

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA -Béjaïa -
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :

M^{elle} AIT BRAHAM Nawel

Mr ALLAOUA Djamel

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

Spécialité : Chimie des Matériaux

Elaboration et étude de sacs oxo-biodégradables à différents taux de stabilisant

Soutenu le :24 /06/ 2014

Devant le jury composé de :

M ^{me} ISSAADI Hamida	Département de Chimie	Présidente
M ^{me} DJAMA Nouria	Département de Chimie	Examinatrice
M ^{me} DJERADA Farida	Département de Chimie	Encadreur
Mr BENTIFOUR Khalil Kamel	Entreprise SASACE	Co- encadreur

2013-2014

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de la Société Algérienne des Sacs Enduits (SASACE) à Bousmail – wilaya de Tipaza et au laboratoire des biopolymères à l'Université Science Technologie Houari Boumediene d'Alger (USTHB) ainsi qu'au laboratoire des matériaux organiques à l'université Abderrahmane Mira de Bejaia.

*Tout d'abord, nos sincères remerciements sont adressés à notre encadreur **Madame Djerada Farida** qui a accepté de nous encadrer et qui nous a dirigés tout le long de ce travail.*

*Nous exprimons notre profonde gratitude à **Monsieur BENTIFOUR khalil Kamel**, le directeur industriel de SASACE, qui nous a acceptés pour un stage au sein de l'entreprise, nous a encadrés et nous a fait bénéficier de son expérience.*

*Nous exprimons nos vifs remerciements à **Madame ISSAADI** pour l'honneur qu'elle nous fait en présidant ce jury.*

*Nous remercions vivement **Madame DJAMA Nouriad** d'avoir accepté de juger notre travail.*

*Nous tenons aussi à remercier l'équipe du laboratoire des biopolymères de l'USTHB d'Alger, **Monsieur BENABOURA**, directeur du laboratoire, **Madame KADDOUR Samia** et **Mademoiselle HANNA** qui nous ont aidé et ont bien voulu nous consacrer leur temps. Merci à la technicienne de laboratoire qui nous a permis de caractériser nos échantillons par IRTF et MEB.*

*Nous souhaitons également remercier **Monsieur BENCHARIF Karim P.D.G** de l'entreprise SASACE ainsi que l'équipe du laboratoire de cette société, **Monsieur DRAACHOUR Rida** et **Monsieur BIDI Ahcene** pour leur disponibilité.*

*Nous exprimons notre reconnaissance à **Madame TOUATI** qui nous a orientés pour l'analyse par DRX.*

***Monsieur BENIDIRI** nous a réalisé les diagrammes de diffraction par rayons X, nous le remercions vivement.*

LISTE DE FIGURES

Figure. I.1. Représentation de la polymérisation du polyéthylène.....	3
Figure. I.2. Représentation de la polymérisation du polypropylène.....	5
Figure. I.3. Polypropylène isotactique.....	5
Figure. I.4. Polypropylène syndiotactique.....	5
Figure. I.5. Polypropylène atactique.....	5
Figure. II.6. Mécanismes de la dégradation oxydante.....	11
Figure. II.7. Mécanisme de la photo-dégradation.....	12
Figure. II.8. Réactions de la photolyse des cétones.....	12
Figure. II.9. Principales étapes du processus de biodégradation.....	13
Figure. II.10. Représentation du processus de l'oxo-biodégradation.....	15
Figure. III.11. Réflexion sur les plans réticulaires (hkl).....	21
Figure. III.12. Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et surface d'un échantillon.....	22
Figure. III.13. Poire d'interaction.....	22
Figure. III.14. Balance électronique.....	24
Figure. IV.15. Courbe représentative de la force à la rupture en fonction du temps.....	25
Figure. IV.16. Courbe représentative de l'allongement à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à 0,5, 1, 2 et 3%.....	25
Figure. IV.17. Spectre infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon à 0,5% d'additif à l'état initiale et après 1986 heures d'exposition.....	27
Figure. IV.18. Spectre infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon à 1% d'additif à l'état initiale et après 1986 heures d'exposition.....	28
Figure. IV.19. Spectre infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon à 2% d'additif à l'état initiale et après 1986 heures d'exposition.....	29
Figure. IV.20. Spectre infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon à 3% d'additif à l'état initiale et après 1986 heures d'exposition.....	30
Figure. IV.21. comparaison des spectres infrarouge en fonction de nombres d'onde pour des échantillons analysé.....	31
Figure. IV. 22. Diagramme DRX de l'échantillon à 0,5% d'additif.....	32

Figure. IV.23. Diagramme DRX de l'échantillon à 1% d'additif.....	32
Figure. IV.24. Diagramme DRX de l'échantillon à 2% d'additif.....	33
Figure. IV.25. Diagramme DRX de l'échantillon à 3% d'additif.....	33
Figure. IV.26. Image de la structure microscopique des différents échantillons exposés à l'aire libre ; (a) 0.5% d'additif, (b) 1% d'additif, (c) 2% d'additif, (d) 3% d'additif.....	34
Figure. IV.27. Evolution de la perte en masse en fonction du temps pour les Cinq échantillons.....	35
Figure. IV.28. Courbe représentative de la force à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à 0, 0.5, 1, 2 et 3% d'additif.....	36
Figure. IV.29. Courbe représentative de l'allongement à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à 0, 0.5, 1, 2 et 3% d'additif.....	37
Figure. IV.30. Spectre infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon à 0% d'additif à l'état initiale, après 1050 h et 1890 h d'exposition.....	38
Figure. IV.31. Spectre infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon à 0.5% d'additif à l'état initiale, après 1050 h et 1890 h d'exposition.....	39
Figure. IV.32. Spectre infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon à 1% d'additif à l'état initiale, après 1458 h et 1794 h d'exposition.....	40
Figure. IV.33. Spectre infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon à 2% d'additif à l'état initiale, après 1050 h et 1722 h d'exposition.....	41
Figure. IV.34. Spectre infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon à 3% d'additif à l'état initiale, après 1050 h et 1458 h d'exposition.....	42
Figure. IV.35. comparaison des spectres infrarouge en fonction de nombres d'onde pour des échantillons analysés à 60°C.....	43
Figure. IV.36 Diagramme DRX pour l'échantillon sans additif.....	44
Figure. IV.37. Diagramme DRX pour l'échantillon 0, 5% d'additif.....	45
Figure. IV.38. Diagramme DRX pour l'échantillon 1% d'additif.....	45
Figure. IV.39. Diagramme DRX pour l'échantillon 2% d'additif.....	46
Figure. IV.40. Diagramme DRX pour l'échantillon 3% d'additif.....	46
Figure. IV.41. Image de la structure microscopique des différents échantillons dans l'étuve 60°C ; (a) 0.5% d'additif, (b) 1% d'additif, (c) 2% d'additif, (d) 3% d'additif.....	47
Figure. IV.42. Evolution de la perte de masse en fonction du temps au cours de l'exposition thermique.....	48

Figure. IV.43. courbe représentative de la force à la rupture en fonction du temps.....	49
Figure. IV.44. courbe représentative de l'allongement a la rupture en fonction du temps.....	50
Figure. IV.45. spectre infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon à 0% d'additif à l'état initiale et après 840 heures d'exposition.....	51
Figure. IV.46. spectre infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon à 0,5% d'additif à l'état initiale et après 840 heures d'exposition.....	52
Figure. IV.47. spectre infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon à 1% d'additif à l'état initiale et après 840 heures d'exposition.....	53
Figure. IV.48. spectre infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon à 2% d'additif à l'état initiale et après 840 heures d'exposition.....	54
Figure. IV.49. spectre infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon à 3% d'additif à l'état initiale et après 840 heures d'exposition.....	55
Figure. IV.50. comparaison des spectres infrarouge en fonction de nombres d'onde pour des échantillons analysés à 80°C.....	56
Figure. IV.51. Diagramme DRX de l'échantillon sans additif.....	57
Figure. IV.52. Diagramme DRX de l'échantillon à 0,5% d'additif.....	58
Figure. IV.53. Diagramme DRX de l'échantillon à 1% d'additif.....	58
Figure. IV.54. Diagramme DRX de l'échantillon à 2% d'additif.....	59
Figure. IV.55. Diagramme DRX de l'échantillon à 3% d'additif.....	58
Figure. IV.56. Image de la structure microscopique des différents échantillons dans l'étuve à 80°C ; (a) 0.5% d'additif, (b) 1% d'additif, (c) 2% d'additif, (d) 3% d'additif.....	60

LISTE DE TABLEAUX

Tableau. I.1. Quelques propriétés de PE.....	4
Tableau. I.2. Quelques propriétés de PP.....	6
Tableau. IV.3. Interprétation des spectres IRTF des échantillons.....	26

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

Chapitre I : Généralités sur les polyoléfines

I.1 Le polyéthylène.....	3
I.2 Le polypropylène.....	4
I.3 Les adjuvants	7

Chapitre II La dégradation des polymères

II.1 La dégradation mécanique.....	9
II.2 La dégradation thermique.....	10
II.3 La dégradation oxydante.....	10
II.4 La photo-dégradation.....	11
II.5 La biodégradation.....	13
II.6 L'oxo-biodégradation	14

Chapitre III Partie expérimental

III.1 Matériaux utilisé dans la fabrication des sacs.....	16
III.2 Fabrication des sacs.....	17
III.3 Préparation des éprouvettes.....	20
III.3.1 Vieillissement naturel	20
III.3.2 Vieillissement thermique.....	20
III.4 Techniques d'analyse.....	21
III.4.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	21
III.4.2 Microscope électronique à balayage (MEB).....	22

III.4.3 Spectroscopie IRTF.....	23
III.4.4 Mesure de la perte de masse	24
III.4.5 Essai de traction.....	24

Chapitre IV Résultats et discussions

IV.1 Vieillissement naturel.....	25
IV.1.1 Essai de traction	25
IV.1.2 Résultats IRTF.....	26
IV.1.3 Résultats DRX.....	32
IV.1.4 Résultats MEB.....	34
IV.2 Vieillissement thermique.....	35
IV.2.1 Dans l'enceinte à 60°C.....	35
IV.2.1.1 L'évolution de la perte de masse	35
IV.2.1.2 Essai de traction	36
IV.2.1.3 Résultats IRTF.....	38
IV.2.1.4 Résultats DRX.....	44
IV.2.1.5 Résultats MEB.....	47
IV.2.2 Dans l'enceinte à 80°C.....	48
IV.2.2.1 L'évolution de la masse.....	48
IV.2.2.2 Essai de traction.....	49
IV.2.2.3 Résultats IRTF.....	50
IV.2.2.4 Résultats DRX.....	57
IV.2.2.5 Résultats MEB.....	60
Conclusion	61

LA SASACE SPA

En onze ans d'existence dont huit de production active, la société SASACE s'est imposée comme le leader dans la fabrication des emballages en polypropylène indestructibles et 100% recyclables. Deux cent trente employés y travaillent chaque jour à temps plein, sur un site s'étalant sur 10 000 m².

Ces sacs sont utilisés pour tout type d'emballages (de la semoule aux sels industriels en passant par le ciment et le plâtre) ils ont séduit les plus gros investisseurs privés nationaux et internationaux.

SASACE, Société Algérienne des Sacs Enduits, est une Spa au capital social de 460.120.000 DA. Elle est implantée à Bou Ismail, avec une capacité de production de 25 millions de sacs en 2007 qui est porté à 35 millions en 2008 et à 45 millions de sacs en 2009 à ce jour.

La qualité des produits finis et semi-finis est primordiale dans la politique de l'entreprise, pour cela un laboratoire doté de neuf employés veille au contrôle vigoureux de la qualité qui commence en amont et se poursuit à chaque maillon de la chaîne et hors de laboratoire.

L'entreprise a atteint son objectif stratégique de devenir : « la Référence Qualité du Secteur ». Ces investissements se sont focalisés, notamment sur :

- L'amélioration continue des compétences des personnels (formation/action et coaching)
- Sa mise en conformité avec les directives et normes qualité :
 - Marquage CE (2007)
 - ISO 9001 Version 2008 (2010)
 - Marque TADJ (IANOR)/ (Avril 2010)
 - ISO 14001 Version 2004 (2012)
 - Démarche ISO 26000 (2012)

Dans ce contexte et dans le cadre de son partenariat avec IANOR (Organisme de Normalisation Algérien), SASACE a érigé une nouvelle norme 100% Algérienne NA 13613 en s'appuyant sur les caractéristiques techniques de ses produits. Norme, qui sera appliquée pour l'ensemble des produits d'emballages en polypropylène.

Rien ne se perd, tout se transforme. Chez SASACE, la formule se vérifie quel que soit le type de sac fabriqué : à fond plat ou carré, avec valve ouverte. Chacun d'entre eux peut de nouveau être transformé en billes de polypropylène qui à leur tour serviront de matière première pour les sacs enduits, avec une consommation d'énergie relativement peu élevée.

Par ailleurs, le procédé même de fabrication se veut lui aussi respectueux de l'environnement, à commencer par le collage des sacs. Contrairement aux emballages en Kraft qui utilisent des colles qui infectent les sols, ceux de SASACE adhèrent par la seule force de la chaleur. En plus de ce collage thermique, l'utilisation d'encres alimentaires pour l'impression des sacs garantit au final un produit 100% recyclable.

Offre de la Spa SASACE :

SASACE fabrique :

Des sacs tissés laminés à valve et à fond Hexagonal Thermo Soudé (Sac AD STRAR)

Destiné aux produits Minéraux (Cimenteries, Plâtreries, engrais,...)



Fig. Sacs à valve à fond Hexagonal

SASACE est le seul producteur mondial de sacs ciment en polypropylène oxo-biodégradable et à 100% écologique, avec une impression à base d'encre à eau, fruit de longues années de recherche et développement en collaboration avec l'université de pise (Italie).

Introduction

Durant les vingt dernières années, il y a une augmentation continue de la production des produits d'emballage en plastique [1]. Les polyoléfinés (PE, PP, etc..) constituent la famille de polymères la plus employée [2]. Ce sont des matériaux synthétiques qui peuvent être facilement fabriqués pour donner des produits finis avec différentes propriétés. Ils sont généralement utilisés dans plusieurs domaines industriels et domestiques tels que l'emballage alimentaire, sacs poubelle, films de serre agricole, conduites d'adduction d'eau, isolation des câbles électriques, etc. [3].

Ces applications sont accompagnées d'une quantité toujours croissante de déchets de matières plastiques, parce que de tels produits tendent à s'accumuler dans la nature causant de sérieux problèmes écologiques et de pollution de l'environnement. La plupart des déchets de plastiques se dégradent lentement dans les conditions naturelles. Des possibilités de recyclage sont limitées et la combustion pose aussi un problème.

Dans ce contexte, l'élaboration de nouveaux emballages biodégradables ou comestibles constitue un choix très intéressant afin de réduire le volume de déchets des matériaux d'emballage synthétiques. [4]

La dégradation de plastiques inutilisés par les différents moyens devient une des alternatives pour s'occuper de tels problèmes. Une large variété de polymères synthétiques absorbe la radiation (UV) ultraviolette solaire et subit une photo-oxydation et des réactions thermo-oxydatives qui ont pour résultat la dégradation de ce matériaux.

La biodégradation offre une autre route, la plus efficace et attrayante à la gestion des déchets de l'environnement. Les mécanismes impliqués dans la biodégradation sont complexes en raison de l'action réciproque de différents processus d'oxydation qui sont provoqués par la présence d'oxygène dans l'air, par les micro-organismes ou par la combinaison des deux [5].

C'est important de distinguer entre les différents types de plastiques biodégradables. Les deux types principaux sont les oxo-biodégradables et les hydro-biodégradables. Dans les deux cas la dégradation commence avec un processus chimique (oxydation et hydrolyse respectivement), suivi par un processus biologique. Les deux types émettent du CO₂ quand ils se dégradent, mais l'hydro-biodégradable peut émettre aussi du méthane (gaz à effet de serre ayant un pouvoir réchauffant très élevé). Les deux types sont des compostables, mais seulement l'oxo-biodégradable peut être recyclé économiquement.

Introduction

L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement des sacs plastiques oxo-biodégradables en polypropylène et polyéthylène sous l'effet de la température et sous l'effet du climat, en fixant l'additif biodégradable à 1% et en faisant varier la concentration du stabilisant vis-à-vis de la lumière et de la température

La première partie de ce mémoire définit les différents types de dégradation que peut subir un polymère.

La deuxième partie est consacrée à la description du processus expérimental utilisé dans cette étude et la méthode employée pour la fabrication des sacs oxo-biodégradables et les types de vieillissements, ainsi que les techniques d'analyses utilisés.

Enfin, la troisième partie de ce travail est consacrée à la présentation et à l'interprétation des résultats obtenus au cours de l'étude effectuée sur les sacs oxo-biodégradables.

Il est généralement reconnu que les polyoléfines (polyéthylène et polypropylène) sont bio-inertes, c'est-à-dire, ils sont très résistants à l'assimilation par les micro-organismes comme les champignons, les bactéries et analogues. Cela n'est pas surprenant puisque les surfaces de matériaux et objets fabriqués à partir de polyoléfines sont hydrophobes et ainsi empêcher la croissance de la microflore sur eux [6].

I.1 Le polyéthylène (PE)

Polyéthylène est un nom générique utilisé afin de décrire les polyoléfines issues de la polymérisation de l'éthylène. Ce sont probablement les polymères les plus couramment utilisés, en effet ils sont employés pour la fabrication des sacs plastiques, des bouteilles d'emballage et de certains jouets. Il en existe de nombreux types mais ceux-ci sont généralement classés en deux grandes familles qui se définissent en fonction de leur masse volumique :

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

Le polyéthylène est un matériau thermoplastique obtenu par polymérisation de l'éthylène (C_2H_4) menant à des macromolécules composées par la répétition du motif $-(\text{CH}_2)-$ (Figure 1).



Figure 1 : Représentation de la polymérisation du polyéthylène.

Au sein de cette macromolécule, l'association des atomes entre eux est réalisée par les forces chimiques de cohésion que sont les liaisons covalentes [7].

Tableau 1 : Quelques propriétés de PE [8]

Propriétés	Unités	PEBD	PEHD
Masse volumique	g/cm ³	0,918 – 0,935	>0,955
Indice de fluidité	g/10mn	0,2 – 6	0,3 – 18
Contrainte à la traction au seuil d'écoulement	MPa	8 – 15,5	25 – 30
Résistance à la rupture	MPa	9 – 23	30 – 35
Allongement à la rupture	%	150 – 1000	500 – 1100
Module d'élasticité en traction	MPa	200 – 500	800 - 1100

Quelques applications des films PE

Il s'agit des plus importantes applications. Les usages sont variés. Le polyéthylène doit alors répondre à plusieurs caractéristiques : souplesse ou rigidité, aptitude à être étiré en film mince, résistance à la déchirure, transparence, pouvoir de rétraction, résistance des soudures alimentaire...

Selon les applications, on cherche des combinaisons de certaines de ces propriétés. Les secteurs utilisateurs sont les suivants : la sacherie, l'industrie : emballage thermo rétractables, films pour la construction. L'hygiène : couche bébés, la plasticulture : serres, tunnels...

I.2 Le polypropylène (PP)

Le polypropylène provient de la polymérisation du monomère propylène. Le mode de synthèse le plus répandu actuellement est le procédé de catalyse hétérogène Ziegler Natta qui conduit à l'obtention du polypropylène isotactique. D'autres modes de synthèse permettent l'obtention de conformations atactiques (position aléatoire du groupement méthyle) ou syndiotactiques (position alternée du groupement méthyle). Le polypropylène se caractérise par plusieurs propriétés intéressantes comme une faible densité (0,9 g/cm³), une relative stabilité thermique et une bonne résistance à la dégradation grâce auxquelles le large champ de ses applications industrielles en fait un des polymères le plus utilisé. Ses propriétés sont

déterminées principalement par sa structure mais sa masse moléculaire joue également un rôle important. En effet, plus la masse moléculaire est grande, plus les chaînes moléculaires sont longues, donc plus elles présentent des difficultés à s'arranger parallèlement les unes aux autres, ce qui influence la structure du polypropylène [9].



Figure 2 : Représentation de la polymérisation du polypropylène.

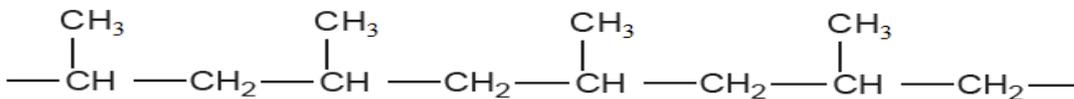


Figure 3 : Polypropylène isotactique.

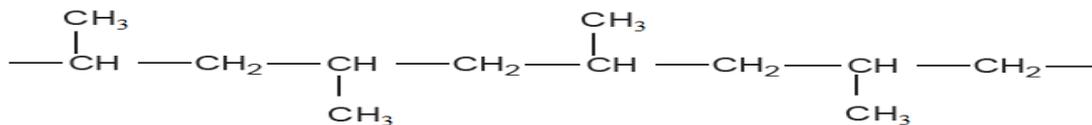


Figure 4 : Polypropylène syndiotactique

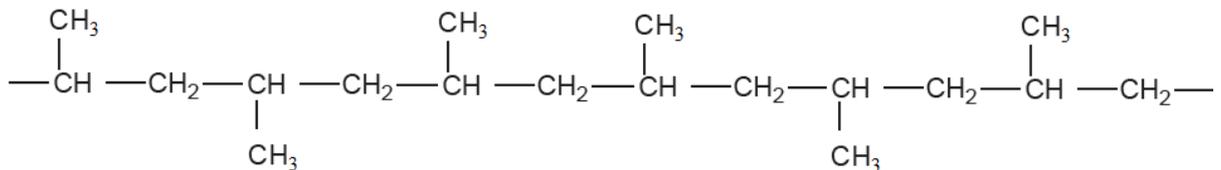


Figure 5 : Polypropylène atactique.

Le PP isotactique se répartisse en 3 familles

- **Les homopolymères** : ils sont obtenus par polymérisation d'un seul monomère.
- **Les copolymères statistiques** : ils sont obtenus par copolymérisation du propylène et d'éthylène.
- **Les copolymères séquencés (à bloc)** : ils sont obtenus par la polymérisation successive du propylène puis d'éthylène.

Tableau 2 : Quelques propriétés de PP [8]

Propriétés	Unités	PP homopolymère	PP copolymère séquencé	PP copolymère statistique
Masse volumique	g/cm ³	0,900 0,905	0,900 – 0,905	0,900
Indice de fluidité	g/10mn	2,5 50	3 – 40	5
Contrainte à la traction au seuil d'écoulement	MPa	32	24 –24	24
Allongement à la rupture	%	800 – 1000 -	800 – 1000	–
Module d'élasticité en traction	MPa	1000 – 1200 -	1000	–

Quelques applications des films PP

Le PP peut se présenter sous forme de films extrudés, de récipients à parois minces injectés, de barquettes thermoformées ou de corps creux.

- Sous la forme de films bi-orientés simple et, de plus en plus, Co-extrudés, le PP est utilisé pour l'emballage des denrées alimentaires vu sa faible perméabilité à la vapeur d'eau.
- Le film non orienté trempé est employé pour l'emballage des produits textiles (chemise...) pour lesquels l'aspect visuel et la rigidité priment sur toute autre considération. Ce type de films est thermoscellable [10].

