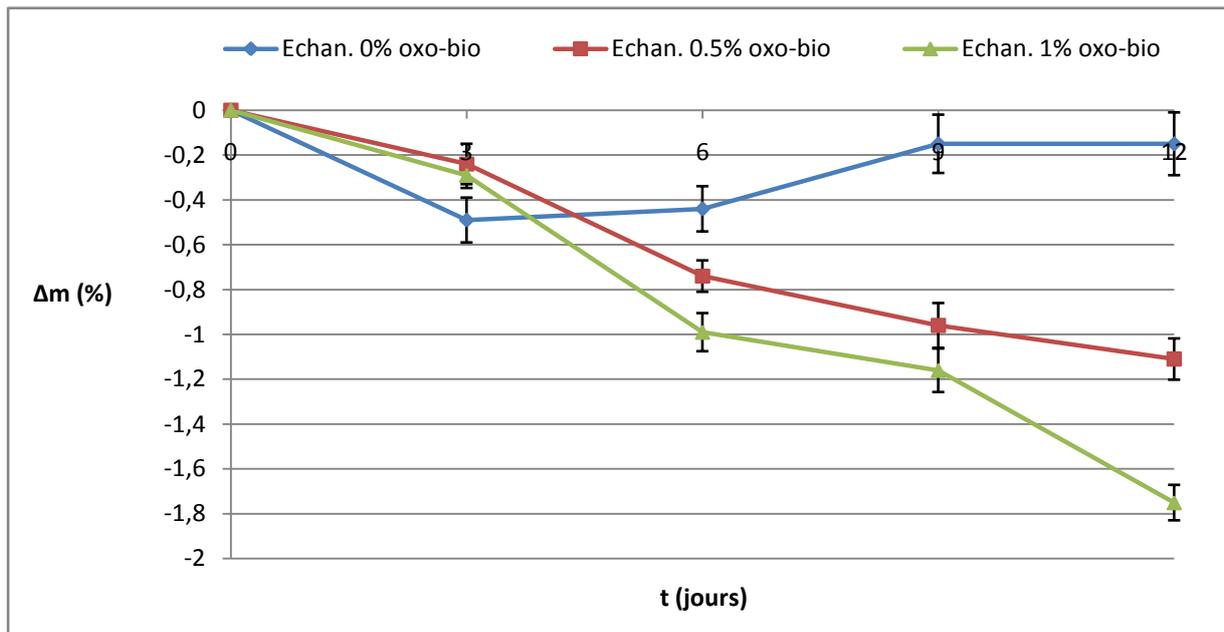


Figure V. 9 : Evolution de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement.

En observant la **figure V. 9**, on constate que les échantillons qui n'ont pas d'additif oxo-biodégradable présentent une légère perte de masse comprise entre 0 et 0.5% pendant les 12 jours d'expérience, ce qui indique que le niveau de dégradation est faible, le résultat confirme ceux obtenus par les essais de traction-allongement pour cette formulation.

En ce qui concerne les échantillons à 0.5% et 1% d'agent oxo-biodégradable, on remarque une diminution de la variation de masse. Cette diminution atteint 1,11% en 12 jours et 1.75% pour les échantillons à 1% d'agent oxo-biodégradable. On peut expliquer ces résultats par l'effet du rayonnement UV émis par les lampes fluorescentes de l'enceinte climatique qui active des réactions de photo-oxydation du polymère étudié, en plus de l'effet de la température qui provoque des réactions de thermo-oxydation. Ces deux réactions dégradent le matériau et provoquent la perte des caractéristiques mécaniques et physiques du polymère.

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

Les pertes des propriétés mécaniques peuvent être associées à une dégradation chimique dans le réseau moléculaire du polymère étudié.

Pour suivre l'évolution de la structure chimique de notre polymère oxo-biodégradable, nous avons effectué une étude par ATR-FTIR. Cette technique permet d'analyser la surface

du polymère (de l'ordre de quelques micromètres) et de fournir des informations sur la structure moléculaire du polymère étudié et sur son évolution après vieillissement artificiel.

