

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<sup>elle</sup> ABDELADIM Assia

M<sup>elle</sup> BENBATOUCHE Samira

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

*Spécialité : Chimie des matériaux*

Elaboration et contribution à l'étude de sacs  
tissés oxo-biodégradables à base de PP et PE

**Soutenu le : 17/09/2013**

**Devant le jury composé de :**

Mme DJAMA. Noria	Présidente	Chargée de cours Université A.MIRA
Mme AIT AHMED. Nadia	Examinatrice	Chargée de cours Université A.MIRA
Mme DJERADA. Farida	Encadreur	Chargée de cours Université A.MIRA
Mme AMOKRANE. Dalila	Co-Encadreur	Chargée de cours IAP Boumerdés
Mr BENTIFOUR. Khalil Kamel	Invité	Directeur Industriel

**2012-2013**

## Remerciements

Nous tenons à remercier ici toutes les personnes (collègues, amis, famille) qui par leur contribution ou leur soutien nous ont permis de mener à bien ce travail.

Nous tenons tout d'abord à remercier toutes les personnes qui ont accepté de juger ce travail, notamment, la présidente Mme. DJAMA Nouria et l'examinatrice Mme. Ait AHMED Nadia.

Nos sincères remerciements à l'égard de nos encadreur Mme. DJERADA Farida et Mme. AMOKRANE Dalila qui se sont toujours montrés patientes et à l'écoute tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi que pour l'aide et le temps qu'elles ont bien voulu nous consacrer.

Nous souhaitons également exprimer toute notre gratitude à Mr. BENTIFOUR Kamel Khalil directeur technique au sein de SASACE, pour ces précieux conseils, les discussions intenses et les échanges fructueux que nous avons eu avec lui durant ce stage pratique.

Au sein de l' I.A.P nous tenons à remercier Mr. NAZIF H. et Mr. CHEKLATE M. pour leur accueil et leur gentillesse d'avoir réalisé l'essai d'extraction Soxhlet et de faire passer nos échantillons sous spectroscopie UV/Visi au sein du laboratoire de chimie, aussi un grand merci pour Mme KHOUDJA Z. technicienne au sein du laboratoire des polymères pour sa gentillesse et sa disponibilité tout au long de la période de stage.

Au sein de SASACE nous tenons à remercier Mr. BENCHARIF Karim le P.D.G pour avoir mis à notre disposition les moyens nécessaires afin de mener à bien ce travail.

Nous tenons à remercier également le personnel du laboratoire contrôle de qualité, notamment Mr. DRAACHOUR Réda et Mr. BIDI AHCÈNE pour leur précieuse aide et leur disponibilité lors de la réalisation des essais mécaniques.

Nos sincères remerciements à l'égard de l'équipe de la maintenance notamment Mr. SEDDAOUI Mohamed pour le temps qu'ils ont consacré pour la réalisation d'une enceinte ventilée afin de poursuivre nos essais de thermo-oxydation.

Nous tenons à remercier tout particulièrement Mr. JILALI Mohamed responsable de laboratoire au niveau de CNTC Boumerdès, pour son accueil et sa gentillesse pour avoir accepté et à titre gracieux, de soumettre nos échantillons au vieillissement accéléré.

Nous tenons également à exprimer notre reconnaissance à Mr. BENSEDDIK Mohamed pour sa gentillesse, ses conseils et sa disponibilité tout au long de la période de stage et à

Mme. BENAMOUR W technicienne au sein du laboratoire des polymères au niveau de l'université de Bejaia d'avoir accepté de nous aider avec plusieurs analyses infrarouges.

---

# Sommaire

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

## Chapitre I: Généralités sur les polymères

I.1 Classification des polymères.....	3
I.2 Les polyoléfines.....	3
I.2.1 Le polyéthylène.....	4
I.2.2 Le polypropylène.....	7
I.3 Production des polymères.....	10
I.3.1 Le raffinage et le vapocraquage.....	10
I.3.2 Les réactions de polymérisation.....	10
I.3.3 Les adjuvants utilisés dans les polymères.....	11

## Chapitre II: La biodégradation des polymères

II.1 La dégradation des polymères.....	12
II.1.1 Mécanisme de la dégradation thermo-oxydative.....	13
II.2 Polymères biodégradables.....	15
II.3 Polymères oxo-biodégradable.....	16
II.3.1 Domaine d'utilisation des polymères oxo-biodégradables.....	17

## Chapitre III : Partie expérimental

III.1 Matériaux utilisés dans la fabrication des sacs.....	18
III.2 Stabilisants thermiques présents dans la matière polymère de départ.....	19
II.2.1 Extraction soxhlet.....	19
III.3 Fabrication des sacs.....	21
III.4 Préparation des éprouvettes.....	24
III.4.1 Vieillissement naturel.....	24
III.4.2 Vieillissement thermo-oxydatif.....	24
III.4.3 Photo vieillissement (xénon test).....	25
III.5 Techniques de caractérisation.....	25
III.5.1 Spectroscopie UV/visible.....	26
III.5.2 Mesure de la perte de la masse.....	26
III.5.3 Essais de traction.....	27

III.5.4 Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	28
<b>chapitre IV : Résultats et discussion</b>	
IV.1 Identification des stabilisants .....	29
IV.1.1 Structure et propriétés de l'irganox 1010: .....	31
IV.2 Vieillissement naturel.....	31
IV.2.1 Essais de traction.....	31
IV.3 Vieillissement thermo-oxydatif.....	34
IV.3.1 Dans l'enceinte à 60°C .....	34
IV.3.1.1 Essai de traction .....	34
IV.3.1.2 Résultats de l'analyse IRTF.....	36
IV.3.2 Dans l'enceinte à 100°C .....	39
IV.3.2.1 Evolution de la perte en masse.....	39
IV.3.2.2 Essai de traction .....	42
IV.3.2.3 Résultats de l'analyse IRTF .....	44
IV.3.3 Photo vieillissement accéléré (xénon test).....	47
Conclusion.....	52

## Liste des figures

Figure I.1 : Procédé de production des polymères .....	9
figure III.1 : Extracteur soxhlet .....	19
figure III.2: processus de production SASACE .....	22
Figure III.3: étuve à air ventilée .....	24
Figure III.4: Courbe contrainte déformation d'un polymère semi-cristallin.....	26
Figure III.5: Machine de traction .....	27
Figure IV.1: Spectres UV des stabilisants présents dans les polymères de départ. ....	28
Figure IV.2: Spectres UV/visi de l'Irganox, stabilisants PP tissé et PP enduction. ....	29
Figure IV.4: Courbe représentative de la force à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à 0.5 et 1% d'additif. ....	31
Figure IV.5: Courbe représentative de l'allongement à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à 0.5 et 1% d'additif. ....	32
Figure IV.6: Courbe représentative de la force à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à 0%; 0.5% et 1% d'additif.....	33
Figure IV.7: Courbe représentative de l'allongement à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à 0%; 0.5% et 1% d'additif. ....	34
Figure IV.8: Spectres infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'ondes de l'échantillon à 0% d'additif à l'état initial et après 744h d'exposition.....	35
Figure IV.9: Spectres infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'ondes de l'échantillon à 0.5% d'additif à l'état initial et après 744h d'exposition.....	36
Figure IV.10: Spectres infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'ondes de l'échantillon à 1% d'additif à l'état initial et après 744h d'exposition.....	37
Figure IV.11: Evolution de la perte en masse au cours de l'exposition thermo- oxydative .....	39
Figure IV.12: Courbe représentative de la force à la rupture en fonction du temps, pour les éprouvettes à 0, 0.5 et 1% d'additif. ....	40
Figure IV.13: Courbe représentative de l'allongement à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à 0%, 0.5% et 1% d'additif. ....	41
Figure IV.14: Spectres infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'ondes de l'échantillon à 0% d'additif à l'état initial, après 312h et 528h d'exposition.....	43
Figure IV.15: Spectres infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'ondes de l'échantillon à 0.5% d'additif à l'état initial, après 312h et 528h d'exposition.....	43
Figure IV.16: Spectres infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'ondes de l'échantillon à 1% d'additif à l'état initial, après 312h et 528h d'exposition.....	45
Figure IV.17: Courbe représentative de la force à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à 0%, 0.5% et 1% d'additif.....	46

Figure IV.18: Courbe représentative de l'allongement à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à 0%, 0.5% et 1% d'additif. ....	47
Figure IV.19: Spectres infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'ondes de l'échantillon à 0% d'additif à l'état initial, après 360h d'exposition sous lampe de xénon. ....	48
Figure IV.20: Spectres infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'ondes de l'échantillon à 0.5% d'additif à l'état initial, après 360h d'exposition sous lampe de xénon. ...	49
Figure IV.21: Spectres infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'ondes de l'échantillon à 1% d'additif à l'état initial, après 360h d'exposition sous lampe de xénon. ....	50

# **Présentation des organismes d'accueil**



# **Institut Algérien du Pétrole (I.A.P)**

## **Création de l'Institut Algérien du pétrole**

L'Institut Algérien du Pétrole a été créé par décret n° 65-269 du 29/11/1965 en tant qu'EPA (voir l'accord relatif à la contribution du gouvernement français à la constitution et au fonctionnement de l'Institut algérien du pétrole, le 28 juillet 1965).

Il a vu sa mission étendue et précisée par le décret n° 73-51 du 28/02/73 qui lui a fait prendre la dénomination d'Institut Algérien du Pétrole, du Gaz, de la Chimie, de la Pétrochimie, des Matières Plastiques et des Moteurs.

La création de l'IAP (après celle de SONATRACH en 1963) a répondu à des préoccupations particulières de l'époque pour doter le secteur de l'Energie d'une main d'œuvre qualifiée et rapidement disponible pour couvrir les besoins urgents induits par le développement rapide de l'activité pétrolière et pétrochimique.

Le Secteur des Hydrocarbures avait à répondre dès 1964 aux besoins en personnels qualifiés induits par :

- L'Exploitation de l'Oléoduc de Haoud El Hamra.
- Les Gazoducs de Hassi-R'mel.
- Les complexes pétrochimique de Skikda.
- Le complexe d'Engrais Azotés d'Arzew.
- La gestion du parc d'appareils de forage acquis. En réponse à ces besoins opérationnels, le secteur s'est doté d'Instituts Spécialisés dans le domaine des hydrocarbures et de la chimie (IAP avec le concours de l'IFP et l'Institut National des Hydrocarbures et de la Chimie (INHC) et de l'université de Goupkine de Moscou).

Ces instituts de formation sont nés suite aux insuffisances du système éducatif supérieur de l'époque conjugués à l'important essor du développement économique.

Sous Tutelle du Ministère de l'Industrie et de l'Énergie, l'IAP a pour missions :

- La Formation Supérieure dans le domaine des hydrocarbures.
- La Formation Industrie par le Perfectionnement et le Recyclage.
- LA Recherche Scientifique et Technique dans les domaines de l'Exploration, l'exploitation des gisements et la transformation des hydrocarbures.

### **Développement et évolution de l'IAP**

L'IAP, à travers le temps, a beaucoup évolué son programme de formation, en passant par les cycles court et long et en arrivant au cycle de la poste-graduation spécialisé.

1965 : Mise en place d'un Cycle Court d'Ingénieurs d'État Postuniversitaire à Dar-El-Beida

1971 : Mise en place d'un Cycle Long d'Ingénieurs d'État à Boumerdès

1999 : Mise en place d'un Cycle Court d'Ingénieurs d'État Spécialisés à Boumerdès

### **Mise en place des Cycles Techniciens Sup. et d'Ingénieurs d'Application**

1966 à Hassi Messaoud et Naftogaz en 1991

1967 à Es-Sénia au MERS en 1993

1974 à ARZEW

1975 à Annaba, au MERS en 1986

1982 à Skikda

2006 Mise en place du cycle technicien supérieur spécialisé à Oran et Skikda

### **Mise en place du cycle de Post-graduation**

1986. en génie du gaz et des plastiques à Boumerdès

1994, consolidation aux géosciences et à la chimie industrielle

2002, élargissement à l'économie Pétrolière

2003/2004, lancement de QHSE

2006, lancement de Master en Corporate communication

### **Mise en place du cycle de post-graduation spécialisée (2003/2004) à Boumerdès**

Géologie de gisement, traitement et interprétation sismique, instrumentation pétrolière, environnement, corrosion et protection, raffinage, traitement et liquéfaction du GN, technologie des polymères, moteurs et application, analyse et valorisation des hydrocarbures, commercialisation et distribution des produits pétroliers.

### **La majorité de ces cycles ont été initiés avec la coopération**

- Française : IFP/BEICIP pour les filières pétrolières classiques, l'université de Grenoble pour Corporate Communication ;
- Américaine : IGT/SIT pour les filières génie du gaz et des plastiques ;
- Allemande : GTZ pour les filières chimie industrielle ;
- Ecossaise : RGU pour le HSE, économie pétrolière et MBA.

### **Bilan de la formation**

De 1965 à Janvier 2011, l'IAP a formé 21 411 cadres et techniciens qui se répartissent comme suit :

Formation	Nombre formés	Dont étrangers
Post-graduation	547	03
Ingénieurs d'Etat	3247	277
Ingénieurs Spécialisés	1123	
Ingénieurs d'application	907	
Technicien Supérieurs Spécialisés	345	
Techniciens supérieur	11659	209
Techniciens	3454	
opérateurs	197	

Actuellement les missions essentielles dévolues à l'IAP sont :

1. La formation, le perfectionnement et le recyclage dans les différents domaines d'activité du Secteur de l'énergie et en particulier des hydrocarbures,
2. L'organisation et la mise en oeuvre des formations spécialisantes et diplômantes (Techniciens Supérieurs, Ingénieurs et Post-graduation spécialisée) dans les

différents domaines d'activités du secteur des hydrocarbures,

3. La formation de Techniciens, d'Opérateurs et Chefs de quart dans les différentes spécialités du secteur des hydrocarbures,
4. Le perfectionnement et le recyclage des Cadres et Techniciens en activité dans le secteur des hydrocarbures,
5. La recherche appliquée orientée en priorité vers les besoins du secteur des hydrocarbures,
6. La réalisations de prestations de services d'études, d'analyses et d'expertises dans ses domaines de compétences.
7. L'établissement d'échanges et de partenariats avec les universités et instituts nationaux et internationaux,
8. L'organisation de manifestations scientifiques et techniques.

## LA SPA SASACE

En Onze ans d'existence dont Huit de production active, **SASACE** s'est imposée comme le leader dans la fabrication des emballages en polypropylène indestructibles et 100% recyclables, 230 employés y travaillent chaque jour à temps plein, sur un site s'étalant sur 10 000 m<sup>2</sup>.

Ses sacs sont utilisés pour tout type d'emballage (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 Ismaïl, avec une capacité de production de 25 Millions de sacs en 2007 qui est portée à 35 Millions en 2008 et à 45 Millions de sacs en 2009 à ce jour.

La qualité des produits finis et semi-fini est primordiale dans la politique de l'entreprise, pour cela un laboratoire doté de neuf employés veille au contrôle rigoureux de la qualité qui commence en amont et se poursuit à chaque maillon de la chaîne et hors du 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 les Normes Qualité :
  - o [Marquage CE](#) (2007)
  - o [ISO 9001](#) Version 2008 (2010)
  - o [Marque TEDJ](#) (IANOR)/ (Avril 2010)
  - o [ISO 14001](#) Version 2004 (2012)
  - o [Démarche ISO 26000](#) (2012)

Dans ce contexte et dans la cadre de son partenariat avec IANOR (Organisme de Normalisation Algérien), SASACE a érigée 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 ou gueule ouverte.

Chacun d'entre eux peut être de nouveau 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'encre alimentaire pour l'impression des sacs garantit au final un produit 100% recyclable.

## Offre de la Spa SASACE

SASACE fabrique:

- Sac Tissé Laminé à Valve et à Fond Hexagonal Thermo Soudé (Sac AD STAR®) destiné aux Produits Minéraux (*Cimenteries, Plâtreries, engrais, ...*)
- Sac Tissé Standard ou Laminé à Fond Cousu destiné aux Produits Agroalimentaires (*Minoteries, sucrerie, ...*)



**Figure. 1 Sacs à valve à fond Hexagonal :**



**Figure. 2 Sacs à fond cousu**

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

Tout au long de l'histoire, les hommes ont exploité les polymères tels que la soie, la laine ou la cellulose élaborés par la nature. Dans les années 50, avec les progrès de la chimie, les dérivés du pétrole ont donné naissance à un grand nombre de polymères synthétiques thermoplastiques, tels que le polystyrène, le polypropylène et le polyéthylène, employés de nos jours sous forme de plastique dans quasiment tous les domaines de la vie quotidienne [1].

Ces plastiques représentent une véritable source de nuisance visuelle, d'encombrement des décharges et de pollution des sols et des milieux maritimes. Plusieurs solutions ont alors été mises en place pour réduire leur impact sur l'environnement. Par exemple, le recyclage de ces polymères dans le but de fabriquer de nouveaux matériaux ou encore en valorisant le produit par incinération afin de produire de l'énergie.

Cependant la première méthode se heurte aux problèmes de tri et de nettoyage des matières rejetées. La valorisation quant à elle se confronte à la nécessité du retraitement des fumées, en particulier pour les plastiques contenant des halogènes ou du soufre et la réduction des émissions de dioxyde de carbone issu de matières carbonées fossiles [2].

De nombreux travaux de recherche ont développé une alternative visant la minimisation des quantités de matières plastiques non dégradables et leur substitution par des polymères biodégradables à courte durée de vie, mais qui émet du méthane ( $\text{CH}_4$ ) lors de leur enfouissement. Ce dernier est un gaz à effet de serre et son potentiel de réchauffement est vingt fois plus élevé que celui du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ).

Cependant une nouvelle catégorie de matière plastique s'est récemment développée, les plastiques dits, oxo-biodégradables, ces derniers sont fabriqués à partir de polymères auxquels sont ajoutés des additifs oxydants minéraux favorisant leur dégradation en morceaux plus petits. Généralement utilisés pour des produits à courte durée d'utilisation (sacs de caisse, emballages...).

La société SPA SASACE spécialisée dans la fabrication des sacs d'emballage s'est engagée dans une démarche volontaire de maîtrise de la fin de vie de ces produits commercialisés afin de préserver un environnement sain et propre en lançant la fabrication des sacs oxo-biodégradables à partir du PP tissés enduits par du PE auquel est injecté un additif chimique oxo.



L'objet de notre travail présenté dans ce mémoire est:

1. Etudier des échantillons de sacs oxo-biodégradables à différentes concentrations d'additifs à 0%, 0,5% et 1%.
2. Suivre l'évolution de la dégradation de ces échantillons en les soumettant à différents types de vieillissements.
3. Comparer la vitesse de dégradation des sacs par rapport aux différentes concentrations et aux types de vieillissements.

La première partie de ce travail consiste en une mise au point bibliographique sur les polymères en général et plus particulièrement sur les polyoléfinés (PE ,PP).

Dans la seconde partie nous nous sommes intéressé à la biodégradation des polymères, tout en abordant les points suivants: la dégradation des polymères, polymères biodégradables, polymères oxo-biodégradables.

La partie concernant les résultats expérimentaux est divisée en deux chapitres: chapitre 3 et 4. Le chapitre 3 consiste à maitre au point les méthodes permettant d'étudier l'oxo-biodégradation des sacs, à suivre l'évolution des propriétés physico-chimiques des sacs au cours de la dégradation, tandis que dans le chapitre 4 sont représentés les résultats obtenus.