I.3 Les adjuvants

Les adjuvants sont incorporés et disposés dans la matrice du polymère lors de sa formulation afin d'améliorer sa mise en forme ou certaines de ses caractéristiques. On distingue principalement :

Les stabilisants thermiques

Ils sont destinés à retarder ou à supprimer les phénomènes contribuant à altérer la structure du polymère pendant leurs mises en œuvre ou lors de leurs utilisations. Ils sont utilisés en faible concentration (< 3). On notera les principaux types suivants :

- a) **Les antioxydants** : ils retardent l'oxydation thermique qui dégrade notamment les propriétés mécaniques du polymère. Ils sont utilisés en particulier pour le polyéthylène, les élastomères... en très faible concentration, afin de ne pas modifier les propriétés physiques et la couleur du polymère. Ce sont les phénols, les amines, les phosphates, le noir de carbone...
- b) **Stabilisants vis-à-vis de la lumière** : ce sont des pigments organiques en particulier le noir de carbone et les absorbeurs de rayonnement ultraviolet qui empêchent la pénétration des UV dans le polymère.

Les charges

Dans le but de diminuer le coût de la pièce et d'améliorer certaines propriétés mécaniques ou des propriétés spécifiques on relève :

- a) Charge d'origine minérale en poudre : carbonate de calcium naturel, silice, talc, argile, noir de carbone...
- b) Charge organiques : la farine de bois (faible coût), amidon (afin d'améliorer la biodégradabilité), poudre élastomère (antichoc).
- c) Charge métallique : afin de rendre la matrice organique partiellement conductrice (ajout de paillettes métalliques : de cuivre, zinc...).
- d) Charges renforçantes : afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques.

Autre adjuvants

Il existe d'autres adjuvants tels que les colorants/pigments qui permettent la réalisation de formules colorées et transparentes (TiO_2 , ZnO ...), les antistatiques qui évitent l'accumulation des charges électriques sur la surface du polymère (phosphate organique, les amines ou les esters), les ignifugeants qui rendent plus difficile l'amorçage ou la propagation de la combustion d'un polymère, les lubrifiants qui sont utilisés dans le but de diminuer le frottement entre le polymère et un métal [10-12].

La Société américaine pour l'Essai et le Matériel (ASTM) et l'Organisation internationale pour la Standardisation (ISO) ont défini la dégradation comme “un processus irréversible menant à un changement significatif de la structure d'une matière, typiquement caractérisée par une perte de propriétés (l'intégrité, le poids moléculaire, la structure ou la force mécanique) et/ou la fragmentation.

Quand les plastiques sont exposés à un environnement durant une période, il se produit un effondrement de l'architecture macromoléculaire avec une fragmentation qui est visible. Cela correspond au début de dégradation. Dans l'environnement ce processus compte sur une combinaison de différents mécanismes et de facteurs. [11].

II.1 La dégradation mécanique

Les films thermoplastiques peuvent subir plusieurs dégradations mécaniques sous les conditions de terrain. Fréquemment, au niveau macroscopique, les dommages ne sont pas visibles immédiatement, mais la dégradation pourrait commencer au niveau moléculaire. Les facteurs mécaniques ne sont pas prédominants pendant le processus de biodégradation, mais les dommages mécaniques peuvent l'activer ou l'accélérer.

Dans les conditions de terrain, les tensions mécaniques agissent dans la synergie avec les autres paramètres abiotiques (la température, les radiations solaires et les produits chimiques). [10].

II.2 La dégradation thermique

La dégradation thermique a lieu quand le polymère est exposé à de hautes températures. Le taux de dégradation dépend de la stabilité du polymère.

La dégradation thermique des polymères est inséparable de leur mise en œuvre. En général, les polymères sont peu stables au moment de la mise en œuvre qui se fait à des températures très élevées (180°C à 350°C) [12].

Divers types de dégradation sont possibles, le plus élémentaire est le processus de pyrolyse qui intervient à l'état fondu lors du malaxage qui s'accompagne de la rupture d'un certain nombre de liaisons chimiques.

Dans ces conditions les polymères sont très sensibles à l'oxydation induite par des traces d'oxygène présents dans les malaxeurs de mis en œuvre.

Et dans le processus de la pyrolyse on à deux cas à considérer :

- La dégradation statistique qui procède par une rupture homolytique, qui se traduit par la formation de radicaux libres qui disparaissent par divers mécanismes.
- Et la dépolymérisation qui se traduit par scission de chaîne jusqu'à obtention du monomère [13].

II.3 La dégradation oxydative

Les matériaux polymères sont le plus souvent utilisés dans notre milieu naturel qui est le milieu atmosphérique, ils sont donc en contact avec l'oxygène.

Leur caractère organique et la nature des agressions qu'ils subissent font par ailleurs qu'ils soient le siège de processus radicalaires (faisant intervenir des radicaux libres) or les radicaux libres ont la propriété de réagir très rapidement avec l'oxygène, d'où l'importance des processus d'oxydation dans la dégradation [13].

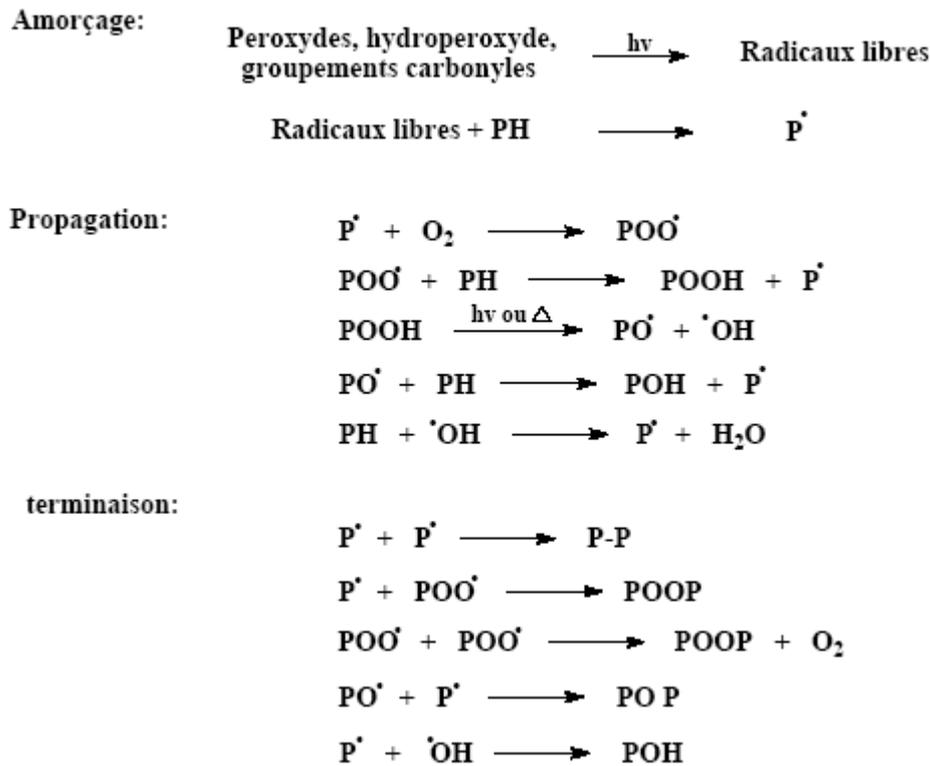


Figure 6 : mécanisme de la dégradation oxydante

II.4 La photo-dégradation

La photo-dégradation implique la tendance naturelle pour la plupart des polymères pour subir une réaction graduelle avec l'oxygène atmosphérique en présence de la lumière. Typiquement un agent photo-sensibilisant est engagé pour accélérer cette tendance naturelle.

Le mécanisme de photo-dégradation implique l'absorption de lumière UV qui mène alors à la génération de radicaux libres. Un processus d'auto-oxydation se produit et mène à la désintégration éventuelle du plastique. Le mécanisme et les produits de l'oxydation lancée par la chaleur sont semblables à ceux qui proviennent de la photo-oxydation comme le montre la figure 7.

On croit que l'instabilité des polyoléfines est provoquée par la présence d'impuretés (telles que carbonyle et groupes d'hydroperoxydes) qui se forment pendant la fabrication ou le traitement des produits polyoléfines.

La fig. 1 illustre certains des produits formés comme résultat de la photo-dégradation du polyéthylène. Le groupe d'hydroperoxydes ($-\text{CH}-\text{OOH}$) est le produit d'oxydation primaire qui sont thermalement et photolytiquement instable. Il se décompose pour produire deux radicaux, dont chacun peut participer à un processus de réaction en chaîne.

La présence de groupes carbonyles dans un polymère dégradé indique que l'oxydation est survenue et signifie aussi que la matière est vulnérable à la dégradation.

Les cétones qui sont introduites sur le squelette carboné du polymère par la photo-oxydation peuvent subir la dégradation de Norrish I et/ou la dégradation de Norrish II [14].

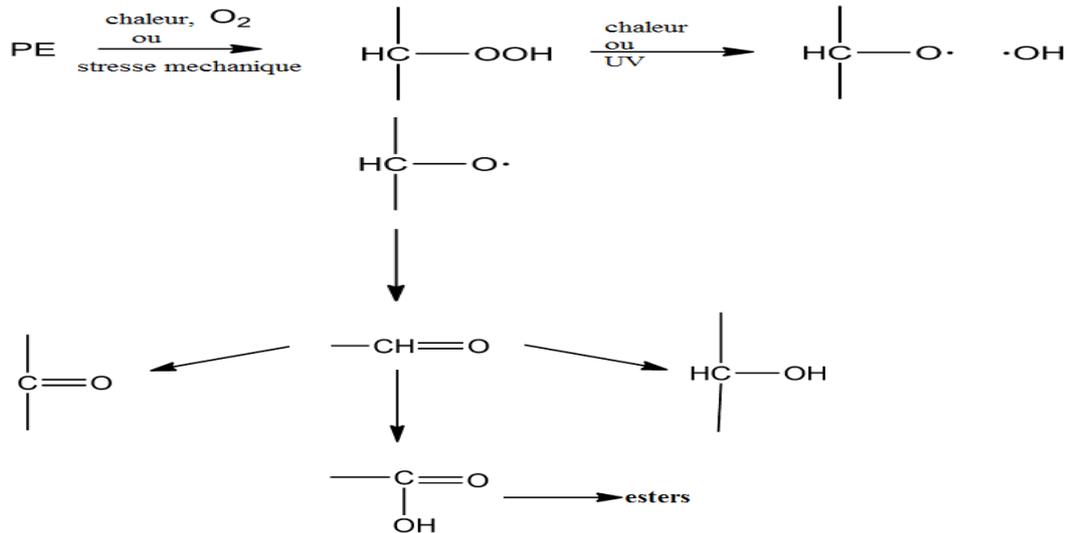


Figure 7 : Mécanisme de la photo-dégradation.

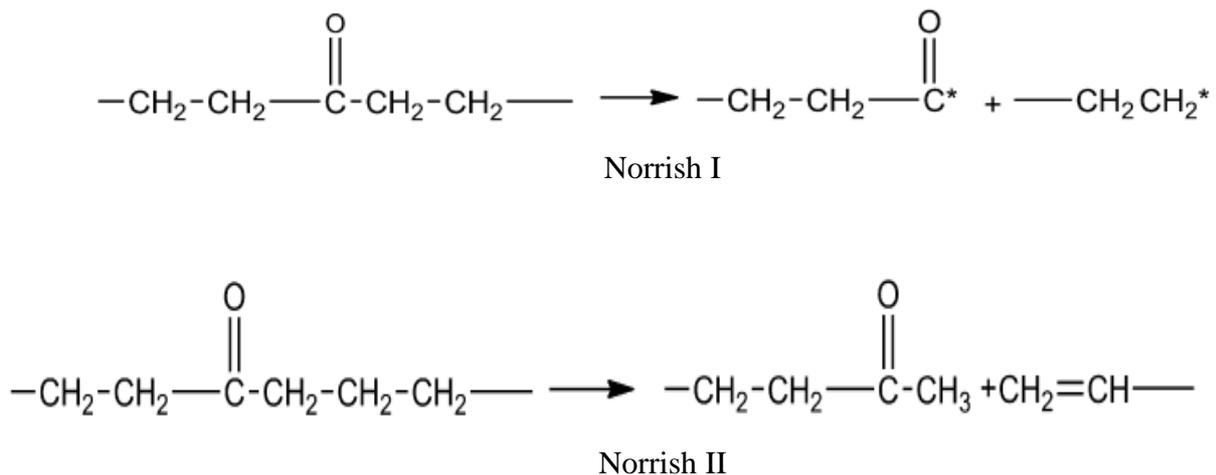


Figure 8 : réaction de la photolyse des cétones.

II.5 La biodégradation

Le terme de biodégradation signifie une fragmentation des chaînes par l'action des microorganismes, avec une perte des propriétés mécaniques ou avec une modification chimique. La structure du matériau se simplifie pour finalement se convertir en eau, dioxyde de carbone et/ou méthane, une nouvelle biomasse. La biodégradation est donc une dégradation catalysée par des micro-organismes.

La biodégradation a lieu en deux étapes : La dégradation primaire (ou partielle) et la dégradation totale. La première étape correspond à des ruptures de chaînes du polymère. Au cours de cette phase, la surface de contact entre le polymère et les micro-organismes augmente. Ainsi, la décomposition des macromolécules en chaînes plus courtes peut avoir lieu. Cette étape a généralement lieu à l'extérieur des cellules microbienne en raison de la taille et de l'insolubilité de ces macromolécules. Les enzymes extracellulaires sont responsables de ces ruptures. Ce sont des endo-enzymes (clivage au hasard des liaisons internes des chaînes polymères) ou des exo-enzymes (clivage des unités monomères terminales de la chaîne principale) [15].

La deuxième étape correspond à la minéralisation. Lorsque les fragments oligomères formés sont suffisamment petits, ils sont transportés à l'intérieur des cellules où ils sont bio-assimilés par les micro-organismes, puis minéralisés. Il y a alors formation de différents gaz (CO_2 , CH_4 , N_2 , H_2), d'eau, de sels, de minéraux et d'une nouvelle biomasse. Ces deux étapes sont représentées ci-après.

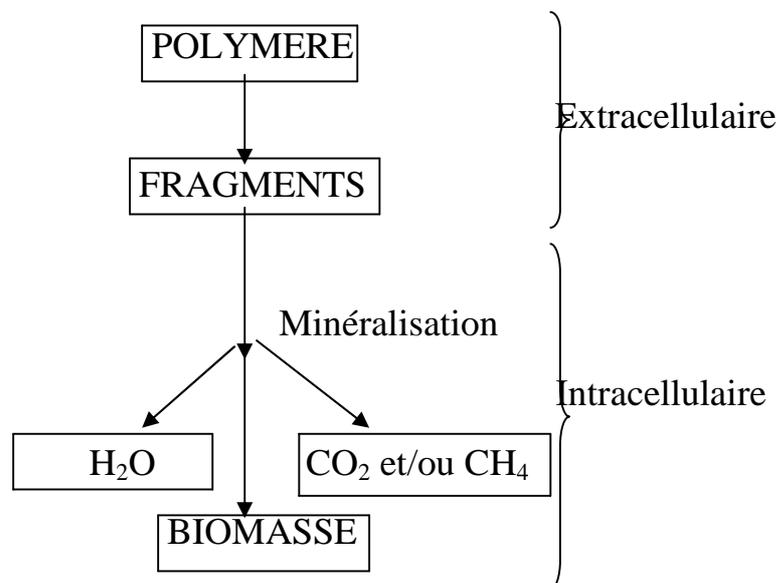


Figure 9: Principales étapes du processus de biodégradation.

II.6 L'oxo-biodégradation

Le terme oxo-biodégradation est utilisé pour décrire le processus de deux stades de dégradation des polyoléfinés. La première étape implique la réaction d'oxygène dans l'air avec le polymère. Le squelette carboné du polymère est oxydé en ayant pour résultat la formation de plus petits fragments moléculaires. Cette étape d'oxo-dégradation est un processus abiotique. L'incorporation d'oxygène dans le squelette carboné du polymère a pour résultat la formation de groupes fonctionnels tels que les groupes carboxyliques ou acides hydrocarboxyliques, esters aussi bien qu'aldéhydes et alcools.

Les polymères d'hydrocarbure changent leur comportement d'hydrophobe à hydrophile permettant ainsi au polymère morcelé d'absorber de l'eau.

Le deuxième stade est la biodégradation des produits d'oxydation par les micro-organismes (les bactéries, les champignons et les algues) qui consomment les fragments du squelette carboné oxydé pour former CO_2 , H_2O et biomasse.

Dans la première étape d'oxo-biodégradation, la dégradation oxydative du polymère peut être accélérée par la lumière (UV) ultraviolette (la photo-dégradation) ou par la dégradation thermique en utilisant la chaleur au fil des années. L'oxydation abiotique initiale est un stade important puisqu'elle détermine le taux du processus entier [16].

Un agent pro-dégradant est introduit dans le mélange au moment de la fabrication. Celui-ci va modifier le comportement du film plastique pour le rendre oxo-biodégradable.

L'introduction dans le mélange maître d'un sel de métal agent catalyseur de thermo et photo dégradation déclenche l'oxo-biodégradation ; elle conduit à l'oxydation et à la biodégradation du polymère.

Les additifs entrant dans la composition des films plastiques subissent à des tests sévères par différents laboratoires européens spécialisés dans leur domaine afin de garantir l'absence d'effets nocifs sur l'environnement.

- **Tests de biodégradabilité**

Ce test montre que les micro-organismes, les bactéries présentes dans le sol colonisent la surface du film, s'en nourrissent et le détruisent pour aboutir à une bio assimilation.

- Tests d'écotoxicité

Ce test montre que les particules qui se dégradent dans le sol sont sans effet toxique sur la faune et la flore [17].

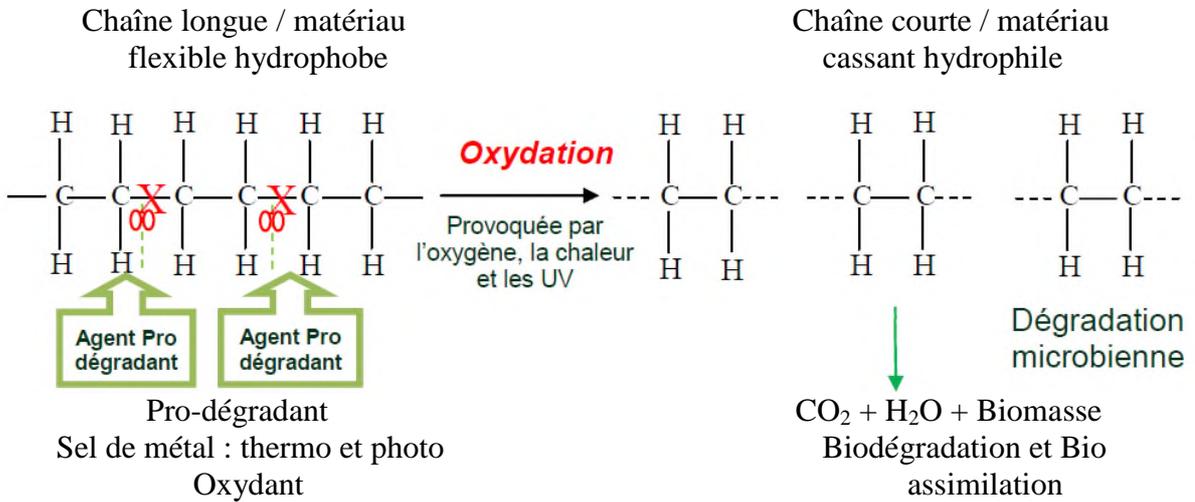


Fig.10 : Représentation du processus de l'oxo-biodégradation

III.1 Matériaux utilisés dans la fabrication des sacs

Le Polypropylène utilisé dans la toile tissée avec les caractéristiques suivantes :

- Grade commercial : type HO3ML
- Masse volumique : $0,900 \text{ g/cm}^3$
- Indice de fluidité a chaud en masse : ($230^\circ\text{C} / 2.16\text{kg}$) : $3.2\text{g}/10\text{min}$
- Module de traction : 1500 MPa
- Contrainte de traction (élasticité) : 34 MPa
- Allongement a la rupture : $> 50\%$

Polypropylène utilisé dans la toile d'enduction avec les caractéristiques suivantes :

- Grade commercial : type 511A
- Masse volumique : $0,905 \text{ g/cm}^3$
- Indice de fluidité a chaud en masse : ($230^\circ\text{C} / 2.16\text{kg}$) : $25\text{g}/10\text{min}$
- Module de traction : 1520 MPa
- Contrainte de traction (élasticité) : 35 MPa
- Allongement a la rupture : $> 11\%$

Polyéthylène utilisé dans la toile d'enduction, avec les caractéristiques suivantes :

- Grade commercial : type H12ML
- Masse volumique : $0,9 \text{ g/cm}^3$
- Indice de fluidité a chaud en masse : ($230^\circ\text{C} / 2.16\text{kg}$) : $12\text{g}/10\text{min}$
- Module de traction : 1550 MPa
- Contrainte de traction (élasticité) : 35mpa
- Allongement a la rupture : $> 50\%$
- Le carbonate de calcium (CaCO_3).

Le carbonate de calcium (CaCO_3)

Le produit commercialisé est de type ACNL 7201, de couleur naturelle blanche utilisé à une concentration de 7% principalement pour donner la couleur blanche aux sacs, les propriétés du produit sont :

Humidité : $< 0.15\%$

Densité : 1.87 g/ml

Résistance a la chaleur : 300°C

III.2 Fabrication des sacs

Les sacs utilisés dans notre étude sont.

- Sacs enduits normaux (sans additif).
- Sacs enduits oxo-biodégradables à 0.5% de stabilisant et 1% d'additif oxo.
- Sacs enduits oxo-biodégradables à 1% de stabilisant et 1% d'additif oxo.
- Sacs enduits oxo-biodégradables à 2% de stabilisant et 1% d'additif oxo.
- Sacs enduits oxo-biodégradables à 3% de stabilisant et 1% d'additifs oxo.

Le processus de fabrication des sacs enduits produits par SASACE est constitué essentiellement des étapes suivantes :

- La première étape consiste à extruder un film de plastique de faible épaisseur servant à produire des bobines de bandelettes après un découpage linéaire par des lames équidistantes garantissant une largeur adéquate aux besoins et spécifications techniques de l'étape suivante.

L'extrudeuse mono vis assurant la première étape du processus de fabrication en l'occurrence la STAREX 1000 S, peut atteindre les 420 m/min. le principe de cette dernière consiste à transporter, fondre, malaxer, plastifier et comprimer le mélange de matière première à l'aide d'une vis de plastification. Le mélange plastifié passe ensuite sous pression à travers la filière dont la température est entre 235 et 245°C, la machine utilise en plus du polypropylène comme matière de base, des matières additionnelles telles que le carbonate de calcium, l'additif oxo et le stabilisant à des taux bien déterminés pour donner à la bandelette des propriétés physico-mécaniques spécifiques garantissant un niveau de qualité remarquable. Il est possible de développer ainsi une capacité de production allant jusqu'à 7 tonne/jour.

- Une fois la bandelette produite, elle est utilisée comme élément d'entrée de la deuxième étape du processus de fabrication. Les bandelettes sont tissées circulairement avec un procédé donnant naissance à un rouleau de toile tissé. SASACE dispose de 33 tisseuses de type SL6 & ADVENTX 840. La vitesse de tissage atteint lors de la fabrication de nos échantillons était de 2.7 m/min.

