

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE HADJ LAKHDAR DE BATNA  
FACULTE DES SCIENCES



## MEMOIRE

*Pour l'obtention du diplôme de*

## MAGISTER EN CHIMIE

*Option : Chimie Organique*

Présenté par :

**OUCHEN OUASSILA**

*Etude de la photodégradation du  
polyéthylène basse densité en présence des  
cétones aromatiques*

*Soutenu le 19 Juin 2012 devant le jury d'examen :*

<b>Pr. M. BENKHALED</b>	<b>Université de Batna</b>	<b>Président</b>
<b>Pr. T. BENDAIKHA</b>	<b>Université de Batna</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Pr. A. GOUASMIA</b>	<b>Université de Tébessa</b>	<b>Examineur</b>
<b>Pr. S. BENFARHI</b>	<b>Université de Batna</b>	<b>Examineur</b>
<b>Dr. B. TERKI, MCA</b>	<b>Université d'Ouargla</b>	<b>Examineur</b>

Année 2012

اللهم إني أسألك  
علما نافعا وعملا متقبلا  
ورزقا طيبا

*Je dédie ce travail*

*A tous ceux qui me sont chers*

*A ma très chère mère*

*A mon mari*

*A mes chères sœurs*

*A mes chers frères*

*A toute ma famille*

*A la mémoire de mon père*

## REMERCIEMENT

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie et chimie de l'environnement sous la direction de Monsieur **TAHAR BENDAIKHA** Professeur de chimie à l'Université de BATNA. Qu'il me soit permis de le remercier vivement pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour son aide au cours de ce travail, ses conseils et la confiance dont il a fait preuve à mon égard.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur **M.BENKHALED** d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.*

*J'aimerais également remercier Messieurs : Professeur **A.GOUASMIA** de l'université de Tébessa, le docteur **B.TERKI** de l'université d'Ouargla et le professeur **S. BENFARHI** de l'université de Batna pour avoir accepté de faire partie de mon jury et d'évaluer le mémoire.*

*J'adresse un tout grand merci à monsieur **Dr.H.HABA** de l'université de BATNA.*

*J'aimerais encore remercier **M<sup>me</sup>S.Bousaad**, de l'université de Batna, pour ses précieux conseils au cours de ce travail.*

*Enfin je n'oublie pas d'adresser tous mes remerciements à mes copines : **Nassira Amel, Sonia, Sawsan Fouzia et Souad** qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire dans une ambiance d'amitié.*

*Et à tous ceux qui ont participé, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire surtout ma sœur **Yamina**.*

# Liste des abréviations

BP	Benzophénone
TX	Thioxanthone
BZ	Benzyle
IR	Infrarouge
PE	Polyéthylène
PEBD	Polyéthylène basse densité
PEHD	Polyéthylène haute densité
PP	Polypropylène
UV	Ultraviolet
RX	Rayons X
CFC	Chlorofluorocarbones
Mn	Masse moléculaire moyenne en nombre
CEN	Comité Européen de Normalisation
ASTM	American Society for Testing and Materials
ISO	Organisation Internationale de Normalisation
$\epsilon$	Coefficient d'extinction molaire
PS	Polystyrene
MMA	Methacrylate de méthyle
ITX	Isopropyl thioxanthone
ISC	Conversion inter system
PBAT	Poly (butylène adipate-co-téréphtalate)
PLA	Poly (acide lactique)
CNEP	Centre National d'Evaluation de Photoprotection
Ph	Photosensibilisateur

# **TABLE DES MATIERES**

<b><u>INTRODUCTION</u></b>	6
<b><u>CHAPITRE I - PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE</u></b>	9
<b>GENERALITES SUR LA PHOTODEGRADATION DES MATERIAUX POLYMERES</b>	
<b><u>I. INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT SUE LES MATERIAUX POLYMERES</u></b>	10
<b><u>II. DEGRADATTION DES MATERIAUX POLYMERES</u></b>	10
II.1. RAYONNEMENT UV	10
II.2. DEGRADATION	12
II.3. FACTEURS AFFECTANT LA DEGRADATION	13
II.4. TYPES DE DEGRADATION	14
4.1. DEGRADATION PHYSIQUE	14
4.2. DEGRADATION CHIMIQUE	14
A. THERMODEGRADATION	14
B. DEGRADATION PAR IRRADIATION UV(PHOTODEGRADATION)	15
1. EN ATMOSPHERE INERTE (PHOTOLYSE)	15
1.1 COUPURE DES CHAINES	15
1.2. FORMATION DE DOUBLES LIAISONS	16
1.3. RETICULATION	16
2. EN PRESENCE D'AIR (PHOTO-OXYDATION)	17

<b><u>II.5. PHENOMENES SPECIFIQUES DE LA PHOTODEGRADATION</u></b>	19
<b><u>II.6 METHODES DE LA PHOTODEGRADATION DES POLYMERES</u></b>	19
II.6.1.DEGRADATION NATURELLE	19
II.6.2.DEGRADATION ARTIFICIELLE	19
<b><u>II.7 .PHOTOAMORCEURS</u></b>	19
1) PAR FRAGMENTATION HOMOLYTIQUE	20
2) PAR ABSTRACTION D'HYDROGENE	21
<b><u>III- LES FACTEURS DE LA PHOTODÉGRADATION</u></b>	23
III.1 ROLE DE LA FABRICATION ET DU TRAITEMENT DU POLYMERE	23
III.2. ROLE DE LA MORPHOLOGIE DU POLYMERE	23
III.3. L'OXYGENE	24
III.4. L'EAU (L'HUMIDITE)	25
III.5. LA TEMPERATURE	26
<b><u>IV-DIFFERENTES CATEGORIES DES POLYMERES DEGRADABLES DANS L'ENVIRONNEMENT</u></b>	26
IV. 1POLYMERE OXO-DEGRADABLE	26
IV. 2. POLYMERE BIODEGRADABLE	27
IV. 3. POLYMERE HYDRAULIQUEMENT DEGRADABLE	27
IV.4. POLYMERE PHOTODEGRADABLE	28
VI .5. POLYMERE COMPOSTABLE	29

<b><u>CHAPITRE II</u></b>	<b>- PARTIE EXPERIMENTALE</b>	31
<b><u>I. PRODUITS UTILISES</u></b>		32
I.1. FILM UTILISE		32
I.2. SOLVANTS		32
I.3. PHOTOSENSIBILISATEUR		33
I.3.1. LA BENZOPHENONE		33
I.3.2. LE BENZYLE		33
I.3.3. LA THIOXANTHONE		33
<b><u>II. PREPARATION DES ECHANTILLONS</u></b>		34
<b><u>III. IRRADIATION</u></b>		34
<b><u>IV. METHODE D'ANALYSE ET DE MESURE</u></b>		35
IV.1. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE		35
IV.2. SPECTROSCOPIE IR		35
<b><u>CHAPITRE III</u></b>	<b>- RESULTATS ET DISCUSSION</b>	37
<b><u>I - ETUDE DE LA PHOTODEGRADATION DES FILMS DE POLYETHYLENE BASSE DENSITE</u></b>		40
<b><u>II- INFLUENCE DE LA NATURE DES PHOTOAMORCEURS SUR LA DEGRADATION DES FILMS DE PEBD</u></b>		43
<b><u>III- INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES PHOTOAMORCEURS</u></b>		54
<b><u>CONCLUSION</u></b>		66
<b><u>ANNEXE</u></b>		69
<b><u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u></b>		80

# *INTRODUCTION*

Durant les vingt dernières années, il y a une augmentation croissante de la production des produits en plastique [1]. Ils sont généralement utilisés dans plusieurs domaines tels que l'emballage alimentaire, sac de poubelle, agriculture, isolation des câbles, mobiliers, irrigation, automobiles...etc[2-7].

Ces produits plastiques tels que les polyoléfines sont des polymères synthétiques possédant de bonnes propriétés physiques, chimiques et mécaniques et un faible coût de production [8-13].

En raison de sa consommation mondiale moyenne, particulièrement dans l'emballage, la quantité des rejets dans la nature pour le PE est élevée [14-16] et ses rejets tendent à s'accumuler dans l'environnement à cause de leur stabilité aux microorganismes provoquant des problèmes écologiques sérieux et aggravent la pollution de l'environnement [16-19].

La plupart des plastiques issus des polyoléfines se dégradent lentement dans les conditions environnementales et les possibilités de recyclage sont limitées ainsi que la combustion pose aussi un problème [4]. Le développement des polymères photodégradables et biodégradables est la meilleure méthode de gestion des déchets et la diminution de leur temps de dégradation à l'extérieur [8, 19,20].

La photodégradation des polymères est un champ d'étude étendu, il est bien établi que les réactions de photo-oxydation jouent un rôle important dans le processus de dégradation des matériaux polymères par irradiation UV. Les mécanismes de dégradation ont été étudiés par quelques auteurs [4,21]. Les changements physico-chimiques qui se produisent lors des réactions de photo-oxydation sont caractérisés par une augmentation de la concentration des groupes oxygénés tels que les peroxydes, les hydroperoxydes, les carbonyles et également les groupes carboxyliques[20].Cependant, la réticulation et les processus de scission de chaînes sont les principales causes de la détérioration des propriétés mécaniques des plastiques [21].

Dans des applications extérieures beaucoup de facteurs sont responsables de la dégradation du PE tels que l'oxygène, la température, la lumière du soleil, la matière organique, l'humidité et les polluants [1,21-24]. De ces facteurs, le rayonnement UV

est le facteur principal de la dégradation du PE conduisant à une réduction de la longueur des chaînes polymères par un processus d'oxydation du polyéthylène [21].

Une des techniques les plus courantes, employée pour rendre un polymère dégradable est d'ajouter des composés pro-oxydants lors du processus de transformation. Les additifs utilisés pour l'amorçage de la dégradation sont des ions organo-solubles à base de métaux de transition, des cétones aromatiques, dithiocarbamates, acétyle acétonates...etc. Ces produits agissent comme des photo-oxydants pour le polymère [15, 19,25-27].

L'objectif de ce travail est d'étudier le processus de dégradation photochimique des films de polyéthylène basse densité (PEBD) par une technique d'irradiation directe en présence des photosensibilisateurs et d'évaluer l'influence des différents paramètres sur la réaction de dégradation du PEBD. Le principe de cette méthode est basé sur l'absorption de la lumière UV par le photosensibilisateur qui arrache à partir de son état excité triplet les atomes d'hydrogène labiles situés dans la phase amorphe du matériau.

Ce mémoire est divisé en trois parties: La première partie, est consacrée à l'étude bibliographique qui rassemble les données sur la photodégradation des polymères. La deuxième partie est consacrée à la description du processus expérimental utilisé et à la méthode d'analyse employée pour l'évaluation de la photodégradation des films de PEBD au cours du temps d'irradiation. Enfin, la dernière partie de ce travail présente les principaux résultats obtenus et leur discussion pendant l'étude de la cinétique de photo-oxydation des films du polyéthylène basse densité et les effets des différents paramètres sur le vieillissement naturel de ce polymère.

# *CHAPITRE I*

*Partie bibliographique:*

*Généralités sur la photodégradation des polymères*

## **I. INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT SUR LES MATERIAUX POLYMERES**

Les problèmes actuels des matériaux sont d'ordre économique et technique telles que l'apparition de couleur, la perte de transparence et les modifications des propriétés de surface qui se produisent au cours de l'action combinée de plusieurs facteurs atmosphériques [26, 27]. Les propriétés de la plupart des polymères sont soumises à des changements résultants de la dégradation où le matériau ne peut plus accomplir sa fonction prévue sans risque. La durabilité des matériaux polymères (plastiques, caoutchoucs ou enduits) est d'une importance primordiale. Ces matériaux se détériorent graduellement au cours de leur utilisation. Le mécanisme de la dégradation dépend fortement de l'intensité et de la durée des agressions chimiques et physiques lorsque le polymère est exposé séparément ou combiné aux différents facteurs : lumière, chaleur, humidité, oxygène, polluants environnementaux, etc. [26-28].

Quelque soit l'origine de la dégradation, elle mène toujours à la détérioration des propriétés des matériaux polymères conduisant à la réduction de leur durée de vie.

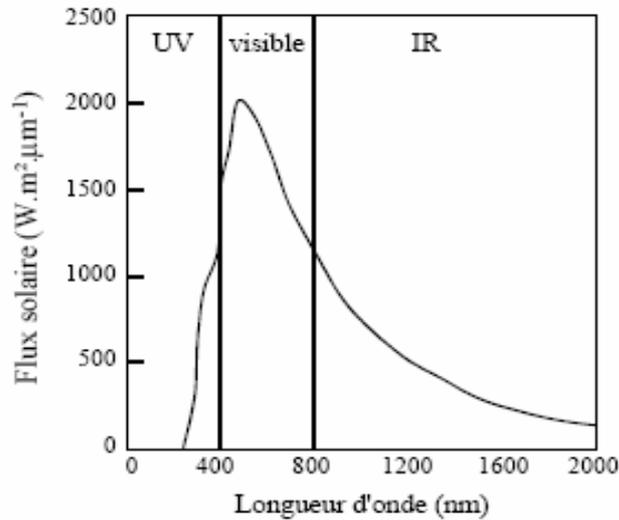
## **II. DEGRADATION DES MATERIAUX POLYMERES**

### **II.1. RAYONNEMENT UV**

Le rayonnement ultraviolet est une forme d'énergie électromagnétique, dont le spectre de longueurs d'onde est compris entre celui de la lumière visible et celui des rayons X. Les rayonnements ultraviolets peuvent être subdivisés en quatre catégories : UVA (315 – 400 nm), UVB (280 – 315 nm), UVC (100 – 280 nm) [29]. D'une façon générale, plus la longueur d'onde est courte, plus le rayonnement est énergétique, et plus elle est dégradante si elle atteint la terre en quantité suffisante.

Le rayonnement UVA est la forme la moins endommageante des radiations UV et atteint la terre dans les plus grandes proportions. La plupart des rayons UVA passent à travers la couche d'ozone. Le rayonnement UVB peut être plus nocif. La majeure partie du rayonnement UVB du soleil est absorbée par la couche d'ozone. Le rayonnement UVC est potentiellement le plus préjudiciable parce qu'il est très énergétique. Heureusement, toutes les radiations UVC sont absorbées par l'oxygène et l'ozone et n'arrivent jamais à la surface de la terre.

Les rayonnements UV ne représentent que 1 - 5 % de l'irradiation totale du soleil (figure I-1), contre 39 – 53 % pour le visible et 42 – 60 % pour l'infrarouge [27]. Mais ils sont plus dégradants en raison de leur forte pénétration dans les matrices organiques.



*FIGURE I-1 : Spectre d'émission du soleil.*

Actuellement, un épuisement partiel de la couche d'ozone de la stratosphère est observé. La stratosphère se caractérise par une grande stabilité des masses d'air piégeant d'éventuels polluants tels que les chlorofluorocarbones (CFC) pendant de longues années. La photodissociation de ces composés libère du chlore (ou du brome) sous une forme active pouvant entrer dans les cycles catalytiques de destruction de l'ozone [30]. Cette couche de l'atmosphère appelée "couche d'ozone" agit comme un filtre par absorption dans l'ultraviolet qui élimine la région spectrale de longueurs d'onde plus courte que 290 nm. Les données des satellites indiquent une diminution à long terme de la couche d'ozone de 2,7 % environ par décennie. Récemment, des études ont confirmé que le taux peut augmenter jusqu'à 4% environ par décennie, en dehors des tropiques. On s'attend à une proportion plus élevée de rayonnement UVB atteignant la surface de la terre, et logiquement, à un effet plus grand sur la photodégradation des matériaux organiques. Dans tous les cas, l'intensité actuelle du rayonnement UV solaire arrivant à la surface de la terre est suffisante pour amorcer

sérieusement la dégradation photochimique au niveau des matériaux polymères pendant leurs expositions extérieures à long terme [26,31, 32].

## **II.2. DEGRADATION**

Au cours des 50 dernières années, beaucoup d'investigations ont été entreprises pour élucider le mécanisme de dégradation des polyoléfines [33].

Le terme **dégradation** désigne de manière générale toutes les altérations chimiques et/ou physiques qu'un matériau est susceptible de subir [34]. Cependant, il est important de différencier les altérations que subit ce matériau au cours de son utilisation, assimilée à un phénomène de vieillissement non désiré, de celles qu'il subit lorsqu'il est traité en fin d'utilisation afin de le faire disparaître de manière définitive ou partielle (le compostage par exemple). C'est pour ce dernier cas que nous emploierons le terme « dégradation ».

Selon le Comité Européen de Normalisation (CEN), ASTM et ISO les notions de « dégradation » et de « matériau dégradable » sont décrites comme suit:

« La dégradation est un processus irréversible entraînant un changement significatif dans la structure du matériau ; ce changement est souvent caractérisé par une perte des propriétés initiales (masse molaire, structure moléculaire, résistance à la traction) et/ou une fragmentation. La dégradation est affectée par les paramètres environnementaux et se déroule en une ou plusieurs étapes. ». Le terme dégradation rassemble donc les phénomènes biotiques et abiotiques que le matériau subit lorsqu'il est placé dans un milieu particulier pour être traité en fin de vie, sans distinction d'origine.

« Un matériau est considéré comme dégradable dans certaines conditions s'il subit une dégradation quelconque déterminée dans un temps donné et selon une méthode de mesure standardisée adaptée » [35,36, 37].

La dégradation des matériaux polymères est provoquée par l'exposition à divers facteurs tels que la chaleur, la lumière UV, l'irradiation en présence d'ozone, l'effort mécanique et les microorganismes. La dégradation est favorisée par l'oxygène, l'humidité et l'intensité d'irradiation. Le mécanisme de la dégradation de polymère est extrêmement compliqué, impliquant la formation et la décomposition simultanées des

hydroperoxydes. Beaucoup d'auteurs ont entrepris des études pour suivre le vieillissement oxydant des matériaux polymères au moyen de plusieurs techniques. Ces essais nécessitent de longues durées et ne sont pas assez sensibles dans certaines applications [33].

### **II.3. FACTEURS AFFECTANT LA DEGRADATION**

La dégradation est influencée par la structure chimique des plastiques, des élastomères, des résines réticulées ou des enduits. D'ailleurs, l'inhomogénéité structurale du polymère survenant dans différentes phases de sa durée de vie, impuretés non-polymères (résidus des catalyseurs de polymérisation, produits de transformation des additifs), les charges ou les colorants affectent la résistance à la dégradation.

Pendant la production, le stockage, le traitement et l'application intérieure ou extérieure, les polymères sont exposés à des conditions physiques (la chaleur, effort mécanique, rayonnement, champ électrique); chimiques (oxygène et sa forme active, polluants atmosphériques d'oxydation) ou biologiques (micro-organismes, environnement physiologique).

De fortes interactions existent entre les différents processus de dégradation. Différents pro-dégradants peuvent être impliqués dans les attaques consécutives, cycliques ou les attaques concertées sur des polymères [37].

## **II.4. TYPE DE DEGRADATION**

### **II.4.1. DEGRADATION PHYSIQUE**

Par convention, on appelle vieillissement physique tout phénomène de vieillissement n'impliquant pas une altération chimique des macromolécules ou des additifs. On distingue :

✚ les vieillissements physiques avec transfert de masse dans lesquels de la matière est adsorbée ou désorbée par le matériau (pénétration de solvants, migration d'adjuvant,...).

✚ les vieillissements physiques sans transfert de masse pour lesquels il n'y a pas d'échange de ce type, ce qui concerne en particulier les vieillissements sous contrainte mécanique et les phénomènes de relaxation [38].

### **II.4.2. DEGRADATION CHIMIQUE**

Le vieillissement chimique concerne quand à lui tous les phénomènes conduisant à une modification chimique du matériau. Dans la pratique, il s'agit le plus souvent d'un vieillissement entraîné par l'attaque d'un réactif chimique. On rencontre donc différents modes de dégradation, tels que thermochimique, radiochimique, hydrolytique ou photochimique [38,39].

#### **A. THERMODEGRADATION**

La dégradation thermique des polymères est la détérioration moléculaire en raison de l'échauffement .A températures élevées, le squelette des composants à longue chaîne du polymère peut commencer à se séparer (scission moléculaire) et à réagir entre eux pour changer les propriétés du polymère. Les réactions chimiques impliquées dans la dégradation thermique mènent aux changements relatifs des propriétés physique et optique vers les propriétés initiales spécifiques. La dégradation thermique implique généralement des changements du poids moléculaire et de la distribution de poids moléculaire du polymère. Les changements typiques de propriétés incluent, la réduction de la ductilité et de la fragilisation, le marquage à la

craie, les changements de couleur, la fissuration et la réduction globale de la plupart des autres propriétés physiques souhaitables [16].

### **B. DEGRADATION PAR IRRADIATION UV (PHOTODEGRADATION)**

La dégradation des polymères est inséparable de leur préparation, de leur transformation et de leur utilisation, mais le rayonnement UV est le facteur principal de la dégradation [40, 41]. Donc, le taux de dégradation dépend énormément de la composition de la résine polymère, de l'oxygène et de l'intensité de la lumière [26, 42].

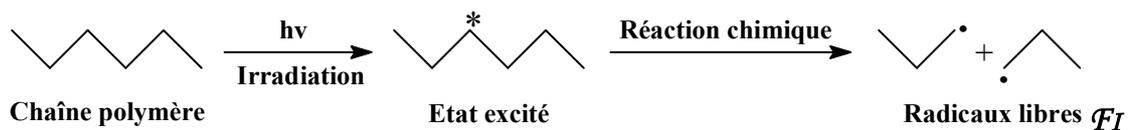
Le principal effet des UV est l'amorçage de la dégradation qui est produite par la présence de chromophores dans le polymère susceptible d'absorber l'énergie des radiations ultraviolettes tels que : les groupements carbonyles, les résidus de catalyseurs et les traces métalliques puis la formation de 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. [26, 31, 32, 43-46].

#### **B.1. EN ATMOSPHERE INERTE (PHOTOLYSE)**

La photolyse ou la dégradation en atmosphère inerte est une réaction purement photochimique [44]. Elle est amorcée par une absorption d'énergie photonique conduisant aux processus suivants.

##### **B.1.1 COUPURE DES CHAÎNES**

La coupure d'une liaison dans une chaîne est due à la vibration des atomes après une absorption d'une énergie photonique suffisante [44, 46]. Le processus de coupure de chaîne peut être représenté schématiquement comme suit :

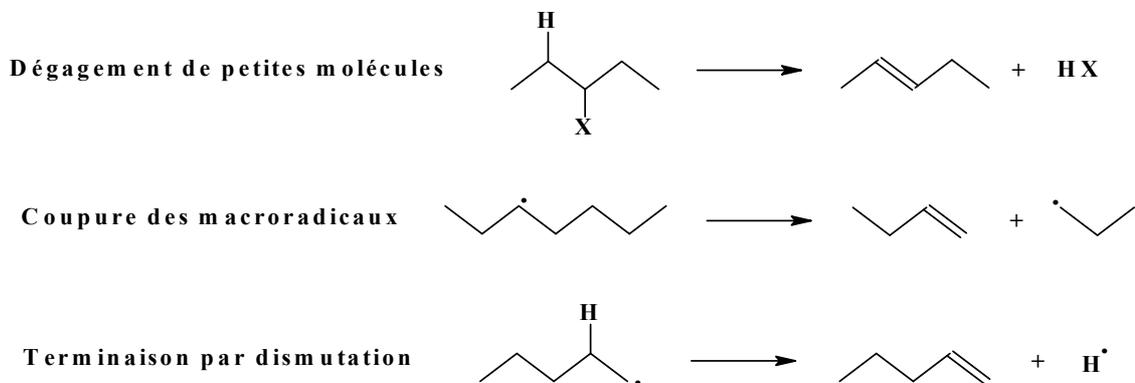


*FIGURE I-2: Coupure de chaînes.*

La coupure des chaînes se traduit par une diminution de la masse moléculaire du polymère.

### B.1.2. FORMATION DE DOUBLES LIAISONS

La formation d'insaturations dans les chaînes macromoléculaires peut se faire soit par un dégagement de petites molécules [44] ou par une coupure des macroradicaux ou par une terminaison de dismutation [42]. La formation de ces doubles liaisons dépend fortement de l'énergie de liaison entre les unités monomères. Lorsque cette énergie est faible, la chaîne macromoléculaire se stabilise par coupure en position  $\beta$  par rapport au radical libre. Lorsqu'elle est forte, la double liaison peut apparaître par le déplacement d'un hydrogène dans le macroradical comme dans le cas de la terminaison par dismutation (Figure I-3).

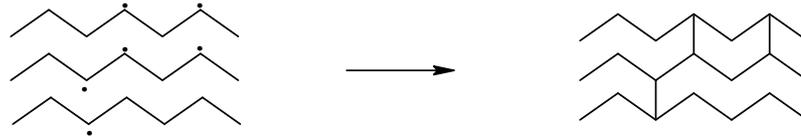


***FIGURE I-3 :** Formation de double liaison.*

Si le nombre de doubles liaisons formées dans le squelette de polymère devient important et si ces doubles liaisons sont régulières et conjuguées, le polymère change de coloration et devient jaune [42, 44].

### B.1.3. RETICULATION

Comme il a été dit précédemment, lorsque l'énergie de liaison entre les unités monomères est forte, on peut avoir une recombinaison entre les radicaux libres. Ce couplage peut conduire à un pontage entre les chaînes qui provoque la diminution de la cristallinité et rend le polymère rigide et fragile (Figure I-4) [42, 45].

