REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES



Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**

En chimie

Spécialité : Chimie macromoléculaire

Par :

GUEBLI Khaoula
HENNI Khouloud

Thème :

ÉTUDE DE DEGRADATION THERMIQUE D'UN POLYMERE SYNTHETIQUE

Evalué à distance devant le jury composé de :

AZIZI Ahmed	MCA	Université de Laghouat	Président
TURKMAN Meriem	MCB	Université de Médéa	Examinatrice
EULDJI Amel	MAA	Université de Médéa	Encadreur
MEDIA EL MAHDI	MCB	Université de Médéa	Co-encadreur

Année universitaire : 2020/2021

دراسة التحلل الحراري لبوليمر صناعي

ملخص

تم تخصيص هذا العمل البحثي لدراسة التعرض المحتمل للرضع للجسيمات البلاستيكية الدقيقة أثناء استهلاك تركيبات الحليب المحضرة في زجاجات البولي بروبلين (PP) للرضع (IFB). نوضح هنا أن IFB PP تطلق مواد بلاستيكية دقيقة ذات قيم أعلى من المطلوب. أظهرت دراسات السيناريو أن تعقيم PP IFB والتعرض لدرجة حرارة عالية للماء يزيد بشكل كبير من إطلاق اللدائن الدقيقة. أظهر اختبار IFB PP لمدة 30 يومًا تقلبات دورية في إطلاق الجسيمات البلاستيكية. لقد أثبتنا أن تعرض الأطفال للدائن الدقيقة أعلى مما تم التعرف عليه سابقًا بسبب انتشار منتجات PP المستخدمة في تحضير الصيغ.

كلمات مفتاحية: البولي بروبلين ، التحلل الحراري ، اللدائن الدقيقة ، المخاطر.

ÉTUDE DE DEGRADATION THERMIQUE D'UN POLYMERE SYNTHETIQUE

RESUME

Ce travail de recherche est consacré à étudier l'exposition potentielle des nourrissons aux microplastiques lors de la consommation de préparations lactées préparées dans des biberons en polypropylène (PP) pour nourrissons (IFB). Ici, nous montrons que les IFB PP libèrent des microplastiques avec des valeurs élevées qu'aux exigences. Des études de scénarios ont montré que la stérilisation PP IFB et l'exposition à de l'eau à haute température augmentent considérablement la libération de microplastiques. Un test de 75 jours sur les IFB PP a montré des fluctuations périodiques de la libération de microplastiques. Nous démontrons que l'exposition des nourrissons aux microplastiques est plus élevée que ce qui était précédemment reconnu en raison de la prévalence des produits à base de PP utilisés dans la préparation des formules.

Mots clés : Polypropylène, dégradation thermique, microplastiques, risque.

THERMAL DEGRADATION STUDY OF A SYNTHETIC POLYMER

ABSTRACT

This research work is devoted to studying the potential exposure of infants to microplastics during the consumption of milk formulas prepared in polypropylene (PP) infant (IFB) bottles. Here we show that the IFB PP release microplastics with higher values than required. Scenario studies have shown that PP IFB sterilization and exposure to high temperature water significantly increases the release of microplastics. A 75-day IFB PP test showed periodic fluctuations in microplastic release. We demonstrate that the exposure of infants to microplastics is higher than previously recognized due to the prevalence of PP products used in the preparation of formulas.

Key words: Polypropylene, thermal degradation, microplastics, risk.

REMERCIEMENTS

Nous tenons tout d'abord à remercier, le bon DIEU, pour nous avoir donné le courage et la détermination nécessaire pour finaliser ce travail de recherche qui compte tant pour notre avenir intellectuel et professionnel.

Nous tenons tout particulièrement à adresser nos vifs remerciements à notre directrice de thèse, Madame EULDJI Amel, pour ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'elle trouve ici l'expression de notre profond respect.

C'est avec une certaine sincérité que nous voudrions remercier notre co-promoteur Monsieur le docteur MEDIA El Mahdi pour nous avoir proposé ce sujet de recherche, et qui a sacrifié de son temps pour nous suivre. Qu'il trouve ici l'expression de notre sincère reconnaissance.

Nous sommes très sensibles à l'honneur que nous a fait Monsieur AZIZI Ahmed, maitre de conférences à l'université de Laghouat, pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de présider le jury.

Nos remerciements s'adressent également à Madame TERKMAN Meriem pour nous avoir honoré de sa présence en acceptant de juger ce travail. Ses critiques et suggestions seront certainement constructives.

Ce serait manquer à un devoir très important que de ne pas remercier Monsieur le directeur du hall technologique, Monsieur MOULOUD Sofiane, pour son agréable accueil, ainsi qu'à Madame BENHAOUA Meriem, la responsable des analyses chimiques du hall, pour les analyses FTIR de nos échantillons.

Et à la fin, nous remercions toutes les personnes qui nous ont soutenu, de près ou de loin, tout au long de notre cursus.

DEDICACES



Je dédie ce travail de recherche ;

A mon père Tayab, qui a fait de son mieux pour atteindre ce niveau ;

A ma mère YAICH Aîcha, qui a consacré tout ce qu'elle possède pour ma réussite ;

A mes chères sœur Assma, Soumia, Leîla et Zahra ;

A mes chers frères Mohammed et Abdelnnour ;

A mes amies BENSEDGA Hayat et BENGAGA Kaouthar qui ont passé de belles années avec moi et qui m'ont soutenu souvent.

A mon encadreur EULDJI Amel, qui a consacré tout ce qu'elle possède pour me motiver et me soutenir.



DEDICACES



Je dédie ma remise de diplôme et toute ma joie à ceux qui ont récolté les épines de mon cheminpourm'ouvrir la voie de la science

" Ma Mère et Mon Père "

À mon mari et partenaire de ma vie Mourad

À mes sœurs Kawthar, Wedad, Sondos, Radhia et mon cher frère Mohamed

Et à ma fille nouveau-née Dhikra

Je remercie particulièrement mon encadreur, Euldji Amel, qui était un symbole de don et de sacrifice.



SOMMAIRE

Abstract/Résumés/ملخص	
Remerciements	
Dédicaces	
Sommaire	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des schémas	
INTRODUCTION GENERALE	
1. Contexte de l'étude	a
2. Objectifs du mémoire et organisation du manuscrit	b
PARTIE 1 : ETAT DE L'ART	
CHAPITRE I : POLYPROPYLENE	
I.1. Introduction	2
I.2. Définition du polypropylène	2
I.3. Réaction de polymérisation	3
I.4. Stéréospécificité	5
I.5. Additifs	7
I.5.1. Antioxydants	7
I.5.2. Récupérateurs d'acide	8
I.5.3. Désactivateurs de métaux	9
I.5.4. Stabilisateurs de lumière	9
I.5.5. Produits ignifuges	11
I.5.6. Colorants	12
I.6. Emballages en PP	13

SOMMAIRE

I.6.1. Plastiques vs autres matériaux d'emballage	13
I.6.2. Utilisation du polypropylène dans les emballages	14
I.6.3. Emballage rigide	15
I.7. Sécurité et santé	17
I.7.1. Substances dangereuses	18
a. Polypropylène	18
b. Propylène	18
c. Émissions de COV	18
d. Additifs	21
I.7.2. Eau potable	23
I.7.3. Applications en contact alimentaire	24
a. Réglementation américaine sur les emballages	24
b. Règlements canadiens sur les emballages	25
c. Réglementation européenne sur les emballages	25
I.8. Conclusion	26
CHAPITRE II. DEGRADATION DE POLYPROPYLENE	
II.1. Introduction	28
II.2. Les microplastiques et leur impact sur la santé	28
II.3. Dégradation du polypropylène PP	32
II.3.1. Mécanisme de la dégradation en l'absence d'oxygène	32
a. Amorçage	32
b. Propagation et rupture	32
c. Réticulation	33

SOMMAIRE

d. Facteurs influençant le rapport G (S) / G (X)	35
II.3.2. Mécanisme de la dégradation en présence d'oxygène	39
a. Schéma d'oxydation du polypropylène	39
b. Comportement cinétique	43
II.4. Conclusion	48
BIBLIOGRAPHIE	49
PARTIE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE	
CHAPITRE III. PROBLEMATIQUE ET MODE OPERATOIRE	
III.1. Introduction	58
III.2. Réalisation du montage	58
III.3. Caractérisation des échantillons	59
III.3.1. Spectroscopie FTIR	59
III.3.2. Spectroscopie d'absorption UV-Visible	60
III.4. Conclusion	61
CHAPITRE IV. RESULTATS & DISCUSSION	
IV.1. Introduction	62
IV.2. Formulation	62
IV.2.1. Choix de la matière de base (PP)	62
IV.2.2. Additifs	64
a. Charges et renforts	64
b. Agents de nucléation et de clarification	66
c. Colorants	66
d. Retardateurs de flamme	67

e. Autres additifs	67
IV.3. Interprétation des spectres FTIR	68
IV.4. Interprétation des spectres UV-Visible	73
IV.5. Conclusion	74
BIBLIOGRAPHIE	76
CONCLUSION GENERALE	
Conclusions de la thèse	77

LISTE DES FIGURES

PARTIE 1 : ETAT DE L'ART		
CHAPITRE I : POLYPROPYLENE		
I.1	Structure du propylène	3
I.2	Réaction de polymérisation	4
I.3	Molécules de propylène et de polypropylène	4
I.4	Ajout de propylène tête-à-queue à la propagation en chaîne du polypropylène	5
I.5	Ajout de propylène queue à queue à la propagation en chaîne du polypropylène	5
I.6	Configurations stéréochimiques du polypropylène	6
I.7	Structures moléculaires des antioxydants primaires phénoliques couramment utilisés	8
I.8	Exemples d'absorbeurs UV de benzotriazole utilisés dans le polypropylène	10
I.9	Changements de température au cours des étapes d'un incendie	11
I.10	Applications du polypropylène dans des emballages rigides	17
CHAPITRE II. DEGRADATION DE POLYPROPYLENE		
II.1	Parts du marché mondial des biberons à base de PP	29
II.2.	Exposition quotidienne des nourrissons aux microplastiques	31
II.3	Profil d' oxydation pour une réaction contrôlée par la réaction (1)	47
II.4	Profil d' oxydation pour une réaction contrôlée par la réaction (2)	47

LISTE DES FIGURES

PARTIE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE		
CHAPITRE III. PROBLEMATIQUE ET MODE OPERATOIRE		
III.1	Montage réalisant les cycles « chauffage-refroidissement »	58
CHAPITRE IV. RESULTATS & DISCUSSION		
IV.1	Part du PP dans la consommation mondiale de thermoplastiques	63
IV.2.	Coût volumique unitaire du PP par rapport aux autres thermoplastiques	64
IV.3	Spectre FTIR du plastique vierge du biberon à base de PP	69
IV.4	Spectre FTIR du 1er cycle de dégradation	70
IV.5	Spectre FTIR du 2ème cycle de dégradation	70
IV.6	Spectre FTIR du 3ème cycle de dégradation	71
IV.7	Spectre FTIR du 4ème cycle de dégradation	71
IV.8	Spectre FTIR du 5ème cycle de dégradation	72
IV.9	Spectre FTIR du 6ème cycle de dégradation	72
IV.10	Spectre FTIR du 7ème cycle de dégradation	73
IV.11	Spectre UV-Visible	74

LISTE DES TABLEAUX

PARTIE 1 : ETAT DE L'ART		
CHAPITRE I : POLYPROPYLENE		
I.1	Propriétés mécaniques du polypropylène avec diverses charges, renforts et modificateurs	13
I.2	Fumées émises lors de l'extrusion de ruban de polypropylène (absorbant Tenax)	19
I.3	Fumées émises lors de l'extrusion de ruban de polypropylène (absorbant Chromosorb)	20
I.4	Limites d'exposition professionnelle (États-Unis) pour certains composés	21
I.5	Migration des composants du polypropylène dans les extraits aqueux	24
CHAPITRE II. DEGRADATION DE POLYPROPYLENE		
II.1	Valeurs des taux de coupure et de réticulation pour un film de polypropylène irradié par rayonnement γ	34
PARTIE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE		
CHAPITRE III.PROBLEMATIQUE ET MODE OPERATOIRE		
III.1	Cycles « chauffage-refroidissement »	59
III.2	Fréquences infrarouges des composés chimiques et exemples de polymères les contenant	60
CHAPITRE IV. RESULTATS & DISCUSSION		
IV.1	Effet de forme dans les charges et renforts	65
IV.2.	Plage de charge normale pour les charges et renforts en polypropylène	65
IV.3	Effet de la nucléation sur les caractéristiques du polypropylène	66

LISTE DES SCHEMAS

PARTIE 1 : ETAT DE L'ART		
CHAPITRE II. DEGRADATION DE POLYPROPYLENE		
II.1	Dégradation radicalaire du polypropylène en l'absence d'oxygène	33
II.2	Dégradation du polypropylène dans un solvant en l'absence d'oxygène	38
II.3.a	Macroradicaux se combinant à l'oxygène pour former des radicaux peroxys	40
II.3.b	Décomposition des hydroperoxydes selon un mécanisme unimoléculaire	41
II.3.c	Evolution des produits d'oxydation vers des formes chimiquement plus stables	42
II.4	Réactions de dégradation oxydative du polymère	43

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les microplastiques (MP) sont une préoccupation mondiale [1-5] en raison de leur risque potentiel pour la santé humaine [6-9]. La consommation estimée de MP via la chaîne alimentaire et les voies d'inhalation varie de 74 000 à 211 000 particules par an aux États-Unis comme exemple [10] et des MP ont été détectés dans les selles humaines [11]. L'exposition aux MP peut induire une dysbiose du microbiote intestinal et un trouble du métabolisme des lipides chez la souris [12,13] et les MP submicrométriques peuvent pénétrer la barrière hémato-encéphalique des poissons, induisant des lésions cérébrales et des troubles du comportement [14].

La recherche sur les microplastiques s'est concentrée sur les principales sources de nourriture et d'eau (par exemple, les poissons) et le transfert potentiel de MP de l'océan aux humains via la chaîne alimentaire [10], mais on sait peu de choses sur la libération directe de MP à partir de produits en plastique. Deux produits spécifiques contenant des contenants en plastique (bouteilles d'eau en polyéthylène téréphtalate (PET) et sachets de thé en PET/nylon [15-18]) se sont avérés libérer des niveaux élevés de MP dans des conditions d'utilisation quotidienne.

Les MP de polypropylène (PP) représentaient 62,8% de tous les MP détectés dans les selles d'adultes, mais l'origine de ces MP est inconnue [11]. La production annuelle de PP représente environ 20 % de toute la production de plastique non fibreux [19] et le PP est considéré comme un plastique sûr qui convient à de nombreuses applications [20], de sorte qu'il est le plastique le plus largement utilisé dans la préparation des aliments [21].

Les biberons en PP (IFB) sont largement utilisés pour la préparation de biberons pour nourrissons. Les IFB sont régulièrement exposés à de l'eau à haute température et subissent des secousses pendant les procédures de préparation des formules.

Étant donné que la force de friction mécanique peut décomposer le PP en MPs [22-25], il existe un potentiel de libération de MP des IFB PP. Pour évaluer la prévalence des IFB PP, nous avons estimé l'exposition des nourrissons aux MP en élaborant un protocole pour quantifier et caractériser la libération de MPs PP par les IFB PP à l'aide d’un produit IFB PP représentatifs (marque Sansiro ALGO), représentant 20 % du marché algérien. Les effets de la température de l'eau, de la stérilisation et de l'utilisation répétée sur une période de 75 jours sur les niveaux de libération de MP ont été évalués. En combinant les données de libération de MP des IFB PP avec les taux locaux de non-allaitement et les volumes de consommation de lait, nous avons estimé l'exposition des nourrissons de 12 mois aux MP.

Ce travail est structuré en quatre chapitres dont :

CHAPITRE I : POLYPROLENE, consacré à l'exposition des généralités sur le polypropylène, les additifs mis en formulation lors de la préparation des articles en PP, et en élucidant les différentes règlementations quant au contact des aliments avec les emballages en plastique.

CHAPITRE II : DEGRADATION DE POLYPROPYLENE, consacré à l'étude de la dégradation théorique du polypropylène, sous différents agents de dégradation, en donnant au préalable quelques notions et informations sur la libération des microplastiques issues des biberons pour nourrissons à base de propylène.

CHAPITRE III : PROBLEMATIQUE ET MODE OPERATOIRE, qui a pour objectif de présenter d'une part, le mode opératoire suivi lors de notre étude de dégradation des biberons sous effet de la température et l'eau, et d'autre pas les méthodes de caractérisation des échantillons exposés aux agents de dégradation sous plusieurs cycles de dégradation.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION, qui est consacré à exposer les résultats obtenus des analyses faites de nos échantillons, et les discuter afin de répondre à la problématique composée. Des projections des notions cités dans les chapitres précédant vont être utiles afin de pouvoir enrichir les discussions.

PARTIE 1 :

ETATS DE L'ART

PARTIE 1 : ETAT DE L'ART

Cette partie rappelle les éléments indispensables à la compréhension et à l'étude du sujet. Un état de l'art sur le propylène comme emballage rigide utilisé dans l'élaboration des biberons pour nourrissons à travers une synthèse bibliographique est présenté dans le chapitre I, en détaillants tous ce qu'il faut retenir sur les additifs rajoutés à la mise en forme du PP, ainsi que les exigences des différentes règlementations quant aux emballages alimentaires en plastique.

Des éléments succincts mais indispensables sur la libération des microplastiques sont rappelés dans le Chapitre II, et notamment ceux intéressant leur libération dans la nourriture des nourrissons à travers les biberons, en détaillants les scénarios de dégradation théorique sous différents agents de dégradation.

CHAPITRE I :

POLYPROPYLENE

CHAPITRE I : POLYPROPYLENE

I.1. Introduction

Le nombre d'équipements utilisés dans la vie quotidienne a considérablement augmenté après l'invention des polymères synthétiques, notamment du caoutchouc styrène butadiène en 1930 et du PVC en 1936, et grâce à l'évolution rapide des technologies des polymères. Les polymères sont des matériaux inertes légers et ductiles, qui ont de bonnes propriétés mécaniques et thermiques, adaptés à une utilisation à diverses fins et sont très résistants à la corrosion.

Grâce à de telles propriétés, ils jouent un rôle essentiel et omniprésent dans de nombreux domaines industriels. Le polypropylène est un polymère thermoplastique, qui est utilisé dans une grande variété d'applications et devient de plus en plus important en raison de sa légèreté, de sa rigidité élevée, de sa durabilité et de sa résistance à la chaleur, de sa moulabilité, de sa recyclabilité et de son faible coût. [26]

I.2. Définition du polypropylène

Le polypropylène est un matériau thermoplastique polyvalent, compatible avec de nombreuses techniques de traitement et utilisé dans de nombreuses applications commerciales différentes. [27] C'est l'une des classes de thermoplastiques de base à la croissance la plus rapide, avec une croissance de part de marché de 6 à 7 %/an, et le volume de polypropylène produit n'est dépassé que par le polyéthylène et le chlorure de polyvinyle. [28,29]

Le coût modéré et les propriétés favorables du polypropylène contribuent à son fort taux de croissance. C'est l'un des thermoplastiques les plus légers (0,9 g/cc), de sorte qu'il faut moins de livres pour les pièces finies.

En raison de son rapport résistance/poids élevé, il est plus rigide que les autres polyoléfines. Il a la température de fusion la plus élevée (160-170°C ; 320-338°F) de tous les thermoplastiques de base et une meilleure résistance à la chaleur que les autres thermoplastiques bon marché ; le polypropylène non modifié, cependant, devient cassant à des températures inférieures à la température ambiante. [28, 30]

Son excellente résistance chimique inclut la résistance à la plupart des solvants organiques, à l'exception des agents oxydants très forts ; cependant, un ramollissement peut se produire en raison de la perméation de solvants chlorés et d'hydrocarbures. Sa bonne résistance à la fatigue le rend largement utilisé dans les "applications de charnières vivantes" - lors des tests, les sections minces orientées peuvent résister à plus d'un million de flexions répétées. Il n'est généralement pas sensible à la fissuration sous contrainte environnementale.

Sa limpidité est supérieure à celle des autres polyoléfines et de nombreuses qualités

peuvent résister aux méthodes de stérilisation couramment utilisées. [30, 31]

Le polypropylène est disponible dans une grande variété d'indices de fluidité, allant de 0,3 à plus de 1000 g/10 min., et il est facilement recyclé. Il peut être traité par pratiquement toutes les méthodes, y compris le moulage par injection, le moulage par soufflage, l'extrusion, le film soufflé et coulé et le thermoformage. [28, 32-35]

De nombreuses qualités disponibles avec différentes propriétés rendent le polypropylène utile dans des applications telles que les fibres, les films, les filaments et les pièces moulées par injection pour les automobiles, les emballages rigides, les appareils électroménagers, les équipements médicaux, les emballages alimentaires et les produits de consommation. Il remplace le verre, le métal et les plastiques techniques tels que l'ABS, le polycarbonate, le polystyrène et le nylon dans les appareils de cuisine et les gros appareils tels que les fours, les lave-vaisselles, les réfrigérateurs et les machines à laver. Les grades ultra-doux remplacent le polychlorure de vinyle dans les sacs et les tubes médicaux et dans les blouses d'hôpital. [30, 34, 36-39]

I.3. Réaction de polymérisation

Le polypropylène est préparé en polymérisant le propylène, un sous-produit gazeux du raffinage du pétrole, en présence d'un catalyseur sous une chaleur et une pression soigneusement contrôlée. [40] Le propylène est un hydrocarbure insaturé, ne contenant que des atomes de carbone et d'hydrogène :

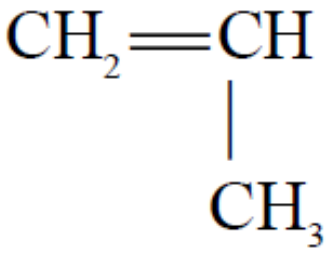


Fig.I.1. Structure du propylène

Dans la réaction de polymérisation, de nombreuses molécules de propylène (monomères) sont réunies pour former une grande molécule de polypropylène. Le propylène est mis à réagir avec un catalyseur organométallique à base de métal de transition pour fournir un site pour que la réaction se produise, et les molécules de propylène sont ajoutées séquentiellement par une réaction entre le groupe fonctionnel métallique sur la chaîne polymère en croissance et la liaison insaturée du monomère de propylène :

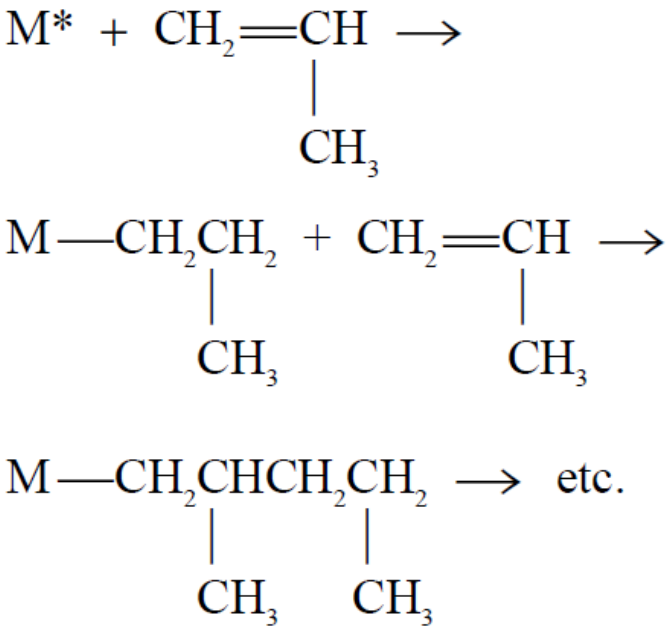


Fig.I.2. Réaction de polymérisation

L'un des atomes de carbone à double liaison de la molécule de propylène entrante s'insère dans la liaison entre le catalyseur métallique (M dans la réaction ci-dessus) et le dernier atome de carbone de la chaîne de polypropylène. Une longue chaîne polymère linéaire d'atomes de carbone est formée, avec des groupes méthyle (CH_3) attachés à chaque autre atome de carbone de la chaîne (figure I.3). Des milliers de molécules de propylène peuvent être ajoutées séquentiellement jusqu'à ce que la réaction en chaîne soit terminée. [41,42]

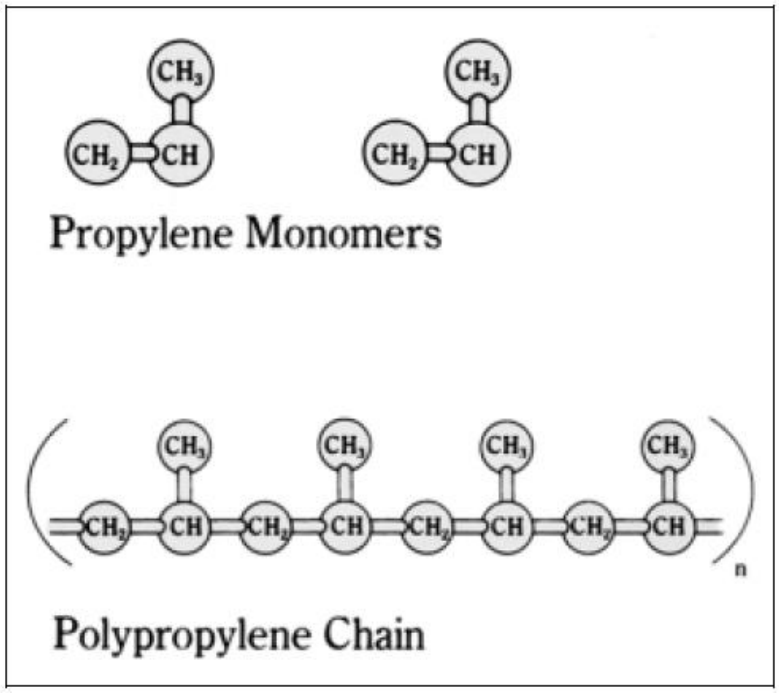


Fig.I.3. Molécules de propylène et de polypropylène.

Dans la réaction de polymérisation, des monomères de propylène (en haut) sont ajoutés séquentiellement à la chaîne polymère en croissance (en bas), pour former une longue chaîne polymère linéaire composée de milliers de monomères de propylène. La partie de la chaîne indiquée entre parenthèses est répétée n nombre de fois pour former le polymère. [43]

I.4. Stéréospécificité

Avec les catalyseurs Ziegler-Natta ou métallocènes, la réaction de polymérisation est hautement stéréospécifique. Les molécules de propylène ne s'ajoutent à la chaîne polymère que dans une orientation particulière, en fonction de la structure chimique et cristalline du catalyseur, et une structure tridimensionnelle régulière et répétitive est produite dans la chaîne polymère [44]. Des molécules de propylène sont ajoutées à la chaîne polymère principale, augmentant la longueur de la chaîne, et non à l'un des groupes méthyle attachés à des atomes de carbone alternés (les groupes méthyle pendants), ce qui entraînerait une ramification. Les molécules de propylène sont généralement ajoutées tête-à-queue et non queue-à-queue ou tête-à-tête. L'addition tête-à-queue donne une chaîne de polypropylène avec des groupes méthyle pendants attachés à des carbones alternés; dans l'addition queue-à-queue ou tête-à-tête, cette disposition alternée est perturbée. [45]

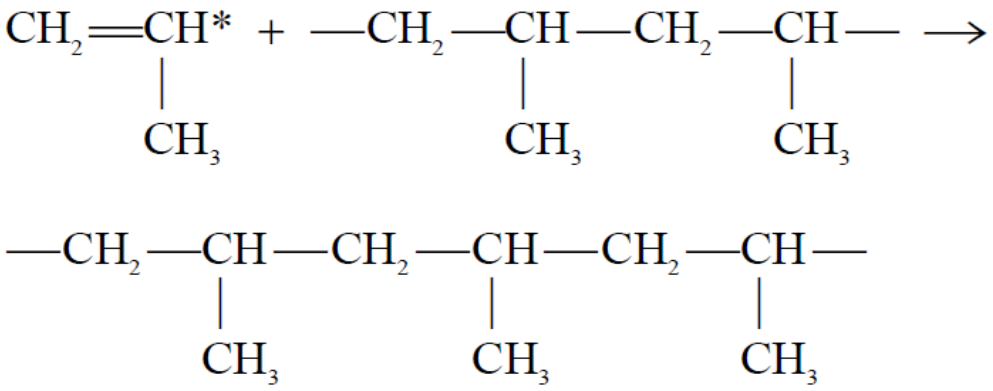


Fig.I.4. Ajout de propylène tête-à-queue à la propagation en chaîne du polypropylène

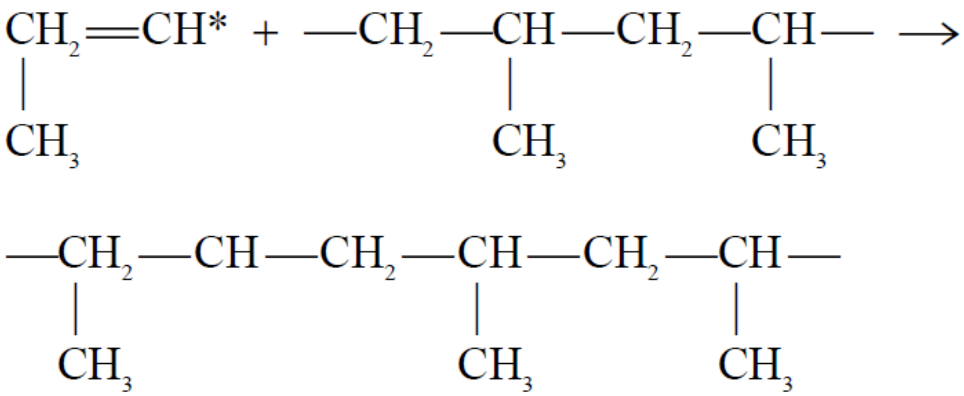


Fig.I.5. Ajout de propylène queue à queue à la propagation en chaîne du polypropylène

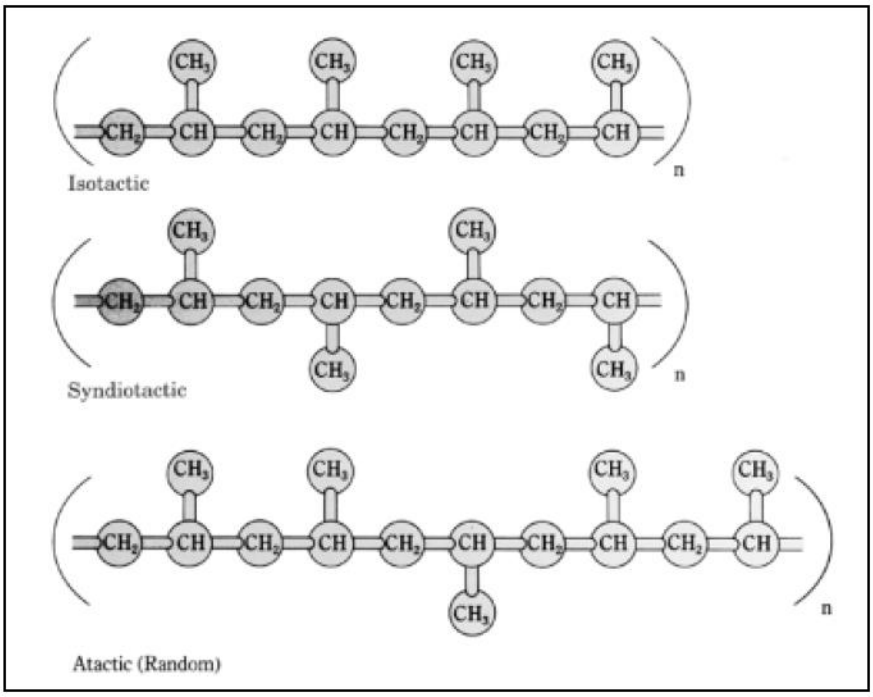


Fig.I.6. Configurations stéréochimiques du polypropylène.