- L'enduction est une étape indispensable dans le processus de fabrication des sacs, le rouleau tissé à ce stade va être enduit par extrusion et lamination avec un mélange de polymère : polypropylène à 80% et polyéthylène à 20%.
La machine utilisée dans cette étape est de type STACOTEC 1500 réglée à une vitesse de 100m/min.
- Les rouleaux enduits sont imprimés par une machine de multiples. L'impression est faite avec des encres alimentaires à base d'eau. La machine peut atteindre les 150m/min.
- L'étape de confection est l'étape de finalisation du produit, à ce stade le sac est arrivé à maturité. On confectionne les rouleaux imprimés en les faisant passer dans la machine type AD*CONVERTEX qui utilise le thermo-soudage pour l'assemblage des différents parties du sac à savoir le haut, le fond, la valve et le corps du sac ainsi que la micro-perforation pour permettre le remplissage du produit emballé. La température de soudure est de 600-500°C.

III.3 Préparation des éprouvettes

Les échantillons ont été découpés sous forme d'éprouvettes rectangulaires de 10 Cm de longueur sur 4,5 Cm de largeur, pour les essais du vieillissement.

III.3.1 Vieillissement naturel

Les sacs sans additif et ceux avec les différentes concentrations de stabilisant et de 1% d'additif oxo ont été exposés à l'air libre soumis aux conditions naturelles, au niveau de Bousmail (TIPAZA). Des prélèvements sont effectués dans le but de suivre la dégradation des sacs et les résultats obtenus sont présentés dans la partie résultats et discussion.

III.3.2 Vieillissement thermique

L'analyse a été effectuée au sein du laboratoire de SASACE, nous avons utilisé deux étuves aérées, une au niveau de SASACE qui est réglée à 60°C, et une autre étuve au laboratoire de l'université d'Alger (USTHB) qui est réglée à 80°C.

III.4 Techniques d'analyses

III.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X, ayant une longueur d'onde λ de l'ordre de 1 Å, peuvent être diffractés par les structures tripériodiques que constituent les cristaux. En effet, des maxima d'interférences (pics de diffractions) apparaissent dans certaines directions des rayons X diffusés par le cristal. Ces directions sont données par les conditions de Laue, dont on peut déduire la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

Où θ est demi-angle de diffusion, d_{hkl} la distance entre plan (hkl) et n un entier positif. Les intensités du maximum des pics sont proportionnelles aux facteurs de structure, qui est l'amplitude diffusée par les atomes de la maille.

Les interférences sont constructives lorsque les maxima d'amplitude s'additionnent, c'est-à-dire que les maxima d'ondes différentes arrivent en même temps aux mêmes points de l'espace. Autrement dit, la différence de marche entre deux ondes doit être égale à un nombre entier de longueurs d'onde $n \lambda$, comme le montre la figure suivante

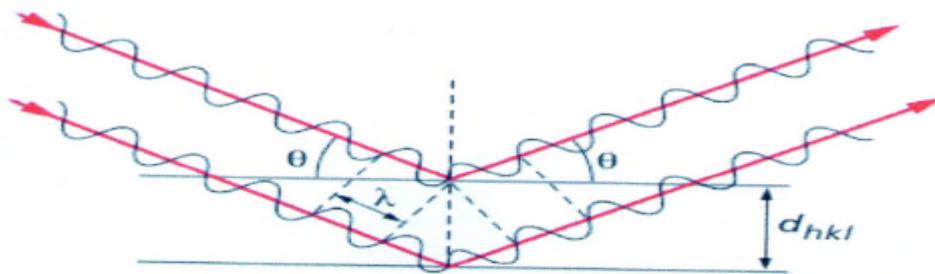


Figure 11 : Réflexion sur les plans réticulaires (hkl)

Il existe de nombreuses techniques d'obtention des spectres de diffraction X issues de trois méthodes : la méthode du cristal tournant, la méthode de Laue (utilisant toutes deux un monocristal) et la méthode Debye-Scherrer (diffraction sur poudre cristalline) [18].

Nous avons utilisé un diffractomètre rayons X X'PERT PRO PAN analytical.

III.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe du MEB consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. En pénétrant dans l'échantillon, ce dernier interagit avec les électrons de l'échantillon, comme le montre la figure 12

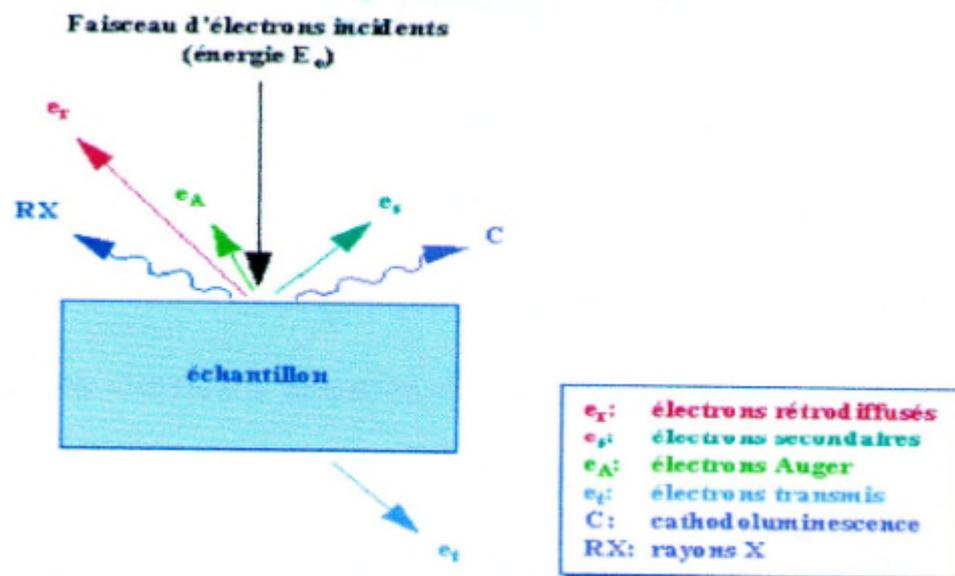


Figure 12 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et surface d'un échantillon.

Il y aurait ainsi des rayonnements électromagnétiques et des électrons qui vont être produits. Ces derniers forment ce qu'on appelle une poire d'interaction (Figure 13) et vont servir pour la formation des images de l'échantillon étudié.

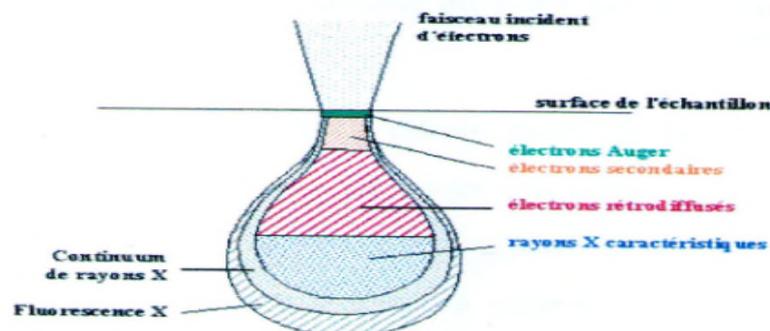


Figure 13 : poire d'interaction

Les électrons secondaires donnent une idée sur le relief de l'échantillon analysé. Les électrons rétro-diffusés quant à eux, montrent des images contrastées (contraste chimique : les éléments les plus lourds apparaissent en blanc, quant aux éléments légers ils apparaissent en noir. Les éléments de masse atomique intermédiaire apparaissent en gris). Les électrons Auger sont plus utilisés pour visualiser les liaisons chimiques [18].

Le microscope utilisé pour visualiser l'aspect morphologique de nos échantillons est de type FEI Quanta 200 qui utilise un détecteur GSED.

III.4.3 Spectroscopie IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet à travers la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'effectuer l'identification des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Sous l'action d'une radiation lumineuse (dont l'énergie est liée à sa fréquence), une molécule peut passer d'un état d'énergie E_1 vers un état d'énergie supérieure E_2 . Les radiations infrarouges de fréquences (nombre d'ondes) comprises entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$ sont absorbées par une molécule affectant l'énergie de vibration des liaisons de ces molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre, en particulier, de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau :

- Qualitativement : Les longueurs d'onde que l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé.

Des tables permettant d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

- Quantitativement : L'intensité de l'absorption, à la longueur d'onde caractéristique, est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption par la relation de Beer. Lambert [19].

Dans ce travail nous avons utilisé un spectrophotomètre IR affinity 1 type shimadzu M 850.

III.4.4 Mesure de la perte de masse

Ceci consiste à suivre l'évolution de la masse d'un matériau pendant sa durée de vie à l'aide d'une balance électronique de type SARTORIUS de précision $\pm 10^{-3}$ gramme.



Figure14 :balance électronique.

III.4.5 Essai de traction

Un essai de traction est une expérience qui permet de mesurer le degré de résistance à la rupture d'un matériau quelconque. Certains matériaux doivent avoir un minimum de solidité pour pouvoir supporter les efforts qu'ils subissent. L'essai de traction permet de caractériser les matériaux, indépendamment de la forme de l'objet sollicité. La procédure consiste à placer une petite barre du matériau à étudier entre les mâchoires d'une machine de traction qui tire sur la barre jusqu'à sa rupture. On enregistre l'allongement et la force appliquée, que l'on convertit ensuite en déformation et contrainte.

Les essais de traction des éprouvettes ont été réalisés au sein du laboratoire de contrôle de qualité au niveau de l'entreprise SASACE en utilisant une machine de marque SDL internationale, avec une vitesse de 100 mm/min et une zone d'étirage de 50 mm.

IV .1.Vieillessement naturel

IV.1.1 Essais de traction

Les résultats des essais de traction en termes de force à la rupture et d’allongement à la rupture pour les échantillons à 0 .5, 1, 2 et 3% de stabilisant sont représentés dans les figures ci-après.

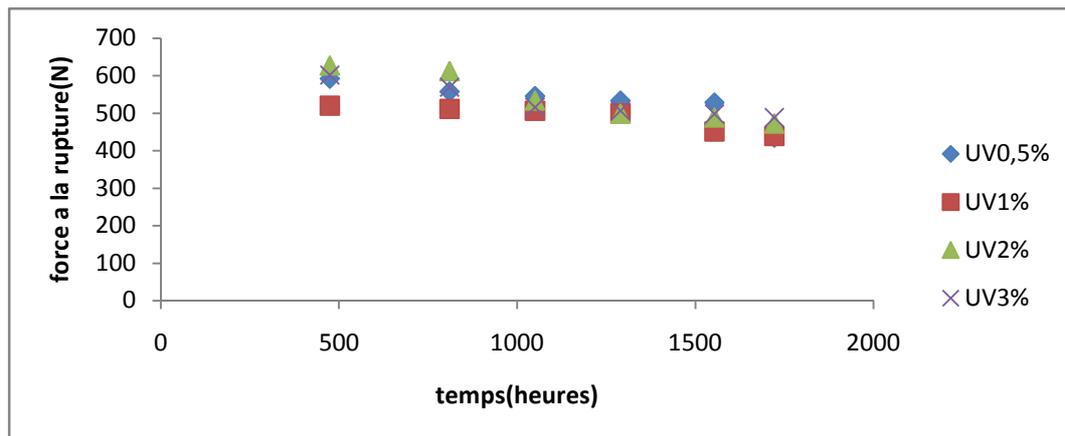


Figure15 : courbe représentative de la force à la rupture en fonction du temps.

La figure montre que la variation de la force à la rupture en fonction du temps de nos échantillons diminue au cours des 76 jours d’exposition à l’air libre. Elle atteint la valeur de 480 N

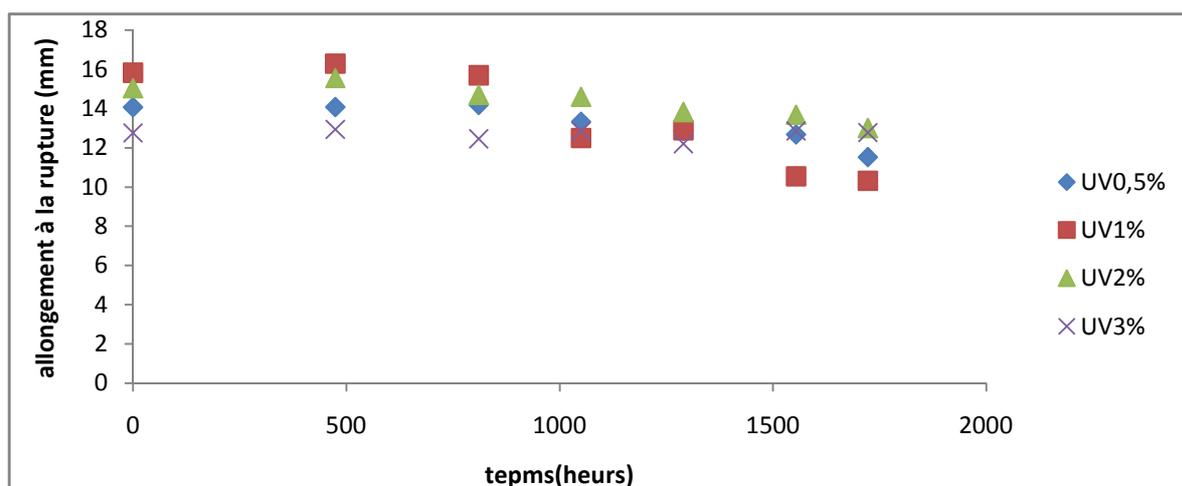


Figure 16 : courbe représentative de l’allongement à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à 0,5, 1, 2 et 3%.

On remarque clairement que l'allongement à la rupture de nos échantillons diminue au cours des 1722 heures d'exposition à l'air libre. Cependant, cette diminution n'est pas suffisamment importante du moment que le taux exigé par les normes NA qui est de 5% (les normes NA se basent sur les normes ASTM D6954-04 ET ASTM D3826).

Les échantillons doivent donc être exposés au-delà de 76 jours pour pouvoir passer à la deuxième étape qui est le test de biodégradation.

IV.1.2 Résultats IRTF

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

Les principales bandes d'absorption caractéristiques du PP et du PE observées sont rassemblées dans le tableau suivant.

Tableau 3 : Les principales bandes d'absorption caractéristiques du PP et du PE

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
[714,81-1479,21]	Empreinte digitale correspondante aux PP et PE.
[2836,88-2974,41]	Vibration d'élongation des groupements CH

L'analyse par spectroscopie IRTF des échantillons a conduit aux spectres représentés dans les figures ci-dessous.

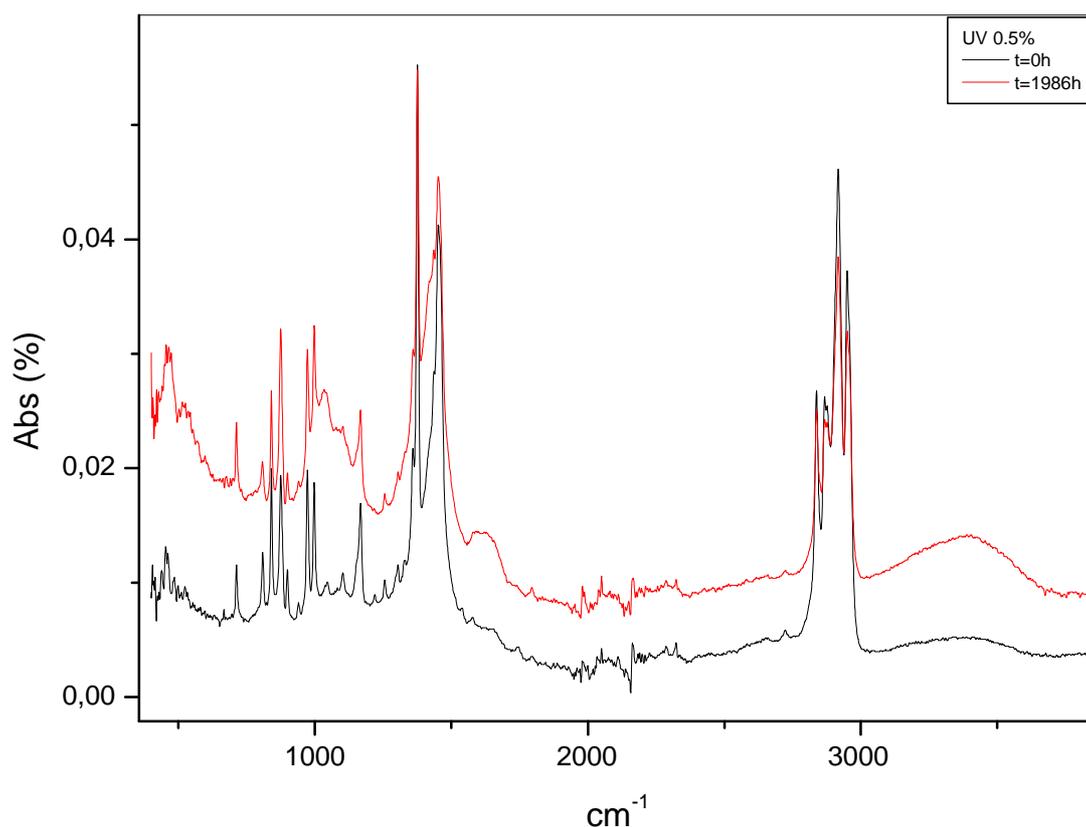
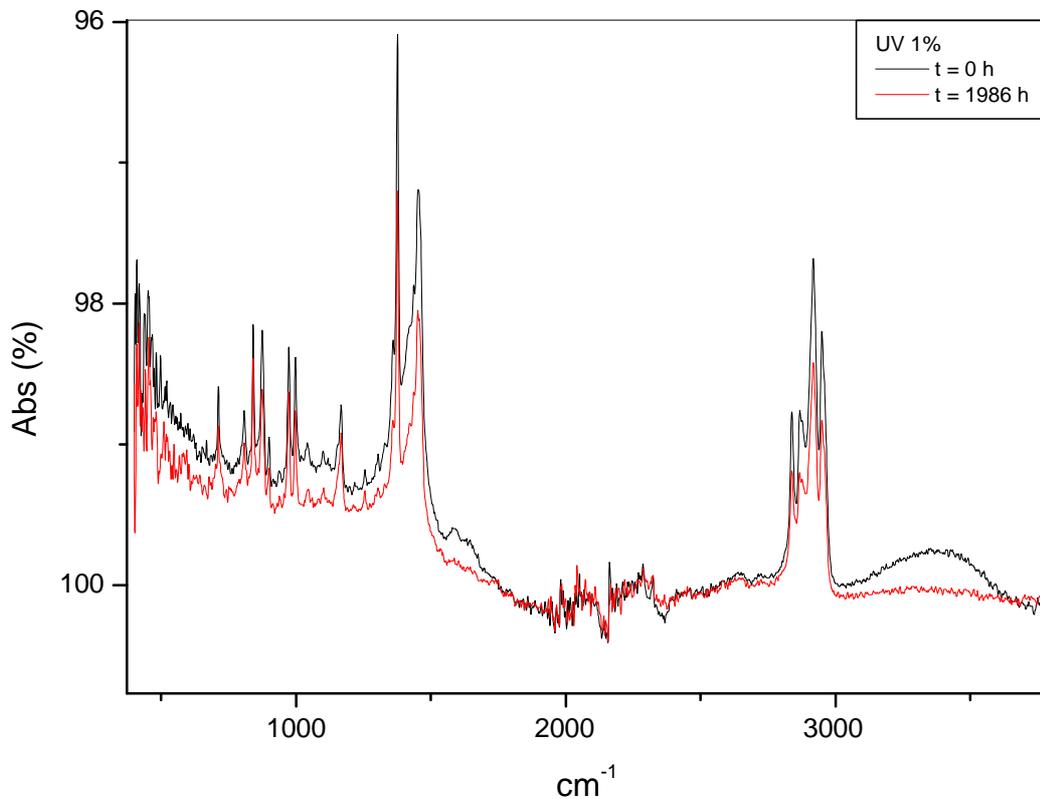


Figure 17 : spectre infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon à 0,5% de stabilisant à l'état initial et après 1986 heures d'exposition.

Ces spectres IR de l'échantillon à 0,5% de stabilisant montrent, en plus des bandes d'absorption observées dans le spectre du PP et du PE sans additif, une bande de faible intensité vers 1700 cm^{-1} , caractéristique des groupements carbonyles ainsi qu'une bande d'absorption située entre $[3100-3600 \text{ cm}^{-1}]$. Ces groupements sont des produits de dégradation des échantillons qui apparaissent suite à une scission des chaînes.



Dans ces spectres IR des échantillons à 1% d'additif, on voit qu'il ya apparition de deux pics vers 1700 cm^{-1} de l'élongation C=O et un autre entre $[3100-3600\text{cm}^{-1}]$ de l'élongation O-H, qui sont les produits de dégradation, formés par scission de chaînes.

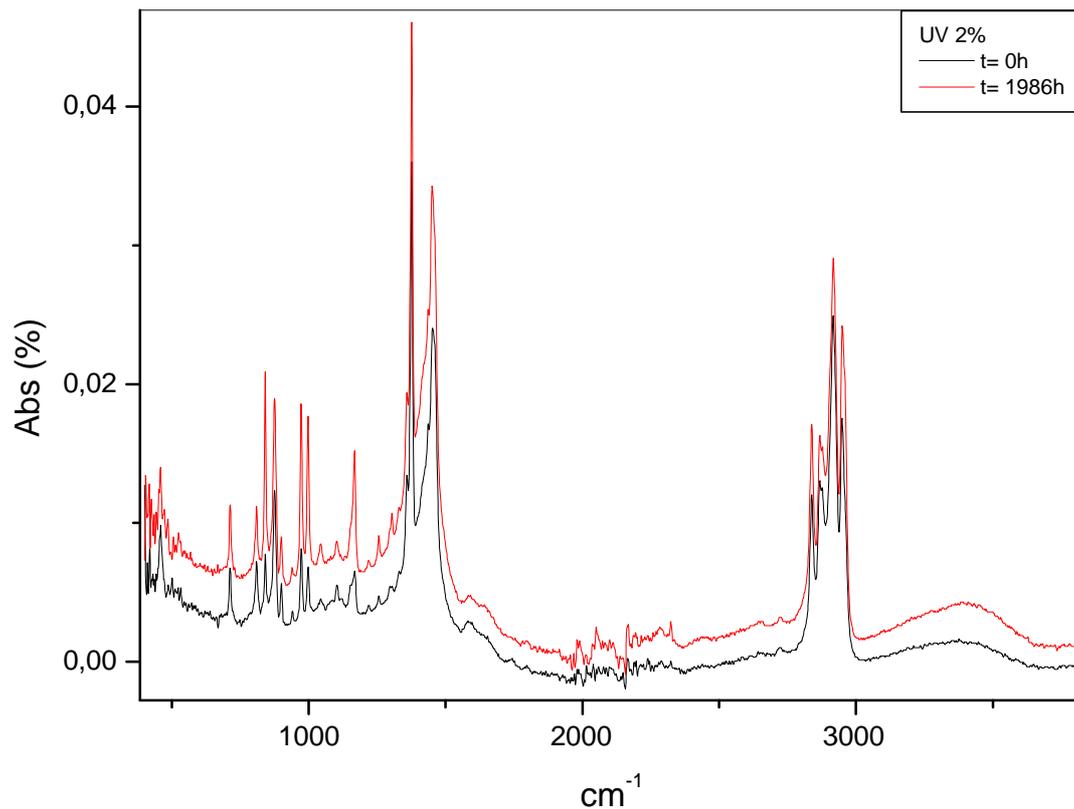


Figure 19 : spectre infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon à 2% d'additif à l'état initial et après 1986 heures d'exposition.

