

REPUBLIQUE ALGERENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA DE BEJAIA
FACULTE DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Mémoire
présenté par
BOUTAREN Saida
pour l'obtention du diplôme de
Magister en Génie des Procédés
Option : Génie des polymères
Thème

Effet de l'oxydation sur la biodégradation de
films de polyéthylène basse densité (PEBD)

Soutenu le : 10-12-2009

Devant le jury composé de :

Président : Mr M. KERKAR, Professeur, Université A. Mira Béjaia

Examineurs : Mr F. REZGUI, Maitre de Conf, Université A. Mira Bejaia.

Mr N. BEZZI, Maitre de Conf, Université A. Mira Bejaia.

Promoteur : Mr T. SADOUN, Professeur, Université A. Mira Bejaia.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Organiques de la Faculté de la Technologie à l'Université Abderrahmane Mira de Bejaia sous la direction de Professeur T. SADOUN à qui je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et je le remercie pour ses encouragements et ses conseils et sa disponibilité et son aide durant ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement les personnes qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être membres de mon jury :

Monsieur M. KERKAR, professeur à l'Université A. Mira de Bejaia, pour accepter de présider le jury de ma soutenance.

Monsieur F. REZGUI et N. BEZZI, maîtres de conférences à l'Université A. Mira de Bejaia qui ont accepté de juger ce travail.

Je tiens aussi à remercier M^{mes} SADOUN, BENAMOR et BRADAI, M^f RAMDANI, M^f MAMAS, M^f BEN IDIRI et les membres de laboratoire des matériaux organiques.

Mes remerciements vont également à M^f Y. ALOUCHE, Ingénieur de laboratoire de l'entreprise CATEL ainsi M^{me} HAMADOUCHE chef de département chimie de l'entreprise CABEL et M^f TAZAKRITE le directeur de laboratoire de chimie de l'université Hasnaoua de Tizi Ouzou et sa technicienne Rabia pour leur aide.

En fin, je tiens à remercier toutes les personnes qui mon aidée de près ou de loin.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire

A mes parents, mon rayon de soleil, qui m'ont guidée tout au long de ma vie avec leur amour et leur sacrifice.

A mes frères.

A mes sœurs.

A mes oncles et tantes et mes ami(e)s.

SOMMAIRE

Introduction.....	1
-------------------	---

CHAPITRE I GÉNÉRALITÉS ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.Généralites	3
I.1.Vieillissement des polymères	3
I.2. Définitions et mécanismes.....	3
I.2.1.Définition de la biodégradation	3
I.2.2. Mécanisme de stabilisation des polymères contre la dégradation.....	4
I.3.Facteurs influençant le vieillissement des polymères.....	4
I.3.1.Facteurs influençant la photooxydation des polymères.....	4
I.3.2.Facteurs influençant la biodégradation.....	5
I.3.3. Etapes de la biodégradation.....	6
I.4. Mécanismes de la dégradation du polyéthylène	7
I.4.1. Mecanismes de la thermooxydation de polyéthylène.....	7
I.4.2. Mécanisme de photooxydation du polyéthylène	10
I.4.3. Mécanisme proposé de la biodégradation de polyéthylène	14
I.5. Travaux réalisés	15

CHAPITRE II PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX ET TECHNIQUES D'ANALYSES

II. Matériaux utilisés	21
II.1. Polyéthylène basse densite (PEBD)	21
II.2. Stabilisant de type amine à empechement stérique (HALS AMPACET ^{MT})....	22
II.3 Films fourni par l'ENPC	22
II.4. Mode de vieillissement.....	22
II.4.1. Vieillissement accéléré.....	22
II.4.1.1. Thermooxydation.....	22
II.4.1.2 Photooxydation.....	22
II.4.2. Evaluation de la biodégradation de films.....	22
II.5.Techniques d'analyses.....	25
II.5.1. Spectroscopie UV.....	25
II.5.2. Spectroscopie infrarouge a transformee de fourier (IRTF).....	25
II.6. Cinetique de gonflement du polyéthylène.....	25

II.7. Diffraction des rayons X (DRX).....	25
II.8. Test de traction mécanique.....	26
II.9. Analyse thermogravimétrique (ATG)	26
II.10. Microscopie électronique à balayage	27

CHAPITRE III ETUDE DE L'OXYDATION DE FILMS DE PEBD

III. Etude de l'oxydation de films de PEBD	28
III.1. Thermooxydation des films de PEBD non stabilisé	28
III.1.1. Spectroscopie UV	28
III.1.2. Spectroscopie IRTF	31
III.1.3. Indice des carbonyles	33
III.1.4. Effet de la thermooxydation sur la cristallinité des films PEBD non stabilisé	35
III.1.5. Effet de la thermooxydation sur les propriétés mécaniques des films PEBD non stabilisé	39
III.1.6. Effet de la dégradation sur le comportement thermique de PEBD non stabilisé	40
III.2. Polyéthylène basse densité stabilisé par des HALS.....	42
III.2.1. spectroscopie UV	42
III.2.2. Spectroscopie IRTF	46
III.2.3. Indice des carbonyles des films pebd stabilisés par les HALS	49
III.2.4. Effet de la thermooxydation sur la structure des films PEBD stabilisé par les HALS	50
III.2.5. Effet de la thermooxydation sur les propriétés mécaniques à la rupture des films PEBD stabilisé	53
III.2.6. Effet de la dégradation sur le comportement thermique de films PEBD stabilisé par les HALS	54
III.2.7. Cinétique de gonflement du polyéthylène	56
III.3. Photooxydation des films PEBD non stabilisé	58
III.3.1. Spectroscopie UV	58
III.3.2. Spectroscopie IRTF.....	59
III.3.3. Effet de la photooxydation sur la cristallinité	63
III.3.4. Effet de la photooxydation sur les propriétés mécaniques à la rupture des films PEBD non stabilisé.....	64
III.4. Polyéthylène basse densité stabilisé par des HALS.....	65
III.4.1. Spectroscopie UV	65
III.4.2. Spectroscopie IRTF	66

III.4.3. Effet de la photooxydation sur la cristallinité des films PEBD stabilisé.68

CHAPITRE IV

BIODEGRADATION DES FILMS PEBD

IV. Biodégradation des films PEBD stabilisés par des HALS et d'autres non stabilisé.....	70
IV.1. Biodegradation dans les boîtes de Petri	70
IV.1.1. Evolution des cultures d'Aspergillus niger sur les films	70
IV.1.2. Evolution de la perte de masse en fonction du temps l'incubation	73
IV.2. Biodégradation dans le sol.....	76
IV.2.1. Evolution de la perte de masse en fonction du temps d'enfouissement ..	76
IV.2.2. Effet de la biodégradation sur la cristallinité.....	79
IV.2.3. Effet de la biodégradation sur les propriétés mécaniques à la rupture des films PEBD non stabilisé et stabilisés par les HALS	81
IV.3.4. Effet de la biodégradation sur la morphologie des films PEBD non stabilisé et d'autre stabilisé par les HALS.....	81
Conclusion	85

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Perte de masse % de PEBD, PEHD et PEBD chargé (NP) en fonction du temps d'enfouissement.

Figure 2: Variation de la contrainte du PEBD, PEBD chargé et PEHD en fonction du temps d'incubation.

Figure 3: La formation de CO₂ durant la biodégradation du PEBD, PEHD et PEBD chargé.

Figure 4: Formation de CO₂ en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.

Figure 5: Variation de taux de minéralisation en fonction du temps d'incubation.

Figure 6: Vue générale d'une éprouvette.

Figure 7a : Spectres UV des films de PEBD non stabilisé en fonction du temps d'exposition à la température 80°C.

Figure 7 b: Spectres UV des films de PEBD non stabilisé en fonction du temps d'exposition à la température 90°C.

Figure 7c : Spectres UV des films de PEBD non stabilisé en fonction du temps d'exposition à la température 100°C.

Figure 8 : Evolution de la surface de la bande centrée à 280 nm des films PEBD non stabilisé en fonction du temps d'exposition en thermooxydation à 80, 90 et 100°C.

Figure 9 a : Spectres IRTF des films PEBD non stabilisé à différents temps l'exposition en thermooxydation à la température 80°C.

Figure 9 b : Spectres IRTF des films PEBD non stabilisé à différents temps l'exposition en thermooxydation à la température 90°C.

Figure 9 c : Spectres IRTF des films PEBD non stabilisé à différents temps l'exposition en thermooxydation à la température 100°C.

Figure 10: Indice des carbonyles (1716 cm^{-1}) des films PEBD stabilisé en fonction du temps d'exposition à des températures 80, 90 et 100°C.

Figure 11 a : diffractogrammes de diffraction des rayons X pour les films PEBD non stabilisé avant et après l'exposition en thermooxydation à la température 80°C.

Figure 11 b : diffractogrammes de diffraction des rayons X pour les films PEBD non stabilisé avant et après l'exposition en thermooxydation à la température 90°C.

Figure 11 c : Spectres de diffraction des rayons X de films PEBD non stabilisé avant et après l'exposition en thermooxydation à des températures 100°C.

Figure 12: Spectre de diffraction des rayons X de PEBD.

Figure 13 : Evolution de taux de cristallinité des films PEBD non stabilisé en fonction du temps d'exposition à des températures 80, 90 et 100°C.

Figure 14: Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps d'exposition à des températures 80, 90 et 100°C.

Figure 15: Thermogrammes ATG des films PEBD non stabilisé avant et après l'exposition en thermooxydation à 90°C.

Figure 16: Thermogrammes DTG des films PEBD non stabilisé avant et après l'exposition en thermooxydation à 90°C.

Figure 17a: Spectres UV des films de PEBD stabilisé en fonction du temps d'exposition, à la température 80°C.

Figure 17 b: Spectres UV des films de PEBD stabilisé en fonction du temps d'exposition, à la température 90°C.

Figure 17 c : Spectres UV des films de PEBD stabilisé en fonction du temps d'exposition à la température 100°C

Figure 18: Evolution de la surface de la bande centrée à 290 nm de films PEBD stabilisé par les HALS en fonction du temps d'exposition en thermooxydation à des températures 80, 90 et 100°C.

Figure 19: Evolution de la surface de la bande centrée à 230 nm des films PEBD stabilisé par les HALS en fonction du temps d'exposition en thermooxydation à des températures 80, 90 et 100°C.

Figure 20: Spectres IRTF des films PEBD stabilisé avant et après exposition en thermooxydation à la température 80°C.

Figure 21 : Spectres IRTF des films PEBD stabilisé avant et après exposition en thermooxydation à la température 90°C.

Figure 22 : Spectres IRTF du film PEBD stabilisé avant et après exposition en thermooxydation à la température 100°C.

Figure 23: Indice des carbonyles (1733 cm^{-1}) des films PEBD stabilisé en fonction du temps d'exposition à des températures 80, 90 et 100°C.

Figure 24 a : Spectres de diffraction des rayons X des films PEBD stabilisé avant et après l'exposition en thermooxydation à la température 80°C.

Figure 24 b : Spectres de diffraction des rayons X des films PEBD stabilisé avant et après l'exposition en thermooxydation à la température 90°C

Figure 24 c : Spectres de diffraction des rayons X des films PEBD stabilisé avant et après l'exposition en thermooxydation à la température 100°C.

Figure 25 : Evolution de taux de cristallinité des films stabilisé par les HALS en fonction du temps d'exposition à des températures 80, 90 et 100°C.

Figure 26 : Evolution de l'allongement à la rupture des films PEBD en fonction du temps d'exposition à des températures 80, 90 et 100°C.

Figure 27 a : Thermogramme ATG de films PEBD stabilisé avant et après l'exposition en thermooxydation à 90°C.

Figure 27 b: Thermogramme DTG de films PEBD stabilisé avant et après l'exposition en thermooxydation à 90°C.

Figure 28 a: Cinétique de taux gonflement des films PEBD stabilisé non dégradés dans différents solvants.

Figure 28 b: Cinétique de taux gonflement des films PEBD stabilisé après 92 jours de la thermooxydation à la température 90°C dans différents solvants.

Figure 29: Spectres UV des films PEBD non stabilisé avant et après l'exposition à la photodégradation

Figure 30 : Spectres IRTF de films PEBD non stabilisé avant et après l'exposition à la photodégradation dans le domaine 800 - 1300 cm^{-1} .

Figure 31 : Spectres IRTF de films PEBD non stabilisé avant et après l'exposition à la photodégradation dans le domaine 1500 - 2100 cm^{-1} .

Figure 32: Spectres IRTF de films PEBD non stabilisé avant et après l'exposition à la photodégradation dans le domaine 3100 - 4000 cm^{-1} .

Figure 33: Spectres de diffraction des rayons X de films PEBD non stabilisé avant et après l'exposition à la photodégradation.

Figure 34: Evolution de taux de cristallinité des films PEBD non stabilisés exposé à la photodégradation.

Figure 35: Evolution de l'allongement à la rupture des films PEBD non stabilisé en fonction du temps d'exposition en photooxydation.

Figure 36: Spectres UV de films PEBD stabilisé avant et après l'exposition à la photodégradation.

Figure 37: Spectre IRTF des films PEBD stabilisé avant et après l'exposition à la photooxydation.

Figure 38: Spectres de diffraction des rayons X des films PEBD stabilisé avant et après l'exposition à la photooxydation

Figure 39: Evolution de taux de cristallinité des films PEBD stabilisé exposé à la photooxydation

Figure 40: Evolution de la croissance de l'Aspergillus sur les films PEBD non stabilisé exposé en photooxydation.

Figure 41: Evolution de la croissance de l'Aspergillus sur les films PEBD non stabilisé exposés en thermooxydation.

Figure 42: Evolution de la croissance de l'Aspergillus sur les films PEBD stabilisé exposés en photooxydation.

Figure 43: Evolution de la croissance de l'Aspergillus sur les films PEBD non stabilisé exposés en thermooxydation.

Figure 44 : Perte de masse des films PEBD non stabilisé et stabilisé par les HALS en fonction du temps d'exposition en photooxydation.

Figure 45 : Perte de masse des films PEBD non stabilisé en fonction du temps d'exposition en thermooxydation à des températures 80, 90 et 100°C.

Figure 46 : Perte de masse des films PEBD stabilisé en fonction du temps d'exposition en thermooxydation à des températures 80, 90 et 100°C.

Figure 47: Evolution de la perte de masse des films PEBD non stabilisé avant et après l'exposition à 28 jours en thermooxydation à des températures 80, 90 et 100°C en fonction du temps d'enfouissement.

Figure 48 : Evolution de la perte de masse des films PEBD stabilisé par les HALS thermooxydés pendant 28 jours à des températures 80, 90 et 100°C en fonction du temps d'enfouissement.

Figure 49 : Evolution de la perte de masse des films PEBD non stabilisé et stabilisé par les HALS exposés à 21 jours en photooxydation enfouis 4 mois dans le sol.

Figure 50: Spectres de diffraction des rayons X de films PEBD non stabilisé enfouis 4 mois dans le sol.

Figure 51 : Spectres de diffraction des rayons X des films PEBD stabilisé enfouis pendant 4 mois dans le sol.

Figure 52 : Evolution de taux de cristallinité des films PEBD stabilisé thermooxydés à des températures 80, 90 et 100°C.

Figure 53: Evolution de l'allongement à la rupture des films PEBD stabilisé par les HALS en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.

Figure 54: Morphologie des films non stabilisé thermooxydés ou bien photooxydés puis enfouis dans le sol.

Figure 55: Morphologie des films stabilisé thermooxydés ou bien photooxydés puis enfouis dans le sol.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Constantes des vitesses de la réaction de formation des carbonyles dans les 20 premiers jours de l'exposition en thermooxydation.

Tableau 2 : Augmentation du taux de cristallinité en fonction de la température.

Tableau 3 : Les températures caractéristiques des thermogrammes de la perte de masse de films PEBD non stabilisé et ces dérivées.

Tableau 4 : Constantes des vitesses de la réaction de formation des carbonyles dans les 20 premiers jours de l'exposition en thermooxydation.

Tableau 5 : Diminution du taux de cristallinité en fonction du temps d'exposition.

Tableau 6 : Les températures caractéristiques de la décomposition thermique des films PEBD stabilisé par les HALS.

Tableau 7 : Paramètres de la solubilité de différents solvants

Tableau 8 : Evolution de la perte de masse de différents films en présence d'*Aspergillus niger*.

Tableau 9 : Perte de masse des films PEBD non stabilisé thermooxydés enfouis dans le sol

Tableau 10 : Perte de masse des films PEBD stabilisé thermooxydés enfouis dans le sol

Tableau 11 : Variation de l'aire des bandes en fonction du temps d'exposition de films PEBD non stabilisé en thermooxydation à des températures 80, 90 et 100°C.

Tableau 12 : Variation de l'aire des bandes en fonction du temps d'exposition de films PEBD stabilisé par des HALS en thermooxydation à une température 80°C.

Tableau 13 : Variation de l'aire des bandes en fonction du temps d'exposition des films PEBD stabilisé par des HALS en thermooxydation à une température 90°C.

Tableau 14 : Variation de l'aire des bandes en fonction du temps d'exposition des films PEBD stabilisé par des HALS en thermooxydation à 100°C.

Tableau 15: Evolution de l'indice des carbonyles des films PEBD non stabilisé déterminé à partir de la bande centrée à 1716 cm⁻¹.

Tableau 16 : Evolution de l'indice des carbonyles des films PEBD stabilisé par les HALS déterminé à partir de la bande centrée à 1733 cm⁻¹.

Tableau 17: Les caractéristiques du sol utilisé dans la biodegradation des films PEBD non stabilisé et stabilisé par des HALS.

LISTE DES SCHEMAS

Schéma 1 : Mécanisme de la stabilisation des polymères

Schéma 2 : Les étapes de la biodégradation des polymères

Schéma 3 : Réaction de Norrish I

Schéma 4 : Réaction de Norrish II

Schéma 5 : Mécanisme de formation des acides carboxyliques

Schéma 6 : Mécanisme proposé pour la biodégradation de polyéthylène

LISTE DES ABREVIATIONS

PEBD	: Polyéthylène basse densité
DIN	: Deutsch Institut Normierung
ISO	: International Standards Organization
ASTM	: American Society for Testing and Materials
IRTF	: Infra Rouge à Transformée de Fourier
UV	: Ultra Violet
CEN	: Comité Européen de Normalisation
ICI	: Imperial Chemical Industries
MEB	: Microscope Electronique à balayage
HALS	: Hindered Amine Light Stabilizers

Introduction

INTRODUCTION

Les matériaux polymères sont utilisés dans de nombreux domaines tels que le bâtiment, les emballages, l'agriculture.... [1 – 5]. Leur essor est dû à leurs propriétés (légèreté, souplesse, flexibilité...) et en raison de leur faible coût de production [2 - 6]. La production mondiale annuelle des polymères est de 148 millions de tonne [1]. Mais la plupart des polymères de synthèse de gros tonnage, dont le polyéthylène, ne sont pas biodégradables [7 - 9]. De ce fait, après leur utilisation, ils se retrouvent sous forme de déchets encombrants [1, 10 - 13]. Dans le cadre de la protection de l'environnement pour un développement durable, des réglementations s'imposent depuis quelques années pour remplacer ces polymères par des matériaux biodégradables. Pour qu'un matériau soit biodégradable, il faut qu'il soit susceptible d'être attaqué par les microorganismes présents dans l'environnement [14]. Pour rendre un polymère biodégradable, plusieurs solutions ont été proposées dont la formulation de celui-ci avec des additifs tels que des polymères biodégradables ou des prooxydants [15].

De nombreux travaux ont porté sur la mise au point et l'étude de formulations de polyéthylène par l'ajout d'un polymère biodégradable : PE/amidon [16], PE/cellulose [17], PE/PLA [18]. Au contact de microorganismes, le polymère biodégradable est assimilé laissant des vides dans la structure du matériau, le rendant plus fragile et plus facilement réactif vis-à-vis des facteurs de dégradation tels que l'oxygène, l'eau, la température, le pH du milieu, les enzymes secrétées par ces microorganismes.

C'est dans ce cadre que plusieurs travaux ont été réalisés au sein de notre laboratoire sur des mélanges PE/amidon (N. ROUBA [19], PE/PLA et PE/PCL (F. REZGUI [20].) et PE/Amidon S. DJELLALI [21] et N. BENMAHMOUD [22]).

Une autre voie pour accélérer la biodégradation d'un polymère est de le formuler avec des prooxydants. Plusieurs travaux ont été réalisés dans ce cadre par l'ajout de prooxydant : PE/Cobalt [14], PE/ (TDPATM [23], PE/ (polyester et amidon [16]. Après usage, la dégradation du matériau est amorcée par le prooxydant menant à la

formation de chaînes plus courtes, portant généralement des groupements oxygénés (carbonyles, hydroxyles, carboxyles, ..) plus sensibles à la biodégradation.

Dans notre travail, nous avons procédé dans une première partie à la dégradation (thermoxydation et photooxydation accélérées) de films de polyéthylène basse densité (PEBD). Dans une deuxième partie, nous avons soumis les films oxydés à des tests de biodégradation (enfouissement des échantillons dans le sol et dans les boîtes de pétri en présence d'*Aspergillus Niger*). Ces films sont analysés dans les différentes étapes à l'aide des spectroscopies IR et UV, de diffraction des RX, thermogravimétrie, MEB, ...

Ce mémoire comporte quatre chapitres. Le premier présente des rappels bibliographiques sur la dégradation des polymères. Le deuxième chapitre est consacré au protocole expérimental et aux techniques d'analyse utilisées. Le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussions de la dégradation des films. Les résultats et discussions de la biodégradation sont regroupés dans le chapitre quatre.

CHAPITRE I

GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.GENERALITES

I.1.VIEILLISSEMENT DES POLYMERES

Le vieillissement d'un matériau est une évolution lente et irréversible des propriétés de celui-ci lors de son utilisation [24]. Parmi ces matériaux les polyoléfines qui subissent dans leurs cycle de vie une dégradation causée par la chaleur et l'oxygène (thermoxydation), l'irradiation UV (photooxydation) et les contraintes mécaniques [25]. La photooxydation de polyoléfines a été étudiée à cause de leur importance comme matériaux d'ingénierie [10]. Cette dégradation est associée à un changement irréversible de la structure chimique du polymère qui influe sur les propriétés physiques (cristallinité), la morphologie, la masse moléculaire et sur les propriétés mécaniques [26]. Pour remédier à ce problème et améliorer la durée de vie des polymères, des stabilisants sont ajoutés dans les matrices polymères. Parmi ces stabilisants on trouve les HALS (Hindered Amine Light Stabilizers), qui sont des photostabilisants et sont considérés comme les plus performants pour les polyoléfines [27, 28].

I.2. DEFINITIONS ET MECANISMES

I.2.1.DEFINITION DE LA BIODEGRADATION

Plusieurs définitions ont été proposées pour définir le mot « biodégradation », et de faire la différence entre la dégradation et la biodégradation, cette dernière est un processus de dégradation qui met en jeu des organismes vivants [1, 18]

Selon le Deutsch Institut Normierung « DIN »; la biodégradation est un processus dû à une activité biologique qui entraîne des modifications de la structure chimique du matériau, menant à des composés métaboliques naturels.

Selon le Comité Européen de Normalisation « CEN »; la biodégradation est un type de dégradation causée par une activité biologique, particulièrement les attaques enzymatiques qui entraînent un changement dans la structure chimique du matériau [18].

Selon l'American Society for Testing and Materials « ASTM »; la biodégradation est une dégradation qui résulte de l'action des microorganismes naturellement présents dans le milieu de dégradation tels que les bactéries et les champignons [18].

- Photoabsorbeurs (chromophores): L'absorption des radiations UV par le polymère est impossible en absence des chromophores (impuretés et les résidus catalytiques).
- La diffusion de l'oxygène: La dégradation des polymères dépend de la quantité de l'oxygène qui diffuse à l'intérieur de la matrice polymère.

I.3.2.FACTEURS INFLUENÇANT LA BIODEGRADATION

Dans la biodégradation le polymère doit être assimilable par les microorganismes, pour cette raison elle est applicable seulement à une gamme de matériaux [18]. La résistance des polymères à la biodégradation est due à trois facteurs [33, 34]. Le premier est son caractère hydrophobe qui rend ce polymère résistant à l'hydrolyse, le deuxième est l'incorporation des stabilisants dans la matrice polymère qui augmentent la durée de sa vie [7] et le troisième, son poids moléculaire élevé [35]. Alors, comment le rendre biodégradable ? Deux prétraitements sont utilisés, la chaleur [36] et les rayons ultra violet pour le dégrader et détruire les longues chaînes moléculaires du polyéthylène [36], autrement dit réduire sa masse moléculaire et générer les groupements hydroxyle (OH), carbonyle (C=O) et les acides carboxyliques (COOH) au sein de ce polymère [37]. Lorsque ces chaînes sont dégradées, les produits formés sont soumis à l'attaque des microorganismes [36]. La biodégradation peut avoir lieu en présence d'oxygène (conditions aérobies) et en son absence (conditions anaérobies) en milieu solide ou liquide. Mais quelques facteurs sont indispensables

- **Les microorganismes** : la base de tout processus de biodégradation est l'existence des microorganismes capables de synthétiser des enzymes actives sur la matrice polymère afin d'initier le processus de la fragmentation [1, 18].
- **L'environnement** : quelques facteurs dans l'environnement sont indispensables au processus de la biodégradation : la température, les sels minéraux, pH du milieu, l'oxygène et l'humidité. Ce dernier est l'élément clé de la biodégradation

❖ **Température**

Les températures élevées favorisent les réactions d'oxydation. Toutefois, le matériau oxydé absorbe de l'eau qui favorise l'hydrolyse des chaînes [18].

❖ **La teneur relative en eau**

La teneur relative en eau limite la croissance des microorganismes, c'est la teneur en eau qui va faciliter le déplacement des microorganismes du milieu extérieur au

polymère à dégrader autrement dit la diminution du taux d'humidité réduit la biodégradation [1].

- ❖ **pH du milieu** : pour garantir la survie d'un microorganisme il faut maintenir le pH du milieu proche de neutralité [18].
- **Substrat** : la biodégradation dépend de la structure du matériau (cristallinité, type de ramification, distribution de la masse moléculaire, morphologie et degré d'hydrophobie [1].
- ❖ **Influence du taux de cristallinité** : En règle générale la biodégradation s'effectue d'abord dans la phase amorphe donc l'organisation structurale du polymère a une influence sur sa capacité à être dégradée. La vitesse de l'oxydation varie en sens inverse avec le taux de cristallinité [19].
- ❖ **Degré d'hydrophobie** : la biodégradation est rapide si le matériau est hydrophile.
- ❖ **surface de contact spécifique micro-organismes/substrat**
La biodégradation sera rapide si la surface de contact entre le polymère et les microorganismes est importante

II.3.3. ETAPES DE LA BIODEGRADATION

La biodégradation a lieu en deux étapes [1]:

- ❖ La première étape correspond à la rupture des chaînes et la fragmentation du polymère.
- ❖ La deuxième étape correspond à la minéralisation et il aura la formation de CO_2 , CH_4 et H_2O . Le schéma général de ces deux étapes est représenté ci- dessous.

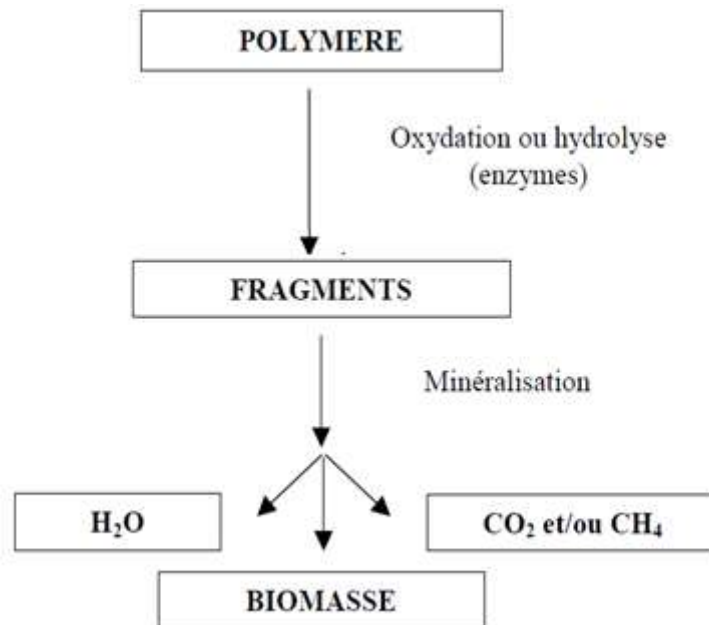


Schéma 2 : Les étapes de la biodégradation des polymères [1].

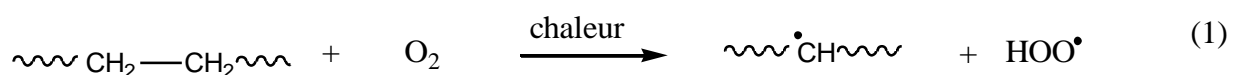
I.4. MECANISMES DE LA DEGRADATION DU POLYETHYLENE

L'étude de la dégradation des polymères est l'objet de plusieurs publications [38 - 40]. Les matériaux polymères peuvent être dégradés par voie chimique, physique et biologique, il est rare qu'une seule voie intervienne lors d'un processus de dégradation [38]. La dégradation des polymères est un ensemble de phénomènes aboutissant à une destruction moléculaire des constituants du matériau [38]. L'oxydation du polyéthylène est l'objet de plusieurs publications [28, 41].

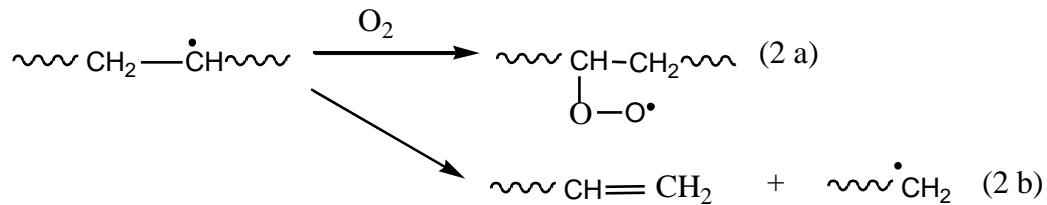
I.4.1. MECANISMES DE LA THERMOOXYDATION DE POLYETHYLENE

La thermooxydation est initiée lors de l'exposition du polyéthylène à des températures élevées pendant son utilisation ou bien pendant sa mise en œuvre (extrusion) [42]. Elle est initiée encore dans le cas de la présence de l'oxygène et la température modérée à long terme. Le mécanisme détaillé de l'oxydation thermique du polyéthylène a été proposé par Tudos et Iring, rapporté par Gisman [19, 43] comme le montre les réactions suivantes.

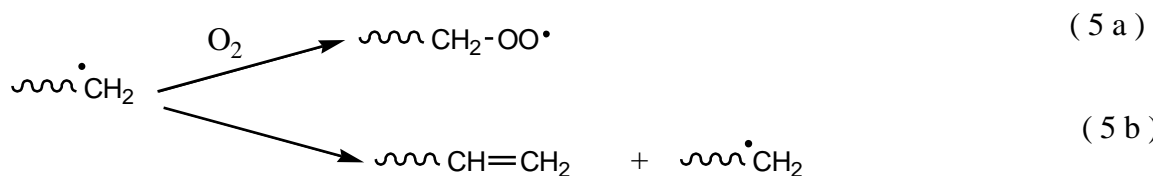
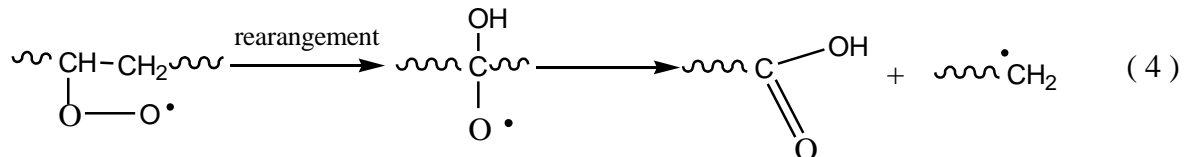
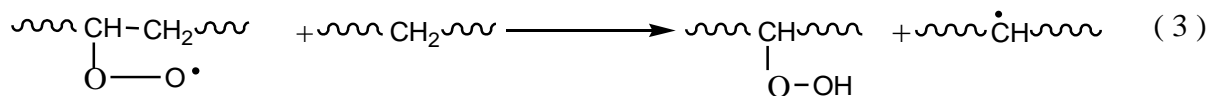
La première étape consiste à la formation d'un radical libre dû à l'influence de la chaleur sur le polymère



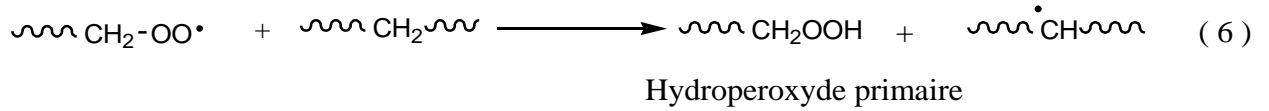
Le radical formé joue un rôle important dans la réaction de propagation de l'oxydation du polymère et la formation de différents produits. Il réagit avec l'oxygène pour former les radicaux peroxydes ou bien il forme des composés vinyliques, l'apparition d'une réaction par rapport à l'autre dépend de la quantité d'oxygène présente dans le milieu, ce sont des réactions compétitives [44].



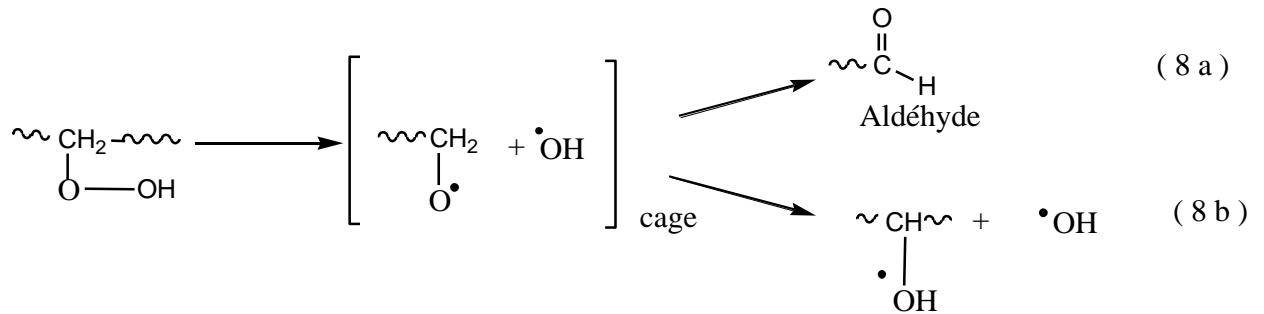
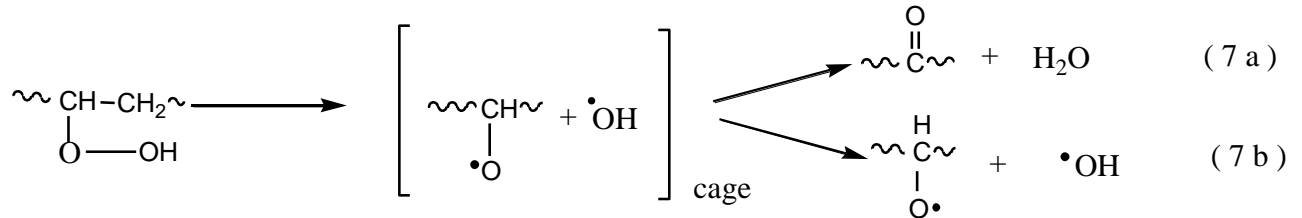
Le radical peroxyde formé soit arrache un atome d'hydrogène de la chaîne polymère pour former un hydroperoxyde ou bien se transforme en acide carboxylique et un radical primaire. L'oxydation du radical primaire en présence de l'oxygène conduit à un radical peroxyde primaire comme peut subir des coupures de chaînes pour former une oléfine et un radical alkyle à bas poids moléculaire selon la réaction (5b).



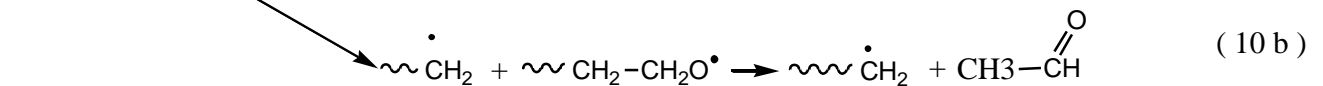
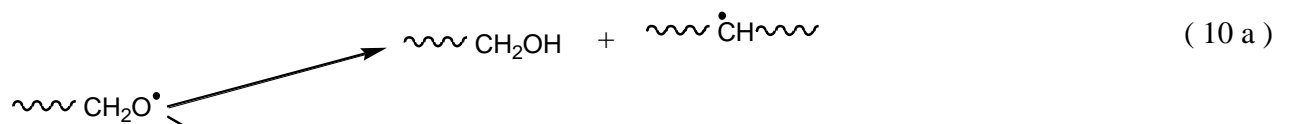
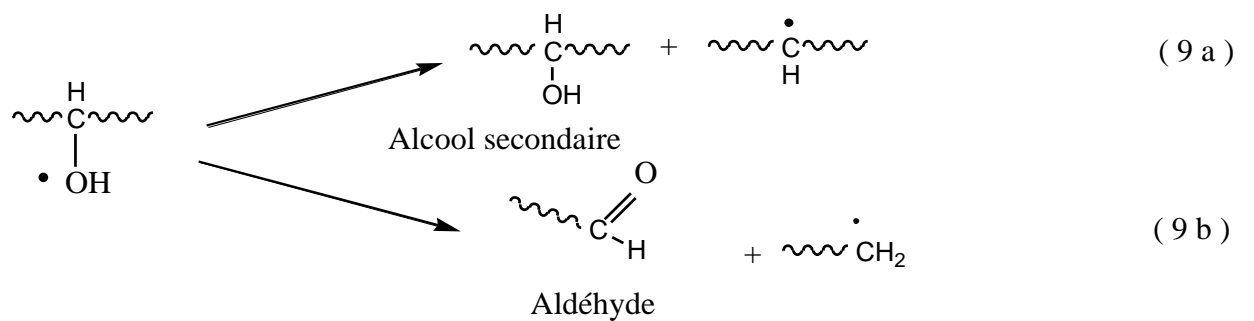
Le radical peroxyde arrache un atome d'hydrogène de la chaîne polymère pour former un hydroperoxyde primaire et un radical alkyle secondaire comme montre la réaction 3.