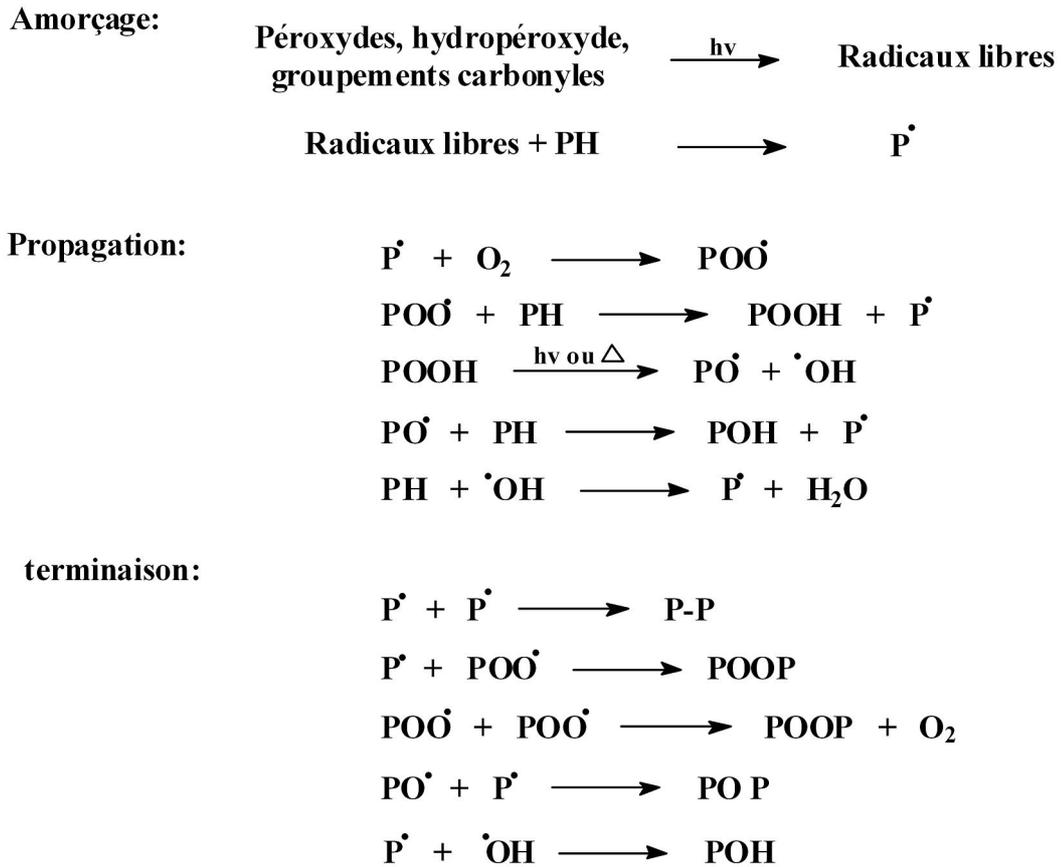


***FIGURE I-4 : Réticulation.***

## **B.2. EN PRESENCE D’AIR (PHOTO-OXYDATION)**

Il est bien établi que la photo-oxydation a un rôle majeur dans la dégradation des polymères exposés à la lumière UV et à l’air atmosphérique. La plupart des polymères n’absorbent pas directement ces radiations et 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 [29, 45]. 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 hydroperoxydes, produits primaires d’oxydation thermique et photochimique. La décomposition des hydroperoxydes 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 [42].

Ainsi, la dégradation des matériaux polymères est beaucoup plus rapide en présence d’oxygène tout en réduisant sensiblement leurs propriétés physiques et mécaniques [13,26, 43, 47- 49]. 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 [43, 47]. Les mécanismes chimiques d’oxydation des polymères peuvent être représentés de la façon suivante (Figure I-5).



*FIGURE I-5: Mécanisme de photo-oxydation des polymères.*

Où *PH* représente la chaîne de polymère, *P* et *POO*<sup>•</sup>, des radicaux macromoléculaires. *POOH*, hydroperoxyde de chaîne.

## II.5. PHENOMENES SPECIFIQUES DE LA PHOTODEGRADATION

Les mécanismes qui régissent la photodégradation des mélanges vierges et réutilisés de polymère sont plutôt compliqués. Quelques procédés de la photodégradation peuvent être exploités avantageusement pour des raisons écologiques (application dans les matériaux photo ou biodégradables d'emballage basés sur des plastiques contenant des parties photosensibles intégrées ou mélangées) et en technologie de vernis photosensible [37].

## **II.6 METHODES DE LA PHOTODEGRADATION DES POLYMERES**

### **II.6.1. DEGRADATION NATURELLE**

L'exposition extérieure peut être effectuée sur des échantillons montés sur les supports d'essai, orientés sous des conditions standards, pour exposer le matériau à l'irradiation complète, à côté ou en plus de la température et de l'humidité de cet endroit. Pour observer le vieillissement du matériau, il est caractérisé par le respect des propriétés mécaniques (élongation à la coupure, propriétés à la traction ou à la résistance aux chocs) et les caractéristiques visibles telles que la formation des fissures et le changement de couleur.

Les modifications des matériaux polymères lors de l'exposition peuvent être caractérisées par la spectroscopie IRTF et la spectroscopie ultra violet/visible (UV/VIS) [17].

Cette dégradation est suivie par la norme ISO 877 (1994) [12].

### **II.6.2. DEGRADATION ARTIFICIELLE**

Les essais au laboratoire utilisent les chambres environnementales et les sources lumineuses artificielles pour reprendre approximativement les conditions extérieures mais avec des temps d'essais réduits et avec des conditions très contrôlées. L'essai au laboratoire peut rapidement évaluer la stabilité relative des plastiques.

Certains auteurs ont étudié la dégradation accélérée du PE [17].

Cette dégradation est suivie par les normes ISO 4892-2(1994) et ASTM G 155(2000) [12].

## **II.7. PHOTOAMORCEURS**

Un photoamorceur adéquat doit tout d'abord présenter une forte absorption dans le domaine d'émission de la source lumineuse utilisée. De plus, les états excités singulet et triplet formés doivent avoir une courte durée de vie pour éviter leur capture par l'oxygène moléculaire, et les radicaux issus des états excités doivent être produits avec un rendement quantique aussi élevé que possible et être réactifs envers le groupement monomère.

Par ailleurs, la concentration du photoamorceur doit être telle que la lumière photonique émise puisse pénétrer la solution exposée, autrement la polymérisation ne

se produira qu'en surface. En général, les concentrations en photoamorceur utilisées sont de l'ordre de 3 % en masse.

En plus de l'efficacité de l'amorçage, d'autres facteurs doivent être pris en compte dans le choix du photoamorceur, telles que la solubilité dans le monomère, la stabilité à la conservation et la nature des produits de photolyse qui ne doivent pas être colorés ou toxiques et ne doivent pas induire de dégradation du polymère lors du vieillissement [50].

Les divers photoamorceurs radicalaires couramment utilisés peuvent être classés en deux principales catégories en fonction de la nature du mécanisme impliqué dans la photolyse :

 ceux donnant des radicaux par coupure homolytique, dits photoamorceurs de type I,

 ceux donnant des radicaux par arrachement d'hydrogène d'un composé donneur de protons, dits photoamorceurs de type II.

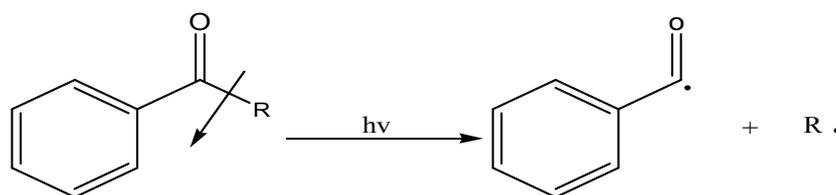
### **II.7.1. PAR FRAGMENTATION HOMOLYTIQUE**

Dans cette classe de composés, nous pouvons citer les dérivés de la benzoïne ou de l'acétophénone qui absorbent à des longueurs d'onde de 320-330nm. D'autre part, les dérivés d'oxyde d'acylphosphine et d'acylphosphonates ont été développés pour absorber les rayonnements UV à des longueurs d'onde plus élevées, vers 380 nm [51].

La réaction de décomposition est une fragmentation homolytique de la liaison  $\sigma$  dans un composé contenant le plus souvent un groupement carbonyle aromatique (une arylalkylcétone par exemple) selon le processus Norrish de type I conduisant à la formation d'un radical benzoyle très réactif et d'un radical alkyle.

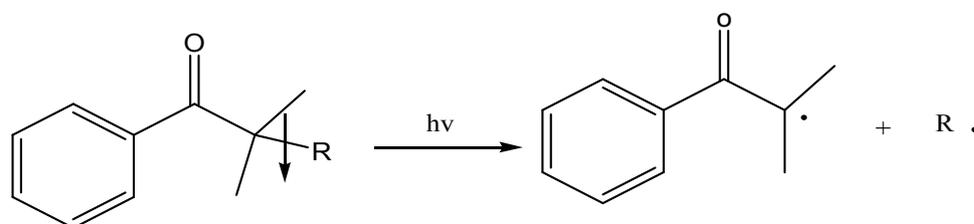
Deux types de coupure peuvent avoir lieu [51]:

**Coupage en  $\alpha$  du carbonyle (type Norrish I):**



**FIGURE I-6 :** *Processus de formation de radicaux par coupure de la liaison sigma en  $\alpha$  du carbonyle.*

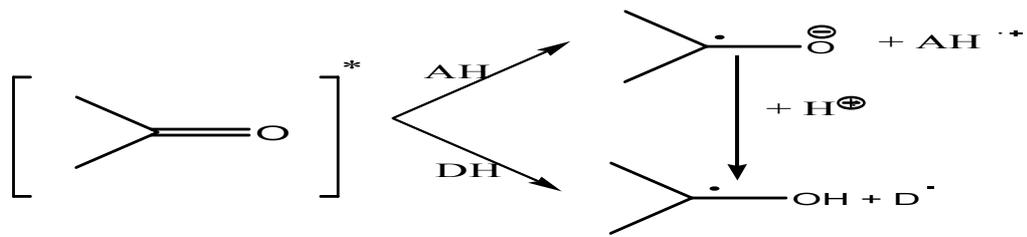
**Coupage en  $\beta$  du carbonyle :**



**FIGURE I.7 :** *Processus de formation de radicaux par coupure en  $\beta$  du carbonyle.*

## **II.7.2. PAR ABSTRACTION D'HYDROGENE**

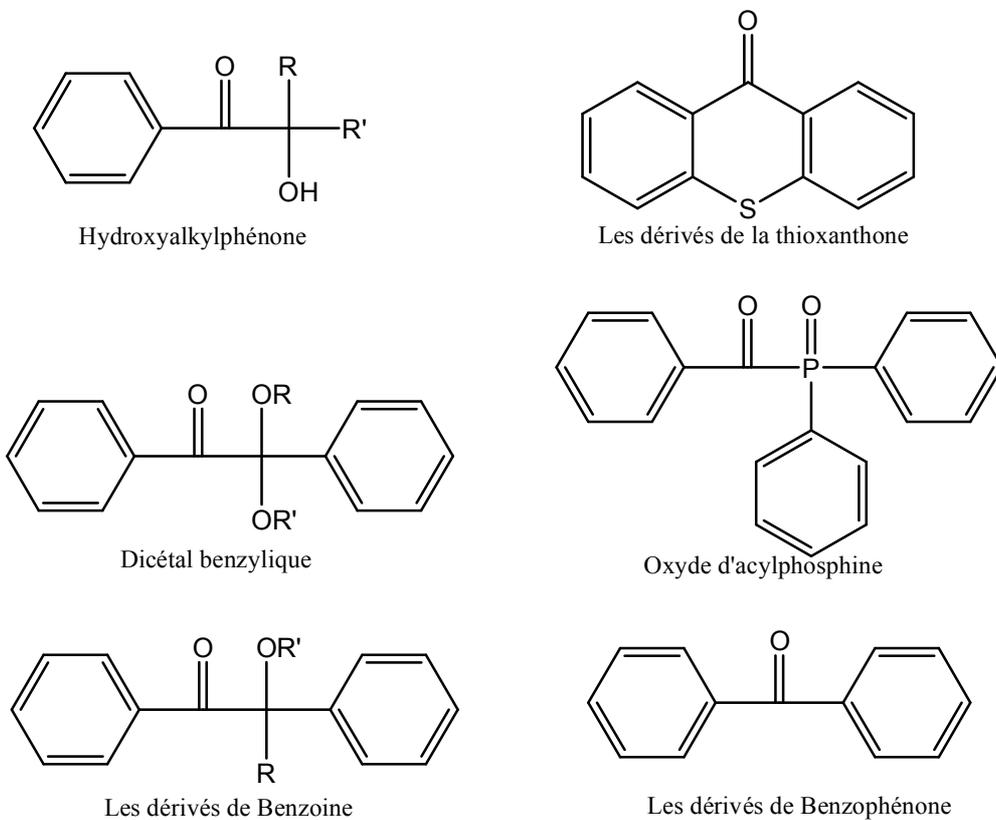
Les photoamorceurs génèrent des radicaux grâce à l'arrachement d'un proton d'une molécule présente dans le milieu. En effet, le photoamorceur excité tend d'abord à former un complexe donneur-accepteur avec une espèce donneuse de proton présente dans le milieu. Le complexe se désactive alors par transfert d'un proton ou d'un électron de l'espèce donneuse vers le photoamorceur en donnant des radicaux amorceurs. Deux exemples sont montrés dans la figure I.8. Cette dernière classe de photoinitiateur a aussi l'avantage de réduire l'effet de l'inhibition de l'oxygène par un mécanisme de peroxydation qui consomme l'oxygène présent dans la solution. Ce type de photoamorceur sont souvent appelés photosensibilisateurs[51] :



**FIGURE I.8:** Formation de radicaux par transfert d'hydrogène ou d'électron et de proton,

$\text{DH}$  = amine et  $\text{AH}$  = donneur d'hydrogène.

La **figure I.9** présente les principales classes de photoinitiateurs :



### **III- LES FACTEURS INFLUENCENT LA PHOTODEGRADATION**

Il y a plusieurs facteurs qui jouent un rôle important dans la photodégradation des polymères tels que la morphologie des polymères (la structure moléculaire et les quantités des régions amorphes et cristallines), la température, l'oxygène, l'humidité, la longueur d'onde, la fabrication et le traitement du polymère. Nous allons les discuter en détail.

#### **III.1 ROLE DE LA FABRICATION ET DU TRAITEMENT DE POLYMERE**

Il existe certaines parties de la lumière qui sont absorbées par les impuretés présentes dans les polymères qui sont produites pendant les réactions de polymérisation, le traitement et le stockage. Les impuretés peuvent encore être regroupées en impuretés internes comme les hydroperoxydes, les groupes carbonyles et les liaisons insaturées, les résidus de catalyseur et les complexes de transfert de proton avec de l'oxygène. Les impuretés peuvent également être externes avec des traces de catalyseurs, de solvants, les polluants atmosphériques, les métaux et les sels métalliques à partir du matériel de traitement. Pendant le processus de transformation, les polymères sont exposés à des températures élevées et à l'oxygène, qui induisent l'oxydation thermique, et à la contrainte de cisaillement puissante dans l'extrudeuse. Le cisaillement provoque la déformation au niveau de certains points de la chaîne, assez élevée, conduisant à la rupture des liaisons covalentes ; ce qui rend alors le polymère plus vulnérable à la photodégradation. Par ailleurs certains auteurs [52], ont montré que les impuretés de chromophores influent fortement sur la photodégradation de polypropylène.

#### **III.2. ROLE DE LA MORPHOLOGIE DU POLYMERE**

La morphologie du polymère joue un rôle important dans les réactions d'oxydation [52]. La phase amorphe dans un polymère est la région désordonnée, avec des chaînes se situant dans un mode aléatoire et agissant comme des molécules liens entre les régions cristallines voisines. Pour les polyoléfines, qui sont des

polymères semi-cristallins, l'oxydation se produit généralement dans la région amorphe conduisant à des changements dans les propriétés physiques. Comme résultat de la dégradation, les molécules qui relient les cristallites par la phase amorphe sont séparées et conduisent à une réduction de l'élongation et à des changements dans d'autres propriétés physiques.

La dégradation réduit la partie amorphe d'un polymère et par conséquent augmente la cristallinité du polymère. Ainsi, l'augmentation de la cristallinité diminue la perméabilité de la plupart des polyoléfines semi-cristallins et limitent la mobilité des segments amorphes [53].

Le polyéthylène basse densité (PEBD) est un polymère semi-cristallin (50 à 60%) avec une densité comprise entre 0.91 et 0.935 g/cm<sup>3</sup>. Sa morphologie consiste en un réseau de lamelles dans lesquelles les chaînes moléculaires sont repliées perpendiculairement aux plans lamellaires et en une phase amorphe. Les lamelles cristallines sont reliées par des molécules liens passant à travers la phase amorphe. Elle présente une structure ramifiée. Deux types de branchements sont possibles; longues et courtes ramifications. Certains auteurs ont trouvé des longueurs de chaînes de 200 à 300 atomes de carbones. La taille de ces branches est proportionnelle à la masse moléculaire moyenne en nombre  $M_n$ . La diminution de  $M_n$  augmente l'instabilité du polymère. Elle va agir à différents niveaux; par augmentation de taux d'extrémité de chaîne qui comportent des doubles liaisons très sensibles à l'oxydation et par diminution du taux d'enchevêtrement qui s'oppose à la propagation de fissures. Le taux de cristallinité dépend de la régularité structurale (le polyéthylène haute densité PEHD de structure plus régulière que le PEBD est plus cristallin) [54].

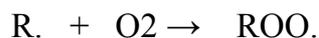
### **III.3. L'OXYGENE**

Il a été constaté que dans les environnements riches en oxygène la scission de la chaîne prédomine sur la réticulation alors que l'inverse se produit dans un environnement pauvre en oxygène. La rupture directe de liaisons chimiques dans les matériaux lors de l'exposition au rayonnement ultraviolet et à la lumière ultraviolette en l'absence d'oxygène est appelée la photolyse, et est le plus souvent induite par des longueurs d'onde courtes du rayonnement ultraviolet en raison de leur forte énergie.

Toutefois, en présence d'oxygène, la thermo ou la photodégradation induite par l'oxydation se produit plus rapidement et affecte la stabilité à long terme des matières organiques.

La concentration de l'oxygène représente 21% du volume d'air et joue un rôle important dans la détérioration oxydante des matériaux organiques. La dégradation à l'air libre conduit à la formation d'hydropéroxydes (ROOH) par une réaction avec des radicaux libres d'alkyle.

Cette réaction est généralement représentée par les équations suivantes:



Ces hydropéroxydes sont instables thermiquement et photochimiquement constituent les précurseurs de la dégradation des matériaux polymères [52,55].

#### **III.4. L'EAU (L'HUMIDITE)**

Pendant l'exposition des échantillons de polymère au rayonnement de grande énergie, on atteint des températures élevées qui tendent à ramener la teneur en humidité des échantillons beaucoup plus faible à celle présente dans des conditions normales du vieillissement. Pour cette raison, l'effet de l'humidité peut facilement être négligé. Ceci peut mener à des conclusions incorrectes au sujet de la stabilité prévue du produit dans les conditions normales [55]. L'eau peut avoir au moins trois effets sur la dégradation des polymères qui sont:

- ✚ Réaction chimique: hydrolyse des liaisons ester ou d'amide dans les polyesters et les polyamides ;
- ✚ Réaction physique: perte de la liaison entre le véhicule et un substrat ou un pigment ; et
- ✚ Photochimique: génération des radicaux d'hydroxyle ou de toute autre espèce chimique.

Un quatrième effet pourrait être la facilité de l'ionisation et de la mobilité des entités ioniques, qui est un aspect important de la chimie de corrosion.

Certains auteurs [52]. ont signalé une augmentation du taux de détérioration entre 0% et 100% d'humidité 11,6 fois plus élevé que pour la diminution du degré de

polymérisation dans les films de triacétate de cellulose à 21° C déposés sur l'aluminium. Ces résultats ont aussi été observés sur le verre et le polyéthylène.

### **III.5. LA TEMPERATURE**

L'effet principal de la température sur le processus de photodégradation est lié à la capacité des radicaux libres à se déplacer dans la matrice de polymère ou en solution. A températures élevées, les réactions supplémentaires dues à la dégradation thermique commencent à avoir lieu et le processus de la photodégradation change [52]. Certains auteurs [52] ont étudié le vieillissement du caoutchouc naturel vulcanisé. Leur échantillons ont été chauffés, plus de 2000 heures dans un four d'air à 100°C. Ils ont trouvé qu'une couche oxydée a été formée sur la surface de leur échantillon, qui était dur et fragile et ont attribué ces propriétés à la réticulation thermo-oxydante. Ils ont également trouvé que les échantillons pourraient être facilement brisés après vieillissement.

D'autre part, les auteurs ont montré que la dégradation thermique du polypropylène est accélérée par le rayonnement à 253.7nm (dégradation photo-thermique) et le méthane et l'éthylène apparaissent en tant que produits additionnels. Ceux-ci sont associés à la photoinitiation du processus radical impliqué, aux mécanismes des réactions thermique et photothermique étant autrement identiques. A 20° C l'irradiation provoque une augmentation du poids moléculaire tandis qu'à 200° C on observe une diminution.

## **IV-DIFFERENTES CATEGORIES DES POLYMERES DEGRADABLES DANS L'ENVIRONNEMENT**

### **IV.1POLYMERE OXO-DEGRADABLE**

Les matériaux oxo-dégradables, parfois appelés oxo-biodégradables, sont des thermoplastiques additivés. Il s'agit d'un polyéthylène contenant un agent oxydant tels que le dithio carbamate de fer, le nickel, le manganèse ou le stéarate de nickel pour favoriser la biodégradation. Ils ne sont donc pas biodégradables, mais plutôt «dégradables». Ces métaux, n'étant pas assimilables par les microorganismes pourraient poser un problème d'écotoxicité (Feuilloley et *al.* 2005).

Le Neosac est une innovation française, proposée en 2002. Neosac est un sac en plastique additivé. Dans ce cas, la dégradation du polyéthylène a lieu en deux temps. À l'extérieur, le plastique est soumis à la chaleur, la lumière et l'oxygène, explique le Professeur Jacques Lemaire, directeur du CNEP. La fragmentation par oxydation prend trois mois, le double si le sac est enterré ou immergé. Il n'y a pas besoin de micro-organismes. Deux ans après la fin de cette « oxo-dégradation », la vraie biodégradation commence.

Selon ses concepteurs, l'assimilation du Neosac par le sol ne laisserait derrière lui que de l'eau et du dioxyde de carbone. Sa destruction est due au rajout de trois additifs, photo-inducteur, thermo-oxydant et stabilisant, et non à la seule action des micro-organismes, comme dans le cas du papier ou de l'amidon (Maxence, 2005) [56].

#### **IV.2.POLYMERE BIODEGRADABLE**

Les polymères biodégradables sont de nouveaux matériaux. Un grand nombre de polymères biodégradables ont été récemment synthétisés et quelques micro-organismes et enzymes capables de les dégrader ont été identifiés. Dans les pays en voie de développement, la pollution environnementale par les polymères synthétiques a atteint des proportions dangereuses. En conséquence, des tentatives ont été entreprises pour résoudre ces problèmes incluant la biodégradabilité des polymères par l'incorporation de légères modifications de leurs structures.

La biodégradation est un processus par lequel des produits chimiques organiques dans l'environnement sont convertis en composés plus simples, minéralisés et redistribués pendant les cycles élémentaires tels que les cycles de carbone, d'azote et de soufre. La biodégradation peut seulement se produire dans la biosphère pendant que les micro-organismes jouent un rôle central dans le processus de biodégradation [57].

#### **IV.3.POLYMERE HYDROLYTIQUEMENT DEGRADABLE**

L'action de l'eau sur les polymères est une autre source de dégradation des polymères. De nombreuses études ont été réalisées sur ce sujet, mais seulement les concentrations d'oxydant où les caractéristiques macroscopiques ont été mesurées, comme la durée de vie de défaillance mécanique, la contrainte de traction ou le

pourcentage de cristallinité. Ces expériences ont été principalement réalisées à haute température. L'influence de l'eau pendant le vieillissement d'un point de vue chimique n'est pas rapporté à la température ambiante [58].

L'hydrolyse implique une réaction entre l'eau et un autre composé menant à la rupture de liaison dans le composé organique. La confusion vient du fait que certaines réactions d'hydrolyse sont catalysées par des agents biologiques (exemple l'hydrolyse de l'amidon catalysée par les enzymes de la salive pour transformer celui-ci en sucres). Si des enzymes sont impliquées dans l'hydrolyse et que les produits de cette réaction deviennent assimilables par des microorganismes, alors il est possible de parler d'une biodégradabilité du matériau. La sensibilité à l'eau de certains matériaux facilite leur biodégradation ultérieure.

Certains polymères hydrosolubles, non biodégradables (poly (vinyl pyridine), poly(oxyéthylène)), seront simplement une charge polluante supplémentaire pour les eaux de surface et souterraines. Ils contribuent à augmenter la demande chimique et la demande biologique en oxygène du milieu [34].

#### **IV.4. POLYMERE PHOTODEGRADABLE**

La photodégradation est le résultat de l'interaction entre un ou des rayonnements et la matière. Elle suppose que ces rayons soient absorbés par la matière et que leur énergie soit suffisante pour rompre les liaisons chimiques. La plupart des plastiques n'absorbent pas dans le visible. Seuls les rayonnements UV, très énergétiques, sont susceptibles de les dégrader. La vitesse de dégradation dépend de l'intensité de l'exposition aux rayonnements et varie en fonction de différents facteurs, la saison, la situation géographique, le recouvrement en terre ou/et en eau, l'ombrage. Toutefois, la plupart des plastiques n'absorbent pas suffisamment les rayonnements UV de haute énergie pour être dégradés de manière significative. Le polyéthylène, par exemple, n'est photodégradable que s'il comporte des agents oxydants, photo-et thermosensibilisants[34].

Les plastiques photodégradables : Le plastique se dégrade par l'action de la lumière naturelle (ASTM et ISO) [37].

## IV.5. LES POLYMERES COMPOSTABLES

Un polymère compostable est un cas particulier de polymères biodégradables dans la mesure où il s'agit d'un polymère qui subit une biodégradation mais spécifiquement pendant un processus de compostage et avec une vitesse semblable à celle d'autres matériaux compostables, ceci sans laisser de résidus visibles et/ou toxiques. Citons à titre d'exemple la cellulose, le PLA ou encore le PBAT.

Le compostage consiste en un ensemble d'opérations biologiques et mécaniques conduisant à une biodégradation aérobie contrôlée d'un mélange de différentes matières organiques fermentescibles. De nombreuses populations de micro-organismes aérobies (et/ou anaérobies) mésophiles et thermophiles interviennent successivement pour conduire à :

- une minéralisation des fractions organiques simples (sucres solubles, amidon, protéines) en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O impliquant des réactions exothermiques (jusqu'à 65°C). Pendant la phase de trois mois, les besoins en oxygène sont élevés et le dégagement de CO<sub>2</sub> est important.

- une stabilisation des fractions organiques complexes (lignines, lignocelluloses, glycoprotéines) en substances préhumiques ou humiques : le compost. Cette étape est une phase de maturation très lente avec la réduction des besoins en oxygène, le maintien de conditions mésophiles et la diminution de l'humidité au sein de la matière.

Un processus de compostage doit être scrupuleusement contrôlé sur différents points :

-  L'atteinte d'une phase thermophile suffisamment longue pour permettre une hygiénisation du compost en formation (destruction d'adventices, de germes pathogènes et de parasites)

-  Une aération suffisante pour maintenir un taux d'oxygène minimum (environ 10 à 15%) indispensable au développement de la flore aérobie. Le maintien de cette condition dépend de plusieurs facteurs : la granulométrie du compost, l'humidité, la configuration du tas et la fréquence des retournements.

