



HAL
open science

Elaboration et évaluation d'additifs verts pour polymères et composites respectueux de l'environnement

Audrey Diouf-Lewis

► To cite this version:

Audrey Diouf-Lewis. Elaboration et évaluation d'additifs verts pour polymères et composites respectueux de l'environnement. Matériaux. Université Clermont Auvergne [2017-2020], 2017. Français. NNT : 2017CLFAC028 . tel-01729189

HAL Id: tel-01729189

<https://theses.hal.science/tel-01729189>

Submitted on 12 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'Ordre : D.U. 2828

UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES N° 914

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie - Science des Matériaux

Par « **DIOUF-LEWIS Audrey** »

Master Science des Matériaux, spécialisé Recherche et Développement

ELABORATION ET EVALUATION D'ADDITIFS VERTS POUR POLYMERES ET COMPOSITES RESPECTUEUX DE L'ENVIRONNEMENT

Soutenue publiquement le « 12 Juillet 2017 », devant la commission d'examen.

Président :	LEROUX Fabrice	Directeur de Recherches CNRS
Rapporteurs :	COLIN Xavier MASSARDIER Valérie	Professeur des Universités Maître de conférences
Examineurs :	BERTHON Jean-Yves	Directeur de la Société GREENTECH
Directeur de thèse :	COMMEREUC Sophie	Professeur des Universités

Remerciements

Ce travail de recherche a été effectué à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, dirigé par Mr Fabrice Leroux, au sein de l'équipe « Photochimie », dans la thématique « Cycle de Vie des Polymères » dirigé par Vincent Verney.

Avant tout développement, je souhaite adresser des remerciements à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail de thèse, et qui ont rendu cette expérience enrichissante, que ce soit pour des aspects scientifiques, techniques, pratiques ou humains.

Je tiens tout d'abord à remercier Mme Sophie Commereuc, professeur des universités et directrice de SIGMA Clermont, pour avoir assuré la direction de ma thèse. Merci pour votre confiance, vos conseils et remarques qui m'ont permis d'avancer dans mes travaux.

Je tiens ensuite à exprimer ma reconnaissance à Mr Xavier Colin, professeur de universités et Mme Valérie Massardier, maître de conférences, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail de recherche auprès de l'université.

Je remercie également Mr Jean-Yves Berthon, directeur de la société Greentech, ainsi que Mr Fabrice Leroux, directeur de recherche au CNRS, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie des membres de mon jury. Je remercie plus particulièrement Mr. Fabrice Leroux, de m'avoir accueillie à l'ICCF, et prodigué de précieux conseils au sein de la thématique « Hydroxyde Double Lamellaire » de l'équipe « Matériaux Inorganiques ».

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont apporté leur contribution à ce travail. Mr Vincent Verney, pour ses échanges intéressants, structurants et son expertise de la rhéologie. Aussi je remercie l'ensemble du personnel technique de l'ICCF et de SIGMA Clermont, avec qui j'ai pu collaborer sur différentes techniques. En particulier Claire Masson-Poncet, Rodolphe Thirouard, Joel Cellier, Cécile Esparcieux, Franck Jouandon, et Régis Egrot.

Un grand merci à tous les personnels, notamment Yaël pour nos discussions toujours agréables, les collègues, et stagiaires que j'ai côtoyés dans cet environnement interdisciplinaire et qui ont contribué à créer un environnement de travail très agréable et sympathique. Merci à tous les sportifs des pauses déjeuner, des olympiades doctorales, les membres du CUC Volleyball pour

les moments de défoulements, aux entrepreneurs fous, et aux membres de notre Réseau Jeune de la Société Chimique de France (RJ-SCF).

Enfin, mes plus grands remerciements vont à ma famille, toujours présente malgré la distance. En particulier, ma maman pour son soutien sans limite, et ma sœur. Mes plus tendres remerciements vont à mon cher Christophe pour son soutien quotidien, et à notre merveilleuse petite April.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	13
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	19
I LES POLYOLEFINES.....	21
1 <i>Le Polyéthylène</i>	21
2 <i>Le polypropylène</i>	22
II LES ADDITIFS	23
1 <i>Les antioxydants</i>	25
III DEGRADATION DES POLYMERES	26
1 <i>Thermo-oxydation</i>	26
1.1 Mécanisme de thermo-oxydation.....	27
1.2 Conséquence de la thermo-oxydation	29
2 <i>La Photo-oxydation</i>	30
IV STABILISATION	34
1 <i>Stabilisant contre la thermo-oxydation</i>	34
1.1 Donneurs d'hydrogène et piègeurs de radicaux	36
1.1.1 Les antioxydants phénoliques.....	36
1.1.2 Les antioxydants amines aromatiques secondaires.....	37
1.1.3 Amines à encombrement stérique	38
1.1.4 Les antioxydants hydroxylamines	39
1.1.5 Antioxydants piègeurs de radicaux alkyles	39
1.2 Les décomposeurs d'hydroperoxydes.....	40
1.2.1 Phosphites et Phosphonites	40
1.2.2 Les organosulfurés.....	41
2 <i>Stabilisant contre la photo-oxydation</i>	41
2.1 Les absorbeurs UV	42
2.2 Les quencheurs	43
2.3 Donneurs d'hydrogène et piègeurs de radicaux	44
2.3.1 Les antioxydants phénoliques.....	44
2.3.2 Les amines à encombrement stérique (HALS)	44
V LES MATERIAUX COMPOSITES.....	46
1 <i>Les hydroxydes doubles lamellaires – HDL</i>	47
1.1 Historique et applications	47
1.2 Structure	48
1.3 Synthèse.....	49
1.3.1 Coprécipitation directe	49
1.3.2 Echange d'ions	50
2 <i>Nanocomposites polymères - HDLs</i>	50
2.1 Stratégie de mélanges polymères-HDLs.....	51

2.1.1	Méthode in-situ	51
2.1.2	Méthode d'intercalation.....	51
2.1.3	Méthode de mélange à l'état fondu	52
OBJECTIF DU PROJET		53
DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX		59
I	MATERIAUX UTILISES.....	61
1	<i>Polymères</i>	61
2	<i>Stabilisants</i>	61
2.1	Les biosourcés.....	61
2.2	Le commercial Irganox 1010	62
II	EXTRACTION DE MOLECULES VEGETALES	63
III	MISE EN ŒUVRE DU MELANGE POLYMERE-ADDITIFS.....	64
1	<i>Extrusion</i>	64
2	<i>Pressage à chaud</i>	64
IV	DISPOSITIF DE THERMO-VIEILLISSEMENT	65
V	DISPOSITIF DE PHOTO-VIEILLISSEMENT	65
1	<i>Photo-vieillissement accéléré en SEPAP 12/24</i>	65
VI	TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	67
1	<i>Caractérisation des extraits antioxydants</i>	67
1.1	Teneur en polyphénol (TPC).....	67
1.2	UV-visible	67
1.3	FT-IR réflexion totale atténuée	68
1.4	Analyse thermogravimétrique	68
2	<i>Caractérisation des Hydroxydes doubles lamellaires</i>	69
2.1	Synthèse.....	69
2.1.1	Synthèse par coprécipitation.....	69
2.1.2	Synthèse par échange anionique.....	69
2.2	Diffraction des rayons X	70
2.3	Infrarouge des HDL	71
2.4	Analyse thermogravimétrique (ATG)	71
3	<i>Caractérisation des Polymères</i>	72
3.1	Calorimétrie différentielle à balayage D.S.C	72
4	<i>Suivi de la dégradation par Rhéologie à l'état fondu</i>	73
4.1	Notions basiques en rhéologie dynamique.....	74
4.2	Mesure et appareillage	76
4.2.1	Détermination du domaine linéaire.....	77
4.2.2	Balayage en fréquence	77

4.3	Représentation Cole-Cole	78
5	<i>Suivi de la dégradation par spectroscopie Infrarouge- Indice Carbonyle.....</i>	<i>80</i>
CHAPITRE I :		81
COCKTAILS DE POLYPHENOLS ANTIOXYDANTS ISSUS DU THE ET DU MARC DE RAISIN. THERMO- ET PHOTO-VIEILLISSEMENT DU POLYPROPYLENE.....		81
I	INTRODUCTION	83
II	TENEUR EN POLYPHENOLS ET PROPRIETE ANTIOXYDANTE	86
1	<i>Caractérisation des cocktails</i>	<i>86</i>
1.1	Spectroscopie infrarouge des polyphénols	86
1.1.1	Spectroscopie infrarouge de l'extrait de thé	86
1.1.2	Spectroscopie Infrarouge de l'extrait de Marc de raisin.....	88
1.2	Analyse thermogravimétrique	90
1.2.1	Analyse thermogravimétrique de l'extrait de thé.....	90
1.2.2	Analyse thermogravimétrique de l'extrait de Marc de raisin	91
2	<i>Détermination de la teneur en polyphénols.....</i>	<i>91</i>
3	<i>Effet stabilisant des polyphénols dans du polypropylène</i>	<i>92</i>
III	THERMO-OXYDATION DU POLYPROPYLENE	94
1	<i>Suivi du thermo-vieillissement par rhéologie.....</i>	<i>94</i>
1.1	Evolution moléculaire par représentation Cole-Cole	94
2	<i>Suivi du thermo-vieillissement par Infrarouge</i>	<i>100</i>
2.1	Indice carbonyle.....	100
IV	PHOTO-OXYDATION DES POLYPROPYLENE-COCKTAILS DE POLYPHENOLS.....	105
1	<i>Suivi du photo-vieillissement par rhéologie</i>	<i>105</i>
2	<i>Suivi du photo-vieillissement par spectroscopie infrarouge.....</i>	<i>108</i>
V	CONCLUSION	111
CHAPITRE II :		113
ACIDE PHYTIQUE -ANTIOXYDANT PROVENANT DE SOUS-PRODUITS DE L'INDUSTRIE DU BLE.		113
THERMO-ET PHOTO-OXYDATION DES POLYOLEFINES		113
I	INTRODUCTION	115
II	CARACTERISATIONS ET PROPRIETES.....	116
1	<i>Caractérisations initiales de l'acide phytique</i>	<i>116</i>
2	<i>Effet de l'ajout de l'acide phytique au polypropylène.....</i>	<i>118</i>
2.1	Propriétés thermiques	118
2.2	Propriétés rhéologiques.....	119

III	PERFORMANCE DE L'ACIDE PHYTIQUE COMME STABILISANT NATUREL VIS A VIS LA THERMO- ET PHOTO- OXYDATION DU POLYPROPYLENE	120
1	<i>Propriété thermo-stabilisante de l'acide phytique</i>	121
2	<i>Propriété photo-stabilisante de l'acide phytique</i>	124
2.1	Suivi de l'évolution moléculaire par rhéologie.....	124
2.2	Suivi du temps d'induction de l'indice carbonyle par infrarouge.....	126
IV	VARIATION DU POURCENTAGE EN ACIDE PHYTIQUE	129
1	<i>Mesure calorimétrique de l'efficacité du stabilisant à basse concentration</i>	129
2	<i>Mesure rhéologique du potentiel stabilisant à basse concentration</i>	130
2.1	Influence du taux en acide phytique sur la thermo-oxydation du PP	130
2.2	Influence du taux en acide phytique sur la photo-oxydation du PP.....	132
3	<i>Etude de l'influence du taux en acide phytique par spectroscopie infrarouge</i>	134
V	MATERIAUX PLUS VERTS : APPLICATION DE L'ACIDE PHYTIQUE DANS UNE POLYOLEFINE BIOSOURCE	136
VI	CONCLUSION	138
	CHAPITRE III :	141
	HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES FONCTIONNALISES ANTIOXYDANTS, COMME STABILISANT NATUREL POUR LES POLYOLEFINES	141
I	INTRODUCTION	143
II	CARACTERISATION DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES FONCTIONNALISES ACIDE PHYTIQUE	144
1	<i>Structure des nanocomposites d'acide phytique par DRX</i>	144
1.1	HDL synthétisé par coprécipitation.....	145
1.1.1	Feuillets cationiques Magnésium-Aluminium.....	145
1.1.2	Feuillets cationique Zinc-Aluminium.....	146
1.2	HDL synthétisé par échange d'ions	147
1.2.1	Structure Mg/Al	147
1.2.2	Structure Zn/Al	148
1.3	Paramètres de mailles.....	150
2	<i>Composition chimique des HDLs par spectroscopie infrarouge</i>	151
3	<i>Analyse thermogravimétrique des systèmes HDLs</i>	154
III	EFFET DE L'INCORPORATION DU NANOCOMPOSITE DANS DU POLYPROPYLENE	158
1	<i>Propriétés calorimétriques des mélanges polypropylène-nanocomposites</i>	158
2	<i>Caractéristiques structurales des mélanges polypropylène-nanocomposites</i>	159
2.1	Diffraction des rayons X.....	159
2.2	Aspects spectroscopiques	161
3	<i>Influence des HDLs sur la viscosité à l'état fondu</i>	161
IV	ETUDE DE LA PHOTO-OXYDATION DU POLYPROPYLENE FONCTIONNALISE ACIDE PHYTIQUE	163

1	<i>Suivi rhéologique propriétés photo-stabilisante des HDLs-acide phytique</i>	163
2	<i>Suivi de l'indice carbonyle</i>	165
3	<i>Efficacité du sel de phytate</i>	167
V	CONCLUSION	169
	CONCLUSION GENERALE	171
	PERSPECTIVES	177
I	APPLICATION D'UN COCKTAIL STABILISANT D'EXTRAIT DE SON DE BLE	179
II	APPLICATION DE L'ACIDE CAFEIQUE DANS LE POLYPROPYLENE	179
III	APPLICATION DE L'HDL-ACIDE PHYTIQUE DANS DU PE BIOSOURCE	181
IV	VALORISATION DE MOLECULES PRO-OXYDANTES D'ORIGINE BIOSOURCEE	182
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	185

Introduction Générale

Notre société s'oriente de plus en plus vers l'utilisation de matières respectueuses de l'environnement. Plus qu'une tendance, l'impact environnemental de ces matériaux consommés est au cœur des préoccupations. C'est ainsi que la valorisation de matière biodégradable, de déchets et résidus provenant de l'agriculture (végétale et animale) ou de fraction industrielle biodégradable, est devenue un enjeu important dans la recherche. Faisant face à une prise de conscience de la diminution des ressources pétrolières et de leur impact sur l'environnement, la biomasse représente une option économique attractive comme matière première, notamment dans l'industrie des polymères.

Les matières plastiques possèdent une place très importante dans notre quotidien. Elles sont présentes absolument partout, de l'intérieur de nos maisons à nos activités professionnelles, sous une diversité extrêmement large. Sans cesse en évolution, leur nombre croît continuellement du fait de leur position privilégiée sur le marché. En effet, la majorité des plastiques produits et utilisés de nos jours sont d'origine pétro-sourcés, c'est le cas du polyéthylène PE, du polypropylène PP, du polychlorure de vinyle PVC, et du polystyrène PS. Pour réduire l'impact environnemental des matières plastiques et contribuer à l'essor de matériaux dits « Ecofriendly », les récentes avancées se positionnent sur tout le cycle de vie du polymère.

Dès la formulation, des polymères issus des ressources renouvelables et de la biomasse sont proposés, les origines plus connues étant le maïs ou la pomme de terre, mais il existe d'autres exemples originaux tels que les algues, le coton et le manioc. Ces polymères peuvent être regroupés en deux grandes familles, d'une part ceux issus directement d'organismes vivants, tel que les polysaccharides, les protéines et lignines, et d'autre part les polymères formés à base de monomères d'origine naturelle comme le glucose à partir duquel on obtient les polylactiques (PLA).

A la fin de vie, les innovations privilégient les polymères recyclables ou biodégradables qui peuvent être issus aussi bien de la pétrochimie que de la biomasse. Ils offrent une contribution importante dans la réduction de la pollution liée aux plastiques, ce qui constitue aussi un argument de vente incontournable pour les industriels. Leurs domaines d'application sont ciblés (emballage, agriculture, loisir...) et pour une courte durée d'utilisation.

Mais l'une des étapes majeures du cycle de vie est la durabilité en cours d'usage. Si certains polymères peuvent présenter à la fois des caractéristiques biosourcées et biodégradables, il

est maintenant connu que certains ne possèdent pas un niveau de propriétés leur permettant de remplacer massivement leurs homologues conventionnels. La solution pratiquée de nos jours est inspirée des polymères conventionnels, à savoir le recours à des additifs, qui sont des éléments essentiels de la formulation du polymère. Ce sont des molécules coûteuses, et utilisées en faible concentration.

En ce qui concerne la nature des stabilisants utilisés, la littérature ne se préoccupe pas ou très peu du caractère naturel de l'additif. Or, l'utilisation de stabilisants pétro-sourcés dans des polymères biosourcés, va à l'encontre de la réduction de leur impact environnemental, sachant qu'ils peuvent aussi représenter un danger potentiel pour l'environnement. D'autant plus qu'il n'y a aucune réglementation précise à leur utilisation et nombre d'entre eux ne font pas l'objet d'une évaluation complète de sécurité en termes de toxicologie.

Nous sommes convaincus que la nature du stabilisant est un prérequis nécessaire à la formulation et au développement des nouveaux polymères.

Notre objectif est de répondre à un besoin identifié dans une logique de développement durable d'élaborer des additifs, eux-mêmes respectueux de l'environnement, et d'évaluer leur activité stabilisante au regard du cycle de vie du polymère. Nous souhaitons assurer la stabilisation, d'abord au cours des opérations de mise en œuvre, puis vis-à-vis des processus d'oxydation en conditions d'usage, liés à la fois à l'exposition à la lumière (photo-oxydation en usage extérieur) et la chaleur (thermo-oxydation). A terme, il conviendra également d'adapter la durée de vie à la durée d'usage et de cesser de pratiquer, comme pendant de nombreuses années, une sur-stabilisation inutile.

Les stabilisants d'origine végétale ont été très peu étudiés. Or en considérant que les antioxydants traditionnels sont des composés chimiques de synthèse principalement dérivés du phénol, certains produits naturels constituent des candidats idéaux. La biomasse possède un panel de molécules d'intérêts jouant un rôle important dans les plantes tel que la protection des agressions biologiques, absorbeur UV, etc...

Toutefois quelques exemples originaux sont rapportés tels que la vitamine A, vitamine E, le curcumin, les extraits de noisette, de marron, etc... Les résidus de l'industrie agro-alimentaire s'avèrent aussi être d'excellentes sources qui peuvent conduire à la production d'un large panel de composés d'origine naturelle potentiellement actifs : polyphénols, stilbènes,

flavonoïdes, ... déjà utilisés dans les domaines des cosmétiques et de l'industrie alimentaire et susceptibles de faire preuve d'une activité antioxydante intéressante pour des applications dans les matériaux polymères.

Dans une optique de valorisation de la biomasse, nous avons choisi de nous intéresser aux sous-produits valorisables des industries agro-alimentaires. Après un état de l'art sur les stabilisants et la description des dispositifs expérimentaux utilisés pour ces travaux, les trois approches étudiées sont présentées.

- ❖ La première est une voie innovante qui consiste à utiliser un mélange de polyphénols issus des sous-produits de l'industrie vinicole, et de l'industrie du thé. Tous deux sont connus pour posséder des propriétés antioxydantes pour la santé de l'humain, mais aussi dans les cosmétiques.
- ❖ La seconde voie est la valorisation d'une molécule issue du sous-produit majeur de l'industrie du blé, qui joue un rôle protecteur pour les graines, mais qui n'a jamais fait l'objet d'une étude en tant que stabilisant des polymères.
- ❖ La troisième voie propose l'utilisation de nanocomposites hydroxydes doubles lamellaires (HDL) fonctionnalisés avec des stabilisants biosourcés. C'est une innovation récente, qui présente l'avantage de combiner les propriétés liées à l'utilisation des structures HDL, aux propriétés stabilisantes des molécules biosourcées, mais aussi de permettre de délivrer le stabilisant en cours d'usage du matériau.

Pour chaque cas, l'évaluation des propriétés stabilisantes est réalisée au regard des conditions d'oxydation du polymère. Nous attachons une attention particulière au suivi des processus d'évolution de la structure macromoléculaire tels que les coupures de chaîne, en cours du vieillissement du matériau, au moyen de la rhéologie, et à l'identification des sous-produits d'oxydation, par spectroscopie.

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, au sein de l'équipe photochimie, dans la thématique Cycle de Vie des Polymère dont l'expertise dans la dégradation, la stabilisation des polymères, l'étude de composites innovants et des différentes étapes du cycle de vie de ces matériaux sont au cœur des thèmes de recherche.

L'étude des composés inorganiques HDL est conduite en collaboration avec l'équipe Matériaux Inorganiques, thématique Hydroxyde Double Lamellaire.

Etude Bibliographique

I Les polyoléfines

Le terme de polyoléfine est utilisé pour désigner les polymères issus des hydrocarbures oléfinés (éthylène, propylène, butylène). Les polyoléfines sont produites à partir de pétrole ou de gaz naturel par un procédé de polymérisation, dans lequel les carbures de monomères seront interconnectés en présence d'un catalyseur, pour constituer directement de longues chaînes, appelées polymères. Les polymères sont des thermoplastiques qui peuvent être traités sous forme de films d'épaisseur modulable : film mince pour une application de packaging ou épais pour un usage agricole. Ils peuvent aussi être comprimés ou injectés par un procédé de moulage pour obtenir une forme souhaitée. Cette grande adaptabilité permet aux polyoléfines de se placer au rang des plastiques les plus couramment utilisés.

Le polyéthylène PE et le polypropylène PP ont connu des développements prodigieux, représentant respectivement 29% et 19% de la consommation de matière plastique, en Europe^[1].

1 Le Polyéthylène

Le polyéthylène possède l'une des structures moléculaires les plus simples (Figure 1), et représente le plus grand volume de polymère produit dans le monde^[1]. Depuis sa découverte accidentelle en 1933, il a évolué en un matériau essentiel à la vie moderne. Commercialisé pour la première fois en 1939 pour une utilisation en isolation électrique, il couvre maintenant de nombreuses applications telles que l'emballage alimentaire, les biens de consommation, l'électronique, les articles ménagers, le stockage industriel, les industries du transport.

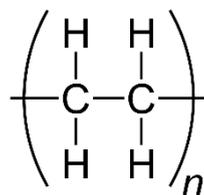


Figure 1: Unité monomère du polyéthylène

A ce jour, les procédés de fabrication de polyéthylène sont classés en « haute pression » et « basse pression ». Le premier groupe est produit sous des pressions comprises

entre 1000 et 3000 atm, et des températures allant de 80 à 300°C, et utilisant des initiateurs de radicaux libres (peroxyde ou oxygène), du monomère éthène. En général, cette voie conduit à du polyéthylène basse densité (LDPE), typiquement dans la zone de densité entre 0,915-0,945 g/cm³, qui possède aussi une masse moléculaire faible^[1]. Le Polyéthylène haute densité (HDPE) est fabriqué par procédé basse pression, industriellement connu sous le nom de catalyse de Ziegler-Natta. Découverte par Karl Ziegler en Allemagne puis développé par Giulio Natta à Milan au début des années 1950, la réaction de catalyse est basée sur l'utilisation de tétrachlorure de titane et de tréthylaluminium. Réalisé à basse pression 1-50 bar et basse température autour de 70°C, le polyéthylène produit possède des densités proches de 0,945 g/cm³ et plus, en variant le ratio de catalyseur.

2 Le polypropylène

Les applications du polypropylène sont nombreuses, elles comptent : l'emballage, l'étiquetage, les textiles, la papeterie, les récipients réutilisables, les équipements de laboratoire, ainsi que certains composants automobiles.

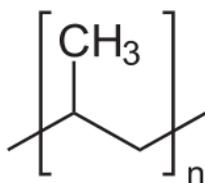


Figure 2: Unité monomère du polypropylène

Le polypropylène (Figure 2) est apparu au grand public comme un matériau commercial, donnant suite aux travaux de Natta sur la catalyse pour la préparation de polymère de masse molaire relativement élevée à partir d'alcènes. Poursuivant ses recherches, sur la polymérisation d'éthylène, il a montré en 1954, qu'il était possible de préparer des polymères analogues de propylène. Cette découverte pionnière a conduit à la production à grande échelle du polypropylène isotactique, dès 1957. Quand le polypropylène a été fabriqué pour la première fois, il a été constaté qu'il existe deux formes possibles. La première similaire au polyéthylène mais possédant de meilleures propriétés mécaniques de rigidité et dureté, est connue pour être isotactique, donc avec une stéréochimie régulière. La seconde est connue pour être atactique, avec une distribution stéréochimique aléatoire pour le groupement méthyle, et se distingue par sa structure plus amorphe, avec des propriétés semblables à celle d'une cire. Le polypropylène commercial est en général >95% isotactique,

comparé au polyéthylène sa densité est plus basse ($0,90 \text{ g/cm}^3$), il possède un plus haut point de ramollissement et donc peut être utilisé à de plus hautes températures. Le polypropylène est aussi moins sensible à la fissuration sous contrainte environnementale, mais s'avère être plus rapide à l'oxydation.

II Les Additifs

Sans les additifs, les plastiques seraient des échecs commerciaux. Ils ne seraient ni transformables, ni durables, ni inflammables, donc non commercialisables. Les premiers plastiques n'étaient souvent pas satisfaisants, partiellement à cause d'une mauvaise durabilité qui était trop courante^[2]. Les polymères que l'on retrouve dans les différentes applications du quotidien, telles que les composants automobiles ou les matériaux d'emballages, ne sont pas que des polymères bruts, mais un « mix » constitué d'un mélange complexe de matières communément appelées additifs. Le développement exponentiel du plastique dans le monde est dû non seulement aux progrès en science des polymères, mais aussi au développement de nouvelles technologies additives.

De nos jours, il y a beaucoup plus de catégories d'additifs que ces 30 dernières années, en partie en raison du besoin de produire des plastiques spécifiques à un usage particulier, et aussi pour répondre aux pressions environnementales et de s'adapter aux législations. D'un point de vue industriel, les additifs ont un prix élevé, et même après avoir considéré le coût de la matière première, leur incorporation dans la matrice plastique peut induire des frais supplémentaires. Cependant, en réduisant les coûts de production, et en fabricant des produits qui durent plus longtemps, ils permettent d'économiser de l'argent et de conserver les précieuses réserves mondiales de matières premières.

Le Tableau 1 résume les fonctions de plusieurs additifs communément utilisés dans les thermoplastiques et les résines thermodurcissables.^[2]

Tableau 1 : Descriptif de fonctions des additifs communs

Additifs	Fonction
Agent antiblocage	Empêche les films de plastiques de se coller ensemble.

Agent antibuée	Augmente la clarté des films d'emballage, empêche toute eau du contenu de se condenser sous forme de gouttelettes sur la surface intérieure du film.
Agent antistatique	Réduit ou élimine les charges électriques de surface et prévient ainsi le dépôt de poussière sur la surface du polymère.
Agent azurant optique	Substances organiques fluorescentes utilisées pour corriger la décoloration ou augmenter la blancheur. Absorbent les rayonnements ultraviolets et émettent dans le visible.
Agent de durcissement	Réactif chimique qui favorise la réticulation dans un polymère
Agent de gonflement	Substance ajoutée au polymère afin de générer des gaz, qui aura l'effet de dilater ou de mousser le polymère.
Antioxydant	Substance qui protège le polymère contre l'oxydation, que ce soit en cours de fabrication ou en service.
Biocide	Additif qui protège le plastique contre les attaques par les bactéries, champignons, algues, etc...
Fibre	Renforcement pour les polymères : améliore les propriétés mécaniques.
Ignifuge	Substance ajoutée pour réduire ou prévenir la combustion
Lubrifiant	Possède deux principales fonctions : Empêcher le polymère de coller au moule ou à la machine, en réduisant la viscosité à l'état fondu, et réduire la friction

	entre les particules de polymère avant qu'elles ne fondent.
Modificateur d'impact	Permet au plastique d'absorber les chocs, en améliorant la résistance à l'impact.
Modificateur de parfum	Substance utilisée pour masquer une odeur indésirable, ou ajouter une odeur.
Pigments	Particules utilisées pour créer une couleur.
Plastifiants	Utilisés pour espacer les molécules de polymères, facilitant leurs mouvements et ainsi augmenter la flexibilité et la ductilité.
Remplisseur	Substance utilisée pour améliorer la résistance et réduire le coût du matériau.
Stabilisant de lumière	Substance chimique ajoutée pour réduire ou éliminer les réactions causées par les rayonnements visibles et ultra-violets, qui peuvent induire la dégradation du polymère, dans une utilisation en extérieur.
Stabilisant thermique	Ces additifs empêchent le polymère de se dégrader thermiquement, même en absence d'oxygène, en court de fabrication.

1 Les antioxydants

Devant cette large gamme d'ingrédients essentiels, pouvant faire le succès ou l'échec d'une matière plastique, nous nous sommes intéressés particulièrement aux antioxydants. Le rôle d'un antioxydant est de protéger la matière plastique soumise à des conditions hostiles, à la fois au cours des opérations de mise en œuvre, mais aussi en condition d'utilisation. Souvent confondus avec les stabilisants thermiques, ces composés

organiques sont utilisés pour prévenir ou réduire les effets de pertes de couleur ou de fragilisation du polymère.

La présence de la molécule d'oxygène dans l'environnement de la matrice polymère, est la cause majeure de la dégradation du polymère. Les antioxydants et les stabilisants sont normalement utilisés à de faibles concentrations (généralement <1%), et sont les ingrédients clés dans la composition du polyéthylène et du polypropylène, qui représente 60% de la consommation totale d'antioxydants^[2]. La compréhension de la chimie de l'oxydation des polyoléfines et les mécanismes de leur stabilisation sont essentiels pour le développement de molécules antioxydantes.

III Dégradation des polymères

Sous l'effet de l'oxygène de l'air, combinées à l'exposition à la chaleur, des milieux agressifs ou de la lumière, les matières organiques subissent des modifications chimiques. Ces réactions se produisent également au sein des matériaux polymères et sont appelées vieillissement ou dégradation, car elles conduisent à la détérioration des propriétés initiales du polymère. Dans le cycle de vie du polymère le processus de dégradation intervient à différents niveaux. Tout d'abord, au cours des opérations de mise en œuvre, le polymère est soumis à l'effet combiné de l'oxygène, de la température et du cisaillement. Puis en condition d'utilisation, l'oxygène presque toujours présent, additionné à des températures élevées (ex : équipements des soldats du feu, revêtement de poêles), et/ou à l'irradiation UV (ex : chaises des stades, mobilier de jardin), ou encore à des milieux agressifs (ex : câbles sous-marin, aéronautique), favorise le vieillissement du matériau, et induit des effets nocifs sur les propriétés physiques inhérentes à l'application.

1 Thermo-oxydation

Le phénomène d'oxydation des polymères a été étudié très tôt en relation avec le vieillissement du caoutchouc naturel. La thermo-oxydation affecte les polyoléfines lors d'un maintien à haute température. Lors de la mise en œuvre, par exemple, les réactifs de polymères sont produits dans un réacteur, puis précipités sous forme de poudre ou de granules. Le polymère est ensuite soumis à une ou plusieurs étapes de traitement à l'état

fondu (extrusion, moulage par injection, thermoformage, etc..), généralement autour de 180 à 300°C, sous une atmosphère pauvre en oxygène.

