

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département : Génie de l'Environnement

Mémoire de Master
en Génie de l'Environnement

Les emballages oxobiodégradables

Présenté par : HAMAD Kamelia

Soutenu publiquement le (04/07/2017)

Sous la direction de M^{me} N. BELHANECHÉ

Professeur

Composition du Jury :

Président	M. R. KERBACHI	Professeur	ENP
Promotrice	M ^{me} . N. BELHANECHÉ	Professeur	ENP
Examineur	M. A. CHERGUI	Professeur	ENP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département : Génie de l'Environnement

Mémoire présenté
en Génie de l'Environnement

Les emballages oxobiodégradables

Présenté par : HAMAD Kamelia

Soutenu publiquement le (04/07/2017)

Sous la direction de M^{me} N. BELHANECHÉ Professeur

Composition du Jury :

Président	M. R. KERBACHI	Professeur	ENP
Promotrice	M ^{me} . N. BELHANECHÉ	Professeur	ENP
Examineur	M. A. CHERGUI	Professeur	ENP

Résumés

ملخص

البوليمرات هي جزء لا يتجزأ من بيئتنا وحياتنا العملية. وقد فرضوا أنفسهم في جميع مجالات أعمالنا، من الأجسام الأكثر عادية إلى التطبيقات التقنية المتطورة، ولكن عدم قابليتها للتحلل البيولوجي هو مشكلة كبيرة. المواد القابلة للتكسير القابلة للتحلل الذاتي هي حل واعد وصديق للبيئة. ويرجع ذلك أساساً إلى العوامل المؤيدة للأوكسدة التي أدرجت فيها أثناء صنعها.

الكلمات الدالة:

أوكسو القابلة للتحلل، عامل مؤكسد، البوليمر، التغليف، بيئة.

Summary

Polymers are inseparable from our environment and practical life. They have imposed themselves in all areas of our business, from the most ordinary objects to sophisticated technical applications, but their persistence and non-biodegradability is a major problem.

Oxo-biodegradable materials are a promising and environmentally friendly solution. Their character of biodegradability is mainly due to the pro-oxidizing agents, which are incorporated into them during their manufacturing.

Keywords: Oxo-biodegradable, pro-oxidizing agent, polymer, packaging, environment.

Résumé

Les polymères sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités, des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, mais leur persistance et leur non biodégradabilité constitue un problème majeur.

Les matériaux oxobiodégradables constituent une solution plutôt prometteuse et plus respectueuse pour l'environnement. Leur caractère de biodégradabilité est essentiellement dû aux agents pro-oxydants qui leur sont incorporé lors de leur mise en œuvre.

Mots clé : Oxobiodégradable, agent pro-oxydant, polymère, emballage, environnement.

Dédicaces

A mes parents,

Pour leur soutien indéfectible

A mes chères sœurs, à mes chers frères,

A mes ami(e)s,

Ainsi qu'à tous ceux qui me sont chers.

Kamelia

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné la santé, la volonté et la force pour terminer ce travail dans les meilleures conditions.

Je tiens à exprimer mes remerciements, mon respect et ma profonde gratitude à mon encadreur M^{me} la professeur N. BELHANECHÉ pour sa direction et son appui.

Je remercie profondément M^r le professeur R. KERBACHI de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Mes remerciements vont aussi à M^r le professeur A. CHERGUI pour avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

Enfin, je souhaite associer à ces remerciements tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Table des matières

Liste des Tableaux

Liste des Figures

Abréviations

Introduction générale.....	10
Chapitre I :	13
Généralités sur les polymères et les emballages	13
I-1 Introduction	14
I-2 Définitions	14
I-2-1 Polymère	14
I-2-2 Monomère	14
I-2-3 Polymérisation	15
I-2-4 Degré de polymérisation.....	15
I-2-5 Homopolymères.....	15
I-2-6 Copolymères	15
I-3 Historique.....	15
I-4 Classification des polymères	16
I-4-1 Selon leur nature chimique.....	16
I-4-2 Selon leur origine	16
I-4-3 Selon leur structure.....	17
I-4-4 Selon leur comportement thermique	19
I-4-5 Selon l'importance économique	20
I-5 Les familles de plastiques.....	20
I-6 Propriétés.....	21
I-7 L'emballage	22
I-7-1 Les fonctions des emballages.....	22
I-7-2 Quel matériau pour quel emballage plastique	23
I-7-3 Avantages et inconvénients des principaux matériaux d'emballage.....	24
I-7-4 Types d'emballages.....	24
I-8 Conclusion	25
Chapitre II :	26
Les emballages oxobiodégradables et la biodégradabilité	26
II-1 Introduction	27
II-2 Définitions	27

II-2-1 Biodégradable	27
II-2-2 Biodégradabilité	27
II-2-3 Oxo-fragmentable	27
II-2-4 Oxobiodégradables	28
II-2-5 Les agents pro-oxydants	28
II-3 Mécanisme de dégradation	28
II-4 La stratégie des agents pro-oxydants	30
II-5 Du polymère fragmentable vers le polymère bio-assimilable	30
II-6 Compréhension du mécanisme de dégradation	31
II-6-1 Vieillissement des polymères.....	31
II-6-2 Vieillissement naturel	31
II-6-3 Généralités sur le vieillissement des polymères.....	32
II-6-4 L'attaque radicalaire	34
II-7 Conclusion	34
Conclusion générale	36
Références.....	38

Liste des Tableaux

Tableau I-1 : Principales utilisations des matériaux d’emballage.....	23
Tableau I-2 : Avantages et inconvénients de quelques matériaux d’emballage.....	24

Liste des Figures

Figure I-1 : Polymères linéaires (a : homopolymère, b : copolymère statistique, c : copolymère alterné, d : copolymère séquencé).....	17
Figure I-2 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b).....	18
Figure I-3 : Polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.....	18
Figure I-4 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé.....	19
Figure II-1 : Schéma simplifié du processus de biodégradation d'un polymère oxobiodégradable.....	29

Abréviations

PA : Polyamides.

PAN : Polyacrylonitrile.

PC : Polycarbonates.

PE : Polyéthylène.

PEBD : Polyéthylène Basse Densité.

PEHD : Polyéthylène Haute Densité.

PET : Polyéthylène Téréphtalate.

PP: Polypropylène.

PS : Polystyrène.

PSE : Polystyrène Expandé

PTFE : Polytetrafluoroéthylène.

PVC : Polychlorure de vinyle.

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux fondés sur les polymères font désormais partie de notre environnement quotidien et, qu'il s'agisse d'objets massifs, de films ou de fibres, ils sont élaborés en fonction des propriétés requises (souplesse, dureté, durée de vie...) par l'application (prothèse, automobile...).

