

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie de Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Option : Matériaux polymères

Par

BOUGHRARA Hana

THÈME

**Elaboration et caractérisation de mélanges à base de polyéthylène modifié
et de polyesters aliphatiques et étude de leur biodégradabilité**

Soutenue le 17/02/2024 devant le Jury :

BENANIBA Mohamed Tahar	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
DJELLALI Souad	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directrice de thèse
MASCHKE Ulrich	DR CNRS	Univ. Lille. France	Co-Directeur
GUESSOUM Melia	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examinatrice
HELLATI Abdelhak	Professeur	Univ. M. B. El-Ibrahim B.B. A	Examineur
REFFAS Abdelbaki	Professeur	Univ. Mohamed Boudiaf -M'sila	Examineur
HADDAOUI Nacerddine	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Membre invité

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier **Dieu** le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force, le courage et la patience d'accomplir ce travail.

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'un programme de bourses Algéro-Français **Profas B*** entre l'Université Ferhat Abbas-Sétif et l'Université de science et technologie -Lille (France) conjointement entre le Laboratoire de Physico-chimie des Hauts Polymères LPCHP et L'Unité Matériaux et Transformations UMET sous la direction de Souad Djellali, Nacerddine Haddaoui, Professeurs à l'université Ferhat Abbas Sétif -I et Ulrich Maschke Directeur de recherche CNRS à l'Université de Lille.

Après toutes ces années de travail, c'est avec une grande joie que j'arrive aujourd'hui à écrire ces remerciements :

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et ma reconnaissance à Madame le Professeur **Souad DJELLALI**, ma directrice de thèse à Sétif, pour m'avoir intégré dans ce travail de recherche, pour l'aide qu'elle m'a apportée et pour ses conseils et suggestions.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon Professeur, **Nacerddine HADDAOUI**, co-directeur de thèse à Sétif, pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein du laboratoire, pour tout ce qu'il m'a appris et pour l'aide qu'il m'a apporté au cours de ces années.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur **Ulrich MASCHKE**, mon co-directeur de thèse en France, tout d'abord d'avoir accepté de codiriger ma thèse en co-encadrement, de m'avoir guidé, et de m'avoir fait bénéficier de sa longue expérience en me faisant l'honneur de me déléguer plusieurs responsabilités.

Merci mes **directeurs de thèse** pour ce que vous m'avez respectivement apporté au cours de ces années d'activités communes, humainement et professionnellement.

Ma plus profonde gratitude va à **Monsieur BENANIBA Med Tahar**, (Professeur à l'université Ferhat Abbas à Sétif-I) pour m'avoir honoré en acceptant de présider mon jury de thèse. J'adresse mes vifs remerciements à **Madame GUESSOUM Melia**, (Professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif-I), Monsieur **HELLATI Abdelhak**, (Professeur à l'université Mohamed El- Bachir El-Ibrahimi B.B.A) et Monsieur **REFFAS Abdelbaki**, (Professeur à l'université de M'sila) qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce travail. C'est **un honneur pour moi de vous compter parmi mon jury de thèse.**

J'en profite pour remercier Monsieur, **Philippe Supiot** (Professeur à l'université de Lille), de m'avoir donné accès à son laboratoire et à son matériel.

L'ensemble de ce travail n'aurait pas pu être possible sans le soutien et l'esprit d'équipe qui anime les laboratoires où j'ai travaillé (Laboratoire LPCHP de Sétif et UMET de LILLE) : grand merci à M^{lle}. **SARRDUB Ibtissam** (Ingénieur du laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP)) pour son aide permanente, **Mr. KHITAS Moncef** (Ingénieur du laboratoire des Matériaux Polymériques Multi Phasiques (LMPMP)) et **Mr. BENMEKIDECH Hakim** (responsable du Hall des Polymères).

Je remercie vivement tous membres de l'équipe unité matériaux et transformation ; **Ahmed ADDAD, Christian MALAS, Jean-Noel Staelens, Adeline**, pour leur aide.

J'exprime ma gratitude à tous les membres du laboratoire que j'ai côtoyé tout au long de ces années et qui m'ont apporté leur aide ou leur soutien ainsi que leur gentillesse

Je remercie mes amis et collègues qui ont rendu mon quotidien agréable et avec lesquels j'ai passé des moments inoubliables.

Je ne peux pas terminer sans remercier ; **mes parents** qui n'ont jamais cessé de prier pour moi et de m'encourager à atteindre mes objectifs et à réaliser mes rêves. Rien ne vaut les efforts fournis pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit des sacrifices qu'ils ont consentis pour ma formation., **Mon époux**, qui a supporté mon stress et mes moments difficiles, pour son soutien, ses mots précis durant toute cette période.

Dédicaces

Je dédie ce travail

A mes chers parents qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui

A mon cher mari

A ma sœur et mon frère

A toute la famille BOUGHRARA

A ma belle famille

Liste des figures

Partie Théorique

Chapitre I.

Figure I.1: Schéma représente la polycondensation de l'acide 6-hydroxycaproïque.....	13
Figure I.2: Schéma représente la polymérisation du PCL à partir de l' ϵ -caprolactone.....	14
Figure I.3: Application de poly(ϵ -caprolactone).....	14
Figure I.4: Réaction de polymérisation de l'éthylène.....	15
Figure I.5: La voie putative de biodégradation des plastiques	16
Figure I.6: Schéma général de la dégradation des polymères biodégradables.....	17

Chapitre II.

Figure II.1: Mécanisme de dégradation de polyéthylène en présence des Pro-oxydants.....	29
Figure II.2: Schéma de base de la technologie plasma froid	33
Figure II.3: Schéma des modifications de surface de polymères induites par plasma.....	35
Figure II.4: Mécanismes de dégradation, de réticulation et de fonctionnalisation survenant sur du polyéthylène traité par un plasma froid.....	36

Partie Pratique

Chapitre III.

Figure III.1: Formule chimique de Polycaprolactone (PCL).....	44
Figure III.2: Structure du poly (éthylène-co-glycidyl methacrylate) EGMA.....	45

Chapitre IV

Figure IV.1: Couple de malaxage en fonction du temps de PE, PCL et de mélanges PE/PCL.....	61
Figure IV.2: Variations du couple de malaxage du mélange PE75/PCL25 après l'incorporation d'EGMA.....	62
Figure IV.3: Indice de fluidité des mélanges PE/PCL en fonction du taux de PCL.....	63

Liste des figures

Figure IV.4: Variation de l'indice de fluidité de mélange PE75/PCL25 en fonction de la teneur en EGMA.....	64
Figure IV.5: (a) Spectres ATR-FTIR de PE, PCL et leurs mélanges (b) les mêmes spectres dans la plage de nombre d'onde entre 1800 et 700 cm^{-1}	66
Figure IV.6: Spectres IR d'EGMA et PE75/PCL25 compatibilisés par différent taux d'EGMA...	67
Figure IV.7: Réactions du groupe époxy du GMA avec les groupes terminaux (a) hydroxyle et (b) carboxyle du PCL	68
Figure IV.8 : Thermogrammes de (a) seconde chauffe, (b) courbes de refroidissement enregistrées à un vitesse de balayage de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pour PE, PCL et les mélanges binaires PE/PCL	69
Figure IV.9: Thermogrammes DSC des rampes de (a) chauffage et (b) refroidissement pour les mélanges PE75/PCL25 en présence d'EGMA.....	71
Figure IV.10: Micrographies MEB de la surface fracturée des mélanges (a) PE75/PCL25, (b)PE50/PCL50 (c)PE25/PCL75.....	74
Figure IV.11: Morphologie du mélange PE75/PCL25 avec différent taux d'EGMA a) PE75/PCL25EG1, b) PE75/PCL25EG3, c) PE75/PCL25EG5, d) PE75/PCL25EG7, e) PE75/PCL25EG10.....	77
Figure IV.12: Comportements mécaniques en traction de PE, PCL et leurs mélanges.....	78
Figure IV.13 : Comportements mécaniques en traction des mélanges compatibilisés.....	80
Figure IV.14: Thermogrammes a) TGA et b) DTA de PE, PCL et leurs mélanges.....	83
Figure IV.15: Spectres IRTF des pro-oxydants.....	86
Figure IV.16: Spectres IR- des films PE et PEBD/Pro-oxydants après 10 jours de thermo-oxydation à 70 $^{\circ}\text{C}$	88
Figure IV.17: Spectres FTIR de PE, PCL, PE75/PCL25 et Ox-PE75/PCL25.....	92
Figure IV.18 : Micrographies MEB de la fracture de la surface de (a) PE75/PCL25, (b) Ox-PE75/PCL25.....	93
Figure IV.19: Thermogrammes DSC des rampes de (a) chauffage et (b) refroidissement de Ox-PE/PCL	95
Figure IV.20 : Thermogrammes : (a) TG et (b) DTG du PE, PCL, PE75/PCL25 et Ox-PE75/PC.....	97

Liste des figures

Figure IV.21: Evolution des mesures d'angle de contact des échantillons traités par plasma en fonction du temps	102
Figure IV.22: Spectres IR des films PE, PCL et leurs mélanges avant et après plasma.....	107
Figure IV.23: Comparaison des Thermogrammes ATG/DTG : (a, b) Ox-PE75/PCL25, (c, d) PE75/PCL25, (e, f) PE, (g, h) PCL avant et après traitement Plasma RF	111
Figure IV.24: Variation de la perte de masse des films traités et non traités enfouis dans un compost en fonction du temps.....	113
Figure IV.25 : Spectres IR des films a) PE, b) PE75PCL25, c) PE75/PCL25EG1, d) PE75/PCL25EG5 et e) Ox-PE75/PCL25 traités et non traités par plasma avant et après 24 mois de compostage.....	119
Figure IV.26: Prétraitement des échantillons PEBD et PEHD.....	120

Liste des Tableaux

Partie Pratique

Chapitres III.

Tableau III.1: Principale caractéristique de PEBD (1003/FE/23)	43
Tableau III.2: Principales caractéristiques du PCL (CAPA© 6500)	44
Tableau III.3: Principales caractéristiques de L'EGMA.....	45
Tableau III.4: Composition massique des mélanges.....	46
Tableau III.5: Composition massique des mélanges compatibilisés.....	47
Tableau III.6: Composition des formulations PE / Pro-oxydants.....	49
Tableau III.7: Dimensions des éprouvettes de traction selon la norme ISO 527-2.....	55

Chapitre IV.

Tableau IV.1 : Caractéristiques thermiques des mélanges PE/PCL et PE/EGMA/PCL.....	72
Tableau IV.2 : Propriétés mécaniques de PE, PCL, et leurs mélanges.....	79
Tableau IV.3 : Propriétés mécaniques des mélanges compatibilisé	80
Tableau IV.4 : Paramètres de décomposition thermique du PE, PCL et de leurs mélanges.....	83
Tableau IV.5: Evolution de l'indice (IC) de carbonyle en fonction du temps de thermo oxydation.....	90
Tableau IV.6: Comparaison des propriétés thermiques des mélanges obtenue par DSC... ..	96
Tableau IV.7: Températures caractéristiques de la stabilité thermique de mélanges Ox-PE75/PCL25 et rappel des autres systèmes	98
Tableau IV.8: Images et valeurs des angles de contact pour PE, PCL, et leurs mélanges.....	100
Tableau IV.9: Evolution de la perte de masse des échantillons dans le compost.....	114

SOMMAIRE

Remerciements.....	II
Dédicaces	IV
Liste des figures.....	V
Liste des tableaux.....	VIII
Sommaire.....	IX
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	5

Etat de l'Art

Chapitre I. : Mélanges et biodégradations des polymères

I. Généralités.....	10
I.1. Quelques Définitions.....	10
I.1.1. Les mélanges polymériques.....	10
I.1.2. Mélanges miscibles.....	10
I.1.3. Mélanges immiscibles.....	10
I.2. Morphologie des mélanges.....	11
I.3. Compatibilisation des mélanges.....	11
I.3.1. Stratégie de compatibilisation des mélanges polymériques.....	12
I.3.1.1. Compatibilisation par ajout de copolymères.....	12
I.3.1.2. Compatibilisation réactive.....	12
I.4. État de l'art sur le poly(ϵ-caprolactame), le polyéthylène.....	13
I.4.1. Le poly(ϵ-caprolactone) (PCL).....	13
I.4.2. Le polyéthylène (PE).....	15
I.5. La biodégradation des polymères.....	15

SOMMAIRE

I.5.1. La biodégradation de poly(ϵ -caprolactone)	17
I.5.2. La biodégradation de polyéthylène.....	19
Références bibliographiques.....	21

Chapitre II. : Modifications de la structure du polyéthylène

II. Généralités.....	26
II.1. Les polymères oxo-biodégradables.....	26
II.2. Thermo-oxydation des polyoléfines	27
II.3. Mélanges PE /Pro-oxydants	28
II.3.1. Travaux de recherches PE/Pro-oxydants.....	30
II.4. Les techniques de modification de surfaces des matériaux polymères	31
II.4.1. Le traitement de surface par Plasma.....	32
II.4.2. Effets du plasma froid	34
II.4.3. Travaux de recherches PE/PLASMA.....	35
Références bibliographiques.....	38

Partie pratique

Chapitre III. : Matériaux et méthodes expérimentales

III.1. Matériaux de l'étude.....	43
III.1.1. Le polyéthylène (PE).....	43
III.1.2. Le Polycaprolactone (PCL).....	43
III.1.3. Le Poly (éthylène-co- méthacrylate de glycidyle) (EGMA).....	45
III.2. Élaboration des mélanges.....	46
III.2.1 Mélange à base de PE.....	46
III.2.1.1. Mélange PE/PCL.....	46
III.2.1.2. Mélange PE75/PCL25 compatibilisés avec l'EGMA.....	46

SOMMAIRE

III.2.2. Mélange à base d'Ox PE.....	47
III.2.2.1. Synthèse des Pro-oxydants.....	47
III.2.2.2. Préparation Ox-PE.....	48
III.2.2.3. Thermo oxydation des mélanges PE/Pro-oxydants.....	49
III.2.2.4. Elaboration de mélange Ox-PE/PCL	50
III.3. Préparation des films et plaques.....	50
III.4. Traitement de surface par plasma.....	51
III.5. Préparation de compost.....	51
III.6. Techniques expérimentales de caractérisation.....	52
III.6.1. Mesures rhéologiques.....	52
III.6.1.1. Etude du couple de malaxage.....	52
III.6.1.2. Indice de fluidité.....	52
III.6.2. Analyse structurale et morphologique.....	53
III.6.2.1. Spectroscopie infrarouge.....	53
III.6.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	53
III.6.3. Analyse thermique.....	53
III.6.3.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	53
III.6.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)	54
III.6.4. Analyse mécanique (Essais mécaniques en traction)	54
III.6.5. Mesure de la mouillabilité (Angle de contact).....	55
III.6.6. Mesure Perte de masse.....	56
Références bibliographiques.....	57

SOMMAIRE

Chapitre IV. : Résultats expérimentaux, analyses et discussions

PARTIE A : Mélanges PE/PCL et PE/EGMA/PCL

IV.A.1. Caractérisations rhéologiques.....	61
IV.A.1.1. Variations du couple de malaxage des mélanges élaborés PE/PCL et PE/EGMA/PCL.....	61
IV.A.1.2. Indice de fluidité	63
IV.A.2. Analyse structurale par ATR-IRTF.....	65
IV.A.3. Caractérisation thermique des mélanges par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	68
IV.A.4. Observation de la morphologie par microscopie MEB.....	73
IV.A.5. Essais de traction uni axiale.....	78
IV.A.6. Evaluation de la stabilité thermique des mélanges (ATG).....	81

PARTIE B : Mélanges Ox-PE et Ox-PE/PCL

IV.B.1. Analyse structurale par ATR-IRTF.....	86
IV.B.1.1. Spectroscopie Infrarouge des Pro-oxydants	86
VI.B.1.2. Suivi de la thermo-oxydation des mélanges PE/Pro-oxydants	86
IV.B.1.3. Indice de carbonyle.....	90
IV.B.2. Structure et morphologie de mélange binaire Ox-PE/PCL.....	91
IV.B.2.1. Analyse structurale par IR	91
IV.B.2.2. Observation de la morphologie par microscopie MEB.....	93
IV.B.3. Analyse thermique.....	94
IV.B.3.1. Analyse calorimétrique différentiel DSC	94
IV.B.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	96
IV.B.4. Traitement des surfaces par plasma froid et sa durabilité.....	98
IV.B.4.1. Mouillabilité de la surface après le traitement plasma.....	98

SOMMAIRE

IV.B.4.2. Caractérisation par spectroscopie IR après traitement plasma	105
IV.B.4.3. Caractérisation par ATG après le traitement plasma.....	108
IV.B.5. Etude de la biodégradation de PE, PCL et leurs mélanges	112
IV.B.5.1. Perte de masse	112
IV.B.5.2. Evolution de la biodégradation des échantillons par infrarouge.....	115
Références bibliographiques.....	122
Conclusions et perspectives	132

Introduction générale

Les matériaux polymères, communément appelés « matières plastiques » ont trouvé de nombreuses applications en raison de leurs qualités uniques. Néanmoins, les conséquences toxiques des déchets plastiques sont liées proportionnellement à leur utilisation exponentielle et à leur accumulation dans l'environnement [1,2].

Les restrictions sur l'utilisation des plastiques à usage unique ont été mises en place dans le monde entier jusqu'à ce que la crise sanitaire de COVID-19 a changé le scénario. Pour aider le secteur médical à lutter contre le COVID-19, la demande en plastique a augmenté considérablement. Les écrans faciaux (PP), les blouses (PEBD), les gants (PVC), les tubes, les sacs jetables, les masques et d'autres équipements et dispositifs en plastique ont été utilisés dans les hôpitaux pour réduire le taux de transmission et maintenir les fonctions vitales des patients. De plus, les emballages à emporter entraînent une demande accrue de PP, de PE, de PET et de PS pendant l'épidémie [3–6].

Malgré leur intérêt accru, les plastiques synthétiques ont suscité de sérieuses inquiétudes ces derniers temps en raison de leur toxicité et de leur non-biodégradabilité [7,8]. Plus particulièrement, le polyéthylène, un matériau devenu partie intégrante de divers secteurs industriels tels que l'agriculture et l'emballage, pose un défi important car il persiste dans l'environnement sous forme de déchet une fois son utilité expirée [9]. La durabilité de ce dernier peut être attribuée à son poids moléculaire élevé et sa surface hydrophobe, cela présente une « épée à double tranchant », car ces facteurs rendent les polymères ardues à l'attaque des micro-organismes et des enzymes.

Ainsi, comprendre le processus de dégradation des polymères et identifier les facteurs clés qui y contribuent est de la plus haute importance. Pour le polyéthylène, il est bien évident que sa structure chimique explique son incompatibilité avec d'autres matériaux et sa résistance aux micro-organismes, ce qui a eu un impact significatif sur le processus de dégradation [10]. En conséquence, de nombreux groupes de recherche ont proposé différentes approches pour réduire l'accumulation des quantités considérables de déchets de PE et le rendre alternatif et innovant en réponse aux enjeux environnementaux [11].

Une première approche possible consiste à mélanger du PE avec des polymères biodégradables, ce qui pourrait être une alternative notable puisque chaque composant peut contribuer par ses propriétés favorables à rendre le matériau final plus intéressant [12,13].

Introduction générale

Dans ce contexte, plusieurs études ont porté sur des mélanges PE/polyester aliphatique tels que le poly(lactide) (PLA) et le poly(hydroxybutyrate-Co-valérate) PHBV[14–20]. Néanmoins, seules quelques études ont examiné le mélange PE/Poly(caprolactone) (PCL) malgré les propriétés excellentes qui font du PCL un candidat exceptionnel à mélanger avec des polyoléfines pour obtenir des propriétés mécaniques et une dégradation spécifique [12,21,22].

Le PCL se distingue comme un polyester aliphatique de premier plan, en raison de sa multitude d'avantages, tels que ses propriétés mécaniques exceptionnelles, sa biocompatibilité, son hydrophobicité, sa solubilité dans divers solvants et sa biodégradabilité [23]. Cependant, il est crucial d'examiner attentivement l'incompatibilité potentielle entre les composants lors du processus de mélange. À cet égard, l'approche la plus répandue pour résoudre ce problème implique l'incorporation d'agents compatibilisants, en particulier des copolymères contenant des fragments compatibles avec au moins un des composants. De plus, l'interaction entre les composants à l'interface influence considérablement la morphologie du matériau résultant [24].

De plus, une approche tout aussi intéressante pour modifier la composition du polyéthylène a émergé, issue de l'intégration de Pro-oxydants et de Pro-dégradants. Ces additifs remarquables comprennent généralement des complexes d'ions de métaux de transition, en particulier les stéarates, qui possèdent la capacité d'initier le processus d'oxydation au sein des longues chaînes de polyéthylène. Ce processus d'oxydation peut être facilité par l'application soit de lumière ultraviolette, également connue sous le nom de photo-oxydation, soit de températures élevées, appelées thermo-oxydation [25–28].

Le stéarate de cobalt (Co^{2+}), le stéarate de manganèse (Mn^{2+}) et le stéarate de fer (Fe^{3+}) représentent les additifs pro-oxydants couramment utilisés avec les polyoléfines[29–32]. L'incorporation de ces composés facilite la scission de chaîne PE conduisant à la formation de groupements hydrophiles ainsi qu'une diminution du poids moléculaire. Ces changements rendent le matériau polymère plus susceptible à l'attaque des micro-organismes que ce soit dans un environnement abiotique ou biotique [33,34].

La dégradation des plastiques peut être divisée en deux catégories principales: la dégradation biotique, qui implique l'action de micro-organismes, et la dégradation abiotique, qui se produit par des processus tels que la photo-oxydation/thermo-oxydation et le prétraitement des plastiques.

Introduction générale

De nombreuses études ont indiqué que l'activité microbienne est un facteur secondaire dans la dégradation des plastiques, l'oxydation jouant un rôle crucial dans le processus global de biodégradation [35].

Une stratégie additionnelle qui peut être explorée pour surmonter la durabilité du polyéthylène consiste à modifier l'état de surface du matériau afin de diminuer son hydrophobie et d'améliorer l'adhésion des micro-organismes. Il existe de nombreuses techniques disponibles pour modifier les propriétés de surface des polymères, notamment les méthodes chimiques et thermiques. Cependant, l'application pratique de ces techniques est souvent complexe et peu respectueuse de l'environnement[36,37].

Dans cette étude, une approche alternative a été testée, notamment l'utilisation de plasma froid. Les processus physiques tels que le plasma sont devenus de plus en plus importants dans les contextes scientifiques et industriels. Cette technique spécifique est particulièrement intéressante car elle n'affecte que la surface la plus externe du matériau, tout en laissant intacte les propriétés massiques, qui déterminent en fin de compte les performances globales du matériau[37–39].

De ce fait, notre travail de thèse s'inscrit ainsi dans la continuité des travaux sur le mélange et la dégradation de polyéthylène. Les approches susmentionnées ont été combinées pour produire un mélange qui présentera peu de risques environnementaux lorsqu'il est largué après utilisation.

Deux types de mélanges ont été préparés :

- i) Mélanges à base de PE/PCL avec et sans (Ethylène-co-glycidyl méthacrylate) (EGMA) comme agent compatibilisant.
- ii) Mélanges contenant Ox-PE (PE avec pro-oxydant) et PCL à un rapport de mélange fixe d'Ox -PE75/PCL25 (% poids/% poids).

Après la préparation des différentes formulations, un traitement de surface par plasma froid a été appliqué. Les propriétés de ces mélanges ont été évaluées à l'aide des différentes techniques de caractérisation.

Ce travail est construit de la façon suivante : Les deux premiers chapitres sont des études de la littérature basée sur les sujets suivants :

Introduction générale

- ✓ **Le premier chapitre** est consacré sur les connaissances actuelles des mélanges polymériques, leurs comptabilisations et une aperçue sur la dégradation et les polymères biodégradables ensuite une présentation des matériaux d'études et leurs caractéristiques.
- ✓ **Le deuxième chapitre** aborde les vieillissements des matériaux polymères en se focalisant plus particulièrement sur la thermo-oxydation en présence des pro oxydants, un état de l'art des mécanismes d'interactions mis en jeu, et les méthodes de traitement de surface.
- ✓ **Le troisième chapitre** discute la méthodologie de recherche adoptée au cours de cette étude pour l'élaboration de différents types des mélanges ainsi le traitement de surface par plasma froid et la préparation de compost en présentant le matériel utilisé ainsi que les différents essais de caractérisations effectuées.
- ✓ **Le quatrième chapitre** se focalise sur l'analyse des résultats obtenus à la suite de tous les essais de caractérisations.
- ✓ **Enfinement**, une conclusion finalisera ce travail pour évaluer nos résultats. Des perspectives envisageables seront également citées afin d'assurer la continuation de la recherche et la valorisation dans ce domaine.

Références bibliographiques

- [1] B.K.H. Lim, E.S. Thian, Biodegradation of polymers in managing plastic waste — A review, *Sci. Total Environ.* 813 (2022) 151880. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151880>.
- [2] G. Taxeidis, E. Nikolaivits, R. Siaperas, C. Gkountela, S. Vouyiouka, B. Pantelic, J. Nikodinovic-Runic, E. Topakas, Triggering and identifying the polyurethane and polyethylene-degrading machinery of filamentous fungi secretomes, *Environ. Pollut.* 325 (2023) 121460. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121460>.
- [3] F.D.B. de Sousa, The impact of plastic during the COVID-19 pandemic: The point of view of the environmental science literature, *Mater. Today Proc.* 80 (2023) 1448–1455. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.01.268>.
- [4] Q. Wang, R. Huang, R. Li, Impact of the COVID-19 pandemic on research on marine plastic pollution – A bibliometric-based assessment, *Mar. Policy.* 146 (2022) 105285. <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2022.105285>.
- [5] A.A. Mohana, M.M. Islam, M. Rahman, S.K. Pramanik, N. Haque, L. Gao, B.K. Pramanik, Generation and consequence of nano/microplastics from medical waste and household plastic during the COVID-19 pandemic, *Chemosphere.* 311 (2023) 137014. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137014>.
- [6] L.S. Lens-Pechakova, Recent studies on enzyme-catalysed recycling and biodegradation of synthetic polymers, *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* 4 (2021) 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2021.06.005>.
- [7] J.G.B. Derraik, The pollution of the marine environment by plastic debris: a review, *Mar. Pollut. Bull.* 44 (2002) 842–852. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00220-5](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00220-5).
- [8] J.-P. Lange, Towards circular carbo-chemicals – the metamorphosis of petrochemicals, *Energy Environ. Sci.* 14 (2021) 4358–4376. <https://doi.org/10.1039/D1EE00532D>.
- [9] B.-Y. Peng, Y. Xu, Y. Sun, S. Xiao, J. Sun, Z. Shen, J. Chen, X. Zhou, Y. Zhang, Biodegradation of polyethylene (PE) microplastics by mealworm larvae: Physiological responses, oxidative stress, and residual plastic particles, *J. Clean. Prod.* 402 (2023) 136831. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136831>.
- [10] C.M. Plummer, L. Li, Y. Chen, The post-modification of polyolefins with emerging

Références bibliographiques

- synthetic methods, *Polym. Chem.* 11 (2020) 6862–6872. <https://doi.org/10.1039/D0PY01279C>.
- [11] T.M. Karlsson, M. Hassellöv, I. Jakubowicz, Influence of thermooxidative degradation on the in situ fate of polyethylene in temperate coastal waters, *Mar. Pollut. Bull.* 135 (2018) 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.07.015>.
- [12] E.B. Bezerra, D.C. de França, D.D. de S. Morais, I.D. dos S. Silva, D.D. Siqueira, E.M. Araújo, R.M.R. Wellen, Compatibility and characterization of Bio-PE/PCL blends, *Polímeros*. 29 (2019) 1678–5169. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.02518>.
- [13] Z. Oksiuta, M. Jalbrzykowski, J. Mystkowska, E. Romanczuk, T. Osiecki, Mechanical and Thermal Properties of Polylactide (PLA) Composites Modified with Mg, Fe, and Polyethylene (PE) Additives, *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 2939. <https://doi.org/10.3390/polym12122939>.
- [14] K. Hamad, M. Kaseem, Y.G. Ko, F. Deri, Biodegradable polymer blends and composites: An overview, *Polym. Sci. Ser. A*. 56 (2014) 812–829. <https://doi.org/10.1134/S0965545X14060054>.
- [15] S. Djellali, N. Haddaoui, T. Sadoun, A. Bergeret, Y. Grohens, Structural, morphological and mechanical characteristics of polyethylene, poly(lactic acid) and poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) blends, *Iran. Polym. J.* 22 (2013) 245–257. <https://doi.org/10.1007/s13726-013-0126-6>.
- [16] N. Medjdoub, M. Guessoum, M. Fois, Viscoelastic, thermal and environmental characteristics of poly(lactic acid), linear low-density polyethylene and low-density polyethylene ternary blends and composites, *J. Adhes. Sci. Technol.* 31 (2017) 787–805. <https://doi.org/10.1080/01694243.2016.1232547>.
- [17] M. V. Podzorova, Y. V. Tertyshnaya, Degradation of Polylactide—Polyethylene Binary Blends in Soil, *Russ. J. Appl. Chem.* 92 (2019) 767–774. <https://doi.org/10.1134/S1070427219060065>.
- [18] M.S. Khan, P.P. Dhavan, D. Ratna, S.S. Sonawane, N.G. Shimpi, LDPE:PLA and LDPE:PLA:OMMT polymer composites: Preparation, characterization, and its biodegradation using *Bacillus* species isolated from dumping yard, *Polym. Adv. Technol.* 32 (2021) 3724–3739. <https://doi.org/10.1002/pat.5392>.

Références bibliographiques

- [19] T. Sadik, V. Massardier, F. Becquart, M. Taha, Polyolefins/Poly(3-hydroxybutyrate- co -hydroxyvalerate) blends compatibilization: Morphology, rheological, and mechanical properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 127 (2013) 1148–1156. <https://doi.org/10.1002/app.37957>.
- [20] G.A.D. Burlein, M.C.G. Rocha, Mechanical and morphological properties of LDPE/ PHB blends filled with castor oil pressed cake, *Mater. Res.* 17 (2013) 97–105. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000196>.
- [21] E. Blázquez-Blázquez, E. Pérez, V. Lorenzo, M.L. Cerrada, Crystalline Characteristics and Their Influence in the Mechanical Performance in Poly(ϵ -Caprolactone) / High Density Polyethylene Blends, *Polymers (Basel)*. 11 (2019) 1874. <https://doi.org/10.3390/polym11111874>.
- [22] D.C. França, D.D. Morais, E.B. Bezerra, E.M. Araújo, R.M. Ramos Wellen, Photodegradation mechanisms on poly(ϵ -caprolactone) (PCL), *Mater. Res.* 21 (2018) e20170837. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0837>.
- [23] M. Nevoralová, M. Koutný, A. Ujčić, Z. Starý, J. Šerá, H. Vlková, M. Šlouf, I. Fortelný, Z. Kruliš, Structure Characterization and Biodegradation Rate of Poly(ϵ -caprolactone)/Starch Blends, *Front. Mater.* 7 (2020) 141. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00141>.
- [24] J. Su, F. Zhu, Y. Meng, J. Han, K. Wang, Q. Fu, Significant toughness improvement in iPP/PLLA/EGMA blend by introducing dicumyl peroxide as the morphology governor, *Colloid Polym. Sci.* 296 (2018) 31–39. <https://doi.org/10.1007/s00396-017-4225-3>.
- [25] D.K. Mandal, H. Bhunia, P.K. Bajpai, C. V. Chaudhari, K.A. Dubey, L. Varshney, Morphology, rheology and biodegradation of oxo-degradable polypropylene/poly lactide blends, *J. Polym. Eng.* 38 (2018) 239–249. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2016-0380>.
- [26] M. Subramaniam, S. Sharma, A. Gupta, N. Abdullah, Enhanced degradation properties of polypropylene integrated with iron and cobalt stearates and its synthetic application, *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018) 46028. <https://doi.org/10.1002/app.46028>.
- [27] P.K. Roy, P. Surekha, R. Raman, C. Rajagopal, Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behaviour of LDPE, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 1033–1039. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.025>.

Références bibliographiques

- [28] K. Glowik-Lazarczyk, S. Jurczyk, B. Chmielnicki, J. Konieczny, K. Labisz, Influence of oxo-degradable pe recyclelate addition on the degradation of commercial low density polyethylene (PE-LD), *J. Environ. Prot. Ecol.* 18 (2017) 947–961.
- [29] C. Abrusci, J.L. Pablos, I. Marín, E. Espí, T. Corrales, F. Catalina, Comparative effect of metal stearates as pro-oxidant additives on bacterial biodegradation of thermal- and photo-degraded low density polyethylene mulching films, *Int. Biodeterior. Biodegradation.* 83 (2013) 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.04.002>.
- [30] S. Fontanella, S. Bonhomme, M. Koutny, L. Husarova, J.-M. Brusson, J.-P. Courdavault, S. Pitteri, G. Samuel, G. Pichon, J. Lemaire, A.-M. Delort, Comparison of the biodegradability of various polyethylene films containing pro-oxidant additives, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 1011–1021. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.009>.
- [31] L. Yu, X. Liu, E. Petinakis, S. Bateman, P. Sangwan, A. Ammala, K. Dean, S. Wong-Holmes, Q. Yuan, C.K. Siew, F. Samsudin, Z. Ahamid, Enhancement of pro-degradant performance in polyethylene/starch blends as a function of distribution, *J. Appl. Polym. Sci.* 128 (2013) 591–596. <https://doi.org/10.1002/app.38229>.
- [32] S. Fontanella, S. Bonhomme, J. Brusson, S. Pitteri, G. Samuel, G. Pichon, J. Lacoste, D. Fromageot, J. Lemaire, A.-M. Delort, Comparison of biodegradability of various polypropylene films containing pro-oxidant additives based on Mn, Mn/Fe or Co, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 875–884. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.01.002>.
- [33] S. Sable, S. Ahuja, H. Bhunia, Studies on Biodegradability of Cobalt Stearate Filled Polypropylene After Abiotic Treatment, *J. Polym. Environ.* 28 (2020) 2236–2252. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01762-3>.
- [34] A. Gharehdashli, S. Mortazavi, H. Rashidi, Photodegradation of low-density polyethylene with prooxidant and photocatalyst, *J. Appl. Polym. Sci.* 137 (2020) 48979. <https://doi.org/10.1002/app.48979>.
- [35] W. Abdelmoez, I. Dahab, E.M. Ragab, O.A. Abdelsalam, A. Mustafa, Bio- and oxo-degradable plastics: Insights on facts and challenges, *Polym. Adv. Technol.* 32 (2021) 1981–1996. <https://doi.org/10.1002/pat.5253>.

Références bibliographiques

- [36] L. Wong, C. Hou, C. Hsieh, C. Chang, Y. Wu, C. Hsieh, LWT - Food Science and Technology Preparation of antimicrobial active packaging film by capacitively coupled plasma treatment, LWT - Food Sci. Technol. 117 (2020) 108612. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108612>.
- [37] A.E. Abusrafa, S. Habib, I. Krupa, M. Ouederni, A. Popelka, Modification of Polyethylene by RF Plasma in Different / Mixture Gases, Coatings. 9 (2019) 145. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/coatings9020145>.
- [38] T.G. Shikova, V. V Rybkin, V.A. Titov, D.A. Shutov, E. V Kuvaldina, Modification and Degradation of Polyethylene under the Action of Oxygen Plasma, High Energy Chem. 39 (2005) 337–341. <https://doi.org/10.1007/s10733-005-0067-5>.
- [39] N. Patra, J. Hladik, M. Pavlatová, L. Martinová, Investigation of plasma-induced thermal , structural and wettability changes on low density polyethylene powder, Polym. Degrad. Stab. 98 (2013) 1489–1494. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.04.014>.

I. Généralités :

Les matériaux polymères sont actuellement utilisés dans des applications de plus en plus variées nécessitant l'obtention de propriétés spécifiques à chacune d'entre elles. Malgré la grande diversité de ces derniers, de nouveaux matériaux polymères continuent d'être développés afin de continuer à répondre aux exigences du marché.

Il est possible de synthétiser des nouveaux polymères aux propriétés recherchées. Cependant, cette démarche nécessite de nombreuses étapes longues et complexes qui s'avèrent très coûteuses. C'est pour cela, une autre voie s'est naturellement imposée au niveau industriel : celle du mélange de deux matériaux polymères déjà existants.

Le mélange de polymères s'est révélé être une méthode alternative importante et utile pour développer de nouveaux matériaux ayant des propriétés améliorées [1,2].

I.1. Quelques définitions :

I.1.1. Les mélanges polymériques :

Le mélange c'est l'action de combiner des ingrédients en une seule masse de sorte que les parties constituantes deviennent imperceptibles.

Le mélange de deux polymères est une méthode simple et pratique pour obtenir un système de mélange de polymères avec une combinaison intéressante de performances ou avec de meilleures performances que celles d'un polymère à un seul composant

I.1.2. Mélanges miscibles :

Ce sont des mélanges homogènes. À l'échelle microstructurale, ils se présentent comme étant des systèmes monophasés, c'est-à-dire, ils sont composés d'une seule phase. Ils se comportent comme un homopolymère dont les propriétés sont proportionnelles au rapport des constituants du mélange [3].

I.1.3. Mélanges immiscibles :

Ce sont des mélanges hétérogènes. Au niveau microstructural, si le mélange est constitué de deux polymères, deux phases distinctes sont obtenues. Les caractéristiques finales dépendent de la morphologie du mélange et leur contrôle est délicat.

La miscibilité de deux polymères peut être prédite grâce à la thermodynamique. L'énergie libre (ΔG_m) de mélange qui conditionne la miscibilité peut être calculée à l'aide du modèle de Flory-Huggins [4,5] (équation 1)

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

Avec :

ΔH_m : l'enthalpie du mélange,

ΔS_m : l'entropie du mélange

T : la température absolue.

Ce modèle permet d'expliquer pourquoi la plupart des mélanges de polymères sont non miscibles. L'existence de mélanges miscibles s'explique par des interactions attractives favorables (liaisons hydrogène le plus souvent), conduisant à une enthalpie de mélange négative $\Delta G_m < 0$.

I.2. Morphologie des mélanges :

Le mélange binaire non-miscible est un système hétérogène constitué de deux phases distinctes répartissant sous différentes formes. La morphologie obtenue est un critère important qui va gouverner les différentes propriétés du matériau. Elle va dépendre de plusieurs facteurs entrent en jeu à savoir : la composition, le rapport de viscosité des phases, la nature du procédé de mise en œuvre, les paramètres de mise en œuvre et également des caractéristiques de chacun des constituants du mélange (proportion, viscosité, élasticité) [6].

Les deux grands types morphologies pouvant être rencontrés dans les mélanges de polymères sont :

La morphologie nodulaire : quand l'un des polymères est fortement majoritaire, il forme une phase continue dans laquelle la phase minoritaire est dispersée. Les inclusions se présentent généralement sous la forme de sphères, mais peuvent également prendre la forme d'ellipses ou de fibres [7].

La morphologie co-continue : lorsque la quantité du polymère minoritaire est augmentée, son volume s'accroît jusqu'à ce qu'il y ait percolation, c'est-à-dire que les phases se rejoignent en une seule phase unique et continue spatialement. Il y a donc la coexistence de deux structures continues interpénétrées dans un même volume [8,9].

I.3. Compatibilisation des mélanges :

La plupart des polymères sont immiscibles, ce qui se traduit par une séparation de phase entre les constituants et ne permet pas donc d'atteindre les propriétés visées, en particulier les propriétés mécaniques. L'usage d'un procédé de compatibilisation s'avère nécessaire pour améliorer les propriétés de concordance entre les deux phases des mélanges immiscibles [10].

Chapitre I : Mélanges et biodégradations des polymères

La stabilisation de la morphologie du mélange de polymères immiscible peut être obtenue en utilisant des agents compatibilisants qui permettent une réduction de la tension interfaciale entre les deux phases de polymères. Cet effet produit habituellement une réduction de la taille de la phase dispersée et permet un transfert de contraintes entre les phases, conduisant à l'amélioration de la performance du mélange. En effet les compatibilisants contrôlent à travers l'interface les interactions physiques et chimiques en réduisant la tension interfaciale et en augmentant l'adhésion entre les deux phases[11,12].

I.3.1. Stratégie de compatibilisation des mélanges polymériques :

Les techniques de compatibilisation peuvent être regroupées en deux grandes catégories :

I.3.1.1. Compatibilisation par ajout de copolymères :

C'est la technique la plus courante, elle consiste à ajouter un agent de compatibilisant : il s'agit le plus souvent de copolymères greffés ou à bloc de nature et structure adaptées. Chaque partie du copolymère se plaçant dans la phase avec laquelle a le plus d'affinité. Ils sont ajoutés directement au mélange et vont se concentrer et réagir à l'interface des composants. Ce mécanisme peut provoquer :

- ✓ Une réduction de la taille moyenne de la phase dispersée, conséquence de la baisse de la tension interfaciale entre la matrice et la phase dispersée créée.
- ✓ Stabilisation de la morphologie afin d'éviter son évolution au cours de la mise en œuvre.
- ✓ Amélioration de l'adhésion interfaciale pour favoriser notamment le transfert de contrainte entre les phases et donc rehausser les propriétés mécaniques[13,14].

I.3.1.2. Compatibilisation réactive :

La seconde méthode de compatibilisation des mélanges de polymères consiste à ajouter des polymères fonctionnalisés adéquats capables de réagir chimiquement au cours du mélange à l'état fondu avec au moins l'une des phases du mélange à comptabiliser. La réaction mise en jeu permet de former in situ un copolymère compatibilisant à l'interface entre les deux phases par liaisons covalentes et plus rarement une liaison ionique ce qui lui permet d'agir selon des mécanismes similaires à ceux décrits précédemment par la compatibilisation non-réactive, entraînant la formation d'une fine morphologie[15].

I.4. État de l'art sur le poly (ϵ -caprolactame), le polyéthylène :

I.4.1. Le poly(ϵ -caprolactone) (PCL) :

Les polyesters aliphatiques sont des polymères semi-cristallins ayant une grande variété de propriétés physiques et mécaniques et une biodégradabilité variable. Les propriétés physiques des polyesters aliphatiques sont influencées par de nombreux facteurs, tels que la structure de l'unité de répétition, la flexibilité de la chaîne, la présence de groupes polaires, le co-monomères, la masse molaire, le degré de ramification, la cristallinité et l'orientation moléculaire, une large variété des propriétés peut donc être obtenues allant des matériaux vitreux aux matériaux caoutchouteux.

Dans l'industrie ainsi que dans la recherche, il y a un intérêt croissant pour les polymères biodégradables en raison de leurs utilisations attrayantes qui peuvent toucher les applications environnementales, biomédicales et agricole.

Le poly (ϵ -caprolactone) PCL est un polyester aliphatique, hydrophobe et biodégradable. Il se solubilise très facilement dans des solvants tels que le chloroforme, le dichlorométhane ou le benzène, mais reste insoluble dans les alcools, les éthers de pétrole ou l'eau. C'est un matériau résistant et flexible dont la température de transition vitreuse est d'environ $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ et une température de fusion proche de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le poly(ϵ -caprolactone) peut être synthétisé selon deux méthodes :

La polycondensation : cette voie est la première voie de synthèse explorée pour synthétiser les polyesters aliphatiques dont la PCL. Cette synthèse est réalisée par la polycondensation de l'acide 6-hydroxycaproïque (**figure.I.1**).



Figure I.1: Schéma représente la polycondensation de l'acide 6-hydroxycaproïque [16]

La polyestérification est une réaction équilibrée. Par conséquent, pour atteindre des taux de conversion conséquents et générer des masses molaires élevées, il est nécessaire d'éliminer l'eau formée en cours de polymérisation. Ce type de réaction se déroule donc à température élevée et sur des temps de réaction longs, ce qui est favorable aux réactions indésirables comme la transestérification[16].

Chapitre I : Mélanges et biodégradations des polymères

La polymérisation par ouverture de cycle : l' ϵ -caprolactone qui est essentiellement utilisée, la polymérisation par ouverture de cycle (POC ou ROP pour Ring Opening Polymersiation) par coordination-insertion utilise généralement des catalyseurs à base d'octanoate d'étain ou des métaux de transition dont l'électropositivité est plus faible que celle des métaux alcalins.

Cette voie de polymérisation s'oppose à la polycondensation par ses conditions beaucoup plus douces : température bien moins élevée et des cinétiques plus rapide[16–18].

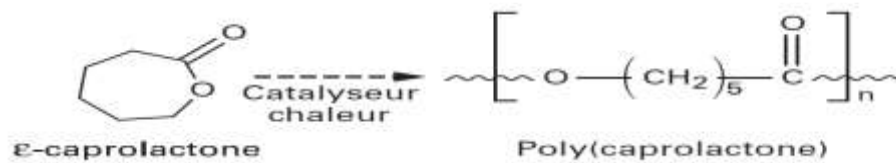


Figure I.2: Schéma représente la polymérisation du PCL à partir de l' ϵ -caprolactone

L'importance de poly(ϵ -caprolactone) dans le domaine en plein essor des polymères biodégradables est attribuable à une variété de caractéristiques telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité et les bonnes propriétés mécaniques qui en font un produit hautement adapté aux applications dans l'emballage, ainsi qu'en médecine (**figure I.3**).