1.1 Mécanisme de thermo-oxydation

L'oxydation des hydrocarbures est une réaction en chaîne auto-catalytique initiée par des radicaux libres^[3]. Les composés hydrocarbonés réagissent avec des produits d'oxydation, formant de l'oxygène moléculaire. La réaction est lente au début, généralement associée à une courte période d'induction, puis accélère avec la concentration des hydroperoxydes obtenus^[4,5]. On considère généralement que la réaction se déroule en trois étapes : amorçage, propagation, et terminaison de la chaîne^[3], même si certains auteurs ont proposé des modifications à ces étapes^[6-9]. La Figure 3, représente le mécanisme simplifié de la thermo-oxydation.

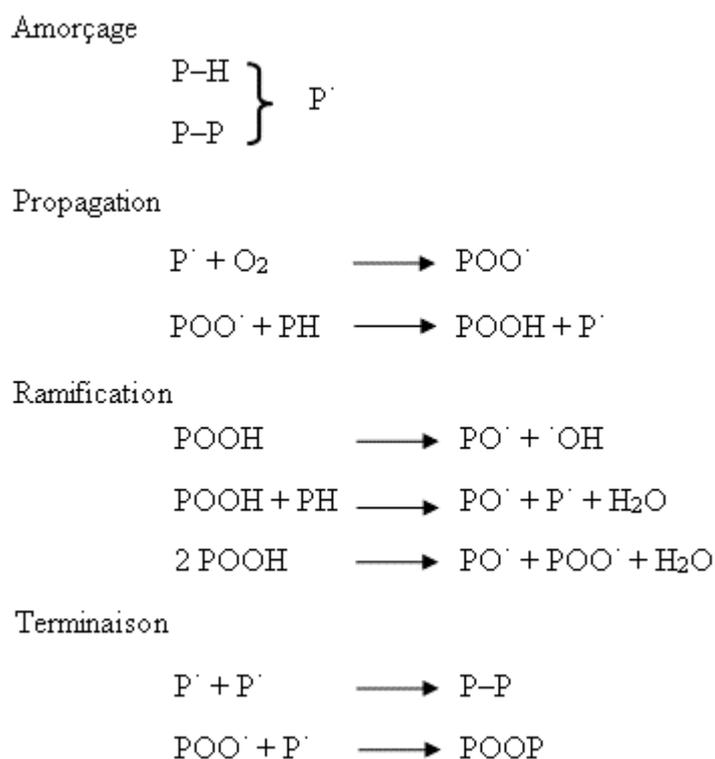


Figure 3 : Mécanisme simplifié de thermo-oxydation^[10], avec P= la chaîne de polymère, POOH = hydroperoxydes, P[·]= radical alkyle, PO[·]= radical alcoyle, POO[·] = radical peroxyde.

Etape d'amorçage

La thermo-oxydation de polyoléfine commence avec la dissociation d'une liaison C-H ou par la coupure d'une chaîne de polymère suivie par une abstraction aléatoire et

intramoléculaire d'un atome d'hydrogène^[11]. L'origine du radical alkyle primaire P' comme espèce initiatrice de la réaction en chaîne reste controversée^[3]. Il est admis que les défauts, formés par les effets de la chaleur, de cisaillement mécanique, et/ou la présence d'impuretés au cours de la mise en œuvre, peuvent être à l'origine de la formation de P'.

Etape de propagation

L'étape de propagation se résume en deux réactions. La première étant la réaction du radical alkyle P' avec l'oxygène pour former une espèce intermédiaire instable, le radical peroxy POO'. Ce dernier va se stabiliser, en une seconde réaction, qui consiste à arracher un hydrogène labile de la chaîne de polymère P-H^[10].

Les radicaux alkyle P' réagissent avec l'oxygène pratiquement sans énergie d'activation. Il s'agit d'une réaction extrêmement rapide de l'ordre de 10^7 - 10^9 mol⁻¹s⁻¹^[3]. La deuxième réaction est beaucoup plus lente, car elle nécessite une énergie d'activation correspondante à la rupture de la liaison C-H. C'est donc l'étape déterminante de l'auto-oxydation. La vitesse de la réaction d'abstraction diminue dans l'ordre suivant : hydrogène en alpha d'une liaison C=C > hydrogène benzyle et hydrogène tertiaire > hydrogène secondaire > hydrogène primaire^[3]. Les radicaux peroxy primaires et secondaires ont une réactivité plus forte que leurs analogues tertiaires^[12,13]. L'abstraction d'un hydrogène intramoléculaire, peut être suivie par une coupure en β, et permettre la propagation des réactions de dégradation^[14].

Etape de ramification

Au court de cette sous-étape extrêmement rapide, les hydroperoxydes se décomposent en radicaux alcoxy PO' et hydroxyles 'OH. La vitesse de décomposition est proportionnelle à la température^[3], et peut être catalysée par la présence d'ions métalliques^[15]. Les radicaux alcoxy et hydroxyles sont beaucoup plus réactifs que les radicaux peroxy et vont induire de nouvelles réactions radicalaires en chaînes.

Etape de terminaison

L'étape de terminaison se caractérise par la formation de produit inactif^[10]. Les radicaux alkyles sont impliqués dans les réactions de terminaison par recombinaison, si la concentration en radicaux alkyles P' est supérieure à celle des radicaux peroxy POO'.

^[3,10]. Sous des conditions de concentration élevée en oxygène et à des températures modérées, la réaction de terminaison se déroule par recombinaison de radicaux peroxy^[16].

1.2 Conséquence de la thermo-oxydation

Dans une extrudeuse, le polymère fondu est exposé à des forces de cisaillement très élevées, qui conduisent à une scission de la chaîne C–C, résultant des macroradicaux alkyles^[17]. Les réactions des macroradicaux alkyles dans le PP et PE sont reportées dans la Figure 4.

La mise en œuvre du polypropylène conduit généralement à une dégradation du polymère provoquée par la scission de la chaîne^[6,7,18] associée à une réduction de la masse moléculaire et une perte de viscosité. Une majorité de groupes carbonyles et de doubles liaisons sont formés, alors que pour le polyéthylène, la mise en œuvre peut conduire à la fois, à des coupures de chaînes et à des ramifications^[9,19]. La concentration en groupements insaturés joue un rôle important. A de forte concentrations, les réactions de recombinaison prédominent^[3,15], pour de plus faibles concentrations en groupements insaturés, les réactions de recombinaisons et de coupures de chaînes sont en compétition. Il a été observé que le nombre de groupements insaturés diminue quand les recombinaisons dominent, et augmente quand la coupure de chaîne est prédominante^[19].

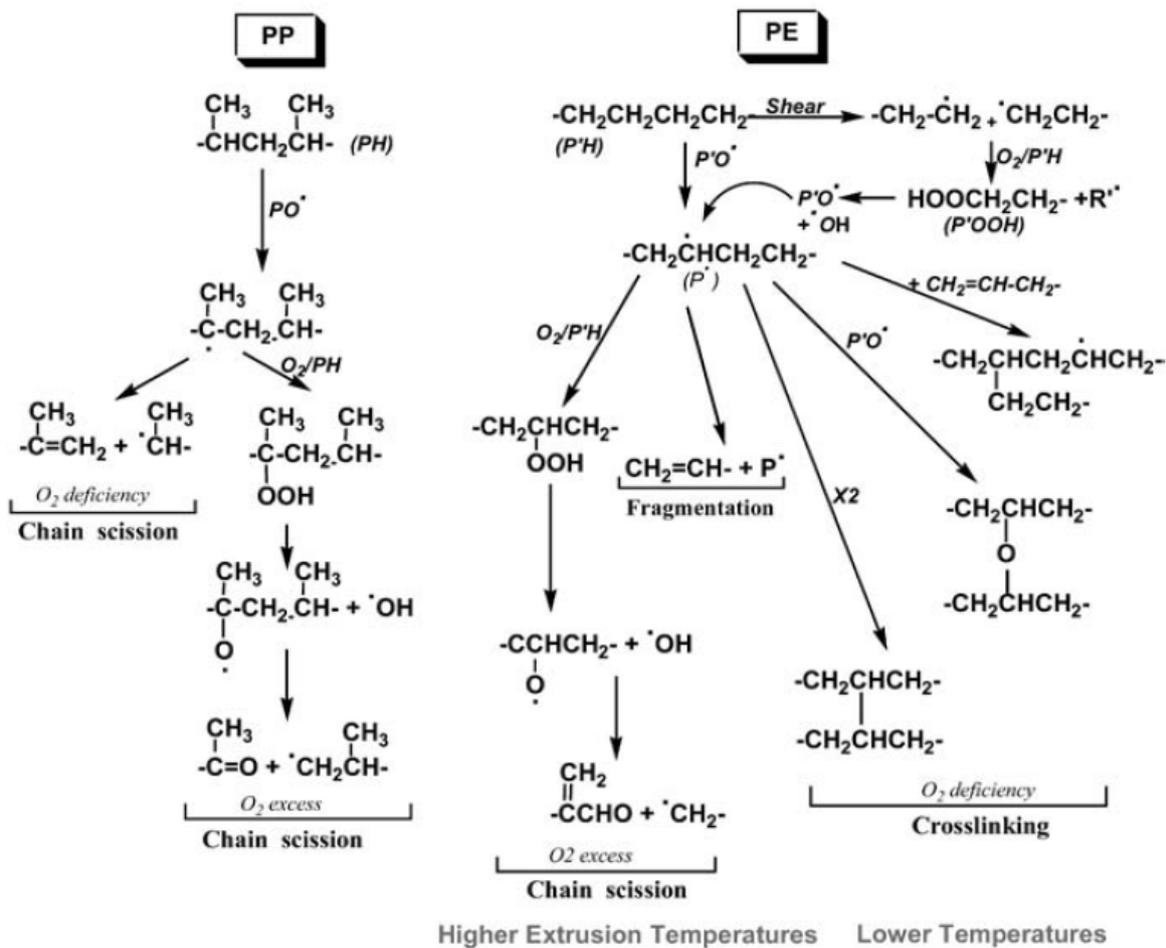


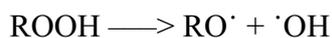
Figure 4: Réaction des macroradicaux alkyles au cours de la mise en œuvre à haute température^[18]

2 La Photo-oxydation

Pour certaines applications, les polymères sont exposés à la lumière du soleil et sont alors susceptibles de se dégrader par photo-oxydation. La réaction est initiée par l'effet des photons sur le polymère. Le PP et le PE n'absorbent pas les radiations de longueur d'onde supérieure à 300 nm, et ne possèdent pas de liaisons suffisamment labiles pour être rompues aux températures d'utilisation. Dans ce cas, la photo-oxydation est principalement due à une légère absorption de la lumière, du fait de la présence d'impuretés chromophores, en particulier des espèces oxydées formées au cours des opérations de mise en œuvre. Pour la majorité des cas, les hydroperoxydes ^[3,20] et les cétones^[21] sont à l'origine des réactions photochimiques. Dans d'autres cas, des traces de catalyseurs sont encore présentes dans la polyoléfine^[22] et absorbent les UV.

Etape d'initiation –Photochimie des hydroperoxydes

La photolyse du groupe hydroperoxyde est un processus lent. La durée de vie moyenne d'un groupe –OOH est d'environ 25h sous irradiation constante^[23]. Le mécanisme de photo décomposition des hydroperoxydes favorise la formation de radicaux alcoxyles primaires ou secondaires RO·, et de radicaux hydroxyles ·OH, par rupture de la liaison O–O.



Etape de propagation

Les radicaux ainsi formés, participent à différentes réactions telles que l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur la chaîne macromoléculaire, ou la réaction avec l'oxygène, pour former des macroradicaux alcoxyles PO·. Ce dernier est un intermédiaire clé de la réaction de photo-oxydation, car plusieurs réactions peuvent être envisagées :

- Par arrachement d'un hydrogène sur la chaîne moléculaire, pour former des groupements hydroxyles sans couper la chaîne de polymère. Il peut s'agir de réaction inter ou intramoléculaire^[24].
- Par fragmentation en β de la chaîne, pour conduire à la formation d'aldéhydes et de radicaux alkyles^[25].
- Avec un radical hydroxyl ·OH pour former des cétones.

Les cétones peuvent à leur tour réagir photo-chimiquement, par réaction de Norrish de type I et II, qui sont caractéristiques de la photo-oxydation, car elles ne peuvent se produire dans des conditions de thermo-oxydation (Figure 5). Ces réactions photo-induites conduisent à la scission du squelette de polymère, pour donner des radicaux libres susceptibles de déclencher une photo-oxydation Norrish I, ou subir un réarrangement pour donner des produits moléculaires avec coupures de chaînes^[18,26].

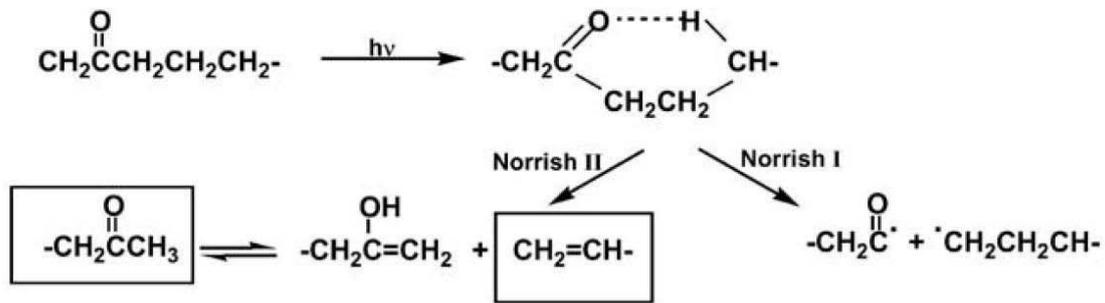


Figure 5 : Réactions de Norrish

Les réactions de photo-oxydation de PP et de PE sont représentées respectivement dans la Figure 6 et Figure 7. La photolyse des cétones par Norrish II, conduit à la formation d'insaturations de type vinyle et de cétones en bout de chaîne, qui par une autre réaction de Norrish II engendre des groupes vinyles et acétones [27]. Les réactions de photo-oxydation des aldéhydes, radicaux alkyles et céto-radicaux formés par Norrish I, produisent des acides carboxyliques, des esters et des lactones [27-29,3].

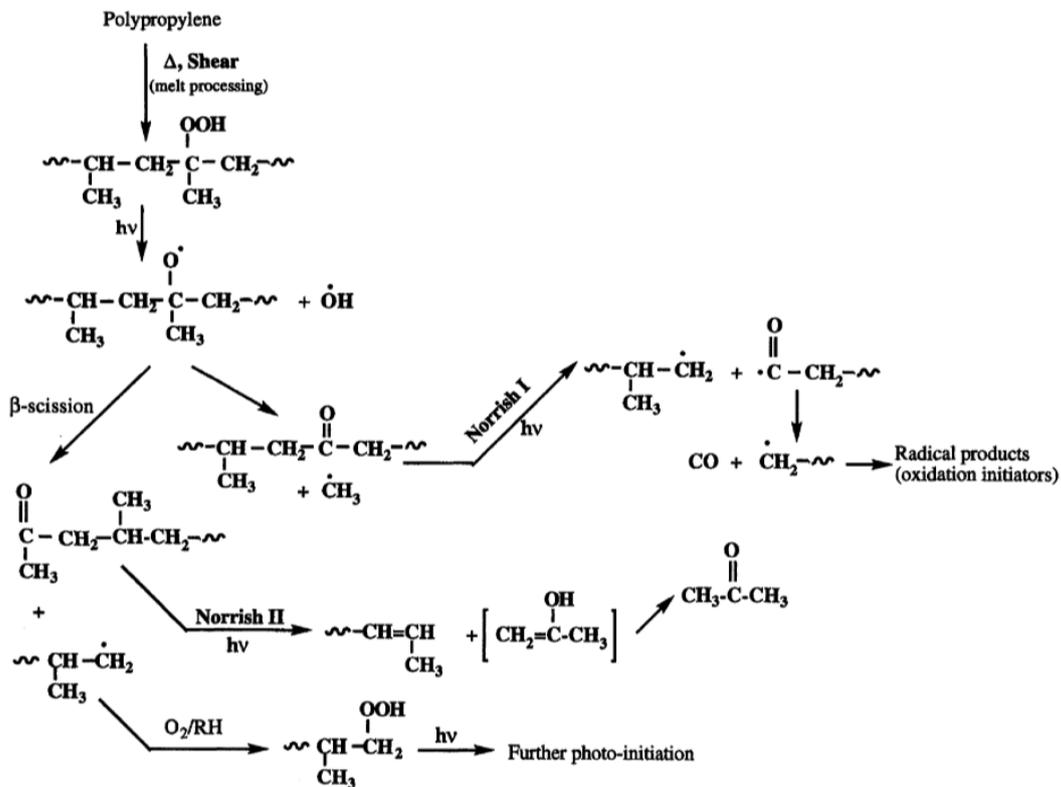


Figure 6 : Réaction simplifiée de photo-oxydation du polypropylène [30]

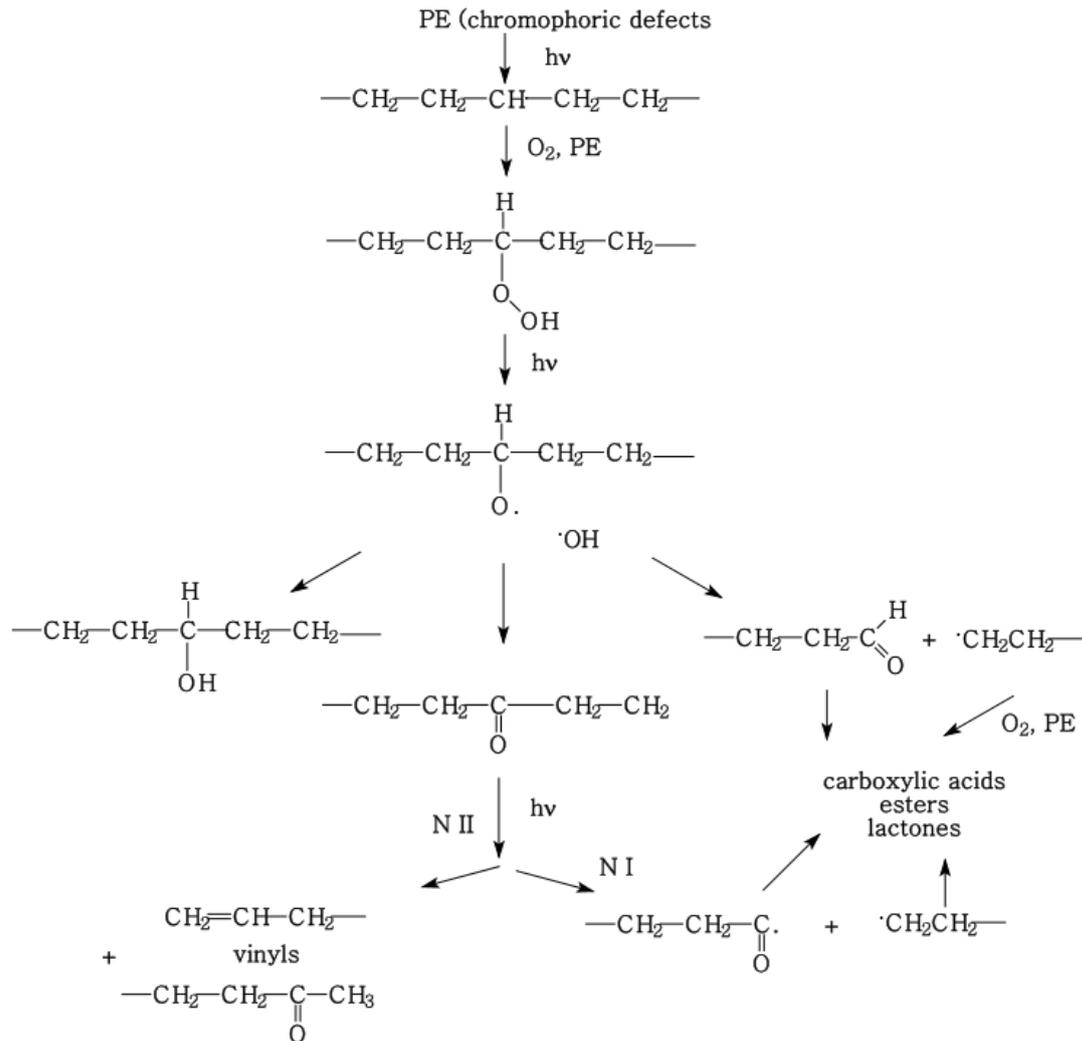


Figure 7 : Réaction simplifiée de photo-oxydation du polyéthylène^[27]

Etape de terminaison

Les réactions de terminaison se produisent soit par recombinaison, soit par dismutation^[31], pour former un produit inactif.

Du fait de leurs structures propres, les mécanismes de dégradation du polypropylène et du polyéthylène ne sont pas totalement identiques. Dans le cas du PP, la concentration des hydroperoxydes augmente régulièrement^[20], il subit une photo-oxydation plus rapide que le polyéthylène en notamment en raison de la présence d'atomes d'hydrogène tertiaires. Cependant, les produits d'oxydation du polyéthylène possèdent une concentration globale plus élevée en groupements vinyles et acides.

IV Stabilisation

Les stabilisants sont des substances chimiques qui sont ajoutés au polymère en de très petites quantités, généralement autour de 1 à 2% en poids. Ces molécules agissent au cours de l'auto-oxydation, et sont capables de piéger les radicaux libres émergents ou les produits intermédiaires instables tels que les hydroperoxydes et de les transformer en produit finaux stables^[32].

1 Stabilisant contre la thermo-oxydation

Rappelons qu'au cours des opérations de mise en œuvre, les polyoléfines sont exposées à la chaleur, au cisaillement, et à une faible concentration en oxygène, ce qui engendre des réactions de dégradation. Le rôle du stabilisant est d'empêcher efficacement ces mécanismes de se produire, soit par réaction directe avec les radicaux alkyles, peroxydes, et alcoxydes et/ou par décomposition des hydroperoxydes.

La Figure 8 représente les différentes voies possibles pour inhiber la dégradation thermo-oxydante.

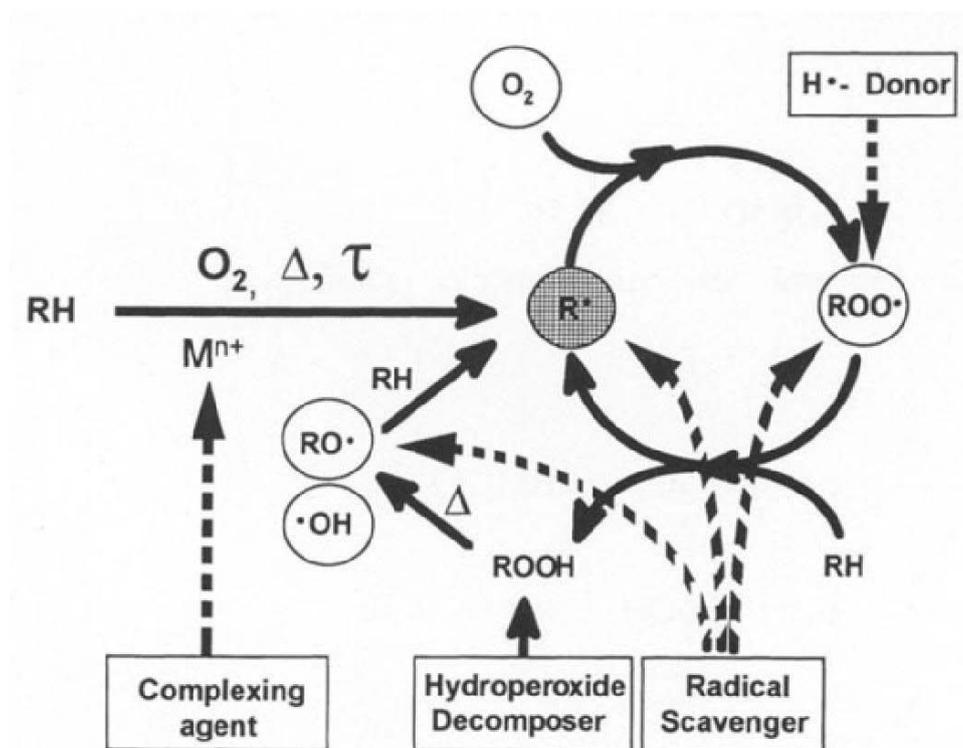


Figure 8 : Schéma général de l'inhibition des réactions de dégradation thermo-oxydantes^[32]

Les impuretés métalliques M^{n+} , correspondant principalement aux résidus de catalyse tels que le titane, le chrome, ou encore le fer, sont à l'origine de la formation de radicaux alkyles, à la fois au cours des opérations de mise en œuvre, et dans le cycle de vie du matériau final. Une désactivation appropriée de la forme active de ces catalyseurs est donc nécessaire, après la polymérisation. Pour des applications où le polymère est directement en contact avec un métal (ex : câble d'isolation), l'utilisation de désactivateur augmente la durée de vie du polymère^[33]. Généralement, la désactivation peut s'effectuer par addition d'un agent complexant après la polymérisation^[32]. Cependant, la faible concentration en ces résidus rend ce stabilisant peu efficace.

En principe, éradiquer les macro-radicaux $P\cdot$ devrait pouvoir arrêter immédiatement l'auto-oxydation. Cependant, la réaction de l'oxygène se produit à une vitesse si élevée, qu'elle peut difficilement être évitée (Figure 8).

Sous des conditions pauvres en oxygène, l'utilisation de piègeurs de radicaux alkyles peut contribuer de manière significative à la stabilisation du polymère. Ces stabilisants sont appelés accepteurs de rupture de chaînes^[34].

L'étape déterminante au cours de l'auto-oxydation, est l'abstraction d'un atome d'hydrogène sur le squelette du polymère, par le radical peroxy $POO\cdot$, formant l'hydroperoxyde, $POOH$. Si un hydrogène plus facilement extractible est proposé au radical peroxy, alors la réaction se terminera. Un donneur d'hydrogène (InH) approprié se caractérise par le fait qu'il ne réagit pas d'avantage à l'abstraction d'un hydrogène^[32].



Eliminer les radicaux $PO\cdot$ et $\cdot OH$, qui sont beaucoup plus réactifs que les radicaux peroxy, n'est pratiquement pas possible en utilisant des piègeurs de radicaux. Pour cette raison, des décomposeurs d'hydroperoxydes (HD) sont utilisés pour éviter la ramification au cours de l'auto-oxydation (Figure 8). Leur action consiste à décomposer les hydroperoxydes pour former des produits inertes.

De manière générale, les stabilisants de type donneurs d'hydrogène (et accepteurs de rupture de chaînes) sont également appelés antioxydants primaires, et les décomposeurs d'hydroperoxydes, antioxydants secondaires^[32]. Etant donné que l'auto-oxydation se déroule séquentiellement, en commençant par le radical alkyle, $R\cdot$, au radical peroxy, $ROO\cdot$, et formation ultérieure de l'hydroperoxyde, $ROOH$, il est évident qu'un seul principe

fonctionnel n'est pas suffisant pour l'inhibition de la réaction en chaîne. On utilise en pratique des stabilisants qui réagissent différemment avec les espèces formées au cours de l'auto-oxydation. Certains stabilisants possèdent des groupes au sein de la même molécule qui contribuent de différentes façons à l'inhibition de l'auto-oxydation. D'autre part, on peut obtenir le même effet en utilisant des combinaisons de stabilisants appropriées.

1.1 Donneurs d'hydrogène et piègeurs de radicaux

Les amines aromatiques secondaires, diamines aromatiques, amines stériquement encombrées (HAS), antioxydants phénoliques ainsi que les hydroxylamines sont utilisés comme donneurs d'hydrogène^[35].

1.1.1 Les antioxydants phénoliques

Les antioxydants phénoliques sont très largement utilisés, et leur capacité à inhiber très efficacement l'auto-oxydation a été reconnue depuis longtemps^[36-44]. La réaction clé dans la stabilisation des polyoléfines par les antioxydants phénoliques est la formation d'hydroperoxydes, par transfert d'un hydrogène de la fraction phénolique au radical peroxy et la formation d'un radical phénoxye^[45,42,46].

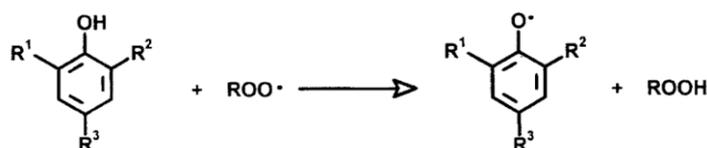


Figure 9 : Transformation des radicaux peroxyes en hydroperoxydes par les antioxydants phénoliques^[32]

Les substituants des phénols à encombrement stérique peuvent être placés en position 2-, 4-, ou 6-. Quand certains substituants tels que les terbutyles sont positionnés en 2- et 6-, ils influencent la stabilité du radical phénoxye. Il a été démontré que la vitesse d'abstraction d'un hydrogène par le phénol augmente avec la diminution de l'encombrement en position 2- et 6-^[47,48]. En effet des substituants volumineux empêchent la réaction du radical phénoxye avec le polymère. Les phénols à encombrement stérique ne sont pas seulement efficaces en tant que donneurs H. Ils sont aussi capables de subir de nombreuses autres réactions chimiques qui contribuent à l'inhibition de l'auto-oxydation.

Ils peuvent être classés en deux catégories. La première regroupe les phénols à encombrement stérique total, dont la contribution à la stabilisation consiste essentiellement en la réaction stœchiométrique entre le phénol et le radical peroxy. La seconde comprend les phénols à encombrement partiel, dont les substituants au moins en position 4- (ou 2- ou 6-) possèdent un atome d'hydrogène sur un carbone voisin du groupe phényle, et participent à des réactions de recombinaisons inter- et intramoléculaires qui conduisent à des produits de couplage C–C irréversible et des quinoneméthyles^[49,50]. Ces derniers réagissent avec les alkyles, alcoxyles et peroxyles^[32]. La Figure 10 donne les exemples d'antioxydants phénoliques commerciaux.

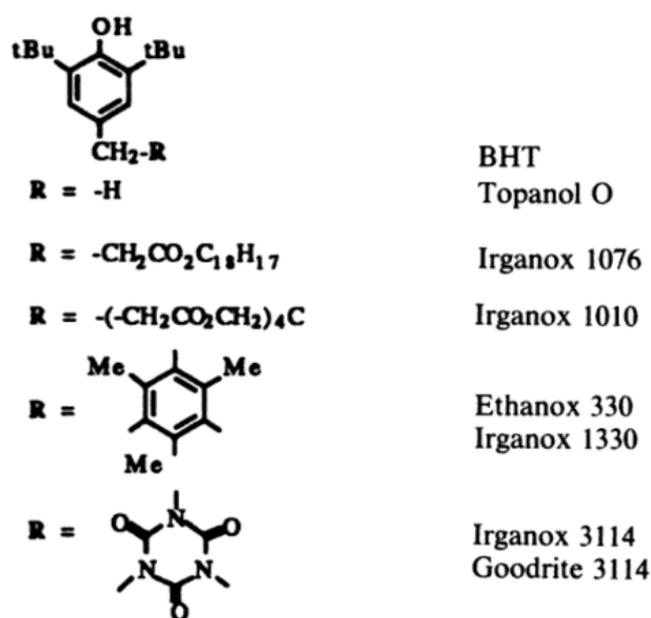


Figure 10 : Exemple d'antioxydants phénoliques commerciaux^[51]

Il est connu que les polymères stabilisés avec des antioxydants phénoliques subissent une forte décoloration lors de la dégradation par thermo-oxydation, en raison de la nature des produits d'oxydation^[52]. Le changement de couleur peut être attribué à la formation de composés diènes conjugués^[53].

1.1.2 Les antioxydants amines aromatiques secondaires

Les amines aromatiques secondaires et en particulier les diamines aromatiques sont des donateurs d'hydrogène extrêmement efficaces^[54-57]. La fonction est basée sur la réaction Figure 11.