On remarque l'apparition des bandes d'absorption caractéristiques des groupements carbonyle et hydroxyle, même dans l'échantillon sans additifs. L'échantillon a commencé à se dégrader avant l'exposition aux conditions climatiques naturelles. La dégradation a été probablement amorcée lors de la confection des échantillons.

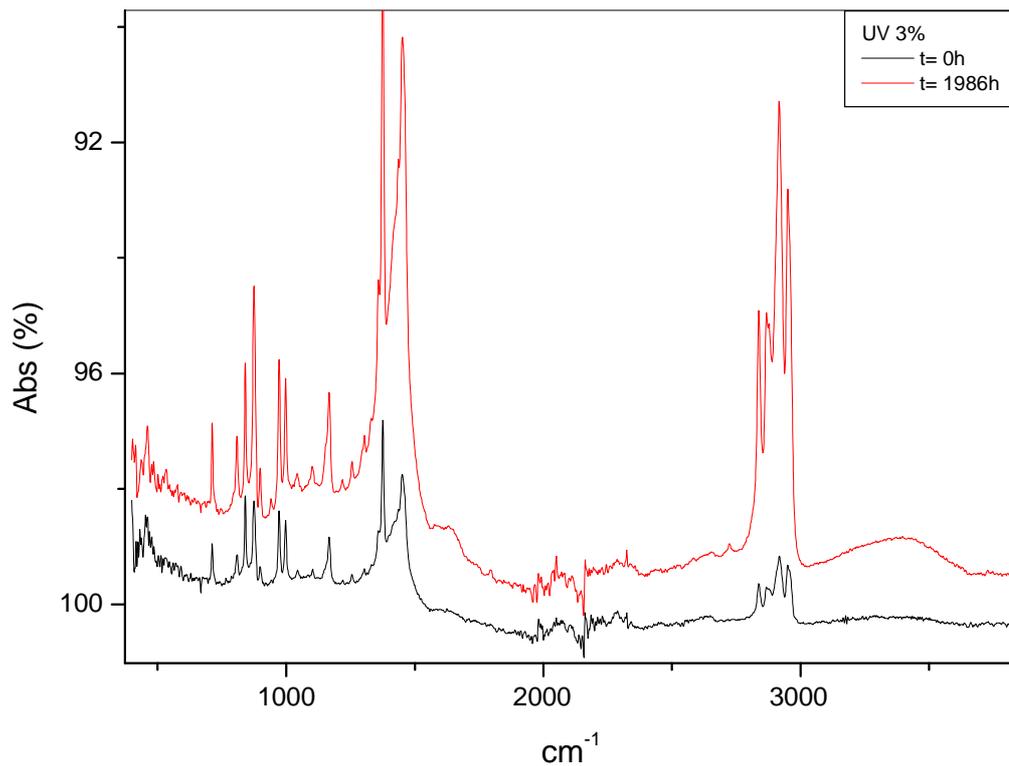


Figure 20 : spectre infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon à 3% d'additif à l'état initial et après 1986 heures d'exposition.

Les échantillons à 3% d'additif présentent un léger changement des spectres après 1986 heures par rapport à l'état initial. Ce qui implique qu'ils ont subi une faible dégradation.

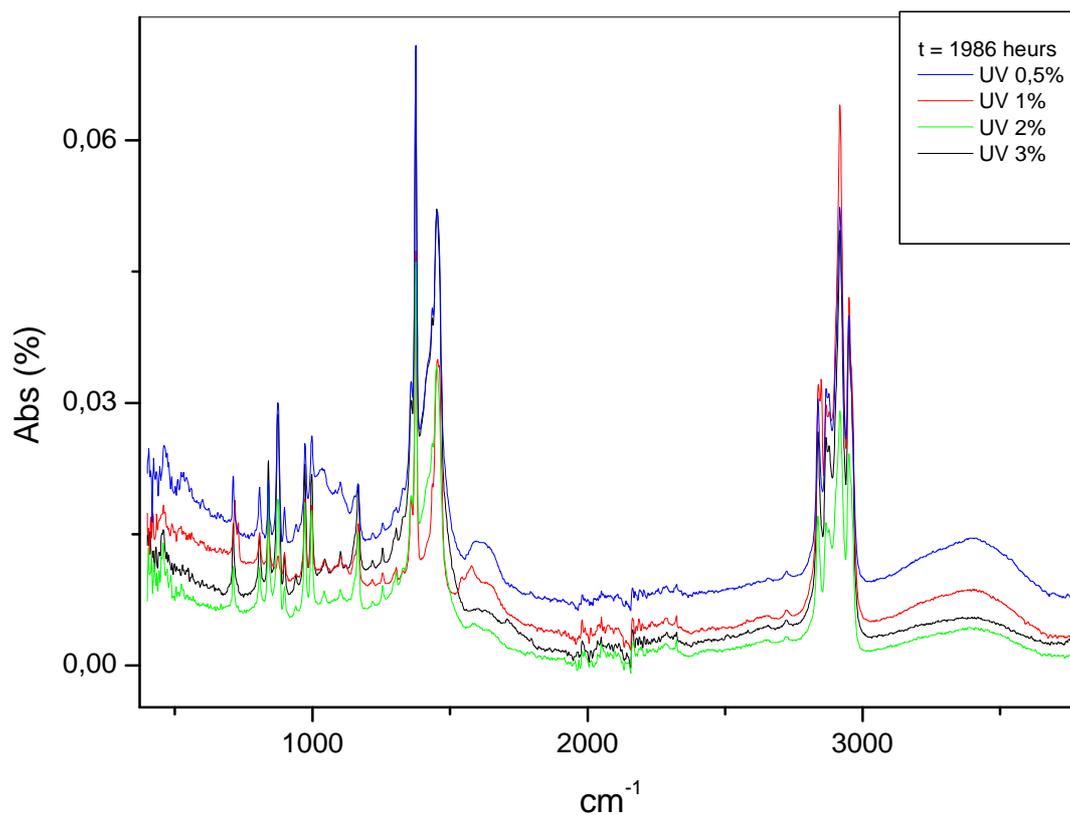


Figure 21 : comparaison des spectres infrarouges en fonction du nombre d'onde des échantillons analysés.

Après exposition des différents échantillons au vieillissement naturel, on constate l'apparition de bandes caractéristiques des groupements carbonyles et hydroxyles quel que soit le taux de stabilisant. Cependant, les échantillons à 0.5 et 1% subissent une dégradation plus importante que ceux à 2 et 3%.

IV.1.3 Résultats DRX

Résultats de la diffraction des rayons sont rassemblés ci-dessous

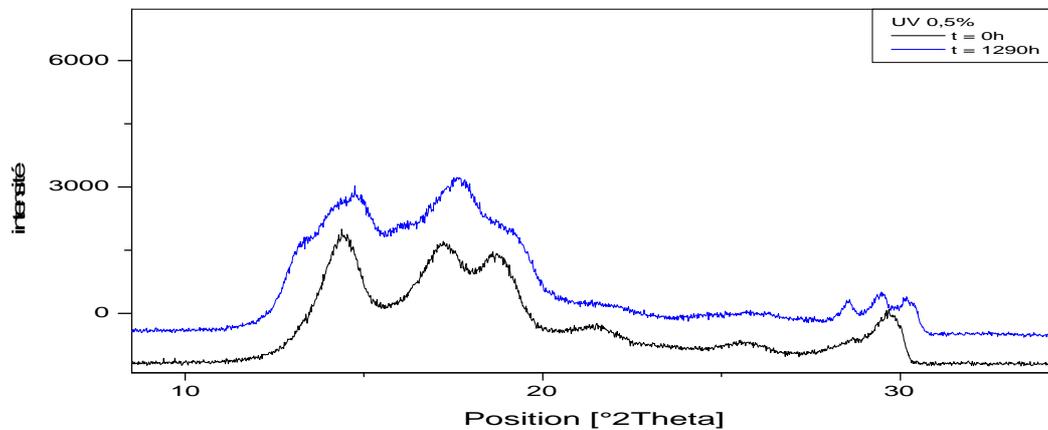


Figure 21 : Diagramme DRX de l'échantillon à 0,5% d'additif

Le diagramme de diffraction (**figure**) obtenu par analyse des rayons X de l'échantillon à 0,5% d'additif montre qu'il y a apparition de nouveaux pics ce qui se traduit par la formation de nouvelles zones cristallines, après 1290 heures d'exposition.

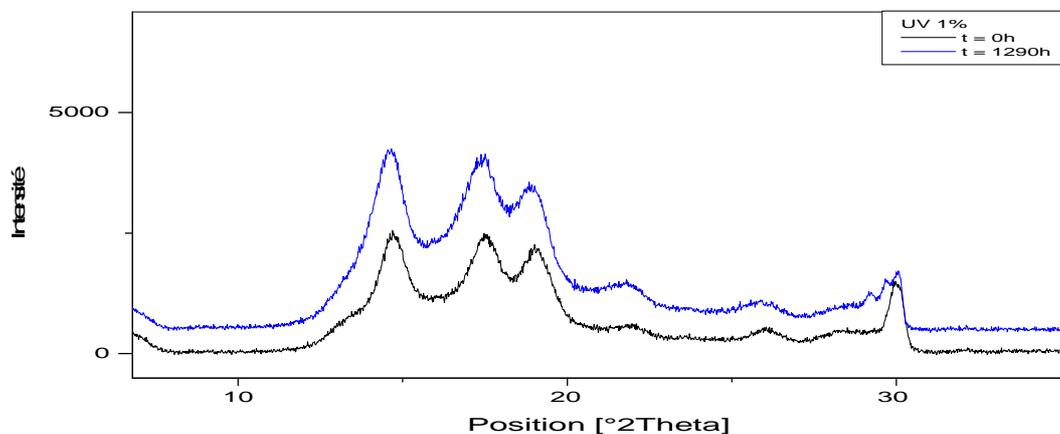


Figure 22 : Diagramme DRX de l'échantillon à 1% d'additif

L'échantillon à 1% d'additif montre un petit pic qui apparaît à $2\theta = 29,94^\circ$. On peut déduire qu'il y a une zone cristalline qui se forme.

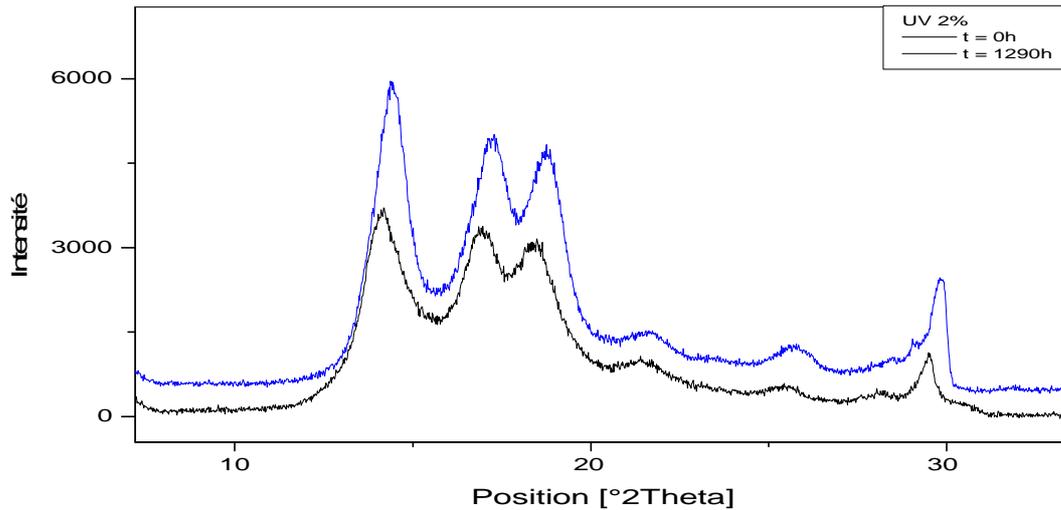


Figure 23 : Diagramme DRX de l'échantillon à 2% d'additif

En ce qui concerne les échantillons à 2% d'additif on voit que le diagramme au temps initial correspond au diagramme à $t = 1290\text{h}$.

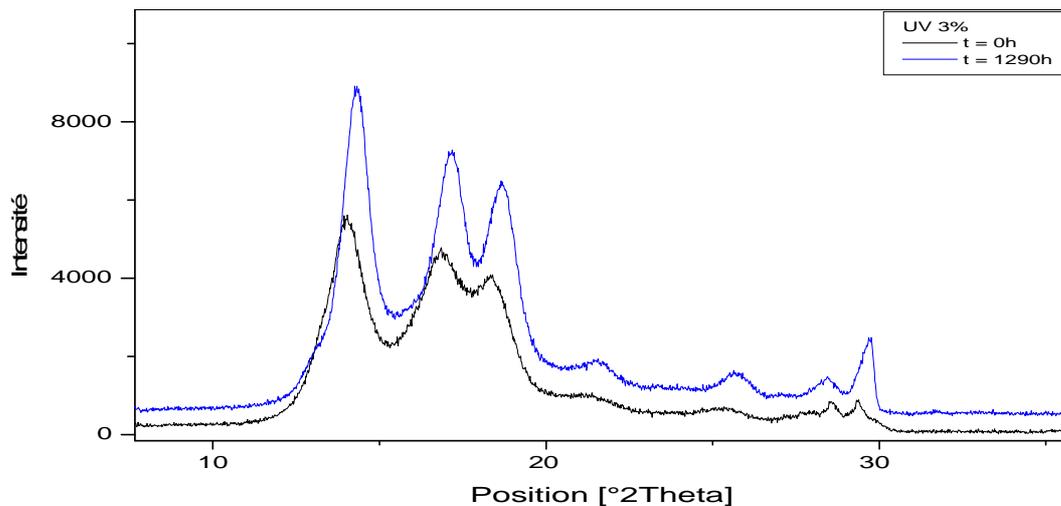
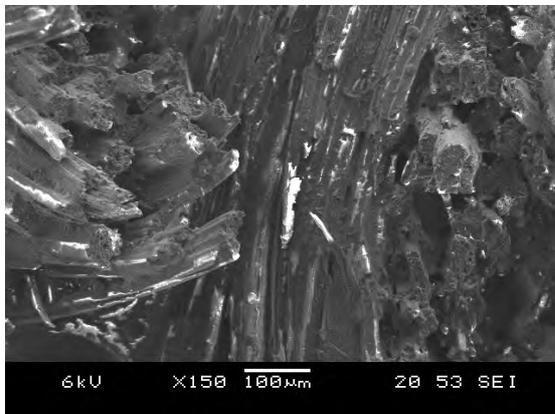


Figure 24 : Diagramme DRX de l'échantillon à 3% d'additif

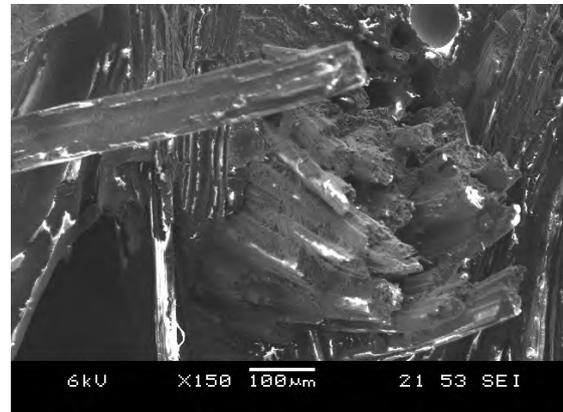
Pour l'échantillon à 3% d'additif on remarque une diminution de l'intensité des pics. Donc on peut dire que le taux de cristallinité diminue.

En littérature, on interprète l'apparition de nouvelles zones cristallines par la scission de chaînes qui se produit dans les zones amorphes. Les segments de chaînes ainsi constitués se libèrent et migrent vers les zones cristallines et rendent les lamelles cristalline plus épaisses [22].

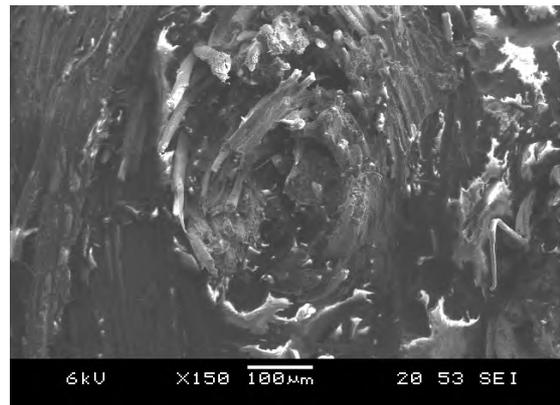
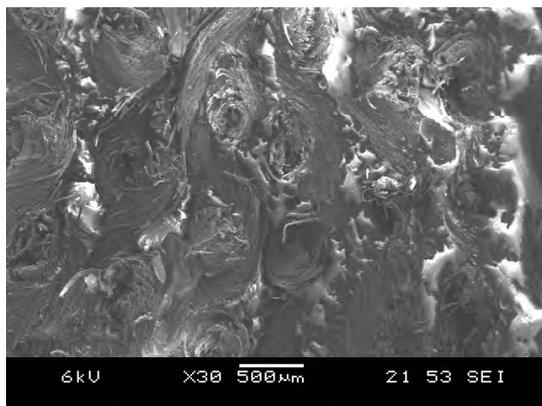
IV.1.4 Résultats MEB



(a)



(b)



(c)(d)

Figure 25 : Image de la structure microscopique des différents échantillons exposés à l'air libre ; (a) 0.5% d'additif, (b) 1% d'additif, (c) 2% d'additif, (d) 3% d'additif.

D'après l'analyse par microscopie électronique à balayage, on constate une plus grande cristallinité dans la première et la deuxième image qui correspondent aux échantillons à 0,5% et 1% d'additif par rapport à ceux à 2% et 3% d'additif (images (c) et (d)). on note également un changement dans la morphologie. La scission de chaîne entraîne une augmentation de la cristallinité et donc un changement de morphologie

IV.2 Vieillessement thermique

IV.2.1 Dans l'étuve à 60°C

IV.2.1.1 Evolution de la perte en masse

Nous avons calculé le pourcentage de perte en masse en utilisant la formule suivante après chaque prélèvement.

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

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure ci-dessous.

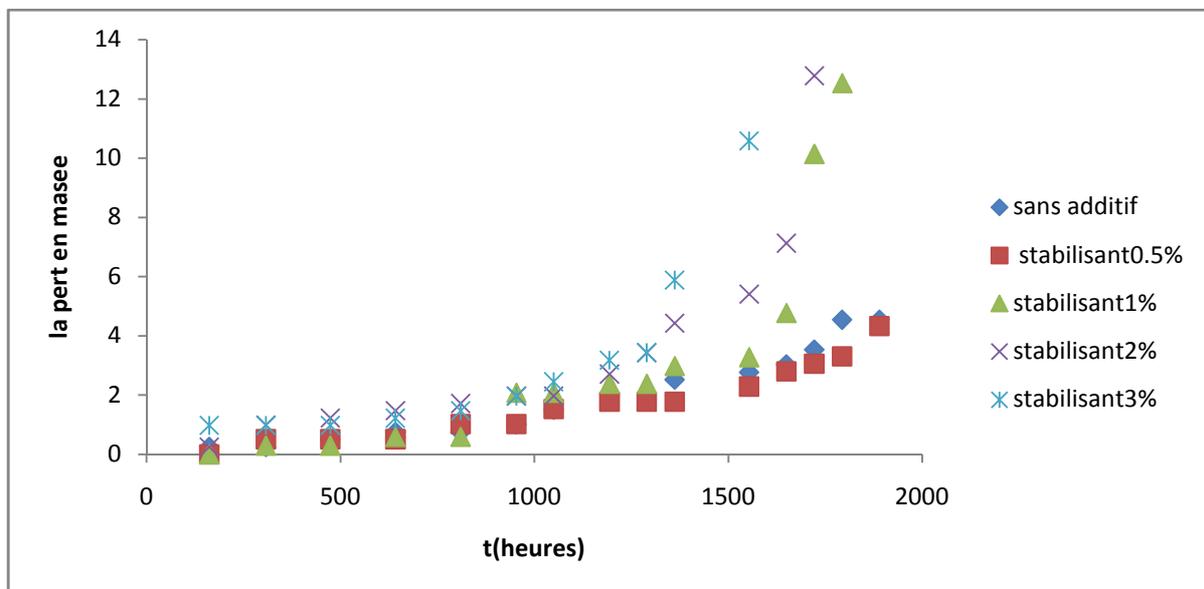


Figure 27 : Evolution de la perte en masse en fonction du temps pour les Cinq échantillons

La figure représente l'évolution de la perte en masse au cours de l'exposition thermique. A partir des résultats obtenus, on constate une augmentation de la perte en masse pour les différents échantillons à partir de $t = 1000$ h.

On remarque que pour les échantillons 1, 2 et 3% d'additif, la perte en masse est plus importante que celle des échantillons à 0% et 0,5% d'additif ce qui peut être interprété par un début de dégradation. La perte de masse augmente avec le taux de stabilisant incorporé.

IV.2.1.2 Essai de traction

La figure 1, représente la variation de la force à la rupture en fonction du temps des échantillons à 0,0.5, 1, 2 et 3% du stabilisant que nous avons étudié.

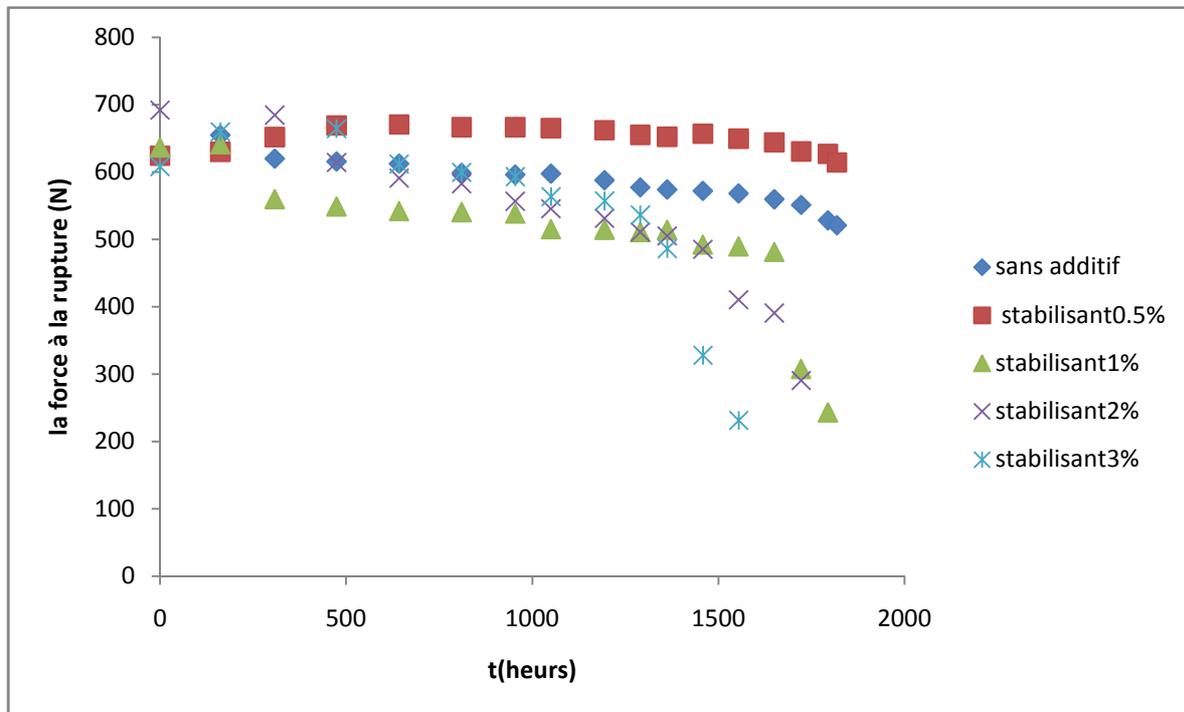


Figure 28 : Courbe représentative de la force à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à 0, 0.5, 1, 2 et 3% d'additif.