Les **figures V.10, V.11 et V.12** représentent les spectres IR des échantillons non vieillis (témoins) et vieillis (après 12 jours d'exposition en enceinte climatique).

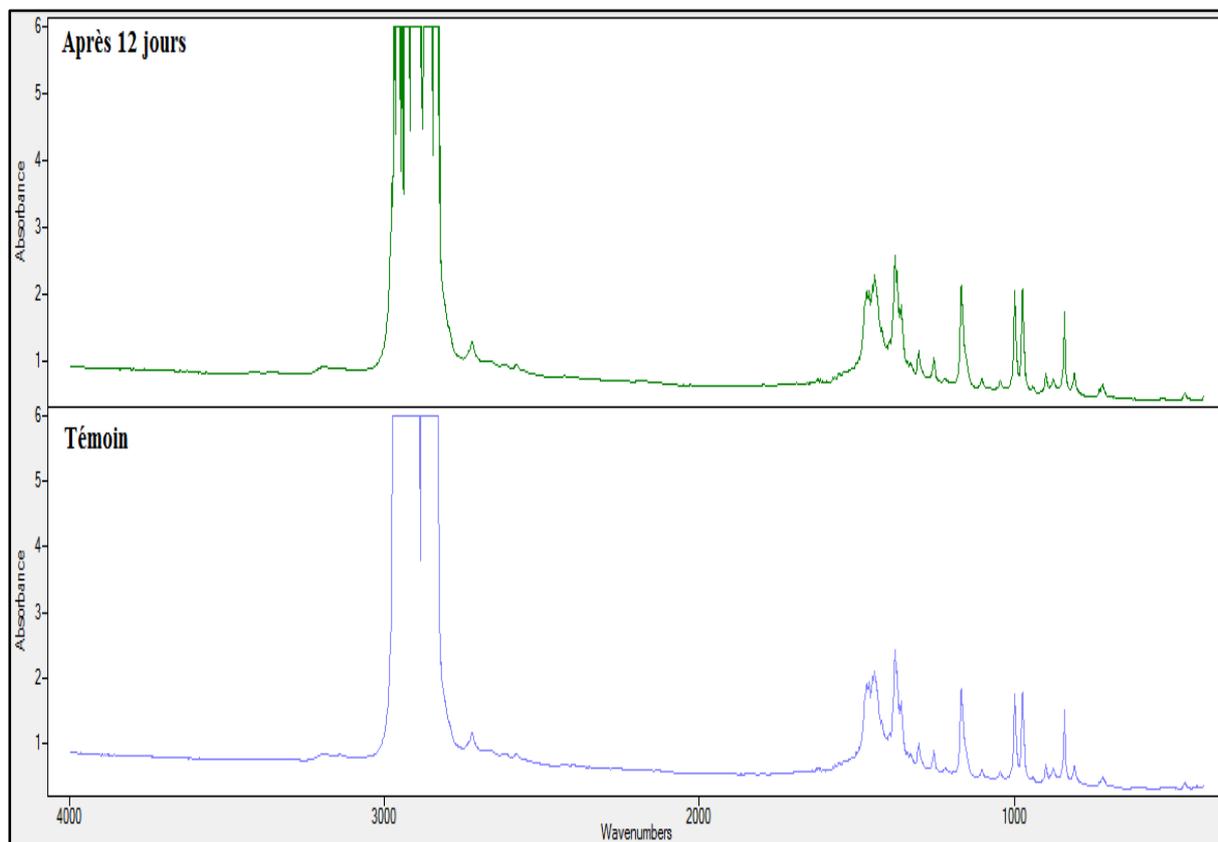


Figure V.10 : Spectre IRTF-ATR des échantillons en 0% de pro-oxydant, témoins et vieillis.