A l'heure actuelle les matériaux polymères synthétiques sont présents dans tous les domaines d'application (automobile, emballage, bâtiment, cosmétique...). Leur polyvalence et leurs qualités nombreuses ainsi que des coûts de matière première limités ont permis l'essor exceptionnel de ces matériaux [On line]. Une partie considérable de ces polymères synthétiques est destinée au secteur de l'emballage.

Les emballages des produits alimentaires ont des fonctions essentielles en stockant, en protégeant et en préservant les aliments qu'ils renferment de la fabrication jusqu'à leur utilisation finale par les consommateurs.

Les matières plastiques sont utilisées sur une période de temps très réduite et génèrent rapidement un volume de déchets important. Dans un contexte où la gestion de ces matières résiduelles est un enjeu majeur, les consommateurs ont des préoccupations environnementales grandissantes envers certaines pratiques actuelles. Une des pratiques ainsi questionnées est l'usage du plastique qui est très répandu dans la conception des emballages et qui est souvent favorisé par les manufacturiers à cause de sa légèreté et sa résistance. Les consommateurs sont notamment concernés par sa persistance dans l'environnement dû à son temps de décomposition de 100 à 400 ans [Zins Beanchesne et al, 2008], ses ressources d'origine fossile non renouvelables ainsi que la quantité de déchets qui lui est attribuée. La présence de matières plastiques dispersées dans la nature associée à leur persistance dans l'environnement occasionne des impacts sur les écosystèmes terrestres et marins [Allsopp *et al*, 2006].

Malgré un développement considérable des filières de gestion des déchets, leur traitement et leur élimination posent encore des nombreux problèmes.

En réponse à ces nombreuses préoccupations environnementales et dans un souci d'image, de nombreuses recherches se sont dirigées vers la fabrication de nouveaux emballages plus respectueux de l'environnement. Plusieurs recherches ont abouti à la conception d'emballages dits oxodégradables qui, grâce aux agents pro-oxydants ajoutés à la matrice du polymère lors

de sa fabrication, se fragmentent, sous l'action des conditions du milieu, en morceaux plus petits générant ainsi des déchets moins volumineux.

Le présent manuscrit est composé de deux chapitres.

Le premier chapitre comprend des généralités sur les polymères et les emballages.

Le deuxième chapitre, quant à lui, présente un état de l'art sur les emballages oxobiodégradables et la biodégradabilité.

Enfin, une conclusion générale est donnée.

Chapitre I :

Généralités sur les polymères et les emballages

I-1 Introduction

Les polymères, appelés communément "matières plastiques", sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités, des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène ou alimentaires. [Boudet A., 2003] On les rencontre dans les petits objets usuels de la maison, les appareils électroménagers, et aussi en tant que matériaux de construction, en revêtements et peintures, dans les emballages, les pneus, les fibres textiles, les produits médicaux, chirurgicaux, prothèses, produits d'hygiène, articles de loisirs, pièces de structures dans les véhicules de transport, les équipements électriques, les circuits électroniques, les matelas-mousses, les colles. Les polymères qui servent à la fabrication de ces produits et articles sont synthétisés chimiquement à partir du pétrole, mais également du charbon, du gaz naturel et du bois ou d'autres substances végétales.

Le plus souvent synthétiques, quelquefois naturels, ils doivent cet essor à leur large gamme de caractéristiques, durs, mous ou élastiques, transparents ou opaques, isolants et quelquefois conducteurs, plus ou moins résistants aux conditions agressives de leur usage, toujours légers. C'est la nature particulière de leurs molécules en forme de chaîne, ainsi que la variété des modes d'assemblages qu'elles adoptent, qui est à l'origine de cette diversité. [Boudet A., 2003]

Dans le présent chapitre, nous allons d'abord donner quelques définitions, puis nous aborderons quelques généralités sur les matières plastiques leurs propriétés et leurs usages.

I-2 Définitions

I-2-1 Polymère

Un polymère est une molécule de masse moléculaire élevée (macromolécule) constituée de monomères unis les uns aux autres par des liaisons covalentes, tels l'amidon et les protéines. C'est une substance généralement organique ou semi-organique caractérisée par la répétition d'un ou de plusieurs types de motifs monomères.

I-2-2 Monomère

Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère. [WEISS P., 2010]

Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire.

Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés). [WEISS P., 2010]

I-2-3 Polymérisation

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules.

Il existe deux types de polymérisation : [WEISS P., 2010]

- La polycondensation avec libération d'un sous-produit de la réaction, (souvent de l'eau...) est une réaction de polymérisation par étape.
- La polyaddition sans libération de sous-produit est une réaction de polymérisation en chaîne. Dans ce cas, le mécanisme implique généralement l'ouverture d'une double liaison (C=C, par exemple) ou l'ouverture d'un cycle.

I-2-4 Degré de polymérisation

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation qui est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule. [WEISS P., 2010]

Lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 30, on parle d'**oligomère** et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un **polymère**. [WEISS P., 2010]

I-2-5 Homopolymères

Ce sont des polymères constitués par l'association de molécules provenant d'un seul motif monomère ; l'enchaînement est linéaire ;

I-2-6 Copolymères

La polymérisation s'effectue alors sur deux ou plusieurs monomères différents ;

I-3 Historique

1839 : Découverte du polystyrène (PS) – Eduard Simon

1863 : Cellulose Nitrate (Celluloïde) – John Wesley Hyatt

1872: Polychlorure de vinyle (PVC) – Eugen Baumann

1894: Viscose rayon (Nitrocellulose) – Charles Frederick Cross, Edward John Bevan

1909: Phenol-formaldehyde (Bakelite)- Leo Hendrik Backland

1926: Vinyl (PVC) Walter Semon

1927: Cellulose Acetate

1935: Polyéthylène Basse Densité (PEBD)- Reginald Gibson, Eric Fawcett

1936: Polyméthyle Méthacrylate

1938: Polystyrène

1938: Polytetrafluoroéthylène (PTFE) Teflon- Roy Plunkett

1939 : Nylon

1941 : Polyéthylène Téréphtalate (PET)- Whinfield, Dickson

1942 : Polyester insaturé

1951 : Polyéthylène Haute Densité (PEHD)- Paul Hogan, Robert Banks

1951 : Polypropylène (PP)- Paul Hogan, Robert Banks

1964 : Polyimide

1970 : Polyester Thermoplastique

1978 : Polypropylène Basse Densité Linéaire

1985 : Polymères cristallisés liquides

I-4 Classification des polymères

Il existe plusieurs modes de classification des polymères que peuvent être classés selon divers critères. Nous citons en l'occurrence :

I-4-1 Selon leur nature chimique : On distingue :

I-4-1-1 Polymères minéraux :

Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple : diamant, graphite, phosphore, soufre...Ou de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes : (silicates acides polyphosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile).