Les hydroperoxydes sont instables, se décomposent pour former des hydroxyles et les alkoxyles [45], qui réagissent entre eux pour donner des aldéhydes et des cétones sous l'effet cage.



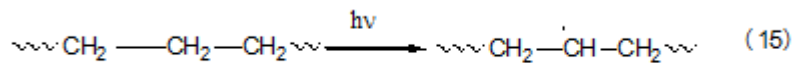
La décomposition des radicaux alkoxyles formés dans les réactions 7 b et 8 b conduit à des produits finaux inactifs et d'autres radicaux comme montre les réactions suivantes:



est proposé par Bolland et Gee [48], qui est un processus chimique radicalaire, il est composé de trois étapes: l'initiation (amorçage), la propagation et la terminaison telles que décrites sur le schéma suivant [49, 50].

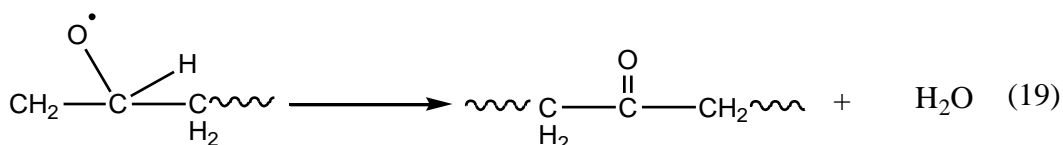
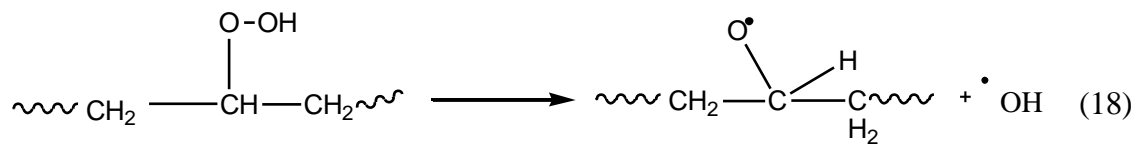
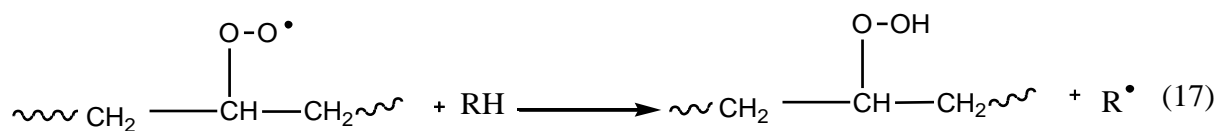
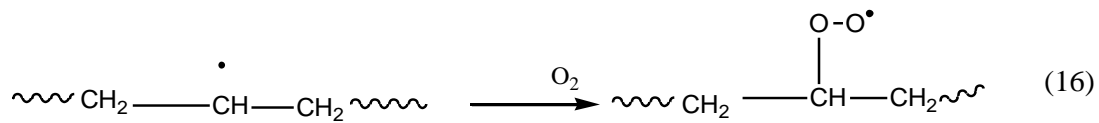
- L'initiation:

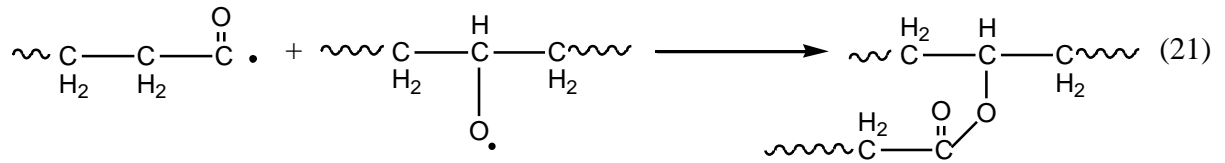
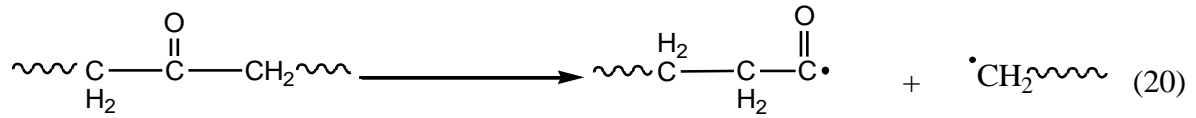
Est une réaction lente, sous l'effet de l'énergie des photons absorbés par le polymère il y a rupture homolytique de la liaison covalente C-H de la chaîne du polymère (RH) qui conduit à la formation d'un radical alkyle libre R^\bullet



- Propagation

Dans cette étape, le radical formé va réagir rapidement avec l'oxygène pour former un radical peroxyde (ROO^\bullet). Celui-ci arrache l'hydrogène de la chaîne polymère pour former un hydroperoxyde (ROOH) et un radical alkyle R^\bullet [30]. Les hydroperoxydes formés se décomposent pour former les alcoxydes (RO^\bullet) et les hydroxyles conduisant à la formation d'esters [46, 49, 51, 52].





❖ Réaction de Norrish I

Dans l'étape de Norrish I, sous l'influence d'irradiation UV il aura la rupture de la liaison carbone - carbone en position α de groupement carbonyle (esters) [28], les esters formés se décomposent pour former deux radicaux libres et monoxyde de carbone [28, 53].

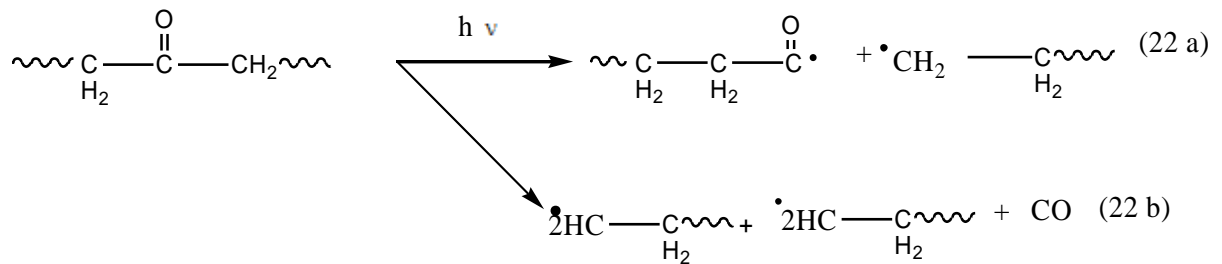
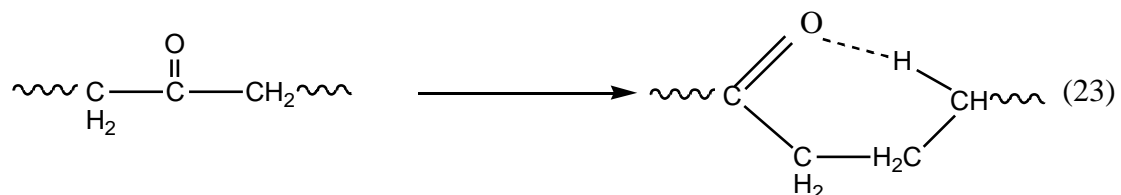


Schéma 3 : Réaction de Norrish I

❖ Réaction de Norrish II

Dans l'étape de Norrish II il y a réarrangement des molécules tel que l'atome d'hydrogène en γ du carbone qui est arraché par l'atome d'oxygène et cela conduit à la formation d'un enol [54]. Ce dernier se transforme en composés insaturés et méthyl cétones [28, 55, 56]. Les réactions de Norrish I et II sont observées en absence de l'oxygène [51].



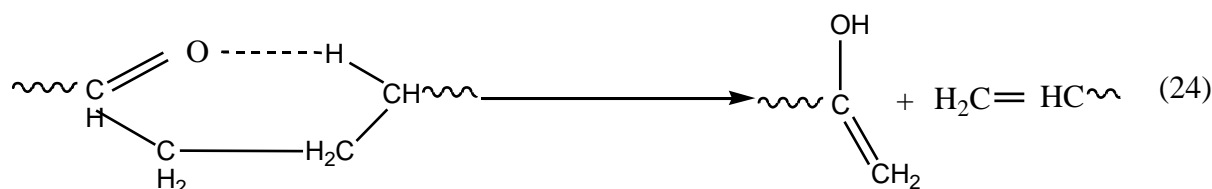


Schéma 4: Réaction de Norrish II

✓ **Les réactions de terminaison**

Les réactions de terminaison se caractérisent par la recombinaison des radicaux libres entre eux en donnant des produits non réactifs (réactions 21, 22a, 22b) [46].

➤ Produits formés lors de l'oxydation du polyéthylène

Les produits formés lors de l'oxydation du polyéthylène sont les aldéhydes, les cétones, des γ lactones à 1780 cm^{-1} [17], alcools, esters, produits volatiles et acides [42, 57, 58, 59]. Ces derniers sont majoritaires [42, 60].

- Les acides formés sont les résultats de plusieurs réactions telles que celle des alkoxy et les radicaux peroxy β , la décomposition des radicaux et les hydroperoxydes [51, 61] comme montre le mécanisme ci-dessous.

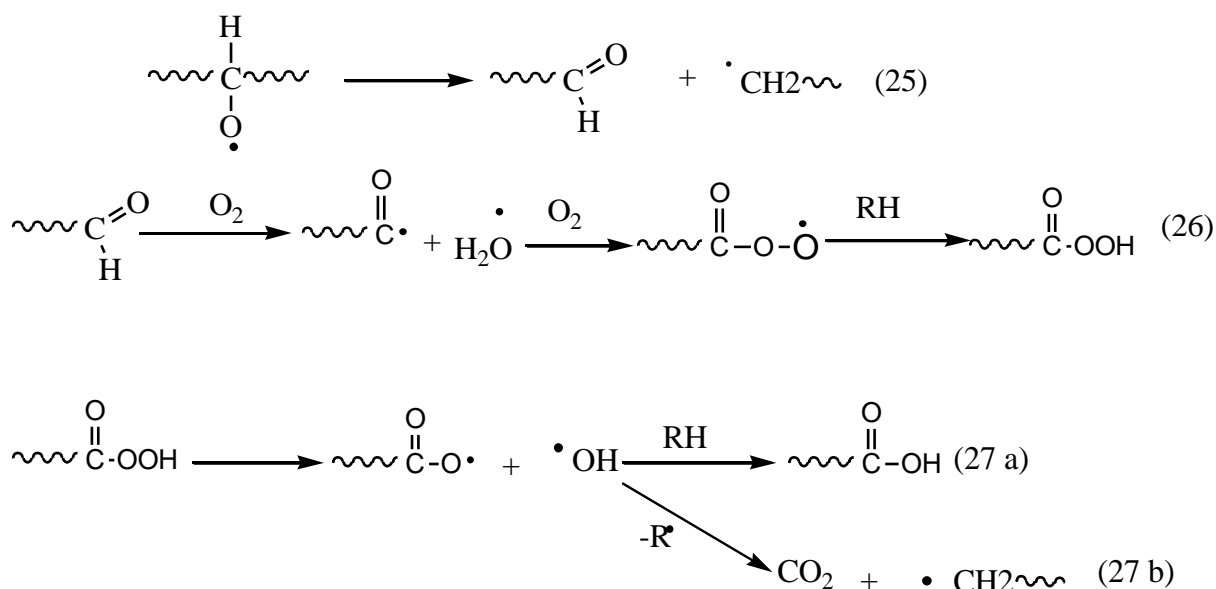
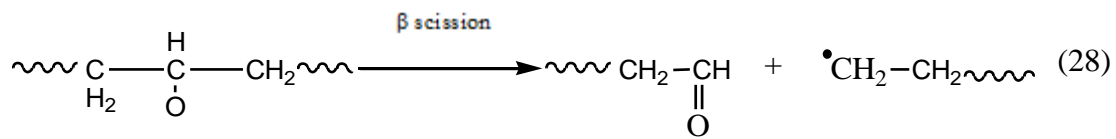


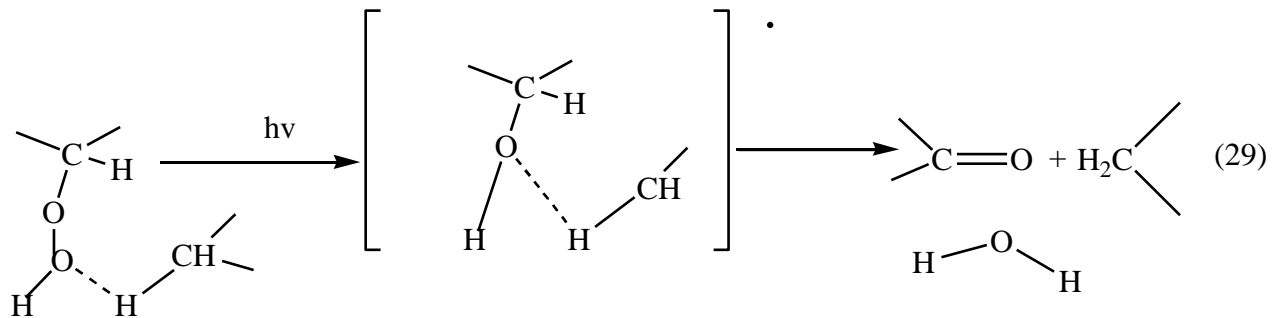
Schéma 5 : Mécanisme de formation des acides carboxyliques

- Les aldéhydes formés pendant l'oxydation du polyéthylène sont le résultat de β scission de radicaux alkoxy secondaire qui sont formés par la décomposition des hydroperoxydes bimoléculaires [41, 42].

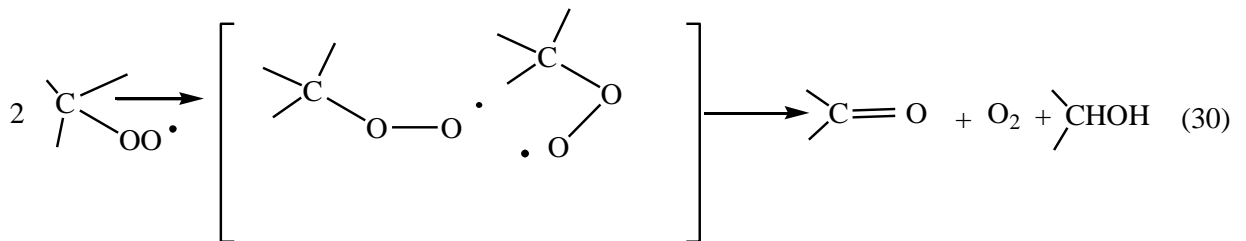


1- Les cétones sont formées selon les réactions suivantes [54]

✓ photolyse des peroxydes secondaires



2- Interaction entre les radicaux peroxy secondaires



1.4.3. MECANISME PROPOSE DE LA BIODÉGRADATION DE POLYETHYLENE

Plusieurs articles rapportent que le polyéthylène est un polymère hydrophobe, de masse moléculaire élevée [62], parfaitement stable et inerte [8, 63, 64], le plus utilisé dans l'usage extérieur [1, 10] en particulier comme des films pour la couverture de serres agricoles [65]. Pendant son utilisation souvent soumis aux agressions climatiques, chimiques et biologiques [66]. Dans sa forme naturelle il résiste à la biodégradable [62]. L'oxydation biologique du polymère est catalysée par des enzymes d'oxydation, elle suit le mécanisme naturel de dégradation des hydrocarbures [67].

Après avoir formé les groupements carbonyles comme résultat de l'oxydation du polyéthylène, la présence d'eau favorise l'hydrolyse de ces groupements conduisant à

la formation des acides gras et des produits de masse moléculaire faible (composés insaturés). Les acides gras sont ensuite attaqués par le coenzyme CoASH pour former acetyl-CoASH et des cycles d'acide citrique. Ces derniers se transforment en produits de masse moléculaire faible et en CO₂ et H₂O [50].

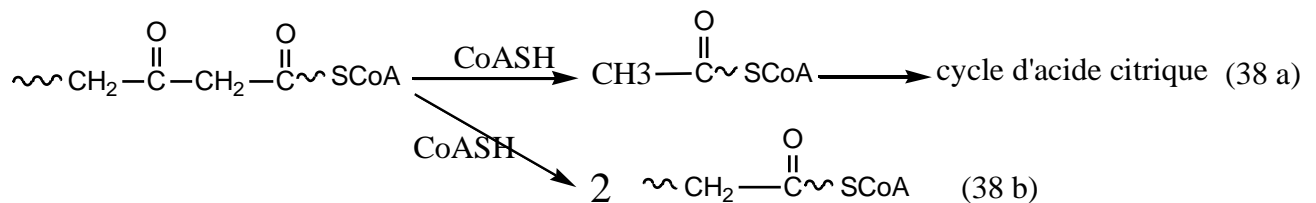
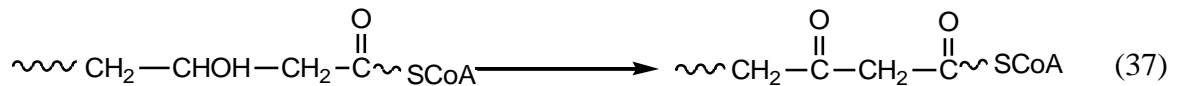
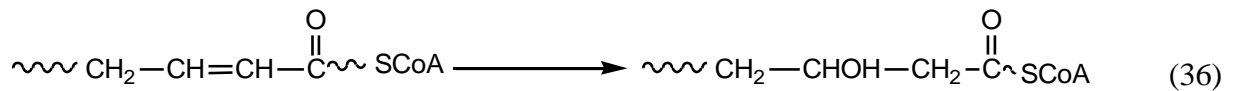
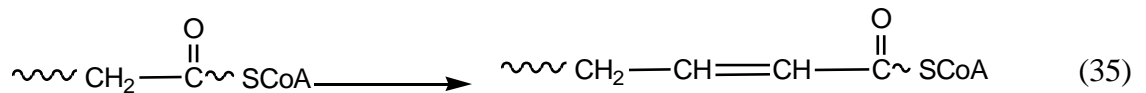
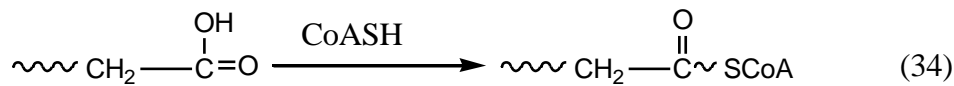
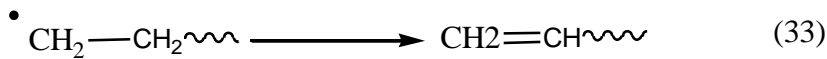
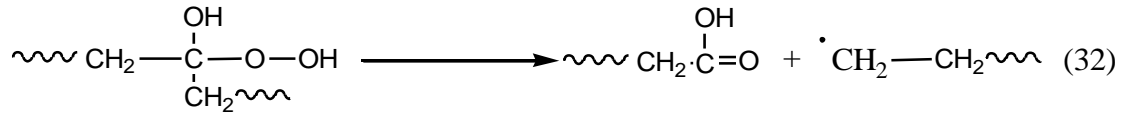
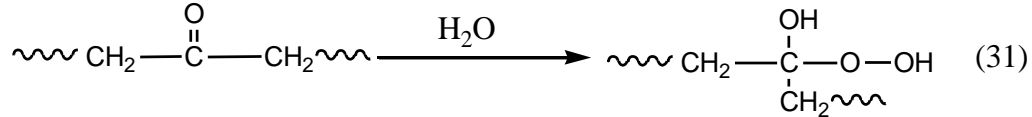


Schéma 6: Mécanisme proposé pour la biodégradation de polyéthylène [50, 68].

I.5. TRAVAUX RÉALISÉS

De nombreuses études sur le vieillissement et la biodégradation du polyéthylène basse densité ont été réalisées ces dernières années [8, 22, 50, 65]. En effet, **F. Rezgui**, a étudié le vieillissement naturel des films PEBD stabilisé par un stabilisant anti UV et

non stabilisé produit par l'ENPC d'Algérie. Il a mis en évidence l'évolution de la formation des groupements carbonyles. Il a trouvé que la formation des carbonyles augmente avec le taux d'exposition. Ainsi il a constaté que les films non stabilisés se dégradent avant celles stabilisés en utilisant des méthodes d'analyse telles que l'IRTF, l'UV, l'ATG [65].

Souad Djellali et al [21], ont étudié la biodégradation des films PEBD chargés avec deux types d'amidon, amidon du blé et amidon soluble (taux d'amidon allant de 0 à 15 %) enfouis dans le sol d'une décharge publique. La biodégradation a été estimée par la perte de masse, taux de cristallinité, la variation de l'allongement à la rupture et en utilisant IRTF comme technique d'analyse. Ils ont constaté que la perte de masse a augmenté de 55 à 60% pour PEBD/ blé et à 80% pour PEBD/ amidon soluble pendant 360 jours. Concernant le taux de cristallinité ils ont observé qu'il augmente avec le taux d'exposition. Ils ont remarqué que l'allongement à la rupture a diminué avec le temps d'enfouissement tel que le PEBD/blé (6 à 15%) a diminué de 6% à 15 % respectivement et dans le cas de PEBD/ amidon soluble (15%) a diminué de 50%.

Yuksel Orhan et al [8], ont étudié la biodégradation du polyéthylène à basse densité et polyéthylène basse densité chargé avec le mélange (9% d'amidon et prooxydant) et le polyéthylène haute densité dans le sol après les avoir oxydés en thermooxydation à 70°C pendant 20 jours. Ils ont évalué la biodégradation par la perte de masse. Par la variation des propriétés mécaniques (contrainte à la rupture) et par la formation de CO₂. Ils ont trouvé après 17 semaines d'enfouissement que la perte de masse varie légèrement pour PEBD non chargé et PEHD est attient 18%. Par contre pour PEBD chargé augmente est attient 36%. La contrainte a diminué considérablement est attient 82,76% pour les films chargés. Par contre elle est faible pour PEBD et PEHD et attigent 13,04 et 5,33 respectivement.

Pour la formation de CO₂, ils ont remarqué pour PEBD chargé sa composition attient 46,2 mg/ l et elle est négligeable pour PEBD et PEHD. Leur résultats sont schématisés sur les figures 1, 2, 3.

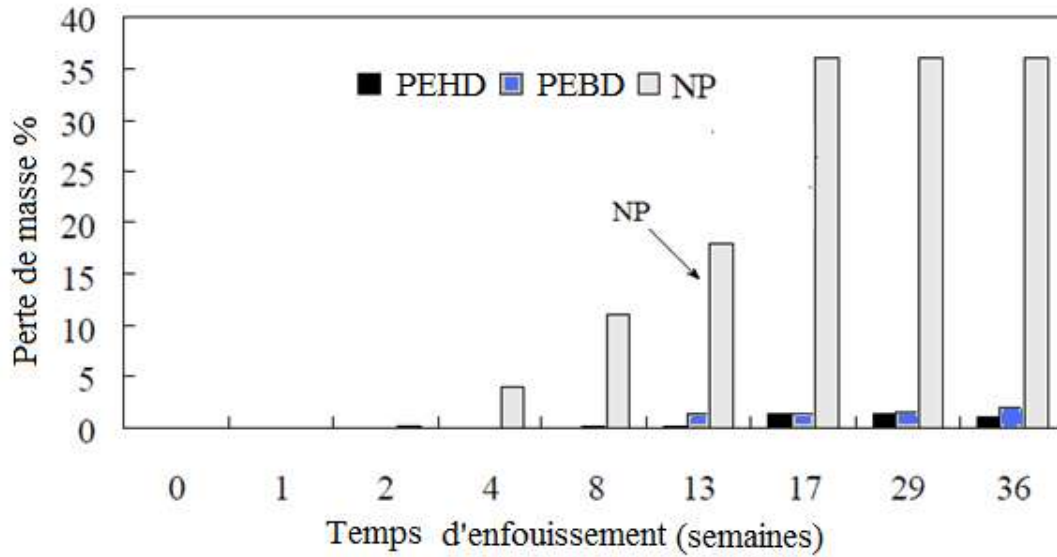


Figure 1 : Perte de masse % de PEBD, PEHD et PEBD chargé (NP) en fonction du temps [8].

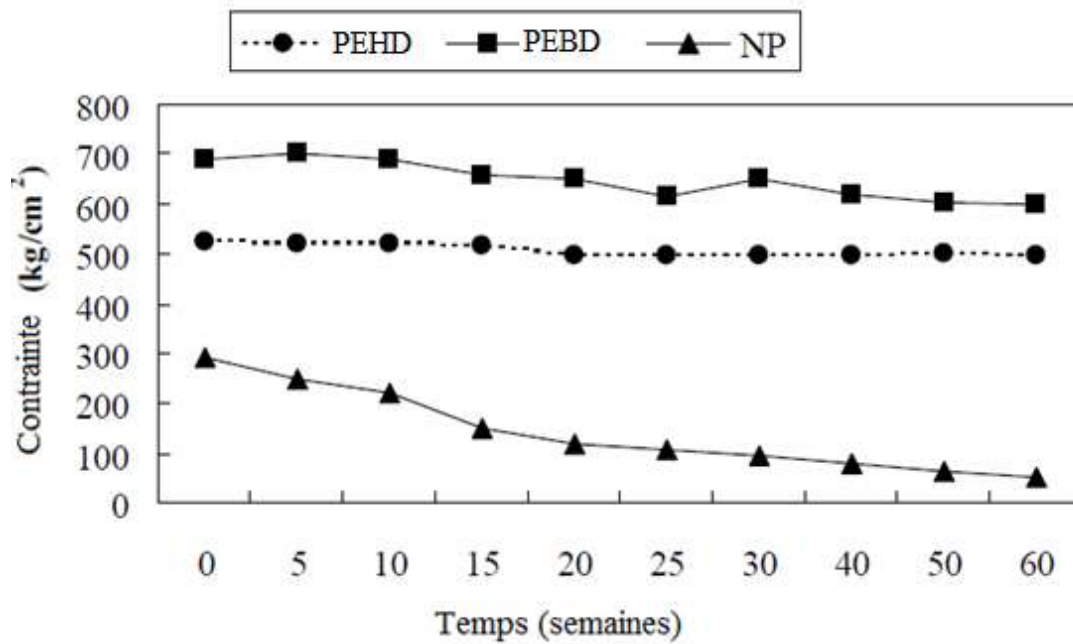


Figure 2 : Variation de la contrainte du PEBD, PEBD chargé et PEHD en fonction du temps d'incubation [8].

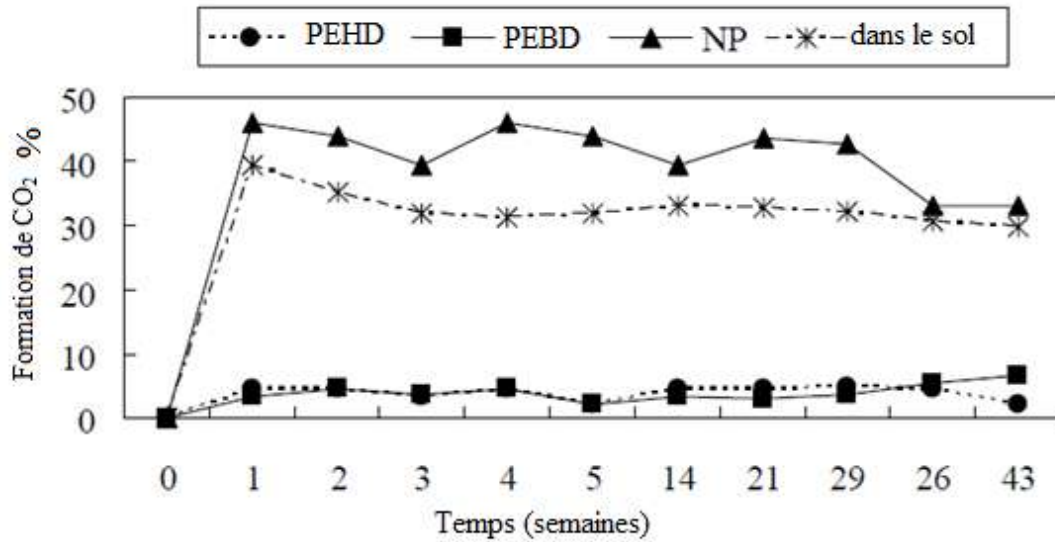


Figure3: La formation de CO₂ durant la biodégradation du PEBD, PEHD et PEBD chargé [8].

Sigbritt Karlsson et al [31], ont étudié la biodégradation de PEBD et PEBD chargé par un 5% d'additive (hydroxyde de carboxylate Fe(III)) (NPEBD) après avoir oxydé ces films en photooxydation pendant 27 jours puis enfouis dans le sol humide à 40% pendant 10 ans. Ils ont constaté que la formation de CO₂ augmente avec le temps d'enfouissement et elle est importante pour PEBD chargé.

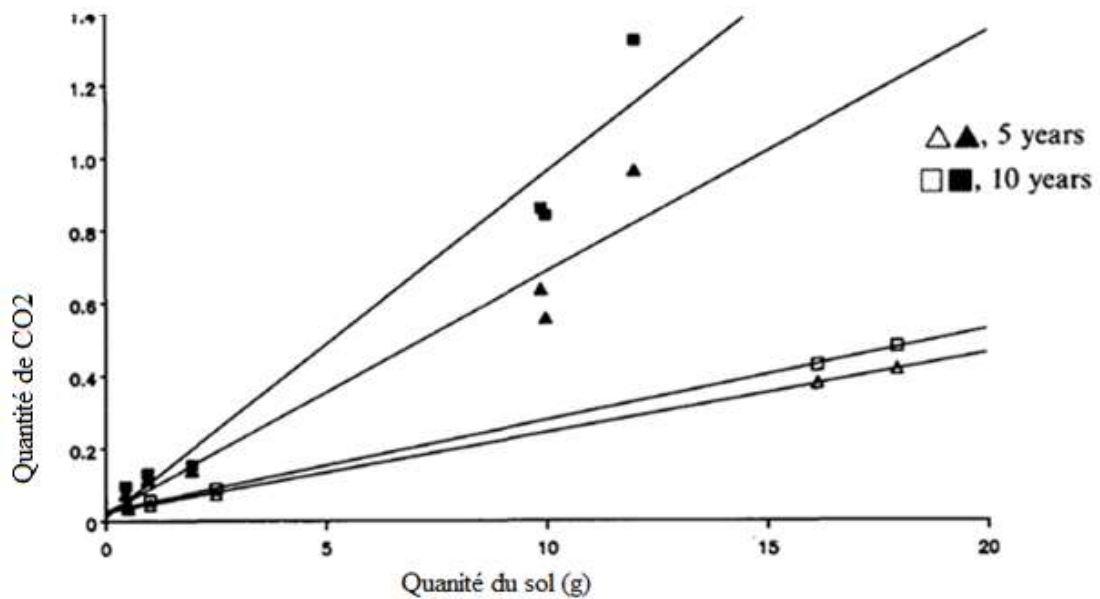


Figure 4 : Formation de CO₂ en fonction du temps d'enfouissement dans le sol [31].

M. Weiland et al [69], après avoir oxydé du polyéthylène à basse densité en la thermooxydation à la température 70°C, dont l'objectif est de réduire la masse moléculaire des chaînes du polyéthylène et d'introduire les groupements carbonyles dans ces chaînes. Ils ont étudié la biodégradation de PEBD et PEBDL contient cobalt acetylacetonate dans les conditions suivantes :

- Dans un agar solide en présence d'une suspension d'un mélange de 4 moisissures (*Aspergillus Niger*, *penicillium funiculosum*, *paecilomyces varioti* et *Gliochdium virens*). L'incubation a été réalisée pendant 5 semaines à une température de 29°C.
- Dans trois composts (A, B, et C) qui diffèrent dans la température, l'humidité et dans la nature de compost. Les composts A et B sont larges et riches en déchets agricoles et l'humidité varie de 3 à 70 mm Hg par contre C est petit et contient des déchets industriel et son humidité varie de 45 à 120 mm Hg
- Dans un milieu liquide en présence de suspension des bactéries (*badius*, *setonii*, *viridosporus*) obtenues à partir d'un compost.

Ils ont estimé la biodégradation par le taux de cristallinité. La variation de la masse moléculaire et l'évolution des microorganismes.

Ils ont constaté que dans le cas du mélange des moisissures le PEBD oxydé est assimilable par les microorganismes ainsi ils ont remarqué la croissance des moisissures et la présence des fissures sur la surface du polyéthylène. Ils ont trouvé la masse moléculaire a diminué de 60%. Le taux de cristallinité a augmenté de 55 à 63% en utilisant les techniques d'analyses SEM, IRTF, DSC.

- Dans les composts, ils ont constaté que le PEBD oxydé est assimilable par les microorganismes et la présence des fissures sur la surface. Dans le compost B, le taux de cristallinité a augmenté de 49 à 55% et dans A et C n'a pas changée
- Dans le milieu liquide, ils ont remarqué la diminution de la masse [69].

Telmo F.M. Ojeda et al [12], ont étudié la biodégradation des sacs de PEBD en présence des additifs (prooxydants) cela après une année d'exposition de ces sacs dans l'environnement. Ils ont incubé les sacs dans les composts de (perlite et sol) différent dans l'humidité, cependant l'un est humide à 50% et l'autre est saturée en humidité, la température d'incubation 58°C. La biodégradation a été estimée par la minéralisation de CO₂. Ils ont constaté un niveau de la minéralisation de 12.4% après trois mois d'incubation. La minéralisation maximale a été obtenue dans le cas des composts d'humidité saturée ainsi ils ont observés le développement de moisissures

d'Aspergillus et Penicillium sur les films PE qui contiennent prooxydant et un faible développement dans le cas des films PE neutres. Ils ont mesuré le taux de la minéralisation et les résultats obtenus sont présentés sur la figure 5

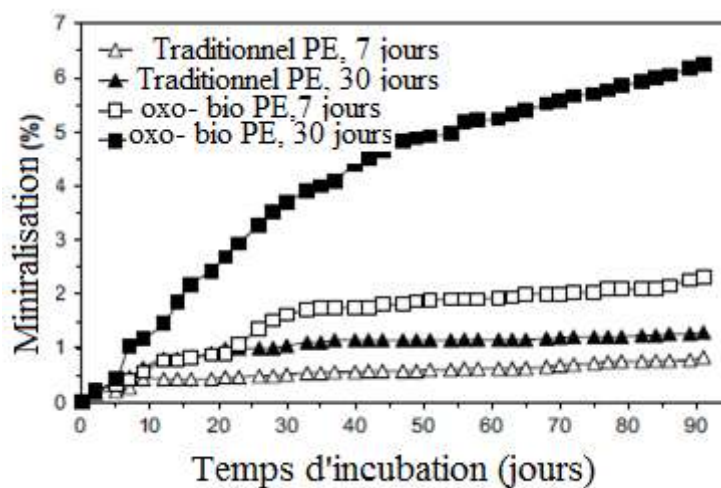


Figure 5 : Variation de taux de minéralisation en fonction du temps d'incubation [12].

Chapitre II

Protocoles expérimentaux et techniques d'analyses

PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Dans ce chapitre, on présentera les matériaux utilisés pour la fabrication des films, les modes d'expositions et les techniques d'analyses utilisées pour étudier la dégradation et la biodégradation des films stabilisés par les HALS et non stabilisés.

II. MATERIAUX UTILISES

II.1. POLYETHYLENE BASSE DENSITE (PEBD)

Les films sont préparés à base de polyéthylène basse densité, fabriqués par l'Entreprise Nationale des Industries Pétrochimiques (ENIP) de Skikda commercialisés sous le grade B21. Les caractéristiques des films sont :

- **LA DENSITE**

La densité des films PEBD a été déterminée à l'aide d'un densimètre « Mettler Toledo ».

$$d = 0,92 \text{ g/cm}^3.$$

- **L'INDICE DE FLUIDITE**

La détermination de l'indice de fluidité a été réalisée par un plastomère B 4100.01 à une température de 190°C et une charge de 2,16 kg (selon la norme européenne EN / ISO7500-1 de Janvier 2005). On utilise une masse de 6 g de chaque films PEBD stabilisé et non stabilisé. L'indice de fluidité est déterminé selon la formule suivante :

$$\text{IF} = 600 * \frac{\text{masse de l'extrudât}}{\text{temps d'écoulement}} \quad \frac{\text{g}}{10\text{min}} \quad \underline{\underline{= 0,03\text{g/min}}}$$

avec

IF : Indice de fluidité

II.2. STABILISANT DE TYPE AMINE A EMPECHEMENT STERIQUE

(HALS)

Le stabilisant utilisé connu sous le nom de HALS (Hindred Amine Light stabilizer), est ajouté au polyéthylène à une concentration de 4% de HALS (AMPACET^{MT}).

II.3 FILMS FOURNI PAR L'ENPC

Des films d'une épaisseur moyenne de 160 μm sont préparés par le procédé industriel d'extrusion – soufflage à partir de polyéthylène produit à Skikda (Algérie), ont été fourni par l'ENPC.

II.4. MODE DE VIEILLISSEMENT

II.4.1. VIEILLISSEMENT ACCELERE

II.4.1.1. THERMOOXYDATION

La thermooxydation a été réalisée sur des films de PEBD stabilisé et non stabilisé en forme de bandes carrées de $20 \times 12 \text{ cm}^2$ placés dans une étuve à circulation d'air et soumis à des températures 80, 90 et 100°C. Des échantillons sont prélevés régulièrement pour chacune des températures pour être analysés [46].