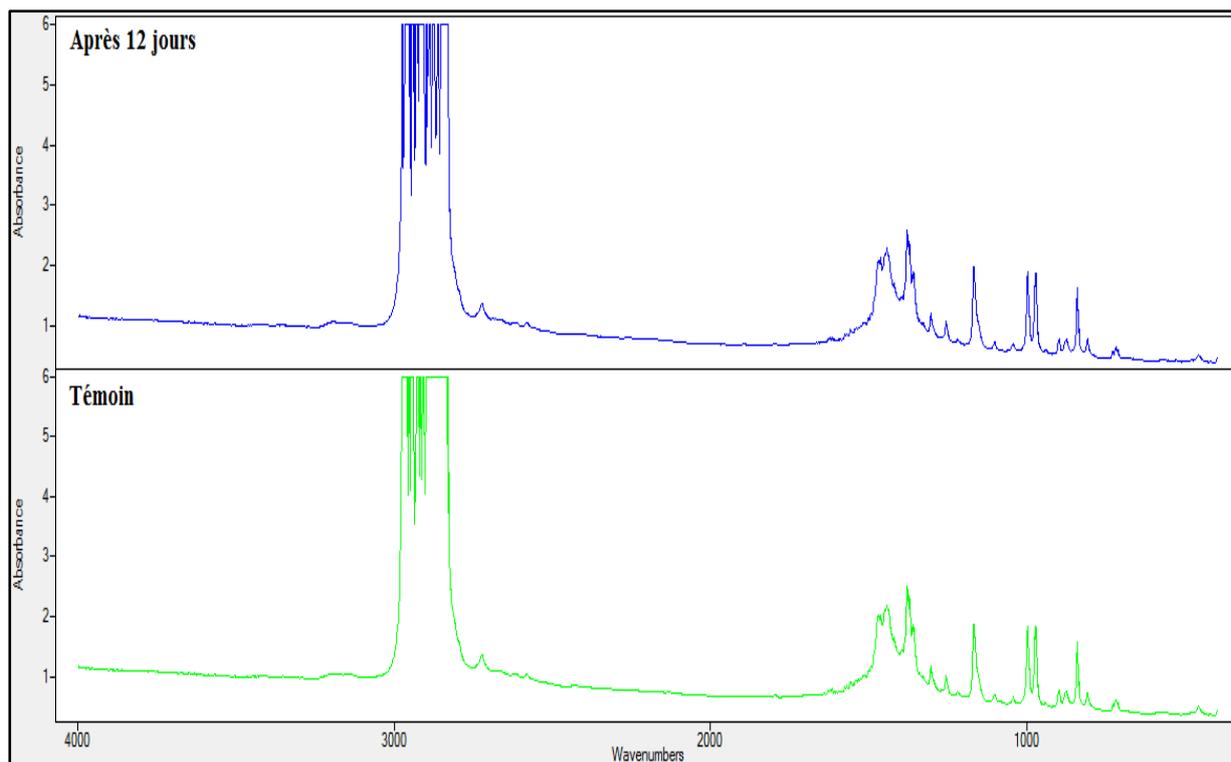


Figure V.11 : Spectre IRTF-ATR des échantillons à 0.5% de pro-oxydant témoin et vieilli.