I-4-1-2 Polymères organiques :

C'est la classe la plus riche comme : les polydiène, les polyacryliques, les polyamides, les polyvinyliques.

I-4-1-3 Polymères mixtes :

Doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique (~300°C – 350°C) comme les silicones.

I-4-2 Selon leur origine

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique.

I-4-2-1 Polymères naturels

Les polymères naturels ont été les premiers matériaux utilisés : bois et fibres végétales, cuir, tendons d'animaux, laine, les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines...

I-4-2-2 Polymères synthétiques

Les polymères synthétiques ont été développés durant la Seconde Guerre mondiale, les États-Unis étant alors privés de leur approvisionnement en caoutchouc naturel.

Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, le PTFE, les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyimides...[WEISS P., 2010]

I-4-3 Selon leur structure

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés. [WEISS P., 2010]

I-4-3-1 Polymères linéaires

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide.

Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux.

La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la **température de transition vitreuse**. La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique.

La figure I-1 donne différents exemples de polymères linéaires.

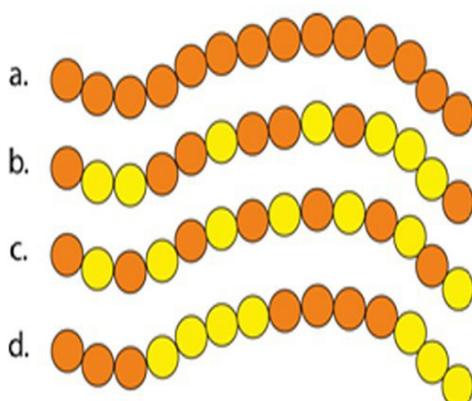


Figure I-1 : Polymères linéaires (*a* : homopolymère, *b* : copolymère statistique, *c* : copolymère alterné, *d* : copolymère séquencé)

Les propriétés mécaniques des copolymères varient en fonction du type et de la disposition des monomères. Les rotations de la chaîne sont facilitées ou au contraire rendues plus difficiles en fonction de la nature, de la disposition et de l'encombrement de chacun des monomères.

I-4-3-2 Polymères ramifiés

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

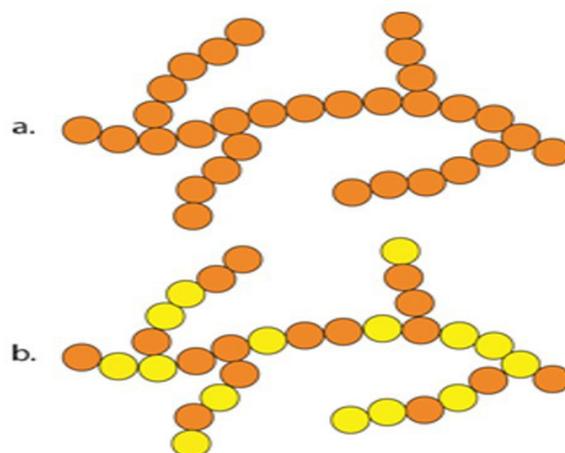


Figure I-2 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)

I-4-3-3 Polymères réticulés

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

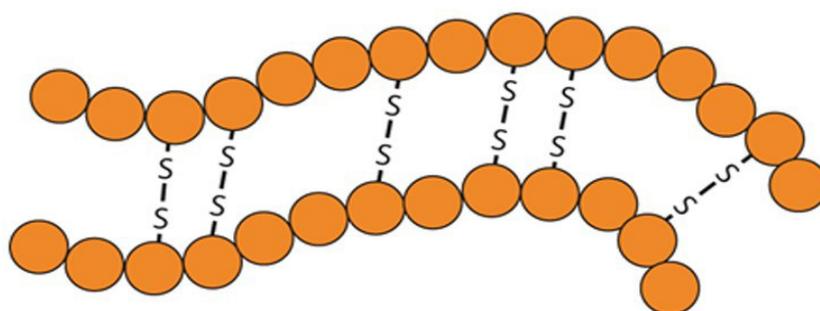


Figure I-3 : Polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.

I-4-3-4 Polymères amorphes et polymères cristallisés

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est, en théorie équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance. Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles.

Elles peuvent être rangées régulièrement avec la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état cristallin : l'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis. Ces structures peuvent aussi être objectivables en lumière polarisée. Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline.

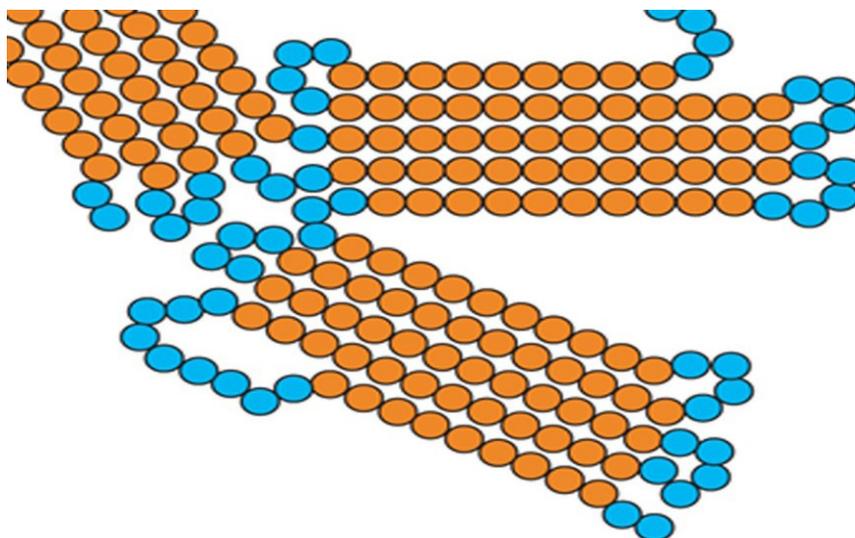


Figure I-4 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé

I-4-4 Selon leur comportement thermique

Les propriétés des polymères permettent des usages très variés. On peut ainsi les regrouper dans quatre familles :

I-4-4-1 Les thermoplastiques

Polymères susceptibles d'être, de manière répétée, ramollis par chauffage et durcis par refroidissement dans un intervalle de température spécifique. Ils sont constitués de chaînes linéaires ou ramifiées à liaisons covalentes. Ces chaînes sont liées entre elles par des liaisons faibles de type Van der Waals et hydrogène. Les thermoplastiques peuvent être dissous dans certains solvants. [WEISS P., 2010]

Ces polymères peuvent cristalliser en thermoplastes amorphes ou thermoplastes semi-cristallins comme le polyéthylène (PE), le poly (chlorure de vinyle) (PVC) ou le polystyrène (PS).