Figure I.3: Applications de poly(ϵ -caprolactone) [19]

I.4.2. Le polyéthylène (PE) :

Le polyéthylène (PE) est un polymère thermoplastique appartenant à la famille des polyoléfines. Il est très bon marché et bien que de structure chimique simple, son extrême variété de structure moléculaire et de morphologie cristalline permet d'obtenir d'une gamme de matériaux aux propriétés différentes et par conséquent aux usages divers. La réaction de polymérisation de l'éthylène est illustrée dans la **figure I.4**.



Figure I.4: Réaction de polymérisation de l'éthylène

Les procédés de fabrication de polyéthylène sont classés en haute pression et en basse pression. Le premier groupe est produit sous des pressions comprises entre 1000 et 3 000 atm, et des températures allant de 80 à 300 °C et utilisant des initiateurs de radicaux libres (peroxyde ou oxygène), du monomère éthylène. Généralement, cette voie conduit à du polyéthylène basse densité (PEBD) typiquement dans la zone de densité entre 0.915 - 0.945 g/cm³ qui possède aussi une masse moléculaire faible.

Le polyéthylène haute densité (PEHD) est fabriqué par le procédé basse pression, industriellement connue sous le nom de catalyseur Ziegler-Natta. La réaction est réalisée à basse pression 1-50 bar et basse température autour de 70 °C, le polyéthylène produit possède des densités proches de 0.94 g/cm³ et plus.

Le polyéthylène couvre actuellement de nombreuses applications telles que l'emballage alimentaire, l'électronique, les articles ménagers, le stockage industriel, les industries du transport.

I.5. La biodégradation des polymères :

La biodégradation est considérée comme étant le plus important mécanisme de dégradation des polymères rejetés dans l'environnement. Un polymère biodégradable peut être défini comme étant un polymère capable d'être dégradé par des microorganismes tels que des bactéries, des algues ou des moisissures produisant ainsi du CO₂ et/ou du CH₄, de l'eau, une biomasse et un résidu (sels, minéraux...).

Chapitre I : Mélanges et biodégradations des polymères

La biodégradation du plastique implique plusieurs réactions biochimiques qui traitent la dépolymérisation de substances polymères en oligomères ou monomères pouvant entrer dans le cycle biogéochimique (**figure I.5**). L'ensemble du processus de biodégradation peut être classé en quatre étapes : la biodétérioration, la biofragmentation, l'assimilation et la minéralisation[20].

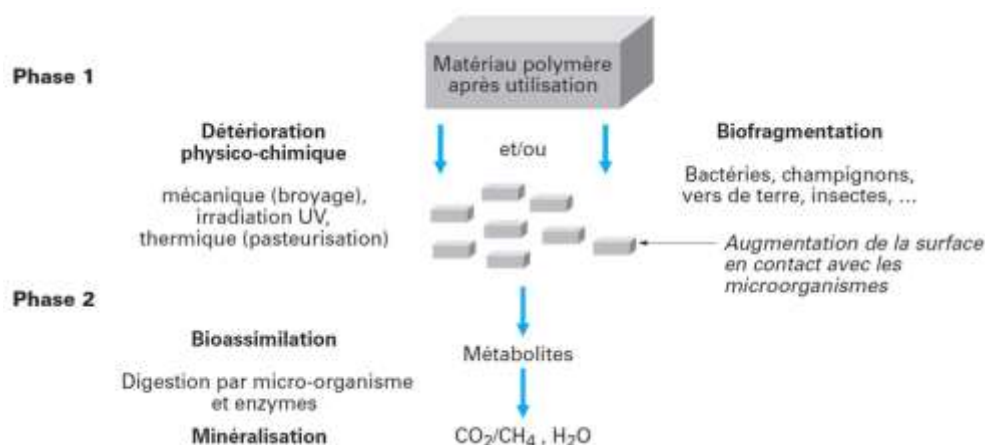


Figure I.5: La voie putative de biodégradation des plastiques[20].

La biodégradation des polymères biodégradable se fait en deux principales étapes :

La première étape consiste à détériorer (ou désintégrer) le matériau polymère grâce à des agents extérieurs tels que le broyage, l'irradiation UV, les vers de terre, les insectes, les racines, les rongeurs. Cette première étape est importante, car elle permet le morcellement du matériau le rendant ainsi facile d'accès pour les micro-organismes (augmentation de la surface de contact).

La deuxième étape correspond à l'attaque du matériau par les microorganismes qui vont le transformer en métabolites et l'assimiler dans leurs cellules[21,22].

Les produits issus de ce mécanisme diffèrent selon le type de biodégradation (aérobie et/ou anaérobie) comme le montre la **figure I.6**.

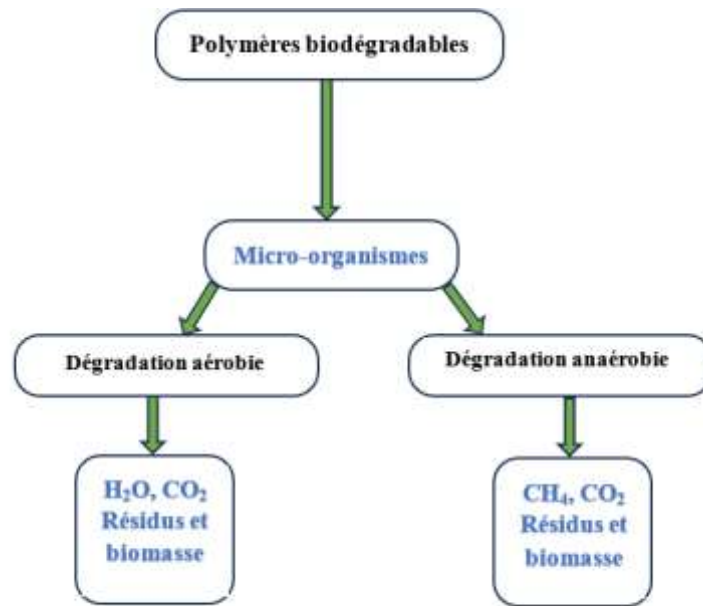


Figure I.6: Schéma général de la dégradation des polymères biodégradables[23].

La structure chimique du polymère est le facteur prédominant sur sa biodégradabilité, la présence de fonctions chimiques sur les chaînes polymères peut avoir un effet sur l'activité des microorganismes qui les dégradent, sur l'hydrophobicité et le mouillage du matériau et sur sa réactivité avec le milieu environnant.

D'autres facteurs peuvent, pareillement, influencer la biodégradabilité d'un polymère, tel que ses propriétés physiques et mécaniques (le poids moléculaire, l'élasticité, la cristallinité...) et des facteurs externes tels que la température, l'humidité et l'exposition au rayonnement

I.5.1. La biodégradation de poly(ϵ -caprolactone) :

L'hydrolyse est le mécanisme de dégradation principale des polyesters aliphatiques comme le PLA et le PCL puisque ces polymères possèdent des liaisons esters qui sont facilement clivables. L'hydrolyse de ces polyesters commence par une phase d'absorption d'eau suivie d'un fractionnement hydrolytique des liaisons ester. Ceci conduit à la fragmentation moléculaire et à la scission des chaînes avec la formation de deux chaînes macromoléculaires plus courtes [24].

Chapitre I : Mélanges et biodégradations des polymères

La dégradation du PCL peut se dérouler en deux étapes :

- ✓ Dans la première étape, un clivage de l'ester hydrolytique non enzymatique aura lieu et cela conduira à la réduction du poids moléculaire.
- ✓ Dans la deuxième étape, le taux de scission de la chaîne ralentira et entraînera une perte de poids et par conséquent le polymère sera susceptible de se fragmenter[25].

Persenaire et al.[26] ont proposé un mécanisme de dégradation thermique de PCL en deux étapes. La première étape qu'il y avait une rupture statistique des chaînes de polyester via une réaction de pyrolyse d'ester. La deuxième étape a conduit à la formation de -caprolactone (monomère cyclique) à la suite d'un processus de dépolymérisation par décompression.

Au cours de la dégradation premièrement, la phase amorphe est dégradée par le clivage hydrolytique non enzymatique des groupes ester qui provoque une augmentation du degré de cristallinité en maintenant le poids moléculaire constant. Cependant, la dégradation supplémentaire des liaisons ester peut entraîner une perte de masse.

Li et al.[27] ont indiqué que l'étape initiale d'hydrolyse est localisée dans les régions amorphes, ce qui donne aux chaînes restantes plus de mobilité et d'espace. Ceci induit à un réarrangement des chaînes et une augmentation du taux de cristallinité.

L'hydrolyse est une réaction qui est susceptible d'être catalysée par plusieurs agents chimiques tels que les ions H⁺, OH⁻, les métaux de transition, les enzymes. Le PCL se dégrade par hydrolyse chimique ou enzymatique dans plusieurs environnements [28].

Plusieurs études ont montré qu'il peut se dégrader dans des environnements naturels (rivière, sol, mer, compost)[29] en présence des microbes [30,31] et des enzymes[32].

Des études ont été menées sur la dégradation du PCL en présence des enzymes[33,34]. **Gan et al.** [34] ont confirmé que l'enzyme de type lipase *Pseudomonas* a un meilleur impact pour catalyser l'hydrolyse du PCL par rapport à d'autres enzymes. La dégradation du PCL par hydrolyse se produit par la rupture des liaisons esters. L'enzyme Lipase attaque ces liaisons esters et cause la scission des chaînes. La dégradation des régions amorphes de PCL est plus rapide que celle des régions cristallines

Tokiwa et al.[35] ont montré que plusieurs lipases peuvent catalyser l'hydrolyse du PCL (comme la lipase *Pseudomonas* et la lipase *R. arrhizus*).

I.5.2. La biodégradation de polyéthylène :

Les polyoléfines, tel que PE et PP ont des chaînes extrêmement longues de monomère d'éthylène, ce sont des polymères hydrophobes stables qui ne peuvent pas être facilement dégradés par les micro-organismes [36,37].

La biodégradation de ces polymères de synthèse est un processus très lent qui implique des facteurs environnementaux, suivi par l'action des micro-organismes du milieu environnant. Pour le polyéthylène, ce processus peut prendre environ 300 ans pour dégrader entièrement dans le sol, un film en PEBD de 60 µm d'épaisseur.

En général, la dégradation du polyéthylène est une combinaison d'une dégradation oxydative et une biodégradation.

- ✓ La première étape consiste en une oxydation abiotique (rayonnements UV ou chaleur) alors que durant
- ✓ La deuxième étape, les micro-organismes dégradent les produits oxydés à de bas poids moléculaires pour achever la biodégradation.

Montazer et al.[38] et **Cornell et al.[39]** ont rapporté que le prétraitement d'oxydation décomposait le PE en oligomères plus petits, augmentait la surface et l'hydrophilie accélérant ainsi la biodégradation.

Bonhomme et al.[40] ont également observé une oxydation rapide du film PE préchauffé et ont conclu que le processus de peroxydation abiotique était un précurseur qui accélérerait la dégradation biotique.

Une revue complète de 145 articles a été étudiée par **Matjašič et al.[41]** dont près de la moitié des études microbiennes (44%) couvraient la biodégradabilité du PE et de ses dérivés, en particulier le PEBD. Ils ont trouvé des bactéries appartenant aux phylums Proteobacteria, Firmicutes et Actinobacteria peuvent dégrader le plastique synthétique.

Peixoto et al.[42] ont isolé à partir de débris de plastique trouvés dans le sol des bactéries non traitées dégradant le PEBD des genres *Comamonas*, *Delftia* et *Stenotrophomonas* qui ont montré une activité métabolique et viabilité cellulaire après une incubation de 90 jours avec du PE comme seule source de carbone. La biodégradation a été confirmée par analyse FTIR qui a révélé la formation de groupements fonctionnels, par des observations microscopiques qui ont montré une rugosité de surface et la présence de cavités profondes, par imagerie de phase qui a révélé une diminution de 46,7 % de la surface visqueuse du PE

Chapitre I : Mélanges et biodégradations des polymères

biodégradé, et par spectroscopie Raman, qui a confirmé une perte de contenu cristallin du PE biodégradé.

Muhonja et al.[43] ont signalé différents isolats bactériens (genres *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Brevibacillus*, *Cellulosimicrobium*, *Lysinibacillus*) et fongiques (genre *Aspergillus*) provenant de dépotoirs qui ont montré la capacité de dégrader les films PEBD après 16 semaines d'incubation dans des conditions aérobies. Plus précisément, des réductions de poids gravimétriques allant jusqu'à $36,4 \pm 5,53$ % et $35,72 \pm 4,01$ % ont été enregistrées pour *Aspergillus* sp. et *Bacillus* sp. Isole, respectivement. De plus, les auteurs ont rapporté que les analyses FTIR effectuées sur les films incubés ont révélé la détection de groupes fonctionnels aldéhyde, carboxyle et éther. Les auteurs n'ont toutefois pas précisé si des additifs ou d'autres copolymères étaient présents dans la composition du film.

Gajendiran et al.[44] ont rapporté la biodégradation du PEBD par le champignon *Aspergillus clavatus* isolé du sol de la décharge. La biodégradation du PEBD a été surveillée pendant 90 jours et confirmée sur la base d'une perte de poids gravimétrique de 35 % d'une production de 2,32 g/l CO₂.

Sudhakar et al.[45] ont signalé une perte de poids gravimétrique maximale de 2,5 % pour le PEBD et de 0,8 % pour le PEHD après 6 mois d'incubation in situ dans les eaux océaniques.

Blasco et al.[46] ont réalisé des études sur des mélanges de polyéthylène avec un mélange maître biodégradable contenant de l'amidon (MBS) soumis à un traitement thermo-oxydant puis à un test d'enfouissement du sol. Plus en détail, les mélanges PEBD /MBS et PEHD/MBS ont été préparés par mélange à l'état fondu et moulage par compression ultérieur, puis soumis à un traitement thermo-oxydant, avant les tests d'enfouissement du sol. Ils ont observé que le traitement thermo-oxydant influençait principalement les propriétés morphologiques et thermiques du PE dans les deux mélanges (en particulier la cristallinité) ; cependant, cela a également affecté de comporter des dégradations ultérieures de l'enfouissement du sol principalement en modifiant le comportement morphologique et thermique de l'amidon.

Références bibliographiques

- [1] S. RameshKumar, P. Shaiju, K.E. O'Connor, R.B. P, Bio-based and biodegradable polymers - State-of-the-art, challenges and emerging trends, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 21 (2020) 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.12.005>.
- [2] M. Tambasco, J.E.G. Lipson, J.S. Higgins, New Routes to the Characterization and Prediction of Polymer Blend Properties, *Macromolecules.* 37 (2004) 9219–9230. <https://doi.org/10.1021/ma048647h>.
- [3] Y. Li, D. Li, H. Cheng, C. Han, L. Xiao, Morphology and physical properties of composites based on high-density polyethylene/propylene-ethylene random copolymers blends and carbon black, *Polym. Test.* 123 (2023) 108050. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.108050>.
- [4] M.L. Huggins, Solutions of Long Chain Compounds, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 440–440. <https://doi.org/10.1063/1.1750930>.
- [5] P.J. Flory, Thermodynamics of High Polymer Solutions, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 660–660. <https://doi.org/10.1063/1.1750971>.
- [6] I. Charfeddine, J.C. Majesté, C. Carrot, O. Lhost, A model for the prediction of the morphology of immiscible blends of polymers, *Polymer (Guildf).* 193 (2020) 122334. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122334>.
- [7] S. Wu, Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening, *Polymer (Guildf).* 26 (1985) 1855–1863. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(85\)90015-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(85)90015-1).
- [8] C. Koning, Strategies for compatibilization of polymer blends, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 707–757. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00054-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00054-3).
- [9] C.W. Macosko, Morphology development and control in immiscible polymer blends, *Macromol. Symp.* 149 (2000) 171–184. [https://doi.org/10.1002/1521-3900\(200001\)149:1<171::AID-MASY171>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200001)149:1<171::AID-MASY171>3.0.CO;2-8).
- [10] P. Van Puyvelde, S. Velankar, P. Moldenaers, Rheology and morphology of compatibilized polymer blends, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 6 (2001) 457–463. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(01\)00113-3](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(01)00113-3).
- [11] L.A. Utracki, C.A. Wilkie, *Polymer Blends Handbook*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-6064-6>.

Références bibliographiques

- [12] B. Imre, B. Pukánszky, Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends, *Eur. Polym. J.* 49 (2013) 1215–1233. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.01.019>.
- [13] Y.X. Pang, D.M. Jia, H.J. Hu, D.J. Hourston, M. Song, Effects of a compatibilizing agent on the morphology, interface and mechanical behaviour of polypropylene/poly(ethylene terephthalate) blends, *Polymer (Guildf.)* 41 (2000) 357–365. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00123-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00123-8).
- [14] M. Louizi, V. Massardier, P. Cassagnau, Contribution of High-shear Processing to the Compatibilization of (PP<EPR<PE< Ternary Blends, *Macromol. Mater. Eng.* 299 (2014) 674–688. <https://doi.org/10.1002/mame.201300268>.
- [15] B. Wei, Q. Lin, X. Zheng, X. Gu, L. Zhao, J. Li, Y. Li, Reactive splicing compatibilization of immiscible polymer blends: Compatibilizer synthesis in the melt state and compatibilizer architecture effects, *Polymer (Guildf.)* 185 (2019) 121952. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121952>.
- [16] M. Labet, W. Thielemans, Synthesis of polycaprolactone: a review, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 3484. <https://doi.org/10.1039/b820162p>.
- [17] L. Malinová, J. Brožek, Ethyl magnesium bromide as an efficient anionic initiator for controlled polymerization of ϵ -caprolactone, *Polym. Bull.* 71 (2014) 111–123. <https://doi.org/10.1007/s00289-013-1048-3>.
- [18] W. Limwanich, P. Meepowpan, K. Nalampang, N. Kungwan, R. Molloy, W. Punyodom, Kinetics and thermodynamics analysis for ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone initiated by tributyltin n-butoxide using differential scanning calorimetry, *J. Therm. Anal. Calorim.* 119 (2015) 567–579. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4111-x>.
- [19] M. Thakur, I. Majid, S. Hussain, V. Nanda, Poly(ϵ -caprolactone): A potential polymer for biodegradable food packaging applications, *Packag. Technol. Sci.* 34 (2021) 449–461. <https://doi.org/10.1002/pts.2572>.
- [20] J. Singh Jadaun, S. Bansal, A. Sonthalia, A.K. Rai, S.P. Singh, Biodegradation of plastics for sustainable environment, *Bioresour. Technol.* 347 (2022) 126697. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126697>.

Références bibliographiques

- [21] N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, J.-E. Nava-Saucedo, Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review, *Chemosphere*. 73 (2008) 429–442. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.064>.
- [22] B.C. Daglen, D.R. Tyler, Photodegradable plastics: end-of-life design principles, *Green Chem. Lett. Rev.* 3 (2010) 69–82. <https://doi.org/10.1080/17518250903506723>.
- [23] C. Mukherjee, D. Varghese, J.S. Krishna, T. Boominathan, R. Rakeshkumar, S. Dineshkumar, C.V.S. Brahmananda Rao, A. Sivaramakrishna, Recent advances in biodegradable polymers – Properties, applications and future prospects, *Eur. Polym. J.* 192 (2023) 112068. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112068>.
- [24] A. Nawaz, F. Hasan, A.A. Shah, Degradation of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) by a newly isolated *Brevundimonas* sp. strain MRL-AN1 from soil, *FEMS Microbiol. Lett.* 362 (2015) 1–7. <https://doi.org/10.1093/femsle/fnu004>.
- [25] M.A. Woodruff, D.W. Hutmacher, The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 1217–1256. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002>.
- [26] O. Persenaire, M. Alexandre, P. Degée, P. Dubois, Mechanisms and Kinetics of Thermal Degradation of Poly(ϵ -caprolactone), *Biomacromolecules*. 2 (2001) 288–294. <https://doi.org/10.1021/bm0056310>.
- [27] S. Li, S. McCarthy, Further investigations on the hydrolytic degradation of poly (DL-lactide), *Biomaterials*. 20 (1999) 35–44. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00226-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00226-3).
- [28] C. V Benedict, J.A. Cameron, S.J. Huang, Polycaprolactone degradation by mixed and pure cultures of bacteria and a yeast, *J. Appl. Polym. Sci.* 28 (1983) 335–342. <https://doi.org/10.1002/app.1983.070280129>.
- [29] Y. Doi, K. Kasuya, H. Abe, N. Koyama, I. Shin-ichi, T. Koichi, Y. Yoshida, Evaluation of biodegradabilities of biosynthetic and chemosynthetic polyesters in river water, *Polym. Degrad. Stab.* 51 (1996) 281–286. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(95\)00178-6](https://doi.org/10.1016/0141-3910(95)00178-6).
- [30] M.R. Lostocco, C.A. Murphy, J.A. Cameron, S.J. Huang, The effects of primary structure on the degradation of poly(ϵ -caprolactone)/poly(l-lactide) block copolymers,

Références bibliographiques

- Polym. Degrad. Stab. 59 (1998) 303–307. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00198-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00198-5).
- [31] M. Abedalwafa, F. Wang, L. Wang, C. Li, Biodegradable PCL for tissue engineering applications: A review, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 34 (2013) 123–140.
- [32] H. Tsuji, T. Ishizaka, Porous Biodegradable Polyesters . II . Physical Properties , Morphology , and Enzymatic and Alkaline Hydrolysis of Porous Poly (ϵ -caprolactone) Films, *Appl. Polym. Sci.* 80 (2001) 2281–2291.
- [33] M. Mochizuki, M. Hirano, Y. Kanmuri, K. Kudo, Y. Tokiwa, Hydrolysis of polycaprolactone fibers by lipase: Effects of draw ratio on enzymatic degradation, *J. Appl. Polym. Sci.* 55 (1995) 289–296. <https://doi.org/10.1002/app.1995.070550212>.
- [34] Z. Gan, Q. Liang, J. Zhang, X. Jing, Enzymatic degradation of poly(ϵ -caprolactone) film in phosphate buffer solution containing lipases, *Polym. Degrad. Stab.* 56 (1997) 209–213. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(96\)00208-X](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00208-X).
- [35] Y. TOKIWA, T. SUZUKI, Hydrolysis of polyesters by lipases, *Nature.* 270 (1977) 76–78. <https://doi.org/10.1038/270076a0>.
- [36] P. Bombelli, C.J. Howe, F. Bertocchini, Polyethylene bio-degradation by caterpillars of the wax moth *Galleria mellonella*, *Curr. Biol.* 27 (2017) R292–R293. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2017.02.060>.
- [37] D. Danso, J. Chow, W.R. Streit, Plastics: Environmental and Biotechnological Perspectives on Microbial Degradation, *Appl. Environ. Microbiol.* 85 (2019) e01095. <https://doi.org/10.1128/AEM.01095-19>.
- [38] Z. Montazer, M.B. Habibi-Najafi, M. Mohebbi, A. Oromiehei, Microbial Degradation of UV-Pretreated Low-Density Polyethylene Films by Novel Polyethylene-Degrading Bacteria Isolated from Plastic-Dump Soil, *J. Polym. Environ.* 26 (2018) 3613–3625. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1245-0>.
- [39] J.H. Cornell, A.M. Kaplan, M.R. Rogers, Biodegradability of photooxidized polyalkylenes, *J. Appl. Polym. Sci.* 29 (1984) 2581–2597. <https://doi.org/10.1002/app.1984.070290814>.
- [40] S. Bonhomme, A. Cuer, A.-M. Delort, J. Lemaire, M. Sancelme, G. Scott, Environmental biodegradation of polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 81 (2003) 441–452.

Références bibliographiques

[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00129-0](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00129-0).

- [41] T. Matjašič, T. Simčič, N. Medvešček, O. Bajt, T. Dreo, N. Mori, Critical evaluation of biodegradation studies on synthetic plastics through a systematic literature review, *Sci. Total Environ.* 752 (2021) 141959. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141959>.
- [42] J. Peixoto, L.P. Silva, R.H. Krüger, Brazilian Cerrado soil reveals an untapped microbial potential for unpretreated polyethylene biodegradation, *J. Hazard. Mater.* 324 (2017) 634–644. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.037>.
- [43] C.N. Muhonja, H. Makonde, G. Magoma, M. Imbuga, Biodegradability of polyethylene by bacteria and fungi from Dandora dumpsite Nairobi-Kenya, *PLoS One.* 13 (2018) e0198446. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0198446>.
- [44] A. Gajendiran, S. Krishnamoorthy, J. Abraham, Microbial degradation of low-density polyethylene (LDPE) by *Aspergillus clavatus* strain JASK1 isolated from landfill soil, *3 Biotech.* 6 (2016) 52. <https://doi.org/10.1007/s13205-016-0394-x>.
- [45] M. Sudhakar, A. Trishul, M. Doble, K. Suresh Kumar, S. Syed Jahan, D. Inbakandan, R.R. Viduthalai, V.R. Umadevi, P. Sriyutha Murthy, R. Venkatesan, Biofouling and biodegradation of polyolefins in ocean waters, *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 1743–1752. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.029>.
- [46] L. Santonja-Blasco, L. Contat-Rodrigo, R. Moriana-Torró, A. Ribes-Greus, Thermal characterization of polyethylene blends with a biodegradable masterbatch subjected to thermo-oxidative treatment and subsequent soil burial test, *J. Appl. Polym. Sci.* 106 (2007) 2218–2230. <https://doi.org/10.1002/app.26667>.

II. Généralités :

La durabilité des propriétés d'un polymère est recherchée, mais conduit en contrepartie à des problèmes de gestion de déchets, car la plupart des polymères actuels résistent à la dégradation par les microorganismes présents dans l'environnement naturel.

Les polyoléfines sont inertes et résistantes aux attaques microbiennes à cause de l'absence de groupes fonctionnels actifs, l'hydrophobicité élevée et le haut poids moléculaire. Le polyéthylène est considéré comme un polymère biostable en raison de sa structure hautement inerte, de son poids moléculaire élevé et son manque de groupes fonctionnels sur la chaîne PE, en effet la chaîne de PE ne contient que de CH₂ [1,2].

Les propriétés de PE peuvent être modifiées pour améliorer sa compatibilité avec les polymères biodégradables, ses propriétés d'adhésives et ainsi sa dégradation. En effet, un polymère a la possibilité d'interagir avec des entités présentes dans son milieu environnant selon le type de fonctions dont il dispose. Il peut s'agir de sites réactifs lui permettant d'établir différents types de liaisons avec d'autres molécules ou atomes, des groupements chimiques ayant un impact sur des systèmes biologiques (tels que des bactéries) qui rentrent en contact avec le polymère [3].

Du ce fait, des post-modifications ont été appliquées pour améliorer la dégradation en modifiant la structure de PE par :

- L'ajout des additifs Pro-oxydants qui vont faciliter la dégradation photo/thermique ou l'ox-biodégradation [4–6].
- Prétraitement de la surface qui serait l'un des moyens le plus efficace pour modifier l'état de surface, car la réponse initiale de l'environnement biologique aux matériaux dépend fortement des propriétés de surface des matériaux [7,8].

II.1. Les polymères oxo-biodégradables :

Les polymères oxo-biodégradables sont des plastiques conventionnels comme le polyéthylène, polypropylène et le polystyrène auxquels ont incorporé des Pro-oxydants accélérant la décomposition de la structure chimique du plastique. Généralement, ces additifs sont des sels métalliques d'acides carboxyliques et de dithiocarbamates.

Ils sont généralement dégradés par des voies abiotiques ou biotiques. Au cours du processus abiotique, la dégradation oxydative s'accompagne de l'action de Pro-oxydants. Plus tard, les micro-organismes convertissent le produit d'oxydation en dioxyde de carbone et en biomasse, et le processus est connu sous le nom d'oxo-biodégradation [9].

Chapitre II : Modifications de la structure du polyéthylène

L'oxo-biodégradation désigne alors un processus en deux étapes impliquant successivement une dégradation oxydative, normalement abiotique, suivie en théorie de la biodégradation des produits d'oxydation.

Antelava et al. [10] ont utilisé la lumière UV pour induire la photodégradation des plastiques PE (oxo-biodégradables) disponibles dans le marché conformément à la norme ASTM D 4329. Cette étude a révélé la perte de poids en une seule étape des plastiques oxo-biodégradables lors de l'analyse thermogravimétrique qui indiquait une faible stabilité thermique. Ils ont observé des micro-fissures après 20 jours sur la surface des plastiques par analyse SEM qui peuvent être corrélées avec une altération accélérée. TGA a montré que le résidu obtenu après l'altération était beaucoup plus élevé que les échantillons non altérés. Ils ont conclu que le résidu élevé obtenu lors de l'analyse thermique pourrait être dû à l'additif incorporé.

II.2. Thermo-oxydation des polyoléfines :

Il est généralement reconnu que l'oxydation des polyoléfines peut commencer pendant leur mise en œuvre et génère la formation de groupements hydroperoxydes en très faible concentration attachés à la chaîne carbonée du polymère, qui en présence de la température, radiations UV et d'oxygène initient la dégradation abiotique du polymère

Le schéma mécanistique de la thermo-oxydation est détaillé ci-dessous[11]

• Amorçage

La thermo oxydation de polyoléfine commence avec la dissociation d'une liaison C-H ou par la coupure d'une chaîne de polymère suivi par une abstraction aléatoire et intermoléculaire d'un atome d'hydrogène.



• Propagation

L'étape de propagation se résume en deux réactions. La première étant la réaction du radical alkyle $\text{P}\cdot$ avec l'oxygène pour former une espèce intermédiaire instable, le radical peroxy $\text{POO}\cdot$, en une seconde réaction, qui consiste à arracher un hydrogène labile de la chaîne de polymère P-H

Chapitre II : Modifications de la structure du polyéthylène



Ramification

Au cours de cette sous étape extrêmement rapide les hydroxydes se décomposent en radicaux alcoxyles $PO\cdot$ et hydroxyles $\cdot OH$. Ces derniers sont beaucoup plus réactifs que les radicaux peroxy et vont introduire de nouvelles réactions radicalaires en chaîne



• Terminaison

L'étape de terminaison se caractérise par la formation de produits inactifs. Les radicaux alkyles sont impliqués dans les réactions de terminaison par recombinaison si la concentration en radicaux alkyles $P\cdot$ est supérieure à celle des radicaux peroxy $POO\cdot$. Sous des conditions de concentration élevées en oxygène et à des températures modérées, la réaction de terminaison se déroule par recombinaison de radicaux peroxy.



II.3. Mélanges PE /Pro-oxydants :

Les ions des métaux de transition tels que le fer (Fe), manganèse (Mn) et le cobalt (Co) sont largement les Pro-oxydants les plus utilisés, ceci est dû à leur capacité de catalyser des réactions de décomposition des hydro peroxydes en radicaux libres. Ils sont ajoutés aux polymères sous forme de stéarates ou complexes organiques [12,13].

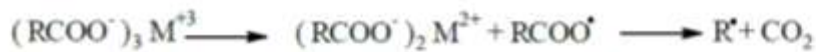
Les trois ions (Fe^{3+} , Co^{2+} et Mn^{2+}) peuvent agir comme thermo et photo catalyseurs, toutefois le Fe^{3+} est très efficace pour accélérer la photo-oxydation, Co^{2+} et Mn^{2+} sont plus sensibles à la thermo-oxydation.

En présence des Pro-oxydants, les hydroperoxydes peuvent subir une thermolyse sous l'action catalytique de ces Pro-oxydants induisant ainsi une réaction de rupture de chaîne et produisant des produits d'oxydation de bas poids moléculaire.

Chapitre II : Modifications de la structure du polyéthylène

Les produits de décomposition des peroxydes réagissent à leur tour en donnant des fragments volatils de bas poids moléculaires. Les composés insaturés qui sont très sensibles à l'oxydation génèrent des radicaux libres plus facilement que les groupements saturés.

Ces radicaux libres catalysent l'étape d'initiation de la dégradation du polyéthylène en transformant le polymère de RH en radical R•. La **figure II.1** explique les principaux mécanismes des réactions d'oxydation impliquées dans le processus de dégradation du PE en présence des Pro-oxydants.



Où M est Fe, Co et Mn

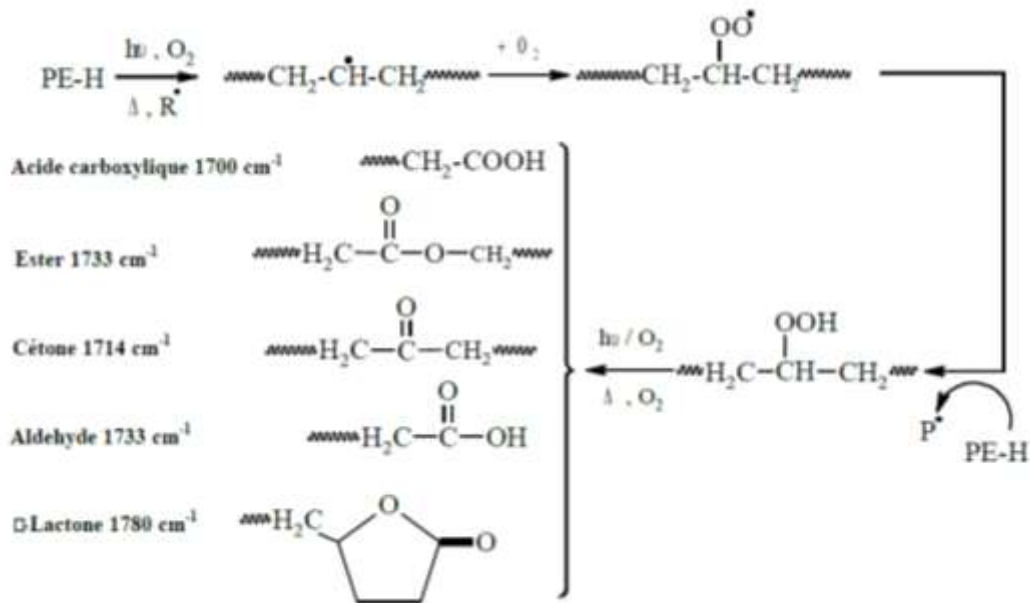


Figure II.1: Mécanisme de dégradation de polyéthylène en présence des Pro-oxydants [14]

Diverses études rapportent la variation des propriétés physiques au cours de la dégradation abiotique des polyoléfines/additifs-Pro-oxydants. En général, une réduction du poids moléculaire après l'exposition d'échantillons de PE contenant des Pro-oxydants est constatée, ainsi que l'identification de produits d'oxydation comprenant des acides carboxyliques, des cétones, des lactones et des chaînes de faible poids moléculaire.

II.3.1 Travaux de recherches PE/Pro-oxydants :

Roy et al. [15] ont étudié l'effet du stéarate de cobalt sur la stabilité des films (PEBD) (70 μm) en surveillant les propriétés mécaniques, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'indice de fluidité (MFI) et la densité. Ils ont noté une légère augmentation de la cristallinité suivie d'une diminution prononcée de cette propriété en conséquence de la scission de la chaîne. La résistance à la traction s'est comportée de la même manière. La densité a affiché une augmentation que les auteurs ont attribuée à un empilement de chaîne plus serré et à l'incorporation d'oxygène dans les régions amorphes du polymère le rendant plus lourd. Les spectres FTIR des échantillons dégradés ont montré des changements significatifs dans les régions carbonyles et hydroxyle, et le MFI a montré une augmentation de ses valeurs, qui ont été compatibles avec une dégradation substantielle.

Fontanelle et al. [16] ont utilisé trois types des films de PEHD, PEBD et PEBDL, et trois additifs Pro-oxydants divers, nommés complexe P1 (Mn + Fe), complexe P2 (Mn + Fe) et complexe P3 (Mn + Fe + Co). Les échantillons ont été exposés 10 à 40 h dans une chambre de photo-vieillessement accéléré puis dans une étuve aérée à 60 °C. Ils ont été incubés dans la terre et du compost. Le dioxyde de carbone s'est dégagé lors de la biodégradation du polymère mesuré. Ils ont constaté que les échantillons ont été minéralisés dans le sol beaucoup plus lentement que dans le compost. L'échantillon de PEHD contenant le Pro-oxydant P3 a été minéralisé dans une mesure considérablement plus faible (< 5 %) que les échantillons de PEBD et PEBDL contenant le Pro-oxydant P1 qui ont atteint 9 % et 12 %, respectivement. Dans l'ensemble, les résultats ont montré que la nature de l'additif pro-oxydant dans les films de PE influençait beaucoup plus le degré de biodégradation que la matrice polymérique, les échantillons contenant une teneur très élevée en additif de cobalt étant moins sensibles à l'attaque par les bactéries.

Dans l'étude de **Roy et al. [17]**, trois stéarates métalliques ont été testés afin d'étudier leur effet sur la dégradation photo oxydante du PEBD. Les tests de détermination du poids moléculaire ont montré que la viscosité de tous les échantillons contenant des Pro-oxydants était considérablement réduite. Le vieillissement de tous les échantillons a conduit à la fois à la réticulation et à la scission de la chaîne polymère. Il a été montré que la fraction réticulée bien que beaucoup plus faible en quantité, forme un gel et sa viscosité n'est pas mesurable. L'étude des propriétés thermiques des échantillons testés a montré une augmentation de la cristallinité.

Chapitre II : Modifications de la structure du polyéthylène

Selon les auteurs, ce dernier facteur contribue à la fragilisation des films ainsi qu'à la diminution du poids moléculaire et/ou à la photo réticulation des chaînes de polyéthylène.

Les travaux de **David et al. [18]** mettent en évidence le fait que dans le cas de polyéthylène, des phénomènes de scission de chaîne et de réticulation se produisent simultanément lors de la dégradation. La réticulation peut affecter l'oxydation de deux façons : (a) par l'augmentation de la vitesse d'oxydation due à ramification de chaîne fournissant les hydrogènes tertiaires, facilement extractibles et (b) en modifiant la vitesse de diffusion de l'oxygène dans le système.

Rutkowska et al. [19] ont étudié le pouvoir de biodégradation échantillons comprennent du polyéthylène 5 % et 8 % d'amidon et polyéthylène modifié contenant 20 % d'additifs pro-dégradants incubés dans l'eau de la mer Baltique pendant 20 mois. Le changement de poids et la morphologie du polymère ont été les méthodes utilisées pour évaluer le taux de biodégradation. Les mélanges de polyéthylène n'ont montré qu'une dégradation minimale durant l'été et l'hiver. Environ 26 % de biodégradation a été signalée pour le polyéthylène avec les additifs pro-dégradants pendant l'été ce qui a été calculé par la méthode de perte de poids.

Abrusci et al. [14] ont étudié la biodégradation des films de PEBD/pro-oxydants (Co, Fe et Mn), ayant subi une thermo et photo-dégradation en milieu liquide utilisant un mélange de trois bactéries (*Bacillus megaterium*, *Bacillus subtilis* et *Bacillus cereus*). Ils ont obtenu entre 9,0 59,2 % de minéralisation après 90 jours de biodégradation selon l'ordre PEBD/Co > PEBD/Mn > PEBD/Fe

Husarova et al. [20] ont étudié la biodégradation du PEBD/ carbonate de calcium / Pro-oxydants. Ils ont trouvé que le PEBD contenant du Pro-oxydant se biodégradait (taux de minéralisation) de 16 % en 80 jours, tandis que les échantillons ne contenant aucun pro-oxydant étaient minéralisés à 7 % en 13 mois d'enfouissement dans le sol et 23 % en compost.

II.4. Techniques de modification de surfaces des matériaux polymères :

Les propriétés de surface des matériaux jouent un rôle essentiel dans la détermination de la biocompatibilité globale des matériaux, car la surface des matériaux doit d'abord entrer en contact avec l'environnement biologique.

La réponse initiale de l'environnement biologique aux matériaux envahissants dépend donc fortement des propriétés de surface des matériaux. L'hydrophobicité est une importante propriété de surface utilisée pour l'étude de la biodégradation, la relation entre hydrophobicité de la surface et celle des microorganismes doit déterminer l'évolution de la colonisation du

Chapitre II : Modifications de la structure du polyéthylène

polymère. En général, les surfaces plus hydrophiles sont plus facilement envahies par les microorganismes. Hydrophobicité est déterminée par l'angle de contact de la surface, la surface la plus hydrophile donne l'angle de contact le plus petit avec l'eau [21].

De nombreuses techniques sont utilisées à ce jour pour modifier les propriétés de la surface des polymère et facilité l'attachement microbien en augmentant l'hydrophilie de la surface. En matière de modifications de surface, on distingue :

- ✓ La modification chimique au cours de laquelle la surface est placée dans un milieu contenant une espèce réactive (gaz ou liquide)
- ✓ la modification physique pendant laquelle le matériau est soumis à une énergie importante par irradiation [22].

Le traitement chimique c'est un traitement rapide et très efficace, mais nécessite l'utilisation de solvants souvent nocifs pour l'environnement et entraîne aussi des conséquences au niveau des propriétés finales du matériau. Concernant les traitements physiques, ils possèdent l'avantage de ne pas nécessiter de solvant et ne pas libérer de produits toxiques. Cependant, ces traitements ne sont pas homogènes car difficilement contrôlables, ce qui va entraîner donc des problèmes de reproductibilité notamment.

II.4.1. Le traitement de surface par Plasma :

Un grand nombre de ces traitements de surface est applicable, le traitement plasma, connaît un essor très important depuis quelques années. Parmi tous ses avantages, le traitement plasma permet de modifier une surface de façon plus contrôlée que la plupart des autres traitements de surface.

Le plasma est décrit comme le quatrième état de la matière. Il est composé d'électrons, des radicaux, des photons et d'ions chargés positivement et négativement. Cette dénomination est due au besoin d'absorption d'énergie par un gaz pour obtenir un plasma. En effet, la transition entre l'état solide et l'état liquide ou gaz nécessite de l'énergie tout comme pour le plasma. Dans ce sens, l'énergie appliquée à un gaz résulte dans la production d'espèces excitées, ce qui crée le plasma. Cependant, le plasma demeure électriquement neutre en raison de l'équilibre entre les charges négatives et positives de chaque espèce le composant [23–25].

Le plasma peut être divisé en deux groupes importants :

- ✓ **Le plasma thermique :**

(À l'équilibre thermodynamique) : la température des électrons atteint des températures de l'ordre de 10^4 K ou plus, et un transfert de chaleur à tous les autres constituants du gaz ionisé

Chapitre II : Modifications de la structure du polyéthylène

peut avoir lieu. Dans ce sens, toutes les espèces présentes dans le plasma atteignent une température d'équilibre thermodynamique, et le degré d'ionisation du gaz est de 100 % [26,27].

✓ Le plasma non-thermique ou froid :

(Hors équilibre thermodynamique), les électrons peuvent aussi atteindre des températures de 10^4 K, mais aucun transfert de chaleur n'a lieu (la température des ions et des neutrons avoisine la température ambiante.), et ainsi, le degré d'ionisation du gaz est inférieur à 0,1 %. La **figure II.2** illustre le fonctionnement fondamental de la technologie du plasma froid [27].

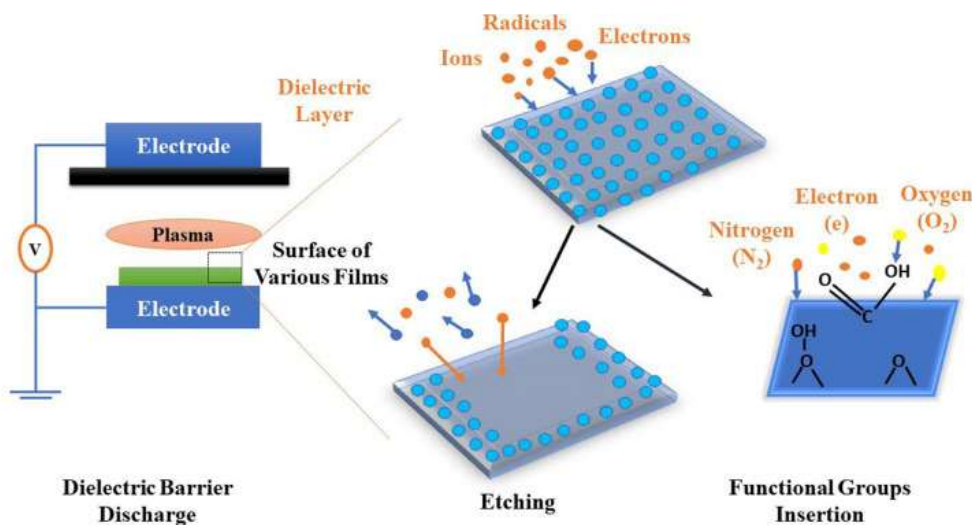


Figure II.2: Schéma de base de la technologie plasma froid [28]

Tout d'abord, il est important de noter qu'un plasma froid peut être créé à basse pression ou à pression atmosphérique.