Et enfin une conclusion est tirée quant au travail réalisé.

A l'heure actuelle les matériaux polymères synthétiques sont présents dans tous les domaines d'application (automobile, emballage, bâtiment, cosmétique...). Leurs polyvalence et leurs qualités nombreuses ainsi que les coûts de matières premières limités ont permis le développement exceptionnel de ces matériaux qui sont utilisés pour fournir un service, auquel sont associées des contraintes thermiques, mécaniques et chimiques pendant des durées données. Ces contraintes sont indépendantes ou simultanées, elles permettent de classer les polymères suivant différents critères[3].

Dans ce premier chapitre nous allons parler de la classification des matériaux polymères organiques suivant différents critères, et parmi les types de polymères que l'on rencontre nous allons s'intéresser aux polyoléfines, en prenant l'exemple du polyéthylène et du polypropylène qui font l'objet de notre étude.

### I.1 Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés selon plusieurs critères suivants :

- a) *l'ordre moléculaire*: c'est-à-dire suivant l'organisation spatiale des molécules. Dans ce cas, la structure moléculaire permet de définir soit des polymères à structure cristalline ou semi cristalline où les molécules sont rangées et l'ordre existe, soit des polymères à structures amorphes, sans ordre dans l'organisation des molécules.
- b) *la diffusion industrielle*: polymères de grande diffusion (PE, PVC, PS...); polymères techniques (PMMA, PC...); polymères à haute performance (Kevlar...).
- c) *l'usage*: polymères comme matériaux de structure (aspect mécanique); polymères comme matériaux fonctionnels (fonction optique ou électrique...)
- d) *les propriétés d'utilisation*: selon leurs propriétés d'utilisation, les polymères sont classés en trois grandes familles:

- ***Les thermodurcissables***

Des polymères réticulés, contenant des nœuds entre les chaînes macromoléculaires.

- ***Les élastomères***

Les élastomères sont caractérisés par leur grande déformabilité (6 à 8 fois leur longueur initiale).

- ***Les thermoplastiques***

Des polymères composés de chaînes macromoléculaires linéaires ou avec ramifications [4][5].

### I.2 Les polyoléfines

Les polyoléfines sont des matériaux thermoplastiques semi-cristallin obtenues par la polymérisation d'une ou de plusieurs oléfines : éthylène, propylène, butène....

Parmi les polyoléfines on trouve les polyéthylènes et les polypropylènes [6]

### I.2.1 Le polyéthylène

Le polyéthylène (PE) est un matériau thermoplastique semi-cristallin obtenu par la polymérisation de l'éthylène. Dans la famille des polyéthylènes les produits se différencient par leurs structures moléculaires issues de leur mode de synthèse, on en retrouve:

- **Polyéthylène basse densité haute pression (PEbd):** ces polyéthylènes sont des polymères à branches longues et courtes fabriqués par amorçage radicalaire avec le procédé haute pression. Leur masse volumique se situe entre 0,910 et 0,935g/cm<sup>3</sup>.
- **Polyéthylène basse densité linéaire (PEbdl):** ces polyéthylènes sont des polymères linéaires fabriqués par co-polymérisation de l'éthylène avec des alpha-oléfines: butène, hexène... Masse volumique : de 0,915 à 0,945 g/cm<sup>3</sup>
- **Polyéthylènes haute densité (PEhd):** ces polyéthylènes sont des polymères comportant peu ou pas de branches, courtes ou longues, fabriqués surtout à basse et moyenne pression par amorçage ioniques. Masse volumique : de 0,945 à 0,970g/cm<sup>3</sup>
- **les polyéthylènes moyenne densité (PEmd):** Une nouvelle catégorie a été définie pour les masses volumiques allant de 0,925 à 0,940g/cm<sup>3</sup>.
- **Polyéthylènes UHMW –ultra high-molecular weight:** polyéthylènes à très haut poids moléculaires, ils prennent place dans la gamme des masses volumiques moyennes à hautes. Masse volumique supérieure à 0,960g/cm<sup>3</sup> [6].

- **Structure et propriétés du PE**

Les polyéthylènes sont des matériaux bi-phasiques dont l'une des phases est un élastomère amorphe, l'autre étant constituée de cristallite rigide.

Les propriétés à l'état solide dépendent des éléments suivants:

- ✓ la proportion des deux phases,
- ✓ la perfection des cristallites,
- ✓ la tenacité de la phase amorphe,
- ✓ la cohésion entre les deux phases et entre cristallites.

Ces caractéristiques sont-elles mêmes les conséquences de la structure des macromolécules:

- ✓ longueur de chaînes et répartition moléculaire,
- ✓ nombre de ramifications courtes et longues,
- ✓ nature et répartition de ces ramifications.

Dans la pratique courante les polyéthylènes sont caractérisés, d'une part par leur viscosité à l'état fondu, mesurée par l'indice de fluidité, qui donne une idée de leur masse moléculaire, d'autre part par leur masse volumique qui reflète le taux de cristallinité [6].

- **Propriétés physiques**

Les matériaux en polyéthylène sont opaques en forte épaisseur et transparents en films.

Pour une épaisseur donnée la transparence est d'autant plus importante que la masse volumique est faible.

La perméabilité varie à l'inverse de la masse volumique. Les polyéthylènes sont peu perméables à la vapeur d'eau; par contre, leurs propriétés-barrières sont assez faibles pour d'autres gaz.

- **Propriétés mécaniques**

- Les propriétés de résistance aux chocs impacts et les propriétés de déchirement dépendent à la fois de la cristallinité et de la masse moléculaire où l'augmentation de cette dernière a un effet positif. Le comonomère par sa nature peut modifier la tenue au choc : octène  $\cong$  hexène  $>$  butène  $\leq$  propylène.
- Les polyéthylènes basse densité, plus souples à la température ambiante que les polyéthylènes haute densité, ont un allongement à la rupture plus important mais sont plus sensibles au fluage [6].

**Tableau 1** : Quelques propriétés des PE [7]

Propriétés	Unités	PEbd	PEbdl			PEhd
Masse volumique	g/cm <sup>3</sup>	0,918-0,935	0,918-0,927 0,915-0,940 0,923-0,950			>0,955
Indice de fluidité 1900	g/10mn	0,2-6	2-70	0,9-4	4-50	0,3-18
contrainte au seuil d'écoulement traction	MPa	8-15,5	7-10	9-20 <sup>(a)</sup>	10-20 <sup>(b)</sup>	25-30
résistance rupture	MPa	9-23	8-10	20-30 <sup>(a)</sup>	10-13 <sup>(b)</sup>	30-35
allongement rupture	%	150-1000	300-800	600-1200 <sup>(a)</sup>	500-700 <sup>(b)</sup>	500-1100
module d'élasticité en traction	MPa	200-500	190-280	200-600	210-550 <sup>(c)</sup>	800-1100 <sup>c</sup>

(a) : film de 50 microns, (b) : plaquette injectée, (c) : module en flexion

- **Principales 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, alimentarité...

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: couches-bébés, la plasticulture: serres, tunnels...

Le polyéthylène basse densité linéaire est utilisé en mélange avec le polyéthylène basse densité-haute pression pour réduire l'épaisseur des films ou en Co-extrusion pour améliorer la tenue des soudures à chaud. Le PEbdl est utilisé pour le film étirable à froid. Le PEhd est utilisé dans les secteurs où la rigidité est recherchée, comme emballage de substitution au papier. Certaines propriétés sont intéressantes (dynamométrie), d'autres sont nettement inférieure à celles du PEbd (impact, résistance à la déchirure transparence) [7].

### I.2.2 Le polypropylène

Le polypropylène est un matériau thermoplastique semi-cristallin obtenu par la polymérisation du propylène. Il existe sous les trois formes suivantes qui dépendent du mode d'organisation des groupes méthyle par rapport au plan de la chaîne:

***Polypropylène isotactique:*** les groupes méthyle sont répartis du même côté de la chaîne macromoléculaire;

***Polypropylène syndiotactique:*** les groupes méthyle sont disposés alternativement de part et d'autre de la chaîne macromoléculaire;

***Polypropylène atactique:*** dans ce cas, la répartition des groupes méthyle est aléatoire.

Le PP n'est intéressant industriellement que sous sa forme isotactique dont le taux d'isotacticité se situe entre 90 et 98%, le PP atactique a quelques applications industrielles limitées.

Les PP isotactique se répartissent en 3 familles, qui sont les suivantes:

- ***Les homopolymères:*** ils sont obtenus par polymérisation d'un seul monomère, le propylène. On recherche l'isotacticité maximale, ces derniers ont une grande rigidité et une faible tenue au choc à froid.
- ***Les copolymères statistiques:*** ils sont obtenus par copolymérisation du propylène et d'éthylène. L'ordre de succession des unités monomères dans la chaîne obéit aux lois du hasard. Ces copolymères, plus souples sont caractérisés par de bonnes propriétés optiques en film et une tenue au choc moyenne sous forme de pièces injectées.
- ***Les copolymères séquencés (ou à bloc):*** ils sont obtenus par la polymérisation successive du propylène puis de l'éthylène, le matériau obtenu est un alliage réalisé in situ matrice PP/nodules de PE. Ces copolymères sont caractérisés par une excellente tenue au choc à froid, au détriment de la rigidité [6].

- **Structure et propriétés du PP**

Les propriétés des PP sont étroitement liées à leur structure. Les paramètres caractéristiques sont le degré de cristallinité ou l'indice d'isotacticité, leur composition chimique (homopolymère, copolymère statistique ou séquencé), leur masse moléculaire et leur distribution en masse moléculaire [6].

- **Propriétés physiques**

Le PP est le plus léger des thermoplastiques usuels: sa masse volumique est de  $0,905\text{g/cm}^3$ . Les pièces refroidies rapidement présentent une densité plus basse et une structure cristalline plus fine. Le taux de cristallinité varie entre 60 et 70% et est influencé par la structure moléculaire et les traitements thermiques.

La perméabilité dépend essentiellement du taux de polymère atactique car la présence des gaz se produit essentiellement au niveau de la phase amorphe.

La perméabilité à la vapeur d'eau est très faible, ce qui permet son emploi dans les films de protection contre l'humidité [6].

- **Propriétés mécaniques**

- Le comportement au choc du PP dépend de sa composition, de sa masse moléculaire, de l'orientation moléculaire et du degré de cristallinité. La résistance au choc d'un PP augmente avec sa masse moléculaire et varie dans le même sens que la température.
- Les polypropylènes homopolymères présentent une rigidité élevée à la température ambiante.
- La cristallinité élevée du PP lui confère de bonnes propriétés en traction, le PP a d'excellentes propriétés en flexion répétée, d'où son utilisation pour la réalisation de charnières intégrées à la pièce injectée [6].

Tableau 2 : Quelques propriétés des PP [7].

propriétés	unités	PP homopolymère		PP copolymère séquencé		PP Copolymère statistique
Masse volumique	g/cm <sup>3</sup>	0,905	0,900	0,900	0,900	0,900
Indice de fluidité -230°C 2,16Kg-	g/10min	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	1200-1000	-	1000	-	-
Rigidité en torsion à 100°C	MPa	-80		48	70	29
température de fragilité à froid	°C	20	20	-35	-2	0

- **Principales applications des films PP**

Dans ce domaine, 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 du à sa faible perméabilité à la vapeur d'eau.
- Le film non orienté trempé est employé pour l'emballage des produits textile (chemise....) pour lesquels l'aspect visuel et la rigidité priment sur toute autre considération. Ce type de film est thermoscellable [7].



### I.3 Production des polymères

La grande majorité des polymères est actuellement élaborée à partir du pétrole selon le procédé suivant:

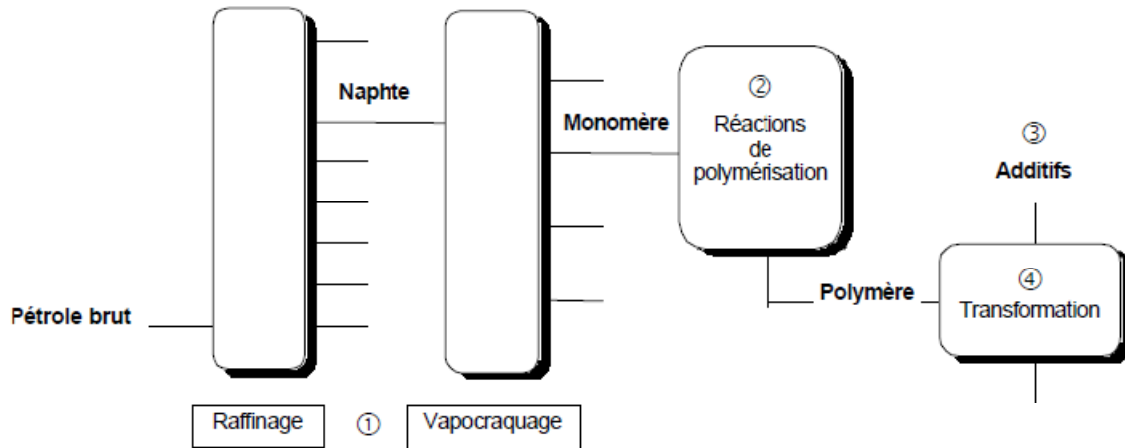


Figure I.1 : Procédé de production des polymères.

#### I.3.1 Le raffinage et le vapocraquage

Le pétrole brut est raffiné et donne différentes fractions après distillation. La fraction d'essences légères, appelée naphte ou naphta, est isolée pour être ensuite « craquée » (distillée) à la vapeur. Cette opération permet d'obtenir les molécules chimiques indispensables à la fabrication des polymères, les monomères: éthylène, propylène, butadiène....

A partir du gaz naturel sont obtenus aussi l'éthane et le propane par distillation qui sont ensuite transformés en monomères éthylène et propylène par craquage catalytique.

#### I.3.2 Les réactions de polymérisation

Chaque monomère est isolé. Il est ensuite combiné avec d'autres monomères de même nature ou de nature différente lors d'une réaction chimique appelée réaction de polymérisation. Il existe plusieurs types de réaction de polymérisation:

- **La polyaddition:** (*polymérisation en chaîne*) les monomères se soudent les uns aux autres de façon consécutive (un à un) sans élimination de résidus;
- **La polycondensation:** les fonctions chimiques des monomères interagissent entre elles, toutes en même temps et s'assemblent en dégageant de petites molécules. Le polymère obtenu est aussi appelé polycondensat.

La transformation des polymères peut se faire suivant plusieurs procédés tels que: L'injection, l'extrusion, l'extrusion soufflage, le calandrage, le roto-moulage.....

### I.3.3 Les adjuvants utilisés dans les polymères

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

- **Autres adjuvants**

Il existe d'autres adjuvants tels que *les colorants/ pigments* qui permettent la réalisation de formules colorées et transparentes ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  ...), *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 [7][9].

Au cours des deux dernières décennies, une forte croissance de la production et du développement des plastiques biodégradables a été observée. Les contraintes environnementales et les nouvelles réglementations concernant le recyclage de déchets plastiques ont poussé les industriels à développer de nouveaux matériaux issus de ressources renouvelables. Mais avant de remplacer un polymère synthétique par un polymère biodégradable, il est nécessaire de connaître et de comprendre les mécanismes intervenant au cours des processus de biodégradation et d'envisager les voies de valorisation. Jusqu'à une époque récente, il n'existait aucune norme scientifique permettant de définir les produits biodégradables et compostables. Aujourd'hui, des groupes de normalisation ont établi des modèles d'évaluation qui permettent d'estimer la biodégradabilité et la compostabilité [3].

### II.1 La dégradation des polymères

Par dégradation on sous-entend, en général, un changement physique et/ou chimique d'une ou plusieurs propriétés d'un matériau. Le changement peut être mécanique (diminution de la dureté ou tendance à la fragilité), électrique (diminution de la capacité d'isolation), ou bien optique (moins de clarté ou changement de couleur).

Lorsqu'il s'agit des polymères, la dégradation est souvent associée à la rupture des chaînes polymériques, la connaissance du processus de dégradation est essentielle.

Les types de dégradation des polymères que l'on peut rencontrer en pratique sont:

La dégradation thermique: Il s'agit d'une décomposition chimique causée par la chaleur.

La dégradation mécanique : On appelle dégradation mécanique toute transformation mise en jeu dans un polymère induite par une contrainte mécanique, il en résulte des coupures de chaînes qui constituent le fait essentiel.

La dégradation biologique (ou biodégradation): On désigne par biodégradation l'ensemble des processus de dégradation qui résultent de l'attaque de micro organismes vivants, elle peut être influencée par différents facteurs tel que l'humidité, les traces de métal ou de sel, la morphologie du polymère.

La photo-dégradation: La photo-dégradation des polymères constitue un domaine de recherche très fructueux marqué par la publication de nombreux travaux. En effet les matériaux destinés à une utilisation extérieure reçoivent des photons de longueurs d'onde supérieure à 300nm, limite inférieure des rayons solaires arrivant sur terre.

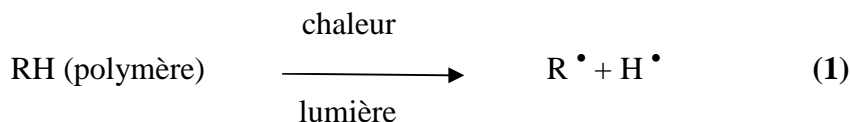
La dégradation oxydative : Les matériaux polymères sont utilisés dans un milieu atmosphérique, ils sont donc en contact avec l'oxygène, de ce fait l'oxo dégradation fait l'objet d'études depuis très longtemps.

Elle consiste dans la réaction du plastique avec l'oxygène de l'air pour former diverses molécules plus petites que les plastiques d'origine; ces molécules réagissent à l'eau. Les micro-organismes peuvent se nourrir de petites molécules, ce qui était impossible avec les plastiques d'origine [9].

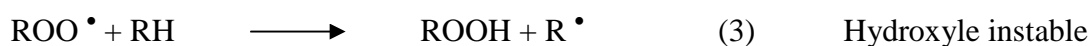
### II.1.1 Mécanisme de la dégradation thermo-oxydative

Le modèle conventionnel de la dégradation thermo-oxydative comporte les étapes de l'initiation, la propagation et la terminaison.

- **Etape d'initiation**



- **Etape de propagation**



- **Etape de terminaison**



- Le radical libre  $\text{R}^\bullet$  du polymère responsable à l'initiation de l'oxydation est formé soit par la chaleur, soit par la lumière ou soit par une contrainte mécanique.
- L'effet global de ces réactions fait que l'oxygène se combine avec le polymère pour former des composés carbonyliques qui accumuleront et provoqueront la décoloration [11].

### II.1.2 Mécanisme de la photo-dégradation (dégradation par UV)

Le principal effet des UV est l'amorçage de la dégradation qui est produite par la présence de chromophores dans le polymère susceptible d'absorber l'énergie des radiations UV tels que : les groupements carbonyles, les résidus de catalyseurs et les traces métalliques

puis la formation de radicaux libres qui réagissent ensuite avec la matrice organique provoquant des réactions de dégradation en chaîne. Ces dernières incluent l'oxydation radicalaire, le dégagement de produits volatils, le jaunissement, la réticulation, etc. Il est bien établi que la photo-oxydation a un rôle majeur dans la dégradation des polymères exposés à la lumière et à l'air atmosphérique. La plupart des polymères n'absorbent pas directement les radiations UV et l'on doit envisager l'existence de groupements chromophores qui sont à l'origine du phénomène de photo-oxydation. Ceux-ci donnent naissance à des radicaux libres qui amorcent la photo-oxydation des matériaux polymères.