I-4-4-2 Les thermodurcissables

Polymère ne pouvant être mis en œuvre qu'une seule fois et qui devient infusible et insoluble après polymérisation. Une fois durci, leur forme ne peut plus être modifiée. Ils sont constitués de chaînes linéaires réticulées entre elles. Les chaînes sont liées dans l'espace par des liaisons fortes de type covalent. [WEISS P., 2010]

Il est souvent d'usage, dans l'industrie, d'employer abusivement le terme thermodurcissable pour désigner à la fois le système réactif initial, soluble et fusible et le produit final insoluble et infusible.

Les thermodurcissables présentent une résistance mécanique, chimique et thermique plus élevées que les thermoplastiques.

I-4-4-3 Les élastomères

Un élastomère est un polymère linéaire ou ramifiée transformé par vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble.

Les élastomères se différencient des thermodurcissables par leur propriété d'élasticité caoutchoutique, c'est-à-dire la capacité à subir de très grandes déformations réversibles sous l'action de contrainte mécaniques.

I-4-4-4 Les élastomères thermoplastiques

Un élastomère thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié présentant les propriétés d'élasticité caoutchoutique d'un élastomère et de facilité de mise en oeuvre d'un thermoplastique.

I-4-5 Selon l'importance économique

Pour les polymères, comme pour tous produits industriels, il existe une corrélation entre le tonnage et le prix, ceci permet de distinguer trois grandes catégories de polymères commerciaux :

- Les polymères de grande diffusion : dont le volume des ventes et de production est élevé et dont le prix est faible. Comme : PE, PP, PS, PVC.
- Les polymères à hautes performances : dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés.
- Les polymères techniques : dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes, comme : polyamides, Polyéthylène.

I-5 Les familles de plastiques

Il existe un large choix de matériaux plastiques. On distingue :

- Les polyoléfines : Polyéthylène (**PE**), Polypropylène (**PP**)
- Les vinyliques : Polychlorure de vinyl (**PVC**)
- Les styréniques : Polystyrène (**PS**)
- Les acryliques : Polyacrylonitrile (**PAN**)
- Les polyamides : (**PA**) Nylon 6,6

- Les polyesters : Polyéthylène téréphtalate (**PET**)
- Les polycarbonates : (**PC**)

I-6 Propriétés

Les propriétés des polymères dépendent :

- Du type d'assemblage des monomères
- Du degré de polymérisation.

Les polymères sont utilisés essentiellement pour :

- Leur souplesse : textiles, joints, flexibles, élastiques, films plastiques (emballage, sacs) ;
- Leur facilité de mise en forme : moulage d'objets de forme parfois complexe, contenants (flacons, bouteilles, bidons, cuves) ;
- Leur légèreté (faible masse volumique, certains flottent dans l'eau) : matrices de matériaux composites (construction navale, aviation), objets du quotidien ;
- Leurs propriétés de surface : anti-adhérence (téflon) ou au contraire forte adhérence (pneu, peinture, colle) ;
- Leurs propriétés isolantes, thermiques et électriques ;
- Leur résistance à divers environnements chimiques : alimentaire, acides, ...

Les limites d'utilisation sont :

- La température : leurs propriétés mécaniques se dégradent dès que la température s'élève, la plupart des polymères s'altèrent, brûlent ou fondent à des températures modérées (inférieure à 300 °c) ;
- La dégradation sous l'effet des rayons ultraviolets, de l'air (dioxygène, ozone) et de l'eau ;
- Leur faible dureté, leur faible résistance à la traction (sauf les fibres), à l'érosion, à la pénétration.

I-7 L'emballage

On entend par emballage tout objet, quelle que soit la nature des matériaux dont il est constitué, destiné à contenir et à protéger des marchandises, à permettre leur manutention et leur acheminement du producteur au consommateur ou à l'utilisateur, et à assurer leur présentation.

I-7-1 Les fonctions des emballages

Les emballages répondent tous à des spécifications précises, mais connaissent une importance croissante dans notre vie quotidienne de tous les jours. Cette importance tient aux multiples fonctions que remplit l'emballage.

Les principales fonctions de base d'un emballage sont :

I-7-1-1 Fonction contenant

Elle permet d'assurer autour du produit un espace clos inerte, ainsi qu'une protection contre les transferts de matières et les agressions diverses, de natures physiques, chimiques ou physico-chimiques.

La fonction contenant d'un emballage est associée à des servitudes réglementaires métrologiques telles que l'obligation de l'indication exacte de la masse ou du volume contenu. A l'heure actuelle, cette fonction évolue vers le fractionnement en unité de consommation individuelle, journalière, etc...

I-7-1-2 Fonction regroupement

Elle est aujourd'hui, de plus en plus, nécessitée par la distribution moderne et la logistique.

Elle s'exerce à trois niveaux :

- regroupement des produits dans un emballage primaire.
- regroupement des emballages primaires en unités de vente.
- regroupement des unités de vente en unités de distribution.

La fonction regroupement

I-7-1-3 Fonction protection

Elle doit permettre le maintien de la qualité initial du contenu, depuis sa fabrication jusqu'à sa consommation, en prenant en compte les contraintes d'origines diverses, telles que: les chocs, les chutes, les vibrations, les compressions, la chaleur, le froid, l'humidité, le rayonnement ultra-violet, les échanges gazeux, les micro-organismes, les insectes, les rongeurs, etc...

I-7-1-4 Fonction information

L'apparition de la grande distribution, en libre-service, a nécessité des emballages autovendeurs, capables de renseigner le consommateur sur toutes les caractéristiques du produit.

Avec le développement des hypermarchés informatisés et de la lecture optique, ces informations sont reprises en totalité ou en partie, sous la forme d'un code à barres, aux caractéristiques très strictes.

La fonction information par l'étiquetage, de plus en plus importante, est aujourd'hui associée à une servitude réglementaire d'exactitude des renseignements donnés.

I-7-1-5 Fonction présentation

Elle vise à retenir l'attention et à séduire l'acheteur dans le linéaire des supermarchés. Être attrayant vis à vis du consommateur sur le lieu de vente est une fonction essentielle dans la communication emballage, liée au développement du commerce moderne.

Les fonctions de l'emballage sont appréciées par le consommateur à l'usage, mais elles concernent aussi les producteurs, les transporteurs et les vendeurs. Le plus souvent, l'emballage est un ensemble plus ou moins complexe, dont les fonctions sont complémentaires.