Dans le plasma basse pression : deux familles principales de source peuvent être distinguées :

(i) la décharge luminescente : elle dépend du voltage et du courant appliquée

(ii) Les décharges radiofréquences ou micro-onde : la décharge est créée par l'utilisation d'un magnétron alimenté par une fréquence de quelques centaines de GHz ou MHz dans une chambre fermée. Le gaz à l'intérieur de la chambre absorbe l'irradiation et l'ionisation a lieu.

Dans le plasma pression atmosphérique : cinq sources principales de plasma froid peuvent être identifiées : décharge Corona, décharge de barrière diélectrique (DBD), arc de décharge lumineuse, spot plasma froid (ULS) et plasma de décharge micro-ondes.

Chapitre II : Modifications de la structure du polyéthylène

Les traitements plasma basse-pression ou atmosphérique présentent de nombreux avantages, mais aussi des limites qui sont généralement opposables.

Le plasma atmosphérique est un procédé de courte durée qui peut être intégré dans une ligne de production sans besoin d'une technologie de vide complexe. Cependant, dans de nombreux cas, le traitement n'est pas homogène, et peut avoir un faible potentiel d'activation.

Au contraire, le plasma basse-pression rend possible le traitement homogène, plus précis, et permet aussi le nettoyage de matériaux sensibles à l'oxydation.) [29,30].

II.4.2. Effets du plasma froid :

Les effets du traitement plasma froid peuvent être divisés en catégories qui dépendent de certains paramètres et de la modification de surface requise (**figure II.3**) :

(a) Introduction des groupes fonctionnels : le procédé démarre avec l'intégration de fragments de molécules de gaz sur la surface des matériaux. Les gaz utilisés généralement à cet effet sont NH_3 , O_2 , CO_2 , N_2 , H_2 , Ar ou He de manière à créer des fonctions $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, OH, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{OOH}$ ou $-\text{NO}_3$, à la surface. Ce phénomène conduit à l'augmentation de l'hydrophilie de surface du matériau et améliore ses propriétés qu'elles soient physico-chimiques ou biologiques

(b) Rugosité de surface,

(c) Réticulation : les espèces réactives créées au cours du procédé plasma (ions, radicaux, UV et autres) peuvent couper les liaisons C-H et la recombinaison de ces radicaux permet de réticuler des surfaces du matériau.

(d) Nettoyage : il est obtenu avec des paramètres relativement faibles (puissance et consommation de gaz) de façon à éliminer les polluants se trouvant à la surface des matériaux par un procédé d'ablation.

(e) Greffage de surface : le traitement plasma d'un matériau par un gaz inerte mène à la formation de radicaux à la surface. Lorsque l'on introduit un monomère capable de réagir avec ces radicaux dans la chambre, il se produit une copolymérisation greffant de ce monomère directement à la surface.

(d) Dépôt de revêtement.

En effet le traitement plasma froid peut améliorer les propriétés d'adhésion et de mouillabilité des polymères[31].

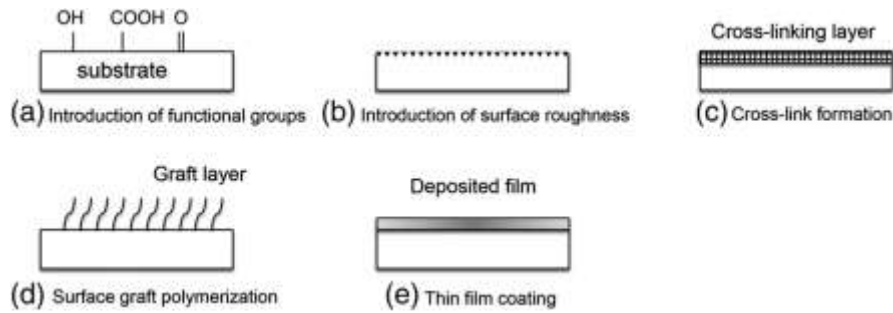


Figure II.3: Schéma des modifications de surface de polymères induites par un traitement plasma [21]

II.4.3. Travaux de recherches PE/Plasma :

La fonctionnarisation du PE traité au plasma est obtenue par des réactions en chaîne de radicaux libres, impliquant l'activation de la surface, la formation des groupes peroxydes et la génération de groupes fonctionnalisés.

Sourkova et al. [32] ont étudié le traitement de la surface des granules de PE au moyen d'un plasma d'air à micro-ondes à basse pression (MW). Cette méthode de traitement a entraîné une fonctionnalisation de surface des granules de PE avec des groupes hydroxyle, carbonyle et carboxyle/ester.

Kim et al. [33] se sont focalisés sur l'influence du taux de cristallinité du polyéthylène sur l'oxydation de surface obtenue après le traitement par plasma sous air à pression atmosphérique. Ils ont démontré que plus le polyéthylène est amorphe plus il sera facilement modifiable par plasma. En revanche, à cause de ce caractère amorphe, le vieillissement aura plus d'impact et donc un polyéthylène cristallin sera plus oxydé. Ceci s'explique par la grande mobilité des chaînes macromoléculaires dans les polymères amorphes ce qui entraîne un « retournement » des groupements oxydés vers l'intérieur de la matière et donc une diminution de la polarité de surface entraînant par la même occasion une diminution de l'énergie de surface. Concrètement, ils démontrèrent qu'après un traitement par plasma le film polypropylène ayant le taux de cristallinité le plus important voit son énergie de surface augmenter.

Scally et al. [34] ont placés des film PEBD traité par plasma DBD un milieu contenant la bactérie *s. aeruginosa* pendant 40 jours. Ils ont observé une biodégradation accrue des échantillons traités par plasma. Cette étude a montré que l'augmentation des espèces oxydantes a conduit à une meilleure adhésion cellulaire sur la surface des polymères, ce qui a augmenté la biodégradation des échantillons.

Chapitre II : Modifications de la structure du polyéthylène

Les mécanismes qui ont été proposés par **Medard et al.** [35] pour les films de polyéthylène haute densité (PEHD) après un traitement plasma froid CO₂ sont illustré dans la **figureII.4**. Ils ont constaté que le traitement plasma entraîne des modifications physico-chimiques de surface dues aux interactions entre la surface du polymère et les espèces réactives présentes dans la phase plasma. Ces derniers induisent une fonctionnarisation caractérisée par la présence de groupements oxygénés en surface. Une dégradation de surface hétérogène (gravure) et une cristallisation ainsi qu'une faible réticulation sont également observées.

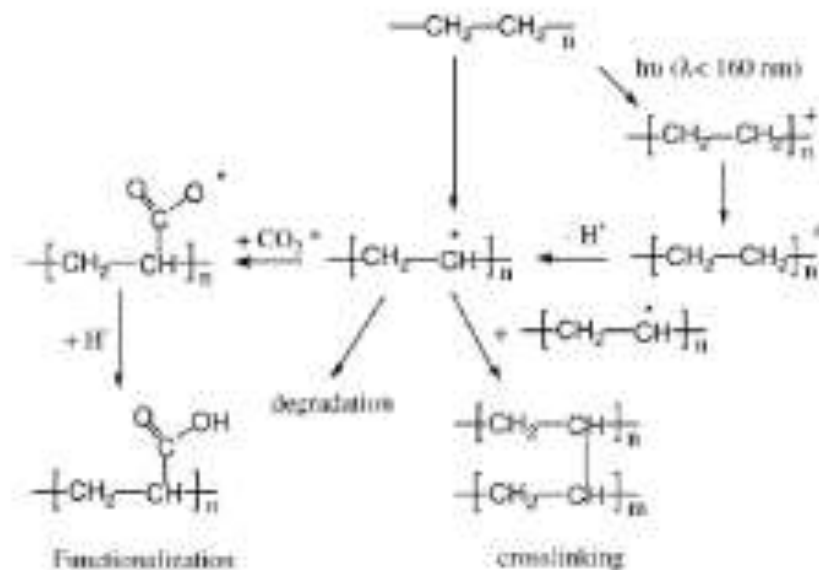


Figure II.4: Mécanismes de dégradation, de réticulation et de fonctionnalisation survenant sur du polyéthylène traité par un plasma froid [35].

Ghobeira et al. [36] ont utilisé du plasma à haute énergie pour traiter la surface de PCL. Ils ont constaté que les plasmas d'air et d'argon réduisaient l'angle de contact avec l'eau de manière plus significative en raison de la formation de groupe fonctionnel contenant de l'oxygène à la surface.

Méndez et al. [37] ont cherché à savoir si le prétraitements avec du plasma à décharge lumineuse d'oxygène à 600 V pendant 6 min pouvait avoir un effet sur la biodégradation du PEHD par *Pleurotus ostreatus*. En effet, les auteurs ont noté que le traitement a entraîné une réduction de 76,57 % de l'angle de contact de la surface du polymère, une augmentation significative de l'hydrophilie et une augmentation de 99,81 % de la rugosité de surface.

Chapitre II : Modifications de la structure du polyéthylène

Notamment, le taux de colonisation fongique sur la surface en plastique était supérieur de 43,17 % à celui des échantillons non traités après 150 jours. Ils ont conclu que Le traitement plasma présente des avantages significatifs en termes de gain de temps par rapport aux techniques de prétraitement physique courantes (prétraitement UV et thermique) qui nécessitent plusieurs jours de traitement.

La modification de la structure de polyéthylène par ces méthodes est l'axe principal de notre travail afin de fabriquer des formulations ayant des propriétés d'usage ainsi qu'une fin de vie contrôlée.

Références bibliographiques

- [1] K. Yamada-Onodera, H. Mukumoto, Y. Katsuyama, Y. Tani, Degradation of polyethylene by a fungus, *Penicillium simplicissimum* YK, *Enzyme Microb. Technol.* 30 (2002) 828–831.
- [2] S. Bonhomme, A. Cuer, A.-M. Delort, J. Lemaire, M. Sancelme, G. Scott, Environmental biodegradation of polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 81 (2003) 441–452. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00129-0](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00129-0).
- [3] N. Mat Yasin, S. Akkermans, J.F.M. Van Impe, Enhancing the biodegradation of (bio)plastic through pretreatments: A critical review, *Waste Manag.* 150 (2022) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.06.004>.
- [4] B.C. Daglen, D.R. Tyler, Photodegradable plastics: end-of-life design principles, *Green Chem. Lett. Rev.* 3 (2010) 69–82. <https://doi.org/10.1080/17518250903506723>.
- [5] I. Jakubowicz, N. Yarahmadi, H. Petersen, Evaluation of the rate of abiotic degradation of biodegradable polyethylene in various environments, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 1556–1562. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.018>.
- [6] Z. Montazer, M.B. Habibi-Najafi, M. Mohebbi, A. Oromiehei, Microbial Degradation of UV-Pretreated Low-Density Polyethylene Films by Novel Polyethylene-Degrading Bacteria Isolated from Plastic-Dump Soil, *J. Polym. Environ.* 26 (2018) 3613–3625. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1245-0>.
- [7] T.P. Haider, C. Völker, J. Kramm, K. Landfester, F.R. Wurm, Plastics of the Future? The Impact of Biodegradable Polymers on the Environment and on Society, *Angew. Chemie Int. Ed.* 58 (2019) 50–62. <https://doi.org/10.1002/anie.201805766>.
- [8] A. Sivan, New perspectives in plastic biodegradation, *Curr. Opin. Biotechnol.* 22 (2011) 422–426. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2011.01.013>.
- [9] E.M. Melchor-Martínez, R. Macías-Garbett, L. Alvarado-Ramírez, R.G. Araújo, J.E. Sosa-Hernández, D. Ramírez-Gamboa, L. Parra-Arroyo, A.G. Alvarez, R.P.B. Monteverde, K.A.S. Cazares, A. Reyes-Mayer, M. Yáñez Lino, H.M.N. Iqbal, R. Parra-Saldívar, Towards a Circular Economy of Plastics: An Evaluation of the Systematic Transition to a New Generation of Bioplastics, *Polymers (Basel)*. 14 (2022) 1203. <https://doi.org/10.3390/polym14061203>.

Références bibliographiques

- [10] A. Antelava, A. Constantinou, A. Bumajdad, G. Manos, R. Dewil, S.M. Al-Salem, Identification of Commercial Oxo-Biodegradable Plastics: Study of UV Induced Degradation in an Effort to Combat Plastic Waste Accumulation, *J. Polym. Environ.* 28 (2020) 2364–2376. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01776-x>.
- [11] J. Petruj, J. Marchal, Mechanism of ketone formation in the thermooxidation and radiolytic oxidation of low density polyethylene, *Radiat. Phys. Chem.* 16 (1980) 27–36. [https://doi.org/10.1016/0146-5724\(80\)90110-7](https://doi.org/10.1016/0146-5724(80)90110-7).
- [12] B. Suresh, S. Maruthamuthu, A. Khare, N. Palanisamy, V.S. Muralidharan, R. Ragunathan, M. Kannan, K.N. Pandiyaraj, Influence of thermal oxidation on surface and thermo-mechanical properties of polyethylene, *J. Polym. Res.* 18 (2011) 2175–2184. <https://doi.org/10.1007/s10965-011-9628-0>.
- [13] A. Benítez, J.J. Sánchez, M.L. Arnal, A.J. Müller, O. Rodríguez, G. Morales, Abiotic degradation of LDPE and LLDPE formulated with a pro-oxidant additive, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 490–501. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.12.011>.
- [14] C. Abrusci, J.L. Pablos, I. Marín, E. Espí, T. Corrales, F. Catalina, Comparative effect of metal stearates as pro-oxidant additives on bacterial biodegradation of thermal- and photo-degraded low density polyethylene mulching films, *Int. Biodeterior. Biodegradation.* 83 (2013) 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.04.002>.
- [15] P.K. Roy, P. Surekha, C. Rajagopal, S.N. Chatterjee, V. Choudhary, Accelerated aging of LDPE films containing cobalt complexes as prooxidants, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 1791–1799. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.11.010>.
- [16] S. Fontanella, S. Bonhomme, M. Koutny, L. Husarova, J.-M. Brusson, J.-P. Courdavault, S. Pitteri, G. Samuel, G. Pichon, J. Lemaire, A.-M. Delort, Comparison of the biodegradability of various polyethylene films containing pro-oxidant additives, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 1011–1021. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.009>.
- [17] P.K. Roy, P. Surekha, R. Raman, C. Rajagopal, Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behaviour of LDPE, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 1033–1039. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.025>.
- [18] C. David, M. Trojan, A. Daro, W. Demarteau, Photodegradation of polyethylene:

Références bibliographiques

- comparison of various photoinitiators in natural weathering conditions, *Polym. Degrad. Stab.* 37 (1992) 233–245. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(92\)90165-2](https://doi.org/10.1016/0141-3910(92)90165-2).
- [19] M. Rutkowska, A. Heimowska, K. Krasowska, H. Janik, Biodegradability of Polyethylene Starch Blends in Sea Water, *Polish J. Environ. Stud.* 11 (2002) 267–271.
- [20] L. Husarova, M. Machovsky, P. Gerych, J. Houser, M. Koutny, Aerobic biodegradation of calcium carbonate filled polyethylene film containing pro-oxidant additives, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 1794–1799. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.05.009>.
- [21] S. Yoshida, K. Hagiwara, T. Hasebe, A. Hotta, Surface modification of polymers by plasma treatments for the enhancement of biocompatibility and controlled drug release, *Surf. Coatings Technol.* 233 (2013) 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.02.042>.
- [22] N. Patra, J. Hladik, M. Pavlatová, J. Militký, L. Martinová, Investigation of plasma-induced thermal, structural and wettability changes on low density polyethylene powder, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 1489–1494. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.04.014>.
- [23] S. Duan, X. Liu, Y. Wang, Y. Meng, A. Alsaedi, T. Hayat, J. Li, Plasma surface modification of materials and their entrapment of water contaminant: A review, *Plasma Process. Polym.* 14 (2017) 1600218. <https://doi.org/10.1002/ppap.201600218>.
- [24] Y. Ucar, Z. Ceylan, M. Durmus, O. Tomar, T. Cetinkaya, Application of cold plasma technology in the food industry and its combination with other emerging technologies, *Trends Food Sci. Technol.* 114 (2021) 355–371. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.06.004>.
- [25] M. Lehocký, H. Drnovská, B. Lapčíková, A. Barros-Timmons, T. Trindade, M. Zembala, L. Lapčík, Plasma surface modification of polyethylene, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 222 (2003) 125–131. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(03\)00242-5](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00242-5).
- [26] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince, Atmospheric pressure plasmas: A review, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 61 (2006) 2–30. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.10.003>.

Références bibliographiques

- [27] F.-G. Chizoba Ekezie, D.-W. Sun, J.-H. Cheng, A review on recent advances in cold plasma technology for the food industry: Current applications and future trends, *Trends Food Sci. Technol.* 69 (2017) 46–58. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.08.007>.
- [28] R.K. Gupta, P. Guha, P.P. Srivastav, Natural polymers in bio-degradable/edible film: A review on environmental concerns, cold plasma technology and nanotechnology application on food packaging- A recent trends, *Food Chem. Adv.* 1 (2022) 100135. <https://doi.org/10.1016/j.focha.2022.100135>.
- [29] D.A. Laroque, S.T. Seó, G.A. Valencia, J.B. Laurindo, B.A.M. Carciofi, Cold plasma in food processing: Design, mechanisms, and application, *J. Food Eng.* 312 (2022) 110748. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2021.110748>.
- [30] L.L. Alves, M.M. Becker, J. van Dijk, T. Gans, D.B. Go, K. Stapelmann, J. Tennyson, M.M. Turner, M.J. Kushner, Foundations of plasma standards, *Plasma Sources Sci. Technol.* 32 (2023) 023001. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/acb810>.
- [31] A. HASSAN, S.A. ABD EL AAL, M.M. SHEHATA, A.A. EL-SAFTAWY, Plasma etching and modification of polyethylene for improved surface structure, wettability and optical behavior, *Surf. Rev. Lett.* 26 (2019) 1850220. <https://doi.org/10.1142/S0218625X18502207>.
- [32] H. Šourková, G. Primc, P. Špatenka, Surface Functionalization of Polyethylene Granules by Treatment with Low-Pressure Air Plasma, *Materials (Basel)*. 11 (2018) 885. <https://doi.org/10.3390/ma11060885>.
- [33] K.S. Kim, C.M. Ryu, C.S. Park, G.S. Sur, C.E. Park, Investigation of crystallinity effects on the surface of oxygen plasma treated low density polyethylene using X-ray photoelectron spectroscopy, *Polymer (Guildf)*. 44 (2003) 6287–6295. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00674-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00674-8).
- [34] L. Scally, M. Gulan, L. Weigang, P.J. Cullen, V. Milosavljevic, Significance of a non-thermal plasma treatment on LDPE biodegradation with *Pseudomonas Aeruginosa*, *Materials (Basel)*. 11 (2018) 1925. <https://doi.org/10.3390/ma11101925>.
- [35] N. Médard, J.C. Soutif, F. Poncin-Epaillard, Characterization of CO₂ plasma-treated polyethylene surface bearing carboxylic groups, *Surf. Coatings Technol.* 160 (2002) 197–205. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00407-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00407-3).

Références bibliographiques

- [36] R. Ghobeira, C. Philips, H. Declercq, P. Cools, N. De Geyter, R. Cornelissen, R. Morent, Effects of different sterilization methods on the physico-chemical and bioresponsive properties of plasma-treated polycaprolactone films, *Biomed. Mater.* 12 (2017) 015017. <https://doi.org/10.1088/1748-605X/aa51d5>.
- [37] L.D. Gómez-Méndez, D.A. Moreno-Bayona, R.A. Poutou-Piñales, J.C. Salcedo-Reyes, A.M. Pedroza-Rodríguez, A. Vargas, J.M. Bogoya, Biodeterioration of plasma pretreated LDPE sheets by *Pleurotus ostreatus*, *PLoS One.* 13 (2018) e0203786. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0203786>.

Chapitre III : Matériaux et méthodes expérimentales

Ce chapitre est consacré aux matériaux et aux techniques expérimentales utilisés au cours de ce travail de thèse. Dans un premier temps, nous présenterons les principales caractéristiques des différents matériaux utilisés. Puis, nous décrirons les procédures de mélanges. Enfin, nous détaillerons les techniques de caractérisations qui ont permis d'analyser les propriétés des matériaux produits.

III.1. Matériaux de l'étude :

III.1.1. Le polyéthylène (PE) :

Le polymère à la base de notre étude est un polyéthylène base densité grade (PEBD 1003 FE 23 Lacqtene®) fourni par le groupe Arkema (France). Ce PEBD est obtenu par voie radicalaire selon le procédé tubulaire utilisant de hautes pressions. Ce grade est adéquat pour la fabrication de films transparents fins ou épais. Les principales caractéristiques données sur la fiche techniques sont illustrées dans le **tableau III.1** :

Tableau III.1 : Principales caractéristiques de PEBD (1003/FE/23)

Caractéristiques	Valeurs
Densité	0,923
Absorption d'eau	0,0100 %
Indice de fluidité	0,390 g/10 min
Contrainte maximale	12,7 MPa
Module de Young	245 MPa
Point de fusion	114 °C

III.1.2. Le Polycaprolactone (PCL) :

Le PCL utilisé dans cette étude est sous forme de granulés produit par Solvay Interox en Belgique sous le nom commercial CAPA© 6500. Il est obtenu par polymérisation par ouverture de cycle de la lactone.

Chapitre III : Matériaux et méthodes expérimentales

Le PCL est un polymère semi-cristallin possédant une température de fusion voisine de 60 °C et une température de transition vitreuse (T_g) d'environ - 60 °C. Sa structure chimique est représentée dans la **figure III.1**. Ces principales propriétés sont rapportées dans le tableau suivant :

Tableau III.2: Principales caractéristiques du PCL (CAPA© 6500)

Caractéristiques	Valeurs
Indice de fluidité	7 g/10min
Température de fusion	58-60 °C
Température de cristallisation	27,4 °C
Température de transition vitreuse	- 60 °C
Module d'élasticité	16 MPa
Allongement à la rupture	800 %
Mn (g/mol)	50.000
Densité (g /cm ³)	1.145

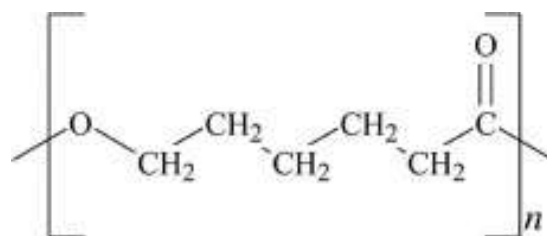


Figure III.1: Formule chimique de Polycaprolactone (PCL)

Chapitre III : Matériaux et méthodes expérimentales

III.1.3. Le Poly (éthylène-co- méthacrylate de glycidyle) (EGMA) :

Dans le but de compatibiliser le mélange PE/PCL étudié, L'EGMA type Lotader® AX8840, un compatibilisant réactif commercialisé par (Arkema, France) a été employé.

Il s'agit d'un copolymère statistique d'éthylène et de méthacrylate de glycidyle (GMA), contenant 8 % en poids de GMA, obtenu par polymérisation radicalaire sous haute pression dans un procédé autoclave. La réactivité du groupement méthacrylate de glycidyle avec les groupements : OH, COOH et NH₂ conduit à une dispersion optimale pendant le malaxage de ses mélanges avec les thermoplastiques d'ingénierie et fait de ce copolymère un bon compatibilisant pour les mélanges polyesters/polyoléfines. Les principales caractéristiques et la structure chimique et de ce copolymère sont indiquées dans le **tableau III.3** et la **figure III.2** :

Tableau III.3: Principales caractéristiques de L'EGMA

Caractéristiques	Valeurs
Densité	0,94
Indice de fluidité	5 g/10min
Point de fusion	106 °C
Module de Young	104 MPa
Allongement à la rupture	400 %
Contrainte à la rupture	8 MPa

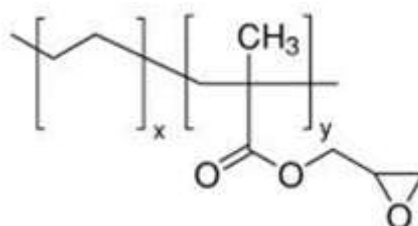


Figure III.2: Structure du poly (éthylène-co-glycidyl méthacrylate) EGMA

Chapitre III : Matériaux et méthodes expérimentales

III.2. Elaboration des mélanges :

Avant de préparer les différents types de mélanges, les granulés de PE et PCL sont préalablement étuvés pendant 24 h à 80 °C et 40 °C, respectivement.

III.2.1. Mélange à base de PE :

III.2.1.1. Mélange PE/PCL :

Les formulations binaires PE/PCL ont été préparées dans les proportions massiques suivants : 25/75,50/50,75/25, comme est indiqué dans le **tableau III. 4**.

Les mélanges ont été réalisés au moyen d'un plastographe de type Brabender plasticorder® (Duisburg, Germany) à une température de 130°C, une vitesse de rotation de l'ordre de 40 tr/m pour une durée de 12 minutes.

Tableau III.4: Composition massique des mélanges

Nom Formulations	PE (pct)	PCL (pct)
PE	100	
PE75/PCL25	75	25
PE50/PCL50	50	50
PE25/PCL75	25	75
PCL		100

III.2.1.2. Mélange PE75/PCL25 compatibilisés avec l'EGMA

Les mélanges tertiaires PE75/PCL25 avec les différentes proportions d'EGMA ont été préparé par voie fondue à 130 °C dans un mélangeur brabender, la vitesse de rotors a été fixé à 40tr/min pendant 8 min. La composition des formulations compatibilisés nommées PE75/PCL25EGx sont répertoriées dans le **tableau III.5**, x le pourcentage massique de l'EGMA dans le mélange.

Chapitre III : Matériaux et méthodes expérimentales

Tableau III.5 : composition massique des mélanges compatibilisés

Noms formulations	PE (pcr)	PCL(pcr)	EGMA(pcr)
PE75/PCL25EG1	75	25	1
PE75/PCL25EG3	75	25	3
PE75/PCL25EG5	75	25	5
PE75/PCL25EG7	75	25	7
PE75/PCL25EG10	75	25	10

III.2.2. Mélange à base d'Ox-PE

III.2.2.1. Synthèse des Pro-oxydants :

Les ions de métaux de transition sont les additifs les plus largement rapportés actuellement. L'intérêt de ces additifs réside dans leur capacité à catalyser la décomposition des hydroperoxydes en radicaux libres. La synthèse des pro-oxydants est très bien documentée dans la littérature [1–5]. Nous choisissons ces méthodes pour la préparation de nos pro-oxydants au laboratoire. Les métaux de transition les plus couramment utilisés sont le fer, le cobalt et le manganèse. Le fer est très efficace pour accélérer la photo dégradation tandis que les stéarates de manganèse et du cobalt sont sensibles à la dégradation thermique.

Les stéarates de cobalt, fer et manganèse sont préparés par une méthode de précipitation en deux étapes :

La première étape : était la préparation du stéarate de sodium à partir de l'acide stéarique et de l'hydroxyde de sodium par réaction de neutralisation en utilisant des quantités équimolaires d'acide stéarique et d'hydroxyde de sodium.

Une solution d'hydroxyde de sodium (5,63 g dans 1 L d'eau distillée) a été chauffée en utilisant un bain d'eau bouillante. La quantité calculée d'acide stéarique (45 g) a été ajoutée lentement pendant une période de 15 min avec une agitation continue à 58° C. La réaction s'est déroulée selon l'équation suivante :

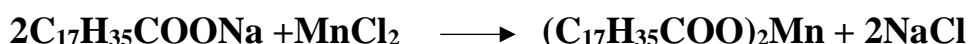


Chapitre III : Matériaux et méthodes expérimentales

La deuxième étape :

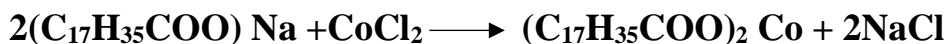
Stéarate de manganèse

Le stéarate de sodium obtenu a été mélangé avec du chlorure de manganèse tétra hydraté et chauffé à 85° C pendant 2 heures au reflux. Lorsque la réaction a été terminée, la solution a été laissée au repos pendant 24 heures à température ambiante jusqu'à la précipitation, puis elle a été filtrée et lavée avec de l'eau distillée chaude, de l'éthanol. La résultante de stéarate de manganèse a été séchée dans un four à vide à T=70° C pendant 4 heures.



Stéarate de cobalt

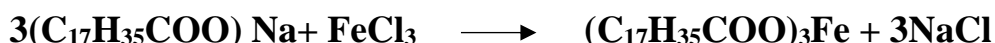
On a agité 0,40 g d'acétate de cobalt dans 50 ml d'eau et on a chauffé à une température de 90° C sous atmosphère d'azote. Ensuite, 10 ml de stéarate de sodium ont été ajoutés dans un ballon contenant une solution d'acétate de cobalt, puis on a chauffé au reflux pendant 1 heure. Après cela, le ballon a été laissé un jour jusqu'à la formation du précipité. Puis, le stéarate de cobalt a été lavé avec de l'eau chaude, l'éthanol et séché dans un four sous vide à une température de 80 ° C.



Stéarate de fer

Une solution de chlorure de fer (III) a été ajoutée au stéarate de sodium dissous dans l'eau. La suspension a été agitée à (80-90) °C pendant 2h.

Le précipité a été filtré sur un entonnoir de Büchner, puis lavé avec de l'eau chaude et l'éthanol et enfin séché à 60 ° C. La réaction s'est déroulée selon l'équation suivante :



III.2.2.2. Préparation d'Ox-PE

Le choix des concentrations des pro-oxydants est basé sur l'analyse de la littérature scientifique. Le PE a déjà fait l'objet d'étude de thermo-oxydation entre 70 et 110°C avec différents taux de pro-oxydant. L'originalité de notre approche consiste à utiliser un masterbatch

Chapitre III : Matériaux et méthodes expérimentales

des pro-oxydants préparés plutôt qu'un seul type de pro-oxydant. L'idée est d'assurer une meilleure performance synergique entre les composants du mélange. Pour cela une étude préliminaire a été faite afin de sélectionner la bonne composition.

Les mélanges PE/Pro-oxydants ont été préparés en faisant varier les taux de stéarate de cobalt et manganèse et en gardant les pourcentages de stéarate de fer constant dans une composition. L'ensemble des formulations préparés est résumé dans le **tableau III.6**

Le mélange a été préparé à l'échelle du laboratoire, dans un plastographe de type Brabender, le PE est malaxé seul pendant 2 min ensuite un mélange des stéarates (cobalt +fer+ manganèse) est ajouté et le tout malaxé pendant 8 min à une température de 130°C et vitesse de 40 tr/min.

Tableau III.6: Composition des formulations PE /Pro-oxydants

Code formulations	PE (pcr)	Stéarate de fer (pcr)	Stéarate de cobalt (pcr)	Stéarate de manganèse (pcr)
F1	100	0,15	0,3	0,3
F2	100	0,15	0,3	0,15
F3	100	0,15	0,1	0,15
F4	100	0,15	0,1	0,3
F5	100	0,3	0,3	0,3
F6	100	0,3	0,3	0,15
F7	100	0,3	0,1	0,15
F8	100	0,3	0,1	0,3
F9	100	0,5	0,3	0,3
F10	100	0,5	0,3	0,15
F11	100	0,5	0,1	0,15
F12	100	0,5	0,1	0,3

III.2.2.3. Thermo oxydation des mélanges PE/Pro-oxydants

L'oxydation thermique des échantillons d'essai (extrudât, plaque et film de PE) a été effectuées à une température de 70°C dans une étuve. Afin de pouvoir suivre l'effet de la thermo oxydation, les échantillons ont été analysés à des intervalles réguliers de temps du vieillissement

Chapitre III : Matériaux et méthodes expérimentales

thermique, en utilisant spectroscopie IR mode ATR qui s'est révélée très utile pour l'étude des changements de composition chimiques sur la surface des polymères liés à l'oxydation ou à l'hydrolyse [6].

Les modifications chimiques induites par la dégradation thermo-oxydante sur les polyoléfines donnent lieu à l'apparition de groupements hydroxyles (hydroperoxides et alcools principalement) et de groupements carbonyles (cétones, acides et ester) qui peuvent être observés dans les régions $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ et $1900-1500\text{ cm}^{-1}$, respectivement. Les études se focalisent surtout sur l'apparition des produits d'oxydation dans la région carbonyles. Pour cela, en vue de déterminer une composition de mélange modèle de (PE/Pro-oxydants), une étude de mesure de taux de carbonyle a été faite.

L'indice de carbonyle a été pour la première fois proposé par Mellor en 1973 dans cette région de larges bandes apparaissent et augmentent en fonction du temps d'exposition. Les épaulements traduisent la formation de plusieurs sous-produits. L'indice de carbonyle a été calculé à partir de la mesure de l'aire en utilisant la formule suivante [7,8]:

$$\text{IC} = A_{\text{c=O}} / A_{\text{c-c}} \quad (1)$$

Où

$A_{\text{c=O}}$: est l'aire de la bande C=O de 1670 cm^{-1} à 1750 cm^{-1}

$A_{\text{c-c}}$: est l'aire de toutes les bandes d'absorption de 1410 cm^{-1} à 1510 cm^{-1} .

Cette technique est bien adaptée aux études de suivi de l'apparition des produits de l'oxydation des matériaux polymères que ce soit en thermo ou en photo oxydation.

III.2.2.4. Elaboration de mélange Ox-PE/PCL :

Après le choix de la formulation optimale de polyéthylène oxydé Ox-PE, le mélange d'Ox-PE (75Phr) et PCL (25Phr) a été préparé dans un mélangeur Brabender à une température de 130°C et une vitesse de 40tr /min pendant 10 min.

III.3. Préparation des films et plaques :

Pour nos études, les échantillons sont sous forme des films et plaques. Pour cela, les mélanges obtenus sont pressés à l'aide d'une presse à compression hydrauliques de la marque Carver à 140°C pendant un temps total de 10 minutes (6 minutes pour le préchauffage suivi de 4 minutes de compression).

III.4. Traitement de surface par plasma :

Un plasma est défini comme le quatrième état de la matière par rapport aux états solides, liquides et gazeux. On désigne par le terme plasma tous les gaz ionisés qui sont donc constitués d'espèces chargées comme les électrons, les photons, les ions (positifs ou négatifs) et non chargées comme les atomes ou molécules. Lors du passage d'un substrat dans d'une décharge plasma, la surface des polymères est bombardée par les espèces énergétiques (ions, électrons, radicaux libres et radiation UV) présents dans le milieu. Chacune de ces espèces va modifier d'une manière différente la surface des polymères.

L'appareil de plasma froid radiofréquence se compose de trois éléments :

- Un générateur radiofréquence fonctionnant en mode continu
- Un système d'électrode qui crée la décharge
- Un groupe de pompage assurant des conditions de basse pression

Les échantillons ont été découpés en carré de dimensions (3 x 3 x 0,1) cm³ et ont été immergés pendant 5 min dans un bain à ultrasons contenant de l'éthanol, ensuite, ils ont été lavés avec l'eau distillée afin d'éliminer les éventuelles impuretés.

Les échantillons purifiés ont été placés dans la chambre du réacteur de plasma radiofréquence (13.56 MHz) (CESAR RF Power Generator, Advanced Energy, Sin) entre deux électrodes métalliques appliquant deux gaz : N₂, O₂ à un débit de 20 et 2 centimètres cubes standard par minute (SCCM), respectivement. Les échantillons ont été traités pendant 5 min avec une puissance plasma de 30W et une pression de 0,137 mbar.

III.5. Préparation du compost :

Le test de compost a été réalisé dans des conditions aérobies de laboratoire conformément à la norme **ASTM D 5338 – 98 6** [9]. Les composts sont élaborés à l'intérieur des pots en verre cylindriques avec couvercles amovible (provenant de pots à confiture usagés). 8 pots ont été préparés.

Dans chaque pot ont été mélangés 60 g de terre de plante de compostage standard avec 10 g de vermiculite, 100 ml de solution NaOH (0,1M, pH=8,4) ont été ajoutés à chaque pot. La vermiculite est une substance qui a les mêmes caractéristiques chimiques de perlite.

Le but de l'ajout de ces substances au milieu du compost est d'assurer une bonne aération du milieu et aussi, il représente un bon support pour la croissance des micro-organismes.

Après la préparation du compost, les échantillons traités et non traités ont été incubés dans les pots. Pour les films traités, l'exposition au plasma a été réalisée 24 h avant incubation

dans le compost. Les pots fermés ont été placés dans une étuve à humidité à température constante de $58 \pm 2^\circ\text{C}$ pendant 24 mois (d'août 2020 à août 2022). Ils ont été ouverts les 6 premiers mois pour la prise du poids. Les échantillons ont été lavés à l'eau distillée et éthanol et séché à 40°C suivi de mesures de poids.

III.6. Techniques expérimentales de caractérisation :

III.6.1. Mesures rhéologiques :

III.6.1.1. Etude du couple de malaxage :

Le plastographe est un mélangeur interne qui donne les variations de la viscosité du polymère en fonction du temps. Sa fonction principale est de faire fondre les granulés des polymères sous l'effet de la chaleur et du cisaillement.

Le comportement rhéologique des systèmes PE/PCL et PE/PCL/EGMA est examiné à travers l'étude des variations du couple de malaxage en fonction du temps lors de l'élaboration des formulations. Cette technique est extensivement utilisée étant donné que le couple est directement lié à la viscosité, qui est à son tour, proportionnelle à la masse moléculaire.

III.6.1.2. Indice de fluidité :

L'indice de fluidité est un test standard largement utilisé dans l'industrie pour évaluer les propriétés d'écoulement. Ce paramètre varie de façon inverse avec la viscosité ou la masse moléculaire. La mesure consiste à forcer le polymère fondu à traverser une filière normalisée et à mesurer le débit massique de polymère dans des conditions de température et de force appliquée définies pour chaque polymère

Les mesures de l'indice de fluidité (IF) des mélanges préparés ont été réalisées en utilisant un fluidimètre de type Melt-Indexer Modèle 5 en appliquant un poids standard de 2,16 kg à une température de 190°C , conformément à la norme **ASTM D1238-82**. Pour chaque formulation, au moins, 6 extrudats ont été coupés à intervalles réguliers et pesés. Le résultat est exprimé comme la masse du polymère extrudé pendant un temps de 10 minutes (g/10 min) en utilisant la relation suivante [10] :

$$\text{IF (190}^\circ\text{C)} = 600 \frac{m}{t} \quad (2)$$

IF : indice de fluidité [g/10 min]

m : masse extrudée [g].

t : temps requis pour l'extrusion de la masse m [s].

III.6.2. Analyse structurale et morphologique :

III.6.2.1. Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est une technique qui permet d'identifier les molécules organiques ou minérales et d'analyser les groupes fonctionnels présents.

Les analyses infrarouges ont été réalisées en mode réflexion totale atténuée (ATR) sur un spectromètre Spectrum Two de Perkin Elmer. L'échantillon est mis au contact d'un cristal de telle façon que le faisceau subisse une ou plusieurs réflexions totales à l'interface échantillon/cristal. Une onde évanescente est alors absorbée par l'échantillon sur quelques micromètres d'épaisseur et la différence entre le faisceau incident et réfléchi donne le spectre infrarouge.

Dans notre cas, nous avons utilisé un cristal ATR diamant mono réflexion (golden Gate – Specac). Une accumulation de 32 scans a été réalisée pour chaque spectre avec une résolution de 4 cm^{-1} pour une échelle de nombre d'onde de $550\text{ à }4000\text{ cm}^{-1}$

III.6.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage est une technique permettant de caractériser la surface d'un échantillon au moyen d'un faisceau d'électrons.

Dans le cadre de ce travail, l'étude de la morphologie des différents mélanges étudiés a été faite principalement par microscopie électronique à balayage (MEB). Les observations ont été réalisées sur un appareil d'un MEB FEI Tecnai 200 kV SEM avec une tension d'accélération de 15kV. Les échantillons ont été préparés par cryofracture dans l'azote liquide et avant toute observation, chaque échantillon nécessite la métallisation par un dépôt d'une fine couche de carbone pour le rendre conducteur.

III.6.3. Analyse thermique :

III.6.3.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

La calorimétrie différentielle à balayage est une méthode d'analyse permettant la caractérisation des transitions thermiques des matériaux. Le principe de cette technique consiste à mesurer la variation du flux de chaleur entre deux capsules, l'une contenant la référence (capsule vide), et l'autre contenant l'échantillon soit en isotherme en fonction du temps, soit lors d'un balayage en température. Il est possible par cette technique de déterminer les températures de fusion et de cristallisation et les températures de transition vitreuse des matériaux ainsi que les quantités de chaleur mises en jeu lors de ces transitions.

Chapitre III : Matériaux et méthodes expérimentales

Une analyse calorimétrique différentielle a été effectuée à l'aide d'une machine DSC (Perkin-Elmer modèle 8000).

Des échantillons d'environ 8 à 12 mg ont été soumis aux trois cycles de chauffage et refroidissement dans une plage de température entre -70 °C et 160 °C avec une vitesse de 10 °C/min. Chaque échantillon est analysé en triplicata afin d'assurer la reproductibilité des essais. Les résultats des caractéristiques thermiques obtenus par DSC sont issus du deuxième cycle.

Le taux de cristallinité (x_c) du PE et PCL des différentes compositions est calculé selon l'équation 3 [11] :

$$X_C (\%) = (\Delta H_f / W \times \Delta H_{of}) * 100 \quad (3)$$

ΔH_f : représente l'enthalpie de fusion calculée,

ΔH_{of} : est l'enthalpie de fusion standard des polymères totalement cristallins ((PE : 293,1 J/g [12] et PCL : 139,5 J/g [13]).

W : représente la fraction massique de PE et PCL dans le mélange.

III.6.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'ATG est l'association de la pesée continue d'une substance avec la variation linéaire de la température en fonction du temps. Cette méthode doit son développement à la réalisation d'une électro-balance de haute sensibilité et permet d'étudier les étapes intermédiaires de la dégradation thermique des matériaux ainsi que la présence d'espèces volatiles au sein de ces matériaux (eau, solvants...).

Les essais ont été réalisés sur un appareil de type Perkin Elmer Pyris 1 avec une résolution de masse de 1 µg sous atmosphère d'azote. Pour chaque essai, le cycle démarre par une isotherme de 30 minutes à 25°C pour équilibrer le système suivi d'une rampe de température à 10°C/min jusqu'à 700 °C.

III.6.4. Analyse mécanique (Essais mécaniques en traction) :

Les éprouvettes de traction ont été découpées avec un emporte-pièce à partir de plaque d'épaisseur un millimètre selon la norme **ISO 527-2** dont les dimensions sont indiquées dans le **(Tableau III.7)**.

Les essais sont effectués à une température ambiante et sont menés à une vitesse 1mm/min, les mesures mécaniques en traction ont été réalisées sur une machine (Zwick Rowell RN20, Ulm, Allemagne) de capacité 20 kN, cet essai permet de déterminer plusieurs

Chapitre III : Matériaux et méthodes expérimentales

caractéristiques mécaniques tels que le module d'élasticité E , la résistance maximale à la traction σ_T en MPa et l'allongement à la rupture ϵ_{RT} en %.

Tableau III.7: Dimensions des éprouvettes de traction selon la norme **ISO 527-2**

Type d'éprouvettes 5 A (Dimensions en millimètre)		
l_2	Longueur totale minimale	≥ 75
b_2	Largeur aux extrémités	$12,5 \pm 1$
l_1	Longueur de la partie étroite parallèle	25 ± 1
b_1	Largeur de la partie étroite parallèle	4 ± 0.1
r_1	Petit rayon	8 ± 0.5
r_2	Grand rayon	12.5 ± 1
L	Distance initiale entre mâchoires	50 ± 2
L_0	Longueur de référence	20 ± 0.5
H	Epaisseur	≥ 2

III.6.5. Mesure de la mouillabilité (Angle de contact) :

La mesure de mouillabilité permet de donner rapidement des informations sur les transformations des premières couches atomiques de la surface. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. Cette méthode permet d'évaluer la polarité de la surface et donc de déterminer si le traitement plasma a un effet sur cette propriété, plus l'angle de contact est grand, plus la surface du polymère est hydrophobe. Cependant, plus l'angle de contact est petit, plus la surface du polymère est hydrophile.

Chapitre III : Matériaux et méthodes expérimentales

Les changements de mouillabilité (angle de contact) de la surface des mélanges ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'une géométrie. Une goutte de 2 µl d'eau déionisée a été déposée dans le substrat. Quatre gouttes de liquide sont déposées à quatre endroits différents du substrat, et la moyenne de ces mesures est utilisée pour l'interprétation. L'équipement est équipé d'une caméra vidéo CCD interligne, permettant la prise automatique et l'enregistrement des gouttes déposées.

III.6.6. Mesure de la perte de masse :

Après l'exposition des différents échantillons de mélange traité par plasma et non traité en test de compostage naturel, la biodégradation des échantillons étudiés a été caractérisée par la méthode de la perte de poids sur une période de 24 mois.

Les échantillons ont été prélevés tous les 30 jours pendant 6 mois pour la mesure de poids par balance électronique.