II.4.1.2. PHOTOOXYDATION

La photooxydation a été réalisée sur des films de PEBD stabilisé et non stabilisé en forme de bandes carrées de $8 \times 4 \text{ cm}^2$ placés dans une enceinte de photovieillissement « suntest cps+ ». Des films sont exposés à des irradiations UV pour une durée de 5, 7, 15 et 21 jours, les échantillons sont prélevés pour être analysés [46].

II.4.2. EVALUATION DE LA BIODEGRADATION DE FILMS

Les tests de la biodégradation des polymères synthétiques ont été effectués selon les méthodes ASTM-D-1924-63 et ASTM-D-2676T.

- **Test ASTM-D-1924-63**

Cette méthode consiste à placer les échantillons dans un milieu solide nutritif contenant de l'agar, des sels minéraux et aucune source de carbone. Les échantillons et le milieu sont inoculés par une solution contenant un mélange de spores de champignons tels que *Aspergillus Niger*, *Aspergillus flavus*, *Chaetomium globosum* et *Penicillium funiculosum*, puis ils sont incubés pendant quatre semaines [19].

La croissance des champignons sur la surface des échantillons est suivie visuellement, et évaluée en attribuant des indices de 0 à 4, tels que :

0 : aucune croissance remarquée

1 : observation des traces de croissance (moins de 10% de la surface de l'échantillon est infecté)

2 : légère croissance (10 à 30% de la surface recouverte).

3 : croissance moyenne (30 à 60% de surface recouverte).

4 : croissance forte (60 à 100%) de surface recouverte).

- **Test ASTM-D-2676T**

Cette méthode est similaire à la précédente sauf que c'est *Pseudomonas aeruginosa*, qui est utilisée. Cette moisissure a une très grande activité sur les polymères par rapport aux bactéries.

- **Méthode quantitative en boîte de pétri**

Les polymères sont placés dans des boîtes de pétri sur la surface d'un mélange nutritif solide. Les échantillons sont inoculés avec des microorganismes puis incubés à une température 28°C. L'agar et les cultures sont lavés, les échantillons sont séchés sous vide puis la perte de masse du polymère est déterminée.

II.4.2.1. TEST DE BIODEGRADATION DANS UN MILIEU DE CULTURE D'ASPERGILLUS

Des films PEBD sont découpés, pesés et stérilisés par immersion dans de l'éthanol, puis rincés avec de l'eau distillée et mis dans des boîtes de pétri qui contiennent un milieu nutritif solide (Czapek-Dox) en absence de saccharose, de telle sorte que les films PEBD sont la seule source de carbone. La composition du milieu nutritif en g/l

NaNO ₃	2
MgSO ₄	0,5
K ₂ HPO ₄	1
KCl	0,5
F ₂ SO ₄ , 7H ₂ O	0,01

Le milieu est ajusté à pH = 6,8, puis on ajoute 15g d'agar qui est un polysaccharide complexe non dégradé par les microorganismes. Le milieu Czapek- Dox solide obtenu est stérilisé à l'autoclave pendant 20 mn à 115°C, puis incubées à 25 °C pendant 30 jours. Ce test est basé sur l'évolution visuelle de la croissance des microorganismes [19].

L'Aspergillus utilisée provient du laboratoire de microbiologie de l'université de Bejaia

II.4.2.2. TEST DE BIODEGRADATION DES FILMS PEBD DANS LE SOL

Le sol utilisé est celui de la décharge de Boulimat qui se trouve à 18 km à l'ouest de Bejaia, il est prélevé à des profondeurs de 10 cm, est étalé à l'air libre durant 5 heure puis tamisé sur un tamis de taille de 2 mm de diamètre de mailles pour avoir des taille inférieures à 2 mm. On a caractérisé la terre avant son utilisation et ses caractéristiques sont données dans l'annexe.

Pour étudier la biodégradation des films PEBD stabilisé par les HALS et non stabilisé, on utilise des boites en plastique transparentes. Ces dernières sont remplies de la terre, les films sont découpés sous forme de bandes carrés et d'autres sous forme d'haltères, pesés puis sont enfouis à une profondeur entre 10 et 20 cm où les microorganismes plus nombreux et plus variés [1]. L'ajout de l'eau est effectué régulièrement pour garder le milieu humide. Les échantillons sont prélevés dans un intervalle de temps d'un mois, lavés, séchés puis pesés pour déterminer la perte de masse en utilisant la formule ci-dessous et pour effectuer d'autres analyses.

$$P = \frac{m_i - m_f}{m_i}$$

Avec m_i la masse initiale (avant l'enfouissement), m_f la masse finale (après l'enfouissement)

II.5. TECHNIQUES D'ANALYSES

II.5.1. Spectroscopie UV

La technique spectroscopique UV est une méthode importante pour l'analyse qualitative. Les spectres UV ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU UV - 2101 PC piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement sous Windows, qui permet d'obtenir les spectres entre 200 et 400 nm.

II.5.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF)

Les spectres IR des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de modèle « Shimadzu FTIR -8400 », avec une résolution de 2 cm^{-1} et 40 accumulations.

II.6. CINETIQUE DE GONFLEMENT DU POLYETHYLENE

La cinétique de gonflement est déterminée après avoir immergé le polymère dans les solvants de diverses polarités (chloroforme, chlorobenzène, toluène, acétone et heptane) à température ambiante, et toutes les heures un échantillon est prélevé, essuyé puis pesé. La masse de l'échantillon à l'état gonflé est déterminée de la manière suivante.

Après avoir essuyé l'échantillon, on mesure son poids en fonction du temps toutes les 30 secondes jusqu'à l'obtention d'une masse constante, on trace $m = f(t)$ et l'extrapolation à l'origine ($t = 0$) représente la masse du polymère gonflé (m_g) [70].

II.7. DIFFRACTION DES RAYON X (DRX)

Les spectres de diffraction des rayons X des échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un appareil de type « XPERT PRO- PANALYTICAL » en utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés de 0° à 70° (2θ) avec un pas de 0.0167 .

II.8. TEST DE TRACTION MECANIQUE

Les essais de traction mécanique permettent de déterminer qualitativement si un matériau est fragile ou ductile, rigide ou souple. Ils permettent aussi de quantifier certaines propriétés mécaniques telles que le module d'élasticité, la résistance maximale, la contrainte et l'allongement à la rupture. Les propriétés mécaniques ont été déterminées à l'aide d'une machine d'essai de traction de type « BTC-FR2, 5TN, D09 », à CATEL (Entreprise des Câbles Téléphoniques) à Oued Semar Algérie). Le test de traction est réalisé sur des éprouvettes normalisées sous forme d'haltères de type « H » figure 6, selon la norme européenne EN/ ISO 7500-1. La vitesse de déformation est maintenue constante à 100 mm / mn. Une moyenne de cinq essais a

$$\varepsilon_r = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100$$

été réalisée pour chaque échantillon. Le pourcentage de l'allongement à la rupture est calculé à l'aide de la formule suivante :

ε_r : Allongement à la rupture

L_0 : Longueur initiale de l'éprouvette (mm)

L : Longueur de l'éprouvette à la rupture (mm)

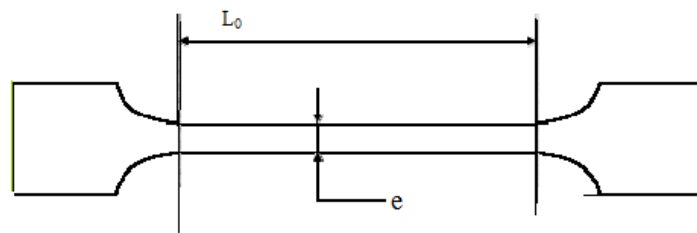


Figure 6 : Vue générale d'une éprouvette

II.9. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

L'analyse thermogravimétrique sert à évaluer la perte de masse que subit un échantillon au cours d'un traitement thermique en fonction de la température ou du temps. Les thermogrammes des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide

d'un appareil thermogravimétrique de type *SETARAM TGA 92*, piloté par un micro-ordinateur. Une masse de 10 à 20 mg est introduite dans un creuset en platine. La vitesse de perte de masse est mesurée à l'aide d'une thermobalance sous atmosphère d'azote dans un intervalle de températures de 20 à 800°C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

II.10. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

La morphologie des films non stabilisés et stabilisés avant et après la dégradation a été enregistré à l'aide d'une microscopie à balayage électronique (MEB) de type « QUANTA 200 ».

CHAPITRE III

ETUDE DE L'OXYDATION DE FILMS DE PEBD

III. ETUDE DE L'OXYDATION DE FILMS DE PEBD

Des films industriels, de PEBD stabilisé et non stabilisé, destinés aux serres agricoles, ont été soumis à la thermooxydation (80, 90 et 100°C) et à la photooxydation accélérées. L'évolution de leur dégradation a été suivie en fonction du temps.

III.1. THERMOOXYDATION DES FILMS DE PEBD NON STABILISÉ

La thermooxydation a été réalisée sur les films PEBD non stabilisé et stabilisé par des HALS à différentes températures 80, 90 et 100° C.

III.1.1. SPECTROSCOPIE UV

La figure 7 montre les spectres UV des films PEBD non stabilisé avant et après l'exposition à des températures 80, 90 et 100°C pour différents temps.

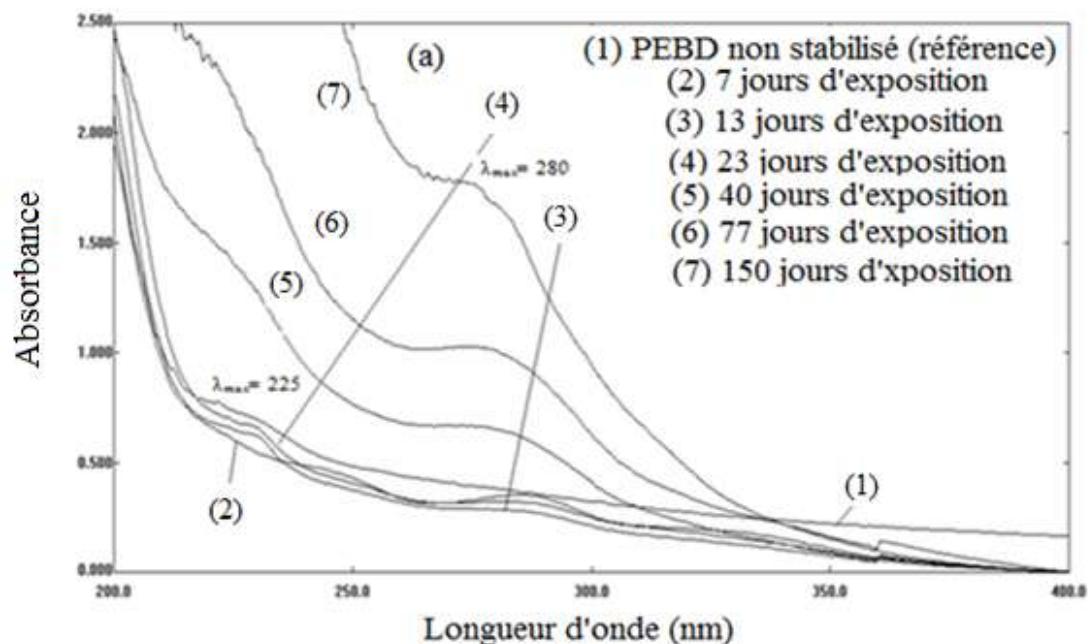


Figure 7a : Spectres UV des films de PEBD non stabilisé en fonction du temps d'exposition à la température 80°C.

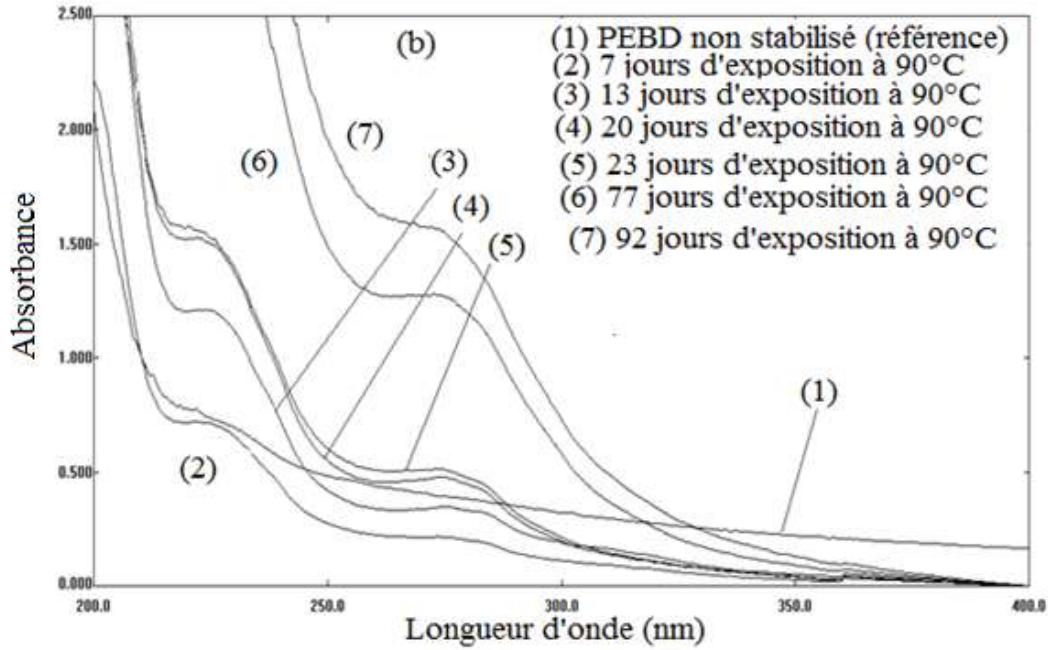


Figure 7 b: Spectres UV des films de PEBD non stabilisé en fonction du temps d'exposition à la température 90°C.

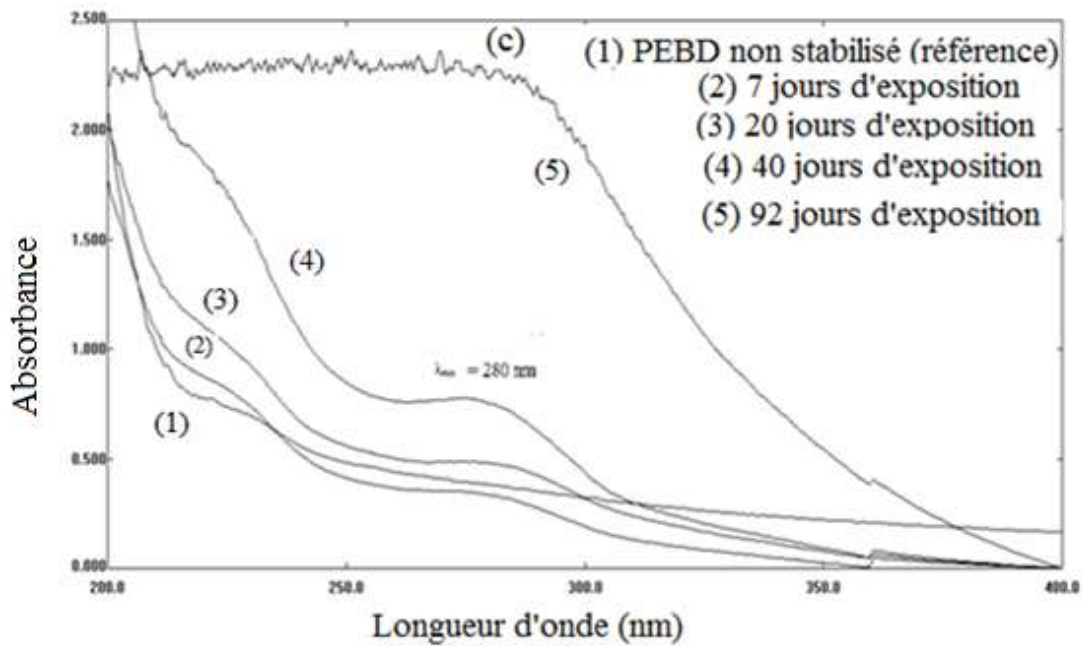


Figure 7c : Spectres UV des films de PEBD non stabilisé en fonction du temps d'exposition à 100°C.

On observe la présence de deux principales bandes d'absorption:

- L'une centrée à 225 nm dont l'intensité augmente en fonction du temps d'exposition après disparu.

- L'autre centrée à 280 nm dont l'intensité augmente avec le temps d'exposition. Celle-ci a été attribuée à des groupements carbonyles [65, 71], formés lors de l'oxydation des films.

L'évolution de la dégradation des films a été évaluée par le suivi de la variation de la surface de la bande à 280 nm. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 8.

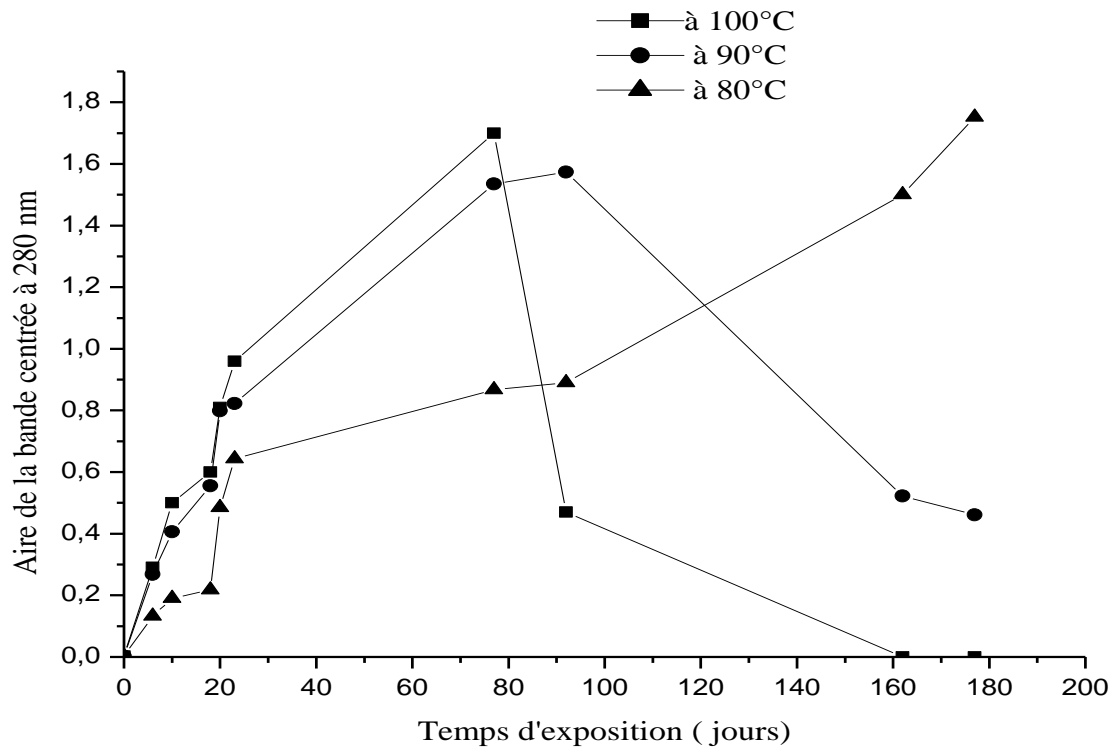


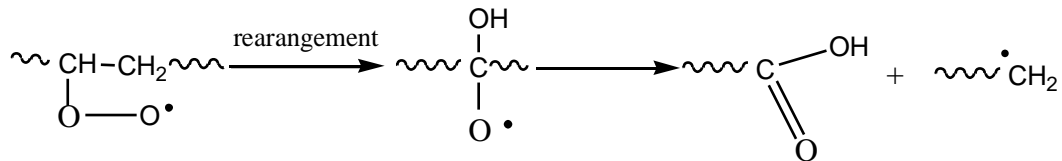
Figure 8 : Evolution de la surface de la bande centrée à 280 nm des films PEBD non stabilisé en fonction du temps d'exposition en thermooxydation à 80, 90 et 100°C.

La figure 8 montre l'évolution de la surface de la bande centrée à 280 nm en fonction du temps d'exposition en thermooxydation à des températures 80, 90 et 100°C. La surface de cette bande augmente de façon linéaire jusqu'à environ 20 jours d'exposition, au-delà un ralentissement est observé jusqu'à 80 jours et une chute brusque pour 90 et 100°C. Celle-ci peut être attribuée à la scission de chaînes accompagnée de formation de produits volatiles tels que le CO₂.

III.1.2. SPECTROSCOPIE IRTF

Les spectres IRTF des films PEBD non stabilisé ont été enregistrés entre 800 et 2000 cm^{-1} (Figure 9).

- a) Thermooxydation à 80°C : On observe l'apparition d'une bande centrée à 1716 cm^{-1} après 7 jours d'exposition. Celle-ci est généralement attribuée à des groupements carbonyles [69, 71] ou acides [72]. La formation de groupements acides a été expliquée par Tudos et Iring [44] selon la réaction ci-dessous.



- b) Thermooxydation à 90°C : En plus de la bande centrée à 1716 cm^{-1} , on remarque l'apparition d'autres bandes centrées à :

- 1080 cm^{-1} attribuée à des hydroperoxydes [73].
- à 990 cm^{-1} attribuée à des insaturés [56].

Après 77 jours d'exposition, on observe l'apparition d'une bande centrée à 1174 cm^{-1} attribuée à des esters [73].

- c) Thermooxydation à 100°C : La figure 9c montre l'apparition des mêmes bandes que celles observées pour la thermooxydation à 90°C, mais avec une augmentation de leur intensité.

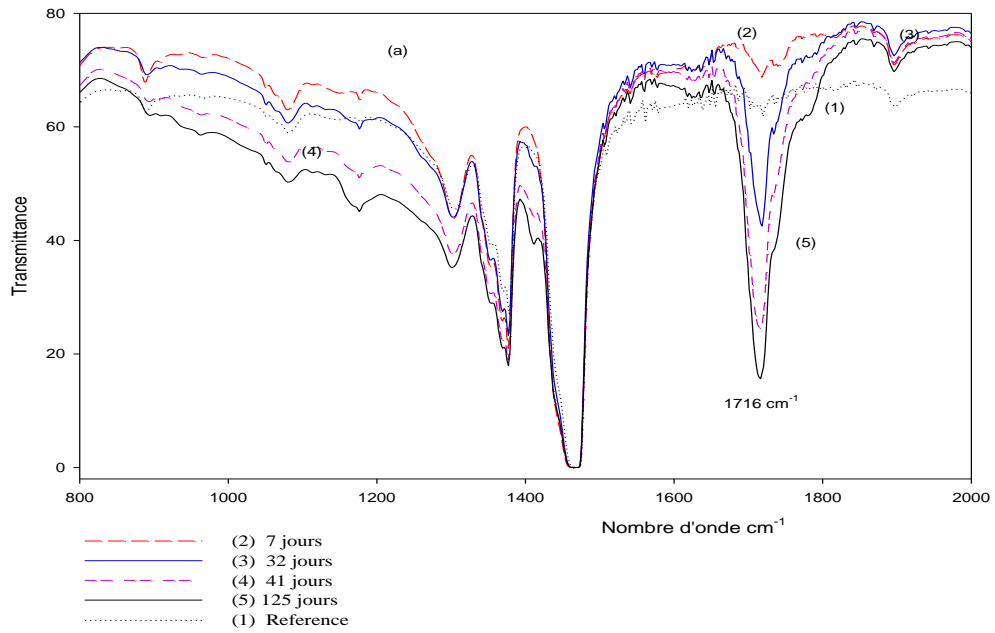


Figure 9 a : Spectres IRTF des films PEBD non stabilisé à différents temps l'exposition en thermooxydation à la température 80°C

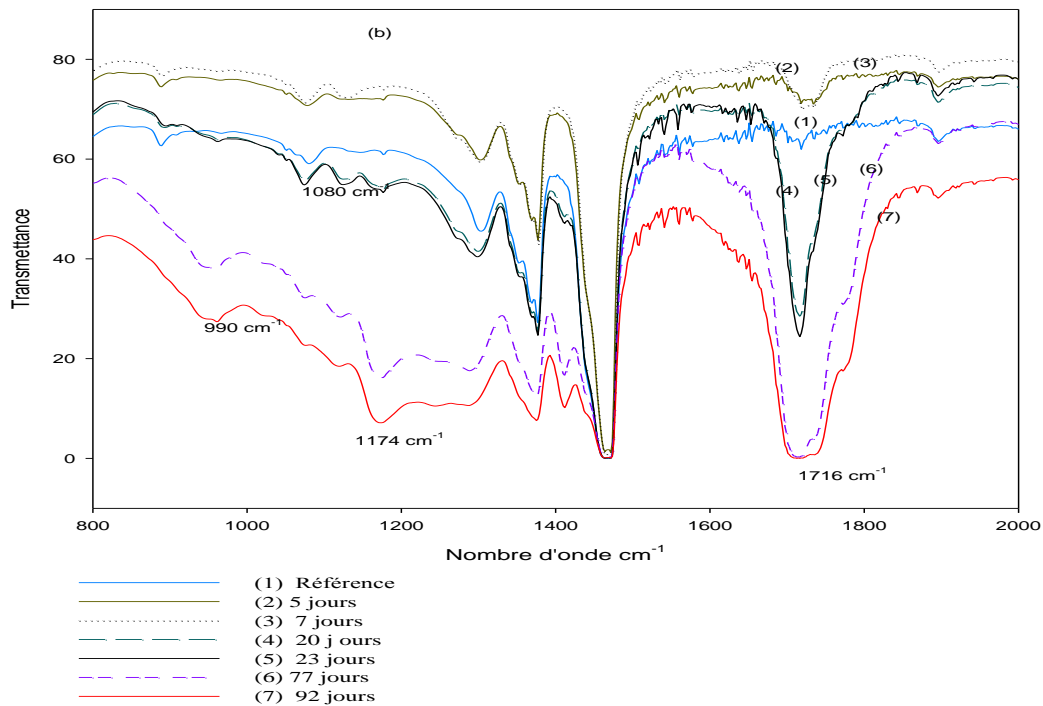


Figure 9 b : Spectres IRTF des films PEBD non stabilisé à différents temps l'exposition en thermooxydation à la température 90°C

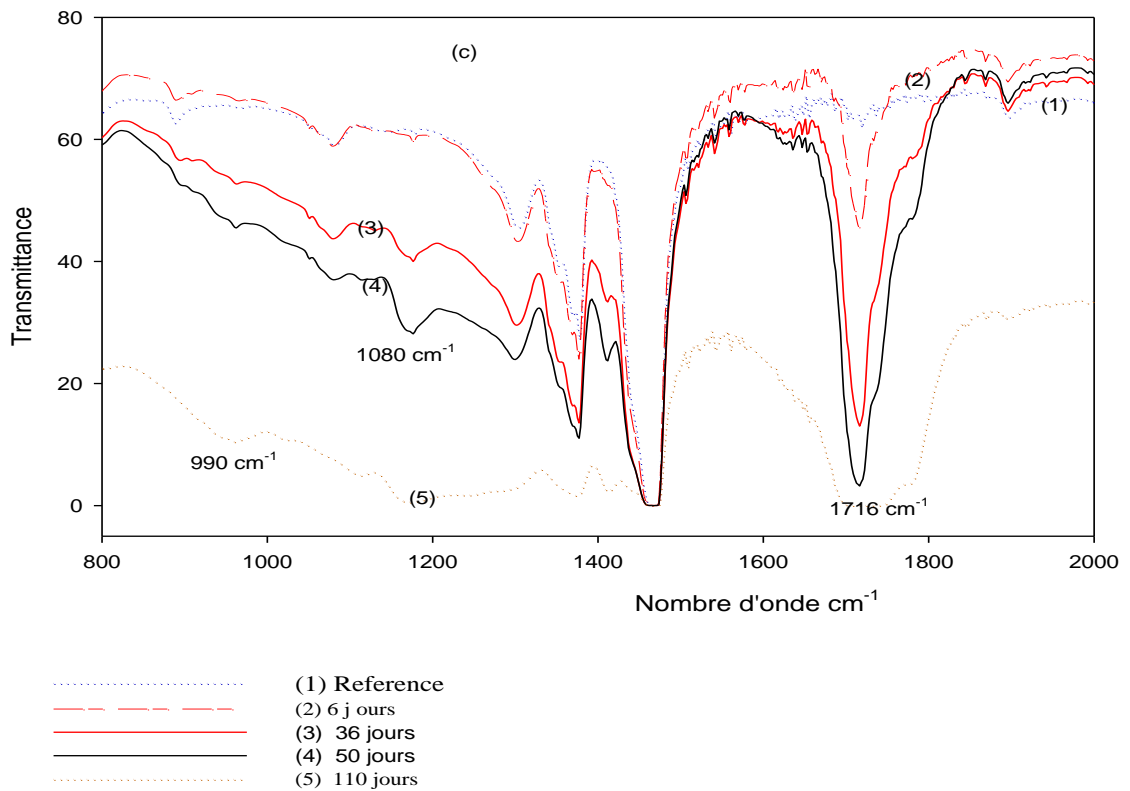


Figure 9c : Spectres IRTF des films PEBD non stabilisé à différents temps l'exposition en thermooxydation à la température 100°C.

III.1.3. INDICE DES CARBONYLES

L'indice des carbonyles a été calculé à partir des spectres IRTF par la mesure de l'absorbance des carbonyles à 1716 cm^{-1} pour différentes températures.

L'absorbance est calculée par la formule suivante: $A = 2 - \log(T\%)$

L'expression de l'indice des carbonyles de la bande qui varie s'écrit : $I = A/A_r$

Où :

A : absorbance de la bande des carbonyles ; A_r : absorbance de la bande de référence qui correspond à la vibration des groupements CH_2 à 720 cm^{-1} qui vaut 2,466.

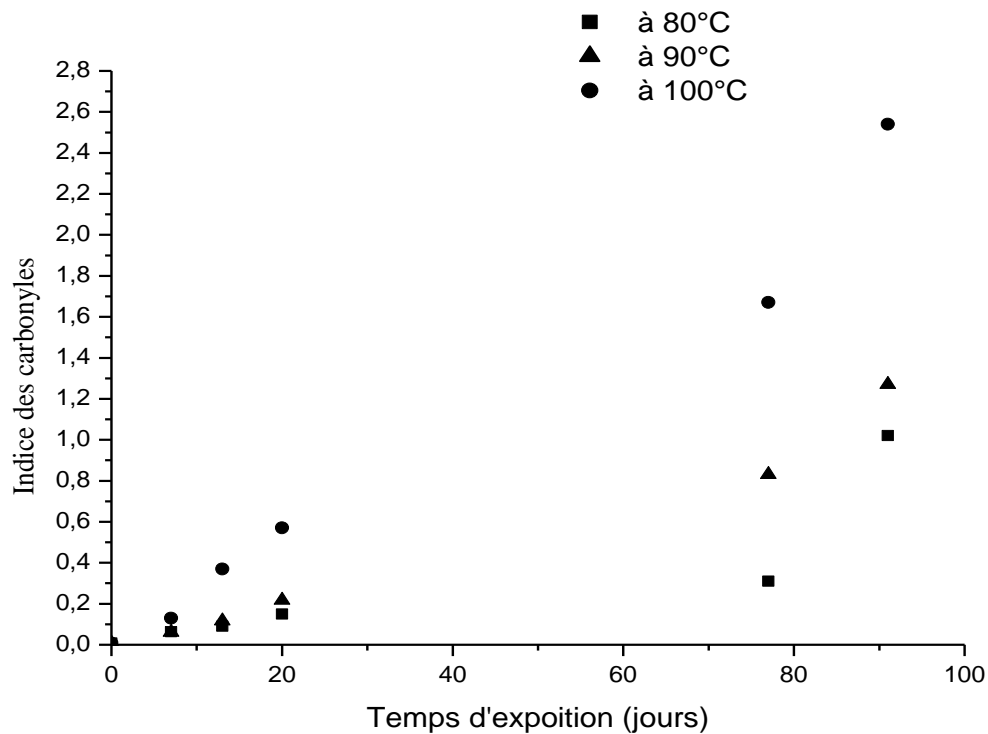


Figure 10: Indice des carbonyles (1716 cm^{-1}) des films PEBD non stabilisé en fonction du temps d'exposition à des températures 80, 90 et 100°C .

L'évolution de l'indice des carbonyles à différentes températures d'exposition en thermooxydation est représentée sur la figure 10. L'indice des carbonyles augmente linéairement jusqu'à 78 jours, selon les équations ci-dessous.

- 80°C : $Ic = 0,006 t + 0,009$ avec $R^2 = 0,988$
- 90°C : $Ic = 0,01 t - 0,003$ avec $R^2 = 0,973$
- 100°C : $Ic = 0,029 t - 0,021$ avec $R^2 = 0,979$

Les constantes des vitesses de la formation des groupements carbonyles sont données dans le tableau 1. Plaint

Tableau 1 : Constantes des vitesses de la réaction de formation des carbonyles dans les 20 premiers jours de l'exposition en thermooxydation.

Température ($^{\circ}\text{C}$)	80	90	100
Constante de vitesse (10^{-3})	6	10	29

La constante de la vitesse s'écrit sous forme $k = A \exp(-E_a/RT)$

Avec :

A : facteur pré-exponentiel ; E_a : Energie d'activation ; R : Constante des gaz parfait.

Pour déterminer l'énergie d'activation de la formation des carbonyles on trace $\ln K$ en fonction de $\left(\frac{1}{T}\right)$.

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$$

L'énergie d'activation est de 1265,94 joules/ moles.

III.1.4. EFFET DE LA THERMOOXYDATION SUR LA CRISTALLINITE DES FILMS PEBD NON STABILISE

Pour connaître le mécanisme de la dégradation que subissent ces films est ce que est une réticulation ou bien est une scission de chaines, on utilise la technique de diffraction des rayons X et on détermine le taux de cristallinité. L'augmentation de l'indice de cristallinité est due à la scission de chaîne par contre sa diminution est due à la réticulation des chaines.

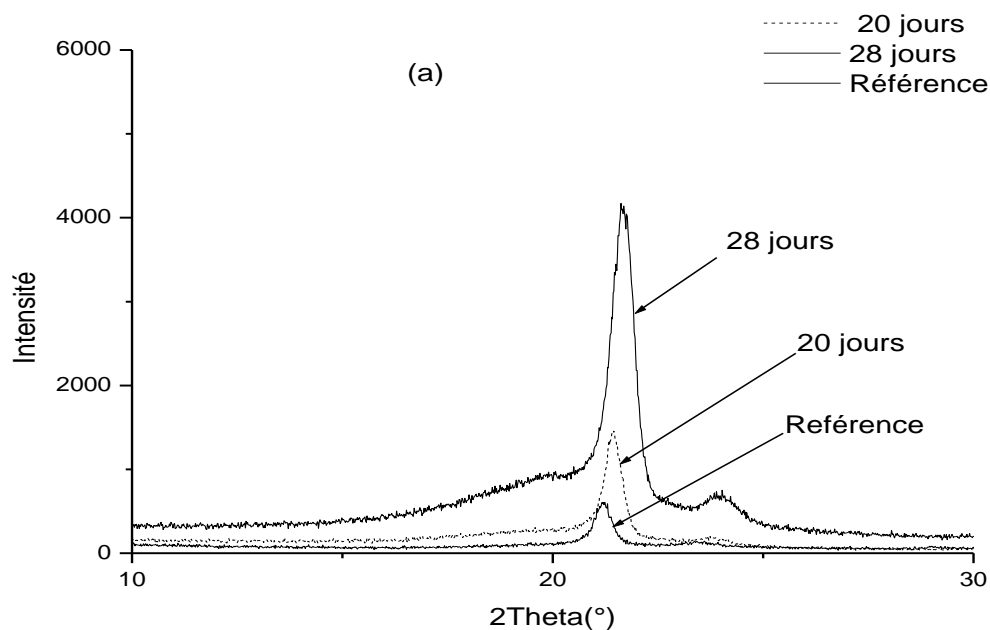


Figure 11 a : diffractogrames de diffraction des rayons X pour les films PEBD non stabilisé avant et après l'exposition en thermooxydation à la température 80°C.

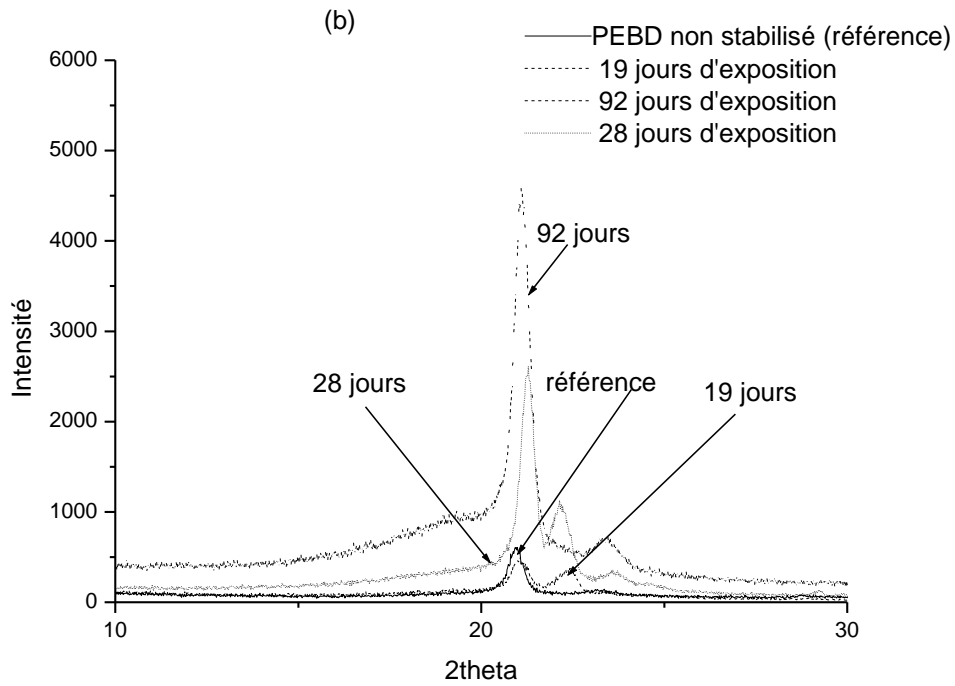


Figure 11 b : diffractogrammes de diffraction des rayons X pour les films PEBD non stabilisé avant et après l'exposition en thermooxydation à la température 90°C.