Dans le polypropylène isotactique, en haut, les groupes méthyle pendants se ramifiant du squelette polymère sont tous du même côté du squelette polymère, avec des configurations identiques par rapport à la chaîne principale. Dans le polypropylène syndiotactique, les groupes méthyle latéraux consécutifs intermédiaires se trouvent sur les côtés opposés de la chaîne principale du polymère. Dans le polypropylène atactique, les groupes méthyle latéraux inférieurs sont orientés de manière aléatoire par rapport au squelette polymère. La portion de chaîne représentée est répétée n nombre de fois pour former le polymère. [43]

Des ajouts occasionnels de polypropylène à la chaîne polymère en croissance perturbent la structure cristalline et abaissent le point de fusion du polymère; formulations dans lesquelles cela se produit sont utilisés en thermoformage ou en moulage par soufflage. [46] Le polypropylène peut être isotactique, syndiotactique ou atactique, selon l'orientation des groupes méthyle pendants attachés à des atomes de carbone alternés. Dans le polypropylène isotactique (figure I.6), la forme commerciale la plus courante, les groupes méthyle pendants ont tous la même configuration et sont du même côté de la chaîne polymère. En raison de cet arrangement régulier et répété, le polypropylène isotactique a un degré élevé de cristallinité. Dans le polypropylène syndiotactique, des groupes méthyle pendants alternés se trouvent sur les côtés opposés du squelette polymère, avec des configurations exactement opposées par rapport à la chaîne polymère. Le polypropylène syndiotactique est maintenant produit commercialement à l'aide de catalyseurs métallocènes. Dans le polypropylène atactique, les groupes méthyle pendants ont une orientation aléatoire par rapport au squelette polymère. Les quantités de segments isotactiques, atactiques et syndiotactiques dans une formulation sont

déterminées par le catalyseur utilisé et les conditions de polymérisation. La plupart des polymères sont principalement isotactique, avec de petites quantités de polymère atactique. De nouveaux catalyseurs métallocènes permettent d'autres configurations stéréochimiques, telles que le polypropylène hémi-isotactique. Dans cette configuration, la plupart des groupes méthyle pendants sont du même côté de la chaîne polypropylène, comme dans le polypropylène isotactique ; cependant, d'autres groupes méthyle sont insérés à intervalles réguliers à l'opposé côté de la chaîne. [28, 47,48]

I.5. Additifs

Les résines de polypropylène du commerce contiennent divers additifs pour stabiliser le matériau pendant et après le traitement et pour modifier les propriétés de la résine pour une utilisation dans une application particulière. Les additifs sont des produits chimiques qui sont dispersés dans la résine avant ou après le traitement, ou qui sont appliqués à la surface de la pièce finie. Différents additifs offrent une résistance à l'oxydation, à la stérilisation et à la dégradation légère. Les désactivateurs de catalyseur neutralisent tous les résidus de catalyseur restants. Les nucléateurs augmentent la clarté de la résine et réduisent le temps de traitement, et les pigments offrent une variété de couleurs. Les agents antistatiques permettent la décharge d'électricité statique du film ou de la pièce, et l'ajout de retardateurs de flamme permet l'utilisation du polypropylène dans les applications électroniques, de construction et de transport. Les agents antiadhérents et glissants sont couramment utilisés dans les films, pour empêcher les films de coller entre eux ou aux surfaces métalliques ou pour empêcher un film de coller à lui-même. Des applications spécifiques, telles que dans l'industrie médicale, nécessitent une combinaison de packages d'additifs ; l'interaction des additifs peut entraîner des modifications des propriétés des polymères, telles qu'une décoloration. [32, 43, 49]

I.5.1. Antioxydants

La stabilisation du polypropylène est essentielle afin d'éviter la dégradation oxydative. En raison de sa forte sensibilité à l'oxydation due au groupe méthyle pendant, le polypropylène non stabilisé peut commencer à se décomposer presque immédiatement après sa formation. À des températures élevées et en présence d'air, le polypropylène se désintègre en une poudre oxydée. La dégradation oxydative du polypropylène diminue le poids moléculaire (et augmente l'écoulement à l'état fondu), entraînant une diminution de la viscosité. Une fragilisation, des fissures superficielles et une perte d'autres propriétés mécaniques peuvent se produire. Les produits de dégradation des réactions d'oxydation produisent une décoloration et une perte de clarté. Le polypropylène est généralement

stabilisé immédiatement après la polymérisation. [50-53]

L'oxydation thermique est une réaction en chaîne de radicaux libres initiée par l'oxygène dans l'air, la chaleur, le stress mécanique (cisaillement), le rayonnement ou les résidus métalliques. L'interaction de l'un de ces initiateurs avec la chaîne de polypropylène entraîne l'abstraction d'un atome d'hydrogène avec un électron, produisant un atome de carbone avec un électron non apparié (un radical libre). D'autres réactions propagent le nombre de radicaux libres et forment des hydroperoxydes, qui se décomposent pour produire une scission de chaîne. La réaction en chaîne est terminée lorsque deux radicaux se combinent pour former un produit inactif. [51,52]

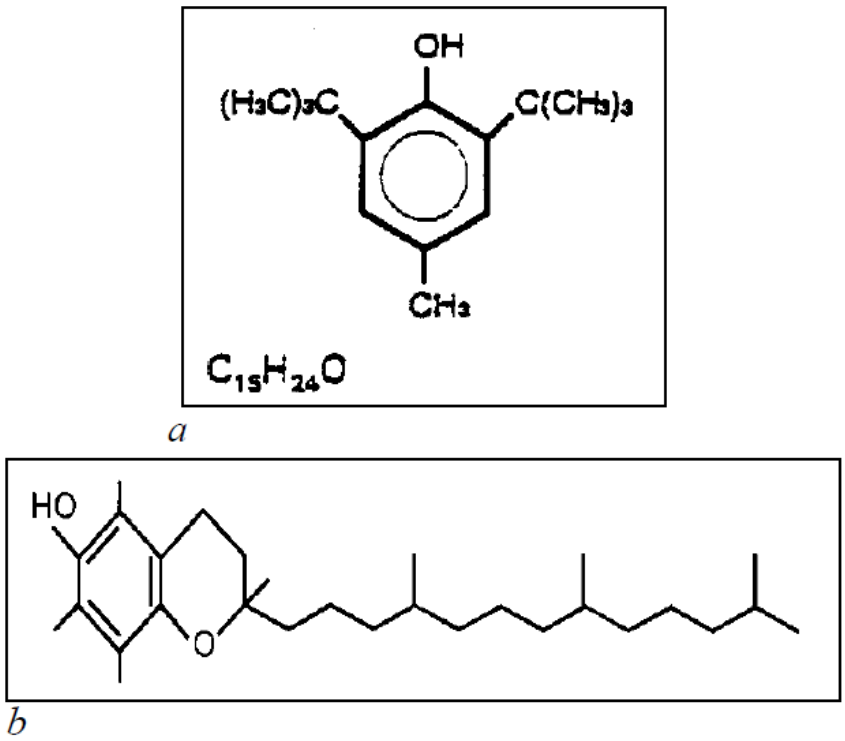


Fig.I.7. Structures moléculaires des antioxydants primaires phénoliques couramment utilisés. a) BHT, 2,6-bis-(1,1-diméthyléthyl)-4-méthyl-phénol (Ashland Chemical) b) α-tocophérol.

I.5.2. Récupérateurs d'acide

Des piégeurs d'acide ou des antiacides sont utilisés dans le polypropylène pour neutraliser les résidus de catalyseurs acides. Le calcium et le stéarate de zinc sont couramment utilisés; les autres antiacides comprennent les zéolites, les oxydes de calcium et de zinc, et les sels métalliques de l'acide lactique ou benzoïque. Les antiacides peuvent affecter d'autres additifs dans la formulation, tels que les pigments, et les stéarates métalliques peuvent également agir comme agents de démoulage ou de glissement. [54]

I.5.3. Désactivateurs de métaux

Les désactivateurs de métaux sont largement utilisés dans les polyoléfines pour désactiver les résidus métalliques présents dans la formulation dus aux résidus de catalyseur, aux impuretés dans les additifs (stabilisants, lubrifiants, pigments, charges) ou au contact avec le cuivre, comme dans les applications de fils et câbles. Les métaux de transition tels que le fer, le cobalt, le manganèse, le cuivre et le vanadium catalysent l'oxydation du polypropylène par la décomposition des hydroperoxydes, et les antioxydants seuls ne réduisent pas suffisamment la vitesse d'oxydation catalysée par le métal. L'utilisation de désactivateurs de métaux est impérative dans les applications dans lesquelles le polypropylène entre en contact avec le cuivre - utilisez-les comme isolant de fil ou dans des pièces avec des inserts en cuivre. [55]

I.5.4. Stabilisateurs de lumière

Le polypropylène non stabilisé se détériore en présence de la lumière du soleil, ce qui entraîne des fissures, une fragilisation, un farinage, une décoloration et la perte de propriétés mécaniques telles que la résistance aux chocs, la résistance à la traction et l'allongement. Les applications extérieures sont affectées, en plus des parties intérieures exposées à la lumière indirecte du soleil. La photodégradation se produit en raison de la lumière ultraviolette à des longueurs d'onde de 290 à 400 nm. Dans les expériences, l'allongement résiduel à la rupture de la feuille de polypropylène moulée par compression (1 mm ; 0,04 pouce) a diminué jusqu'à environ 50 % après environ 1000 heures d'exposition à la lumière ultraviolette. Différentes longueurs d'onde peuvent produire différents types de dégradation, selon le polymère. [56-58]

Les photons de courte longueur d'onde et de haute énergie de la lumière ultraviolette sont absorbés par les chromophores dans la formulation de la résine. Les structures chromophores dans les polymères sont généralement constituées de doubles liaisons entre atomes de carbone ou notamment entre le carbone et un hétéroatome (tel que l'oxygène). Les hydrocarbures saturés tels que le polypropylène, sans double liaison, n'absorbent pas la lumière au-dessus de 250 nm ; cependant, les impuretés présentes dans la formulation, telles que les résidus de catalyseur, les cétones et les hydroperoxydes, ou les doubles liaisons dans le polymère introduit lors de la fabrication, agissent comme des chromophores. [56] Les photons d'énergie absorbés par les chromophores augmentent le niveau d'énergie du chromophore. Le chromophore est alors dans un état excité et doit perdre l'excès d'énergie pour redevenir stable. Le chromophore peut libérer l'excès d'énergie sous forme de chaleur, de fluorescence ou de phosphorescence, ou il peut transférer l'énergie à une autre molécule (un

extincteur). La dégradation des polymères résulte de la libération d'énergie par rupture des liaisons moléculaires (photolyse) et de la formation de radicaux libres, espèces hautement réactives ayant un électron non apparié. Des radicaux libres de polypropylène, d'hydroxydes ou d'hydroperoxydes peuvent se former. [56, 58, 59]

Les radicaux libres formés participent aux réactions d'oxydation. La réaction radicalaire en chaîne est initiée par la formation de radicaux libres dans le chromophore absorbant ; ces radicaux libres réagissent ensuite avec d'autres molécules, produisant de nouveaux radicaux libres tels que hydroxy, alcoxy et peroxy (propagation). Dans les réactions de ramification en chaîne, de plus en plus de radicaux libres se forment, jusqu'à ce que les réactions de terminaison de chaîne combinent deux radicaux libres pour former des molécules inactives et stables. Les hydroperoxydes sont très sensibles à la photodégradation et se décomposent facilement en radicaux libres, produisant une scission de chaîne et une perte résultante des propriétés mécaniques. [59] La stabilisation de la résine peut se produire par l'utilisation d'additifs qui absorbent le rayonnement ultraviolet, empêchant son absorption par des molécules dans la résine de polypropylène, par des capteurs de radicaux libres, par des additifs qui décomposent les peroxydes, ou par des extincteurs qui acceptent l'énergie du chromophore et la convertissent en Chauffer.

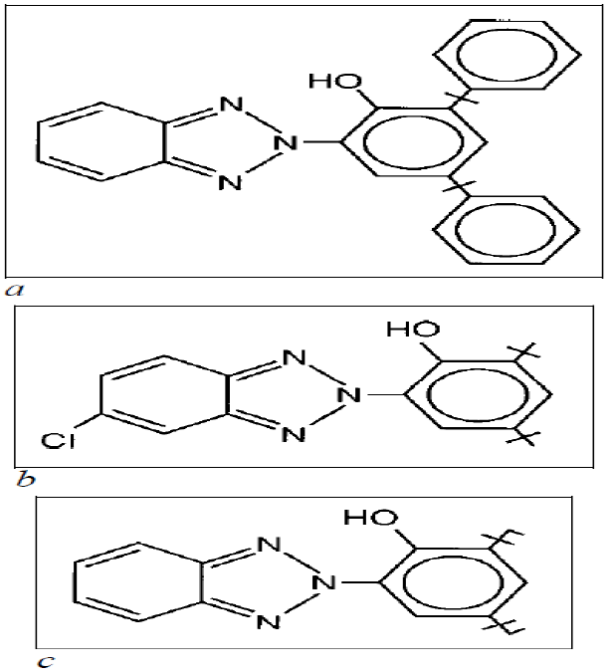


Fig.I.8. Exemples d'absorbeurs UV de benzotriazole utilisés dans le polypropylène. a) 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1-méthyl-1-phényléthyl)phénol ; b) 2-(5-Chloro-2Hbenzotriazol-2-yl)-6-(1, 1-diméthyléthyl)-4-méthylphénol ; c) 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(1,1-diméthylpropyl)phénol. (Tinuvin 234, 326 et 328 ; Ciba-Geigy)

I.5.5. Produits ignifuges

De nombreux plastiques sont intrinsèquement inflammables en raison de leur origine dans la fabrication du pétrole. Le polypropylène s'enflamme au contact d'une flamme et brûle avec une flamme faiblement lumineuse même après avoir retiré la source d'inflammation. La fusion se produit en raison de la chaleur élevée de la flamme, produisant des gouttes brûlantes. Pour les applications dans les secteurs de la construction, de l'automobile, de l'électroménager et de l'électronique, le polypropylène doit être stabilisé par l'utilisation de retardateurs de flamme. [49, 52, 60] Le polypropylène est l'un des plastiques les plus difficiles à fabriquer ignifuge. Des niveaux élevés de retardateurs de flamme sont requis dans la formulation de polypropylène pour répondre aux normes pour des applications telles que dans l'industrie électronique ; 25 % de retardateur de flamme est requis pour le polypropylène, contre 10 à 20 % pour les styréniques ou les thermoplastiques techniques. Ces niveaux élevés de retardateur de flamme augmentent la fragilité et altèrent les performances mécaniques du matériau. Les retardateurs de flamme peuvent également réduire l'aptitude au traitement et peuvent interférer avec l'action d'autres additifs, tels que les stabilisants à la lumière à base d'amine encombrée. [61-63]

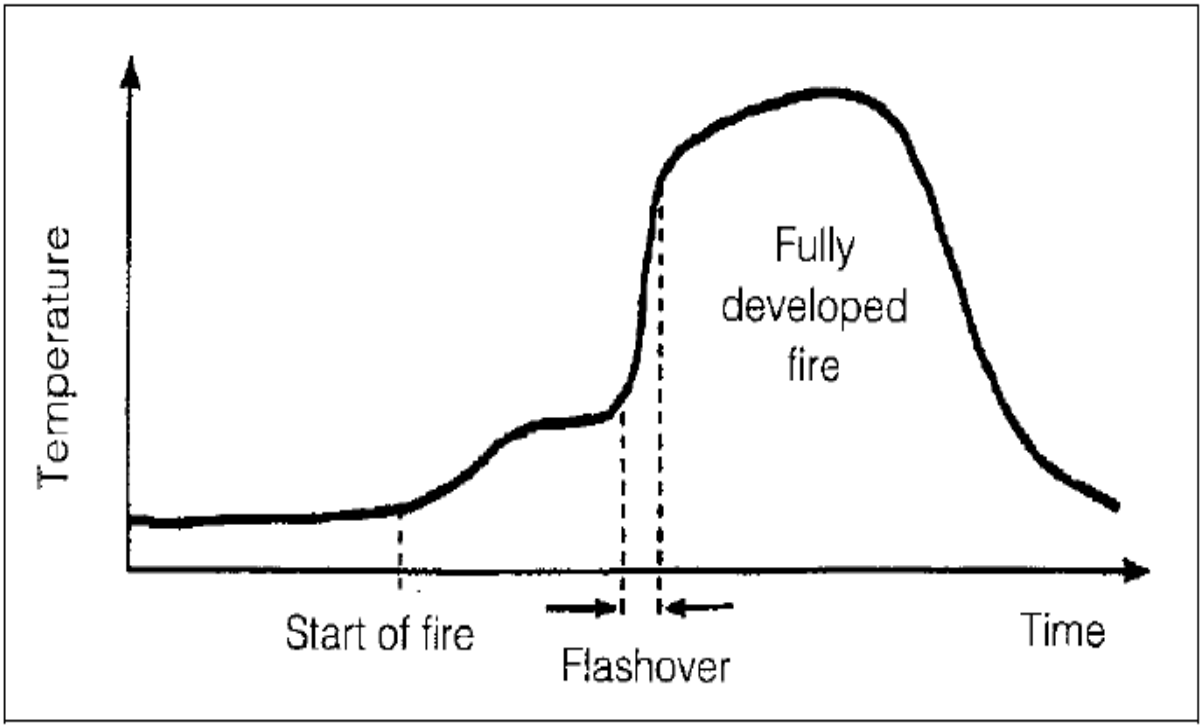


Fig.I.9. Changements de température au cours des étapes d'un incendie.

Une étincelle enflamme un matériau combustible, provoquant un incendie. À mesure que ce matériau pyrolyse, des gaz inflammables sont produits et la température augmente

légèrement. Le flashover se produit lorsque ces gaz s'enflamment, propageant le feu et augmentant considérablement la température. Le feu pleinement développé brûle et se propage jusqu'à ce qu'il ait atteint son apogée ; la température diminue ensuite au fur et à mesure que le feu s'éteint. [64]

I.5.6. Colorants

La couleur est utilisée dans presque toutes les applications plastiques. La couleur peut améliorer l'attrait esthétique d'un produit, les qualités telles que « chaud », « doux », « brillant » ou « agréable » sont principalement déterminées par la couleur.

La couleur du produit influence la perception du consommateur et peut déterminer la façon dont le produit se vend, et des changements de couleur peuvent être nécessaires au fil du temps à mesure que les préférences du consommateur changent. Une variété de couleurs est disponible pour une utilisation dans les plastiques, en plus des colorants à effets spéciaux qui produisent des effets métalliques, de la perle, de la fluorescence et de la phosphorescence. [65-67]

Les colorants utilisés dans les plastiques sont des pigments ou des colorants. Les colorants sont des composés organiques solubles dans le plastique, formant une solution moléculaire. Ils produisent des couleurs vives et intenses et sont transparents et faciles à disperser et à traiter. Cependant, ils peuvent avoir une faible stabilité thermique et aux UV et sont principalement utilisés dans des applications avec de faibles températures de traitement et de faibles exigences de stabilité aux UV, telles que les jouets. Les colorants ne sont pas compatibles avec les polyoléfines, ayant tendance à dégorger et à se plaquer, mais ils ont été utilisés dans le polypropylène orienté ou réticulé. [65,68]

Les pigments sont généralement insolubles dans le plastique ; la couleur résulte de la dispersion de fines particules (~0,01–1 m) dans toute la résine. Ils produisent de l'opacité ou de la translucidité dans le produit final. Les pigments peuvent être des composés organiques ou inorganiques, et ils sont disponibles sous diverses formes - poudres sèches, concentrés de couleur, liquides et résines précolorées. [66,68]

Mechanical properties of polypropylene can be substantially modified by the inclusion of fillers, reinforcements, and modifiers (Tab.I.1).

Tab.I.1. Propriétés mécaniques du polypropylène avec diverses charges, renforts et modificateurs. [69]

Polypropylene type	Tensile strength (MPa)	Flexural modulus (Gpa)	Elongation at break (%)	Strain at yield (%)	Notched Izod impact strength (kJ/m)
Homopolymer	33	1.5	150	10	0.07
Homopolymer, UV stabilized	32	1.5	150	8	0.04
Copolymer	25	1.2	300	12	0.1
Copolymer, UV stabilized	24	1.2	300	12	0.08
20% talc filled	32	2.3	15	7	0.03
40% talc filled	30	3.2	8	4	0.03
20% calcium carbonate filled	26	2.0	80		0.05
40% calcium carbonate filled	24	2.8	60		0.04
20% glass fiber reinforced	35	3.8	2		0.08
30% glass fiber coupled	90	6.0	3		0.1
Fire retardant	25	1.8	15	6	0.05
Elastomer modified	23	0.75	350	17	0.5
Elastomer modified, UV stabilized	23	0.75	300	17	0.5
Structural foam	16	0.8	40		0.05

I.6. Emballages en PP

L'emballage est utilisé pour contenir, protéger et identifier les produits dans l'emballage. L'emballage protège le produit des dommages mécaniques et des attaques biologiques et informe le client sur des sujets tels que la taille du produit, les ingrédients et les instructions d'utilisation. Il offre une commodité tout au long de la vie du produit - pendant l'expédition, la vente au détail et l'utilisation finale et peut aider à préserver la fraîcheur des produits alimentaires susceptibles de se gâter. L'application la plus importante pour les emballages en plastique est dans les emballages alimentaires. [70-73]

I.6.1. Plastiques vs autres matériaux d'emballage

Les matériaux d'emballage courants comprennent le bois, le verre, le métal, le papier et le plastique. Les avantages des plastiques en tant que matériaux d'emballage comprennent un traitement facile, un faible coût et un poids inférieur en raison d'une densité inférieure aux autres matériaux d'emballage. Les emballages en plastique peuvent être optimisés pour une application particulière, et ils sont plus résistants aux chocs que le verre, qui se brise en cas de chute et nécessite une manipulation plus prudente.

Les plastiques ont un volume d'occupation inférieur à celui du verre ; pour la même résistance que le plastique, les emballages en verre nécessitent un volume et un poids plus importants. Par exemple, une bouteille de boisson en plastique avec une épaisseur de paroi de

<1 mm (0,04 pouce) équivaut en résistance à une bouteille en verre avec une épaisseur de paroi de 2 à 3 mm (0,08 à 0,1 pouce). [70]

Les inconvénients des plastiques comprennent la fissuration sous contrainte environnementale, une faible résistance à l'empilement par rapport à d'autres matériaux d'emballage et des problèmes de stérilisation lorsqu'ils sont utilisés dans des applications médicales.

En raison d'une structure moléculaire similaire, les polyoléfines telles que le polypropylène peuvent absorber les paraffines et les solvants, ce qui peut provoquer une déformation. Contrairement au verre et aux métaux, les plastiques ne constituent pas une barrière complète contre les gaz et l'humidité. Cependant, de nouvelles techniques telles que le laminage ou la coextrusion, ou une combinaison de matières plastiques avec d'autres matériaux d'emballages (papier, papier d'aluminium) peuvent fournir une bonne protection du produit. [70]

I.6.2. Utilisation du polypropylène dans les emballages

Un tiers de toutes les applications du polypropylène concerne l'emballage. Le polypropylène est utilisé dans l'emballage de biscuits, chips, bonbons, pain, pâtes, produits laitiers, plats cuisinés, fruits secs, collations, seringues et flacons de médicaments. Les films de polypropylène sont utilisés dans les emballages flexibles, pour les chemises, les articles chaussants, le pain et les produits, et dans les applications d'emballage sous film rétractable pour les jouets, les jeux, la quincaillerie, les aliments surgelés et les emballages de cigarettes. L'utilisation du polypropylène dans les emballages est en croissance, en particulier dans les conteneurs moulés par soufflage, l'extrusion de feuilles, de profilés et de films et les emballages moulés par injection.

De nouvelles qualités avec une rigidité élevée, une clarté élevée et de bonnes propriétés élastomères ont permis au polypropylène de remplacer les matériaux d'emballage en plastique et non plastique. La tendance des emballages vers des parois plus minces, un poids plus léger et une plus grande rigidité (afin de préserver les ressources) correspond bien à la combinaison équilibrée de propriétés du polypropylène : ténacité, rigidité, dureté, excellente résistance chimique et faible densité. [34,72]

Certaines estimations indiquent que jusqu'à deux tiers de la croissance du polypropylène sont dus au remplacement d'autres thermoplastiques. Le polypropylène a remplacé le polystyrène plus cher dans de nombreuses applications d'emballage alimentaire en raison d'un coût inférieur et de propriétés telles que la ténacité, la résistance à la fissuration sous

contrainte et des propriétés organoleptiques favorables. Il est considéré comme un substitut au PETP dans des applications telles que les contenants de produits laitiers et les pots de beurre d'arachide en raison de la clarté accrue des nouvelles résines, et les films coextrudés orientés sont utilisés en remplacement de la cellophane dans l'industrie des collations. [72,73]

Le polypropylène est préféré au polyéthylène téréphtalate (PET) pour une utilisation dans les produits remplis à chaud tels que les boissons à base de jus en raison de sa résistance aux températures élevées (température de distorsion thermique à 66 psi de 99–127°C (210-260°F) contre 38-129°C (100-264°F) pour le PET). Bien que ses propriétés de barrière à l'oxygène soient médiocres, le polypropylène offre des performances de transmission de vapeur d'eau (MVT) cinq fois supérieures à celles du PET et au moins dix fois supérieures à celles du polystyrène, ce qui le rend utile dans l'emballage d'aliments secs et de produits sensibles à l'humidité tels que les analgésiques enrobés et les vitamines. L'utilisation d'emballages en polypropylène dans ces applications prolonge la durée de conservation et peut éliminer la nécessité d'ajouter des dessiccants au conteneur pour empêcher l'accumulation d'humidité. [74]

I.6.3. Emballage rigide

Le polypropylène est largement utilisé pour les emballages rigides, tels que les pots de margarine, les pots de yaourt, les plateaux, les pots à lait et les bouteilles. Les pots de margarine en polypropylène thermoformé ont remplacé la plupart des pots en PS et PVC. Les copolymères aléatoires sont fréquemment utilisés dans des produits tels que des récipients de stockage d'aliments en raison de leur excellente clarté et de leur bon équilibre entre résistance aux chocs et rigidité. Dans les pièces à paroi mince, telles que les contenants de charcuterie moulés par injection ou les pots de yaourt avec un rapport longueur/épaisseur allant jusqu'à 400:1, l'utilisation de copolymères de polypropylène avec des indices de fusion élevés (35 g/10 min) peut réduire le poids des contenants de 30 % par rapport aux contenants fabriqués avec d'autres matériaux. Les conteneurs sont solides, rigides et recyclables.

Ils offrent une barrière contre l'humidité et une résistance au chargement par le dessus, et la résistance à basse température protège le produit à la température du réfrigérateur. [72-77]

Le polyéthylène est le matériau le plus utilisé dans les emballages rigides ; cependant, en raison de son module de flexion inférieur par rapport au polypropylène, il nécessite une plus grande épaisseur de paroi dans les conteneurs à paroi mince.

Le polypropylène est utilisé dans les bouchons et les fermetures à visser, en raison de la rigidité de la résine, de sa résistance à la fissuration sous contrainte et des propriétés de la

charnière vivante, et il est utilisé dans les fermetures inviolables pour les médicaments, les boissons alcoolisées et les produits alimentaires. Le polypropylène remplace le PEHD dans des applications telles que les caisses et les conteneurs de peinture. [72-77]

Les bouteilles et les pots en polypropylène transparent à orientation biaxiale produits par un procédé de moulage par injection-soufflage en une seule étape peuvent concurrencer les contenants en PET en tant que substitut des contenants en verre. Le polypropylène orienté est un tiers moins cher que le PET, même en permettant des épaisseurs de paroi supplémentaires pour compenser une plus grande flexibilité. Il fonctionne mieux dans les applications de remplissage à chaud et possède de bonnes propriétés de barrière à l'eau ; cependant, le polypropylène est une mauvaise barrière aux gaz, et des procédés pour revêtir le matériau d'un meilleur polymère barrière tel que le chlorure de polyvinylidène ou l'EVOH sont actuellement en cours de développement.