La perte de masse a été calculés en utilisant la relation suivante [14] :

$$\text{Perte de masse (\%)} = ((m_i - m_f) / m_i) \times 100$$

Avec :

m_i : masse de l'échantillon mesurée avant la biodégradation

m_f : masse de l'échantillon mesurée après la biodégradation

Références bibliographiques

- [1] F.M. Helaly, S.H. El Sabbagh, O.S. El Kinawy, S.M. El Sawy, Effect of synthesized zinc stearate on the properties of natural rubber vulcanizates in the absence and presence of some fillers, *Mater. Des.* 32 (2011) 2835–2843. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.12.038>.
- [2] D. Carol, S. Karpagam, S.J. Kingsley, S. Vincent, Synergistic effect of calcium stearate and photo treatment on the rate of biodegradation of low density polyethylene spent saline vials., *Indian J. Exp. Biol.* 50 (2012) 497–501. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22822530>.
- [3] B. Cichy, J. Kwiecień, M. Piątkowska, E. Kuzdzał, E. Gibas, G. Rymarz, Polyolefin oxo-degradation accelerators - A new trend to promote environmental protection, *Polish J. Chem. Technol.* 12 (2010) 44–52. <https://doi.org/10.2478/v10026-010-0049-3>.
- [4] P.K. Roy, P. Surekha, R. Raman, C. Rajagopal, Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behaviour of LDPE, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 1033–1039. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.025>.
- [5] C. Abrusci, J.L. Pablos, I. Marín, E. Espí, T. Corrales, F. Catalina, Comparative effect of metal stearates as pro-oxidant additives on bacterial biodegradation of thermal- and photo-degraded low density polyethylene mulching films, *Int. Biodeterior. Biodegradation.* 83 (2013) 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.04.002>.
- [6] A.C. Tavares, J. V. Gulmine, C.M. Lepienski, L. Akcelrud, The effect of accelerated aging on the surface mechanical properties of polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 81 (2003) 367–373. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00108-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00108-3).
- [7] M.M. Reddy, R.K. Gupta, R.K. Gupta, S.N. Bhattacharya, R. Parthasarathy, Abiotic oxidation studies of oxo-biodegradable polyethylene, *J. Polym. Environ.* 16 (2008) 27–34. <https://doi.org/10.1007/s10924-008-0081-z>.
- [8] M.C. Celina, E. Linde, E. Martinez, Carbonyl Identification and Quantification Uncertainties for Oxidative Polymer Degradation, *Polym. Degrad. Stab.* 188 (2021) 109550. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109550>.
- [9] D. Matter, C. Detec-, D.U. Controlled, Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions 1, 2003.

Références bibliographiques

- [10] S. Djellali, T. Sadoun, N. Haddaoui, A. Bergeret, Viscosity and viscoelasticity measurements of low density polyethylene/poly(lactic acid) blends, *Polym. Bull.* 72 (2015) 1177–1195. <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1331-6>.
- [11] H. Boughrara, S. Djellali, N. Haddaoui, J.-N. Staelens, P. Supiot, U. Maschke, A facile route to improve compatibilization of low density polyethylene/poly (ϵ -caprolactone) blends, *Polym. Degrad. Stab.* 204 (2022) 110111. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.110111>.
- [12] N.M. Moo-Tun, A. Valadez-González, J.A. Uribe-Calderon, Thermo-oxidative aging of low density polyethylene blown films in presence of cellulose nanocrystals and a pro-oxidant additive, *Polym. Bull.* 75 (2018) 3149–3169. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2204-y>.
- [13] X. Jing, H.-Y. Mi, H.-X. Huang, L.-S. Turng, Shape memory thermoplastic polyurethane (TPU)/poly(ϵ -caprolactone) (PCL) blends as self-knotting sutures, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 64 (2016) 94–103. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.07.023>.
- [14] J. Abraham, E. Ghosh, P. Mukherjee, A. Gajendiran, Microbial degradation of low density polyethylene, *Environ. Prog. Sustain. Energy.* 36 (2017) 147–154. <https://doi.org/10.1002/ep.12467>.

Chapitre IV : Résultats expérimentaux, analyses et discussions

Ce chapitre présentera les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse, il est divisé en deux parties :

- Dans la première partie (**A**) de ce chapitre nous présenterons l'ensemble des résultats sur les propriétés rhéologiques, structurales, thermiques et morphologique des mélanges PE/PCL PE/EGMA/PCL.
- La seconde partie (**B**) portera sur l'étude de mélange Ox-PE/PCL et les résultats issus des traitements de surface et compost.

PARTIE A : Mélanges PE/PCL et PE/EGMA/PCL

IV.A.1. Caractérisations rhéologiques :

IV.A.1.1. Variations du couple de malaxage des mélanges élaborés PE/PCL et PE/EGMA/PCL

La **figure IV.1** montre les tracés des évolutions du couple de malaxage en fonction du temps obtenue lors de l'élaboration des mélanges PE/PCL dans le mélangeur interne (Brabender). Les allures des différentes courbes présentent trois zones importantes :

- ✓ La première zone représente le changement de l'état solide vers l'état fondu des granulés du matériau ce qui va augmenter proportionnellement la viscosité avec le couple de malaxage [1].
- ✓ Dans La deuxième zone, une chute des valeurs de couple de malaxage en fonction du temps est observée à cause de la diminution de la viscosité.
- ✓ Enfin, les valeurs du couple atteignent le palier de stabilité dans la dernière zone.

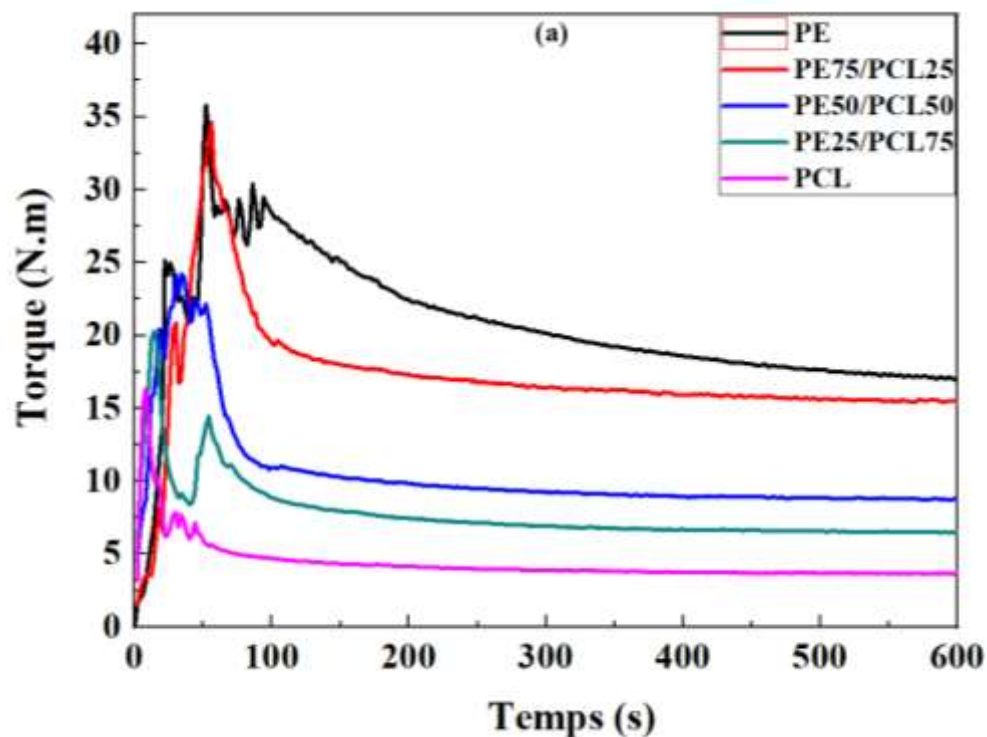


Figure IV.1: Couple de malaxage en fonction du temps de PE, PCL et de mélanges PE/PCL.

Les profils des couples de malaxage PE, PCL et de leurs mélanges sont similaires, avec un pic lié à l'introduction de matière dans la chambre de l'appareil suivi de l'étape de plastification du polymère. Cependant, le PE présente un couple de stabilité élevé qui est de l'ordre de 18.95 N.m. comparé à celui du PCL qui révèle le plus faible couple, aux alentours de 2.7 N.m, suggérant ainsi que la viscosité de PCL est plus faible que celle de PE.

Chapitre IV : Résultats expérimentaux, analyses et discussions

Les mélanges PE/PCL montrent des valeurs de couple intermédiaires entre celles de PE et PCL. En effet, le couple de malaxage diminue à mesure que la concentration de PCL dans la composition augmente, ce qui signifie que ce couple est d'autant plus faible lorsque le taux de PCL dans le mélange augmente.

Dans cette thèse, nous avons choisi d'étudier et d'améliorer les propriétés du mélange PE75/PCL25. Basé sur la littérature, ce mélange présente une structure matrice-gouttelette, où la phase majoritaire enveloppe les sphères ou les nodules de la phase minoritaire. Il a été aussi révélé que les compositions raffinées, caractérisées par des gouttelettes plus petites et uniformément dispersées dans la matrice polymère, possèdent une capacité remarquable d'améliorer considérablement les propriétés finales [2–4]. Un avantage important de l'utilisation de ce type de morphologie est que le taux du compatibilisant utilisé, dans notre étude l'EGMA, dans le mélange peut être très faible. Ainsi, les variations du couple de malaxage du mélange PE75/PCL25 contenant différentes teneurs en EGMA sont montrées dans la **figure IV.2**

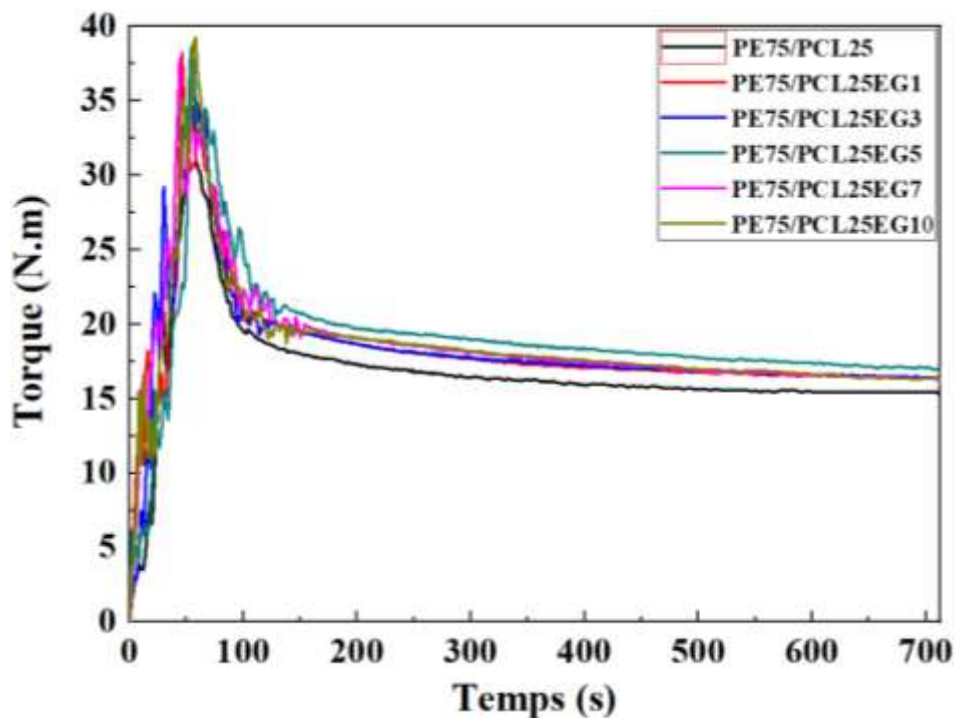


Figure IV.2: Variations du couple de malaxage du mélange PE75/PCL25 après l'incorporation d'EGMA

Les mélanges PE/PCL/EGMA ont des valeurs de couple de mélange légèrement supérieures à celles des systèmes PE/PCL. Les mélanges PE75/PCL25 contenant 1, 3, 7 et 10 pcr ont des valeurs de couple de mélange presque stables allant de 16,1 Nm à 16,40 Nm.

Cependant, la valeur du couple de mélange a augmenté de 15,95 Nm à 18,1 Nm en ajoutant 5 pcr d'EGMA. Cette dernière augmentation du couple est exclusivement due à l'augmentation de la viscosité qui pourrait être due aux réactions entre le cycle époxy du copolymère EGMA avec les groupes terminaux hydroxyle et carbonyle présents dans la chaîne du PCL.

Luna et al. [5] ont observé une augmentation significative du couple de malaxage de mélange PA/ABS après l'incorporation de 5%, 7,5% et 10% de copolymère anhydride maléique greffé ABS. Ils ont attribué ça à l'augmentation de la viscosité de mélange compatibilisé qui pourrait indiquer la formation des groupements fonctionnels entre les polymères. D'autre part, **Choi et al. [6]** ont évalué le couple de malaxage des mélanges PA6/SMA (styrène-anhydride maléique) (7% MA) avec 1.5 et 10 pcr de SMA en fonction du temps. Les auteurs ont noté une augmentation du couple pour le mélange PA6/SMA contient 10 pcr de SMA, indiquant une réaction entre l'anhydride maléique et les groupes terminaux amine du PA6 pour former un groupe imide.

IV.A.1.2. Indice de fluidité

L'indice de fluidité (MFI) est un paramètre important pour évaluer les propriétés des polymères à l'état fondu. Les indices de fluidité des mélanges PE/PCL ont été examinés et les résultats sont présentés dans la **figure IV.3**. Il est à noter que les indices de fluidité à l'état fondu de tous les mélanges se sont avérés supérieurs à ceux du PE en raison de l'ajout de PCL à faible viscosité.

L'augmentation de l'indice de fluidité des mélanges indique que la présence de PCL facilite la transformation des mélanges en fusion et que les mélanges semblent avoir un meilleur comportement d'écoulement. Cependant, les valeurs expérimentales de l'indice de fluidité des mélanges sont inférieures à celles prévues par la loi d'additivité, ce qui peut être expliqué par la non-miscibilité des deux polymères à l'état fondu.

La **figure IV.4** illustre les variations de l'indice de fluidité de mélange PE75/PCL25 en fonction de la concentration d'EGMA

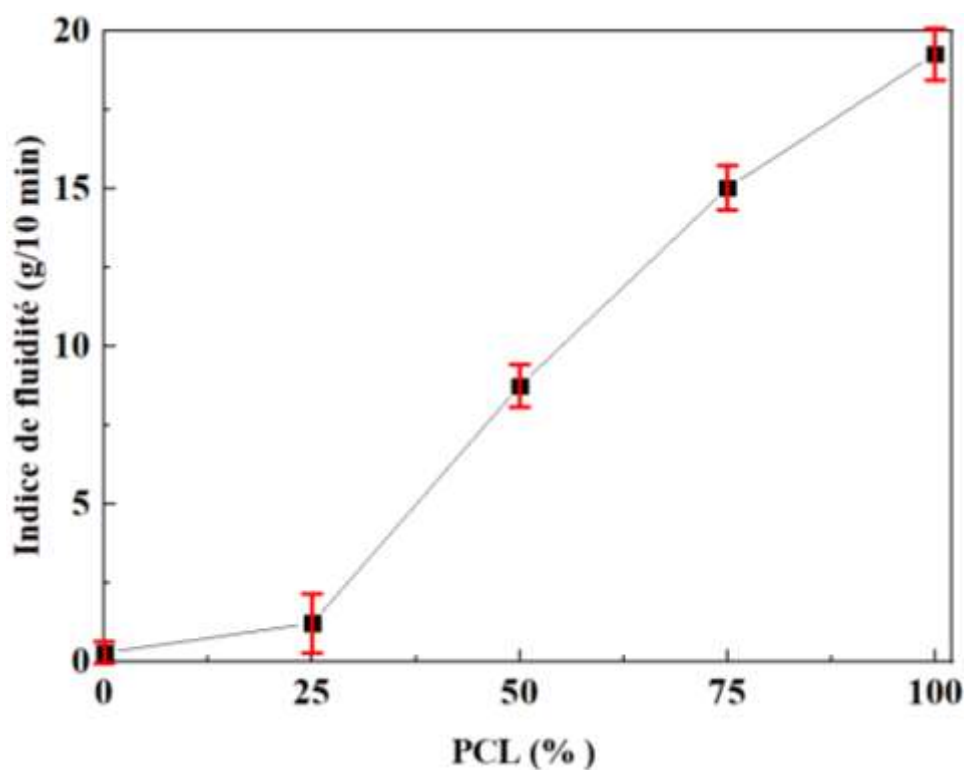


Figure IV.3: Indice de fluidité des mélanges PE/PCL en fonction du taux de PCL

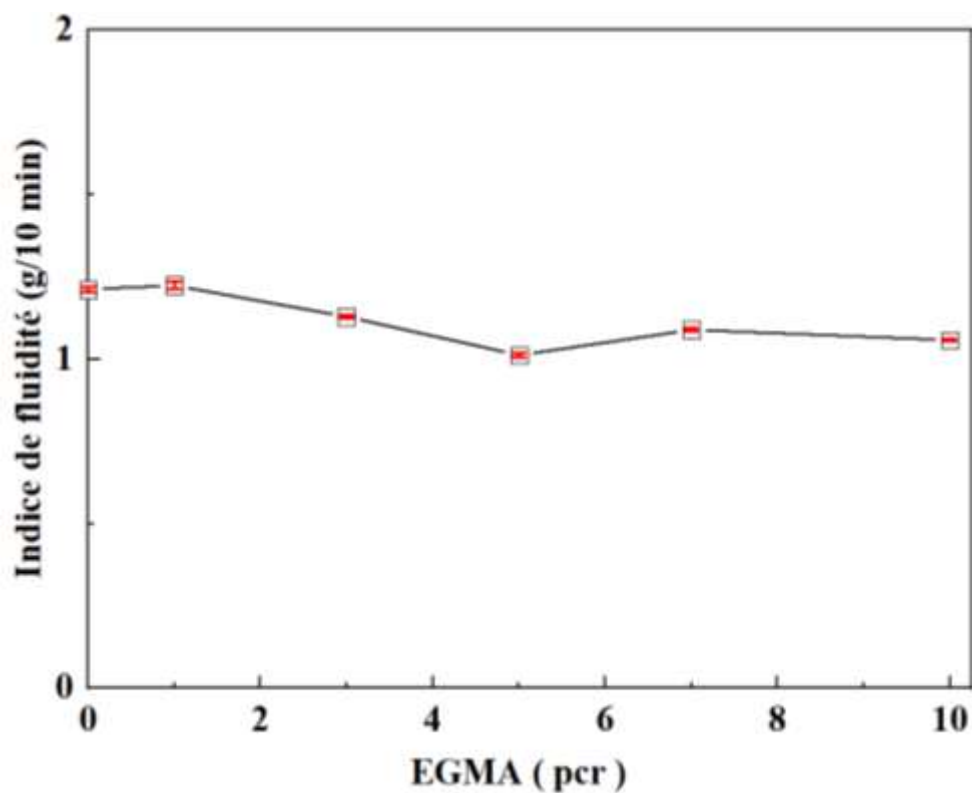


Figure IV.4: Variation de l'indice de fluidité de mélange PE75/PCL25 en fonction de la teneur en EGMA.

Chapitre IV : Résultats expérimentaux, analyses et discussions

. Une décroissance notable de l'indice de fluidité est constatée quand 3Phr d'EGMA est ajoutée. L'indice atteint la plus faible valeur de 1g/10min quand un taux de 5Phr y est incorporé. L'indice de fluidité étant une mesure indirecte de la viscosité des matériaux à l'état fondu, cela indique que l'ajout d'EGMA a entraîné une amélioration des interactions interfaciales entre le poly(caprolactone), l'EGMA et le polyéthylène. Par conséquent ces mélanges compatibilisés deviennent de plus en plus visqueux.

IV.A.2. Analyse structurale par ATR-IRTF :

La **figure IV.5 (a)** représente les spectres FTIR des homopolymères PE, PCL et leurs mélanges. Le spectre du PE révèle des pics à 2919-2851 cm^{-1} et 1473-1463 cm^{-1} , associés respectivement, aux vibrations symétriques/asymétriques et à la déformation en flexion des groupements (CH_2). La faible bande d'absorption observée à 1376 cm^{-1} peut être attribuée à la déformation symétrique des groupes méthyle alors que la bande apparaissant à 730-719 cm^{-1} correspond aux déformations par balancement des groupements méthylène (CH_2) [7].

Dans la PCL pure, les groupes (CH_2) se manifestent dans plusieurs positions : un doublet à 2944-2865 cm^{-1} correspondants aux vibrations symétriques et asymétriques (CH_2) et la bande à 726 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration par balancement des (CH_2). Le pic intense à 1723 cm^{-1} est attribué à la vibration des carbonyles ($\text{C}=\text{O}$) des groupements esters. Les différents pics observés à 1470, 1397, 1368 cm^{-1} sont associés au mode de flexion (CH_2) alors que les pics à : 1243, 1108 et 1045 cm^{-1} peuvent être attribués à l'étirement ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). D'autres bandes entre 1164 cm^{-1} et 1194 cm^{-1} sont également associées à l'étirement ($\text{C}-\text{O}$) et ($\text{O}-\text{C}-\text{O}$), respectivement [8].

Les spectres des mélanges binaires PE/PCL **figure 5 (a)** se sont révélés similaires à ceux du PCL pur. Les différentes bandes caractéristiques de PCL sont présentes dans les spectres des mélanges, et elles sont indépendantes de la concentration de PCL.

La **figure 5 (b)** représente une vue agrandie de **la figure 5 (a)** entre 1650 cm^{-1} et 680 cm^{-1} . Le doublet à 1473-1463 cm^{-1} , correspondant aux vibrations de ($\text{C}-\text{H}$) symétrique et asymétrique du PE, diminue et fusionne pour former une large bande pour les mélanges contenant du PCL. De plus, les deux bandes situées vers 730 cm^{-1} montrent une inversion de leurs intensités après incorporation de PCL. Ces résultats indiquent la possibilité de la présence de certaines interactions entre les chaînes PE et PCL. Des résultats similaires ont été obtenus par **Blázquez et al.** [9]

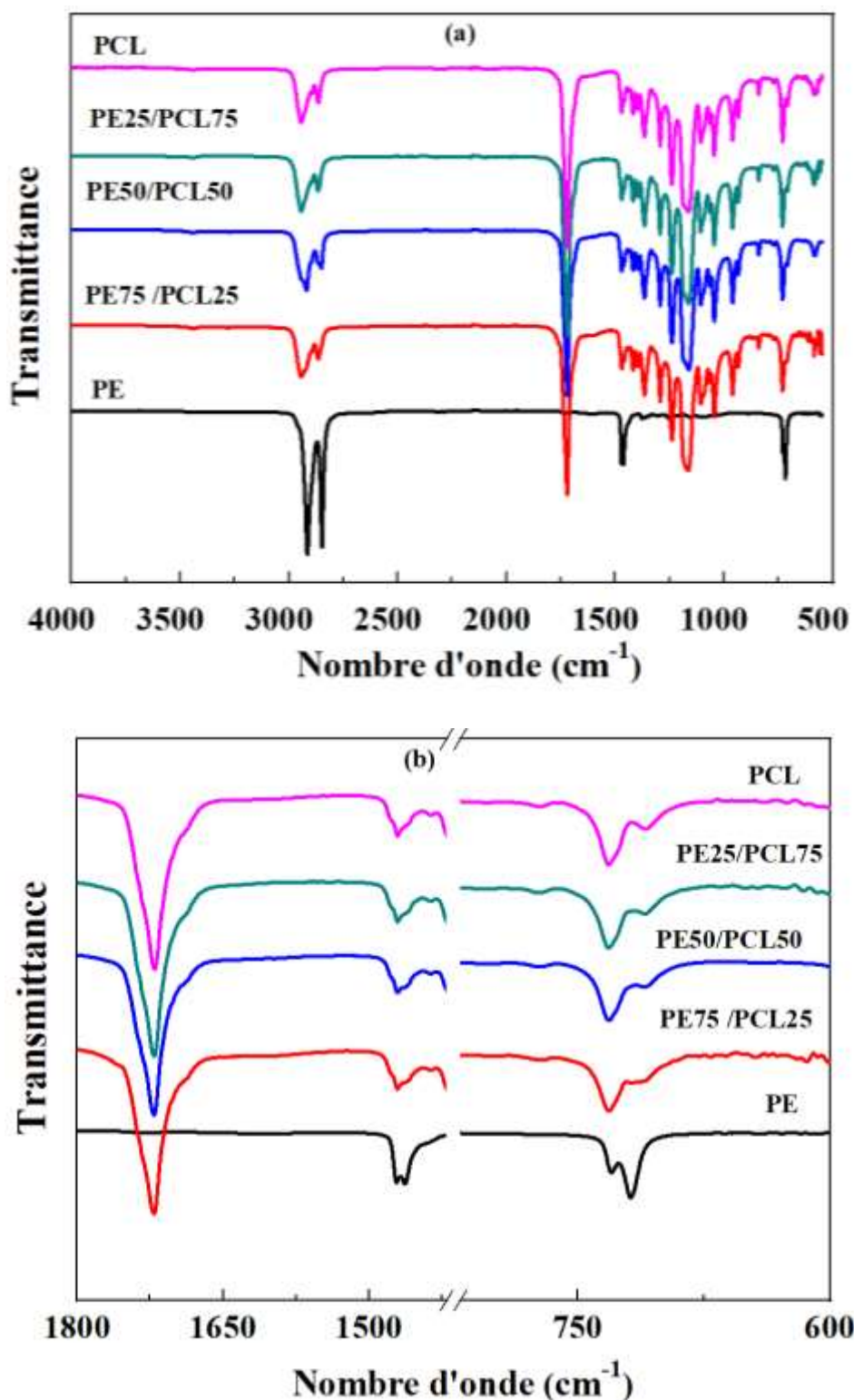


Figure IV.5: (a) Spectres ATR-FTIR de PE, PCL et leurs mélanges (b) les mêmes spectres dans la plage de nombre d'onde entre 1800 et 700 cm^{-1}

La **Figure IV.6** illustre les spectres infrarouge d'EGMA et PE/EGMA/PCL en comparaison avec le mélange non compatibilisé PE75/PCL25. Le spectre du copolymère (éthylène-co-méthacrylate de glycidyl) montre la présence des bandes correspondantes au

groupement époxyde à 997,910 et 847 cm^{-1} , une bande relative au groupement (C=O) à 1734 cm^{-1} en plus les bandes caractéristiques du polyéthylène [10,11].

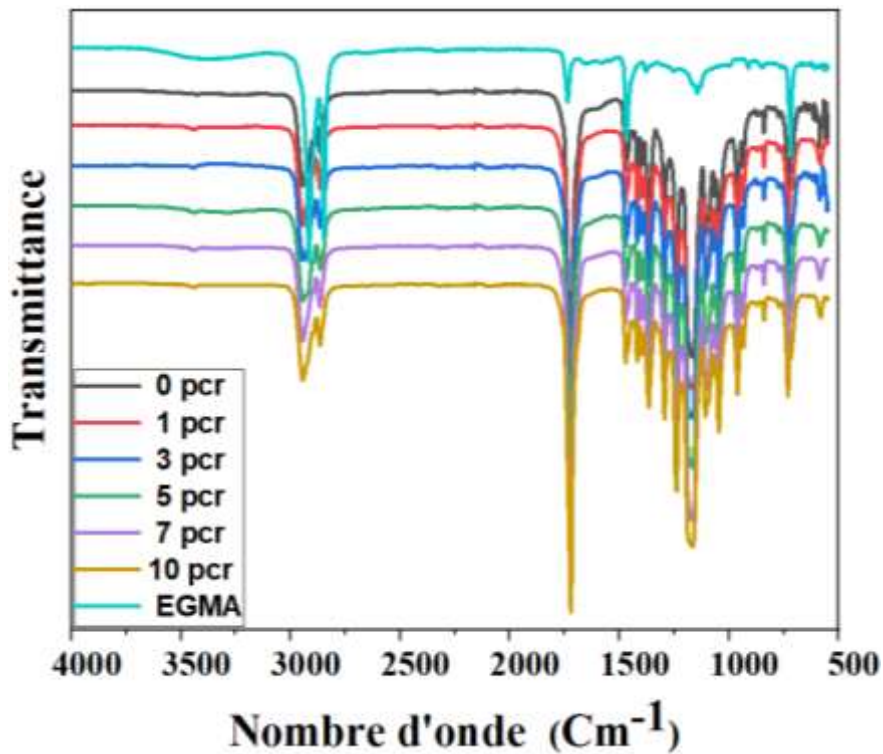


Figure IV.6: Spectres IR d'EGMA et PE75/PCL25 compatibilisés par différents taux d'EGMA

En revanche, les pics des groupes glycidyle (EGMA) ($997\text{--}848\text{ cm}^{-1}$) sont imperceptibles dans les spectres de mélange PE75/PCL25 compatibilisé. Une nouvelle petite bande apparaît correspondant à un groupement hydroxyle (OH) aux alentours de 3200 cm^{-1} , indiquant une réaction entre le groupement époxy de l'EGMA et les groupements terminaux hydroxyles du PCL [12,13].

D'après la littérature [14–16], des réactions chimiques au niveau de l'interface du mélange PE/PCL/EGMA peuvent se produire entre les groupes époxydes du copolymère EGMA et les groupes hydroxyle (réaction (a)) ou des groupes carboxyles terminaux de PCL (réaction (b)) pour former des liaisons éther et ester, respectivement, comme le montre le mécanisme sur la **figure IV.7**.

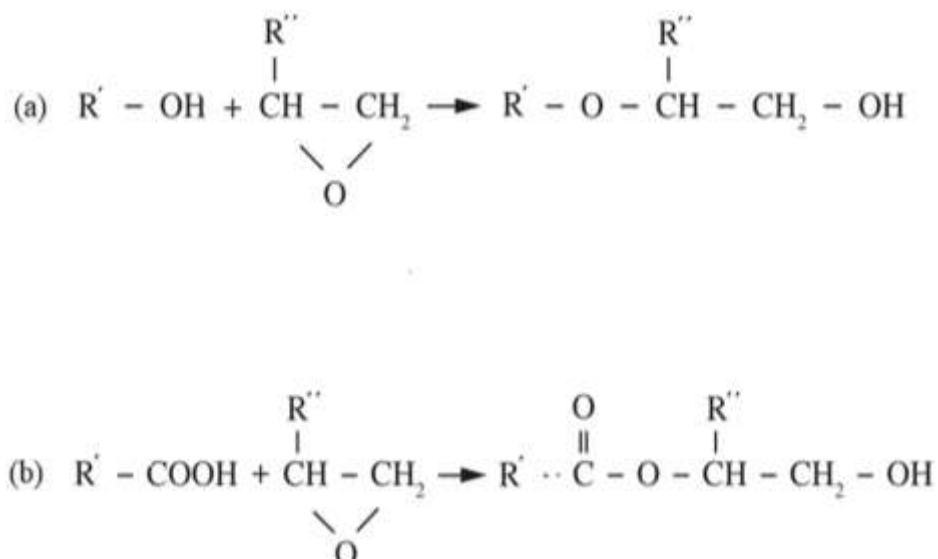
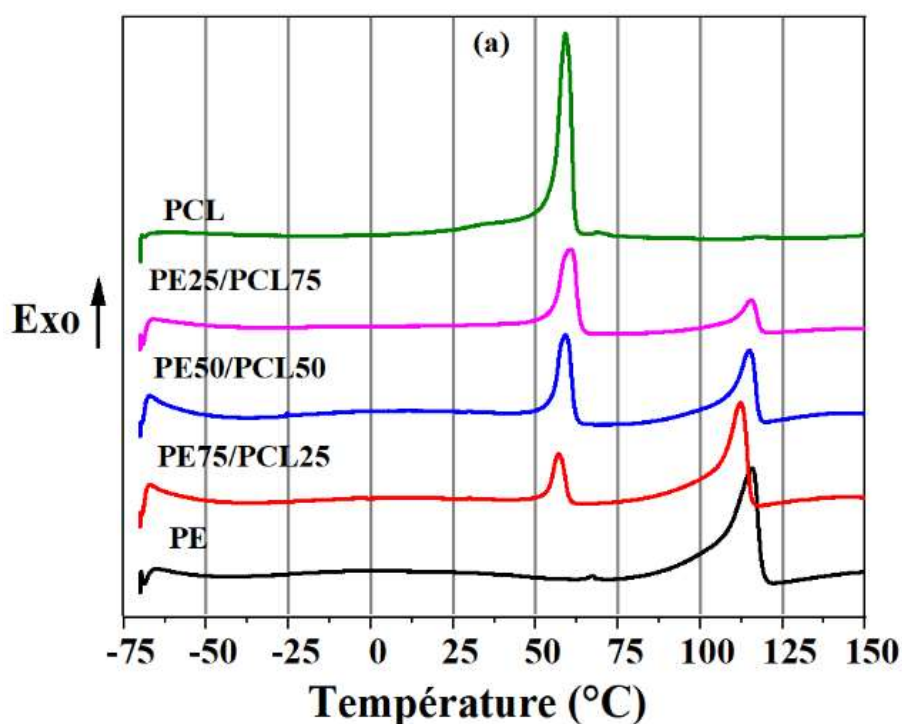


Figure IV.7: Réactions du groupe époxy du GMA avec les groupes terminaux (a) hydroxyle et (b) carboxyle du PCL [16]

VI.A.3. Caractérisation thermique des mélanges par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

Les thermogrammes DSC correspondant aux deuxièmes cycles de chauffage et de refroidissement des PE, PCL, PE/PCL et PE/EGMA/PCL sont illustrés dans les **Figures IV.8** et **9** alors que les caractéristiques thermiques de toutes les compositions sont reportées dans le **tableau IV.1**.



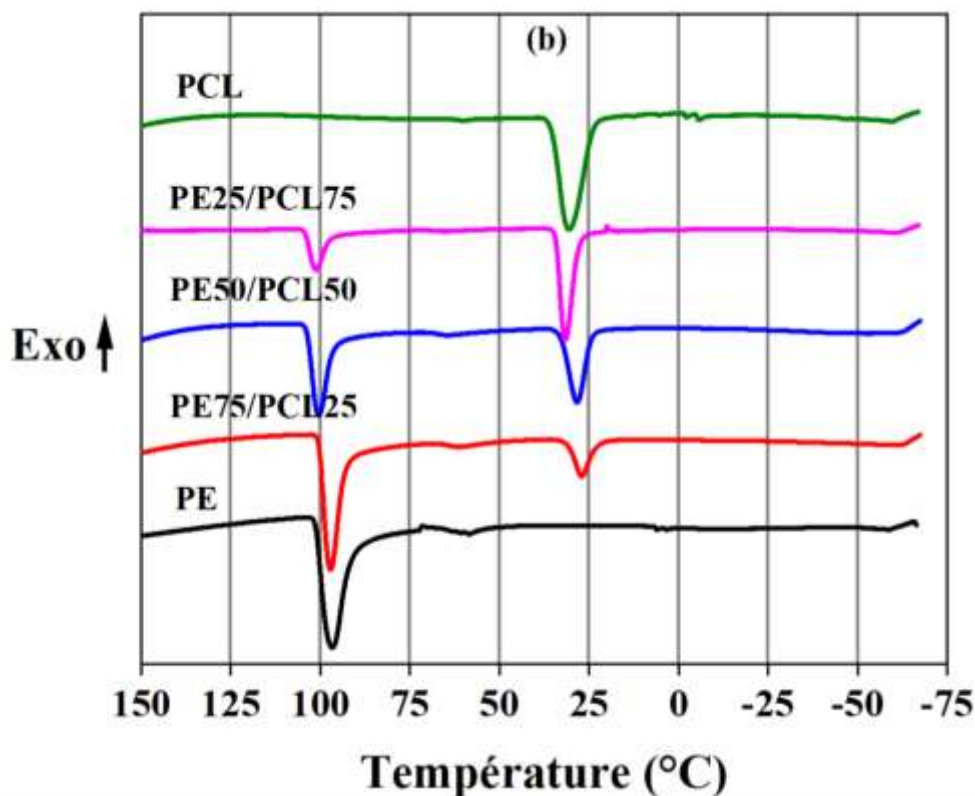


Figure IV.8: Thermogrammes de (a) seconde chauffe, (b) courbes de refroidissement enregistrées à un vitesse de balayage de 10 °C/min pour PE, PCL et les mélanges binaires PE/PCL.

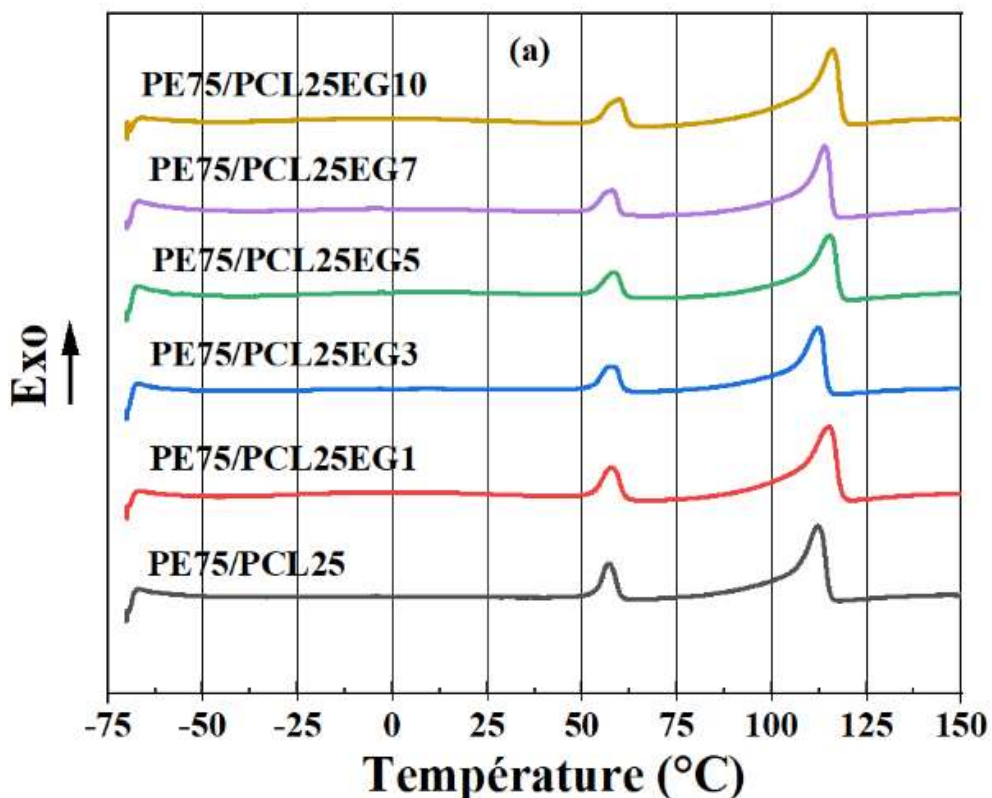
Les thermogrammes des homopolymères, PE et PCL, montrent respectivement des pics endothermiques à 106 °C et 55 °C correspondant à la fusion (**figure IV.8 (a)**) et des pics exothermiques à 101°C et 35 °C correspondant à la cristallisation (**figure IV.8 (b)**) se produisant dans les phases cristallines. De plus, les thermogrammes des mélanges PE/PCL présentent des pics exothermiques et d'autres endothermiques correspondants à la fusion et à la cristallisation des homopolymères. Cependant, dans le cycle de chauffage (**Figure IV.8 (a)**), la température de fusion (T_f) du PE augmente progressivement avec l'incorporation de PCL de 106°C (PE75/PCL25) à 111°C (PE25/PCL75). Les cycles de refroidissement des mélanges PE/PCL, quant à eux, présentent deux pics de cristallisation, le premier dans la plage de -101 °C à -104 °C, et le second entre -31 °C et 34 °C qui peuvent être attribués au PE et PCL, respectivement.

D'après les données reportées dans le **tableau IV.1**, une légère augmentation de la température de cristallisation (T_c) du PE ainsi qu'une diminution de T_c et l'enthalpie de PCL ont été observées dans les mélanges binaires PE/PCL. Cela est dû au fait que le PE cristallise à

Chapitre IV : Résultats expérimentaux, analyses et discussions

des températures plus élevées que le PCL ce qui pourrait créer par la suite un certain confinement sur les chaînes de PCL et favoriser leurs cristallisations dans des petits volumes. En effet, les chaînes du PCL pourraient subir des effets de confinement créés par la structure lamellaire de PE [17]. Une approche semblable a été mentionnée par **Sakurai et al.** [18] qui ont rapporté dans un autre système similaire le comportement de cristallisation du copolymère PCL-b-PE. Ils ont constaté que le PCL cristallisait dans la structure cristalline lamellaire du polyéthylène et selon la fraction de ce dernier l'alignement des cristaux de PCL pouvait être parallèle ou perpendiculaire aux lamelles.

Une certaine compatibilité entre les chaînes PCL et PE peut être discernée à la suite de la diminution du degré de cristallinité (X_c) des phases PE et PCL dans les mélanges par rapport à celles des homopolymères purs. Différentes explications ont été proposées dans la littérature pour comprendre ce comportement [19].



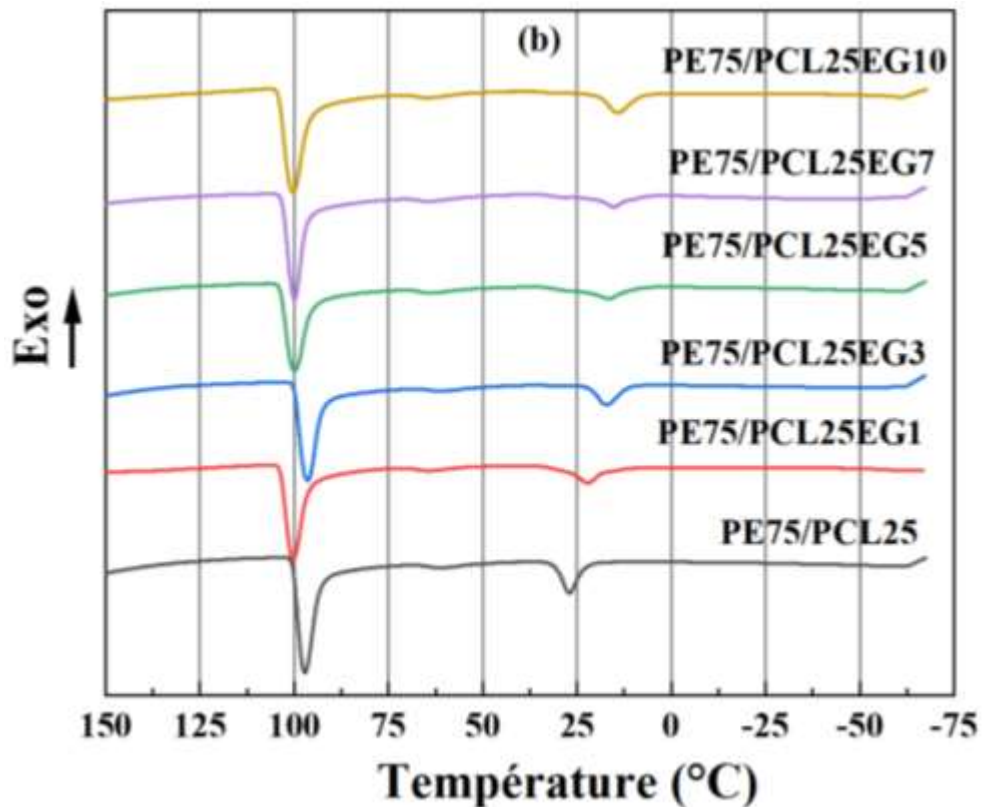


Figure IV.9: Thermogrammes DSC des rampes de (a) chauffage et (b) refroidissement pour les mélanges PE75/PCL25 en présence d'EGMA.

Dans les thermogrammes des mélanges ternaires PE75/PCL25 avec EGMA, présentés dans **figure IV.9**, des comportements thermiques similaires à ceux des mélanges PE/PCL sont repérés, à l'exception d'un changement des intensités des pics relatifs au PCL. Ainsi, l'ajout d'EGMA entraîne une augmentation des températures de fusion et cristallisation du PE et une diminution de la température de cristallisation du PCL. De plus, d'après le tableau ci-dessous (**tableau IV.1**), les valeurs du taux de cristallinité (X_c) de PE75/PCL25/EG1 sont avérées similaires par rapport à PE75/PCL25. Cependant, à 5 pcr d'EGMA, ce taux a fortement diminué pour le PE, ce qui pourrait être attribué à la formation d'interface par la réaction entre le cycle époxy d'EGMA et les groupes terminaux hydroxyle de PCL lors du mélange en fusion. Cette interface peut contribuer à modifier l'adhésion interfaciale entre PE et PCL, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus dans la littérature [20].