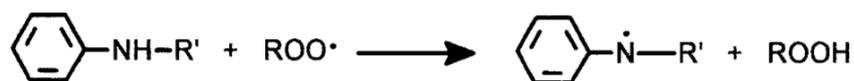


Figure 11 : Transformation des radicaux peroxy en hydroperoxydes par les amines aromatiques^[32]

L'utilisation des stabilisants aminés peut conduire à une décoloration prononcée du substrat provoquée par les produits de transformation des amines aromatiques. En effet, les produits de réactions primaires peuvent engendrer d'autres étapes de transformation par réaction avec les phénols. Pour cette raison, leur application est essentiellement limitée aux caoutchoucs et à d'autres substrats où la décoloration n'est pas un problème critique, tels que les élastomères remplis de noir de carbone.

1.1.3 Amines à encombrement stérique

Les amines à encombrement stérique, très connu sous l'acronyme HAS (Hindered Amine Stabilizer), sont des stabilisants efficaces contre la dégradation thermique des polyoléfines^[58-60]. L'activité de ces amines comme antioxydants est basée sur leur capacité à former des radicaux nitroxydes N-O \cdot . La vitesse de réaction des radicaux nitroxydes avec les radicaux alkyles, est légèrement inférieure à celle des radicaux alkyles avec l'oxygène^[61,62].

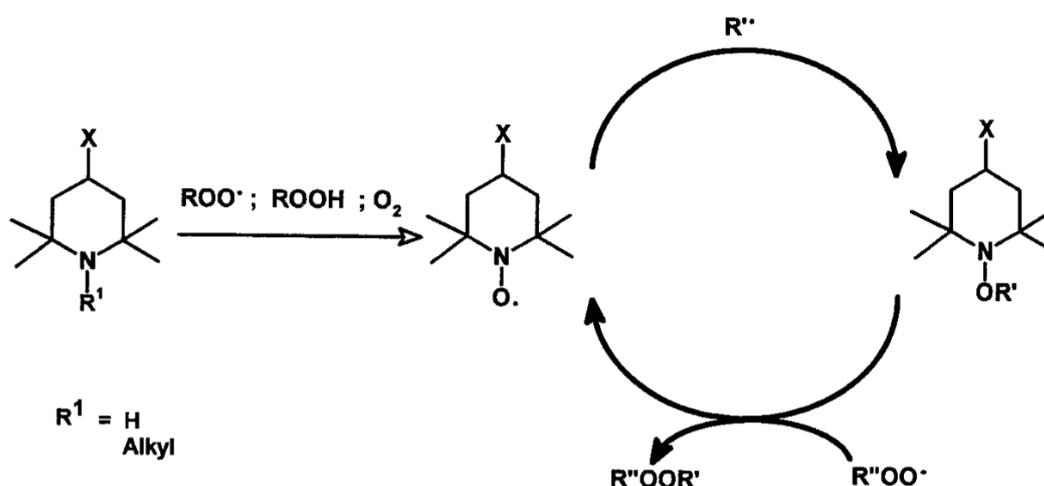


Figure 12 : Mécanisme de réaction des composés HAS^[32]

Le mécanisme de la formation de ces radicaux nitroxydes est sujet à controverse^[58,63]. En Figure 12 est représenté l'un des mécanismes présumés : le radical alkyle réagit avec le radical nitroxyde N-O \cdot , et conduit à la formation de l'éther d'hydroxylamine NOR'. Celui-ci va à son tour réagir avec le radical peroxydes ROO \cdot ,

résultant de la formation du radical alkyle peroxyde R'OOOR'' et de la reformation du radical nitroxy.

1.1.4 *Les antioxydants hydroxylamines*

Les hydroxylamines contribuent de diverse manière à la stabilisation des polymères, comme le montre la Figure 13).

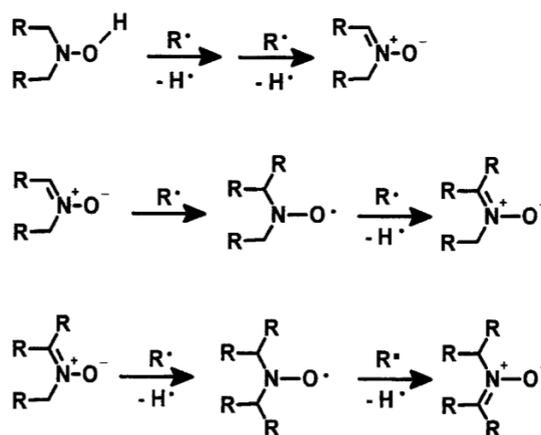


Figure 13 : Réaction impliquant des nitrones et des hydroxyl amines^[32]

L'espèce réactive est une nitronne intermédiaire qui est capable de balayer les radicaux, sous des conditions déficientes en oxygène. Les nitrones ont montré une bonne efficacité dans le polypropylène^[64].

1.1.5 *Antioxydants piègeurs de radicaux alkyles*

Dans un milieu pauvre en oxygène, les piègeurs de radicaux sont des antioxydants efficaces, malgré la forte vitesse de réaction des radicaux alkyles. Dans la littérature, les dérivés de benzofuranone se distinguent^[65-69]. Le mécanisme est représenté dans la Figure 14.

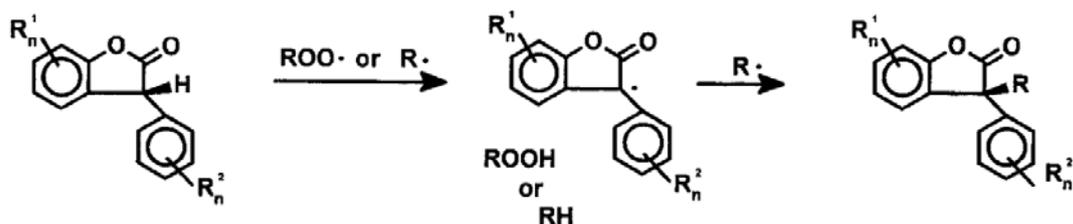


Figure 14 : Réaction de piégeage d'un radical alkyl impliquant des dérivés benzofuranones^[32]

1.2 Les décomposeurs d'hydroperoxydes

Il est bien connu que les hydroperoxydes issus de la réaction en chaîne d'auto-oxydation sont la source de la dégradation oxydante supplémentaire des polyoléfines^[7,70]. Il se décompose en radicaux alcoyles RO· et hydroxyles ·OH extrêmement réactifs. Le rôle d'un décomposant d'hydroperoxyde est de concurrencer cette réaction.

1.2.1 Phosphites et Phosphonites

Les composés organophosphorés sont des décomposeurs d'hydroperoxydes efficaces, ayant fait l'objet d'études minutieuses sur les réactions de divers phosphites et phosphonites^[71]. En raison de leur grande réactivité, les phosphites et phosphonites possèdent un vrai potentiel comme stabilisants^[72,73], pour la mise en œuvre à des températures proches de 300°C. Mais leur contribution à long terme du produit final est faible^[32].

Le mécanisme d'action des phosphites et phosphonites peut être décrit en 3 réactions basiques décrites en Figure 15 : la décomposition d'un hydroperoxyde, la réaction avec un radical peroxyde et alcoyle^[71,74-78] :

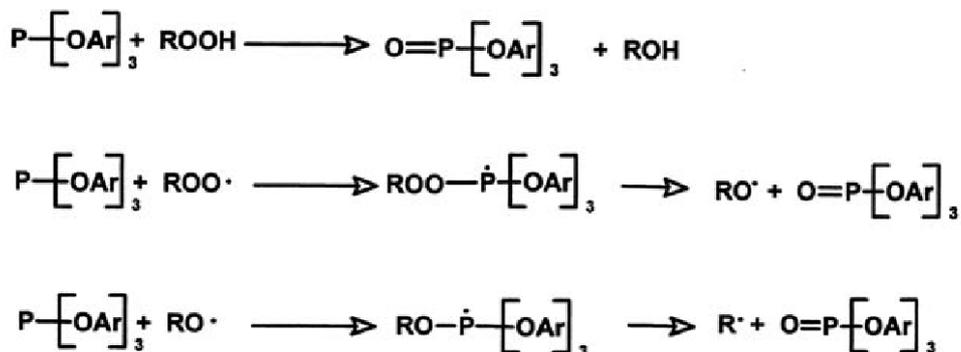


Figure 15 : Décomposition d'hydroxydes et réaction des phosphites avec les radicaux peroxydes et alcoyles^[32]

Etant donné que les phosphites ont tendance à s'hydrolyser, en pratique on privilégie l'utilisation de dérivés stables d'hydrolyse, qui sont généralement basés sur les phénols encombrés stériquement.

1.2.2 Les organosulfurés

Les composés organosulfurés tels que les sulfures, les dithiocarbamates de dialkyle ou les thiodipropionates sont des décomposeurs d'hydroperoxydes bien connus pour leur efficacité^[79]. Leur action réside sur la capacité des acides sulféniques à décomposer les hydroperoxydes. Parmi les plus utilisés le dipropionate se distingue^[80]. En une première étape, le sulfure réagit stoechiométriquement avec une molécule d'hydroperoxyde formant de l'oxyde (Figure 16). L'acide sulfénique est formé par décomposition thermique de l'intermédiaire sulfoxyde. D'autres réactions sont possibles telles que la formation de la sulfone ou l'oxydation avec des hydroperoxydes, conduisant à l'acide sulfurique et à d'autres produits d'oxydation contenant du soufre^[32].

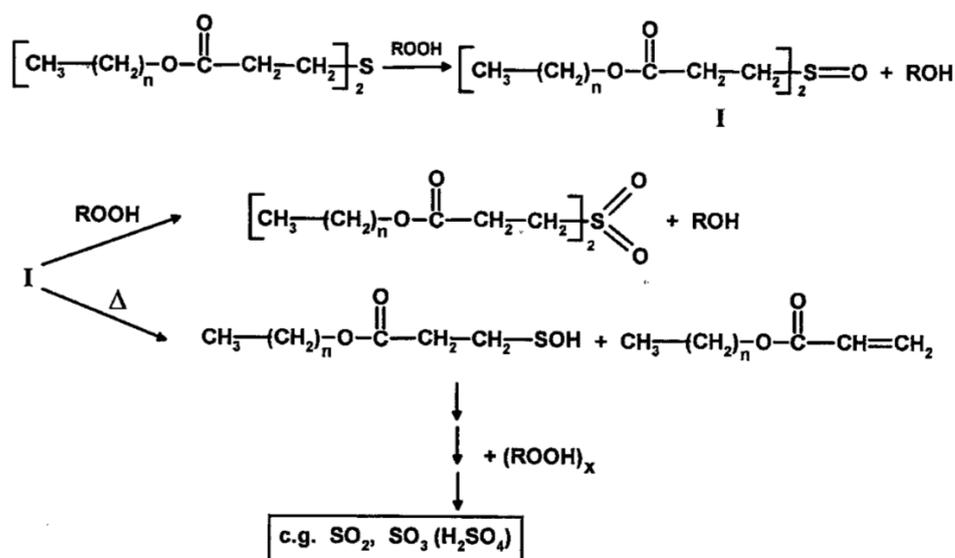


Figure 16 : la décomposition d'un hydroperoxyde avec un thiodipropionate d'ester^[32]

2 Stabilisant contre la photo-oxydation

Comme nous l'avons déjà décrit, la dégradation photo-oxydante des polyoléfines est déclenchée par l'action des photons sur le polymère, contrairement à la thermo-oxydation. Les différentes voies pour inhiber l'auto-oxydation sont résumées dans la Figure 17.

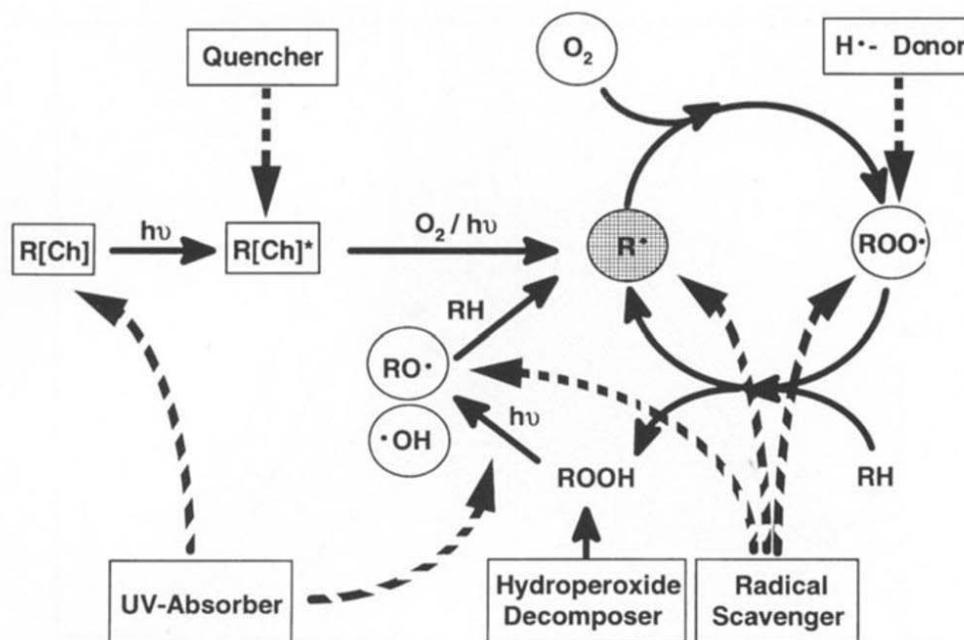


Figure 17 : Schéma général de l'inhibition des réactions de dégradation photo-oxydante^[32]

En fonction de leur mécanisme d'action les photo-stabilisants sont des absorbeurs UV, des quenchers, des donneurs d'hydrogène, piègeurs de radicaux, et des décomposeurs d'hydroxydes^[32]. Grâce à l'utilisation d'absorbeurs UV appropriés au sein de la polyoléfine, la lumière pénétrante est absorbée et extrêmement rapidement désactivée. Ces procédés sont en compétition avec les réactions induites par la lumière du polymère telles que la photolyse des hydroperoxydes, les réactions de type I et de type II de Norrish. L'utilisation de quencher désactive les chromophores excités tels que les groupes carbonyles formés par la thermo-oxydation. Ces derniers, sont efficaces pour la photolyse des hydroperoxydes. En fin de compte, les piègeurs de radicaux et des décomposeurs d'hydroperoxydes peuvent être utilisés de la même manière que pour l'inhibition d'une auto-oxydation initiée thermiquement.

2.1 Les absorbeurs UV

Les absorbeurs UV sont des composés incolores caractérisés par des coefficients d'extinction élevés dans le domaine spectral de 300 à 400 nm. Dispersés dans la matrice polymère, leur mécanisme de protection des absorbeurs UV est basé sur sa transformation en un état excité, après l'absorption de la lumière, qui par des processus intramoléculaires rapides, est désactivé et remis dans son état d'origine, sans provoquer des réactions photo-oxydantes nuisibles à la matrice. Les hydroxy-benzophénones et hydroxyle phényle

benzotriazol sont les plus largement étudiés^[81-86], ils possèdent une liaison hydrogène intramoléculaire.

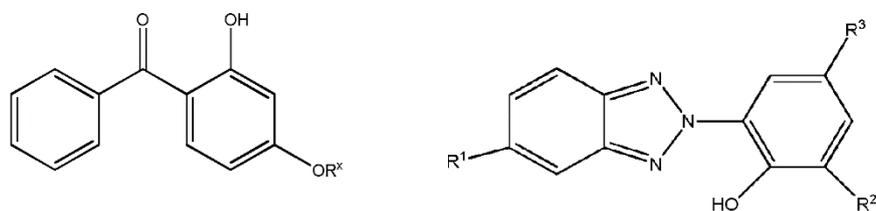


Figure 18 : Structure des hydroxy-benzophénones (avec R^x = H ou CH₃ à C₁₂H₂₅) et hydroxy-phényle benzotriazol (avec R¹ = H ou Cl, R² = H ou alkyle, R³ = CH₃ à C₈H₁₇)^[87]

L'inconvénient majeurs des absorbeurs UV, est la nécessité d'une certaine profondeur d'absorption pour bien protéger le plastique. La protection à la surface d'un film est modérée.

2.2 Les queneurs

Les queneurs sont des stabilisants capables de reprendre l'énergie absorbée par les chromophores présents dans le plastique et de l'éliminer efficacement pour éviter la dégradation induite par la lumière. Le groupe le plus important et le plus étudié sont les chélates de nickel^[88-91], tels que ceux représentés en Figure 19. L'absorption des chélates de Nickel dans la région de 300 à 400 nm est faible, mais leur contribution à la stabilité à la lumière du polymère peut être importante.

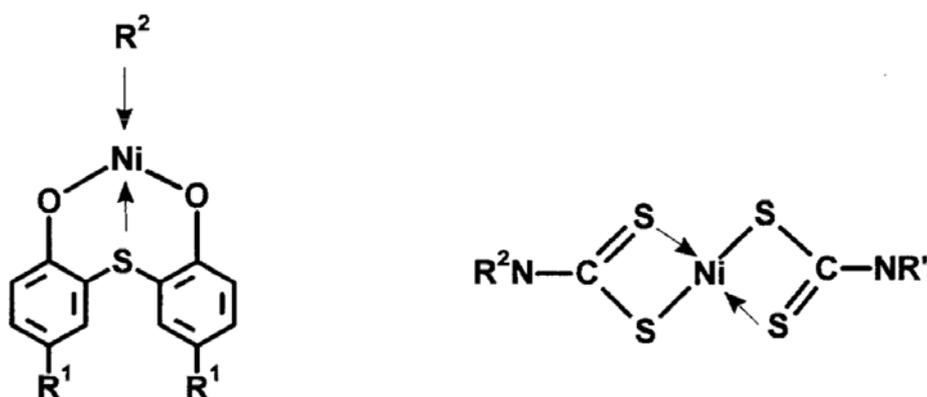


Figure 19 : Exemple de structure de queneur Nickel ^[32]

Le mécanisme d'action est basé sur un transfert d'énergie des chromophores excités vers le queneur, et la désactivation subséquente de ce dernier de l'état excité par des

procédés sans rayonnement, tels que la chaleur et la fluorescence. L'efficacité du quencher est indépendante de l'épaisseur du polymère à stabiliser. Ainsi, ils restent également efficaces dans des films relativement minces.

2.3 Donneurs d'hydrogène et piègeurs de radicaux

2.3.1 *Les antioxydants phénoliques*

Etant donné que la réaction en chaîne d'auto-oxydation se déroule de manière similaire dans des conditions thermo-oxydantes et photo-oxydantes, il semble logique que l'utilisation d'antioxydants phénoliques devrait également contribuer à la stabilisation des polyoléfines dans des conditions photo-oxydantes. En réalité, l'effet observé est relativement faible^[92]. Ceci s'explique par la formation photo-induite de radicaux phénoxyles^[46]. Dans les faits, aucun phénol encombré stériquement ne peut supprimer seul et efficacement la photo-oxydation du polymère. Le renforcement de la liaison OH, par des substituants appropriés conduit à une amélioration.

2.3.2 *Les amines à encombrement stérique (HALS)*

Contrairement aux phénols stériquement encombrés, les amines encombrées stériquement sont des stabilisants extrêmement efficaces à la fois contre la thermo et photo-dégradation dans la plupart des polymères, et sont respectivement désignés par HAS et HALS (Hindered Amine Ligth Stabilizer). Les HALS n'absorbent pas dans la plage de 300 à 400 nm, contrairement aux absorbeurs UV et les quenchers.

Les HALS sont des dérivés de la 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine dont la structure est représentée Figure 20. Leur succès a démarré en 1959, pour une première commercialisation en 1974, sous la forme du Tinuvin 770. On compte aujourd'hui près de 30 structures différentes de HALS. Leur efficacité contre la photo-dégradation en particulier des polyoléfines, a conduit à une révolution dans la stabilisation. Leur mécanisme d'actions a suscité beaucoup d'attention^[93-99].

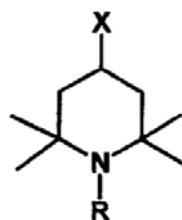


Figure 20 : Structure de la 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Dans des conditions photo-oxydantes, les HALS sont convertis en radicaux nitroxyes correspondants (Figure 21). Cette première étape a été considérée comme responsable de l'efficacité de l'HALS sous des conditions photo-oxydantes, car les radicaux nitroxyes peuvent engendrer de nombreuses réactions avec les radicaux alkyles, et peroxyes.

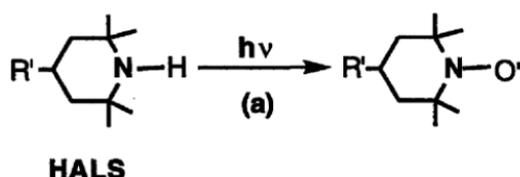


Figure 21 : Transformation d'un dérivé HALS sous condition photo-chimique^[30]

Cependant leur efficacité, ne peut être expliquée que par la réactivité des radicaux nitroxyes. Alors il a été proposé que la régénération des radicaux nitroxyes à partir de leur produit de réaction, hydroxylamine et ester d'hydroxylamine, est un processus important qui augmente significativement l'efficacité de stabilisation.

Un avantage des stabilisants amine à encombrement stérique est qu'il n'est pas nécessaire d'atteindre une épaisseur de couche ou une limite de concentration spécifique pour garantir de bons résultats. Des niveaux significatifs de stabilisation sont atteints à des concentrations relativement faibles. L'efficacité et la durabilité des HALS sont dues à un processus cyclique de régénération^[30].

V Les matériaux Composites

Le terme composite désigne un matériau issu de l'assemblage d'au moins deux composants, dont les propriétés se complètent, et que les composants seuls ne possèdent pas. C'est le cas du béton armé, constitué de béton et une armature en acier, ou de la fibre de verre composite formé avec une résine polyester et des fibres de verre. L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux en combinant deux phases aux propriétés différentes n'est pas nouvelle, on trouve à travers l'histoire des exemples de matériaux anciens que l'on peut considérer comme des matériaux composites, tels que le torchis (béton naturel) composé d'argile, d'eau et de fibres naturelles comme renfort (ex : paille), ou certaines colorations de peintures mayas constituées d'un substrat de silicate amorphe et de nanoparticules métalliques et d'oxyde en surface^[100].

De nos jours, il existe un grand nombre de matériaux composites que l'on peut classer en trois familles en fonction d'une caractéristique, telle que la nature de la matrice :

- Composites à matrice organique (CMO) : pouvant être utilisés que dans un domaine restreint de températures ^[101] ne dépassant pas 200 à 300 °C et qui constituent, de loin, les volumes les plus importants à l'échelle industrielle.
- Composites à matrice céramique (CMC) : réservés aux applications de très haute technicité comme le spatial, le nucléaire et le militaire, et travaillant à des températures allant jusqu'à 1000°C.
- Composites à matrice métallique (CMM) : utilisés jusqu'à 600°C, pour quelques applications spécialisées telles que l'automobile, ou l'électronique.

Les composites polymères font partie de la classe des composites à matrice organique. L'utilisation des polymères comme matrice permet de transmettre les efforts mécaniques au renfort, d'en assurer aussi la protection en cours d'utilisation, vis-à-vis des conditions environnementales, mais aussi de donner la forme voulue au produit final polymère composite.

Au cours des deux dernières décennies, la synthèse et les applications de composites polymères ont attiré l'attention^[102-105]. En effet, les améliorations significatives de diverses

propriétés ^[106–110] (mécaniques, perméabilités aux gaz, conductivités électriques, stabilités à la lumière, etc.) à faible concentration de charge sont très attrayantes pour l'industrie.

Certaines études se concentrent principalement sur le développement de nouveaux types de matériaux, des minéraux argileux comme nano-charges dans des matrices de polymères. C'est le cas des hydroxydes doubles lamellaires (HDL), un matériau inorganique qui connaît un intérêt croissant dans la synthèse, la caractérisation et les propriétés des nanocomposites polymères.

1 Les hydroxydes doubles lamellaires – HDL

1.1 Historique et applications

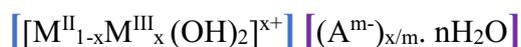
Les hydroxydes doubles lamellaires, ou argiles anioniques, n'existent que très rarement sous forme naturelle. Le composé minéral, plus connu sous le nom d'hydrotalcite, constitué de Mg, Al et CO₃ existe sous forme d'agrégats lamellaires ou en plaquettes de formule l'hydrotalcite, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}] CO_3 \cdot 4H_2O$. De nos jours, les hydroxydes doubles lamellaires, font l'objet de synthèse contrôlée à partir de solutions de sels métalliques. L'ensemble des composés HDL possédant des caractéristiques similaires, constitue la famille des matériaux de type hydrotalcite.

Ces matériaux ont une très large gamme de compositions chimiques basée sur différentes espèces métalliques (ex : anions intercalaires). Les applications potentielles des HDL sont bien connues, par exemple en tant que catalyseur en synthèse organique^[111], dans les applications biomédicales, comme la libération contrôlée de divers médicaments et biomolécules^[112–114], l'amélioration de la stabilité à la chaleur et la résistance aux flammes des composites polymères^[115–117], la libération contrôlée ou l'adsorption des pesticides^[118,119], la préparation de nouveaux matériaux hybrides pour des applications spécifiques tel que, la stabilisation UV / photo^[120,121] ou encore dans le traitement des eaux usées^[122,123].

Les HDL présentent l'avantage d'une homogénéité structurale qui peut être définie au cours de leur synthèse. De plus, la teneur élevée en eau, la non-toxicité et une grande réactivité vis-à-vis des espèces anioniques organiques les rendent appropriés pour de nombreuses applications spécifiques.

1.2 Structure

La formule générale d'un hydroxyde double lamellaire^[124] est :



M^{II} et M^{III} sont des cations métalliques respectivement divalents tels que Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , etc. et trivalents, tels que Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , etc, A^{m-} est un anion organique ou inorganique intercalé et échangeable tel que Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , etc, x le rapport molaire^[124].

La structure des HDL peut être expliquée par analogie avec les caractéristiques structurelles des couches d'hydroxyde de métal dans la brucite minérale. La brucite est constituée d'un assemblage hexagonal d'ions hydroxyles avec des sites octaédriques alternés occupés par des ions Mg^{2+} . Les feuilles d'hydroxyde métallique dans le cristal de brucite sont neutres en charge et empilées les unes sur les autres par l'interaction de Van der Waals. Dans l'HDL, certains des cations divalents de ces feuilles de type brucite sont substitués isomorphiquement par un cation trivalent. Le métal mélangé ainsi formé acquiert une charge positive nette.

La structure des hydroxydes doubles lamellaires se divise donc en deux parties représentées en Figure 22. La couche d'hydroxyde, qui est un enchaînement périodique des charges positives $(M^{II}, M^{III})(OH)_6$ sous forme octaédrique, est dérivée de la morphologie en couche de la Brucite $(Mg(OH)_2)$ ^[124]. Cette couche apparaît sous forme de feuillets lamellaires. Entre deux feuillets, se trouve un espace inter-feuillet, où les charges négatives $(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$ (anions et molécules d'eau) s'intercalent^[124].

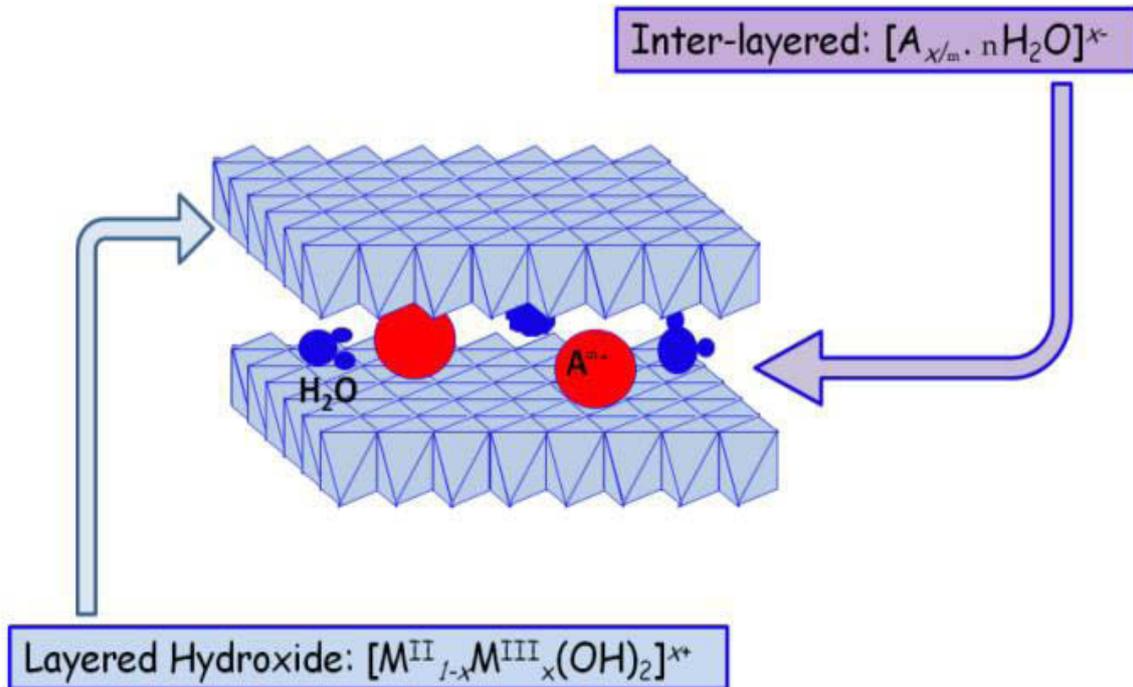


Figure 22 : Structure type d'un hydroxyde double lamellaire^[125]

En ce qui concerne la nature de l'anion intercalé, une grande diversité de molécules organiques et/ou inorganiques peut être envisagée^[124,126], offrant ainsi une infinité de combinaisons.

1.3 Synthèse

Les hydroxydes doubles lamellaires peuvent être synthétisés, par plusieurs méthodes^[124] : la coprécipitation^[127], l'échange d'ions^[128], la synthèse sol-gel^[129], la synthèse électrochimique^[130], etc...

1.3.1 *Coprécipitation directe*

C'est la méthode la plus utilisée pour préparer un HDL^[131]. Elle implique la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents à partir de leur solution aqueuse mélangée, par ajout d'une espèce basique diluée, en proportions adéquates. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante. Une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée.

1.3.2 *Echange d'ions*

Dans la méthode d'échange d'ions, les anions intercalaires dans les HDLs sont remplacés par d'autres espèces anioniques^[132]. En utilisant cette méthode, les HDLs contenant différentes espèces anioniques peuvent être synthétisées à partir d'une forme particulière. Cependant, l'affinité des anions à une telle réaction d'échange dépend de leur charge et leur taille. Habituellement, l'HDL d'origine est dispersé dans une solution aqueuse contenant l'espèce anionique désirée, le mélange est agité à la pendant plusieurs heures.

2 Nanocomposites polymères - HDLs

Les composites polymères-HDLs sont des systèmes très prometteurs, qui possèdent une grande variété les propriétés, selon la nature du polymère et la nature de la charge. Les polyoléfines PP et PE ont déjà été associées à des charges HDL^[107,133-135].

En pratique, il ne suffit pas d'ajouter un polymère à une charge performante, pour obtenir un nano-composite performant. Les propriétés des nano-composites ne dépendent pas seulement des propriétés de ses constituants, mais aussi de l'interface et de la morphologie de l'ensemble. Lorsque les charges lamellaires sont mélangées dans une matrice polymère, les feuillets peuvent se retrouver sous différentes formes, représentés dans la Figure 23.