Les applications possibles pour ces récipients comprennent les produits pasteurisés, les cornichons, les sauces, les crèmes, le café instantané et le lait en poudre. [78]

Le polypropylène convient aux récipients utilisés dans la cuisson aux micro-ondes, tant que le produit alimentaire n'a pas une teneur élevée en matières grasses et que le récipient est désigné comme « usage au micro-ondes uniquement ». Dans ces cas, l'humidité dans les aliments garantit que la température des aliments ne dépasse pas 100 °C (212 °F), ce qui est proche de la limite de température de remplissage à chaud du polypropylène. Des mélanges de matériaux sont utilisés dans des récipients conçus pour une utilisation à double four. Par exemple, un mélange de polypropylène, de pâte moulée, de charges et d'additifs peut résister à des températures de -40°C (-40°F) à 200°C (392°F), similaires au CPET. Les conteneurs ont une finition nacrée et n'ont pas les coins froissés communs sur les plateaux en carton.

De nombreux produits micro-ondables contiennent plusieurs couches de matériaux différents pour un emballage de longue conservation. Les produits de longue conservation peuvent être stockés à température ambiante et ne nécessitent pas de réfrigération. [73,78]

Des exemples de polypropylène dans des emballages rigides incluent un pot de crème à café (Figure 11.14) fait d'un seul matériau pour un recyclage facile. La conception intègre un anneau détachable qui peut être tiré avec la bande du couvercle. La haute résistance aux chocs et la résistance aux basses températures du polypropylène offrent une protection du produit pendant le transport, dans les rayons des supermarchés et au réfrigérateur. Un polypropylène de haute clarté est utilisé comme récipient pour le nettoyant ménager Pledge (Figure 11.14), en raison de sa combinaison de clarté, de résistance aux chocs et d'économie.

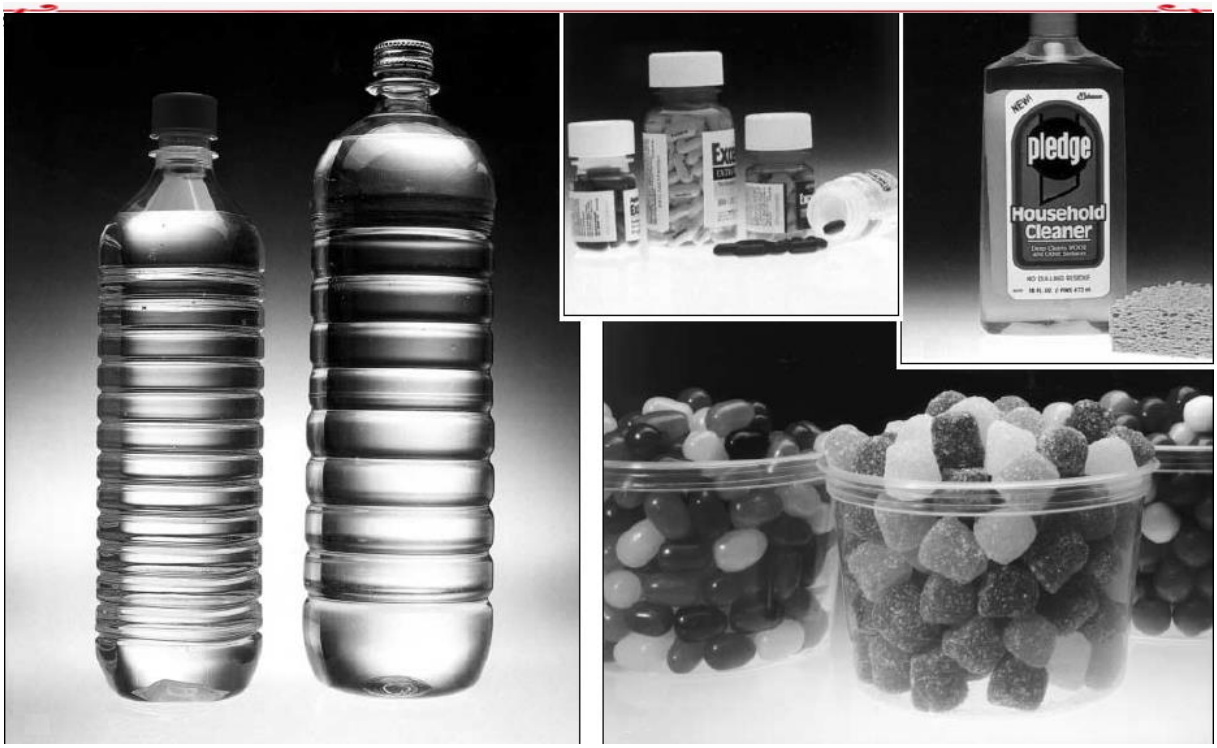


Fig.I.10. Applications du polypropylène dans des emballages rigides.

La bouteille, avec un bouchon en polypropylène sans liner, est réalisée en un seul matériau pour un recyclage plus aisé. [77,79]

Les récentes réglementations environnementales concernant l'utilisation de matériaux d'emballage ont conduit à une utilisation accrue du polypropylène dans les emballages rigides. Pour réduire la quantité d'emballages qui finissent dans les décharges, de nombreux pays exigent que les matériaux d'emballage soient réduits en poids, contiennent 25 % de contenu recyclé post-consommation ou soient recyclés à un taux particulier.

Le polypropylène est plus facilement recyclé que les autres résines et peut être recyclé en petites quantités (~10 %) en tant que composant du flux de déchets de polyéthylène haute densité (PEHD). De plus, sa faible densité réduit le poids de l'emballage. [74,75]

I.7. Sécurité et santé

La résine polypropylène sans aucun additif est classée par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) dans le groupe 3, « non classifiable comme cancérigène ».

Bien que le polypropylène seul ne soit pas dangereux pour la santé, le traitement du polypropylène peut libérer des composés organiques volatils (COV) dans l'air ambiant, et les monomères et catalyseurs résiduels présents dans la formulation augmentent la toxicité de la résine. Ces substances peuvent migrer dans les produits alimentaires à travers les emballages en plastique ou peuvent migrer dans le corps à partir des dispositifs médicaux. Les retardateurs de flamme diminuent les dommages et les décès dus aux incendies, mais peuvent également augmenter la génération de fumée et le dégagement de gaz toxiques lors d'un

incendie. Les résines utilisées dans de nombreuses applications doivent être conformes aux réglementations destinées à protéger la santé et la sécurité de l'utilisateur.

I.7.1. Substances dangereuses

a. Polypropylène

Dans les études sur le polypropylène non stabilisé administré à des souris blanches (5 à 15 g/kg), le polymère ne s'est pas révélé toxique, bien que certaines études aient indiqué des changements pathomorphologiques dans le foie, les reins et le myocarde chez des souris tuées deux semaines après l'administration.

Des extraits aqueux de polypropylène (20 et 60 °C ; 10 jours) administrés sur une période de 15 mois ont produit de petites augmentations du poids corporel, des réflexes conditionnés et des coefficients de masse du foie et une capacité réduite à produire des anticorps. [80]

b. Propylène

Le monomère de propylène n'a produit aucun effet toxique chez le rat blanc, ni aigu (administration de 0,5 ml d'une solution à 340 mg/L) ni chronique (0,05 mg/kg sur une période de six mois). Des études chimiobiocinétiques indiquent que le propylène est éliminé rapidement par les poumons sans modifications chimiques. Le CIRC ne dispose d'aucune donnée sur la cancérogénicité du propylène ; d'autres études n'ont trouvé aucun effet cancérigène chez la souris ou le rat après inhalation de 8,6 et 17,2 mg/m3.

Le propylène n'altère pas la couleur ou la transparence de l'eau mais affecte l'odeur de l'eau au-dessus d'une concentration de 0,5 mg/L. [80]

c. Émissions de COV

Le traitement des plastiques est une source principale d'émission de composés organiques volatils (COV), selon l'Agence américaine de protection de l'environnement, produisant plus de 60 milliards de livres/an. Les polymères ou les additifs présents dans le thermofusible peuvent former des produits de décomposition gazeux, et les solvants organiques utilisés dans le traitement peuvent devenir gazeux lorsqu'ils sont exposés à des températures de traitement élevées. Dans certains pays, les transformateurs doivent déclarer les quantités d'émissions de COV aux gouvernements étatiques ou locaux dans le cadre d'une demande de permis pour la poursuite de l'exploitation. [81-83]

Les travailleurs peuvent être exposés aux fumées de traitement ou aux solvants organiques en suspension dans l'air (qui représentent également un risque d'incendie) par inhalation ou par contact avec la peau. Une bonne ventilation, y compris des ventilateurs

d'extraction sur les lignes de traitement, peut minimiser l'exposition. De plus, la surchauffe de la fonte et le nettoyage des machines par flambage doivent être évités. [81,82]

Une étude des émissions provenant du traitement des thermoplastiques menée par Rapra Technology Limited de 1991 à 1993 incluait l'extrusion de rubans de polypropylène. Dans cette étude, les moniteurs statiques (moniteurs non positionnés directement sur un travailleur) ont été utilisées pour tester l'atmosphère autour des machines de traitement (moniteurs machine/opérateur) et l'atmosphère générale du lieu de travail (moniteurs de fond).

Les moniteurs d'arrière-plan ont été placés à 4-6 m des machines de traitement; les moniteurs des machines ont été placés à 0,5 à 3 m des machines de traitement, dans les directions amont et aval.

Des tubes de sorbant Tenax et Chromosorb ont été utilisés pour collecter des échantillons de COV ; Tenax est recommandé comme absorbant à usage général, tandis que Chromosorb est utile pour les composés plus volatils. Le contenu des tubes de sorbant a été désorbé par la chaleur et analysé par chromatographie en phase gazeuse — spectrométrie de masse (GC-MS). [84]

Les résultats obtenus pour l'extrusion de ruban de polypropylène sont donnés dans les tableaux (Tab.I.2) et (Tab.I.3); les limites d'exposition professionnelle pour ces substances, lorsqu'elles sont disponibles, sont indiquées dans le tableau (Tab.I.4).

Tab.I.2. Fumées émises lors de l'extrusion de ruban de polypropylène (absorbant Tenax)[1]

Compound	Concentration (mg/m^3)				
	Tube 1*	Tube 2*	Tube 3*	Tube 4*	Tube 5*
hydrocarbon (~C_5-C_7)	0.48	0.22	1.65	0.27	0.23
hydrocarbon (~C_6-C_8)	0.37	0.74	0.35	<0.1	<0.1
hydrocarbon (~C_7-C_9)	0.58	0.46	1.79	1.05	0.79
hydrocarbon (~C_8-C_{10})	0.73	0.67	2.98	0.32	0.17
hydrocarbon (~C_9-C_{11})	1.49	1.04	5.24	<0.1	0.23
hydrocarbon (~C_{10}-C_{12})	0.89	0.44	2.68	<0.1	0.14
hydrocarbon (~C_{11}-C_{13})	1.43	0.97	5.38	<0.1	0.87
hydrocarbon (~C_{12}-C_{14})	2.27	0.15	6.69	<0.1	0.23
hydrocarbon (~C_{13}-C_{15})	0.88	0.52	1.70	<0.1	<0.1
xylene isomers	0.37	Not detected	Not detected	<0.1	<0.1
α-methyl styrene	0.16	<0.1	Not detected	0.11	Not detected

* Tube 1 : Contexte *

Tube 2 : Machine/Opérateur, côté au vent de la filière

Tube 3 : Machine/Opérateur, côté sous le vent de la filière

Tube 4 : Machine/Opérateur, purge

Tube 5 : Contexte, purge

Tous les moniteurs placés à 1,5 m du sol

Moniteurs de machine/opérateur : 0,5 à 3 m des machines de traitement Moniteurs d'arrière-plan : 4 à 6 m des machines de traitement

Température de fusion : 240 °C (464 °F)

[1] Tubes absorbants Tenax analysés après désorption par GC-MS

Tab.I.3. Fumées émises lors de l'extrusion de ruban de polypropylène (absorbant Chromosorb)[1]

	Concentration (mg/m^3)				
Compound	**Tube 1***	**Tube 2***	**Tube 3***	**Tube 4***	**Tube 5***
hydrocarbon (~C5-C7)	<0.1	0.15	0.57	<0.1	0.25
hydrocarbon (~C6-C8)	<0.1	0.32	2.16	0.47	0.55
hydrocarbon (~C7-C9)	0.17	0.58	0.92	<0.1	<0.1
hydrocarbon (~C8-C10)	<0.1	0.44	0.66	<0.1	0.66
hydrocarbon (~C9-C11)	<0.1	1.11	2.63	<0.1	2.45
hydrocarbon (~C10-C12)	<0.1	0.14	1.27	<0.1	0.36
hydrocarbon (~C11-C13)	<0.1	0.12	0.25	<0.1	1.09
hydrocarbon (~C12-C15)	0.11	0.10	<0.1	<0.1	1.56
xylene isomers	0.14	0.14	Not detected	Not detected	<0.1
benzene, alkyl derivative	<0.1	<0.1	Not detected	Not detected	0.40
α-methyl styrene	Not detected	<0.1	Not detected	<0.1	0.10

* Tube 1 : Contexte

Tube 2 : Machine/Opérateur, côté au vent de la filière

Tube 3 : Machine/Opérateur, côté sous le vent de la filière

Tube 4 : Machine/Opérateur, purge

Tube 5 : Contexte, purge

Tous les moniteurs placés à 1,5 m du sol

Moniteurs de machine/opérateur : 0,5 à 3 m des machines de traitement Moniteurs d'arrière-plan : 4 à 6 m des machines de traitement

Température de fusion : 240 °C (464 °F)

[1] Tubes absorbants Chromosorb analysés après désorption par GC-MS

Un courant d'air perceptible était présent à proximité du traitement. L'atmosphère de fond a été surveillée à la fois pendant le traitement et la purge de la machine. Les COV observés étaient principalement des hydrocarbures aromatiques (xylène, méthylstyrène,

benzène) et aliphatiques ; les niveaux sous le vent étaient significativement plus élevés que ceux trouvés en amont des machines de traitement. [84]

Tab.I.4. Limites d'exposition professionnelle (États-Unis) pour certains composés.

Compound	Threshold Limit Values (mg/m^3)	
	TWA[1]	STEL[2]
pentane (C_6 — all isomers)	1770	2210
n-hexane (C_6 isomer)	176	-
C_6 (all isomers except n-hexane)	1760	3500
n-heptane (C_7 isomer)	1640	2050
octane	1440	1750
nonane (C_9 — all isomers)	1050	-
α-methyl styrene	242	483
benzene	32	-
xylene (all isomers)	434	651

1 TWA = seuil moyen pondéré, période de référence de 8 heures

2 STEL = limite d'exposition à court terme, période de référence de 15 minutes

Limites émises par l'American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH)

d. Additifs

L'ajout d'additifs au polypropylène peut augmenter considérablement la toxicité de la résine. De nombreux additifs nécessitent une manipulation spéciale pour éviter l'exposition des travailleurs à la poussière ou aux fumées, et la toxicité de nombreux additifs pose des problèmes d'élimination des déchets et d'environnement. Certains additifs peuvent se décomposer aux températures de traitement du polypropylène, produisant des produits de dégradation potentiellement toxiques. Des informations détaillées sur la toxicité et les dangers d'additifs spécifiques peuvent être trouvées dans les fiches de données de sécurité (MSDS), disponibles auprès du fabricant.

De nombreux peroxydes sont des irritants cutanés et sont fournis sous forme de pâte ou de liant pour réduire la contamination atmosphérique. Les agents gonflants azocarbonamides (ABFA) et les produits de décomposition associés sont de faible toxicité mais provoquent une irritation de la peau au contact et des problèmes respiratoires en cas d'inhalation. L'utilisation sous forme de pâte ou de mélange maître ou de dispersion à base de polymère permet de minimiser les effets toxiques. [85]

L'exposition à long terme des travailleurs à la laine minérale ou aux fibres de verre de diamètre fin a été corrélée à des taux plus élevés de cancer du poumon. Les matériaux fibreux,

tels que l'amiante, sont depuis longtemps impliqués dans les maladies pulmonaires. Bien que les théories précédentes attribuaient la toxicité de l'amiante aux réactions chimiques des fibres, l'opinion actuelle est que les dangers associés aux fibres d'amiante sont dus à la taille des particules ; si c'est vrai, alors toute fibre minérale de la taille de particule appropriée serait dangereuse. [85]

Les ventes de pigments à base de cadmium et de plomb ont diminué en raison de la toxicité des métaux lourds, en particulier le plomb et le cadmium. Les ventes de cadmium en 1995 ont été estimées à environ 1/8 des ventes de 1990, et les ventes de pigments à base de plomb ont diminué de 5 à 7 %/an. Les métaux lourds sont utilisés pour les couleurs vives (rouge et jaune) ; l'utilisation de formulations peu poussiéreuses peut aider à minimiser les problèmes de santé.

Les colorants alternatifs incluent des formulations avec des oxydes métalliques mélangés, des titanates de nickel et de chrome et de nouveaux pigments organiques. Cependant, les colorants alternatifs peuvent coûter quatre à cinq fois plus cher que les pigments à base de métaux lourds, en particulier pour le polypropylène, le HDPE et le LDPE, et les pigments organiques peuvent se dégrader aux températures de traitement, formant des produits de dégradation potentiellement toxiques. [85]

Les pigments à base de métaux lourds utilisés dans les plastiques dégradables causent également des problèmes potentiels d'environnement et de santé. Les plastiques dégradables, utilisés dans les applications d'emballage, incorporent des additifs ou des « maillons faibles » dans la chaîne polymère qui dégradent le polymère après un certain temps (c. se produire). Avec les plastiques dégradables, les métaux lourds se déposent à l'endroit où se produit la décomposition ; en cas d'incinération, de fortes concentrations de métaux lourds s'accumulent dans les cendres de l'incinérateur. [85]

De nombreux retardateurs de flammes augmentent la génération de fumée pendant la combustion ; de plus, ils peuvent dégager des gaz toxiques lors d'un incendie. Les retardateurs de flamme contenant des halogènes tels que l'octabromodiphényléther peuvent produire des dioxines et des benzofuranes pendant la combustion ;

Des formulations alternatives avec des matériaux à faible teneur en halogène ou sans halogène (silicones, phosphore) ont été développées. Le trioxyde d'antimoine, un retardateur de flamme minéral, est également utilisé moins fréquemment en raison des risques associés à l'inhalation de poussières ; l'utilisation de granulés ou de formes humides peut réduire l'exposition à la poussière. [85]

I.7.2. Eau potable

L'effet du polypropylène sur l'eau potable a été étudié en raison de son utilisation dans des récipients pour solutions aqueuses dans les aliments et les médicaments et dans les tuyaux utilisés pour transporter l'eau potable. Les qualités organoleptiques peuvent être affectées et les composants peuvent migrer dans l'eau à partir de la résine. Les conditions standard pour les extraits aqueux dans les tests d'eau potable sont une surface spécifique de 1 cm^{-1}, des températures de 20 et 37 °C (68 ou 98,6 °F) et un temps d'exposition de 24 heures ; les conditions de test aggravées comprennent des temps d'exposition plus longs ou des surfaces spécifiques ou des températures plus élevées. La surface spécifique est le rapport de la surface du polymère (en cm^2) au volume de liquide en contact avec lui (en cm^3). [80]

Dans les études d'extraits aqueux, il n'y avait pas d'effet significatif sur les qualités organoleptiques. De petites quantités de migration des composants dans les extraits ont été observées; les résultats d'une étude sont présentés dans le tableau (Tab.I.5). L'intensité de la migration des composés organiques et bromants était inversement proportionnelle à l'indice de fluidité et à la teneur atactique du polymère. [80]

Les extraits aqueux standard de polypropylène (qualité « Propatène », avec 3 % de SAO-6, 0,3 % de dilauryl-3,3'-thiodipropionate (DLTDP), 0,5 % de Tinuvin) utilisés dans la production de filtres pour puits artésiens n'ont montré aucun goût désagréable ou odeur mais contenait des substances organiques. Après un temps d'exposition de 10 jours, l'oxydabilité des extraits a augmenté de 0,16 à 0,24 mg/L O_2 ; aucun composé insaturé de faible poids moléculaire (tel que le formaldéhyde) n'était présent. Une légère augmentation de l'oxydabilité à de longs temps d'exposition et à des températures plus élevées a également été trouvée dans les extraits aqueux de polypropylène (stabilisé avec DLTDP, Topanol SA, benzone OA et stéarate de calcium) utilisés dans la fabrication de pompes à immersion ; les qualités organoleptiques de l'eau sont restées inchangées. [80]

Dans d'autres expériences, l'eau provenant de tuyaux composés de polypropylène stabilisé avec du noir de carbone et d'un antioxydant (SAO^{-5}) a acquis une odeur et un goût qui ont été conservés jusqu'à 31 coulées. Dans les extraits aqueux de polypropylène stabilisé avec de l'Irganox 1010 et du stéarate de calcium, aucun composé bromant, résidu de catalyseur (titane), stabilisant ou formaldéhyde n'a été trouvé, bien que des traces de butanol et d'hexane aient été détectées dans certains échantillons. [80]

Tab.I.5. Migration des composants du polypropylène dans les extraits aqueux

Component	Concentration	
	20°C	60°C
Organic substances	1.8 mg/L O_2	
Brominating substances[2]	1.2 mg Br_2/L	
Isopropyl alcohol	0.5 mg/L	4.5 mg/L
Methyl alcohol		0.21 mg/L
Formaldehyde		0.013 mg/L

[1] Les données n'étaient pas disponibles pour tous les composants à toutes les températures

[2] Oxydabilité de l'iodate

I.7.3. Applications en contact alimentaire

Les matières plastiques utilisées pour l'emballage entrent en contact direct avec les aliments. Les matières plastiques ne sont pas inertes et une certaine interaction avec la substance alimentaire peut se produire. Les additifs, les monomères, les résidus de catalyseur, les produits de dégradation des polymères ou les solvants de polymérisation résiduels peuvent migrer dans les aliments en réponse à un gradient de concentration ; la concentration de la substance dans l'aliment est inférieure à celle dans le matériau d'emballage. L'interaction des produits alimentaires avec l'emballage peut se produire pendant la préparation ou le stockage et est affectée par les conditions environnementales telles que la température et la durée de stockage. La migration peut entraîner une toxicité du produit ou la formation de saveurs ou d'odeurs indésirables. [73]

A. Réglementation américaine sur les emballages alimentaires

Aux États-Unis, une autorisation préalable de la Food and Drug Administration (FDA) est requise pour les matériaux en contact avec les aliments. Les résines et les additifs sont considérés comme des additifs indirects et doivent être testés avec des simulants alimentaires pour déterminer la quantité d'extractibles.

Des exemples de simulants d'aliments comprennent l'eau distillée (pour les aliments aqueux de pH <5), l'huile végétale (pour les aliments gras) et l'acide acétique à 3 % (pour les aliments aqueux acides de pH >5). Des tests de toxicité doivent ensuite être effectués sur les

composants extraits.

Les résultats, ainsi que les propositions de réglementation de l'additif indirect, sont soumis à la FDA pour approbation. Les réglementations de la FDA concernant l'additif approuvé, qui spécifient comment le nouvel additif peut être utilisé dans les applications en contact avec les aliments, sont publiées dans le Federal Register. [86,87]

b. Règlements canadiens sur les emballages alimentaires

Les matériaux d'emballage alimentaire au Canada ne sont pas considérés comme des additifs et ne nécessitent pas d'autorisation préalable. Le titre 23 du Règlement sur les aliments et drogues interdit la vente d'aliments dans des emballages susceptibles de leur conférer une substance nocive et rend le vendeur d'aliments responsable de la sécurité des matériaux d'emballage.

En conséquence, les fournisseurs de produits alimentaires exigent généralement des fournisseurs d'emballages l'assurance que les matériaux utilisés sont sans danger pour les applications alimentaires. [87]

Pour identifier les matières susceptibles d'être acceptables en vertu de la division 23, la Direction de la protection de la santé du ministère de la Santé et du Bien-être social émet une lettre de non-objection aux matières qui ne présentent pas de risque pour la santé. Il n'y a pas de réglementation spécifique spécifiant les listes d'ingrédients autorisés. Les fabricants d'emballages soumettent des informations concernant l'identité du produit, l'utilisation proposée du matériau d'emballage, les composants susceptibles d'être extraits dans les aliments et des données toxicologiques sur les constituants extractibles. Des données toxicologiques ne sont pas requises sur les composants si la dose journalière probable est estimée à moins de 25 ng/kg de poids corporel, en utilisant les calculs prescrits. [87]

Les lettres de non-objection identifient spécifiquement le produit et indiquent qu'il n'y a pas d'objection aux utilisations finales spécifiées en contact avec les aliments, sur la base des informations soumises et à condition que le matériau soit techniquement adapté à l'application. La lettre de non-objection peut ensuite être présentée aux clients potentiels. [87]

c. Réglementation européenne sur les emballages alimentaires

Dans l'Union européenne, des directives ont été établies pour garantir que les matériaux en contact avec les aliments ne transfèrent aucun constituant aux aliments en quantités pouvant mettre en danger la santé humaine. Une approche de liste positive est utilisée, dans laquelle toutes les substances autorisées dans les matériaux en contact avec les aliments doivent être répertoriées, ainsi que l'identité du matériau et toutes les restrictions.

Les substances qui ne figurent pas sur la liste ne peuvent pas être utilisées dans des applications de contact alimentaire. [88] Pour que de nouveaux matériaux en contact avec les aliments soient inclus dans la liste, des études d'essai de migration doivent être réalisées.

Les matériaux doivent respecter à la fois les limites de migration globales (OM) et une ou plusieurs limites de migration spécifiques (SML) ; les tests doivent être effectués dans tous les simulants d'aliments, à moins que l'utilisation en contact avec les aliments ne soit restreinte. La limite de migration globale est la quantité totale de migration autorisée à partir du matériau d'emballage. Elle est fixée à 10 mg/dm^2 de surface du matériau ou à 60 mg/kg de denrée alimentaire pour les récipients entre 500 mL et 10 L, dans lesquels la mesure de surface est peu pratique, et pour les capsules, joints, bouchons ou autres dispositifs d'étanchéité. L'OM est une mesure de l'inertie du matériau d'emballage et est conçu pour minimiser la contamination des aliments ; il n'a aucune base toxicologique. [73,88]

La limite de migration spécifique est spécifique à la substance et doit être respectée dans tous les simulants d'aliments. Il est toxicologiquement basé sur des études de mutagénicité et sur des études animales in vivo. La quantité de tests de toxicité requis est basée sur la migration calculée de la substance spécifique de l'emballage vers l'aliment ou le simulant d'aliment, allant des études de mutagénicité dans des systèmes cellulaires bactériens ou de mammifères (migration < 50 ppb) aux données « de base » qui incluent la cancérogénicité, études de tératogénicité et d'adsorption/excrétion (>5 à <60 ppm). Une LMS est attribuée pour la substance sur la base d'une personne qui pèse 60 kg et qui consomme 1 kg d'aliments emballés dans du plastique par jour et suppose que l'emballage contient toutes les substances aux limites maximales admissibles. [73,88]

I.8. Conclusion

Le polypropylène est un matériau thermoplastique polyvalent, compatible avec de nombreuses techniques de traitement et utilisé dans de nombreuses applications commerciales différentes grâce à son coût modéré, ses propriétés favorables qui contribuent à son fort taux de croissance, son excellente résistance chimique incluant la résistance à la plupart des solvants organiques.

De nombreuses qualités disponibles avec différentes propriétés rendent le polypropylène utile dans des applications telles que les fibres, les films, les filaments et les pièces moulées par injection pour les automobiles, les emballages rigides, les appareils électroménagers, les équipements médicaux, les emballages alimentaires et les produits de consommation.

CHAPITRE I : POLYPROPYLENE

Bien que le polypropylène seul ne soit pas dangereux pour la santé, étant classé par le CIRC parmi le groupe « non classables comme cancérigènes », le traitement du polypropylène peut libérer des composés qui peuvent migrer dans le corps humain, ce qui met en considération que les résines utilisées dans de nombreuses applications doivent être conformes aux réglementations destinées à protéger la santé et la sécurité de l'utilisateur.

CHAPITRE II :

DEGRADATION De POLYPROPYLENE

II.1. Introduction

Les microplastiques (MP) sont une préoccupation mondiale [1-5] en raison de leur risque potentiel pour la santé humaine [6-9]. Dans une étude publiée le 31 août 2016 dans une revue à comité de lecture Food and Chemical Toxicology, Birgit Mertens et ses collègues de l'Institut scientifique de santé publique de Belgique ont évalué les risques potentiels pour la santé de certains produits chimiques migrant des biberons de remplacement en polycarbonate (PC). [89]

Dans plusieurs études antérieures, des substances migrant à partir de biberons alternatifs en PC achetés en Belgique ont été détectées, identifiées et quantifiées. Cette recherche a montré que toutes les substances qui migrent des bouteilles de remplacement en PC ne sont pas incluses dans la liste positive du règlement européen pour les matériaux plastiques en contact avec les aliments (UE n° 10/2011). [90]

II.2. Les microplastiques et leur impact sur la santé

Les preuves de l'ingestion des microplastiques par des espèces marines ont sensibilisé à leurs effets néfastes sur la santé animale [91] et attiré l'attention sur leurs effets potentiels sur la santé humaine. L'inhalation et l'ingestion sont les principales voies par lesquelles les humains sont exposés aux microplastiques.