Chapitre IV : Résultats expérimentaux, analyses et discussions

Tableau IV.1 : Caractéristiques thermiques des mélanges PE/PCL et PE/EGMA/PCL

Formulations	Cycle de chauffage				Cycle de refroidissement				X _c (%)	
	PE		PCL		PE		PCL		PE	PCL
	T _f ±0.1(°C)	ΔH _f (J/g)	T _f ±0.1(°C)	ΔH _f (J/g)	T _c ±0.1(°C)	ΔH _c (J/g)	T _c ±0.1(°C)	ΔH _c (J/g)		
PE	106	64.99	/		101	64.32	/	/	22.17	/
PE75/PCL25	107	47.78	54	11.56	100	47.41	31	13.53	21.73	33.14
PE50/PCL50	109	30.35	55	25.51	103	30.23	33	27.57	20.70	36.57
PE25/PCL75	111	12.11	56	34.86	104	13.59	34	39.11	16.52	33.31
PCL	/	/	55	54.14	/	/	35	55.72	/	38.81
PE75/PCL25EG1	108	47.80	54	11.91	104	56.82	28	18.47	21.47	34.15
PE75/PCL25EG3	108	45.22	55	11.98	103	55.07	25	12.88	20.57	34.35
PE75/PCL25EG5	108	41.23	53	11.88	104	52.71	23	9.31	18.75	34.06
PE75/PCL25EG7	108	41.30	53	11.36	103	50.49	20	11.14	18.78	32.57
PE75/PCL25EG10	110	41.35	54	9.87	104	-43.49	18	10.13	18.81	28.30

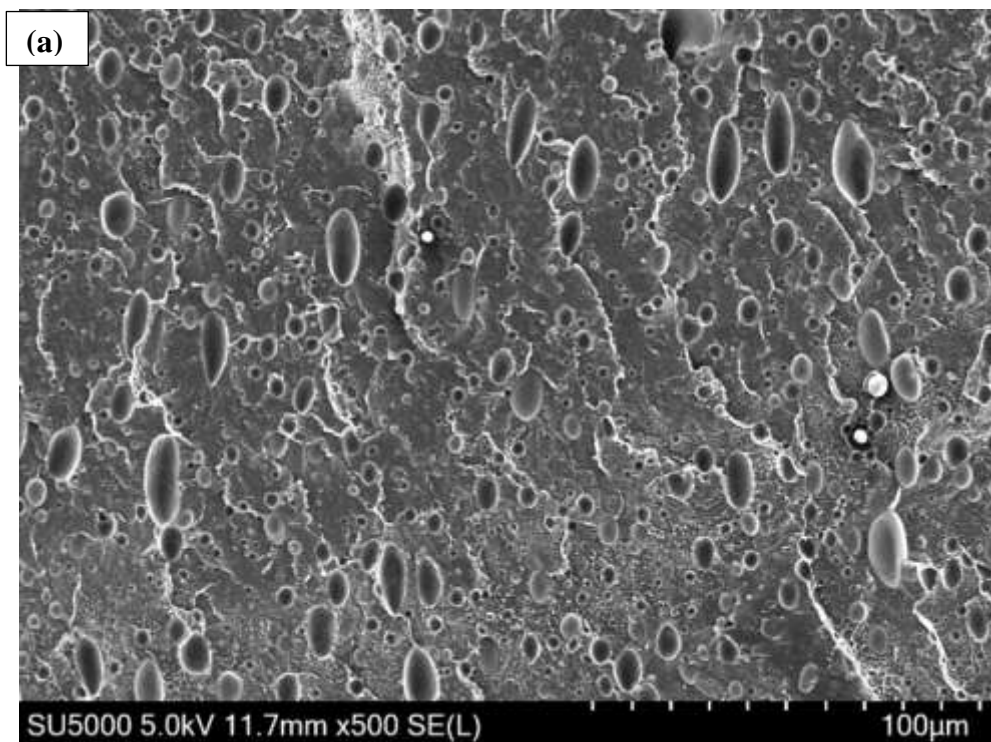
VI.A.4. Observation de la morphologie par microscopie MEB :

Afin de compléter les informations obtenues dans les paragraphes ci-dessus, les mélanges ont été observés par la microscopie électronique à balayages (MEB), dont les images sont illustrées dans les **figures IV.10 et 11**.

La **figure IV.10** représente les images de la microscopie électronique à balayage des surfaces cryofractures des différentes compositions du mélange PE/PCL. Ces images montrent bien l'existence de deux zones différentes pour toutes les compositions de mélange.

Les micrographies de la composition PE75/PCL25 (a) et PE25/PCL75(c) montrent des domaines sphériques (nodules), correspondant à la phase dispersée, tandis que les régions sombre correspondent à la matrice. En effet lorsque le pourcentage de PE ou PCL est égale à 25%, ce dernier constitue une région dispersée dans la matrice, des images semblables ont été obtenue dans d'autre étude [4].

D'autre part, la micrographie du mélange PE50/PCL50 (b) révèle une morphologie co-continue, c'est-à-dire les deux polymères constituent deux phases continues dans le mélange.



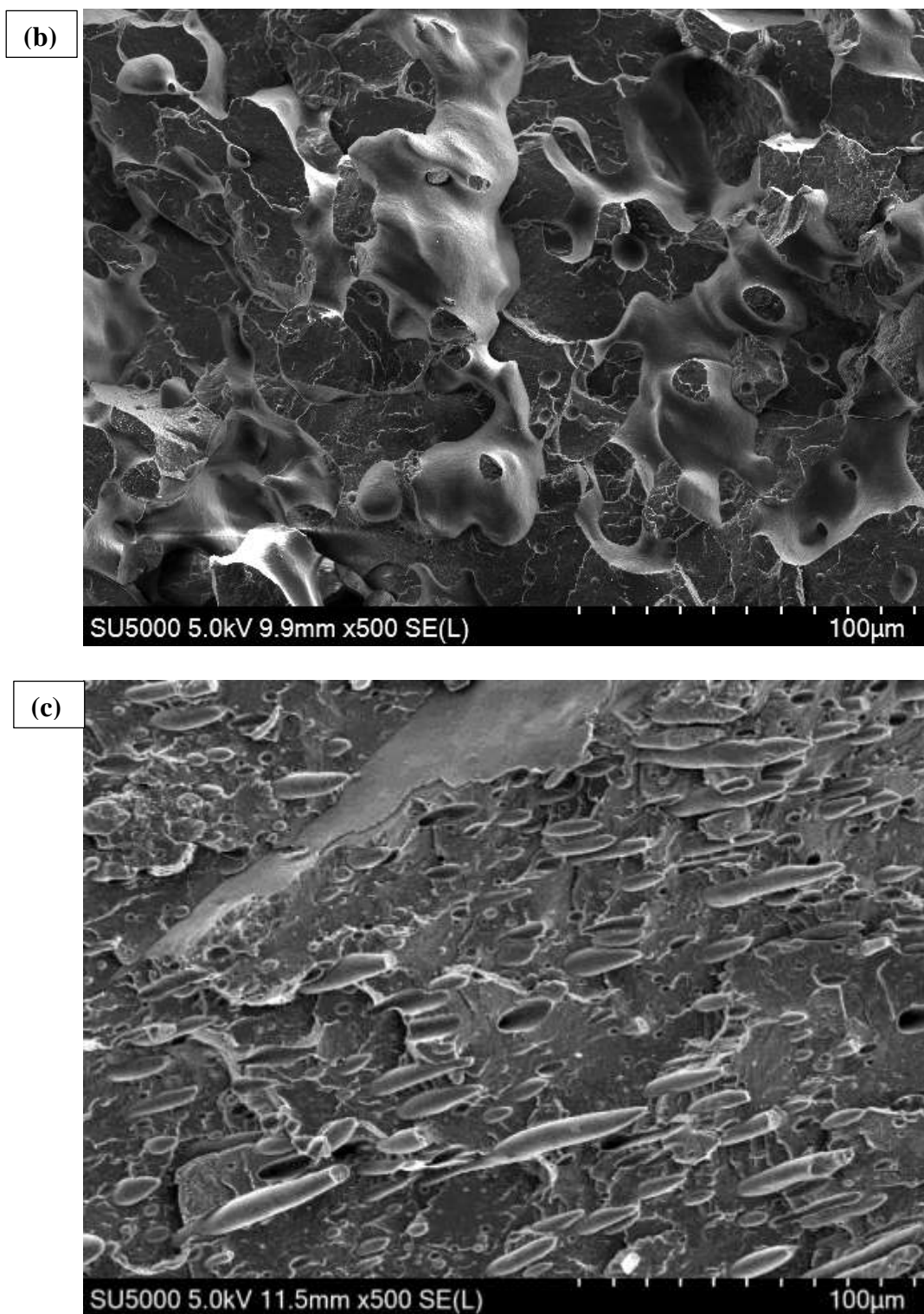
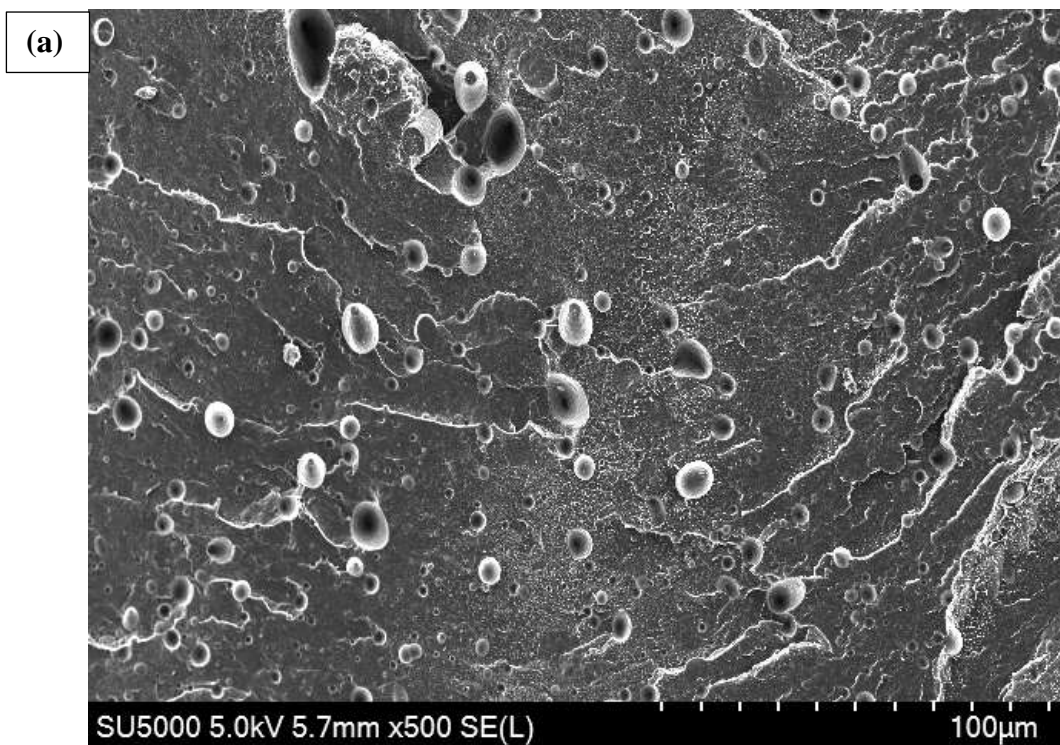


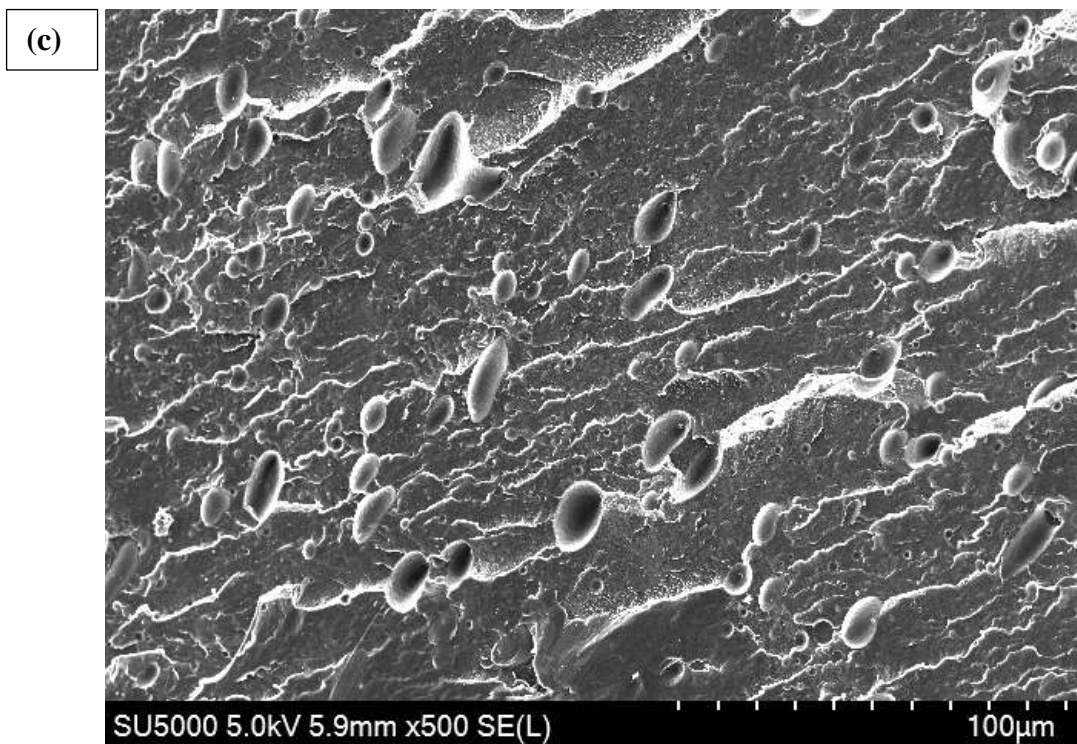
Figure IV.10: Micrographies MEB de la surface fracturée des mélanges (a) PE75/PCL25, (b)PE50/PCL50 (c)PE25/PCL75

Chapitre IV : Résultats expérimentaux, analyses et discussions

En ce qui concerne l'effet du compatibilisant sur la morphologie de mélange PE75/PCL25, la comparaison des différentes micrographies montre des changements dans la morphologie des mélanges (**figure IV.11**). A des faibles teneuses d'EGMA (1, 3,5 et 7 pcr), la dimension des nodules du PCL est considérablement réduite et la phase dispersée devient plus déformée et moins discernable, cet effet est encore plus prononcé avec l'incorporation de 5 pcr d'EGMA. Lorsque le taux de l'EGMA atteint 10 pcr un système triphasique est obtenue ou le compatibilisant se comporte comme une phase tierce.

Das et al. [21] avaient signalé que l'ajout de 5 % en poids de PE-g-MA pouvait réduire la taille et la dispersion du PEBD en tant que deuxième phase sur les mélanges PA6/PEBD. Cet effet est principalement attribué à la formation d'un copolymère sur les régions d'interface qui réduit la coalescence des particules de PEBD.





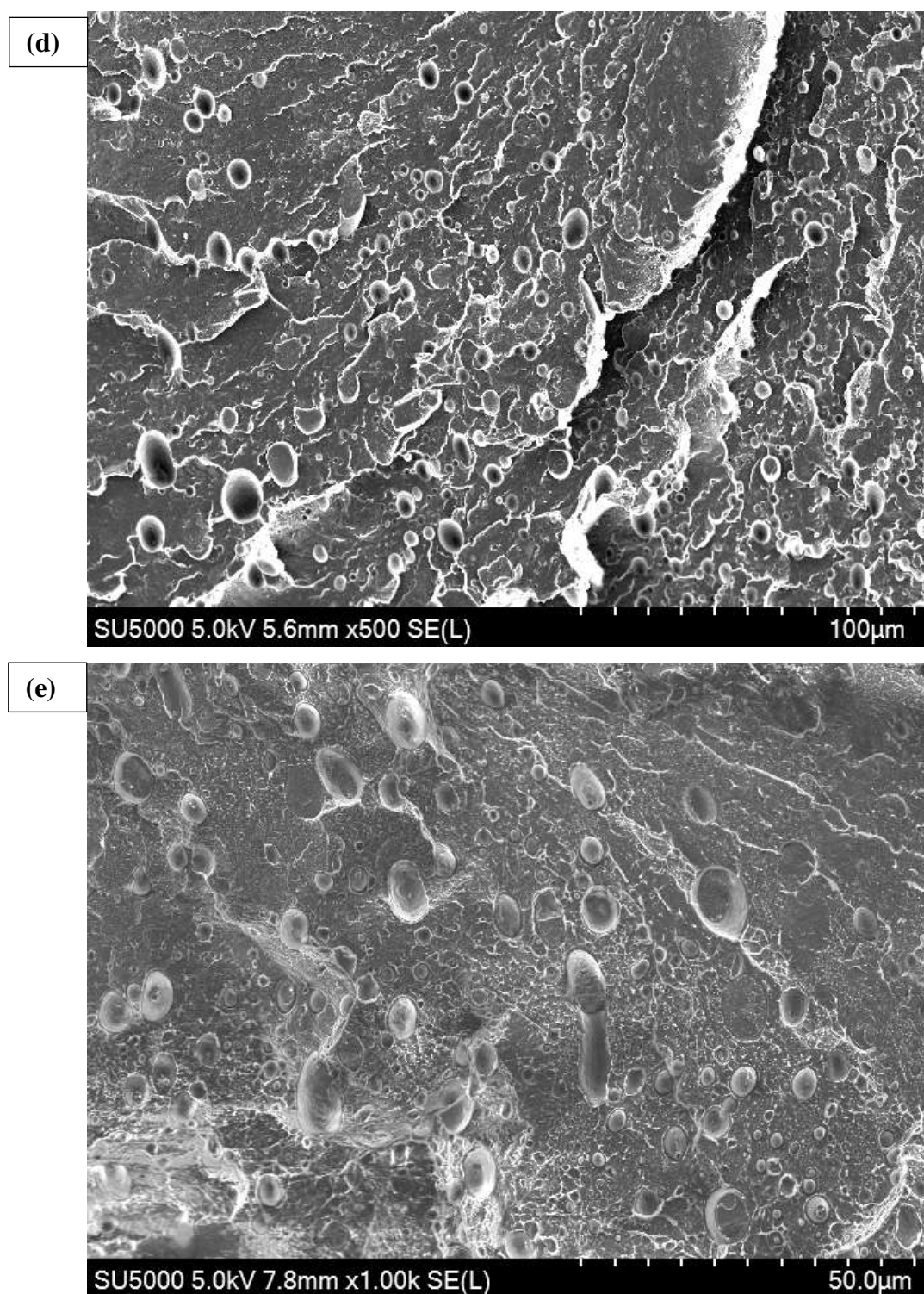


Figure IV.11: Morphologie du mélange PE75/PCL25 avec différents taux d'EGMA a) PE75/PCL25EG1, b) PE75/PCL25EG3, c) PE75/PCL25EG5, d) PE75/PCL25EG7, e) PE75/PCL25EG10

IV.A.5. Essais de traction uni axiale

Les propriétés mécaniques du PE, PCL et leurs mélanges ont été évaluées en effectuant des tests de traction à la rupture à température ambiante. Les résultats sont représentés dans la **figure IV.12** et le **tableau IV.2**

Selon la **figure IV.12**, sous la contrainte de traction, le PE présente un comportement typiquement ductile caractérisé par un module d'élasticité de l'ordre de 257 MPa et un allongement a la rupture de l'ordre de 491 %. En revanche, le PCL exhibe un niveau de déformation plastique très élevé et a montré un allongement de l'ordre de 879 %. Ce comportement était dû à la nature flexible du PCL avec un module d'élasticité de 409 MPa, qui nécessite un degré élevé de déformation avant rupture.

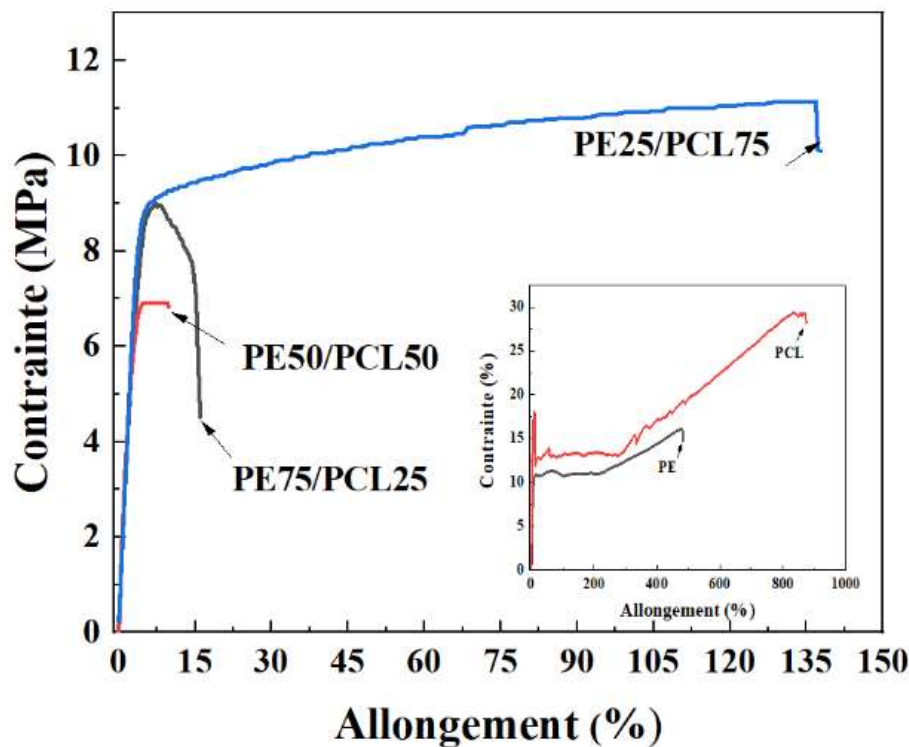


Figure IV.12: Comportements mécaniques en traction de PE, PCL et leurs mélanges

La nature du comportement des mélanges PE/PCL est purement rigide avec une déformation à la rupture relativement faible par rapport à celle de PE et PCL, à l'exception du mélange PE25/PCL75 qui a montré une capacité d'allongement importante avant la rupture ($\epsilon_r=136\%$).

Chapitre IV : Résultats expérimentaux, analyses et discussions

L'étude des propriétés mécaniques des mélanges nous a permis de compléter les informations issues des analyses morphologiques précédentes. Le **tableau IV.2** résume les valeurs moyennes des propriétés mécaniques (module de Young, allongement à la rupture, maximale et la contrainte à la rupture) des différents mélanges.

D'après le **tableau IV.2**, l'incorporation de PCL conduit à la diminution de la contrainte maximale et de la contrainte à la rupture des mélanges qui atteignent les valeurs les plus faibles, de 7,06 MPa et 6,83MPa, respectivement, pour la composition PE50/PCL50.

Une diminution du module d'élasticité pour les compositions PE75/PCL25 et PE50/PCL50 a été notée contrairement au mélange PE25/PCL75 qui a montré une valeur supérieure qui est de l'ordre de 287.02 MPa. Cette valeur excède même celle de PE pur.

La variation de l'allongement à la rupture des mélanges PE/PCL reflète une perte considérable de ductilité à l'exception du mélange PE25/PCL75 qui montre une augmentation significative de l'allongement à la rupture de 135.78%. Ces observations confirment l'absence d'interaction interfaciale entre le PE et le PCL.

Tableau IV.2 : Propriétés mécaniques de PE, PCL, et leurs mélanges

Matériaux	Module de Young E (MPa)	Allongement à la rupture ϵ_r (%)	Contrainte maximale (MPa)	Contrainte à la rupture σ_r (MPa)
PE	257.44±9.03	491.18±7.96	16.44±0.44	15.36±0.69
PE75/PCL25	228.87±6.29	16.05±1.90	9.29±0.42	5.83±1.44
PE50/PCL50	213.30±2.83	9.35±0.43	7.06±0.33	6.83±0.5
PE25/PCL75	287.02±3.95	135.78±1.94	10.31±0.84	9.76±1.29
PCL	409.30±4.68	879.04±6.67	30.68±1.12	29.87±1.08

La **figure IV.13** illustre les courbes contrainte-déformation obtenues pour le mélange PE75/PCL25 compatibilisé avec différent taux d'EGMA. Les variations des valeurs moyennes des propriétés de traction (allongement a la rupture, contrainte à la rupture, contrainte maximale et module d'élasticité) sont présentées dans le **Tableau IV.3**.

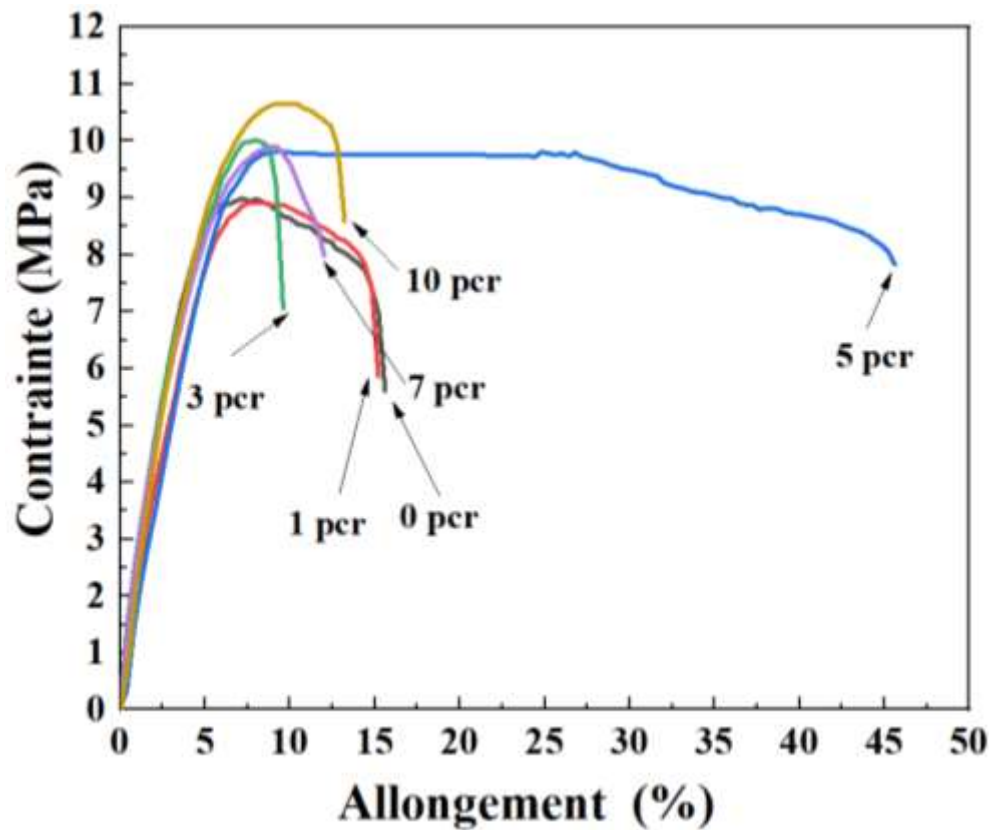


Figure IV.13: Comportements mécaniques en traction des mélanges compatibles

Tableau IV.3 : Propriétés mécaniques des mélanges compatibles

Matériaux	Module de Young E (MPa)	Allongement à la rupture ϵ_r (%)	Contrainte maximale (MPa)	Contrainte à la rupture σ_r (MPa)
PE75/PCL25	228.87±6.29	16.05±1.90	9.29±0.42	5.83±1.44
PE75/PCL25EG1	225.14±4.14	14.6±0.84	9.75±0.19	6.25±0.71
PE75/PCL25EG3	207.66±4.75	8.89±0.60	10.24±0.48	7.38±0.50
PE75/PCL25EG5	230.56±5.89	45.62±1.46	10.83±0.10	7.71±0.12
PE75/PCL25EG7	200.56±6.44	12±3.11	10.04±0.41	7.52±0.52
PE75/PCL25EG10	201.01±5.01	13.34±0.61	10.71±0.29	10.71±0.29

Les données du **tableau IV.3** montrent que le module d'élasticité diminue avec l'ajout de 1 pcr d'EGMA, cependant pour le mélange contenant 5 pcr d'EGMA, une légère

amélioration de la valeur de module a été observée. Ceci pourrait être dû à la nature caoutchoutique du copolymère qui conféré au mélange une plus grande souplesse.

D'autre part, une augmentation significative de l'allongement à la rupture est notée pour une teneur de 5 pcr d'EGMA où elle passe de 16% (sans compatibilisant) à 45% avec EGMA. Ce résultat est en cohérence avec l'étude de **Ferreira et al. [22]** qui ont observé une amélioration de l'allongement à la rupture de mélange PLA/Bio PE compatibilisé. Ils ont attribué l'augmentation de cette propriété à l'amélioration du transfert de contraintes entre la matrice et la phase dispersée des systèmes étudiés due à l'amélioration des interactions entre les groupes chimiques présents dans les compatibilisants.

D'après les résultats de la variation de la contrainte maximale et la contrainte à la rupture, on constate que ces grandeurs ne sont pas affectées par l'incorporation de l'EGMA, mêmes résultats sont trouvés par **de Souza Morais et al. [16]** dans leur étude sur le mélange PS/PCL avec E-GMA et EMA-GMA. Ils ont constaté que l'introduction du compatibilisant E-GMA et EMA-GMA dans le système PS/PE n'a pas amélioré la résistance à la traction et la valeur de résistance à la traction était analogue à celle enregistrée pour le système non compatibilisé.

Nous avons présenté dans la première partie de ce chapitre les résultats des principales caractéristiques des mélanges PE/PCL et PE/EGMA/PCL afin de bien connaître les propriétés représentatives des différents mélanges préparés avant les traitements.

Après observation générales de ces résultats, les compositions PE75/PCL25, PE75/PCL25EG1 et PE75/PCL25EG5 ont été retenue pour la suite de l'étude.

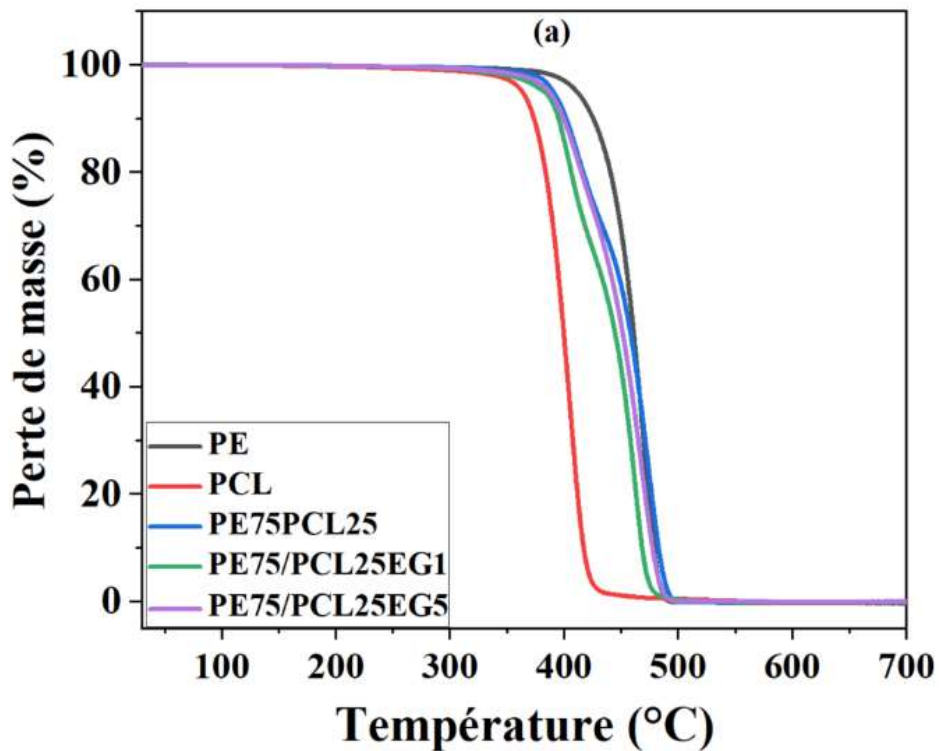
IV.A.6. Evaluation de la stabilité thermique des mélanges (ATG) :

La dégradation thermique est un facteur très important dans l'élaboration des mélanges. Ce facteur est lié fortement aux températures utilisées dans la mise en œuvre des mélanges. L'analyse thermogravimétrique (ATG) est la bonne méthode pour examiner le processus de dégradation des matériaux.

Les résultats de l'analyse ATG des homopolymères et des différents mélanges sont illustrés dans la **figure IV.14** et dans le **tableau IV.4**. La température notée « T_{onset} » est la température correspondant à 5 % de perte de masse, « T_f » coïncide avec la température de fin de dégradation, et « T_{dmax} » représente la température correspondant au maximum de perte de masse.

Chapitre IV : Résultats expérimentaux, analyses et discussions

Il est à noter que la dégradation thermique du PE et du PCL se fait en une seule étape. En effet, un palier est observé dans le domaine de température allant de l'ambient jusqu'à la température de début de décomposition. Au-delà de cette température de début de décomposition, on note une chute brutale de la masse, chose qui est attribuée à la dégradation des polymères. Le PE commence la dégradation à environ $T_{\text{onset}} = 411$ °C et se termine à environ $T_f = 496$ °C, tandis que le PCL commence le processus de dégradation à $T_{\text{onset}} = 367$ °C, se terminant à $T_f = 448$ °C. La **figure IV.14 (a)** ainsi que les valeurs du **tableau IV.4** indiquent que le PE est thermiquement plus stable que le PCL, car il se dégrade à des températures plus élevées.



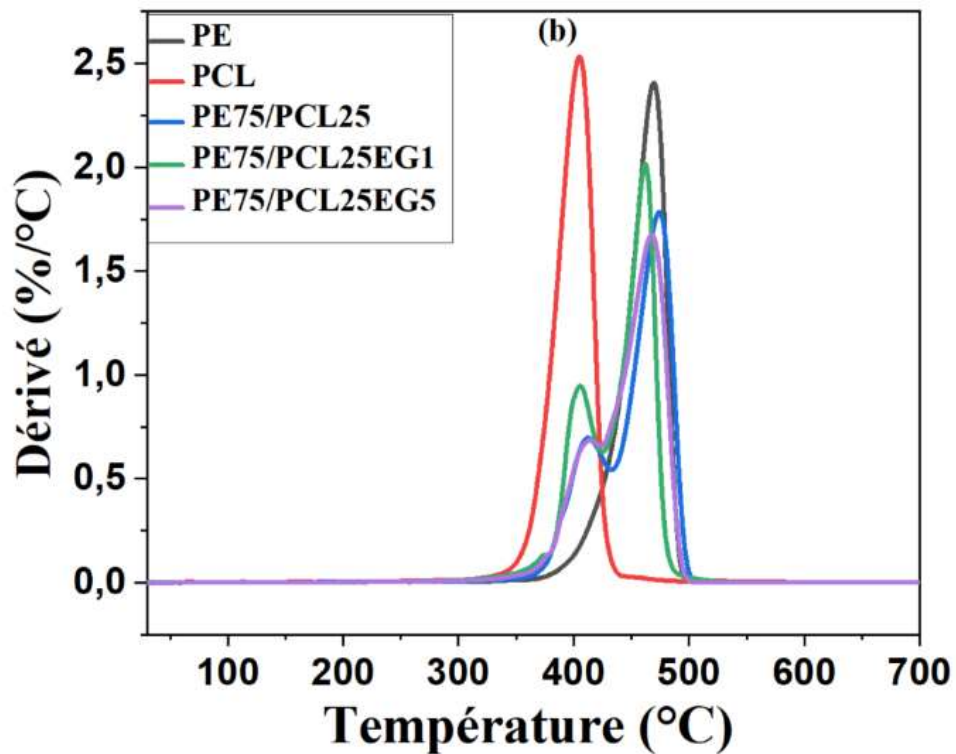


Figure IV.14: Thermogrammes a) TGA et b) DTA de PE, PCL et leurs mélanges.

Les thermogrammes des mélanges PE75/PCL25 montrent un comportement de dégradation thermique intermédiaire entre PE et PCL avec une température de décomposition comprise entre celles de PE et PCL.

Tableau IV.4: Paramètres de décomposition thermique du PE, PCL et de leurs mélanges

Samples	T_{onset} (°C)	T_{dmax1} (°C)	T_{dmax2} (°C)	T_f (°C)
PE	411	/	469	496
PCL	367	409		448
PE75/PCL25	390	409	475	487
PE75/PCL25EG1	382	404	462	484
PE75/PCL25EG5	387	407	469	489

Chapitre IV : Résultats expérimentaux, analyses et discussions

Le mélange binaire PE75/PCL25 présente un processus de décomposition à deux étapes qui est traduit par l'existence de deux pics principaux apparus à 409°C et 475°C, qui peuvent être attribués aux processus de décomposition de PCL et PE, respectivement.

De même, deux étapes de décomposition sont observées lorsque l'EGMA est incorporé dans le mélange PE75/PCL25 (**figure IV.14**). Les valeurs du **tableau IV.4** montrent que l'ajout d'EGMA dans le mélange a légèrement modifié la T_{onset} et T_f par rapport au mélange PE75/PCL25 non compatibilisé. Cette petite variation est probablement dû aux interactions accrues entre les groupes époxy de l'EGMA et les groupes hydroxyle et ou / carbonyle de la PCL. Un comportement similaire a été observé par **GonzalezNúñez et al. [23]** qui ont également étudié le comportement de dégradation des mélanges PA6/LLDPE à l'aide d'un agent compatibilisant.

PARTIE B: Mélanges Ox-PE et Ox-PE/PCL

IV.B.1. Analyse structurale par ATR-IRTF :

IV.B.1.1. Spectroscopie Infrarouge des Pro-oxydants :

Les spectres infrarouges des pro-oxydants sont représentés dans **la figure IV.15**. Les spectres IRTF de tous les pro-oxydants montraient les principales bandes d'absorption des métaux de transition, situées aux environs de 1560 cm^{-1} - 1522 cm^{-1} et le pic d'absorption vers 3000 cm^{-1} indiquant la présence des vibrations asymétriques du carboxylates liée à l'ion métallique [24].

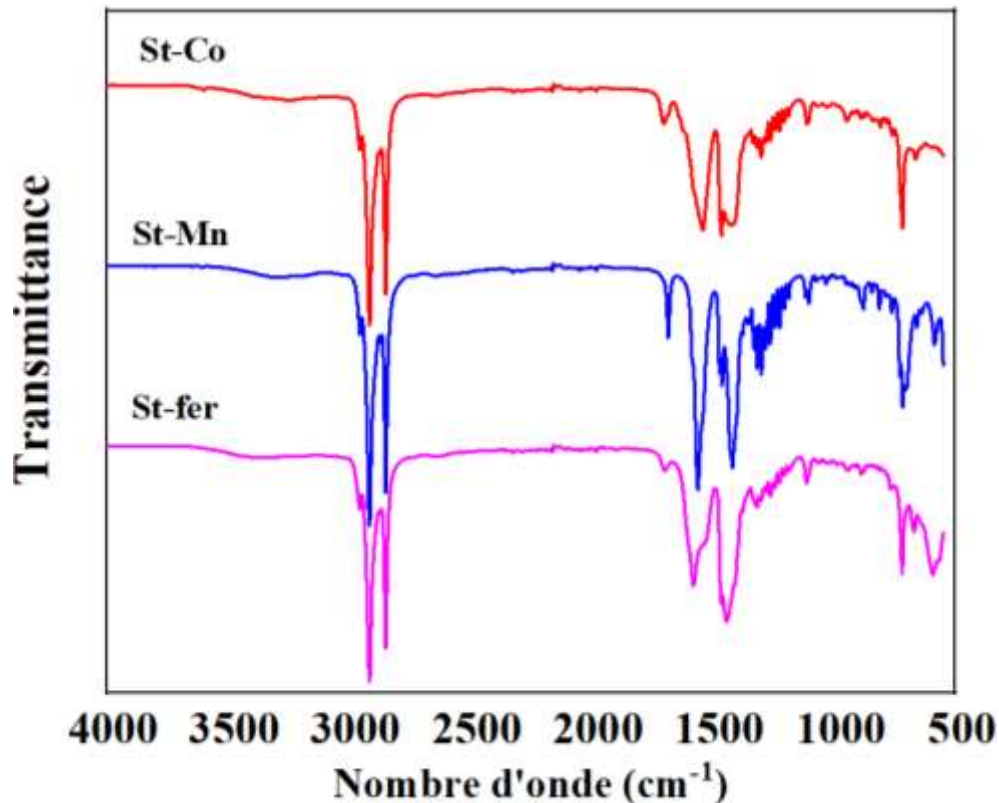
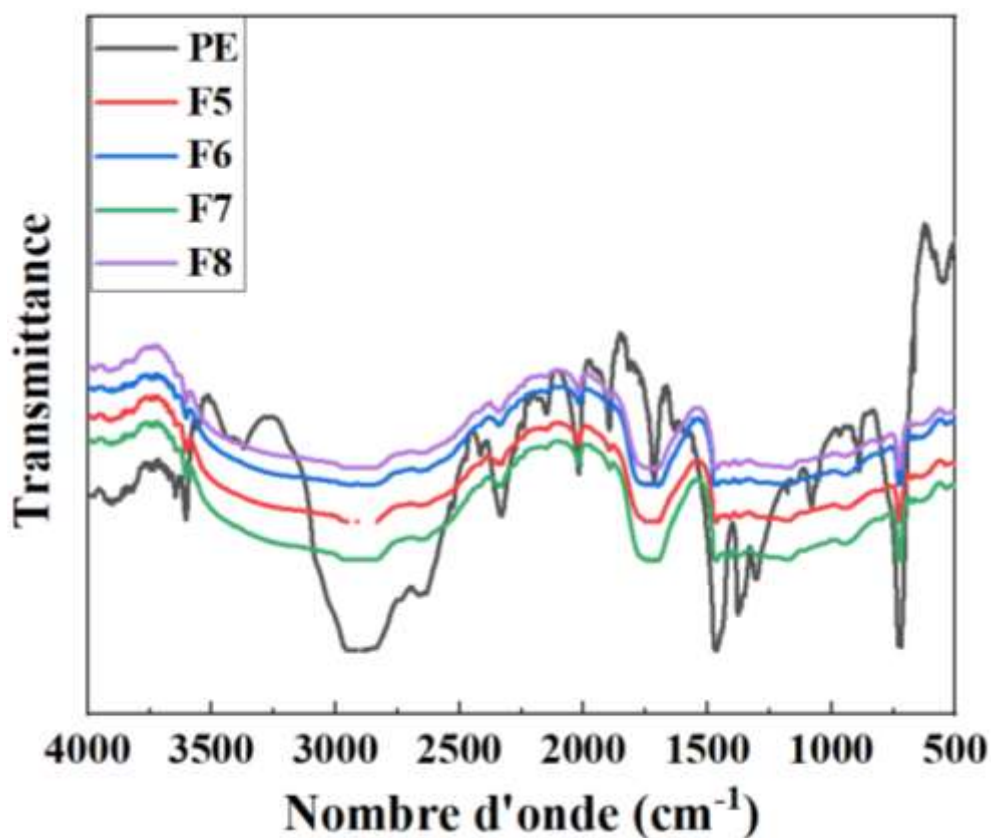
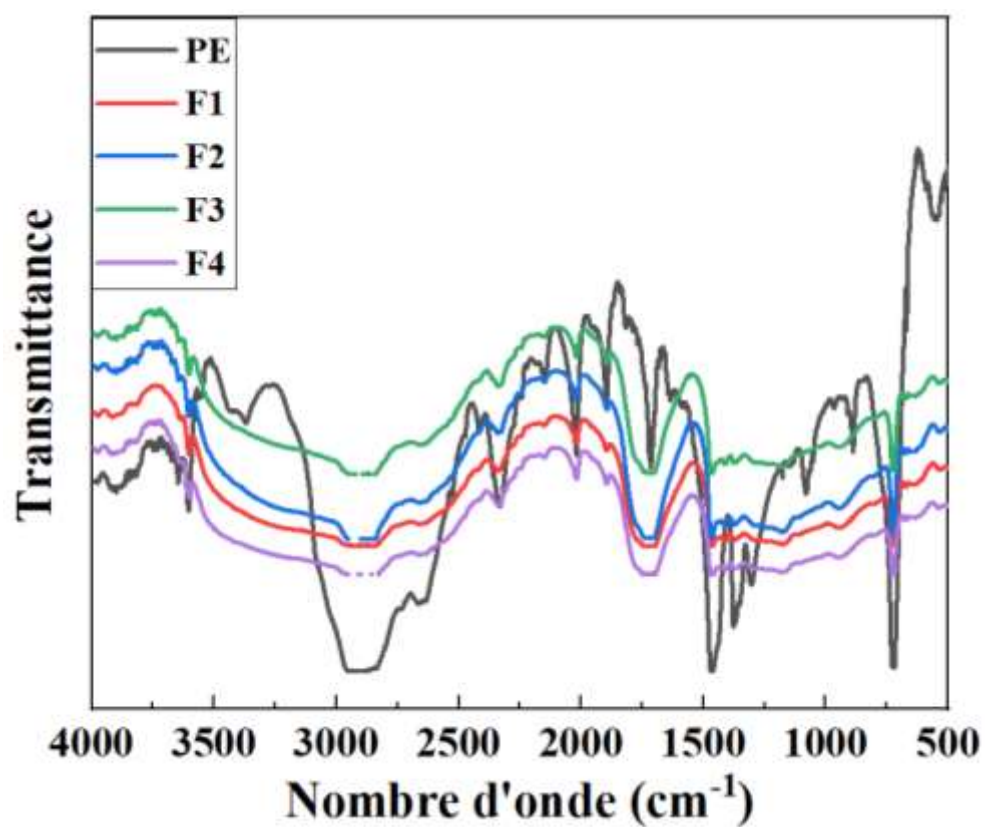


Figure IV.15: Spectres IRTF des Pro-oxydants

VI.B.1.2. Suivi de la thermo-oxydation des mélanges PE/Pro-oxydants

Les résultats de l'analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) de tous les films PE /Pro-oxydants après 10 jours de thermo-oxydation à 70 °C sont illustrés par **la figure IV.16**.