L'emballage est destiné à permettre le stockage, la manutention et le transport d'un produit de façon que ce dernier arrive à destination en ayant conservé toutes ses qualités.

I-7-2 Quel matériau pour quel emballage plastique

Le tableau I-1 regroupe les principales utilisations des matériaux d'emballage.

Tableau I-1 : Principales utilisations des matériaux d'emballage.

Matériau	Principales utilisations
Polypropylène (PP)	Films et sachets transparents pour céréales, liquides, ...
Polychlorure de Vinyle (PVC)	Bouteilles (eau, huile...), feuilles à fabriquer des gobelets, films alimentaires.
Polystyrène (PS)	Pots de yaourt, gobelets, bouchage.
Polystyrène Expansé (PSE)	Barquettes
Polyéthylène téréphtalate (PET)	Bouteilles pour boissons gazeuses et eau, flacon et pots, films
Polyéthylène Haute Densité (PEHD)	Très rigide : bouteilles, flacons, casiers à bouteilles
Polyéthylène Basse Densité (PEBD)	Souples : feuilles et films rétractables ou étirables pour le regroupement des produits et la palettisation (sacs, sachets ...)

I-7-3 Avantages et inconvénients des principaux matériaux d'emballage

Le tableau I-2 récapitule les principaux avantages et inconvénients de quelques matériaux d'emballage.

Tableau I-2 : Avantages et inconvénients de quelques matériaux d'emballage.

Matériau d'emballage	Avantages	Inconvénients
Tous plastiques	Large gamme de formes et de propriétés possibles Soudure facile Léger Imprimable Faible cout Stockable dans un volume réduit Recyclable	Inertie limitée : migration possible d'éléments nocifs Résistance à la chaleur limitée Non biodégradables Certains sont perméables à l'eau et aux gaz
PEBD	Le moins cher, le plus produit Léger Résiste aux températures de congélation	Forte perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau
PP	Un des plus légers Transparent	Perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau
PET	Très transparents Bonne résistance mécanique Peu perméable aux gaz (bouteilles)	Prix élevé
PVC	Transparent Bonne résistance à l'humidité Peu perméable aux gaz	Polluant (de plus en plus remplacé par le PET pour l'eau)

I-7-4 Types d'emballages

Il y a plusieurs types d'emballage : les emballages plastiques, les emballages en carton et les complexes multicouches (qui sont une association des deux premiers ou carton avec aluminium, etc.). Parmi ces emballages, c'est le plastique qui est le plus couramment utilisé.

Les emballages en plastique sont aussi subdivisés en plusieurs catégories :

- Les polyéthylènes (parmi lesquels on trouve les polyéthylènes de basse densité – sachets et les polyéthylènes de haute densité – casier de bouteilles)
- Et les polypropylènes.

Le polypropylène est un plastique translucide à opaque, hydrophobe, dur, semi-rigide et très résistant à l'abrasion. Le polypropylène présente de nombreux avantages : il est bon marché, alimentaire (inodore et non toxique), indéchirable, très peu dense, chimiquement inerte, stérilisable et recyclable. Par contre, il est difficile à coller.

Le polyéthylène est un des plastiques les plus simples et les moins chers. Il est thermoplastique, translucide, chimiquement inerte (il est plus résistant aux oxydants forts que le polypropylène), facile à manier et résistant au froid. Il compose notamment la moitié des emballages plastiques (films à usage alimentaire, agricole, etc.). L'utilisation la plus visible du polyéthylène est les sacs plastiques.

I-8 Conclusion

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre. Ces qualités sont étroitement liées à leur structure et il est possible, à partir d'une structure moléculaire donnée, d'imaginer la morphologie qui en découle et les propriétés qui s'y rattachent. Malgré tous les avantages qu'on leur connaît, les matériaux polymères conventionnels sont cependant non biodégradables d'où la nécessité d'aller vers des matériaux plus respectueux de l'environnement.

Chapitre II :
Les emballages oxobiodégradables
et la biodégradabilité

II-1 Introduction

Les plastiques traditionnels sont souvent critiqués, surtout pour des applications à courte durée de vie comme les emballages alimentaires. La quantité de matières résiduelles qu'ils génèrent, leur caractère non biodégradable et leur matière première d'origine fossile sont parmi les critiques formulées à leur égard.

Les plastiques comptent pour 60 à 80 % des débris marins présents dans tous les océans du monde. Ils causent des blessures ou la mort de nombreux oiseaux et animaux marins qui s'enchevêtrent dans ceux-ci ou bien qui les ingèrent en croyant qu'il s'agit de proies.

Afin d'atténuer ou éliminer certains des impacts environnementaux liés à l'utilisation des plastiques traditionnels, les emballages oxobiodégradables représentent une alternative plutôt prometteuse pour la diminution des quantités phénoménales de déchets issues des matières d'emballages.

II-2 Définitions

II-2-1 Biodégradable

Un matériau est dit biodégradable s'il est dégradé par des micro-organismes. Le résultat de cette dégradation est la formation d'eau, de CO₂ et /ou de CH₄ et éventuellement, de sous-produits (résidus, nouvelle biomasse) non toxiques pour l'environnement.

Cette définition se trouve dans au moins 5 normes (ISO, CEN) en vigueur. [Ademe, 2005]

II-2-2 Biodégradabilité

Un consensus existe sur le fait que la biodégradabilité doit être estimée en fonction de l'impact environnemental de la destruction d'un matériau. Pour parler de biodégradabilité, il est donc essentiel que la dégradation intervienne dans des conditions naturelles, et que des organismes vivants soient à l'origine de la dégradation des matériaux. Enfin, les résidus issus de la biodégradation doivent impérativement respecter l'environnement.

II-2-3 Oxo-fragmentable

Les matériaux d'emballages dits fragmentables ou oxo-fragmentables sont des mélanges de polymères synthétiques d'origine fossile (type polyéthylène) avec des additifs oxydants, végétaux ou minéraux, pour faciliter leur fragmentation. [LE Guen S., 2005]

La fin de vie de ces matériaux se traduit par une dégradation physique, visuelle sans pour autant que leur décomposition totale par les micro-organismes ne soit possible.

II-2-4 Oxobiodégradables

C'est un qualificatif employé pour souligner le caractère de biodégradabilité de matériaux plastiques traditionnels intrinsèquement non biodégradables (polyoléfines, PVC...) auxquels on a ajouté des additifs qui contiennent des métaux de transition telle que le cobalt, le manganèse ou le fer. Ces additifs rendent instable le polymère et provoquent sa fragmentation par oxydation chimique générant des résidus invisibles à l'œil nu. [European Bioplastics, 2009]. Une fois le polymère fragmenté en morceaux plus petits, les micro-organismes interviennent pour dégrader ces derniers.