Des microplastiques ont été détectés dans des coquillages, du sel et des légumes, ainsi que dans des boissons qui étaient auparavant en contact avec des récipients en plastique, comme le thé infusé à l'aide de sachets de thé à base de plastique et l'eau potable stockée dans des bouteilles en plastique. [92,93]

Les biberons en plastique pour nourrissons sont largement utilisés dans le monde, mais leur capacité à libérer des microplastiques, en particulier à haute température, n'a pas encore été étudiée. Les biberons en plastique pour nourrissons sont largement utilisés dans le monde, mais leur capacité à libérer des microplastiques, en particulier à haute température, n'a pas encore été étudiée. [94]

Les microplastiques présents dans l'environnement sont particulièrement problématiques pour les formes de vie aquatique. [91] Chez les mammifères, on estime que la grande majorité des microplastiques ingérés se comportent de manière similaire, à d'autres fibres inertes ingérées dans le tractus gastro-intestinal et sont excrétées.

La charge électrique et la taille des microplastiques déterminent le potentiel d'absorption cellulaire ou de translocation dans le corps. [92] Les plastiques peuvent interagir avec le

microbiome [95] et peuvent servir de vecteurs pour les additifs chimiques (par exemple, le bisphénol A), qui peuvent potentiellement s'échapper. [96]

Cependant, les preuves de la toxicité des microplastiques dans les sources alimentaires humaines sont rares. Les résultats de Li et al. [97] représentent une étape importante et servent d'appel à de futures études axées sur la libération de microplastiques dans les aliments à partir de récipients en plastique, en particulier lorsque les récipients subissent d'importants changements de température ou des contraintes physiques. Pourtant, ces résultats doivent être interprétés dans un contexte toxicologique, ce qui est d'un intérêt particulier dans un contexte infantile ou pathologique. À terme, de telles ambitions de recherche pourraient contribuer à améliorer les normes de production et de durabilité des biberons et autres contenants alimentaires.

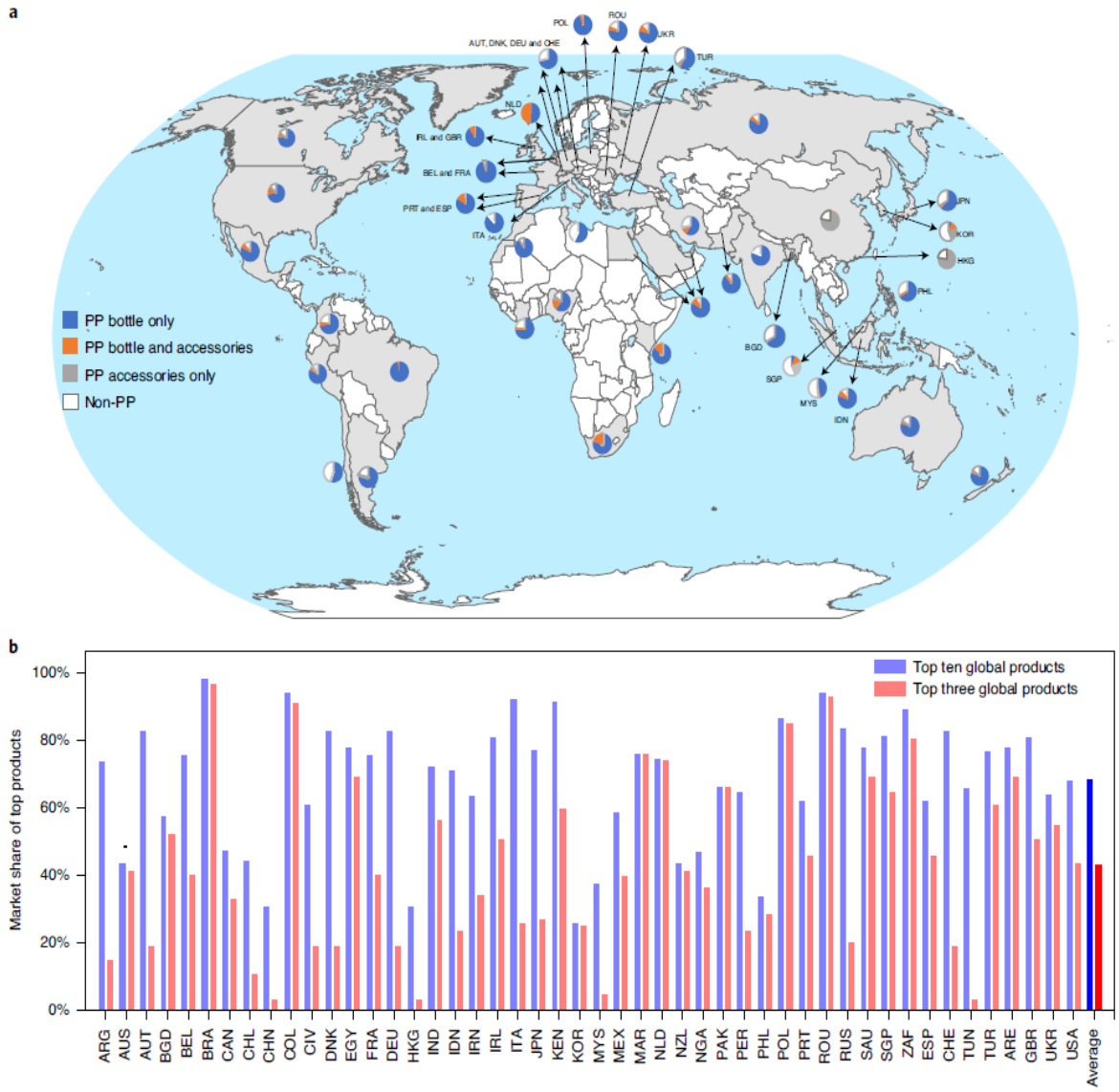


Fig.II.1. Parts du marché mondial des biberons à base de PP [97]

On remarque sur la figure II.1.a, que la répartition régionale des ventes e-commerce IFB se fait en quatre catégories : Flacon PP uniquement (seul le corps IFB est en PP mais sans accessoires PP) ; Flacon et accessoires en PP (le corps et les accessoires IFB sont en PP); Accessoires en PP uniquement (comprend uniquement les accessoires IFB sans flacon en PP) fabriqués en PP, tels que les pailles en PP et les billes de gravité qui sont placées à l'intérieur du corps IFB non PP (notez que ces accessoires entrent en contact avec la formule pendant la préparation) ; et non-PP (ni le corps de l'IFB ni les accessoires ne sont composés de PP (par exemple, les IFB en verre sans accessoires en PP)).

La figure II.1.b montre quant à elle, les parts de marché locales des trois et dix premiers produits IFB mondiaux dans chacune des 48 régions. Dans a et b, des codes de pays alpha-3 ont été utilisés pour indiquer chaque région. [97]

Dans la figure suivante, on montre l'exposition quotidienne des nourrissons aux microplastiques MP dans le monde.

a : Carte mondiale de l'exposition quotidienne des nourrissons de 12 mois aux MP dues à l'utilisation de dix produits PP IFB ;

b : tracé de l'exposition quotidienne aux MP à 12 mois par rapport au taux d'allaitement local. Des codes de pays alpha-3 ont été utilisés pour indiquer chaque région. L'équation suivante MPs = 3 067 000 − 3 248 900 × (taux d'allaitement) peut être utilisée pour estimer l'exposition aux MP.

c, Exposition des nourrissons aux MP au cours des 12 premiers mois (où le mois 0 représente la première heure après la naissance) dans cinq pays. Le niveau de consommation de l'Inde a été multiplié par 2,5 tandis que celui de la Chine a été multiplié par 100 pour illustrer la tendance. Le faible niveau de la Chine reflète une préférence locale pour les IFB sans corps en PP. [97]

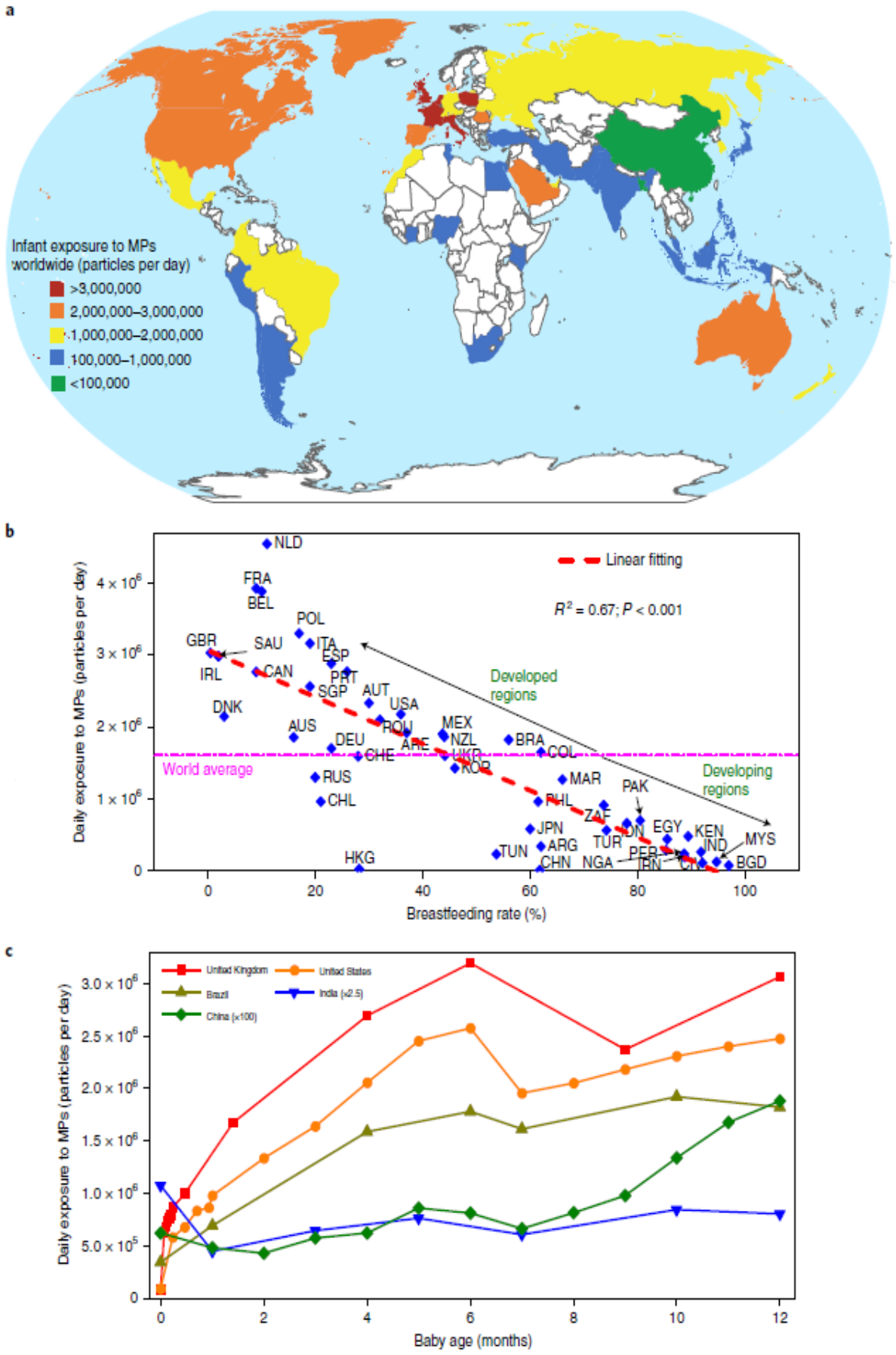


Fig. II.2. Exposition quotidienne des nourrissons aux microplastiques [97]

II.3. Dégradation du polypropylène PP

Afin de pouvoir étudier la libération des microplastiques, un rappel des principales connaissances de la dégradation radicalaire du polypropylène fut essentiel malgré la complexité de l'étude. Ce chapitre ne constitue donc pas une étude bibliographique exhaustive. Nous proposons successivement les mécanismes relatifs à la réticulation et à l'oxydation du polymère.

II.3.1. Mécanisme de la dégradation en l'absence d'oxygène

a. Amorçage

La première étape de transformation du polymère est la création de sites radicalaires sur la macromolécule. Ils peuvent être amorcés :

- par thermolyse d'une liaison de faible énergie de dissociation comme des groupements peroxydes (l'énergie de dissociation est typiquement de l'ordre de 40 kcal/mole soit environ deux fois moins grande que celle d'une liaison C-H);
- par photolyse d'un groupement chromophore selon un processus direct ou indirect,
- par dissociation des liaisons sous l'action de particules de haute énergie, électrons, photons γ dont l'énergie est environ 1000 fois supérieure à celle d'une liaison moléculaire ;
- par transfert radicalaire à partir du milieu environnant. Les radicaux peuvent être générés dans un gaz ou un liquide par réaction électrochimique ou encore sous l'action de décharges. Selon le mécanisme physico-chimique mis en jeu, la nature des radicaux et, par voie de conséquence, leur réactivité sera différente. Leur répartition dans le polymère sera plus ou moins homogène, soit en surface, soit en volume.

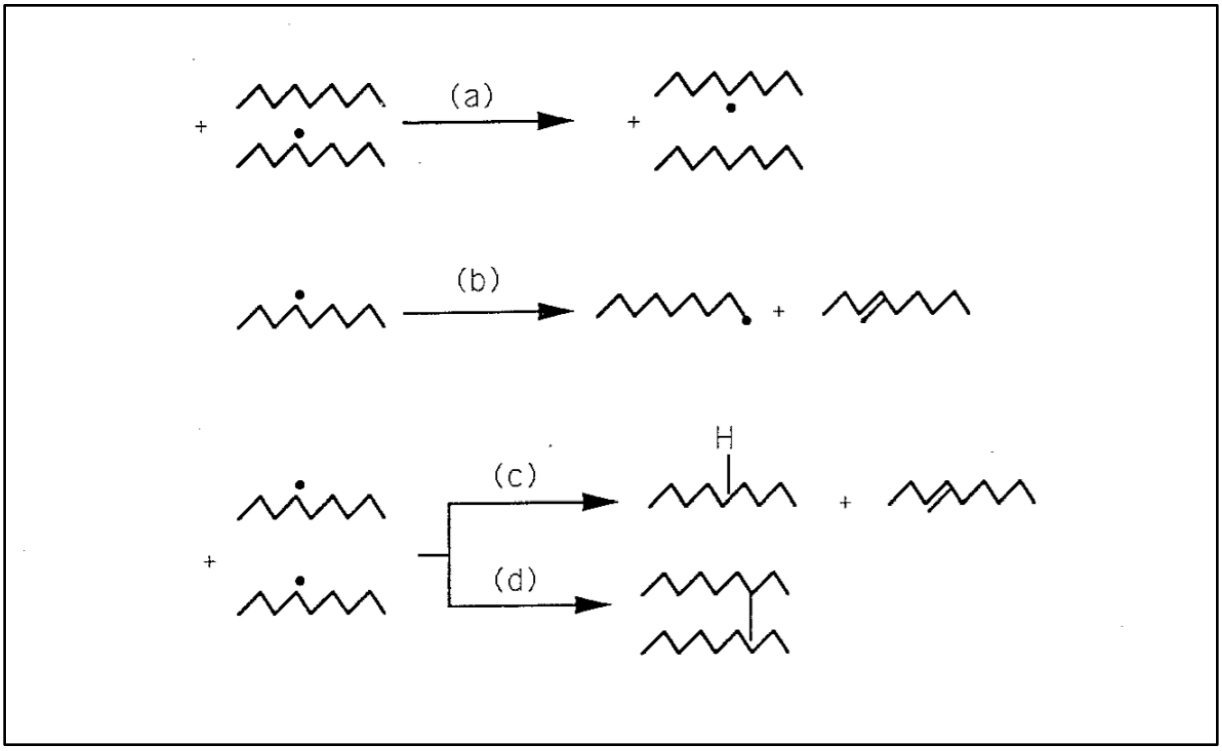
b. Propagation et rupture

Les radicaux créés vont, par abstraction d'un atome d'hydrogène sur une chaîne voisine, transmettre leur état radicalaire selon la réaction (a) du Schéma (Schm.II.1). [98] Dans le cas du polypropylène, l'attaque radicalaire se fait préférentiellement au niveau du carbone tertiaire en raison de la faible énergie de liaison de l'hydrogène de ce site. Ce radical tertiaire peut donner lieu à une coupure en B selon la réaction (b).

Parallèlement aux réactions (a) et (b), les radicaux peuvent disparaître par des réactions bimoléculaires :

- par dismutation radicalaire (réaction (c)),
- par recombinaison de radicaux adjacents (réaction (d)).

La réaction (c) conduit à la coupure des chaînes et la formation de double liaison C = C. La réaction (d), réaction de réticulation conduit à la formation de liens chimiques entre les macromolécules. Ce pontage inter-chaîne a une large influence sur les caractéristiques mécaniques du polymère.



Schm.II.1. Dégradation radicalaire du polypropylène en l'absence d'oxygène. [99]

Le Schéma Schém.II.1 montre clairement que la génération de radicaux libres dans le polypropylène conduit simultanément à un mécanisme de coupure de chaîne et de réticulation. Selon les vitesses relatives des réactions (a), (b), (c), (d), le mécanisme de coupure ou de réticulation sera prédominant.

c. Réticulation

Les polymères sont classés en deux grandes familles : les polymères qui, en présence de radicaux, conduisent préférentiellement à la formation de liens de réticulation, et ceux qui, au contraire, dans des conditions identiques sont dominés par la coupure des macromolécules.

Miller et col. [100] ont montré que les polymères de structure CH_2-CR_1R_2 réticulent préférentiellement si les substituants R_1 et/ou R_2 sont des atomes d'hydrogène. Dans le cas contraire un mécanisme de coupure des chaînes est constaté. Ce critère structural sur les motifs élémentaires constituant les macromolécules est en faveur d'un modèle où la probabilité de rencontre et de recombinaisons de deux radicaux est fortement diminué par des effets d'encombrement stériques. Néanmoins, aucune théorie générale microscopique ne

permet de rendre compte du caractère à réticuler ou à former des coupures de chaîne. Pratiquement, comme les deux mécanismes se produisent simultanément, on quantifie respectivement le nombre de coupures et de réticulations par des valeurs G(S) et G(X) qui correspondent aux nombres de coupures et de liaisons intermoléculaires produites par photolyse ou irradiation y et rapportées à une quantité d'énergie de 100 eV.

Saïto [101-102] parmi d'autres auteurs [103-105] a développé un modèle statistique qui relie la masse macromoléculaire en poids du polymère aux valeurs G(S) et G(X) par l'équation (1) :

$$\frac{1}{M_W, D} = \frac{1}{M_W, 0} + \left[\frac{G(S)}{2} - 2G(X)\right]\frac{D}{100N_A} \qquad (\text{eq. } 1)$$

où M_W, D et $M_W, 0$ sont respectivement les masses moléculaires en poids après irradiation. Par une dose D et avant irradiation. D représente le débit de dose et N_A le nombre d'Avogadro. De l'équation (1) il vient :

- lorsque G(S)/G(X) > 4 le mécanisme de coupure des chaînes est prédominant et en conséquence la masse macromoléculaire du polymère décroît.
- lorsque G(S)/G(X) < 4 le mécanisme de réticulation se produit préférentiellement.

Dans le cas du polypropylène, on trouve dans la littérature [106]

Tabl.II.1. Valeurs des taux de coupure et de réticulation pour un film de polypropylène irradié par rayonnement γ.

	G (S)	G (X)	G(S)/G(X)
PP atactique	0.24	0.27	0.9
PP isotactique	0.24	0.16	1.5

Les taux de coupure donnés dans le Tableau (Tab.II.1) sont déterminés à partir d'une expérience sous irradiation γ. La valeur du rapport G(S)/G(X) - 1,5 < 4 laisse penser que le polypropylène est un polymère qui réticule spontanément en présence de radicaux, or il n'en n'est rien pour les raisons suivantes :

L'interaction de particules γ avec le polypropylène génère des "poches" de radicaux en concentration importante. Le mécanisme de réticulation y est donc privilégié par rapport au mécanisme de coupure des chaînes.

En plus, l'abstraction d'hydrogène par photons γ n'est pas du tout sélective. Les hydrogènes primaires et secondaires étant cinq fois plus nombreux que les hydrogènes tertiaires, il est permis de penser que le nombre de radicaux primaires ou secondaires sera également cinq fois plus grand. Or, ces radicaux ont des constantes de fragmentation plus

faibles que celle des radicaux tertiaires [107] et donnent lieu préférentiellement à des recombinaisons radicalaires plutôt qu'à des coupures de chaîne.

En dehors des expériences d'irradiation γ, le polypropylène est un polymère difficilement réticulable en raison du taux de fragmentation important des radicaux tertiaires [107]. C'est un fait expérimental qui est couramment observé lors de l'extrusion du polypropylène. Une forte baisse de la masse macromoléculaire est enregistrée [108].

d. Facteurs influençant le rapport G (S) / G (X)

D'une manière tout à fait générale, il est possible d'influencer le rapport G (S) / G (X) en modifiant les constantes des vitesses des réactions (a), (b), (c), (d).

Ces constantes de vitesse sont surtout dépendantes de la structure des radicaux, des molécules environnantes ainsi que de la température [109].

Précisons que, dans le cas de réactions bimoléculaires (réactions de recombinaison et de dismutation), outre les facteurs énumérés ci-dessus, elles sont dépendantes de la probabilité de rencontre des radicaux. Aussi, il est facile de concevoir que, pour privilégier le mécanisme de réticulation, il est nécessaire :

- que les radicaux soient proches les uns des autres,
- que leur concentration soit grande.

Le nombre n de liens de réticulation peut être estimé par la mesure de la fraction de gel après traitement, extraite du film à l'aide de p-xylène bouillant [110]. Ce nombre est calculé par la formule (2) :

$$n = \frac{10^3}{2M_n}\frac{1 - s^{0.5}}{s^{0.5} - s^{1.5}} \qquad (2)$$

où :

s : est la fraction de polypropylene soluble,

M_n : la masse macromoléculaire en nombre.

Le nombre n de liens de réticulation rapporté à une concentration en amorceur permet de définir l'efficacité de la réaction de réticulation.

Nature et concentration en amorceur

Le taux de gel est dépendant de la nature du promoteur de radicaux ainsi que de sa concentration. Chodak et col. [111], d'une part, et Borsig et col. [107], d'autre part, montrent qu'il est possible d'obtenir des taux de gel pouvant atteindre 80 % en décomposant thermiquement des peroxydes organiques. Des radicaux très réactifs donc moins sélectifs vis-à-vis de

l'attaque des hydrogènes, favorisent la création de radicaux primaires et secondaires et conduisent à une augmentation de la réticulation :

- aux faibles concentrations en promoteur de radicaux: l'efficacité de réticulation croît légèrement avec la concentration en promoteur ;
- aux fortes concentrations de l'ordre de 0,6 mole/kg de polypropylène, l'efficacité de réticulation diminue, suggérant que des réactions parasites consomment des radicaux primaires.

Dans le cas du polyéthylène, la réticulation ne se produit qu'en présence d'un promoteur radicalaire capable de générer des macro-radicaux proches du lieu de leur décomposition [112]. Ce trait est caractéristique de radicaux très réactifs. Borsig et col. obtiennent des résultats analogues pour le polypropylène.

Température

En plus de la concentration et de la réactivité des radicaux, le taux de recombinaison est controle par la propagation intramoléculaire et intermoléculaire du centre actif. Ces deux mécanismes de transport sont thermiquement activés. Chodak et col. [111] montrent que le taux de gel obtenu par photolyse de promoteurs radicalaires est faible pour des températures proches de la température ambiante, même lorsque la concentration en promoteur augmente. Pour des températures plus élevées, le taux de gel augmente, mais l'efficacité de réticulation diminue. Ceci tient au fait que la cinétique de la réaction de fragmentation augmente avec la température. Un comportement similaire est observé par N. Grassié [113] lors de l'étude de la photodégradation du polypropylène sous vide. Cet auteur observe que la masse macromoléculaire augmente avec la température jusqu'à environ 100°C puis diminue.

"Co-agents de réticulation"

Si l'utilisation de promoteurs adéquats à une température optimale permet d'obtenir des taux de gel importants, il n'en demeure pas moins qu'en raison des réactions de fragmentation, le matériau obtenu est fragile [113].

De nombreux auteurs montrent qu'il est possible d'obtenir un matériau ayant de meilleures propriétés mécaniques en utilisant des additifs appelés "co-agent de réticulation".

Parmi les additifs les plus employés, des monomères contenant des fonctions vinyliques, allyliques, acrylates et méthacrylates - ainsi que la p-benzoquinone - ont été utilisés avec des promoteurs organiques [114,115] ou en présence de particules de haute énergie [107,116].

L'ensemble des résultats montre qu'un monomère efficace comporte au moins deux fonctionnalités [107,117]. En plus, Sawazaki et col. [116] remarquent que les taux de gel les plus importants sont obtenus avec les fonctionnalités chimiques les plus réactives.

Dans le cas de la fonction acrylate, le taux de gel obtenu avec un monomère trifonctionnel est 50 % supérieur à celui obtenu avec un monomère difonctionnel. Parmi tous les additifs utilisés par les auteurs, les meilleurs résultats sont obtenus avec le triacrylate de trimethylol propane. Le taux de gel atteint une valeur limite pour une concentration en cet additif de l'ordre de 3 à 4 % en poids. Pour Berstein [117], cette concentration correspond à la quantité nécessaire pour avoir une gélification à 100 % des parties amorphes. Les résultats de Borsig [107] montrent que l'efficacité de réticulation diminue avec le degré d'avancement de la réaction de gélification. Nous pouvons penser que le ralentissement de la cinétique de réticulation, avec le degré d'avancement de la réaction, est due à l'augmentation de la densité des parties amorphes qui empêchent la diffusion des monomères.

La benzoquinone se comporte différemment. Le taux de gel passe par un maximum de 93 % pour une concentration Co en quinone de l'ordre de 1,5 %. Cette concentration, pour laquelle le taux de gel maximal est obtenu, est légèrement plus élevée lorsque la concentration en promoteur augmente.

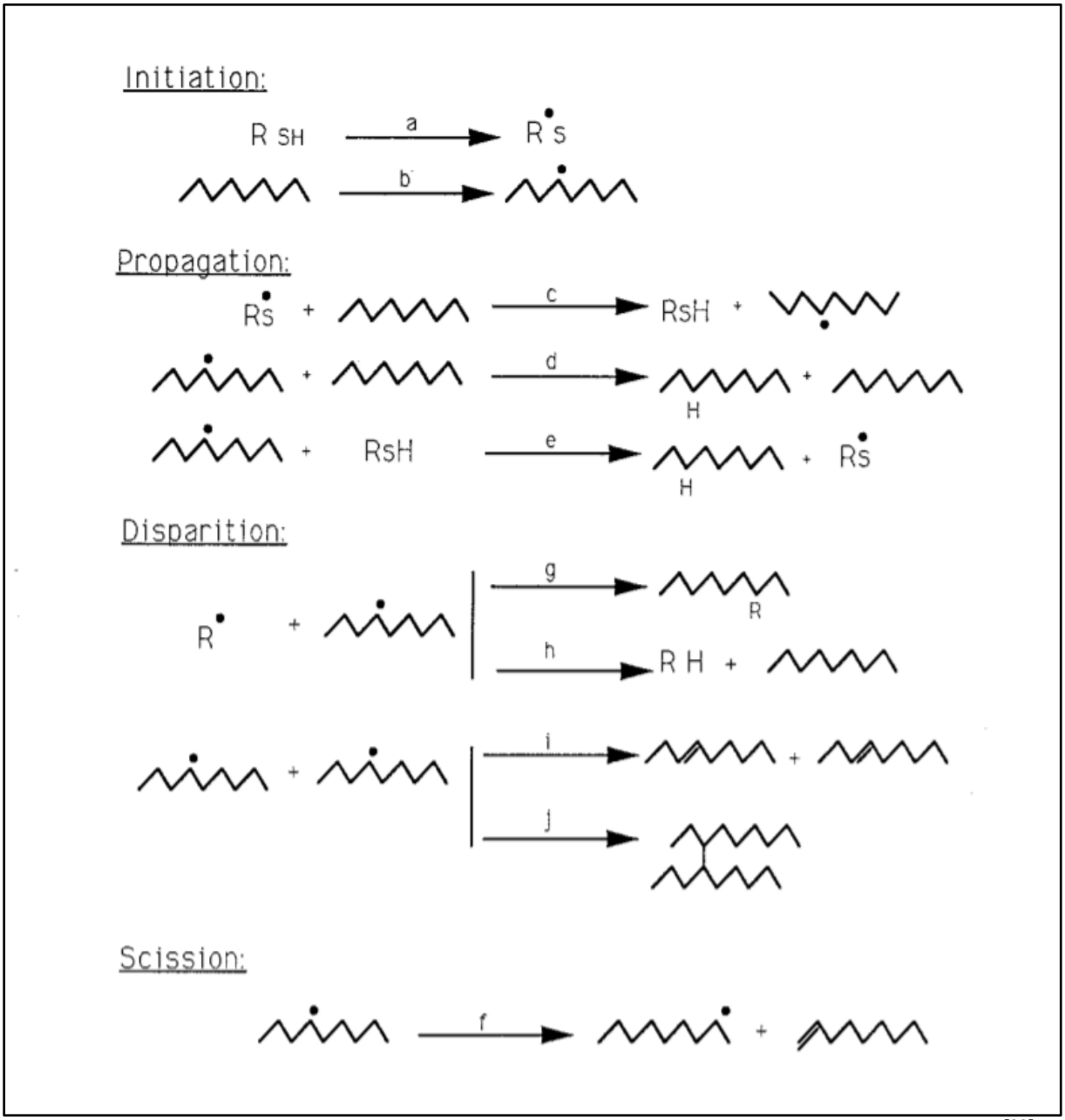
Pour des concentrations en quinone supérieures à Co, le taux de gel diminue rapidement. Il paraît vraisemblable que, outre leur fonction de réticulation, les monomères polyfonctionnels stabilisent les macroradicaux et diminuent ainsi le taux de fragmentation [118]. L'efficacité de la benzoquinone comme co-agent de réticulation peut s'expliquer par son aptitude à stabiliser les radicaux par résonance. Nous rappelons à cet effet que la p-benzoquinone est utilisée en polymérisation radicalaire pour arrêter les réactions de propagation et fixer ainsi la longueur des chaînes macromoléculaires [119].