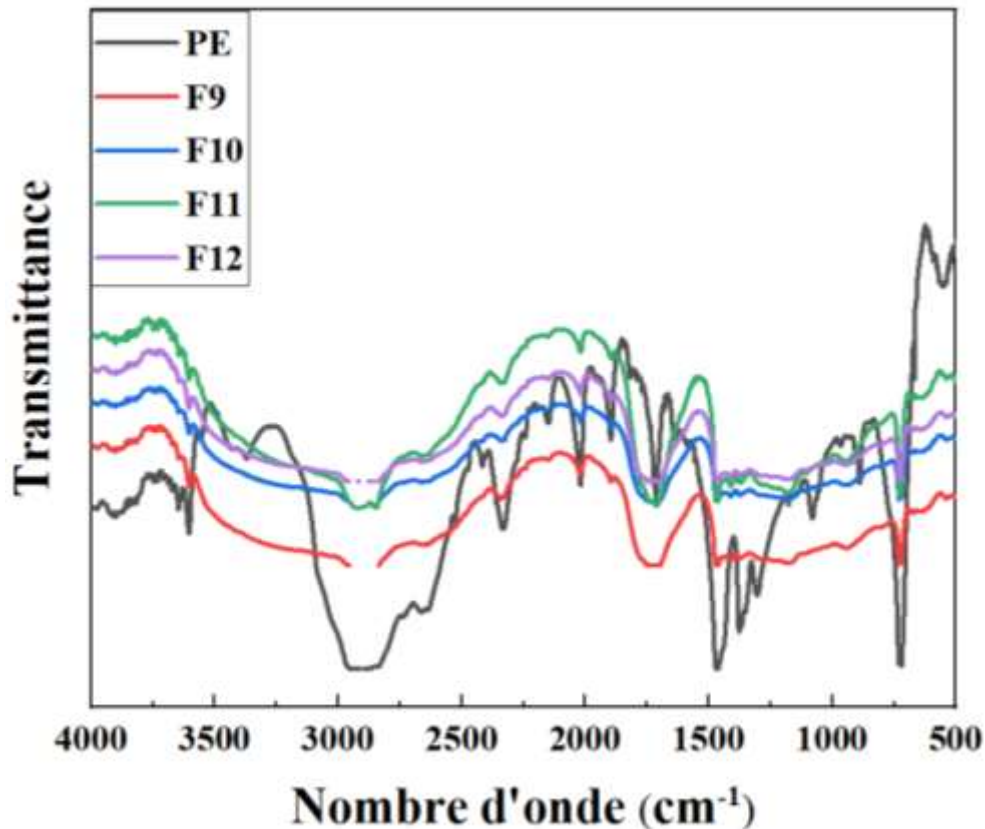


Figure IV.16: Spectres IR- des films PE et PEBD/Pro-oxydants après 10 jours de thermo-oxydation à 70°C

Le PE pur est resté stable à la thermo oxydation, même après une exposition à 10 jours. Le spectre IRTF du polyéthylène n'exhibe aucun changement suite à son vieillissement thermique à 70°C, contrairement aux mélanges PE/Pro-oxydants dont les spectres montrent des changements plus significatifs dans les régions du carbonyle (1700–1800 cm^{-1}), les CH_2 de la zones amorphes (1100-1400 cm^{-1}) et de l'hydroxyle (3100-3600 cm^{-1}). Tous les spectres de mélanges PE/Pro-oxydants sont similaires, seulement les intensités des bandes d'absorption qui diffèrent.

Ces observations démontrent que les échantillons PE/Pro-oxydants subissent une oxydation induit par l'énergie absorbé sous forme de chaleur ce qui a provoqué la décomposition de la chaîne, et par conséquent, la génération des principaux produits d'oxydation :

- ✓ Dans la zone de 3100 à 3600 cm^{-1} , apparition et élargissement d'une large bande d'absorption centrée autour de 3400 cm^{-1} , attribuée à la formation de groupes OH des hydro peroxydes, des alcools et des acides carboxyliques.

Chapitre IV : Résultats expérimentaux, analyses et discussions

- ✓ La région entre 1690 et 1760 cm^{-1} , comprend une bande à 1718 cm^{-1} que l'on peut attribuer à la vibration des liaisons C=O de nombreux composés carbonyles potentiels notamment : aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, esters et lactones. L'apparition de cette bande en même temps que celle entre 3100 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} pourra confirmer que le OH de l'acide carboxylique est le groupe fonctionnel qui a le plus contribué à l'accroissement des pics de cette région (région hydroxyle).
- ✓ Des changements considérables dans la région vinyle, entre 1120 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} , les bandes vers 1177 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} sont attribuées aux différentes vibrations d'élongation C-O-C des groupes esters.
- ✓ Une croissance lente des petites bandes d'absorption situées à 965, 910 et 888 cm^{-1} , respectivement, caractéristiques des insaturations vinylène, vinyle et vinylidène a été observé. Ces derniers sont initialement présents en faible concentration sous forme de défauts structuraux dans la matrice PE. Ces observations sont en accords avec la littérature [25–30].

Le mécanisme de la dégradation thermo-oxydative du PE catalysée par Pro-oxydants est décrit par de nombreux chercheurs scientifiques (montre aussi dans le chapitre II), comme étant un mécanisme radicalaire (radicaux libres) des hydroperoxydes formés par la réaction du polymère avec l'oxygène. L'activité catalytique du métal permet la décomposition de ces peroxydes et la formation d'intermédiaires réactifs. L'oxydation du PE conduit à l'accumulation de groupes carbonyles.

Dans leur étude, **Yamada-Onodera et al.** [31] ont conclu que les chaînes du PE sont dégradées en molécules plus courtes par le processus de β -oxydation, la lumière UV ou la présence d'un agent oxydant accélérera la biodégradation du PE.

Aldas et al. [32] ont démontré que l'ajout d'additifs oxo-dégradatifs dans le LDPE entraînait une dégradation par oxydation, les preuves FTIR ont montré la génération d'hydroperoxydes et de groupes carbonyle.

Chapitre IV : Résultats expérimentaux, analyses et discussions

IV.B.1.3. Indice de carbonyle :

La dégradation résultante du vieillissement thermo-oxydatif est quantifiée par l'indice carbonyle (IC). Ce dernier est calculé pour toutes les formulations de PE et PE/Pro-oxydants préparés.

Les variations de l'indice carbonyle en fonction du temps de thermo-oxydation à 70°C sont illustrées dans le **tableau IV.5**

Tableau IV.5: Evolution de l'indice (IC) de carbonyle en fonction du temps de thermo-oxydation

Temps (Jours) / Formulations	0	4	6	10
F1	0.11	1.62	6.26	7.79
F2	0.09	1.81	6.18	7.48
F3	0.08	1.22	3.62	6.77
F4	0.08	1.72	4.27	5.91
F5	0.07	2.38	5.49	8.43
F6	0.06	2.10	6.06	5.60
F7	0.08	1.81	5.83	5.05
F8	0.10	1.72	5.62	5.88
F9	0.10	2.13	5.77	6.70
F10	0.11	2.19	6.00	6.59
F11	0.10	2.90	6.82	7.16
F12	0.09	2.44	4.69	6.80

Le PE seul n'a montré aucune évolution de l'indice carbonyle durant tout le temps de vieillissement à 70 °C.

Les résultats obtenus supposent que la thermo-oxydation du PE /pro-oxydants est caractérisée par une période d'induction au cours de laquelle l'absorption de la chaleur responsable de la formation de produits d'oxydation à un taux très faible. Avec l'augmentation du temps, dès le quatrième jour d'exposition, le taux de formation de produits intermédiaires augmente, ce qui entraîne une augmentation rapide de la concentration en groupes carbonyles.

Chiellini et al. [33] ont démontré l'étude d'oxydation thermique accélérée sur des PEBD contenant 10 à 15 % en poids de deux qualités différentes de mélange maître des Pro-oxydants dans un four à 55 et 70 °C. Le comportement d'oxydation thermique a été surveillé par des modifications des indices de carbonyle. Ils ont conclu que l'augmentation de l'indice de carbonyle (CI) indique que la dégradation en composés carbonylés de faible poids moléculaire se produit.

Selon **Abraham et al.** [34] l'objectif de l'oxo-dégradation est la formation de groupes fonctionnels comme les acides carboxyliques ou hydrocarboxyliques, les esters, les aldéhydes et les alcools. Ces groupements fonctionnels conduisent à la formation de précurseurs pour l'assimilation du plastique par les microorganismes.

En examinant les résultats obtenus (**tableau IV.5**), les formulations F1, F5 et F11 ont été oxydés de la même vitesse et le même degré d'oxydation. Elles sont montrées des taux de carbonyles importants par rapport aux autres formulations.

Le taux de carbonyle le plus élevé a été obtenu pour la formulation F5 qui contient la même concentration des trois pro-oxydants, ce qui peut être le résultat d'un effet synergique entre les stéarates. Notre sélection s'est portée sur la formulation F5 pour l'élaboration d'un nouveau type de mélange à base de Ox-PE .

IV.B.2. Structure et morphologie de mélange binaire Ox-PE/PCL :

La structure et la morphologie de mélange sont typiquement étudiées en utilisant IR et le MEB.

IV.B.2.1. Analyse structurale par IR :

Le spectre du mélange Ox-PE75/PCL25 illustré à la **figure IV.17** présente pratiquement les mêmes bandes d'absorption que celles du PE. Les changements survenant dans le spectre Ox-PE75/PCL25 sont particulièrement situés dans la gamme de 1400 à 700 cm^{-1} . Ils sont associés au mode de flexion (CH_2) et à l'étirement ($\text{C}-\text{C}$). Une réduction de l'intensité de la bande à 1720 cm^{-1} a été observée et une augmentation du doublet à 2944-2865 cm^{-1} .

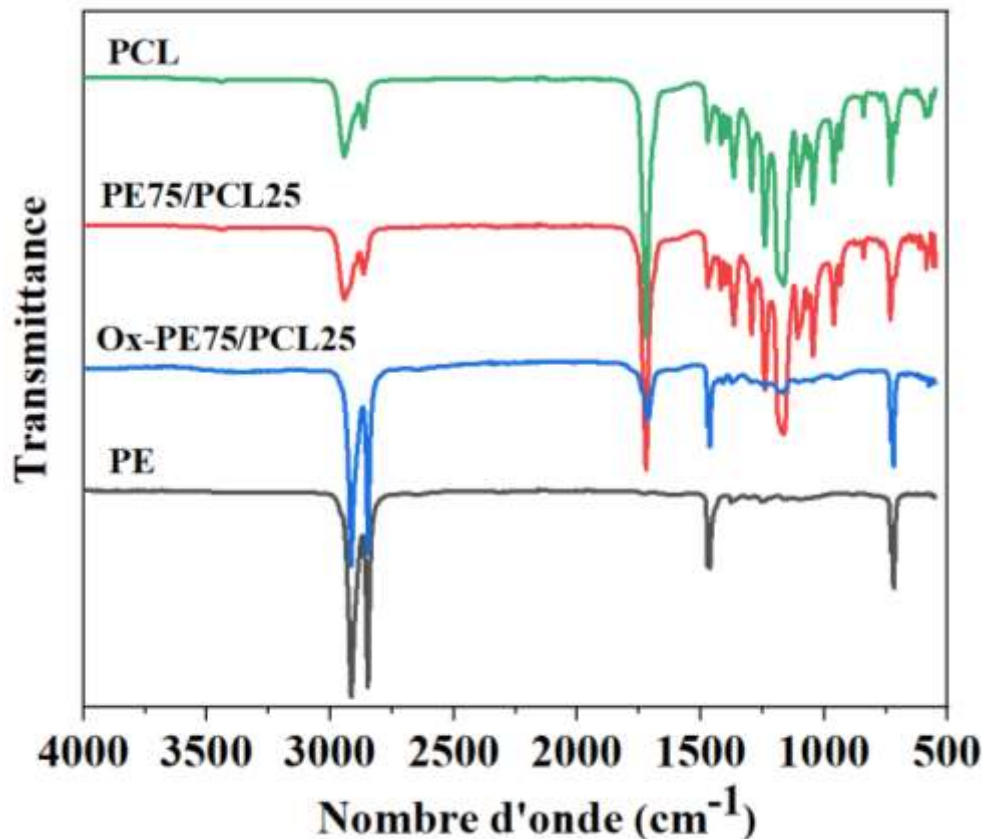


Figure IV.17: Spectres FTIR de PE, PCL, PE75/PCL25 et Ox-PE75/PCL25.

Ces résultats pourraient refléter la forte activité des pro-oxydants dans l'induction des processus de thermo-oxydation dans la phase de PE [26,35–38] qui favorisent la génération de radicaux, la formation de groupes carbonyle sur le squelette PE conduisant à une scission de chaîne et à la formation de produits d'oxydation. Ces processus sont largement décrits dans la littérature. De plus, les produits d'oxydation générés sur le long des chaînes PE peuvent créer des interactions avec la chaîne de PCL lors du mélange en fusion du système Ox-PE75/PCL25.

En effet, la diminution apparente de l'intensité de la bande à 1721cm^{-1} (groupe carbonyle) (Figure IV.17) qui étant dépendante de leur concentration et la disparition des bandes entre 1400 et 700cm^{-1} peuvent être une preuve significative des interactions entre les chaînes Ox-PE et PCL au cours du processus de fusion qui peut entraîner la formation de nouveaux arrangements de chaînes polymères.

Pour donner suite à ces remarques, on a tenté de visualiser par des observations au MEB l'évolution de la compatibilité de ce mélange.

IV.B.2.2. Observation de la morphologie par microscopie MEB :

Afin de compléter les informations obtenues par IR et de nous renseigner sur la morphologie, le mélange Ox-PE75/PCL25 a été observé par la microscopie électronique à balayage (MEB).

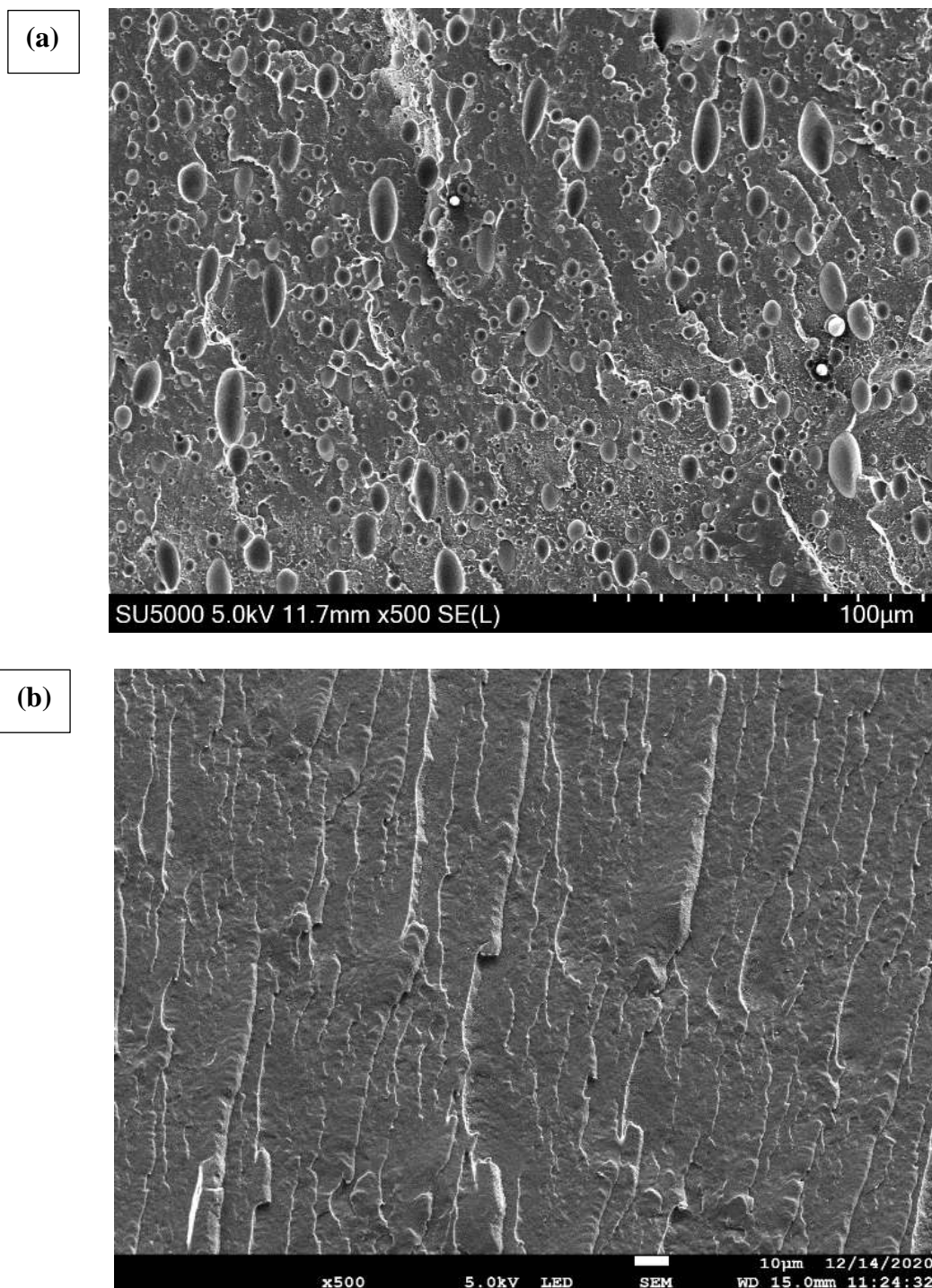


Figure IV.18 : Micrographies MEB de la fracture de la surface de (a) PE75/PCL25, (b) Ox-PE75/PCL25.

Comme nous avons rapporté dans la partie précédente, le mélange PE75/PCL25 montre typiquement une morphologie nodulaire (nodule de PCL dispersé dans la matrice PE) (**figure IV.18 (a)**).

La micrographie MEB de mélange Ox-PE75/PCL25 **figure IV.18 (b)** illustre une dispersion de la plupart des nodules de PCL dans la matrice PE. Ce résultat peut être dû aux interactions entre les groupements porté par la chaîne PE créés pendant le processus de la thermo-oxydation et la chaîne de PCL. Il apparaît que l'incorporation des Pro-oxydants dans la matrice de PE contribue à la formation d'un nouvel arrangement des chaînes d'Ox-PE et de PCL ce qui est corrélé avec l'observation de l'infrarouge.

IV.B.3. Analyse thermique :

IV.B.3.1. Analyse calorimétrique différentiel DSC :

La **figure IV.19 (a)** et **(b)** représente les thermogrammes DSC des rampes de chauffage et refroidissement des mélanges PE75/PCL25 et Ox-PE75/PCL25 et les données thermiques sont rassemblés dans le **tableau IV.6**.

Le thermogramme de Ox-PE75/PCL25 révèle des événements thermiques similaires à ceux de PE75/PCL25 accompagnés d'une légère augmentation de la température de fusion de Ox-PE. Aux cours de refroidissement, un déplacement de la température de cristallisation de 'Ox-PE et PCL vers des températures plus élevées ainsi qu'un changement de la forme de pic de cristallisation du PE

Les changements des valeurs d'enthalpie et les températures pour PE et PCL dans le système Ox-PE/PCL peuvent s'expliquer par la réorganisation des chaînes de polymères et la formation de nouvelles phases cristallines après l'incorporation des Pro-oxydants dans la phase PE.

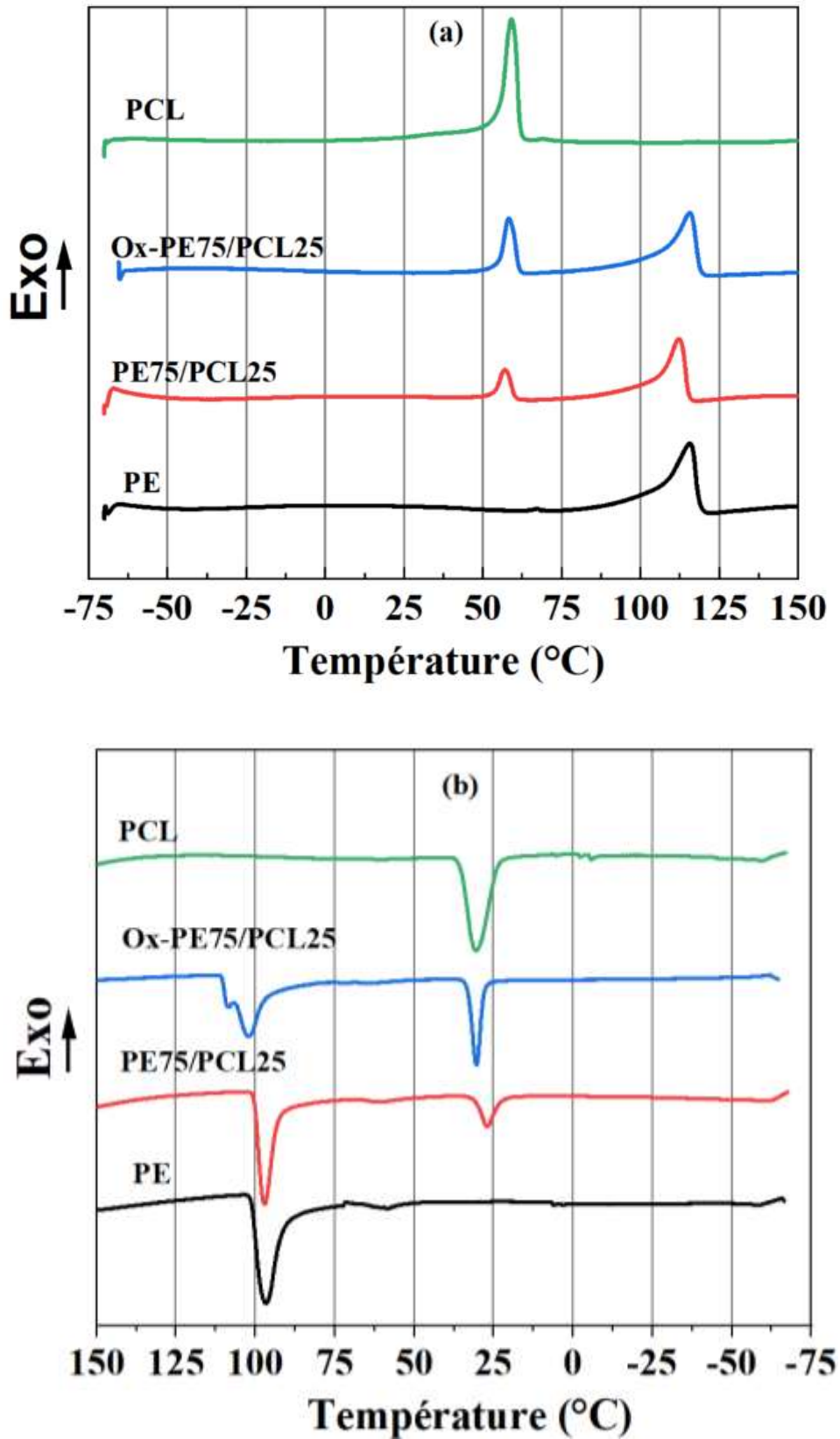


Figure IV.19: Thermogrammes DSC des rampes de (a) chauffage et (b) refroidissement de Ox-PE/PCL.

Chapitre IV : Résultats expérimentaux, analyses et discussions

D'un point de vue global, Le degré de cristallinité (X_c) associé à chaque phase dans le mélange Ox-PE75/PCL25 diffère nettement de celui de mélange PE75/PCL25 et aussi par rapport aux homopolymères PE et PCL.

Les degrés de cristallinité des phases PE et PCL ont diminué de 21,7 % dans PE/PCL à 18,2 % dans Ox-PE/PCL et de 33,1 % dans PE/PCL à 21,8 % dans Ox-PE/PCL, respectivement.

Tableau IV.6: Comparaison des propriétés thermiques des mélanges obtenue par DSC

	PE	PCL	PE75/PCL25		Ox-PE75/PCL25	
			PE	PCL	PE	PCL
$T_f \pm 0.1(^{\circ}C)$	106	55	107	54	109	55
$\Delta H_f (J/g)$	64.99	54.14	47.78	11.56	39.93	7.61
$T_c \pm 0.1(^{\circ}C)$	101	35	100	31	110	33
$\Delta H_c (J/g)$	64.32	55.72	64.32	55.72	35.48	8.49
$X_c (\%)$	22.17	38.81	21.73	33.14	18.15	21.82

La réduction de la cristallinité dans la phase PE peut s'expliquer par l'incorporation de Pro-oxydants dans la matrice PE qui initient le processus d'oxydation dans la chaîne polymérique et conduisent à la formation de groupements polaires [39–42].

Cependant, La diminution de la cristallinité de la phase PCL dans le système Ox-PE/PCL pourrait être liée à la morphologie de l'échantillon. En effet, la diminution de la taille de la phase dispersée dans le mélange Ox-PE/PCL par rapport au système PE/PCL provoque une diminution de la cristallinité de la phase PCL. Des résultats similaires ont été rapportés par plusieurs auteurs sur d'autres systèmes polymères [43].

IV.B.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

La **figure IV.20** présente les courbes thermogravimétriques du PE, PCL, PE/75/PCL25 et le mélange Ox-PE75/PCL25 et Le **tableau.IV.7** regroupe les valeurs des propriétés thermiques illustré de ces courbes.

Comme a été présenté dans la partie précédente, le profil ATG de mélange PE75/PCL25 montre deux étapes de décomposition thermiques correspond au PCL et PE, respectivement.

Chapitre IV : Résultats expérimentaux, analyses et discussions

La même tendance a été observé pour le mélange Ox-PE75/PCL25. Cependant une réduction de T_{onset} de mélange Ox-PE75/PCL25 d'environ 20°C (**tableau IV.7**) par rapport aux autres systèmes (PE, PCL, PE75/PCL25) a été noté. Ceci pourrait être attribué à l'effet catalytique des pro-oxydants et leurs efficacité à déclencher et accélérer le processus de dégradation du PE [44].

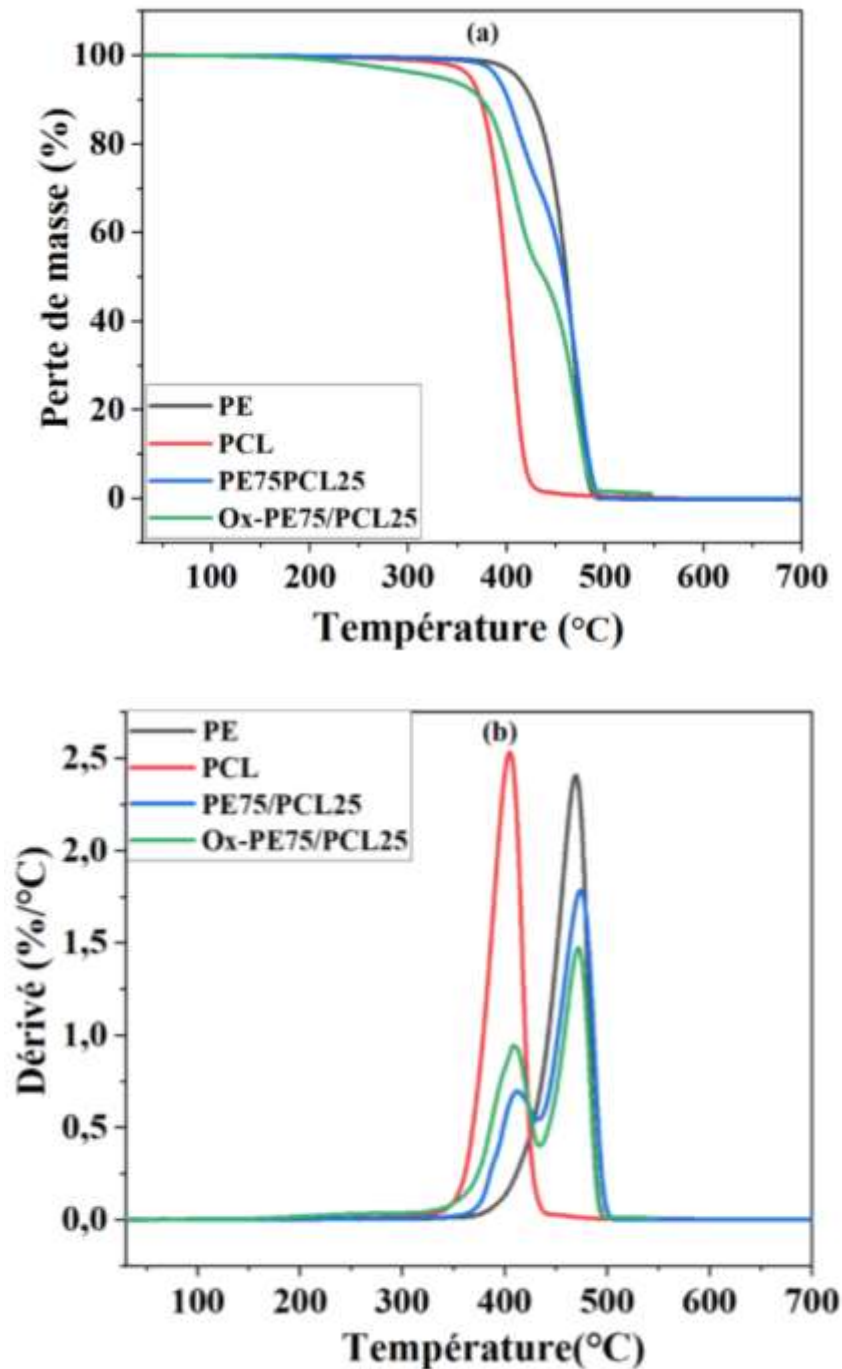


Figure V.20: Thermogrammes : (a) TG et (b) DTG du PE, PCL, PE75/PCL25 et Ox-PE75/PCL25

Tableau.IV.7: Températures caractéristiques de la stabilité thermique de mélanges Ox-PE75/PCL25 et rappel des autres systèmes.

Samples	T _{onset} (°C)	T _{dmax1} (°C)	T _{dmax2} (°C)	T _f (°C)
PE	411	/	469	496
PCL	367	409		448
PE75/PCL25	390	409	475	487
Ox-PE75/PCL25	376	398	478	490

Ces résultats montrent clairement que l'ajout de Pro-oxydants dans la matrice du PE conduit à l'abaissement des températures caractéristiques des films Ox-PE75/PCL25 et par conséquent, la stabilité thermique diminue ce qui confirme l'efficacité des additifs Pro-oxydants dans l'amélioration de la vitesse de dégradation.

IV.B.4. Traitement des surfaces par plasma froid et sa durabilité :

IV.B.4.1. Mouillabilité de la surface après le traitement plasma :

La méthode de modification de surface par plasma peut affecter les propriétés de surface solide par différents mécanismes tels que :

- ✓ L'oxydation de surface et la modification chimique (ce qui conduit à une faible énergie libre et une mouillabilité plus élevée),
- ✓ Le nettoyage de surface
- ✓ La réticulation de surface et la scission de chaîne
- ✓ La modification de la morphologie de surface en modifiant cristallinité et rugosité de surface [45].

Le traitement de surface par plasma froid a été réalisé sur les deux côtés de la surface d'échantillon. Une série des échantillons a été incubé dans le compost directement après le traitement et afin de mettre en évidence l'influence d'un traitement plasma sur l'état de surface, l'observation de la mouillabilité (mesure de l'angle de contact) a été réalisé sur une autre série de mêmes échantillons.

Chapitre IV : Résultats expérimentaux, analyses et discussions

D'une manière générale, l'identification de la nature hydrophile ou hydrophobe de la surface d'un matériau pourrait être réalisée à travers la comparaison de la valeur de son angle de contact avec la référence fixée par la limite de Berg' ($\theta^\circ = 65^\circ$). Les surfaces de matériaux dont les angles de contact dépassent la valeur limite de 65° sont considérées comme hydrophobes tandis que celles dont les angles de contact sont inférieurs à cette valeur sont classées comme hydrophiles [46].

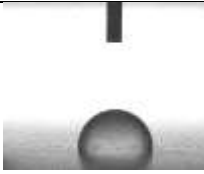
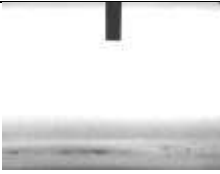
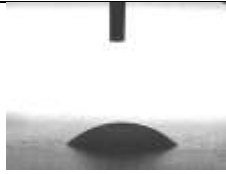

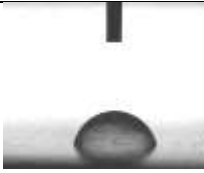
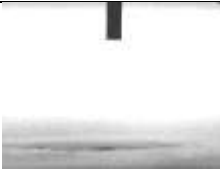
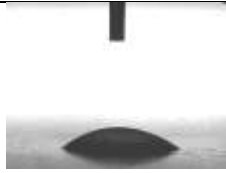
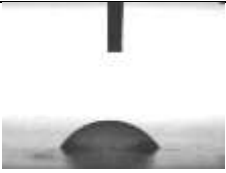



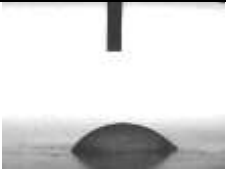
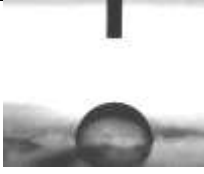



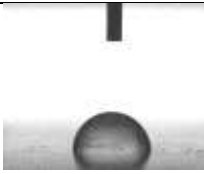
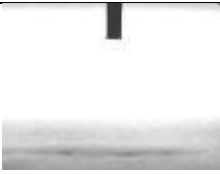
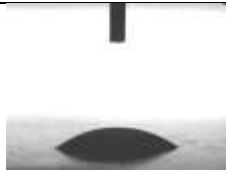
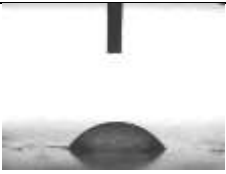




Le traitement plasma a un effet important sur la mouillabilité, les photographies ci-dessous montrent le comportement d'une goutte d'eau déposée sur la surface des différentes formulations avant et après traitement. Comme on peut le constater après le traitement plasma la mouillabilité de toutes les surfaces a été augmenté d'une manière drastique (**tableau IV.8**), les angles de contact sont passé presque à 0° pour tous les échantillons. Cette diminution importante est attribuée principalement à l'enrichissement de la surface en espèces polaires [47]. Cela indique que les surfaces des mélanges sont devenues plus polaires et plus hydrophiles. Cependant, les valeurs de l'angle de contact ensuite ont été augmenté de nouveau plus ou moins rapidement. A ce stade, les valeurs ont commencé à avoir une allure dans l'approche de la stabilité. En revanche, les valeurs de l'angle de contacte mesurer avant le traitement restent assez élevés.

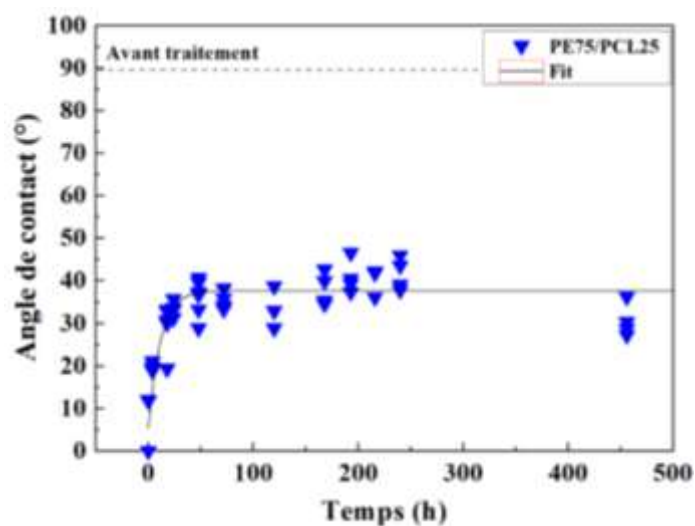
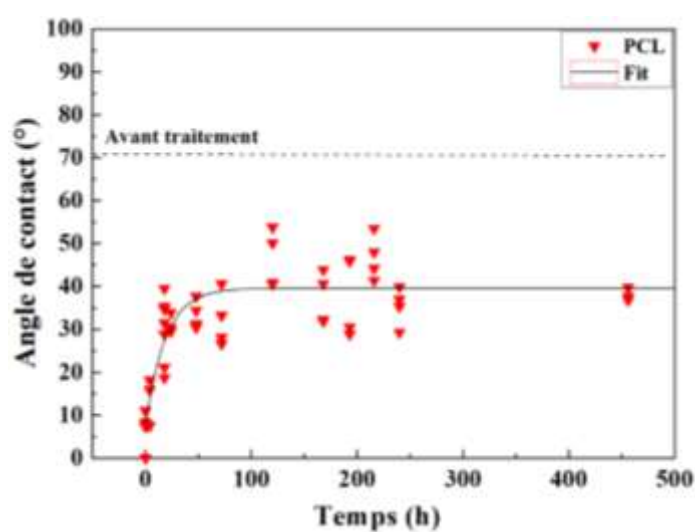
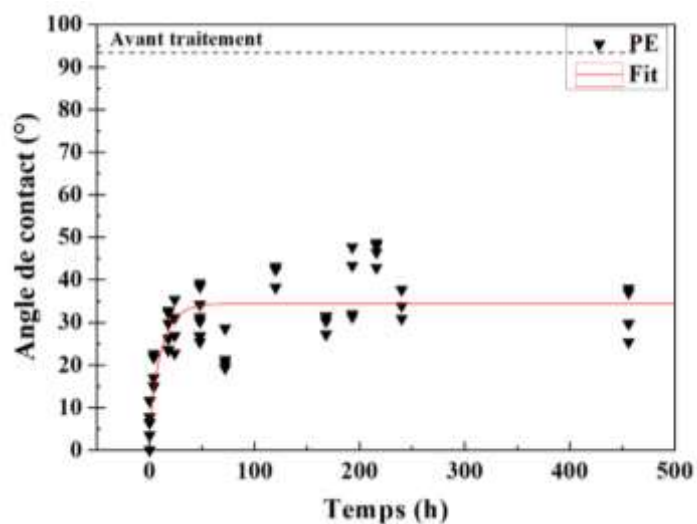
Afin de mieux décrire l'évolution des valeurs d'angle avec le temps, un fitage des valeurs expérimentales a été appliqué avec le programme Origin. Le fit a été réalisé avec la fonction suivantes : $y=A1-A2*\exp(-kx)$ ou $A1$, $A2$ sont les valeurs maximal et minimal d'angle, le constat de fit K varie selon la composition. La **figure IV.21** représente les valeurs expérimentales obtenues et les courbes d'ajustement réalisées.

D'après les courbes présentées dans la **figure IV.21**, les valeurs expérimentales d'angle de contact sont toutes relativement comprises dans la même tendance. Dans la première partie des courbes le fit des valeurs expérimentales d'angle de contact forme un aspect d'une fonction croissante, cependant, la deuxième partie des courbes montre une phase d'un plateau de stabilisation des valeurs d'angles de contact.

Un palier de stabilité est atteint après quelques jours de traitement pour tous les films traités. L'évolution de l'angle du contact en fonction du temps montre une sorte de plateau correspond à la valeur maximale de l'angle de contact pouvant être atteindre avec ce traitement durant les 20 jours. En effet, la stabilisation des valeurs dans le temps se fait dans un intervalle de [$35^\circ - 45^\circ$].

Tableau IV.8: Images et valeurs des angles de contact pour PE, PCL, et leurs mélanges

Formulations	Avant traitement	Après le traitement	Après 20 jours de traitement	Après 52 à 60 jours de traitement
PE	 92° ±0.5	 0°	 32° ±2.4	 39°±2.30
PCL	 71° ±1.18	 0°	 37° ±1.21	 52°±2.14
PE75/PCL25	 90° ±0.29	 0°	 30° ±2.14	 50°±1.97
PE75/PCL25EG1	 85° ±0.1	 0°	 33° ±1.75	 51°±5.1
PE75/PCL25EG5	 84°±0.02	 0°	 32° ±2.70	 53°±2.65
Ox-PE75/PCL25	 82°±0.01	 0°	 30° ±1.4	 37°±1.7



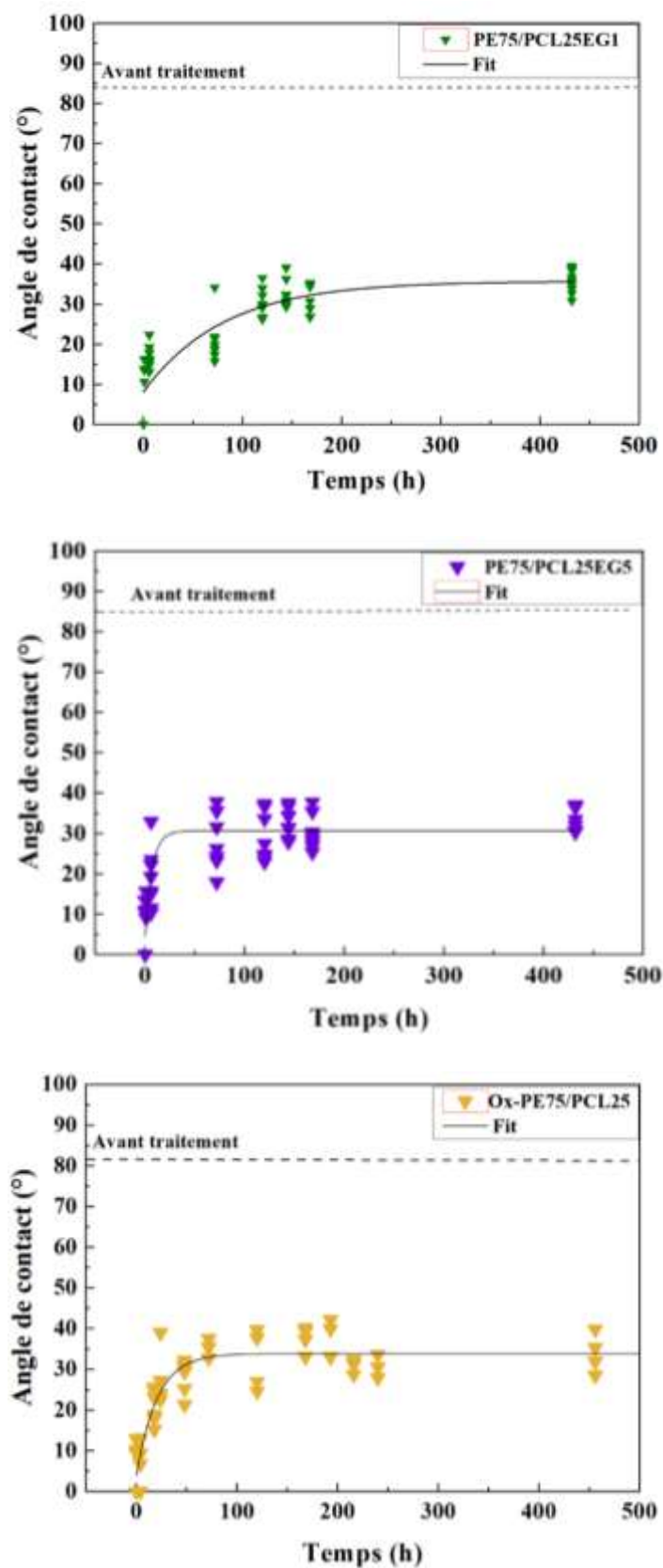


Figure IV.21: Evolution des mesures d'angle de contact des échantillons traités par plasma en fonction du temps

Chapitre IV : Résultats expérimentaux, analyses et discussions

Borcia et al. [48] ont étudié l'effet d'un traitement plasma de type décharges à barrière diélectrique sous air sur les films : polyéthylène, polyméthylpentène, polystyrène et polytétrafluoroéthylène. L'oxydation maximale a été obtenue pour tous les polymères après un traitement de quelques fractions de seconde. En effet, les angles de contact avec l'eau ont été diminués de 50 % pour le polyéthylène, de 42 % pour le polyméthylpentène, de 50 % pour le poly(styrène) et de 28 % pour le poly(tétrafluoroéthylène). Pour tous ces polymères, l'évolution de la surface modifiée se fait principalement les trois premiers jours après le traitement. Ensuite, il y avait une stabilisation de la composition chimique de la surface. Ils ont remarqué que les modifications apportées au poly(éthylène) étaient assez stables avec le temps (ré-augmentation de l'angle de contact de 5 à 10° uniquement). Les groupements chimiques créés sont de type -C-O-, -(C=O) - et -O-(C=O) - pour le poly(éthylène) et le poly(méthylpentène), -C-O- et -(C=O) - pour le poly(styrène) et -C-O- uniquement pour le poly(tétrafluoroéthylène). Ils ont remarqué que plus le polymère possède des liaisons fortes, plus le taux d'oxydation des carbones en surface est faible après traitement plasma.