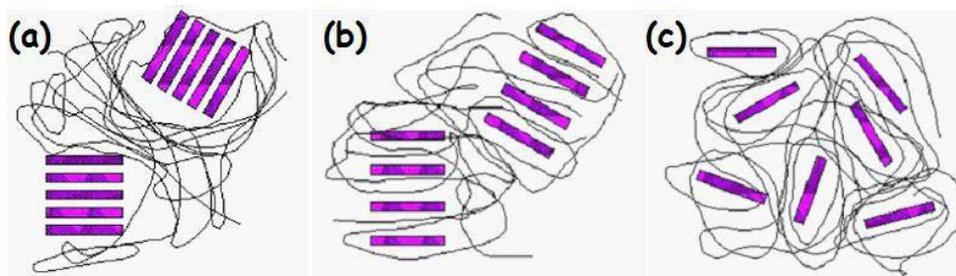


Figure 23 : Représentation de possibilités de dispersion des composites Polymères-HDLs, (a) sous forme d'agrégats, (b) intercalés, (c) exfoliés.

- Agrégat : le polymère n'est pas intercalé entre les feuillets de l'HDL, on parle de micro-composites.
- Intercalé : la chaîne de polymère est intercalée entre les feuillets de l'HDL, la structure lamellaire est préservée.

- Exfolié : l'ensemble des feuillets est dispersé dans le polymère, cette forme augmente la surface de contact qui est un atout pour certains nano-composites.

La forme des nano-composites dans la matrice polymère est donc déterminante, car la structure n'apportera pas les mêmes propriétés même s'il s'agit des mêmes constituants.

2.1 Stratégie de mélanges polymères-HDLs

Différentes stratégies peuvent être mises en œuvre pour mélanger ou disperser le composite au polymère, mais de manière générale trois voies se distinguent.

2.1.1 Méthode *in-situ*

Dans le procédé HDL *in situ*, l'HDL est synthétisé dans une solution de polymère et pendant la phase de croissance des lamelles, les chaînes polymères s'intercalent.

Une polymérisation *in situ* peut aussi être envisagée, c'est la technique la plus largement utilisée pour la préparation de nano-composites polymères-HDLs (Figure 24). Dans cette procédure, la préparation d'hybrides de l'HDL intercalé monomère constitue la première étape. Un échange anionique ou l'utilisation d'un espaceur (qui permet d'agrandir la distance inter-lamellaire) peut être envisagé. L'HDL monomère qui est ensuite soumis à de la chaleur, des produits chimiques initiateurs etc., pour initier la réaction de polymérisation.

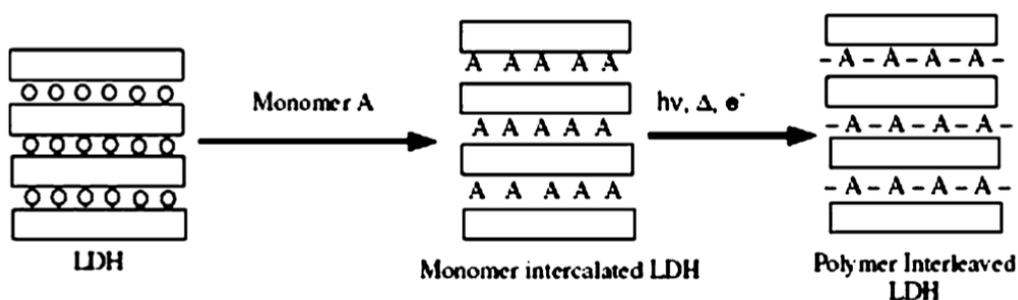


Figure 24 : Polymérisation *in situ*, synthèse de composites Polymères-HDLs^[102]

2.1.2 Méthode d'*intercalation*

L'intercalation directe du polymère ayant des fonctionnalités qui peuvent interagir avec les couches de l'HDL est également un moyen efficace de préparer des nano composites.

En raison de la très faible distance inter-lamellaire et de la forte densité de charge des couches de l'HDL, l'intercalation directe de grandes chaînes polymères est beaucoup plus difficile. On favorise l'intercalation de monomères ou d'espèces organiques oligomères petites dans la région intercalaire de l'HDL.

2.1.3 *Méthode de mélange à l'état fondu*

C'est le procédé d'extrusion à l'état fondu considéré comme le plus difficile pour préparer des nanocomposites polymères-HDLs. Avec les polyoléfines, cette méthode rencontre des difficultés du fait d'une grande incompatibilité thermodynamique entre la matrice non polaire et les matériaux HDL polaires. Cependant l'application du procédé de mélange à l'état fondu présente des avantages technologiques considérables par rapport au procédé en solution, car il peut être facilement adapté pour la fabrication de produits industriels et en utilisant un équipement de mise en œuvre de polymère classique. Par conséquent, l'étude de cette méthodologie rencontre toujours un fort intérêt.

Objectif du projet

Face à la diminution des ressources pétrolières et à une prise de conscience générale de l'impact des matériaux sur l'environnement, l'essor de nouvelles matrices polymères repose en partie sur la valorisation de la biomasse.

La biomasse représente une option économique attractive comme matière première, dans l'industrie des polymères. En effet nous trouvons de nouveaux polymères obtenus à partir d'amidon de maïs tel que le PLA, ou encore issus de la filière éthanol de la canne à sucre comme le PE. En ce qui concerne la nature des stabilisants utilisés, la littérature ne se préoccupe pas ou très peu du caractère biosourcé de l'additif.

Outre la formulation de polymères biosourcés, nous avons choisi de nous intéresser à la nature des additifs utilisés. Les composés communément employés sont d'origine pétrosourcés et peuvent représenter au même titre que les polymères issus de cette filière, un risque pour l'environnement. Or les additifs sont des éléments essentiels à la fabrication des polymères.

Des composés originaux ont fait l'objet d'études en tant que potentiels stabilisants des polymères. Le premier l' α -tocophérol, bien connu sous le nom de vitamine E, a été largement étudié comme antioxydant dans les polyoléfines [136,35,137-141]. Incorporé à du polypropylène, l' α -tocophérol a démontré son efficacité pour la stabilisation au cours de la mise en œuvre à l'état fondu^[138], et son effet stabilisant en condition d'utilisation, dès les concentrations faibles. Il a été trouvé que l'incorporation de l' α -tocophérol dans le film PLA augmentait l'activité antioxydante du film^[142].

D'autres sources végétales prometteuses de stabilisants naturels ont été explorées telles que la lignine,^[143-145] en tant que stabilisant primaire pour le polypropylène exposé à des conditions de chaleur et d'humidité, comme dans les régions tropicales, la lignine peut potentiellement être utilisée. Le café représente une source de polyphénol^[146], qui a fait l'objet d'une étude comme stabilisateur de structure pour maintenir des propriétés mécaniques de l'ABS^[147]. Les racines de gingembre et les feuilles de goyave,^[148] ont montré une efficacité comparable au tocophérol. Le curcuma une plante herbacée connue en médecine traditionnelle indienne pour ces propriétés anti-oxydantes et anti-inflammatoires a été étudié comme stabilisant dans du polyéthylène^[149,150], et s'est avéré être un antioxydant très efficace face à la thermo-oxydation, mais aussi à la dégradation thermique en comparaison avec un antioxydant synthétique. Des extraits naturels du romarin possèdent des

propriétés antioxydantes stables et efficaces dans les thermoplastiques tels que l'EVA^[151], face à la dégradation thermo-oxydative, le romarin devient un stabilisant efficace dans les polyoléfines ^[152,153].

Même si les stabilisants d'origines végétales ont très peu été étudiés, la littérature a accordé aussi une attention particulière à la valorisation des sous-produits de l'industrie agro-alimentaire. En effet, les déchets agro-industriels possèdent un panel de molécules d'intérêt jouant un rôle important dans les plantes (protection des agressions biologiques, absorbeur d'UV, etc....)^[154,155]. Les résidus s'avèrent aussi être d'excellentes sources d'antioxydant naturels, grâce à leur contenance en polyphénol ^[156,157]. C'est le cas d'extrait de tomate et extrait phénolique du vin, qui assure la stabilisation du polypropylène contre la dégradation thermo-oxydante ^[158,159].

Dans le chapitre I, nous nous intéressons à l'utilisation du thé vert et à la valorisation de polyphénols contenus dans les sous-produits de l'industrie vinicole, et leurs applications en tant que stabilisants thermo et photo dans les polyoléfines.

Le thé vert *Camellia sinensis* est très connu grâce à ses propriétés antioxydantes. Il est connu que ses feuilles sont particulièrement riches en polyphénols flavonols^[160,146], tels que les catéchines. La particularité du thé vert est que lors de sa préparation pour la consommation, l'oxydation des feuilles est arrêtée à un moment clé, qui permet de préserver les propriétés de la feuille. Les autres couleurs de thés sont dues à une fermentation et une oxydation plus grande. Le thé vert, est donc plus riche en antioxydants^[161], et il préviendrait les infections^[162] et certaines formes de cancer^[163]. Des études ont montré que les extraits de thé vert et thé noir, riches en flavonoïdes, possèdent un fort pouvoir antioxydant comparable aux synthétiques, pour améliorer la stabilité thermique du polypropylène ^[164]. L'incorporation d'extraits de thé vert dans du polypropylène a aussi été suggéré ^[165], ainsi que son potentiel en tant que stabilisant UV^[166].

L'industrie vinicole génère des sous-produits liquides (lies de vin et bourbes), et solide (marc de raisin). Lors du procédé de vinification, le marc est séparé du moût, il comprend alors les pépins et la peau des raisins. Déjà très connu pour ses propriétés thérapeutiques, le marc de raisin entre dans la composition de cosmétiques, grâce à la présence de polyphénols dans la peau des fruits. Ce tanin végétal est un antioxydant naturel très puissant, permettant de lutter

de manière naturelle contre les radicaux libres. Les pépins contiennent une forte concentration en flavonoïdes et vitamine E, qui sont reconnus pour leurs propriétés antioxydantes. La teneur en phénol est directement liée à l'activité anti-oxydante des marcs de raisin^[167], et ces propriétés ouvrent de nouvelles perspectives^[157,168], d'autant plus que 70% des polyphénols du raisin ne sont pas extraits et restent dans le marc. Des extraits ont été utilisés en tant que stabilisants contre la dégradation thermique du polypropylène, et ont montré une efficacité prometteuse sur le long terme^[158,159,169].

Soumis à des conditions de thermo et photo vieillissement accéléré, notre objectif est de déterminer si les mélanges de cocktails de polyphénols contenus dans le thé et dans le marc de raisin, contribuent à la stabilité des polyoléfines de notre étude.

Dans le chapitre II, nous nous intéressons à la valorisation d'une molécule à fort potentiel antioxydant, provenant du son de blé, un des sous-produits de l'industrie des céréales.

Le son correspond aux couches extérieures qui protègent les grains. Riche en vitamine B et en minéraux, il joue un rôle de préservation contre la détérioration oxydative de l'endosperme. Pour les grains de blé, le son est obtenu après séparation de la farine par tamisage ou blutage. Ces déchets céréaliers sont plutôt abondants, et représentent de bons candidats en tant qu'additif respectueux de l'environnement dans des polymères en raison du fort potentiel antioxydant de l'un de ses composants : l'acide phytique.

L'acide phytique, ou myo-inositol acide hexaphosphorique, est un composé naturel abondant dans beaucoup de graines et de fruits. Son rôle physiologique dans le tissu végétal est une réserve de phosphore et d'énergie. Ils représentent généralement 60 à 90% du phosphore total de la graine^[170]. Dans le son de blé, l'acide phytique se trouve à des niveaux élevés sous forme de sel de phytate. En raison de ses propriétés antioxydantes, il est largement utilisé comme supplément nutritionnel^[171,172]. Certaines recherches ont abordé son activité antioxydante contre les dommages oxydatifs, la molécule d'acide phytique a montré son efficacité à augmenter la durée de vie de produits en émulsion^[173], prolonger la stabilité des lipides du poisson pendant le stockage,^[174] et la conservation des graines^[175]. Récemment, l'acide phytique a gagné de l'intérêt dans d'autres domaines, tels que le modèle de couche assisté pour le dépôt de film TiO₂^[176]. Aussi comme bio-additif ignifuge à base de phosphore pour

le PLA sous sa forme phytate ^[177]. Son activité anti-oxydante est reconnue et souvent comparée au BHT (hydroxy toluènebutylé) dans le domaine alimentaire, cependant il n'a jamais été utilisé en tant que stabilisant dans l'industrie des polymères.

L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier pour la première fois l'acide phytique en tant que stabilisant naturel des polyoléfines, face à la thermo- et photo-dégradation.

Dans le chapitre III, une nouvelle approche utilisant les hydroxydes doubles lamellaires HDL, comme stabilisant UV est explorée. L'intercalation de stabilisant UV dans des nanocomposites HDL est une innovation récente dans le domaine des HDL^[178,179], bien que le potentiel absorbeur UV de ces nanocomposites ait déjà fait l'objet d'études^[180-182]. L'effet des stabilisants connus comme l'absorbeur UV benzophénone, a été évalué dans de l'asphalte ^[183], suite à son intercalation dans une structure Zn/Al- HDL^[184,185], mais aussi pour une application de filtre solaire^[186]. Les propriétés de ces nano-composites HDL-UV stabilisant ont aussi été explorées dans les polymères^[187-191].

Nous proposons d'intercaler un stabilisant d'origine biosourcée dans une structure HDL, dans le but de combiner les nombreux avantages liés à l'utilisation de ces nanocomposites, aux propriétés stabilisantes des molécules biosourcées. L'acide phytique est intercalé dans différentes structures HDL, et son potentiel est évalué au regard de conditions accélérées de photo-vieillessement. L'avantage d'intercaler l'acide phytique, est que ce composé possède aussi des propriétés ignifuges^[177], que l'on peut combiner avec ses propriétés stabilisantes. Le nano-composite ainsi formé, pourrait répondre au besoin d'assurer la stabilité du polymère dans le temps, sans utiliser de sur-stabilisation, et permettre de délivrer le stabilisant en fonction de son utilisation.

Dispositifs Expérimentaux

I Matériaux utilisés

1 Polymères

Pour nos études, le polypropylène a principalement été utilisé : le premier ne contient aucun additif commercial, nous le nommons **PPna**. Le second est le polypropylène de référence DM55pharm, conçu pour des applications dans le domaine pharmaceutique et médical, nommé **PP**. Ils proviennent tous les deux du groupe Borealis.

Le polyéthylène utilisé est le GreenTM Polyethylene de Braskem. Issus des ressources renouvelables, il est réalisé à partir d'éthanol de la canne à sucre. Le PEbio possède les mêmes propriétés, performances et applications que le polyéthylène d'origine fossile. Ce polymère peut être recyclé et correspond à la demande des consommateurs en termes de respect de l'environnement.

2 Stabilisants

2.1 Les biosourcés

Dans cette partie, les molécules que nous avons étudiées sont brièvement présentées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Stabilisants biosourcés

Matière première	Origine
Marc de raisin	Pinot noir de Bourgogne (2014)
Thé vert : camellia sinensis	Thé vert bio auvergne commercial
Acide phytique	Solution 50% (w/w) dans de l'eau, Sigma-Aldrich
Acide phytique sodium	Sel de phytate hydraté, source biologique du riz, Sigma Aldrich

Le vitamine E ou α -tocophérol, provient de Sigma Aldrich. C'est une molécule présente en grande quantité dans les huiles végétales. La molécule est connue pour son rôle antioxydant dans les membranes biologiques, mais elle est aussi utilisée comme conservateur alimentaire pour éviter le rancissement des aliments par des radicaux libres. Nous l'utilisons à titre de comparaison de stabilisant biosourcé.

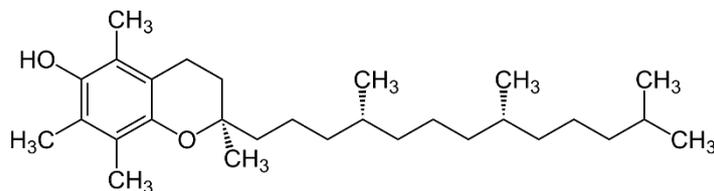


Figure 25: Molécule de la vitamine E

2.2 Le commercial Irganox 1010

Cette molécule synthétique est communément employée dans l'industrie des polymères, et nous l'utilisons à titre de comparaison pour évaluer l'efficacité des stabilisants d'origine biosourcée.

L'irganox 1010 provient de Acros Organics, c'est un antioxydant phénolique stériquement encombré, appliqué dans les polyoléfines PE et PP. Son utilisation est aussi recommandée dans d'autres polymères tels que les polyamides, polyuréthanes, PVC, adhésifs et autres substrats organiques. C'est un antioxydant très efficace, qui présente l'avantage d'être inodore, non décolorant (problème majeur des antioxydants phénoliques), et possède une bonne compatibilité et une résistance élevée à l'extraction.

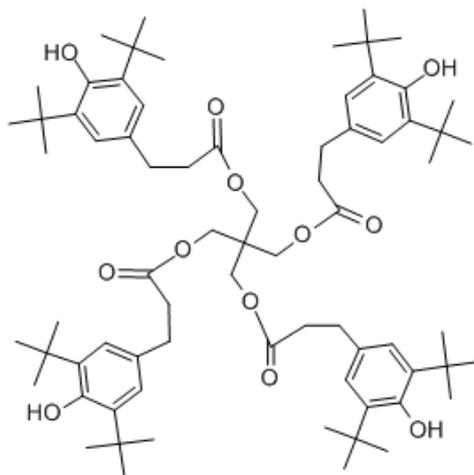


Figure 26: Molécule d'irganox 1010

II Extraction de molécules végétales

Les extraits de marc de raisin et de thé ont été réalisés en présence d'eau. La méthode appliquée est celle de l'extraction micro-ondes, qui est entre autre utilisée comme procédé d'extraction de molécules végétales à fort potentiel antioxydant ^[192,193]. Les principaux avantages de cette technique d'extraction sont sa rapidité, sa sélectivité, et sa concordance environnementale.

Le principe de l'extraction micro-ondes (Figure 27) est d'apporter très sélectivement une grande quantité d'énergie à l'intérieur de la cellule végétale de laquelle on souhaite extraire les produits, pour provoquer sa rupture sans dégrader les composés désirés.

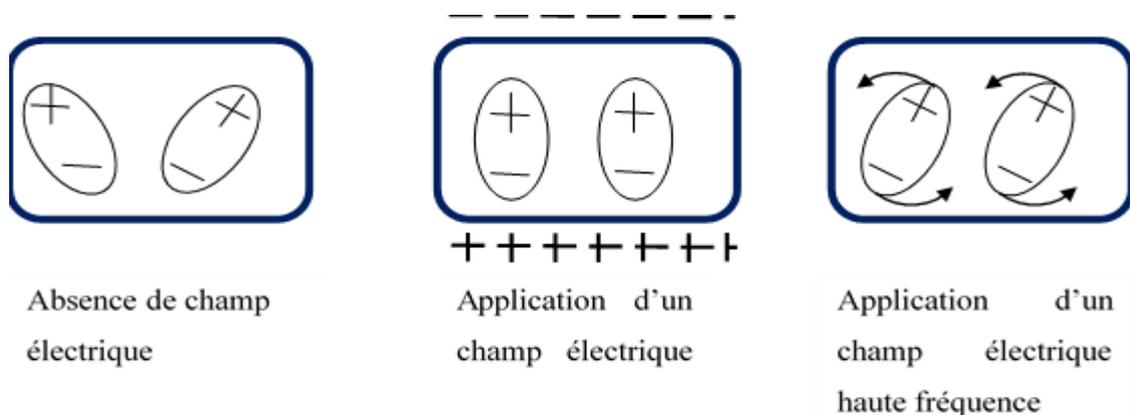


Figure 27 : Principe de l'extraction Micro-ondes

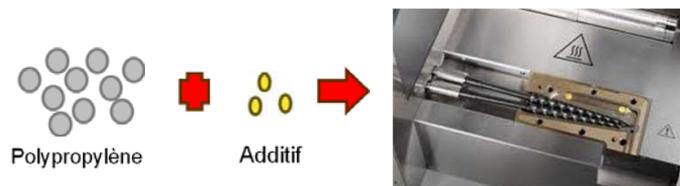
Sous l'effet d'un champ électrique alternatif les molécules polaires tournent sur elles-mêmes, la friction produite crée de la chaleur. L'utilisation d'un solvant relativement transparent aux ondes permet de concentrer l'énergie uniquement sur la biomasse. L'extraction peut être réalisée en continu ou discontinu, avec agitation ou non.

L'appareil utilisé est un micro-onde de laboratoire de type Mars 6, fournis par CEM. Les conditions d'extraction choisies sont les suivantes : une première rampe permet d'atteindre la température de 80°C, cette température est ensuite maintenue pendant 20min, au cours desquelles une puissance de 800 MW est appliquée et les extraits sont soumis à une agitation dans le solvant. A la fin de l'extraction, le produit est filtré et le liquide est lyophilisé. Nous obtenons une poudre qui peut être analysée par spectroscopie, ou incorporée à une matrice.

III Mise en œuvre du mélange polymère-additifs

1 Extrusion

Le procédé d'extrusion est le plus communément utilisé pour incorporer des additifs dans une matrice polymère^[2]. Nous choisissons naturellement ce procédé pour la mise en œuvre de nos échantillons, à échelle de laboratoire. L'appareil utilisé est de type Haake miniLab II Micro Compounder, équipé de bis-vis coniques interpénétrées placées dans un fourreau chauffé. La capacité de ce « compounder » de laboratoire est de maximum 7cm³. Le mélange polymère additif est réalisé selon le schéma suivant :



Nous nous plaçons à une température pour laquelle nous sommes sûrs que le polymère sera bien à l'état fondu (ex : 180°C pour un PP). Ainsi, le mélange polymère-additif sera alors dans de bonnes conditions d'homogénéisation. Pendant l'opération d'introduction, le polymère sous forme de granules et les additifs sont ajoutés dans l'extrudeuse, au moyen d'un fourreau. La vitesse de rotation des vis est fixée à 100 rpm, le temps de séjour total de l'échantillon dans l'extrudeuse est 5 min. En tournant, les vis vont jouer le rôle de pompe et permettre de pousser la matière vers l'aval du fourreau. L'homogénéisation du mélange est aussi réalisable grâce à l'utilisation d'un circuit fermé, qui permet de ramener la matière en amont des vis pour qu'elle puisse subir un nouvelle fois l'étape de malaxage. A la fin de cette étape le polymère formulé sort de la filière, sous la forme de bâtonnet.

2 Pressage à chaud

Pour nos études, les échantillons sont sous forme de films d'environ 100µm. Pour cela, le mélange polymère-antioxydant obtenu après extrusion, est placé entre deux feuilles de polymère Téflon. Puis à l'aide d'une presse hydraulique manuelle, le mélange est pressé sous des conditions de pressions, température et temps choisis. Typiquement pour le polypropylène, les conditions de pressage sont de 200 bar, à 180°C, pendant 1 min.

IV Dispositif de thermo-vieillessement

L'échantillon sous forme de film d'une épaisseur d'environ 100 μ m, est placé dans une enceinte avec recyclage d'air, à une température T, pendant un temps t.

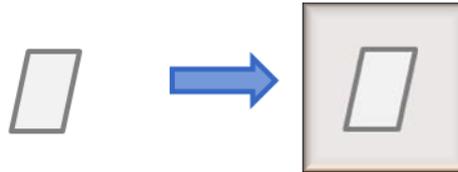


Figure 28 : Schéma représentatif de la procédure de thermo-oxydation

Le choix de la température de travail résulte d'un compromis : une température trop basse augmente considérablement la durée de l'expérience et peut créer des phénomènes non représentatifs des températures d'usage du matériau polymère étudié. Une température trop élevée, comme trop proche de la température de fusion du matériau peut induire des variations discontinues du comportement. Le PP a déjà fait l'objet d'étude de thermo-oxydation entre 80 et 150°C^[194]. Les températures de notre étude sont 80, 90 et 100°C.

V Dispositif de photo-vieillessement

1 Photo-vieillessement accéléré en SEPAP 12/24

Le photo-vieillessement des mélanges polymère-additifs est réalisé à l'aide d'une enceinte d'irradiation SEPAP 12/24 de marque ATLAS (Figure 29). Cette enceinte a été conçue au laboratoire de photochimie de Clermont-Ferrand dès 1978^[195], afin de reproduire à l'échelle de laboratoire les phénomènes dus à l'exposition du polymère à la lumière, mais dans des conditions accélérées. L'enceinte est équipée de quatre lampes moyenne pression à vapeur de mercure, d'une puissance de 400W. Chaque lampe est située dans un angle de l'enceinte, elles émettent à des longueurs d'onde $\lambda > 300$ nm, leur spectre est représenté Figure 30.

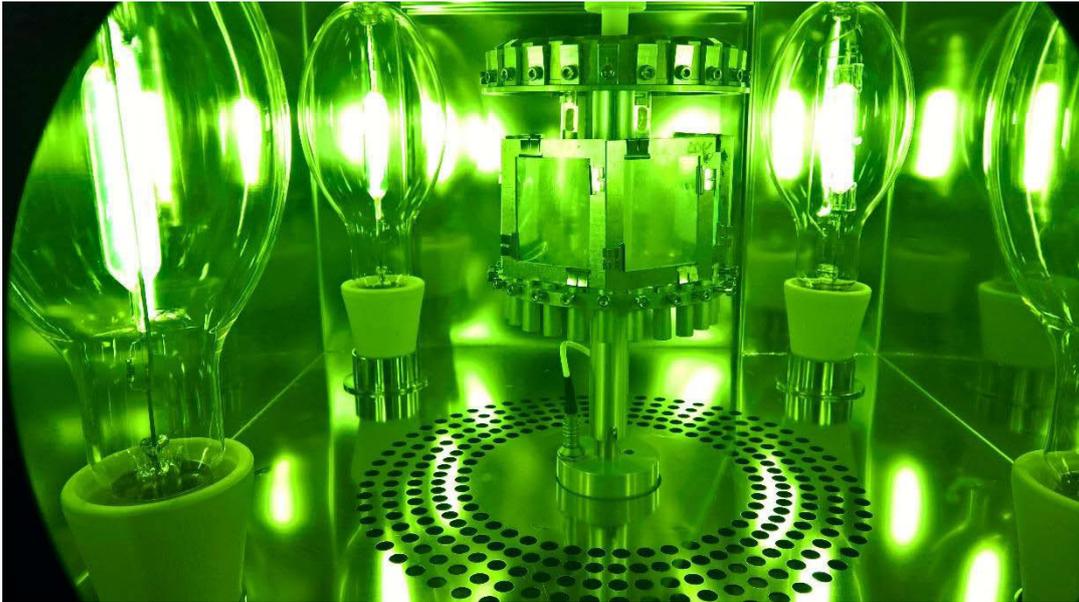


Figure 29 : Photo de l'intérieur d'une enceinte SEPAP 12/24.

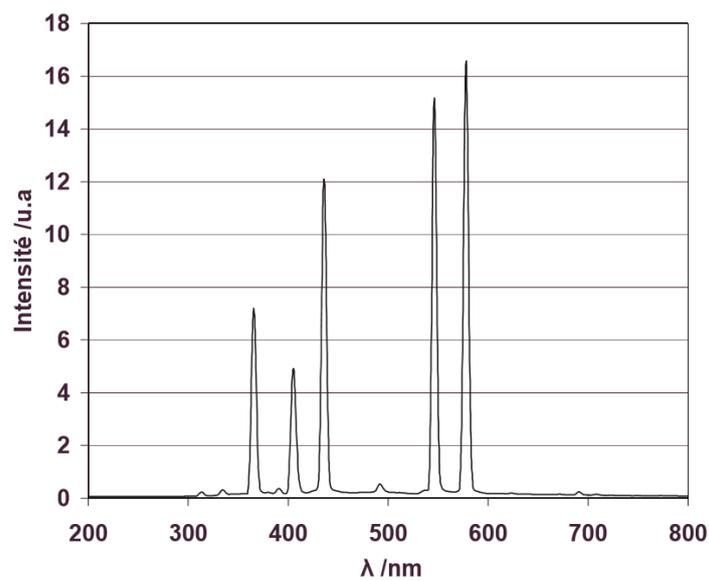


Figure 30 : Distribution d'une lampe mercure moyenne pression

La SEPAP 12/24 dispose d'une tourelle cylindrique animée d'un mouvement rotatoire circulaire uniforme, sur laquelle jusqu'à 48 échantillons sont placés. La tourelle est située au centre de l'enceinte, avec une distance lampes-surface de l'échantillon de 20 cm. La température à la surface des échantillons est réglée et contrôlée au moyen d'une sonde de platine en contact avec un film de polyéthylène. La sonde est fixée sur la tourelle, et permet aussi d'optimiser les ventilateurs placés sur les parois de l'enceinte, dont la mission consiste

à évacuer la chaleur produite par les lampes. Dans le cadre de nos expériences de photo-oxydation, la température est maintenue à 60°C.

VI Techniques de caractérisation

1 Caractérisation des extraits antioxydants

1.1 Teneur en polyphénol (TPC)

Le dosage des polyphénols est réalisé par la méthode décrite en 1965 par Singleton et Rossi^[196], utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu. Cette technique est largement répandue pour caractériser la teneur en phénol des extraits végétaux d'origines diverses, et connue sous la norme ISO 14502-1 (22). Le réactif de Folin-Ciocalteu est un acide de couleur jaune constitué par un mélange d'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et d'acide phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$). L'oxydation des phénols réducteurs de ce réactif en un mélange d'oxydes bleus de tungstène et de molybdène possédant une absorbance caractéristique à 765 nm. L'absorption du composé est proportionnelle au taux de composés phénoliques

Cette méthode utilise l'acide gallique, un composé phénolique, comme standard pour la préparation d'une gamme étalon. En pratique, la solution de l'extrait à analyser est mélangée à du carbonate de sodium Na_2CO_3 et au réactif de Folin-Ciocalteu. Après un repos de 60 min à température ambiante, l'absorbance du mélange est déterminée avec l'appareil Shimadzu UV 2101 PC, en mode liquide.

1.2 UV-visible

Le spectromètre utilisé est un Shimadzu UV 2101 PC, équipé d'une sphère d'intégration (d'ouverture spectrale 5 nm, pas de mesure 0,5 nm). Cette dernière est une sphère creuse dont l'intérieur est revêtu d'une couche de sulfate de baryum, un composé très réfléchissant. En fait, les films de polymères donnent généralement lieu à une transmission diffuse importante, la sphère d'intégration permet de mesurer la transmission diffuse et non uniquement la transmission régulière^[197]. L'appareil utilise deux sources lumineuses, une lampe halogène (visible et UV en dessous de 350 nm) et une lampe deutérium moyenne

pression dont le spectre d'émission est entre 160 et 400 nm. Le traitement des données est permis avec le logiciel UV-Probe.

En pratique, les spectres d'absorption UV-Visible sont enregistrés en 200 et 800 nm. Le changement de lampe s'effectue à 360 nm. Le sulfate de barium absorbant à des longueurs d'ondes inférieures à 230nm, les longueurs comprises entre 200 et 250 nm ne sont pas exploitées.

1.3 FT-IR réflexion totale atténuée

L'appareil utilisé est le spectromètre à transformée de Fourier thermo scientific Nicolet 380, fonctionnant avec le logiciel Omnic. Pour cette analyse, l'échantillon est mis directement en contact avec un cristal-ATR diamant, d'indice de réfraction relativement élevé $n=2,38$. L'angle d'incidence de la source est choisi de telle sorte que la source soit en position de réflexion atténuée.