-  Un taux d'humidité d'au moins 50%

 Une composition de départ adéquate permettant d'obtenir des conditions physicochimiques (rapport carbone/azote, pH, salinité, taux de solides volatils, ....) compatibles avec les exigences nutritives et vitales des micro-organismes.

Tous les polymères biodégradables ne sont pas considérés comme compostables si l'objectif est de produire un compost de qualité dans un laps de temps raisonnable. Diverses normes sont appliquées pour affiner ces notions. La qualité du compost est évaluée en fonction de différents paramètres physico-chimiques, microbiologiques et écotoxicologiques.

Si le compost obtenu est toxique pour les plantes, ou de qualité médiocre, il n'est pas commercialisable et il devient à son tour un déchet inutilisable qui engendre les mêmes problèmes liés au stockage des polymères synthétiques non biodégradables[34].

# CHAPITRE II

## *Partie expérimentale*

## **1. PRODUITS UTILISÉS**

La formulation du système étudié comprend deux constituants : des grains de polyéthylène basse densité et un photosensibilisateur. Ce dernier génère des espèces réactives (radicaux libres) sous l'effet du rayonnement solaire susceptible d'amorcer la réaction en chaîne à partir de l'état excité triplet (T) par arrachement des hydrogènes labiles (tertiaire et allylique) des chaînes de polymère.

### **1.1. FILM UTILISÉ**

#### **POLYETHYLENE**

Le polyéthylène ou le polythène est un des polymères les plus simples et les moins chers ; c'est un plastique inerte, classé en fonction de leur densité qui dépend du nombre et de la longueur des ramifications présentes dans les chaînes. Les deux principales familles de polyéthylène sont : Le polyéthylène basse densité (PEBD) et le polyéthylène haute densité (PEHD).

Le PEBD est plus ramifié que le PEHD, ce qui signifie qu'il y a des réactions de transfert intra ou intermoléculaires. Le polyéthylène est le plastique le plus employé. Les principales applications du PEBD sont des produits souples : Sacs, films, sachets, sacs de poubelles, serres agricoles, canalisation, bouteilles, etc....

Dans notre travail, les grains de PE sont fabriqués à l'entreprise nationale des industries pétrochimiques (ENIP) de Skikda.

Le support utilisé est un film de polyéthylène basse densité (PEBD) d'une épaisseur de 100µm préparé au niveau de notre laboratoire.

### **1.2. SOLVANTS**

Le solvant utilisé est le xylène : c'est un produit de "CHEMINOVA" à 99% de pureté.

Les autres solvants utilisés dans cette étude sont respectivement:

 Le chloroforme : c'est un produit «PROLABO» à 99.4% de pureté.

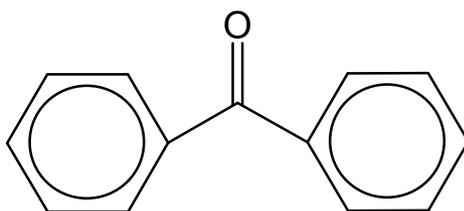
 L'éthanol de « PROLABO » à 99% de pureté.

### **1.3. PHOTSENSIBILISATEURS**

Les substances utilisées dans ce type de réaction sont des photosensibilisateurs qui forment des radicaux libres par arrachement d'atôme d'hydrogène d'une molécule donneuse. Ces composés ont tendance à absorber l'énergie lumineuse conduisant à un état excité actif.

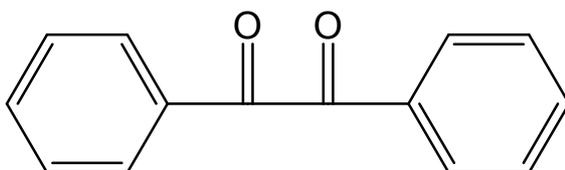
Les photoamorceurs utilisés dans cette étude sont au nombre de trois avec des propriétés d'absorption différentes et sont décrits ci-après :

#### **1.3.1 LA BENZOPHENONE(BP)**



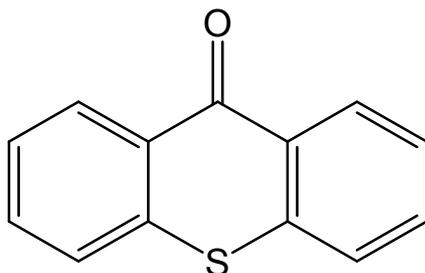
C'est le photosensibilisateur le plus employé dans l'industrie .Le maximum d'absorption est inférieur à 360nm. C'est un produit commercialisé par la société (ALDRICH) à +99% de pureté et se présente sous la forme solide.

#### **1.3.3. LE BENZYLE (BZ)**



C'est un photoamorceur de coloration jaune. Son domaine d'absorption est inférieur à 400 nm.

#### **1.3.3. LA THIOXANTHONE (TX)**



C'est un produit (ALDRICH) à +98% de pureté. C'est un photoamorceur efficace de coloration jaune. Son domaine d'absorption est inférieur à 400 nm.

## **2. PREPARATION DES ECHANTILLONS**

Le film de polyéthylène basse densité a été préparé par la dissolution d'une quantité de PEBD dans le xylène à chaud. Le photoamorceur a été ensuite ajouté à la solution du polymère. L'agitation du mélange à l'aide d'un agitateur magnétique est recommandée jusqu'à la dissolution totale du photoamorceur solide et du polymère et l'obtention d'une solution homogène.

Les films ont été ensuite préparés par versement de la solution dans un moule en verre de 15 cm de diamètre; ces moules en verre ont été nettoyés avant l'utilisation pour assurer une surface lisse. Un contrôle de l'épaisseur du film a été également réalisé.

Les solutions de polymère ainsi obtenues ont été laissées se reposer à l'étuve pendant plusieurs minutes pour accélérer l'évaporation du xylène puis sont trempées dans l'eau distillée chaude pour quencher les films et améliorer la transparence de ces derniers.

## **3. IRRADIATION**

Les films de dimension de 4 x 2,5 cm sont placés entre deux trames en gerflex et ont été montés sur des panneaux d'exposition inclinés à 45° par rapport à l'horizontale et orientés vers le sud au centre universitaire de Batna placés sur le toit du laboratoire. Les films de 100µm d'épaisseur ont été exposés à la lumière solaire sans interruption pendant 4 mois (Juillet-Octobre).

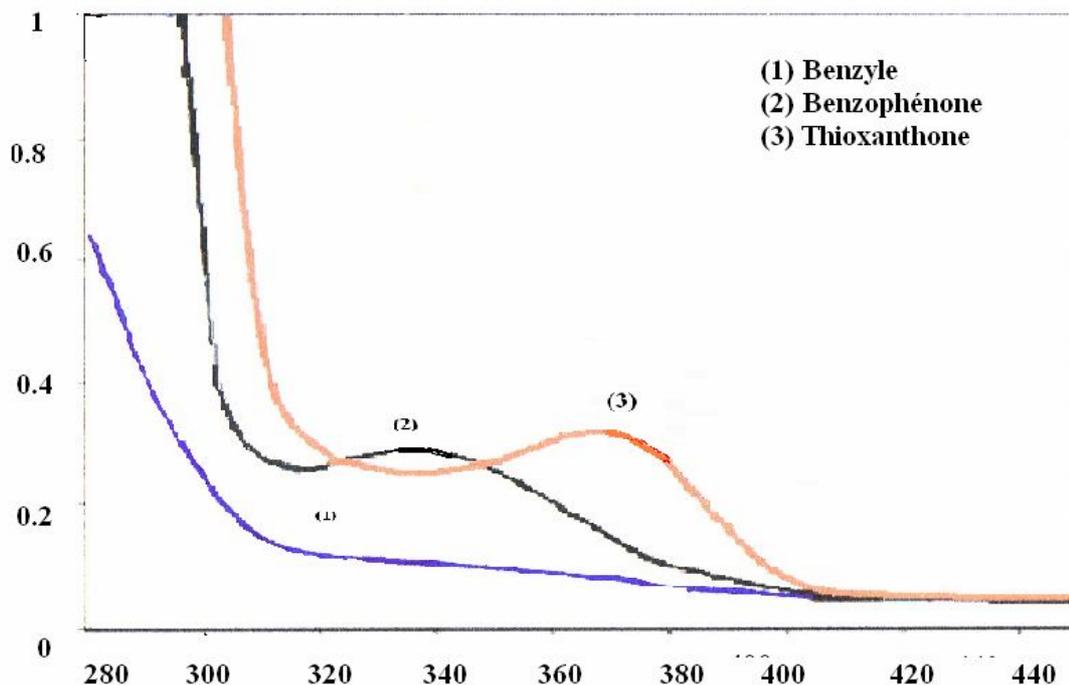


***FIGURE II.2:** Dispositif d'irradiation.*

## 4. METHODE D'ANALYSE

### 4.1 - SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

La spectroscopie UV-Visible (Appareil SHIMADZU 3101 PC) a été utilisée pour enregistrer les spectres d'absorption des photoamorceurs utilisés et déterminer leurs domaines d'activités. Les spectres sont enregistrés dans une solution de chloroforme de concentration  $10^{-4}$  mol/l (figure II-2).



**FIGURE II.2:** Les spectres UV-visible des photoamorceurs dans le chloroforme ( $10^{-4}$  moles  $l^{-1}$ )  
1 : Benzyle ; 2 : Benzophénone ; 3 : Thioxanthone

### 4.2- SPECTROSCOPIE IR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) 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 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 :

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

✚ Quantitatives : L'intensité de l'absorption, à la longueur d'onde caractéristique, est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption [51].

L'avancement de la réaction de dégradation lors de l'exposition naturelle aux radiations solaires a été analysé par spectroscopie IRTF à partir de la croissance des bandes d'absorption caractéristiques du groupement carbonyle située à  $1714 \text{ cm}^{-1}$ , de la double liaison  $\text{C}=\text{CH}_2$  située entre  $905\text{-}915 \text{ cm}^{-1}$ , du groupement OH situé entre  $3350\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$  et la liaison C-O (éther) située à  $1300 \text{ cm}^{-1}$ . Les films vierges de polyéthylène ont été utilisés comme échantillons de référence.

Les spectres IR ont été enregistrés en utilisant un spectrophotomètre IRTF (appareil JASCO FTIR-4100). Cette technique est facile à mettre en œuvre et s'applique à tout composé qui présente une absorption caractéristique dans le domaine spectral infrarouge. Toutefois, dans notre étude, la spectroscopie IRTF est utilisée pour visualiser les changements qui se produisent après la dégradation sur le spectre du polyéthylène après chaque temps d'irradiation.

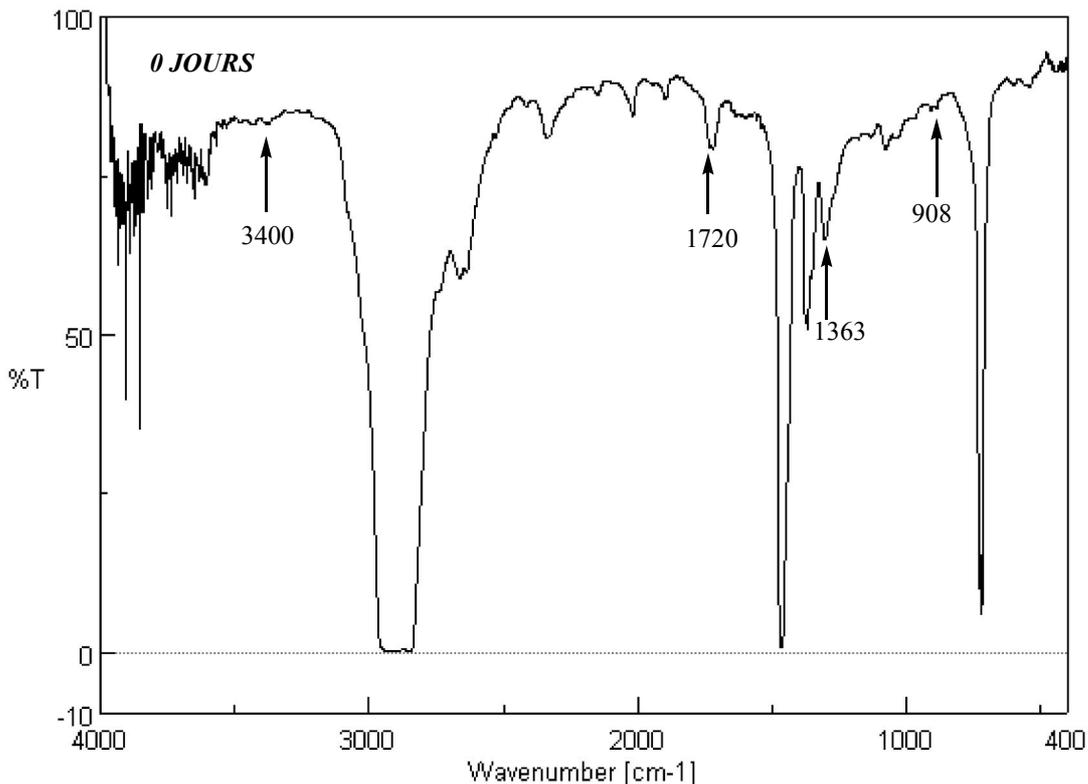
# CHAPITRE III

*Etude cinétique de la  
photodégradation des films de  
polyéthylène basse densité*

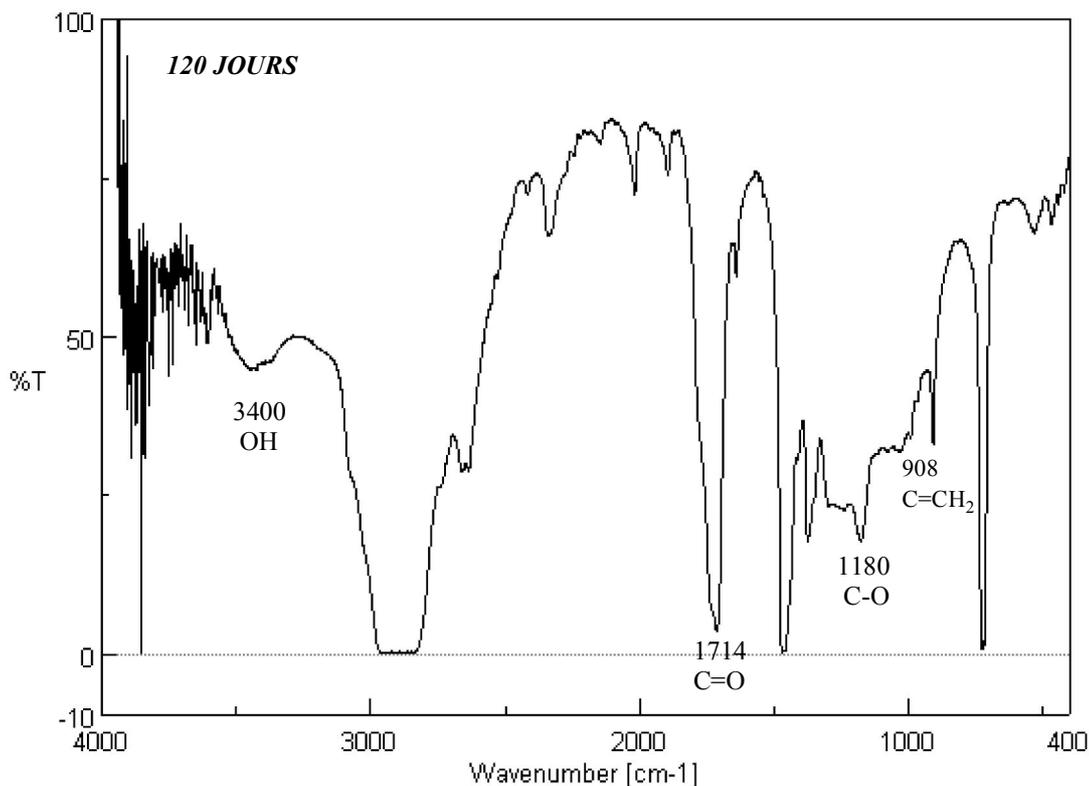
Dans cette partie, nous avons étudié l'effet des photo-sensibilisateurs sur la dégradation des films de polyéthylène dans les conditions de vieillissement naturel. Ces cétones aromatiques sont généralement employées pour la photopolymérisation des monomères vinyliques et acryliques.

Les spectres IR des figures *III.1.A ET III.1.B* est celui du film de polyéthylène basse densité étudié. Le spectre *III.1.A* ne présente pas de structures oxygénées marquées. Toutefois, l'allure du spectre *III.1.B* des films de polyéthylène change énormément avec le temps d'exposition au soleil. Différentes bandes d'absorption apparaissent, en particulier, dans les régions des hydroxyles ( $3350-3400\text{ cm}^{-1}$ ), des carbonyles ( $1700-1785\text{ cm}^{-1}$ ), des éthers ( $1300\text{ cm}^{-1}$ ) et des doubles liaisons vinyliques ( $915-905\text{ cm}^{-1}$ ). Ceci indique que l'oxydation est produite dans ces échantillons.

Ainsi, pour suivre l'évolution de ces structures oxygénées et vinyliques, nous avons utilisé la spectroscopie IR à transformée de Fourier (Jasco FT/IR 4100) pour évaluer les différentes transformations dans la microstructure du polyéthylène au cours de l'exposition aux radiations solaires.



*FIGURE III.1.A : Spectres IR du film de PEBD avant l'irradiation.*



*FIGURE III-1.B : Spectres IR du film de PEBD dégradé après exposition au soleil en présence de thioxanthone (5%).*

L'évaluation de la dégradation à la lumière solaire a été contrôlée en suivant l'augmentation de l'absorbance du groupe carbonyle à  $1714\text{cm}^{-1}$  pendant l'irradiation. Le pic à  $722\text{ cm}^{-1}$  qui est caractéristique du polyéthylène (-CH<sub>2</sub>- vibration de déformation du polyéthylène) est utilisé comme un pic de référence pour compenser la variation dans l'épaisseur des films. Les résultats sont exprimés par l'indice de carbonyle défini à partir du spectre FTIR par la méthode de la ligne de base.

$$\text{Indice de carbonyle (IC)} = \frac{\text{Absorbance à } 1714\text{cm}^{-1}(\text{Maximum du pic carbonyle})}{\text{Absorbance à } 722\text{cm}^{-1}(\text{Pic de référence})}$$

$$= \frac{\log(I/I_0)_{1714}}{\log(I/I_0)_{722}}$$

## I- ÉTUDE DE LA PHOTODEGRADATION DES FILMS DE POLYETHYLENE BASSE DENSITE

L'étude cinétique de la photodégradation des films de polyéthylène en présence d'additifs photosensibles a été contrôlée par spectroscopie IR en suivant, en particulier l'évolution de l'absorbance de la bande de la fonction carbonyle à  $1714\text{ cm}^{-1}$ , après chaque temps d'exposition au rayonnement solaire. La photodégradation des films de polyéthylène est amorcée par arrachement d'hydrogènes tertiaires ou allyliques des chaînes de polyéthylène dans la phase amorphe par l'état excité triplet de la cétone aromatique. La spectroscopie IR, très sensible au changement dans la structure du polyéthylène, constitue la technique la plus adéquate à ce type d'étude.

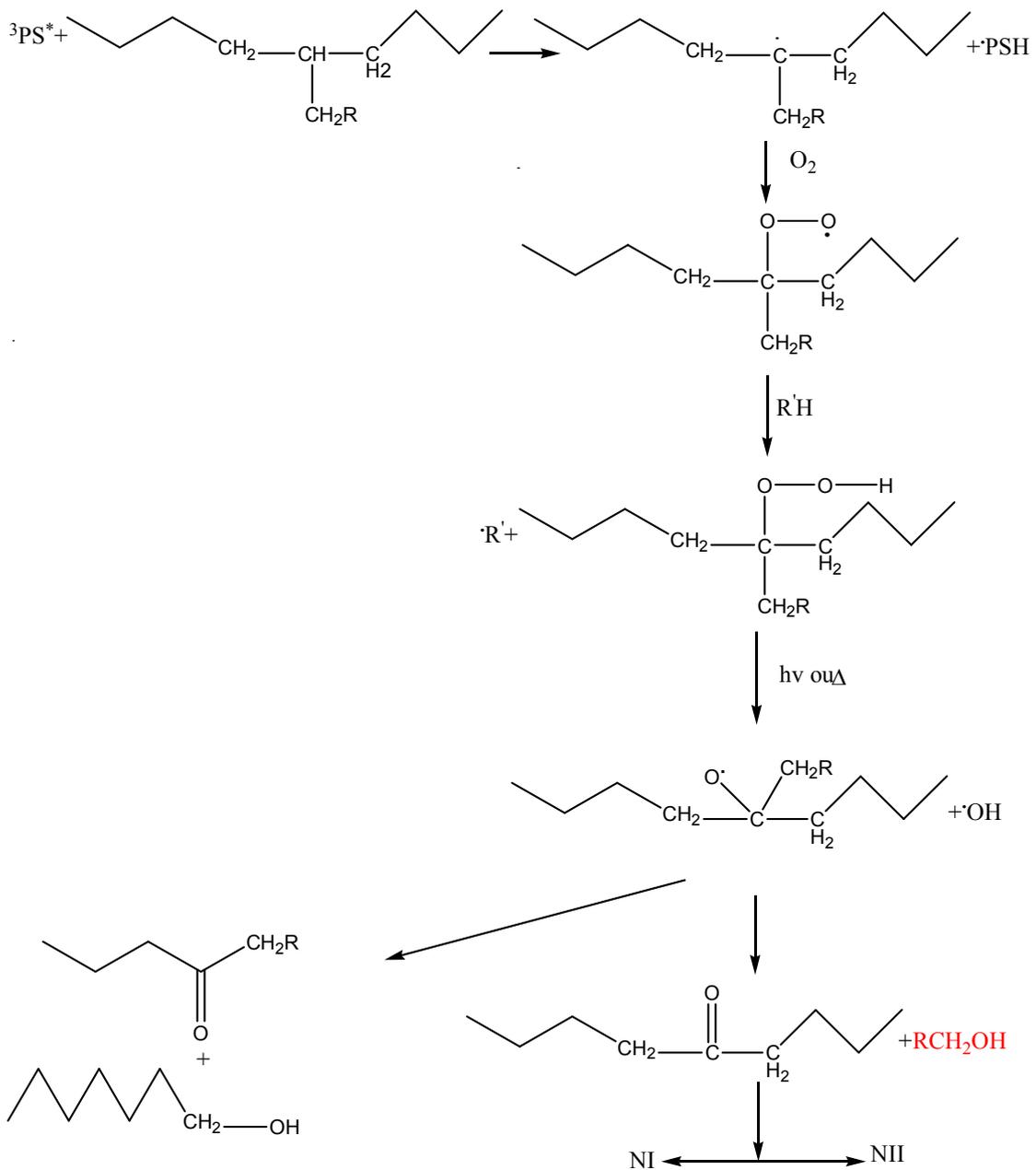
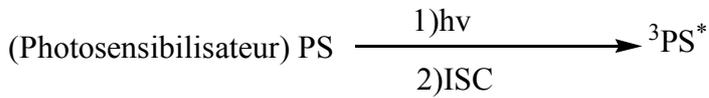
La figure *III-1(A et B)* montre les spectres IR des films de polyéthylène avant et après le processus de photo-oxydation. Sur les films exposés au vieillissement naturel, nous remarquons une modification considérable du spectre IR du polyéthylène, en particulier, la bande d'absorption de forte intensité centrée à  $1714\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la fonction carbonyle.

Ce groupement fonctionnel a un coefficient d'extinction molaire élevé ( $\epsilon \approx 600\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ), ce qui permet son identification même à des degrés de dégradation très faibles.

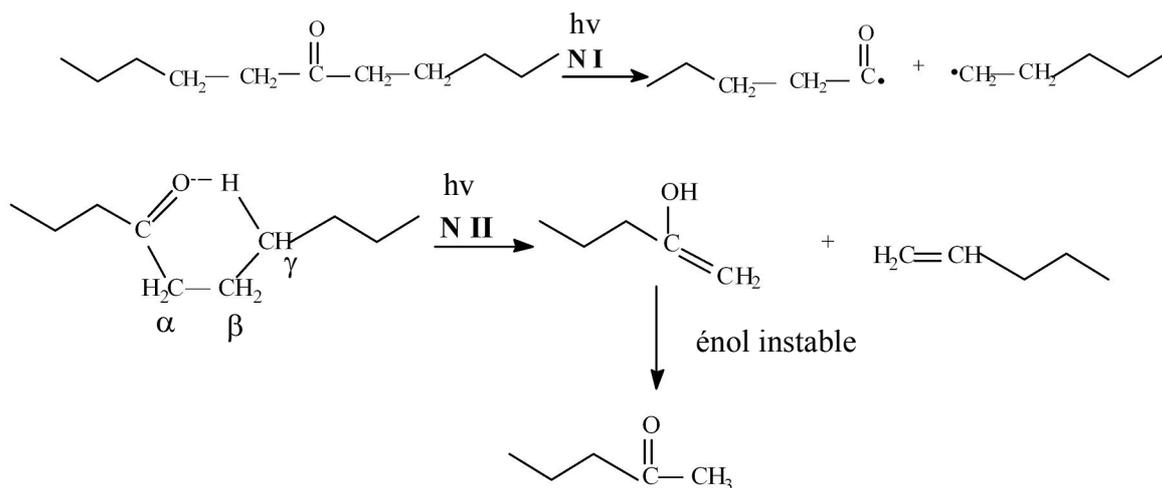
Pour cela, nous avons pris ce groupement fonctionnel pour rendre compte de l'avancement de la dégradation des films de polyéthylène au cours du vieillissement naturel. Sur le spectre IR, on observe l'apparition d'autres groupements

fonctionnels, dus essentiellement à la formation de structures hydroxylées, de groupes éthers et des doubles liaisons vinyliques terminales.

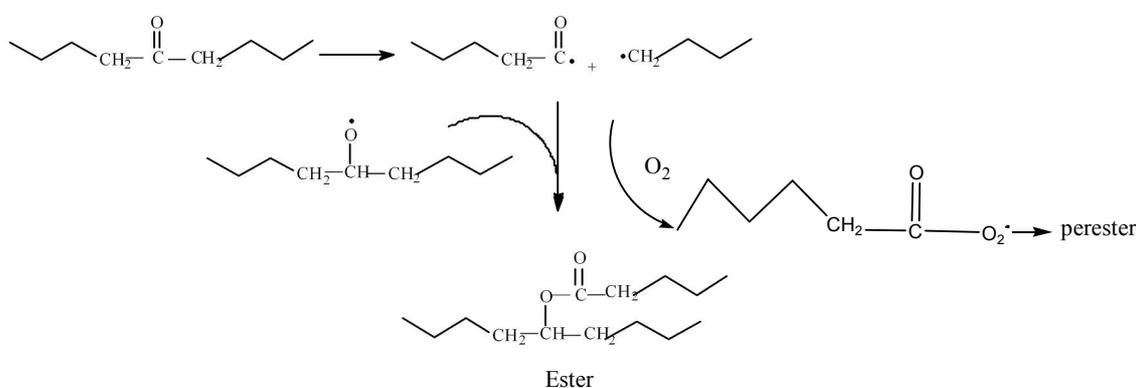
La formation de ces différentes structures au cours de la photo- oxydation peut être interprétée par les mécanismes réactionnels décrits ci-après :



**FIGURE III-2 :** Mécanisme de photo oxydation de polyéthylène.



**FIGURE III-3 :** Scission Norrish type I et II.



**FIGURE III-4 :** Formation d'ester et de perester [59].

La figure **III-2** montre le mécanisme classique pour la photo-oxydation du PE .Au début, l'absorption du rayonnement UV par le sensibilisateur mène à la formation des radicaux libres qui réagissent immédiatement avec l'oxygène atmosphérique en donnant des groupes hydroperoxydes qui sont des intermédiaires instables à la chaleur et à la lumière UV conduisant ensuite à plusieurs produits oxygénés entre autre les groupes carbonyles.