Lorsque la concentration en quinone augmente, la décroissance du taux de gel suggère que des réactions parasites se produisent avec des radicaux primaires, diminuant ainsi leur nombre. Nous retiendrons que les monomères polyfonctionnels, en présence d'une source de radicaux, améliorent l'efficacité de réticulation par stabilisation du processus de fragmentation et formation de pontages entre les macromolécules.

Influence d'un solvant

D'une manière générale, la cinétique de vieillissement d'un polymère peut être influencée par les molécules d'un solvant [98]. Outre le fait de constituer une source de radicaux primaires supplémentaires, le solvant peut également participer aux réactions de

propagation et de rupture radicalaire. Le Schéma Schm.II.1 peut être modifié comme proposé par W. Schnabel [98] (Schéma Schm.II.2).



Schm.II.2. Dégradation du polypropylène dans un solvant en l'absence d'oxygène. [99]

Le mécanisme de coupure de chaînes peut être accéléré par le solvant si les vitesses des réactions (a) et (c) sont grandes.

En revanche, il sera freiné lorsque la réaction de transfert de radicaux du polymère vers le solvant réaction (e) sera prépondérante. Les réactions (g) et (h) pourront inhiber la réticulation et la coupure de chaîne en fonction de la valeur des rapports des constantes de vitesse des réactions f et (g ou h), d'une part, et j et (8 ou h), d'autre part.

En fonction de sa structure et de sa capacité à former des radicaux plus ou moins réactifs, le liquide se comportera comme un ralentisseur ou un accélérateur du vieillissement. Dans le cas du polypropylène imprégné, l'imprégnant est donc un facteur d'influence du vieillissement des condensateurs. Il est donc intéressant de connaître son comportement radicalaire par rapport à celui du polypropylène.

II.3.2. Mécanisme de la dégradation en présence d'oxygène

a. Schéma d'oxydation du polypropylène

L'étape d'amorçage de la dégradation du polypropylène en présence d'oxygène (Schéma Schm.II.3) est identique à celle de l'oxydation en absence d'oxygène.

Par contre, pour des pressions partielles d'oxygène supérieures à 0,15 bar, la plupart des macroradicaux vont se combiner à l'oxygène pour former des radicaux peroxys selon la réaction (1) du Schéma Schm.II.3.a [120]. Les radicaux peroxys formés conduisent à la formation d'hydroperoxyde par abstraction d'un hydrogène tertiaire :

- à une chaîne voisine selon la réaction 2. Cette étape est appelée réaction de propagation intermoléculaire ;
- le long de la même chaîne macromoléculaire selon la réaction 3. Cette étape est appelée réaction de propagation intramoléculaire.

Dans leur monographie sur les mécanismes d'oxydation du polypropylène, Carlson et Wiles concluent qu'en début d'oxydation, la propagation intramoléculaire est prédominante et qu'en moyenne dix fonctions hydroperoxydes sont formées en position adjacente avant qu'un transfert intermoléculaire se produise.

Les radicaux peroxys disparaissent par les réactions (4) et (5) La réaction (4) donne un produit non radicalaire (peroxyde). Néanmoins, la fragilité de la liaison O-O en fait un site potentiel d'amorçage de nouvelles chaînes radicalaires. La réaction (5), quant à elle, conduit à la formation de macroradicaux alkoxys.

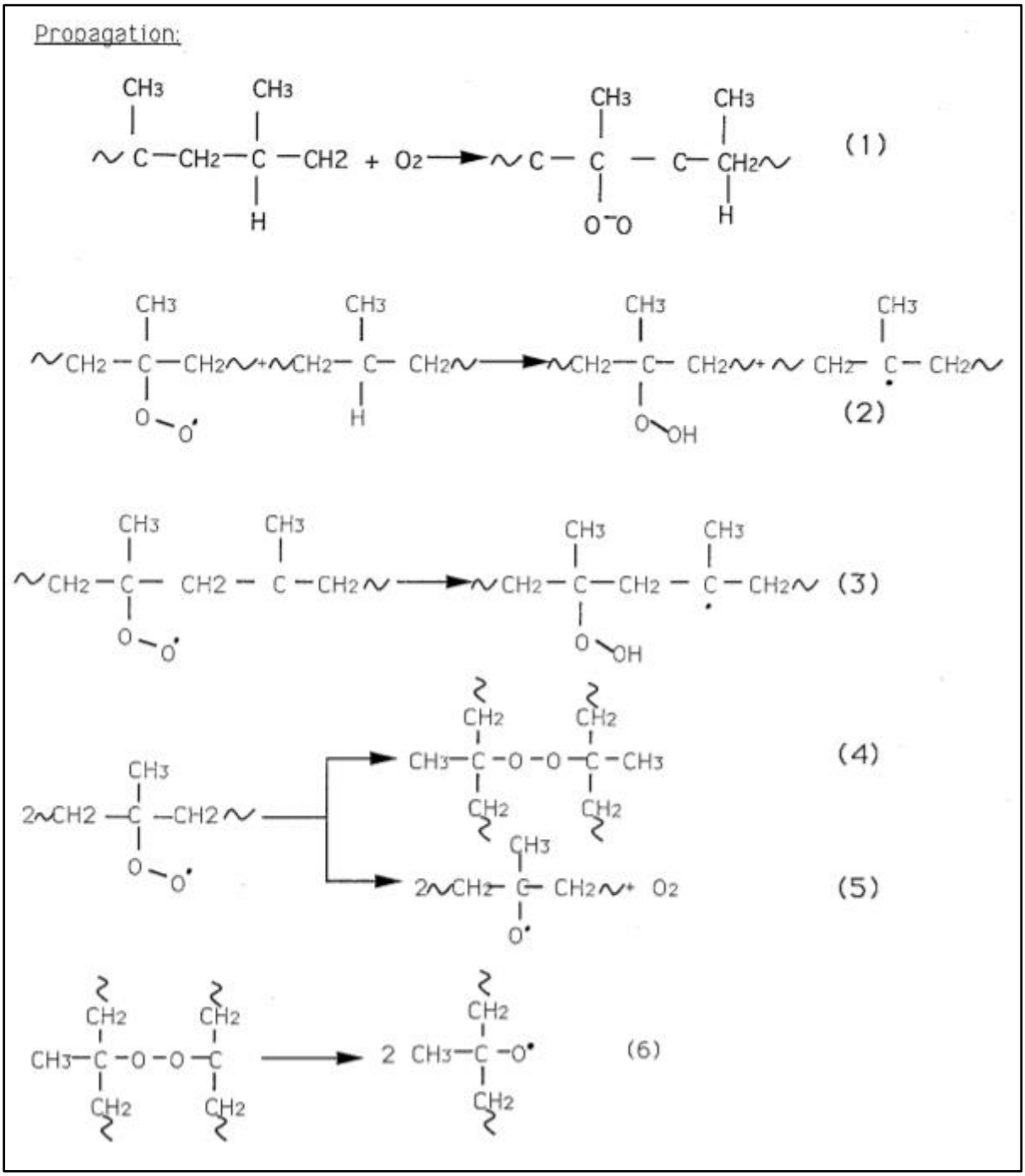
Les macroradicaux alkoxys formés à partir de la réaction (5) ou par décomposition :

- des peroxydes réaction (6),
- des hydroperoxydes selon un mécanisme unimoléculaire réaction (7) (Schéma Schm.II.3.b) ou bimoléculaire réaction (8).

évoluent selon deux réactions (9) et (10) en compétition. La réaction (9), réaction de fragmentation, conduit à :

- la diminution de la longueur des chaînes macromoléculaires,

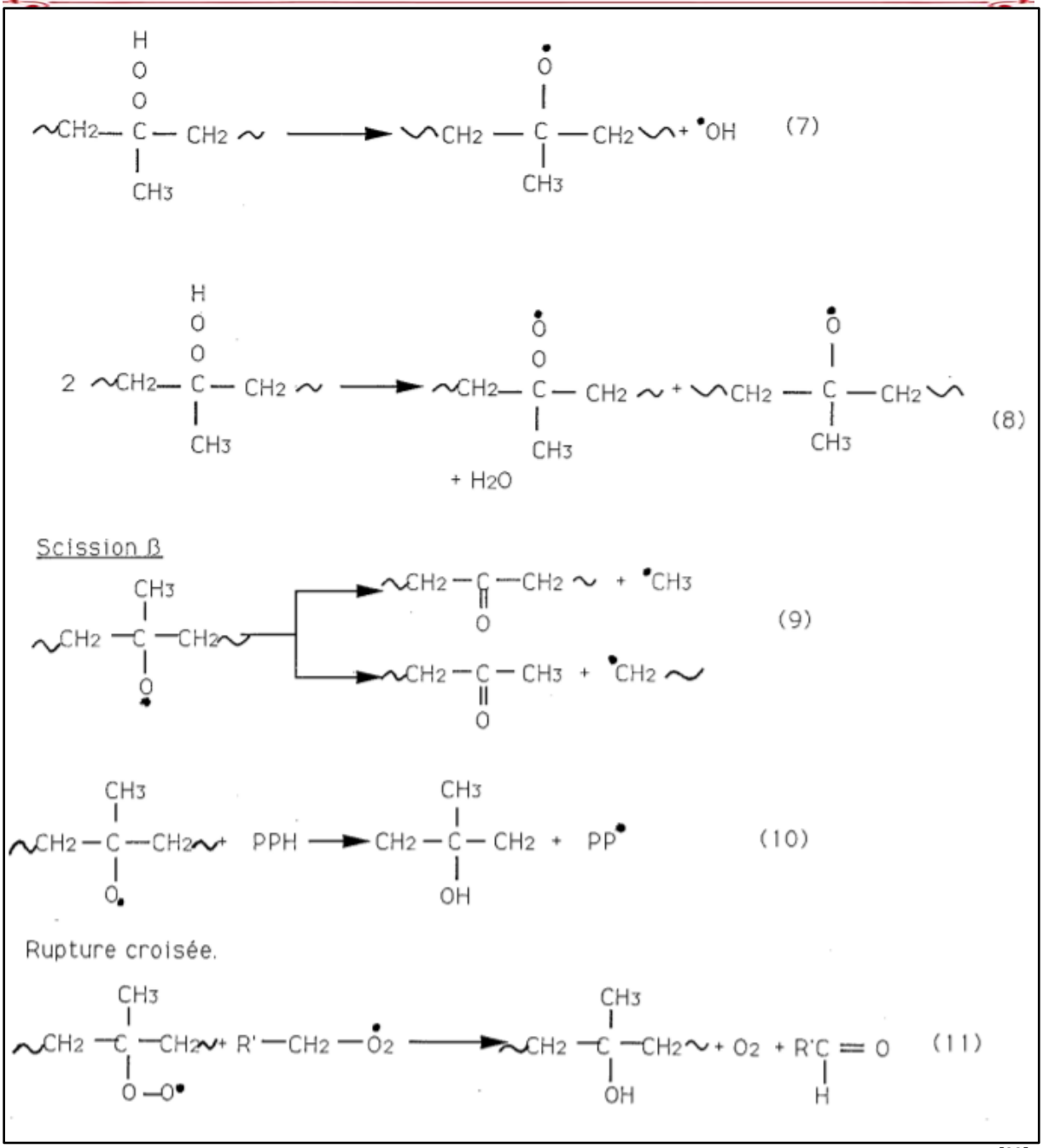
- la formation de cétones,
- la formation de groupement $RCH_2\bullet$ et $CH_3\bullet$ qui peuvent amorcer à nouveau une chaîne de dégradation.



Schm.II.3.a. Macroradicaux se combinant à l'oxygène pour former des radicaux peroxys [99]

La réaction (10), réaction de propagation, conduit à la formation d'alcool.

Decker et Mayo estiment - à partir de leur travail sur la dégradation du polypropylène sous irradiation γà 20°C - que le rapport des constantes de vitesse k9/k10 est voisin de 2.



Schm.II.3.b. Décomposition des hydroperoxydes selon un mécanisme unimoléculaire [99]

Enfin, les radicaux peroxys peuvent également disparaitre selon une réaction de rupture croisée (11) pour donner des produits non radicalaires (alcool, cétone, oxygène).

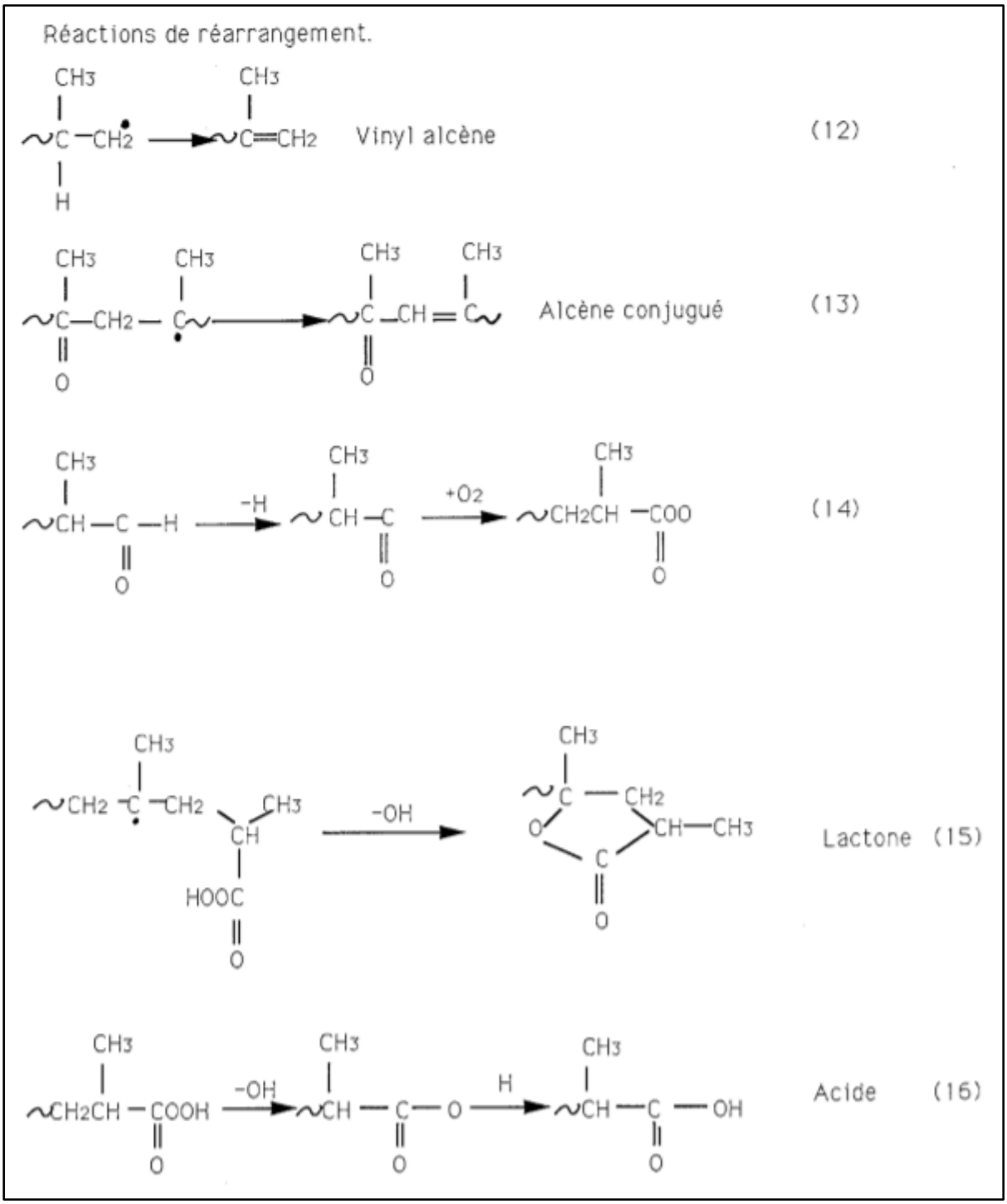
Les produits d'oxydation formés peuvent encore évoluer vers des formes chimiquement plus stables : - par des réactions de réarrangement (12) ou/et (13) (Schéma Schm.II.3.c) pour former des liaisons éthyléniques ou éthyléniques conjuguées ; - par réactions avec des radicaux selon les réactions (14) et (15) pour former des y lactones et des acides.

En présence d'oxygène, les réactions conduisent à l'apparition :

- ❖ de produits d'oxydation des cétones, des aldehydes, des alcools, des esters, des y lactones, des acides,...

- des liaisons insaturées : des alcènes à double liaisons simples ou conjuguées,
- de liaisons de réticulation fragiles (0 - 0) en remplacement des liaisons C-C obtenues en absence d'oxygène.

Nous allons montrer, dans le paragraphe suivant, que la présence d'oxygène augmente la cinétique de dégradation et la rend, dans certains cas, très hétérogène.



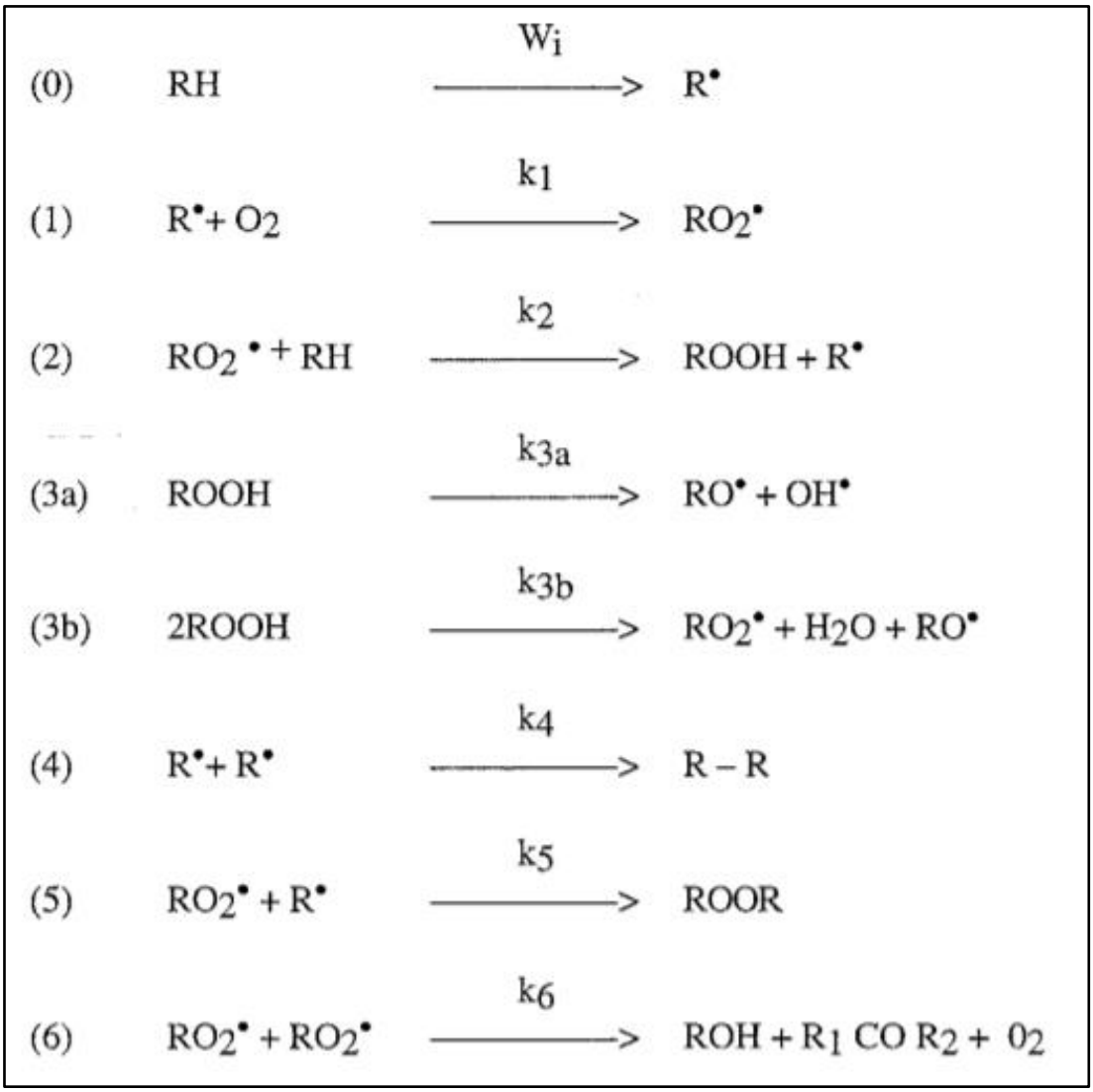
Schm.II.3.c. Evolution des produits d'oxydation vers des formes chimiquement plus stables [99]

b. Comportement cinétique

Sur le plan cinétique, l'oxydation d'un polymère (mais ceci reste vrai pour un liquide) est caractérisée par :

- une cinétique initiale très lente pendant une durée ti appelée phase d'induction;
- un régime autoaccéléré après un temps ti,
- une dépendance de la cinétique d'oxydation avec la concentration en oxygène. Aux faibles pressions en oxygène, la cinétique d'oxydation croît linéairement avec la concentration en oxygène pour devenir constante pour une certaine pression ;
- l'augmentation de la phase d'induction et la diminution de la cinétique d'oxydation par l'emploi de molécules communément appelées antioxydant.

Pour une plus grande facilité d'analyse, le schéma d'oxydation présenté dans le paragraphe précédent est schématisé comme ci-dessous :



Schm.II.4. Réactions de dégradation oxydative du polymère [99]

Phase d'induction

Les radicaux alkyls générés à la vitesse W_i (réaction (0)), réagissent rapidement avec l'oxygène pour donner des radicaux peroxys (réaction (1)) qui, par abstraction d'un hydrogène au milieu environnant, conduisent à la formation d'hydroperoxydes (réaction (2)). Nous remarquons que la décomposition d'hydroperoxydes, soit par une réaction unimoléculaire 3a, ou bimoléculaire 3b, conduit à la génération de 2 radicaux qui donnent naissance à une nouvelle chaîne d'oxydation (réaction 1-3). L'ensemble des deux séquences conduit à une multiplication du nombre de radicaux. Lorsque la concentration en hydroperoxyde est telle que la concentration en radicaux provenant de la décomposition des hydroperoxydes est de l'ordre de grandeur de Wi, la réaction devient autoaccélérée. L'oxydation est en phase autocatalytique et cesse de dépendre du taux d'amorçage des chaînes W_i.

La décomposition des hydroperoxydes est reconnue comme le mécanisme responsable de l'accélération de l'oxydation.

Influence de la pression partielle en 0_2

Les concentrations en centres actifs R•, RO_2•, ROOH sont données par le système différentiel I :

$$\text{I} \quad \left| \begin{array}{l} \dfrac{d\,[R^\bullet]}{dt} = W_i - k1\,[O_2]\,[R^\bullet] + k_2\,[RH]\,[RO_2^\bullet] - k_4\,[R^\bullet]^2 - k5\,[RO2^\bullet]\,[R^\bullet] \\ \dfrac{d\,[RO_2^\bullet]}{dt} = k1\,[O_2]\,[R^\bullet] - k_2\,[RH]\,[RO_2^\bullet] - k_6\,[RO_2^\bullet]^2 - k5\,[RO2^\bullet]\,[R^\bullet] \\ \dfrac{d\,[ROOH]}{dt} = -k_{3a}\,[ROOH] - k_{3b}\,[ROOH]^2 + k_2\,[RO_2^\bullet]\,[RH] \end{array} \right.$$

En appliquant les conditions de l'état quasi-stationnaire de Semenov, le système différentiel I se ramène à la résolution d'équations algébriques :

$$\left| \begin{array}{l} \dfrac{d[R^\bullet]}{dt} = 0 \\ \dfrac{d[RO_2^\bullet]}{dt} = 0 \\ \dfrac{d[ROOH]}{dt} = K_2\,[RO_2^\bullet][RH] - K_{3a}[ROOH] - K_{3b}[ROOH]^2 \end{array} \right.$$

En fonction de la concentration en oxygène, deux cas limites peuvent être analysés :

- Lorsque la concentration en oxygène est faible, l'ensemble de la cinétique est contrôlée par la réaction (1). Lorsque (R•) >> [RO_2•), le mécanisme de rupture des chaînes est contrôlé par la réaction (4). La résolution nous permet d'exprimer le taux d'oxydation du milieu :

$$W_{ox} = \frac{d}{dt}[RH] = k_1[O_2]\sqrt{\frac{W_i}{k_4}}$$

La réaction est d'ordre 1 par rapport à la concentration en oxygène.

- Lorsque la concentration en oxygène est grande, la cinétique d'oxydation est contrôlée par les vitesses des réactions (2) et (6) et nous avons (RO_2•] >>[R•). La vitesse d'oxydation du milieu s'écrit :

$$W_{ox} = k_2[RH]\sqrt{\frac{W_i}{k_6}}$$

La réaction est alors d'ordre 0 par rapport à la concentration en oxygène.

Les antioxydants

L'inhibition des réactions d'oxydation par l'emploi de substances se fait en retardant ou en empêchant la formation d'hydroperoxyde. Ces substances sont appelées "antioxydants". Nous pouvons les classer en deux grandes familles :

- les antioxydants interrompant la chaine radicalaire (réaction (7)) pour former des radicaux A• stables. Ce type de composés sera d'autant plus efficace que la cinétique de la réaction (7) sera grande et la cinétique de la réaction (9) faible. Les antioxydants de type phénolique remplissent ces conditions.

(7) $RO_2^{\bullet} + AH \xrightarrow{k_7} ROOH + A^{\bullet}$

(8) $A^{\bullet} + O_2 \xrightarrow{k_8} AOO^{\bullet}$

(9) $AOO^{\bullet} + RH \xrightarrow{k_9} AOOH + R^{\bullet}$

- les antioxydants décomposant les hydroperoxydes formés par voies non radicalaires. Ces molécules réagissent avec les hydroperoxydes selon une réaction analogue à celle des thioéthers (réaction (10)) pour donner un sulfoxyde qui réagit à son tour avec une

autre molécule d'hydroperoxyde pour donner une sulfone (réaction (11)). L'action des additifs décomposeurs d'hydroperoxyde est d'autant meilleure que les cinétiques des réactions sont grandes.

(10) $R' - S - R' + ROOH \xrightarrow{k_{10}} R' - \overset{O}{S} - R' + ROH$

(11) $R' - \overset{O}{S} - R' + ROOH \xrightarrow{k_{11}} R' - SO_2\ R' + ROH$

Oxydation limitée par diffusion de l'oxygène dans un polymère

Lorsque la vitesse de consommation de l'oxygène est plus grande que la vitesse de réapprovisionnement par diffusion de l'oxygène dans le volume du matériau, l'oxydation sera hétérogène. Elle sera maximale en surface et diminuera vers le centre du matériau. Dans certains cas, lorsque la cinétique de création des radicaux est importante, il peut y avoir consommation totale de l'oxygène en surface, et le coeur du matériau est préservé. Tous les modèles proposés jusqu'ici [121-123] sont fondés sur la loi de Fick et sont de la forme

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial c^2}{\partial x^2} - W_{ox}$$

Où c'est la concentration locale et instantanée en oxygène à une profondeur x de la surface. Lorsque le flux d'oxygène qui arrive par diffusion est consommé par la réaction d'oxydation, un régime stationnaire s'établit et il existe un profil de concentration en oxygène dans le matériau.

- Dans le cas de la cinétique d'ordre 1, le profil des vitesses d'oxydation (donc des concentrations en produits d'oxydation) devrait être voisin du profil des concentrations en oxygène, soit une courbe continuellement décroissante à partir de la surface. Ce profil, montré Figure 1, est voisin d'un profil exponentiellement décroissant. L'épaisseur caractéristique de la couche oxydée est donnée par M. Le Huy [124] par la relation :

$$e \approx [D/W_{ox}]^{1/2}$$

La couche sera d'autant plus mince que la vitesse de la réaction sera élevée. Nous avons vu précédemment que la vitesse d'oxydation, pour une cinétique d'ordre 1, est proportionnelle à : $[W_i/k_4]^{1/2}$

En conséquence, l'épaisseur de la couche d'oxydation évoluera comme $W_i^{-1/4}$

- Dans le cas d'une cinétique d'ordre 0, la vitesse d'oxydation est indépendante de la concentration locale en oxygène. Le profil d'oxydation, montré Figure 2, comporte alors un palier horizontal jusqu'à la profondeur x_0 où la concentration locale en oxygène est telle que la cinétique d'oxydation devient une cinétique d'ordre 1. A partir de la profondeur Xo, la concentration en produits d'oxydation décroit comme dans le cas précédent.