II-2-5 Les agents pro-oxydants

Les agents pro-oxydants sont des produit ajoutés au polymère avant la mise en forme afin de faciliter celle-ci (catalyseur, lubrifiant...) ou de conférer au produit final de meilleures propriétés.

Les polyoléfines dégradables peuvent être obtenues en utilisant des additifs pro-oxydants, qui peuvent être différents complexes d'ions de métaux de transition, en particulier F^{3+} , Co^{2+} et Mn^{2+} , sous forme de sels d'acides gras. L'agent pro-oxydant peut accélérer la vitesse d'oxydation abiotique en catalysant une scission de chaîne par la lumière et/ou la chaleur. La photo-oxydation peut, en particulier, 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 biodégradés par les microorganismes [Arutchelvi J, 2008].

II-3 Mécanisme de dégradation

Le mécanisme se déroule en deux étapes présentées à la figure II-1 et énumérées ci-dessous : [Smith, 2005]

- 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.

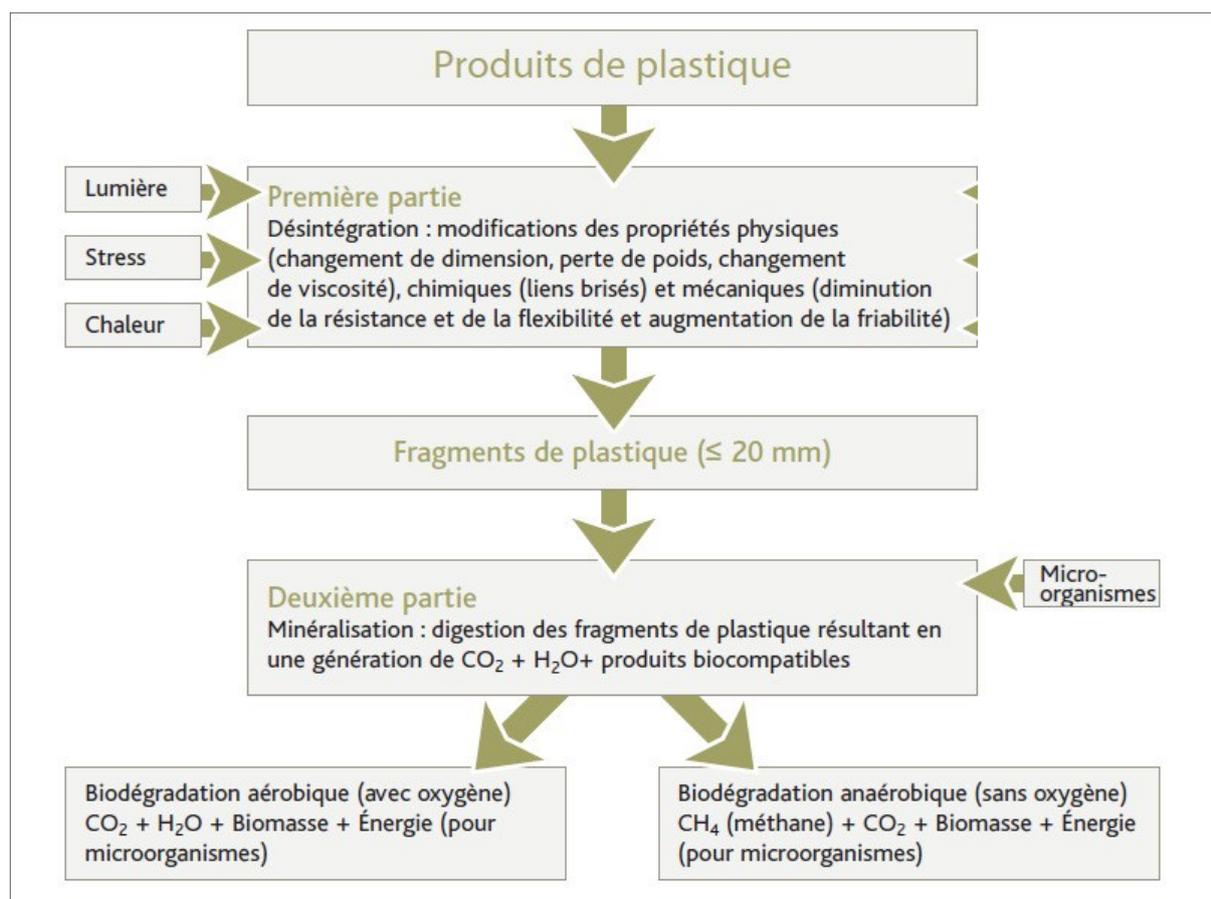


Figure II-1 : Schéma simplifié du processus de biodégradation d'un polymère oxobiodégradable [Lacoste J., 2015]

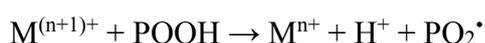
La dégradation est un processus qui se déroule dans de nombreux matériaux. La vitesse de ce processus dépend de l'environnement. Les plastiques en polyéthylène conventionnel (PE) et le polypropylène (PP) mettront généralement des décennies à se dégrader. Mais les produits oxobiodégradable utilisent des agents pro-oxydants qui accélèrent la dégradation moléculaire des polyoléfinés et incorporent 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, se dégrade à des chaînes oxygénés de bas poids moléculaire au bout de 2 à 18 mois en fonction du matériau et de la température et d'autres facteurs dans l'environnement. Le premier processus de dégradation est une scission de chaîne par oxydation. Les produits oxobiodégradables ne se dégradent pas immédiatement dans un environnement ouvert, car ils sont stabilisés de façon à donner au produit une durée de vie utile. Un plastique oxobiodégradable a la même force que le plastique ordinaire. [Contat-Rodrigo L, 2013].