Les courbes obtenues dans la figure 27, montrent une diminution de la force à la rupture pour trois de nos échantillons, ceux avec un pourcentage de 1, 2, et 3% du stabilisant. La force à la rupture de l'échantillon à 3% d'additif a atteint une valeur de 231,34N après 1554h d'exposition à l'étuve, celle de l'échantillon à 2% d'additif a atteint une valeur de 290,75N au bout de 1722h, et après 1794h elle a atteint 242,97N pour l'échantillon à 1% d'additif. Par contre les valeurs de la force à la rupture pour l'échantillon à 0.5% d'additif ainsi que celui sans additif sont proches de la valeur initiale.

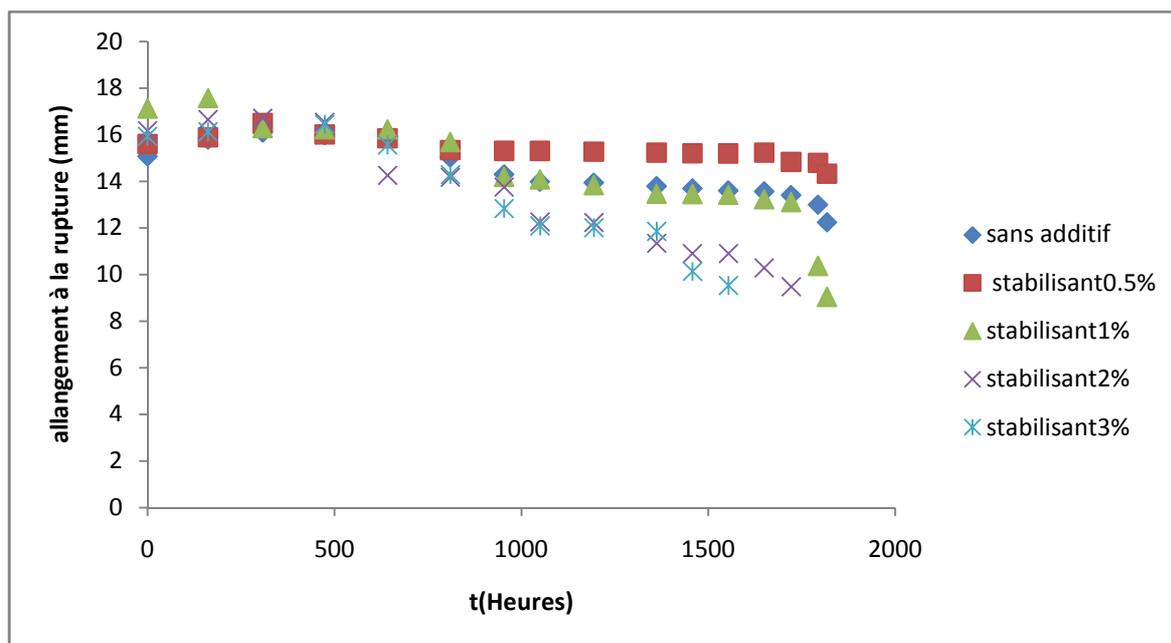


Figure 29 : Courbe représentative de l'allongement à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à 0, 0.5, 1, 2 et 3% d'additif.

Les courbes obtenues dans la figure 28 montrent que l'allongement à la rupture diminue pour les échantillons à 1, 2 et 3% d'additif. Elle a atteint 9.53 mm pour l'échantillon à 3% d'additif (4,4%) au bout de 1554h et 9.47 mm pour celui à 2% d'additif (3,4%) au bout de 1722h et pour celui à 1% d'additif elle est de 10,37 mm (3,95%) après 1794h.

En ce qui concerne les échantillons à 0% et 0.5% d'additif on remarque que les valeurs de l'allongement à la rupture sont proches de la valeur initiale.

D'après la norme ASTM D3826 qui considère que les éprouvettes qui se brisent durant l'exposition présentent une élongation à la rupture inférieure à 5%, on constate que les échantillons à 1, 2 et 3% d'additif ont subi une dégradation. Par contre ceux à 0% et 0.5% d'additif n'ont pas subi de dégradation.

Les résultats qu'on a obtenus montrent que les sacs à 3% d'additif se dégradent plus rapidement que ceux à 2% d'un écart de 7 jours, et d'un écart de 10 jours par rapport aux échantillons à 1% d'additif.

IV.2.1.3 Résultats de l'analyse IRTF

Nous avons effectué les analyses IRTF pour nos Cinq échantillons. Et les spectres obtenus sont représenté ci dessous.

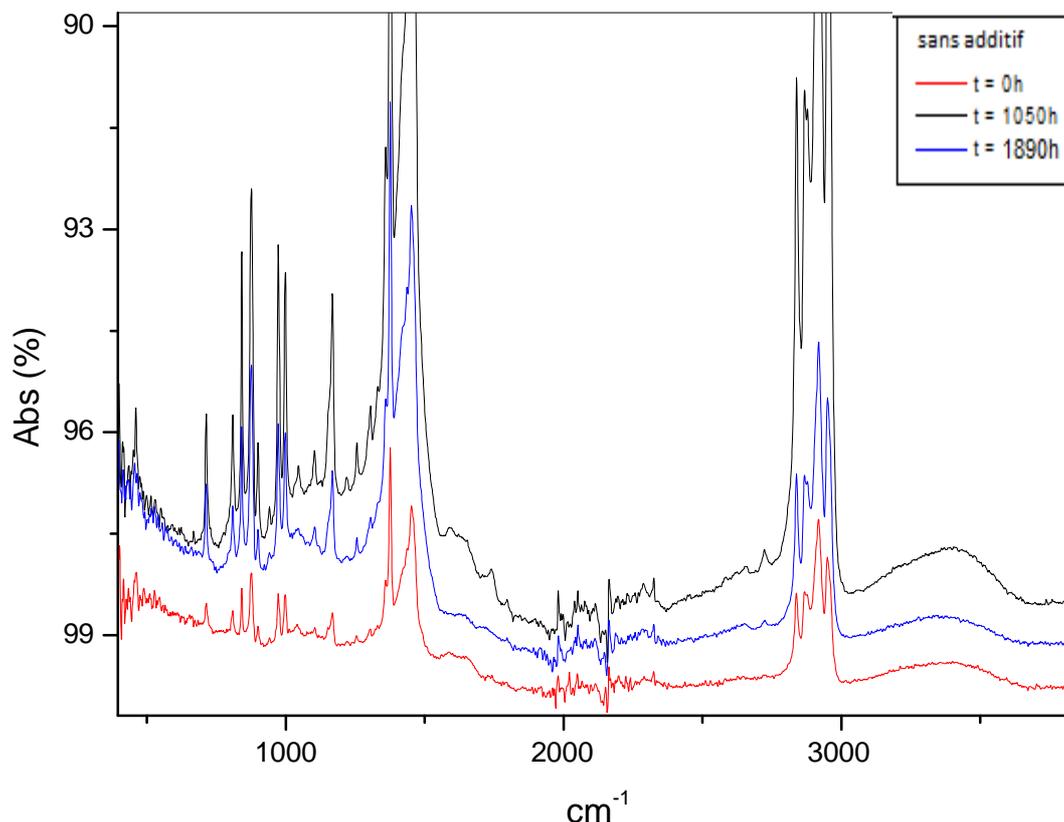


Figure 30 : Spectre infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon à 0% d'additif à l'état initiale, après 1050 h et 1890 h d'exposition.

Les spectres IR des échantillons à 0% d'additif soumis à un vieillissement thermique à 60°C montrent une bande entre [3100-3600cm⁻¹] qui correspond à l'élongation des O-H dont l'intensité augmente avec le temps. Une autre bande d'absorption de très faible intensité apparaît vers 1700 cm⁻¹ correspondant aux groupements carbonyles. La dégradation a lieu quand même pour l'échantillon sans additif. La dégradation a probablement démarré lors de l'élaboration des échantillons, durant l'étape d'extrusion.

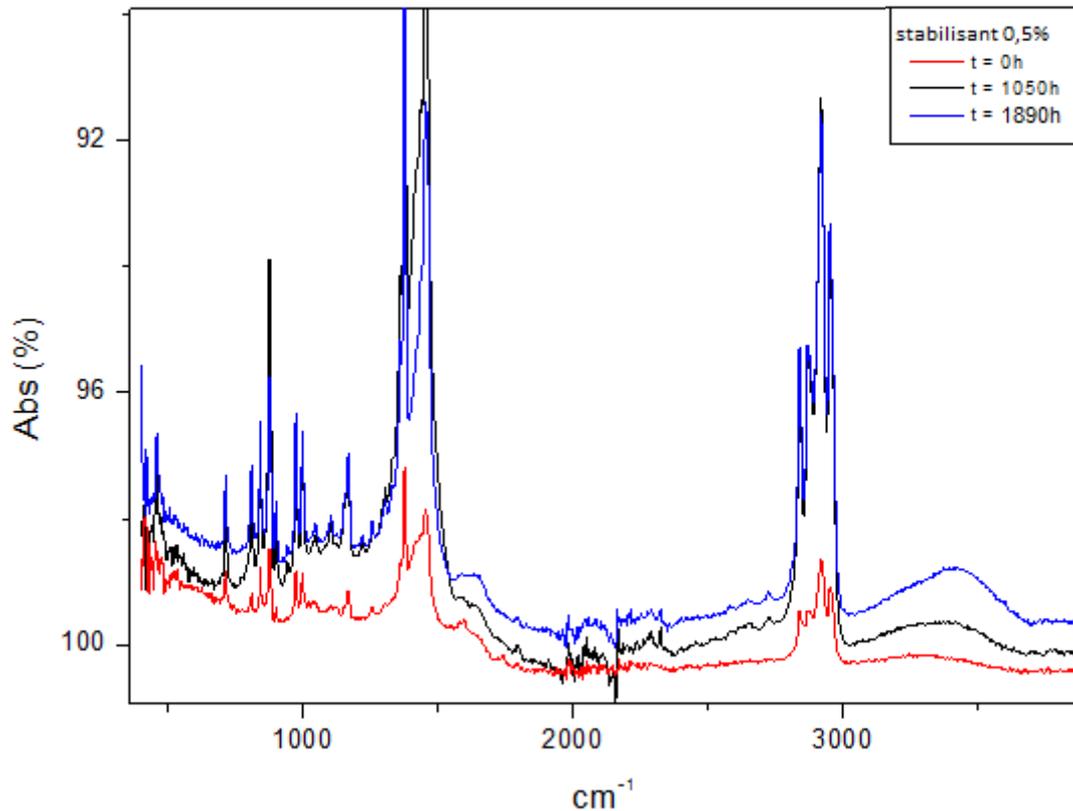


Figure 31 : Spectre infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon à 0,5% d'additif à l'état initial, après 1050 h et 1890 h d'exposition.

Pour l'échantillon à 0,5% d'additif, après 1890 h d'exposition dans l'étuve à 60°C on observe l'apparition d'une nouvelle bande entre [3100-3600 cm^{-1}] à 1050 h, qui correspond à l'élongation des groupements O-H et d'une bande d'absorption vers 1700 cm^{-1} caractéristique de la fonction carbonyle dont l'intensité augmente avec temps.

L'échantillon à 0,5 % a subi une dégradation à 60°C qui se poursuit au cours du temps.

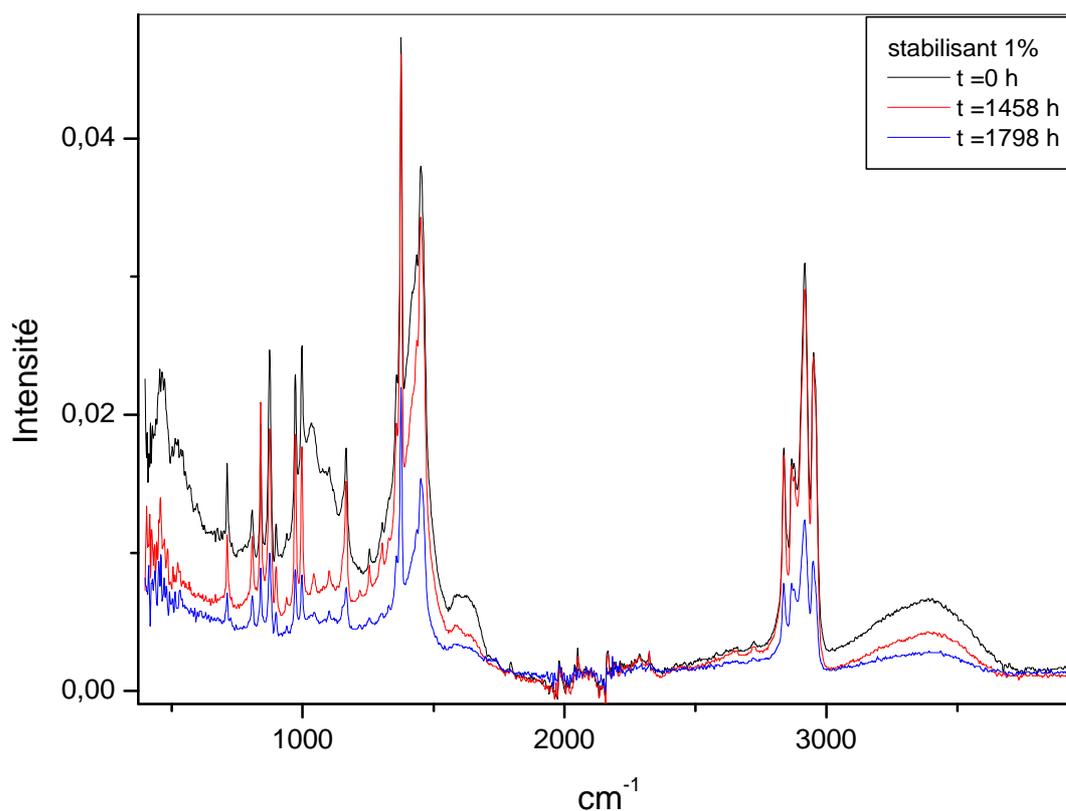


Figure 32 : Spectre infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon à 1% d'additif à l'état initiale, après 1458 h et 1794 h d'exposition.

Ces nouvelles bande qui apparaissent montre qu'il ya dégradation de l'échantillon à 1% d'additif après 1794 h d'exposition.

Pour l'échantillon à 1% d'additif on note un changement après 1794 h d'exposition qui correspond à l'apparition d'une bande entre $[3100-3600\text{cm}^{-1}]$ qui correspond à l'élongation O-H, et apparition d'une bande vers 1700cm^{-1} qui est attribuée à l'élongation des C=O, et apparition d'un troisième pic vers 1030cm^{-1} qui correspond à la liaison C-OH de l'alcool primaire Ces bandes dont l'intensité augmente au cours du temps prouvent qu'il y a dégradation des échantillons qui devient de plus en plus importante.

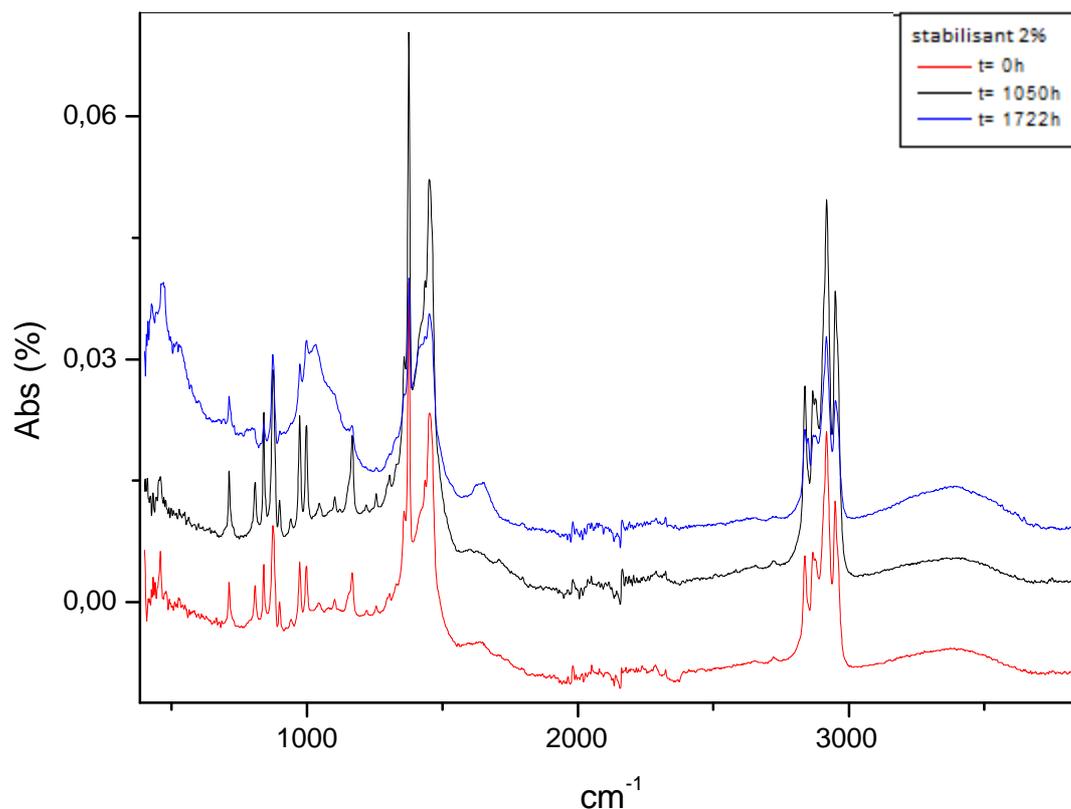


Figure 33 : Spectre infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon à 2% d'additif à l'état initiale, après 1050 h et 1722 h d'exposition.

En ce qui concerne l'échantillon à 2% d'additif on remarque l'apparition d'une bande d'absorption entre $[3100-3600\text{cm}^{-1}]$ de l'élongation O-H, une autre bande vers 1700cm^{-1} de l'élongation C=O et une bande à 1030cm^{-1} qui correspond à la liaison C-OH (alcool primaire). L'intensité de ces bandes augmente avec le temps, l'échantillon se dégrade donc de plus en plus.

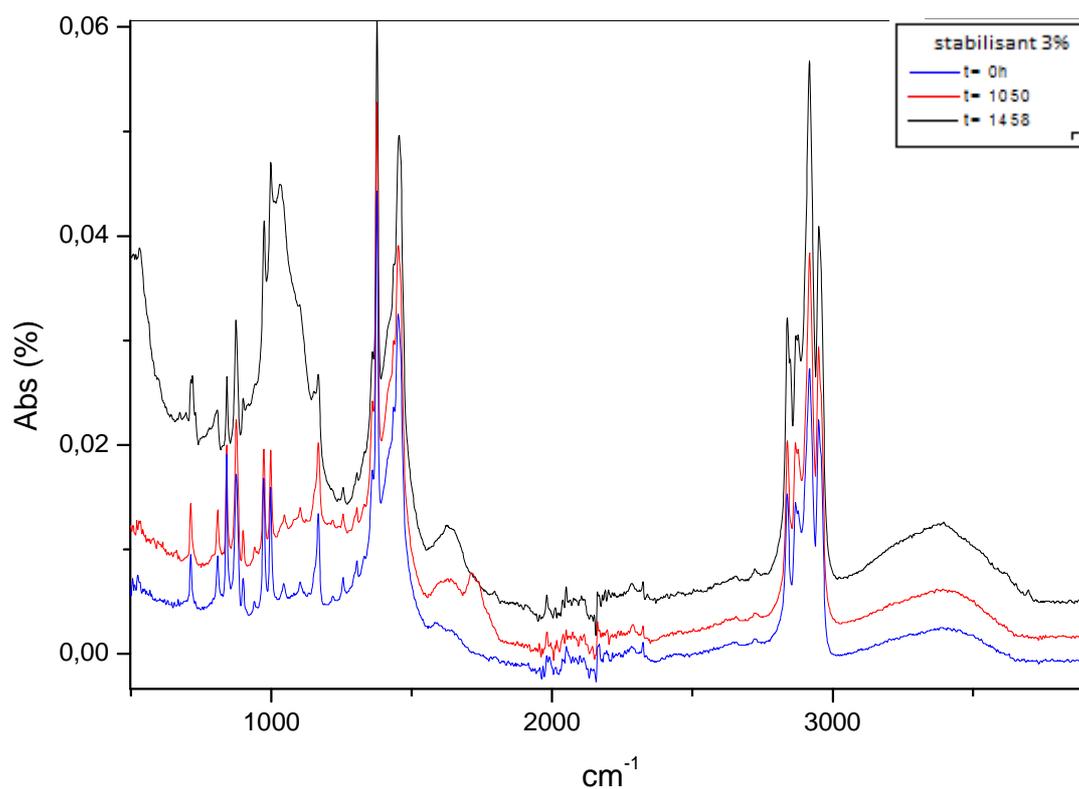


Figure 34 : Spectre infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon à 3% d'additif à l'état initiale, après 1050 h et 1458 h d'exposition.

En examinant le spectre de l'échantillon à 3% d'additif on constate l'existence de bandes d'absorption, une entre $[3100-3600\text{cm}^{-1}]$ de l'élongation O-H, une autre vers 1700cm^{-1} de l'élongation C=O et une dernière à 1030cm^{-1} de la liaison C-OH (alcool primaire).

Toutes ces bandes prouvent la dégradation de l'échantillon à 3% d'additif après 1458 heures de séjour dans l'étuve à 60°C . Cette dégradation est de plus en plus importante au cours du temps.

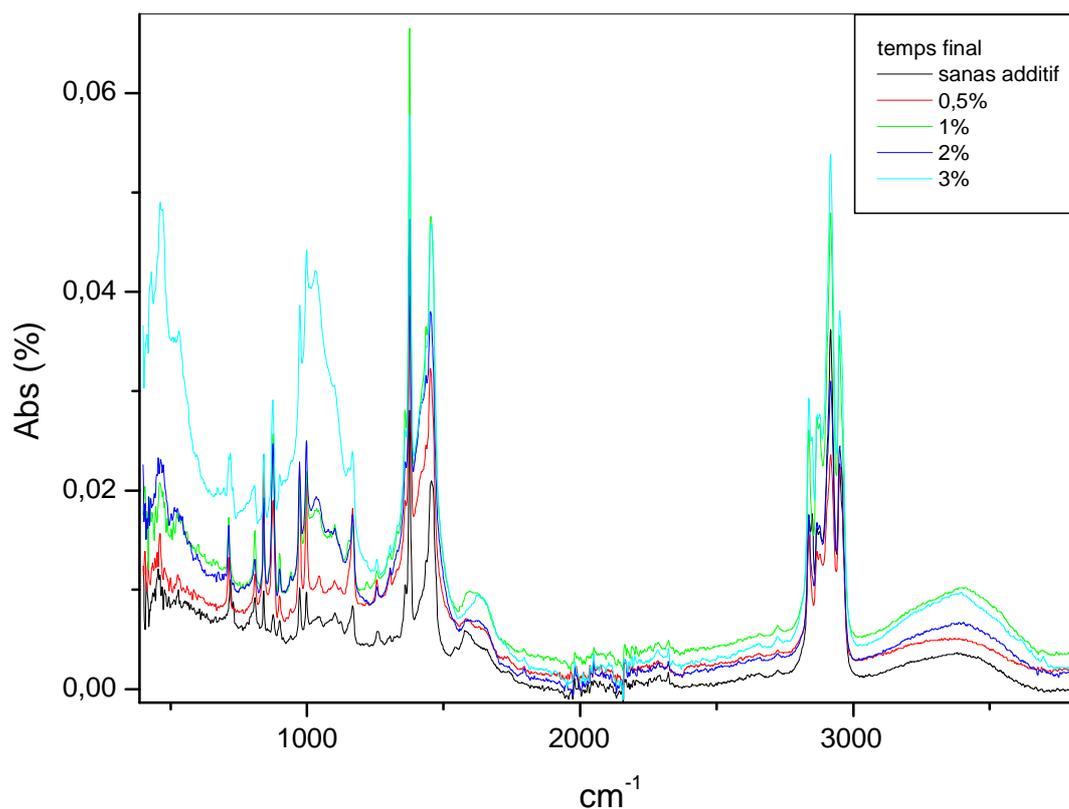


Figure 35 : comparaison des spectres infrarouges de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon.