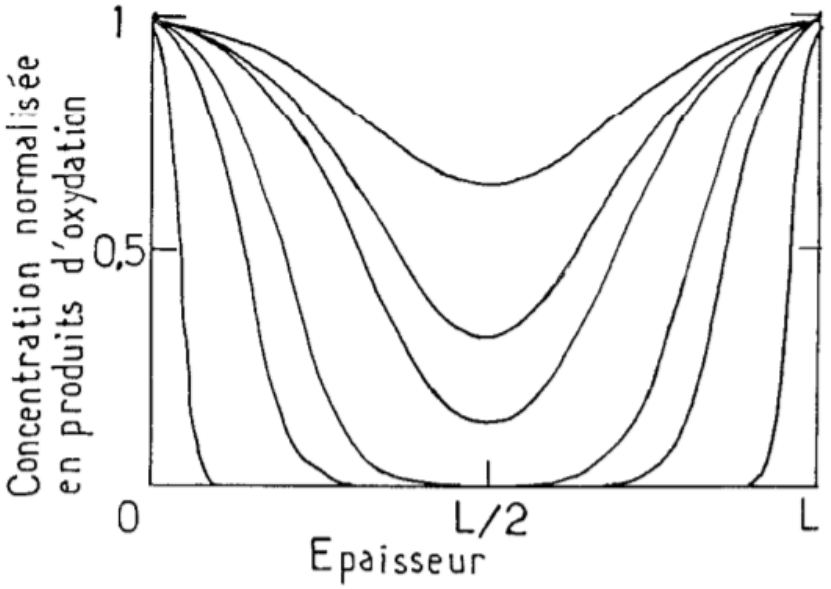


Fig. II.3. Profil d'oxydation pour une réaction contrôlée par la réaction (1)

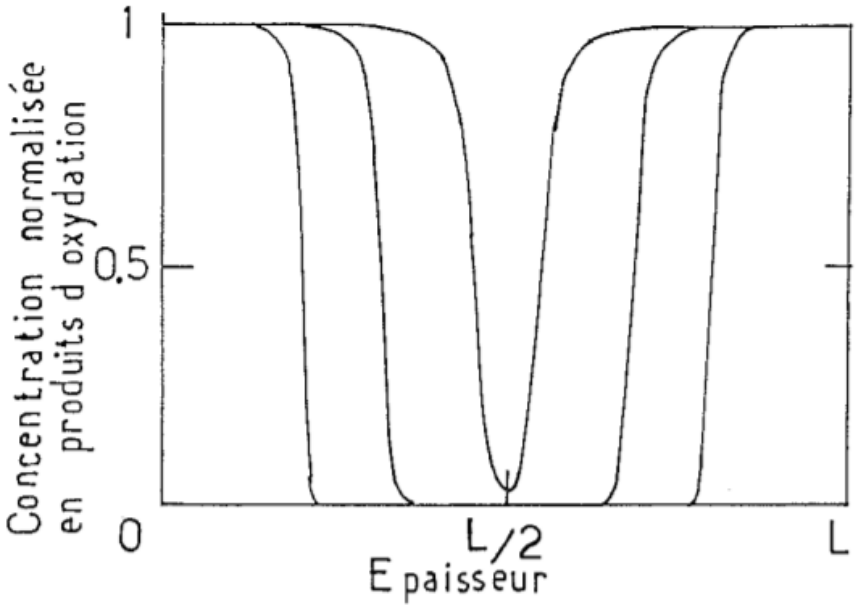


Fig. II.4. Profil d'oxydation pour une réaction contrôlée par la réaction (2). Les différentes courbes correspondent à des paramètres cinétiques différents [122]

II.4. Conclusion

En l'absence d'oxygène et en présence de radicaux, le polypropylène est le siège de réactions : de réticulation qui conduisent à la formation de liens intermoléculaires, de dismutation radicalaire qui conduisent à la formation de liaisons insaturées et à la diminution de la masse macromoléculaire.

Le mécanisme de réticulation peut être favorisé par l'emploi de co-agents de réticulation et le choix de conditions expérimentales adéquates.

Par contre en présence d'oxygène, la dégradation du polypropylène est dominée par un mécanisme de scission de chaines. Elle est caractérisée par : la diminution de masse macromoléculaire, l'apparition de fonctions oxygénées, une cinétique autocatalysée par la décomposition des hydroperoxydes, après une phase d'induction très lente qui correspond à leur accumulation, une oxydation hétérogène qui se produit préférentiellement en surface et dont la profondeur dans le volume du matériau est contrôlée par la vitesse de diffusion de l'oxygène et la vitesse d'initiation des radicaux. La cinétique de cette réaction peut être considérablement ralentie par l'emploi d'antioxydant.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

[1]	Thompson, R. C., Olsen, Y., Mitchell, R. P., Davis, A., Rowland, S. J., John, A. W., ... & Russell, A. E. (2004). Lost at sea: where is all the plastic?. Science, 304(5672), 838-838.
[2]	Efferth, T., & Paul, N. W. (2017). Threats to human health by great ocean garbage patches. The Lancet Planetary Health, 1(8), e301-e303.
[3]	Gupta, J., Hurley, F., Grobicki, A., Keating, T., Stoett, P., Baker, E., ... & Ekins, P. (2019). Communicating the health of the planet and its links to human health. The Lancet Planetary Health, 3(5), e204-e206.
[4]	De Sá, L. C., Oliveira, M., Ribeiro, F., Rocha, T. L., & Futter, M. N. (2018). Studies of the effects of microplastics on aquatic organisms: what do we know and where should we focus our efforts in the future?. Science of the total environment, 645, 1029-1039.
[5]	Wright, S. L., & Kelly, F. J. (2017). Plastic and human health: a micro issue?. Environmental science & technology, 51(12), 6634-6647.
[6]	Meissner, R. (2018). Ocean governance for human health and the role of the social sciences. The Lancet Planetary Health, 2(7), e275-e276.
[7]	Health, T. L. P. (2017). Microplastics and Human Health-An Urgent Problem.
[8]	Smith, M., Love, D. C., Rochman, C. M., & Neff, R. A. (2018). Microplastics in seafood and the implications for human health. Current environmental health reports, 5(3), 375-386.
[9]	Lehner, R., Weder, C., Petri-Fink, A., & Rothen-Rutishauser, B. (2019). Emergence of nanoplastic in the environment and possible impact on human health. Environmental science & technology, 53(4), 1748-1765.
[10]	Cox, K. D., Covernton, G. A., Davies, H. L., Dower, J. F., Juanes, F., & Dudas, S. E. (2019). Human consumption of microplastics. Environmental science & technology, 53(12), 7068-7074.
[11]	Schwabl, P., Köppel, S., Königshofer, P., Bucsics, T., Trauner, M., Reiberger, T., & Liebmann, B. (2019). Detection of various microplastics in human stool: a prospective case series. Annals of internal medicine, 171(7), 453-457.
[12]	Jin, Y., Lu, L., Tu, W., Luo, T., & Fu, Z. (2019). Impacts of polystyrene microplastic on the gut barrier, microbiota and metabolism of mice. Science of the Total Environment, 649, 308-317.
[13]	Lu, L., Wan, Z., Luo, T., Fu, Z., & Jin, Y. (2018). Polystyrene microplastics induce gut microbiota dysbiosis and hepatic lipid metabolism disorder in mice. Science of the Total Environment, 631, 449-458.
[14]	Mattsson, K., Johnson, E. V., Malmendal, A., Linse, S., Hansson, L. A., & Cedervall, T. (2017). Brain damage and behavioural disorders in fish induced by plastic nanoparticles delivered through the food chain. Scientific reports, 7(1), 1-7.
[15]	Marsden, P., Koelmans, A. A., Bourdon-Lacombe, J., Gouin, T., D'Anglada, L., Cunliffe,

BIBLIOGRAPHIE

	D., ... & De France, J. (2019). Microplastics in drinking water. World Health Organization.
[16]	Oßmann, B. E., Sarau, G., Holtmannspötter, H., Pischetsrieder, M., Christiansen, S. H., & Dicke, W. (2018). Small-sized microplastics and pigmented particles in bottled mineral water. Water research, 141, 307-316.
[17]	Schymanski, D., Goldbeck, C., Humpf, H. U., & Fürst, P. (2018). Analysis of microplastics in water by micro-Raman spectroscopy: release of plastic particles from different packaging into mineral water. Water research, 129, 154-162.
[18]	Hernandez, L. M., Xu, E. G., Larsson, H. C., Tahara, R., Maisuria, V. B., & Tufenkji, N. (2019). Plastic teabags release billions of microparticles and nanoparticles into tea. Environmental science & technology, 53(21), 12300-12310.
[19]	Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. Science advances, 3(7), e1700782.
[20]	Tripathi, D. (2002). Practical Guide to Polypropylene, Rapra Technology Ltd. Shawburry, UK.
[21]	Zimmermann, L., Dierkes, G., Ternes, T. A., Völker, C., & Wagner, M. (2019). Benchmarking the in vitro toxicity and chemical composition of plastic consumer products. Environmental science & technology, 53(19), 11467-11477.
[22]	Zhao, S., Wang, T., Zhu, L., Xu, P., Wang, X., Gao, L., & Li, D. (2019). Analysis of suspended microplastics in the Changjiang Estuary: Implications for riverine plastic load to the ocean. Water research, 161, 560-569.
[23]	Pan, Z., Liu, Q., Sun, Y., Sun, X., & Lin, H. (2019). Environmental implications of microplastic pollution in the Northwestern Pacific Ocean. Marine pollution bulletin, 146, 215-224.
[24]	Efimova, I., Bagaeva, M., Bagaev, A., Kileso, A., & Chubarenko, I. P. (2018). Secondary microplastics generation in the sea swash zone with coarse bottom sediments: laboratory experiments. Frontiers in Marine Science, 5, 313.
[25]	Knepper, T. P. (2018). Martin Wagner, Scott Lambert (Eds.): Freshwater microplastics: emerging environmental contaminants?.
[26]	Dogan, F. (Ed.). (2012). Polypropylene. BoD–Books on Demand.
[27]	Bailey, M. S., & Brauer, D. (1995). Polypropylene: new array of polymer variations expand end-use applications. Modern Plastics Encyclopedia.
[28]	Graves, V., Polypropylene: A Commodity Plastic Reaches Record Highs in 1994 Production, Modern Plastics Encyclopedia 1996, reference book (M603.1.6) – McGraw-Hill, 1995.
[29]	Polypropylene: High Price/Performance Ratio Provides Growth, Modern Plastics, trade journal (vol 74, no. 1) – McGraw-Hill, 1997.

BIBLIOGRAPHIE

[30]	Shell Polypropylene Injection Molding Guide, supplier design guide (SC:797-89) – Shell Chemical Company, 1989.
[31]	Portnoy, R. C. (1996). The gamma radiation tolerance of polypropylene: Measurement and enhancement. MEDICAL PLASTIC AND BIOMATERIALS, 3, 39-45.
[32]	Miller, R. C., Blair, R. H., Vernon, W. D., Walsh, T. S., Polypropylene, Modern Plastics Encyclopedia 1992, reference book (M603.1.2) – McGraw-Hill, 1991
[33]	Materials Handbook, reference book (ISBN 0-07-007074-1) – McGraw-Hill, 1991.
[34]	Bailey, M. S., & Brauer, D. (1995). Polypropylene: new array of polymer variations expand end-use applications. Modern Plastics Encyclopedia.
[35]	RC, P. (1994). Polypropylene for Medical Device Applications. Med. Plas. Biomat, 1, 43.
[36]	O'NEILL, M. (1996). Polypropylene makes inroads in large appliances. Modern plastics international, 26(5), 55-57.
[37]	Colvin, R. (1996). Performance PPs make gains in kitchen appliances. Modern plastics international, 26(12), 50-53.
[38]	Leaversuch, R. D. (1996). Houseware molders seek out new PP technologies. Modern plastics international, 26(12), 54-57.
[39]	Colvin, R. (1997). Super-soft grades could be a billion-lb replacement market.
[40]	Elber, G. (1993). Back to Basics: Polypropylene. In Plastics Design Forum, trade journal, Advanstar Communications (Vol. 18, p. 5s).
[41]	Albizzati, E., Giannini, U., Collina, G., Noristi, L., Resconi, L., Catalysts and Polymerizations, Polypropylene Handbook, reference book (ISBN 3-446-18176-8) – Carl Hanser Verlag, 1996.
[42]	Morrison, R. T., & Boyd, R. N. (1978). Organic Chemistry reference book–Allyn and Bacon.
[43]	Fortilene Polypropylene Properties, Processing, and Design Manual, supplier design guide – Soltex, 1981.
[44]	Coordination Polymerization, Textbook of Polymer Science, reference book (ISBN 0 471 07296 6) – John Wiley & Sons, 1971.
[45]	Moore, E.P., Introduction, Polypropylene Handbook, reference book (ISBN 3-446-18176-8) – Carl Hanser Verlag, 1996.
[46]	Cheng, C. Y. (1998). Extrusion Behavior of Exxpol Metallocene Polypropylene. Metallocene Catalyzed Polymers: Materials, Processing and Markets, 283.
[47]	Fortilene, P. P. (1989). General Properties. supplier technical report (5000) Solvay Polymers, Inc.
[48]	Schut, J. H. (1995). The metallocene catalyst ferment continues. Plastics world, 53(5), 47-53.

BIBLIOGRAPHIE

[49]	Reilly, C.J., Sousa, M., Connor, M., Cafferty, J., Fisher, J.R., Additives: Specialty Chemicals Improve Resin Processing, Properties, and Esthetics, Modern Plastics Encyclopedia 1996, reference book (M603.1.6) – McGraw-Hill, 1995.
[50]	Gugumus, F., Antioxidants, Plastics Additives, reference book (ISBN 3-446-17571-7) – Carl Hanser Verlag, 1996.
[51]	Capolupo, J.D., Chucta, T.M., Antioxidants, Modern Plastics Encyclopedia 1988, reference book (M603.1) – McGraw-Hill, 1987.
[52]	Gosnell, R., Introduction to Additives Technology, Additives for Plastics, reference book (TP 1142.A33) – D.A.T.A. Inc., 1987.
[53]	Antioxidants and Processing Stabilizer Systems for Polyolefins, supplier technical report (A-350C10M1195) – Ciba-Geigy Corporation, 1995.
[54]	Becker, R.F., Burton, P.J., Amos, S.E., Additives, Polypropylene Handbook, reference book (ISBN 3-446-18176-8) – Carl Hanser Verlag, 1996.
[55]	Muller, H., Metal Deactivators, Plastics Additives, reference book (ISBN 3-446-17571-7) – Carl Hanser Verlag, 1996.
[56]	Winter, R., Stabilizers, Ultraviolet, Daplen PP – XMOD for High Stiff Films, supplier technical report – PCD Polymere GmbH.
[57]	Technical Information: Uvinul Light Stabilizers, supplier technical report (TI/P 3142 e) – BASF, 1995.
[58]	Gugumus, F., Light Stabilizers, Plastics Additives, reference book (ISBN 3-446-17571-7) – Carl Hanser Verlag, 1996.
[59]	Light Stabilizers for Polyolefins, supplier technical report (A-349B7M92) – Ciba-Geigy Corporation, 1992.
[60]	Hostacom Reinforced Polypropylene, supplier design guide (B115BRE9072/046) – Hoechst AG, 1992.
[61]	Georlette, P., Finberg, I., & Reznick, G. (1995). New flame retardant systems for polypropylene. ANTEC'95., 3, 3536-3540.
[62]	Hochberg, A., & Glogovsky, J. (1995). Key properties of FR engineering thermoplastics for demanding applications. In TECHNICAL PAPERS OF THE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE-SOCIETY OF PLASTICS ENGINEERS INCORPORATED (pp. 3518-3518). SOCIETY OF PLASTICS ENGINEERS INC.
[63]	Gray, R.L., Lee, R.E., UV Stabilization of Flame Retarded Polypropylene, ANTEC 1995, conference proceedings – Society of Plastics Engineers, 1995.
[64]	Dufton, P.W., Fire – Additives and Materials, monograph (ISBN 1-85957-034-8) – Rapra Technology Limited, 1995.
[65]	Golding, T., Colorants, Daplen PP – XMOD for High Stiff Films, supplier technical report –

BIBLIOGRAPHIE

	PCD Polymere GmbH.
[66]	Connor, M., Fazzarei, A.M., Pontiff, T.M., Accorsi, J.Cafferty, J., Innes, J.D., Reilly, C.J., Fishe, Additives: Properties and Processing of Resins Improved by Specialty Chemicals, Modern Plastics Encyclopedia 1997, reference book (Vol. 73, No. 12) – McGraw-Hill, 1997.
[67]	Reilly, C.J., Additives Update: Vital Ingredients Aid Processability, Performance, and Appearance, Modern Plastics Encyclopedia 1995, reference book (M603.1.5) – McGraw-Hill, 1994.
[68]	Colorants, Plastics Compounding, trade journal – Advanstar Communications, Inc., 1996.
[69]	Hough, M., Dolbey, R., The Plastics Compendium, reference book (ISBN 1-85957-058-5) – Rapra Technology Ltd, 1995.
[70]	Barnetson, A., Plastic Materials for Packaging, monograph (ISBN 1-85957-068-2) – Rapra Technology Limited Ltd., 1996.
[71]	Goddard, R., Packaging Materials, reference book (ISBN 0 902799 34 7) – Pira- The Research Association for the P, 1993.
[72]	Barnetson, A., Advances in Polymers: Market and Technical Trends, monograph (ISBN 1-85957-098-04) – Rapra Technology Limited, 1997.
[73]	Polymers in Contact with Food, conference proceedings (ISBN 0 90 2348 66 3) – Rapra Technology Ltd., 1991.
[74]	Milliken Chemical: Quality Leadership Through Research, supplier marketing literature (LF-482-01) – Milliken Chemicals, 1996.
[75]	Oertel, C.G., Applications, Polypropylene Handbook, reference book (ISBN 3-446-18176-8) – Carl Hanser Verlag, 1996.
[76]	O'Neill, M., Polypropylene Makes Inroads in Large Applicances, Modern Plastics, trade journal (vol 73, no. 5) – McGraw-Hill, 1996.
[77]	Future – The Hoechst Magazine, supplier newsletter (HB920EBR/014) – Hoechst, 1992.
[78]	Roberts, R., Recent Developments in Materials for Food Packaging, monograph (ISSN: 0889-3144) – Rapra Technology Ltd., 1989.
[79]	Himont – Seize the Opportunity to Open New Markets and Reduce Costs, supplier marketing literature (PL-007) – Himont, 1992.
[80]	Sheftel, V.O., Toxic Properties of Polymers and Additives, reference book (ISBN 0902348 49 3) – Rapra Technology Limited, 1990.
[81]	Goodman, D., Review of Recent Regulations of Polyolefins, Polyolefins IX International Conference, conference proceedings – Society of Plastics Engineers, 1995.
[82]	Topics In Chemistry – BASF Plastics Research And Development, supplier technical report – BASF Aktiengesellschaft, 1992.

BIBLIOGRAPHIE

[83]	Clean-Air Rules Challenge Processors, Rapra Abstracts Database, computer database – Rapra Technology Limited, 1997.
[84]	Forrest, M.J., Jolly, A.M., Holding, S.R., Richards, S.J., Emissions from Processing Thermoplastics, monograph (ISBN 1-85957-041-0) – Rapra Technology Limited, 1995.
[85]	Forrest, M.J., Developments in Additives to Meet Health and Environmental Concerns, review report (ISSN: 0889-3144) – Rapra Technology Limited, 1990.
[86]	Ruiz, C., LeNoir, R.T., Regulations and Approvals, Polypropylene Handbook, reference book (ISBN 3-446-18176-8) – Carl Hanser Verlag, 1996.
[87]	Pelletier, M., Food Packaging Regulations in Canada, Plastics for Packaging Food USA, conference proceedings – ICI/Pira, 1995.
[88]	Schonhausen, U., Thomas, M.C., European Directives for Additives – A Comment from the Industry, Plastics for Packaging Food USA, conference proceedings – ICI/Pira, 1995.
[89]	Mertens, B., Simon, C., Van Bossuyt, M., Onghena, M., Vandermarken, T., Van Langenhove, K., ... & Verschaeve, L. (2016). Investigation of the genotoxicity of substances migrating from polycarbonate replacement baby bottles to identify chemicals of high concern. Food and Chemical Toxicology, 89, 126-137.
[90]	RÈGLEMENT (UE) No 10/2011 DE LA COMMISSION du 14 janvier 2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires(Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE)
[91]	De Sá, L. C., Oliveira, M., Ribeiro, F., Rocha, T. L., & Futter, M. N. (2018). Studies of the effects of microplastics on aquatic organisms: what do we know and where should we focus our efforts in the future?. Science of the total environment, 645, 1029-1039.
[92]	Paul, M. B., Stock, V., Cara-Carmona, J., Lisicki, E., Shopova, S., Fessard, V., ... & Böhmert, L. (2020). Micro-and nanoplastics–current state of knowledge with the focus on oral uptake and toxicity. Nanoscale Advances, 2(10), 4350-4367.
[93]	Hernandez, L. M., Xu, E. G., Larsson, H. C., Tahara, R., Maisuria, V. B., & Tufenkji, N. (2019). Plastic teabags release billions of microparticles and nanoparticles into tea. Environmental science & technology, 53(21), 12300-12310.
[94]	Schwabl, P. (2020). Microplastics in hot water. Nature Food, 1(11), 671-672.
[95]	Lu, L., Luo, T., Zhao, Y., Cai, C., Fu, Z., & Jin, Y. (2019). Interaction between microplastics and microorganism as well as gut microbiota: A consideration on environmental animal and human health. Science of the Total Environment, 667, 94-100.
[96]	Hermabessiere, L., Dehaut, A., Paul-Pont, I., Lacroix, C., Jezequel, R., Soudant, P., & Duflos, G. (2017). Occurrence and effects of plastic additives on marine environments and organisms: a review. Chemosphere, 182, 781-793.
[97]	Li, D., Shi, Y., Yang, L., Xiao, L., Kehoe, D. K., Gun'ko, Y. K., ... & Wang, J. J. (2020).

BIBLIOGRAPHIE

	Microplastic release from the degradation of polypropylene feeding bottles during infant formula preparation. Nature Food, 1(11), 746-754.
[98]	Potts, J. E. (1978). Aspects of Degradation and Stabilizat ion of Polimers. Biodegadation.
[99]	Said, S. (1994). Mécanisme de dégradation de films de polypropylène imprégné sous champ électrique en présence d'oxygène (Doctoral dissertation, Université Joseph Fourrier, Grenoble I).
[100]	Miller, A. A., Lawton, E. J., & Balwit, J. S. (1954). Effect of chemical structure of vinyl polymers on crosslinking and degradation by ionizing radiation. Journal of Polymer Science, 14(77), 503-504.
[101]	Dole, M. The Radiation Chemistry of Macromolecules, 1972. Chapter, 10, 194.
[102]	Saito, O., Kang, H. Y., & Dole, M. (1967). Theory of gel—dose curves for polymers undergoing simultaneous crosslinking and scission. The Journal of Chemical Physics, 46(9), 3607-3616.
[103]	Inokuti, M. (1963). Weight-Average and z-Average Degree of Polymerization for Polymers Undergoing Random Scission. The Journal of Chemical Physics, 38(5), 1174-1178.
[104]	Inokuti, M., & Dole, M. (1963). Interpretation of the intrinsic viscosity of polymers undergoing simultaneous degradation and crosslinking. Journal of Polymer Science Part A: General Papers, 1(11), 3289-3302.
[105]	Kotliar, A. M., & Podgor, S. (1961). Evaluation of molecular size distributions and molecular weight averages resulting from random crosslinking and chain-scission processes. Journal of Polymer Science, 55(162), 423-436.
[106]	Potts, J. E. (1978). Aspects of Degradation and Stabilizat ion of Polimers. Biodegadation.
[107]	Borsig, E., Fiedlerova, A., & Lazar, M. (1981). Efficiency of chemical cross-linking of polypropylene. Journal of Macromolecular Science—Chemistry, 16(2), 513-528.
[108]	M. Lambla, communication verbale
[109]	Charlesby, A. (1953). Solubility and molecular size distribution of crosslinked polystyrene. Journal of polymer science, 11(6), 513-520.
[110]	Charlesby, A., & Pinner, S. (1959). Analysis of the solubility behaviour of irradiated polyethylene and other polymers. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 249(1258), 367-386.
[111]	Chodak, I., & Zimanyova, E. (1984). The effect of temperature on peroxide initiated crosslinking of polypropylene. European polymer journal, 20(1), 81-84.
[112]	Charlesby, A., & Fydelor, P. J. (1972). Preliminary observations on a new class of sensitizers for crosslinking polyolefins. International Journal for Radiation Physics and Chemistry, 4(1), 107-111.
[113]	Grassie, N., & Leeming, W. B. H. (1975). Some aspects of the photo, photothermal and

BIBLIOGRAPHIE

	thermal decomposition of polypropylene under vacuum. European Polymer Journal, 11(12), 809-818.
[114]	Sawasaki, T., & Nojiri, A. (1988). Radiation crosslinking of polypropylene. International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry, 31(4-6), 877-886.
[115]	Us Pat, 3, 294, 869 (A.E. Robinson).
[116]	Chodák, I., Fabianová, K., Borsig, E., & Lazár, M. (1978). Crosslinking of polypropylene in the presence of polyfunctional monomers. Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics, 69(1), 107-115.
[117]	Odian, G., & Bernstein, B. S. (1964). Radiation crosslinking of polyethylene–polyfunctional monomer mixtures. Journal of Polymer Science Part A: General Papers, 2(6), 2835-2848.
[118]	Chodak, I., & Lazar, M. (1986). Peroxide-initiated crosslinking of polypropylene in the presence of p-benzoquinone. Journal of applied polymer science, 32(6), 5431-5437.
[119]	N. Billingham, A.D. Jenkins. Ed., North Holland Publishing Company, Amsterdam, London (1972), p. 30.
[120]	Carlsson, D. J., & Wiles, D. M. (1976). The photooxidative degradation of polypropylene. Part I. Photooxidation and photoinitiation processes. Journal of Macromolecular Science—Reviews in Macromolecular Chemistry, 14(1), 65-106.
[121]	Decker, C., & Mayo, F. R. (1973). Aging and degradation of polyolefins. II. γ-initiated oxidations of atactic polypropylene. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 11(11), 2847-2877.
[122]	Cunliffe, A. V., & Davis, A. (1982). Photo-oxidation of thick polymer samples—Part II: The influence of oxygen diffusion on the natural and artificial weathering of polyolefins. Polymer Degradation and Stability, 4(1), 17-37.
[123]	Fairgrieve, S. P., & MacCallum, J. R. (1985). Diffusion-controlled oxidation of polymers: a mathematical model. Polymer degradation and stability, 11(3), 251-265.
[124]	Papet, G., Audouin-Jirackova, L., & Verdu, J. (1989). Diffusion controlled radiochemical oxidation of low density polyethylene—II. Kinetic modelling. International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry, 33(4), 329-335.

PARTIE 2 :

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE

Cette partie expérimentale est répartie en deux chapitre :

1- Chapitre III : Problématique et mode opératoire

Ce chapitre a pour objectif de présenter d'une part, le mode opératoire suivie pour étudier la dégradation des biberons à base de polypropylènes, grâce aux cycles répétitifs consécutifs (chauffages-refroidissements). Cette partie combine entre deux aspects, physique qui consiste à la réalisation d'un montage qui sert à faire l'automatisation des cycles de chauffage-refroidissement, sous un programme écrit en Arduino, et un aspect chimique qui consiste à étudier la dégradation du biberon à base de polypropylène afin de s'assurer de la libération probable de microplastiques et produits de dégradation, dans un contexte de la protection de la santé du consommateur, surtout quand il s'agit des nourrissons ayant un système immunitaire immature, ce qui conduit à nuire à leur santé, sans même pouvoir détecter la cause de cette attaque toxicologique. En second lieu on va décrire les diverses techniques qui ont permis la caractérisation des de nos échantillons mis sous agents dégradants. A savoir, L'infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) et la spectroscopie UV-Visible.

2- Chapitre VI : Résultats et discussion

Ce chapitre est consacré à exposer les résultats obtenus des analyses faites de nos échantillons, et les discuter afin de répondre à la problématique composée dans le chapitre précédent qui était de « détecter la libération probable des microplastiques ou produits de dégradation du polypropylène issus de l'attaque des agents dégradant sur les biberons », ce qui élucidera la sureté et la sécurité des nourrissons en s'exposant aux emballages à base de polymère synthétiques, même renforcé grâce aux différents additifs. Des projections des notions citées dans les chapitres précédents vont être utiles afin de pouvoir enrichir les discussions, en citant aussi des travaux d'autres auteurs qui ont abordé cette même problématique plus ou moins modifiée selon leurs intérêts.

CHAPITRE III :

PROBLEMATIQUE & MODE OPERATOIRE

CHAPITRE III : PROBLEMATIQUE & MODE OPERATOIRE

III.1. Introduction

Ce chapitre présente d'une part, le mode opératoire utilisé pour l'étude de la thermo-dégradation du biberon à base de polypropylène, afin de détecter les microplastiques qui nuisent à la santé des nourrissons, en procédant plusieurs cycles de dégradation (chauffage-refroidissement), en détaillant toutes les étapes (température, durée, nombre de cycle), et d'autres part, les diverses analyses qui ont permis la caractérisation des échantillons préparés après chaque cycle de dégradation :

- L'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).
- La spectroscopie UV-Visible.

Au cours de cette partie, des rappels théoriques sur ces méthodes de caractérisation sont fournis afin de montrer leurs principes, modes opératoires et les informations qui peuvent être extraites pour caractériser nos échantillons.

Notre problématique est de « détecter la libération probable des microplastiques ou produits de dégradation du polypropylène issus de l'attaque des agents dégradant sur les biberons ».

III.2. Réalisation du montage

Cette partie a un aspect physique qui consiste à la réalisation d'un montage qui sert à faire l'automatisation des cycles de chauffage-refroidissement, sous un programme écrit en Arduino.