Une autre étude de **Borcia et al. [49]** porté sur le même traitement plasma sur des films poly(amide) ; poly (éthylène téréphtalate), poly(méthylméthacrylate), poly(étheréthercétone), poly(carbonate) et poly(oxyméthylène). Pour ces polymères, la diminution d'angle de contact après les traitements plasma est de l'ordre de 30% après deux jours de vieillissement. En effet, l'oxydation de ce type de polymères n'est pas stable dans le temps. Par exemple, la diminution de l'angle de contact des poly(amides) peut atteindre 70 % mais après les deux jours de vieillissement elle n'est plus que de 30%.

Afin d'évaluer la durabilité à long terme du traitement au plasma, les mesures d'angle de contact ont été prises après 60 jours pour chaque film et les données avec photographies sont regroupées dans le **tableau IV.8**.

Les résultats montrent une augmentation de l'angle de contact pour tous les échantillons. Cependant, ces valeurs restent toujours inférieures aux valeurs mesurées avant l'exposition des surfaces au plasma. Ceci prouve bien que la surface de ces échantillons garde un recouvrement hydrophile.

Une hypothèse peut être formée pour expliquer ces comportements est la formation d'une couche superficielle réticulée suite la recombinaison des radicaux formés lors de l'exposition plasma. En effet, les phénomènes induits par plasma sont largement répertoriés

dans la littérature [50–52], ils peuvent se traduire par une fonctionnalisation ainsi qu'oxydation de la surface, dégradation ou une réticulation de la surface.

Inagaki et al. [53] ont rapporté que le traitement plasma entraînait la rupture des liaisons C-C et C-H de la chaîne polymère et donnait naissance à des radicaux carbonés. Ces espèces, en raison de leurs instabilités peuvent facilement réagir les unes avec les autres entraînant la réticulation des chaînes polymères qui peut être améliorée par les ultraviolets sous vide et selon certains auteurs c'est la principale raison de la réticulation des chaînes polymères.

Hossain et al. [54,55] ont démontré qu'un court traitement plasma radiofréquence à pression réduite permet d'éliminer totalement l'ensimage d'un tissu de poly (éthylène Téréphtalate) en utilisant un mélange argon/ dioxygène comme gaz plasmagène. De plus ces traitements ont permis l'élimination du contaminant et l'oxydation de la surface de polymères.

Yoshida et al. [56] ont suggéré que les chaînes PE et PP traitées par une plasma RF peuvent introduire des radicaux libres sur la surface. En conséquence, ces radicaux ont induit une réticulation des chaînes polymères.

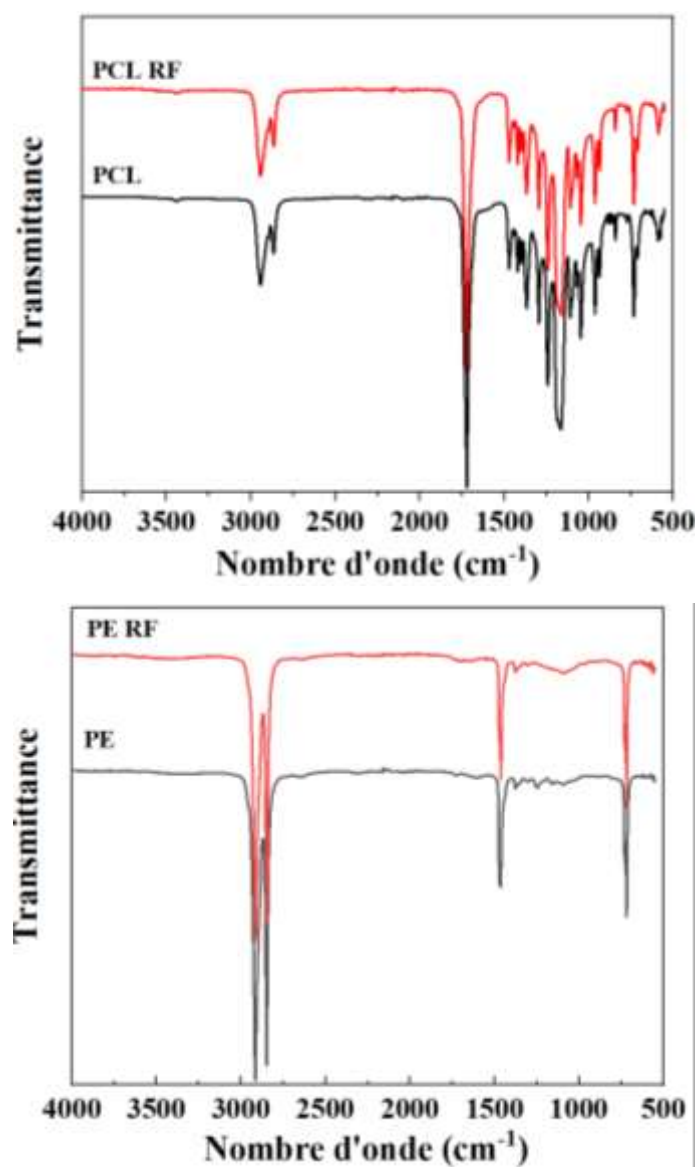
Dans notre cas, toutes les surfaces des échantillons exposés au plasma ont gardé le caractère hydrophile même après deux mois de stockages. Cela peut être dû à l'effet de la réticulation qui a permis ainsi la stabilisation de ce caractère [57,58].

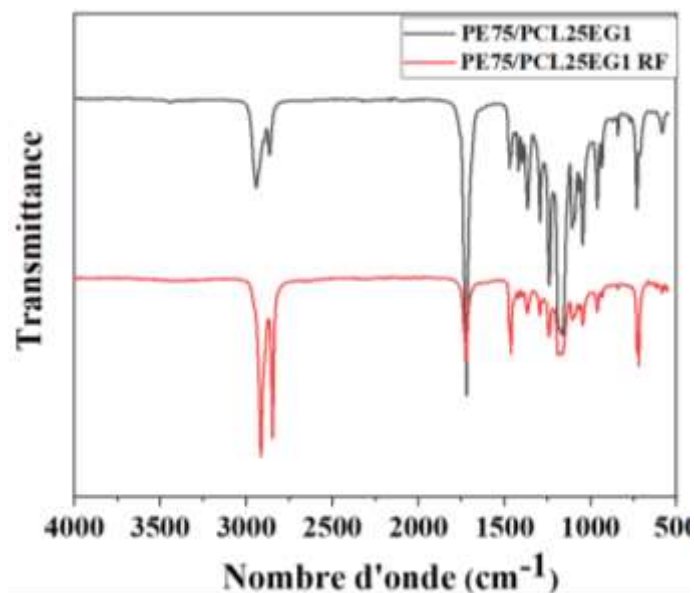
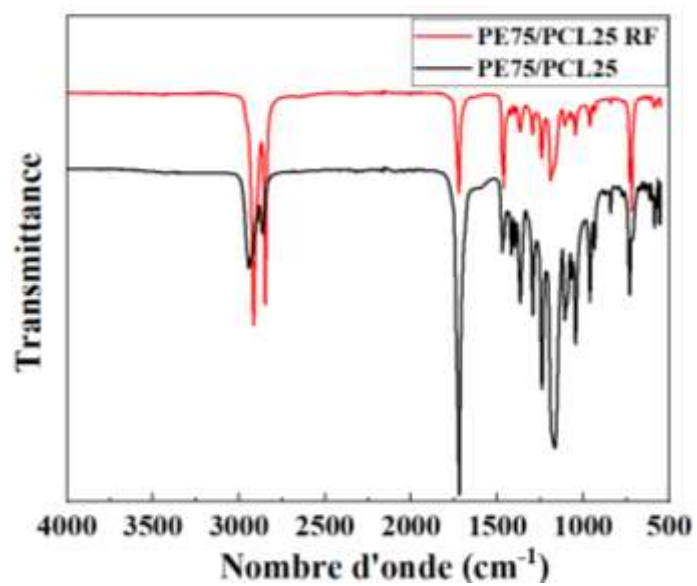
Par ailleurs, comme ça a été décrit par de nombreuses équipes de chercheurs que les modifications engendrées par un plasma ne peuvent pas être permanentes. Ils ont envisagé différentes pistes pour expliquer l'augmentation de la mouillabilité au cours du temps [50–52,57–63]:

- ✓ La formation d'une couche de faible cohésion composée de fragments de molécules instables et sensibles au nettoyage.
- ✓ La réorientation et/ou des groupes fonctionnels greffés mobiles vers la masse.
- ✓ Perte des espèces oxydées/azotées greffées par recombinaison avec l'air ambiant,
- ✓ Adsorption de contaminants de façon non intentionnelle (présents dans l'air ambiant).

IV.B.4.2. Caractérisation par spectroscopie IR après traitement plasma :

Les spectres IR des films PE, PCL et leurs mélanges traités et non traité sont présentés sur **figure IV.22**.





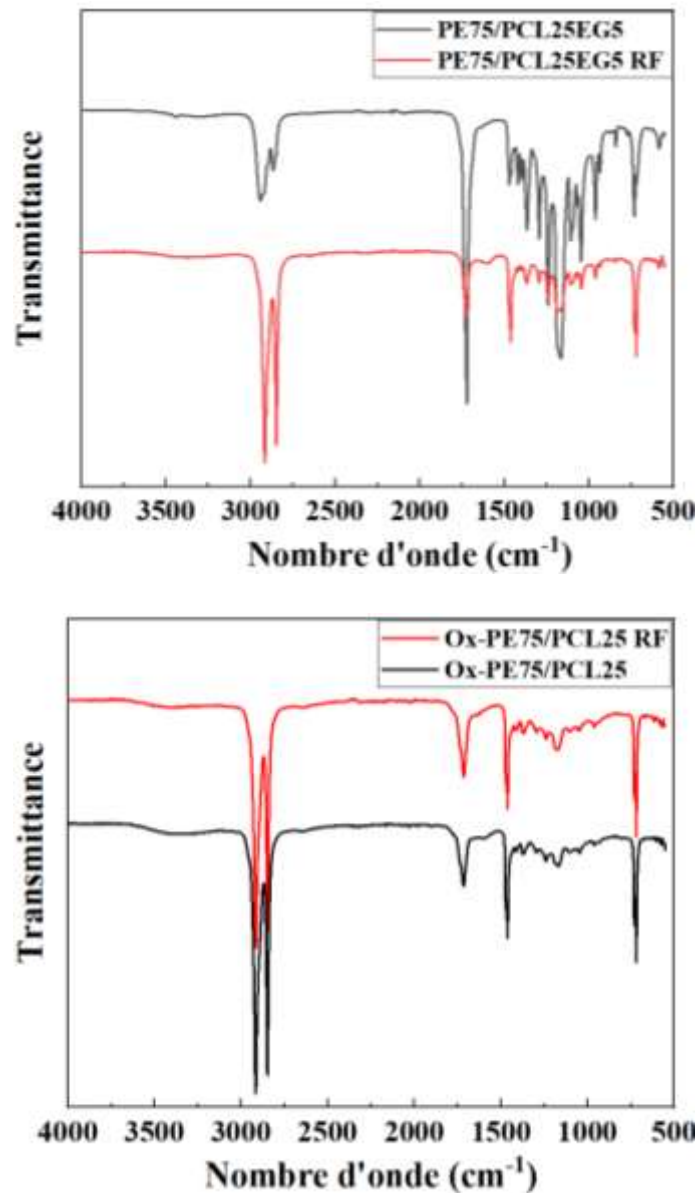


Figure IV.22: Spectres IR des films PE, PCL et leurs mélanges avant et après traitement plasma RF

Après le traitement plasma, on s'attend essentiellement à des modifications chimiques de la surface d'échantillon. Les traitements plasma sont des traitements de l'extrême surface des matériaux, c'est-à-dire que les modifications ont lieu sur une distance très faible de l'ordre d'une dizaine de nanomètres au maximum [64]. Les analyses IR ont été réalisées mais n'ont mis en évidence aucune différence entre le film traité et le film vierge. Sur la **figure IV.22** nous pouvons observer que les spectres infrarouges sont relativement identiques. Les modifications structurales donc sont trop faibles pour être caractérisées par infrarouge.

IV.B.4.3. Caractérisation par ATG après le traitement plasma :

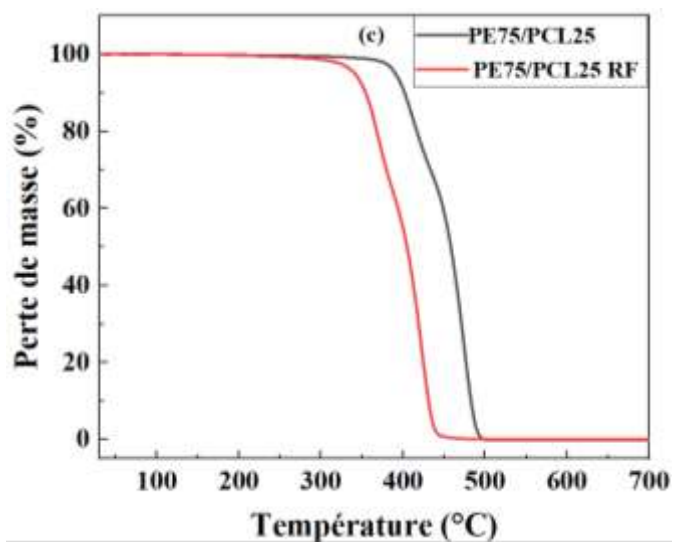
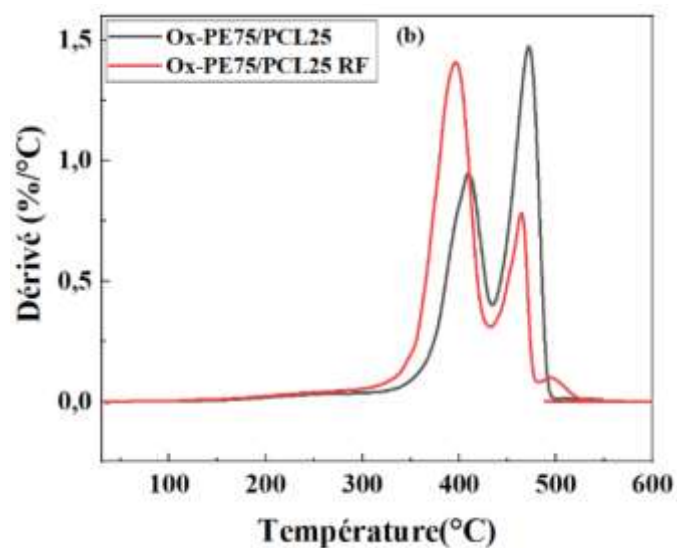
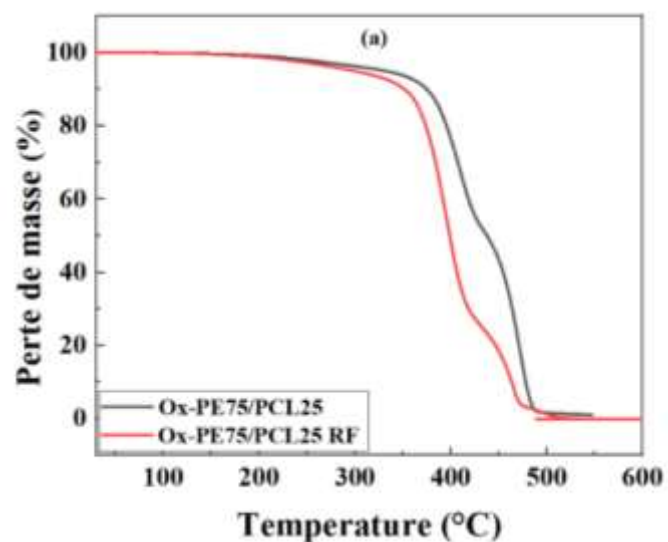
La stabilité thermique d'échantillons PE, PCL, PE75/PCL25, Ox-PE75/PCL25 traités par plasma froid a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG). L'objectif était d'identifier l'effet du traitement sur la dégradation des échantillons. La **figure IV.23** représente les thermogrammes de pourcentage de masse ainsi que la dérivée de la masse pour les systèmes traités en comparaison avec ceux non traités par plasma.

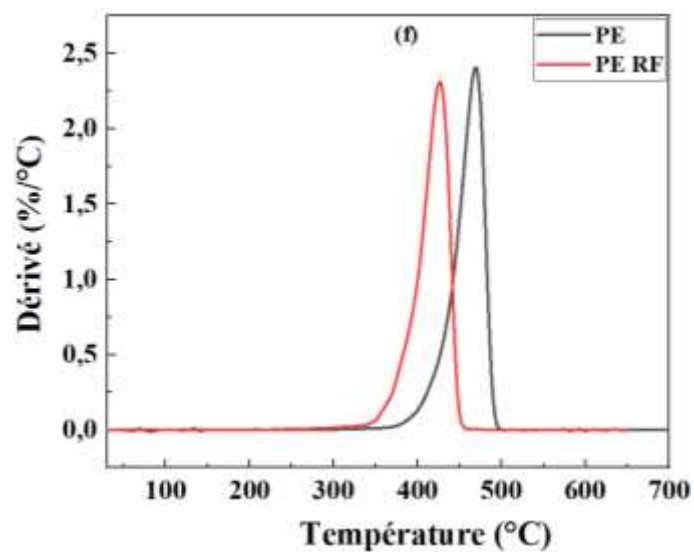
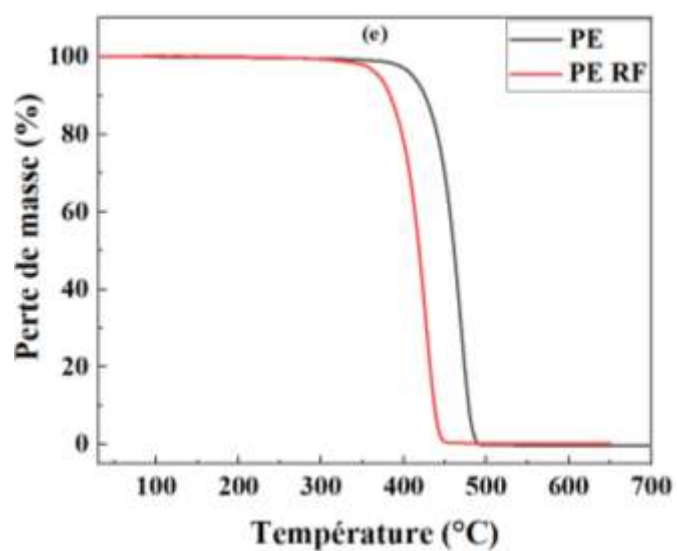
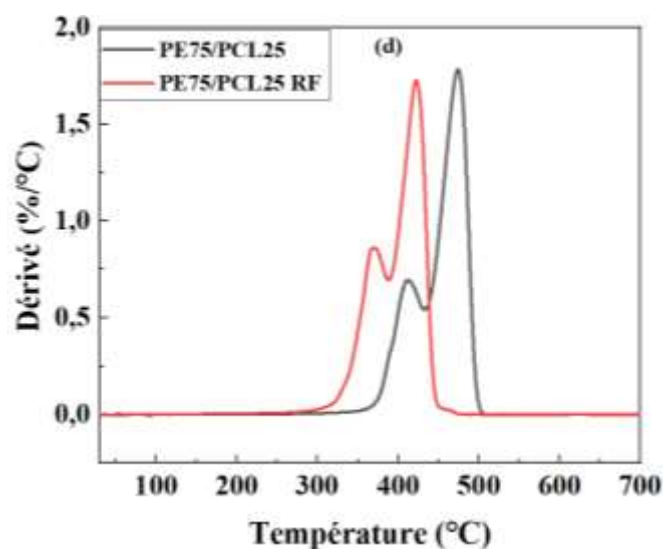
Tout d'abord, le phénomène de dégradation thermique des échantillons traités par plasma s'opère avant les non traités. Un décalage des températures de dégradation vers des températures plus basses pour le PE, PCL, PE75/PCL25 et Ox-PE75/PCL25.

Les thermogrammes de mélange Ox-PE75/PCL25 (**figure IV.23 (a, b)**) montrent trois stades de perte de masse, les deux premières pertes de masses sont associées respectivement à la dégradation du PCL et Ox-PE. Cependant, le traitement plasma fait apparaître un nouveau palier non négligeable dans l'intervalle (450-550°C). Ceci peut être dû aux groupes créés par plasma qui ont été réagi avec les produits oxydants portés par les chaînes de mélange Ox-PE75/PCL25, ce qui a engendré une couche superficielle, cette dernière à une stabilité thermique très faible.

Les thermogrammes de mélange PE75/PCL25 (**figure IV.23(c, d)**) montrent aussi un nouveau petit palier de dégradation aux alentours de (450-500°C). Cependant, ce palier reste faible par rapport à celle observé pour le mélange Ox-PE75/PCL25. Cela peut être dû au manque des radicaux / groupes sur la chaîne de PE75/PCL25 par rapport à la chaîne Ox-PE75/PCL25 qui a été subi une thermo-oxydation en présence des Pro-oxydants. La comparaison entre les deux thermogrammes de PE75/PCL25 et Ox-PE75/PCL25 montre aussi l'effet conjugués de la modification en masse de polyéthylène et le traitement de surface de mélange par plasma.

Les thermogrammes de PE, PCL (**figure IV.23 (e, f) (g, h)**) traités par plasma montrent un décalage des processus de dégradations thermiques vers les plus basse températures. Cela indique que le traitement plasma a accéléré le début de la réaction de dégradation de la chaîne de PE et PCL.





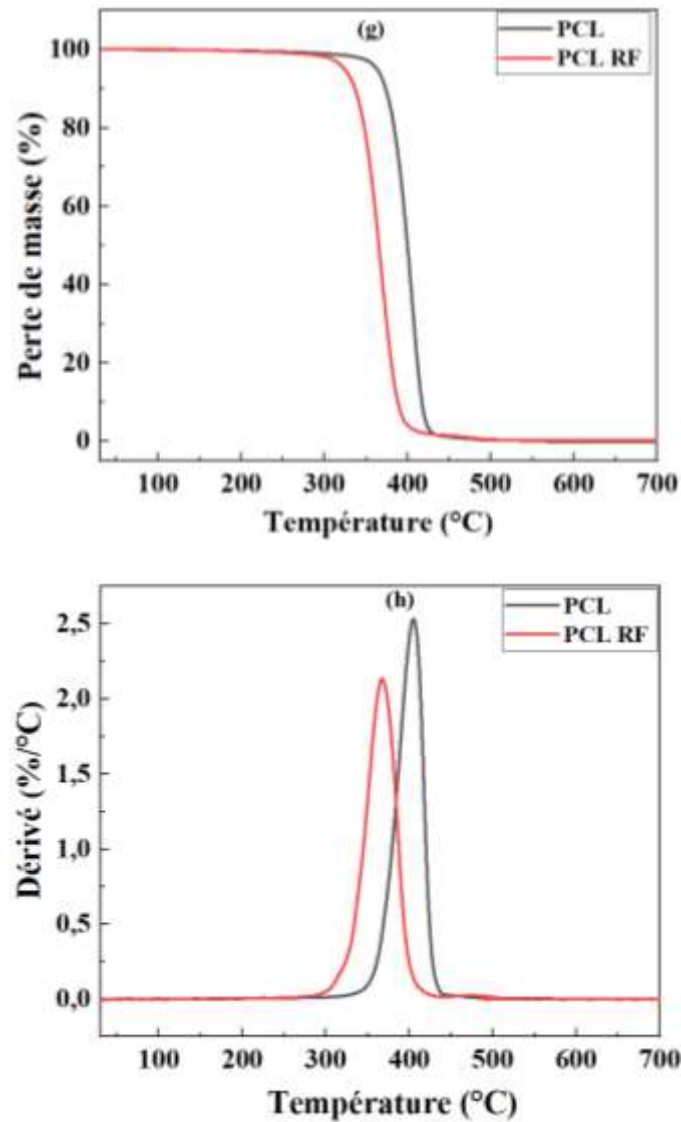


Figure IV.23: Comparaison des Thermogrammes ATG/DTG : (a, b) Ox-PE75/PCL25, (c, d) PE75/PCL25, (e, f) PE, (g, h) PCL avant et après traitement Plasma RF

Ces observations confirment la formation d'une couche superficielle après le traitement plasma, c'est-à-dire les films traités par plasma sont les plus concentrés en fragments de bas poids moléculaires, et par conséquent ils se dégradent plus rapidement que les films purs. Ceci suggère l'efficacité du plasma dans l'amélioration du vieillissement du polyéthylène.

Latag et al. [65] ont étudié l'effet d'un plasma basse-pression d'Ar ou d'O₂ sur les propriétés thermiques de nanofibres de PVA / Chitosan. Les analyses thermogravimétriques (ATG) montrent une diminution de la température de dégradation que ce soit pour les échantillons traités par plasma d'O₂ ou par plasma d'Ar. Une étape supplémentaire a été observée seulement pour les échantillons traités par plasma d'O₂ à 352°C (perte de masse de

l'ordre de 56%) qui correspond à la dégradation de polyènes, en raison de l'action érosive des espèces oxygénées qui entraîne l'oxydation des chaînes polymériques.

Abenojar et al. [66] ont évalué les changements des propriétés thermiques de système PEBD/ fibre de bore après traitement plasma atmosphérique. Ils ont constaté un léger changement de la stabilité dans tous les matériaux traités qui peuvent être liées à la présence de groupes carbonyle et carboxyle dans les matériaux traités par plasma. Ceci suggère que la stabilité thermique n'est pas affectée lorsque le traitement est appliqué.

IV.B.5. Etude de la biodégradation de PE, PCL et leurs mélanges :

IV.B.5.1. Perte de masse :

Le compostage s'accompagne de modifications des caractéristiques des matériaux compostés. La perte de masse est une méthode classique et rapide utilisée pour mesurer le taux de biodégradation des films de polymères. Les évolutions de la perte de masse des échantillons PE, PE75/PCL25, PE75/PCL25EG1, PE75/PCL25EG5 et Ox-PE75/PCL25 traités et non traités avec plasma au cours des 24 mois d'incubation dans le compost la **figures IV.24 et le tableau IV.9**. La perte de masse est marquée en cours de compostage pour l'ensemble des échantillons avec des valeurs différentes selon la composition de mélange et un changement dans la couleur des échantillons a été aussi observé.

Après un mois d'incubation dans le compost, le taux de dégradation des films PCL traités et non traités par plasma est très rapide et la dégradation était complète, c'est pour cela on n'arrive pas à suivre l'évolution de perte de masse avec le temps. Cela explique que les microorganismes naturels du sol ont consommé la totalité des oligomères de la chaîne PCL après un mois d'incubation à 58°C.

Il ne semble pas que la dégradation du PCL était plus rapide soit simplement due à la sensibilité à la température puisque l'incubation du PCL à 58 ° C sous sec c'est-à-dire, sans compost n'ont eu aucun effet significatif sur le polymère c'est-à-dire l'effet abiotique de l'échauffement est considérée négligeable devant l'activités microbienne. Selon **R. Mouhoubi et al. [67]** le PCL est entièrement biodégradable lorsqu'il est composté en raison de son point de fusion bas proche de la température de compostage industriel. De même, une dégradation significative du PCL a été observée dans le compost à 40°C après 35 jours pour le groupe de recherche **Fukushima et al. [68]** et dans le compost à 58°C après 47 jours par **Funabashi et al. [69]**. Dans l'étude de **Nishi et al. [70]** ont également découvert que le PCL présentait le taux

Chapitre IV : Résultats expérimentaux, analyses et discussions

de dégradation le plus rapide à 52 °C dans un sol aérobie. Par conséquent, la température était clairement fortement corrélée au taux de dégradation du PCL.

Kumar et al. [71] ont étudié la biodégradation du PCL dans un compost contenant (des déchets végétaux, la bouse de vache, la sciure de bois et des feuilles d'arbres séchées) l'incubation a été effectuée à 58 ± 5 °C à environ 60 % d'humidité relative. Des pertes de poids d'environ 55 % et 81 % ont été obtenues après 4 et 12 semaines, respectivement.

Selon les résultats obtenus et basant sur la littérature, on peut conclure que les microorganismes sont capables d'assimiler les oligomères PCL dans un milieu de compost.

Tous les autres échantillons ont montré une dégradation dans le compost à 58 °C et le taux de dégradation des échantillons traités est plus rapide que ceux non traités cela indique le rôle de traitement des surfaces par plasma avant l'incubation dans le compost qui a permis d'enrichir les surfaces par des groupes fonctionnels. Par conséquent, ils ont changé leurs aspects de nature hydrophobe à hydrophile ce qui les a rendus plus susceptibles à l'attaque microbienne.

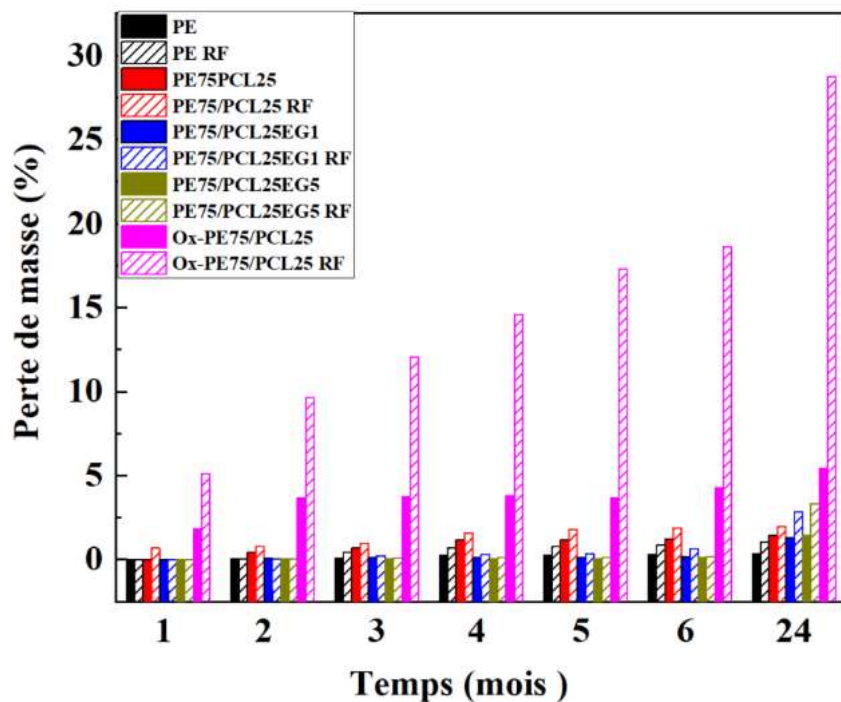


Figure IV.24: Variation de la perte de masse des films traités et non traités enfouis dans un compost en fonction du temps

Chapitre IV : Résultats expérimentaux, analyses et discussions

Tableau IV.9: Evolution de la perte de masse des échantillons dans le compost

	1mois	2 mois	3 mois	4 mois	5 mois	6 mois	24 mois
PE	0.00	0.04	0.09	0.26	0.26	0.31	0.35
PE RF	0,00	0,05	0,44	0,67	0,76	0,85	1.05
PE75/PCL25	0.00	0.43	0.68	1.16	1.18	1.20	1.40
PE75/PCL25 RF	0,67	0,79	0,94	1.57	1,79	1.85	1.95
PE75/PCL25EG1	0.00	0.07	0.11	0.12	0.13	0.18	1.30
PE75/PCL25EG1 RF	0,00	0,01	0,29	0,29	0,35	0,63	2.83
PE75/PCL25EG5	0.00	0.04	0.04	0.04	0.04	0.10	1.42
PE75/PCL25EG5 RF	0,01	0,02	0,09	0,12	0,12	0,18	3.33
Ox-PE75/PCL25	1.81	3.68	3.76	3.81	3.66	4.29	5.41
Ox-PE75/PCL25 RF	5,10	9,64	12,05	14,59	17,28	18,61	28.75

Pour les films PE traités par plasma, une légère perte de masse a commencé avoir lieu à partir de troisième mois. La réduction de masse est plus lente pour le film PE sans traitement plasma. Le haut poids moléculaire, l'hydrophobicité de la surface et l'absence de groupes fonctionnels sur la chaîne représentent les plus importants paramètres structuraux qui bloquent considérablement l'action des microorganismes sur les films PE. Une perte de masse de 0.35% et 1.05% a été obtenue pour les films non traités et traités après 24 mois de compostage respectivement. Selon **Ghatge et al. [72]** le polyéthylène n'a montré qu'une dégradation partielle avec une perte de poids négligeable lorsqu'elle a été enterrée sous terre pendant 12 à 32 ans.

Une faible vitesse de biodégradation a été constaté pour les mélanges suivants PE75/PCL25, PE75/PCL25EG1 et PE75/PCL25EG5 sans traitement de surface, la perte de masse en six premiers mois est presque négligeable, cela explique que ces films sont inertes à l'action des microorganismes. Cependant, la vitesse de biodégradation est légèrement améliorée pour les films traités par plasma avec une légère augmentation de la perte de masse

après 24 mois. La grande action des microorganismes a été obtenue par le mélange PE75/PCL25EG5 RF, une perte de masse aux alentours de 2,33% par rapport au mélange non compatibilisé. Cela est une bonne preuve de l'effet de traitement de surface qui a aidé à la consommation du poly(caprolactone) et du poly (éthylène-co-méthacrylate de glycidyl) par les microorganismes puisque ce compatibilisant contient plusieurs séquences hydrophiles sur la chaîne principale.

Le mélange Ox-PE75/PCL25 a montré une perte d'une part importante de matière sous forme de gaz, un assèchement du compost lié à l'évaporation de l'eau a été aussi observée pendant les six mois de mesure de perte de masse. Selon les valeurs de tableau, le taux de dégradation de Ox-PE75/PCL25 traités par plasma est plus rapide que le film Ox-PE75/PCL25 non traité ce qui indique l'intense activité microbienne sur la surface due l'action combinée de l'oxydation de la chaîne de PE induit par les pro-oxydants et le traitement de la surface par plasma avant l'incubation dans le compost.

En effet, Le PE a subi éventuellement une dégradation oxydative accélérée catalysée par les ions de métaux de transition qui est mise en jeu des radicaux libres sur la chaîne de PE. Comme a été expliqué dans les paragraphes précédente, les groupes carbonyles formés lors de la dégradation abiotique sont la cause d'avoir une bonne compatibilité de Ox-PE avec le PCL, ce dernier a contribué aussi dans l'amélioration de la biodégradabilité de mélange. Ensuite, l'étape de traitement de la surface par plasma avant l'incubation dans le compost a joué un rôle important dans l'initiation de la colonisation des microorganismes sur la surface.

Ghatge et al. [72] ont montré que les micro-organismes et les enzymes biologiques ne peuvent pas agir rapidement sur les plastiques polyéthylènes liés par des chaînes carbonées en raison de l'absence de groupes fonctionnels hydrophiles. Par conséquent, La modification en masse et le traitement de surface sont avérés avoir des effets positifs sur le processus global de biodégradation de mélange Ox-PE75/PCL25.

IV.B.5.2. Evolution de la biodégradation des échantillons par infrarouge :

L'incubation des échantillons dans le compost génèrent des changements dans la concentration des groupes fonctionnels à la surface des matériaux à cause de leur consommation ou productions. Les études de recherche ont détecté des changements sur les spectres IR dans les régions suivantes : (3600-3200 cm^{-1}), (1700-1715 cm^{-1}), esters (1733 cm^{-1}), vinyles (1650

cm^{-1}) et double liaison (908 cm^{-1}), ils ont attribué ces modifications à toute activité biologique à la surface des matériaux [73–75].

Les spectres FTIR des films PE et leurs mélanges après 24 mois de compostage sont illustrés à la **figure IV.25**

Après 24 mois de compostage des changements apparents sur tous les spectres des échantillons surtout pour celles qui sont traitées par plasma avant l'incubation.

Pour les films PE **figure IV.25 (a)**, le spectre de film PE traité par plasma montre la formation d'un nouveau pic entre 3500 et 3200 cm^{-1} qui peut être attribué à la formation des groupes (OH) et l'apparition d'un nouveau pic des groupes carbonyles (1650 – 1700 cm^{-1}) avec élargissement de l'intensité ce qui pourrait être dû à l'initiation de dégradation de la chaîne.

Concernant le spectre de PE non traité par plasma, ces bandes ne sont pas nettement bien visibles. Ce qui peut être expliqué par l'hydrophobicité élevée de PE qui empêche les microorganismes d'interagir directement avec la surface du PE ce qui à son tour ralentit la biodégradation.

Les spectres des films PE75/PCL25, PE75/PCL25EG1 et PE75/PCL25EG5 traités et non traité par plasma après compostage illustrés sur **la figure IV.25 (b) (c) et (d)**, respectivement, montrent la disparition des bandes caractéristiques de PCL dans la région (1400 – 950 cm^{-1}) et la bande d'absorption des groupes carbonyles à 1720 cm^{-1} . Ce qui confirme la dégradation complète de PCL par les microorganismes de compost. En effet, il est évident que les microorganismes sont difficiles à attaquer la chaîne de PE dans les mélanges, ces échantillons ont montré un taux de biodégradation faible (perte de masse ne dépasse pas le 4 % après 24 mois) mais cette perte toujours significative par rapport au taux de dégradation de PE. Cela peut être dû à la séparation des phases entre les composés des mélanges qui a été confirmé par le MEB précédemment. Cependant, le PCL et la partie compatible de mélange PE75/PCL25 peuvent être décomposés par les microorganismes de compost.

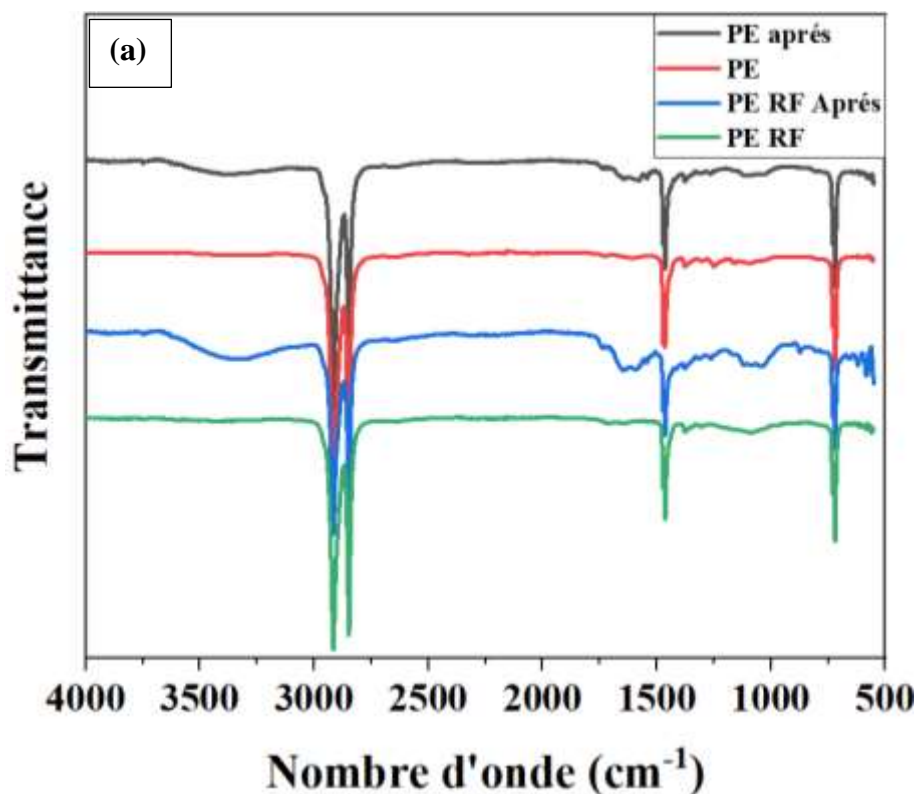
La figure IV.25 (e) montre les spectres de Ox-PE75/PCL25 traités et non traités par plasma avant et après 24 mois d'incubation dans le compost. Les changements les plus significatifs dans le spectre IR-TF après compostages sont :

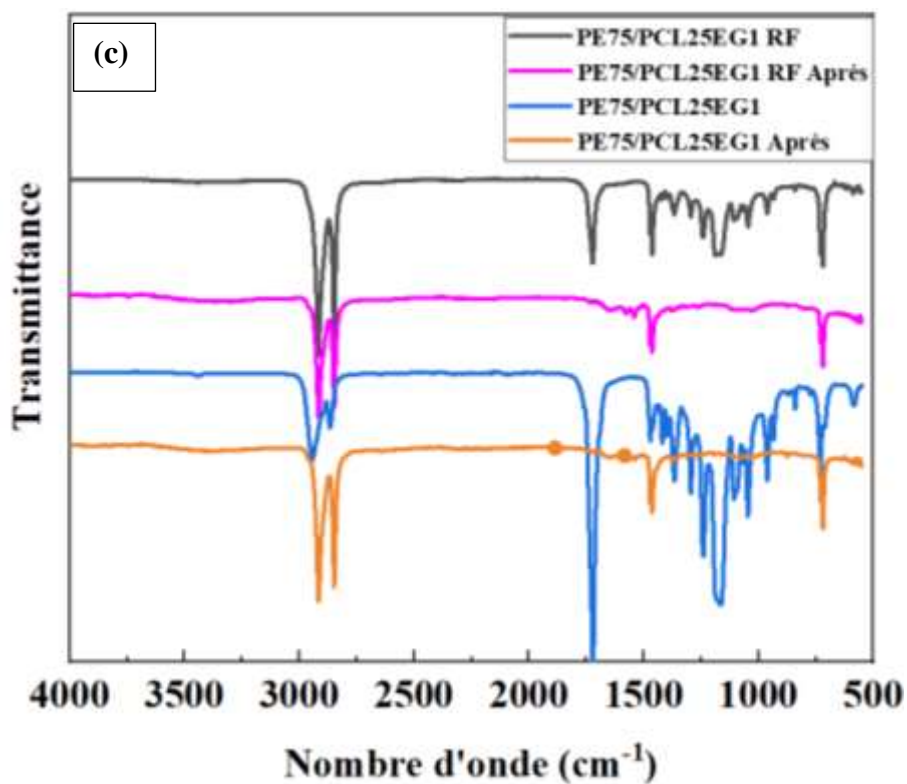
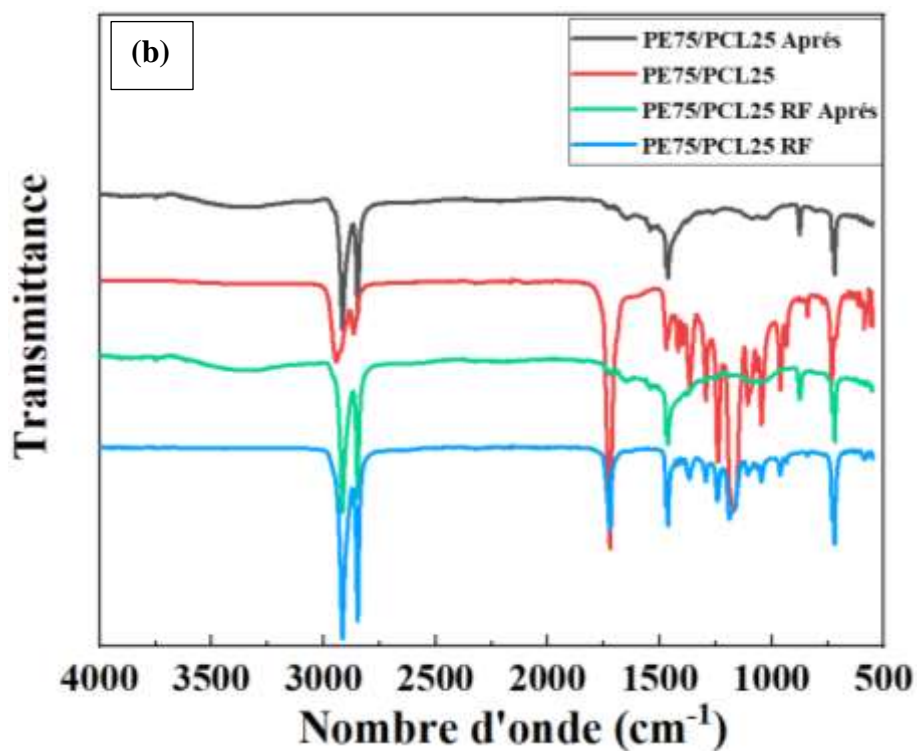
- ✓ La disparition des bandes caractéristiques de PCL dans la région (1400 à 950 cm^{-1})
- ✓ La formation d'une petite large bande aux alentours de 1042 cm^{-1} et une autre bande à 1554 cm^{-1}
- ✓ La diminution de l'intensité de la bande des groupes carbonyle situés à 1718 cm^{-1}

Chapitre IV : Résultats expérimentaux, analyses et discussions

- ✓ La formation d'une bande attribué groupe OH situé entre 3500 et 3000 cm^{-1}

L'existence de ces modifications dans les spectres après l'incubation dans le compost confirment l'initiation et la propagation de la biodégradation par les microorganismes. Cependant, le spectre Ox-PE75/PCL25 non traités par plasma montre presque les mêmes évolutions significatives avec changements des intensités des bandes d'absorption.