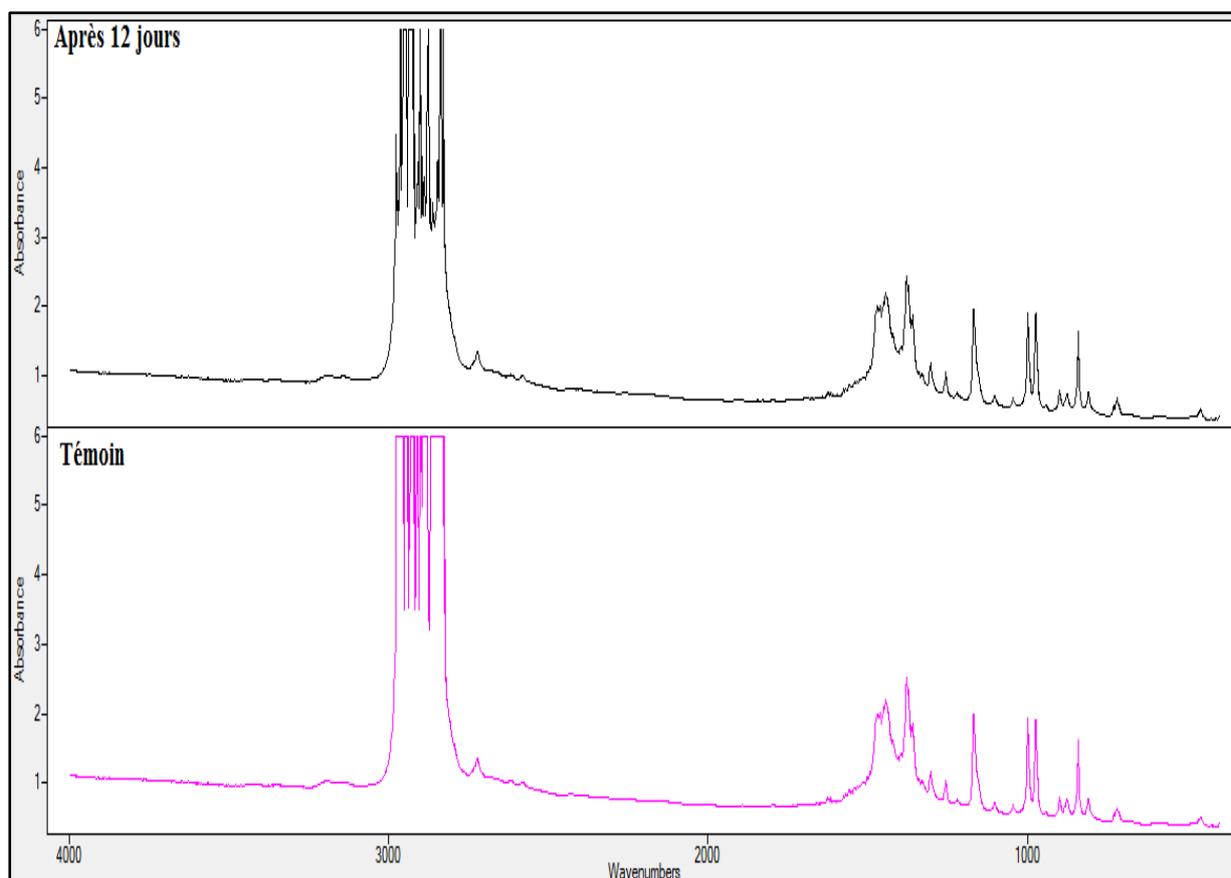


Figure V.12 : Spectre IRTF-ATR des échantillons à 1% de pro-oxydant témoin et vieilli.

Les échantillons 0%, 0,5% et 1% en poids d'additif pro-dégradant se caractérisent par la présence des groupements fonctionnels du polypropylène et du polyéthylène. Les attributions des bandes d'absorption des différents groupes du PP et du PE dans les échantillons sont données dans les **tableaux V. 6** et **V. 7**.

Tableau V. 6 : Les bandes caractéristiques du polypropylène de référence [37].

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

Tableau V. 7 : Les bandes caractéristiques du polyéthylène de référence [37].

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

Lors de l'exposition aux UV/chalear dans l'enceinte climatique la dégradation induit des changements dans la structure et conduit à la génération de groupes carbonyle dans la surface du polymère.

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 cm⁻¹ sur l'absorbance d'une bande constante à 1375 cm⁻¹ [38] :

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

L'absorbance à 1375 cm⁻¹ est : 2.276563 mesuré directement à partir du spectre.

Les **tableaux V. 8** et **V. 9** présentent les valeurs de l'indice carbonyle.