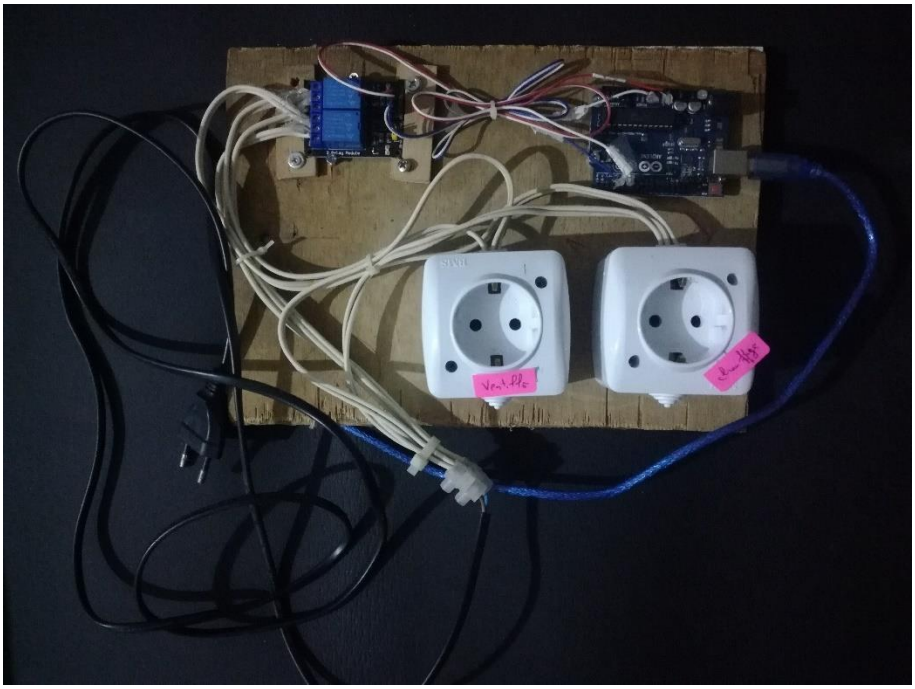


Fig.III.1. Montage réalisant les cycles « chauffage-refroidissement »

CHAPITRE III : PROBLEMATIQUE & MODE OPERATOIRE

Nous avons choisi des biberons représentatifs de marque algérienne (Sansiro ALGO), représentant 20 % du marché algérien, et on a découpé pour chaque cycle trois échantillons afin de confirmer les résultats et faire une moyenne des résultats. L'optimisation du mode opératoire a pris du temps jusqu'à atteindre le protocole adéquat. Les cycles « chauffage-refroidissement » sont comme suit :

Tab.III.1. Cycles « chauffage-refroidissement »

	Chauffage			Refroidissement		
	$T°_{initiale}$(°C)	Durée(min)	$T°_{finale}$(°C)	$T°_{initiale}$(°C)	Durée(min)	$T°_{finale}$(°C)
Cycle 01	25	17	70	70	40	40
Cycle 02	40	17	70	70	37	40
Cycle 03	40	17	70	70	37	40
Cycle 04	25	18	70	70	37	40
Cycle 05	40	17	70	70	37	40
Cycle 06	40	17	70	70	38	40
Cycle 07	40	16	70	70	37	40

III.3. Caractérisation des échantillons

III.3.1. Spectroscopie FTIR

Lorsque le rayonnement infrarouge (IR) passe à travers un film, une partie du rayonnement est absorbée par le matériau et le reste le traverse. En spectroscopie IR, ce rayonnement transmis est détecté et converti en un spectre qui révèle une empreinte digitale unique du matériau. Les transformées de Fourier sont une construction mathématique utilisée pour convertir le signal en un spectre utile, d'où le nom de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Le FTIR est une technique puissante d'identification des types de polymères dans un film d'emballage. Chaque type de polymère possède son propre spectre d'absorption IR caractéristique. Les chimistes analytiques peuvent utiliser FTIR pour identifier des groupes fonctionnels sur un polymère en connaissant les spectres de différents groupes moléculaires, tels que des acides ou des aldéhydes.

Certaines d'entre elles sont présentées dans le tableau III.2. Il existe des bases de données de spectres de matériaux standard que le technicien peut utiliser comme point de départ pour déterminer quels matériaux sont présents. Ces bibliothèques, cependant, peuvent ne pas fournir de détails sur des qualités ou des mélanges spécifiques. Cela prend de

l'expérience. De nombreux fournisseurs de résines et de convertisseurs de film ont accumulé cette expérience au fil du temps et constituent de bons endroits pour consulter afin d'aider à identifier les structures.[1]

Tab.III.2. Fréquences infrarouges des composés chimiques et exemples de polymères les contenant [2]

Bond	Compound Type	Polymer	Frequency Range (cm^{-1})
C–H	Alkanes	PE, PP, ethylene copolymers	2850–2960 1350–1470
C–H	Alkenes	Unsaturated fatty acid slip agents	3020–3080 675–1000
C–H	Aromatic rings	PET, PS	3000–3100 675–870
C–H	Alkynes		3300
C=C	Alkenes	Unsaturated fatty acid slip agents	1640–1680
C≡C	Alkynes		2100–2260
C–C	Aromatic rings	PET, PS	1500, 1600
C–O	Alcohols, ethers, carboxylic acids, esters	EAA, EMAA, EVA, EVOH, PET	1080–1300
C=O	Aldehydes, ketones, carboxylic acids, esters	EAA, EMAA, EVA, EVOH, PET, PA	1690–1760
O–H	Alcohols, phenols	EVOH	3610–3640 3200–3600
N–H	Amines	PA6	3300–3500
C–N	Amines	PA6	1180–1360
C≡N	Nitriles		1515–1560
$-NO_2$	Nitro compounds		1345–1385

Les techniques FTIR sont très utiles pour identifier le type de polymères présents. Ils peuvent ne pas être en mesure de différencier les types ou les qualités de polymère au sein d'une famille de polymères.

Les mélanges de polymères peuvent également constituer un défi, surtout si les spectres se chevauchent. Parfois, FTIR peut identifier qualitativement si un type de polymère ou de groupe fonctionnel est présent, mais sans des courbes d'étalonnage soigneuses générées à partir d'étalons connus, il peut être impossible de déterminer la quantité présente dans un mélange ou une coextrusion. Si le film peut être décollé, l'ATR peut être appliqué sur la surface exposée pour déterminer la composition de cette couche.[2]

Les échantillons préparés ont été analysés par FTIR à l'aide d'un appareil de type (FTIR-8400 SHIMADZU), du hall technologique de l'université de Médéa. Les analyses ont été faite dans le domaine infrarouge entre 4000cm^{-1} et 400cm^{-1}, sans préparation préalable sous forme de films épais.

III.3.2. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Méthode d'analyse beaucoup plus sensible que la spectrométrie infrarouge, la spectrométrie d'absorption UV-visible n'est pourtant pas utilisée comme une méthode de routine d'identification des polymères. En effet, contrairement aux spectres infrarouges, les

spectres UV-visible des polymères ne présentent généralement pas de bandes d'absorption suffisamment caractéristiques pour permettre l'identification des échantillons.

Les principales applications de la spectrométrie UV-visible dans le domaine des polymères concernent plus spécialement l'analyse d'adjuvants, colorants, pigments et l'analyse du vieillissement des polymères abordées sur un plan qualitatif (identification des chromophores) ou purement quantitatif (mesure du « jaunissement »).

Le principe du spectrophotomètre UV-visible est, sur le plan optique, voisin de celui du spectrophotomètre IR en mode dispersif : il correspond schématiquement à l'ensemble formé par une source lumineuse, un système dispersif et un détecteur. On distingue, selon leurs performances, plusieurs types d'appareils permettant des applications de routine ou des applications de pointe.

Les spectrophotomètres mono-faisceau de type monocanal permettent d'effectuer des mesures de routine en se plaçant à une longueur d'onde donnée. En pratique, on détermine avec ces appareils l'absorbance du composé étudié en mesurant en alternance la transmission de la référence, qui peut par exemple être le solvant, et celle de l'échantillon à analyser. L'échantillon (ou la référence) est, dans ce montage optique, placé entre le monochromateur et le détecteur. Les échantillons préparés ont été analysés par UV-Visible à l'aide d'un appareil de type (SP-3000nano OPIMA®), du laboratoire de la faculté de sciences de l'université de Médéa. Les analyses ont été opéré dans le domaine spectral de l'ultraviolet (180-400 nm) et dans celui du visible (400-800 nm).

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressées à décrire l'objectif de notre étude, le montage fait afin de réaliser les différents cycles de dégradation « chauffage-refroidissement », qui servent à étudier le vieillissement du biberon à base de polypropylène. Les différentes techniques utilisées ont été montrées afin de donner leurs principe et mode opératoires dans le but d'éclaircir leurs rôles dans la caractérisation de nos échantillons.

CHAPITRE IV :

RESULTATS & DISCUSSION

CHAPITRE IV : RESULTATS & DISCUSSION

IV.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à exposer les résultats obtenus des analyses faites de nos échantillons, et les discuter afin de répondre à la problématique composée dans le chapitre précédent qui était de « détecter la libération probable des microplastiques ou produits de dégradation du polypropylène issus de l'attaque des agents dégradant sur les biberons ».

Nos discussions se basent sur des comparaisons entre les résultats obtenus des différents échantillons, en commençant d'abord par vérifier l'apparition ou la disparition des bandes caractéristiques, qui indique un changement de propriétés du polymère suite à sa dégradation, et ce à travers des cycles répétitifs « chauffage-refroidissement ». Des projections des notions cités dans les chapitres précédant vont être utiles afin de pouvoir enrichir les discussions, en citant aussi des travaux précédents d'autres auteurs qui ont abordé cette même problématique plus ou moins modifiée selon leurs intérêts.

IV.2. Formulation

Le biberon choisi dans notre étude est issu d'une production locale de marque « Sansiro ALGO », de formulation inconnue, à base de polypropylène PP. Son conditionnement contient des informations fausses, dépourvu de la formulation même qualitative de l'article.

Généralement, les polymères industriels ne sont pas utilisés à l'état « pur », mais mélangés à des substances miscibles ou non dans la matrice polymère.

La structure typique d'une formule : matière plastique = polymère(s) brut(s) (résine(s) de base) + charges + plastifiants + additifs.

IV.2.1. Choix de la matière de base (PP)

Le polypropylène est l'un des thermoplastiques les plus utilisés. Il occupe la 3ème place dans la consommation, juste derrière le polyéthylène basse densité et le PVC (figure Fig.VI.1) et avec un taux de croissance mondial d'environ 7 %, il devrait bientôt dépasser le PVC. [3]

La raison de cette popularité réside dans la polyvalence du matériau, en effet le polypropylène est sans doute le plastique le plus polyvalent. Il a une bonne combinaison de propriétés, un prix relativement bas, et il peut être traité par une grande variété de techniques.

Ces avantages découlent de la nature et de la structure même du matériau. Le polypropylène est produit en polymérisant du propylène gazeux, soit seul, soit en présence de proportions mineures d'autres monomères. En contrôlant les monomères, les catalyseurs et les conditions du procédé, il est possible de produire une grande variété de polypropylènes.

CHAPITRE IV : RESULTATS & DISCUSSION

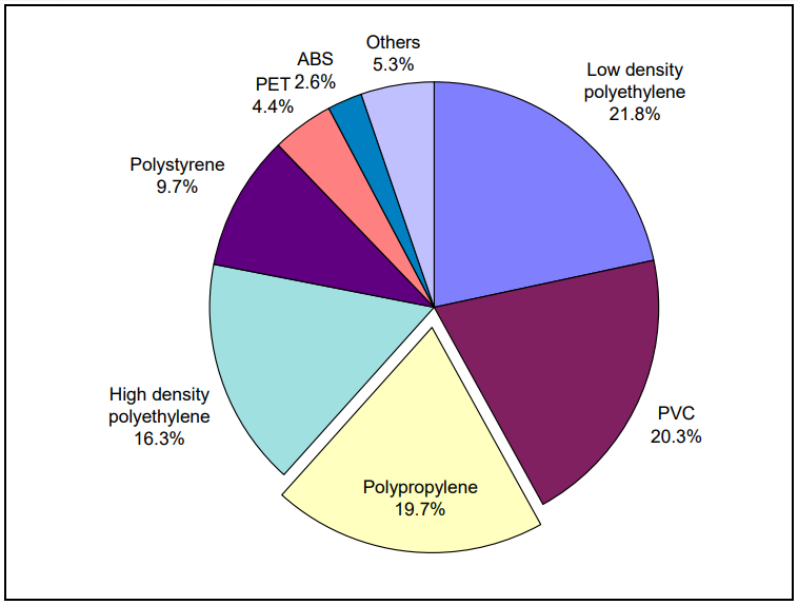


Fig.IV.1. Part du PP dans la consommation mondiale de thermoplastiques. [3]

Ces fondamentaux macromoléculaires permettent d'adapter les polypropylènes à un large éventail de fonctions et d'applications, d'où la polyvalence du matériau. Les possibilités sont encore élargies par la capacité — bien supérieure à celle du polyéthylène — à accepter des charges et des renforts. Ceux-ci, ainsi que des clarificateurs, des agents de nucléation, des lubrifiants, des agents de démoulage et des agents antistatiques, sont utilisés par les fabricants de polymères et les mélangeurs pour produire une vaste gamme de polypropylènes adaptés à des processus et des utilisations finales spécifiques.

Il existe plus de 3 000 qualités commerciales différentes de polypropylène disponibles pour le concepteur et le fabricant. De plus, ces avantages sont disponibles à faible coût. Le succès commercial du polypropylène est assuré par des prix qui en font le thermoplastique le plus économique. La façon la plus simple de comparer les prix des polymères consiste à examiner le coût d'un volume unitaire de qualités de base, puis à exprimer la variation entre eux sous la forme d'un rapport (figure Fig.IV.2). [4]

L'indice résultant doit être sensiblement indépendant des variations de devises et de prix. Le coût unitaire de volume est un guide plus vrai pour le concepteur que les coûts de poids mais il n'est pas infaillible. N'oubliez pas qu'un matériau plus résistant peut être utilisé en moins de volume qu'un matériau plus faible, donc un matériau plus cher peut donner un produit moins cher.

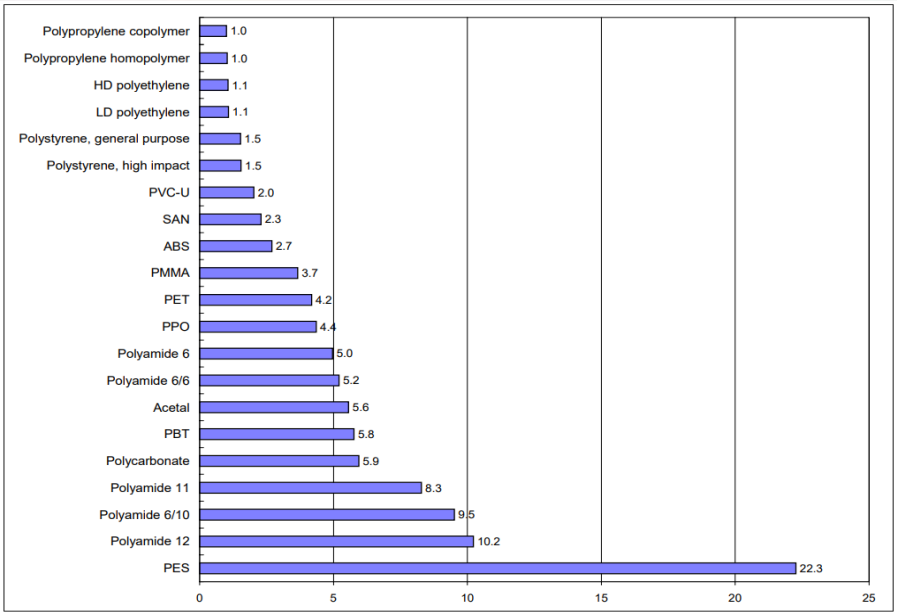


Fig.IV.2. Coût volumique unitaire du PP par rapport aux autres thermoplastiques.

[4]

IV.2.2. Additifs

Le comportement du polypropylène peut être largement façonné et modifié par l'utilisation d'additifs. Certaines de ces modifications sont essentielles et sont présentes dans toutes les qualités de polypropylène, en particulier l'utilisation d'antioxydants pour empêcher la dégradation thermique.

D'autres sont facultatifs et sont utilisés pour modifier les performances dans certains aspects spécifiques souhaités, par exemple pour améliorer la résistance mécanique ou augmenter la résistance à la combustion. De telles améliorations peuvent très bien s'accompagner d'une détérioration d'un autre aspect du comportement des matériaux.

Le polypropylène accepte bien les additifs, et cette capacité à modifier le matériau par de tels moyens joue un rôle dans la polyvalence exceptionnelle du polypropylène en tant que matériau de fabrication. Nous attirons ici l'attention sur les aspects des additifs qui revêtent une importance particulière pour le concepteur.

a. Charges et renforts

L'effet principal des charges et des renforts est de modifier les propriétés mécaniques du polypropylène. Des effets secondaires, à la fois souhaitables et indésirables, peuvent survenir dans d'autres domaines de performance du composé. L'effet d'un renfort ou d'une charge dépend dans une certaine mesure de sa forme physique qui peut prendre la forme d'une fibre, d'une plaquette ou d'une sphère. Aux fins de la classification, le terme sphère englobe les formes granulaires tridimensionnelles ainsi que les vraies sphères, tandis que le terme

plaquette fait référence à toute particule essentiellement lamellaire qui est mince par rapport à sa surface. La forme de l'additif a une incidence sur la manière dont il s'incorpore et interagit avec la chaîne polymère, ce qui permet de faire des prédictions générales sur l'effet probable des charges et des renforts sur les propriétés des polymères (tableau Tab.VI.1).

Tab.IV.1. Effet de forme dans les charges et renforts. [5]

	Fibers	Platelets	Spheres
	glass, carbon	talc, mica	glass, calcium carbonate, barium sulfate
Tensile strength	↑	↓	↓
Stiffness	↑	↑	↑
Impact strength	↑	↓	↓
Warping	↑	↗	↗

Key: ↑ = increase ↓ = decrease ↗ = marginal

Les termes charge et renfort ne sont pas définis avec précision mais renfort est généralement compris comme faisant référence à des formes fibreuses tandis que charge est considérée comme désignant des matières particulaires (sphères, granulés, plaquettes).

De nombreuses charges et renforts sont imparfaitement adaptés au mélange et à la dispersion dans les plastiques. Les additifs minéraux se caractérisent en particulier par une surface spécifique élevée et une nature hautement polaire qui rendent difficile le mouillage et la dispersion dans le polymère. Le tableau suivant montre les différentes charges (renforts) utilisés comme additifs dans les formulations du polypropylène, avec leurs pourcentages massiques. [6]

Tab.IV.2. Plage de charge normale pour les charges et renforts en polypropylène.[6]

Filler / Reinforcement	Percentage loading by weight
Talc	10–50
Calcium carbonate	10–60
Barium sulfate	20–50
Mica	10–50
Mineral, unclassified	5–45
Glass fiber	10–50
Glass fiber, coupled	10–40
Glass bead	10–40
Carbon fiber	10–40

b. Agents de nucléation et de clarification

Le polypropylène est un matériau semi-cristallin contenant des régions cristallines ordonnées qui, à température ambiante, constituent généralement environ 60 % de la matière totale ; le matériau restant est amorphe. Ces régions cristallines diffusent la lumière traversant le matériau et le résultat est l'aspect translucide laiteux familier que nous associons au polypropylène. Les agents de nucléation et de clarification agissent sur les régions cristallines pour obtenir leurs effets. Le but principal d'un nucléateur est de produire un polypropylène plus rigide et à cycle plus rapide (tableau Tab.VI.3), tandis que le but d'un clarificateur est d'améliorer la transparence. La transparence est particulièrement souhaitable dans les applications d'emballage.

Tab.IV.3. Effet de la nucléation sur les caractéristiques du polypropylène. [7]

	Standard polypropylene	Nucleated polypropylene
Crush resistance		✓✓
Impact resistance		
Transparency of homopolymer		✓✓
Cycle time	✓	
Shrinkage, total	✓	
Moldability		✓✓
Extrudability		✓✓
Thermoformability		✓✓

Key: ✓✓ = better ✓ = slightly better = similar

c. Colorants

Sous sa forme non traitée, le polypropylène est un matériau incolore translucide et par conséquent il est capable d'être coloré à pratiquement n'importe quelle nuance désirée. La couleur est définie en termes de nuance, d'intensité et de luminosité, et est transmise au moyen de pigments ou de colorants. C'est une condition préalable évidente que le colorant doit être stable à la température de traitement à l'état fondu. Les colorants se dispersent facilement dans tout le matériau et donnent un produit plus transparent. En revanche, les colorants ont tendance à migrer et sont plus limités en termes de stabilité à la chaleur et de résistance à la lumière. D'autre part, les pigments sont disponibles dans une large gamme de types organiques et inorganiques, et la principale difficulté est de les disperser uniformément

dans tout le polypropylène. Une dispersion incomplète entraîne des agglomérations de particules de pigment qui provoquent des stries et des nuances inégales dans l'article fini.

d. Retardateurs de flamme

Le polypropylène non modifié s'enflamme à une température d'environ 360 °C et forme des gouttes brûlantes susceptibles de propager le feu. Les grades ignifuges sont disponibles avec une résistance au feu accrue jusqu'à la cote V_2 ou V_0 sur l'échelle UL94. L'amélioration est produite par des additifs retardateurs de flamme qui ont le double effet d'augmenter la résistance à l'inflammation et de réduire la propagation de la flamme.

Malheureusement, l'utilisation de retardateurs de flamme présente un grave inconvénient. Des concentrations élevées sont nécessaires pour produire une résistance au feu et le composé résultant est généralement inapproprié pour les applications alimentaires. Les retardateurs réduisent sensiblement les propriétés physiques du polypropylène et imposent généralement une limite à la température de traitement à l'état fondu qui ne doit pas dépasser 230°C. De nombreux retardateurs de flammes entraîneront la défaillance des charnières intégrales ou « vivantes » en polypropylène.

e. Autres additifs

Les formulations de polypropylène peuvent inclure une gamme d'autres additifs pour traiter des problèmes spécifiques tels que l'accumulation d'électricité statique, le glissement, le blocage et la dégradation par les UV. Ceux-ci empiètent sur le concepteur dans une moindre mesure, mais il est nécessaire de connaître les options.

Le polypropylène est sujet à une accumulation de charges électriques statiques qui attirent la poussière, font coller les feuilles et les sacs et provoquent un danger d'étincelles dans les environnements dangereux. Les agents antistatiques dissipent la charge statique, généralement en attirant des molécules d'eau sur la surface en polypropylène. Les agents antistatiques ont un effet négligeable sur les propriétés mécaniques, thermiques et chimiques du polypropylène.

Le glissement ou l'absence de glissement est le phénomène de frottement élevé et d'effets de glissement se produisant entre les couches de film adjacentes. Cela peut être un problème à la fois dans la fabrication d'articles en polypropylène et dans leur utilisation finale. Des agents glissants et anti-adhérents sont ajoutés aux films de polypropylène pour lutter contre ces effets.

Lors d'une exposition à l'extérieur, le polypropylène est sensible à la dégradation par le spectre ultraviolet (UV) de la lumière du soleil. L'effet ressemble à celui de l'oxydation et se

manifeste par le farinage et la fissuration de la surface, un changement de couleur et une réduction des propriétés. Pour contrer ces effets, des stabilisants UV sont ajoutés aux composés de polypropylène destinés à une exposition à l'extérieur. Beaucoup sont altérés par la présence d'autres additifs ou pigments. Cela signifie qu'il n'est ni judicieux ni souhaitable que les transformateurs tentent de modifier davantage les qualités de polypropylène stabilisé aux UV en y ajoutant d'autres ingrédients. Certains stabilisateurs UV ne conviennent pas au contact avec les aliments, bien que des composés spécialement stabilisés soient disponibles pour la restauration.

La résistance aux chocs du polypropylène est améliorée en ajoutant des comonomères modificateurs pendant la polymérisation, mais peut également être ajustée en mélangeant des composants élastomères modificateurs. Le modificateur habituel pour le polypropylène est le caoutchouc EPDM à des charges de 10 % à 40 % en poids. Une utilisation secondaire des modificateurs d'impact est de "restaurer" les propriétés d'impact lorsque celles-ci sont affectées négativement par d'autres additifs fonctionnels tels que les retardateurs de flamme.

IV.3. Interprétation des spectres FTIR

La figure IV.1 nous montre le spectre FTIR du plastique vierge du biberon à base de polypropylène PP. Le spectre représente les bandes entre 3300-2700 cm^{-1} du polypropylène isotactique. Deux bandes caractéristiques situées à 3177 et 3140 cm^{-1} représentent les vibrations d'élongation C-H de la chaîne macromoléculaire, une bande large s'étalant entre 3000 et 2800 cm^{-1} est assignée aux vibrations d'élongations des liaisons C-H. Ces bandes sont attribuées aux vibrations asymétriques (as) de CH_3 et symétriques (s) de CH_3 et CH_2 respectivement [8].

Les bandes enregistrées entre 1500-1350 cm^{-1} du PP : La bande à 1460 cm^{-1} est attribuée à la déformation asymétrique C-H des CH_3 et au cisaillement symétrique C-H des CH_2, la bande à 1435 cm^{-1} est assignée à la déformation asymétrique C-H des CH_3. La bande centrée à 1375 cm^{-1} représente la déformation symétrique C-H des CH_3, et le balancement C-H des CH_2.

Les bandes comprises entre 1350-1200 cm^{-1} représentent les déformations hors plan de torsion et de balancement des C-H des groupements CH_2. Une bande attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison C-C apparait vers 1165 cm^{-1} représente la liaison C-C du groupement éthyle de la liaison C- CH_3.

Les bandes qui apparaissent à 997 cm^{-1}, 980 cm^{-1}, 895 cm^{-1}, 841 cm^{-1}et 810 cm^{-1}, correspondent aux absorptions des C-H alkyles. La rotation des CH des groupements

méthyles ainsi que la déformation et le balancement des C-H des groupes méthylènes apparaissent à 997 cm^{-1}. La bande à 973 cm^{-1} représente la rotation des liaisons C-H des CH_3 et des liaisons C-C. Les deux bandes centrées vers 840 cm^{-1} et 809 cm^{-1} sont attribuées à la rotation des liaisons C-H des CH_2, et à l'élongation des liaisons C-C et C-H des CH_3.

La bande à 733 cm^{-1} représente la rotation dans le plan (β) du C-H de - $(CH_2)_n$-, à 525 cm^{-1} la bande montre le balancement et la rotation de CH_2 ainsi que le stretching C- CH_3. La bande à 455 cm^{-1} représente le balancement de CH_2.

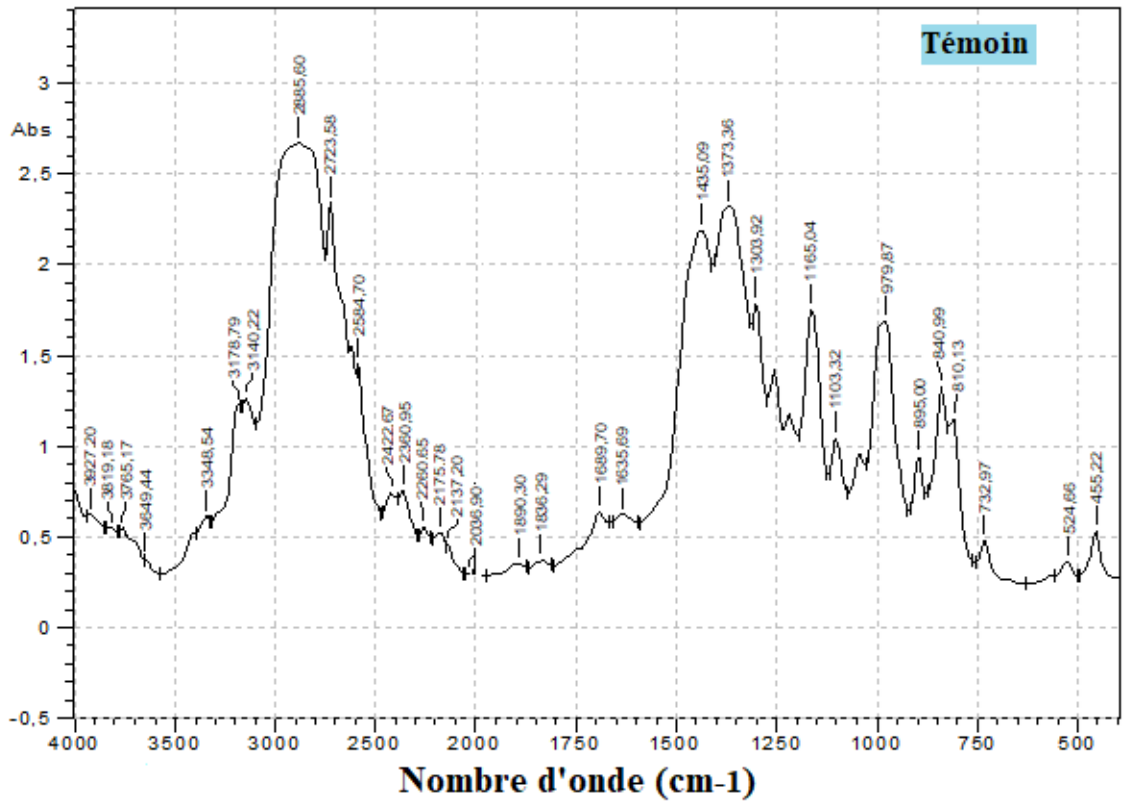


Fig.IV.3. Spectre FTIR du plastique vierge du biberon à base de PP

Souvent, des charges ou des renforts, tels que du talc, du carbonate de calcium, du verre ou de la fibre de carbone, sont ajoutés au matériau pour améliorer les performances ou la capacité de traitement.