La comparaison des pics des échantillons à différents pourcentages du stabilisant on constate que les échantillons à 1, 2 et 3% d'additif subissent une dégradation plus importante que les échantillons à 0 et 0,5% d'additif.

IV.2 Vieillissement thermique

IV.2.1 Dans l'étuve à 60°C

IV.2.1.4 Résultats de la DRX

Les analyses par diffraction des rayons X effectuées sont représentées ci-après.

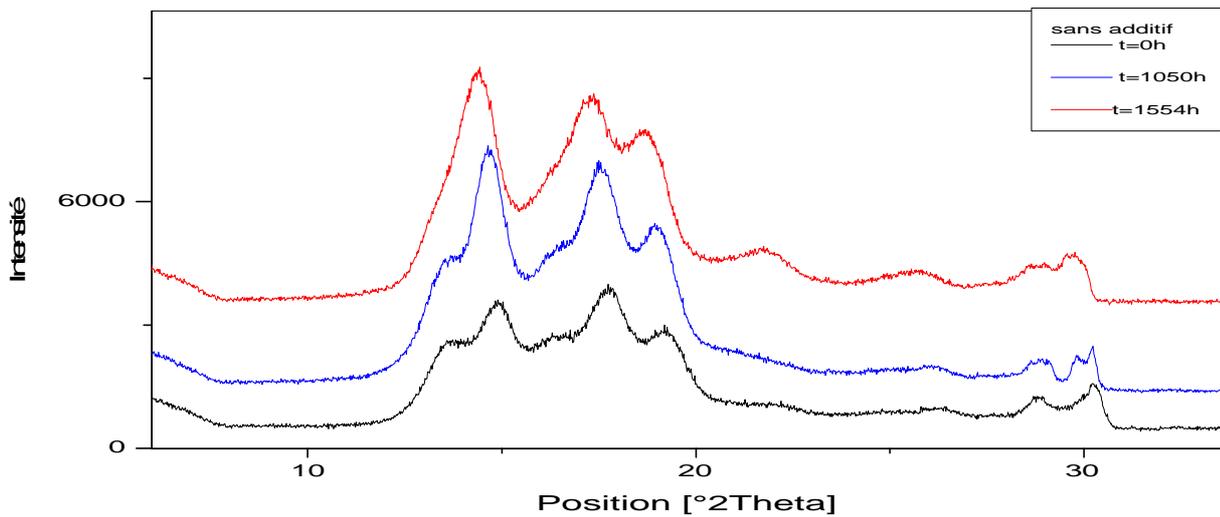


Figure 36 : diagramme DRX pour l'échantillon sans additif

Le diagramme de diffraction montre l'apparition de nouveaux pics de très faible intensité correspondant à la formation de nouvelles zones cristallines. Ce qui est probablement dû aux coupures de chaînes peu importantes.

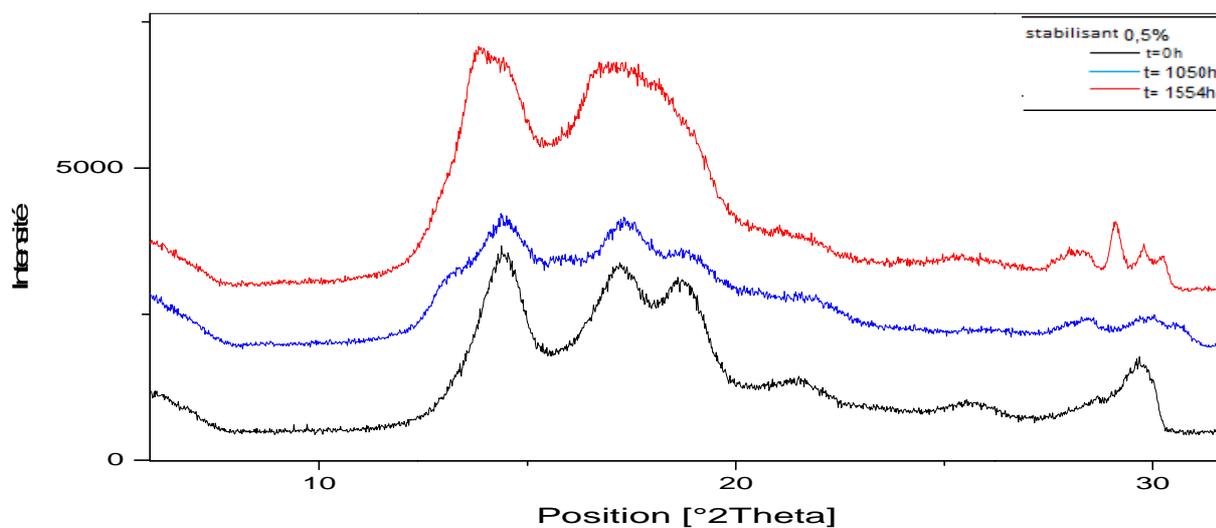


Figure 37 : diagramme DRX pour l'échantillon 0, 5% d'additif.

D'après la figure 35 on remarque la disparition de pics à $t=1050h$, et formation d'un nouveau pic à $t=1554h$ ($2\theta=13,7333^\circ$). La variation de la cristallinité n'est pas importante. Les coupures de chaînes ne sont donc pas nombreuses.

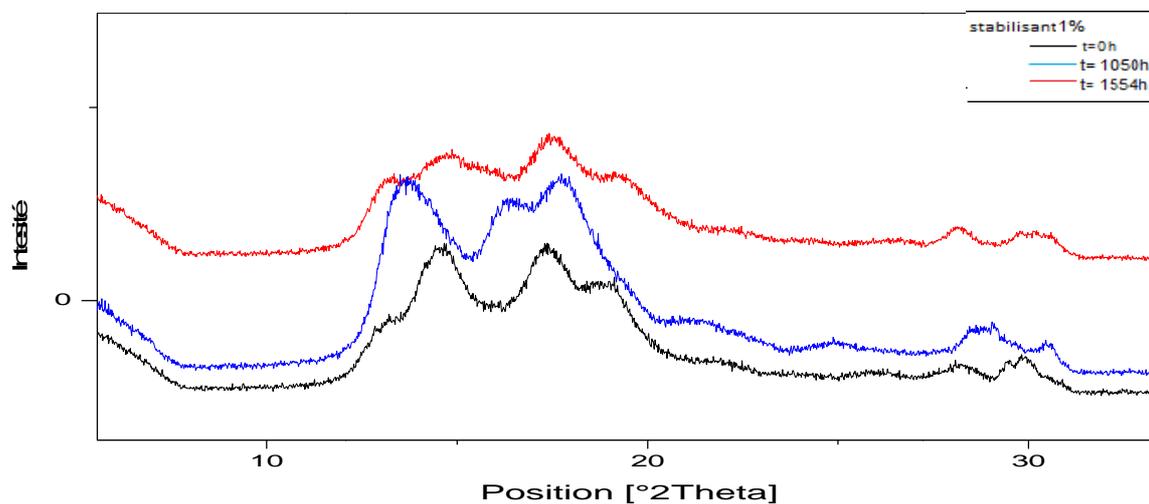


Figure 38 : diagramme DRX pour l'échantillon 1% d'additif.

Le diagramme DRX de l'échantillon montre une diminution de l'intensité des pics ce qui affirme une baisse de taux de cristallinité.

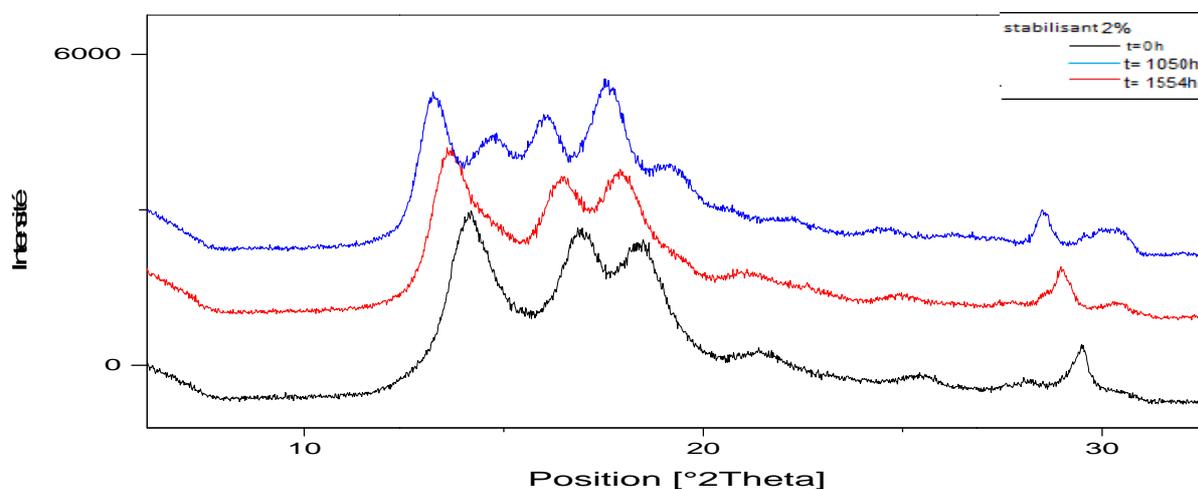


Figure 39 : diagramme DRX pour l'échantillon 2% d'additif.

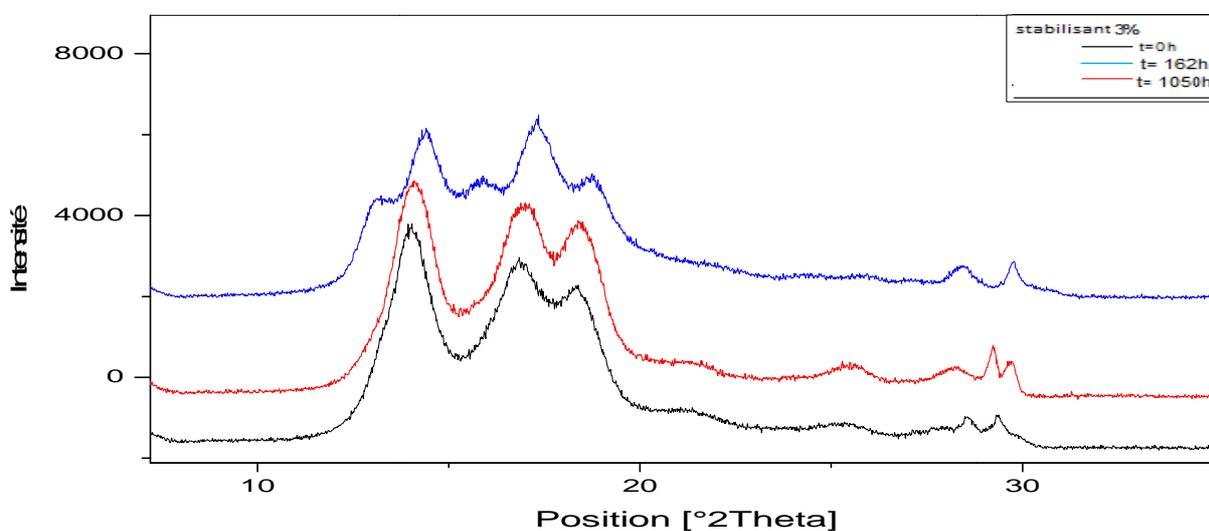
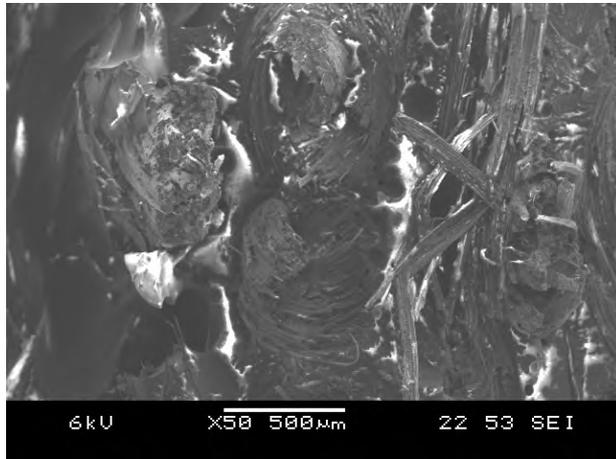


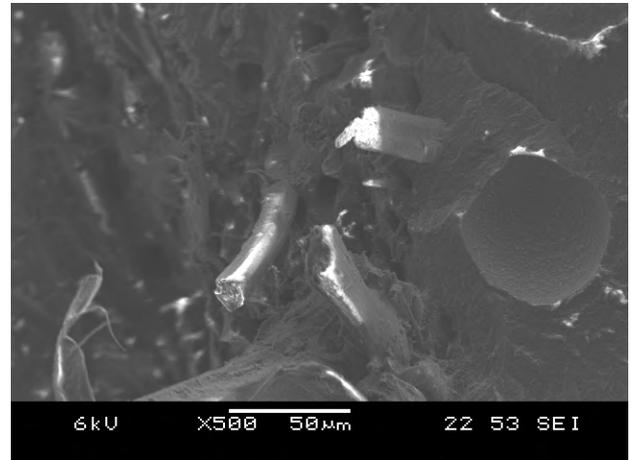
Figure 40 : diagramme DRX pour l'échantillon 3% d'additif.

Les diagrammes des échantillons à 2% et 3% d'additif montrent l'apparition de nouveaux pics qui impliquent la formation de nouvelles zones cristallines. Ces deux échantillons ont subi plus de coupures de chaînes que le reste des échantillons. Leur dégradation s'avère plus importante.

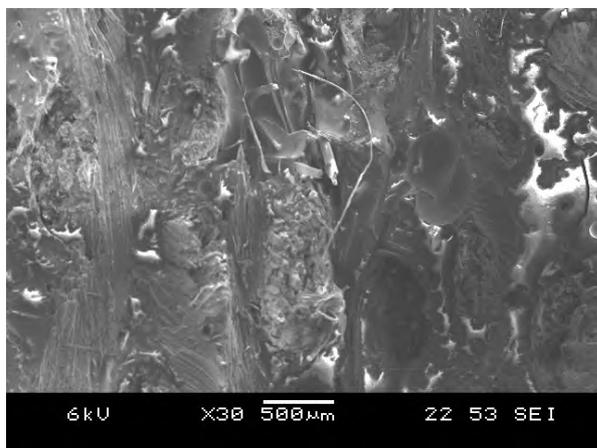
IV.2.1.5 Résultats du MEB



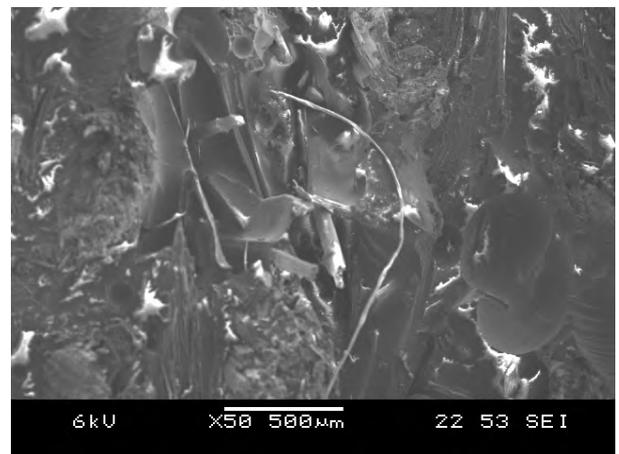
(a)



(b)



(b)



(d)

Figure 41 : Images de la structure microscopique des différents échantillons dans l'étuve à 60°C ; (a) 0.5% d'additif, (b) 1% d'additif, (c) 2% d'additif, (d) 3% d'additif.

Dans la figure ci-dessus on remarque que les échantillons à 2% et 3% d'additif, présentent des zones cristallines plus importantes que l'échantillon à 0,5% d'additif. L'échantillon à 1% s'avère le moins cristallin.

IV.2.2 Dans l'étuve à 80°C

IV.2.2.1 Evolution de la perte en masse

Ayant noté la masse des éprouvettes à l'état initial (m_i) et à l'état final après chaque prélèvement (m_f), nous avons calculé le pourcentage de perte en masse en utilisant la relation suivante.

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

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure ci-dessous.

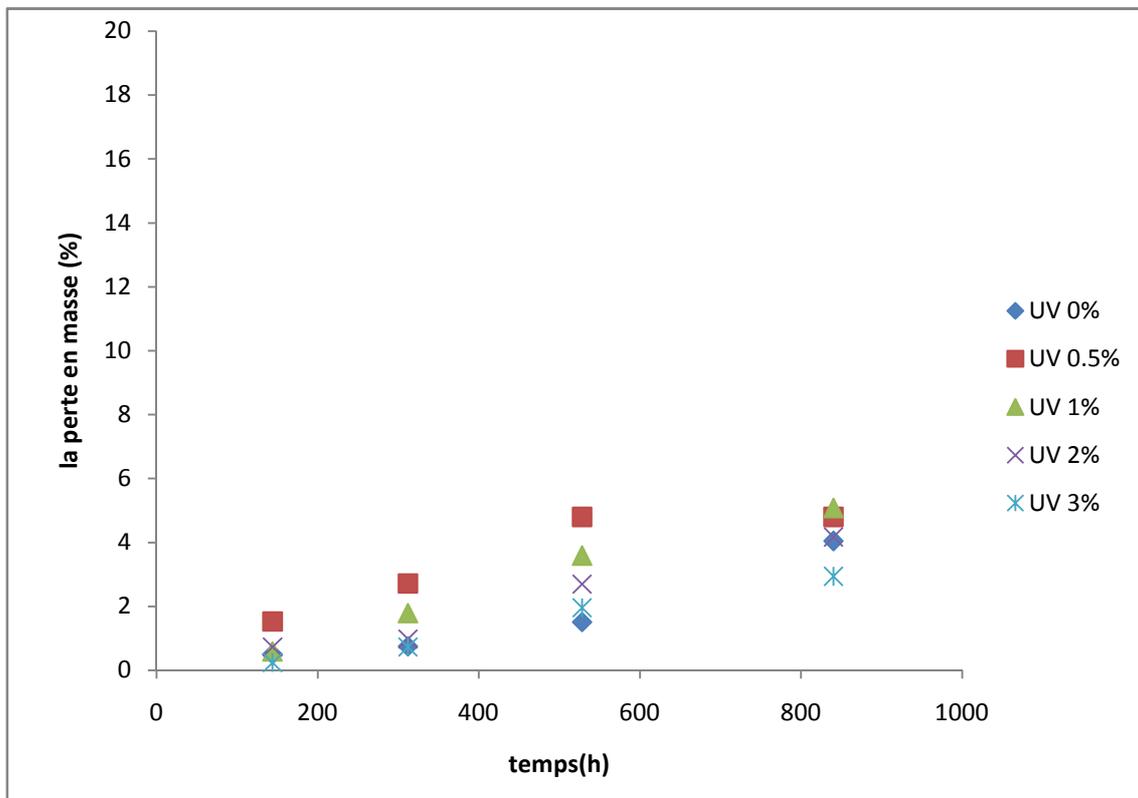


Figure 42 : Evolution de la perte de masse en fonction du temps au cours de l'exposition thermique à 80°C

La figure 40 représente l'évolution de la perte de masse des éprouvettes en fonction du temps. On note une augmentation de la perte de masse pratiquement de la même manière pour les différents échantillons. Cependant, cette augmentation n'est pas importante comparée à la perte de masse obtenue pour les échantillons soumis à une température de 60°C. La plus grande perte de masse est obtenue pour les échantillons à 0,5 et 1% d'additif.

IV.2.2.2 Essai de traction

Les résultats des essais de traction en termes de force à la rupture et d'allongement à la rupture pour les échantillons à 0, 0.5, 1, 2 et 3% d'additif sont représentés dans les figures ci-dessous.

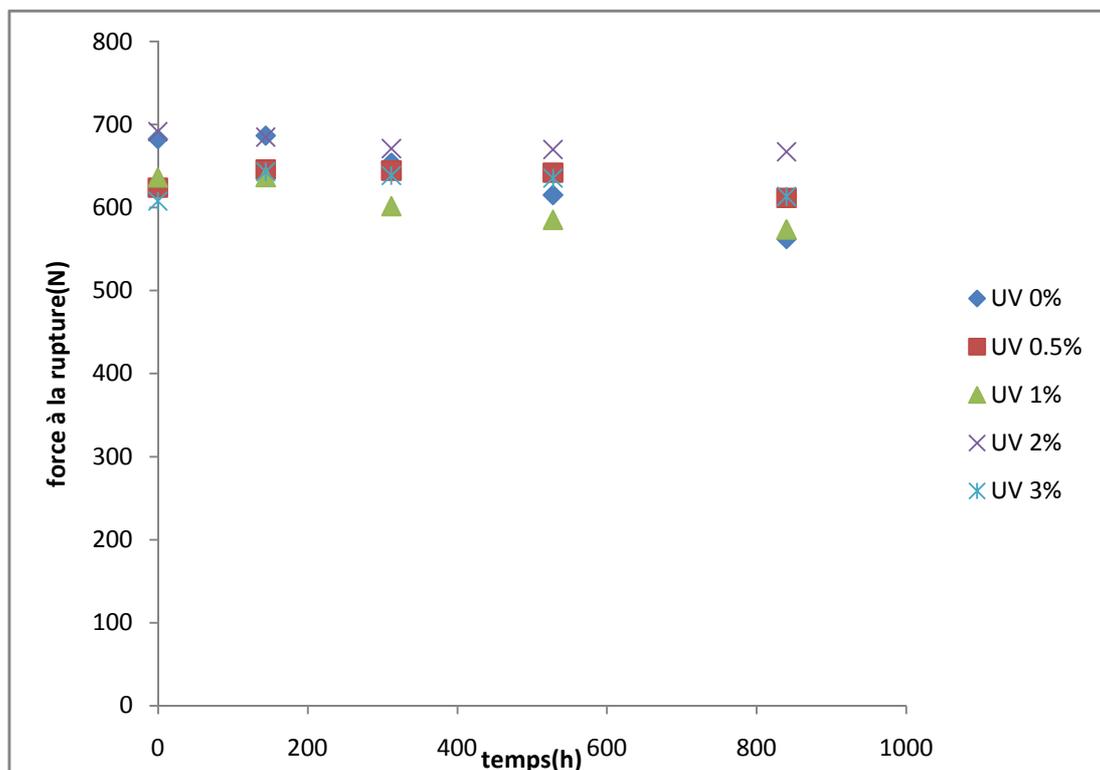


Figure 43 : courbe représentative de la force à la rupture en fonction du temps.