Tableau V. 8 : Indice carbonyle à 1713cm-1 et 1733 cm-1 pour le polymère à 0.5% d'APO

		CI	
		Echantillon témoin	Echantillon après 12 jours de vieillissement
1/λ (cm ⁻¹)	1713	0.299	0.299
	1733	0.296	0.297

Tableau V. 9 : Indice carbonyle vers 1713cm-1 et 1733 cm-1 pour polymère en 1 % d'APO

		CI	
		Echantillon témoin	Echantillon après 77 jours de vieillissement
1/λ (cm ⁻¹)	1713	0.302	0.304
	1733	0.300	0.303

On peut constater que les valeurs de l'indice carbonyle pour le polymère à 0,5% d'agent pro-oxydant sont pratiquement constantes car la durée de vieillissement n'est pas importante. Egalement pour le polymère à 1% d'agent pro-oxydant, l'indice carbonyle est pratiquement constant.

En prenant en compte les résultats obtenus dans le cadre du projet de fin d'étude d'ingénieur, ainsi que les résultats obtenus dans cette étude, on peut constater que les résultats du vieillissement naturel au cours des 91 jours d'exposition sont plus clairs en terme de dégradation du polymère oxo-biodégradable. En revanche, dans le cas de l'étude du vieillissement accéléré on n'a pas enregistré un niveau de dégradation similaire de celle de la dégradation du vieillissement naturel.

Conclusion

CONCLUSION :

Différentes techniques d'analyses ont été utilisées pour caractériser les propriétés mécaniques (essai de traction et dureté) et les propriétés physico-chimiques (perte de masse et structure chimique) des sacs en polypropylène oxo-biodégradable.

Trois types d'échantillons ont été utilisés pour l'étude du vieillissement artificiel : un échantillon de sac en polypropylène sans additif pro-oxydant, et deux autres échantillons avec additif pro-oxydant avec les pourcentages 0,5% et 1% en masse.

A partir des résultats expérimentaux, il a été trouvé que les films avec l'additif pro-oxydant ont subi une perte des propriétés mécaniques (résistance à la déformation, dureté) par rapport à ceux sans additif.

La diminution relative de la masse des échantillons vieillis a confirmé aussi la dégradation par oxydation du polypropylène oxo-biodégradable. Cependant, l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier a montré que l'indice carbonyle n'a pas varié car le niveau de dégradation est faible pour le temps considéré.

En se basant sur ces résultats, il peut être conclu que l'agent pro-oxydant promeut la dégradation du polypropylène par photo-oxydation et thermo-oxydation. Donc, En présence d'UV, les additifs pro-dégradants peuvent contribuer au processus de dégradation par oxydation.

Ce mémoire de master a permis d'étudier les conséquences du vieillissement artificiel sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques du polypropylène oxo-biodégradable dans la phase de dégradation par oxydation. Ainsi, ce travail donne une vision préliminaire intéressante sur le polypropylène oxo-biodégradable.

Références bibliographiques

- [1]: A. BENÍTEZ, J. J. SÁNCHEZ, M. L. ARNAL, A. J. MÜLLER, « Monitoring abiotic degradation of branched polyethylenes formulated with pro-oxidants through different mechanical tests », *Polymer Degradation and Stability* 98, 1705e1716, 2013.
- [2]: 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.
- [3] : (online): <http://www.plasticseurope.fr/decouvrez-le-plastique/types-de-plastiques/polyolefines.aspx>
- [4]: C. MARC, « matériaux industriels, matériaux polymères », pp 161-172, DUNOD, PARIS, 2000.
- [5]: (online): <http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polypropene.html>
- [6]: A. VERMOGEN, « Genèse des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires ». Thèse, n° d'ordre : 2006-ISAL-0054, 2006.
- [7]: « PE : élaboration et propriétés », technique de l'ingénieur, 0708.
- [8]: B. LEVRESSE, « Polyéthylène basse densité », technique de l'ingénieur, J6539, 1993.
- [9]: J.-P. QUET, « Polyéthylènes linéaires », technique de l'ingénieur, J 6 540, traité Génie des Procédés, 1992.
- [10]: R. DOSSOGNE, « Polyéthylène haute densité PE-HD », technique de l'ingénieur, A3315, 1996.
- [11] : M. HERT, « Propriétés physiques et mécaniques des Polyéthylènes, Chapitre II, Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires », 1982.
- [12] : L. DOUMINGE, « Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence », p16, 2010.
- [13]: N. TOUATI, « Etude du Recyclage et du Vieillissement Accéléré de Nanocomposites à Base de Polypropylène/Montmorillonite », THESE Pour l'obtention du grade de DOCTEUR EN SCIENCES, UNIVERSITE A. MIRA DE BEJAIA, 2011.
- [14]: J.R. WHITE, « Degradation (weatherability) », *Poly. Mat. Encyc.*, CRC Press, 1996.
- [15] : P. DUBOIS, « Plastiques modernes », Tom II, Masson et Cie, Paris, 1963.
- [16] : J. VERDU, « Vieillissement des plastiques », *Afnor technique* ISSN 0297-6714, 1984.
- [17] : R. EL AIDANI, « Effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en E-PTFE/NOMEX[®] utilisée dans les vêtements de protection contre les incendies », thèse présentée à l'école de technologie supérieure, Montréal, 2012.