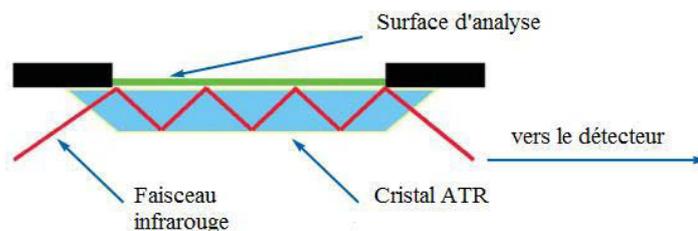


Figure 31 : Schéma du principe IR avec un cristal ATR

En pratique, une pression peut être appliquée à l'échantillon de manière à améliorer le contact avec le cristal. Les spectres sont enregistrés pour des nombres d'ondes compris entre 4000 et 400 cm^{-1} , avec une résolution de 4 cm^{-1} pour 32 scans.

1.4 Analyse thermogravimétrique

L'appareil utilisé est un TGA/ SDTA851 Mettler Toledo, muni d'une enceinte étanche dans laquelle l'échantillon est placé sous flux d'air. L'analyse consiste à appliquer une rampe de température de 25 à 800°C à 5°C/min, dans le but d'observer une perte de masse lors de la dégradation de l'échantillon à haute température.

2 Caractérisation des Hydroxydes doubles lamellaires

2.1 Synthèse

Les méthodes utilisées ont été optimisées par les membres de la thématique : Hydroxydes Doubles Lamellaires, de l'équipe Matériaux Inorganiques de l'ICCF^[124].

2.1.1 *Synthèse par coprécipitation*

La réaction de coprécipitation, consiste à additionner dans un premier temps, la solution de sels précurseurs et la solution basique, à une solution contenant l'espèce à intercaler. Au cours de cette étape les feuilletts cationiques vont se former, et l'anion va s'intercaler. La seconde étape correspond à une phase de mûrissement, qui permet de faire croître la taille des feuilletts. La réaction se déroule sous flux d'azote, à pH constant et à température ambiante.

Au cours de cette étude les structures HDLs de type « magnésium-aluminium » Mg/Al et « zinc-aluminium » Zn/Al ont été synthétisées. Parmi les sels précurseurs utilisés, nous comptons le nitrate de magnésium hexahydraté, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le nitrate de zinc hexahydraté $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ainsi que le nitrate d'aluminium nonahydraté $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Pour la préparation de la solution de sels précurseurs, le rapport des sels est calculé pour être égal à 2, et le solvant employé est l'eau déionisée. L'anion est ajouté en excès pour favoriser son intercalation entre les feuilletts. La soude est préparée en excès, car nous l'utilisons comme source de groupement OH nécessaire à la construction des feuilletts HDLs, mais aussi pour réguler le pH tout au long de la réaction d'addition.

2.1.2 *Synthèse par échange anionique*

La réaction d'échange d'ions consiste à mélanger une structure HDL, synthétisée au préalable par coprécipitation et contenant des ions échangeables, à une solution contenant l'espèce à intercaler, en milieu basique et à température ambiante. Les HDLs nitrate nous permettent de réaliser des échanges d'ions, car les anions nitrates possèdent une densité de charge faible, qui favorise son instabilité dans le domaine inter-feuillet. Ces HDLs sont donc des structures adéquates pour réaliser des échanges d'ions.

En pratique, les feuillets n'étant pas à construire, il n'y a pas besoin de précurseurs. La solution d'anion en excès est mélangée au nanocomposite HDL nitrate, et la soude est utilisée pour se placer au pH désiré. La réaction se déroule aussi sous flux d'azote.

En fin de réaction la suspension d'HDL est centrifugée et lavée à plusieurs reprises à l'eau déionisée. Cette étape permet d'éliminer l'excès d'anions et les contre-ions des sels précurseurs présents dans le milieu. Après un passage de 24 heures à l'étuve pour sécher le solide obtenu, ce dernier est broyé au mortier dans le but de faciliter sa caractérisation et son incorporation dans la matrice polymère. L'ensemble de ses étapes est schématisé dans la Figure 32.



Figure 32 : Schéma des étapes pour l'obtention d'une poudre

2.2 Diffraction des rayons X

Cette technique d'analyse est basée sur la diffraction des rayons X par interaction avec la matière. L'appareil que nous utilisons est un diffractomètre sur poudre de la marque PANalytical X'Pert Pro.

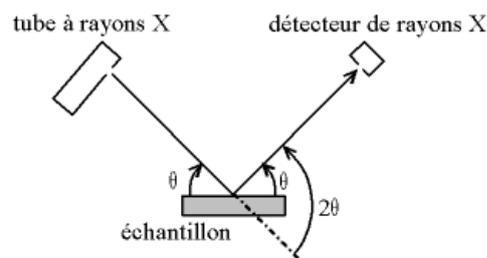


Figure 33 : Représentation de la configuration Bragg-Brentano

Il est composé d'un tube, d'un détecteur qui peuvent se déplacer sur un goniomètre, pour une géométrie θ - θ ou θ - 2θ . L'échantillon se trouve au centre. La production de rayons X est assurée par le tube. Les électrons sont émis par une cathode à filament de tungstène à haute température. Sous une différence de potentiel, ils vont être accélérés sur l'anticathode (cible métallique), et revenir à l'état fondamental en donnant un rayon X. Le faisceau formé est alors envoyé sur les plans en surface des cristaux et est diffracté vers le détecteur. La diffraction a lieu si les conditions de Laue, et de Bragg ($\lambda = 2d \sin\theta$) sont respectées.

Chaque échantillon est préparé sous forme de poudre, par broyage à l'aide d'un mortier. La poudre est ensuite déposée sur un porte échantillon. La DRX permet de définir si le composé étudié est bien cristallisé, ou amorphe, ou encore son groupe d'espace.

Les mesures ont été réalisées sur un domaine d'angle de 2 à 70°, avec un pas de 0,08.

2.3 Infrarouge des HDL

L'appareil utilisé est le spectromètre Nicolet 380 FT-IR, de marque thermo-electron. Les spectres IR des échantillons d'HDL sont réalisés sous air sec dans un domaine de nombre d'onde entre 4000 et 500 cm^{-1} . Les HDLs sont mélangés à du KBr, et constituent 2% de la pastille d'analyse.

2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'appareil utilisé est un Stéaran Instrument Setsoft. Cette technique d'analyse thermique consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du profil de température qui lui est appliqué. L'échantillon est placé dans un creuset en alumine de 100 μL , lui-même placé dans la nacelle d'une balance de précision, introduite dans un four. Le programme de température consiste en une rampe de température de 25 à 1000°C à la vitesse de 5°C/min, sous air.

Le comportement thermique des HDL est dépendant à la fois de leurs compositions chimiques, mais aussi de leurs propriétés morphologiques. Grâce à l'ATG, nous pouvons remonter aux informations concernant la formule chimique des phases HDLs, cela inclus la quantité de molécules d'eau et celle d'anions intercalés. En effet, dans un premier temps on émet l'hypothèse qu'à 200°C, toutes les molécules d'eau sont extraites du matériau. Dans un

second temps et grâce à la formule de décomposition thermique du composé, on détermine la composition de l'HDL, car à 1000°C sous air, seuls les oxydes sont stables.

3 Caractérisation des Polymères

3.1 Calorimétrie différentielle à balayage D.S.C

Le principe de la DSC repose sur la mesure des variations d'énergie thermique entre un échantillon et sa référence, pour un même programme de température. Avec cette technique on peut mettre en évidence les transitions ou les réactions chimiques, qui génèrent des phénomènes calorifiques endo- ou exothermiques. Dans le cas des polymères la mesure DSC est utilisée principalement pour obtenir les informations suivantes : la transition vitreuse T_g , la température de fusion T_f , la température de cristallisation T_c . Le thermogramme donne accès à différentes enthalpies ou informations sur la structure, par intégration des pics endo ou exothermiques

D'autres informations telles que l'étude cinétique de réactions d'oxydation et de décomposition du polymère, peuvent être obtenues en appliquant des programmes appropriés. ^[198] Le thermogramme de la Figure 34, représente les phénomènes types que l'on peut observer en DSC.

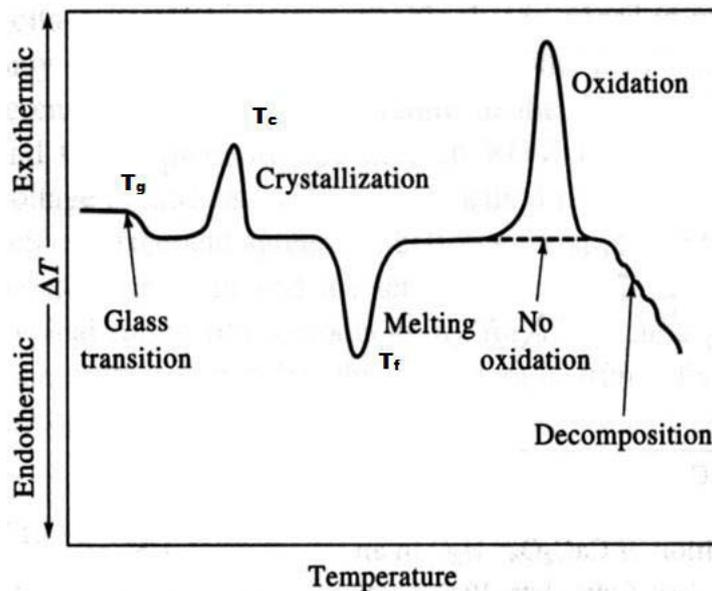


Figure 34 : Exemple de thermogramme de DSC

L'appareil utilisé est le modèle DSC 822 de Mettler Toledo, équipé d'un four muni de deux plots régulés en température pouvant accueillir d'un côté la référence, et de l'autre l'échantillon à analyser. En pratique, l'échantillon d'environ 10 milligrammes est placé dans un creuset en aluminium d'une capacité de 40 μ L, couvert et serti à l'aide d'une presse. Les mesures peuvent être réalisées sous flux d'azote pour éviter l'oxydation à haute température, ou sous flux d'air comprimé.

Afin de déterminer les transitions thermiques des échantillons de polyoléfines, le programme classique se divise en 3 segments. Dans le cas du PP, la première chauffe consiste à appliquer une rampe de température de -50 à 200°C à 10°C/min. La rampe de refroidissement est de 200°C à 0 à 10°C/min, et la seconde chauffe est identique à la première. Dans le cas du polyéthylène, le programme de température est de 0 à 180°C, avec une vitesse de chauffe ou de refroidissement de 10°C/min.

Selon la norme ISO 11357-6 de 2008, le procédé de détermination du temps d'induction de l'oxydation (OIT) des matériaux de polyoléfines est réalisé avec la DSC. L'échantillon à analyser, de masse $10 \pm 0,5$ mg, est mis dans un creuset en aluminium non couvert, qui est placé dans le four de la DSC sous flux d'azote. Une première rampe de température consiste à chauffer à 10°/min jusqu'à 200 ° C. Cette température atteinte est suivie d'une première étape isothermique de 5 min dans laquelle l'atmosphère est commutée en oxygène. Ensuite, commence à t1 la deuxième étape isotherme à la même température jusqu'à l'apparition d'un signal exothermique d'oxydation. Le début de ce signal d'oxydation correspond au temps t2 de l'OIT.

4 Suivi de la dégradation par Rhéologie à l'état fondu

Les modifications physiques subies par le polymère en condition de thermo-ou photo-oxydation peuvent être suivies par rhéologie, car cette méthode est particulièrement adaptée à l'étude de systèmes complexes^[199]. Les propriétés rhéologiques sont très sensibles à toute évolution de la structure moléculaire du matériau en particulier dans la zone terminale de viscoélasticité à l'état fondu. Ainsi en rhéologie dynamique, grâce aux mouvements des chaînes du polymère on peut visualiser les réactions de coupures de chaînes et recombinaisons qui se peuvent se produire au cours de la dégradation du matériau^[199].

4.1 Notions basiques en rhéologie dynamique

Les systèmes viscoélastiques présentent des caractéristiques à la fois élastiques et visqueuses.

L'élasticité, souvent définie simplement par la capacité d'un matériau à reprendre sa forme initiale après une déformation, décrit son aptitude à restituer de l'énergie de déformation. La loi de solide idéal purement élastique de Hooke, modélise son comportement : la contrainte nécessaire à la déformation d'un corps élastique est instantanée et proportionnelle à cette déformation. Lorsque cette contrainte est annulée, alors le corps reprend sa forme initiale et l'énergie de déformation est totalement restituée. La contrainte σ d'un corps élastique est caractérisée par le produit d'un module de rigidité G et de la déformation γ : $\sigma = G \cdot \gamma$

La viscosité, mesure de la résistance d'un matériau à l'écoulement et reflète le taux de dissipation de l'énergie de déformation du matériau. La loi pour les fluides visqueux idéaux de Newton, décrit leurs comportements : la contrainte nécessaire à la déformation d'un système visqueux est proportionnelle à la vitesse de déformation. Lorsque la contrainte s'arrête, la déformation est permanente, l'énergie de déformation a été dissipée. La contrainte σ d'un corps visqueux est caractérisée par le produit de sa viscosité η et de la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$. $\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}$

En rhéologie dynamique on applique au matériau viscoélastique une déformation sinusoïdale γ^* , d'une amplitude γ_0 et de pulsation ω , et l'on mesure la contrainte résultante σ^* également sinusoïdale d'amplitude σ_0 , déphasée de δ angle de perte. L'inverse est également possible, appliquer une contrainte sinusoïdale et mesurer la déformation résultante. Les déformations et contraintes s'expriment par les relations suivantes :

$$\begin{aligned}\gamma^* &= \gamma_0 \cdot e^{i\omega t} \\ \sigma^* &= \sigma_0 \cdot e^{i\omega t + \delta}\end{aligned}$$

Le comportement viscoélastique d'un polymère se caractérise par le module complexe dynamique G^* , représentant la résistance générale du matériau à la déformation.

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = G'(\omega) + iG''(\omega)$$

Avec $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ respectivement la composante réelle, le module élastique ou module de conservation, et la composante imaginaire, module visqueux ou module de perte. Le rapport de ces deux composantes est l'angle de perte représentant la tangente du déphasage entre la contrainte et la déformation : $\tan \delta = G'/G''$.

Dans un polymère, la détermination des modules G' et G'' en fonction de la fréquence de sollicitation, permet de décrire le comportement viscoélastique de la macromolécule, mais aussi de se renseigner sur la structure moléculaire. En effet le module G^* dépend de la durée de vie des enchevêtrements, de la densité des zones de jonction, mais aussi des mouvements des segments de chaîne. De ce fait, les propriétés rhéologiques sont très sensibles à l'évolution de la structure moléculaire du matériau, en particulier dans la zone terminale. La Figure 35, montre l'aspect général d'une courbe obtenue pour un polymère semi-cristallin, quatre régions principales se distinguent :

Zone vitreuse : à basse température (haute fréquence), le comportement du polymère est proche de celui d'un solide, car la composante élastique l'emporte sur la composante visqueuse. Les mouvements portent sur des distances très courtes et se limitent à la vibration, voire à la rotation d'éléments locaux de la chaîne. G' est de l'ordre de 10^9 Pa, indépendamment de la nature chimique du polymère.

Zone de transition vitreuse : La température à laquelle intervient cette transition dépend de la nature chimique de la chaîne macromoléculaire. Le module G' décroît d'un facteur 10^3 pour une variation de 20 à 30°C. Dans cette zone les mouvements coordonnés apparaissent sur de longues chaînes.

Zone caoutchoutique : aussi appelée région de viscoélasticité ou plateau caoutchoutique. Le comportement du polymère est typique d'un caoutchouc, avec des mouvements coordonnés sur de longues distances. G' est de l'ordre de 10^6 Pa.

Zone terminale : à température élevée, l'énergie induite permet aux chaînes de polymère, de serpenter à travers les enchevêtrements et de s'écouler. Le comportement du polymère est proche de celui d'un liquide car la composante visqueuse l'emporte sur la composante élastique.

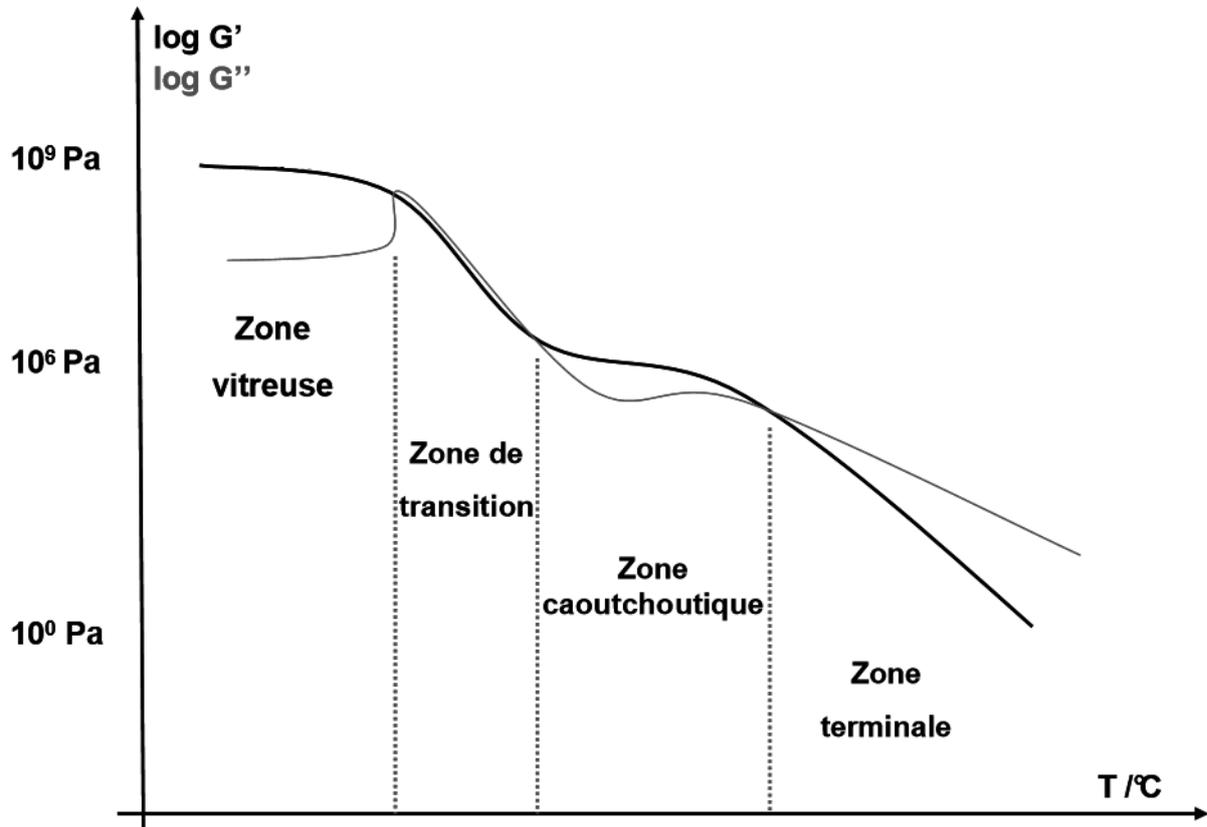


Figure 35: Evolution des G' et G'' en fonction de la température

4.2 Mesure et appareillage

L'appareil utilisé est un rhéomètre ARES-Rheometric Scientific (Figure 36), muni de deux plateaux parallèles, entre lesquels est placé l'échantillon de polymère. L'acquisition des données se fait à l'aide du logiciel TA Orchestrator. Pour des mesures à l'état fondu, la température de l'étude est fixée à une température légèrement supérieure à celle de la fusion de l'échantillon polymère. En pratique, le matériau est soumis à une force de déformation et répond en manifestant un comportement viscoélastique, donné par la mesure de la contrainte résultante. Pour chaque mesure, nous nous assurons au préalable que le domaine de linéarité est respecté, puis nous effectuons un balayage en fréquence.

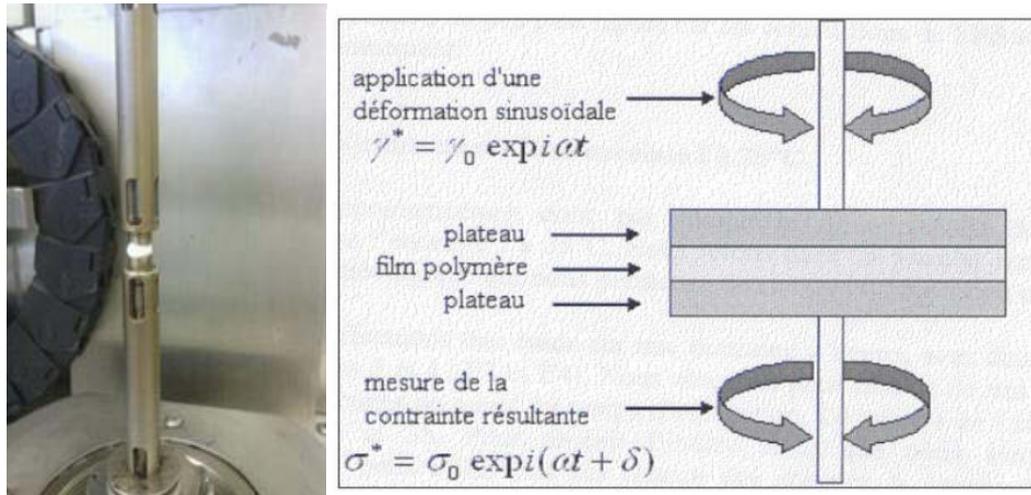


Figure 36 : Photo et schéma de l'appareil de rhéologie

4.2.1 *Détermination du domaine linéaire*

Les mesures doivent être effectuées dans des conditions de viscoélasticité linéaire, pour lesquels l'état du système observé n'évolue pas au cours de la déformation, cela suppose que les effets d'orientation des chaînes macromoléculaires sont négligeables. On détermine le domaine linéaire, par observation de l'évolution des modules G' et G'' lors d'une augmentation de la déformation (ou la contrainte) (0,1 à 100%), dans les conditions identiques de température, de géométrie et d'entrefer que l'on souhaite utiliser pour la mesure de balayage en fréquence. La diminution des modules élastiques et visqueux marque la limite de contrainte acceptable.

Le domaine linéaire est dépendant de la fréquence, et sa détermination devrait donc être menée à chaque fréquence de travail. Cependant son étendue augmente lorsque la fréquence diminue, ainsi un domaine déterminé à haute fréquence est valable à basse fréquence. D'autre part, la sensibilité du capteur peut forcer l'utilisateur à augmenter la déformation (ou la contrainte) pour maximiser les couples mesurés. Pour s'adapter au mieux à ces deux exigences, on effectue généralement la détermination du domaine linéaire à un certain nombre de fréquences types, puis on ajuste la contrainte au cours des mesures de balayage en fréquence.

4.2.2 *Balayage en fréquence*

Les mesures de balayage en fréquence consistent à appliquer une gamme de fréquences de l'ordre de 0,1 à 100 rad/s, dans les mêmes conditions de température et

d'entrefer que la mesure du domaine linéaire. Lors de cette sollicitation, le comportement viscoélastique du polymère est en fait la traduction des mouvements des chaînes entières.

4.3 Représentation Cole-Cole

L'étude des propriétés à l'état fondu, permet d'obtenir des informations sur l'architecture des macromolécules telles que la masse molaire, la distribution des masses moléculaires et le taux de branchements. De plus, nous pouvons assurer le suivi des réactions chimiques qui modifient la longueur des chaînes macromoléculaires. Il devient possible de mesurer les coupures de chaînes ou réticulations qui interviennent au cours de la dégradation thermo- et photochimique du matériau.

Les coupures de chaînes conduisent à une grande mobilité moléculaire en raison de la diminution des masses, et se traduit par l'augmentation du caractère visqueux du matériau. Dans le cas de recombinaisons, la création de liaisons entre les chaînes conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel, qui se traduit par un renforcement du caractère élastique du matériau.

La représentation Cole-Cole permet de mettre en évidence le caractère élastique ou visqueux induite par les réactions de coupures de chaînes ou de recombinaisons. Cette représentation à l'avantage de zoomer sur les comportements à basse fréquence.

La viscosité dynamique complexe η^* qui mesure la résistance générale du matériau à l'écoulement en fonction de la vitesse de cisaillement, s'exprime selon la relation ci-dessous :

$$\eta^* = \frac{G^*(\omega)}{i\omega} = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega)$$

Il en découle les relations :

$$\eta' = \frac{G''(\omega)}{\omega}$$

$$\eta'' = \frac{G'(\omega)}{\omega}$$

Avec η' et η'' respectivement la partie réelle (viscosité), et la partie imaginaire (élasticité) de la viscosité dynamique complexe^[200].

Le diagramme Cole-Cole est la représentation dans le plan complexe de $\eta''(\omega)$ en fonction de $\eta'(\omega)$. Cette courbe se présente sous la forme d'un arc de cercle passant par l'origine et décentré par rapport à l'axe des abscisses (Figure 37).

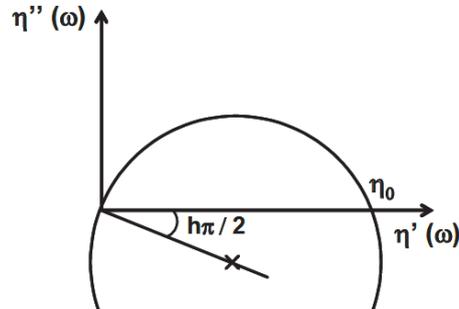


Figure 37 : Représentation d'une courbe typique du diagramme Cole-Cole

Deux paramètres sont obtenus grâce à la représentation Cole-Cole. Le premier est déterminé grâce à l'arc de cercle passant par l'origine ainsi que le point d'intersection avec l'axe des abscisses, c'est la viscosité newtonienne η_0 . Celle-ci est reliée à la masse molaire par la relation^[200] :

$$\eta_0 = K \cdot (M_w)^\alpha$$

Avec $a = 3,4$ pour les polymères de masse moléculaire élevée, K une constante dépendante uniquement de la température, et M_w la masse molaire moyenne en masse. Par conséquent, de faibles changements de masse molaire vont engendrer d'importantes modifications de la viscosité.

Dans notre étude, nous assurons une comparaison de l'évolution de la viscosité newtonienne en fonction du temps de vieillissement de différents échantillons, par normalisation. La viscosité newtonienne normalisée est définie par le rapport de la viscosité newtonienne η_{0t} à un temps t , sur la viscosité newtonienne η_0 au temps initial.

Le second paramètre caractérise l'excentricité par rapport à l'axe des réels, il est déterminé par l'angle $(h\pi/2)$ entre l'axe des abscisses et le rayon de l'arc de cercle passant par l'origine, c'est l'indicateur de la largeur de la distribution des masses moléculaires h . Le paramètre h intervient dans l'expression analytique de la viscosité dynamique, proposé par K.S Cole et R.H Cole : ^[201,202]

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_0}{1 + (j\omega\lambda_m)^{1-h}}$$

Où λ_m est le temps de relaxation moyen, il correspond à l'inverse de la fréquence pour laquelle $\eta' = \eta_0/2$.

5 Suivi de la dégradation par spectroscopie Infrarouge- Indice Carbonyle

Le spectrophotomètre utilisé est un Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR, fonctionnant avec le logiciel Omnic. L'échantillon de polymère sous forme de film, est positionné dans une chambre d'analyse purgée avec de l'air sec. Le spectre d'absorption est mesuré après transmission du faisceau incident à travers l'échantillon. Les spectres sont enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} , utilisant 32 scans avec une résolution de 4 cm^{-1} .

Cette technique est bien adaptée aux études du suivi de l'apparition des produits de l'oxydation des matériaux polymères^[197], que ce soit en thermo ou en photo-oxydation. On peut en effet identifier et quantifier l'apparition ainsi que la disparition de fonctions chimiques à partir des modes de vibration des atomes et des molécules.

Les modifications chimiques induites par la dégradation thermo-oxydante et photo-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 cm^{-1} et 1900-1500 cm^{-1} respectivement. Les études se focalisent surtout sur l'apparition des produits d'oxydation dans la région des carbonyles^[203-205]. L'indice carbonyle a été pour la première fois proposé par Mellor en 1973^[206]. Dans cette région, de larges bandes apparaissent et augmentent en fonction du temps d'exposition. Les épaulements traduisent la formation de plusieurs sous-produits.

Chapitre I :

Cocktails de polyphénols

antioxydants issus du thé et du marc

de raisin. Thermo- et photo-

vieillissement du polypropylène

I Introduction

Dans ce chapitre l'étude de l'activité antioxydante de cocktails de polyphénols issus des ressources naturelles est décrite, au regard des conditions thermo- et photo-oxydation.

Le thé vert appelé *Camellia Sinensis*, est une plante cultivée dans une trentaine de pays, c'est l'une des boissons les plus couramment consommées dans le monde entier^[160]. Le thé vert est riche en antioxydant ^[161], et son application dans des films de polypropylène en tant que stabilisant représente un fort potentiel^[165]. Les polyphénols du thé vert sont de type flavonoïdes ^[160], tels que les catéchines qui peuvent constituer jusqu'à 30% du poids de la feuille sèche, et la particularité du traitement pour empêcher l'oxydation lors du processus de fabrication, a pour effet de préserver des concentrations élevées en catéchines.

La composition d'un extrait dépend d'une part de l'espèce, de la saison, des conditions horticoles et du processus de fabrication, d'autre part des conditions d'extractions telles que la nature du solvant, ou le procédé utilisé. La teneur en polyphénols a été largement explorée ^[207,208,146,161,209], utilisant différentes méthodes d'extraction de plus en plus respectueuses de l'environnement, tel que : les ultrasons ^[210] ; les procédés haute pression ^[211] ; l'extraction au dioxyde de carbone^[212,213], l'extraction micro-ondes ^[214,215].

Les antioxydants catéchines les plus abondants dans le thé, sont représentés dans la Figure 38. La catéchine, l'épicatéchine, l'épicatéchine gallate, l'épigallocatechine, l'épigallocatechine gallate, et le gallocatechine gallate, qui représentent 65% de la teneur en catéchines du thé vert.