Les courbes obtenues pour les différents échantillons sont pratiquement les mêmes. Et on n'observe pas une grande diminution de la force à la rupture. Donc la dégradation n'est pas importante.

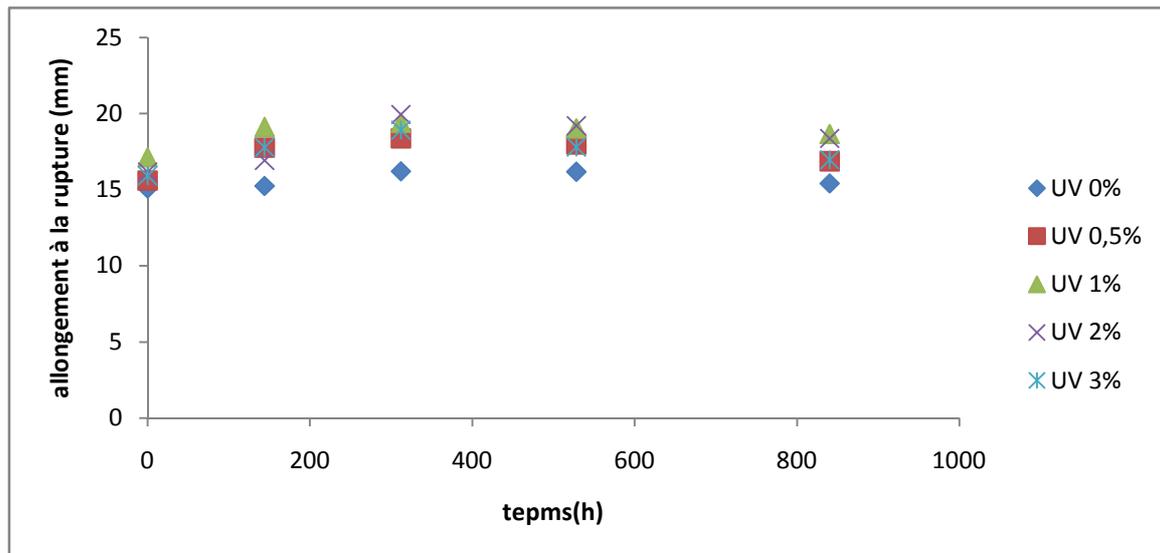


Figure 44 : courbe représentative de l'allongement à la rupture en fonction du temps.

Après 840 heures l'allongement à la rupture des différents échantillons soumis à une température de 80°C reste proche de la valeur initiale. Le pourcentage de cet allongement est supérieur à 5%. Or les normes NA, basées sur les normes ASTM exige un taux de l'allongement à la rupture inférieur à 5% pour parler de dégradation.

IV.2.2.3 Résultats IRTF

Les spectres enregistrés par l'analyse IRTF pour les échantillons 0, 0.5, 1, 2 et 3% d'additif ayant subi un vieillissement thermique dans l'étuve à 80°C pendant 40 jours sont présentés dans les figures ci-dessous.

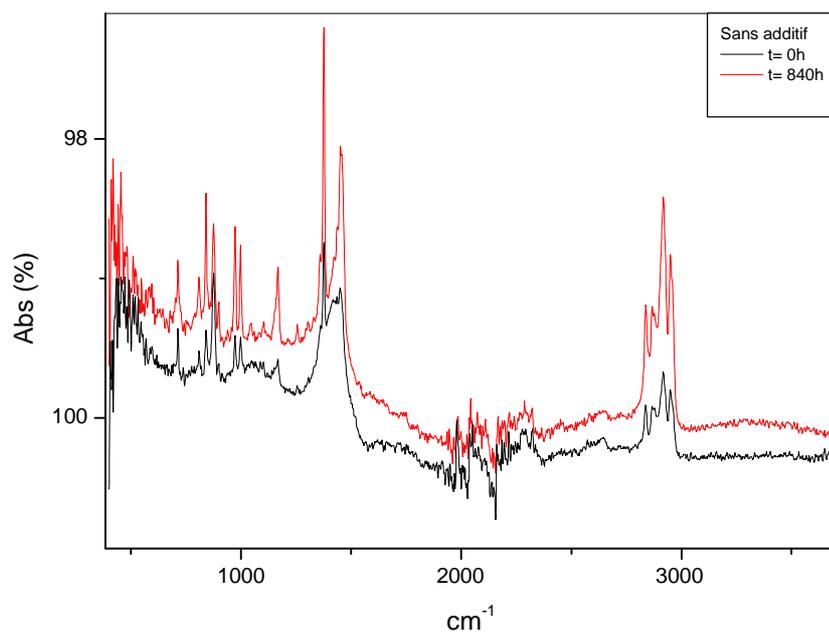


Figure 45 : spectre infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon à 0% d'additif à l'état initial et après 840 heures d'exposition.

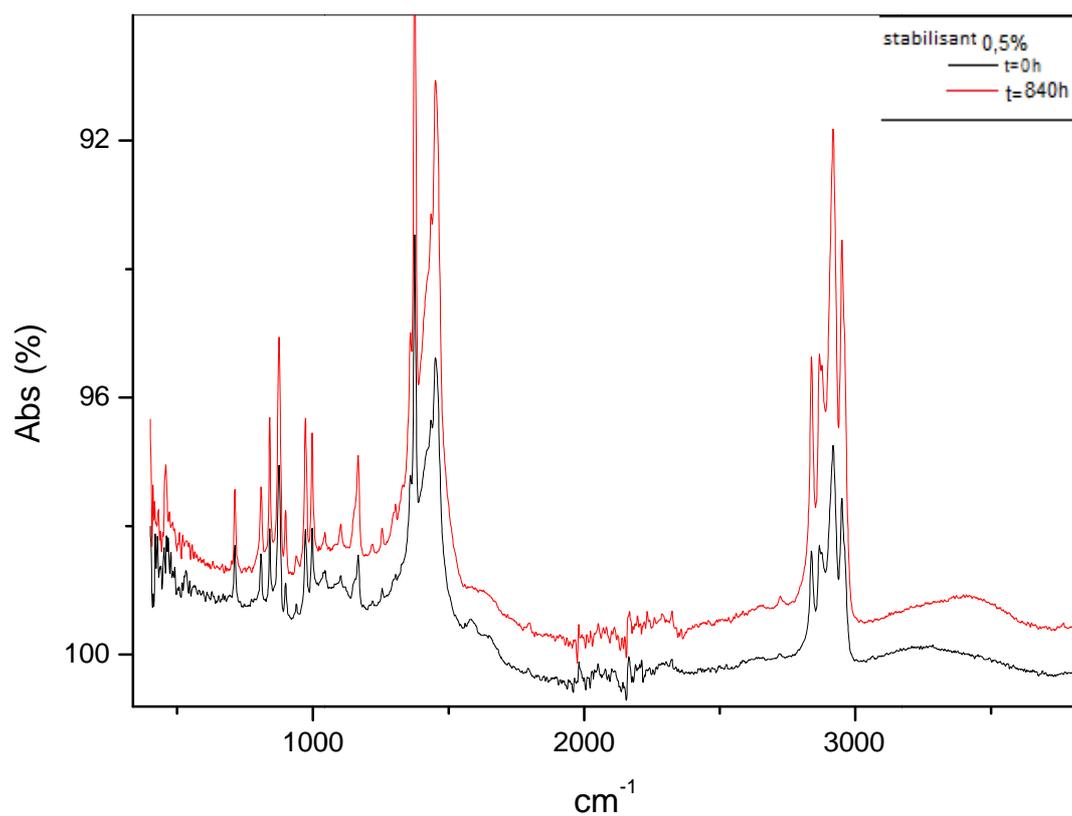


Figure 46 : Spectre infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon à 0,5% d'additif à l'état initial et après 840 heures d'exposition.

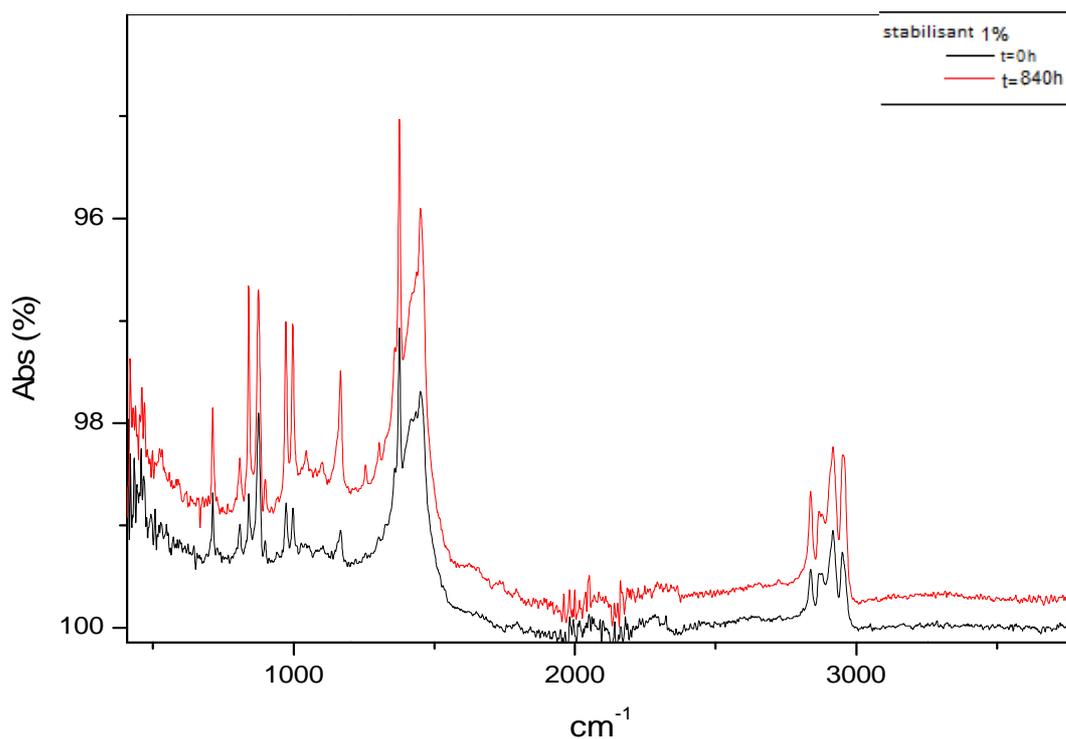


Figure47 : spectre infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon à 1% d'additif à l'état initial et après 840 heures d'exposition.

Les spectres infrarouges obtenus pour trois de nos échantillons à 0, 0.5 et 1% d'additif après 840 heures à 80°C présentent les mêmes bandes d'absorption que ceux à l'état initial, donc on peut dire que ces trois échantillons non pas subit de dégradation notable.

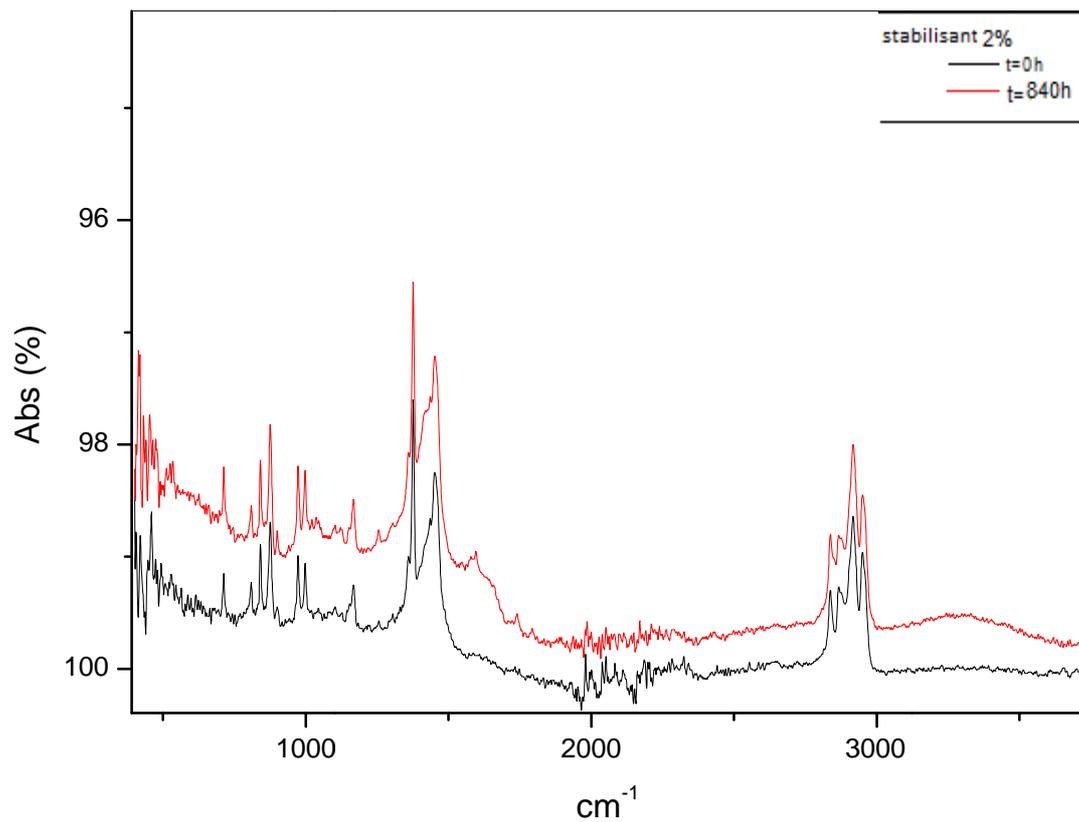


Figure 48 : spectre infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon à 2% d'additif à l'état initial et après 840 heures d'exposition.

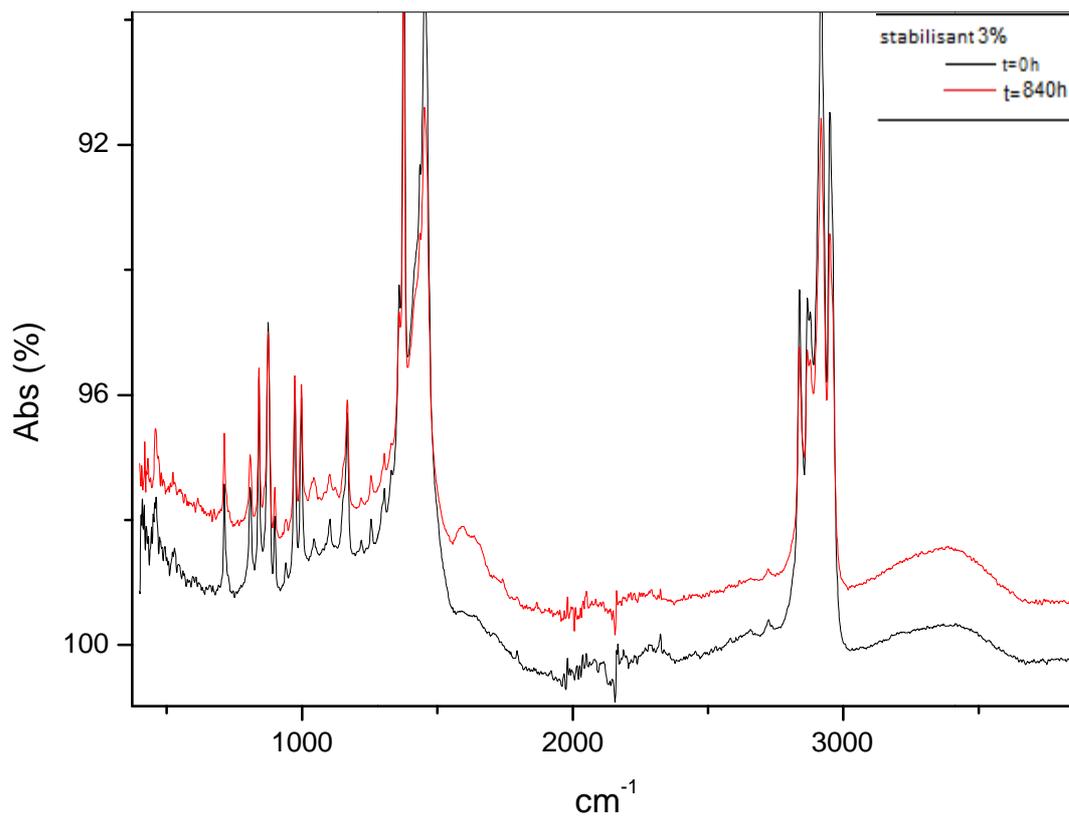


Figure 49 : spectre infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'échantillon à 3% d'additif à l'état initiale et après 840 heures d'exposition.

Pour les deux derniers échantillons on constate l'apparition d'une bande de faible intensité vers 1700 cm⁻¹ qui correspond à l'élongation C=O qui s'interprète par une légère dégradation des échantillons.

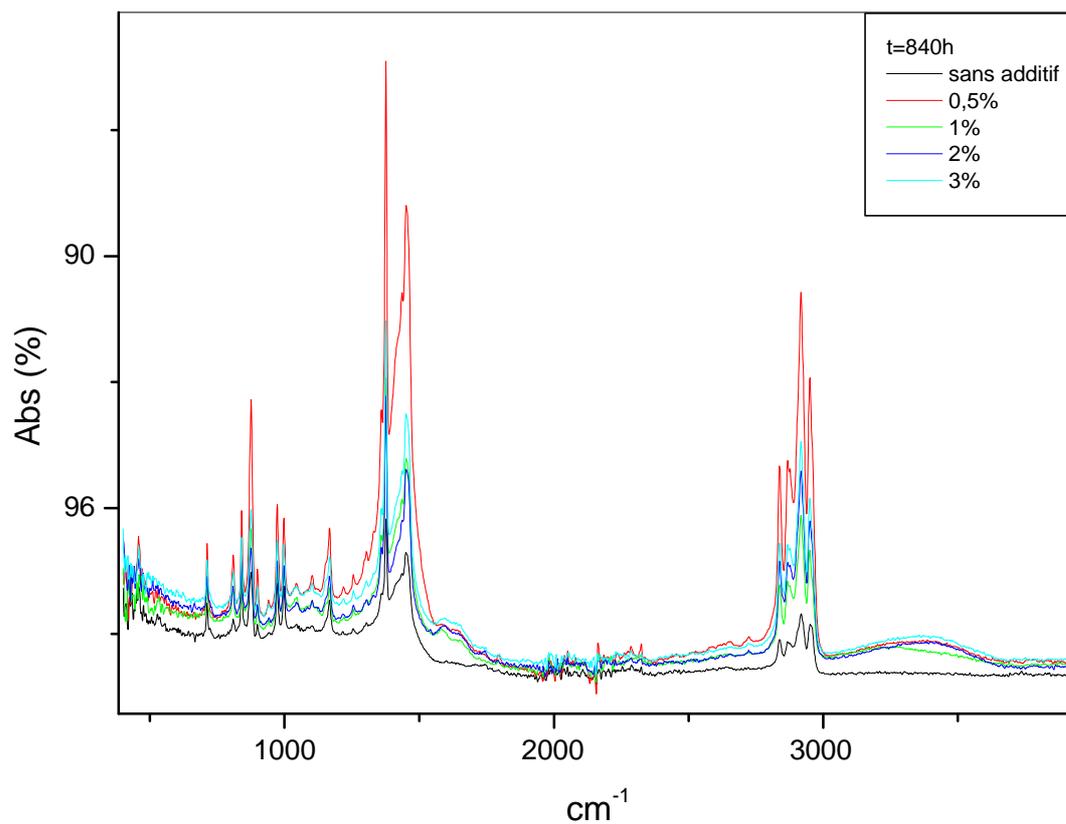


Figure 50 : comparaison des spectres infrarouges de l'absorbance en fonction du nombre d'onde des échantillons.

La comparaison des pics des échantillons à différents pourcentages du stabilisant on constate que les échantillons à 1, 2 et 3% d'additif n'ont pas subit de dégradation par rapport à ceux à 0 et 0,5% d'additif.

IV.2.2.4 Résultats DRX

L'analyse par diffraction des rayons X des différents échantillons effectués sont réunies ci-dessous.

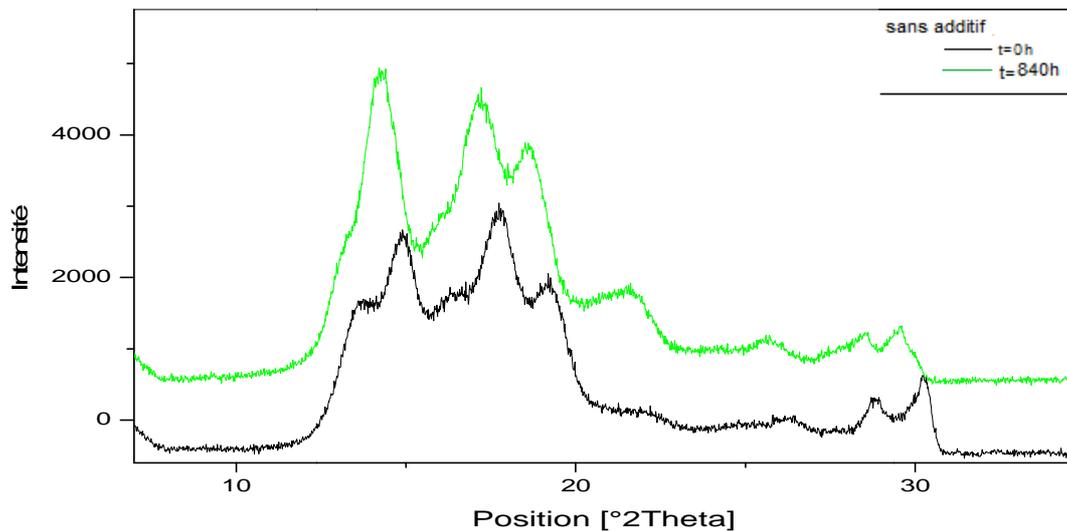


Figure 51 : Diagramme DRX de l'échantillon sans additif

D'après le diagramme de diffraction (Figure 48) de l'échantillon sans additif, on remarque un pic de faible intensité qui se forme à $2\theta = 21,62^\circ$, après un séjour de 840h. On peut dire qu'il y a une nouvelle zone cristalline qui se forme. Certains pics deviennent plus fins, ce qui s'explique par une augmentation de la cristallinité.

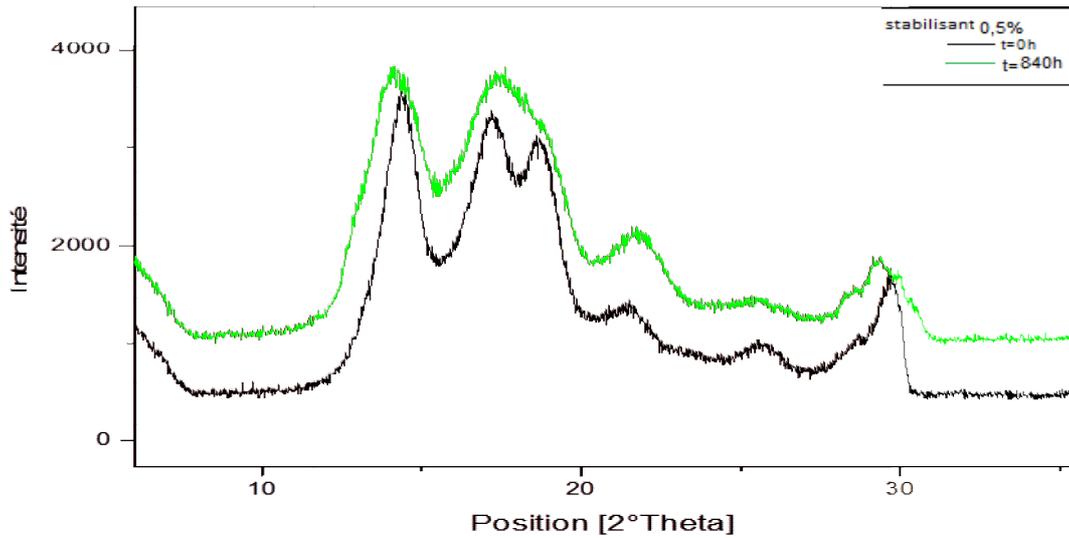


Figure 52 : Diagramme DRX de l'échantillon à 0,5% d'additif.