- [18] : E. RICHAUD, J.VERDU, « Vieillissement chimique des polymères, Mécanismes de dégradation », technique de l'ingénieur, 2011.
- [19] : P. COMBETTE, I. ERNOULT, « Physique des polymères,Tome 1 - Structure, fabrication, emploi », Presses internationales Polytechnique, 2005.
- [20] : L. DOUMINGE, « Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence », THESE DE DOCTORAT Spécialité Sciences des Matériaux, Université de La Rochelle, p-16, 2010.
- [21]: J. VERDU, « Différents types de vieillissement chimique des plastiques », technique de l'ingénieur, 2002.
- [22]: W. L. HAWKINS, W. MATREYK, F. H. WINSLOW, J. Appl. Polym. Sci. 21, 2286, 1981.
- [23]: E. RICHAUD, J. VERDU, « Vieillissement chimique des polymères, Cinétique de dégradation », technique de l'ingénieur, AM 3152, 2011.
- [24] : Y. MALAJATI, « Etude des mécanismes de photovieillissement de revêtements organiques anti-corrosion pour application comme peintures marines. Influence de l'eau », THESE pour l'obtention de grade DOCTEUR, UNIVERSITE BLAISE PASCAL, p-38, 2009.
- [25]: K. RABETAFI, M. PAQUOT & P.DUBOIS, « Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique». Biotechnol. Agron. Soc. Environ, 10, 185 – 196, 2006.
- [26] : G. Castelen, « Polymères biodégradables », techniques de l'ingénieur, BIO 4150, pp 2-15, paris, 2010.
- [27] : (Online): « Oxo-biodegradable General, The Relevance of Degradable Plastic » <http://www.biodeg.org/oxobiogeneral.html>
- [28]: 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.
- [29] : 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).
- [30] : E. REYNAUD, « Etude des relations structure-propriétés mécaniques des thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques », Thèse de l'INSA de Lyon, N° 2000ISAL0070, (2000).
- [31] : D. FRIHI, « Etude du comportement mécanique et rhéologique des polymères », thèse de l'université Badji Mokhtar d'Annaba, (2010).

[32] : E. WIRTH, F. GUITTENY, C. MATHONAT, « Thermogravimétrie », technique de l'ingénieur, P1260, (2014).

[33] : H. FARES, « Propriétés mécaniques et physico-chimiques de bétons autoplaçants exposés à une température élevée », thèse de l'université de Vergy-Pontoise, p126-127. (2009).