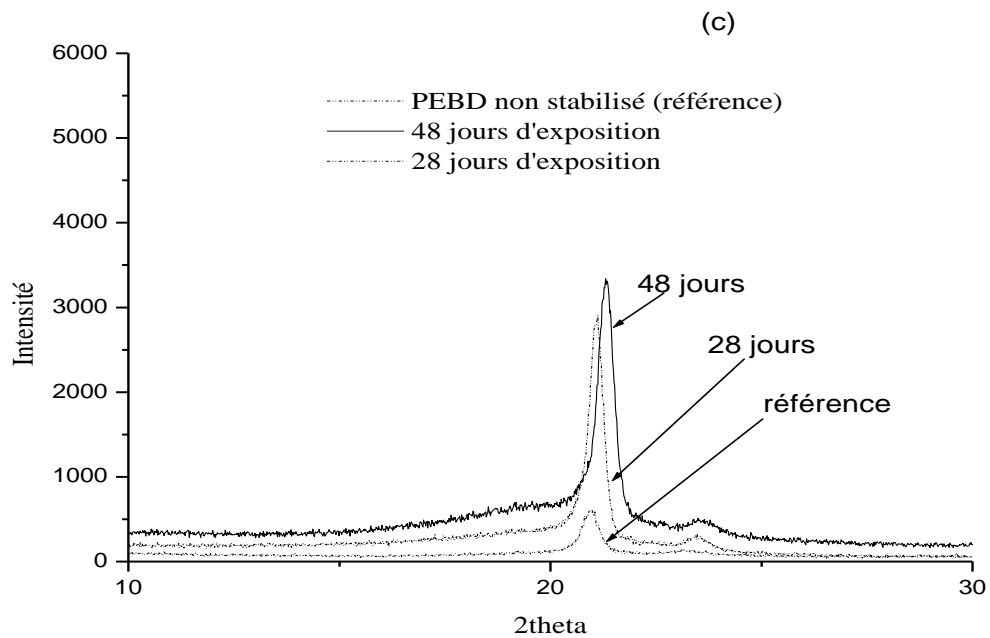


Figure 11: Spectres de diffraction des rayons X de films PEBD non stabilisé avant et après l'exposition en thermooxydation à des températures 100°C.

La figure 11 représente l'évolution des spectres de diffraction des rayons X pour les films PEBD non stabilisé avant et après l'exposition à des températures 80, 90 et 100°C. On note la présence de deux pics importants centrés à 21 et 23° (2theta).

Après l'exposition en thermooxydation, On observe un décalage du pic centré à 21 (2 theta) dû peut être à la déformation des films et augmentation de l'intensité du pic due à l'augmentation de taux de cristallinité. Celle-ci est expliquée par la diffusion de l'oxygène dans la phase amorphe [76], ce qui favorise la scission des chaînes et leur réorganisation.

La détermination de l'indice de cristallinité se fait de la façon suivante. On trace la ligne de base entre deux points A et B du spectre de telle sorte que l'intensité diffractée en ces points est minimale comme il est indiqué sur la figure 12, puis on élimine le fond continu dû à l'appareillage et au système de comptage, après avoir éliminé ce fond on détermine la phase amorphe en traçant arbitrairement une ligne joignant les deux points de la ligne de base.

On détermine l'indice de cristallinité par le rapport entre la surface des pics de diffraction et la surface totale multiplié par cent. La surface totale est la somme des surfaces des pics de diffraction de la surface cristalline et la surface amorphe [27].

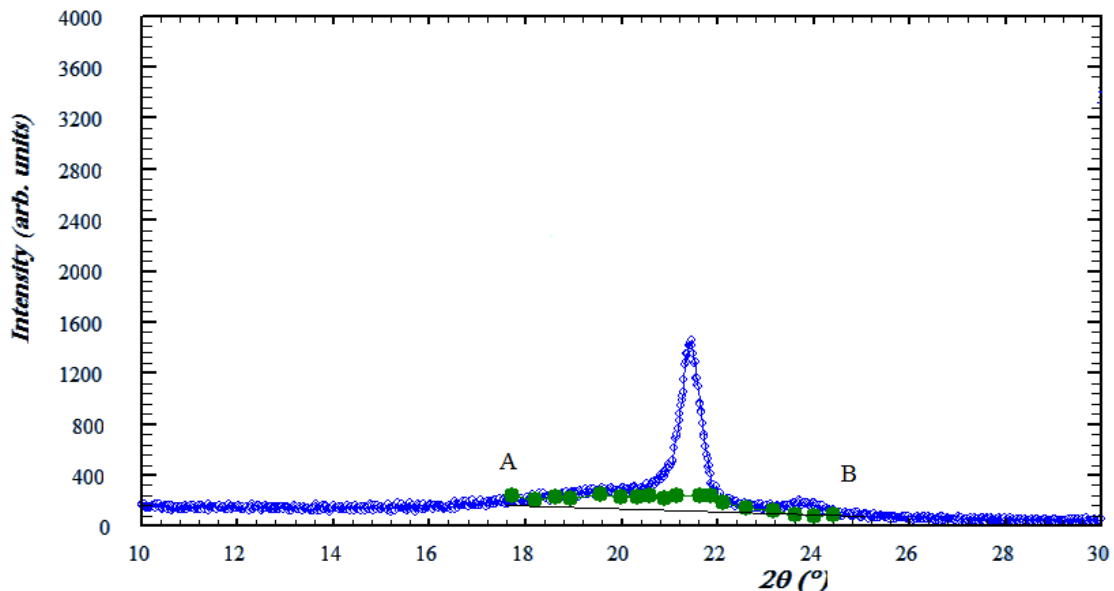


Figure 12: Spectre de diffraction des rayons X de PEBD.

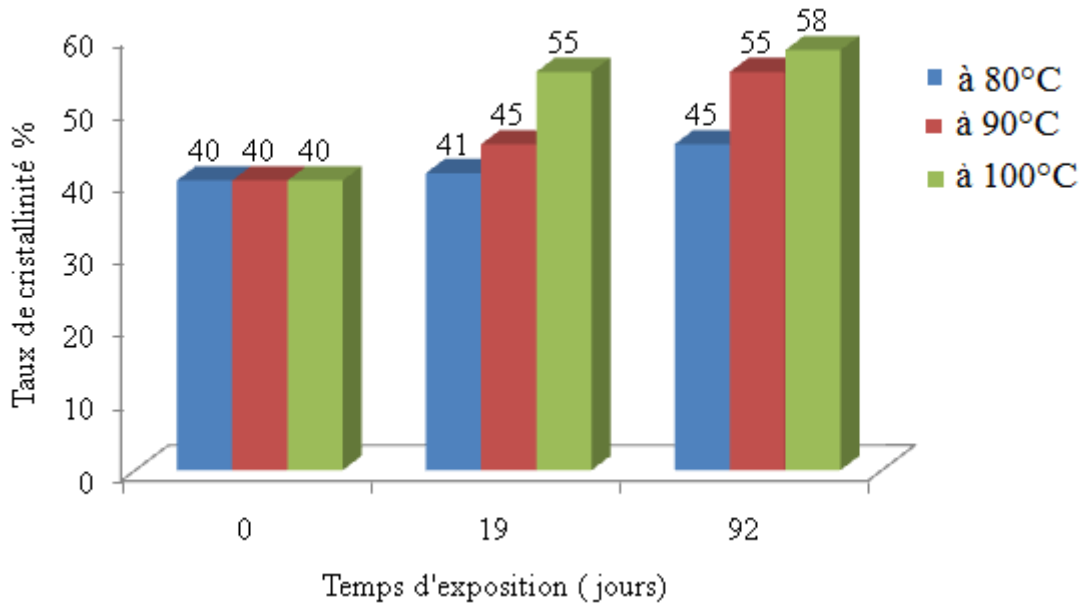


Figure 13: Evolution du taux de cristallinité des films PEBD non stabilisé en fonction du temps d'exposition en thermooxydation à des températures 80, 90 et 100°C.

L'évolution du taux de cristallinité en fonction du temps d'exposition est représentée sur la figure 13. On observe une augmentation du taux de cristallinité en fonction du temps et de la température. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 3. Cette augmentation est expliquée par la diffusion de l'oxygène dans la phase amorphe qui favorise la scission des chaînes suivie de la réorganisation de ces dernières. Ces résultats sont conformes à ceux trouvés par **M. Weiland et al [19]**, qui ont observé une augmentation du taux de cristallinité de 49 à 54 % pour des films PEBD, contenant du cobalt comme prooxydant, thermooxydés à 70°C.

Tableau 2 : Augmentation du taux de cristallinité en fonction de la température.

Echantillon	Augmentation du taux de cristallinité %
PEBD non stabilisé exposé à 80°C	de 5
PEBD non stabilisé exposé à 90°C	de 15
PEBD non stabilisé exposé à 100°C	de 18

III.1.5. EFFET DE LA THERMOOXYDATION SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DES FILMS PEBD NON STABILISÉS

La dégradation du film PEBD affecte ses propriétés mécaniques telles que l'allongement et la contrainte à la rupture. L'allongement à la rupture est un critère de vieillissement, sert à déterminer la durée de vie d'un matériau (temps de la baisse de 50% de ces propriétés à la rupture).

L'effet du vieillissement accéléré des films de PEBD non stabilisés sur les propriétés mécaniques a été étudié par la mesure de la variation de pourcentage de l'allongement à la rupture en fonction du temps d'exposition. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 14.

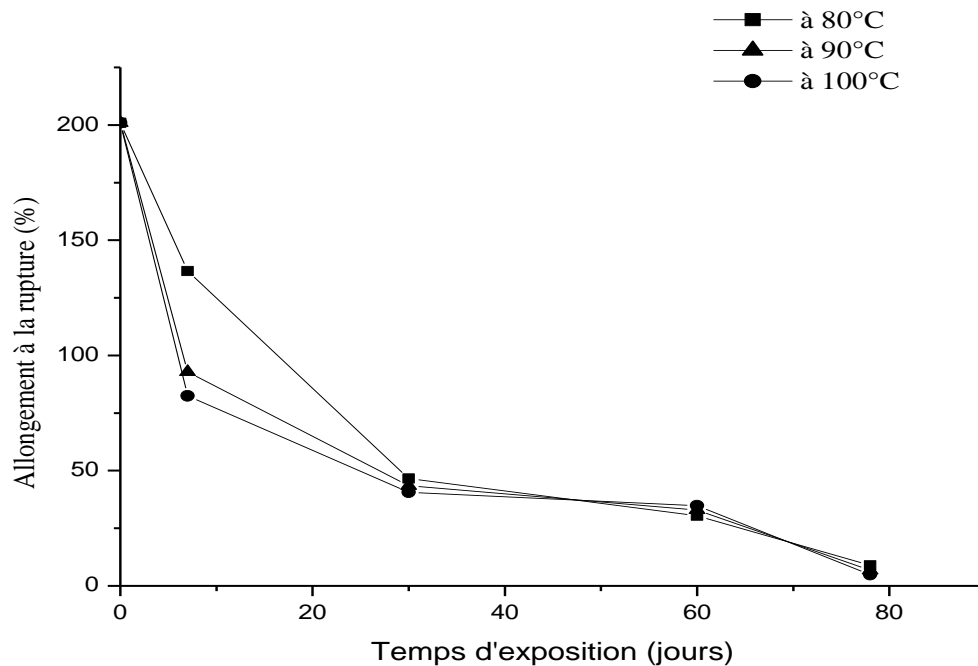


Figure 14: Evolution de l'allongement à la rupture des films PEBD non stabilisé en fonction du temps d'exposition à des températures de 80, 90 et 100°C.

La figure 14 représente l'évolution de l'allongement à la rupture des films PEBD non stabilisé en fonction du temps d'exposition en thermooxydation à des températures 80, 90 et 100°C. On observe une diminution brusque de l'allongement à la rupture des films PEBD non stabilisé dans les premiers jours d'exposition pour les trois températures jusqu'à 30 jours au delà on remarque la variation de l'allongement à la

rupture devient lente. La diminution de l'allongement à la rupture est la conséquence de scission de chaînes. Ces films atteignent leurs durées de demi vies à 18, 9 et 6 jours pour les températures 80, 90 et 100°C respectivement. On remarque après 70 jours l'allongement à la rupture presque est nul qui indique que les films sont complètement détruit.

III.1.6. EFFET DE LA DEGRADATION SUR LE COMPORTEMENT THERMIQUE DE PEBD NON STABILISÉ

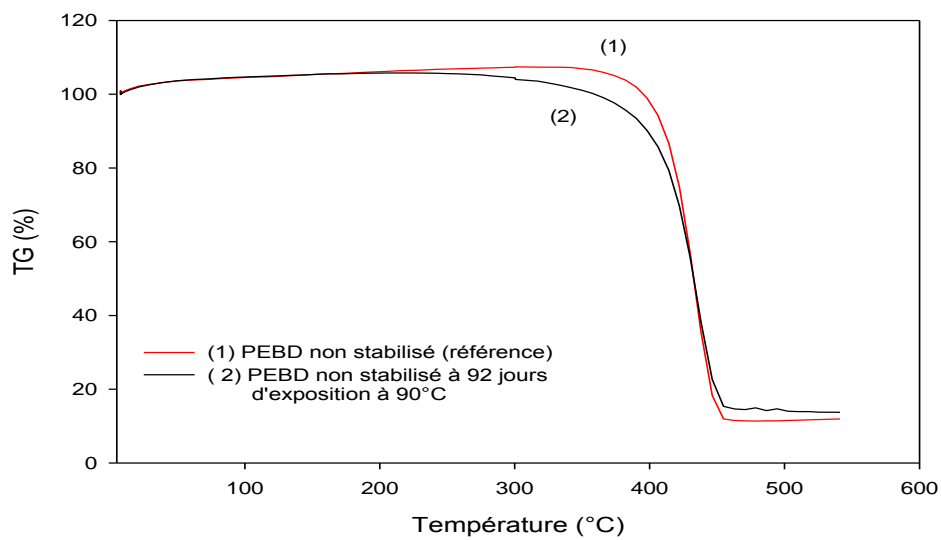


Figure 15 : Thermogrammes ATG des films PEBD non stabilisé avant et après l'exposition en thermooxydation à la température 90°C.

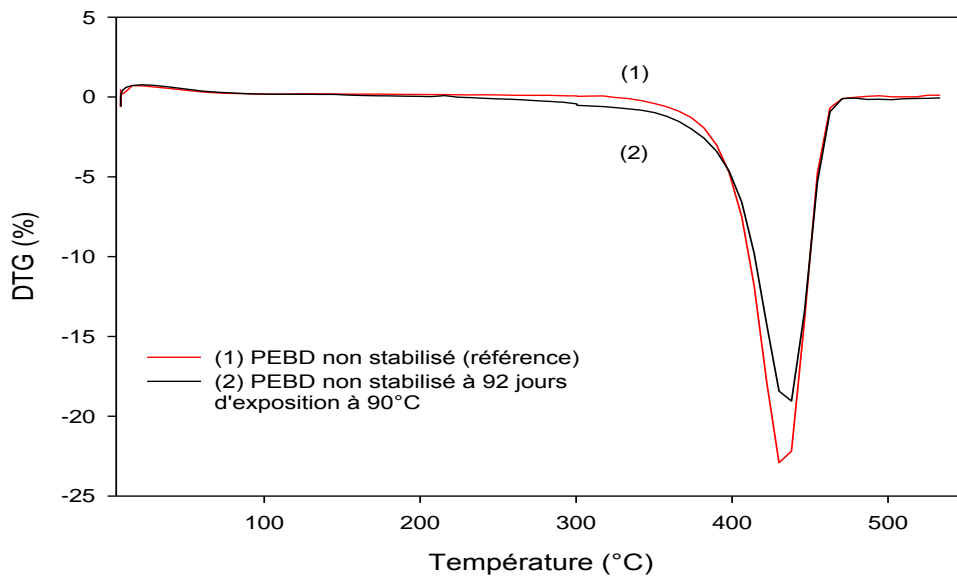


Figure 16 : Thermogrammes DTG des films PEBD non stabilisé avant et après l'exposition en thermooxydation à la température 90°C.

Les thermogrammes de l'ATG et DTG sont représentés sur les figures 15 et 16. Traduisent la perte de masse des films PEBD non stabilisé avant et après l'exposition en thermooxydation à 90°C ainsi la variation de leurs dérivées (les vitesses de la décomposition) respectivement en fonction de la température. On constate que le profil de la dégradation thermique de ces films est presque similaire. En effet, le début de la décomposition thermique de PEBD non stabilisé a été déterminé par la perte de masse à 5% et on détermine la vitesse maximal de la décomposition par le sommet du pic de DTG, les résultats obtenus sont données dans le tableau 3. On remarque que le début de décomposition des films neutre est au voisinage de 345°C et celui des films dégradés est de 250°C cela indique que les films dégradés se décomposent avant les films non dégradés (non exposés) autrement dit les films non dégradés sont les plus stables thermiquement par rapport aux films dégradés.

Tableau 3 : Les températures caractéristiques des thermogrammes de la perte de masse de films PEBD non stabilisé et ces dérivées.

Température	T _{5%}	T _{50%}	T _{max%}	T _{résidu%}
Films neutre	345	428	430,1	458
Films dégradés	250	431	438,47	462

III.2. POLYETHYLENE BASSE DENSITE STABILISE PAR DES HALS

III.2.1. SPECTROSCOPIE UV

Les figures 17 (a, b, c) représentent les spectres UV de films de PEBD stabilisé avant et après l'exposition à des températures 80, 90 et 100°C respectivement.

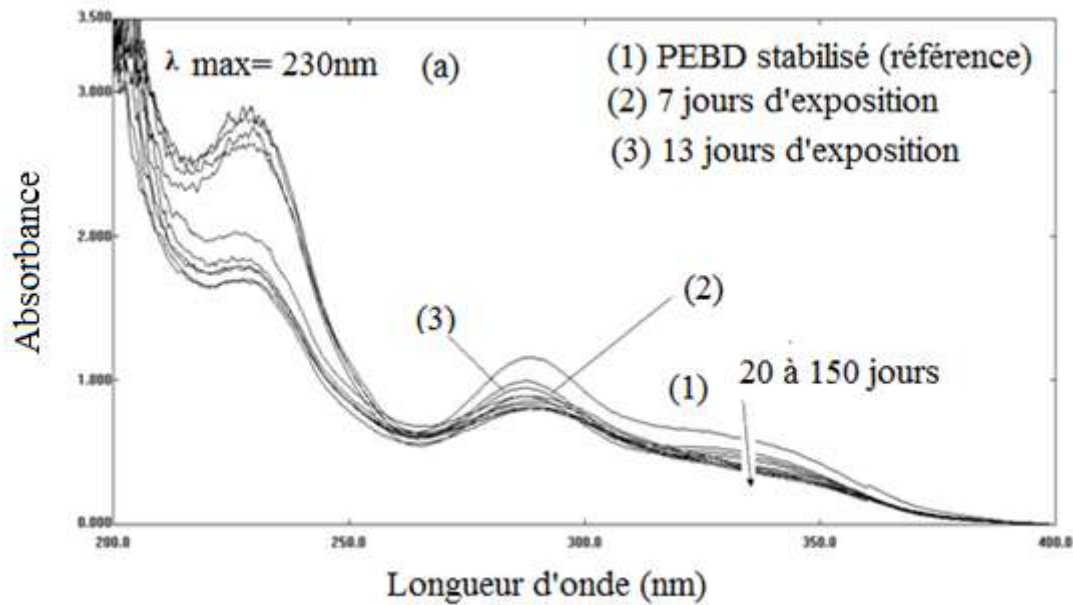


Figure 17a: Spectres UV des films de PEBD stabilisé en fonction du temps d'exposition, à la température 80°C.

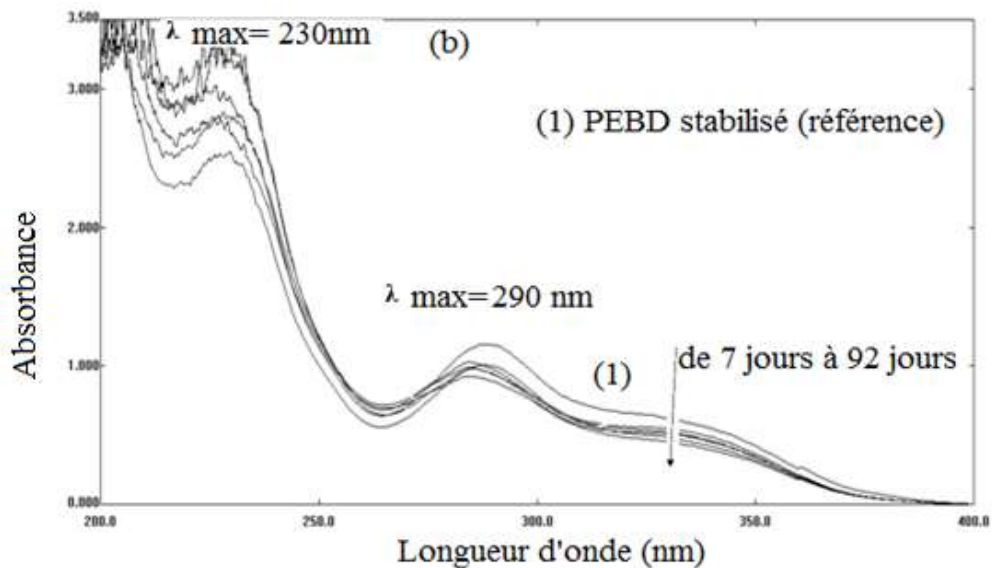


Figure 17 b: Spectres UV des films de PEBD stabilisé en fonction du temps d'exposition, à la température 90°C.

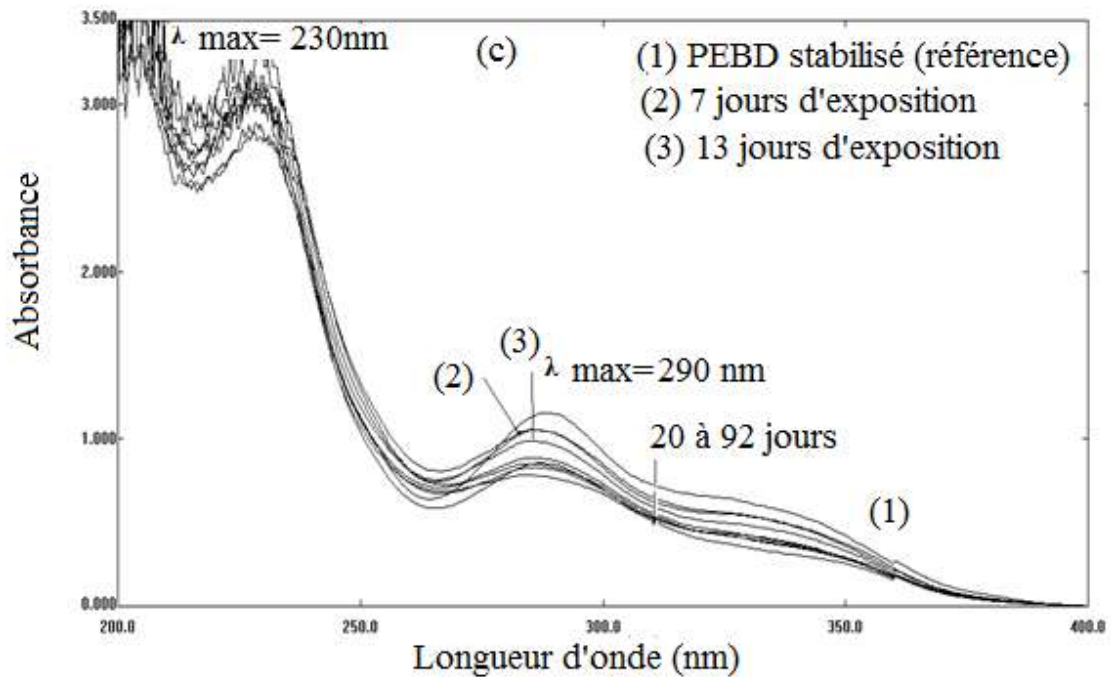


Figure 17 c : Spectres UV des films de PEHD stabilisé en fonction du temps d'exposition à la température 100°C

On remarque la présence de deux bandes d'absorption centrées à 230 et 290 nm qui sont due à la présence du stabilisant ou bien à la dégradation des films lors de leur mise en œuvre, d'après cette figure on observe :

- La diminution de l'intensité de la bande centrée à 290 nm qui due à la migration ou bien à la perte du stabilisant dans les films.
- La diminution brusque de la bande centrée à 230 nm au début de l'exposition, est due peut être à la perte du stabilisant, sa migration ou bien à la dégradation des films.

Pour étudier l'évolution de la dégradation des films PEHD stabilisé par des HALS on détermine la surface des bandes centrées à 230 et 290 nm qui varient en fonction du temps d'exposition en thermooxydation à des températures 80, 90 et 100°C.

Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau n 12 (voir l'annexe) et on trace l'aire de ces bandes en fonction du temps d'exposition.

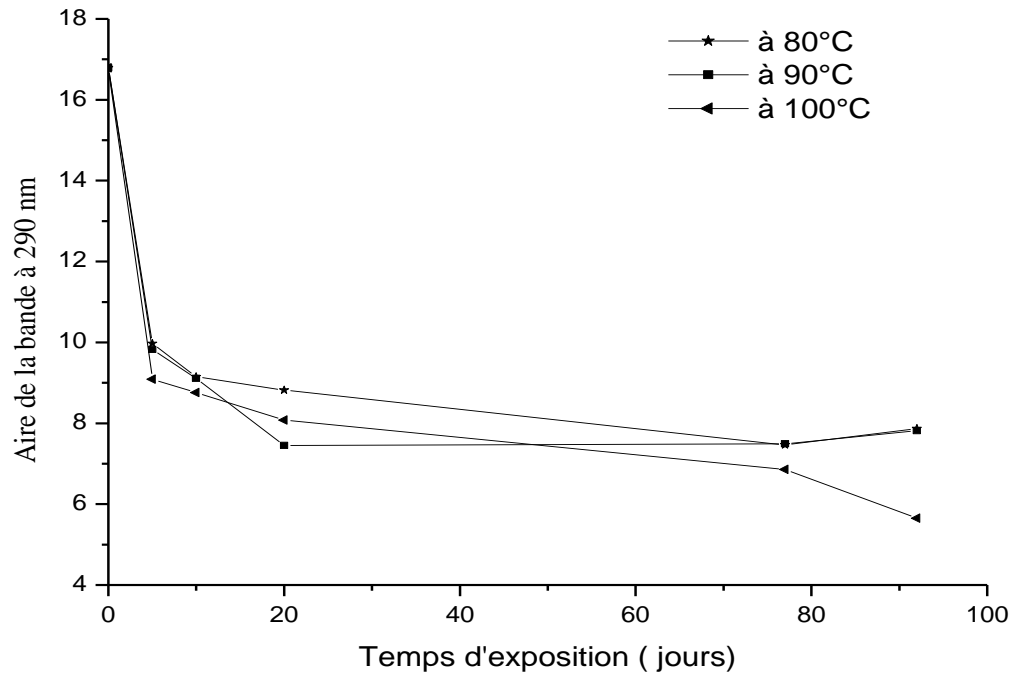


Figure 18: Evolution de la surface de la bande centrée à 290 nm des films PEBD stabilisé par les HALS en fonction du temps d'exposition en thermooxydation à des températures 80, 90 et 100°C.

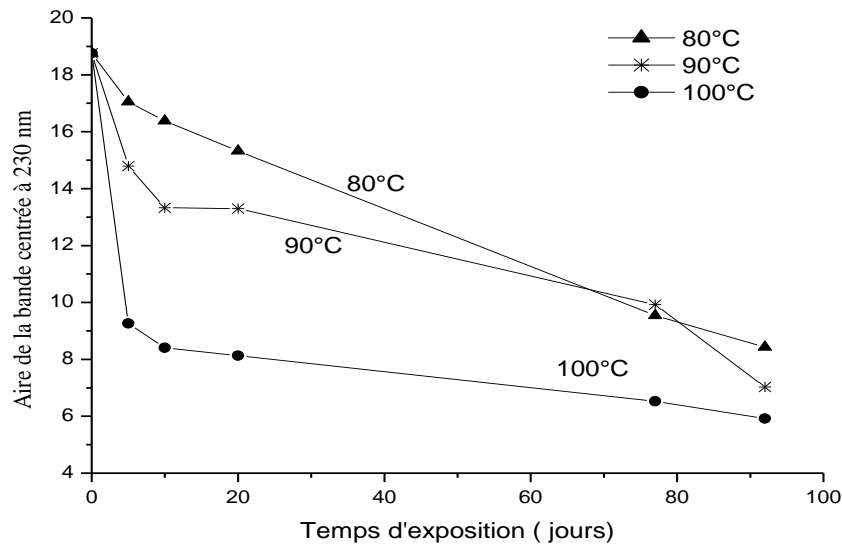


Figure 19 : Evolution de la surface de la bande centrée à 230 nm des films PEBD stabilisés par les HALS en fonction du temps d'exposition en thermooxydation à des températures 80, 90 et 100°C.

Les figures 18 et 19 représentent l'évolution de la surface des bandes centrées à 230 et 290 nm des films PEBD stabilisés par des HALS à des températures 80, 90 et 100°C. On remarque que la surface de la bande centrée à 290 nm diminue brusquement au début d'exposition avec le temps d'exposition jusqu'à 10 jours pour les trois températures, qui est due peut être à la migration du stabilisant ou bien sa perte. Au delà on remarque que la diminution devient lente cela peut être expliqué par la résistance des films à la dégradation. On remarque aussi une diminution rapide pour l'aire de bande localisée à 230 nm qui est due à la migration du stabilisant. Ce résultat est conforme à celui trouvé par **R. Khima** [49] dans son étude qui concerne l'étude cinétique de la migration des stabilisants dans les films de polyéthylène basse densité.

III.2.2. SPECTROSCOPIE IRTF

Les figures 20, 21 et 22 présentent les spectres des films PEBD stabilisé par des HALS avant et après l'exposition à des températures 80, 90 et 100°C respectivement dans la zone des carbonyles.

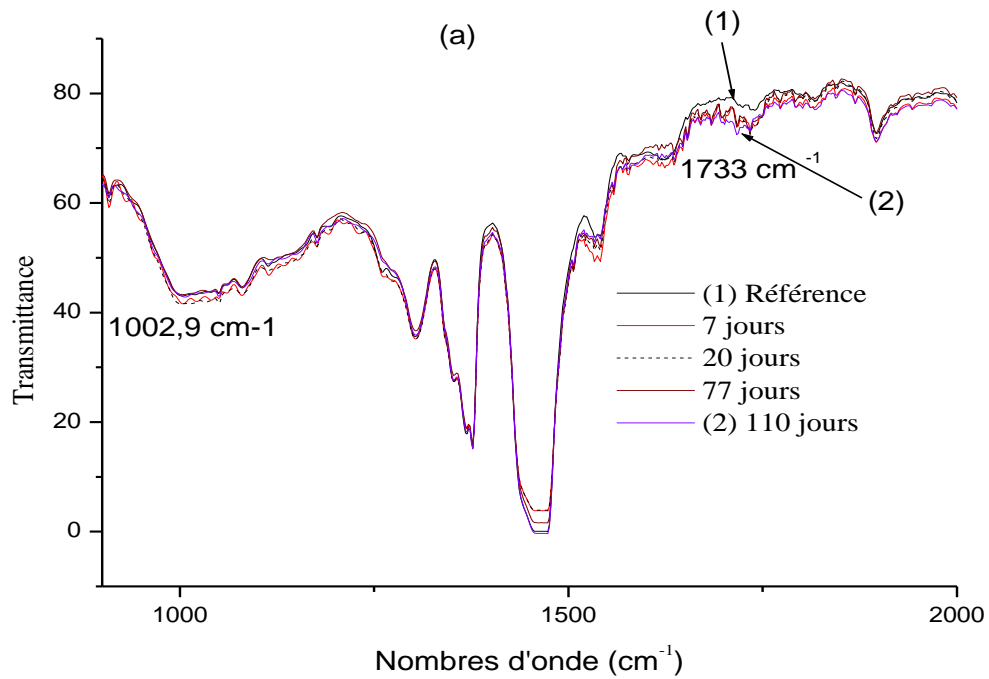


Figure 20: Spectres IRTF des films PEBD stabilisé avant et après exposition en thermooxydation à la température 80°C.

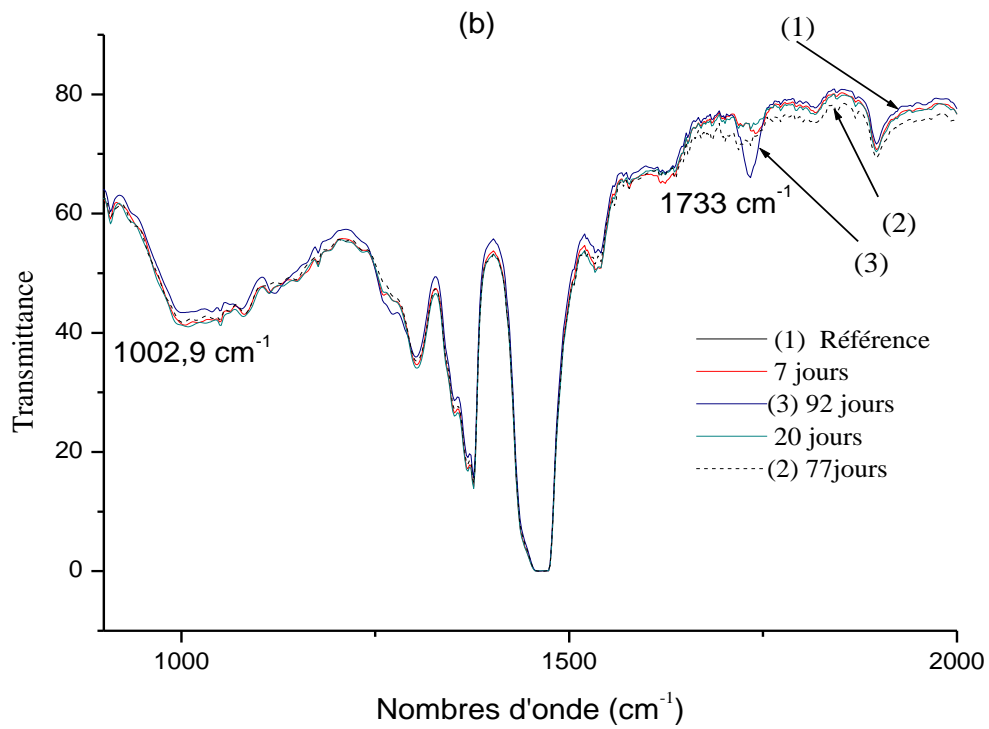


Figure 21 : Spectres IRTF des films PEBD stabilisé avant et après exposition en thermooxydation à la température 90°C.

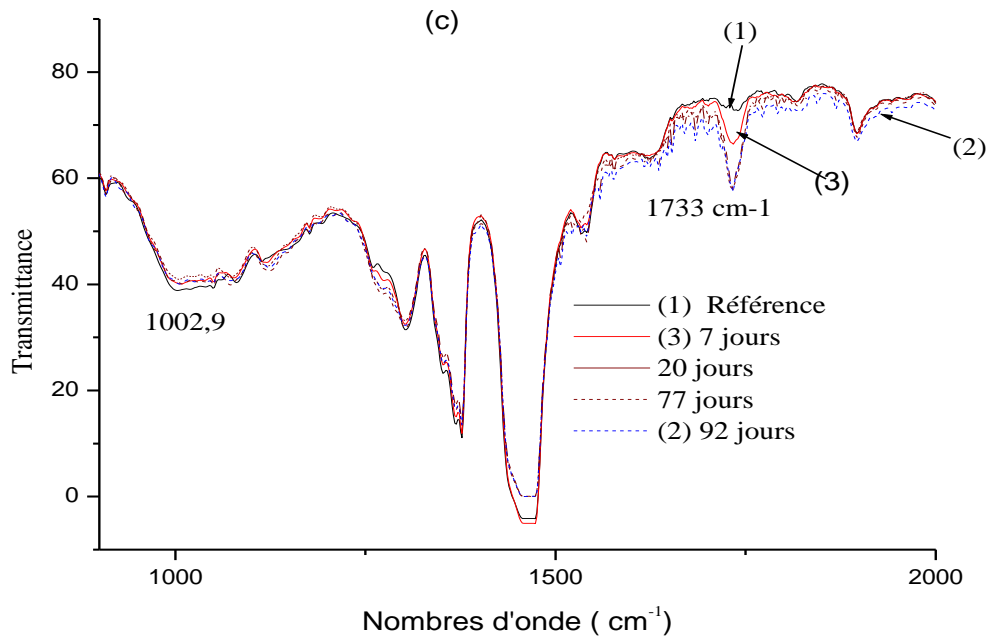


Figure 22 : Spectres IRTF des films PEBD stabilisé avant et après exposition en thermooxydation à la température 100°C.

On observe l'existence d'une large bande avant l'exposition qui se trouve entre 900 et 1100 cm^{-1} centrée à 1002,9 cm^{-1} qu'est due à la présence du stabilisant, cette bande caractérise la présence des groupements C-O-C du stabilisant [65]. L'intensité de cette bande diminue légèrement avec le temps d'exposition qui dû peut être à la migration du stabilisant ou bien sa perte dans les films. On observe aussi l'apparition d'une bande localisée à 1733 cm^{-1} qui présente le groupement carbonyle, elle caractérise les aldéhydes [75]. L'intensité de cette bande augmente avec le temps d'exposition ce qu'explique par la formation des groupements carbonyles avec le temps d'exposition. Cela due peut être à la dégradation des films PEBD stabilisé. Mais si on compare les spectres des films stabilisés exposés à trois températures, on remarque que l'intensité de la bande centrée à 1733 cm^{-1} dans le cas de 100°C est supérieure à celle de 90 et celle - ci est supérieure à celle de 80°C. Cela nous permet de dire que les températures élevées favorisent le processus de la dégradation.