Il faut que les composés carbonylés constituent des chromophores qui absorbent la lumière dans le proche UV et conduisent à des coupures de chaînes selon les processus Norrish type I et II avec une diminution de la

la masse moléculaire des chaînes de polymères.

Guillet a montré que l'incorporation des groupes carbonyles dans les chaînes polymères exposés celles-ci à une plus grande sensibilité à la photodégradation [60].

## **II-INFLUENCE DE LA NATURE DU PHOTSENSIBILISATEUR SUR LA DEGRADATION DES FILMS DE PEBD**

Dans le processus de dégradation par irradiation directe au rayonnement UV, l'utilisation de photoamorceurs est essentielle pour assurer une dégradation efficace parce que les films polyoléfinés (PEBD, PP, PS, etc) sont transparents aux radiations ultraviolettes et ne permettent pas de former des sites réactifs par comparaison aux radiations  $\gamma$  et aux faisceaux d'électrons. D'autre part, l'amorceur joue un rôle principal dans la dégradation puisqu'il influe directement sur la vitesse de l'amorçage, et donc sur la vitesse de la réaction de dégradation. Dans le processus de dégradation, le photoamorceur permet de produire à partir de son état excité des sites réactifs par arrachement des hydrogènes labiles des chaînes de polymères. L'efficacité de l'amorçage varie grandement selon le type du photoamorceur utilisé et il dépend des facteurs tels que la capacité d'absorption des radiations ultraviolettes dans le domaine d'émission de la source lumineuse et l'aptitude de ces états excités à l'arrachement des atomes d'hydrogène pour créer des sites réactifs. Dans cette étude, nous avons testé trois photoamorceurs :

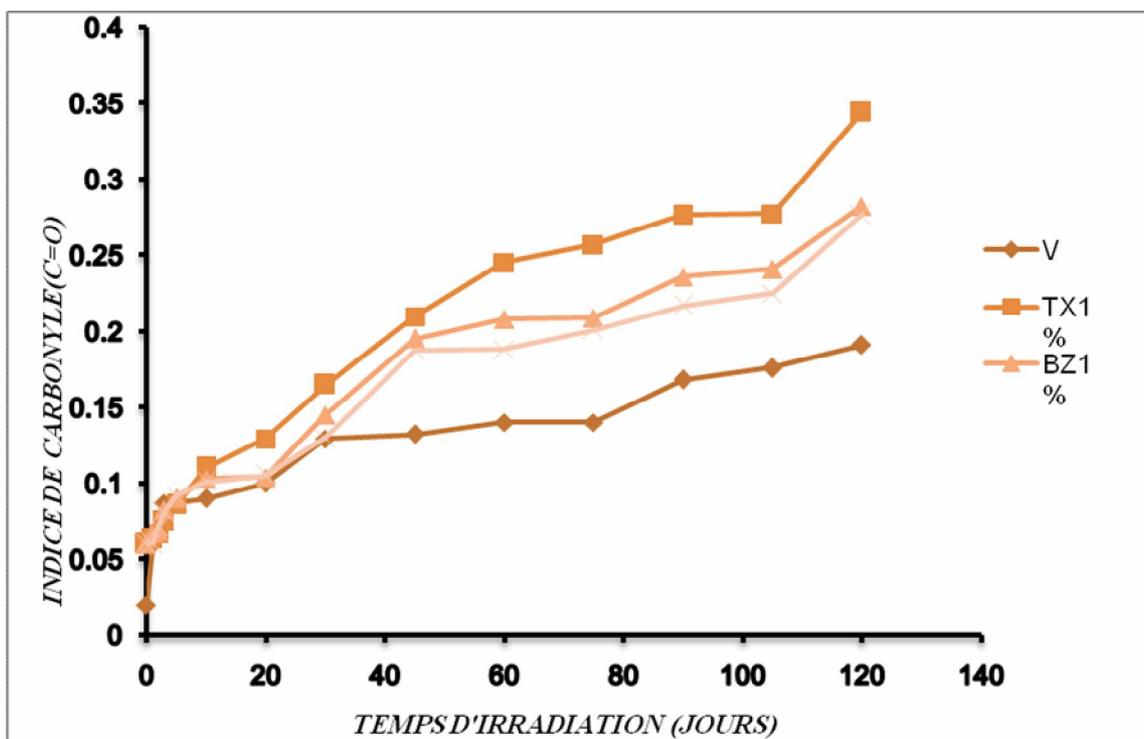
★ **La thioxanthone (TX)** : C'est un produit solide de couleur jaunâtre qui donne au film la couleur jaune pale. Sa dissolution est assez difficile, ce qui nécessite l'utilisation d'un agitateur magnétique chauffant. Il est incorporé à une concentration en masse de 1-5%.

★ **Le benzyle (BZ)** : C'est un produit solide de couleur jaune. Sa dissolution est facile. Il est incorporé à une concentration en masse de 1-5%.

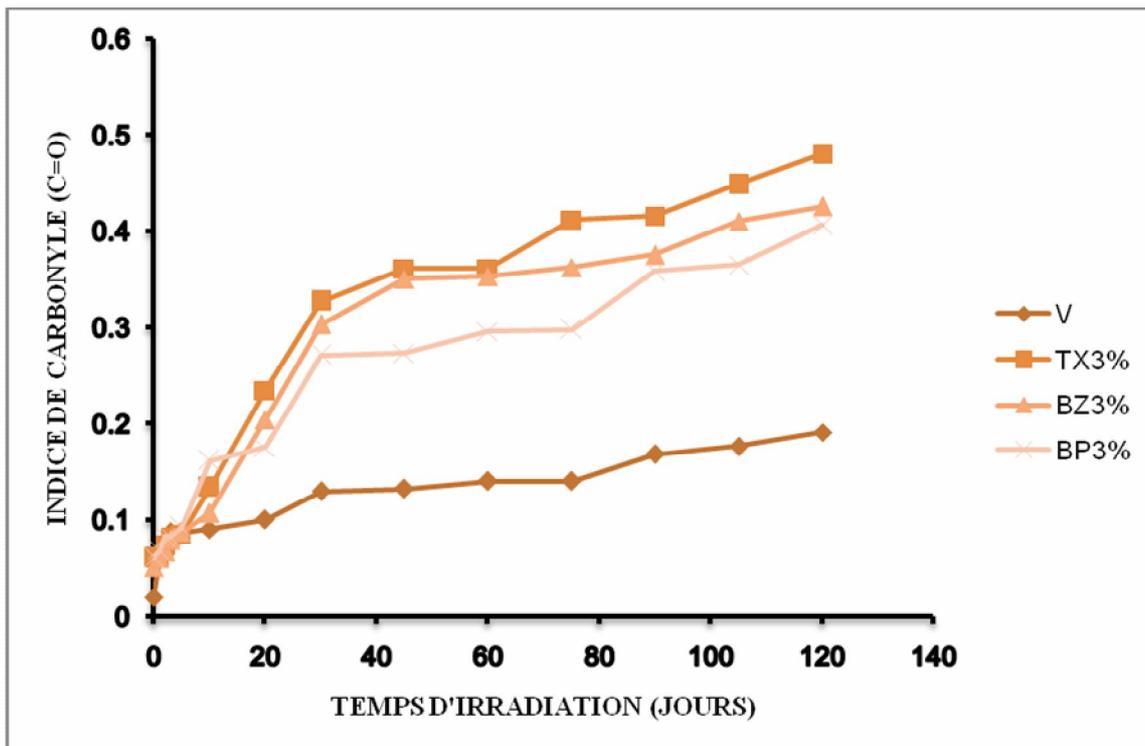
★ **La benzophénone (BP)** : C'est un composé solide cristallisé blanc. Il est incorporé à une concentration en masse de 1-5% et se solubilise facilement.

Les spectres d'absorption UV-Visible de ces trois photoamorceurs enregistrés dans une solution de chloroforme montrent une forte absorption dans le domaine 300-400 nm (Figure II.2 chapitre II).

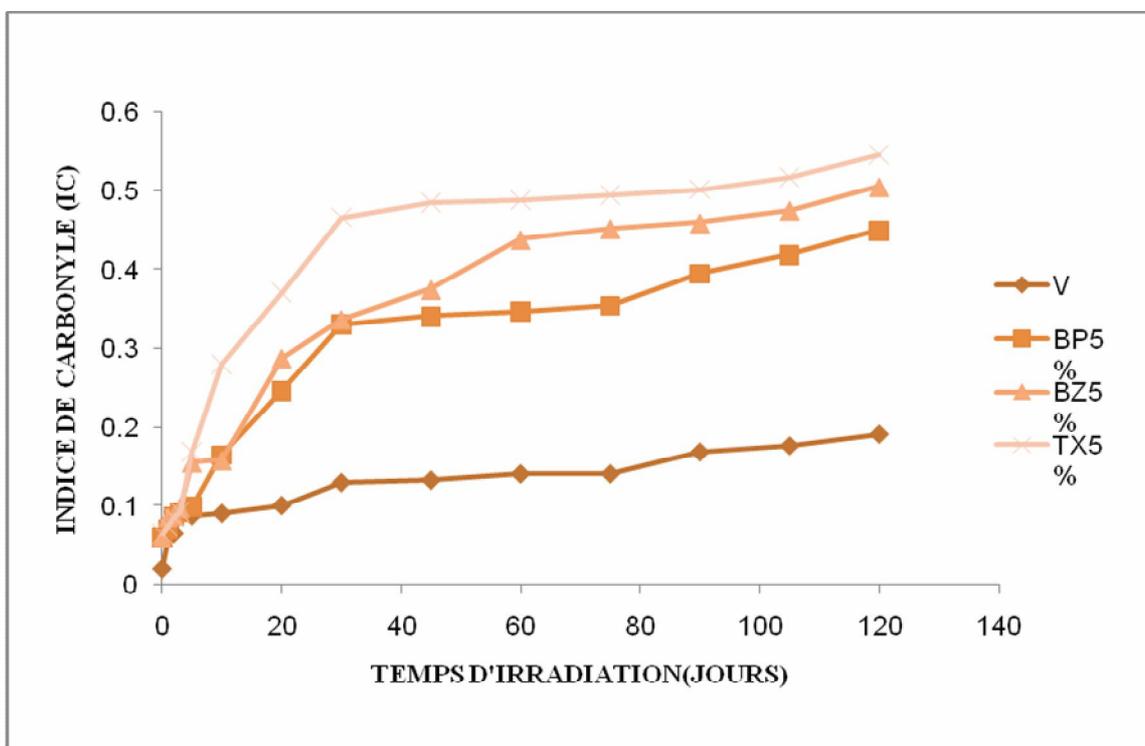
Les figures *III-(6-8)* montrent les courbes cinétiques de l'évolution de l'indice de carbonyle obtenues lors de l'irradiation des échantillons contenant divers photoamorceurs avec des concentrations fixées à 1%,3% et 5% en poids du polymère.



*FIGURE III.6: Effet de la nature du photosensibilisateur de concentration 1% en masse) sur l'indice du carbonyle.*



**FIGURE III.7:** Effet de la nature du photosensibilisateur (de concentration 3% en masse) sur l'indice du carbonyle.



**FIGURE III.8:** Effet de la nature du photosensibilisateur (de concentration 5% en masse) sur l'indice du carbonyle.

Nous avons montré que les films de polyéthylène basse densité se dégradent également lorsqu'ils sont exposés aux radiations solaires. Cette dégradation résulte de la présence d'impuretés catalytiques ou de groupes chromophoriques tels que les carbonyles qui sont incorporés dans le polymère au cours du processus de transformation ou de préparation des films de polyéthylène.

Les résultats obtenus confirment que les photoamorceurs apportent un effet synergétique dans la dégradation. Le degré de dégradation est plus rapide par rapport à celle du polyéthylène vierge quelque soit le photoamorceur utilisé.

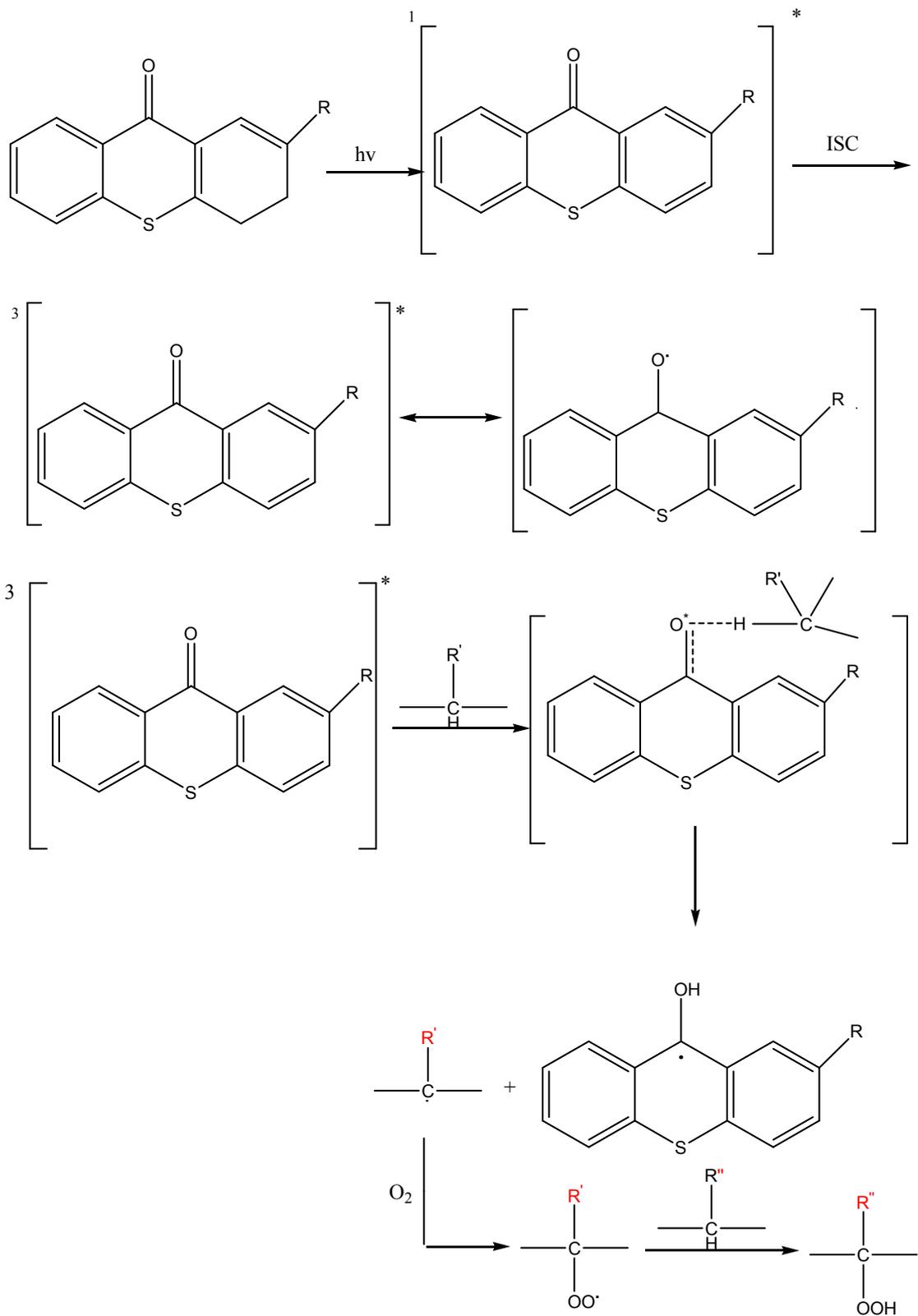
Le processus de photo-oxydation se produit principalement dans les zones amorphes du polymère qui sont perméables à l'oxygène atmosphérique et qui diffuse plus facilement que dans les zones cristallines. Toutefois, certains travaux ont montré que l'attaque par l'oxygène des hydrogènes à l'interface zone cristalline-zones amorphes est très probable conduisant à la propagation de la dégradation dans les zones cristallines [62].

Le processus de dégradation en présence du photoamorceur passe par la formation d'un complexe à transfert de proton entre l'état excité triplet de la cétone aromatique et l'hydrogène labile tertiaire ou allylique, conduisant à l'arrachement de l'atome d'hydrogène et à la production du radical sur la chaîne qui amorce ensuite le processus d'oxydation et de dégradation de la chaîne du polyéthylène.

Nous remarquons sur les différentes courbes des figures **III. (6-8)** que la thioxanthone est plus efficace que les autres amorceurs quelque soit la concentration utilisée. Cette efficacité provient vraisemblablement de la

différence dans le spectre d'absorption où la thioxanthone possède un maximum d'absorption dans le domaine 380-430nm avec un coefficient d'extinction molaire très élevé ( $\epsilon \approx 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

Le processus d'amorçage de la dégradation en présence de thioxanthone est représenté sur la figure **III-5**.

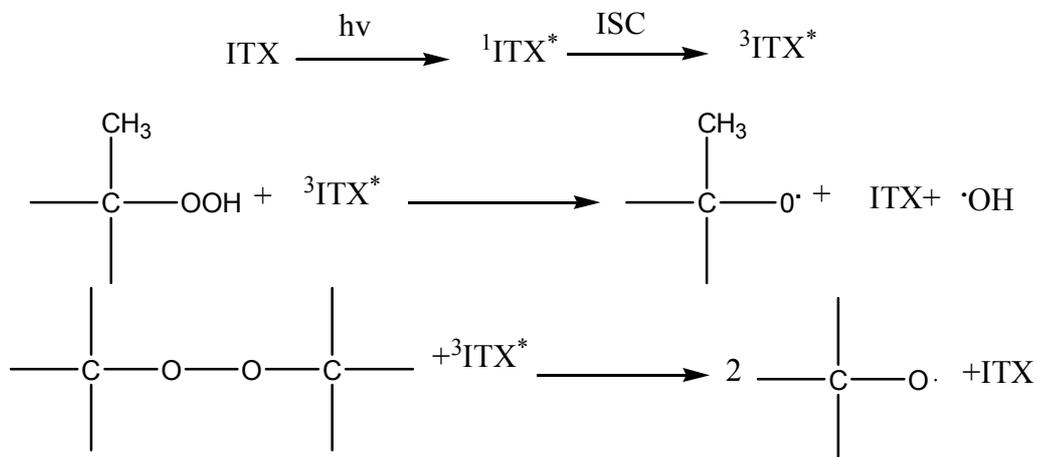


**FIGURE III.5 :** Le processus d'amorçage de dégradation en présence de thioxanthone.

La réactivité élevée de la thioxanthone par rapport à la benzophénone à l'égard des hydrogènes labiles a été récemment démontrée dans le greffage du styrène et du MMA sur les films de polyéthylène [51].

Par ailleurs, l'efficacité du photoamorceur dans la dégradation se limite aux couches proches de la surface irradiée en raison de l'effet écran résultant de l'absorption de la lumière par le photoamorceur et par la migration des molécules du photoamorceur vers la surface du film de polymère en raison du manque de compatibilité avec la structure de la polyoléfine.

L'étude de l'irradiation des films de poly (méthacrylate de méthyle) contenant l'isopropyl thioxanthone (ITX) a identifié la formation d'espèces radicalaires de type peroxydique. Ces radicaux alkoxy sont hautement réactifs et peuvent facilement arracher un atome d'hydrogène du squelette polymère. Ainsi, la structure thioxanthone, même en très en faible quantité, peut sensibiliser la photodégradation des polymères par arrachement d'atome d'hydrogène ou par décomposition photosensibilisée des peroxydes ou des hydroperoxydes formés au cours de la réaction [62]. Le mécanisme suivant a été proposé :



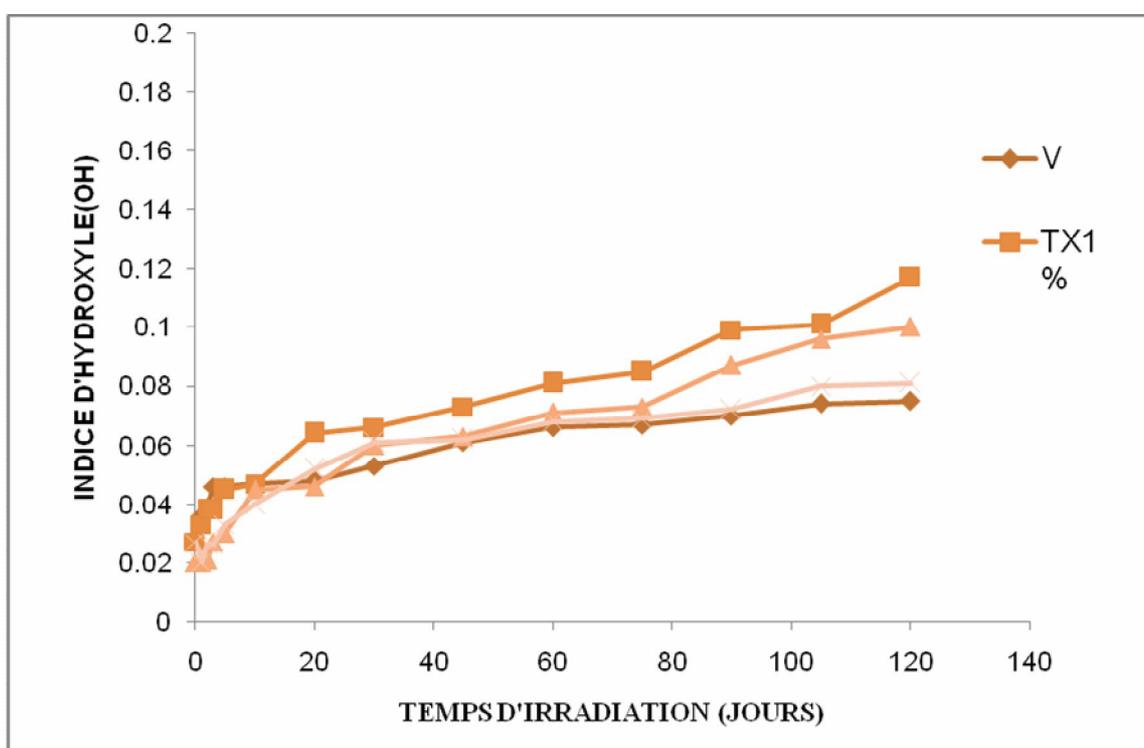
On montre l'effet de la lumière UV sur la dégradation des films de PEBD et en particulier l'indice de carbonyle qui nous renseigne sur l'évolution des groupes carbonyles au cours de l'irradiation des échantillons de PEBD à la

lumière solaire. Il y a différents indices [ **IOH** (indice du groupe hydroxyle), **ID** (indice de la double liaison) et **IE** (indice d'éther)] [61] pour évaluer l'oxydation des polymères mais le plus utilisé est celui du rapport de l'absorbance de la bande à  $1714\text{cm}^{-1}$  caractéristique au groupement carbonyle sur la bande de référence [21] du groupe méthylène située à  $722\text{cm}^{-1}$  [ $(\log I/I_0)_{1714}/(\log I/I_0)_{712}$ ]. Dans certains cas, l'indice du carbonyle est calculé par rapport à l'épaisseur du film. Ces deux relations sont valables puisque l'absorbance est reliée à l'épaisseur des films de polymère. Nous avons observé que les films contenant de la thioxanthone ont montré une plus grande augmentation de l'indice du carbonyle par rapport à ceux contenant la benzophénone et le benzyle.

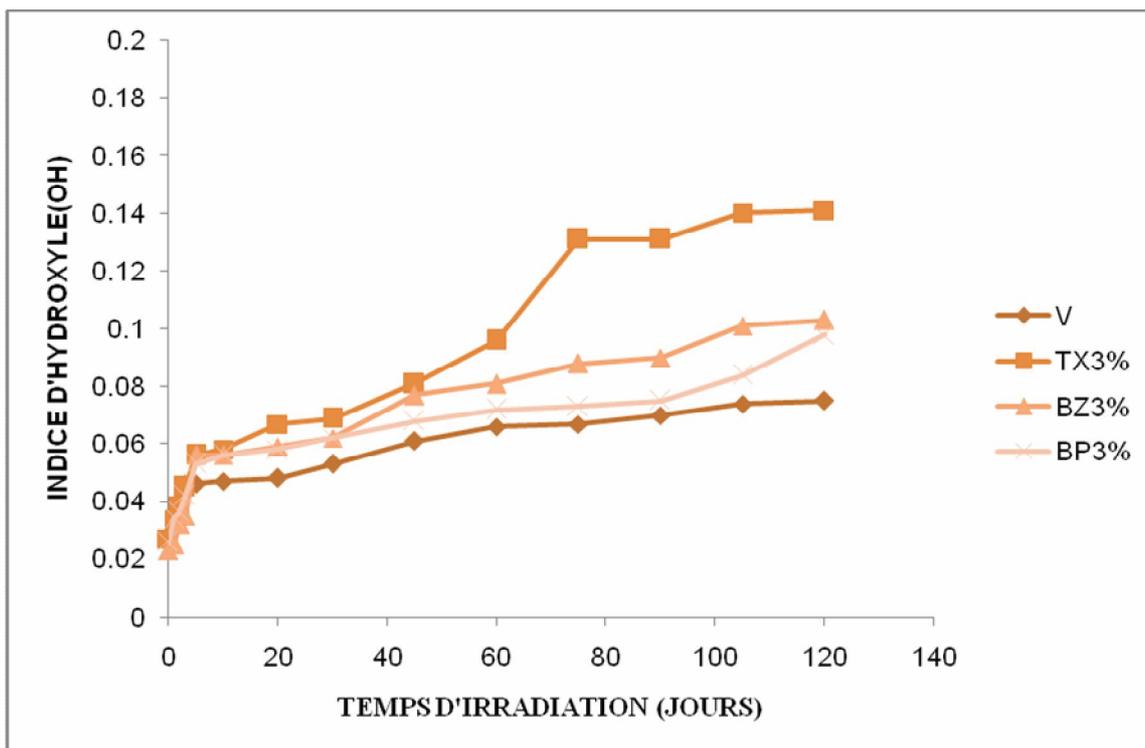
Quelque soit l'indice suivi, toutes les courbes indiquent que les films sont plus dégradés avec la thioxanthone quelque soit la concentration utilisée.