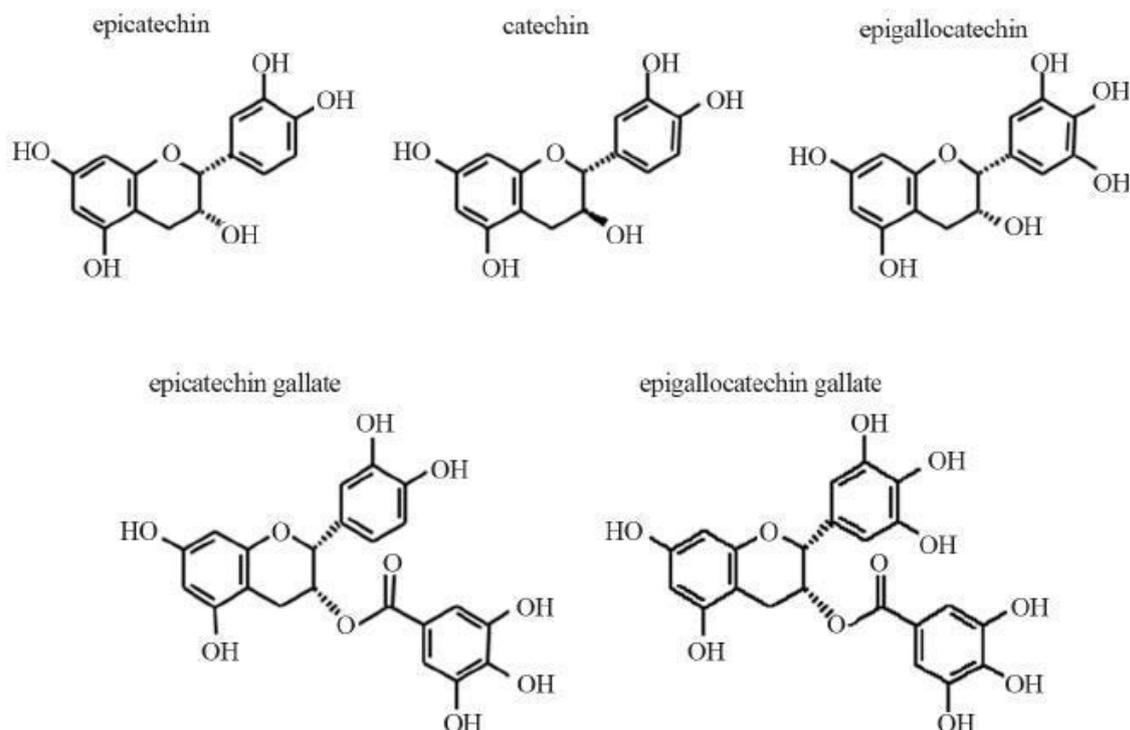


Figure 38 : Structure chimique des catéchines du thé vert

Le marc de raisin, sous-produit solide majeur de l'industrie vinicole, contient au même titre que le vin des polyphénols valorisables^[216,168,217], grâce à leur potentiel antioxydant^[167,218,219]. Le marc de raisin représente l'ensemble des résidus secs obtenus après l'étape du foulage, qui consiste à extraire le jus de raisin utilisé pour l'élaboration du vin. Il s'agit d'un ensemble constitué de pellicules des baies, de pépins, de rafles.

La teneur en polyphénol des extraits dépend de la nature du marc de raisin, mais aussi des conditions d'extraction. La composition générale d'un extrait de marc de raisin est une mixture complexe qui comprend des composés flavonoïdes, les plus abondants, ainsi que des composés non-flavonoïdes^[168]. Parmi les polyphénols non flavonoïdes on compte des acides phénoliques, tels que les acides hydroxycinnamiques et acides hydrobenzoïques, ou des stilbènes tels que le resvératrol, représenté Figure 39. Parmi les composés flavonoïdes nous retrouvons plusieurs formes de flavanols, catéchines, anthocyanes ou encore tanins, représentés dans la Figure 40.

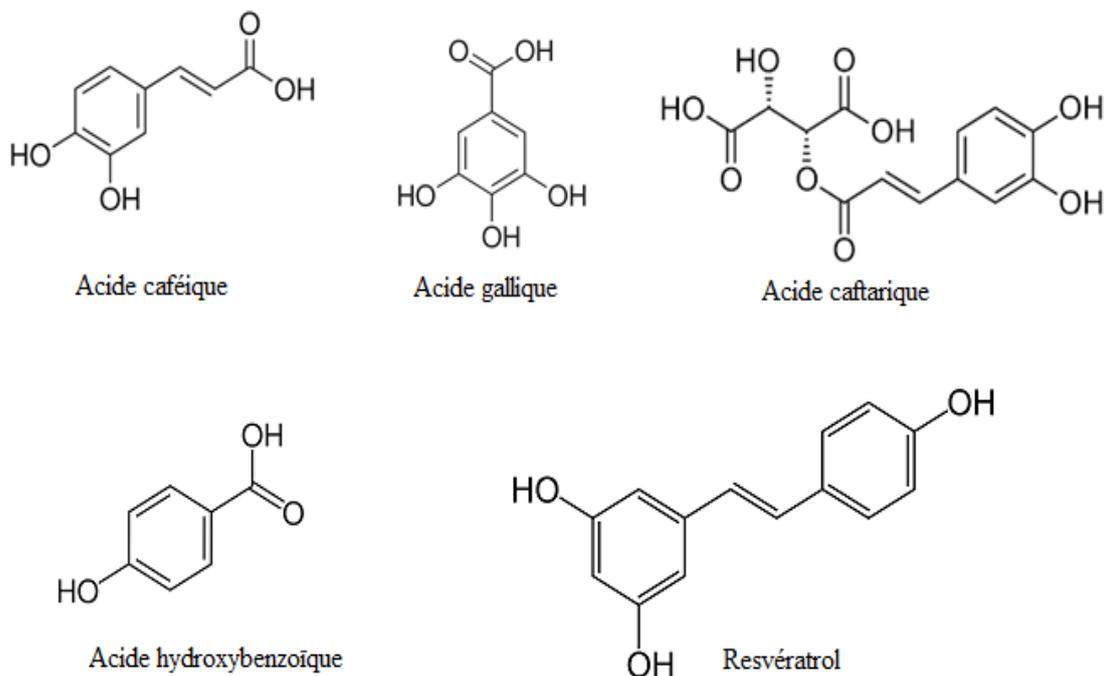


Figure 39 : Exemple de composés non flavonoïdes d'un extrait de marc de raisin

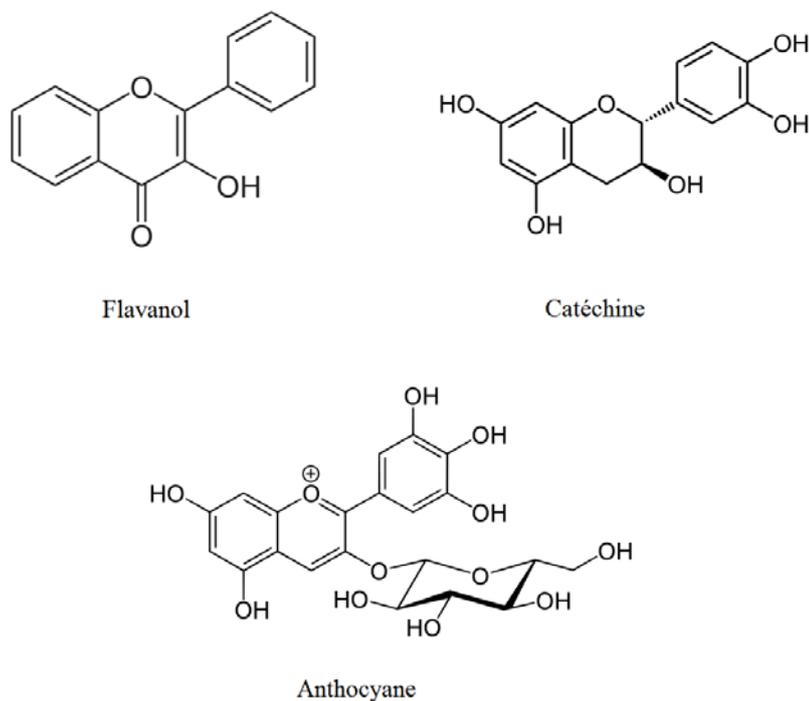


Figure 40 : Exemple de flavonoïdes d'un extrait de marc de raisin

L'extraction de ces polyphénols du marc de raisin, peut être effectuée par un procédé d'extraction traditionnel utilisant des solvants, ou par un procédé vert, tel que l'extraction par

fluide supercritique^[220], au dioxyde de carbone^[221], les ultra-sons^[222] ou par extraction micro-ondes^[223].

Dans ce chapitre les extraits de marc de raisin, et des extraits de thé vert, sont utilisés en tant que stabilisants du polypropylène, sous des conditions de thermo- et photo-oxydation. L'originalité de notre approche consiste à utiliser un cocktail de polyphénols plutôt qu'une molécule seule pour la stabilisation du polymère. L'avantage est que cette voie peut réduire toutes les étapes nécessaires à l'extraction et à la purification d'une molécule en particulier, ce qui réduit le coût tout en évitant l'utilisation de solvants.

L'objectif est d'évaluer l'efficacité de cocktails complexes, extraits par procédé vert d'extraction micro-ondes. Pour cela dans un premier temps nous déterminons la relation entre la teneur en polyphénol et le potentiel antioxydant de nos extraits, puis nous nous attachons dans un deuxième temps à leur comportement au sein du polymère sous des conditions de thermo-dégradation, et enfin à l'impact de la photo-dégradation.

II Teneur en polyphénols et propriété antioxydante

Pour obtenir nos cocktails de polyphénols nous avons choisi d'utiliser la méthode d'extraction verte appliquée aux plantes ^[192,193] : l'extraction micro-ondes. Outre sa correspondance avec les attentes environnementales, cette technique présente l'avantage d'être rapide, et très sélective. Dans le cas des polyphénols, le recours à des solvants polaires comme l'eau, augmente la concentration en ces composés.

1 Caractérisation des cocktails

1.1 Spectroscopie infrarouge des polyphénols

1.1.1 *Spectroscopie infrarouge de l'extrait de thé*

La spectroscopie infrarouge, nous permet de déterminer la composition globale de nos extraits. Le spectre infrarouge de notre extrait de thé représenté en Figure 41, confirme la présence des composés phénoliques aromatiques, que sont les catéchines.

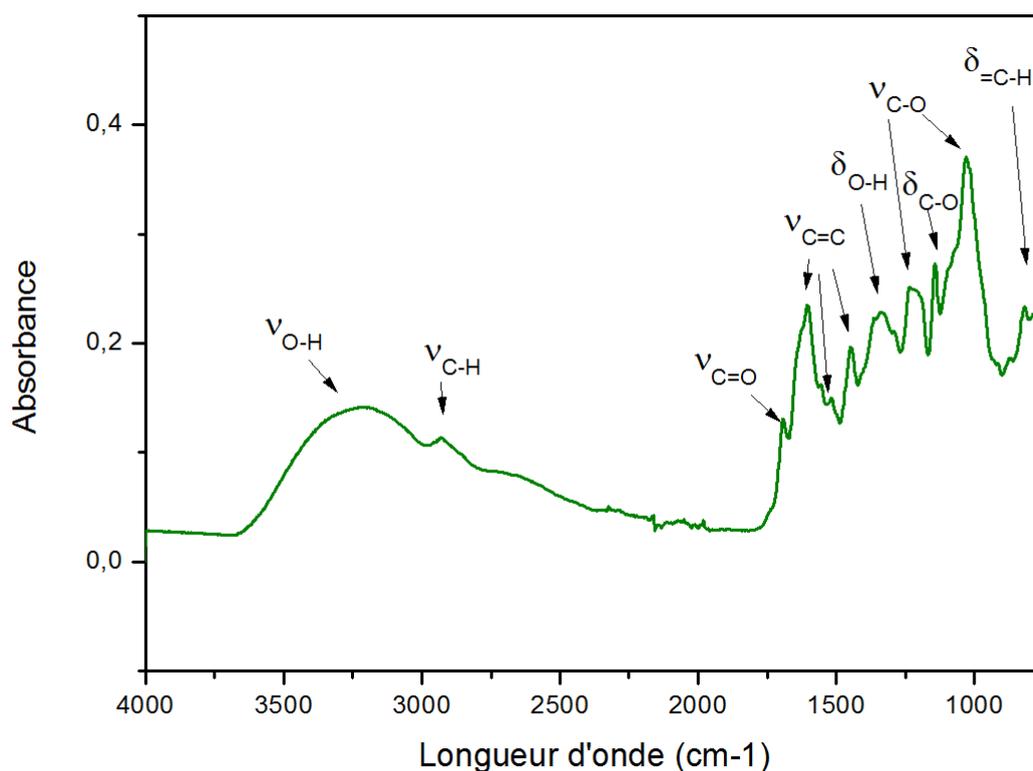


Figure 41 : Spectre infrarouge de l'extrait de thé vert

La large bande entre 3600 et 3000 cm^{-1} , qui a pour maximum 3226 cm^{-1} correspond à la bande de vibration d'élongation de la liaison O–H des phénols. A 2929 cm^{-1} , on retrouve la bande d'absorption de vibration d'élongation de C–H saturé des hydrocarbures aromatiques polynucléaires. A 1692 cm^{-1} , une bande de moyenne intensité peut être attribuée à la vibration de liaison C=O de cétone des gallates. Les bandes caractéristiques des composés aromatiques, entre 1650 et 1450 cm^{-1} , sont représentées. Ainsi que les bandes de vibrations d'élongation et de déformation des C–O des phénols, respectivement entre 1232 et 1142 cm^{-1} , la bande de vibration de déformation des O–H de phénol à 1339 cm^{-1} , et les bandes caractéristiques de vibration d'élongation des éthers des catéchines C–O à 1029 cm^{-1} et de déformation des C–H aromatiques en dessous de 1000 cm^{-1} . Le récapitulatif des attributions est reporté dans le Tableau 3.

1.1.2 Spectroscopie Infrarouge de l'extrait de Marc de raisin

Le spectre infrarouge de l'extrait de marc de raisin est présenté dans la Figure 42.

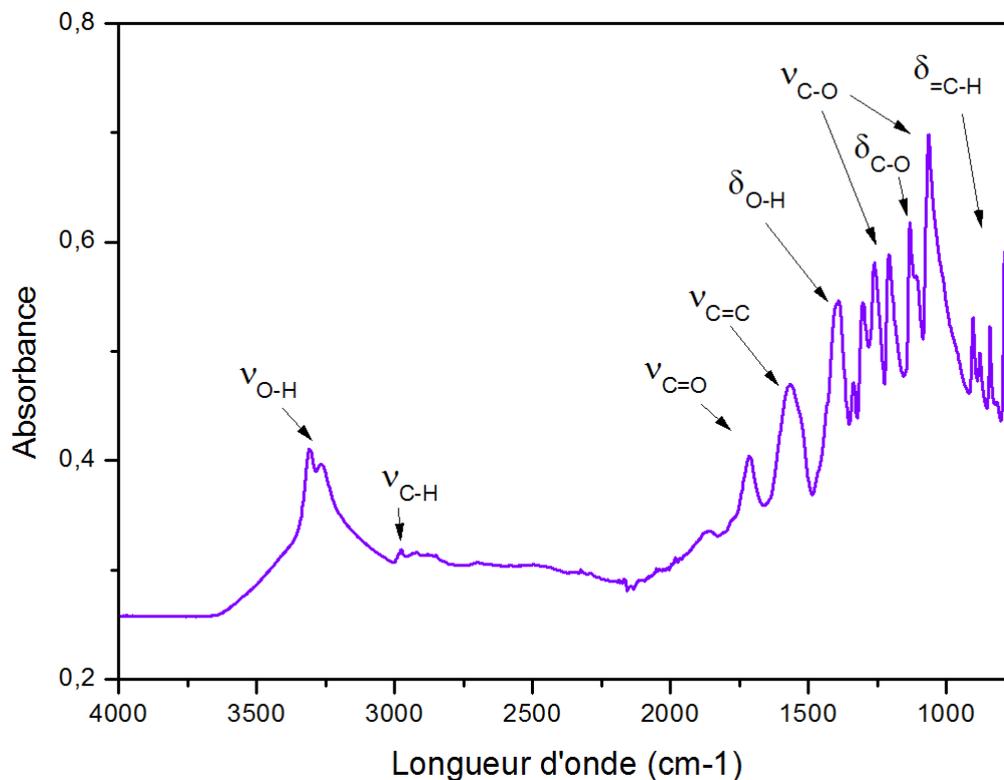


Figure 42 : Spectre infrarouge de l'extrait de marc de raisin

Dans la zone de 3650 à 3000cm^{-1} , une large absorption est observée avec deux bandes qui culminent à 3307 et 3265cm^{-1} , qui peuvent être attribuées à la vibration d'élongation des liaisons O–H des phénols, des acides carboxyliques, et alcools. La région entre 1800 et 1500cm^{-1} , comprend deux bandes à 1714cm^{-1} que l'on peut attribuer respectivement à la vibration des liaisons C=O acides carboxyliques, et à 1564cm^{-1} plus large, qui peut correspondre à plusieurs bandes de la vibration d'élongation de la double liaison C=C des aromatiques conjugués. Les vibrations de déformation des O–H interviennent en une série de bandes entre 1400 et 1300cm^{-1} , puis les bandes de vibrations d'élongation des C–O des phénols et acides carboxyliques entre 1300 et 1000cm^{-1} . Une bande très intense et caractéristique des vibrations d'élongation de C–O d'éther est présente à 1057cm^{-1} , et est suivie par des harmoniques de déformation de C–H de 1000 à 700cm^{-1} . Le récapitulatif des attributions est reporté dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Résumé des attributions des bandes de spectre infrarouge des polyphénols des extraits de thé vert et de marc de raisin

Extrait du Thé		Extrait du Marc de raisin	
Vibration (cm ⁻¹)	Attributions [224,225]	Vibration (cm ⁻¹)	Attributions [224,225]
3226	O–H élongation phénols	3307, 3265	O–H élongation phénols
2929	C–H élongation hydrocarbure saturé	2975	C–H élongation hydrocarbure saturé
1692	C=O élongation cétone gallates	1714	C=O élongation acides carboxyliques
1603, 1555, 1516, 1446	C=C aromatique	1600,1564	C=C aromatique
		1389, 1335	O–H déformation des phénols
1339	O–H déformation de phénols	1301, 1260	C–O élongation acide carboxyliques
1232	C–O élongation de phénols	1207	C–O élongation de phénols
1142	C–O déformation de phénols	1131	C–O déformation de phénols
1029	C–O élongation éther	1063	C–O élongation éther
824, 763	C–H déformation aromatique	903,878,841,788	C–H déformation aromatique

L'analyse en spectroscopie des extraits étudiés confirme, par la présence de nombreux groupements fonctionnels, la nature complexe du mélange de composés présents. Les polyphénols ne sont pas d'origine identique, ce qui corrèle avec la littérature, où différentes formes de flavonoïdes catéchines sont extraites du thé, alors que dans le marc de raisin, des formes non-flavonoïdes font aussi partie du cocktail de polyphénols.

1.2 Analyse thermogravimétrique

L'analyse ATG permet de déterminer la stabilité thermique des polyphénols, et d'évaluer leur adéquation avec le procédé de mise en œuvre par extrusion, pour les mélanger au polymère.

1.2.1 Analyse thermogravimétrique de l'extrait de thé

Le thermogramme de l'extrait de thé est représenté en Figure 43. Une première perte de masse très légère est observée jusqu'à 200°C, et peut correspondre à une perte d'eau de l'extrait. Une seconde et une troisième perte sont mesurées respectivement entre 200 et 400°C, puis entre 400 à 500°C. Elles correspondent à la décomposition des composés flavonoïdes [165].

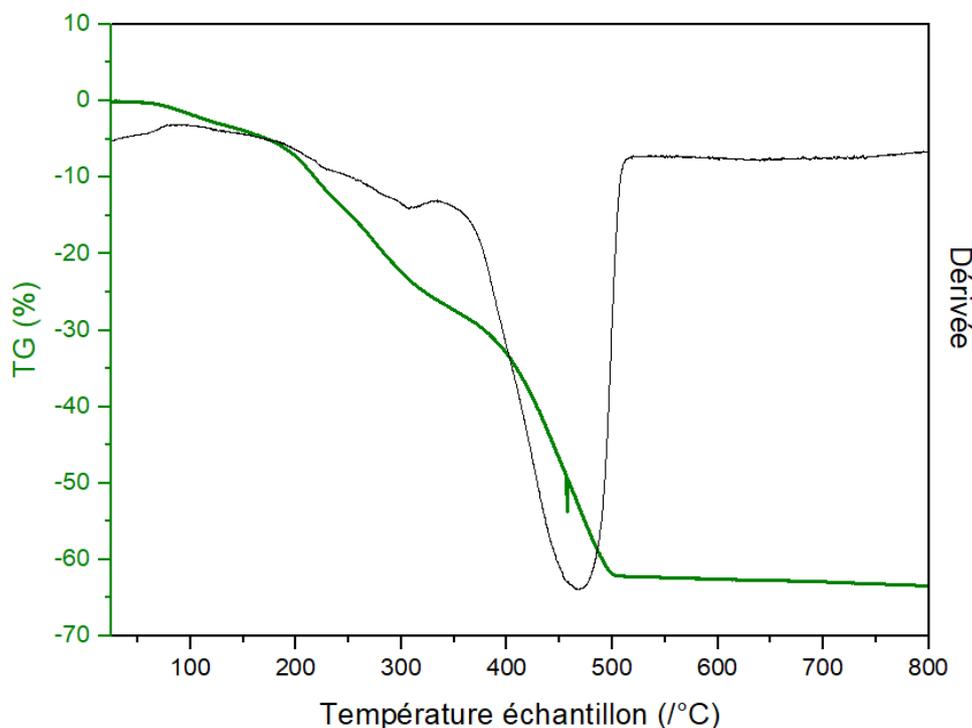


Figure 43 : Thermogramme de l'extrait de thé de 30 à 800° C sous air

1.2.2 Analyse thermogravimétrique de l'extrait de Marc de raisin

La Figure 44 représente le thermogramme de l'extrait de marc de raisin dont la décomposition se déroule en deux étapes. La première perte de masse est mesurée dans la gamme de température de 30 à 230°C, que l'on peut attribuer principalement à la perte de l'eau, et à certaines petites molécules de masse faible tels que les sucres simples. La seconde perte de masse correspond à la dégradation des polyphénols de l'extrait, entre 230 et 350°C.

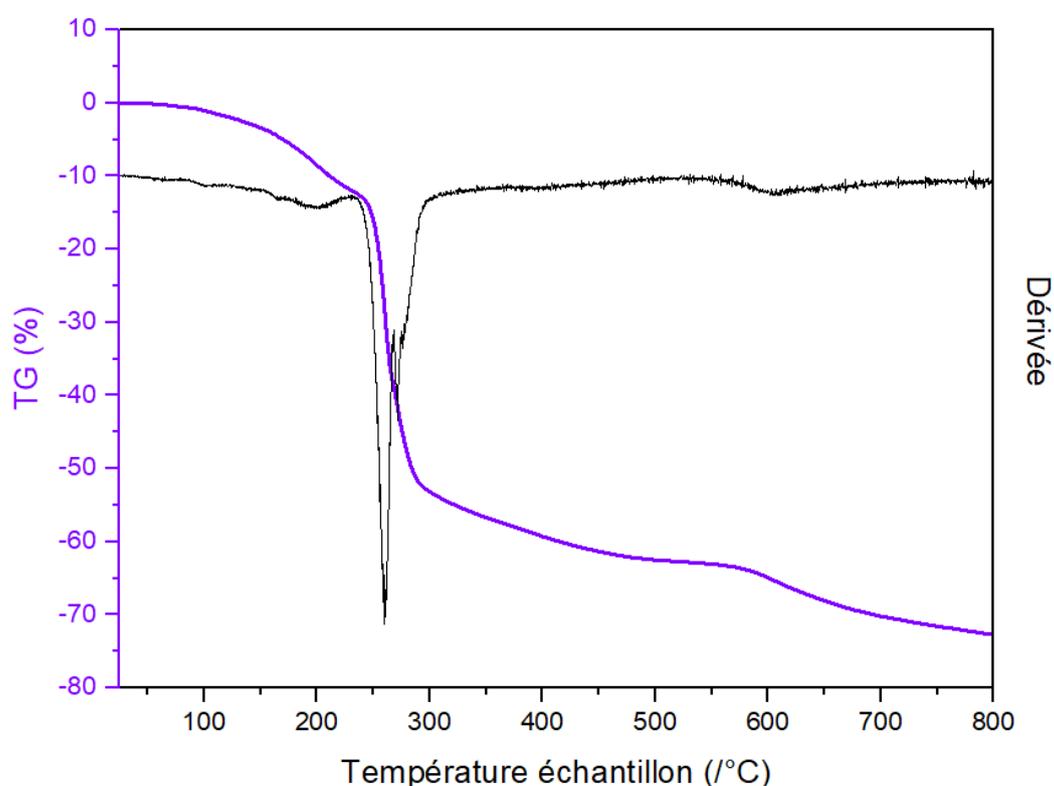


Figure 44 : Thermogramme de l'extrait de marc de raisin de 30 à 800°C sous air

La décomposition des polyphénols intervenant à des températures supérieures à 230°C, il est possible de les incorporer dans les matrices polymères dont la mise en œuvre est inférieure à cette température.

2 Détermination de la teneur en polyphénols

La teneur en polyphénols de nos extraits est déterminée grâce à la méthode de Folin-Ciocalteu, qui est largement utilisée pour ce type de composés d'origine végétale. L'acide

gallique est utilisé comme étalon standard, pour la réalisation d'une courbe d'étalonnage. La teneur en polyphénols est calculée en équivalent d'acide gallique, selon l'équation $T=C \times V/M$, avec C : la concentration exprimée en acide gallique donnée par la courbe de calibration, V : le volume de la solution de l'extrait en ml, et M : la masse de l'extrait en g.

Les résultats de la courbe de calibration et de la teneur en polyphénols de nos extraits de marc de raisin et de thé, sont donnés dans la Figure 45.

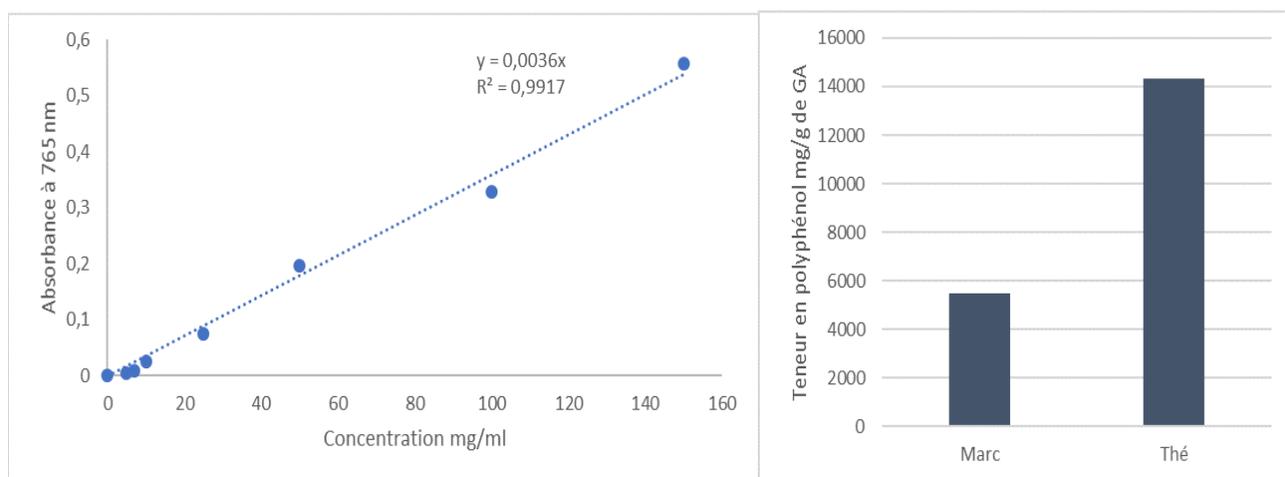


Figure 45 : Courbe de calibration standard en acide gallique, et teneur en polyphénols des extraits de marc de raisin, et de thé exprimée en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ d'acide gallique

Exprimée en fonction de l'acide gallique, c'est l'extrait de thé vert qui possède la plus grande teneur en polyphénols 14333 mg/g d'acide gallique, l'extrait de marc de raisin en possède un peu moins de la moitié 5500 mg/g d'acide gallique.

3 Effet stabilisant des polyphénols dans du polypropylène

La capacité des cocktails polyphénols à stabiliser la matrice polypropylène est évaluée au moyen de l'OIT, la mesure du temps d'induction à l'oxydation. Ce test de routine, est très utilisé comme critère de stabilité à l'oxydation pour les plastiques. Il donne une réponse rapide sur l'efficacité du stabilisant. Dans cette étude c'est le PPna qui est utilisé. La Figure 46 montre le comportement à l'oxydation du polypropylène non stabilisé PP, stabilisé avec les polyphénols du thé, et du marc de raisin.

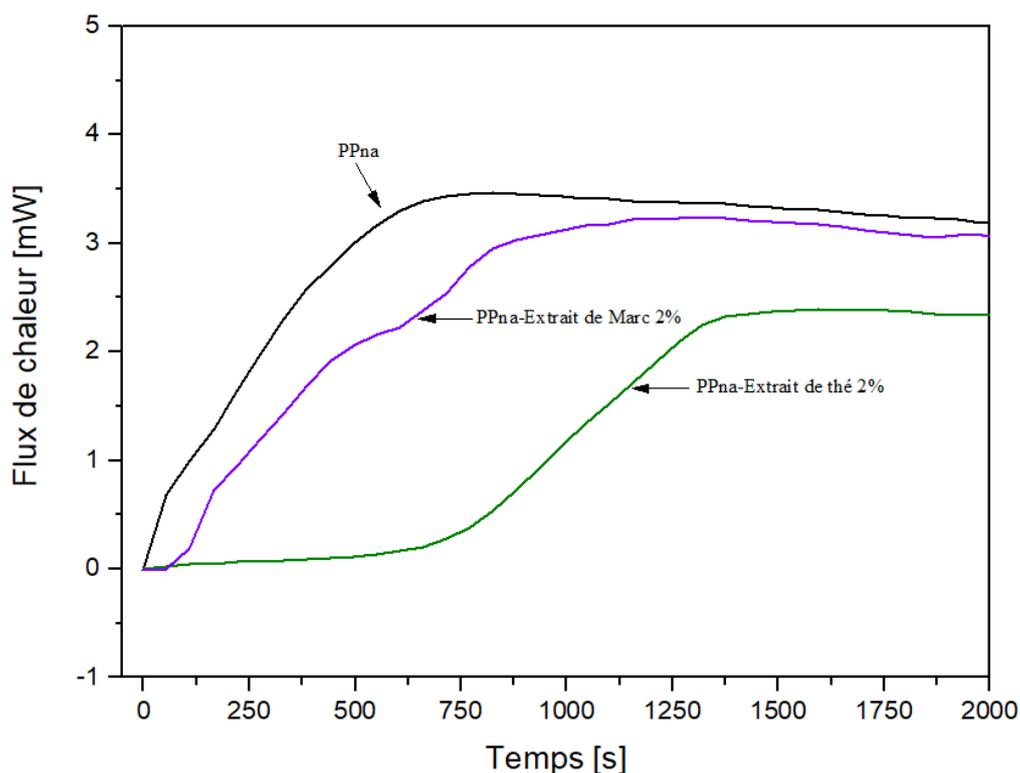


Figure 46 : Isotherme de l'OIT à 200°C, pour PP non stabilisé, PP-extrait de Marc de raisin 2%, PP-extrait de thé vert 2%

Dans le cas du polypropylène non stabilisé, l'oxydation a lieu très rapidement après le changement de gaz de l'azote à l'air, immédiatement un signal exothermique caractéristique de l'oxydation, est observé. Lorsque les polyphénols du marc de raisin sont ajoutés au PP, le signal d'oxydation apparaît au bout de 45s et pour les polyphénols du thé au bout de 635s. Dans les deux cas l'oxydation du PP est repoussée, avec une efficacité supérieure pour les polyphénols du thé, ce qui corrèle avec la teneur en polyphénols déterminés précédemment.

La mesure du temps d'oxydation induit de nos bio-additifs dans le polypropylène non stabilisé, montre qu'ils représentent de bons candidats pour la stabilisation des polymères. En effet, sous des conditions identiques élevées de température et de contact avec l'oxygène, ils contribuent à retarder l'oxydation de la matrice.