Les radicaux primaires formés dans le polymère s'additionnent rapidement à l'oxygène moléculaire en raison de sa réactivité élevée envers ces radicaux en donnant des hydro-péroxydes, produits primaires d'oxydation thermique et photochimique.

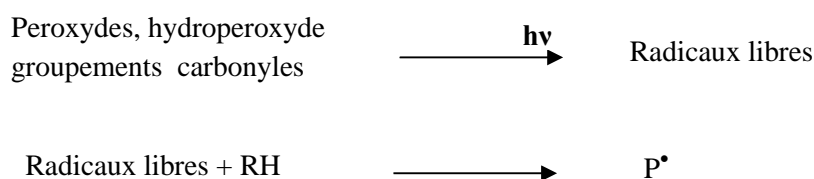
La décomposition des hydro-péroxydes sous l'action de la chaleur ou de la lumière ultraviolette conduit à la formation de produits secondaires d'oxydation des chaînes principales de polymères, provenant des coupures de chaînes et conduit également à des processus de réticulation des chaînes.

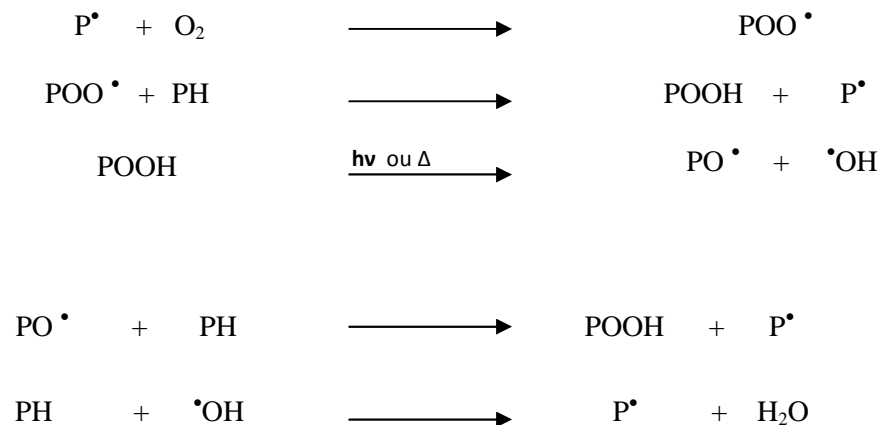
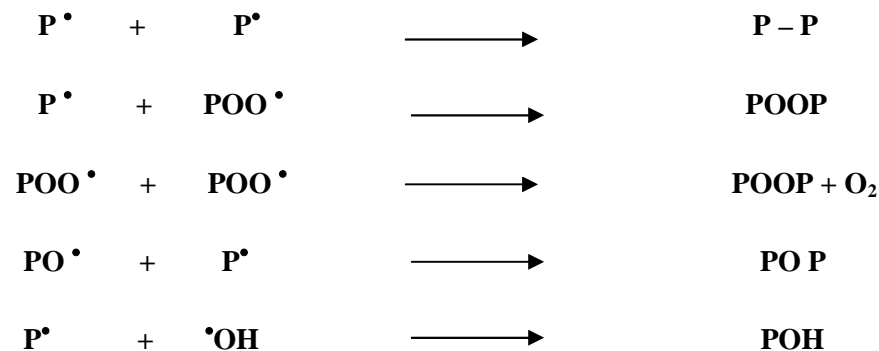
Ainsi, la dégradation des matériaux polymères est beaucoup plus rapide en présence d'oxygène et s'accompagne d'une réduction sensible des propriétés physiques et mécaniques des matériaux polymères.

La photo-oxydation ne touche que la couche superficielle dans les matériaux polymères en raison de la faible pénétration du rayonnement ultraviolet. Cette réaction est contrôlée par la diffusion de l'oxygène dans les polymères.

Les mécanismes chimiques d'oxydation des polymères peuvent être représentés de la façon suivante [12]:

#### Amorçage:



**Propagation:****Terminaison:****II.2 Polymères biodégradables**

On désigne par biodégradation ou dégradation biologique l'ensemble des processus qui résultent de l'attaque d'un matériau par les organismes vivants : bactéries, mousses et moisissures, insectes, rongeurs. L'étude de la biodégradation des polymères est limitée à l'action des micro-organismes; Selon la norme ISO « International Standardisation Organisation », un matériau est dit biodégradable s'il est susceptible d'être dégradé par des micro-organismes. Le résultat de cette dégradation est caractérisé par un dégagement d'énergie, d'eau, de CO<sub>2</sub> et / ou de CH<sub>4</sub> et éventuellement de sous-produits non toxiques pour l'environnement.

Les études sur la biodégradation peuvent être envisagées sous deux aspects:

- Protection contre la biodégradation particulièrement active dans certaines applications : câbles haute tension enterrés ou émergés, polymères pour prothèses orthopédiques ou dentaires, peintures, revêtements, etc. Le matériau doit évidemment durer le plus longtemps possible ; en fait, la plus part des polymères synthétiques sont très bio résistants et en général la biodégradation concerne essentiellement les additifs.
- Fabrication de matériaux biodégradables dans le but de protéger l'environnement (rejets d'emballages) ou des applications chirurgicales (matériaux résorbables).

La biodégradation met essentiellement en jeu des réactions enzymatiques et, par conséquent, exige la présence des sites convenables sur les polymères. La biodégradation de nombreux matériaux implique une étape préliminaire qui est la transformation du haut polymère en un produit de faible masse moléculaire par photo dégradation : les oligomères ainsi formés constituent encore une nuisance mais peuvent être attaqués par les micro-organismes, soit directement (polyéthylène), soit par ce qu'il y a eu introduction d'unité biodégradable dans le haut polymère de départ [9][13].

### II.3 Polymères oxo-biodégradables

Les polymères oxo-biodégradables sont des plastiques conventionnels comme le polyéthylène, le polypropylène et le polystyrène auxquels on incorpore des additifs exclusifs qui accélèrent la décomposition de la structure chimique du plastique.

Les additifs utilisés n'entament pas le processus de dégradation; ils ne font que l'accélérer une fois qu'il a été amorcé. La chaleur et/ou le soleil ainsi que l'oxygène sont nécessaires pour activer la dégradation. En outre, les fabricants de résines plastiques ajoutent des produits appelés antioxydants qui permettent à leurs matières premières de ne pas se dégrader durant le processus qui les transforme en produits finis. Ces antioxydants se dissipent lentement et, aussi longtemps qu'ils sont présents, l'additif oxo-biodégradable n'a absolument aucun effet sur eux. Les produits utilisant cette technologie sont conçus pour avoir une durée de vie utile sur les tablettes de quelques mois à plusieurs années, selon leur usage final. Il a été démontré que leur conception est telle qu'ils commencent à se décomposer que lorsqu'ils sont jetés dans les milieux habituels d'enfouissement (dépotoirs, ordures, compost), qui sont chauds et/ou ensoleillés et qui contiennent de l'oxygène.

Les plastiques conventionnels possèdent d'excellentes propriétés : ils sont robustes, imperméables aux liquides et aux gaz, peu coûteux et faciles à transformer en des formes complexes. Ils sont réutilisables et peuvent être recyclés. Ils sont idéaux pour les applications à usage unique comme les emballages. Cependant, en raison de leur inertie chimique, ces plastiques demeurent longtemps dans l'environnement après avoir été jetés. La technologie

oxo-biodégradabilité permet de conserver leurs bonnes propriétés et d'accélérer la vitesse à laquelle ces produits retournent dans l'écosystème lorsqu'ils ont été abandonnés [14].

### **II.3.1 Domaine d'utilisation des polymères oxo-biodégradables**

On se rend compte, de plus en plus, que l'usage des polymères d'une durée de vie longue pour des applications de courte durée n'est nullement justifié, en raison notamment du souci croissant de préserver l'environnement. L'élimination des déchets plastiques présente donc un intérêt tout particulier dans certains secteurs : chirurgie, hygiène, emballage, restauration, agriculture et d'autres applications potentielles [15].

- **Domaine de l'emballage**

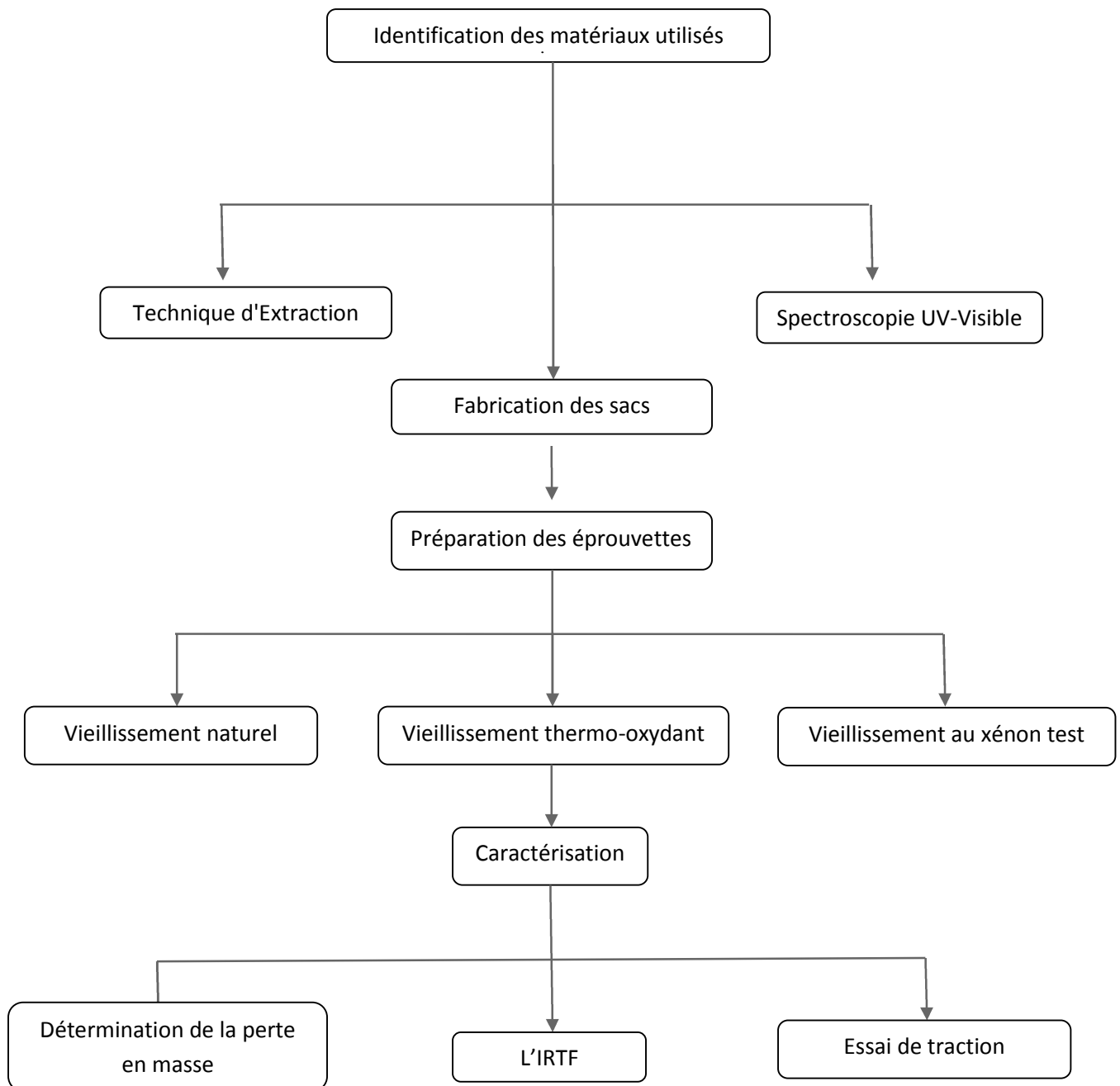
Il y a plus de dix ans que l'on parle des emballages oxo-biodégradables, effet de mode ou véritables préoccupations environnementales, la demande n'a pas cessé d'augmenter. Les emballages se mettent au vert : sac, boîte, film et conteneurs en tout genre se targuent d'être biodégradables. Malgré plusieurs difficultés, dont le prix encore élevé, les industriels suivent cette évolution et innovent pour satisfaire la demande. Pourtant les spécialistes de l'environnement sont quant à eux prudents sur les véritables impacts des plastiques oxo-biodégradables sur l'environnement.

Les matières plastiques traditionnelles basées sur les produits pétrochimiques ne peuvent être facilement détruites par la nature en raison de leur caractère hydrophobe et de leurs masses moléculaires élevées. Le secteur de l'emballage détient une grande part du marché mondial de consommation de ces matières plastiques.

Par contre un emballage oxo-biodégradable est formé de molécules qui peuvent être transformées en molécules plus petites et moins polluantes par des micro-organismes vivant dans le milieu naturel [16][17].



## PLAN DE TRAVAIL



### 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 à 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 à 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 à 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 à 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 à 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): 35 MPa
  - Allongement à la rupture:  $>50\%$

- *Le carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>)*

Le produit commercialisé est de type ACNL7201, de couleur naturel 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 à la chaleur: 300°C

### *III.2 Stabilisants thermiques présents dans la matière polymère de départ*

Nos polymères qui sont utilisés pour la fabrication des sacs doivent contenir normalement un certain pourcentage de stabilisants thermiques dans le but de les protéger contre la dégradation thermo-oxydative et ceci afin d'obtenir les propriétés finales requises des sacs.

Dans le but d'identifier la nature de ces stabilisants, nous avons utilisé le procédé d'extraction des additifs de la matière polymère, par la méthode extraction **soxhlet**.

#### **II.2.1 Extraction soxhlet**

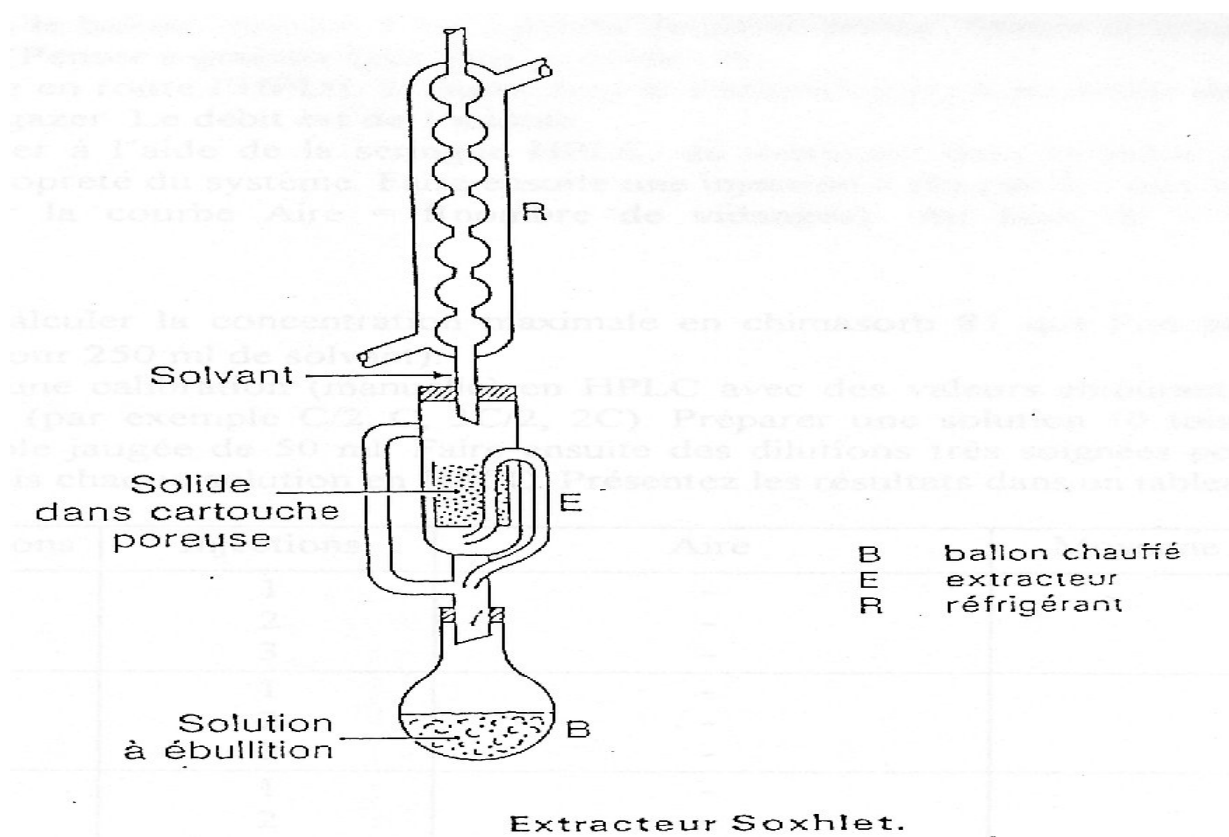
L'essai a été effectué selon la norme ISO 6427- 1982 (E) au sein du laboratoire de chimie au niveau de l' I.A.P sous les conditions suivantes [18]:

- Solvant: chloroforme
- Température: 60°C
- Temps: 24h

- **Procédure**

L'extracteur de Soxhlet est un appareil spécialement conçu pour l'extraction continue solide liquide.

Le solvant (5 à 10 fois la quantité de l'échantillon solide à extraire) est porté à ébullition, puis condensé avec le condenseur à boules, dans le réservoir à siphon, contenant le solide à extraire dans une cartouche de papier épais. Le contact entre le solvant et le produit à extraire dure pendant l'accumulation de solvant dans le réservoir, puis quand le solvant atteint un certain niveau, il amorce le siphon et retourne dans le ballon en entraînant la substance dissoute. Ce cycle peut être répété plusieurs fois, selon la facilité avec laquelle le produit diffuse dans le solvant.



**figure III.1** : Extracteur soxhlet.

### III.3 Fabrication des sacs

Les sacs utilisés dans notre étude sont :

- Sacs enduits normal (sans additif oxo).
- Sacs enduits oxo-biodégradables à 0.5% d'additif oxo.
- Sacs enduits oxo-biodégradables à 1% d'additif 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, comprimer le mélange de matières première à l'aide d'une vis de plastification. Le mélange plastifié passe ensuite sous pression au travers de 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 tels que le carbonate de calcium et l'additif oxo à des pourcentages bien déterminés pour donner à la bandelette des propriétés physico-mécaniques spécifiques garantissant un niveau de qualité remarquable. Elle peut développer ainsi une capacité de production allant jusqu'à 7 tonnes/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 tissée. SASACE dispose de 33 tisseuses de type SL6 & ADVENTEX 840, la vitesse de tissage atteinte lors de la fabrication de nos échantillons était de 2.7m/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 polymères: Polypropylène à 80% et Polyéthylène à Basse Densité (PEBD) à 20%.

La machine utilisé dans cette étape est de type STACOTEC 1500 réglée à une vitesse de 100 m/min

- Les rouleaux enduits sont imprimés par une machine de type FLEXA 8046, une impression à quatre couleurs par flexographie avec des configurations multiples. L'impression est faite avec des encres alimentaires à base d'eau. La machine peut atteindre les 150 m/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 différentes 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 600-650°C.