### Evaluation de l'indice d'hydroxyle

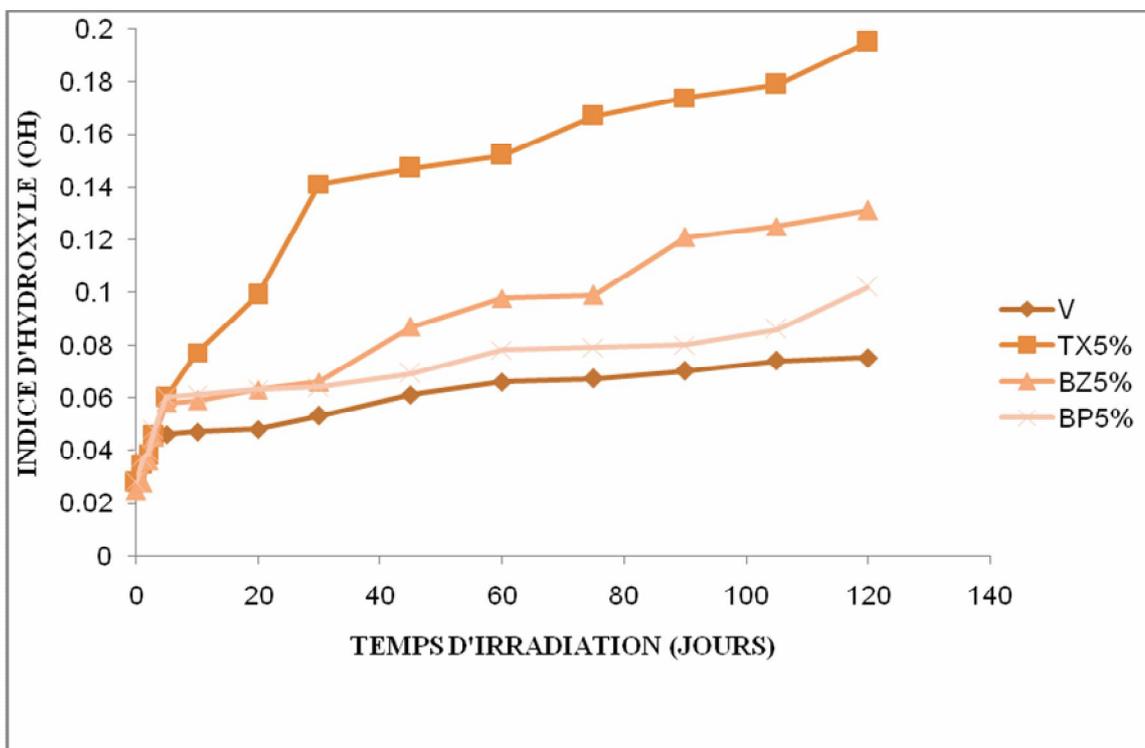
$$\text{Indice d'hydroxyle (IOH)} = \frac{\text{Absorbance à } 3400\text{cm}^{-1} (\text{Maximum du pic hydroxyle})}{\text{Absorbance à } 722\text{cm}^{-1} (\text{Pic de référence})}$$



**FIGURE III.9:** Effet de la nature du photosensibilisateur (de concentration 1% en masse) sur l'indice d'hydroxyle.



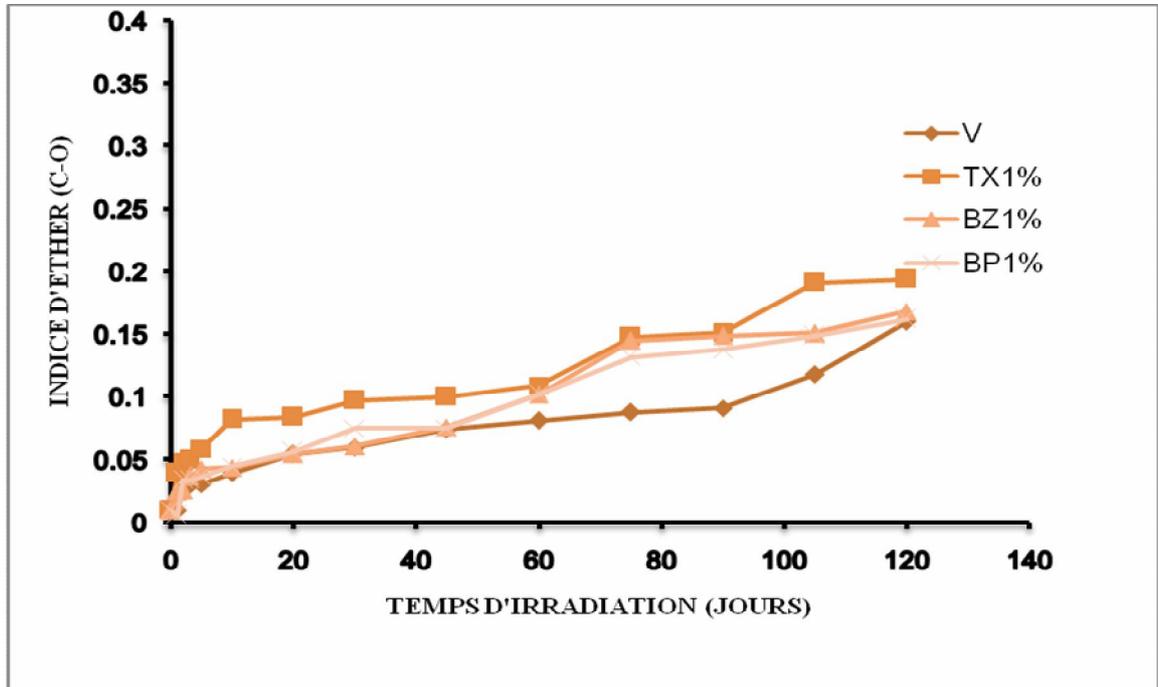
**FIGURE III.10:** Effet de la nature du photosensibilisateur (de concentration 3% en masse) sur l'indice d'hydroxyle.



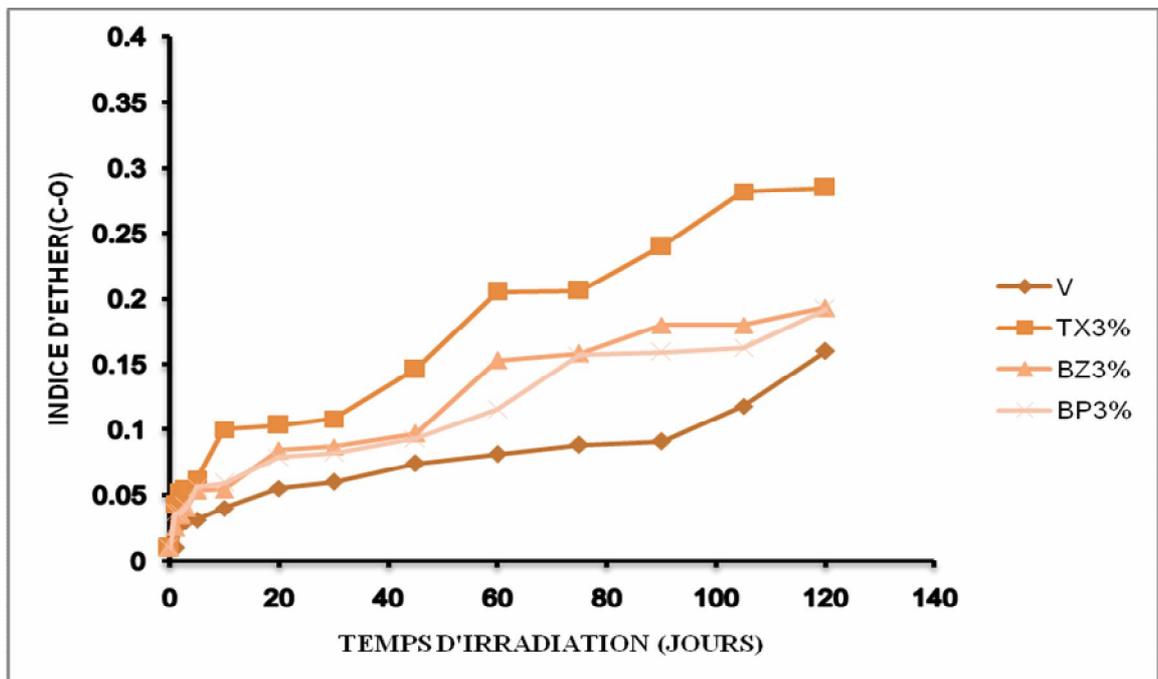
**FIGURE III.11:** Effet de la nature du photosensibilisateur (de concentration 5% en masse) sur l'indice d'hydroxyle.

## Evaluation de l'indice d'ether

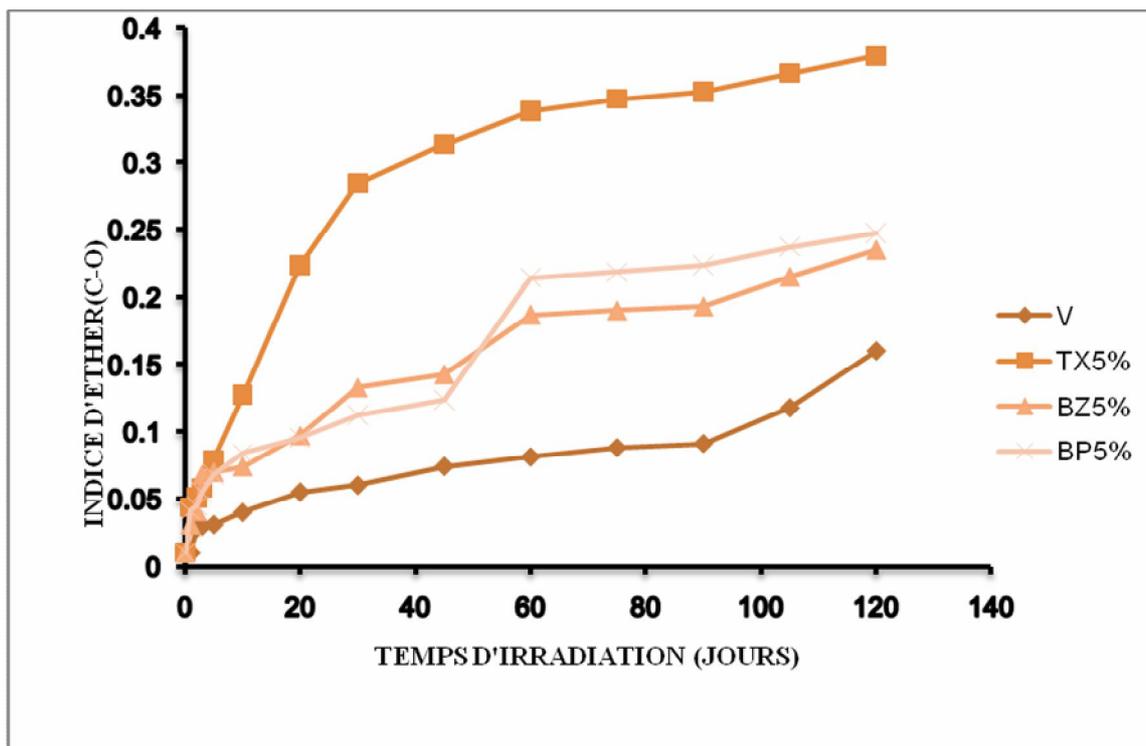
$$\text{Indice d'ether(IE)} = \frac{\text{Absorbance à } 1180\text{cm}^{-1}(\text{Maximum du pic ether})}{\text{Absorbance à } 722\text{cm}^{-1}(\text{Pic de référence})}$$



*FIGURE III.12: Effet de la nature du photosensibilisateur (de concentration 1% en masse) sur l'indice d'ether.*



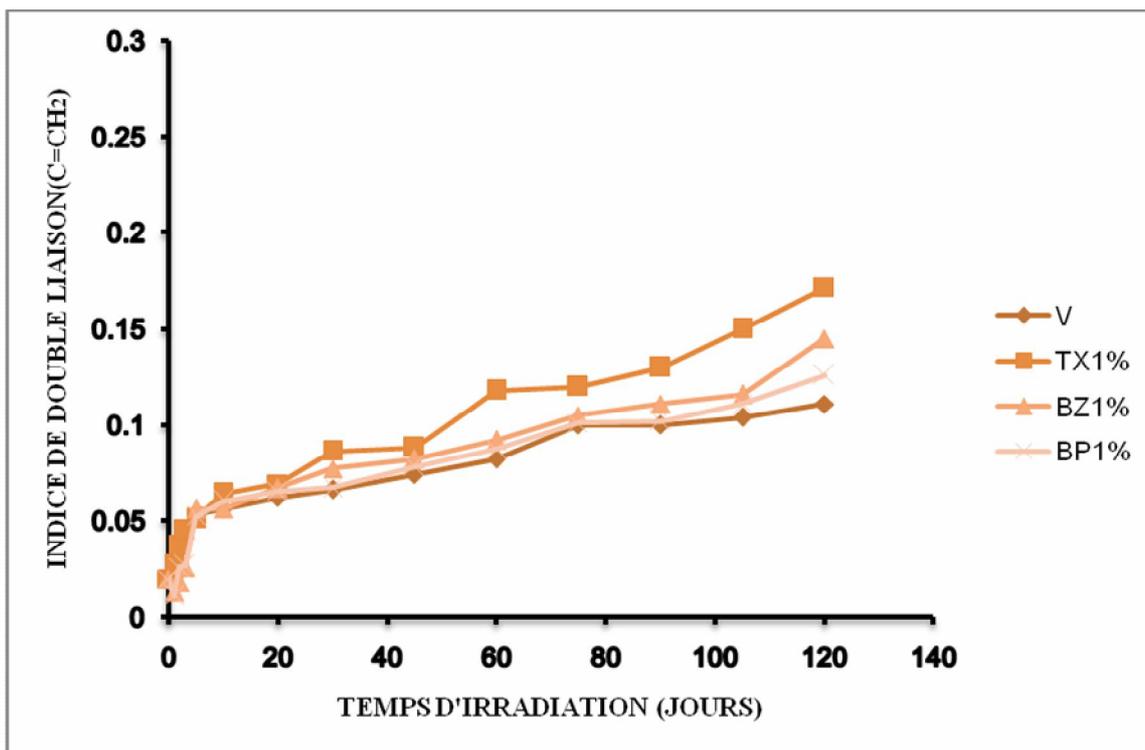
*FIGURE III.13: Effet de la nature du photosensibilisateur (de concentration 3% en masse) sur l'indice d'ether.*



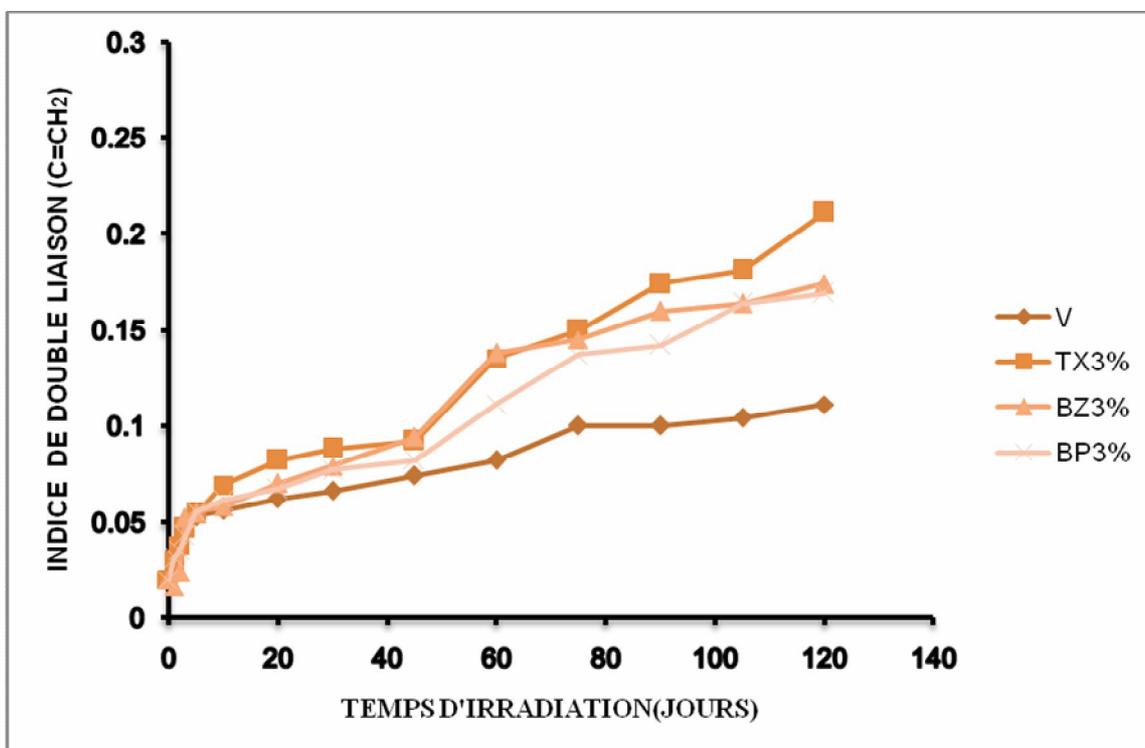
*FIGURE III.14: Effet de la nature du photosensibilisateur (de concentration 5% en masse) sur l'indice d'éther.*

### Evaluation de l'indice de la double liaison

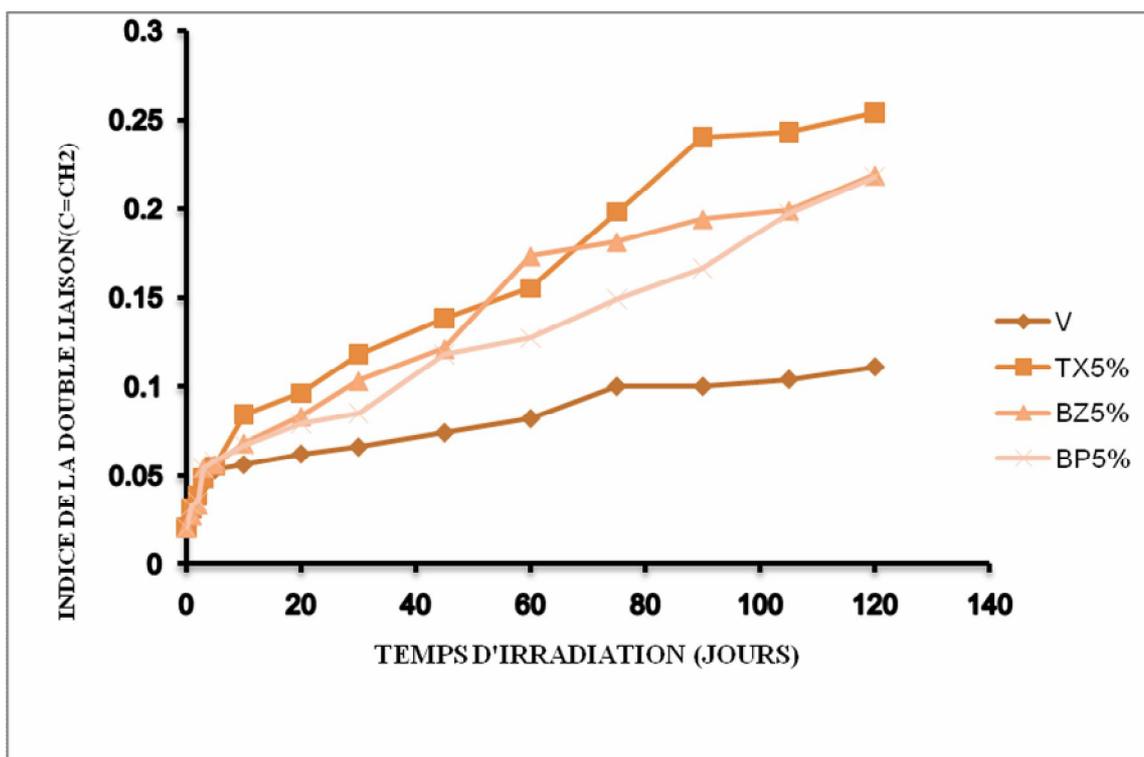
$$\text{Indice de double liaison (ID)} = \frac{\text{Absorbance à } 908\text{cm}^{-1}(\text{Maximum du pic de double liaison})}{\text{Absorbance à } 722\text{cm}^{-1}(\text{Pic de référence})}$$



*FIGURE III.15 : Effet de la nature du photosensibilisateur (de concentration 1% en masse) sur l'indice de la double liaison.*



*FIGURE III.16: Effet de la nature du photosensibilisateur (de concentration 3% en masse) sur l'indice de la double liaison.*



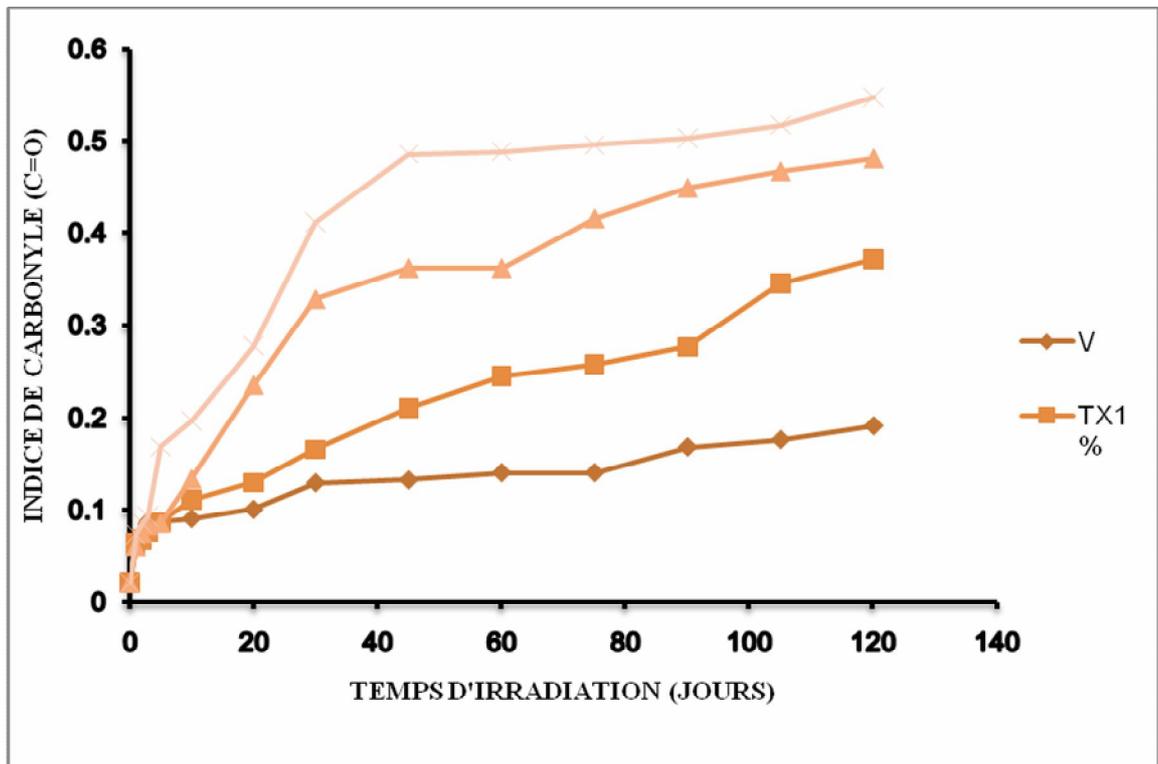
**FIGURE III.17:** Effet de la nature du photosensibilisateur (de concentration 5% en masse) sur l'indice de la double liaison.

### **III- INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU PHOTOSENSIBILISATEUR**

D'une façon générale, l'augmentation de la concentration de l'amorceur dans le matériau polymère a une influence à la fois sur la vitesse d'amorçage et sur la vitesse de propagation de la dégradation des chaînes macromoléculaires.

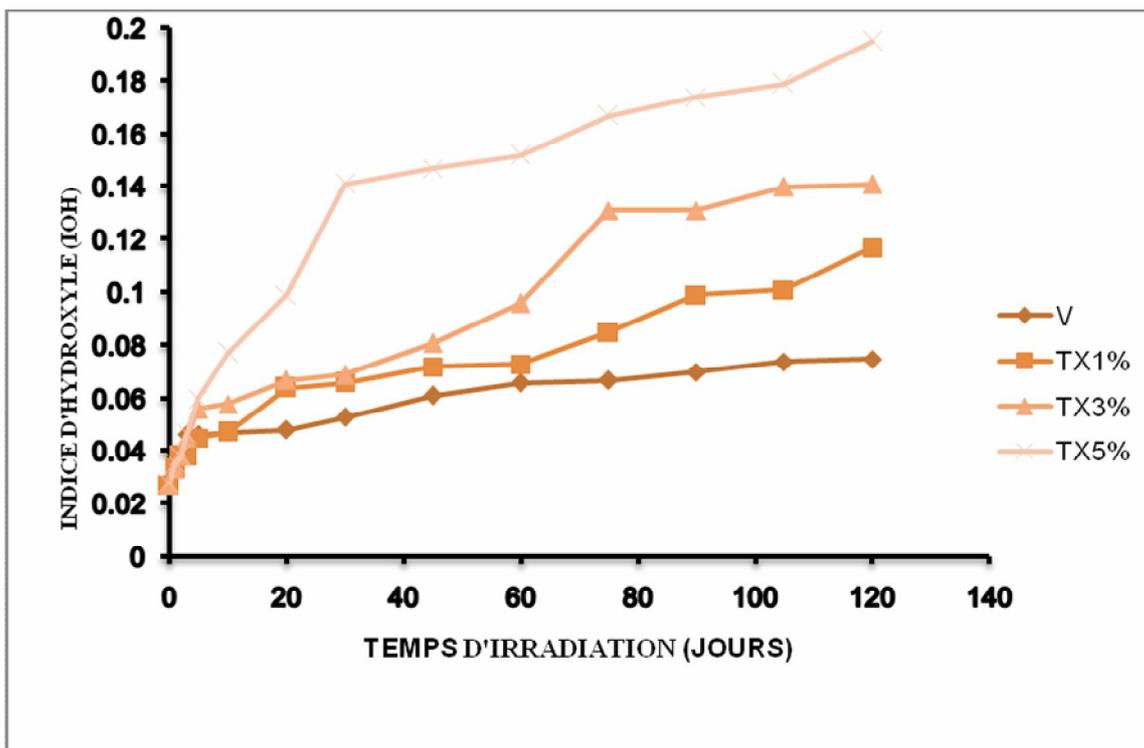
Pour évaluer l'effet de la concentration du photoamorceur sur la réaction de photodégradation, nous avons réalisé l'étude en faisant varier la concentration du photoamorceur dans les mélanges polymère-amorceur dans les proportions de 1% ; 3% et 5% en poids. Lorsque la quantité d'amorceur dans le mélange réactionnel augmente, le degré de dégradation est plus grand puisque la quantité de lumière absorbée par le milieu devient plus élevée et donne lieu à un plus grand nombre de molécules excitées qui réagissent avec les atomes d'hydrogènes labiles dans la zone amorphe du film de polymère conduisant à la production d'une quantité plus importante de sites actifs capables de développer la dégradation.