Les résultats obtenues par l'IRTF des films non stabilisé et stabilisé exposés en thermooxydation à des températures 80, 90 et 100°C montrent que l'évolution de l'intensité de la bande des carbonyles est beaucoup moins importante pour les films stabilisés autrement dit la quantité des groupements carbonyles formés dans le cas des films non stabilisés est importante par rapport à celle formée dans le cas des films stabilisés.

III.2.3. INDICE DES CARBONYLES DES FILMS PEBD STABILISES PAR LES HALS

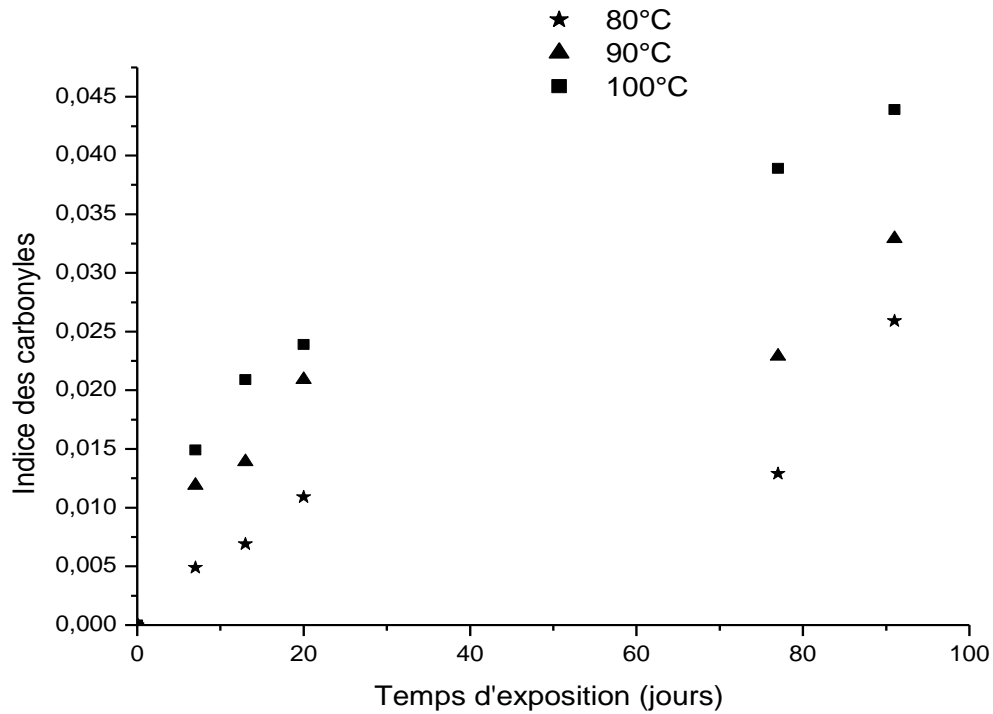


Figure 23: Indice des carbonyles (1733 cm^{-1}) des films PEBD stabilisé en fonction du temps d'exposition à des températures 80, 90 et 100°C .

La figure 23 représente l'évolution de l'indice des carbonyles en thermooxydation à des températures 80, 90 et 100°C des films PEBD stabilisé par des HALS. On a remarqué que l'indice des carbonyles avant l'exposition des films à différentes températures en thermooxydation a une valeur importante qui vaut 0,046 cela signifie la présence des groupement CO avant la dégradation de ces films, ces groupements devient du stabilisant qui contient les groupements CO. Afin de déterminer l'indice des carbonyles on a prie en considération cette valeur. L'indice des carbonyles augmente linéairement jusqu'à 20 jours, selon les équations ci-dessous.

- 80°C : $I_c = 5,27 \times 10^{-4} t + 3,99 \times 10^{-4}$ avec $R^2 = 0,984$
- 90°C : $I_c = 9,86 \times 10^{-4} t + 18,12 \times 10^{-4}$ avec $R^2 = 0,936$
- 100°C : $I_c = 11,78 \times 10^{-4} t + 31,36 \times 10^{-4}$ avec $R^2 = 0,893$

Les constantes des vitesses de la formation des groupements carbonyles sont données dans le tableau 4.

Tableau 4 : Constantes des vitesses de la réaction de formation des carbonyles dans les 20 premiers jours de l'exposition en thermooxydation.

Température (°C)	80	90	100
Constante de vitesse (10^4)	5,27	9,86	11,78

- L'énergie d'activation est de 45943 joules/ moles.

III.2.4. EFFET DE LA THERMOOXYDATION SUR LA STRUCTURE DES FILMS PEBD STABILISES PAR LES HALS

La figure 24 représente les spectres des films PEBD stabilisé avant et après l'exposition en thermooxydation à des températures 80, 90 et 100°C.

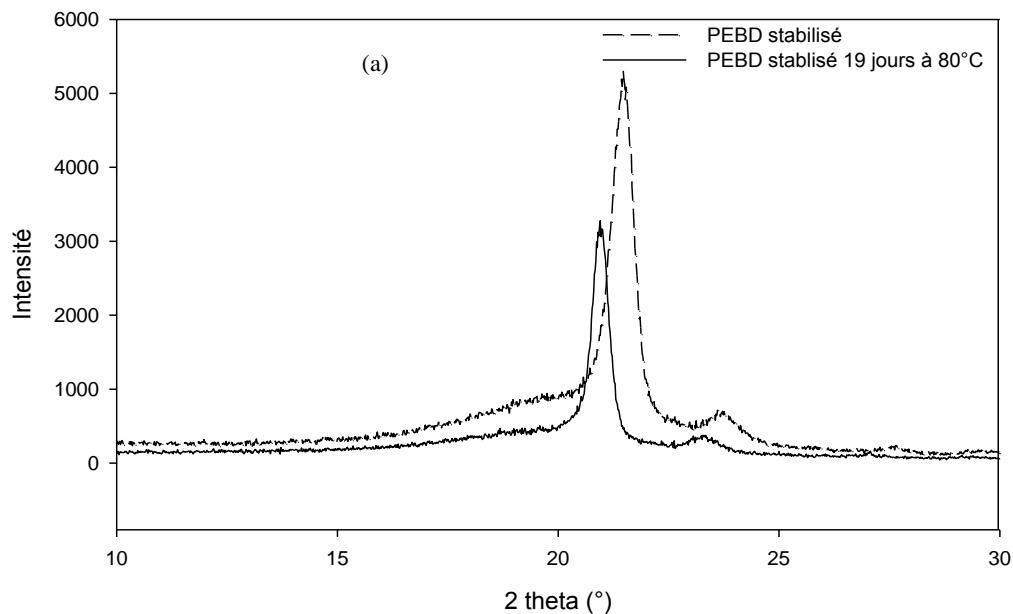


Figure 24 a : Spectres de diffraction des rayons X des films PEBD stabilisé avant et après l'exposition en thermooxydation à la température 80°C

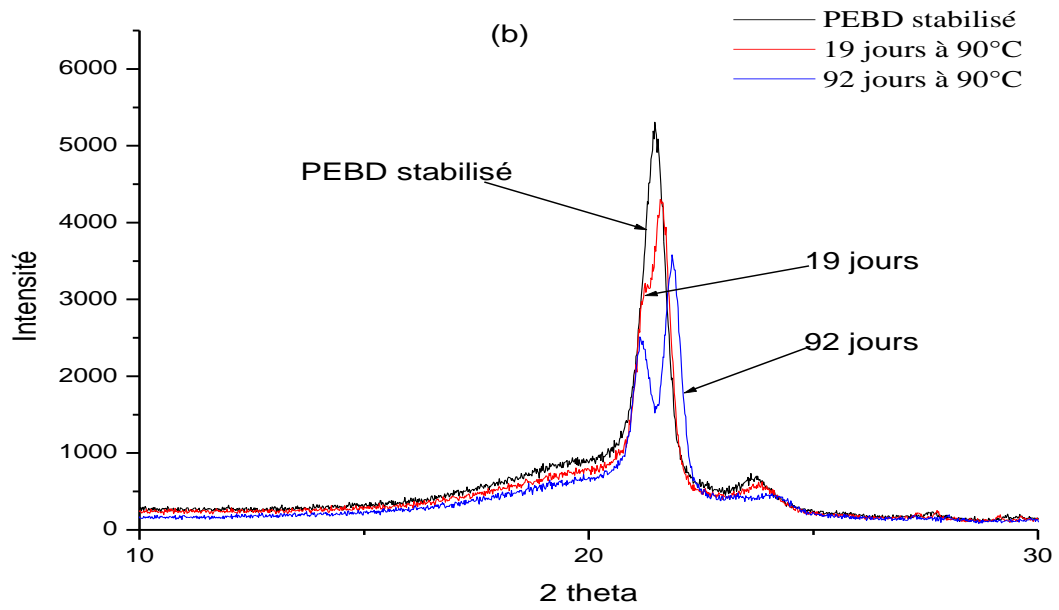


Figure 24 b : Spectres de diffraction des rayons X des films PEBD stabilisé avant et après l'exposition en thermooxydation à la température 90°C

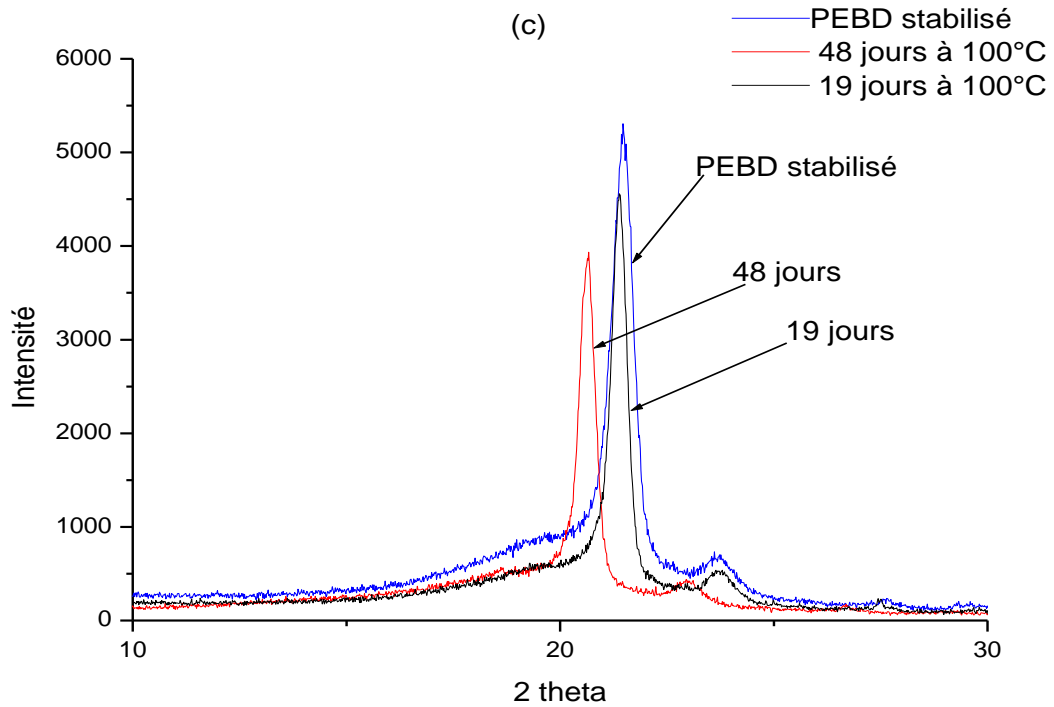


Figure 24 c : Spectres de diffraction des rayons X des films PEBD stabilisé avant et après l'exposition en thermooxydation à la température 100°C.

On observe l'apparition d'autre pic après l'exposition dont l'intensité est faible. Pour les films dégradés à 92 jours à la température 90°C, on note l'apparition d'un pic centré à 20 (2theta (°)) cela est due peut être à la déformation des films ou bien à la scission des chaines. On remarque la diminution de l'intensité de pic centré à 21 (2theta (°)) qui signifie la diminution de la phase cristalline qui est due peut être à la réticulation des chaines pendant la dégradation des films PEBD stabilisé. Pour confirmer cette diminution on a déterminé le taux de cristallinité qui varie en fonction du temps d'exposition et en fonction de la température. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 25.

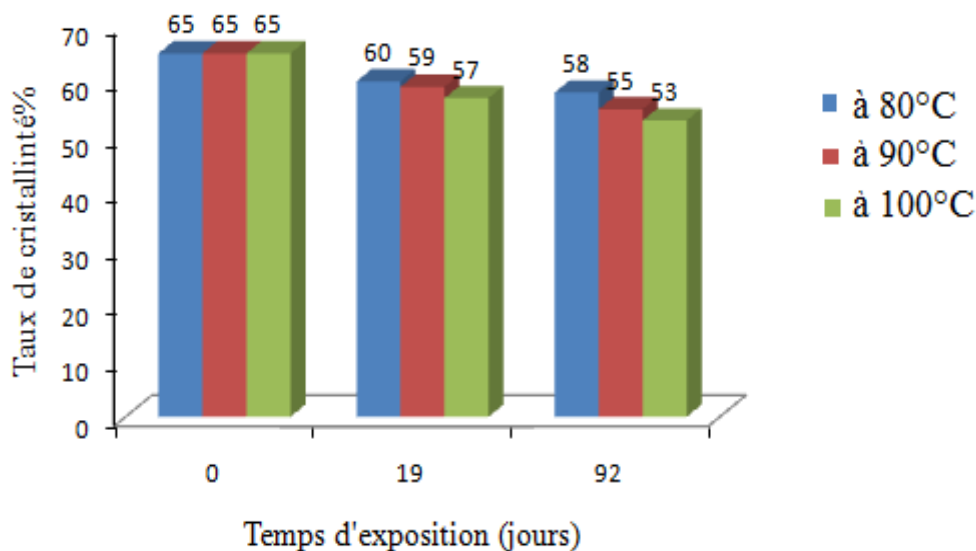
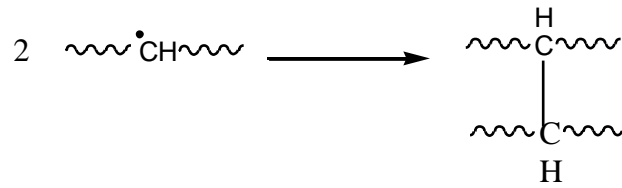


Figure 25 : Evolution de taux de cristallinité des films stabilisé par les HALS en fonction du temps d'exposition à des températures 80, 90 et 100°C.

Généralement les travaux réalisés sur la dégradation des films PEBD stabilisé montrent l'augmentation de taux de cristallinité par conséquent la diminution de la phase amorphe dont sa morphologie favorise la diffusion de l'oxygène au sein des chaines, mais dans notre étude on a trouvé le taux de cristallinité diminué. Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau 5. Cette diminution est due peut être à la réticulation des chaines ou bien la phase amorphe est complètement détruite et la phase cristalline qui commence à détruire. La réticulation se traduit par la formation d'un produit tridimensionnelle (réticulât ou bien le gel), qui due peut être à la recombinaison des radicaux alkyles formés comme montre la réaction suivante



Ou bien par la recombinaison du radical alkyle avec le radical alkoxy

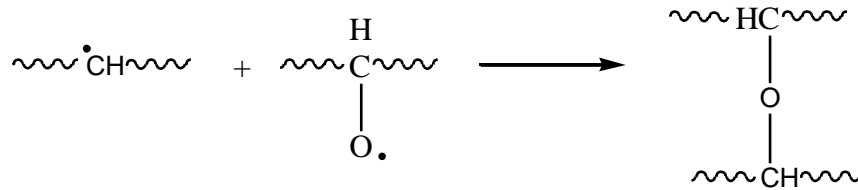


Tableau 5 : Diminution du taux de cristallinité en fonction du temps d'exposition.

Echantillon	Diminution du taux de cristallinité %
PEBD stabilisé exposé à 80°C	7
PEBD stabilisé exposé à 90°C	10
PEBD stabilisé exposé à 100°C	12

III.2.5. EFFET DE LA THERMOOXYDATION SUR LES PROPRIETES MECANQUES A LA RUPTURE DES FILMS PEBD STABILISE

L'effet du vieillissement accéléré sur les propriétés mécaniques à la rupture des films stabilisés par les HALS soumis à la thermooxydation à des températures 80, 90, et 100 °C a été étudié par la mesure de la variation du pourcentage d'allongement à la rupture en fonction du temps d'exposition. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 26. On remarque la diminution importante du pourcentage de l'allongement à la rupture dans les premiers jours d'exposition en thermooxydation pour les trois températures. Ces films atteignent leurs durées de demi vies à 38 et 12 jours pour les températures 90 et 100°C respectivement. Ces résultats sont interprétés par le changement de la structure du matériau qu'est la conséquence des coupures de chaînes. **M. Kaci** [27] rapporte dans sa thèse de doctorat que Tidjina et al ont montré que les coupures de chaînes issue de réactions de Norrish II, qui sont responsables de la baisse du pourcentage d'allongement à la rupture.

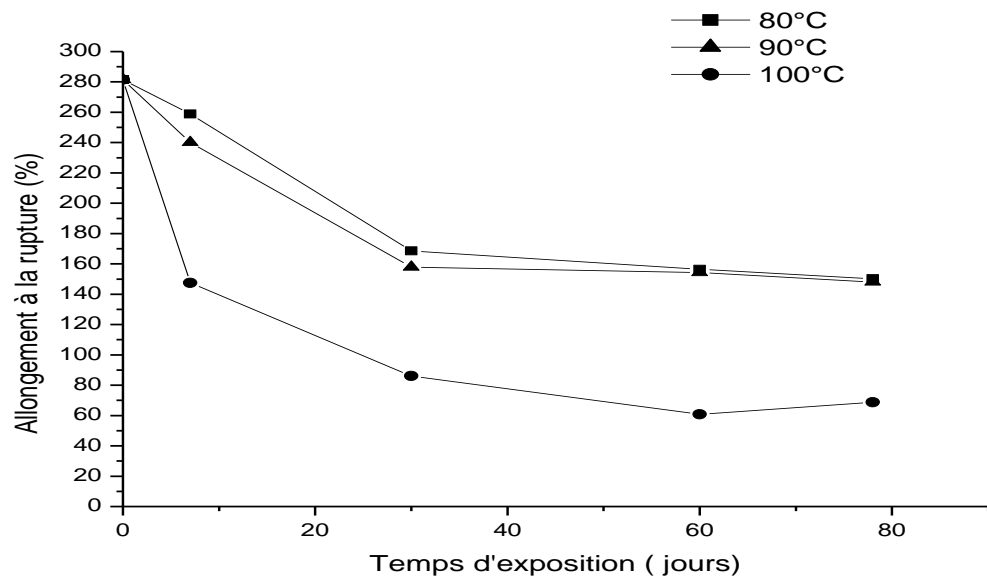


Figure 26 : Evolution de l'allongement à la rupture de films stabilisés en fonction du temps d'exposition à des températures 80, 90 et 100°C.

III.2.6. EFFET DE LA DEGRADATION SUR LE COMPORTEMENT THERMIQUE DE FILMS PEBD STABILISÉ PAR LES HALS

Les thermogrammes et ces dérivés de la figure 27 expliquent la perte de masse de films PEBD stabilisé par les HALS avant et après l'exposition en thermooxydation à 90°C ainsi la variation de leurs dérivés (les vitesses de la décomposition) en fonction de la température

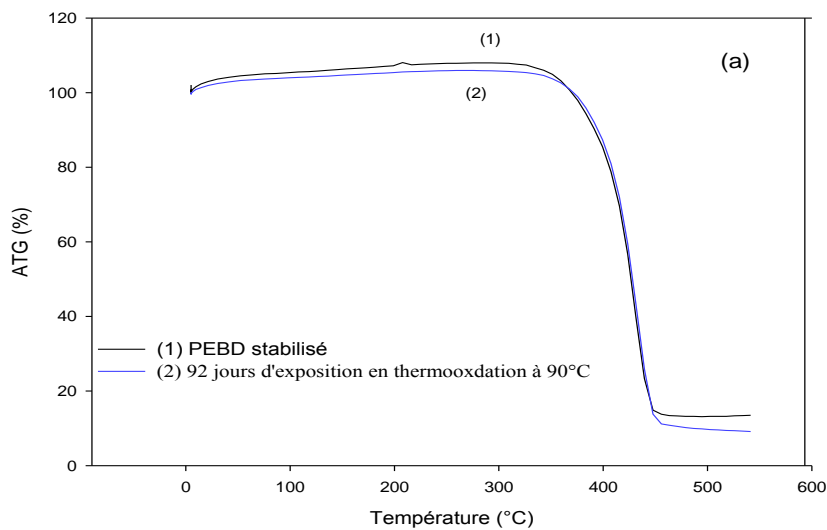
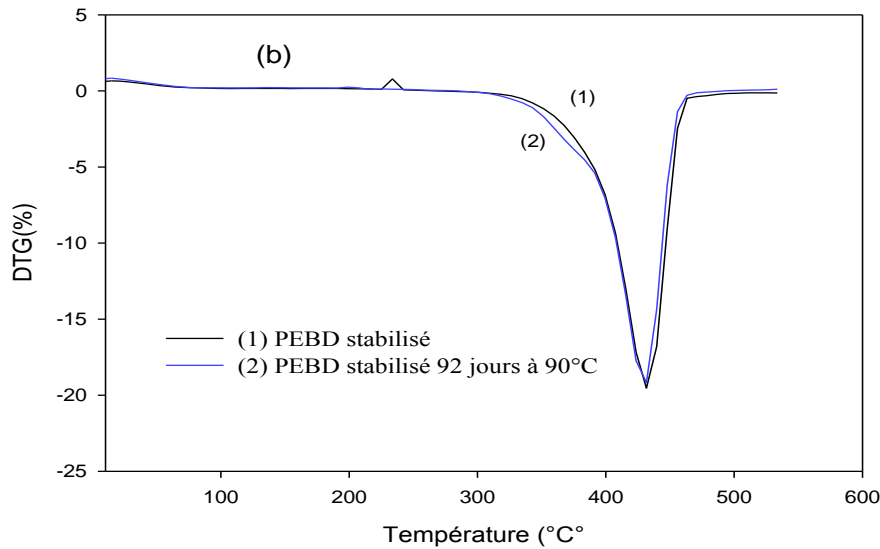


Figure 27 a : Thermogramme ATG de films PEBD stabilisé avant et après l'exposition en thermooxydation à 90°C.



(1) ATG, (2) DTG

Figure 27 b: Thermogramme DTG de films PEBD stabilisé avant et après l'exposition en thermooxydation à 90°C.

On n'observe que le profil de la dégradation thermique des films non dégradés et les dégradés presque similaire. On détermine le début de la décomposition thermique de films PEBD stabilisé par la perte de masse à 5% et la vitesse maximal de la décomposition par le sommet du pic. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau 6, on constate que les films stabilisé résistent à la dégradation thermique autrement dit sont stable thermiquement.

Tableau 6 : Les températures caractéristiques de la décomposition thermique des films PEBD stabilisé par les HALS.

Température (°C)	T _{5%}	T _{50%}	T _{max}	T _{résidu}
Film non dégradé	382	423,88	431,6	450,11
Film dégradé	383,5	423,88	431,6	494

III.2.7. CINETIQUE DE GONFLEMENT DU POLYETHYLENE

Dans le but d'évaluer les changements dans la structure de films PEBD stabilisé dégradés (densité de la réticulation). Nous avons étudié leur comportement (polarité et réticulation) dans des solvants de polarités différentes tels que l'heptane, l'acétone, le toluène, le chlorobenzène et le chloroforme dont l'affinité est donnée sur le tableau 7. Après avoir immergé les films PEBD stabilisé non dégradés et dégradés pendant 92 jours en thermooxydation à 90°C dans différents solvants pour voir leurs comportements autrement dit l'influence de la pénétration des solvants au sein des chaînes de ces films. La cinétique de gonflement est représentée sur la figure 28.

Tableau 7 : Paramètres de la solubilité de différents solvants

Solvant	Paramètres de la solubilité σ (cal/cm ³) ^{0,5}
Heptane	7,43
Acétone	9,81
toluène	8,94
Chloroforme	9,7
Chlorobenzène	9,4

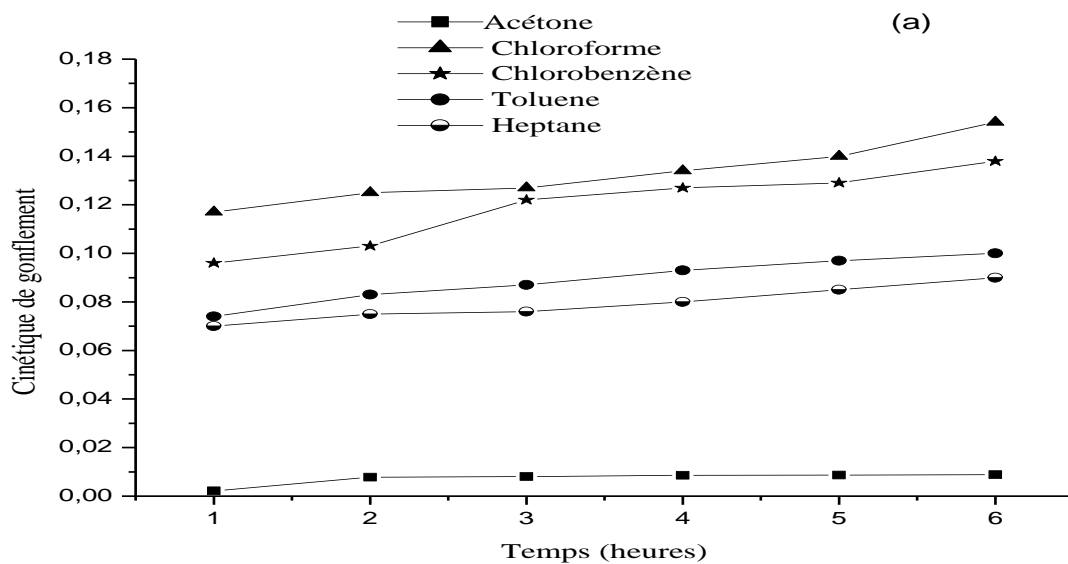


Figure 28: Cinétique de taux gonflement des films PEBD stabilisé non dégradés dans différents solvants.

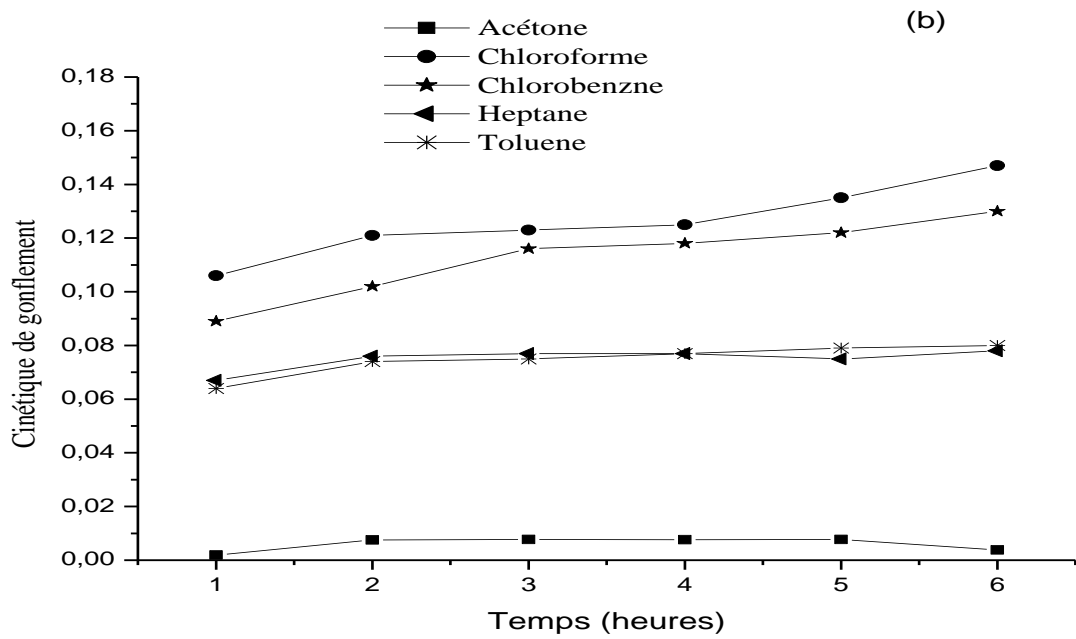


Figure 28: Cinétique de taux gonflement des films PEBD stabilisé après 92 jours de la thermooxydation à la température 90°C dans différents solvants.

La figure 28 représente la cinétique de gonflement des films PEBD stabilisé avant et après 92 jours d'exposition en thermooxydation à la température 90°C dans différents solvants en fonction du temps. On remarque que la cinétique de gonflement dans le cas des solvants chloroforme et chlorobenzène est élevée par rapport aux autres solvants et il est très faible dans le cas de l'acétone. Les films PEBD stabilisé absorbent les solvants chlorés en grande quantité. La cinétique de gonflement dans le cas des films non dégradés est supérieurs à celle des films dégradés qui est due peut être à la réticulation des chaînes ce que empêche la pénétration des solvants au sien des chaînes.

III.3. PHOTOOXYDATION DES FILMS PEBD NON STABILISE

III.3.1. SPECTROSCOPIE UV

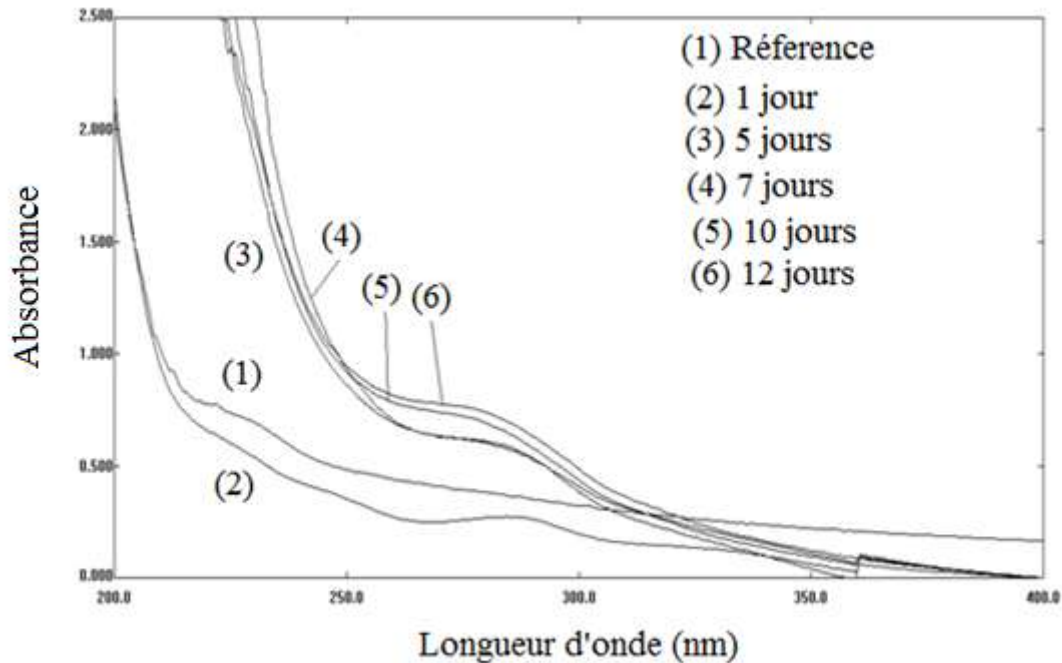


Figure 29: Spectres UV des films PEBD non stabilisé avant et après l'exposition en photooxydation.

La figure 29 présente des spectres UV des films PEBD non stabilisé avant et après l'exposition à la photodégradation. On observe la présence d'une bande centrée à 230 nm pour le film neutre, cette bande est disparue après 1 journée d'exposition qui est due peut être à la présence des traces d'un stabilisant ou bien à la dégradation des films. En plus on observe l'apparition de deux bandes l'une centrée à 225 nm et l'autre à 280 nm. L'intensité de ces bandes augmente avec le temps d'exposition. Si on compare ces résultats avec ceux obtenus dans le cas de la thermooxydation on peut dire que les films PEBD non stabilisé sont dégradés rapidement dans le cas de la photodégradation tel que à 5 jours les films sont dégradés totalement et devenus cassant par contre à la thermooxydation ne sont pas dégradés complètement, ils gardent leurs formes (flexibles).

III.3.2. SPECTROSCOPIE IRTF

La figure 30 représente les spectres IRTF des films PEBD non stabilisé exposés dans une enceinte de la photodégradation dans domaine 800 - 1300 cm^{-1} .

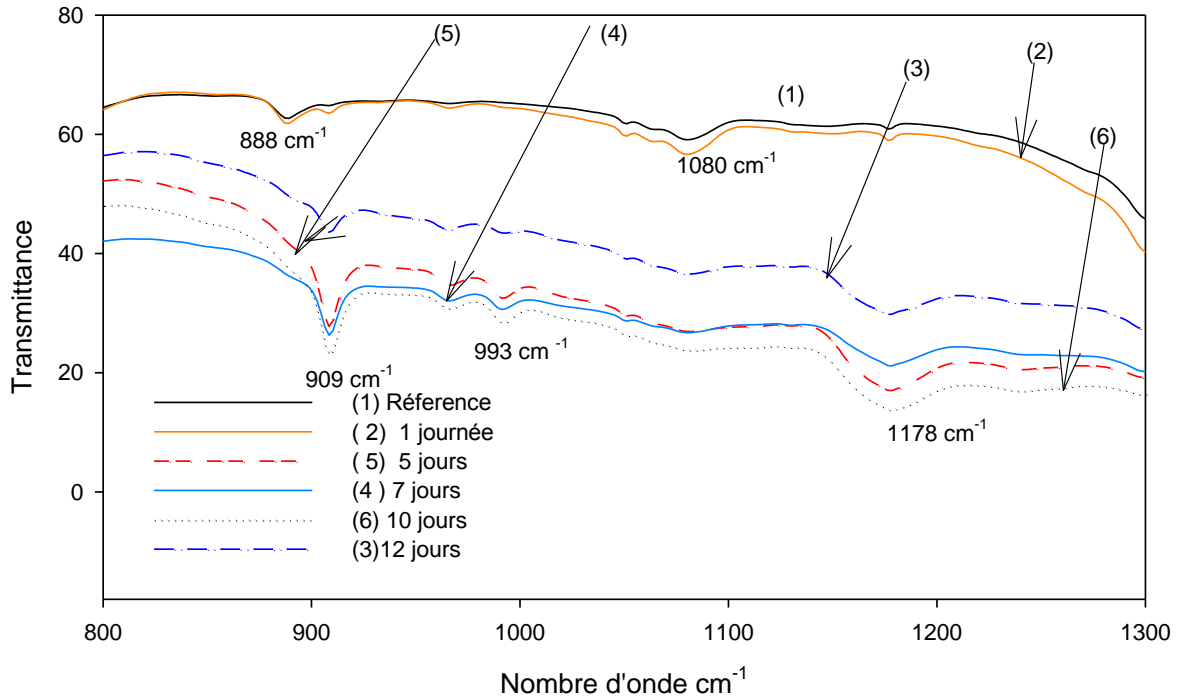
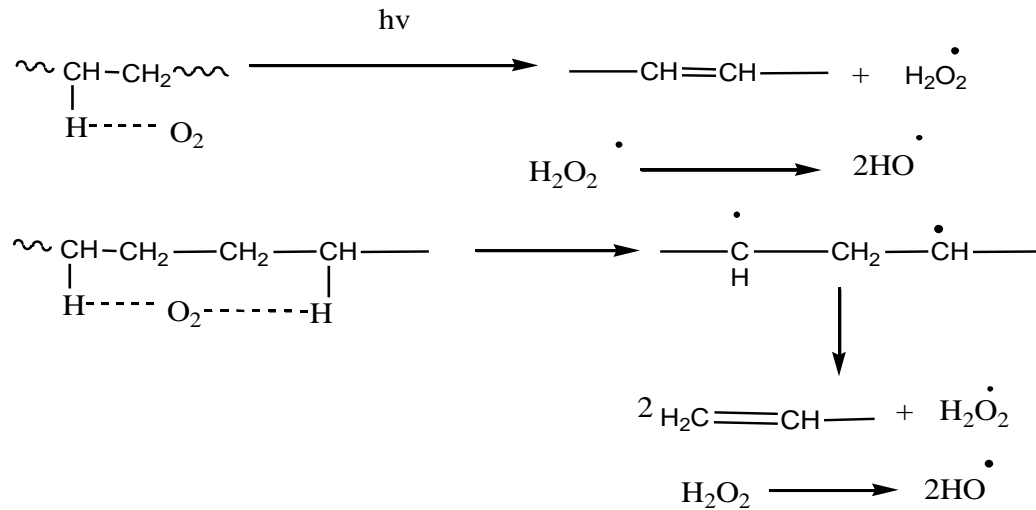
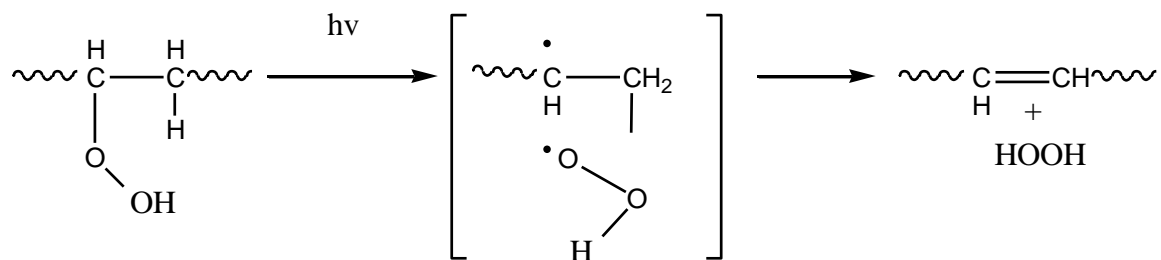


Figure 30 : Spectres IRTF des films PEBD non stabilisé avant et après l'exposition à photodégradation dans domaine 800 - 1300 cm^{-1} .