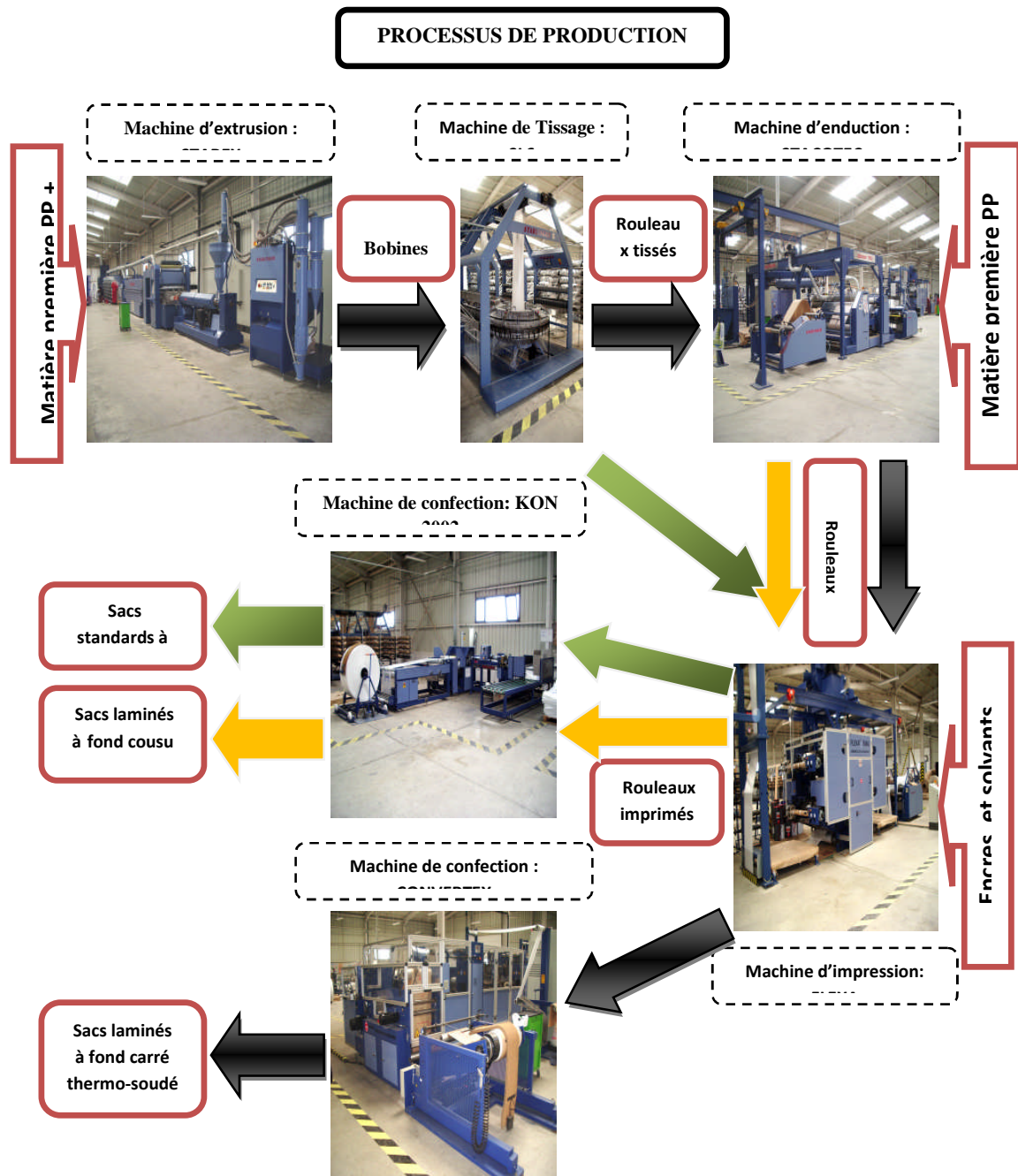


figure III.2: processus de production SASACE

### III.4 Préparation des éprouvettes

Les échantillons ont été découpés sous forme d'éprouvettes rectangulaires de 10 cm de longueur et 4.5 cm de largeur, pour les essais de vieillissement.

#### III.4.1 Vieillissement naturel

Des sacs sans additif oxo et avec les deux concentrations d'additif oxo (0.5%, 1%) ont été exposés à l'air libre, c.à.d. ont été soumis aux conditions naturelles, au niveau de Bousmail (Tipaza) pendant 2016h (84 jours). Avec des prélèvements effectués dans le but de suivre la dégradation des sacs, les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre résultats et discussion.

#### III.4.2 Vieillissement thermo-oxydatif

L'analyse a été effectuée au sein du laboratoire de polymères au niveau de l' I.A.P, nous avons utilisé deux étuves ventilées, une réglée à 60°C et l'autre à 100°C.

- Dans l'enceinte à 60°C, nous avons fixé des éprouvettes de chaque échantillon (0%, 0.5%, 1% d'additif) dans le porte éprouvette que nous avons soumis à un vieillissement thermique pendant 840h (35 jours).
- Pour suivre la dégradation des échantillons, nous avons effectué des prélèvements au début, chaque 48h (2 jours) et par la suite chaque 96h (4 jours), que nous avons caractérisé par la mesure de la perte de la masse moléculaire, le test de traction et la IRTF.
- Dans l'enceinte à 100°C, nous avons aussi fixé des éprouvettes de chaque échantillon que nous avons soumis à un vieillissement thermique pendant 528h (22 jours), avec des prélèvements chaque 24h.
- Les résultats obtenus sont représentés dans le chapitre résultats et discussion.

- **Caractéristiques de l'appareillage**

- Marque : Pro-labo
- Deux enceintes ventilées, une réglée à une température de 60°C et l'autre à 100°C.
- Thermomètre avec une exactitude de  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ .
- Porte éprouvettes.





**Figure III.3:** étuve à air ventilée

### III.4.3 Photo vieillissement (xénon test)

Essai effectué au sein du centre national du textile et cuir (CNTC) de Boumerdès, avec un appareil d'essai de résistance des matériaux à la lumière, type XENOTEST 150S selon la norme ISO 4892 [20].

Avec les conditions opératoires suivantes:

- Source de rayonnement: arc xénon
- Température de la chambre: 20°C
- Humidité relative: 65%

## III.5 Techniques de caractérisation

### III.5.1 Spectroscopie UV/visible

Les principales applications de cette spectrométrie dans le domaine des polymères concernent plus spécialement l'analyse d'adjuvants, colorants, pigments abordées sur un plan qualitatif par l'identification des chromophores présents dans les molécules ou purement quantitatif en utilisant la loi de Beer-Lambert dont la formule est la suivante:

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon_{\lambda} \cdot \ell \cdot C.$$

Où:

$I/I_0$ : la transmittance de la solution,

$A$  : l'absorbance,

$\varepsilon_{\lambda}$  : le coefficient d'extinction molaire (en  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),

$\ell$  : la longueur du trajet optique,

$C$  : la concentration molaire de la solution (en  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ).

L'essai a été effectué au sein du laboratoire de chimie au niveau de l'I.A.P de Boumerdès avec un appareil de type dispersif à double faisceau de marque Perkin Elmer (Lambda25).

Intensité du rayonnement entre 190 et 1100 nm (UV, UV/visible, IR proche).

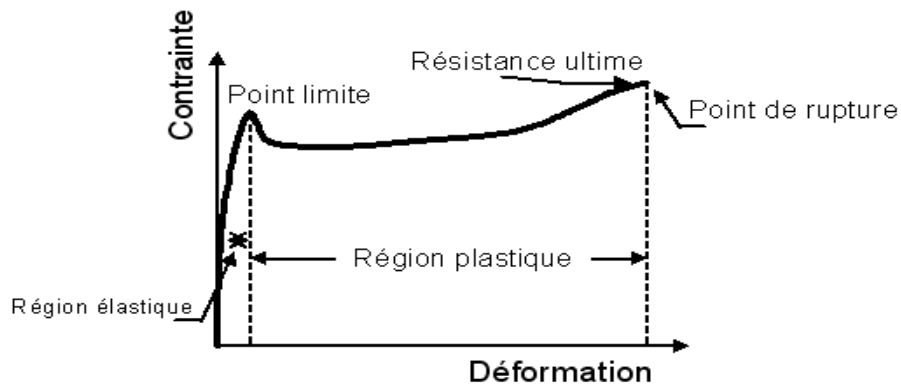
### III.5.2 Mesure de la perte de la masse

Nous avons procédé à la mesure de la perte de la masse moléculaire en pesant la masse initiale et finale des éprouvettes exposées au vieillissement thermo-oxydatif dans l'enceinte à 100°C.

Les mesures ont été faites au niveau du laboratoire de polymères au sein de l'I.A.P de Boumerdès, avec une balance de marque SCALTEC de précision  $10^{-4}$ .

### III.5.3 Essais de traction

Parmi tous les essais mécaniques, l'essai de traction est certainement l'essai le plus intéressant. Il sert à déterminer les principales caractéristiques mécaniques telles que la limite élastique, la résistance à la rupture, l'allongement à la rupture et le module de Young...



**Figure III.4:** Courbe contrainte déformation d'un polymère semi-cristallin.

L'essai de traction des éprouvettes a été réalisé au sein du laboratoire de contrôle de qualité au niveau de l'entreprise SASACE en utilisant une machine de marque SDL International, avec une vitesse de 100 mm/min, une zone d'étirage de 50 mm et une précision de  $10^{-3}$  %. La machine est étalonnée une fois par an.

L'intérêt dans notre étude est de noter la variation de l'allongement à la rupture et la contrainte (la force) à la rupture par rapport à celui du film à l'état initial.



**Figure III.5:** Machine de traction

#### **III.5.4 Spectroscopie infrarouge (IRTF)**

La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie vibrationnelle dans laquelle des bandes d'absorption à longueurs d'ondes spécifiques permettent d'identifier les groupements chimiques présents dans un polymère.

La dégradation d'un polymère peut être caractérisée par l'apparition de nouvelles bandes d'absorption spécifiques de produits de photo oxydation provenant de la matrice polymère.

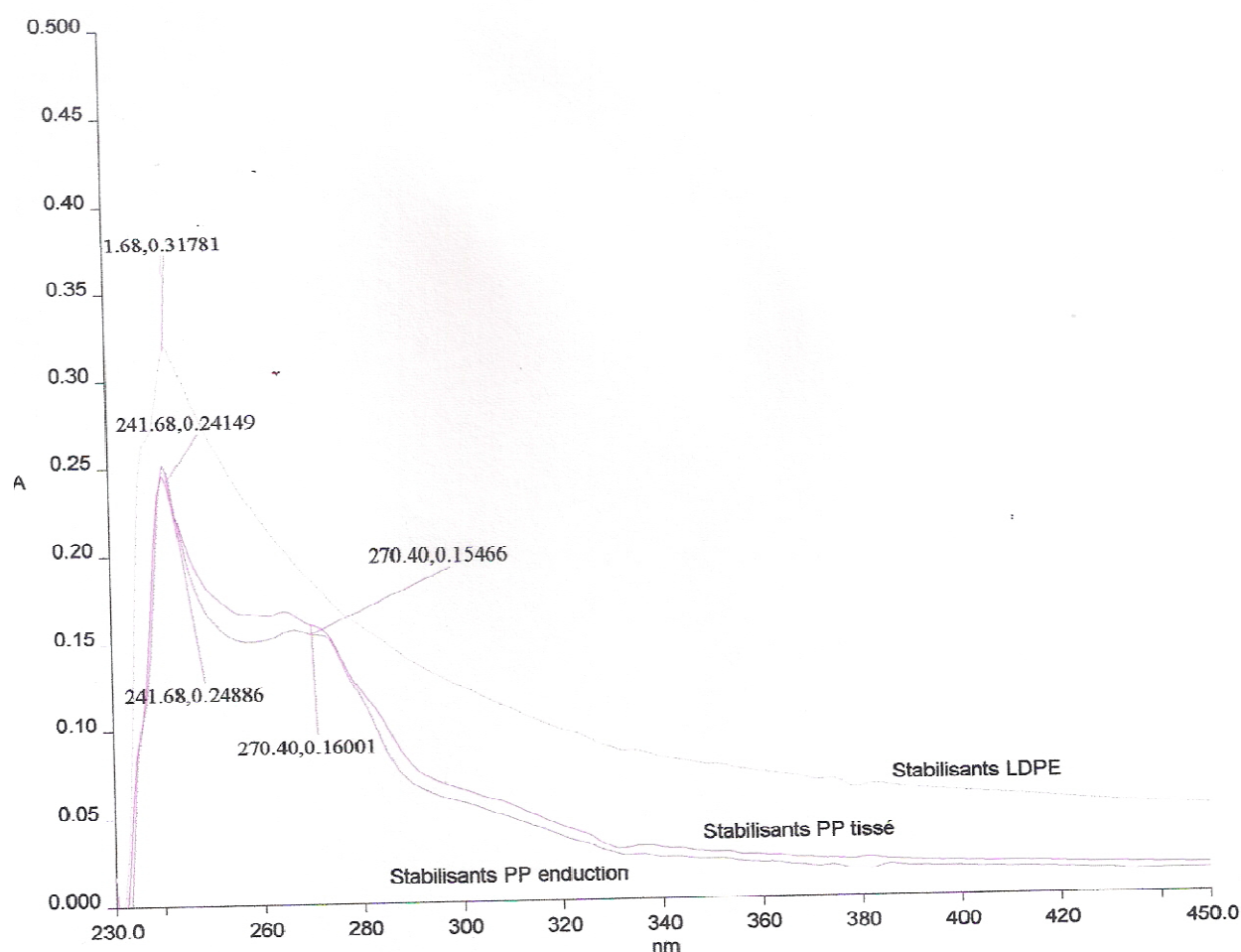
L'intérêt de l'analyse dans notre étude est de suivre l'évolution de la dégradation.

Les analyses ont été faites au niveau du laboratoire de polymère au sein de l'université A. Mira de Bejaia, avec un appareil de type IRAFFINITY-1 (Fourier Transform infrared spectrophotometer) SHIMADZU.

### IV.1 Identification des stabilisants

La figure IV.1 représente les spectres d'absorption UV/vis des stabilisants présents dans les polymères (LDPE, PP tissé et PP enduction), après extraction.

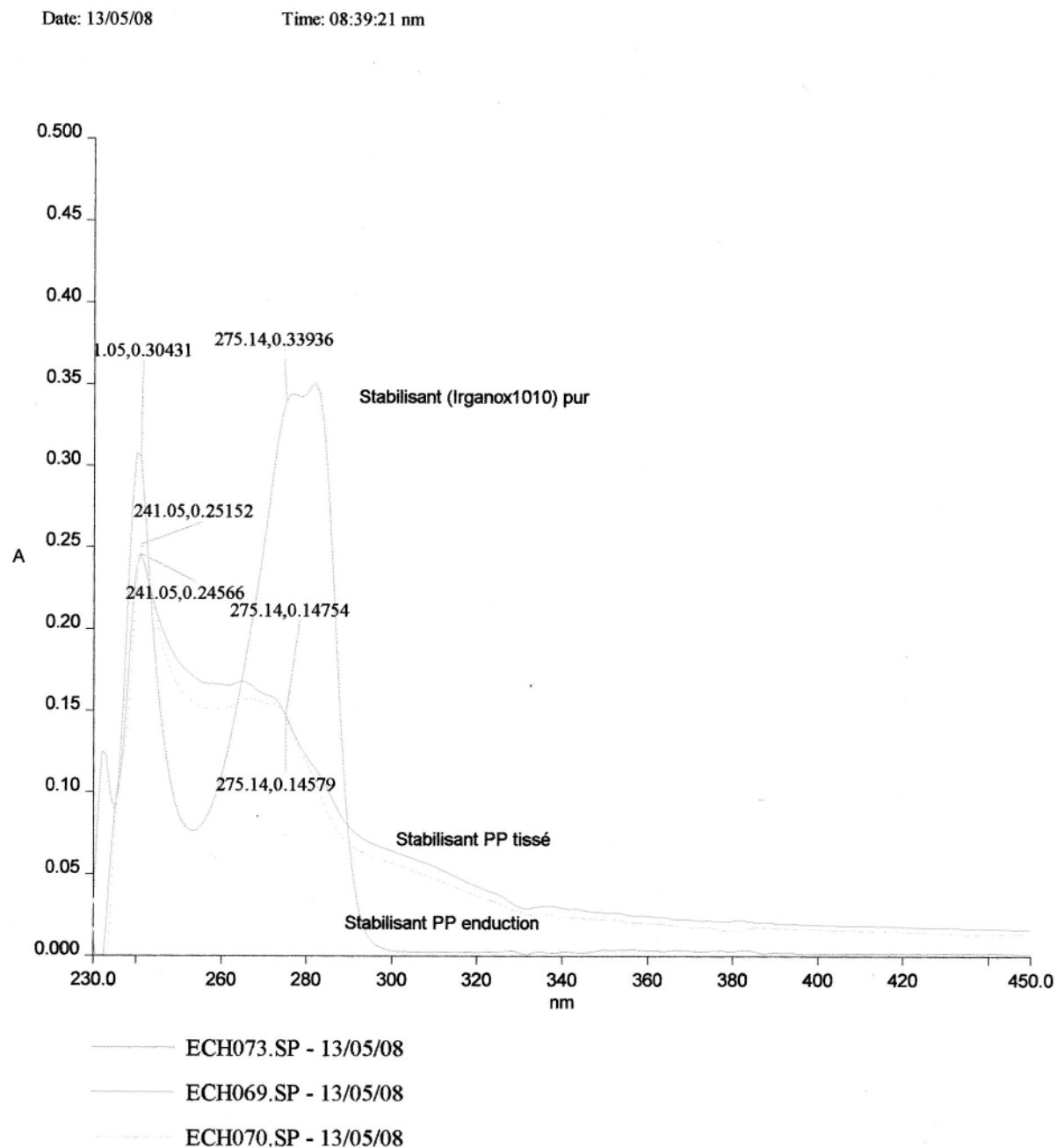
Nous remarquons que les spectres obtenus pour le PP tissé et PP enduction sont monocordes, on y observe principalement deux bandes d'absorption pour le PP centrées respectivement sur (241.68 nm) et (270.40 nm) en ce qui concerne le LDPE on note l'absence de ces dernières et l'apparition d'une bande d'absorption centrée respectivement sur (168.031781).



**Figure IV.1:** Spectres UV des stabilisants présents dans les polymères de départ.

L'irganox 1010 est actuellement l'antioxydant ( stabilisant ) le plus utilisé dans les procédés de fabrication du PP et PE, sa détection peut s'effectuer par rayonnement UV.

l'analyse UV de différents échantillons de PP, PE et d'Irganox 1010, nous a donné trois spectres qui permettent, par superposition, d'affirmer sa présence dans le PP et son absence dans le PE.