Quand la concentration de la thioxanthone est de 5% en poids du polymère, la cinétique de dégradation est plus rapide et l'efficacité du processus est améliorée. Ainsi, l'absorbance du carbonyle augmente régulièrement et plus vite jusqu'à 60 jours d'exposition à la lumière solaire puis tend à se stabiliser (*Figure II.18*).

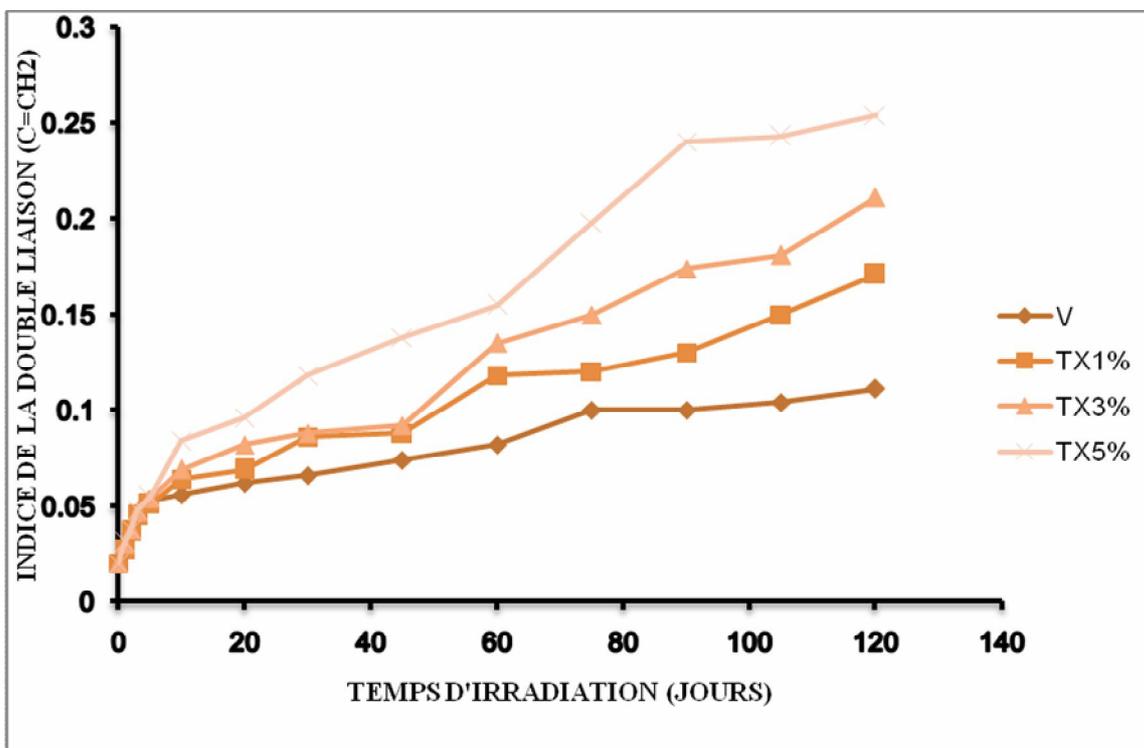


**FIGURE III.18:** Effet de la concentration de la thioxanthone sur l'indice de carbonyle.

Ce phénomène est observé uniquement avec la thioxanthone avec une concentration de 5% en poids. Tandis que pour les concentrations plus faibles (1% et 3% en masse) l'augmentation est régulière. Cette diminution résulte vraisemblablement des réactions de terminaison entre les radicaux thioxanthone conduisant à des dimères colorés.



*FIGURE III.19: Effet de la concentration de la thioxanthone sur l'indice d'hydroxyle.*



*FIGURE III.20: Effet de la concentration de la thioxanthone sur l'indice de la double liaison.*

Il a été rapporté que la présence des impuretés [38] dans les films de polyéthylène augmente la photodégradation qui se produit en deux étapes distinctes :

✚ La photo-oxydation de la surface par le contact direct avec l'oxygène atmosphérique et procède rapidement par un processus radicalaire d'oxydation en chaîne, tandis que.

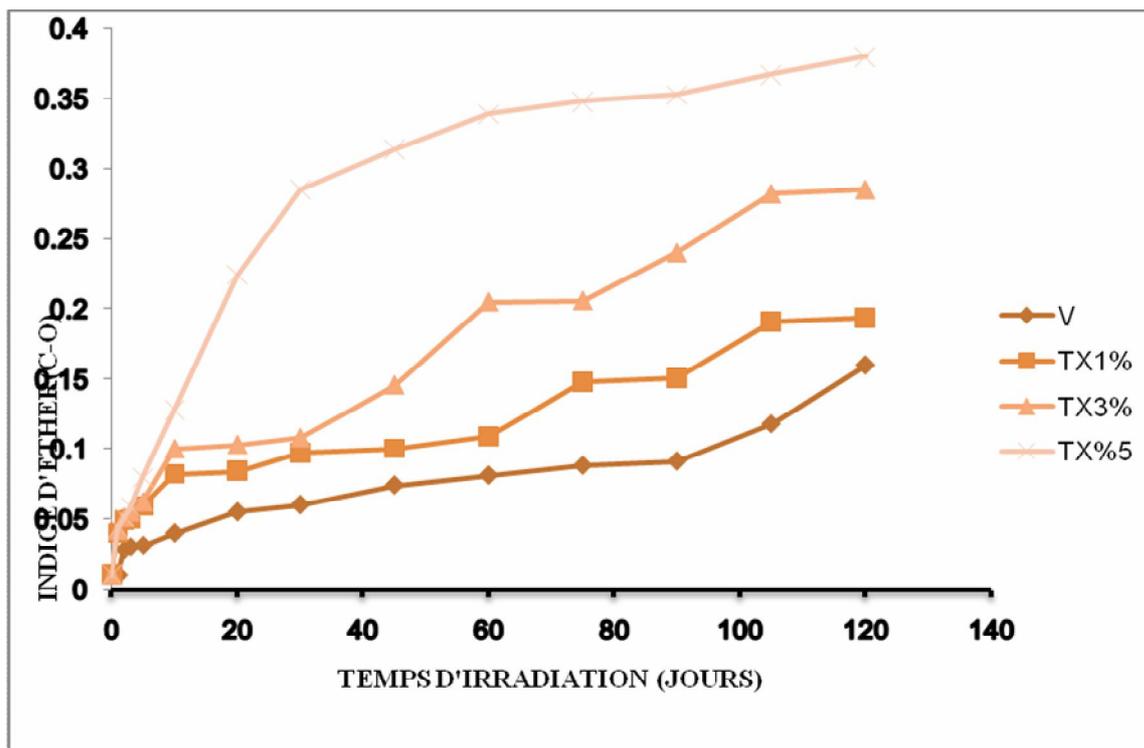
✚ Les couches internes qui ne peuvent pas, sous certaines conditions, être atteintes par l'oxygène atmosphérique, se dégradent plus lentement à travers des photo-réactions de radicaux peroxy ou de réaction de paires de radicaux.

Certains travaux ont montré que l'addition de l'oxyde de Titane[12,63] et le carboxylate de métaux de transition [8,14] peuvent améliorer considérablement la photodégradation du polyéthylène à l'air.

Il faut remarquer que le polyéthylène vierge se dégrade également avec une vitesse initiale similaire. Toutefois, celle-ci se ralentie considérablement au-delà de dix jours d'irradiation. Cette dégradation résulte de la présence de groupe chromophores de polymères formés lors du processus de transformation d'une part, et de la présence de résidus catalytiques difficile à éliminer. Ces structures pro-dégradantes sont en très faible quantité dans les films de polymères, mais suffisante pour absorber la lumière UV et amorcer la dégradation des chaînes de polymères.

Ainsi, l'addition du photoamorceur dans les films de polyéthylène augmente l'absorption du rayonnement UV par le film et provoque la photodégradation en apportant un effet synergétique qui augmente avec la concentration du photoamorceur.

Du point de vue de l'efficacité des photosensibilisateurs, dans le photoamorçage de la dégradation, certain auteurs l'ont attribuée à leur structure et à l'environnement du groupe carbonyle d'une part et à la durée de vie de leurs états excités[65,66].



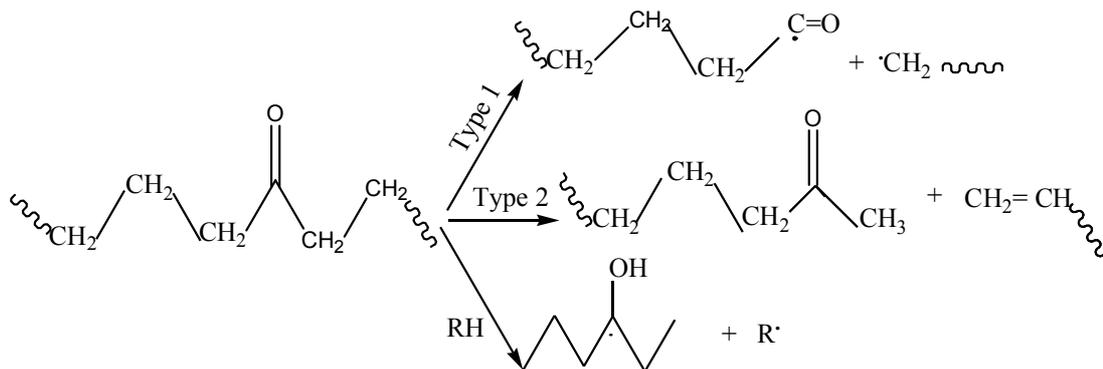
**FIGURE III.21:** Effet de la concentration de la thioxanthone sur l'indice d'éther.

Cette augmentation de la dégradation est également observée pour les autres groupes fonctionnels (Figures III.19, III.20 et III.22).

Certains auteurs ont montré que l'addition de photosensibilisateur conduit principalement à des coupures de chaînes lors du vieillissement naturel du polyéthylène basse densité et des mélanges de polyéthylène

Le vieillissement provoque un changement dans les masses moléculaires moyennes et la distribution de la masse moléculaire [64]. Ceci

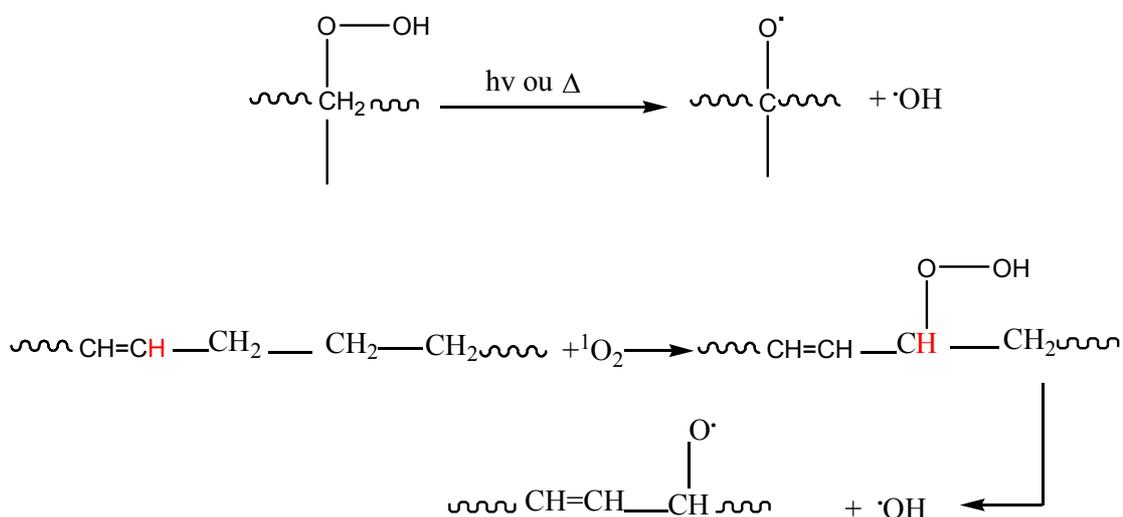
se traduit par la formation de doubles liaisons vinyliques terminales, d'aldéhyde et de l'acide carboxylique, d'esters selon le processus de dégradation décrit ci-après (*Figure III.22*) :



**FIGURE III.22:** *Processus de dégradation selon Norrish type I et II et d'abstraction d'atome d'hydrogène.*

Les réactions de propagation du cycle d'auto-oxydation sont communes à tous les squelettes carbonés de polymères.

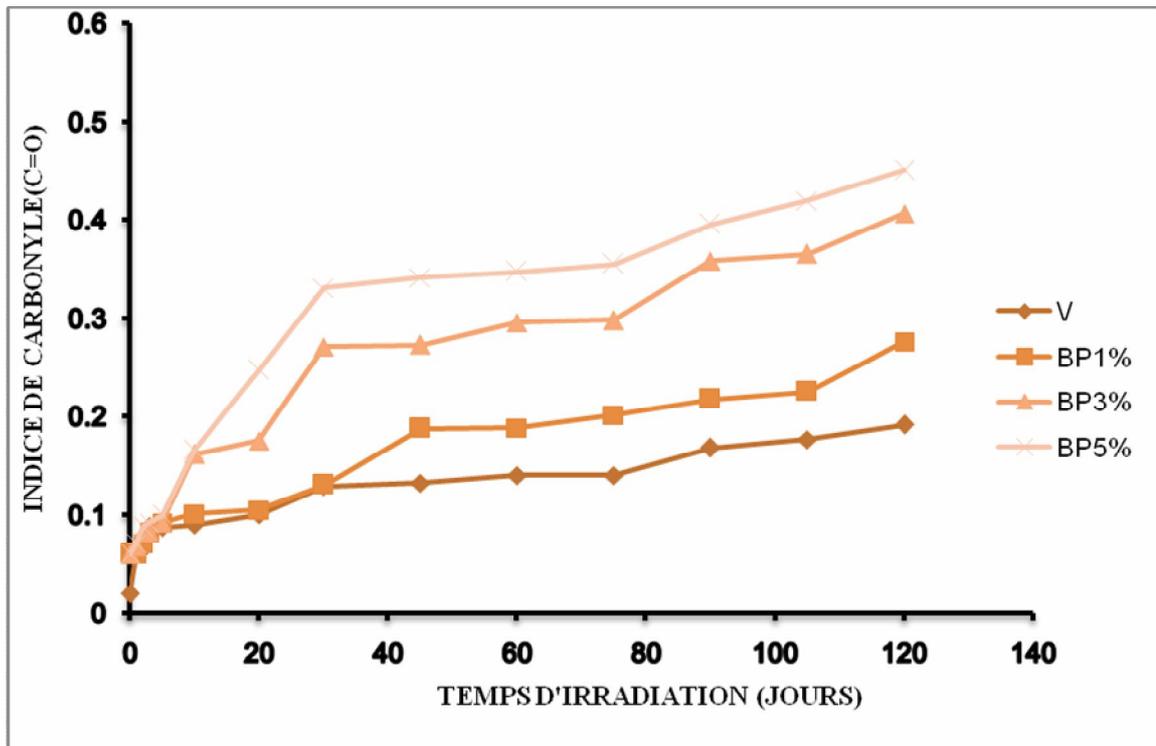
Ces réactions conduisent à la production des espèces et ne sont pas directement responsable de la coupure des chaînes mais sont des intermédiaires importants pour induire d'autre réactions comme le montre la figure suivante :



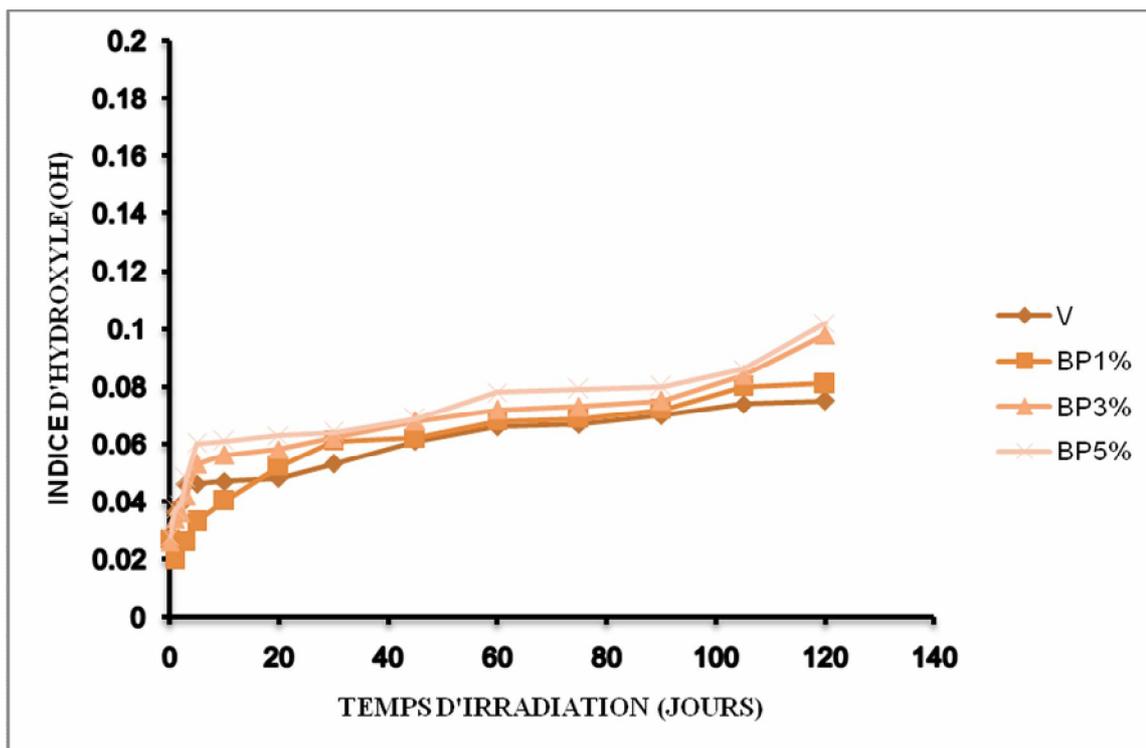
Les hydroperoxydes formés dans la phase de propagation conduit à la dégradation du squelette à travers la rupture de la liaison peroxydique de l'hydroperoxyde suivi par un arrachement en  $\beta$  de l'atome d'hydrogène.

La coupure de la chaîne de polymère se produit à travers les réactions Norrish de type I et II suivi par une scission en  $\beta$  qui est le processus le plus probable dans la photodégradation oxydante.

Dans les polymères semi-cristallins, la rupture des chaînes s'effectue dans les zones amorphes. Ce processus de rupture génère deux extrémités de chaînes qui sont libres de se restructurer, et peuvent souvent conduire à l'augmentation de la cristallinité lors de la dégradation oxydante [14, 17,24].

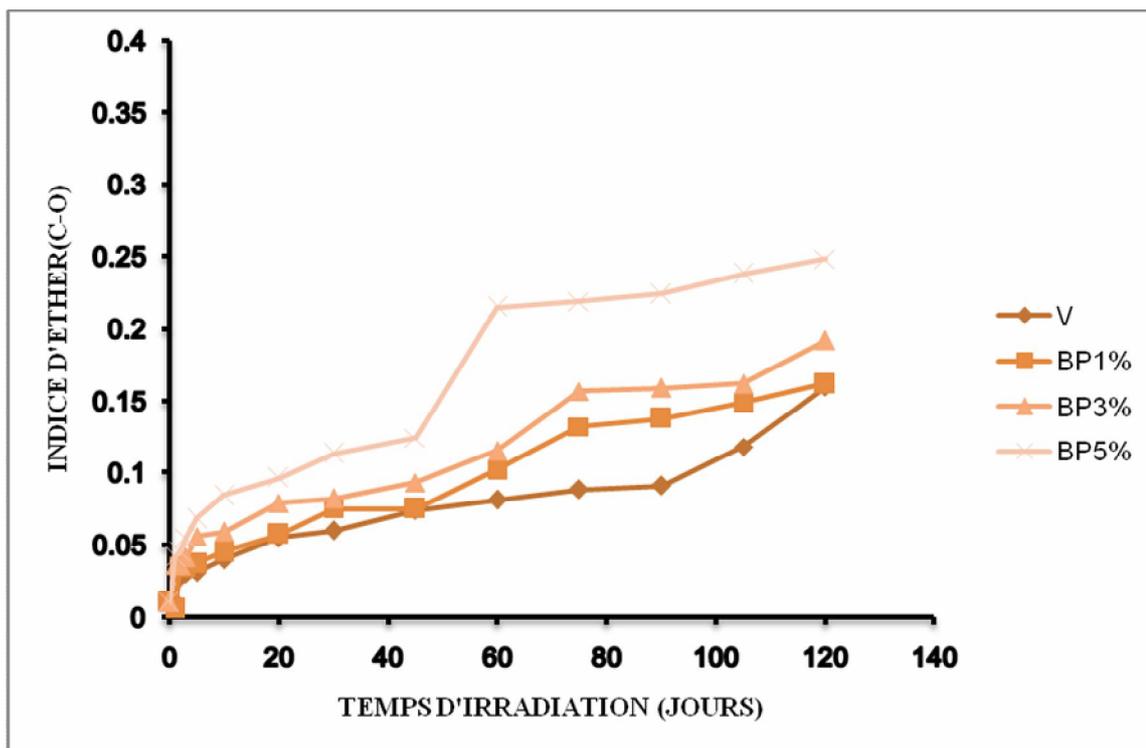


**FIGURE III.23:** Effet de la concentration de la benzophénone sur l'indice de carbonyle.

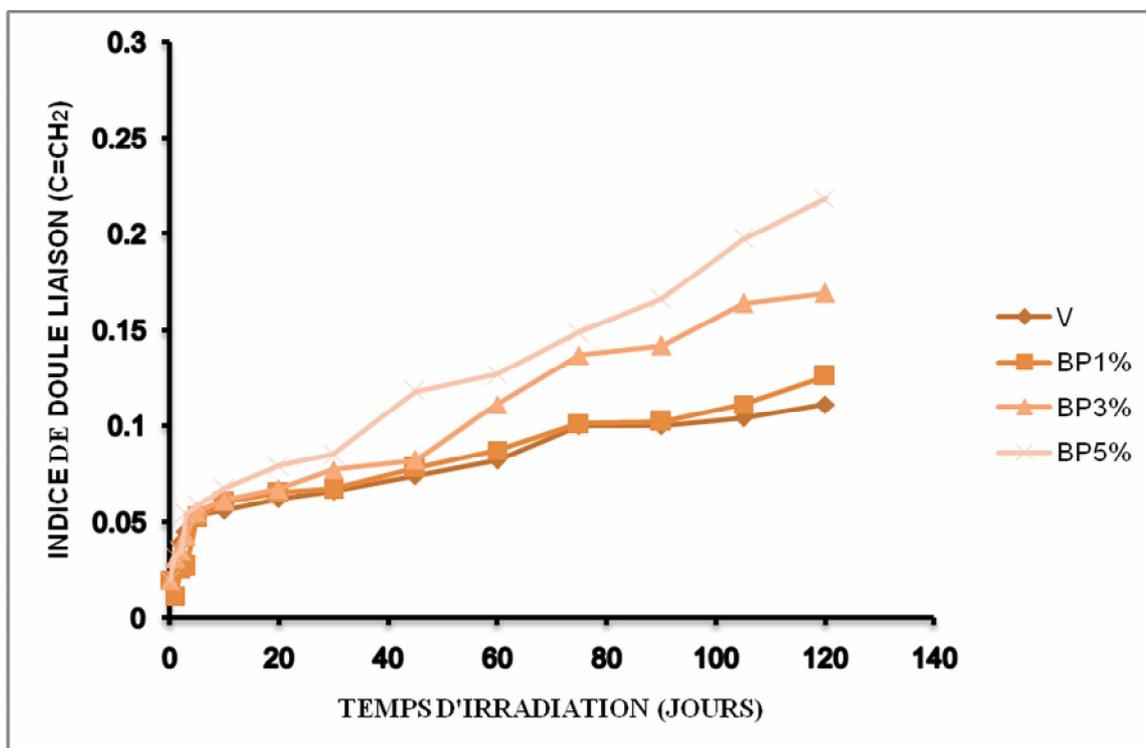


*FIGURE III.24: Effet de la concentration de la benzophénone sur l'indice d'hydroxyle.*

De l'autre côté, la détérioration provoquée par l'oxydation résultant de la substitution des liaisons (C-H) par les liaisons (C=O) dans la région amorphe du polymère, peut être responsable de la perte des propriétés mécaniques. Les changements dans la masse moléculaire peuvent être associés avec les ruptures de chaîne et les processus de recombinaison. Une diminution du poids moléculaires se passe lorsque la rupture des chaînes est le processus principal tandis que les réactions de recombinaison dominant la réticulation et la formation de gel [17,24].