On remarque dans le cas des films neutre l'existence de trois bandes centrées à 888 cm^{-1} qui correspond aux groupements vinylidènes $\text{RC}=\text{CH}_2$ [56, 77], à 1080 cm^{-1} qui représente le groupement C-O de vibration des hydroperoxydes [73] et à 1178 cm^{-1} qui correspond $(-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ [72]. La formation des composés insaturés selon **M. Kaci et al** [72] est due au transfert de charge du complexe entre le polymère et l'oxygène comme le montre la réaction ci-dessous [72]. Ce complexe peut former aussi des peroxydes d'hydrogène qui se transforment en radicaux hydroxyles. Cependant les radicaux hydroxyles arrachent l'hydrogène de la chaîne polymère pour former de l'eau et un radical alkyl qui peut initié l'oxydation des films.



L'intensité des bandes centrée à 1080 cm^{-1} et à 1178 cm^{-1} augmente avec le temps d'exposition cela signifie la formation des insaturations avec le temps d'exposition, par contre celle centrée à 888 cm^{-1} a disparu ceci est due peut être à la réaction de ces composés et formation des composés saturés inactifs. Ce résultat est conforme à celui trouvé par F. Gugumus en 1988. Après une journée d'exposition à la photoxydation il y a l'apparition d'une bande centrée à 909 cm^{-1} qui correspond au groupement trans vinyène [64]. L'intensité de cette bande augmente avec le temps d'exposition. Après 5 jours d'exposition il a apparu une autre bande centrée à 993 cm^{-1} qui présente des groupements $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ [55]. La formation des groupements trans vinyliques est due selon **François Gugumus** [28] à la décomposition des hydroperoxydes comme le montre la réaction suivante :



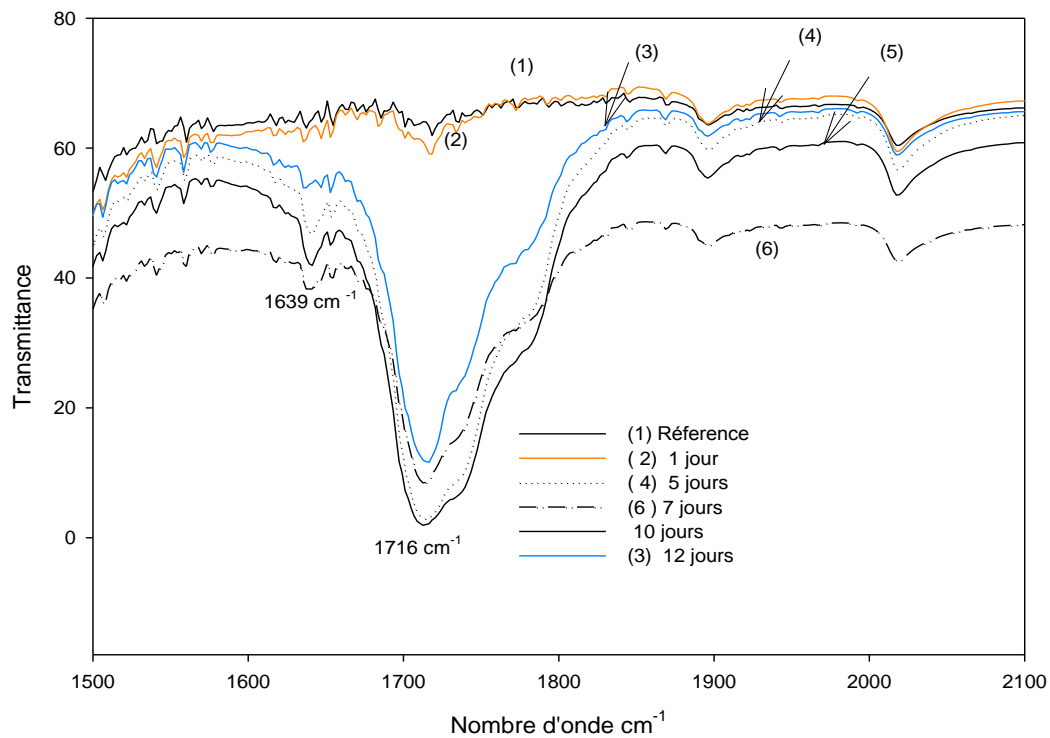


Figure 31 : Spectres IRTF de films PEBD non stabilisé avant et après l'exposition en photodégradation dans le domaine 1500 - 2100 cm⁻¹.

On remarque l'existence dans le cas des films non exposés de deux bandes centrées à 1639 et à 1716 cm⁻¹ qui sont due peut être à la dégradation des films pendant la mise en œuvre, ces bandes caractérisent les composés insaturés $C=C$ et les groupements carbonyles CO [34]. L'intensité de ces bandes augmente avec le temps d'exposition qui explique la formation des groupements précédant avec le temps d'exposition.

La figure 32 représente les spectres IRTF des films PEBD non stabilisé exposés dans une enceinte de la photooxydation dans le domaine 3100 - 4000 cm⁻¹.

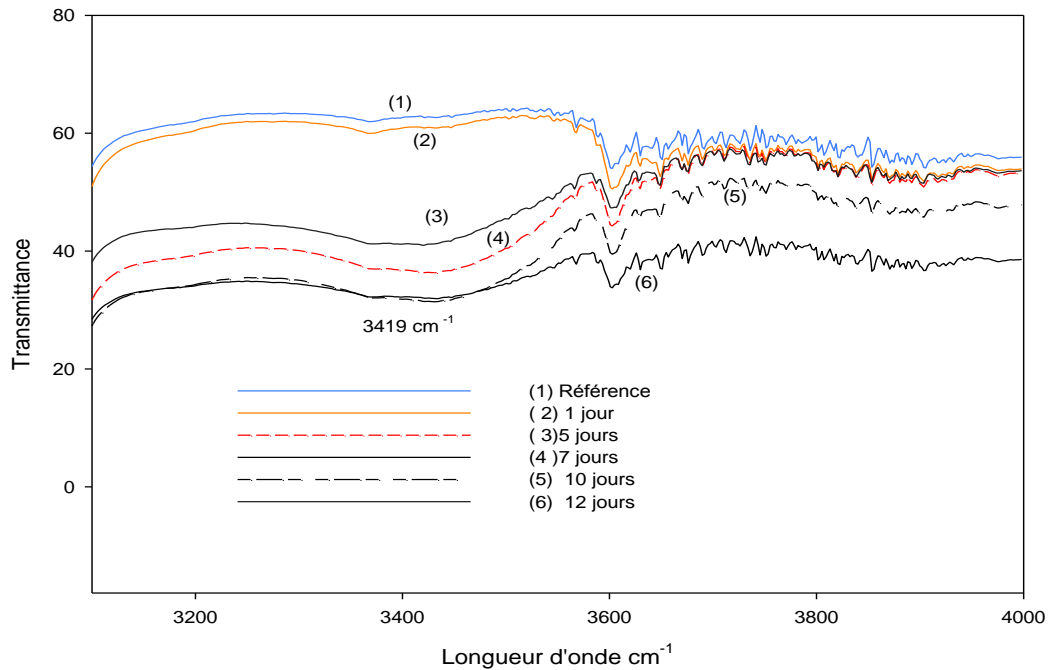


Figure 32: Spectres IRTF des films PEBD non stabilisé avant et après l'exposition à photodégradation dans la région 3100 - 4000 cm⁻¹.

On note l'apparition d'une bande centrée à 3419 cm⁻¹ après 1 journée d'exposition qui correspond aux groupements hydroxyles [65]. L'intensité de cette bande augmente avec le temps d'exposition qui est due à la formation de ces groupements avec le temps d'exposition.

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans le cas de la thermooxydation, ce qui concerne la formation des groupements carbonyles et les composés insaturés. Mais elle diffère dans le temps de la formation de ces groupements tel que dans le cas de la photooxydation se forment rapidement par rapport à la thermooxydation. Selon F. Gugumus [41] la différence entre eux réside dans l'accumulation des hydroperoxydes tels que ces derniers s'accumulent dans la thermooxydation par contre dans la photooxydation s'accumulent pas.

III.3.3. EFFET DE LA PHOTOOXYDATION SUR LA CRISTALLINITE

Pour connaître le mécanisme de cette dégradation on détermine l'indice de cristallinité de ces films

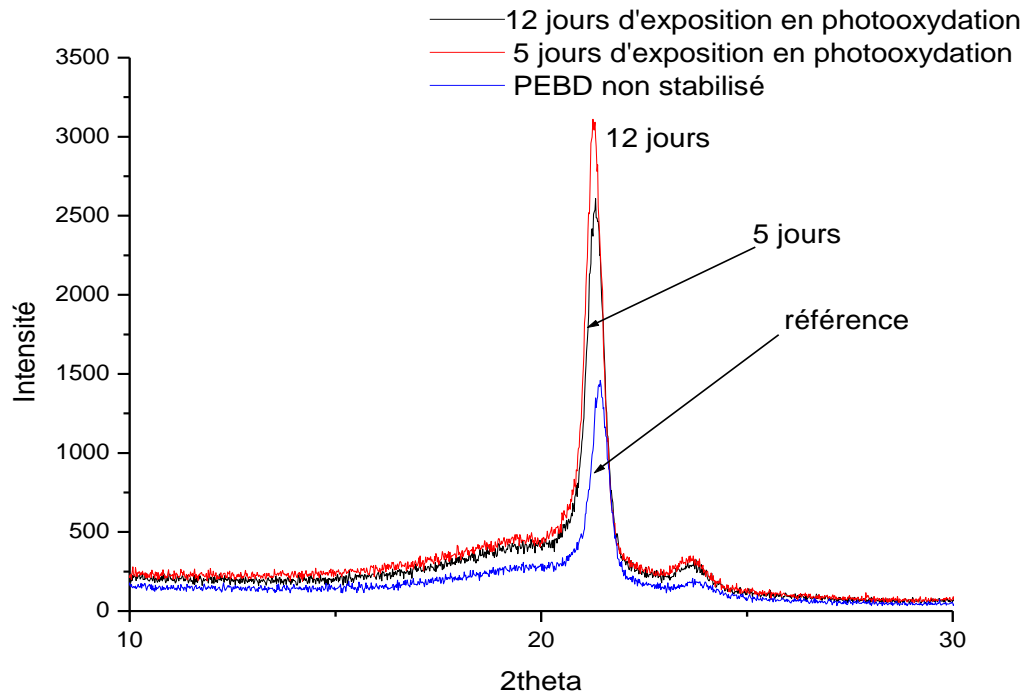


Figure 33: Spectres de diffraction des rayons X des films PEBD non stabilisé avant et après l'exposition à la photodégradation

La figure 33 représente les spectres de diffraction des rayons X des films PEBD non stabilisé avant et après l'exposition en photooxydation. On observe l'augmentation de l'intensité du pic centré à 21 (2 Theta) avec le temps d'exposition. On détermine le taux de cristallinité à partir de ces spectres pour connaître le mécanisme de la dégradation de ces films. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 34. On remarque que le taux de cristallinité a augmenté de 40 à 58%. Cette augmentation est due à la scission des chaînes dans la phase amorphe qui favorise le changement de la structure du polymère et l'augmentation de la phase cristalline.

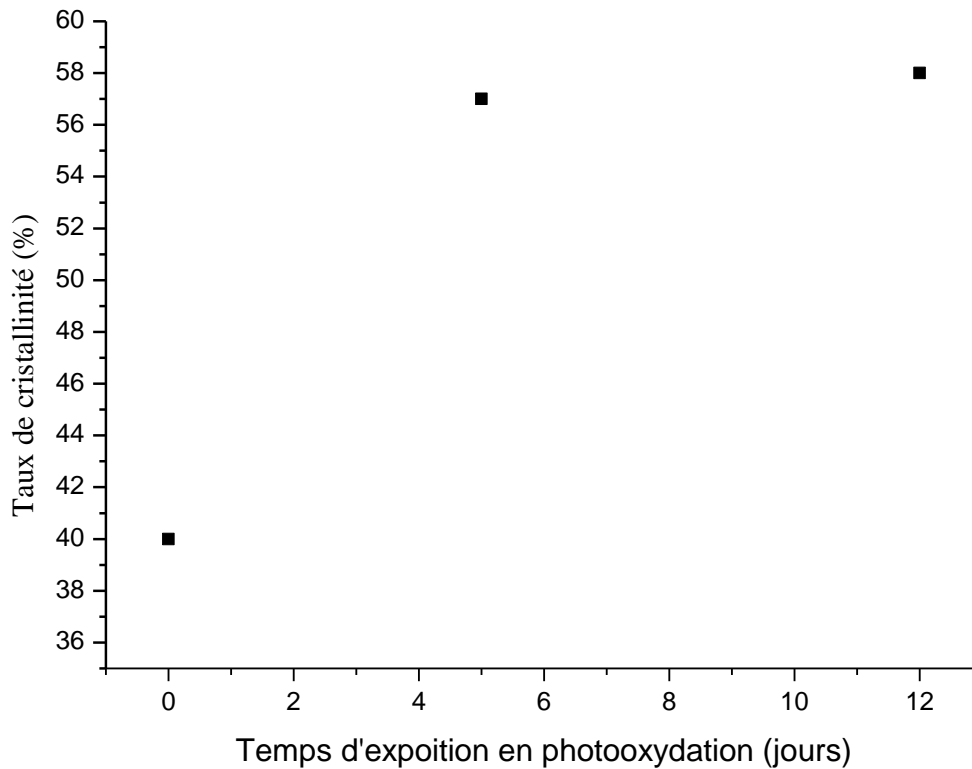


Figure 34: Evolution de taux de cristallinité des films PEBD non stabilisé exposés en photodégradation.

III.3.4. EFFET DE LA PHOTOOXYDATION SUR LES PROPRIETES MECANIQUES A LA RUPTURE DES FILMS PEBD NON STABILISE

La figure 35 représente l'évolution de l'allongement à la rupture des films PEBD non stabilisés. On note que les films PEBD non stabilisés ont perdu 50% de leurs propriétés mécaniques à la rupture pendant 1 journée d'exposition à la photooxydation.

Ces résultats sont similaires à ceux trouvés par les travaux de Sebaa et al (1993) ils ont irradié des films PEBD en photooxydation à 60°C, tels que ces films ont perdu 50% de leur élongation à la rupture après 100 h. Ces résultats sont rapportés par **D. Briassoulis et al** [32]. Ainsi les travaux de **L. Minggung et al** [78], qui ont exposé des films PEBD stabilisé et non stabilisé à l'irradiation en Xenotest à 60°C.

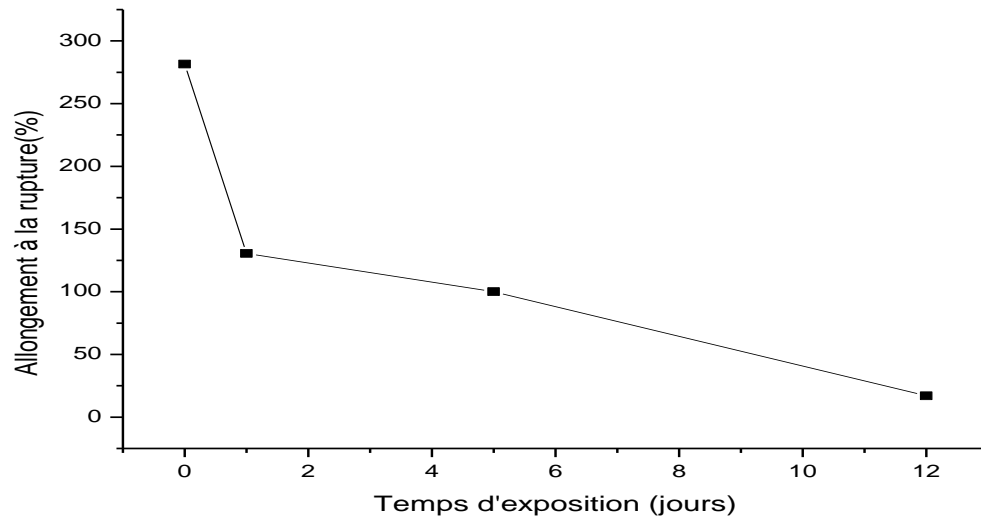


Figure 35: Evolution de l'allongement à la rupture des films PEBD non stabilisé en fonction du temps d'exposition en photooxydation.

III.4. POLYETHYLENE BASSE DENSITE STABILISE PAR DES HALS

III.4.1. SPECTROSCOPIE UV

La figure 36 représente les spectres UV des films PEBD stabilisé avant et après l'exposition en photooxydation.

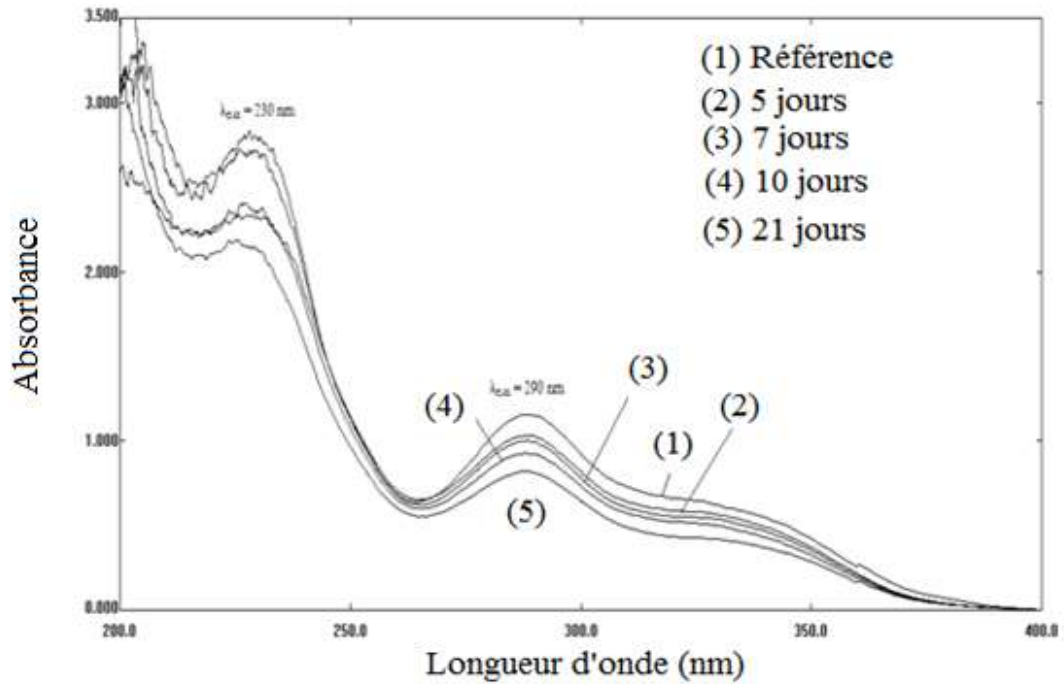


Figure 36: Spectres UV des films PEBD stabilisé avant et après l'exposition en photooxydation.

On remarque la présence de deux bandes d'absorption dans le cas des films PEBD stabilisé avant son exposition en photooxydation centrées à 230 et 290 nm. Ces bandes sont dues à l'existence du stabilisant. L'intensité de ces bandes diminue avec le temps d'exposition qui est due peut être à la migration du stabilisant ou bien sa perte dans les films.

III.4.2. SPECTROSCOPIE IRTF

La figure 37 représente les spectres IRTF de films PEBD stabilisé avant et après l'exposition à la photooxydation.

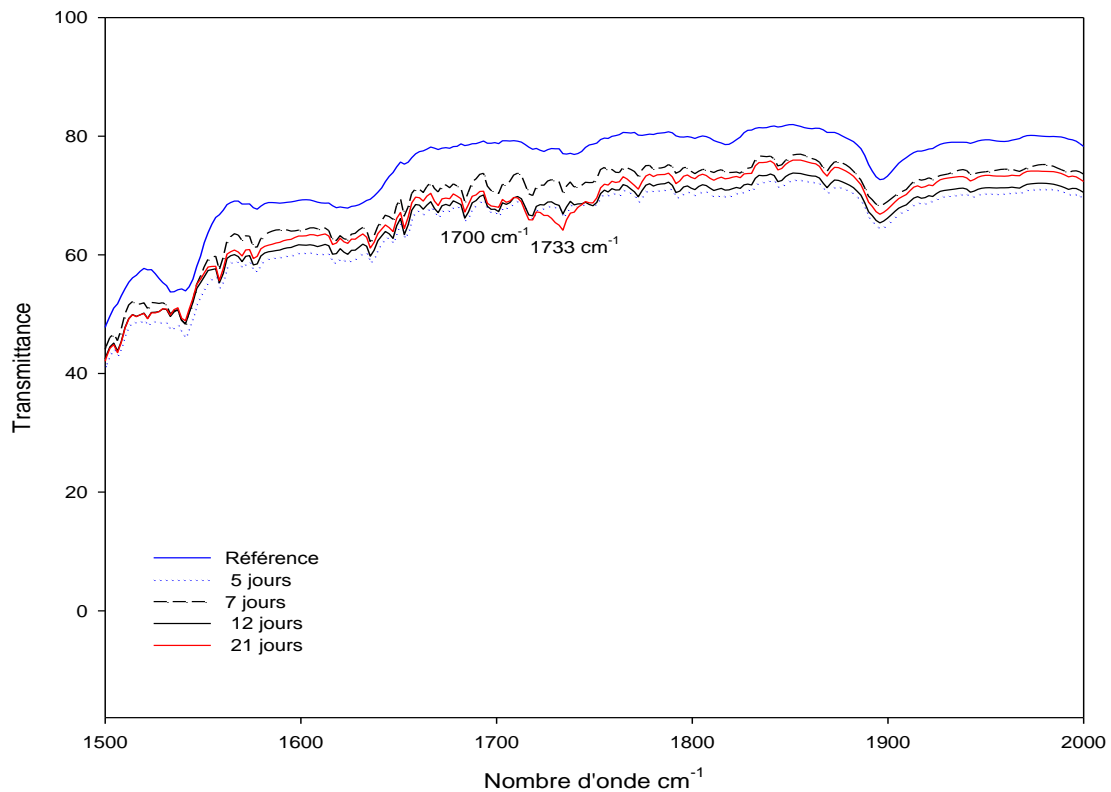
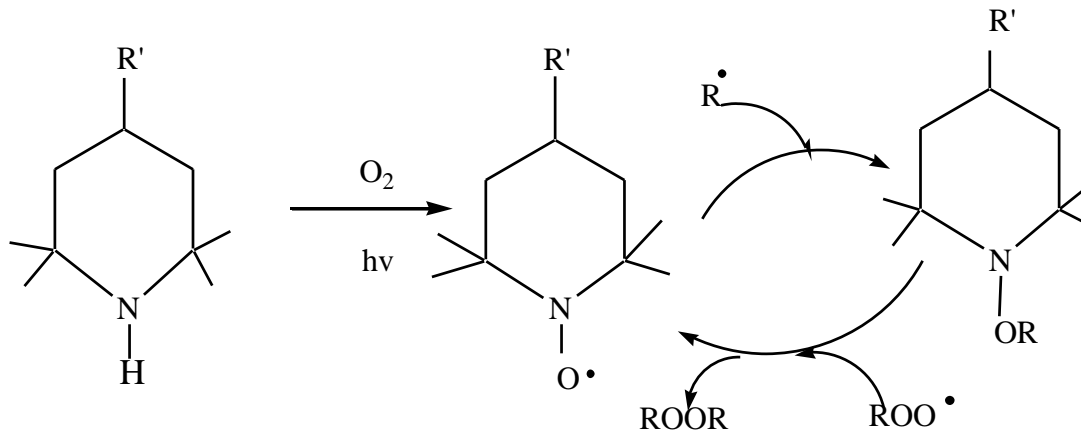


Figure 37 : Spectre IRTF des films PEBD stabilisé avant et après l'exposition en photooxydation.

On remarque que les films résistent au début d'exposition à la photooxydation jusqu'à 12 jours, où il y a l'apparition de deux bandes l'une centrée à 1700 cm^{-1} et l'autre à 1733 cm^{-1} qui caractérisent les groupements carbonyles CO et les aldéhydes respectivement [75]. L'intensité de ces bandes est faible ce que indique qu'il y a une résistance à la photodégradation. Cette résistance est due à la présence du stabilisant qui intervient (inhibiteur) et réagit peut être avec les hydroperoxydes qui se forment ou bien avec d'autres groupements tel que les acides et les alkyles. La présence du stabilisant (HALS) assure la protection du polymère de la lumière donc sert à augmenter la durée de vie de ces films. La réaction de la protection des polymères par le stabilisant est donnée ci-dessous [79].



III.4.3. EFFET DE LA PHOTOOXYDATION SUR LA CRISTALLINITE DES FILMS PEBD STABILISE

Après avoir effectué les analyses UV et IRTF des films PEBD stabilisé par les HALS qui nous ont permis de connaître le rôle de stabilisant, on cherche est-ce que la structure est influencé par l'oxydation ou bien non. Pour cette raison on détermine le taux de cristallinité de ces films. Les résultats obtenus sont schématisés sur la figure 38.

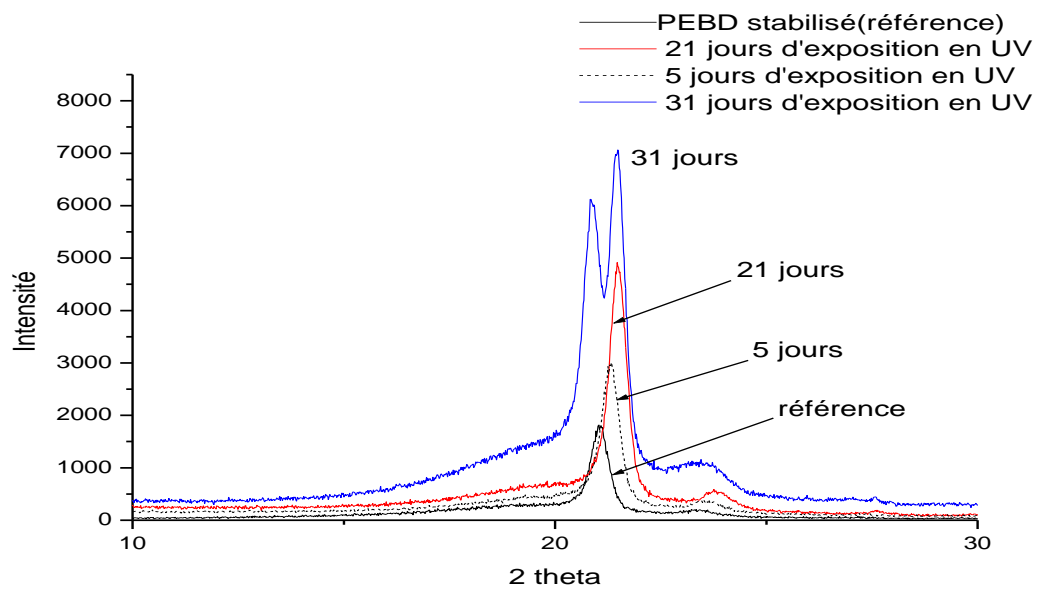


Figure 38: Spectres de diffraction des rayons X des films PEBD stabilisé avant et après l'exposition en photooxydation

La figure 38 représente les spectres de diffraction des rayons X des films PEBD stabilisé par les HALS exposés en photooxydation. On remarque la diminution de l'intensité du pic centré à 21 (2theta) en fonction du temps d'exposition. Pour confirmer ce résultat on a déterminé le taux de cristallinité de ces films. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 39. On observe la diminution de taux de cristallinité en fonction du temps d'exposition, ce qu'indique qu'il y a réticulation des chaînes qui est due peut être à l'effet cage comme le montre la réaction 21 (chapitre I) du mécanisme qui est proposé par Bolland et Gee [49, 50].

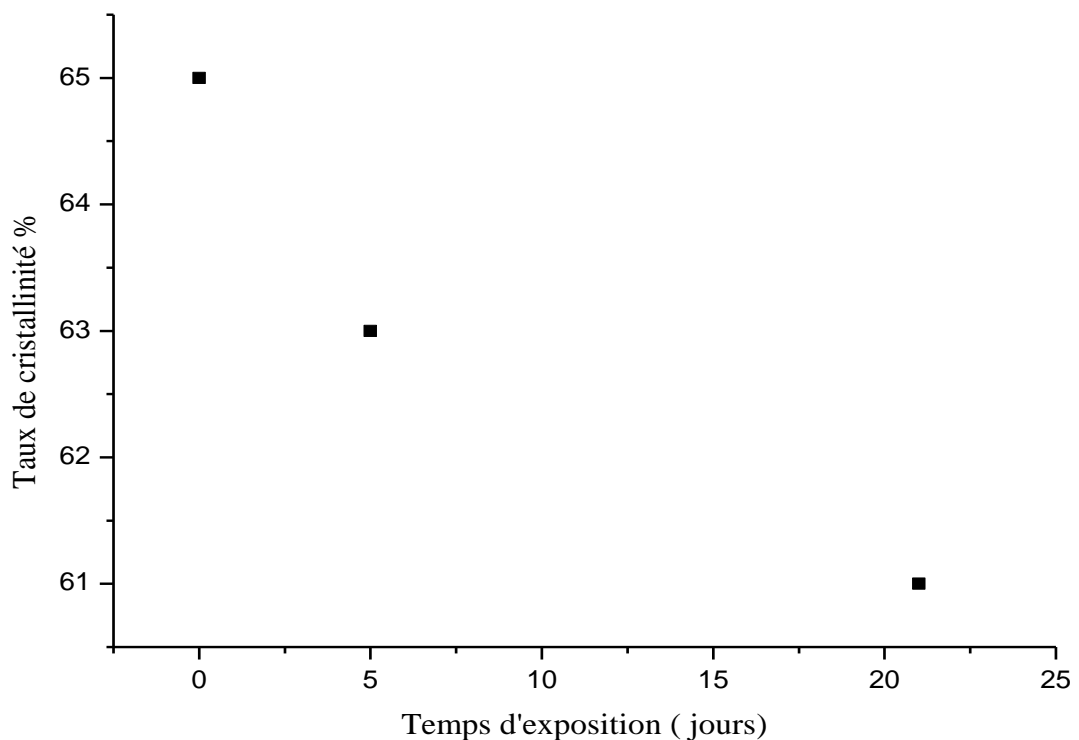


Figure 39 : Evolution de taux de cristallinité des films PEBD stabilisé exposé à la photooxydation.

CHAPITRE IV

BIODEGRADATION DES FILMS PEBD

IV. BIODEGRADATION DES FILMS PEBD STABILISÉS PAR DES HALS ET D'AUTRES NON STABILISÉS

La biodegradation des films PEBD non stabilisé et stabilisé par les HALS a été estimée par la mesure de la perte de masse en fonction du temps d'incubation dans le sol et dans les boîtes de Pétri en présence d'*Aspergillus niger*. Par la mesure de taux de cristallinité en fonction du temps d'incubation dans le sol. Par l'allongement à la rupture. Les résultats obtenus sont discutés ci-dessous

IV.1. BIODEGRADATION DANS LES BOITES DE PETRI

IV.1.1. EVOLUTION DES CULTURES D'ASPERGILLUS NIGER SUR LES FILMS

Les films PEBD non stabilisé et stabilisé par les HALS ont été oxydés en thermooxydation à des températures 80, 90 et 100 °C où bien en photooxydation. Puis ont été incubés pendant un mois dans des boîtes de pétri en présence d'*Aspergillus*. La croissance de l'*Aspergillus* sur la surface de ces films a été suivie visuellement, ce test nous a permis d'avoir l'idée sur la susceptibilité des films à la biodégradation. Les résultats obtenus sont schématisés sur les figures 40 et 41.

La figure 40 représente les cultures d'*Aspergillus niger* dans un milieu nutritif sur les films PEBD non stabilisé exposés en photooxydation. On observe dans le cas des films non oxydés (films de références) aucune croissance d'*Aspergillus niger* donc on lui affecte l'indice 0. Par contre on observe une légère croissance pour les oxydés à 5 jours dans ce cas on lui affecte l'indice 1 indiquant une croissance moins de 10%.

La figure 41 représente les cultures d'*Aspergillus niger* dans un milieu nutritif sur les films non stabilisés oxydés par la thermooxydation. On n'observe aucune croissance d'*Aspergillus niger* dans le cas des films exposés en thermooxydation à 80°C, on lui attribue l'indice 0. Par contre dans le cas des films exposés en thermooxydation à des températures 90 et 100°C. On remarque la présence des traces de la croissance d'*Aspergillus* sur les films, on lui affecte alors l'indice 1. La croissance de l'*Aspergillus niger* est expliquée par l'assimilation des films dégradés par les microorganismes autrement dit l'introduction des groupements carbonyles (acides,

CHAPITRE IV : BIODEGRADATION DES FILMS PEBD

aldéhydes...) aux chaînes polymères facilite la susceptibilité du polymère par les microorganismes.

Les figures 42 et 43 représentent les cultures d'*Aspergillus niger* dans un milieu nutritif sur les films stabilisés oxydés en thermooxydation ou bien en photooxydation. On remarque la présence des traces de la croissance d'*Aspergillus* sur les films, on lui affecte donc l'indice 1. Pour confirmer cette croissance on a procédé à la détermination de la perte de masse de ces films en fonction du temps d'exposition. Les résultats obtenus sont mentionnés sur les figures 44, 45 et 46.

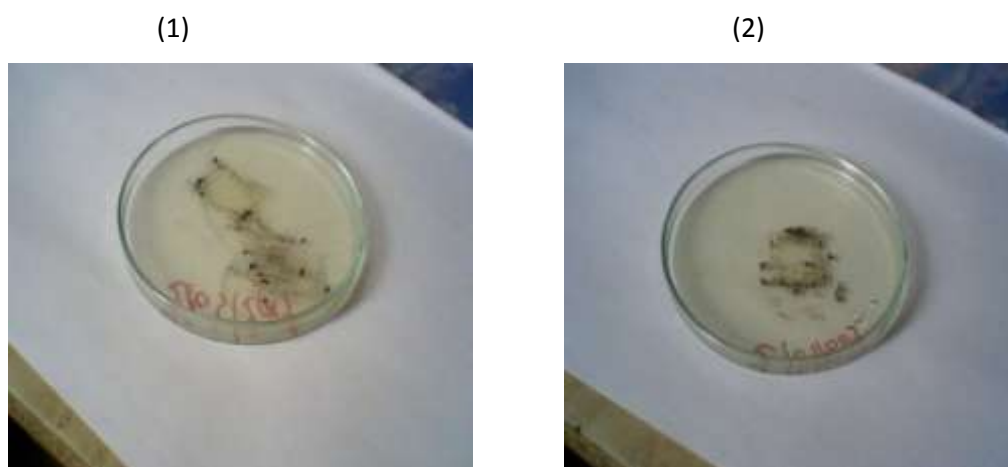


Figure 40 : Evolution de la croissance de l'*Aspergillus* sur les films PEBD non stabilisé exposés en photooxydation.

(1) (PEBD non stabilisé (référence), (2) 5 jours en photooxydation

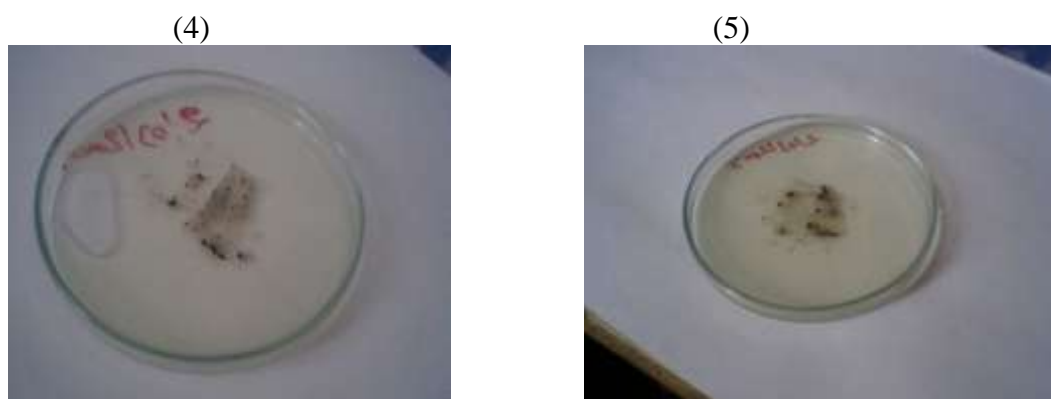


Figure 41 : Evolution de la croissance de l'*Aspergillus* sur les films PEBD non stabilisé exposés en thermooxydation.