**Figure IV.2:** Spectres UV/visi de l'Irganox, stabilisants PP tissé et PP enduction.

### IV.1.1 Structure et propriétés de l'irganox 1010:

- **propriétés physiques**

Nom chimique: Pentaerythritol-tétra[β-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) - propionate]

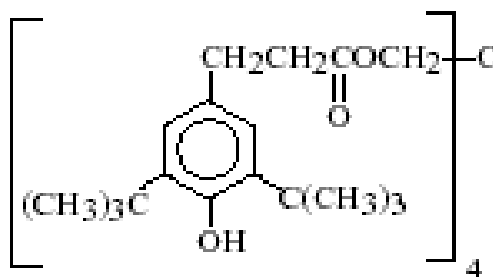
Formule chimique:  $C_{73}H_{108}O_{12}$

Masse moléculaire: 1178 g/mol

Point de fusion: 110°C

Inflammabilité: Non inflammable

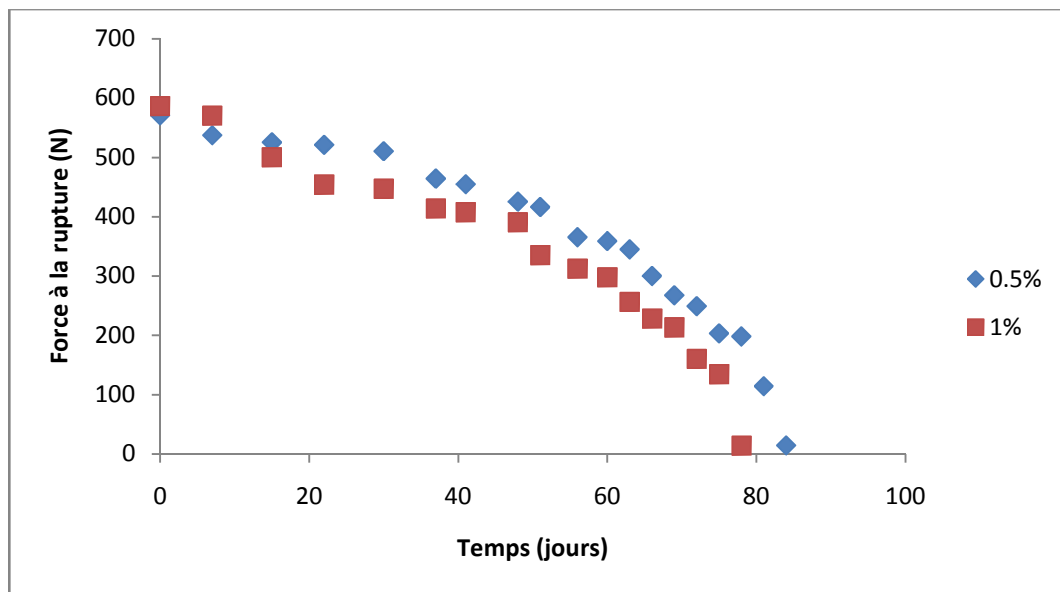
- **Structure chimique**



## IV.2 Vieillissement naturel

### IV.2.1 Essais de traction

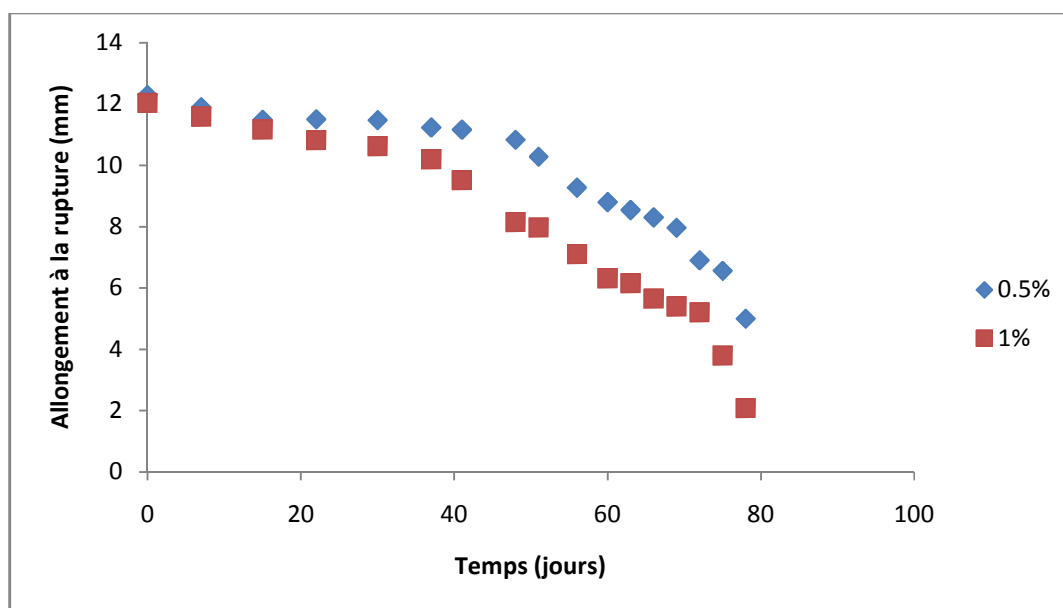
Les résultats des essais de traction en termes de force à la rupture et d'allongement à la rupture pour les échantillons à 0.5 et 1% d'additif sont représentés dans les figures ci-dessous:



**Figure IV.4:** Courbe représentative de la force à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à 0.5 et 1% d'additif.

Les courbes obtenues dans la figure IV.4, montrent une diminution de la force à la rupture des échantillons, au cours des 84 jours d'exposition à l'air libre. Elle a atteint la valeur de 14.75 N pour les échantillons à 0.5% d'additif et 14.06 N pour les échantillons à 1% d'additif.





**Figure IV.5:** Courbe représentative de l'allongement à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à 0.5 et 1% d'additif.

Les courbes obtenues dans la figure IV.5, montrent clairement que l'allongement à la rupture de nos échantillons diminue au cours des 84 jours d'exposition à l'air libre. Elle a atteint, 2.5 mm pour les échantillons à 0.5% d'additif et 2.09 mm pour les échantillons à 1% d'additif, soit respectivement 5.2 et 4.2 en terme de pourcentage.

Les résultats montrent que les sacs à 1% d'additif oxo se dégradent plus rapidement que ceux à 0.5%, soit un écart de 6 jours.

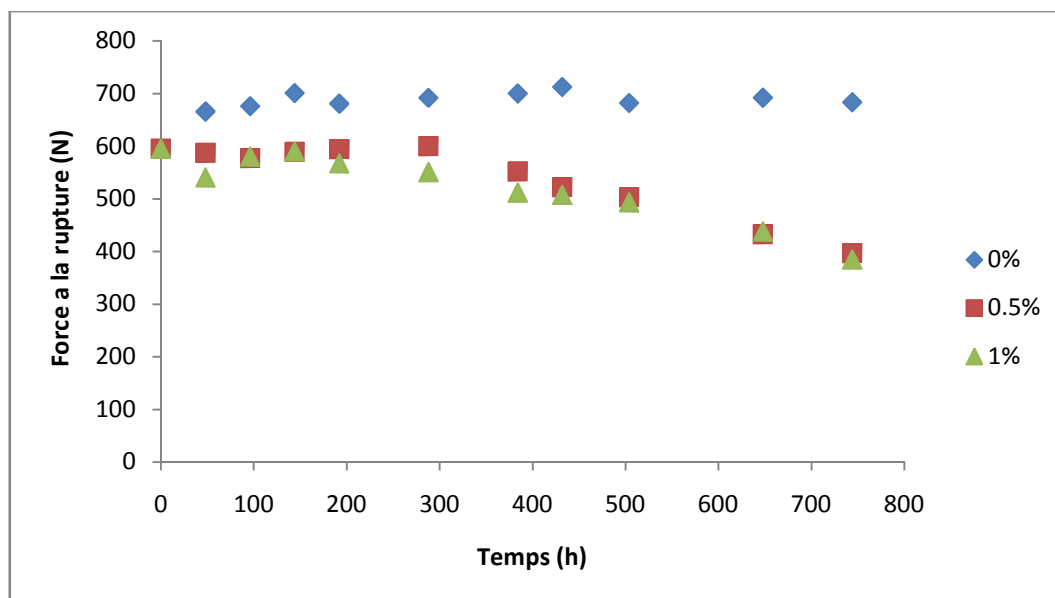
Cependant, pour les échantillons à 0.5% et 1% d'additif les exigences des normes ASTM D6954-04 et ASTM D3826 ( le pourcentage d'éprouvettes ayant une elongation à la rupture inférieur à 5% doit être supérieur à 75%) est respecté, donc l'échantillon est considéré comme suffisamment dégradé pour pouvoir subir les essais de biodégradation [22].

### IV.3 Vieillessement thermo-oxydatif

#### IV.3.1 Dans l'enceinte à 60°C

##### IV.3.1.1 Essai de traction

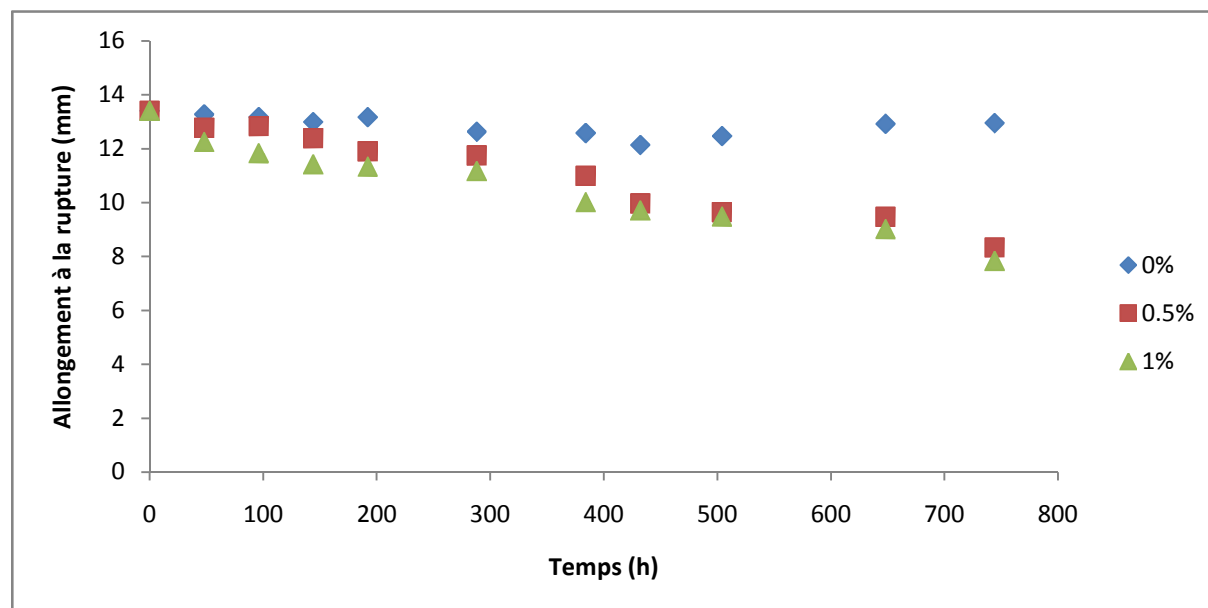
La figure IV.6 représente la variation de la force à la rupture en fonction du temps des échantillons 0, 0.5 et 1% vieillis dans l'étuve à 60°C pendant 840h (35 jours).



**Figure IV.6:** Courbe représentative de la force à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à 0%; 0.5% et 1% d'additif.

On note dans la figure IV.6 la même allure de courbe pour les éprouvettes à 0.5 et 1%. Cependant la force à la rupture a significativement diminué par rapport à la valeur initiale, elle a atteint la valeur de 396.87 N pour les éprouvettes à 0.5% d'additif et 385 N pour celles à 1% d'additif.

En ce qui concerne les éprouvettes à 0% d'additif on remarque que les valeurs sont assez proches de la valeur initiale.



**Figure IV.7:** Courbe représentative de l'allongement à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à 0%; 0.5% et 1% d'additif.

On note la même allure de courbe pour les éprouvettes à 0.5 et 1% d'additif, qui présentent une diminution de la valeur de l'allongement à la rupture, qui a atteint, 8.34 mm pour les éprouvettes à 0.5% d'additif et 7.84 mm pour celles à 1% d'additif, soit respectivement 16.68 et 15.68 en terme de pourcentage.

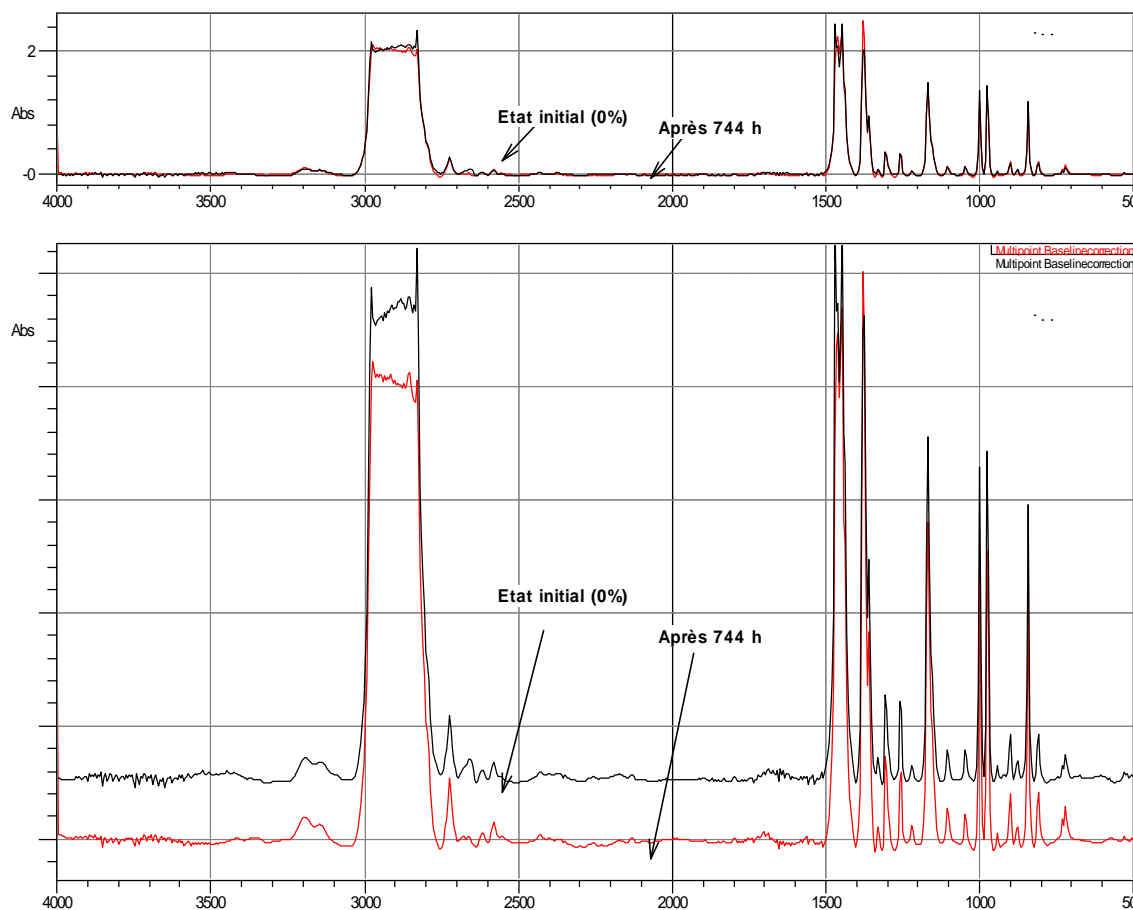
Pour les échantillons à 0% d'additif, la courbe obtenue montre clairement qu'il n'y a pas une grande variation par rapport à l'état initial, donc absence de dégradation.

Cependant, les exigences des normes ASTM D6954-04 et ASTM D3826 n'étant pas respectées, l'échantillon n'est pas considéré comme suffisamment dégradé pour pouvoir subir les essais de biodégradation [22].

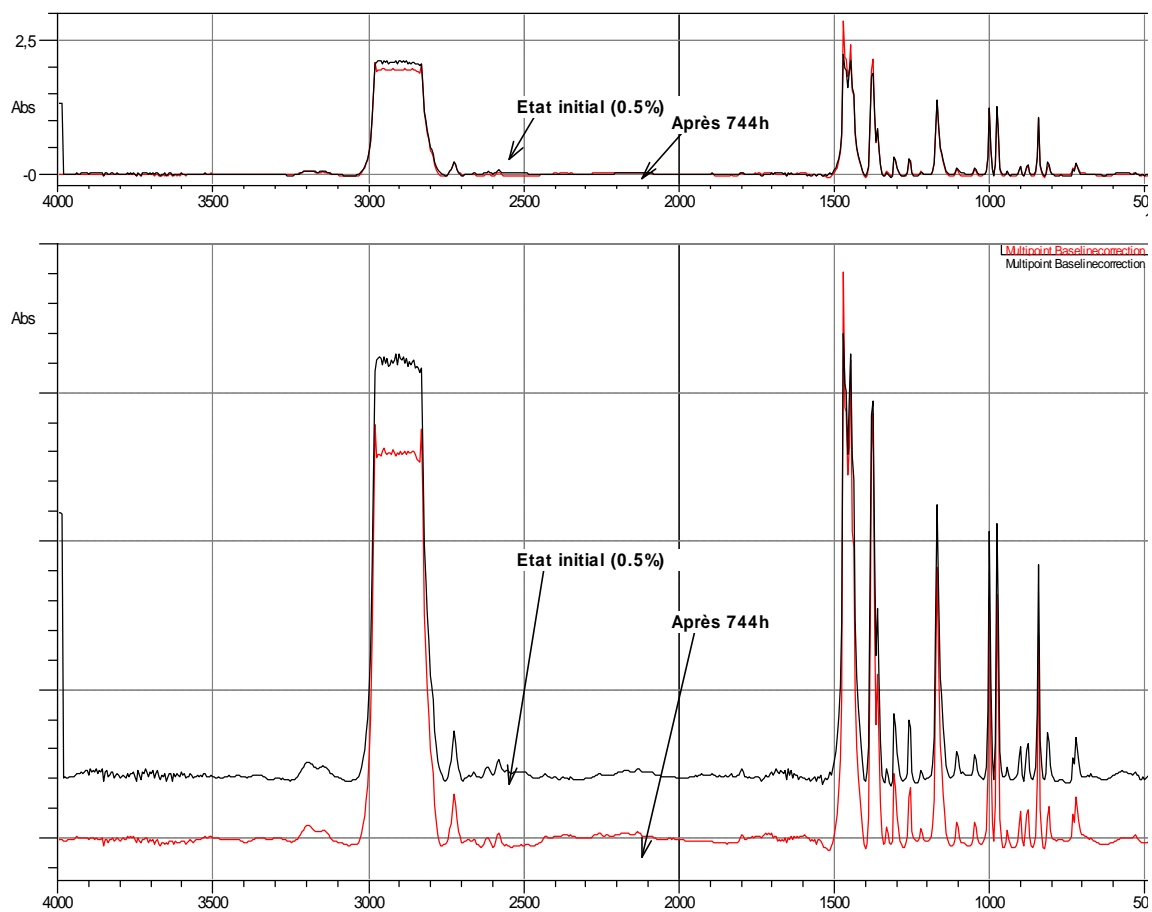
Par manque de temps et d'éprouvettes nous n'avons pas pu poursuivre la thermo-oxydation à 60 °C, après une recherche bibliographique nous avons lancé une deuxième étude à 100 °C [23].