III Thermo-oxydation du polypropylène

1 Suivi du thermo-vieillissement par rhéologie

1.1 Evolution moléculaire par représentation Cole-Cole

Il est connu que grâce à la rhéologie, il est possible de suivre l'évolution moléculaire du polymère au cours du vieillissement^[202]. Dans le cas du polypropylène, le vieillissement de la matrice est caractérisé par des phénomènes de coupures de chaînes, qui contribuent à la diminution de la viscosité du matériau. Le film de PP d'épaisseur 100 μ m, a été exposé à une température de 80°C pendant 1000h, et différents prélèvements ont été effectués pour permettre le suivi de l'oxydation. L'échantillon prélevé est fondu pour réaliser la mesure rhéologique à 180°C. Le diagramme Cole-Cole du polypropylène est représenté Figure 47, pour différents temps d'exposition.

Dès les 100 premières heures, nous constatons une forte diminution de la viscosité newtonienne η_0 . Ce résultat confirme la dégradation très rapide du PP par mécanisme de coupures de chaîne. Entre 300h et 700h les valeurs de viscosité semblent évoluer autour du même ordre de valeurs, pour diminuer de nouveau vers les 900h d'expositions.

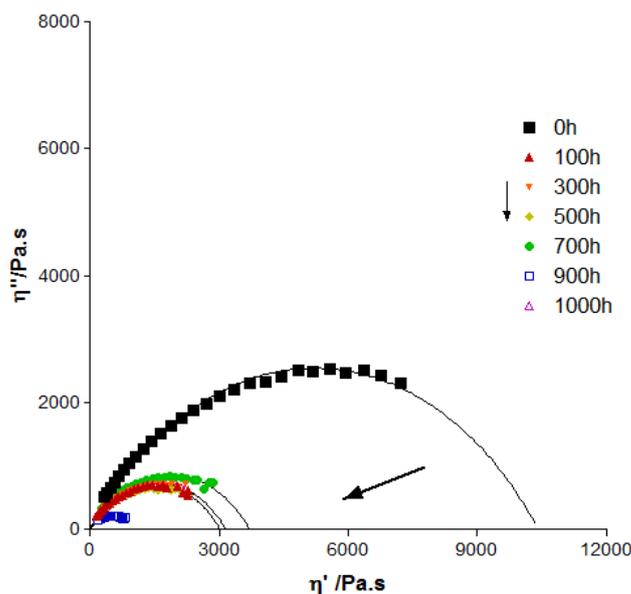


Figure 47 : Diagramme Cole-Cole à 180°C, de thermo-oxydation du PP exposé à 80°C de 0 à 1000h

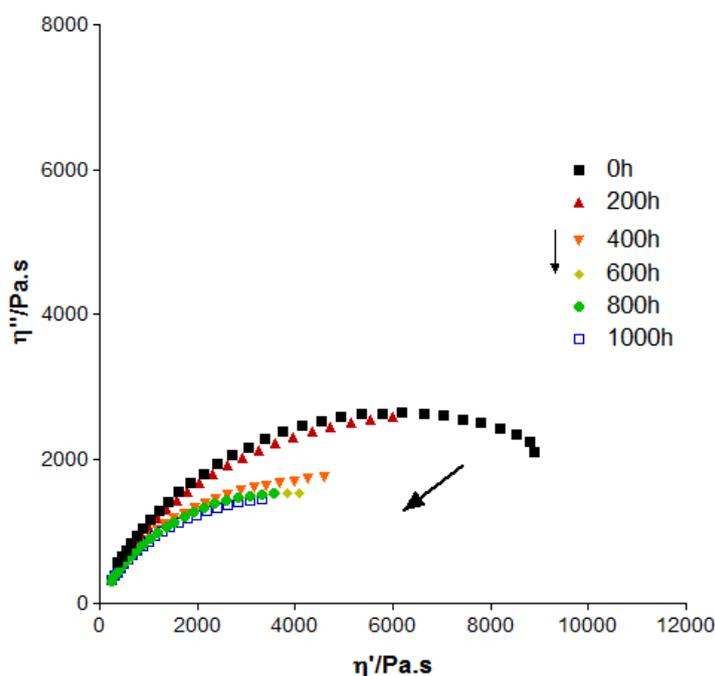


Figure 48 : Diagramme Cole-Cole à 180°C de thermo-oxydation de PP-extrait de thé 2% exposé à 80°C de 0 à 1000h

Le rôle des polyphénols extraits du thé et du marc de raisin est de ralentir le mécanisme de dégradation du PP au cours du temps d'exposition à l'oxydation. Le PP est utilisé pour cette étude, et les extraits en thé ou marc de raisin sont ajoutés à hauteur de 2%. Le diagramme Cole-Cole Figure 48, décrit l'évolution rhéologique du PP stabilisé avec l'extrait de polyphénols du thé à 2%, soumis à des conditions de thermo-dégradation à 80°C.

Contrairement au PP, dans ce cas nous observons une diminution de la viscosité newtonienne moins brusque. A 200h d'exposition, η_0 est encore très proche de l'état initial, et dès 400h heures d'exposition le mécanisme de coupures de chaîne devient plus évident avec une décroissance prononcée de la viscosité newtonienne, qui ensuite évolue peu jusqu'à 1000h. Ce résultat indique que le mécanisme de coupure de chaîne, associé à la perte de viscosité se déroule beaucoup plus lentement en présence des polyphénols du thé. En effet, dès les premières heures de vieillissement, le PP-extrait de thé 2% garde un meilleur niveau de propriétés que PP et ce même au cours du temps.

Le diagramme Cole-Cole du thermo-vieillissement de PP-extrait de marc de raisin 2% est représenté Figure 49.

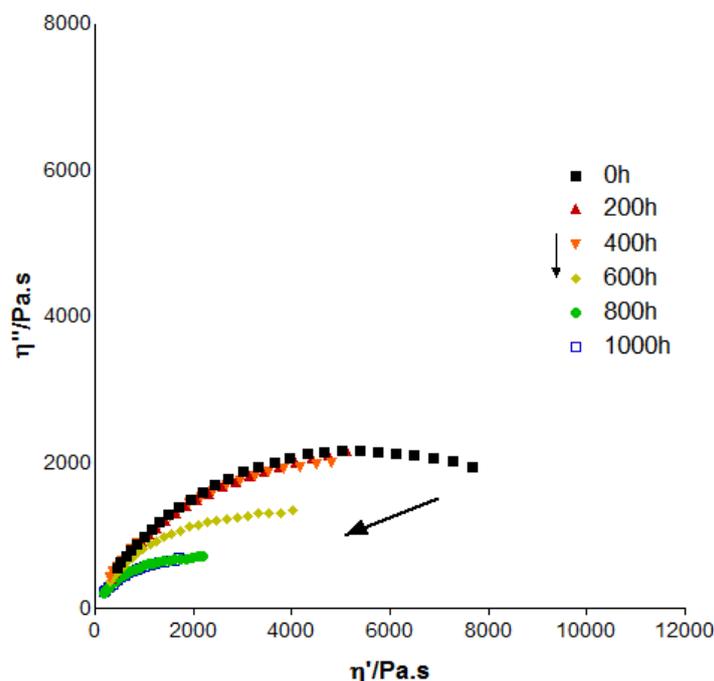


Figure 49 : Diagramme Cole-Cole à 180°C de thermo-oxydation de PP-extrait de marc de raisin 2% exposé de 0 à 1000h à 80°C

Dans ce cas aussi la perte de viscosité est moins brusque que pour le PP. A 200h et 400h d'expositions au vieillissement, η_0 reste très proche de l'état initial, ce qui correspond sensiblement au phénomène observé pour le thé. Puis à 600h, une diminution de η_0 est mesurée, suivie d'une perte à 800h.

Le mécanisme de coupures de chaîne de PP-extrait de marc de raisin 2%, est plus lent aux premières heures de vieillissement que dans le mélange avec le thé, ce qui indique une meilleure efficacité des polyphénols du marc. Autour de 800h d'exposition, les valeurs de viscosité du marc sont plus faibles que celle du thé, mettant en évidence la capacité de ralentir le vieillissement sur le long terme, de ces derniers.

De manière générale, l'ajout de polyphénols au PP freine le mécanisme de coupure de chaîne associé à la perte de viscosité du matériau, et permet de préserver un meilleur niveau de propriétés au cours du temps de thermo-vieillissement.

Les viscosités newtoniennes normalisées sont reportées en fonction du temps d'exposition dans la Figure 50. Les comportements sous des conditions de thermo-oxydation

à 80°C du PP, PP stabilisé avec l'extrait de thé à 2%, et PP-extrait de marc de raisin 2%, sont plus clairement comparés.

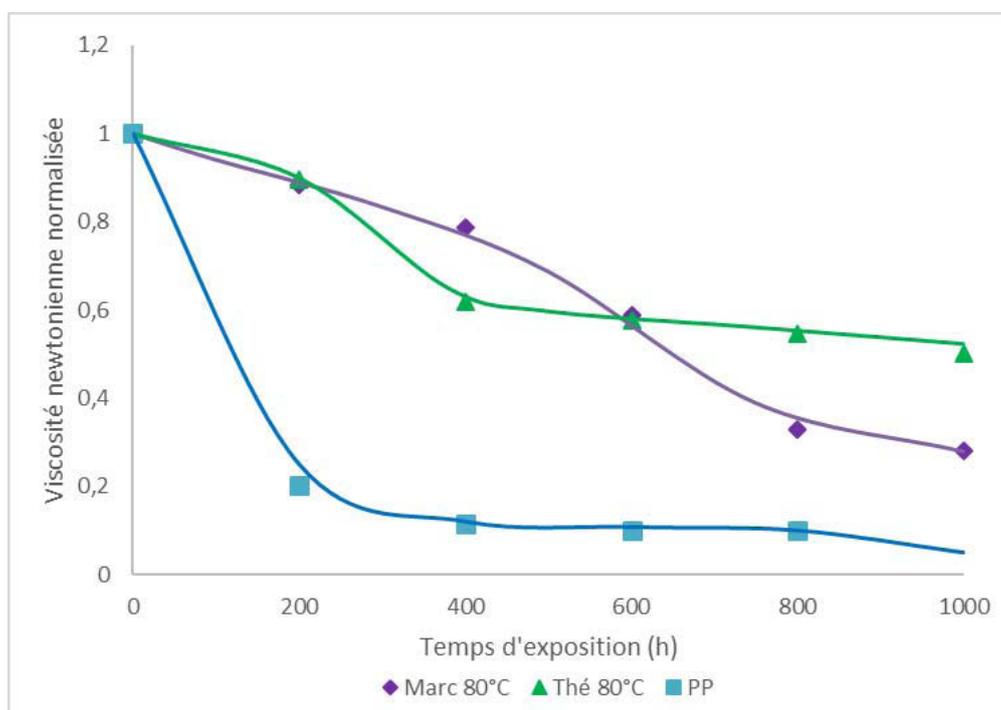


Figure 50 : Comparaison de l'évolution de la viscosité newtonienne en fonction du temps d'exposition, à 80°C, de PP, PP-extrait de thé 2%, PP-extrait de marc de raisin 2%

La chute de viscosité newtonienne du diagramme Cole-Cole est clairement visible avec ce tracé, avec la perte extrêmement rapide des propriétés initiales du PP. L'ajout de l'extrait de thé, et de marc de raisin dans le matériau permet de maintenir un bon niveau de propriétés, avec une meilleure efficacité à long terme pour l'extrait de thé. Ce résultat corrèle avec l'observation faite lors de l'étude du temps d'oxydation induit (OIT), où l'oxydation du polymère est ralentie plus efficacement avec cet extrait.

Au cours de cette étude, les mélanges ont été soumis à des températures plus élevées afin de révéler l'effet de la température sur la capacité de stabilisation des extraits de polyphénols. La comparaison de l'évolution de la viscosité newtonienne des PP-extraits de

thé 2%, aux différentes températures d'étude, et en fonction du temps d'exposition est représentée dans la Figure 51.

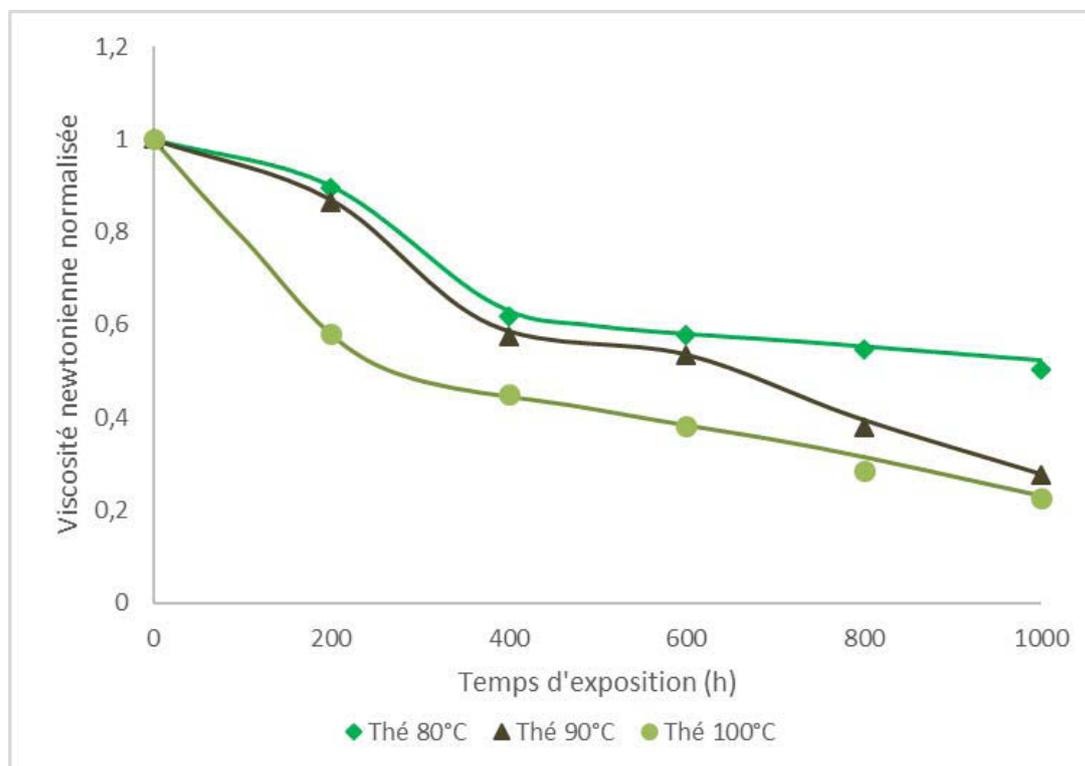


Figure 51 : Evolution de la viscosité newtonienne en fonction du temps d'exposition, de PP-Extrait de thé 2% aux températures de 80, 90 et 100°C

Globalement l'augmentation de la température accélère la cinétique de dégradation du mélange. Dans le cas de PP-extrait de thé 2%, la diminution de la viscosité newtonienne est sensiblement proche pour les températures d'exposition à 80 et 90°C, avec une première chute faible à 200h d'exposition, suivie d'une plus grande à 400h puis un plateau jusqu'à 600h. La perte de propriété jusqu'à 1000h est ensuite plus forte pour le mélange étudié à 90°C. L'étude à 90°C met en évidence la formation d'un plateau, où le niveau de propriété du matériau ne semble pas évoluer, cela peut être expliqué par l'action des polyphénols et/ou un enchaînement de recombinaisons. Pour l'étude de PP-extrait de thé 2% à 100°C, une forte chute de viscosité est constatée pour les 200 premières heures d'exposition, suivie d'une décroissance plus lente des valeurs de viscosité, jusqu'à 1000h.

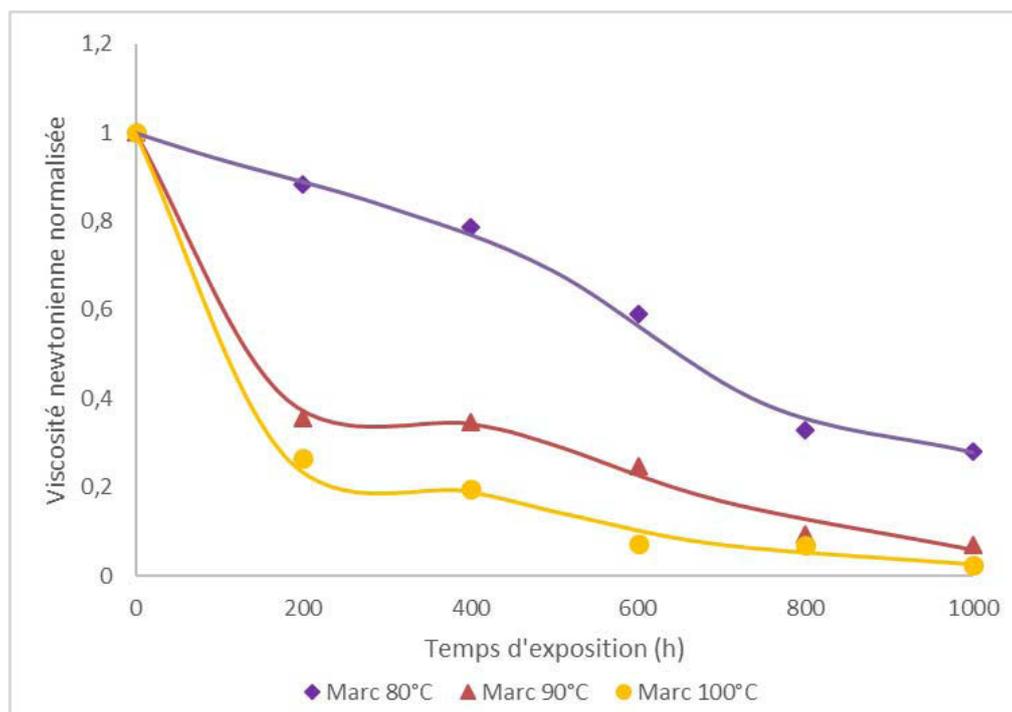


Figure 52 : Evolution de la viscosité newtonienne en fonction du temps d'exposition, de PP-extrait de marc 2%, aux températures de 80, 90, et 100°C

Dans le cas du mélange PP-extrait de marc de raisin 2%, représenté Figure 52, l'augmentation de la température de l'étude accélère considérablement la dégradation du polymère. En effet dès 200h de vieillissement, la viscosité newtonienne du PP-extrait de marc de raisin 2% subit une forte chute pour les températures de 90 et 100°C, en comparaison à celle observée à 80°C. De plus un plateau apparaît très tôt entre 200 et 400h, alors qu'il semble démarrer à 800h pour le mélange étudié à 80°C.

De manière générale, les polyphénols extraits du thé vert maintiennent un meilleur niveau de propriété au cours de la dégradation du PP, que les extraits du marc de raisin. Cela est encore plus vrai en faisant varier la température de l'étude, où la cinétique de PP-extrait de marc du raisin est considérablement accélérée vers la dégradation du matériau.

Le suivi de la thermo-oxydation par rhéologie dynamique montre que l'extrait de thé freine avec plus d'efficacité le mécanisme de coupure de chaîne du PP, et que globalement les extraits de polyphénols du marc de raisin et du thé permettent de maintenir un bon niveau de propriété pendant la thermo-oxydation.

2 Suivi du thermo-vieillissement par Infrarouge

2.1 Indice carbonyle

Il est connu que le suivi infrarouge, permet de détecter l'apparition des produits d'oxydation engendrés par la dégradation du polymère. La structure chimique simple du polypropylène permet de suivre la cinétique de thermo-oxydation de ce dernier^[194,205,226], en particulier dans les domaines d'apparition des hydroxyles et carbonyles. Le polypropylène non stabilisé **PPna** est employé dans cette étude. Pour rappel, PPna ne contient aucun additif commercial.

La Figure 53 représente l'évolution du spectre général du polypropylène au cours de la thermo-oxydation, avec un zoom sur les domaines d'apparition des principaux produits d'oxydation hydroxyles entre 3800 et 3000 cm^{-1} et des carbonyles de 1900 à 1550 cm^{-1} .

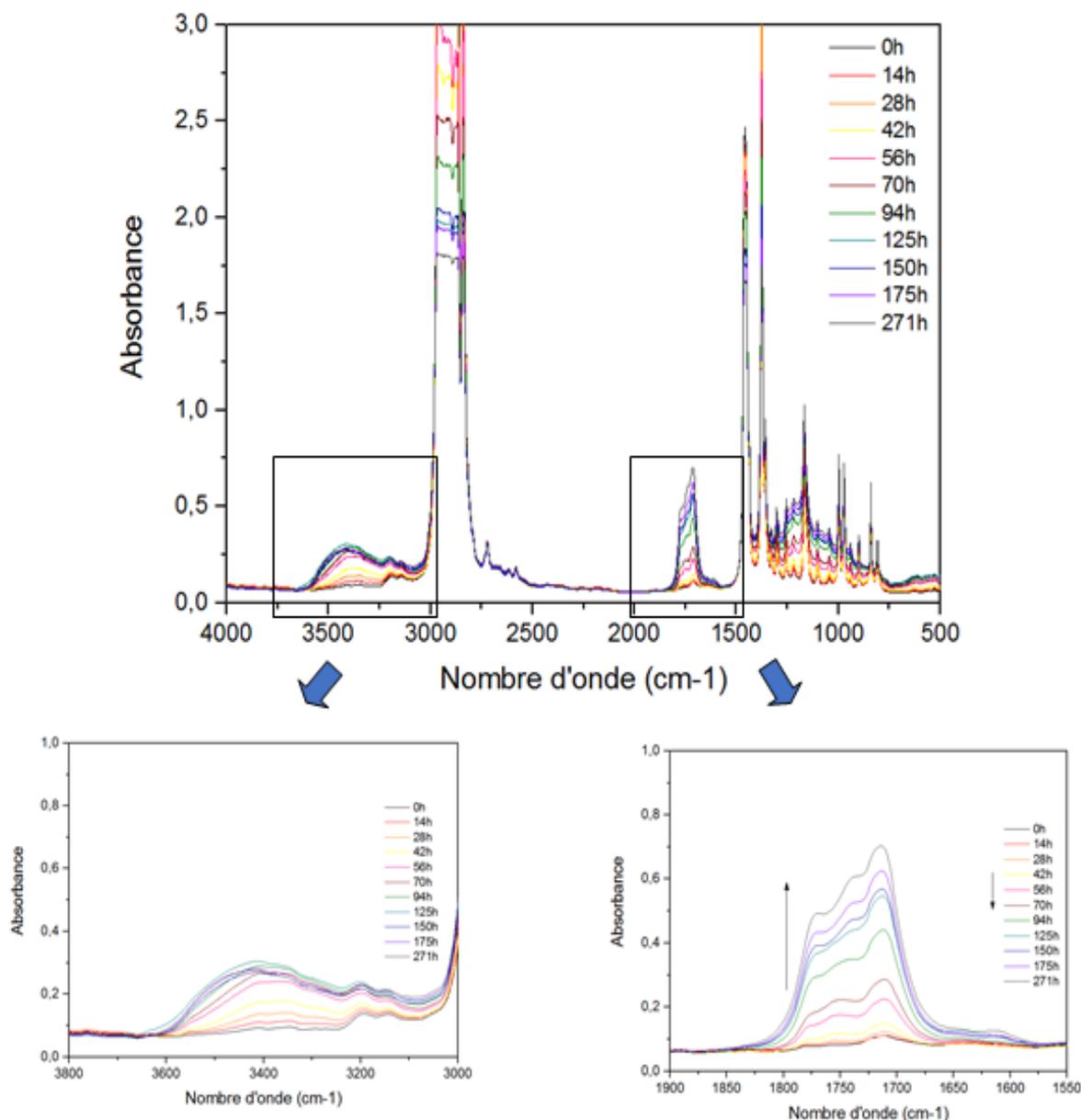


Figure 53 : Spectres infrarouge de suivi de la thermo-oxydation à 80°C du PPna non stabilisé, domaines des hydroxyles 3800-3000 cm^{-1} et des carbonyles 1900-1550 cm^{-1}

Au cours de la dégradation l'absorbance des produits d'oxydation augmente très rapidement, dès 14h d'exposition. Le PPna non stabilisé s'oxyde rapidement et la concentration en produits d'oxydation croît avec le temps d'exposition. En se concentrant sur la zone des carbonyles, plusieurs bandes caractéristiques^[227] des produits carbonylés sont présentes tels que les acides carboxyliques à 1712 cm^{-1} , les cétones à 1720 cm^{-1} , les esters à 1737 cm^{-1} , les γ -lactones à 1770 cm^{-1} .

La Figure 54, représente l'évolution des spectres infrarouge dans le domaine des carbonyles pour le PPna-extrait de marc de raisin 2% et le PPna-extrait de thé 2%.

Des produits d'oxydation de type carbonyles sont observés sur ces spectres. Cependant nous constatons que la détection en ces produits intervient plus tard avec l'ajout des polyphénols que dans le PPna seul. En effet, dans le cas du PPna les acides carboxyliques à 1712 cm^{-1} sont détectés à 14h d'exposition, alors que dans le cas du mélange avec l'extrait de marc de raisin la détection intervient à 214h, et dans le cas du mélange avec l'extrait de thé c'est à 1008h d'exposition.

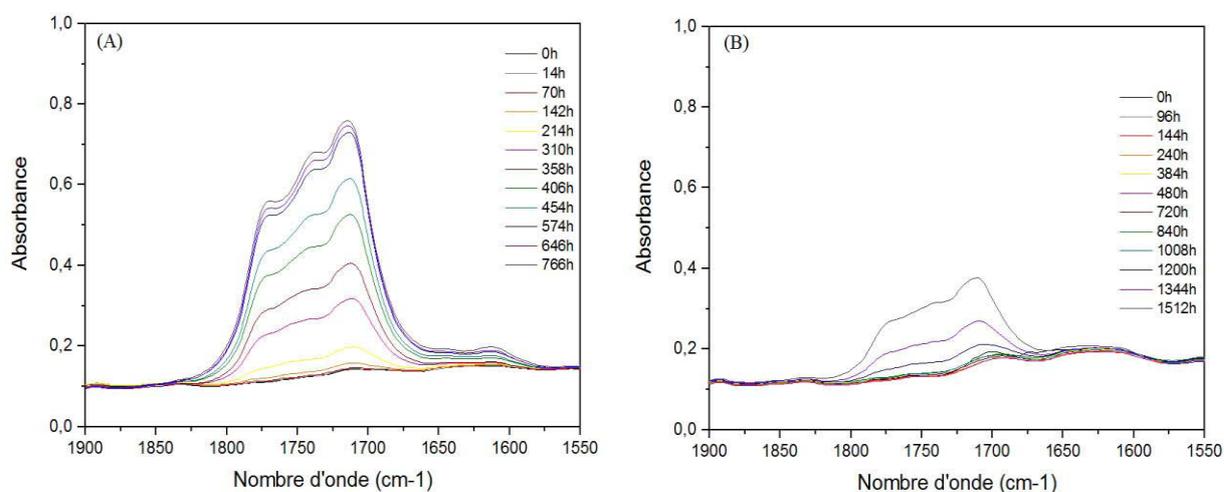


Figure 54 : Spectre infrarouge dans le domaine des carbonyles du PPna-Extrait de marc de raisin 2% (A), et PPna-extrait de thé 2% (B)

La Figure 55 permet de comparer l'évolution de l'absorbance à 1712 cm^{-1} , du PPna non stabilisé, PPna-extrait de marc de raisin 2%, PPna-extrait de thé 2%, en fonction du temps d'exposition.

On définit le temps d'induction, comme le temps au cours duquel aucun produit d'oxydation n'est détecté par la spectroscopie infrarouge. L'efficacité des antioxydants à retarder l'apparition des produits d'oxydation est évaluée grâce au temps d'induction.

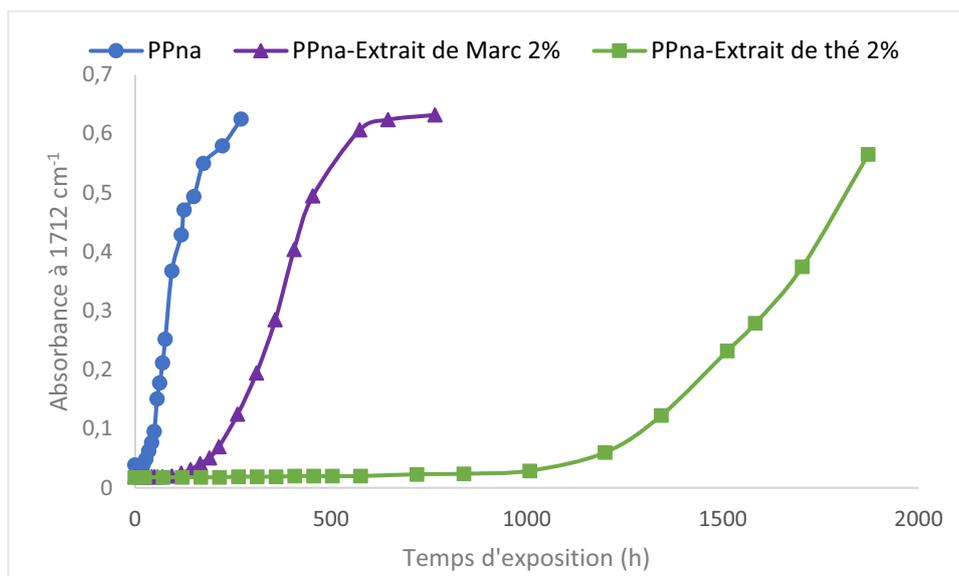


Figure 55 : Absorbance à 1712 cm^{-1} des PPna et mélange PPna-extraits de polyphénols à 2%, en fonction du temps d'exposition à 80°C

La concentration, et donc l'absorbance en produits d'oxydation carbonylés dans le PPna non stabilisé augmente extrêmement rapidement du fait de l'absence de stabilisant, dès 7h d'exposition la présence de produits carbonylés est détectée. Avec la présence de polyphénols du marc de raisin, les bandes des acides carboxyliques sont détectées après un temps d'induction de 94h. Ensuite l'absorbance en ces composés augmente très rapidement, ce qui corrèle avec le mécanisme d'auto-oxydation du polypropylène ^[226]. Dans le cas du PPna-extrait de thé, le temps d'induction est de 1000h. A 80°C les extraits de thé se révèlent encore une fois beaucoup plus efficaces pour ralentir la thermo-oxydation du polypropylène, que les polyphénols extraits du marc de raisin.

La comparaison de l'évolution de l'absorbance à 1712 cm^{-1} , en fonction du temps d'exposition pour les mélanges, est représenté Figure 56 pour l'étude à 90°C et Figure 57 pour l'étude à 100°C .