(4) 27 jours en thermooxydation à 100°C, (5) 19 jours en thermooxydation à 90°C

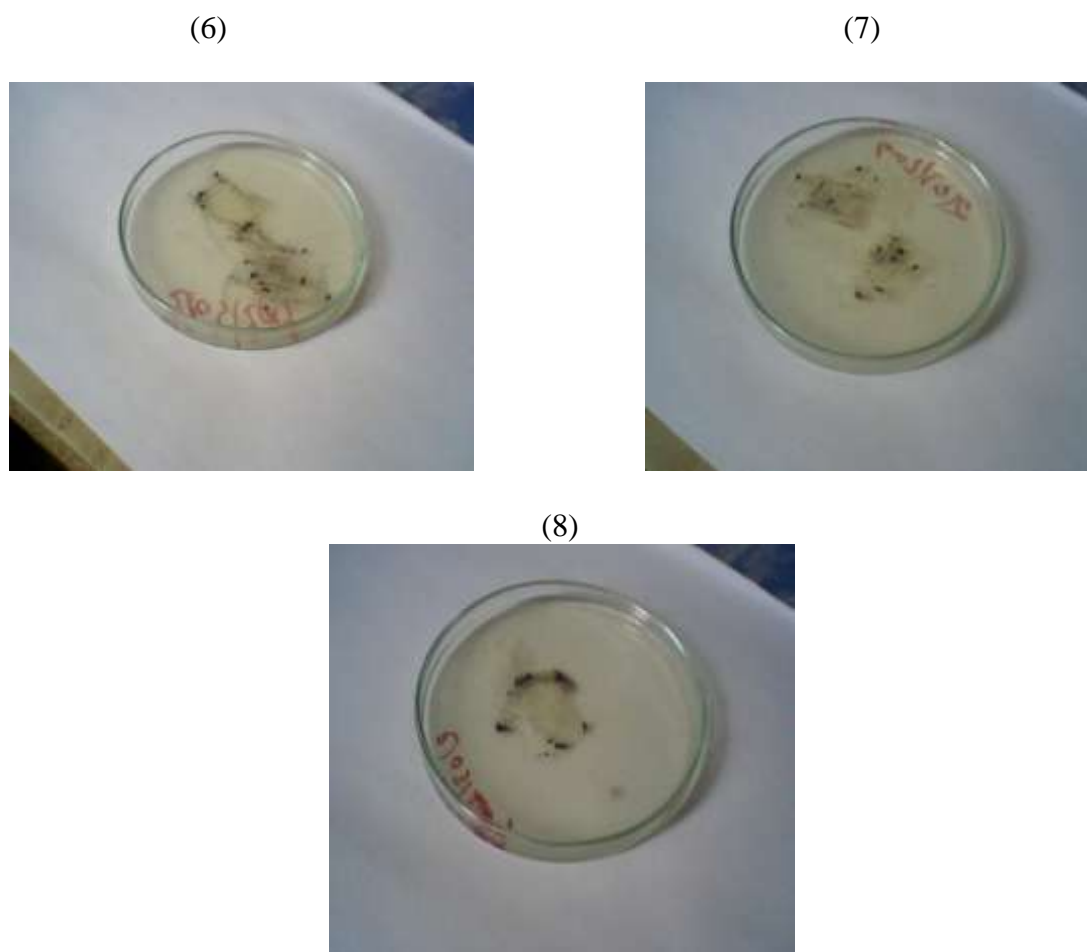


Figure 42 : Evolution de la croissance de l'Aspergillus sur les films PEBD stabilisé exposés en photooxydation.

(6) PEBD stabilisé (référence), (7) 1 jour en photooxydation, (8) 5 jours en photooxydation

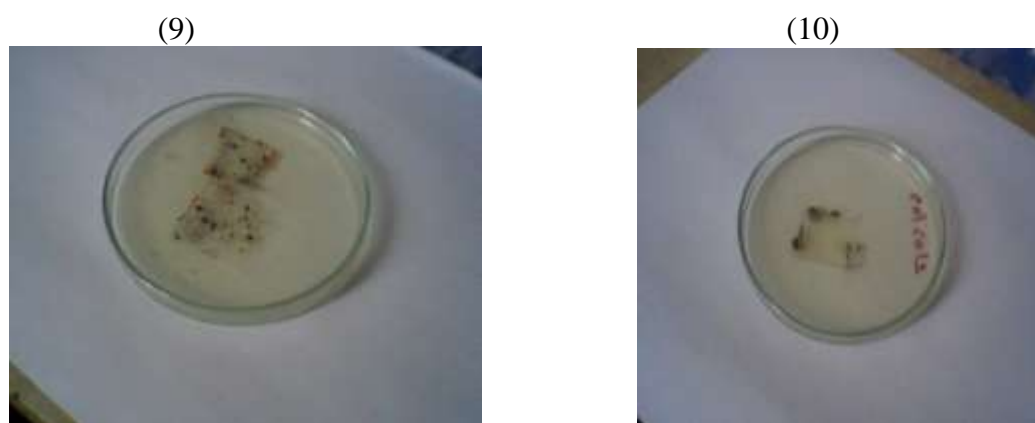


Figure 43 : Evolution de la croissance de l'Aspergillus sur les films PEBD stabilisé exposés en thermooxydation.

(9) 92 jours en thermooxydation à 90°C, (10) 28 j en thermooxydation à 80°C

CHAPITRE IV : BIODEGRADATION DES FILMS PEBD

IV.1.2. EVOLUTION DE LA PERTE DE MASSE EN FONCTION DU TEMPS L'INCUBATION

La figure 44 représente l'évolution de la perte de masse des films PEBD non stabilisé et stabilisé exposés en photooxydation puis incubés pendant 30 jours dans les boîtes de Petri en présence d'*Aspergillus*. Ces résultats expliquent ce qu'on a observé visuellement. On note que les films stabilisés résistent à la biodégradation au début d'exposition. Par contre les films non stabilisé après 1 journée seulement d'exposition en photooxydation, la perte de masse des films est celle consommée par l'*Aspergillus* estimée à 0,24 %. Cette valeur atteint 0,68 % dans les 5 jours d'exposition. Toutefois, elle atteint 0,19 % dans le cas des films stabilisés. On remarque que la perte de masse augmente avec le temps d'exposition en thermooxydation. Mais la biodégradation du polyéthylène oxydé reste faible. Les valeurs de la perte de masse obtenues dans le milieu de culture sont représentées dans le tableau 8.

Tableau 8 : Evolution de la perte de masse de différents films en présence d'*Aspergillus niger*.

Échantillon	Type d'oxydation	Perte de masse %	Indice
PEBD non stabilisé (référence)	0	0	0
PEBD non stabilisé	1 jour en photooxydation	0,24	1
PEBD non stabilisé	5 jours en photooxydation	0,68	1
PEBD stabilisé (référence)	0	0	0
PEBD stabilisé	5 jours en photooxydation	0,19	1

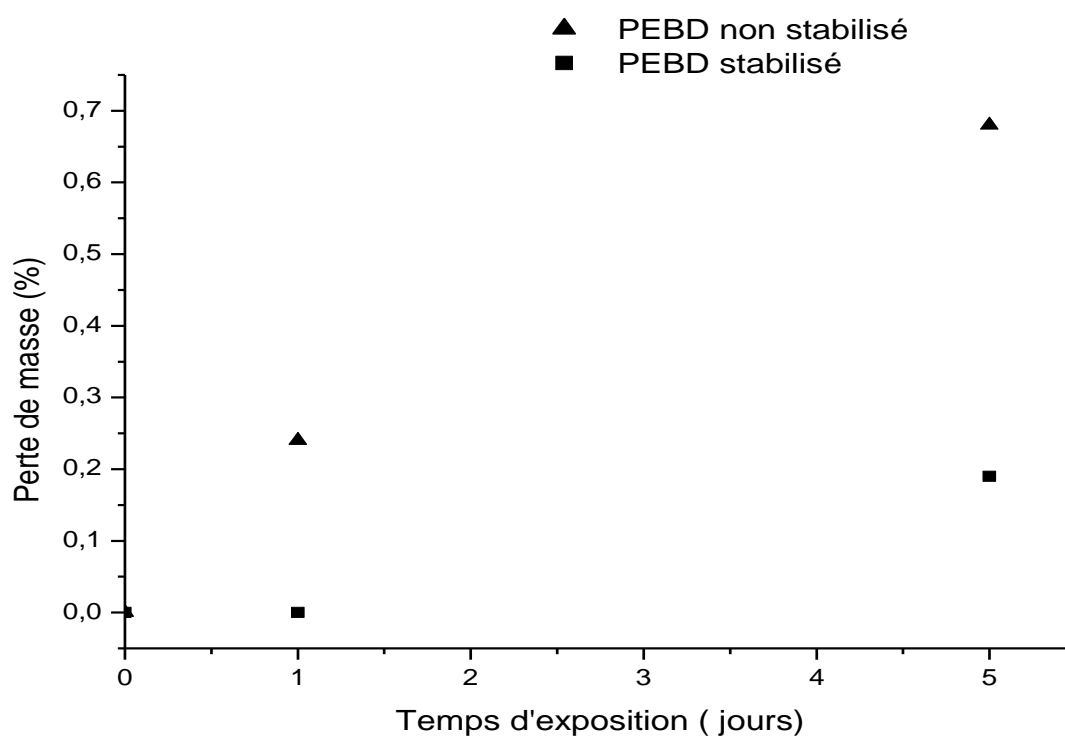


Figure 44 : Perte de masse des films PEBD non stabilisé et stabilisé par les HALS en fonction du temps d'exposition en photooxydation.

Les figures 45 et 46 représentent la perte de masse des films PEBD non stabilisé et stabilisé en fonction du temps d'exposition en thermooxydation à des températures 80, 90 et 100°C incubés pendant 30 jours dans les boîtes de pétri en présence d'*Aspergillus niger*. On remarque que la perte de masse dans le cas des films exposés à 80°C est nulle ce qui confirme ce que on a observé sur les boîtes de Petri (aucune croissance de l'*Aspergillus niger*). Ainsi on remarque que la perte de masse des films PEBD non stabilisé est supérieure à celle des films stabilisés.

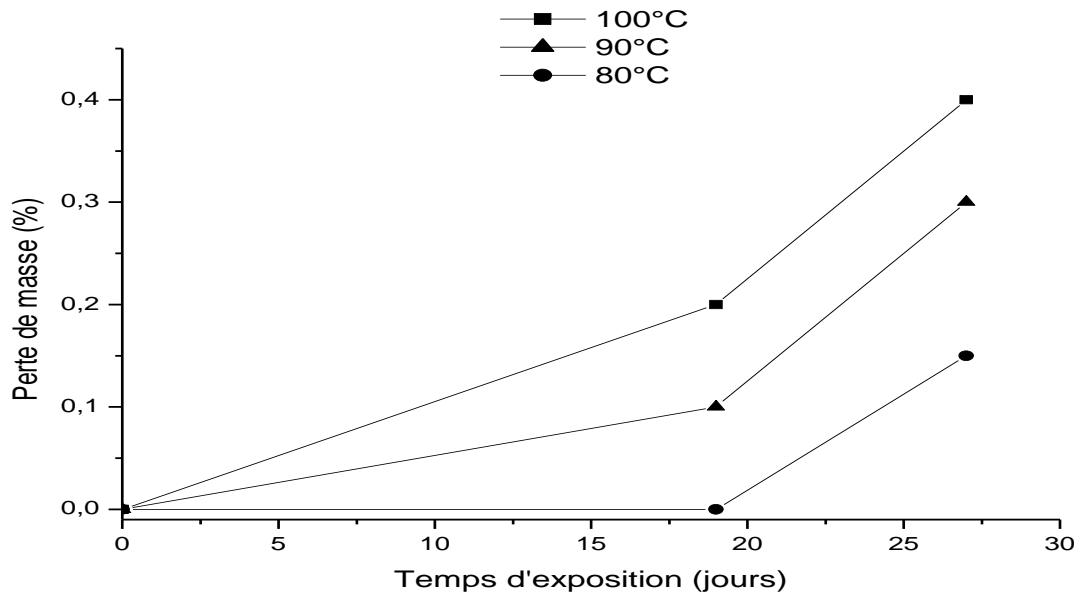


Figure 45 : Perte de masse des films PEBD non stabilisé en fonction du temps d'exposition en thermooxydation à des températures 80, 90 et 100°C.

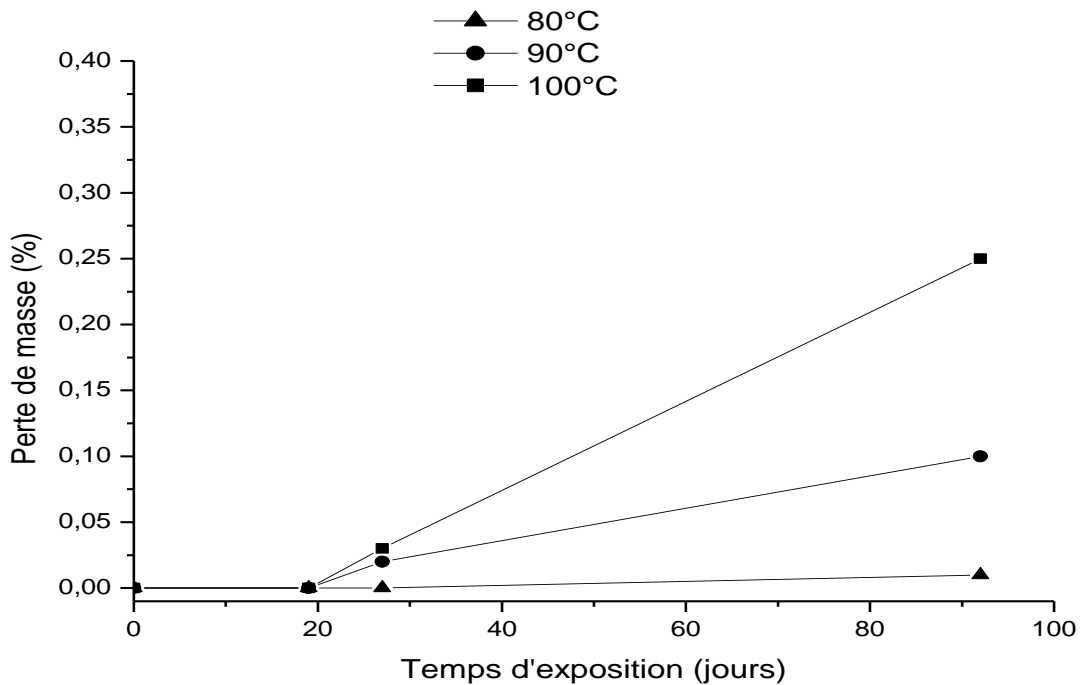


Figure 46 : Perte de masse des films PEBD stabilisé en fonction du temps d'exposition en thermooxydation à des températures 80, 90 et 100°C.

IV.2. BIODEGRADATION DANS LE SOL

IV.2.1. EVOLUTION DE LA PERTE DE MASSE EN FONCTION DU TEMPS D'ENFOUISSEMENT

On a effectué des prélèvements chaque mois pour étudier la biodegradation dans le sol des films PEBD non stabilisé et stabilisé par les HALS exposés en thermooxydation pendant 28 jours ou bien en photooxydation, puis enfouis dans le sol. En mesurant la perte de masse de ces films. Les résultats obtenus sont mentionnés sur les figures 47, 48 et 49.

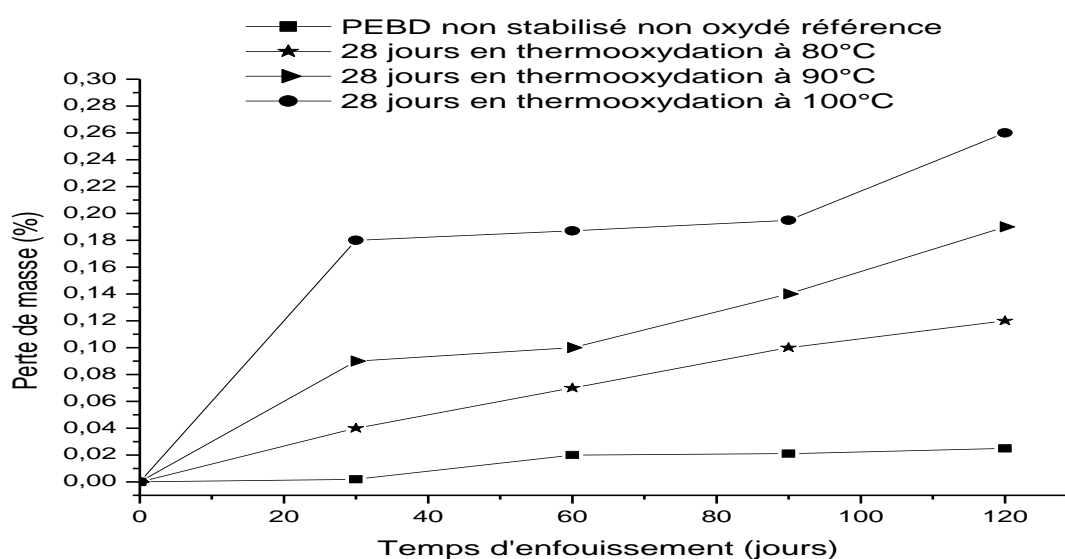


Figure 47: Evolution de la perte de masse des films PEBD non stabilisé avant et après l'exposition à 28 jours en thermooxydation à des températures 80, 90 et 100°C en fonction du temps d'enfouissement.

La figure 47 montre l'évolution de la perte de masse des films PEBD non stabilisés avant et après l'exposition pendant 28 jours en thermooxydation à des températures 80, 90 et 100°C en fonction du temps d'enfouissement. On remarque l'augmentation de la perte de masse en fonction du temps. On note que la perte de masse est très faible dans le cas de film PEBD non exposé (référence), elle a augmenté de 0 à 0,025 % dans une période de 120 jours d'enfouissement. Elle augmente avec l'augmentation de la température comme le montre les résultats sur le tableau 9.

CHAPITRE IV : BIODEGRADATION DES FILMS PEBD

Tableau 9 : perte de masse des films PEBD non stabilisé thermooxydés enfouis dans le sol

Echantillon	Augmentation de la perte de masse %
PEBD non stabilisé exposé à 80°C	de 0 à 0,12
PEBD non stabilisé exposé à 90°C	de 0 à 0,19
PEBD non stabilisé exposé à 100°C	de 0 à 0,26
PEBD non stabilisé	de 0 à 0,025

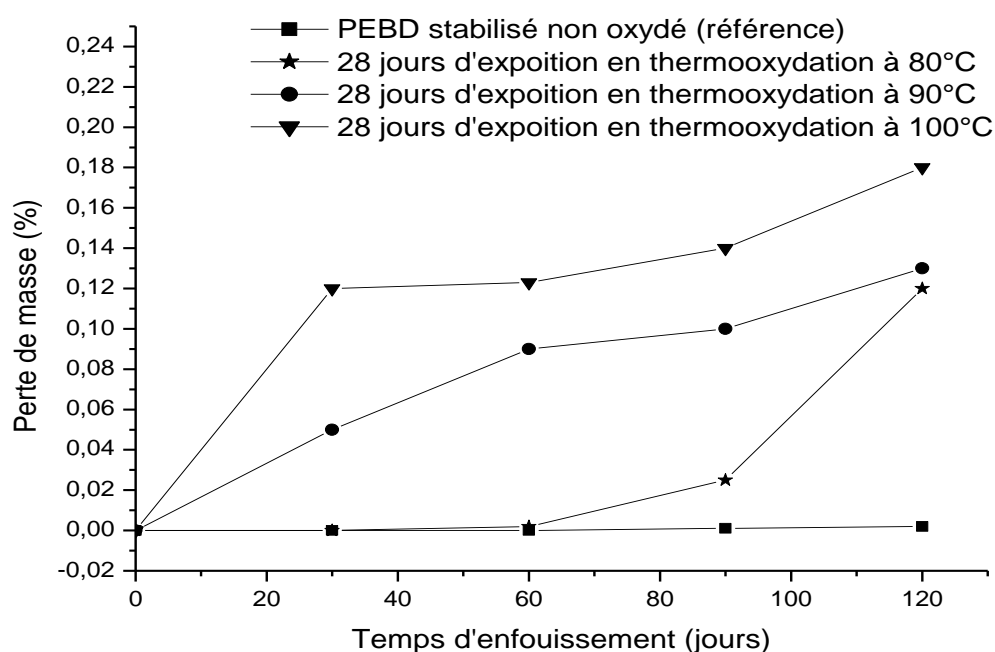


Figure 48 : Evolution de la perte de masse des films PEBD stabilisé par les HALS thermooxydés pendant 28 jours à des températures 80, 90 et 100°C en fonction du temps d'enfouissement.

La figure 48 représente l'évolution de la perte de masse des films stabilisés par les HALS avant et après l'exposition pendant 28 jours en thermooxydation à des températures 80, 90 et 100°C en fonction du temps d'enfouissement. On remarque que la perte de masse augmente avec le temps d'enfouissement et avec la température. Mais elle est faible par rapport à celle trouvée dans le cas des films non stabilisés. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 10.

CHAPITRE IV : BIODEGRADATION DES FILMS PEBD

Tableau 10 : perte de masse des films PEBD stabilisé thermooxydés enfouis dans le sol

Echantillon	Augmentation de la perte de masse %
PEBD non stabilisé exposé à 80°C	de 0 à 0,12
PEBD non stabilisé exposé à 90°C	de 0 à 0,13%
PEBD non stabilisé exposé à 100°C	de 0 à 0,18
PEBD stabilisé	de 0 à 0,002

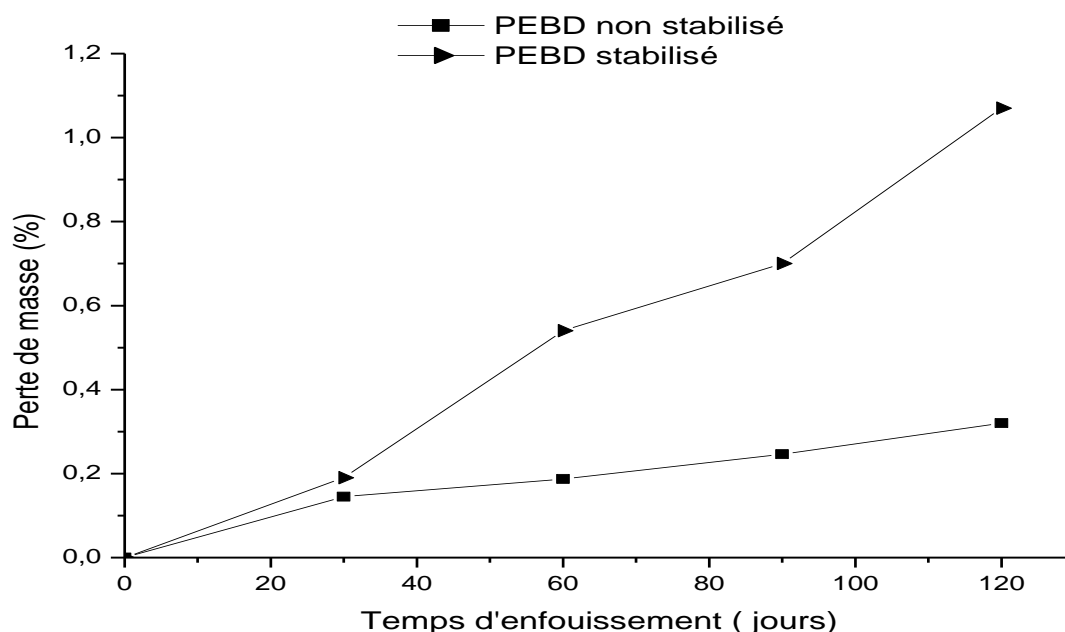


Figure 49 : Évolution de la perte de masse des films PEBD non stabilisés et stabilisés par les HALS exposés à 21 jours en photooxydation

La figure 49 montre l'évolution de la perte de masse de films PEBD non stabilisé et stabilisé par les HALS exposés à 21 jours en photooxydation puis enfouis dans le sol pendant 4 mois, on remarque que la perte de masse augmente avec le temps d'enfouissement, est atteint 1% dans la cas des films PEBD non stabilisés à 120 jours d'enfouissement dans le sol, cette perte est importante dans le cas des films non stabilisés par rapport aux films stabilisés. D'une manière générale on remarque que la perte de masse est très faible donc la biodégradation est lente.

IV.2.2. EFFET DE LA BIODEGRADATION SUR LA CRISTALLINITÉ

Pour déterminer l'influence de la biodégradation et la température de l'oxydation sur la structure des films PEBD non stabilisé et stabilisé, on a déterminé le taux de cristallinité de ces films exposés à différentes températures puis enfouis dans le sol pendant 4 mois. Les figures 50 et 51 représentent les spectres de la diffraction des rayons X des films PEBD non stabilisé et stabilisé enfouis dans le sol. On remarque que l'intensité des pics centrés à 21(2theta) augmente avec la température. On détermine le taux de cristallinité et les résultats obtenus sont représentés sur la figure 52. On note que le taux de cristallinité augmente avec la température et avec le temps d'enfouissement. Elle a augmenté de 40 à 42% pour les films non stabilisé et non oxydés. Ainsi pour les films non stabilisés exposés à la thermooxydation à 90°C pendant 150 jours le taux de cristallinité a augmenté de 40 à 68%. Ces résultats sont conformes à ceux trouvés par **M. Weiland et al** pour les films PEBD contenant un prooxydant [69], il a utilisé la DSC comme une technique d'analyse.

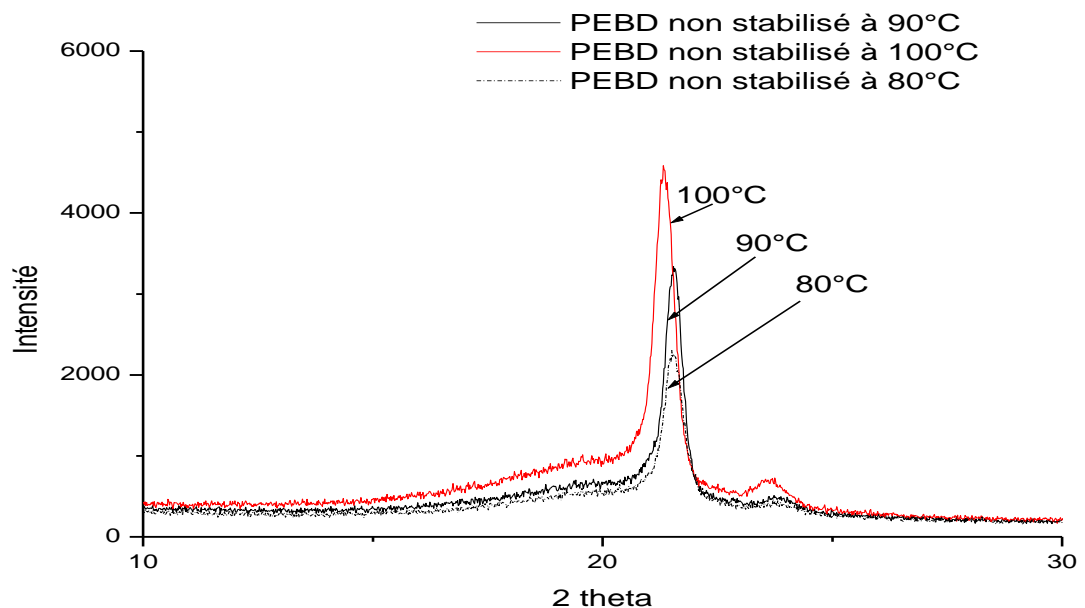


Figure 50: Spectres de diffraction des rayons X de films PEBD non stabilisé enfouis 4 mois dans le sol

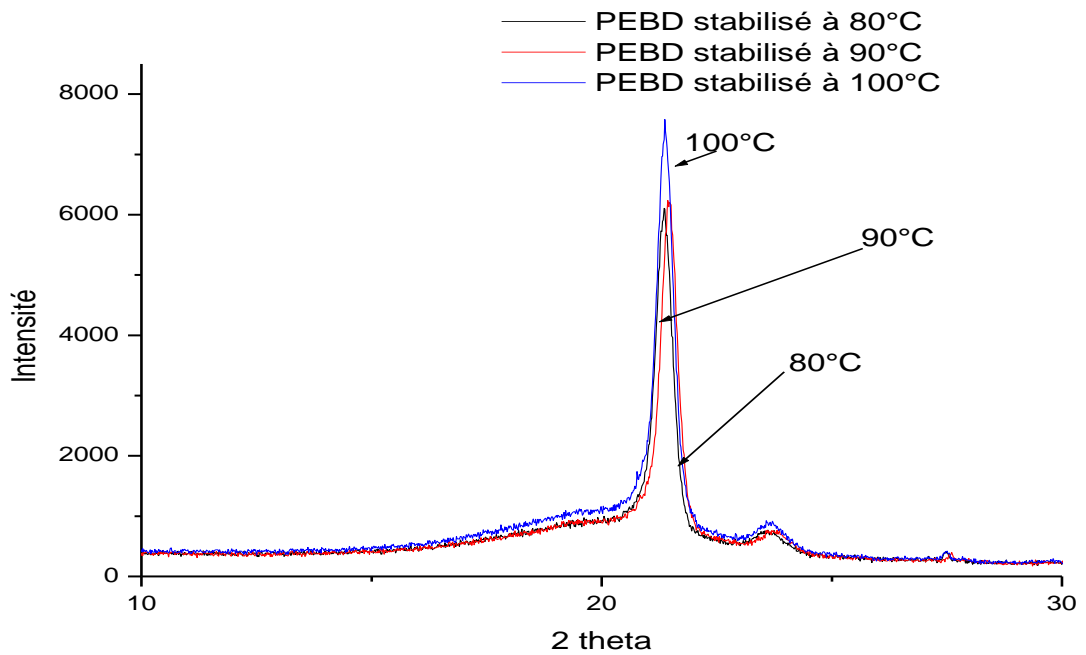


Figure 51 : Spectres de diffraction des rayons X des films PEBD stabilisé Enfouis pendant 4 mois dans le sol.

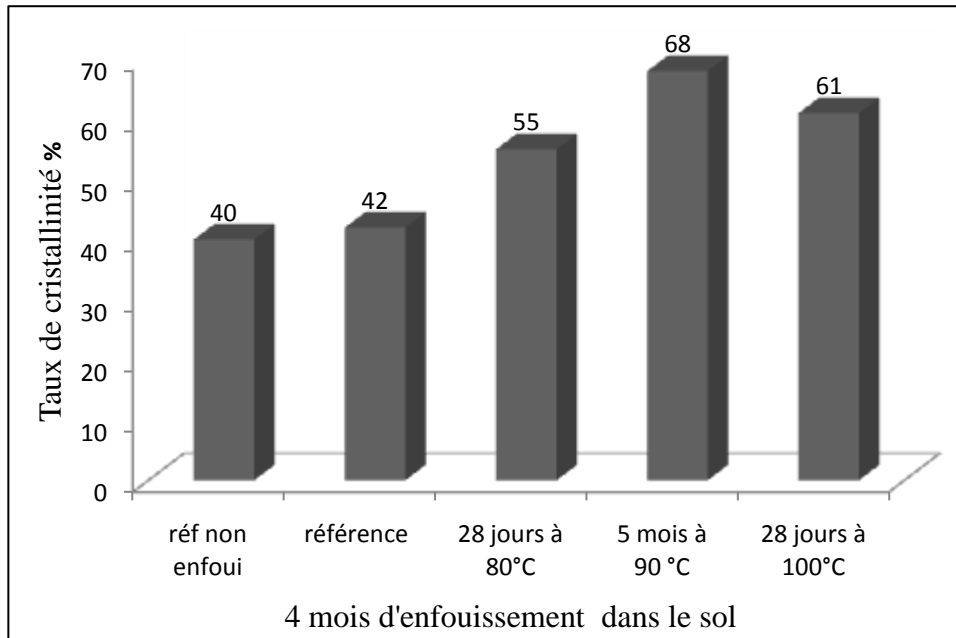


Figure 52 : Evolution de taux de cristallinité des films PEBD non stabilisé exposés en thermooxydation à des températures 80, 90 et 100°C.

IV.2.3. EFFET DE LA BIODEGRADATION SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES À LA RUPTURE DES FILMS PEBD NON STABILISÉS ET STABILISÉS PAR LES HALS

Pour étudier l'influence de la biodégradation sur les propriétés mécaniques des films PEBD non stabilisé et stabilisé thermooxydés à des températures 80, 90 et 100 pendant 28 jours, on va suivre la variation de l'allongement à la rupture en fonction du temps d'enfouissement. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 53. On remarque une diminution légère de l'allongement à la rupture pour les films non dégradés enfouis par contre pour les films enfouis qui sont déjà dégradés, on remarque une diminution lente de l'allongement à la rupture. Ce qui indique que la biodégradation de ces films est lente.

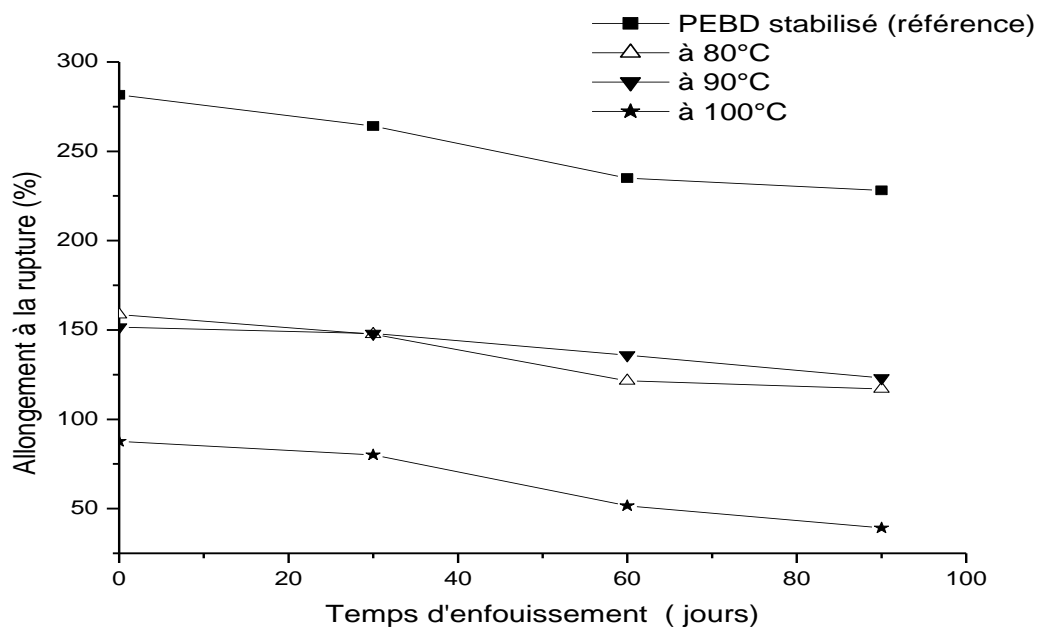


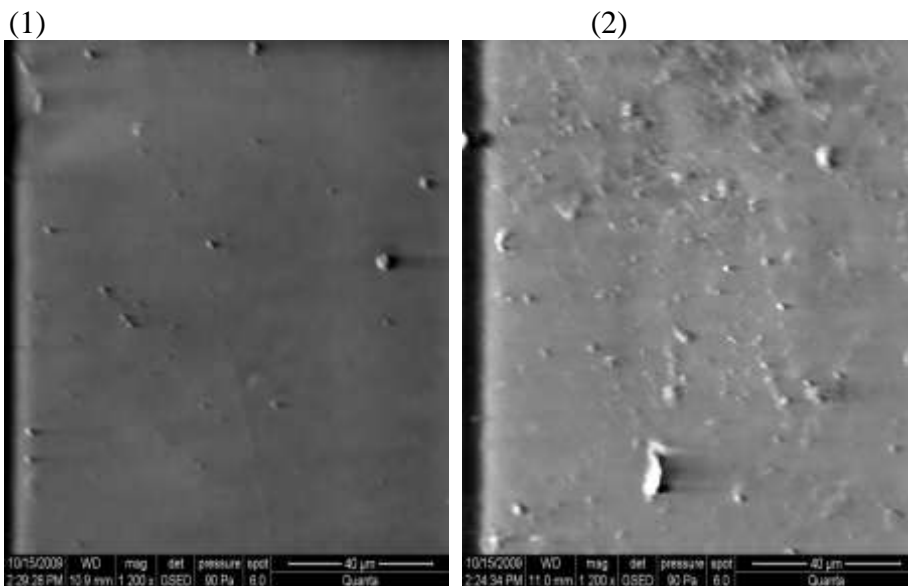
Figure 53: Evolution de l'allongement à la rupture des films PEBD stabilisé par les HALS en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.

IV.3.4. EFFET DE LA BIODEGRADATION SUR LA MORPHOLOGIE DES FILMS PEBD NON STABILISÉS ET D'AUTRE STABILISÉS PAR LES HALS

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour déterminer l'influence de la

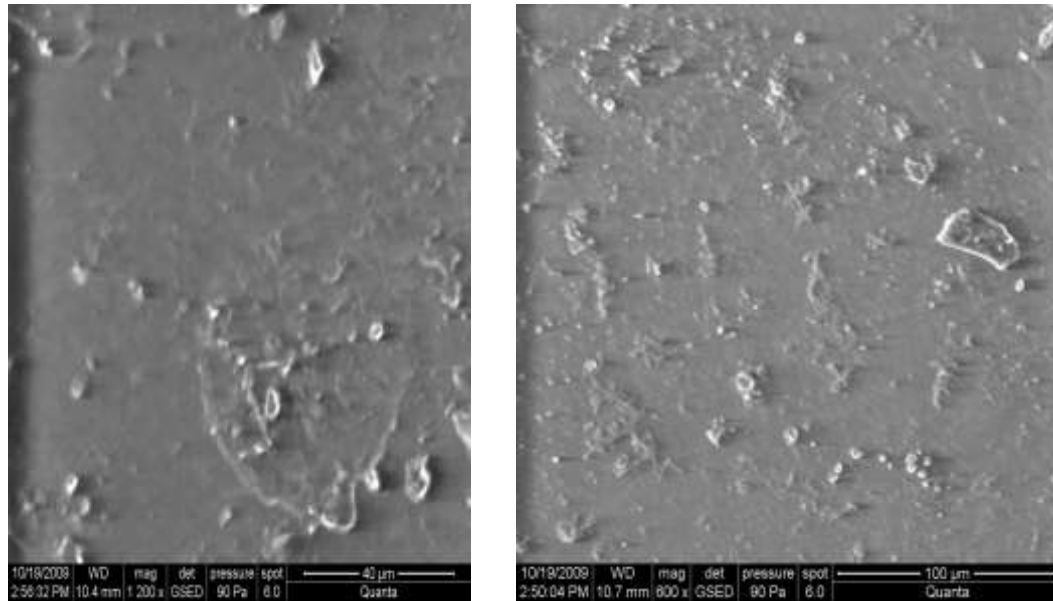
CHAPITRE IV : BIODEGRADATION DES FILMS PEBD

biodégradation sur la morphologie des films non stabilisés et stabilisés par les HALS, après les avoir oxydés en thermooxydation ou bien en photooxydation puis sont enfouis dans le sol. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures 54 et 55. On remarque dans le cas des films PEBD non stabilisés avant l'exposition (référence) la présence des impuretés sur la surface des films. Ces films ne présentent aucune traces des fissures. Par contre dans le cas des films dégradés à 80 et 100°C en thermooxydation pendant 28 jours ou bien en photooxydation puis enfouis dans le sol pendant 6 mois, on remarque le changement de la couleur des films non stabilisés (couleur claire). La présence des fissures qui indiquent que les films non stabilisés oxydés sont biodégradés. Par contre pour les films stabilisés on remarque que celles oxydés en thermooxydation à 80, 90°C et en photooxydation à 5 jours ne présentent aucun changement; autrement dit, ils résistent à la biodégradation. Toute fois, celles oxydés en thermooxydation à 100°C leurs couleurs deviennent claires et présentent des traces des fissures. Ce qui confirme les résultats trouvés précédemment (perte de masse, l'DRX).