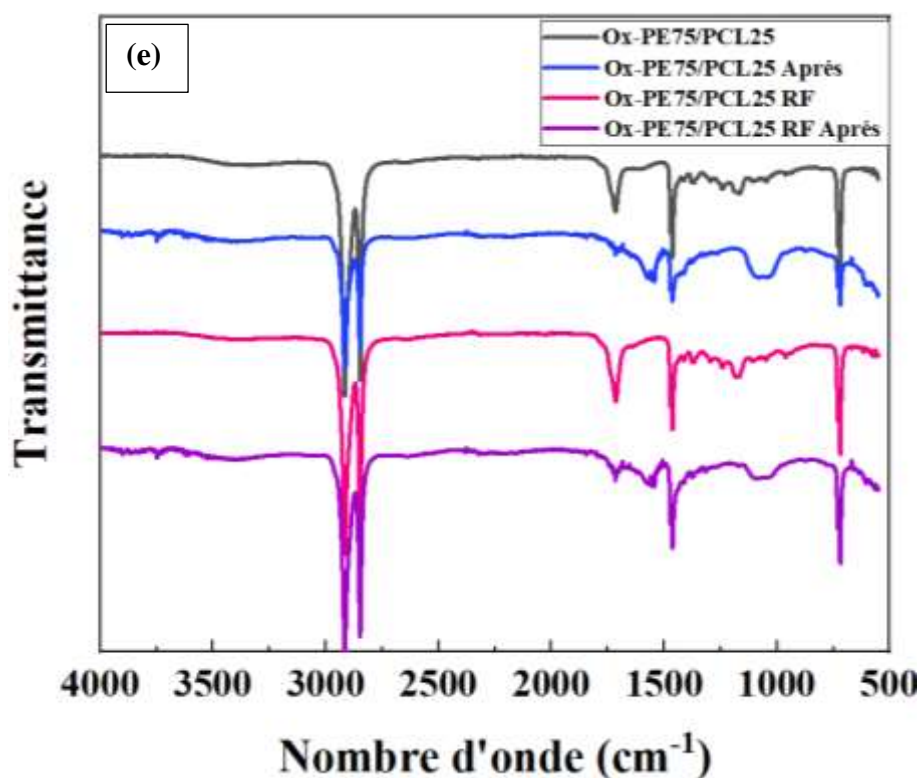
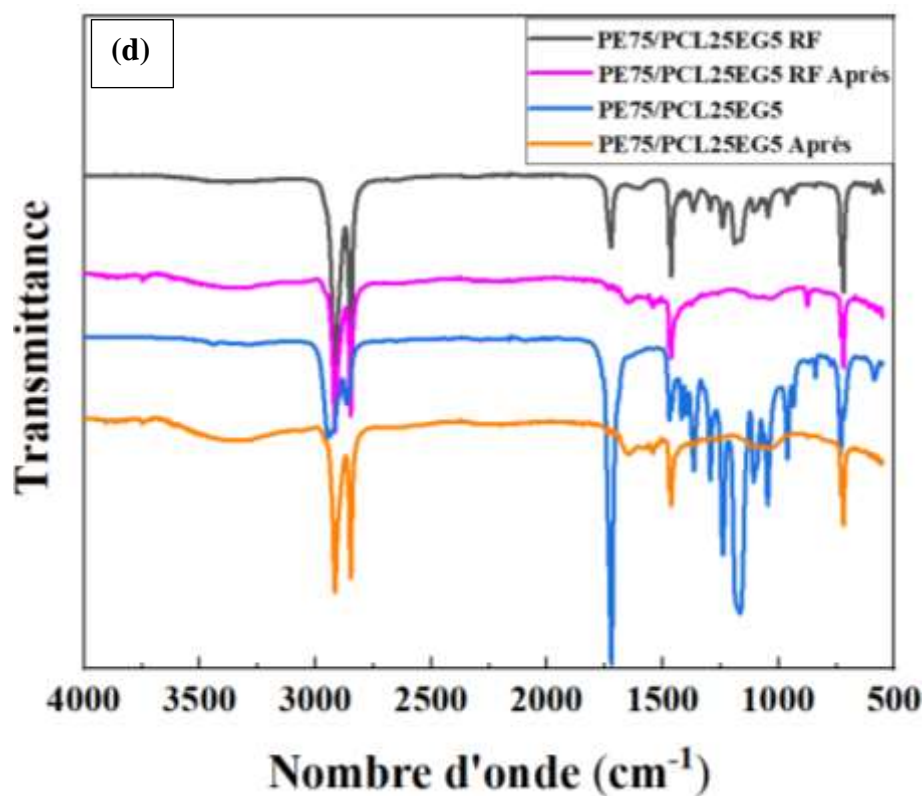


Figure IV.25 : Spectres IR des films a) PE, b) PE75PCL25, c) PE75/PCL25EG1, d) PE75/PCL25EG5 et e) Ox-PE75/PCL25 traités et non traités par plasma avant et après 24 mois de compostage

Chapitre IV : Résultats expérimentaux, analyses et discussions

Actuellement, les études liées à la biodégradation du polyéthylène reposent sur divers prétraitements, tels que l'irradiation UV, le traitement thermique, l'oxydation chimique et le traitement au plasma. Ils ont confirmé qu'après le prétraitement, la structure inerte du polyéthylène est plus sensible à la dégradation oxydative [76,77].

Chaudhary et al. [78] ont étudié la dégradation des films de polyéthylène basse densité et de polyéthylène haute densité prétraités par irradiation aux ultraviolets suivie d'un traitement à l'acide nitrique (**figure IV.26**). Ces films prétraités ont été incubés avec la souche *Cephalosporium* NCIM 1251 dans un milieu nutritif pendant 8 semaines à 28°C. Ils ont révélé une réduction de poids significative de $24,53 \pm 0,73\%$ et $18,22 \pm 0,31\%$ dans les films de polyéthylène basse densité et polyéthylène haute densité prétraités respectivement, après 56 jours d'incubation avec la souche *Cephalosporium*. La formation de nouveaux groupes fonctionnels après dégradation microbienne a été aussi détecté via l'analyse FTIR. Ces observations ont confirmé la détérioration enzymatique et assimilation d'échantillons de polymères prétraités. Les auteurs ont confirmé que l'effet synergique du traitement UV et acide pourrait être utile pour améliorer la dégradation biologique de l'échantillon de polyéthylène.

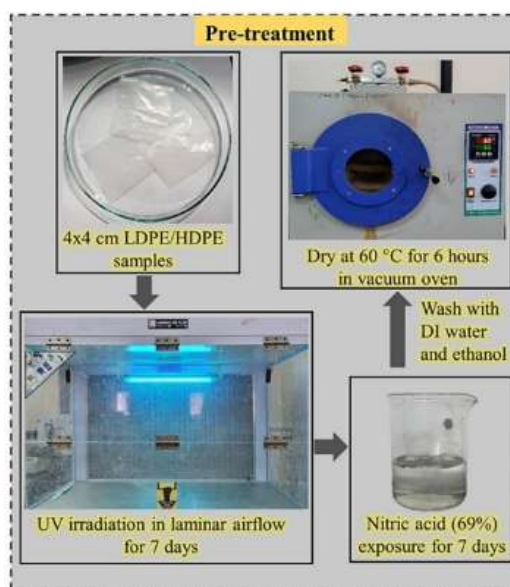


Figure IV.26: Prétraitement des échantillons PEBD et PEHD [78]

Chaudhary et al. [79] ont porté une analyse sur la capacité de *Thermomyces lanuginosus* à dégrader le polyéthylène basse densité (PEBD) prétraité à un traitement thermique (100°C pendant 1 semaine en synergie avec un traitement UV et chimique par l'acide

stéarique). L'effet synergique de l'irradiation UV, la chaleur et des prétraitements acides sur la biodégradabilité de polymère a été soigneusement évalué. Les résultats suggèrent que *Thermomyces lanuginosus* pourrait être efficace pour la décomposition du LDPE prétraité dans des conditions de laboratoire.

Awasthi et al. [80] ont déclaré que le polyéthylène haute densité (PEHD) avait été décomposé par une souche bactérienne (*Klebsiella pneumoniae*) après un traitement thermique de 60 jours ce qui a entraîné une diminution de 60% de la résistance à la traction et 18% de perte poids

D'après les résultats obtenus et basant sur les différentes études de la littérature on peut conclure que l'utilisation de PE oxydé dans la préparation des mélanges avec le PCL en combinaison avec le traitement de surface induit par plasma froid pourrait conduire à une dégradation rapide sous l'effet conjugué des micro-organismes et oxydation.

Références bibliographiques

- [1] M.C.M. Antunes, M.I. Felisberti, Blends of Poly(hydroxybutyrate) and Poly (ϵ -caprolactone) Obtained from Melting Mixture Maria, *Polímeros Cienc. e Tecnol.* 15 (2005) 134–138.
- [2] A.M.C. Souza, N.R. Demarquette, Influence of coalescence and interfacial tension on the morphology of PP/HDPE compatibilized blends, *Polymer (Guildf)*. 43 (2002) 3959–3967. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00223-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00223-9).
- [3] J. Huitric, M. Moan, P.J. Carreau, N. Dufaure, Effect of reactive compatibilization on droplet coalescence in shear flow, *J. Nonnewton. Fluid Mech.* 145 (2007) 139–149. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2007.06.001>.
- [4] M. Nofar, R. Salehiyan, U. Ciftci, A. Jalali, A. Durmuş, Ductility improvements of PLA-based binary and ternary blends with controlled morphology using PBAT, PBSA, and nanoclay, *Compos. Part B Eng.* 182 (2020) 107661. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107661>.
- [5] C.B.B. Luna, E.A.D.S. Filho, D.D. Siqueira, E.M. Araújo, E.P. do Nascimento, T.J.A. de Mélo, Influence of Small Amounts of ABS and ABS-MA on PA6 Properties: Evaluation of Torque Rheometry, Mechanical, Thermomechanical, Thermal, Morphological, and Water Absorption Kinetics Characteristics, *Materials (Basel)*. 15 (2022) 2502. <https://doi.org/10.3390/ma15072502>.
- [6] J.H. Choi, H.G. Kim, D.H. Han, J.C. Lim, D.H. Oh, K.E. Min, Effect of processing conditions on compatibility of nylon 6/polystyrene blend, *J. Appl. Polym. Sci.* 101 (2006) 1–7. <https://doi.org/10.1002/app.22081>.
- [7] J.. Gulmine, P.. Janissek, H.. Heise, L. Akcelrud, Polyethylene characterization by FTIR, *Polym. Test.* 21 (2002) 557–563. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00124-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00124-6).
- [8] V. Fakhri, M. Monem, G. Mir Mohamad Sadeghi, H.A. Khonakdar, V. Goodarzi, N. Karimpour-Motlagh, Impact of poly(ϵ -caprolactone) on the thermal, <sc>dynamic-mechanical</sc> and crystallization behavior of polyvinylidene fluoride/poly(ϵ -caprolactone) blends in the presence of <sc>KIT</sc> -6 mesoporous particles, *Polym. Adv. Technol.* 32 (2021) 4424–4439. <https://doi.org/10.1002/pat.5444>.
- [9] E. Blázquez-Blázquez, E. Pérez, V. Lorenzo, M.L. Cerrada, Crystalline Characteristics

Références bibliographiques

- and Their Influence in the Mechanical Performance in Poly(ϵ -Caprolactone) / High Density Polyethylene Blends, *Polymers* (Basel). 11 (2019) 1874. <https://doi.org/10.3390/polym11111874>.
- [10] W. Loyens, G. Groeninckx, Phase morphology development in reactively compatibilised polyethylene terephthalate/elastomer blends, *Macromol. Chem. Phys.* 203 (2002) 1702–1714. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(200207\)203:10/11<1702::AID-MACP1702>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1521-3935(200207)203:10/11<1702::AID-MACP1702>3.0.CO;2-6).
- [11] F.-C. Pai, H.-H. Chu, S.-M. Lai, Reactive compatibilization of poly(lactic acid)/polyethylene octene copolymer blends with ethylene-glycidyl methacrylate copolymer, *J. Polym. Eng.* 31 (2011) 463–471. <https://doi.org/10.1515/POLYENG.2011.091>.
- [12] W.A. do Nascimento, P. Agrawal, T.J.A. de Mélo, Effect of copolymers containing glycidyl methacrylate functional groups on the rheological, mechanical, and morphological properties of poly(ethylene terephthalate), *Polym. Eng. Sci.* 59 (2019) 683–693. <https://doi.org/10.1002/pen.24982>.
- [13] Y. Cui, H. Zhou, D. Yin, H. Zhou, X. Wang, An innovative strategy to regulate bimodal cellular structure in chain extended poly(butylene adipate-co-terephthalate) foams, *J. Vinyl Addit. Technol.* 27 (2021) 319–331. <https://doi.org/10.1002/vnl.21805>.
- [14] H. Liu, F. Chen, B. Liu, G. Estep, J. Zhang, Super toughened poly(lactic acid) ternary blends by simultaneous dynamic vulcanization and interfacial compatibilization, *Macromolecules.* 43 (2010) 6058–6066. <https://doi.org/10.1021/ma101108g>.
- [15] G.F. Brito, P. Agrawal, E.M. Araújo, T.J.A. Mélo, Effect of combining ethylene/methyl acrylate/glycidyl methacrylate terpolymer and an organoclay on the toughening of poly(lactic acid), *Polym. Eng. Sci.* 54 (2014) 1922–1930. <https://doi.org/10.1002/pen.23739>.
- [16] D.D. de Souza Morais, C.B.B. Luna, E.B. Bezerra, D.C. de França, E.M. Araújo, E.P. do Nascimento, A.D. de Oliveira, T.J.A. de Mélo, Performance of Poly(caprolactone) (PCL) as an Impact Modifier for Polystyrene (PS): Effect of Functionalized Compatibilizers with Maleic Anhydride and Glycidyl Methacrylate, *Sustainability.* 14 (2022) 9254. <https://doi.org/10.3390/su14159254>.
- [17] E. Alemán Espinosa, V. Escobar-Barrios, G. Palestino Escobedo, M.A. Waldo Mendoza,

Références bibliographiques

- Thermal and mechanical properties of UHMWPE / HDPE / PCL and bioglass filler: Effect of polycaprolactone, *J. Appl. Polym. Sci.* 138 (2021) 50374. <https://doi.org/10.1002/app.50374>.
- [18] T. Sakurai, H. Nagakura, S. Gondo, S. Nojima, Crystallization of poly(ϵ -caprolactone) blocks confined in crystallized lamellar morphology of poly(ϵ -caprolactone)-block-polyethylene copolymers: Effects of polyethylene crystallinity and confinement size, *Polym. J.* 45 (2013) 436–443. <https://doi.org/10.1038/pj.2012.164>.
- [19] E. El-Rafey, W.M. Walid, E. Syala, A.A. Ezzat, S.F.A. Ali, A study on the physical, mechanical, thermal properties and soil biodegradation of HDPE blended with PBS/HDPE-g-MA, *Polym. Bull.* 79 (2022) 2383–2409. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03623-y>.
- [20] M. Kumar, S. Mohanty, S.K. Nayak, M. Rahail Parvaiz, Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 8406–8415. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.075>.
- [21] V. Das, V. Kumar, A. Singh, S.S. Gautam, A.K. Pandey, Compatibilization Efficacy of LLDPE-g-MA on Mechanical, Thermal, Morphological and Water Absorption Properties of Nylon-6/LLDPE Blends, *Polym. - Plast. Technol. Eng.* 51 (2012) 446–454. <https://doi.org/10.1080/03602559.2011.639840>.
- [22] E. da S.B. Ferreira, C.B.B. Luna, D.D. Siqueira, E.A. dos Santos Filho, E.M. Araújo, R.M.R. Wellen, Production of Eco-Sustainable Materials: Compatibilizing Action in Poly (Lactic Acid)/High-Density Biopolyethylene Bioblends, *Sustainability.* 13 (2021) 12157. <https://doi.org/10.3390/su132112157>.
- [23] R.G. López GonzalezNúñez, R.C. Vázquez-Fletes, P. Ortega-Gudiño, M.O. Vázquez-Lepe, D. Rodrigue, R. González-Núñez, Rotational molding of compatibilized PA6/LLDPE blends, *Polym. Eng. Sci.* 61 (2021) 1007–1017. <https://doi.org/10.1002/pen.25617>.
- [24] F. Zhang, C. Yuan, X. Lu, L. Zhang, Q. Che, X. Zhang, Facile growth of mesoporous Co₃O₄ nanowire arrays on Ni foam for high performance electrochemical capacitors, *J. Power Sources.* 203 (2012) 250–256. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.12.001>.
- [25] S.M. Al-Salem, A. Al-Hazza'a, H.J. Karam, M.H. Al-Wadi, A.T. Al-Dhafeeri, A.A. Al-

Références bibliographiques

- Rowaih, Insights into the evaluation of the abiotic and biotic degradation rate of commercial pro-oxidant filled polyethylene (PE) thin films, *J. Environ. Manage.* 250 (2019) 109475. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109475>.
- [26] A. Benítez, J.J. Sánchez, M.L. Arnal, A.J. Müller, O. Rodríguez, G. Morales, Abiotic degradation of LDPE and LLDPE formulated with a pro-oxidant additive, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 490–501. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.12.011>.
- [27] F. Bensaad, N. Belhaneche-Bensemra, Effects of calcium stearate as pro-oxidant agent on the natural aging of polypropylene, *J. Polym. Eng.* 38 (2018) 715–721. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2017-0391>.
- [28] M.C. Antunes, J.A.M. Agnelli, A.S. Babetto, B.C. Bonse, S.H.P. Bettini, Abiotic thermo-oxidative degradation of high density polyethylene: Effect of manganese stearate concentration, *Polym. Degrad. Stab.* 143 (2017) 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.06.012>.
- [29] B. Singh, N. Sharma, Mechanistic implications of plastic degradation, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 561–584. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.008>.
- [30] W. Abdelmoez, I. Dahab, E.M. Ragab, O.A. Abdelsalam, A. Mustafa, Bio- and oxo-degradable plastics: Insights on facts and challenges, *Polym. Adv. Technol.* 32 (2021) 1981–1996. <https://doi.org/10.1002/pat.5253>.
- [31] K. Yamada-Onodera, H. Mukumoto, Y. Katsuyama, Y. Tani, Degradation of polyethylene by a fungus, *Penicillium simplicissimum* YK, *Enzyme Microb. Technol.* 30 (2002) 828–831.
- [32] M. Aldas, A. Paladines, V. Valle, M. Pazmiño, F. Quiroz, Effect of the Prodegradant-Additive Plastics Incorporated on the Polyethylene Recycling, *Int. J. Polym. Sci.* 2018 (2018) 1687–9422. <https://doi.org/10.1155/2018/2474176>.
- [33] E. Chiellini, A. Corti, S. D'Antone, R. Baciù, Oxo-biodegradable carbon backbone polymers – Oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 2739–2747. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.03.022>.
- [34] P. Parthasarathy, S.K. Narayanan, Effect of Hydrothermal Carbonization Reaction

Références bibliographiques

- Parameters on, *Environ. Prog. Sustain. Energy.* 33 (2014) 676–680. <https://doi.org/10.1002/ep>.
- [35] R.D. Maalihan, B.B. Pajarito, Effect of colorant, thickness, and pro-oxidant loading on degradation of low-density polyethylene films during thermal aging, *J. Plast. Film Sheeting.* 32 (2016) 124–139. <https://doi.org/10.1177/8756087915590276>.
- [36] T.A. Nguyen, Ø.W. Gregersen, F. Männle, Thermal oxidation of polyolefins by mild pro-oxidant additives based on iron carboxylates and lipophilic amines: Degradability in the absence of light and effect on the adhesion to paperboard, *Polymers (Basel).* 7 (2015) 1522–1540. <https://doi.org/10.3390/polym7081468>.
- [37] X. Liu, C. Gao, P. Sangwan, L. Yu, Z. Tong, Accelerating the degradation of polyolefins through additives and blending, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014) 9001–9015. <https://doi.org/10.1002/app.40750>.
- [38] B. Suresh, S. Maruthamuthu, A. Khare, N. Palanisamy, V.S. Muralidharan, R. Ragunathan, M. Kannan, K.N. Pandiyaraj, Influence of thermal oxidation on surface and thermo-mechanical properties of polyethylene, *J. Polym. Res.* 18 (2011) 2175–2184. <https://doi.org/10.1007/s10965-011-9628-0>.
- [39] K. Glowik-Lazarczyk, S. Jurczyk, B. Chmielnicki, J. Konieczny, K. Labisz, Influence of oxo-degradable pe recyclate addition on the degradation of commercial low density polyethylene (PE-LD), *J. Environ. Prot. Ecol.* 18 (2017) 947–961.
- [40] S. Sable, S. Ahuja, H. Bhunia, Studies on Biodegradability of Cobalt Stearate Filled Polypropylene After Abiotic Treatment, *J. Polym. Environ.* 28 (2020) 2236–2252. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01762-3>.
- [41] L. Panahi, M. Gholizadeh, R. Hajimohammadi, Investigating the degradability of polyethylene using starch, oxo-material, and polylactic acid under the different environmental conditions, *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* 15 (2020) 2402. <https://doi.org/10.1002/apj.2402>.
- [42] A. Gharehdashli, S. Mortazavi, H. Rashidi, Photodegradation of low-density polyethylene with prooxidant and photocatalyst, *J. Appl. Polym. Sci.* 137 (2020) 48979. <https://doi.org/10.1002/app.48979>.
- [43] Z. Su, L. Zeng, S. Zhang, Q. Xu, M. Jiang, J. Liu, C. Wang, P. Liu, The effects of carbon

Références bibliographiques

- nanotubes selective location on the structures and properties of polyphenylene sulfide/polyamide 66 fibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 139 (2022) 52214. <https://doi.org/10.1002/app.52214>.
- [44] G. Madhu, H. Bhunia, P.K. Bajpai, G.B. Nando, Physico-mechanical properties and biodegradation of oxo-degradable HDPE/PLA blends, *Polym. Sci. Ser. A.* 58 (2016) 57–75. <https://doi.org/10.1134/S0965545X16010077>.
- [45] N. Mostofi Sarkari, F. Darvish, M. Mohseni, M. Ebrahimi, M. Khani, E. Eslami, B. Shokri, M. Alizadeh, C.F. Dee, Surface characterization of an organosilane-grafted moisture-crosslinked polyethylene compound treated by air atmospheric pressure non-equilibrium gliding arc plasma, *Appl. Surf. Sci.* 490 (2019) 436–450. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.007>.
- [46] E.A. Vogler, Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces, *Adv. Colloid Interface Sci.* 74 (1998) 69–117. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(97\)00040-7](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(97)00040-7).
- [47] I. Banik, K.S. Kim, Y. Il Yun, D.H. Kim, C.M. Ryu, C.S. Park, G.S. Surd, C.E. Park, A closer look into the behavior of oxygen plasma-treated high-density polyethylene, *Polymer (Guildf)*. 44 (2003) 1163–1170. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00847-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00847-9).
- [48] G. Borcia, C.A. Anderson, N.M.D. Brown, The surface oxidation of selected polymers using an atmospheric pressure air dielectric barrier discharge. Part I, *Appl. Surf. Sci.* 221 (2004) 203–214. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00879-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00879-1).
- [49] G. Borcia, C.. Anderson, N.M.. Brown, The surface oxidation of selected polymers using an atmospheric pressure air dielectric barrier discharge. Part II, *Appl. Surf. Sci.* 225 (2004) 186–197. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.10.002>.
- [50] A. Van Deynse, P. Cools, C. Leys, N. De Geyter, R. Morent, Surface activation of polyethylene with an argon atmospheric pressure plasma jet: Influence of applied power and flow rate, *Appl. Surf. Sci.* 328 (2015) 269–278. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.075>.
- [51] N. De Geyter, R. Morent, C. Leys, L. Gengembre, E. Payen, Treatment of polymer films with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 7066–7075. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.01.008>.

Références bibliographiques

- [52] S. Guimond, M.R. Wertheimer, Surface degradation and hydrophobic recovery of polyolefins treated by air corona and nitrogen atmospheric pressure glow discharge, *J. Appl. Polym. Sci.* 94 (2004) 1291–1303. <https://doi.org/10.1002/app.21134>.
- [53] N. Inagaki, S. Tasaka, T. Horiuchi, R. Suyama, Surface modification of poly (aryl ether ether ketone) film by remote oxygen plasma, *J. Appl. Polym. Sci.* 68 (1998) 271–279. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19980411\)68:2<271::aid-app9>3.0.co;2-n](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19980411)68:2<271::aid-app9>3.0.co;2-n).
- [54] M.M. Hossain, D. Hegemann, A.S. Herrmann, P. Chabreck, Contact angle determination on plasma-treated poly(ethylene terephthalate) fabrics and foils, *J. Appl. Polym. Sci.* 102 (2006) 1452–1458. <https://doi.org/10.1002/app.24308>.
- [55] M.M. Hossain, A.S. Herrmann, D. Hegemann, Plasma Hydrophilization Effect on Different Textile Structures, *Plasma Process. Polym.* 3 (2006) 299–307. <https://doi.org/10.1002/ppap.200500152>.
- [56] S. Yoshida, K. Hagiwara, T. Hasebe, A. Hotta, Surface modification of polymers by plasma treatments for the enhancement of biocompatibility and controlled drug release, *Surf. Coatings Technol.* 233 (2013) 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.02.042>.
- [57] M.J. Shenton, G.C. Stevens, N.P. Wright, X. Duan, Chemical-surface modification of polymers using atmospheric pressure nonequilibrium plasmas and comparisons with vacuum plasmas, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 40 (2002) 95–109. <https://doi.org/10.1002/pola.10056>.
- [58] R. Wolf, A.C. Sparavigna, Role of Plasma Surface Treatments on Wetting and Adhesion, *Engineering.* 02 (2010) 397–402. <https://doi.org/10.4236/eng.2010.26052>.
- [59] A. Vesel, I. Junkar, U. Cvelbar, J. Kovac, M. Mozetic, Surface modification of polyester by oxygen- And nitrogen-plasma treatment, *Surf. Interface Anal.* 40 (2008) 1444–1453. <https://doi.org/10.1002/sia.2923>.
- [60] R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, L. Gengembre, E. Payen, Study of the ageing behaviour of polymer films treated with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 7847–7854. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.03.018>.
- [61] J. Larrieu, B. Held, H. Martinez, Y. Tison, Ageing of atactic and isotactic polystyrene

Références bibliographiques

- thin films treated by oxygen DC pulsed plasma, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2005) 2310–2316. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.06.032>.
- [62] C. Riccardi, R. Barni, E. Selli, G. Mazzone, M.R. Massafra, B. Marcandalli, G. Poletti, Surface modification of poly(ethylene terephthalate) fibers induced by radio frequency air plasma treatment, *Appl. Surf. Sci.* 211 (2003) 386–397. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00265-4](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00265-4).
- [63] S.A. Rich, T. Dufour, P. Leroy, L. Nittler, J.J. Pireaux, F. Reniers, Low-density polyethylene films treated by an atmospheric Ar–O₂ post-discharge: functionalization, etching, degradation and partial recovery of the native wettability state, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 47 (2014) 065203. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/6/065203>.
- [64] Z. Raheem, *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, 1998. <https://doi.org/10.5860/CHOICE.35-3308>.
- [65] G. V. Latag, M.R. Vasquez, Effects of RF plasma modification on the thermal and mechanical properties of electrospun chitosan/poly(vinyl alcohol) nanofiber mats, *J. Vac. Sci. Technol. B.* 36 (2018) 041101. <https://doi.org/10.1116/1.5030507>.
- [66] J. Abenojar, M.A. Martínez, F. Velasco, M.A. Rodríguez-Pérez, Atmospheric plasma torch treatment of polyethylene/boron composites: Effect on thermal stability, *Surf. Coatings Technol.* 239 (2014) 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.11.020>.
- [67] R. Mouhoubi, M. Lasschuijt, S.R. Carrasco, H. Gojzewski, F.R. Wurm, End-of-life biodegradation ? how to assess the composting of polyesters in the lab and the field, *Waste Manag.* 154 (2022) 36–48. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.09.025>.
- [68] K. Fukushima, C. Abbate, D. Tabuani, M. Gennari, P. Rizzarelli, G. Camino, Biodegradation trend of poly(ϵ -caprolactone) and nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. C.* 30 (2010) 566–574. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2010.02.012>.
- [69] M. Funabashi, F. Ninomiya, M. Kunioka, Biodegradation of Polycaprolactone Powders Proposed as Reference Test Materials for International Standard of Biodegradation Evaluation Method, *J. Polym. Environ.* 15 (2007) 7–17. <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0041-4>.
- [70] H. Nishide, K. Toyota, M. Kimura, Effects of soil temperature and anaerobiosis on degradation of biodegradable plastics in soil and their degrading microorganisms, *Soil*

Références bibliographiques

- Sci. Plant Nutr. 45 (1999) 963–972. <https://doi.org/10.1080/00380768.1999.10414346>.
- [71] N. Kumar, S. Mohan, C. Mudenur, A. Kalamdhad, V. Katiyar, Chemosphere End-of-life evaluation and biodegradation of Poly (lactic acid) (PLA)/ Polycaprolactone (PCL)/ Microcrystalline cellulose (MCC) polyblends under composting conditions, Chemosphere. 247 (2020) 125875. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125875>.
- [72] S. Ghatge, Y. Yang, J.-H. Ahn, H.-G. Hur, Biodegradation of polyethylene: a brief review, Appl. Biol. Chem. 63 (2020) 27. <https://doi.org/10.1186/s13765-020-00511-3>.
- [73] S. Bonhomme, A. Cuer, A.-M. Delort, J. Lemaire, M. Sancelme, G. Scott, Environmental biodegradation of polyethylene, Polym. Degrad. Stab. 81 (2003) 441–452. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00129-0](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00129-0).
- [74] V. Balasubramanian, K. Natarajan, B. Hemambika, N. Ramesh, C.S. Sumathi, R. Kottaimuthu, V. Rajesh Kannan, High-density polyethylene (HDPE)-degrading potential bacteria from marine ecosystem of Gulf of Mannar, India, Lett. Appl. Microbiol. 51 (2010) 205–211. <https://doi.org/10.1111/j.1472-765X.2010.02883.x>.
- [75] A. Satlewal, R. Soni, M.G.H. Zaidi, & Shouche, Y., R. Goel, Comparative biodegradation of HDPE and LDPE using an indigenously developed microbial consortium, J. Microbiol. Biotechnol. 18 (2008) 477–482.
- [76] L.D. Gómez-Méndez, D.A. Moreno-Bayona, R.A. Poutou-Piñales, J.C. Salcedo-Reyes, A.M. Pedroza-Rodríguez, A. Vargas, J.M. Bogoya, Biodeterioration of plasma pretreated LDPE sheets by *Pleurotus ostreatus*, PLoS One. 13 (2018) e0203786. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0203786>.
- [77] Y. Zhang, J.N. Pedersen, B.E. Eser, Z. Guo, Biodegradation of polyethylene and polystyrene: From microbial deterioration to enzyme discovery, Biotechnol. Adv. 60 (2022) 107991. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2022.107991>.
- [78] A.K. Chaudhary, S.P. Chitriv, K. Chaitanya, R.P. Vijayakumar, Influence of ultraviolet and chemical treatment on the biodegradation of low-density polyethylene and high-density polyethylene by *Cephalosporium* strain, Environ. Monit. Assess. 195 (2023) 395. <https://doi.org/10.1007/s10661-023-10982-8>.
- [79] A.K. Chaudhary, K. Chaitanya, R. Dalmia, R.P. Vijayakumar, Synergistic effect of UV, thermal, and chemical treatment on biological degradation of low-density polyethylene

Références bibliographiques

- (LDPE) by *Thermomyces lanuginosus*, *Environ. Monit. Assess.* 193 (2021) 513. <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09296-4>.
- [80] S. Awasthi, P. Srivastava, P. Singh, D. Tiwary, P.K. Mishra, Biodegradation of thermally treated high-density polyethylene (HDPE) by *Klebsiella pneumoniae* CH001, *3 Biotech.* 7 (2017) 332. <https://doi.org/10.1007/s13205-017-0959-3>.

Conclusions et perspectives

Au cours de ce travail, une attention particulière a été consacrée à l'exploration de trois voies fondamentales pour l'élaboration de mélanges à base de polyéthylène basse densité. La première voie était centrée sur les mélanges PE/PCL, alors que la deuxième voie impliquait la modification de la structure du polyéthylène par l'intégration de pro-oxydants, suivie d'une opération de mélange avec le PCL. Enfin, la dernière voie consistait en la modification de l'état de la surface.

Pour commencer, le polyéthylène a été mélangé avec le poly(ϵ -caprolactone) dans différents rapports massiques (25 %, 50 % et 75 %). Il est à noter que ce mélange est connu pour son immiscibilité, et donc il a été comptabilisé par la méthode réactive en utilisant le copolymère poly (éthylène-co-méthacrylate de glycidyle) (EGMA). Par la suite, ces mélanges ont fait l'objet d'une série de caractérisation qui comprenait des analyses structurales (IRTF), rhéologiques (indice de couple et de fluidité), morphologiques (MEB), thermiques (DSC et TGA), ainsi que des tests mécaniques (traction).

Les résultats suggèrent que le PE présente un couple de stabilité remarquable, indiquant que la viscosité du PCL est inférieure en comparaison. Les couples de malaxage du PE, du PCL et de leurs combinaisons sont assez similaires, cependant, il est intéressant de noter que les valeurs de stabilité du couple de malaxage dans les mélanges PE/PCL/EGMA sont légèrement supérieures à celles observées dans le système PE/PCL non compatible. Cela peut être attribué à l'augmentation de la viscosité, résultant potentiellement de réactions entre le cycle époxy des copolymères EGMA et les groupes hydroxyle et carbonyle présents dans la chaîne PCL. Ces conclusions ont été étayées par la détermination de l'indice de fluidité, qui mesure indirectement la viscosité. Les résultats ont indiqué que l'ajout d'EGMA a conduit à une interaction interfaciale améliorée entre le poly(ϵ -caprolactone), le copolymère et le polyéthylène. Par conséquent, ces mélanges spécialement modifiés présentaient une viscosité progressivement accrue.

Les spectres infrarouges des mélanges binaires PE/PCL indiquent une similarité notable avec le spectre du PCL pur. Les bandes distinctes associées au PCL sont évidentes dans les spectres du mélange, quelle que soit la concentration de PCL. De plus, les spectres des mélanges ternaires PE/EGMA/PCL fournissent des preuves convaincantes de la présence d'interactions à l'interface, spécifiquement entre les groupes époxy du GMA et les groupes fonctionnels du PCL.

Conclusions et perspectives

Ces résultats concordent avec les images de la microscopie électronique MEB, qui démontrent clairement que l'ajout d'EGMA au mélange PE75/PCL25 modifie de manière significative la taille et l'apparence des nodules de la phase dispersée PCL. Cet effet est encore plus prononcé lors de l'incorporation de 5 pcr d'EGMA. De plus, la caractérisation mécanique en traction révèle que le comportement des mélanges PE/PCL est essentiellement rigide. Cependant, lors de l'introduction du mélange PE/EGMA/PCL, on observe une légère augmentation de la valeur du module, accompagnée d'une augmentation notable de l'allongement à la rupture notamment avec une teneur de 5 pcr en EGMA.

L'analyse par DSC a montré que des thermogrammes des mélanges PE/PCL ayant des pics exo- et endothermiques qui correspondaient aux processus de fusion et de cristallisation des homopolymères. Il y a notamment eu une modification subtile des températures de fusion et de cristallisation du PE, accompagnée d'une réduction à la fois de la température de cristallisation et de l'enthalpie du PCL. De plus, les thermogrammes des mélanges ternaires PE75/PCL25/EGMA présentaient des comportements thermiques proches de ceux observés dans les mélanges PE/PCL, à l'exception d'une altération notable de l'intensité des pics PCL.

L'analyse thermogravimétrique a montré que le PE est plus stable thermiquement que le PCL. Alors que les thermogrammes de mélange PE75/PCL25 montrent un comportement de dégradation thermique intermédiaire entre PE et PCL avec une température de décomposition comprise entre celles de PE et PCL. L'ajout d'EGMA dans le mélange a légèrement modifié la T_{onset} et T_f par rapport au mélange non compatibilisé.

Dans la deuxième étape, un mélange des pro-oxydant a été incorporés dans la matrice de PE. Ensuite une dégradation accélérée à 70 °C pendant 10 jours a été suivi par Infrarouge et le calcul de l'indice de carbonyle. Les résultats indiquent que le vieillissement thermique du polyéthylène pur n'a conduit à aucun changement du spectre IR-TF. Cependant, les spectres PE/Pro-oxydants ont montré des changements significatifs dans les régions carbonyles (1700–1800 cm^{-1}), amorphe (1100-1400 cm^{-1}) et région hydroxyle (3200-3600 cm^{-1}). En effet, le vieillissement a provoqué la décomposition de tous les échantillons PE-Pro-oxydants, ceci a été confirmé par l'apparition des principaux produits d'oxydation. Les résultats de l'indice de carbonyle révèlent que la thermo-oxydation du PE/Pro-oxydants a été caractérisée par une période d'induction au cours de laquelle l'absorption de la chaleur responsable de la formation de produits d'oxydation à un taux réduit. Avec l'augmentation du temps, le taux de formation de produits intermédiaires a été augmenté, ce qui a entraîné une augmentation brutale de la

Conclusions et perspectives

concentration en groupes carbonyles. En suite un mélange d'Ox-PE75/PCL25 a été préparé et caractérisé avec différentes techniques.

Les résultats infrarouges montrent que le spectre de mélange Ox-PE75/PCL25 a présenté à peu près les mêmes bandes d'absorption que celles du PE. La diminution apparente de l'intensité de la bande à 1721cm^{-1} (groupe carbonyle) qui étant dépendante de leur concentration et la disparition des bandes entre 1400 et 700 cm^{-1} peuvent être une preuve significative des interactions entre les chaînes Ox-PE et PCL au cours du processus de fusion qui a pu entraîner la formation de nouveaux arrangements de chaînes polymères. Ces résultats confirment les micrographies de la microscopie électronique MEB, qui démontrent clairement la dispersion des nodules de la phase PCL dans la matrice Ox-PE

Les résultats DSC ont démontré que le thermogramme d'Ox-PE/PCL révèle des événements thermiques similaires à ceux de PE/PCL accompagnés d'une légère augmentation de la température de fusion d'Ox-PE., un déplacement de la température de cristallisation d'Ox-PE et du PCL vers des températures plus élevées ainsi qu'un changement de la forme des courbes de cristallisation du Ox-PE. De même, l'analyse ATG a montré deux étapes de décomposition thermiques de mélange Ox-PE75/PCL25 correspond au PCL et PE, respectivement avec une réduction de T_{onset} de mélange Ox-PE75/PCL25 d'environ $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ du à l'effet catalyseur du pro-oxydant et à son efficacité à accélérer le processus de dégradation.

La dernière voie qui était le traitement de surface par plasma froid, ce traitement a diminué l'angle de contact de tous les échantillons et il a permis de changer l'état de surface du caractère hydrophobe à hydrophile. Cependant, les modifications structurales ont été trop faibles pour être caractérisées en infrarouge.

Le plasma a montré une meilleure efficacité encore à long terme. En effet, toutes les surfaces des échantillons exposées au plasma ont gardé le caractère hydrophile même après deux mois de stockages. Les valeurs sont restées toujours inférieures aux valeurs mesurées avant l'exposition des surfaces au plasma.

L'étude de la biodégradation dans le compost des tous les échantillons traités et non traités par plasma a montré que :

- L'assimilation de PCL par les microorganismes au bout de 30 jours a été complète pour les films traités et non traités par plasma.
- Le traitement de surface par plasma froid du plastique a montré le potentiel d'améliorer la cinétique et le taux de biodégradation

Conclusions et perspectives

La modification en masse et le traitement de surface ont été avérés avoir un effet synergique sur le l'amélioration de processus de biodégradation de mélange Ox-PE75/PCL25.

Outre ce bilan de résultats, ce travail de thèse permet de dresser des perspectives en effet, plusieurs voies exploratoires méritent d'être creusées pour la suite de ces travaux :

- ❖ Faire d'autres caractérisations sur la surface après le traitement plasma.
- ❖ Étudier la biodégradation dans différents milieux afin de pouvoir suivre la cinétique de la dégradation ainsi les produits de dégradation.
- ❖ Élaborer des mélanges Ox-PE/EGMA/PCL.

Résumé

Dans cette étude, la modification de la durabilité de polyéthylène à travers la combinaison des trois principales approches a été visé. Deux types de mélange ont été préparés un mélange à base de polyéthylène/polycaprolactone avec et sans EGMA et l'autre à base de polyéthylène modifié par les Pro-oxydants /polycaprolactone. Un traitement de surface a été induit par plasma froid sur tous les mélanges préparés avant les incubé dans le compost. Différentes techniques expérimentales ont été mises à l'œuvre pour la caractérisation. Les résultats des différentes caractérisations montrent l'incompatibilité entre PE et PCL et que l'ajout d'EGMA a amélioré certaines propriétés de ce mélange. L'astuce d'ajouter des pro-oxydants à la matrice PE avant le mélangé avec PCL garantissait que la thermo-oxydation avait lieu sur la chaîne PE et elle a permet d'obtenir une compatibilité entre le PE et le PCL. Le test de biodégradation a montré que l'effet combiné (l'incorporation des pro oxydants et le traitement de surface par plasma froid) a amélioré considérablement la dégradation de mélange Ox-PE75/PCL25.

Mots clés : Polyéthylène, Polycaprolactone (PCL), Ox-biodégradation, Pro-oxydant, Thermo-oxydation, Plasma froid,

ملخص

: في هذه الدراسة ، كان الهدف من تعديل متانة البولي إيثيلين من خلال الجمع بين الطرق الرئيسية الثلاثة. تم تحضير نوعين من الخليط خليط يعتمد على البولي إيثيلين / بولي كابرولاكتون مع وبدون بولي (إيثيلين-كو-جليسيديل ميثاكريلات) والآخر يعتمد على البولي إيثيلين المعدل بواسطة مؤيدات لأكسدة / بولي كابرولاكتون. تم إجراء معالجة سطحية بالبلازما الباردة على جميع الخلائط المحضرة قبل تحضينها في السماد العضوي واستخدمت تقنيات تجريبية مختلفة للتوصيف. تظهر نتائج التوصيفات المختلفة عدم التوافق بين البولي إيثيلين وبولي كابرولاكتون وأن إضافة البولي (إيثيلين-كو-جليسيديل ميثاكريلات) حسنت خصائص معينة لهذا الخليط. تضمنت إضافة مؤيدات لأكسدة إلى مصفوفة البولي إيثيلين قبل المزج مع البولي كابرولاكتون حدوث الأكسدة الحرارية على سلسلة البولي إيثيلين وتحقيق التوافق بين البولي إيثيلين وبولي كابرولاكتون. أظهر اختبار التحلل البيولوجي أن التأثير المشترك (دمج مؤيدات لأكسدة والمعالجة السطحية بالبلازما الباردة) أدى إلى تحسن كبير في تحلل خليط البولي إيثيلين المعدل بواسطة مؤيدات لأكسدة / بولي كابرولاكتون

الكلمات المفتاحية : البولي إيثيلين ، بولي كابرولاكتون، التحلل الحيوي ، الأكسدة المؤيدة ، الأكسدة الحرارية ، البلازما الباردة

Abstract

In this study, the modification of the durability of polyethylene through the combination of the three main approaches was aimed. Two types of mixture were prepared, a mixture based on polyethylene/polycaprolactone with and without EGMA and the other based on polyethylene modified by pro oxidants/polycaprolactone. A surface treatment was induced by cold plasma on all the mixtures prepared before incubating them in the compost. Different experimental techniques were used for the characterization. The results of the various characterizations show the incompatibility between PE and PCL and that the addition of EGMA has improved certain properties of this blends. The trick of adding pro-oxidants to the PE matrix before blending with PCL ensured that thermo-oxidation took place on the PE chain and achieved compatibility between PE and PCL. The biodegradation test showed that the combined effect of the pro-oxidant and cold plasma surface treatment considerably improved the degradation of the Ox-PE75/PCL25 blend.

Key words: Polyethylene, Polycaprolactone (PCL), Ox-biodegradation, Pro-oxidant, Thermo-oxidation, Cold plasma,