*FIGURE III.25: Effet de la concentration de la benzophénone sur l'indice d'ether.*



*FIGURE III.26: Effet de la concentration de la benzophénone sur l'indice de la double liaison.*

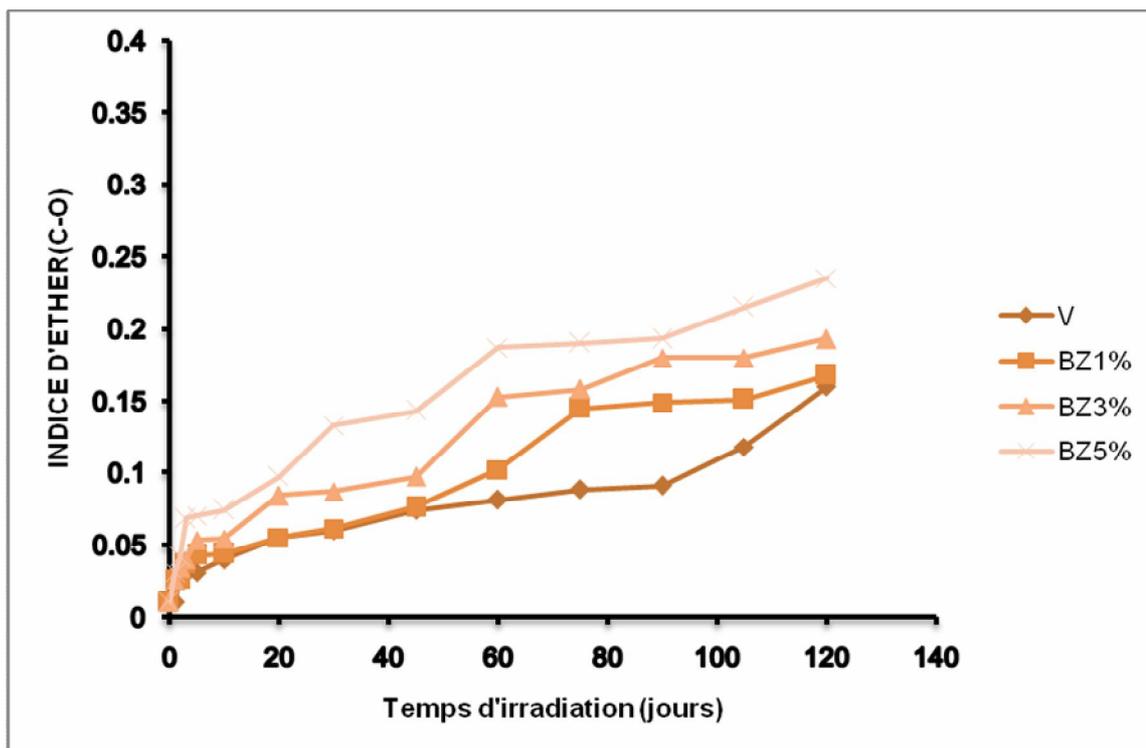


FIGURE III.27: Effet de la concentration de benzyle sur l'indice d'éther.

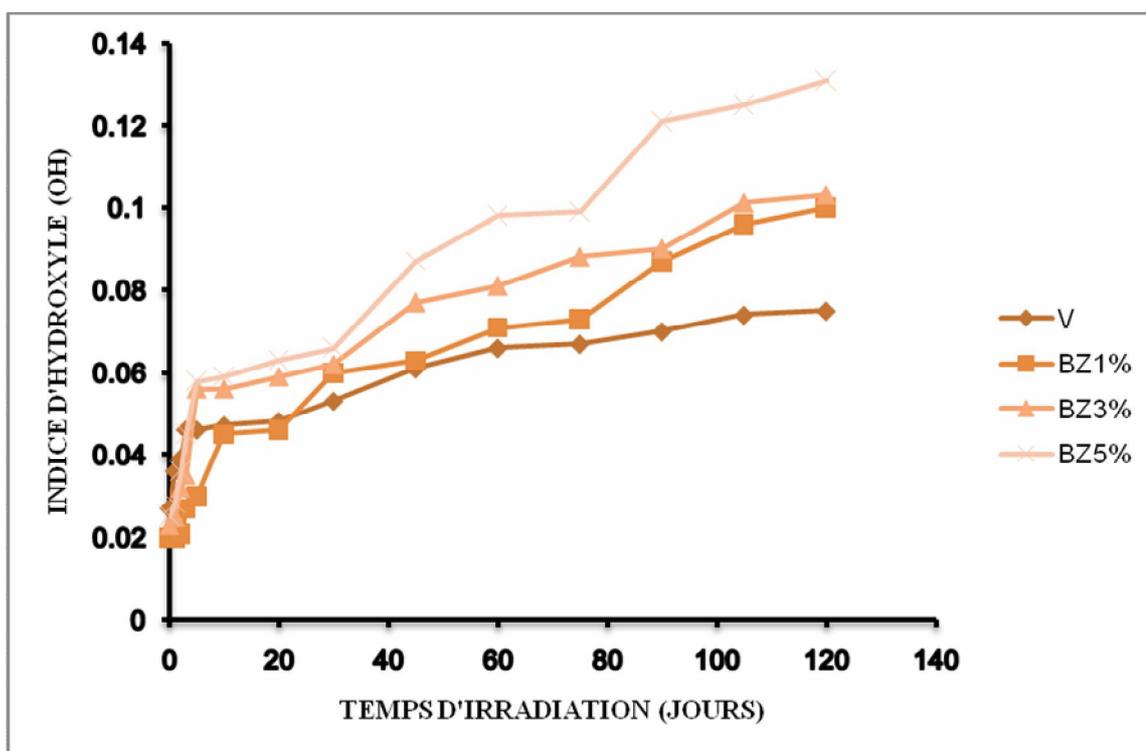
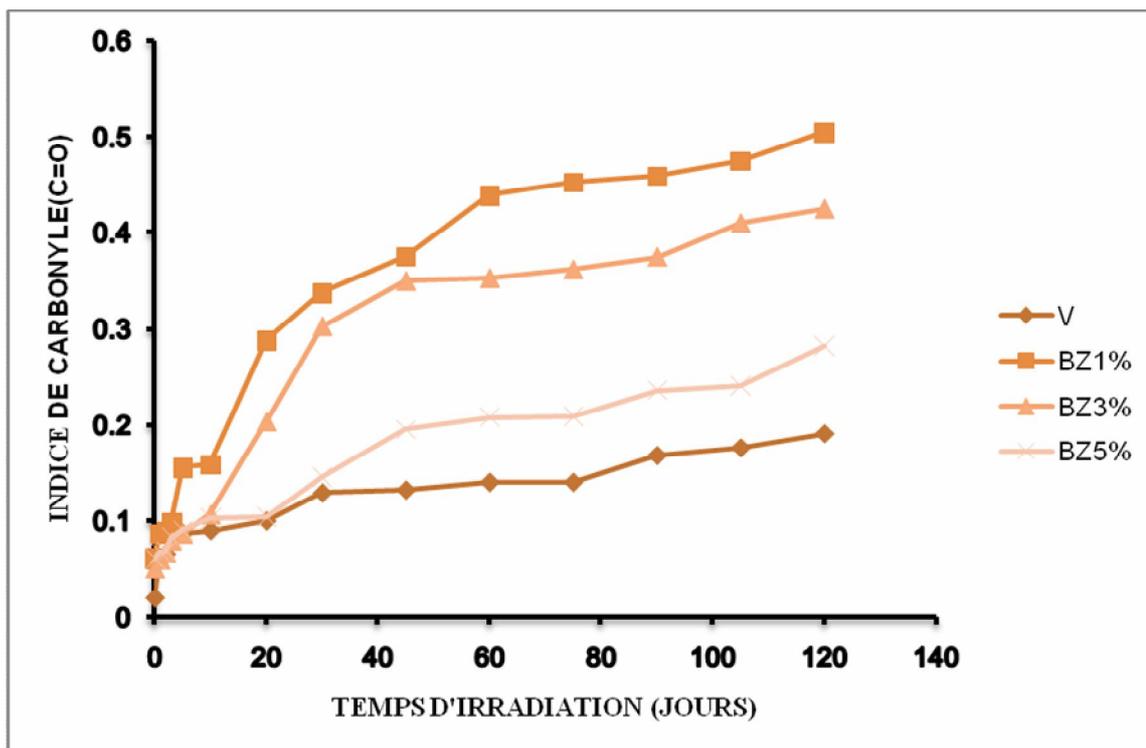
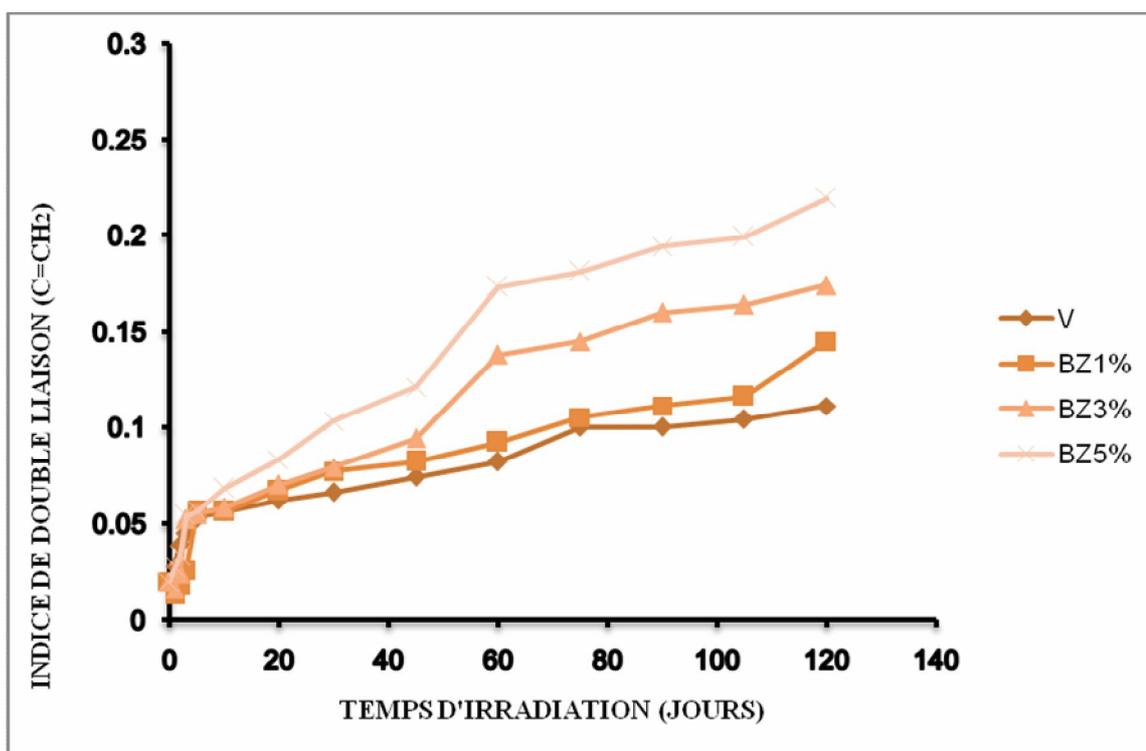


FIGURE III.28: Effet de la concentration de benzyle sur l'indice d'hydroxyle.



*FIGURE III.29: Effet de la concentration de benzyle sur l'indice de carbonyle.*



*FIGURE III.30: Effet de la concentration de benzyle sur l'indice de la double liaison.*

Lorsque la concentration de l'amorceur augmente dans le film du PEBD on observe:

- ✚ Une augmentation rapide de la bande d'absorption de la fonction carbonyle à  $1714\text{cm}^{-1}$ . Cette bande s'élargit au cours de la photodégradation résultant de la formation de plusieurs structures carbonylées (cétones, esters, acide etc....).
- ✚ Une augmentation de la vitesse de dégradation lorsque la concentration de l'amorceur passe de 1 à 5% en masse.

Par ailleurs, l'augmentation de la durée d'irradiation conduit à une augmentation sensible de la photodégradation des films de polyéthylène. Les indices croît considérablement avec l'augmentation de la concentration du photoamorceur lorsque la durée d'irradiation est de 120 jours comme on le constate sur le tableau ci-après :

<i>Indice</i> Photoamorceur	Indice de carbonyle	Indice d'hydroxyle	Indice d'éther	Indice de la double liaison
<b>Thioxanthone 1%</b>	0,371	0,117	0,194	0,171
<b>Thioxanthone 3%</b>	0,480	0,141	0,285	0,211
<b>Thioxanthone 5%</b>	0,547	0,195	0,380	0,254
<b>Benzophénone 1%</b>	0,276	0,081	0,162	0,126
<b>Benzophénone 3%</b>	0,406	0,098	0,192	0,169
<b>Benzophénone 5%</b>	0,450	0,102	0,248	0,218
<b>Benzyle 1%</b>	0,282	0,100	0,168	0,145
<b>Benzyle 3%</b>	0,425	0,103	0,193	0,174
<b>Benzyle 5%</b>	0,505	0,131	0,235	0,219
<b>PEBD sans amorceur</b>	0,191	0,075	0,160	0,111

# CONCLUSION

Les matières plastiques constituent une source importante de la pollution de l'environnement. Elles posent de nombreux problèmes de l'élimination de leurs déchets. Pour cela nous avons réalisé cette étude dans un but d'accélérer la dégradation naturelle du polyéthylène par l'addition de photosensibilisateur pour réduire la pollution de l'environnement par ces matières plastiques.

En effet, la dégradation photo-oxydante des films de PE est efficacement accélérée par l'introduction de produits de faible masse moléculaire telle que les cétones aromatiques, comme indiqué par l'analyse chimique à l'échelle moléculaire par spectroscopie infrarouge qui permet de suivre l'évolution de la photo-oxydation du matériau et d'identifier les groupes fonctionnels résultant de la photo-oxydation du PEBD.

Notre travail a montré que l'additif a une certaine influence sur la photodégradation du polyéthylène dans les conditions naturelles mais reste insuffisant pour la décomposition totale des chaînes macromoléculaires et nécessitent des durées d'exposition beaucoup plus longues. Ceci peut provenir de l'effet écran du photosensibilisateur qui limite la pénétration du rayonnement UV d'une part et de la migration du sensibilisateur vers la surface en raison de l'incompatibilité entre les deux structures, d'autre part.

Ainsi, nous avons étudié l'influence des différents paramètres : Le temps d'irradiation, la nature du photoamorceur et la concentration du photoamorceur sur la réaction de dégradation photo-oxydante.

L'analyse des résultats obtenus au cours de cette étude nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

L'amélioration de la dégradation de PE et la formation des chromophores a été observée en présence de photosensibilisateur. La thioxanthone est plus efficace que la benzophénone et le benzyle à cause probablement d'une plus forte absorption des radiations dans le domaine 360-400 nm.

L'action de cétones sur la photodégradation du PE est causée par l'interaction entre la cétone excitée et le site actif du polymère (hydrogène tertiaire ou allylique) qui conduit à l'accélération de la photo-oxydation par l'augmentation des sites réactifs sur les chaînes de polyéthylène.

Les additifs jouent un rôle principal dans l'étape d'amorçage de la photodégradation mais les photo-produits absorbants (cétones, hydroperoxydes, doubles liaisons, etc....) formés au cours de l'irradiation à l'air ont un effet synergétique sur le processus de dégradation.

- ✚ La concentration élevée du photoamorceur permet d'augmenter sensiblement la vitesse de la réaction de dégradation et d'augmenter le taux de dégradation par rapport au polymère vierge.

- ✚ La cinétique de la réaction de photodégradation se développe plus rapidement lorsqu'on augmente la concentration de l'amorceur.

# *ANNEXE*

## **CARACTERISATION DES GROUPES FONCTIONNELS PAR SPECTROSCOPIE IR/TF**

Dans notre étude, la spectroscopie IR a été utilisée pour identifier les groupes fonctionnels formés au cours du vieillissement naturel sur les chaînes de polyéthylène et pour suivre l'avancement de la réaction de photodégradation du polyéthylène sans additif et en présence d'amorceur durant l'exposition à la lumière naturelle.

La figure **III.31** représente les spectres IR des films de polyéthylène vierge et avec l'amorceur (5%) (Thioxanthone, benzophénone et le benzyle successivement) après différents temps d'irradiation.

### **DOMAINE DES VIBRATIONS DES CARBONYLES**

Au cours de l'irradiation du polyéthylène, on note l'apparition d'une bande à  $1714\text{ cm}^{-1}$  qui est principalement attribuée aux acides carboxyliques et aux cétones. L'évolution de cette bande est accompagnée par la formation de deux épaulements vers  $1731\text{ cm}^{-1}$  et  $1784,8\text{ cm}^{-1}$  qui peuvent être attribués aux groupes aldéhydes et esters.

### **DOMAINE DE VIBRATION DES GROUPEMENTS HYDROXYLES**

Lors de la photodégradation du PE on observe l'augmentation d'une large bande centrée à  $3400\text{ cm}^{-1}$ .

Les photo-produits hydroxylés responsables de cette absorption, s'accumulent régulièrement au cours de l'irradiation, mais n'atteignent que des absorbances relativement faibles. Ce massif à  $3400\text{ cm}^{-1}$  serait attribuable aux hydroperoxydes liés, par pont d'hydrogène mais aussi à d'autres photo-produits tels que les alcools.

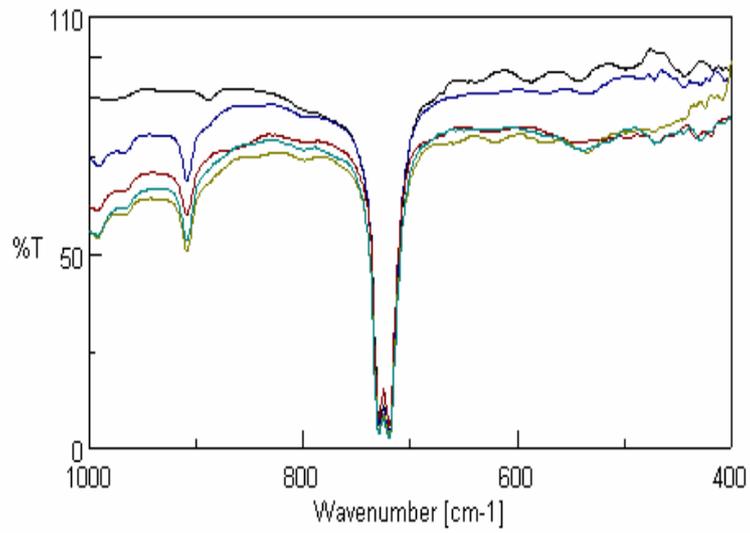
### **DOMAINE DES INSTAURATIONS**

Les nombreuses bandes d'interférence présentes sur les spectres IR n'ont pas permis de suivre l'évolution des bandes de faible intensité à  $885$  et  $965\text{ cm}^{-1}$ , correspondant respectivement aux instauration vinylidènes ( $>\text{C}=\text{CH}_2$ ) et vinylènes ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ).

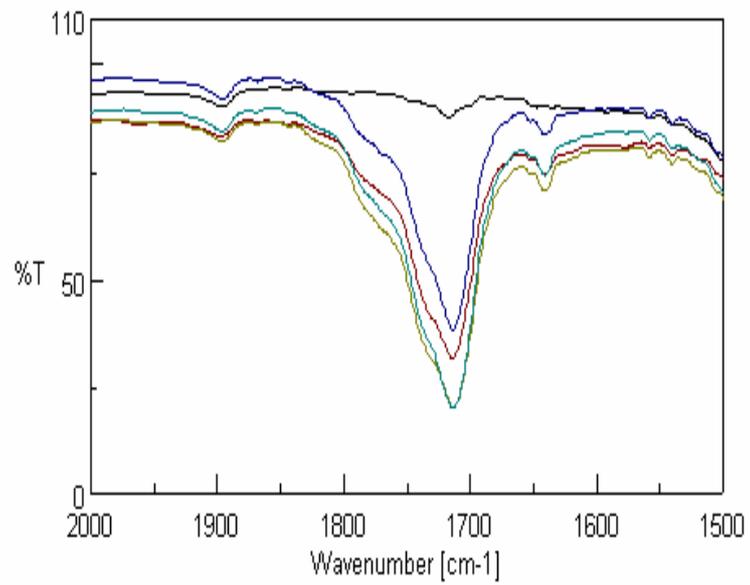
Par contre, la bande à  $912\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux groupements vinyles provenant de la réaction de Norrish type II des composés cétoniques se distingue très nettement dans cette région.