### IV.3.1.2 Résultats de l'analyse IRTF

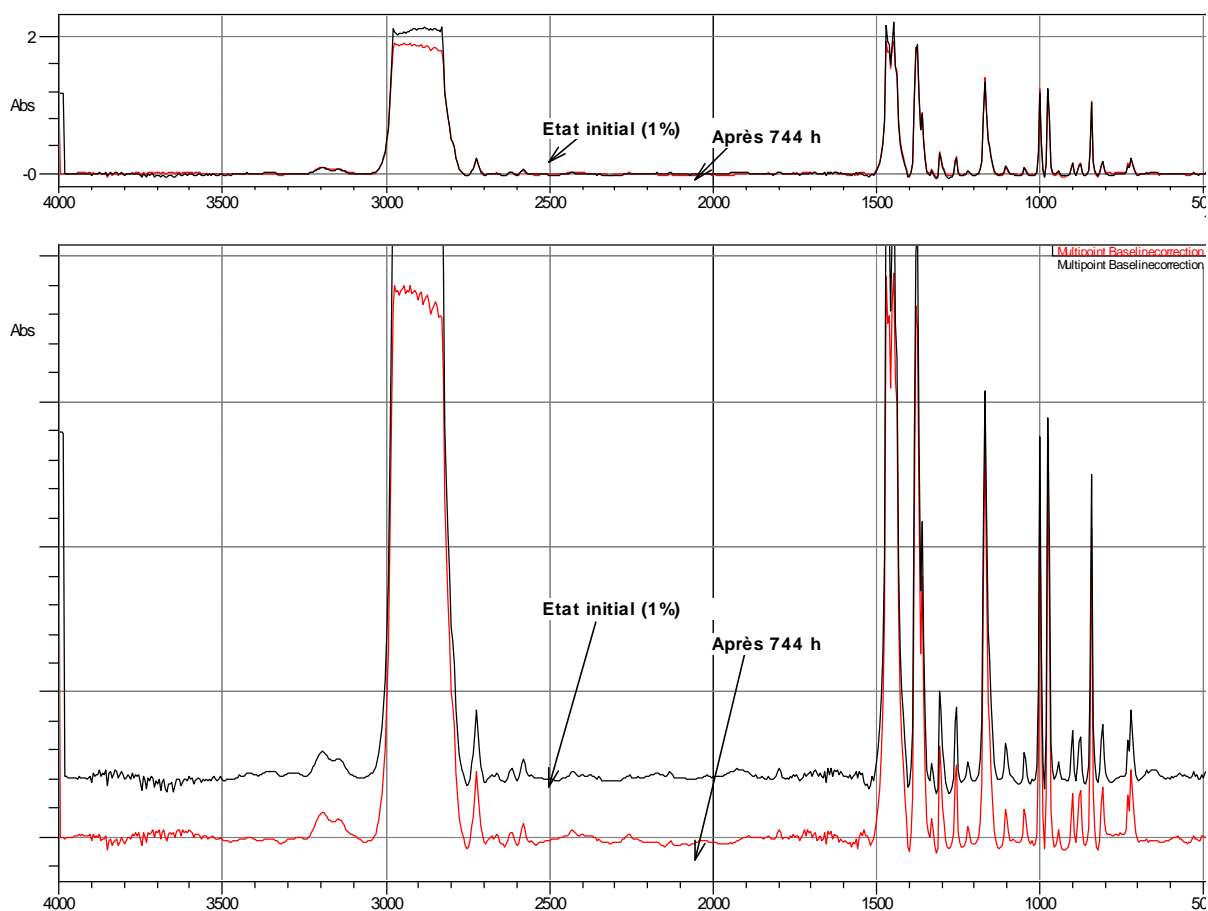
Nous avons effectué les analyses IRTF, en fonction des résultats obtenus lors des essais de traction. Les superpositions des spectres obtenus pour les différentes éprouvettes (0%,0.5%,1%) à l'état initial et après 744 h sont représentés respectivement dans les figures IV.8, IV.9 et IV.10.



**Figure IV.8:** Spectres infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'ondes de l'échantillon à 0% d'additif à l'état initial et après 744h d'exposition.



**Figure IV.9:** Spectres infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'ondes de l'échantillon à 0.5% d'additif à l'état initial et après 744h d'exposition.



**Figure IV.10:** Spectres infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'ondes de l'échantillon à 1% d'additif à l'état initial et après 744h d'exposition.

Le même spectre est observé pour les différents échantillons à l'état initial et après 744 h d'exposition.

Les principales bandes d'absorption caractéristiques observées sont représentées dans le tableau suivant :

**Tableau IV.1:** Interprétation des spectres IRTF des échantillons à 0,0.5 et 1% d'additif à l'état initial et après 744 h

Nombres d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
2720.67	Vibration d'élongation( C-H)
[2838.54-2969.87]	Vibration d'élongation des groupements CH
[718-1465.31]	Empreinte digitale correspondante aux PP et PE

Le tableau IV.1 illustre les principales bandes d'élongation qui correspondent aux liaisons CH des groupements fonctionnels CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> du PP et PE.

Les spectres IRTF obtenus pour les différents échantillons (0%, 0.5%, 1%) au bout de 744h d'exposition dans l'enceinte à 60°C, sont identiques à ceux de l'état initial et confirment les résultats des essais mécaniques, donc absence de dégradation.

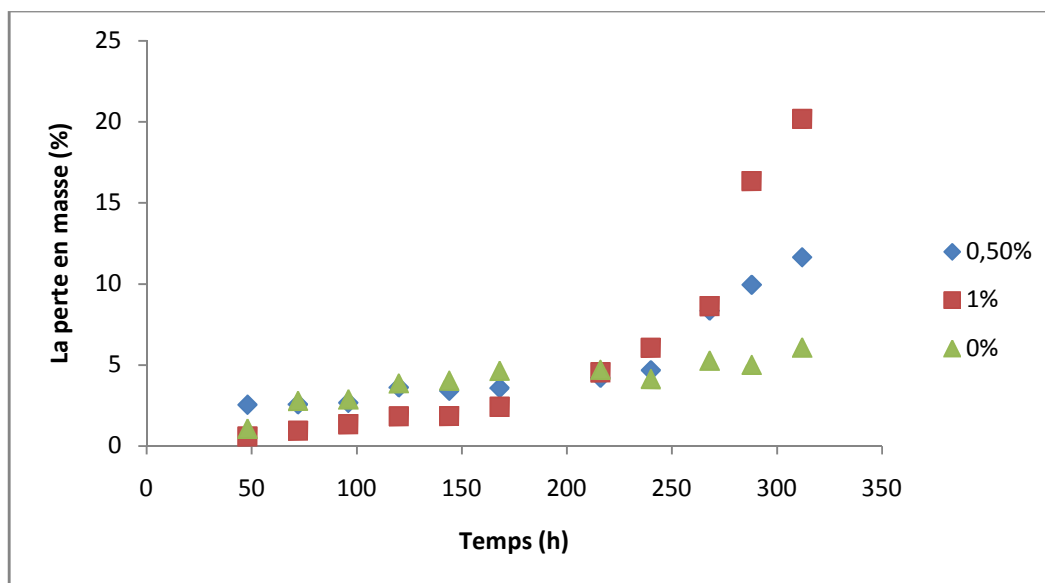
### IV.3.2 Dans l'enceinte à 100°C

#### IV.3.2.1 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 formule suivante:

$$m(\%) = [ (m_i - m_f) / (m_i) ] * 100$$

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure ci dessous :



**Figure IV.11:** Evolution de la perte en masse au cours de l'exposition thermo-oxydative

La figure IV.11 représente l'évolution de la perte en masse des éprouvettes en fonction du temps. A partir des courbes obtenues on note que pour l'intervalle [48h-216h ] la perte en masse évolue pratiquement de la même manière pour les différents échantillons, ce qui peut être interprété uniquement par la présence de molécules volatiles qui se libèrent sous l'effet de la température.

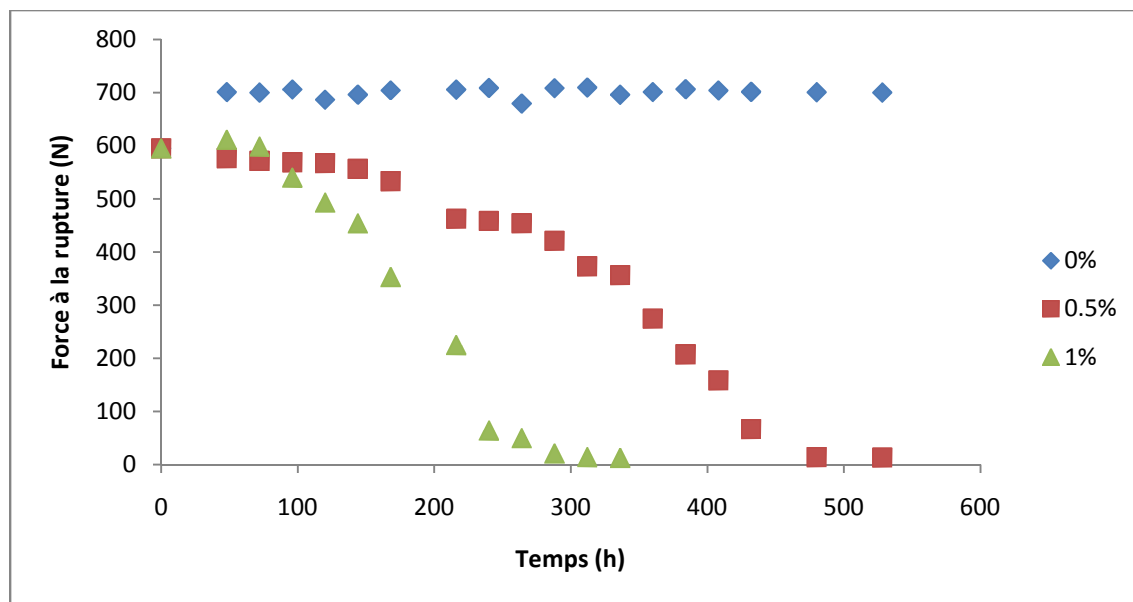
On remarque qu'à partir de 240h la perte en masse évolue de manière différente :

- Pour l'échantillon à 0% d'additif on note que la variation en perte de masse est faible (presque stable).
- Pour les éprouvettes à 0.5 et à 1% d'additif on note que la perte en masse augmente considérablement ce qui peut être interprété par le commencement de la dégradation.
- La perte en masse pour les éprouvettes à 1 % est plus importante que celles à 0.5%.



### IV.3.2.2 Essai de traction

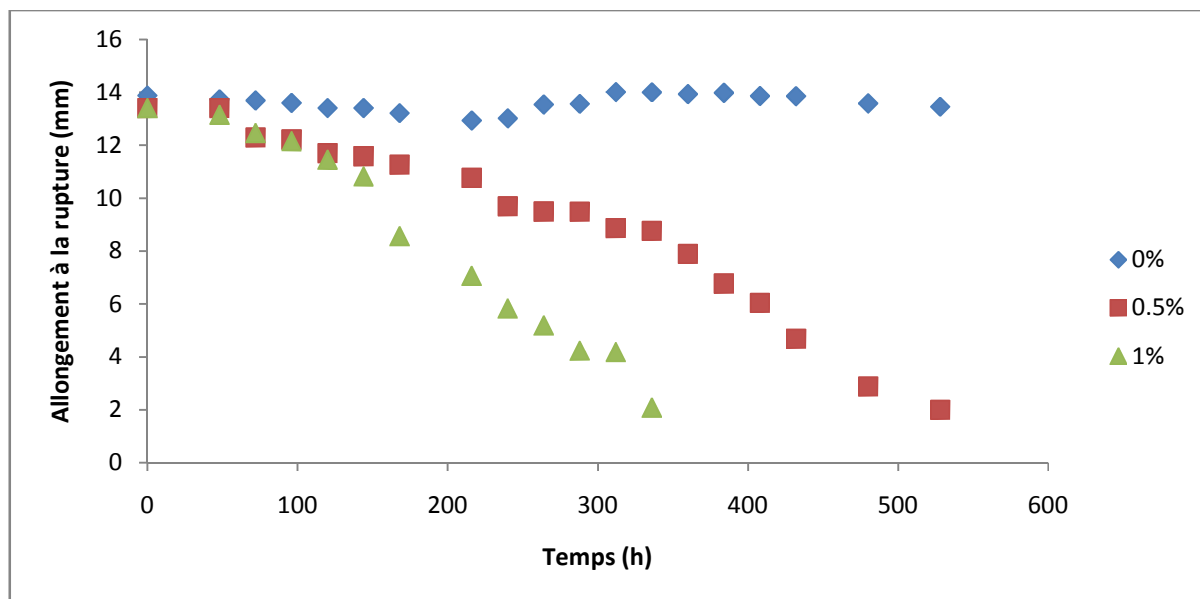
La figure IV.11 représente la variation de la force à la rupture en fonction du temps des échantillons 0, 0.5 et 1% vieillis dans l'étuve à 100°C pendant 528h (22 jours).



**Figure IV.12:** Courbe représentative de la force à la rupture en fonction du temps, pour les éprouvettes à 0, 0.5 et 1% d'additif.

Les courbes obtenues dans la figure IV.11, montrent clairement la diminution de la force à la rupture pour les trois échantillons. Elle a atteint, 13.6 N pour les éprouvettes à 0.5% d'additif au bout de 528 h et 13.19 N pour celles à 1% d'additif au bout de 336h.

En ce qui concerne les échantillons à 0% d'additif on remarque que les valeurs sont assez proches de la valeur initiale même après 528h d'exposition.



**Figure IV.13:** Courbe représentative de l'allongement à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à 0%, 0.5% et 1% d'additif.

Les courbes obtenues, montrent que l'allongement à la rupture des échantillons a significativement évolué de manière différente pour les trois échantillons. Elle a atteint, 2 mm pour les éprouvettes à 0.5% d'additif (soit 4% ) au bout de 528h et 2.08 mm (soit 4.16%) pour celles à 1% d'additif au bout de 336h.

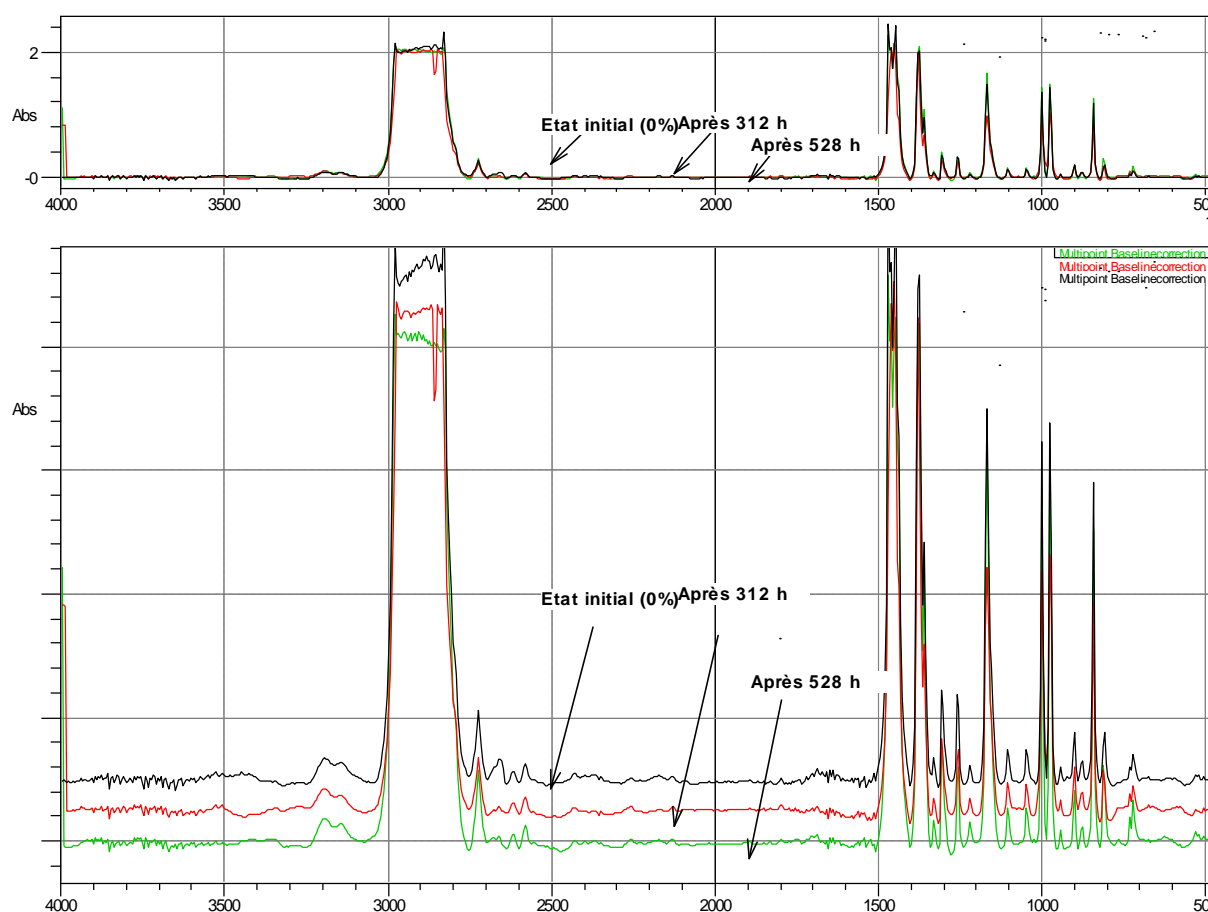
En ce qui concerne les échantillons à 0% d'additif on remarque que les valeurs sont assez proche de la valeur initiale même après 528h d'exposition, donc absence de dégradation.

À partir de 528h la valeur exacte de l'allongement à la rupture pour les échantillons à 0.5% et 1% d'additif n'a pu être déterminée suite à l'extrême friabilité des éprouvettes. Cependant la norme ASTM D3826 considère que les éprouvettes qui se brisent durant l'exposition présentent une elongation à la rupture inférieure à 5% [22].

Les résultats montrent que les sacs à 1% d'additif oxo se dégradent plus rapidement que ceux à 0.5%, soit un écart de 8 jours.