L'absence des bandes caractéristiques du talc, tel que les bandes aux alentours de 476 et 1040 cm^{-1} caractéristiques du siloxane (Si-O-Si), une bande à 677 cm^{-1} reflétant la liaison Si-O-Mg, [9] des bandes à 3441 et 3676 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations des groupes hydroxyle liés respectivement à Si (Si-OH) et Mg (MgOH), [10] reflète l'inexistence de ce renfort dans la formulation.

D'autre part les pics caractéristiques du carbonate de calcium (1420, 875, 712 cm^{-1}), reflète son inexistence aussi dans la formulation. [11]

L'existence d'un pic caractéristique à 980 cm^{-1}, peut être attribué à la vibration d'élongation de la liaison Si-O-Si correspondant à un renforcement par la fibre de verre, qui sert à renforcer les propriétés mécaniques du polymère. [12]

Dans ce qui suit, on montre les spectres FTIR, des échantillons soumis sous cycles (chauffage-refroidissement), suivant 7 cycles caractérisé dans le chapitre précédent.

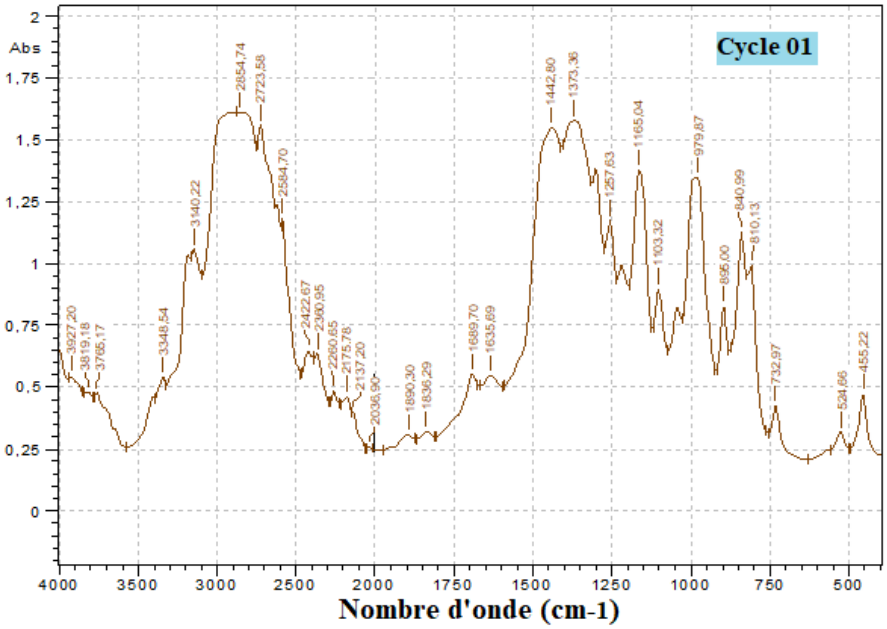


Fig.IV.4. Spectre FTIR du 1er cycle de dégradation

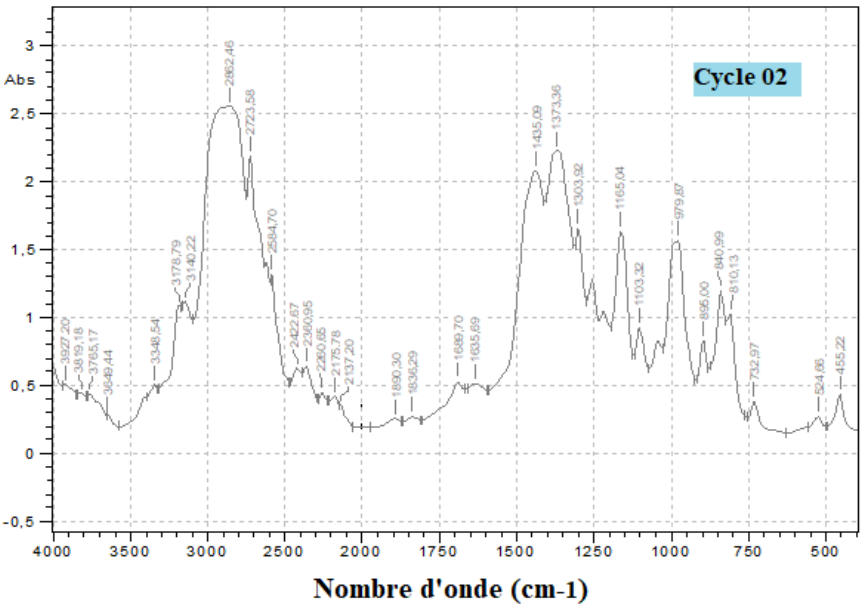


Fig.IV.5. Spectre FTIR du 2ème cycle de dégradation

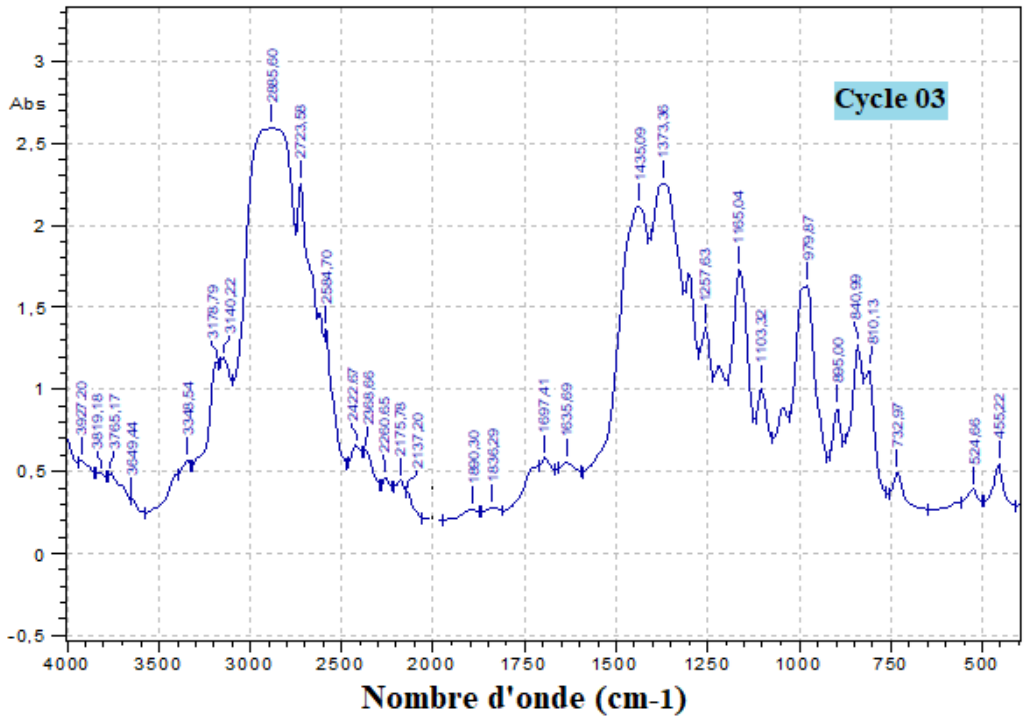


Fig.IV.6. Spectre FTIR du 3ème cycle de dégradation

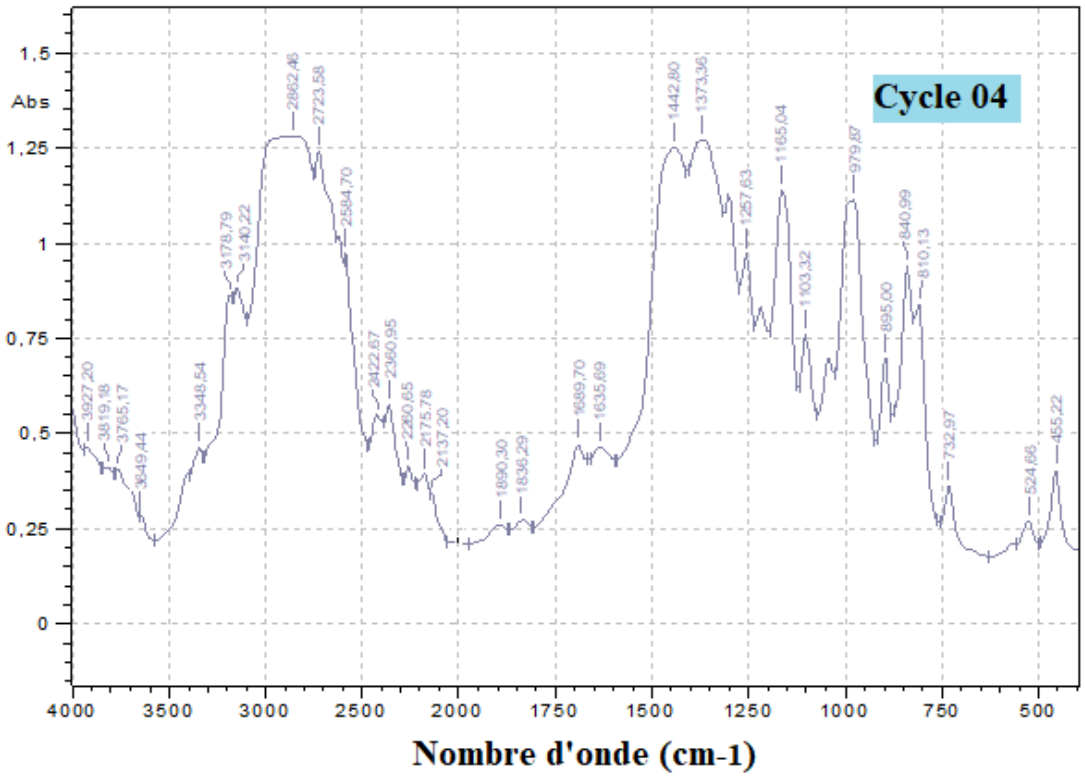


Fig.IV.7. Spectre FTIR du 4ème cycle de dégradation

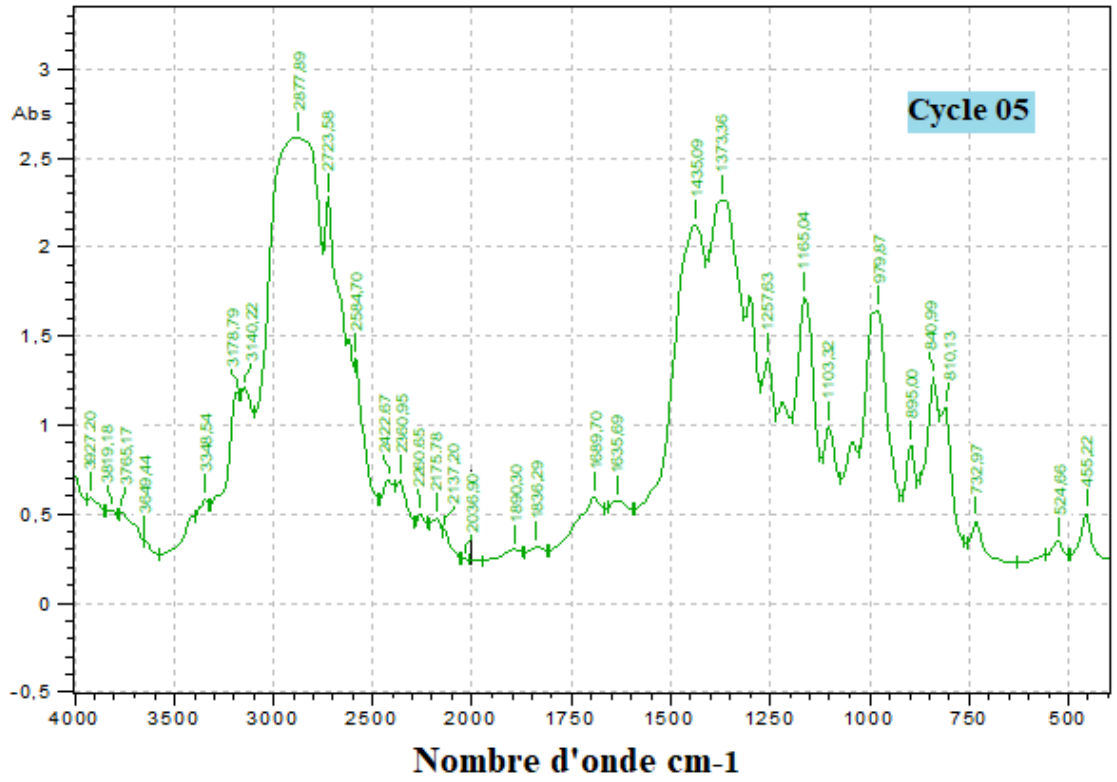


Fig.IV.8. Spectre FTIR du 5ème cycle de dégradation

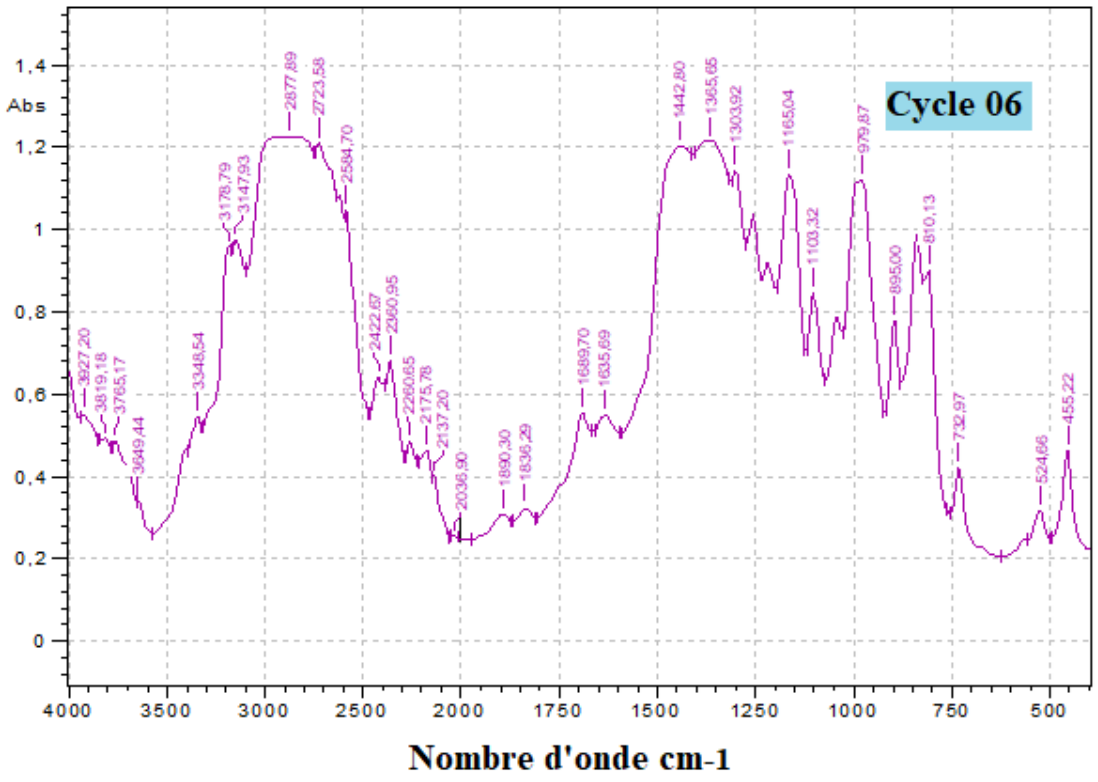


Fig.IV.9. Spectre FTIR du 6ème cycle de dégradation

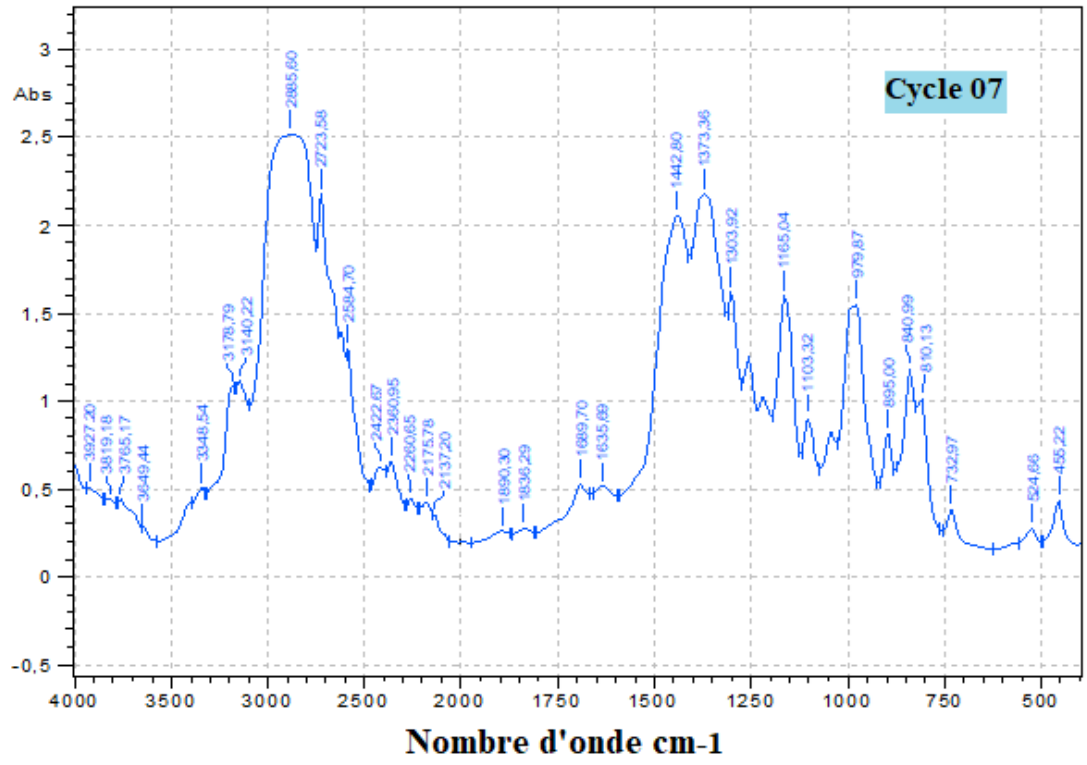


Fig.IV.10. Spectre FTIR du 7ème cycle de dégradation

On remarque bien, l'inexistence d'apparition ou disparition des pics, qui indiquera un changement de propriétés du matériau étudié. Donc on ne pourra rien dire concernant la dégradation du plastique.

Une autre méthode d'analyse a été prise en considération pour la détection d'une libération probable des microplastiques, qui est la microscopie à force atomique AFM, sur les microplastiques cédés par nos échantillons, mais cela était en vain a cause de la non disponibilité de l'appareillage (en panne), et un accident qui a causé l'altération du liquide comportant les microplastiques probablement issus de la dégradation de nos échantillons.

IV.4. Interprétation des spectres UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible a été réalisée pour analyser les changements structurels dans les spécimens polymères PP après avoir passé par plusieurs cycles de dégradation. La figure Fig.IV.11 (courbes a-d) présente les spectres d'absorption UV-Visible d'échantillons de PP vierge et dégradés (fluences de 5 × 1014, 1 × 1015 et 1 × 1016 ions cm^{-2}). Dans le cas de spectres vierges (courbe 'a'), deux pics d'absorption sont observés à 240 nm et 273 nm. De tels pics d'absorption caractéristiques sont dus aux transitions électroniques entre HOMO et LUMO et sont associés aux transitions σ-σ∗. [13-15] Ces transitions sont dues à la présence de groupe alcane dans l'échantillon de polypropylène.

Il a été observé aussi que l'absorption optique augmente avec l'augmentation de la fluence et que le bord d'absorption se déplace de l'UV vers la région visible et s'aplatit. De plus, avec l'augmentation de la fluence ionique, les deux bandes existantes dans l'échantillon vierge ont fusionné en une seule bande avec une augmentation continue de l'intensité et entraîne donc l'élargissement des pics.

Le décalage bathochrome et l'aplatissement du bord dus à l'implantation indiquent la formation de liaisons conjuguées délocalisées dans la matrice polymérique dégradée. De plus, cette augmentation de l'absorption optique et du décalage vers le rouge du bord d'absorption est due au fait qu'à la suite de la dégradation, les liaisons d'origine dans la matrice PP se sont rompues et entraînent une scission de chaîne, une réticulation, des radicaux libres et la formation d'une nouvelle liaison etc. [13,16,17] Il en résulte une modification importante de la structure des couches dégradées du fait de la formation de structure carbonée provoquant une augmentation de la conjugaison qui concorde également bien avec l'idée d'une dégradation probable du polypropylène.

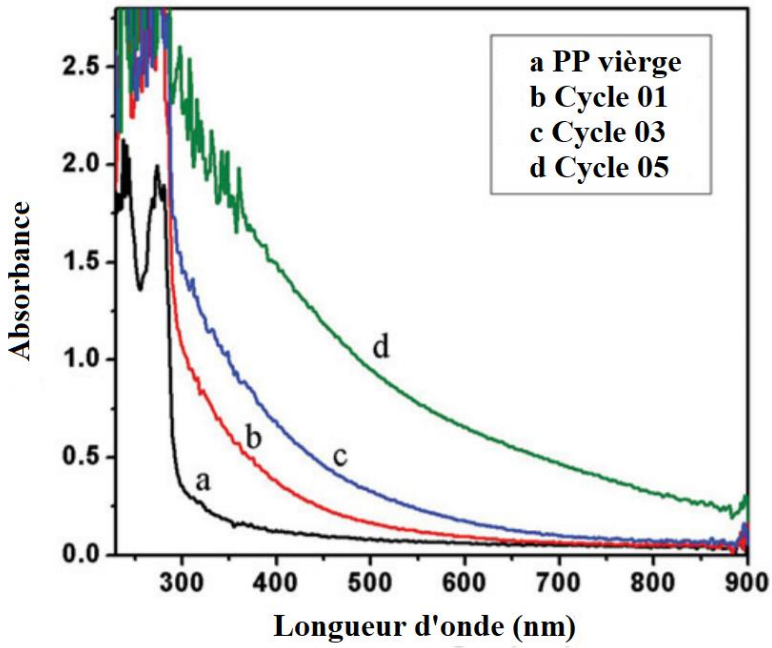


Fig.IV.11. Spectre UV-Visible a) PP vierge, b, c, d) Cycles 01, 03, 05 respectivement

IV.5. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à discuter les différents résultats des différentes caractérisations qui ont été réalisées sur nos échantillons issus des cycles répétitifs « chauffage-refroidissement » de dégradation. Suite à la formulation inconnue du biberon étudié, on a essayé de mettre en évidence les différents additifs probables qui peuvent être

attribués lors de la mise en formulation du biberon, sachant qu'il est rare d'utiliser la résine polymérique pure, vue la nécessité d'ajouter des additifs et renforts qui aident à la mise en forme de notre article polymérique, pour différentes raison comme la diminution du coût, de rajouter quelques propriétés spécifiques, et surtout pour ralentir ou inhiber la réaction de dégradation, surtout la dégradation thermique, vue la nécessité de stériliser le biberon, ou bien ralentir la photo-dégradation qui est due à l'exposition du biberon sous la lumière UV stérilisante.

Les spectres FTIR, n'ont pas révélé beaucoup d'informations sur la dégradation, vue que le premier aspect de ce sujet (physique) a été beaucoup plus sur l'optimisation du montage sur les cycles « chauffage-refroidissement » nécessaire, et ça a duré longtemps, surtout la concentration sur la négligence de toute dégradation parasitaires qui peuvent influencer sur les résultats, comme la dégradation du barreau aimanté, la dégradation du support porte échantillons, et l'accident lors du dernier cycle, qui a aboutit à la perte du liquide, qui peut porter les microplastiques probables résultants de la dégradation thermique de nos échantillons. Aussi faut rajouter que la technique d'analyse « FAM », a été le centre d'intérêt de notre étude afin de détecter les microplastiques, mais l'appareil a été en panne durant toute la durée de l'étude.

On marque aussi que la procédure du thème a été modifié, vue que notre intérêt a été concentré sur la dégradation du plastique suite au traitement plasma de la surface, en faisant des efforts en collaboration avec un centre de recherche CRTSE, mais l'appareil a nécessité d'etre prêt pour une mise en marche normal pour l'étude.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

[1]	Morris, B. A. (2016). The science and technology of flexible packaging: multilayer films from resin and process to end use. William Andrew.
[2]	Morrison, R. T., & Boyd, R. N. (1976). Organic chemistry.[3]. Transparencies for organic chemistry. Allyn and Bacon.
[3]	Resins '97, Modern Plastics International, trade journal,1997.
[4]	Hough, M., Dolbey, R., The Plastics Compendium, reference book (ISBN 1-85957-058-5) – Rapra Technology Ltd, 1995.
[5]	Functional Additives for Plastics, monograph – Rapra Technology Ltd.
[6]	Maier, C., & Calafut, T. (1998). Polypropylene: the definitive user's guide and databook. William Andrew.
[7]	Finapro Polypropylene for Extrusion-Thermoforming, supplier technical report – Fina Chemicals.
[8]	Silverstein, Webster, Kiemle. Identification spectrométrique de composées organiques. 2e édition, p. 204-214 (2007).
[9]	Sprynskyy, M., Gadzała-Kopciuch, R., Nowak, K., & Buszewski, B. (2012). Removal of zearalenone toxin from synthetics gastric and body fluids using talc and diatomite: A batch kinetic study. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 94, 7-14.
[10]	Lagadic, I. L., Mitchell, M. K., & Payne, B. D. (2001). Highly effective adsorption of heavy metal ions by a thiol-functionalized magnesium phyllosilicate clay. Environmental science & technology, 35(5), 984-990.
[11]	Reig, F. B., Adelantado, J. G., & Moreno, M. M. (2002). FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples. Talanta, 58(4), 811-821.
[12]	Bonon, A. J., Weck, M., Bonfante, E. A., & Coelho, P. G. (2016). Physicochemical characterization of three fiber-reinforced epoxide-based composites for dental applications. Materials Science and Engineering: C, 69, 905-913.
[13]	Wise, D. L. (1998). Electrical and optical polymer systems: fundamentals: Methods, and applications. CRC Press.
[14]	Chawla, M., Shekhawat, N., Aggarwal, S., Sharma, A., & Nair, K. G. M. (2014). Cole-cole analysis and electrical conduction mechanism of N+ implanted polycarbonate. Journal of Applied Physics, 115(18), 184104.
[15]	D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, Introduction to spectroscopy. New York: Harcourt Brace College, (1994).
[16]	Goorsky, M. (Ed.). (2012). Ion implantation. BoD–Books on Demand.
[17]	Shekhawat, N., Aggarwal, S., Sharma, A., & Nair, K. G. M. (2016). N+ implantation-induced surface hardening of poly (allyl diglycol carbonate) polymer. Journal of Macromolecular Science, Part B, 55(7), 652-661.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Malgré son succès commercial, le polypropylène (PP) ne convient pas aux applications qui nécessitent une exposition à long terme à des conditions de haute énergie, telles que des températures élevées, des rayonnements UV ou des champs électriques élevés, en raison de la combinaison de la dégradation oxydative de la chaîne polymère, et l'incompatibilité avec les additifs polaires (antioxydants, stabilisants, etc.), et basse température de ramollissement du matériau.

Ce travail de recherche a été consacré à répondre à la problématique composée dans le chapitre précédent qui était de « détecter la libération probable des microplastiques ou produits de dégradation du polypropylène issus de l'attaque des agents dégradant sur les biberons ». Ce qui élucidera la sureté et la sécurité des nourrissons en s'exposant aux emballages à base de polymère synthétiques, même renforcé grâce aux différents additifs.

Suite à la formulation inconnue du biberon étudié, on a essayé de mettre en évidence les différents additifs probables qui peuvent être attribués lors de la mise en formulation du biberon, sachant qu'il est rare d'utiliser la résine polymérique pure, vue la nécessité d'ajouter des additifs et renforts qui aident à la mise en forme de notre article polymérique, pour différentes raison comme la diminution du coût, de rajouter quelques propriétés spécifiques, et surtout pour ralentir ou inhiber la réaction de dégradation, surtout la dégradation thermique, vue la nécessité de stériliser le biberon, ou bien ralentir la photo-dégradation qui est due à l'exposition du biberon sous la lumière UV stérilisante.

Les spectres FTIR, n'ont pas révélé beaucoup d'informations sur la dégradation, vue que le premier aspect de ce sujet (physique) a été beaucoup plus sur l'optimisation du montage sur les cycles « chauffage-refroidissement » nécessaire, et ça a duré longtemps, surtout la concentration sur la négligence de toute dégradation parasitaires qui peuvent influencer sur les résultats, comme la dégradation du barreau aimanté, la dégradation du support porte échantillons, et l'accident lors du dernier cycle, qui a abouti à la perte du liquide, qui peut porter les microplastiques probables résultants de la dégradation thermique de nos échantillons. Aussi faut rajouter que la technique d'analyse « FAM », a été le centre d'intérêt de notre étude afin de détecter les microplastiques, mais l'appareil a été en panne durant toute la durée de l'étude.

La spectroscopie UV-Visible a été réalisée pour analyser les changements structurels dans les spécimens polymères PP après avoir passé par plusieurs cycles de dégradation. Le décalage bathochrome et l'aplatissement du bord dus à l'implantation indiquent la formation de liaisons conjuguées délocalisées dans la matrice polymérique dégradée. De plus, cette

augmentation de l'absorption optique et du décalage vers le rouge du bord d'absorption est due au fait qu'à la suite de la dégradation, les liaisons d'origine dans la matrice PP se sont rompues et entraînent une scission de chaîne, une réticulation, des radicaux libres et la formation d'une nouvelle liaison. Il en résulte une modification importante de la structure des couches dégradées du fait de la formation de structure carbonée provoquant une augmentation de la conjugaison qui concorde également bien avec l'idée d'une dégradation probable du polypropylène.

On marque aussi que la procédure du thème a été modifié, vue que notre intérêt a été concentré sur la dégradation du plastique suite au traitement plasma de la surface, en faisant des efforts en collaboration avec un centre de recherche CRTSE, mais l'appareil a nécessité d'être prêt pour une mise en marche normal pour l'étude.