**POLYETHYLENE BASSE DENSITE SANS AMORCEUR**

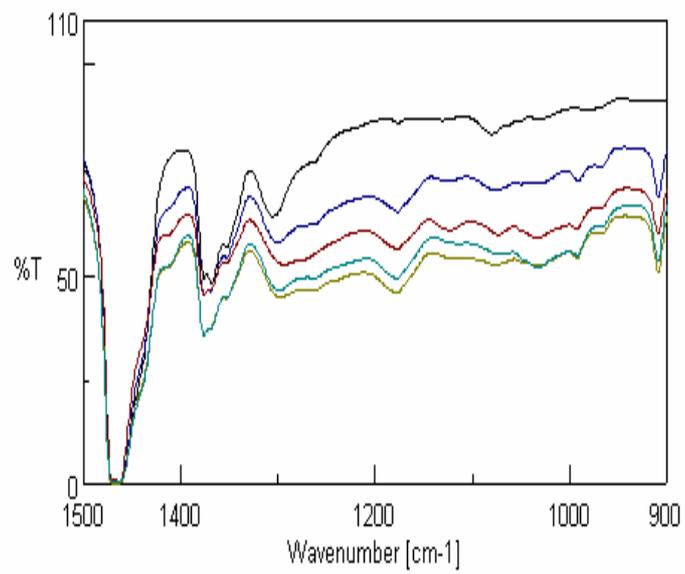
**LA DOUBLE LIAISON VINYLIQUE**



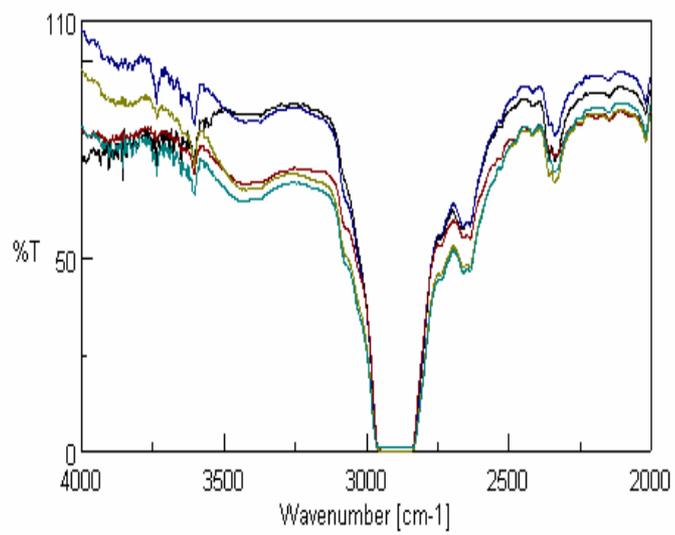
**GROUPE CARBONYLE**



### GRUPE ETHER

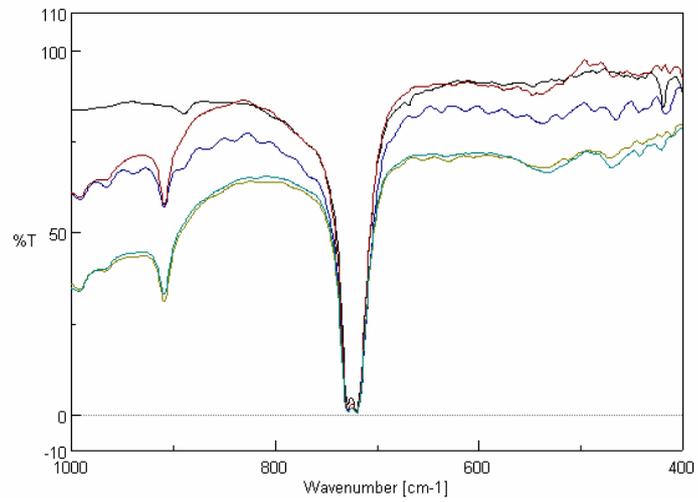


### GRUPE HYDROXYLE

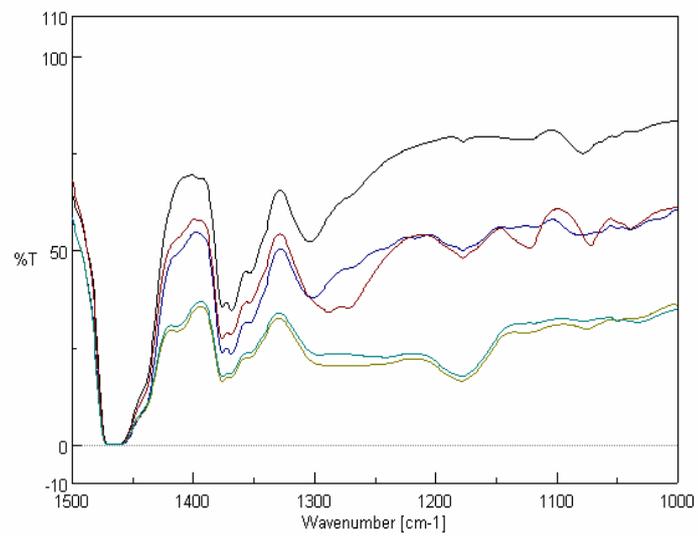


**POLYETHYLENE BASSE DENSITE EN PRESENCE DE LA THIOXANTONE**  
**5%**

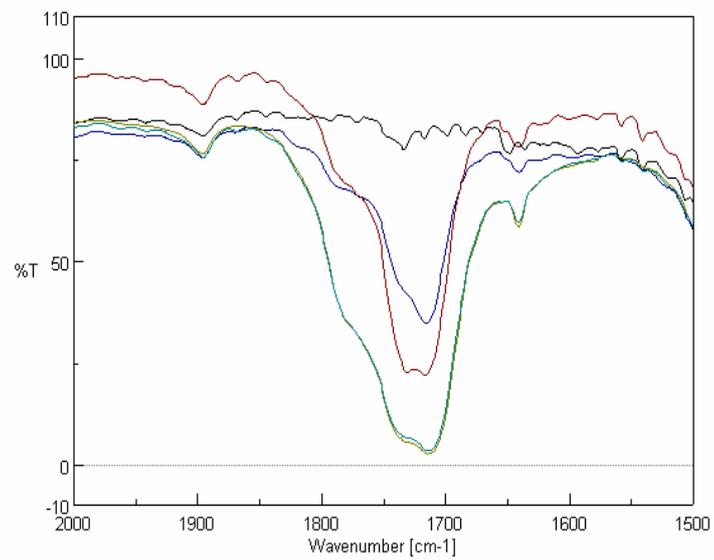
**LA DOUBLE LIAISON VINYLIQUE**



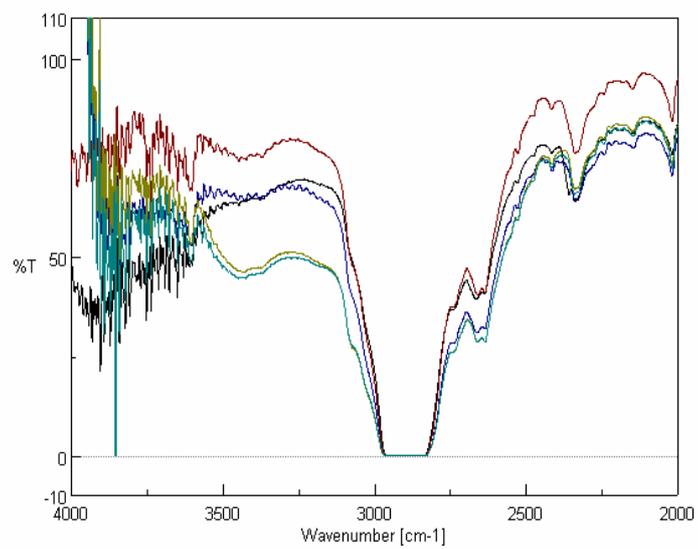
**GROUPE ETHER**



## GROUPES CARBONYLE

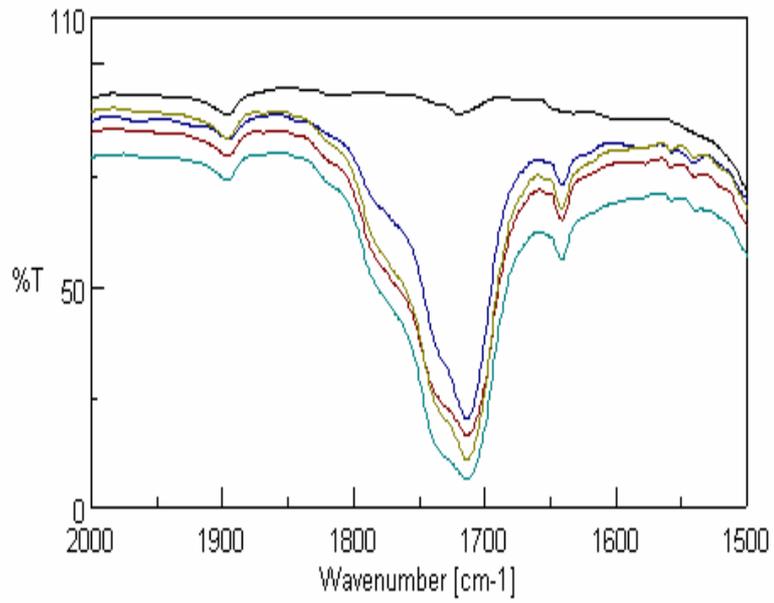


## GROUPES HYDROXYLE

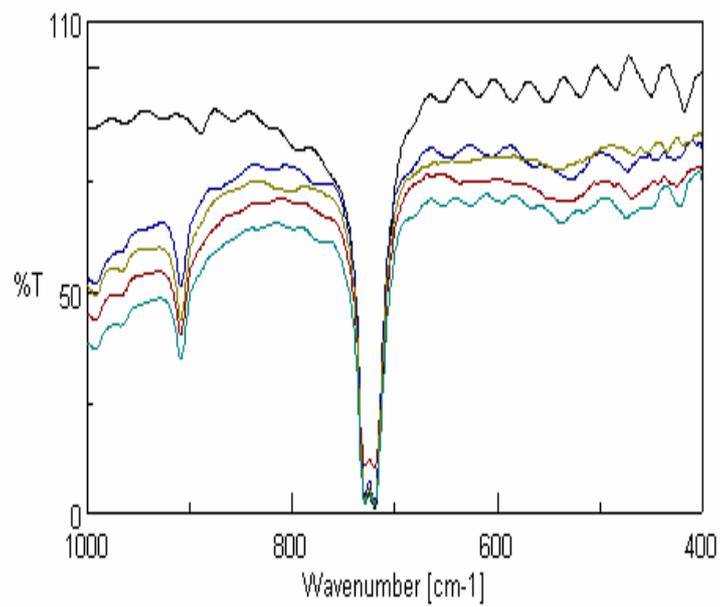


**POLYETHYLENE BASSE DENSITE EN PRESENCE DU BENZYLE 5%**

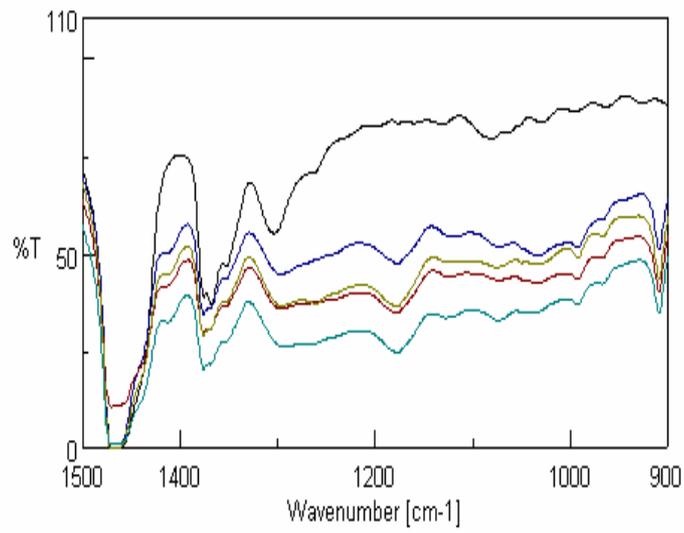
**GROUPE CARBONYLE**



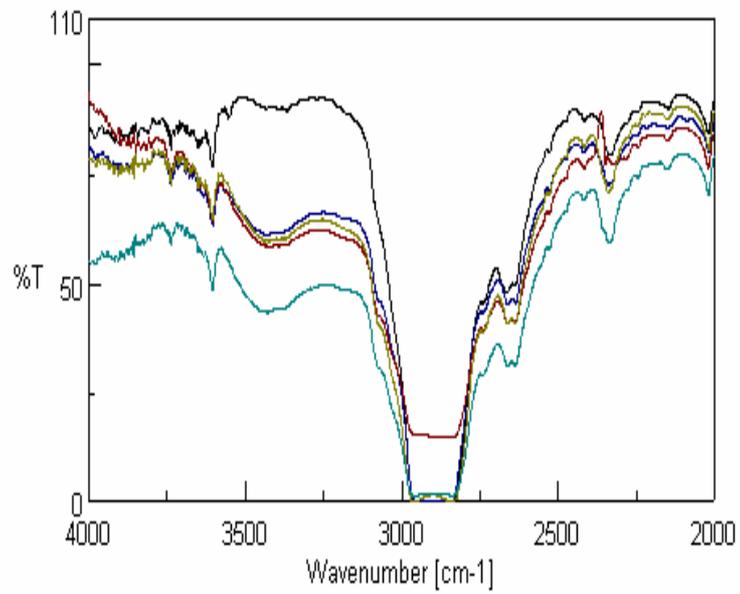
**LA DOUBLE LIAISON VINYLIQUE**



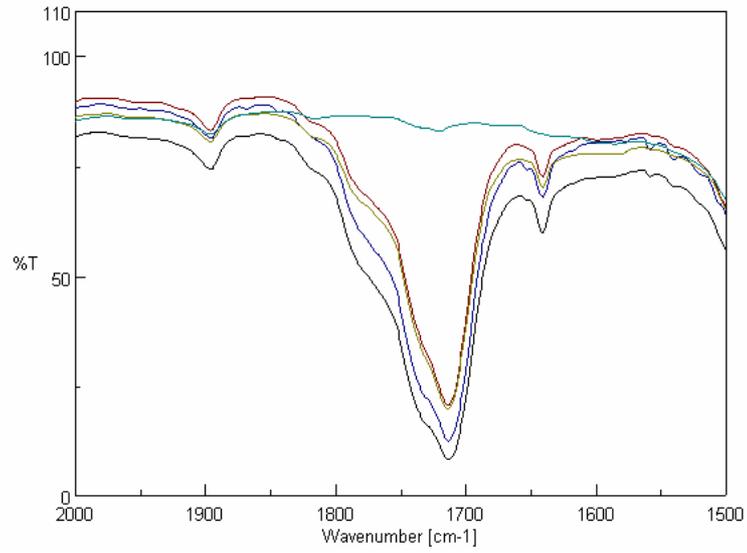
### GROUPE ETHER



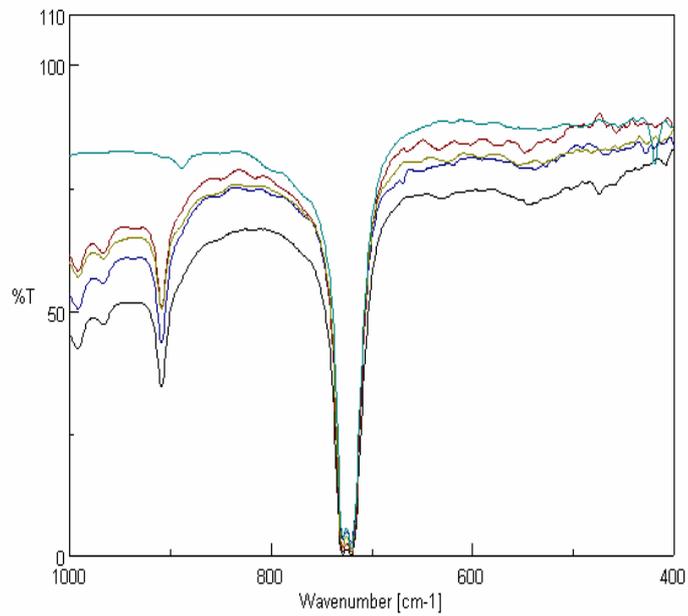
### GROUPE HYDROXYLE



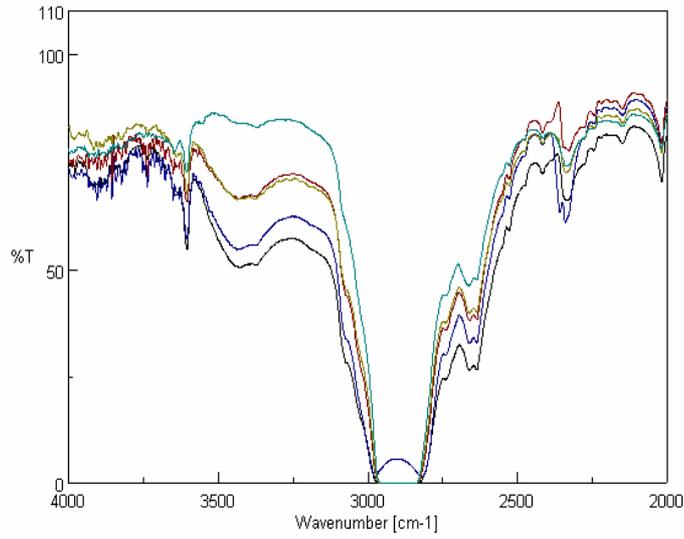
**POLYETHYLENE BASSE DENSITE EN PRESENCE DE LA BENZOPHENONE 5%**  
**GROUPE CARBONYLE**



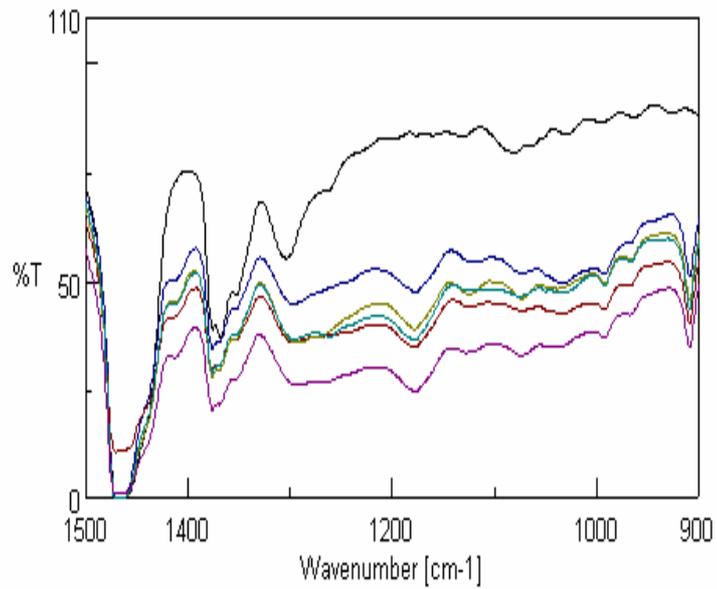
**LA DOUBLE LIAISON VINYLIQUE**



### GRUPE HYDROXYLE



### GRUPE ETHER



***FIGURE III-31: Spectres IR des films de PEBD superposés à différents temps de la photodégradation.***

La superposition des spectres IR montre l'augmentation de la bande d'absorption du groupement carbonyle centrée à  $1714\text{ cm}^{-1}$  avec le temps de la photodégradation. Par ailleurs, on remarque également l'évolution des autres bandes caractéristiques des fonctions vinyliques (C=C) situées entre  $915\text{-}905\text{ cm}^{-1}$  et la bande de l'éther située à  $1300\text{ cm}^{-1}$  et la bande des groupes hydroxyles situé entre  $3350\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  successivement.

Le suivi de l'augmentation de la bande est réalisé jusqu'à la saturation de la bande d'absorption. Il faut remarquer que la bande d'absorption des groupes carbonyles est la plus sensible et constitue un moyen d'évaluation de la dégradation. Cette bande s'élargit au fur et à mesure que la dégradation progresse résultant de la formation d'autres structures carboxyliques telles que les esters, les lactones, les peresters puisque cette bande d'absorption s'étale entre  $1900\text{ cm}^{-1}$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$  avec différents épaulements confirmant la présence de plusieurs groupes fonctionnels carboxyliques. La proportion de ces différents groupes carboxyliques est plus importante en présence de photosensibilisateurs.

*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. *Photochem. Photobiol A: Chemistry* 163 (2004) 547–556.
2. A.A .Basfar, K. M. Idriss Ali. Natural weathering test for films of various formulations of low density polyethylene (LDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE) . *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 437-443.
3. X u Zhao. Zongwei Li. Yi Chen. Liyi Shi. Yongfa Zhu. Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene plastic under UV and solar light irradiation. *Molecul. Catalys A: Chemical* 268 (2007) 101–106.
4. H. Kaczmarek. D. Oldak, A. Podgorski. Photochemical properties of polyethylene modified by low- molecular organic compounds. *Polymer J.* Vol.35 (2003). No.8. 634-639.
5. Ibnelwaleed A. Hussein. Rheological investigation of the influence of molecular structure on natural and accelerated UV degradation of linear low density polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* 92(2007) 2026-2032.
6. Ayako Torikai. Hirose Hasegawa. Accelerated photodegradation of poly(vinyl chloride). *Polym. Degrad. Stab.* 63 (1999) 441-445.
7. Jaykisor Pal. Anup Ghosh. Harpal Singh .Environmentally degradable LLDPE/esterified styrene maleic anhydride (ESMA) blends. *Europ. Polym. J.*44 (2008) 1261-1274.
8. P. K. Roy. P. Surekha. C. Rajagopal. S. N.Chatterjee. V. Choudhary. Effect of benzyl and cobalt stearate on the aging of low-density polyethylene films. *Polym. Degrad. Stab.* 90 (2005) 577-585.
9. J. V. Gulmine. P. R. Janissek. H. M.Heise. L. Akcelrud. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. *Polym. Degrad. Stab.* 79 (2003) 385-397.
10. P. K. Roy . P. Surekha. R. Raman. C. Rajagopal. Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behavior of LDPE. *Polym. Degrad. Stab* 94 (2009) 1033-1039.
11. Vladimir Sedlarik. Nabanita Saha. Petr Saha. Lactose-filled composites of metallocene linear low –density polyethylene and their degradation in the composting environment. *Polym. Degrada .Stab.* 91 (2006) 2039-2045.
12. X u Zhao. Zongwei , Li. Yi Chen. Liyi Shi. Yongfa Zhu. Enhancement of photocatalytic degradation of polyethylene plastic with CuPc modified TiO<sub>2</sub> photocatalyst under solar light irradiation. *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 1825-1829.
13. M. Scorponi, S. Cimmino, M. Kaci. Photo-stabilisation mechanism under natural weathering and accelerated photo-oxidative conditions of LDPE films for agricultural applications. *Polym .Vol* 41 (2000) 7969-7980.
14. P.K. Roy. P. Surekha . C. Rajagopal . V. Choudhary .Effect of cobalt carboxylates on the photo-oxidative degradation of low-density polyethylene. Part-I. *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 1980-1988.
15. A. S. F.Santos. J. A. M .Agnelli. D. W. TrevisanS. Manirich.Degradation and stabilization of polyolefins from municipal plastic waste during multiple

extrusions under different reprocessing conditions. *Polym. Degrad. Stab.* 77 (2002) 441-447.

16. Aamer Ali Shah, Fariha Hasan, Abdul Hameed, Safia Ahmed. *Biotechnol. Adv.* 26 (2008) 246-265.

17. Baljit Singh, Nisha Sharma. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 561-584.

18. Zongwei Li, Yi Chen, Liyi Shi, Yongfa Zhu. Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene plastic under UV and solar light irradiation. *Molecul. Catalys A: Chemical* 268 (2007) 101-106.

19. M. A. Salem. Mechanical Properties of UV-Irradiated Low-Density Polyethylene Films Formulated With Carbon Black and Titanium Dioxide. *Egypt. J. Sol.*, Vol. (24), No. (2), (2001).

20. R. Arnaud, P. Dabin, J. Lemaire, S. Al-Malaika, S. Chohan, M. Coker, G. Scott, A. Fauve, A. Maaroufi. Photooxidation and biodegradation of commercial photodegradable polyethylenes. *Polym. Degrad. Stab.* 46 (1994) 211.

21. D. Briassoulis, A. Aristopoulou, M. Bonora, L. Verlodt. Degradation characterization of agricultural low-density polyethylene. *Biosyst. Engineering* (2000) 88 (2) 131-143.

22. Ann-Christine Albertsson, Camilla Barenstedt et Sigbritt Karlsson. Susceptibility of enhanced environmentally degradable polyethylene to thermal and photo oxidation. *Polym. degrad. stab.* 37 (1992) 163-171.

23. Farideh Khabbaz, Ann Christine Albertsson et Sigbritt Karlsson. Trapping of volatile low molecular weight photoproducts in inert and enhanced degradable LDPE. *Polym. degrad. Stab.* (1998) 329-342.

24. A. Sanchez-Solis, M. R. Estrada. On the influence of sands on low density polyethylene photodegradation. *Polym. Degrad. Stab.* 52 (1996) 305-309.

25. P.K. Roy, P. Surekha, C. Rajagopal, V. Choudhary. Studies on the photo-oxidative degradation of LDPE films in the presence of oxidized polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 1151-1160.

26. J. Pospisil, Z. Horak, J. Pilar, N. C. Bimingham, H. Zweifel, S. Nespurek. Influence of testing conditions on the performance and durability of polymer stabilizers in thermal oxidation. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 82 (2003) 145-162.

27. J. Pospisil, S. Nespurek. Photostabilization of coatings. Mechanisms and performance. *Prog. Polym. Sci.* Vol 25 (2000) 1261-1335.

28. Jacques Sampers. Importance of weathering factors other than UV radiation and temperature in outdoor exposure. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 76 (2002) 455-465.

29. Fabrice Goubin. Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques : Application à la recherche d'absorbeurs UV inorganiques de deuxième génération. Thèse de doctorat (2003). Université De Nantes- France.

30. P. Pichap. Photochimie et l'environnement. *Photochimie* 94. L'actualité chimique. Supplément au N°7. Décembre 1994. P64-82.

31. A. L. Andrady, S. H. Hamid, X. Hu, A. Turikai. Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* Vol 46 (1998) 96-103.

32. L. Andrady, S. H. Hamid, A. Turikai. Effects of climate change and UV-B on materials. *Photochem. Photobiol. Sci.* Vol 2 (2003) 68-72.
33. T. Corrales . F. Catalina, C. Peinado, N.S. Allen, E. Fontan. Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes:interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 147 (2002) 213–224.
34. Zoubida Saadi. Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation - Etude de l'écotoxicité de ces polymères. Thèse de doctorat en Chimie et Physico-chimie des Polymères (2008). Université du Maine .
35. Antoine Longieras. Mise au point d'un milieu solide inerte pour l'étude de la biodégradation des polymères dans le compost. Thèse de Doctorat en chimie des matériaux(2005). Université de Reims Champagne Ardenne .
36. Andrej Krzan, Sarunya Hemjinda, Stanislav Miertus, Andrea Corti, Emo Chiellini . Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 2819-2833.
37. Jan pospisill. Photodegradation and photostabilization of polymers (1999) . Academy of sciences of the Czech Republic .
38. Ludovic Douminge. Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence .Thèse de doctorat en Sciences des Matériaux(2010). Université de La Rochelle.
39. Bouguedad Djaffar. Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l'éthylène propylène diene monomère (EPDM) .Thèse de doctorat en électrotechnique (2010). Université Mouloud Mammerin Tizi Ouzou.
40. Jean Pierre Mercier, Ernest Maréchal. *Traité des matériaux. Chimie des polymères. Synthèse Réactions, Dégradation.* Tome 13. Chapitre 10. EPFL-éditeur-Lausane-Suisse (1996).
41. T. Caykara, O. Güven. UV degradation of poly (methyl methacrylate) and its vinyltriethoxysilane containing copolymers. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 65 (1999) 225-229.
42. Fairouz Aberkane. Synthèse et caractérisation des photostabilisants contenant le motif 2-hydroxybenzophenone. Mémoire de magister (2005). Université de Batna.
43. Pieter Gijsman, Giacomo Vitarelle. Comparaison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene tetephtalate. *Polymer. Degrad. Stab.* Vol 65(1999) p433-441.
44. P. Dubois. *Plastiques modernes . Plastophysiochimie.* Tome I; Chapitre XII (1968).
45. Catherine L. Moad, Donald J. Winzor. Quantitative characterization of radiation degradation in polymers by evaluation of scission and cross-linking yields. *Prog. Polym. Sci.* Vol 23 (1998) p 759-813.
46. Boutamja Mabrouka. Synthèse et caractérisation d'un absorbeur UV. 2-hydroxy viyle benzophenone. Mémoire de magister (2006). Université de Batna.

47. H. D. Hoekstra, J. L. Spormaker, J. Breen, L. Audouin, J. Verdu. UV-exposure of stabilized and non stabilized HDPE films: physico-chemical characterisation. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 49 (1995) 251-262.
48. F. Gugumus. Re-evaluation of the stabilization mechanisms of various light stabilizer classes. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 39 (1993) 117-135.
49. F. Gugumus. New trends in polymer photostabilization. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 40 (1989) 255-317.
50. Ornella Zovi. Fonctionnalisation et photopolymérisation de l'huile de lin en vue de l'élaboration de nouveaux matériaux sans émission de composés organiques volatils (COV). Thèse de doctorat en chimie macromoléculaire (2009). Institut national des sciences appliquées de Rouen.
51. Rezzougui Younes. Etude comparative de greffes photochimique du Méthacrylate de méthyle et du styrène sur les films de Polyéthylène Basse Densité. Mémoire de magister en chimie organique (2010). Université de Batna.
52. Amit Gupta. Improving UV resistance of high strength fibers. Mémoire de magister (2005). Université de Carolina.
53. R. Geetha, A. Torikai, S. Nagaya, and K. Fueki, "Photo-oxidative degradation of polyethylene: Effect of polymer characteristics on chemical changes and mechanical properties. Part 1—Quenched polyethylene", *Polym. Degrad. Stab.* 19(1987), 279-292.
54. Sabaa Mohamed, Vieillessement naturel et artificiel des films en polyéthylène basse densité (PEBD) utilisés comme couvertures de serre agricoles. Thèse de doctorat en mécanique (1992). Université de Bordeaux I.
55. Robert. L. Feller. Accelerated Aging: Photochemical and thermal aspects. 1994.
56. A.O. Betancourt. Analyse, extraction et récupération de poly-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse. Mémoire de maîtrise en chimie (2008). Université du Québec.
57. R. R. Chandra, Renu Rustgi. Biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci.* Vol. 23(1998) 1273–1335.
58. S. Massey, A. Adnot, A. Rjeb, D. Roy. Action of water in the degradation of low-density polyethylene studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Polymer Letters* Vol.1, No.8 (2007) 506–511.
59. A. Albertsson, S. O. Andersson, S. Karlsson. The Mechanism of Biodegradation of Polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* 18 (1987) 73-87.
60. Colemba, F. F., Guillet, J. E., *Macromolécules* (1972), 5, 63.
61. E. Yousif, A. Hameed. Synthesis and Photostability Study of Some Modified Poly(vinyl chloride) Containing Pendant Benzothiazole and Benzimidazole Ring. *Int. J. chem.* Vol. 2(2010), No 1.
62. Norman S. Allen. Photopolymerisation and photoimaging science and technology pp.282-283. Elsevier Applied Science (1989) London.
63. A. Daro, M. Trojan, R. Jacobs. Degradation of polymer blends-IV. Naturel leathering of blends of low density with linear low density polyethylene. *Euro. Polym. J.* Vol. 26(1990), N°1, pp 47-52.

**64.** T. J. Kemp, R. A . Influence of transition metal-doped titanium (IV) dioxide on the photodegradation of polyethylene. *Polym.Degrad.Stab.* 91 (2006) 3020-3025.

**65.** Kaczmarek, A. Kamiska, M. Siviitek, S. Sanyal. Photoinitiated dégradation of polystyrene in the presence of low-molécular organic compounds. *Europ. Polym. J.* 36(2000) 1167-1173.

**66.** Murov S L, Camichael I, Hug GL. *Handbook of photochemistry* , 2<sup>nd</sup>. New York :Marcel Dekker (1993).

# RESUME

*Dans notre travail, nous avons étudié la dégradation à l'air des films de polyéthylène basse densité (PEBD) sous irradiation solaire en présence de différents photosensibilisateurs.*

*La cinétique de la photo-oxydation des films de polyéthylène a été suivie par spectroscopie IR à transformée de Fourier. Le pic du carbonyle, caractéristique de l'oxydation des films de PEBD augmente progressivement avec le temps d'exposition dans l'environnement naturel.*

*Pour évaluer la photodégradation des films de polyéthylène, une étude systématique de l'influence de plusieurs paramètres sur la cinétique de la réaction de dégradation a été réalisée, en particulier, l'effet des cétones aromatiques à faible poids moléculaire tels que la benzophénone (BP), la thioxanthone (Tx) et le benzyle (BZ) a été étudié, ainsi que les conditions d'irradiation sur la réaction de photodégradation.*

*Cette étude cinétique a permis de déterminer les systèmes les plus performants pour améliorer la photodégradation des films de polyéthylène et contribuer à la préservation de l'environnement de la pollution par les déchets plastiques.*

**Mots clés** : Polyéthylène, photodégradation, spectroscopie IR, environnement, photo-oxydation, cétones aromatiques, radiation solaire.

# ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة التفكك الضوئي لأفلام *PEBD* تحت الأشعة

الشمسية في وجود المنشطات الضوئية.

حركية الأكسدة الضوئية لأفلام البولي ايثيلان تمت دراستها عن طريق المطيافية تحت

الحمراء بمتابعة تطور عصابة الكربونيل المميزة لأكسدة البولي ايثيلان الحساسة لأقل

التفككات التي يخضع لها البوليمير.

لتتبع حركية التفكك الضوئي لهذه الأفلام. أنجزت دراسة موازية

لتأثير مضافات من مركبات عضوية ذات كتل مولية منخفضة

(البنزوفينون، التيوكسنتون، البنزين) مع تغيير شروط تعريضها للأشعة.

مكنتنا هذه الدراسة من التعرف على الطرق الأكثر نفعاً لزيادة التفكك

للأفلام و حماية المحيط من التلوث بالنفايات البلاستيكية.