(3)

(4)



(5)

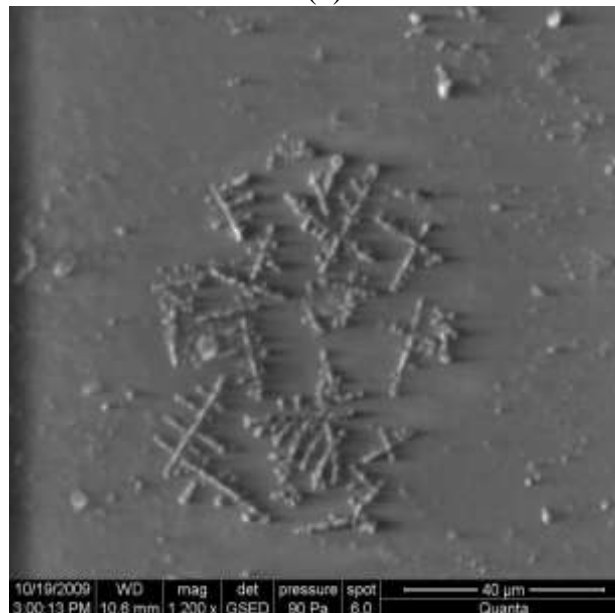


Figure 54: Morphologie des films non stabilisés oxydés en thermooxydation ou bien en photooxydation puis enfouis 6 mois dans le sol.

- (1) PEBD non stabilisé (référence), (2) photooxydé 5 jours
(3) thermooxydé à 80°C, (4) thermooxydé à 100°C, (5) thermooxydé à 90°C.

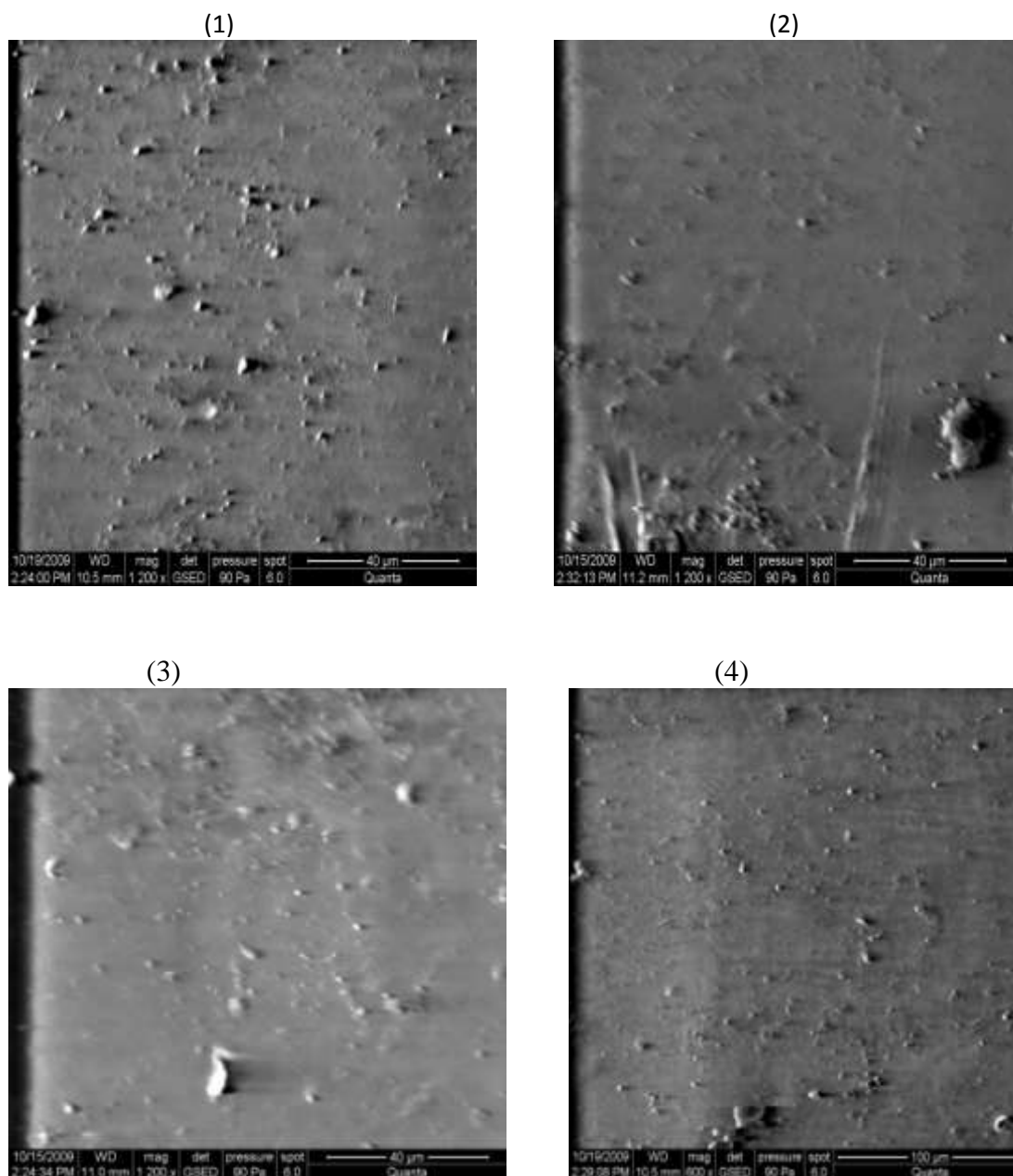


Figure 55: Morphologie des films PEBD stabilisé oxydés en thermooxydation ou bien en photooxydation puis enfouis 6 mois dans le sol.

(1) PEBD stabilisé référence, (2) photooxydé 5 jours, (3) thermooxydé à 100, (4) thermooxydé à 90°C.

CONCLUSION

CONCLUSION

Au cours de ce travail nous avons procédé à la dégradation de films de PEBD non stabilisé et stabilisé par les HALS par thermooxydation à des températures 80, 90 et 100°C et par photooxydation accélérée puis à l'étude de la biodégradation de ces films.

Les films oxydés ont été analysés par UV, l'IRTF, DRX et par le test de traction. L'oxydation a été évaluée et corrélée à l'indice des carbonyles, le taux de cristallinité et à l'allongement à la rupture.

L'indice des carbonyles des films PEBD non stabilisé thermooxydés augmente avec le temps d'exposition, il est caractérisé par les équations :

- 80°C : $I_c = 0,006 t + 0,009$ avec $R^2 = 0,988$
- 90°C : $I_c = 0,01 t - 0,003$ avec $R^2 = 0,973$
- 100°C : $I_c = 0,029 t - 0,021$ avec $R^2 = 0,979$

Toutefois, celui de films stabilisés par les HALS son augmentation est inférieure à celle de non stabilisé. Il est caractérisé par les équations :

- 80°C : $I_c = 5,27 \times 10^{-4} t + 3,99 \times 10^{-4}$ avec $R^2 = 0,984$
- 90°C : $I_c = 9,86 \times 10^{-4} t + 18,12 \times 10^{-4}$ avec $R^2 = 0,936$
- 100°C : $I_c = 11,78 \times 10^{-4} t + 31,36 \times 10^{-4}$ avec $R^2 = 0,893$

L'énergie d'activation de la réaction d'oxydation des films PEBD non stabilisé est de 1265,94 joules. Celle des films stabilisés est de 45943 joules/ moles.

La cristallinité augmente pour les films PEBD non stabilisé thermooxydés et varie de 40 à 45% pour la température 80°C, de 40 à 55% pour 90°C et de 40 à 58% pour 100°C. Elle augmente pour les films non stabilisé photooxydés de 40 à 58%. Toutefois, elle diminue pour les films PEBD stabilisé thermooxydés et varie de 65 à 58% pour la température 80°C, de 65 à 55% pour 90°C et de 65 à 53% pour 100°C.

L'allongement à la rupture des films PEBD non stabilisé diminue rapidement dans les premiers jours. Ils atteignent leurs demi-vies à 18, 9 et 6 jours pour les températures 80, 90 et 100°C respectivement. Par contre pour les films PEBD stabilisé atteignent cette durée à 12 et 38 jours pour les températures 100 et 90°C respectivement.

La biodégradation en présence d'*Aspergillus niger*, en boîte de Pétri, montre une légère croissance des microorganismes, indice d'une biodégradabilité. Les films PEBD non stabilisé thermooxydés à 100°C puis enfouis dans le sol présentent une perte de masse de 0,26%. Celui stabilisé est de 0,18%, un taux de cristallinité qui augmente de 40 à 68% pour les films non stabilisé thermooxydés à 90°C pendant 150 jours puis enfouis dans le sol pendant 4 mois.

Les résultats obtenus, malgré le temps relativement court de l'exposition, montrent que les films préalablement oxydés sont susceptibles à la biodégradation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **Sophie Grima**, thèse de doctorat, « Biodégradation de matériaux polymères à usage agricole: étude et mise au point d'une nouvelle méthode de test, analyse des produits de dégradation et impact environnemental », 2002, Université de Toulouse (France).
- [2] **E. L. Shanina & G. E. Zaikov** , « Antioxidant consumption in a stabilised LDPE-PP composition », *Polymer Degradation and Stability* 51(1996) 219-221.
- [3] **D. Briassoulis, E. Schettini**, « Analysis and Design of Low-density Polyethylene Greenhouse Films», *Biosystems Engineering* 84 (3), (2003), 303–314.
- [4] **Gerald Scott**, *Polymer Degradation and Stability* 10(1985) 97- 125.
- [5] **P. A. Dilara, D. Briassoulis**, «Degradation and Stabilization of Low-density Polyethylene Films used as Greenhouse Covering Materials », *J. agric. Engng Res.* 76 (2000), 309-321.
- [6] **N. Hassini, K. Guenachi, A. Hamou, J.M. Saiter, S. Marais, E. Beucher**, « Polyethylene greenhouse cover aged under simulated sub-Saharan climatic conditions », *Polymer Degradation and Stability* 75 (2002) 247–254.
- [7] **Marek Kotny, Jacques Lemaire, Anne-Marie Delort**, *Chemosphere* 64 (2006)1243-1252.
- [8] **Yuksel Orhan, Jasna Hrenovic, et Hanife Buyukgungor**
« Biodegradation of plastic compost bags under controlled soil conditions », *Acta Chim. Slov.* 2004, 51, 579 – 588.
- [9] **P.K. Roy, P. Surekha, C. Rajagopal, S.N. Chatterjee, V. Choudhary**, « Studies on the photo-oxidative degradation of LDPE films in the presence of oxidised polyethylene », *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 1151-1160.
- [10] **M. Scoponi, S Cimmino, M Kaci**, *Polymer Degradation and Stability* 41(2000) 7969-7980.
- [11] **D. Briassoulis**, «The effects of tensile stress and the agrochemical Vapam

- on the ageing of low density polyethylene (LDPE)
 agricultural films. Part I. Mechanical behavior », *Polymer Degradation and Stability* 88 (2005) 489-503.
- [12] **Telmo F.M. Ojeda, Emilene Dalmolin, Maria M. Forte, Rodrigo J.S. Jacques, Fatima M. Bento, Flavio A.O. Camargo**, « Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenesPolymer », *Degradation and Stability* 94 (2009) 965–970.
- [13] **Giacomo Scarascia-Mugnozza, Evelia Schettini, Giuliano Vox, Mario Malinconico, Barbara Immirzi, Stefania Pagliara**, « Mechanical properties decay and morphological behaviour of biodegradable films for agricultural mulching in real scale experiment », *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 2801-2808.
- [14] **A. Adnot¹, A. Rjeb², D. Royl^e**, *XPRESS Polymer Letters* Vol.1, No.8 (2007) 506 – 511.
- [15] **Farideh Khabbaz, Ann- Cristine Albertsson, Sigbritt**, *Polymer Degradation and Stability* 63 (1999) 127-138.
- [16] **D.Briassoulis**, « Analysis of the mechanical and degradation performances of optimised agricultural biodegradable filmsPolymer », *Degradation and Stability* 92(2007) 1115 - 1132.
- [17] **Halina Kaczmarek, Dagmara Oldak**, *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 2282 - 2291.
- [18] **Antoine Longieras**, Thèse de Doctorat, « Mise au point d'un milieu solide inerte pour l'étude de la biodégradation des polymères dans le compost », 2005, Université de Reims Champagne Ardenne.
- [19] **Nabila. Rouba**, mémoire de magister, « Etude de la biodégradation de films de polyéthylène basse densité/ amidon », 2003, Université de Bejaia(Algérie).
- [20] **Farouk. Rezgui**, thèse de doctorat, « Etude de la modification de films de polyéthylène basse densité par addition de résines naturelles », 2006, université de Sétif (Algérie).
- [21] **Souad Djellali, Nassima. Benmahmoud, Tahar Sadoun**, *Ann. Chim. Sci. Mat*, 2009, (1) 41- 48.
- [22] **Nassima Benmahmoud**, mémoire de magister « Caractérisation de Formulations à base de PEBD- amidon et étude de leur biodégradation », 1999, Université de Bejaia (Algérie).
- [23] **Emo Chiellini, Andrea Corti, Graham Swift**, « Biodegradation of thermally-oxidized, fragmentedlow-density polyethylenes », *Polymer*

- Degradation and Stability 81 (2003) 341–351.
- [24] **J. Kaloustian, P. Antonetti, A. Berrda, Y. Claire, A. Pirochaud**, Journal of Thermal Analysis, vol. 52(1998)327 - 340.
- [25] **B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu**, « Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene », Polymer Degradation and Stability 92 (2007) 231-238
- [26] **P. Sigwalt**, « Chimie macromoléculaire », Editions Techni, p 36, 1967, Paris.
- [27] **M. Kaci**, thèse de doctorat, « Etude du vieillissement naturel à Bejaia et du photovieillissement accéléré de films de PEBD stabilisé par le Tinuvin 783 », 2002, Sétif (Algérie).
- [28] **F. Gugumus**, Makromol. Chem. Macromol. Symp, 27, (1989) 25 - 84.
- [29] **Boutamdja Mabrouka**, mémoire de magister « Synthèse et caractérisation d'un absorbeur UV: le 2- hydroxy – 4 - vinyl benzophénone », 2006, université de Batna (Algérie).
- [30] **J. Pospisil, S. Nespurek**. Photostabilization of coatings. Mechanisms and performance. Prog. Polym. Sci. Vol 25(2000) 1261-1335.
- [31] **Sigbritt Karlsson, Olle Ljungquist et Ann-Christine Albertsson**,
Biodegradation of Polyethylene and the Influence of
Surfactants Polymer Degradation and Stability 21 (1988) 237-250.
- [32] **D. Briassoulis, A. Aristopoulou, M. Bonora, I. Verloft**, « Degradation Characterisation of Agricultural Low-density Polyethylene Films», Biosystems Engineering (2004) 88(2), 131-143.
- [33] **Gerald Scott**, « Consultant to the polymer Industry », The philosophy and practice
of degradable plastics, 2005, Aston University, Birmingham.
- [34] **David M. Wiles, Gerald Scott**, « Polyolefins with controlled environmental degradability », Polymer Degradation and stability 91, 2006, 1581-1592.
- [35] **Taylor et Francis**, A Review of Plastic Waste Biodegradation, « Critical Reviews in Biotechnology», 25, 243–250, 2005.
- [36] **Pierre Feuilloley, Guy César, Ludovic Benguigui, Yves Grohens, Isabelle Pillin, Hilaire Bewa, Sandra Lefaux, and Mounia Jamal**, « Degradation of

- Polyethylene Designed for Agricultural Purposes », *Journal of Polymers and the Environment*, vol 13, N0 4, (2005).
- [37] **M. M. Reddy, Rahul K. Gupta, Rakesh K. Gupta, S. N. Bhattacharya, R. Parthasarathy**, «Abiotic Oxidation Studies of Oxo-biodegradable Polyethylene », *J Polym Environ* 16 (2008), 27–34.
- [38] **Hilaire BEWA**, «Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marché Energétiques Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables », Note de synthèse. I, 2005.
- [39] **A. Sanchez-Solis, M.R. Estrada**, *Polymer Degradation and Stability* 52(1996)305-309.
- [40] **M.Kaci, F. Rezgui, T. Sadoun**, *Macromol.Symp.*127, 123-130(1998).
- [41] **F. Gugumus**, *Makromol. Chem. Macromol. Symp* 25, 1 - 22 (1989).
- [42] **Clara Strandberg**, « Long-Term Properties of Polyethylene Films –Efficiency of a Natural Antioxidant », 2006, Stockholm.
- [43] **A. C Albertsson, C. Barenstedt, S. Karisson**, « Low and high density polyethenes in prolonged series of experiments » *Solymer Degradation and Stability* 37 (1992) 163-171.
- [44] **Todus et Iring**, polyolefin oxidation: rates and products, *Acta Polymerica* 39 (1988) Nr ½.
- [45] **F. Gugumus**, «Formal kinetics of aldehyde and carboxylic acid formation in the initial stages», *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 3429-3447.
- [46] **Remili Chrifa**, mémoire de magister, « Etude et modélisation de la dégradation de films de PEBD stabilisés par les HALS(le Tinuvin 123) », 2003, Bejaia (Algerie).
- [47] **J.R. White, A.V. Shyichuk**, « Macromolecular scission and crosslinking rate changes during polyolefin photo-oxidation», *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 1161-1168.
- [48] **Lina Burman**, « Chromatography and Extraction Techniques for New Evaluation Methods of Polyolefins Long-Term Performance », *polymer technologies*
- [49] **Rochdi. Khima**, Mémoire de magistère, « Etude cinétique de la migration des stabilisants dans le film de polyéthylène basse densité », 2002 université de

Bejaia (Algérie).

- [50] **Ann-Christine Albertsoon, Sven Ove Andersson et Sigbirtt Karisson**, polymer degradation and stability 18(1987) 73-87.
- [51] **Febo Severini Raffaele Gallo**, « Some Aspects of the Environmental Photo-degradation of LDPE », Polymer Degradation and Stability 22 (1988) 53- 61.
- [52] **Gerald Scott**, « The philosophy and practice of degradable plastics », University Birmingham B4 7ET, United Kingdom, Second International Conferenc, 1990.
- [53] **P.K. Roy, P. Surekha, C. Rajagopal, S.N. Chatterjee, V. Choudhary**, « Studies on the photo-oxidative degradation of LDPE films in the presence of oxidised polyethylene », Polymer Degradation and Stability 92 (2007) 1151-1160.
- [54] **F. Gugumus**, Die Angewandte. Makromolekulare Chemie, 182(1990)111-134.
- [55] **F. Gugumus**, Makromol. Chem. Macromol. Symp, 25, (1989) 1 - 22.
- [56] **Febo Severini, Raffaele Gallo, Salvatore Ipsale**, « Environmental Degradation of Stabilized LDPE. Initial Step », Polymer Degradation and Stability 14 (1986) 341-350.
- [57] **Clara Strandberg**, « Long-Term Properties of Polyethylene Films –Efficiency of a Natural Antioxidant », Universite de Stockholm, 2006.
- [58] **J.V. Gulminea, P.R. Janissekb, H.M. Heisec, L. Akcelrudd** , « Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering », Polymer Degradation and Stability 79 (2003) 385–389.
- [59] **F. Gugumus**, Die Angewandte. Makromolekulare Chemie 176/177 (1990)2742-3051.
- [60] **F. Gugumus**, Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 2499 – 2512.
- [61] **H.A. Abd El-Rehim, El-Sayed A. Hegazy.A.M. Ali, A.M. Rabie**, « Synergistic effect of combining UV-sunlight–soil burial treatmenton the biodegradation rate of LDPE/starch blends », Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 163 (2004) 547 – 556.
- [62] **Aamer Ali Shah, Fariha Hasan, Abdul Hameed, Safia Ahmed**, « Biological degradation of plastics: A comprehensive review », Biotechnology Advances 26 (2008) 246 – 265.
- [63] **Y Claire, J. Kaloustian, O. Cerclier, C. Baudrion et A. Périchaud**, Journal of Thermal Analysis, VoL 48 (1997) 233-245.

- [64] **D. Hadad, S. Geresh and A. Sivan**, « Biodegradation of polyethylene by the thermophilic bacterium *Brevibacillus borstelensis* », *Journal of Applied Microbiology* 2005, 98, 109 – 1100.
- [65] **Farouk. Rezgui**, mémoire de magister, « Etude du vieillissement naturel de films PEBD de Skikda utilisés dans les serres agricoles », 1994, Université Houari Boumedienne (Algerie).
- [66] **J. Cazenave**, thèse doctorat « Le compromis rigidité/ durabilité du polyéthylène Haute densité en relation avec la structure de chaîne, la microstructure et la Topologie moléculaire issues de la cristallisation », 2005, Lyon.
- [67] **Jaques Verdu**, « Vieillissement physique des plastiques », *Techniques de l'Ingénieur*, A 3150,08, 1990.
- [68] **Ann-Christine Albertsson, Camilla Barenstedt, Sigbritt Karlsson and Torbjörn Lindberg**, « Degradation product pattern and morphology changes as means to differentiate abiotically and biotically aged degradable polyethylene », *Polymer* Vol. 36 No. 16, p 3075 - 3083, 1995.
- [69] **M. Weiland, A. Daro et C. David**, « Biodegradation of thermally oxidized polyethylene », *Polymer Degradation and Stability* 48 (1995) 275- 289.
- [70] **Djama .Nouria**, thèse magister, « Etude physico-chimique des déchets de PEHD utilisé en emballage alimentaire pour le conditionnement des huiles », 1996, Bejaia.
- [71] **Mario Salvalaggio, Roberto Bagatin, Marco Fornaroli, Sergio Fanutti, Stefano Palmery, Ezio Battistel**, « Multi-component analysis of low-density polyethyleneoxidative degradation », *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 2775-2785.
- [72] **M. Kaci. T. Sadoun, S. Cimmino, M.L .Lorenzo, C. Silvestre**, *J.M.S - PURE APPL. CHEM.* A36 (2), p. 253 – 274 (1999).
- [73] **L. Kupper, J.V. Gulmine, P. R.Janissek, H. M.Heise**, « Attenuated total reflection infrared spectroscopy for micro-domainanalysis of polyethylene samples after accelerated ageing within weathering chambers », *Vibrational Spectroscopy* 34(2004)63-72.
- [74] **Fusako Kawaia, Masaji Watanabeb, Masaru Shibatac, Shigeo Yokoyamac**,

- Yasuhiro Sodatec**, «Experimental analysis and numerical simulation for biodegradability of polyethylene», *Polymer Degradation and Stability* 76 (2002) 129–135.
- [75] **J.V. Gulmine, P.R. Janissek, H.M. Heise, L. Akcelrud**, « Polyethylene characterization by FTIR », *Polymer Testing* 21 (2002) 557–563.
- [76] **Czeslaw Latocha , Maria Uhniat**, «The kinetics of oxidative induction of LDPE stabilized with commercial antioxidants »,
- [77] **Febo Severini, Raffaele Gallo, Salvatore Ipsale et Natalino Del Fanti**, « Environmental Degradation of Stabilized LDPE. Later Stages », *Polymer Degradation and Stability* 17 (1987)57- 64.
- [78] **Mingguang Liu, A. Richard Horrocks et Michael E. Hall**, « Correlation of physicochemical changes in UV-exposed low density polyethylene films containing various UV stabilizers », *Polymer Degradation and Stability* 49 (1995) 151-161.
- [79] **J. Sedlar, J .Marchal, J. Petruj**, *Polymer Photochemistriy* 2 (1982) 175-207.

ANNEXE

Annexe

Tableau 11 : Surface des bandes varie en fonction du temps d'exposition de films PEBD non stabilisé en thermooxydation à des températures 80, 90 et 100°C.

Temps d'exposition (jours)	Aire de la bande centrée à 280 nm T= 80°C	Aire de la bande centrée à 280 nm T= 90°C	Aire de la bande centrée à 280 nm T= 100°C
0	0,003	0,003	0,003
7	0,133	0,268	0,291
10	0,19	0,406	0,5
18	0,218	0,555	0,6
20	0,485	0,799	0,81
23	0,643	0,822	0,96
77	0,867	1,535	1,7
92	0,89	1,573	0
162	1,5	0,522	0
177	1,752	0,461	0

Tableau 12 : Surface des bandes qui varient en fonction du temps d'exposition de films PEBD stabilisé par des HALS en thermooxydation à une température 80°C.

Temps d'exposition (jours)	0	5	10	20	77	92
Aire de la bande centrée à 290 nm	16,784	9,97	9,149	8,822	7,462	7,87
Aire de la bande centrée à 230 nm	18,757	17,05	16,379	15,325	9,54	8,43

Tableau 13 : Surface des bandes qui varient en fonction du temps d'exposition des films PEBD stabilisé par des HALS en thermooxydation à une température 90°C.

Temps d'exposition (jours)	0	5	10	20	77	92
Aire de la bande centrée à 290 nm	16,784	9,825	9,111	9,094	7,45	6,813
Aire de la bande centrée à 230 nm	18,757	14,794	13,328	13,30	9,925	7,03

Tableau 14 : Surface des bandes qui varient en fonction du temps d'exposition des films PEBD stabilisé par des HALS en thermooxydation à 100°C.

Temps d'exposition (jours)	0	5	10	20	77	92
Aire de la bande centrée à 290 nm	16,784	9,09	8,76	8,08	6,86	5,65
Aire de la bande centrée à 230 nm	18,757	9,261	8,409	8,132	6,526	5,922

Tableau 15: Evolution de l'indice des carbonyles des films PEBD non stabilisé déterminé à partir de la bande centrée à 1716 cm^{-1} .

Temps (jours)	Indice des carbonyles à T = 80°C	Indice des carbonyles à T = 90°C	Indice des carbonyles à T = 100°C
0	0,0082	0,0082	0,0082
7	0,063	0,06	0,13
13	0,09	0,116	0,37
20	0,15	0,217	0,57
77	0,31	0,83	1,67
91	1,02	1,27	2,54

Tableau 16 : Evolution de l'indice des carbonyles des films PEBD stabilisé par les HALS déterminé à partir de la bande centrée à 1733 cm^{-1} .

Temps (jours)	Indice des carbonyles à T = 80°C	Indice des carbonyles à T = 90°C	Indice des carbonyles à T = 100°C
0	0,0461	0,0461	0,0461
7	0,051	0,058	0,061
13	0,053	0,06	0,097
20	0,057	0,067	0,07
77	0,059	0,069	0,085
91	0,072	0,079	0,09

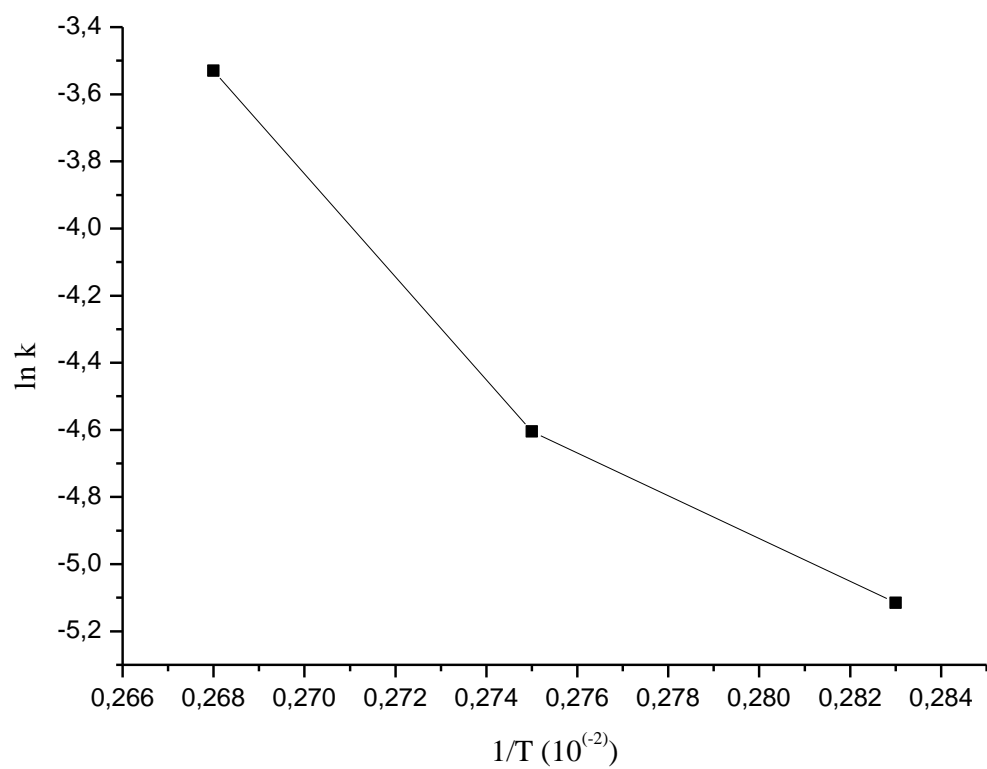


Figure 56: Variation de la constante de la formation des carbonyles en fonction de la température pour les films BPEB non stabilisé

Caractérisation du sol

1- Analyse physique

- Détermination de l'humidité résiduelle du sol.

Pour étudier le régime hydrique du sol on détermine son humidité selon la norme « NF ISO 11465 ». Les échantillons sont séchés à l'étuve à $105 \text{ °C} \pm 5\text{°C}$ jusqu'à l'obtention d'une masse constante. La différence entre le poids initial et final (après séchage) exprime la teneur en eau de l'échantillon initial [60].

$$\text{Taux d'humidité} = \frac{m_i - m_s}{m_i} \times 100$$

Telle que

m_i : masse initiale du sol

m_s : masse sec du sol

- **Analyse granulométrique du sol**

L'objectif de l'analyse granulométrique est de déterminer la composition du sol, en classant les particules minérales selon les dimensions définies. L'association Internationale de la science des sols a proposé en 1926 l'échelle d'ATTERG qui classe les dimensions comme suit [60].

Sables grossiers (SG)	$2 \text{ mm} < \varnothing > 0,2 \text{ mm}$
Sables fins (SF)	$0,2 \text{ mm} < \varnothing > 0,05 \text{ mm}$
Limons grossiers (LG)	$0,05 \text{ mm} < \varnothing > 0,02 \text{ mm}$
Limons fins (LF)	$0,02 \text{ mm} < \varnothing > 0,002 \text{ mm}$
Argiles	$\varnothing < 0,002 \text{ mm}$.

Pour déterminer la texture de la terre utilisée dans le test de la biodegradation, on suit ces étapes

- **Destruction de la matière organique**

On met 10 g de terre séchée à l'air dans un bécher de 500 ml puis on ajoute 50 ml d'eau oxygénée à 20 volumes ensuite on porte la solution sur le bain de sable en couvrant le bécher avec un verre de monte et on renouvèle les additions d'eau oxygénée jusqu'à destruction totale de la matière organique, La réaction est terminée quand toute la mousse a disparu

- **Dispersion**

On verse le contenu du bécher dans un flacon d'un litre puis, on ajoute de l'eau distillée, en dépassant pas 500 ml et on ajoute la solution de pyrophosphate de sodium à 40g/l, on agite la solution 2 heures à l'agitateur rotatif à allure modérée puis on ajoute à la suspension de l'eau distillée jusqu'un litre ensuite on transvase le contenu dans une allonge de sédimentation et on agite énergiquement par retournement en s'assurant que tout le dépôt qui a pu se faire au fond de l'allonge est remis en suspension puis on abandonne l'allonge débouchée sur une pailleasse loin de toute source de chaleur pendant le temps correspondant aux particules à prélever et on place un thermomètre dans une allonge pleine d'eau distillée. On garde cette suspension pour déterminer la granulométrie du sol.

- **Détermination des argiles et des limons**

On prélève 20 ml à 10 cm de profondeur au bout de 4 min 48 second, on vide la pipette dans une capsule de 50 ml, on sèche le contenu à 105°C.

- **Détermination des argiles**

Après 6 heures de repos de la solution de prélèvement, on prélève 20 ml à une profondeur 6.8 cm.

- **Détermination des sables**

Après l'élimination des argiles et les limons par siphonage, on récupère les sables et on les sèche à l'étuve à 105°C. Pour fractionner les sables, on utilise les tamis de diamètre 200 µm, 50 µm et 20 µm.

- **Détermination de la matière organique**

On met 1 g de terre fine broyée dans un ballon de 250 ml à col rodé muni d'un réfrigérant puis on ajoute 10 ml de bichromate de potassium à 8% et 15 ml d'acide sulfurique concentré ensuite on fait bouillir durant 5 minutes, après condensation de la première goutte on laisse le distillat à refroidir et on le transvase dans une fiole de 200 ml, en fin on fait le dosage.

- **Dosage**

On introduit 20 ml de la solution dans un bécher de 500 ml, on ajoute 150 ml de l'eau distillée et on ajoute une pincé de NaF et 5 à 8 gouttes de diphénylamine puis on titre à froid le bichromate en excès à l'aide du sel de MOHR (0,2 N) et on calcule le carbone de la matière organique en utilisant la formule suivante

C% : la différence des tombées de $\boxed{\text{MO \%} = \text{C\%} \times 1,72}$ burette en sel de MOHR entre témoin et notre échantillon est due au carbone de la prise d'échantillon et on fait la correction en multipliant par 1,72 parce que le carbone est oxydé à 98%.

2- Analyse chimique

- **Détermination de pH du sol (acidité actuelle)**

Le pH exprime la concentration du sol en ions H^+ dissocié à un instant donné, en équilibre avec d'autres ions qui se trouvent dans le milieu. Il est déterminé de la manière suivante :

Après avoir étalonné le pH-mètre à électrode en verre, on pèse 20 g de terre séchée à l'air libre puis on la place dans un bécher de 100 ml et on ajoute 50 ml d'eau distillée bouillie et refroidie, on agite énergiquement la suspension pendant quelques minutes à l'aide d'un agitateur en verre ou bien d'un agitateur magnétique et on laisse la solution 15 minutes au repos et on agite de nouveau durant une minute. Après on mesure le pH de la suspension.

- **Détermination de pH (KCl)**

On ajoute 3,72 g de KCl à la suspension qu'on a préparé pour déterminer le pH du sol

On agite pendant une minute pour dissoudre le sel

On mesure le pH de la suspension

Avant de suivre la biodegradation de films PEBD non stabilisés et d'autres stabilisés par des HALS dans le sol, on a caractérisé le sol utilisé, les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau 1.

Tableau 17: Les caractéristiques du sol utilisé dans la biodegradation des films PEBD stabilisés par des HALS et non stabilisés.

Caractéristiques chimique	Caractéristiques physique	
	Analyse granulometrique du sol	Taux de la matière organique = 3,9%
pH eau = 6.9	Argiles 6.61%	Humidité du sol = 16%
pH _{KCl} = 7	Limons fins 33.07	
	Limons grossiers 2.91	
	Sables fins 21.03	
	Sables grossiers 36.38	

Résumé

Au cours de ce travail nous avons procédé à la dégradation (thermoxydation à 80, 90 et 100°C et la photooxydation accélérée) des films PEBD puis à l'étude de la biodégradation de ces films. Les films oxydés ont été analysés par UV, IRTF, DRX et par le test de traction.

L'oxydation a été évaluée et corrélée à l'indice des carbonyles, taux de cristallinité et à l'allongement à la rupture. L'indice des carbonyles des films augmente avec le temps d'exposition et avec l'augmentation de la température. La cristallinité augmente pour les films non stabilisés. Toutefois, elle diminue pour les films stabilisés.

L'allongement à la rupture des films oxydés diminue rapidement dans les premiers jours d'exposition.

La biodégradation en présence d'*Aspergillus niger*, en boîte de Petri, montre une légère croissance des microorganismes, indice d'une biodégradabilité. Les films enfouis dans le sol présentent une faible perte de masse qui augmente avec le temps.

Les résultats obtenus, malgré le temps relativement court de l'exposition, montrent que les films préalablement oxydés sont susceptibles à la biodégradation.

Abstract

In this work we performed degradation (thermoxydation 80, 90 and 100°C and accelerated photoxydation) LDPE films and to study the biodegradation of these films. The oxidized films were analyzed by UV, FTIR, XRD and by the tensile test. Oxidation was evaluated and correlated to the carbonyl index, degree of crystallinity and elongation at break. The carbonyl index of the films increases with exposure time and with increasing temperature. The crystallinity increases for non-stabilized films. However, it decreases for films stabilized. The elongation at break of films decreases rapidly oxidized in the first days of exposure. The biodegradation in the presence of *Aspergillus Niger* in a Petri dish, showed a slight growth of microorganisms, index of biodegradability. The films buried in soil have a low mass loss increases with time. The results, despite the relatively short time of exposure, show that the previously oxidized films are susceptible to biodegradation.