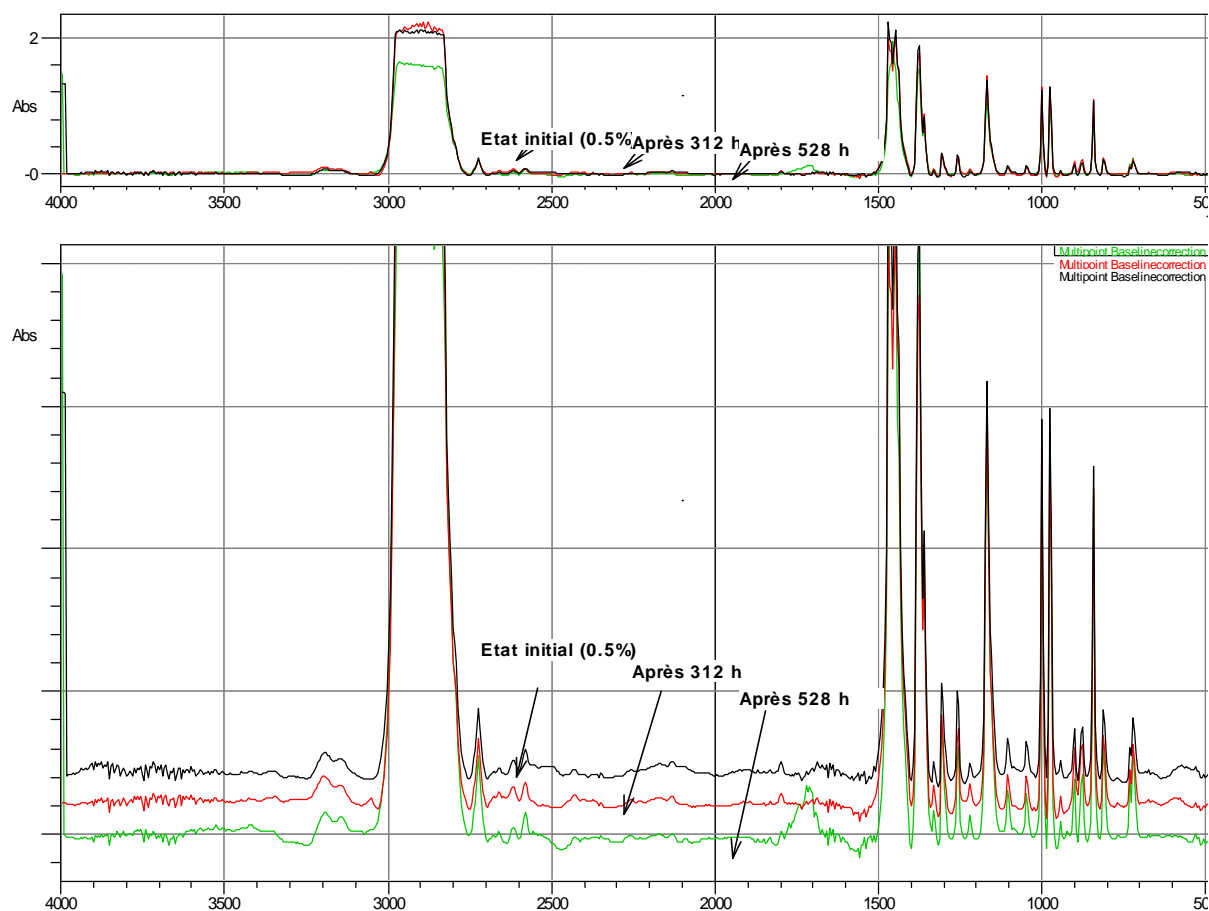
### IV.3.2.3 Résultats de l'analyse IRTF

Nous avons effectué les analyses IRTF, en fonction des résultats obtenus lors des essais de traction. Les superpositions des spectres obtenus pour les différentes éprouvettes (0%,0.5%,1%) à l'état initial et après 528 h sont représentées respectivement dans les figures IV.14, IV.15 et IV.16.



**Figure IV.14:** Spectres infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'ondes de l'échantillon à 0% d'additif à l'état initial, après 312h et 528h d'exposition.

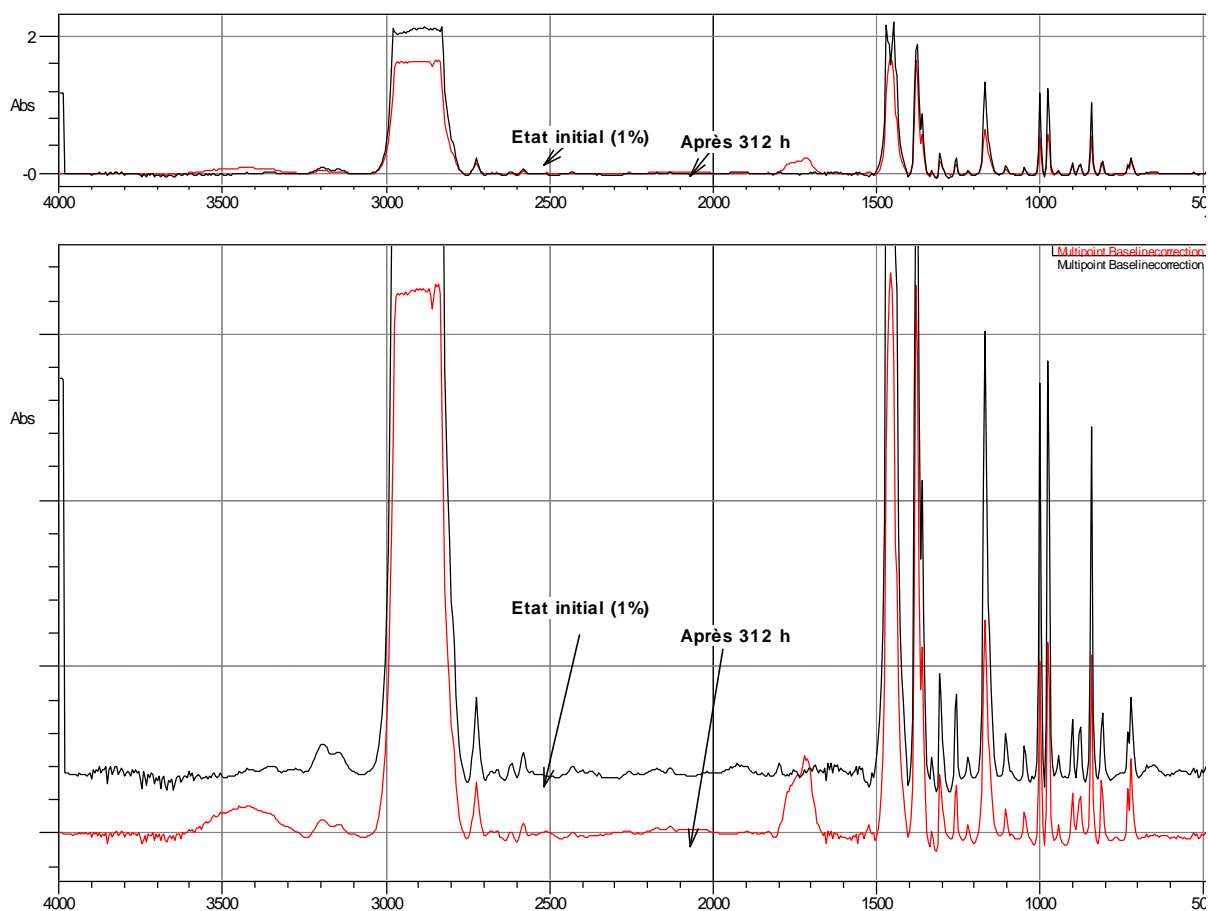
Après 528 h d'exposition dans l'enceinte à 100°C on obtient pour les échantillons à 0% d'additif les mêmes spectres qu'à l'état initial, ce qui confirme avec les résultats des essais de traction l'absence de dégradation.



**Figure IV.15:** Spectres infrarouge de l'échantillon à 0.5% d'additif à l'état initial, après 312h et 528h d'exposition.

Pour les échantillons à 0.5% d'additif, après 312 h d'exposition on obtient un spectre identique à celui de l'état initial, donc absence de la dégradation.

Cependant on note un changement après 528 h d'exposition qui correspond à l'apparition d'une nouvelle bande vers  $1700\text{ cm}^{-1}$  qu'on attribue à l'élongation C=O due à l'accumulation des groupes carbonyles, qui s'interprète par dégradation de l'échantillon.



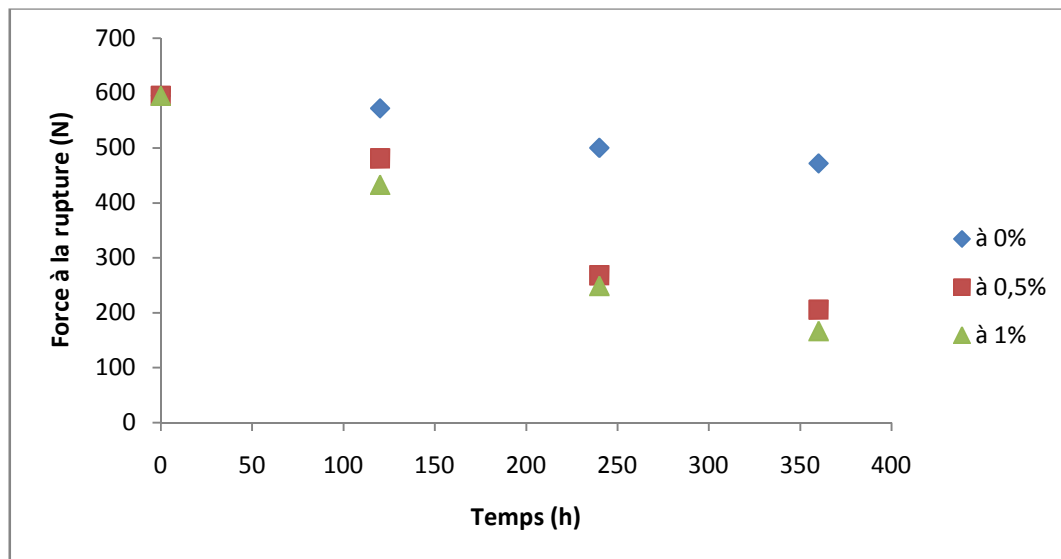
**Figure IV.16:** Spectres infrarouge de l'échantillon à 1% d'additif à l'état initial, après 312h et 528h d'exposition.

Pour les échantillons à 1% d'additif, on note un changement après 312 h d'exposition qui correspond à l'apparition d'une nouvelle bande vers  $1700\text{ cm}^{-1}$  qu'on attribue à l'élongation C=O due à l'accumulation des groupes carbonyles, et l'apparition d'une bande vers  $3500\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à l'élongation O-H.

L'apparition de ces nouvelles bandes s'interprète par la dégradation des échantillons à 1% d'additif qui dans ce cas peuvent éventuellement passer à l'étape de biodégradation.

### IV.3.3 Photo vieillissement accéléré (xénon test)

La figure IV.17 représente la variation de la force à la rupture en fonction du temps des échantillons 0, 0.5 et 1% exposé au photo-vieillissement pendant 360h.

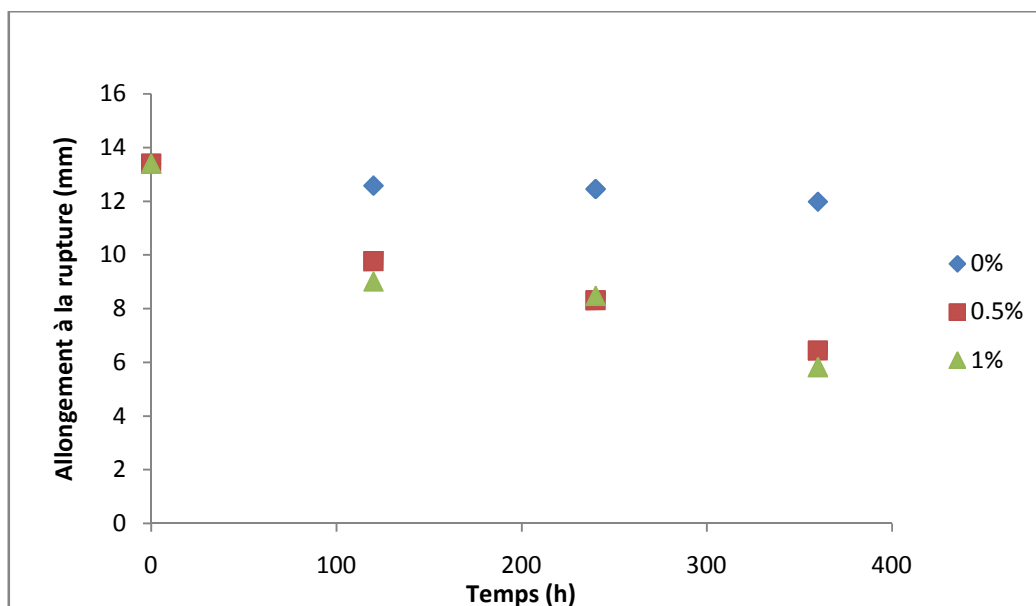


**Figure IV.17:** Courbe représentative de la force à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à 0%, 0.5% et 1% d'additif.

On note la même allure de courbe pour les échantillons à 0.5 et 1% d'additif,

La force à la rupture des éprouvettes a significativement évolué par rapport à la valeur initiale. Elle a atteint la valeur de 205.9 N pour les échantillons à 0.5% d'additif et 166.88 N pour les échantillons à 1% d'additif.

En ce qui concerne les échantillons à 0% d'additif on remarque que les valeurs sont assez proche de la valeur initiale.



**Figure IV.18:** Courbe représentative de l'allongement à la rupture en fonction du temps, pour les échantillons à 0%, 0.5% et 1% d'additif.

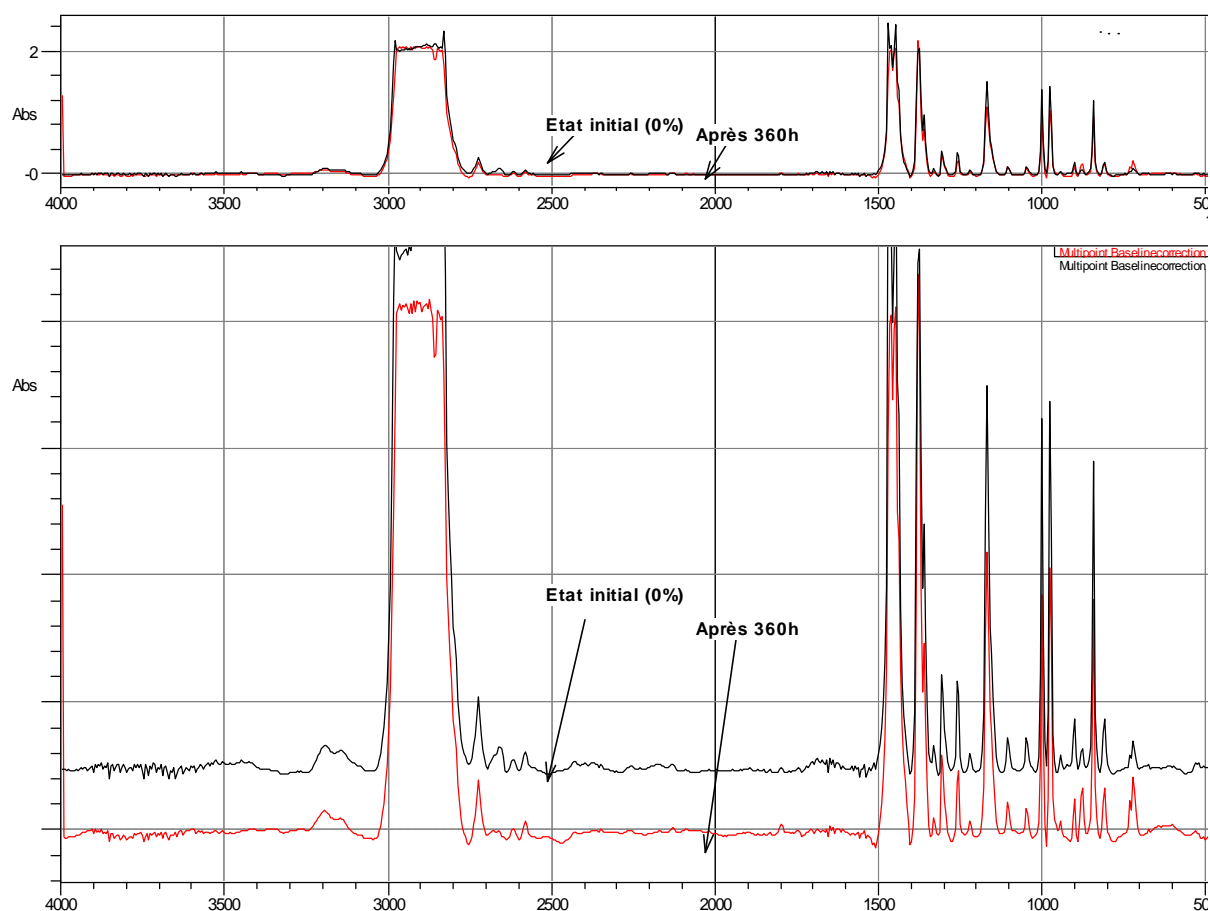
On note dans la figure IV.18 la même allure de courbes pour les échantillons à 0.5 et 1%.

La valeur de l'allongement à la rupture des éprouvettes a significativement diminué, elle a atteint, 6.44 mm pour les échantillons à 0.5% d'additif et 5.82 mm pour les échantillons à 1% d'additif, soit respectivement 12.9 et 11.6 en terme de pourcentage.

Cependant, les exigences des normes ASTM D6954-04 et ASTM D3826 n'étant pas respectées, l'échantillon n'est pas considéré comme suffisamment dégradé pour pouvoir subir les essais de biodégradation.

En ce qui concerne les échantillons à 0% d'additif on remarque que les valeurs sont assez proche de la valeur initiale, donc absence de dégradation.

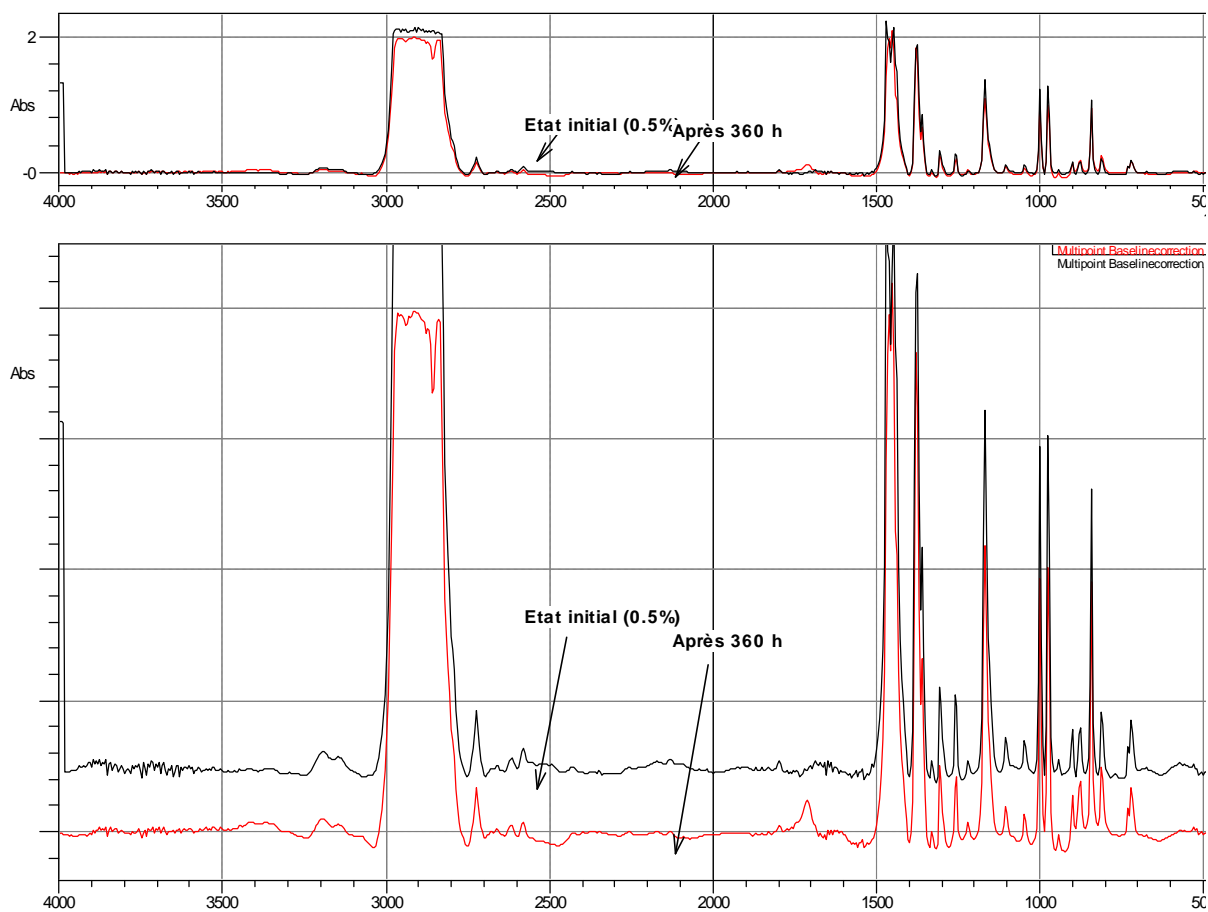
Nous avons fait passer les éprouvettes vieillies à 360h sous spectroscopie IRTF et les résultats sont représentés dans les figures IV.19, IV.20, IV.21.