II-4 La stratégie des agents pro-oxydants

De la même façon que les chimistes savent augmenter la durée de vie des polymères en ajoutant des molécules adaptées, ils peuvent réduire cette même durée de vie, soit en modifiant le squelette polymère pour introduire des fonctions cétones photoactives (copolymères de l'éthylène avec l'oxyde de carbone ou des vinyl cétones), soit en ajoutant des additifs pro-oxydants par voie photochimique (TiO_2 photo-actif, tri-stéarate de fer) ou thermique (distéarates de fer, manganèse ou cobalt). L'activation photochimique (la première à avoir été appliquée industriellement) a ses limites car elle réduit la dégradation à une fragmentation qui déplace le problème de la surface vers les couches plus profondes du sol. [Lacoste J., 2015]

Ce point reste aujourd'hui la principale critique adressée à cette famille de polymères alors que les additifs thermoactifs qui sont à présent ajoutés aux formulations permettent de poursuivre le phénomène d'oxydation/scission de chaînes jusqu'à obtenir des fragments bio-assimilables par des microorganismes courants. La fragmentation de la chaîne macromoléculaire est alors devenue oxydation ultime et les molécules finales ne sont plus des polymères mais des molécules à chaînes courtes et fortement oxydées (acides, alcools, cétones) semblables à beaucoup d'autres produits de dégradation de la matière vivante (issus des sucres, lipides, protéines par exemple). [Lacoste J., 2015]

On notera que le rôle pro-oxydant des métaux est un processus bien connu d'oxydoréduction sur les hydroperoxydes, produits primaires de la dégradation des matériaux polymères :



II-5 Du polymère fragmentable vers le polymère bio-assimilable

Les formulations utilisées aujourd'hui pour rendre un polymère (PE, PP...) oxobiodégradable consistent à l'additiver : [Lacoste J., 2015]

- D'une quantité contrôlée d'antioxydant phénolique (antioxydant thermique mais qui peut être détruit par les UV) pour assurer sa durée de vie en stockage et en usage,
- D'une quantité contrôlée de pro-oxydant photochimique pour assurer sa fragmentation lorsqu'il est placé à l'extérieur,
- Et d'une quantité contrôlée de pro-oxydant thermique pour assurer l'oxydation ultime dans le sol qui va précéder la biodégradation.

La principale difficulté est de contrôler que les quantités utilisées (finalement un protecteur et deux agresseurs) qui vont donner les effets escomptés sur les périodes de temps choisies – par

exemple un an de stockage et usage, une saison d'été pour la photofragmentation et trois ans dans le sol pour obtenir la biodégradation. [Lacoste J., 2015]

II-6 Compréhension du mécanisme de dégradation

La compréhension du mécanisme réactionnel de dégradation des polymères est nécessaire pour pouvoir proposer des mécanismes de stabilisation et prédire les durées de vie sur la base de tests de vieillissement artificiels. Il existe donc, une contrainte entre la stabilité du polymère durant son utilisation et sa dégradation une fois rejeté dans l'environnement. Pour se faire il est nécessaire de bien comprendre la notion de vieillissement des polymères.

II-6-1 Vieillissement des polymères

Le vieillissement des polymères 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 [Touati N, 2011].

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

- Vieillissement naturel.
- Vieillissement artificiel.

Dans le présent travail, on va s'intéresser au vieillissement naturel des polymères.

II-6-2 Vieillissement 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 [Whit J R, 1996]. La dégradation d'un 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 [Whit J R, 1996].

Facteurs extérieurs liées à l'environnement [Whit J R, 1996]:

- Effet des radiations solaires ;
- Effet de l'oxygène ;
- Effet de la température ;

Facteurs intérieurs liés au polymère [Whit J R, 1996] :

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

II-6-3 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 [El Aidani R, 2012]. 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,...) [Richaud G, 2011]. Les différents mécanismes responsables de la dégradation des polymères peuvent être classés dans deux grandes catégories : les vieillissements physiques et chimiques [Touati N, 2011].

II-6-3-1 Vieillissement physique

Le vieillissement physique est l'ensemble des processus de vieillissement dans lesquels la structure chimique des macromolécules est préservée [Combette P, 2005]. Donc, par convention, on appelle vieillissement physique tout phénomène de vieillissement n'impliquant pas une altération chimique des macromolécules ou des additifs [Touati N, 2011]. On distingue deux mécanismes importants de vieillissement physique :

- Selon la présence d'un élément extérieur comme [Douming L, 2010]:
 - 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 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 [Douming L, 2010].

II-6-3-2 Vieillessement chimique

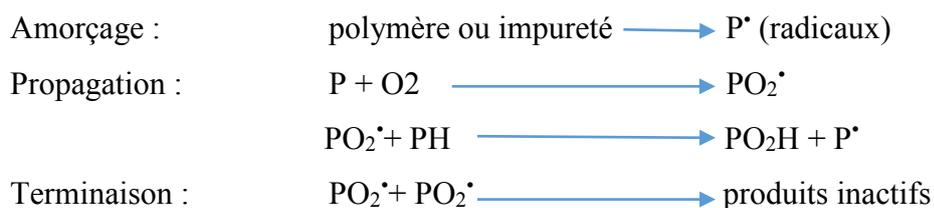
Le vieillissement chimique concerne tous les phénomènes conduisant à une modification chimique du matériau. Dans la pratique, il s'agit le plus souvent d'un vieillissement entraîné par l'attaque d'un réactif chimique. On rencontre donc différents modes de dégradation, tels que thermochimique (thermo-oxydant), photochimique, radiochimique ou hydrolytique. Dans le cadre de cette étude, c'est plus particulièrement le vieillissement thermochimique et photochimique qui nous intéresse [Verdu J, 2002].

II-6-3-2-1 Vieillessement thermochimique des polymères

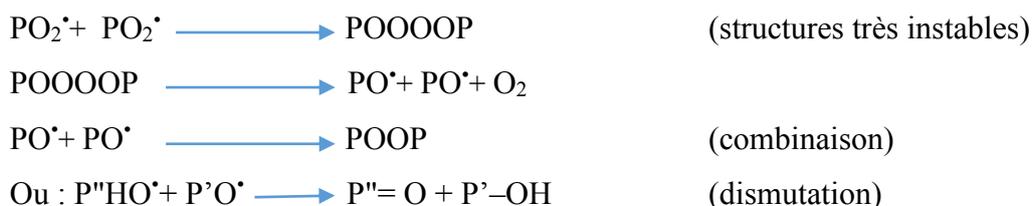
Le vieillissement thermochimique est, par convention, tout vieillissement chimique en atmosphère inerte ou dans l'air, dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe : la température [Hawkins W L, 1981].

➤ 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 [Hawkins W L, 1981]. 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 [Hawkins W L, 1981] :



Divers mécanismes de terminaison sont possibles :



On peut donc s'attendre à ce que des hydroperoxydes (PO₂H), des peroxydes (PO₂P), des cétones ou des aldéhydes (P'=O) et des alcools (POH) soient formés par ce processus standard [Verdu J, 2011].

II-6-3-2-2 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 [Verdu J, 2011].