Pour l'échantillon à 0,5% d'additif on constate la disparition d'un pic $2\theta = 18,53$ et les autres pics sont devenus plus larges. Il y a donc disparition de zones cristallines.

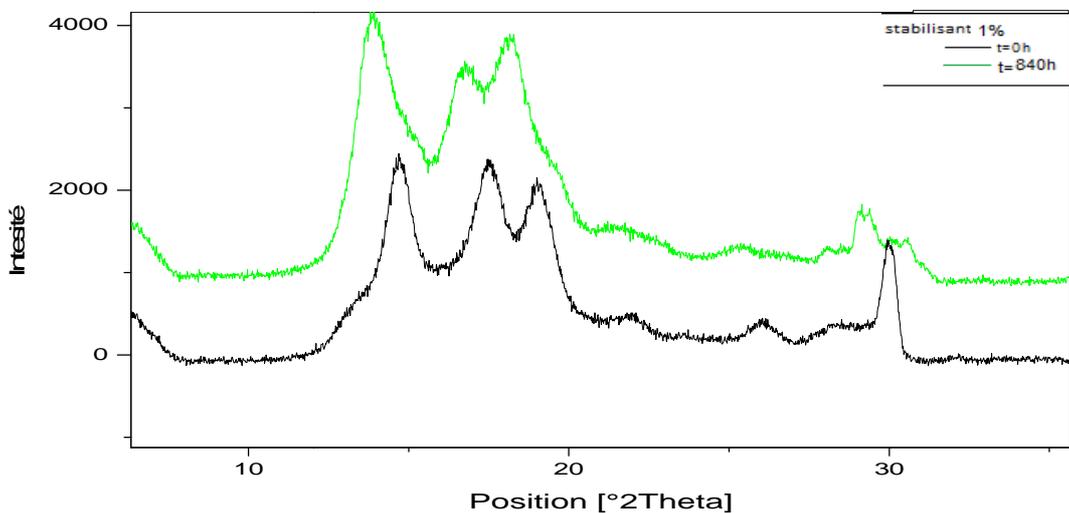


Figure 53 : Diagramme DRX de l'échantillon à 1% d'additif.

Le diagramme de diffraction de l'échantillon à 1% d'additif montre diminution de l'intensité de certains pics ce qui se traduit par une diminution du taux de cristallinité.

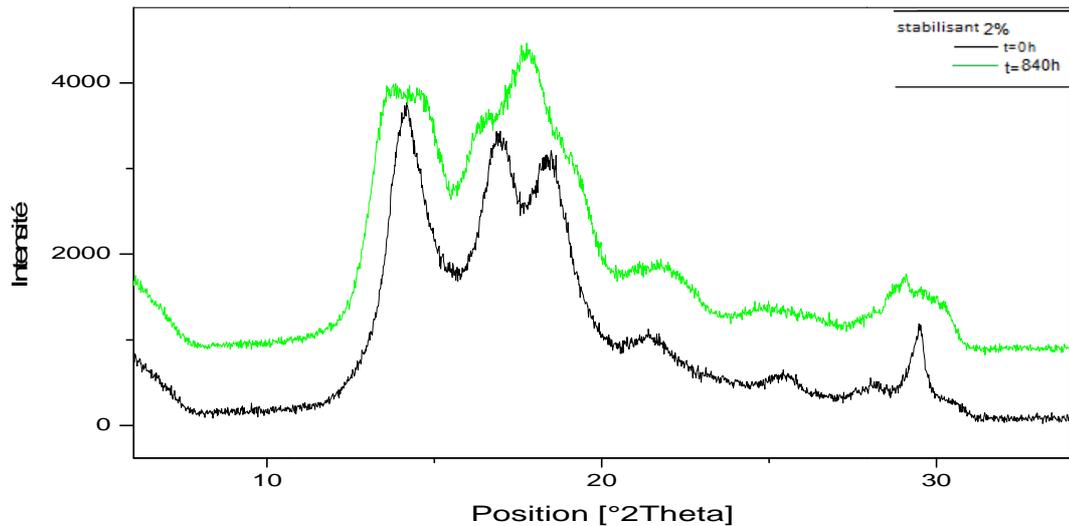


Figure 54 : Diagramme DRX de l'échantillon à 2% d'additif.

Le diagramme DRX de l'échantillon à 2% d'additif montre une disparition d'un pic situé à $2\theta = 18,53^\circ$ et certains pics sont devenus plus larges qu'au départ. Il y a donc disparition de zones cristallines.

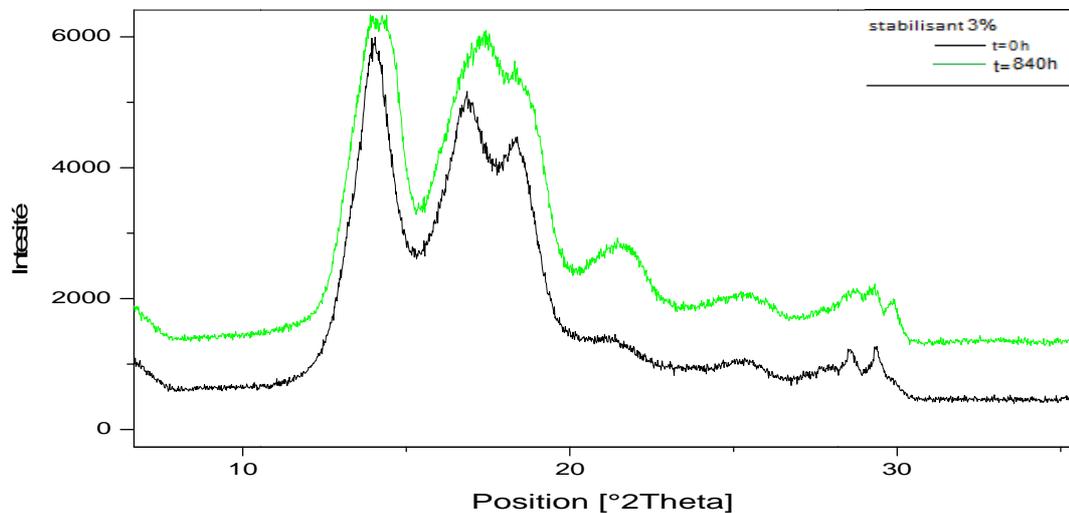
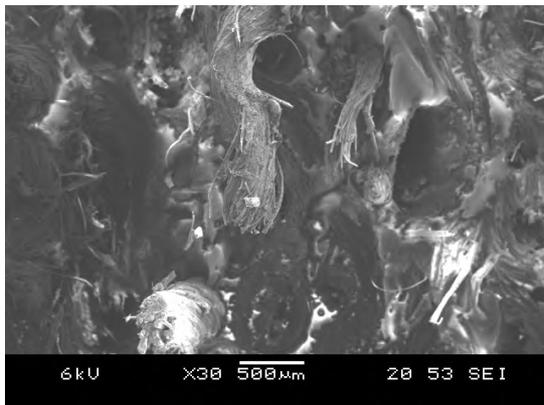


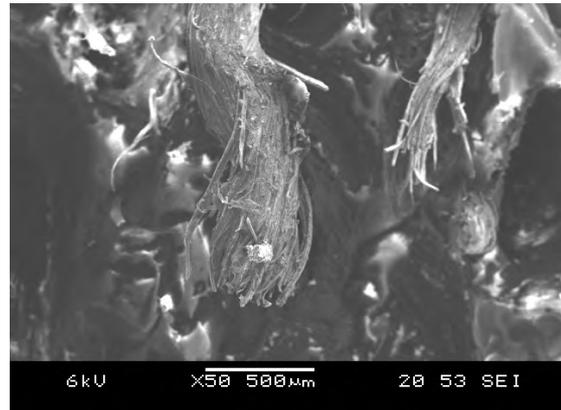
Figure 55 : Diagramme DRX de l'échantillon à 3% d'additif.

Le diagramme DRX de l'échantillon à 3% en additif montre qu'il y a apparition d'un nouveau pic ce qui affirme une formation d'une zone cristalline.

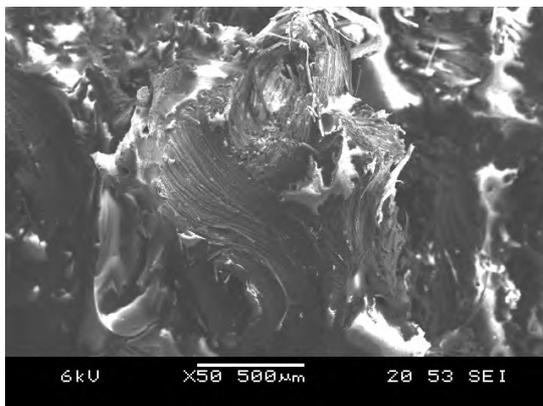
IV.2.2.5 Résultats MEB



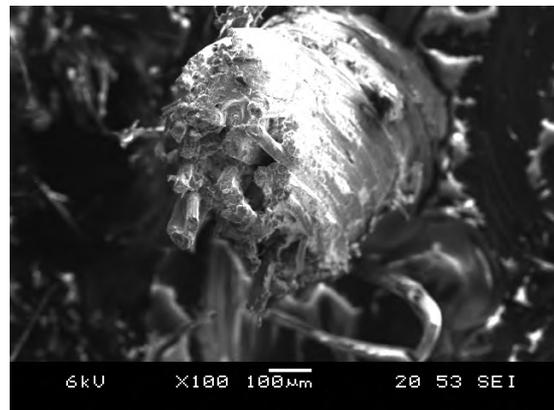
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 53 : Image de la structure microscopique des différents échantillons dans l'étuve à 80°C ; (a) 0.5% d'additif, (b) 1% d'additif, (c) 2% d'additif, (d) 3% d'additif.

D'après ces images microscopiques, on constate que les échantillons à 2% et 3% d'additif (images (c) et (d)) présentent plus de zones cristallines que ceux à 0,5% et 1% d'additif (images (a) et (b)).

Les images (c) et (d) montrent un regroupement des zones cristallines par rapport aux images (a) et (b) où ces zones se retrouvent dispersées. Il s'agit de la réticulation des chaînes macromoléculaires qui peuvent aboutir à la formation d'un gel.

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé des sacs tissés oxo-biodégradables à base de PP et PE renforcés par des stabilisants vis-à-vis de la lumière et de la température afin de suivre leur dégradation thermique et naturelle au cours du temps.

Les sacs sont élaborés à différentes concentrations de stabilisant (sans additif, 0.5%, 1%, 2% et 3%), en fixant le taux d'additif pro-oxydant à 1%. Des éprouvettes ont été prélevées et soumises au vieillissement naturel et au vieillissement thermique (60°C et 80°C).

La spectroscopie IR des échantillons exposés aux conditions naturelles révèle des bandes caractéristiques des groupements carbonyles et hydroxyles, ce qui indique une dégradation des échantillons. D'après l'intensité des pics la meilleure dégradation est obtenue pour l'échantillon à 0,5% de stabilisant, suivi de l'échantillon à 1% en stabilisant.

L'analyse par DRX indique une formation de nouvelles zones cristallines au sein des éprouvettes exposées au vieillissement naturel. Ces résultats sont confirmés par l'analyse microscopique (MEB).

L'allongement à la rupture en fonction du temps est supérieur à 5% pour l'ensemble des échantillons soumis au vieillissement naturel, ce qui ne respecte pas les exigences des normes NA.

La perte de masse, la spectroscopie IR et l'allongement à la rupture ont montré que la dégradation des échantillons soumis à 60°C devient importante lorsque le taux de stabilisant augmente. Le taux d'allongement à la rupture est inférieur à 5%. Il est donc possible d'étudier la biodégradation de ces échantillons dans le sol.

Par contre l'analyse par DRX indique que les échantillons à 2% et 3% présentent de nouvelles phases cristallines, ce qui est dû à la coupure de chaînes macromoléculaires. Ce qui est confirmé par la microscopie électronique à balayage.

L'analyse, des échantillons soumis à une température de 80°C, par perte de masse, allongement à la rupture et IR montrent une dégradation légère, au cours du temps. Toutefois, l'échantillon à 3% présente une dégradation plus importante que le reste des échantillons. Ces résultats sont confirmés par la DRX et le MEB.

Conclusion générale

D'après les images obtenues par MEB, les zones cristallines sont regroupées. Cela implique qu'il y a réticulation des chaînes macromoléculaires.

Suite à tous ces résultats, il s'avère intéressant de :

- Continuer l'exposition des échantillons au vieillissement naturel au-delà de 76 jours.
- Continuer le vieillissement thermique à 80°C et étudier le comportement du polymère après réticulation.
- De procéder aux tests de biodégradation dans le sol pour les échantillons soumis à une température de 60°C.

References bibliographiques

- [1] H.A. Abd El-Rehim, El-Sayed A. Hegazy, A.M. Ali, A.M. Rabie. Synergistic effect of combining UV-sunlight–soil burial treatment on the biodegradation rate of LDPE/starch blends. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* Vol 163 (2004) 547–556
- [2] T.C.CHUNG. Synthesis of functional polyolefin copolymers with graft and block structures. *Prog. Polym. Sci.* Vol 27 (2002) 39-85.
- [3] Jaykisor Pal, Anup Ghosh, Harpal Singh. Environmentally degradable LLDPE/esterified styrene maleic anhydride (ESMA) blends. *Europ. Polym. J.* Vol 44 (2008) 1261-1274.
- [4] R.N. Tharanathan. Biodegradable films and composite coatings: past; present and future. *Trends. Food. Sci. Tech.* Vol 14 (2003) 71-78.
- [5] B. Singh, N. Sharma. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 93 (2008) 561-584
- [6] D.M. Wiles, G. Scott. Polymer Degradation and Stability. Polyolefins with controlled environmental degradability. Vol. 91 (2006) 1581-1592
- [7] Ludovic Douminge. These de doctorat. Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence. (28 mai 2010)
- [8] M. Carrega et coll, matériaux industriels matériaux polymères, édition DUNOD (juin 2000-octobre 2003).
- [9] Gbeuli Guero. Pour l'obtention de la maîtrise en génie mécanique. Etude du vieillissement physique et chimique du polypropylène. (08 septembre 2006)
- [10] N. Lucas et al. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques *Chemosphere.* Vol 73 (2008) 429–442
- [11] A. Krzan et al. Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics *Polym. Degrad. Stab.* Vol 91 (2006) 2819e2833

- [12] Hygiène et sécurité du travail. Cahiers de notes documentaires – 4^e trimestre 2004. Dégradation thermique des polymères. 197/31 – 197/38
- [13] Philippe BARTOLOMEO, bulletin des laboratoires des ponts et chaussée. (2003), 47-69.
- [14] A. Ammala et al. An overview of degradable and biodegradable polyolefins Progress in Polymer Science. Vol. 36 (2011) 1015–1049
- [15] M. van der Zee, J. H. Stoutjesdijk, P. A. A. W. van der Heijden , D. de Wit. Structure-biodegradation relationships of polymeric materials. 1. Effect of degree of oxidation on biodegradability of carbohydrate polymers. J. Environ. Polym. Degrad. Vol 3 No.4 (1995).
- [16] A. Ammala et al. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. Progress in Polymer Science Vol. 36 (2011) 1015–1049
- [17] SASACE présentation des sacs oxo-biodégradable (juin 2012).
- [18] Boudjouane fares. Mémoire pour master II en physique. (Physique des matériaux et nano-composites). Etude de l'effet du stabilisant et du dosage argent sur les propriétés des couches minces de ZnO préparées par sol-gel. (2012-2013).
- [19] J. P. Deng, W. T. Yang, B.Ranby. Surface photografting polyméisation of vinyl acetate, maleic anhydride, and their charge transfer complex II. J. App. Pol. Sci. Vol 77 (2000) 1522-1531.
- [20] Norme ASTM D3826, «Exposition et essais sur des matières plastiques qui se dégradent dans l'environnement par une combinaison d'oxydation et de biodégradation », (2010).
- [21] Norme ISO 10640 « Plastiques — Méthodologie d'évaluation du photovieillissement des polymères par spectroscopie IRTF et UV/visible », (2011).
- [22] Khabbaz F., Albertsson A.C., Karlsson S.(1999), Chemical morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation. Polymer Degradation and Stability, 63, 127-138.

ANNEXE

Tableau-1- Résultats de la force à la rupture des échantillons exposés au vieillissement naturel

t (heurs)	UV0, 5%	UV1%	UV2%	UV3%
0	624	636,2	691,5	608,1
474	592	519,59	627,4	601,6
810	557,7	511,38	612,3	569,58
1050	545,35	506,3	534	516,07
1290	533,73	499,3	498,7	506,3
1554	528,4	450,61	488,34	498,19
1722	435,38	439,01	472,5	488,8

Tableau-2- Résultats de la force à la rupture des échantillons exposés au vieillissement naturel

t (heurs)	UV0, 5%	UV1%	UV2%	UV3%
0	14,07	15,83	15,04	12,76
474	14,08	16,29	15,56	12,94
810	14,19	15,7	14,7	12,46
1050	13,33	12,5	14,6	12,85
1290	12,86	12,9	13,83	12,21
1554	12,68	10,55	13,69	12,86
1722	11,53	10,32	13,01	12,78

ANNEXE

Tableau-3- Résultats de la perte de masse des échantillons exposés au vieillissement thermique (à 60°C).

t (heurs)	UV 0%	UV 0.5%	UV 1%	UV 2%	UV 3%
162	0,25	0	0	0,24	0,98
308	0,25	0,51	0,29	0,98	0,98
474	0,5	0,51	0,29	1,22	0,98
642	0,75	0,51	0,59	1,47	1,22
810	0,75	1,02	0,59	1,71	1,47
954	1,01	1,02	2,08	1,96	1,96
1050	1,51	1,53	2,08	1,96	2,45
1194	2,02	1,78	2,38	2,7	3,18
1290	2,02	1,78	2,38	3,43	3,43
1362	2,52	1,78	2,98	4,42	5,88
1554	2,77	2,29	3,28	5,4	10,58
1650	3,03	2,8	4,77	7,12	
1722	3,53	3,06	10,14	12,77	
1794	4,54	3,31	12,53		
1890	4,54	4,33			

Tableau-4- Résultats de la force à la rupture des échantillons exposés au vieillissement thermique (à 60°C).

t (heurs)	UV 0%	UV 0.5%	UV 1%	UV 2%	UV 3%
0	623,7	624	636,2	691,5	608,1
162	654,7	630	641		659,7
308	619,7	651,7	559,7	684,2	X
474	615,6	669,1	548,8	614	664,4
642	612,3	670,3	541,9	590,8	611,8
810	598,6	666,4	540,4	582,5	599,4
954	596	666,4	538,2	556,5	593,2
1050	597,5	664,9	515,06	545,4	563,4
1194	587,9	661,8	514,2	531,14	557,1
1290	577,28	655	510,7	510,7	536,2
1362	574	652,28	514,1	505	486,29
1458	572	656,7	492,21	485,29	328
1554	568,2	649,4	489,4	410,54	231,34
1650	559,6	644	481,19	390,76	
1722	551,1	630,4	307,51	290,75	
1794	528,3	626,9	242,97		
1818	521	614,2			

ANNEXE

Tableau-5- Résultats de l'allongement à la rupture des échantillons exposés au vieillissement thermique (à 60°C).

t (heurs)	UV 0%	UV 0.5%	UV 1%	UV 2%	UV 3%
0	15,07	15,6	17,12	16,16	15,92
162	15,8	15,88	17,57	16,64	16,12
308	16,09	16,5	16,28	16,7	X
474	15,99	16,01	16,23	16,52	16,44
642	15,92	15,84	16,23	14,25	15,56
810	15,03	15,33	15,69	14,17	14,28
954	14,29	15,3	14,19	13,74	12,83
1050	13,98	15,3	14,08	12,25	12,08
1194	13,94	15,27	13,84	12,22	12,01
1362	13,79	15,23	13,47	11,33	11,85
1458	13,69	15,2	13,45	10,89	10,13
1554	13,6	15,19	13,42	10,89	9,53
1650	13,56	15,23	13,23	10,28	
1722	13,4	14,83	13,11	9,47	
1794	12,99	14,79	10,37		
1818	12,24	14,32	9,04		

Tableau-6- Résultats de Perte en masse des échantillons exposés au vieillissement thermique (à 80°C)

t (heurs)	UV 0%	UV 0.5%	UV 1%	UV 2%	UV 3%
144	0,5	1,53	0,59	0,73	0,24
312	0,75	2,72	1,79	0,98	0,73
528	1,51	4,8	3,58	2,7	1,96
840	4,04	4,8	5,07	4,17	2,94

Tableau-7- Résultats de l'allongement à la rupture des échantillons exposés au vieillissement thermique (à 80°C)

t (heurs)	UV 0%	UV 0,5%	UV 1%	UV 2%	UV 3%
0	15,07	15,6	17,12	16,16	15,92
144	15,24	17,77	19,12	16,92	17,78
312	16,21	18,37	19,39	19,94	18,91
528	16,18	17,98	19,02	19,21	17,8
840	15,41	16,87	18,65	18,36	16,97

ANNEXE

Tableau-8- Résultat de la force à la rupture des échantillons exposés au vieillissement thermique (à 80°C)

t (heurs)	UV 0%	UV 0.5%	UV 1%	UV 2%	UV 3%
0	682,7	624	636,2	691,5	608,1
144	686,8	645,9	636,54	684,9	643,2
312	654,14	644,6	601,7	671,1	638,7
528	615,22	642,1	585,32	670,1	635,6
840	562,2	611,88	573,6	667,3	613,5

Résumé

Ce travail est centré sur l'effet du taux de stabilisant sur oxo-biodégradation de sacs à base de polypropylène. Cette nouvelle catégorie de matières plastiques est respectueuse de l'environnement, du moment que leurs produits de dégradation sont le dioxyde de carbone et l'eau.

Après l'élaboration des sacs à différents pourcentage du stabilisant (0, 0.5, 1, 2 et 3%), on a prélevé des éprouvettes pour les soumettre à deux types de vieillissement :

- vieillissement naturel : les sacs sont exposés à l'air libre au sein de la SASACE à Tipaza.
- vieillissement thermique à deux températures (à 60°C et à 80°C).

Des analyses de perte de masse, de traction, IRTF, DRX et MEB ont été effectuées après chaque prélèvement pendant toute la période de notre stage.

Les résultats obtenus ont montré que la dégradation des sacs dépend de deux facteurs :

- Type de vieillissement : les sacs qui ont subi un vieillissement thermique se dégradent plus rapidement que les sacs exposés à l'air libre.
- Pourcentage du stabilisant : les sacs avec une grande concentration de stabilisant se dégradent plus rapidement que ceux à une faible concentration, pour le vieillissement thermique. Par contre, en ce qui concerne le vieillissement naturel, ce sont les sacs à faible concentration de stabilisant qui se dégradent plus rapidement.

Mots clés : polypropylène, polyéthylène, oxo-biodégradation, vieillissement naturel, vieillissement thermique.