[34]: (Online): D. GENNET, « Introduction à la spectroscopie Infrarouge (I.R.) », 2004.<http://culturesciences.chimie.ens.fr/node/754>

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

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

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

http://www.atomer.fr/1/1c_table_absorptions_infrarouge.html

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

Annexes

Annexe 1 : Essai de traction

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

- Condition intérieure (sens chaîne):

t (jours)	S (mm²)	ε (%)	F (N)	σ (Mpa)	E
0	36	6,53	570,16	15,84	2,43
3		6,47	582,66	16,19	2,5
6		6,65	586,98	16,31	2,46
9		6,65	591,22	16,42	2,48
12		6,64	573,1	15,92	2,41

- Condition extérieure (sens chaîne) :

t (jours)	S (mm²)	ε (%)	F (N)	σ (Mpa)	E
0	36	6,91	578,08	16,06	2,34
3		6,19	551,4	15,32	2,47
6		5,97	566,37	15,73	2,64
9		6,5	575,08	15,97	2,47
12		6,34	588,96	16,36	2,58

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

- Condition intérieure (sens chaîne):

t (jours)	S (mm²)	ε (%)	F (N)	σ (Mpa)	E
0	36	6,07	573,40	15,93	2,63
3		5,18	551,28	15,31	2,97
6		5,97	550,82	15,30	2,57
9		5,96	579,84	16,11	2,71
12		6,01	576,52	16,01	2,68

- Condition extérieure (sens chaîne) :

t (jours)	S (mm²)	ε (%)	F (N)	σ (Mpa)	E
0	36	6,13	577,06	16,03	2,62
3		6,05	559,60	15,54	2,61
6		5,45	510,71	14,19	2,64
9		5,32	501,83	13,94	2,64
12		4,84	473,40	13,15	2,73

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

- Condition intérieure (sens chaîne):

t (jours)	S (mm²)	ε (%)	F (N)	σ (Mpa)	E
0	36	5,91	570,00	15,83	2,70
3		5,82	579,42	16,10	2,77
6		5,94	580,96	16,14	2,72
9		6,27	581,60	16,16	2,58
12		5,81	584,38	16,23	2,80

- Condition extérieure (sens chaîne) :

t (jours)	S (mm²)	ε (%)	F (N)	σ (Mpa)	E
0	36	6,19	567,88	15,77	2,55
3		5,88	559,50	15,54	2,65
6		5,74	549,62	15,27	2,67
9		5,73	547,19	15,20	2,67
12		4,86	494,01	13,72	2,84

Annexe 2 : Essai de perte de masse

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

t (jours)	m_{int} (g)	Ecart type	m_{E.C} (g)	Ecart type	Δm (%)
0	0,4144	0,00344	0,4144	0,00344	0
3	0,4120	0,00303	0,4140	0,00412	0,49
6	0,4112	0,00306	0,4130	0,00258	0,44
9	0,4126	0,00287	0,4132	0,00301	0,15
12	0,4130	0,00297	0,4124	0,00376	0,15

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

t (jours)	m_{int} (g)	Ecart type	m_{E.C} (g)	Ecart type	Δm (%)
0	0,421	0,00618	0,4210	0,00618	0
3	0,413	0,00865	0,4140	0,00316	0,24
6	0,420	0,00607	0,4169	0,00525	0,74
9	0,419	0,01023	0,4148	0,00420	0,96
12	0,416	0,00319	0,4112	0,00344	1,11

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

t (jours)	m_{int} (g)	Ecart type	m_{E.C}(g)	Ecart type	Δm (%)
0	0,4200	0,00463	0,4200	0,00463	0
3	0,4182	0,00397	0,4170	0,00344	0,29
6	0,4160	0,00888	0,4119	0,00456	0,99
9	0,4148	0,00387	0,4100	0,00618	1,16
12	0,4162	0,00271	0,4089	0,00425	1,75

ملخص :

يهدف هذا العمل إلى دراسة الشيخوخة الاصطناعية من مادة البولي بروبيلين (PP) في وجود الموائية للأكسدة (0، 0.5 و 1 % من الوزن). لهذا، تعرض عينات من الصيغ الثلاث لل 12 يوما. وقدمت أخذ العينات العادية و تتميز (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 artificiel 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 12 jours. Des prélèvements 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 artificiel, dégradation, polyéthylène, polypropylène, additif oxo-biodégradant, propriétés.

Abstract:

This work aims to study the artificial 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 12 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.