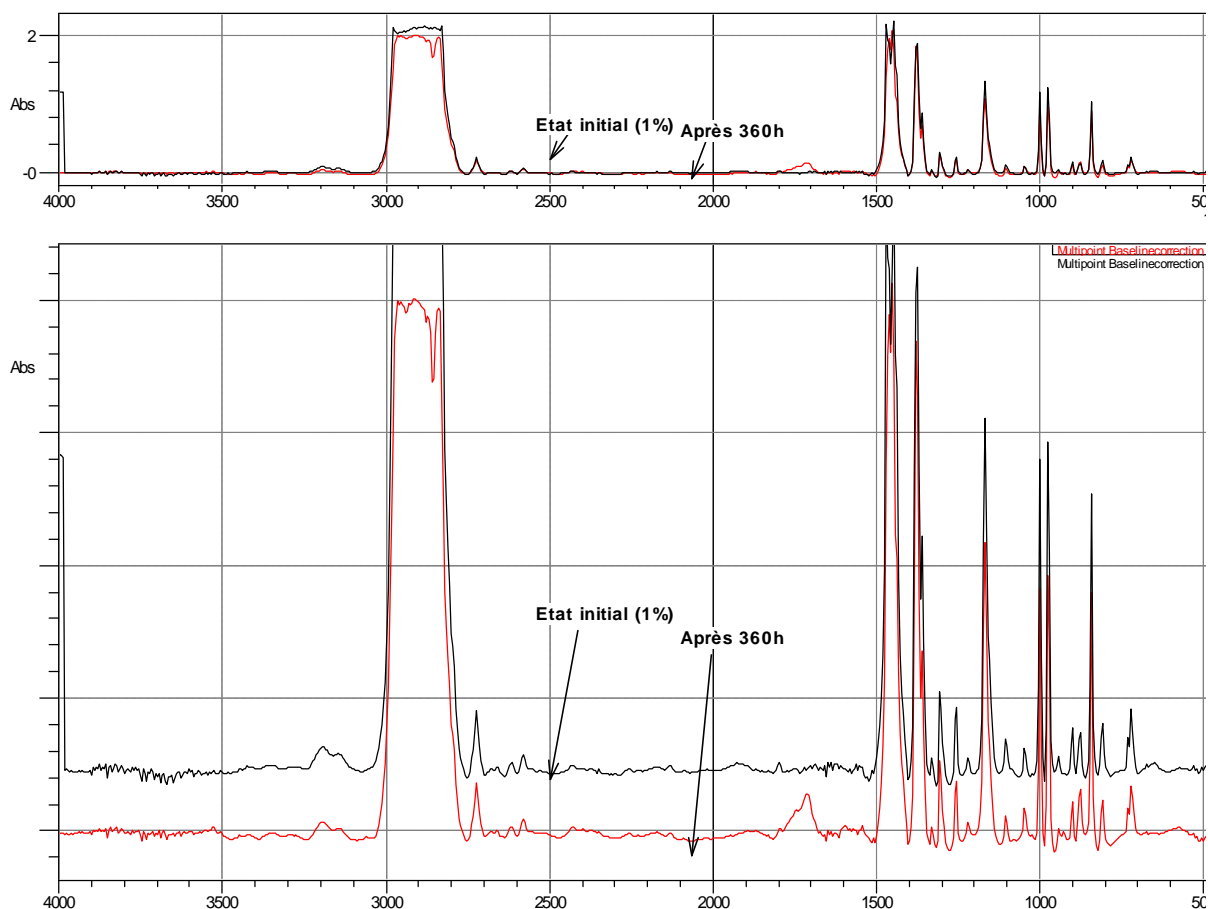
**Figure IV.19:** Spectres infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'ondes de l'échantillon à 0% d'additif à l'état initial, après 360h d'exposition sous lampe de xénon.

Après 360 h d'exposition sous lampe de xénon on obtient pour les échantillons à 0% d'additif les mêmes spectres qu'à l'état initial, ce qui confirme avec les résultats des essais de traction l'absence de dégradation.





**Figure IV.20:** Spectres infrarouge de l'échantillon à 0.5% d'additif à l'état initial, après 360h d'exposition sous lampe de xénon.



**Figure IV.21:** Spectres infrarouge de l'absorbance en fonction du nombre d'ondes de l'échantillon à 1% d'additif à l'état initial, après 360h d'exposition sous lampe de xénon.

Pour les échantillons à 0.5% et 1% d'additif, après 360 h d'exposition sous lampe de xénon on note un changement, qui correspond à l'apparition d'une nouvelle bande vers  $1700\text{ cm}^{-1}$  qu'on attribue à l'élongation C=O due à l'accumulation des groupes carbonyles, qui s'interprète par dégradation de l'échantillon.

## Conclusion

La prise de conscience environnementale actuelle de la société sur l'impact des matières plastiques (MP) sur l'environnement et pour répondre à des obligations réglementaires, les entreprises sont ou seront tôt ou tard obligées à trouver des solutions pour le traitement de leurs produits afin de prendre en compte la fin de vie de ces matières.

Dans ce cadre, l'oxo-biodegradation initiée pour la première fois en Algérie par la société SASACE nous a permis, par la diversité des analyses et la richesse des informations et enseignements tirés durant ce stage, de présenter cette étude à travers ce mémoire de fin d'étude.

Notre travail a commencé par la détermination des stabilisants présents dans les polymères par l'extraction soxhlet et la caractérisation par la spectroscopie UV-Vis.

Ensuite, après la fabrication des sacs (naturel, 0.5% et 1% additif), des éprouvettes prélevées sur ces derniers ont été soumises aux types de vieillissements suivants :

- 1 - Naturel
- 2 - Thermo-oxydant à 60 et 100°C
- 3 - Photo-vieillissement

Caractérisé par la suite en terme de: perte de masse, allongement à la rupture, force à la rupture, avec les techniques de caractérisations suivantes:

- 1 - La spectroscopie infrarouge (IRTF)
- 2 - Essai de traction
- 3 - Détermination de la perte en masse.

Les résultats des essais de traction ont montré que la vitesse de dégradation varie en fonction:

- Du type de vieillissement subi: on a noté une variation considérable de la vitesse de dégradation entre les trois types de vieillissement. La plus courte durée au bout de laquelle les échantillons se dégradent est notée lors du photo-vieillissement suivie par celle du vieillissement thermo-oxydant, ensuite celle du vieillissement naturel
- De la concentration de l'additif oxo: les éprouvettes prélevées sur les sacs à 1% d'additif oxo se dégradent plus rapidement que les éprouvettes prélevées sur les sacs à 0% et 0.5% d'additif.

A partir des résultats obtenus et selon l'usage destiné pour les sacs fabriquer par SASACE, nous avons optimiser pour la concentration de 0.5% d'additif, vue qu'on obtient les mêmes résultats qu'avec une concentration de 1%, soit un écart de 8 à 10 jours.

Cette étude élaborée au cours de ce stage nous a permis de nous imprégner du vaste domaine de la biodégradation des polymères et de la nécessité pour la société d'agir pour la protection de l'environnement non pas sous l'effet de la contrainte réglementaire mais avec des actions volontaires et collectives.

## Références bibliographiques

- [1] E.Schwach, « Etude de systèmes multiphasés à base d'amidon de blé plastifié relations structures propriétés approche de la comptabilisation »,Thèse de doctorat, Université de Reims-Champagne Ardenne,(juillet 2004).
- [2] F. Jbilou, P.Degraeve, I.Sebti, «Synthèse sur les différentes méthodes d'évaluation de la biodégradabilité des polymères à base de ressources renouvelables », Université Claude Bernard Lyon1 Laboratoire de Recherche en Génie Industriel Alimentaire.
- [4] A.Stanojlovic-davidovic, « Matériaux biodégradables à base d'amidon expansé renforcé de fibres naturelles»,These de doctorat, Université du Sud Toulon-Var,décembre (2006)
- [5] M. Carrega « Les Polymères, de la molécule a l'objet »,Eddition EDP sciences,(avril 1999).
- [6] P.Combette,I.Ernoult, « physique des polymèresI structure, fabrication, emploi » HERMANN ÉDITEUR,( 2005).
- [7] M.Carrega et Coll,Matériaux industriels matériaux polymères, Edition DUNOD (juin 2000-octobre2003 )
- [8] P.Combette,I.Ernoult, physique des polymèresI structure, fabrication, emploi, HERMANN ÉDITEUR,( 2005)
- [9] N. Djama, Cours polymères III, master II chimie des matériaux, université Abderrahmane mira, Bejaia, (2012-2013).

[10] S. Bouhelal, « étude physico-chimique du polypropène et du polyéthylène basse densité recyclés et de leurs mélanges », Université de Sétif , institut de chimie industrielle, thèses de magister, (février 1992).

[11] F. Lakhdari, « Synthèses De Polymères Photorésistants », Université des sciences et de la technologie d'Oran Mouhamed Boudiaf mémoire de magister (juin 2008).

[12 ] F. Talhi, « Vieillissement des branchements en polyéthylène en réseau de distribution du gaz naturel », Thèse de magister, université Sétif (2008).

[13] JP.Mercier,E,Maréchal,« Traite des matériaux.13 chimie des polymères Synthèses, Réactions, Dégradations ». 1993, Presse polytechniques et Universitaires romandes CH-1015 Lausanne.

[14] SASACE, «Les plastiques oxo-biodégradables unibag», (2006).

[15] N.Rouba, « étude de la biodégradation de films de polyéthylène basse densité/amidon », mémoire de majister Université Abderrahman Mira de Bejaia, (2003).

[16] S.Doumène,Ch.Ardenne, « Les emballages biodégradables », Fiche technique emballage, (*mars 2004*).

[17] Z.Saadi, « Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation », thèse de doctorat (janvier 2008)

[18]Norme ISO6427, «Détermination des matières extractibles avec des solvants organiques (méthodes conventionnelles) », (1982).

[19] Norme ISO 4892, «Plastiques-méthodes d'exposition a des sources lumineuses de laboratoire», (2006).

[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] N.Boutouchent Guerfi, « Valorisation du PE basse densité régénéré par couplage avec le PP en présence d'agent comptabilisant », école nationale polytechnique,(2008).

[22] Normes plastique oxo-biodégradables- projet SAROC Emballage

## Annexe

Résultats des essais de traction en terme d'allongement et force à la rupture.

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

Temps (jours)	0,5% d'additif (N)	1% d'additif (N)
0	570,5	586,53
7	537,1	570,5
15	525,11	500,2
22	521,03	454,05
30	510,2	447,14
37	464,1	414,09
41	454,58	407,62
48	425,27	390,86
51	416,23	335,39
56	365,37	312,57
60	358,8	297,86
63	344,9	256,2
66	300,1	228,3
69	267,6	213,4
72	249,3	160,2
75	203,3	134,67
78	198,2	14,06
81	114,3	
84	14,75	

**Tableau-2-** Résultats de l'allongement à la rupture des échantillons exposés au vieillissement naturel

Temps (jours)	0,5 % d'additif (mm)	1 % d'additif (mm)
15	11,48	11,17
22	11,5	10,82
30	11,47	10,63
37	11,23	10,2
41	11,16	9,52
48	10,83	8,15
51	10,28	7,97
56	9,27	7,11
60	8,8	6,32
63	8,54	6,16
66	8,3	5,66
69	7,96	5,4
72	6,9	5,21
75	6,56	3,8
78	5	2,09
81	3,65	
84	2,6	



**Tableau-3-** Résultats de la force à la rupture des échantillons exposés au vieillissement thermo-oxydant ( à 60°C)

Temps (heure)	Sans additif (N)	0,5% d'additif (N)	1% d'additif (N)
0	594,97±45.24	594,97±54.23	594,97±23.65
48	665,65±62.01	587,3±45.02	540,77±45.21
96	675,65±46.70	577,3±19.89	580,2±34.23
144	700,8±51.24	588,9±24.32	590,2±45.15
192	660,5±65.23	594,2±42.75	567,43±52.31
288	671,6± 63.23	599,77±25.67	550.73±55.23
384	699,9±53.23	551,9±47.12	511,89±35.14
432	712,2±45.12	521,83±54.32	507,57±38.78
504	681,9±54.35	503,1±32.45	493.43±59.10
648	691,93±45.13	432,68±53.25	438,68±35.15
	683.3±25.23	396.87±62.35	

**Tableau-4-**Résultats de l'allongement à la rupture des échantillons exposés au vieillissement thermo-oxydant ( à 60°C)

Temps (heure)	Sans additif (mm)	0,5% d'additif (mm)	1% d'additif (mm)
0	13,4±0.24	13,4±0.30	13,4±0.32
48	13,27±0.45	12,77±0.14	12,25±0.12
96	13,17±0.21	12,83±0.32	11,83±0.32
144	12,99±0.54	12,39±0.41	11,42±0.54
192	13,17±0.36	11,9±0.23	11,33±0.59
288	12,63±0.14	11,75±0.62	11,17±0.74
384	12,58±0.32	10,99±0.42	10,02±0.51
432	12,14±0.65	9,97±0.32	9,71±0.32
504	12,47±0.45	9,65±0.14	9,48±0.15
648	12,92±0.23	9,47±0.25	9,02±0.25
	12.95±0.62	8.34±0.36	7.84±0.25

**Tableau-5-** Résultats de la perte en masse des échantillons exposés au vieillissement thermo-oxydant (à 100 °C)

Temps (h)	Sans additif (g)	0.5 % (g)	1 % (g)
48	2,554	1,059	0,60106
72	2,5806	2,7748	0,9484
96	2,6766	4,4906	1,3585
120	3,62	6,2064	1,83816
144	3,414	7,9222	1,8564
168	3,581	9,638	2,421
216	4,217	11,3538	4,556
240	4,6791	13,0696	6,0685
268	8,035	14,7854	8,6395
288	11,6457	16,5012	16,3489

**Tableau-6-** Résultats de la force à la rupture des échantillons exposés au vieillissement thermo-oxydant (à 100 °C)

Temps (heure)	Sans additif (N)	0,5% d'additif (N)	1% d'additif (N)
0	594,97±50,77	594,97±50,77	594,97±50,77
48	700,8±30,38	576,77±33,54	611,2±13,72
72	666,43±55,75	571,33±11,99	598,42±20,19
96	735,68±24,57	568,8±13,25	540,08±23,46
120	700±23,23	567,37±39,33	493,27±38,88
144	656±33,2	556,2±30,37	454,05±53,74
168	743,97±56,69	533,45±32,66	353,2±76,7
216	685±33,66	462,81±10,2	225,3±46,08
240	708,5±90,7	458,3±39,33	64,5±65,2
264	663,37±45,58	554,27±27,58	14,38±42,54
288	708,13±56,21	480,99±23,45	21,42±36,25
312	709,35±35,85	373,28±15,84	14,59±41,38

**Tableau-7-**Résultats de l'allongement à la rupture des échantillons exposés au vieillissement thermo-oxydant ( à 100 °C)

Temps (heure)	Sans additif (mm)	0,5% d'additif (mm)	A 1% d'additif (mm)
0	13,88±0,45	13,4±2,31	13,4±2,31
48	13,73±0,27	13,4±0,47	13,15±0,41
72	13,69±0,12	12,29±0,5	12,46±0,2
96	13,6±0,09	12,21±0,35	12,15±0,59
120	13,4±2,31	11,7±0,36	11,45±0,41
144	13,4±0,44	±11,58±0,69	10,82±0,18
168	13,21±0,04	11,26±0,6	8,56±2,1
216	12,93±2,76	11,25±0,04	7,06±0,42
240	13,01±1,7	9,69±0,96	5,83±1,02
264	14,37±0,2	9,49±0,2	5,19±0,54
288	13,56±0,3	9,48±0,27	4,23±0,23
312	14,41±19	8,87±0,51	4,18±0,45

**Tableau-8-** Résultats de la force à la rupture des échantillons exposés au photo-vieillissement

Temps (heure)	Sans additif (N)	0,5 % d'additif (N)	1 % d'additif (N)
0	594,97 ± 24,23	594,97 ± 51,32	594,97 ± 45,45
120	572,4 ± 45,37	481,07 ± 36,81	432,89 ± 25,65
240	500,3 ± 47,12	268,38 ± 41,02	249,06 ± 49,10
360	472,12 ± 60,23	205,9 ± 32,65	166,88 ± 55,05

**Tableau-9-** Résultats de l'allongement à la rupture des échantillons exposés au photo-vieillissement

Temps (heure)	Sans additif (mm)	0,5 % d'additif (mm)	1 % d'additif (mm)
0	13,4 ± 0,25	13,4 ± 0,32	13,4 ± 0,52
120	12,58 ± 0,47	9,77 ± 0,65	9,01 ± 0,36
240	12,45 ± 0,91	8,31 ± 0,48	8,48 ± 0,73
360	11,98 ± 0,78	6,44 ± 0,25	5,82 ±



# Résumé

Il s'agit d'un travail d'actualité qui concerne l'étude des sacs oxo-biodégradables fabriqué par SASACE à partir du PP tissés enduits par du PE auquel est injecté un additif chimique oxo.

Avant de commencer le travail, nous avons d'abord essayé de voir si les 03 types de matières premières (PP, PE) utilisés dans notre étude contiennent des stabilisants thermiques.

La méthode utilisée est l'extraction soxhlet et la caractérisation a été faite par la spectroscopie UV-Vis. Les résultats ont montrés qu'en effet le polypropylène contenait des trace d'irganox (stabilisant thermique).

Ensuite, après la fabrication des sacs (naturel, 0.5% et 1% additif), des éprouvettes prélevés sur ces derniers ont été soumises aux types de vieillissements suivants :

- 1 - Naturel
- 2 - Thermo-oxydant
- 3 - Photo-vieillissement

Par la suite caractérisé en terme de : perte de masse, allongement à la rupture, force à la rupture, avec les techniques de caractérisations suivantes:

- 1 - La spectroscopie infrarouge (IRTF)
- 2 - Essai de traction
- 3 - Détermination de la perte en masse.

Les résultats ont montrés que la vitesse de dégradation varie en fonction:

- Du type de vieillissement subit: on a noté une variation considérable de la vitesse de dégradation entre les trois types de vieillissement. La plus courte durée au bout de laquelle les échantillons se dégrade est noté lors du photo-vieillissement suivie par celle du vieillissement thermo-oxydant, ensuite celle du vieillissement naturel
- De la concentration de l'additif oxo: les éprouvettes prélevés sur les sacs à 1% d'additif oxo se dégradent plus rapidement que les éprouvettes prélevés sur les sacs à 0% et 0.5% d'additif.
- De la température: lors du vieillissement thermo-oxydant les éprouvettes exposées à une température de 100°C ce sont dégradées plus rapidement que celles exposées à une température de 60°C.