II-6-4 L'attaque radicalaire

Le vieillissement des matériaux polymères (sous l'action des contraintes chaleur, dioxygène, +/- UV) suit des processus radicalaires qui conduisent à la formation de fonctions chimiques oxydées telles que des alcools, des cétones et des acides carboxyliques. La coupure des chaînes macromoléculaires est le résultat le plus courant, mais pour certains polymères (notamment certains élastomères), des réactions de réticulation peuvent se produire. Le phénomène de coupures de chaînes va être exacerbé en présence de rayonnement UV ($\lambda > 300$ nm) en raison de la décomposition photochimique des cétones. [Lacoste J., 2015]

Ce vieillissement, qui est un phénomène auto-accélééré, va provoquer des détériorations significatives des propriétés d'usage du polymère (décolorations, jaunissements, fissurations, fragilisations vis-à-vis de toute sollicitation mécanique) qui seront plus ou moins acceptables selon les applications. Plusieurs familles de molécules (stabilisants) peuvent ralentir ou annihiler ces processus en intervenant à tous les niveaux de fragilisation et permettre d'augmenter les durées d'usage (cas du polypropylène par exemple). À l'opposé, d'autres types de molécules (prooxydantes) permettent de limiter volontairement les durées de vie, notamment pour des raisons environnementales. [Lacoste J., 2015]

II-7 Conclusion

Dans la grande majorité de leurs applications, les polymères se doivent d'avoir une durée de vie la plus longue possible afin de limiter le remplacement des pièces et l'éventuel recours à leur recyclage.

Aujourd'hui, la durabilité de la plupart des « polymères » est maîtrisable et elle apparaît comme un élément de plus en plus important dans la démarche qualité. Du point de vu environnement, la durabilité des polymères pose problème une fois leur utilisation terminé. L'incorporation d'additifs pro-oxydants dans les polymères semble présenter une alternative plus respectueuse de l'environnement.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dû à leur polyvalence, leur résistance, leur durabilité et leur légèreté, les matières plastiques ont largement pris le dessus (Gervais, 2010). Elles remplacèrent graduellement des matériaux tels que le bois, le métal ou le verre.

Malgré tous les avantages qu'on leur reconnaît, les matières plastiques conduisent à des impacts environnementaux importants. La gestion des grandes quantités importantes de matières résiduelles générées par ces matériaux pose encore problème du fait de leur stabilité et leur non biodégradabilité.

Afin d'atténuer ou éliminer certains des impacts environnementaux reliés à l'utilisation des plastiques traditionnels, les polymères oxobiodégradables souvent présentés comme des solutions plus écologiques que les plastiques traditionnels.

Les propriétés de biodégradabilité des emballages oxobiodégradables sont essentiellement dues aux agents pro-oxydants qui sont introduits dans la matrice de ces derniers lors de leur mise en œuvre.

Afin de mieux intégrer l'usage des oxobiodégradables sur le marché, une meilleure gestion des matières résiduelles est primordiale. La certification des emballages oxobiodégradables est une des pistes de solution afin d'améliorer leur crédibilité auprès des consommateurs. Des campagnes de sensibilisation et d'éducation seront également des priorités. Les fabricants, les sociétés d'État et les municipalités devront unir leurs efforts afin de mieux informer le public.

Références

Références

- [On line] www.sfc.fr : Production
- Ademe, « Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables », 2005.
- Allsopp, M., Walters, A., Santillo, D. and Johnston, P. Plastic Debris in the World's Oceans. In Greenpeace. Site de Greenpeace, 2006. [En ligne]. http://www.greenpeace.org/international/Global/international/planet-2/report/2007/8/plastic_ocean_report.pdf
- Arutchelvi J., Sudhakar M., Arkatkar A., Doble M., Bhaduri S., Uppara V., «Biodegradation of polyethylene and polypropylene», Indian Journal of Biotechnology, Vol. 7, p 9-22, 2008.
- Boudet A., Voyage au cœur de la matière plastique, CNRS Éditions, 2003.
- Boukhenane M L., Laifa R., Etude de la biodégradation du propylène en présence d'agents pro-oxydants, Projet de fin d'étude, ENP, 2016.
- Bouti M., Contribution à l'étude du vieillissement naturel des sacs en propylène oxobiodégradables, Projet de fin d'étude, ENP, 2015.
- Bouti M., Etude du vieillissement artificiel des sacs en polypropylène oxobiodégradable, Mémoire de master, ENP, 2015.
- Combette P., Ernoult I., « Physique des polymères,Tome 1 - Structure, fabrication, emploi », Presses internationales Polytechnique, 2005.
- Contat-Rodrigo L., « Thermal characterization of the oxo-degradation of polypropylene containing a pro-oxidant/pro-degradant additive », Polymer Degradation and Stability 98, 2117-2124, 2013.
- Douminge L., « 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, 2010.
- El Aidani R., « Effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en E-PTFE/NOMEX® utilisée dans les vêtements de protection contre les incendies », Thèse de doctorat, Ecole de technologie supérieure, Montréal, 2012.
- European Bioplastics. "Oxo-biodegradable" plastics. In European Bioplastics. Site de l'European Bioplastics, 2009. [En ligne]. http://en.europeanbioplastics.org/wp-content/uploads/2011/04/pp/Oxo_Positions.
- Hawkins W. L., Matreyk W., Winslow F. H., J. Appl. Polym. Sci. 21, 2286, 1981.

- Lacoste J., Therias S., Vieillissement des matériaux polymères et des composites, l'actualité chimique - n° 395, p(38-43), 2015.
- LE Guen S., Guillemot L., Etude technico-économique régionale sur les emballages biodégradables et compostables destinés au conditionnement de produits agroalimentaires, 2005. [http://averousl.free.fr/fichiers/Etude%20technico-economique%20\(Fr\).pdf](http://averousl.free.fr/fichiers/Etude%20technico-economique%20(Fr).pdf)
- Richaud E., Verdu J., « Vieillissement chimique des polymères, Mécanismes de dégradation », technique de l'ingénieur, 2011.
- Smith R., Biodegradable polymers for industrial applications. Cambridge, Woodhead Publishing Limited, p (531). 2005.
- Touati N., « Etude du Recyclage et du Vieillissement Accéléré de Nanocomposites à Base de Polypropylène/Montmorillonite », These de doctorat en sciences, Université A. Mira de Bejaia, 2011.
- Verdu J., Richaud E., « Vieillissement chimique des polymères, Cinétique de dégradation », technique de l'ingénieur, AM 3152, 2011.
- Verdu J., « Différents types de vieillissement chimique des plastiques », technique de l'ingénieur, 2002.
- WEISS P., La chimie des polymères, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, 2010
- White J.R., « Degradation (weatherability) », Poly. Mat. Encyc., CRC Press, 1996.
- Zins Beauchesne et associés. Emballage alimentaire : enjeux et opportunités. In Agri-Réseau. Site d'Agri-Réseau, 2008 [En ligne]. http://www.agrireseau.qc.ca/TransformationAlimentaire/documents/CTAC_emballage_alimentaire.pdf