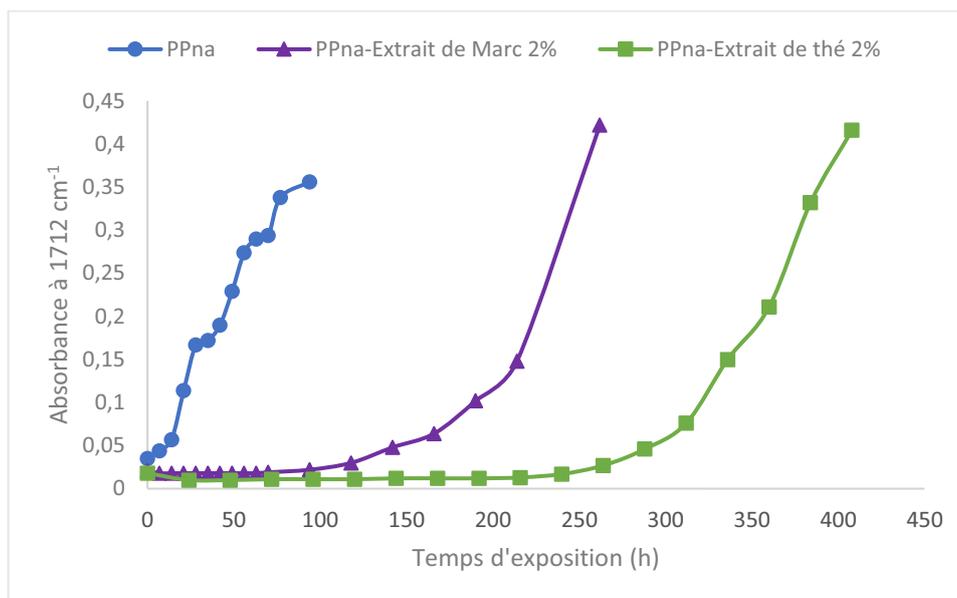


Figure 56 : Absorbance à 1712 cm⁻¹ des PPna et mélanges PPna-extraits de polyphénols à 2%, en fonction du temps d'exposition à 90°C

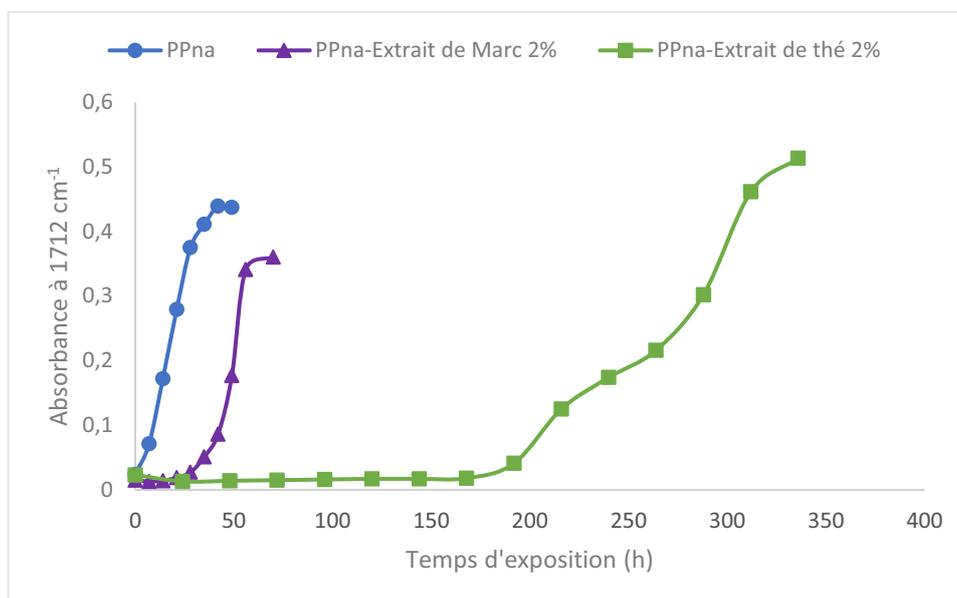


Figure 57 : Absorbance à 1712 cm⁻¹ des PPna et mélanges PPna-extraits de polyphénols 2%, en fonction du temps d'exposition à 100°C

Avec l'augmentation de la température de l'étude à 90°C, le mélange PPna-extrait de marc de raisin 2% voit son temps d'induction passer de 94h à 70h et la pente de l'absorbance à 1712 cm⁻¹ est de plus en plus élevée. En effet, plus la température augmente plus la cinétique d'auto-oxydation est importante. C'est pour cela qu'à 100°C, l'évolution de

la courbe est quasi verticale un fois le temps d'induction terminé. Avec le mélange PPna-extrait de thé 2%, la diminution du temps d'oxydation est aussi observée.

De manière analogue aux observations en la rhéologie, l'augmentation de la température accélère la dégradation du polymère, et donc la formation de produits d'oxydation. Le temps d'induction devient plus court. Ainsi, l'augmentation de la température ne déforme pas le processus de dégradation.

IV Photo-oxydation des Polypropylène-cocktails de polyphénols

L'efficacité des cocktails de polyphénols du marc de raisin et du thé, est évaluée au regard de la photo-oxydation. Le rôle des polyphénols est d'agir comme un stabilisant, et de ralentir les phénomènes inhérents à la dégradation de la polyoléfine. Le **PP** est utilisé pour cette étude.

1 Suivi du photo-vieillessement par rhéologie

Le suivi des transformations moléculaires générées par la photo-dégradation est aussi possible avec la rhéologie dynamique^[202]. Le diagramme Cole-Cole du PP à différents temps d'irradiation, en SEPAP 12/24 à 60°C, est représenté dans la Figure 58, et montre clairement une diminution de la viscosité newtonienne, et donc de la masse molaire. Soumis à des conditions de photo-oxydation accéléré, le PP se dégrade par un mécanisme de coupure de chaîne. Notons que les phénomènes de coupures de chaîne sont plus rapides sous ces conditions, que pour thermo-oxydation. En effet, dès 5h d'irradiation du PP la viscosité chute considérablement. Au bout de 25h d'irradiation le polymère a perdu la majorité de ses propriétés.

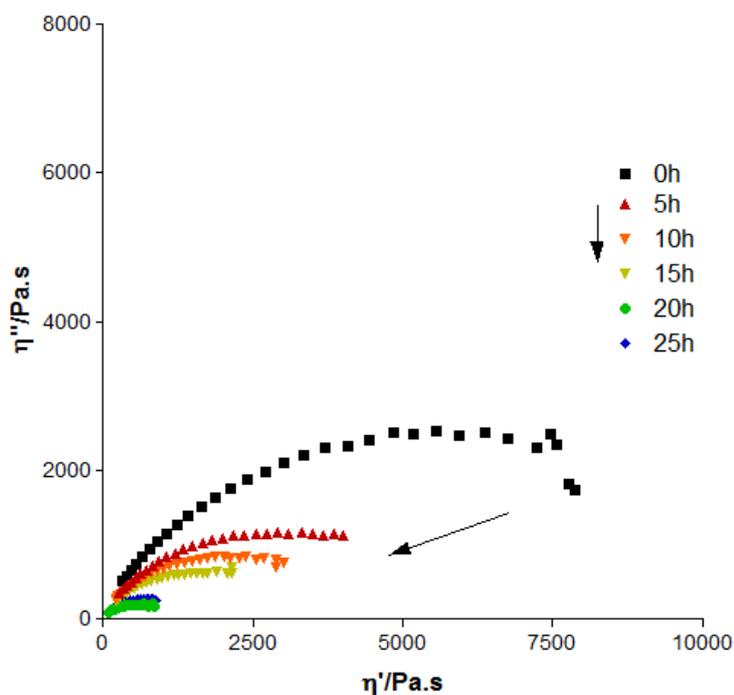


Figure 58 : Diagramme Cole-Cole à 180°C, de photo-vieillessement du PP, réalisé en SEPAP 12/24 à 60°C

Dans le cas du mélange PP avec les polyphénols originaires du marc de raisin à 2%, représenté en Figure 59, nous observons dans un premier temps, que le mécanisme de coupure de chaîne du polypropylène est respecté, en raison de la diminution de la viscosité au cours de la photo-dégradation. Comme pour le PP, une chute similaire de viscosité est observée dès 5 h d'irradiation. Cependant, c'est au bout de 50h d'irradiation que le PP-extrait de marc de raisin 2%, perd la majorité de ses propriétés. Ce résultat indique, que l'ajout des polyphénols extrait du marc, permet de ralentir sensiblement le mécanisme de coupure de chaîne du polypropylène sous irradiation.

En ce qui concerne le mélange polypropylène avec les polyphénols extraits du thé à 2%, le diagramme Cole-Cole est représenté en Figure 60. Ce dernier montre une diminution de la viscosité newtonienne au cours du temps, indiquant que le mécanisme de coupure de chaîne est ici aussi respecté. Cette fois la cinétique de dégradation est plus lente, car pour un même temps d'irradiation la diminution de la viscosité newtonienne est plus faible, en comparaison avec PP et PP-extrait de marc 2%. Les polyphénols extraits du thé vert stabilisent le polypropylène contre la photo-dégradation.

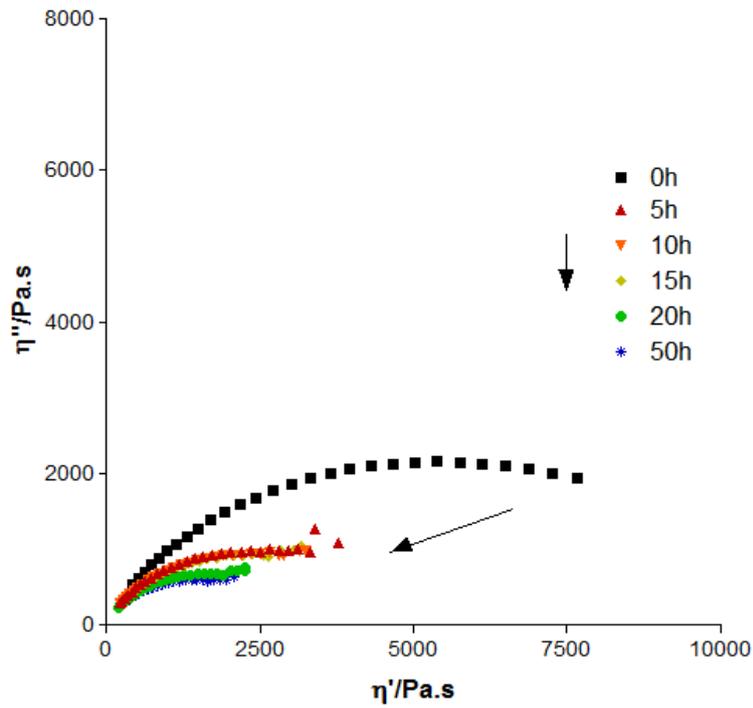


Figure 59 : Diagramme Cole-Cole à 180°C, de photo-vieillissement dans une SEPAP 12/24 à 60°C, du PP-Extrait de marc de raisin 2%

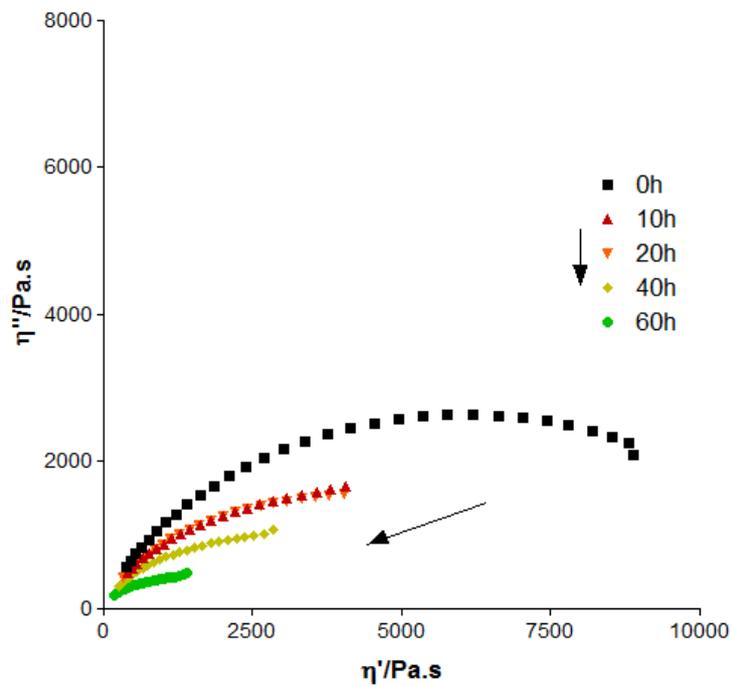


Figure 60 : Diagramme Cole-Cole à 180°C, de photo-vieillissement dans une SEPAP 12/24 à 60°C, du PP-Extrait de thé 2%

La Figure 61, représente la viscosité newtonienne normalisée en fonction du temps d'irradiation, et permet de comparer l'évolution de la viscosité newtonienne du PP, PP-stabilisé avec l'extrait de marc de raisin à 2%, ainsi que le PP stabilisé avec l'extrait de thé vert à 2%.

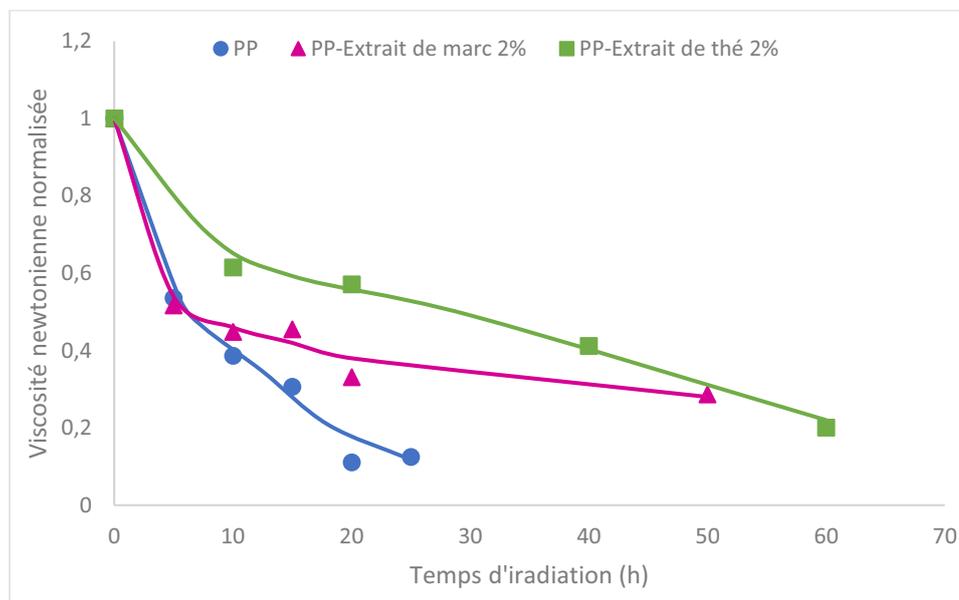


Figure 61 : Evolution de la viscosité newtonienne normalisée en fonction du temps d'irradiation réalisé en SEPAP 12/24 à 60°C, de PP, PP-Extrait de Marc 2%, PP-Extrait de thé 2%

Comme précédemment observé dans les diagrammes Cole-Cole la chute de viscosité du PP est immédiate et très rapide. Si bien qu'à plus de 30h d'irradiation le polymère atteint des valeurs de viscosités extrêmement basses, qui ne permettent pas la mesure en rhéologie dynamique à l'état fondu. L'ajout de polyphénols extraits du marc de raisin, permet de conserver un meilleur niveau de propriété sur un plus long terme, et cela est encore plus vrai avec l'ajout de polyphénols extraits du thé. Globalement l'ajout des polyphénols biosourcés permet de ralentir la dégradation du PP seul.

2 Suivi du photo-vieillessement par spectroscopie infrarouge

Le photo-dégradation du polypropylène est bien connue ^[29], et nous permet d'évaluer la capacité des polyphénols étudiés à empêcher l'apparition des produits d'oxydation, et en particulier des produits carbonyles issus des coupures de chaînes du matériau.

Les spectres infrarouges de photo-oxydation sont représentés, et permettent de comparer l'absorbance à différents temps d'irradiation, des produits d'oxydation dans le domaine des carbonyles. La nature des photo-produits d'oxydation est proche de ceux observé dans le cas de la thermo-oxydation, avec la présence d'acides carboxyliques à 1712 cm^{-1} , d'ester à 1735 cm^{-1} , de γ -lactones à 1777 cm^{-1} .^[228] Notons que la photo-dégradation favorise la formation de composés ester.

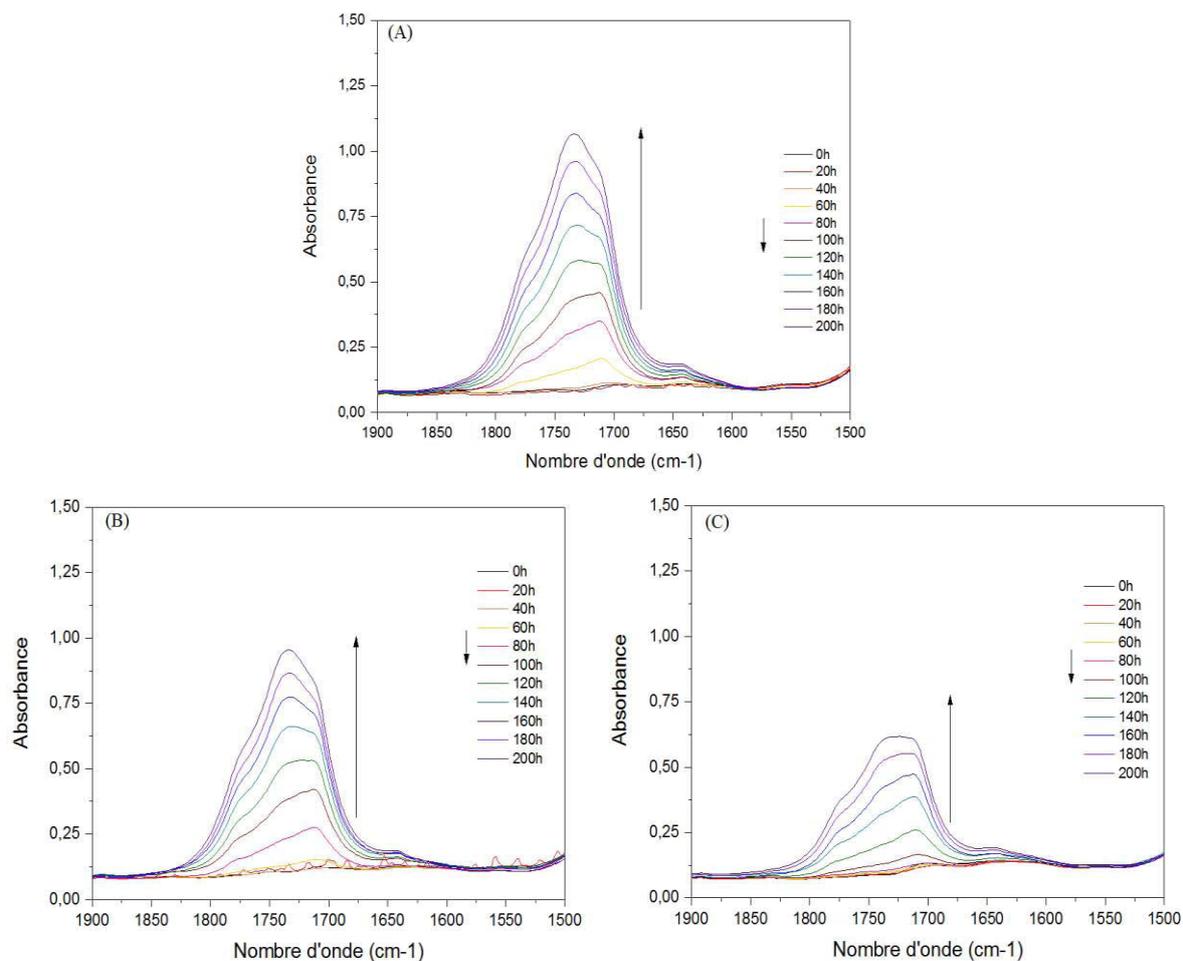


Figure 62 : Spectres infrarouge de photo-oxydation du PP (A), PP-Extrait de marc 2% (B), PP-Extrait de thé 2% (C), à différents temps d'irradiation de 0 à 200h

La comparaison des spectres infrarouge du PP et PP-Polyphénol, montre que l'utilisation de polyphénols ralentit la formation des produits d'oxydation. Ce phénomène est bien résumé dans la Figure 63, qui compare l'absorbance à 1712 cm^{-1} des polymères de l'étude en fonction du temps d'irradiation. En effet, avant l'apparition des produits carbonyles, le temps d'induction pour PP est de 40h, alors que pour le mélange PP-extrait de

marc de raisin à 2% il est repoussé à 50h. Dans le cas de PP-extrait de thé à 2% le temps d'induction est de 80h. L'accroissement de ce temps d'induction caractérise l'efficacité des polyphénols de nos extraits, à repousser l'oxydation de la matrice polypropylène. Une fois encore les polyphénols originaires du thé s'avèrent plus efficaces que ceux extraits du marc de raisin.

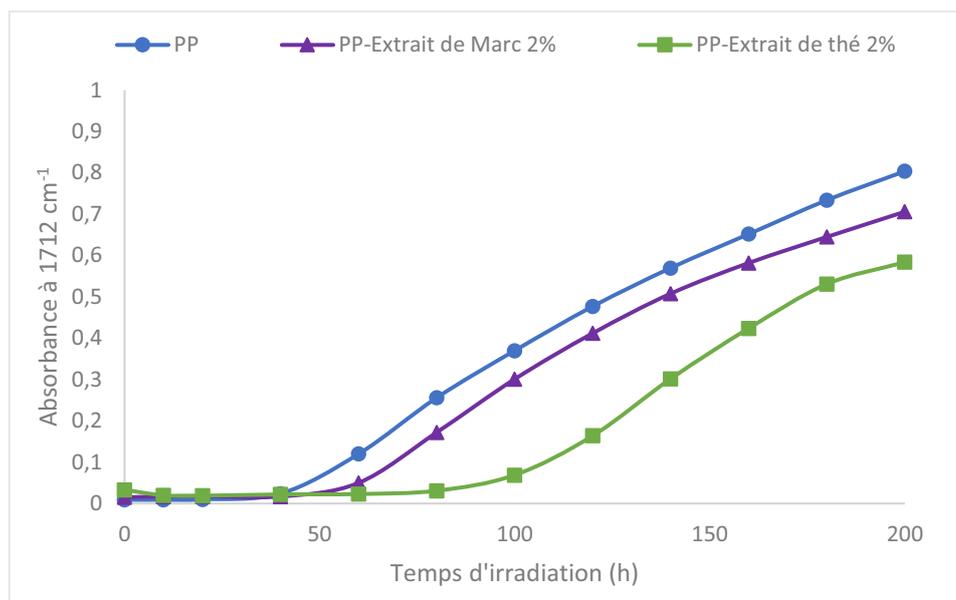


Figure 63 : Absorbance à 1712 cm⁻¹ en fonction du temps d'irradiation, des PP, PP-extrait de Marc 2%, PP-extrait de thé 2%

V Conclusion

Ce chapitre constitue un travail préliminaire sur la valorisation de stabilisants issus du thé vert, et d'un sous-produit industriel marc de raisin. L'activité antioxydante des cocktails de polyphénols contenus dans ces composés a été évaluée au sein d'une matrice polyoléfine bien connue de polypropylène.

Au regard des conditions de thermo-oxydation, les cocktails de polyphénols se sont montrés efficaces pour ralentir les mécanismes de coupure de chaînes et l'apparition de produits d'oxydation, qui contribuent à la dégradation du polypropylène. En corrélation avec la teneur en polyphénol, l'extrait de thé plus riche en polyphénols offre de meilleures propriétés de stabilisation même soumis à des variations de température de l'étude.

Soumis à des conditions de photo-oxydation accélérées les mélanges polypropylène-polyphénols ont confirmé leurs propriétés stabilisantes, en freinant les phénomènes de dégradations de la matrice polypropylène. Les résultats sont extrêmement encourageants, d'autant plus qu'un taux très faible est incorporé. L'étude de l'application de ces cocktails en quantité supérieure pourrait révéler des propriétés de composites intéressantes.

La nature des polyphénols présents dans les deux cocktails de l'étude, est assez différente selon la bibliographie, ceux du thé sont plus concentrés en flavonoïdes catéchine, alors que ceux du marc de raisin sont constitués de composés flavonoïdes et non-flavonoïdes. La diversité d'origine du marc de raisin, du thé, et du procédé d'extraction, ouvre une large gamme de cocktails de polyphénols potentiellement utilisables dans le polypropylène. La continuité de ce travail est d'envisager l'incorporation de ces cocktails dans des matrices polymères biosourcées.

Chapitre II :

**Acide phytique -Antioxydant
provenant de sous-produits de
l'industrie du blé.**

**Thermo-et photo-oxydation des
polyoléfines**

I Introduction

L'approche de ce chapitre est basée sur l'utilisation d'une molécule d'origine biosourcée à fort potentiel antioxydant pour la stabilisation des polyoléfines. L'acide phytique est aussi appelé acide myo-inositol hexaphosphorique, et est connu sous l'abréviation IP6, car il est substitué par 6 groupements phosphate, et appartient à la famille des inositols polyphosphates. D'autres formes d'inositols moins connus existent telles que les IP5, IP4 et IP3. La molécule d'acide phytique possède quatre fonctions acides très faibles (pK 9,7), deux fonctions acides faibles (pK 6,3) et six fonction acides fortes (pK 1,84).

L'acide phytique est un antioxydant naturel des plantes, il constitue 1-5% du poids de la plupart des céréales, des noix, des légumineuses, des pollens et des graines oléagineuses. On peut citer le blé, le seigle, le riz, l'avoine, l'orge, le soja, les lentilles, etc... Souvent localisé dans les graines, et plus précisément dans l'enveloppe, c'est le constituant phosphoré le plus abondant des végétaux (80% dans les céréales), que l'on retrouve souvent sous la forme de sels de phytate. Dans l'enveloppe ou le son, l'acide phytique utilise son fort pouvoir antioxydant pour préserver la graine des réactions oxydantes. Par le même mécanisme, l'acide phytique peut réduire l'incidence du cancer du côlon, et protéger contre d'autres maladies inflammatoires de l'intestin. Son utilisation comme additif alimentaire permet d'inhiber la peroxydation et autres détériorations telles que la décoloration, mais aussi d'inhiber l'absorption de divers cations, cette dernière propriété est exploitée dans le domaine de l'œnologie. Le fort potentiel antioxydant de cette molécule en fait un candidat intéressant pour de nombreuses applications industrielles.

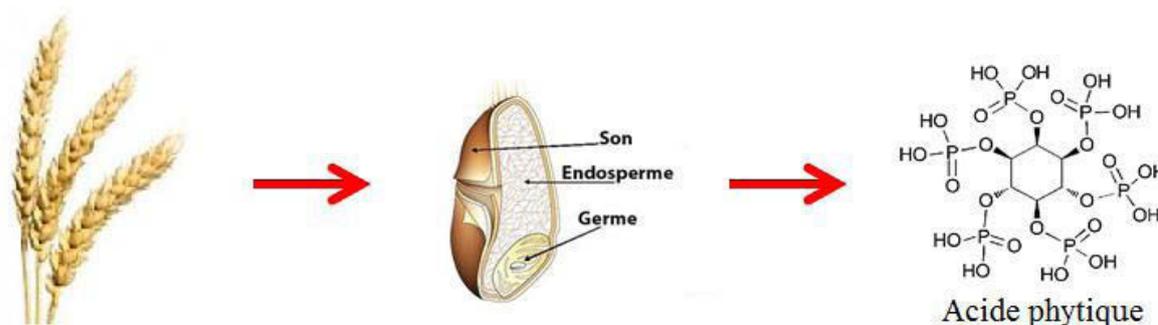


Figure 64 : Origine de l'acide phytique

Très récemment la molécule d'acide phytique a gagné de l'intérêt dans le domaine des polymères, pour des applications d'ignifugeants dans le PLA ^[177]. Mais n'a jamais fait l'objet d'étude en tant que stabilisant des polymères.

Dans ce chapitre, nous évaluons la capacité de stabilisation de l'acide phytique sous des conditions de thermo et photo-oxydation. Son efficacité est comparée à l'antioxydant naturel α -tocophérol, ainsi qu'à l'Irganox 1010 un stabilisant commercial largement utilisé dans le polypropylène et le polyéthylène. Dans un premier temps nous nous attachons à l'étude de l'évolution de la structure moléculaire au moyen de la rhéologie, et au suivi de l'activité antioxydante par infrarouge, au regard des conditions de thermo et photo-vieillessement dans une matrice polypropylène. Dans un second temps nous nous intéressons à la variation du pourcentage en additif, dans les films de polypropylène, et enfin nous nous tournons vers l'application de cette molécule biosourcée dans un polymère biosourcé.

II Caractérisations et propriétés

1 Caractérisations initiales de l'acide phytique

Le spectre infrarouge de l'acide phytique est représenté dans la Figure 65. Les fonctions caractéristiques attribuées à la molécule sont reportées dans le Tableau 4.

Du fait des nombreuses liaisons O-H acide de la molécule et des molécules d'eau issues de la solution d'acide phytique 50% (w/w), une bande d'absorption correspondant à la vibration d'élongation est observée au-dessus de 3000 cm^{-1} . L'acide phytique se caractérise surtout par ses 6 groupements phosphoriques, dont les vibrations d'élongation sont détectées à 1123 cm^{-1} , et 995 cm^{-1} correspondant respectivement aux liaisons P=O et P-O (plus intense). Cette dernière bande est large car elle contient aussi la vibration d'élongation de la liaison C-O-P à 1080 cm^{-1} . Enfin le squelette de l'inositol est visible grâce aux vibrations d'élongation des C-C caractérisées par plusieurs bandes entre 750 et 900 cm^{-1} .

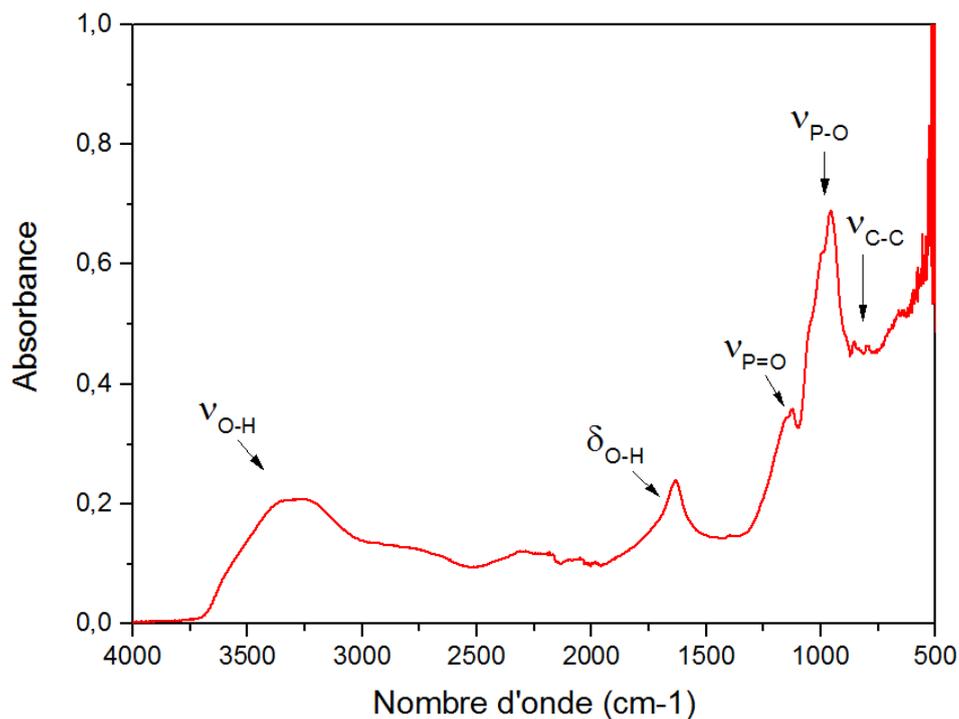


Figure 65 : Spectre infrarouge FT-IR de l'acide phytique

Tableau 4 : Attribution des bandes de vibration de la molécule d'acide phytique

Vibration (cm ⁻¹)	Attributions ^[102,224]
3224	O-H élongation
1631	O-H déformation
1123	P=O élongation
955 (et 1080)	P-O élongation (C-O-P élongation)
855, 795	C-C élongation

Le spectre UV de l'acide phytique est représenté dans la Figure 66, et confirme son potentiel en tant que stabilisant UV. En effet, comme certains absorbeur UV, il possède un

fort coefficient d'extinction entre 250 et 350 nm^[32]. Cependant la solution que nous possédons n'est pas incolore, elle absorbe légèrement entre 400 et 500 nm.

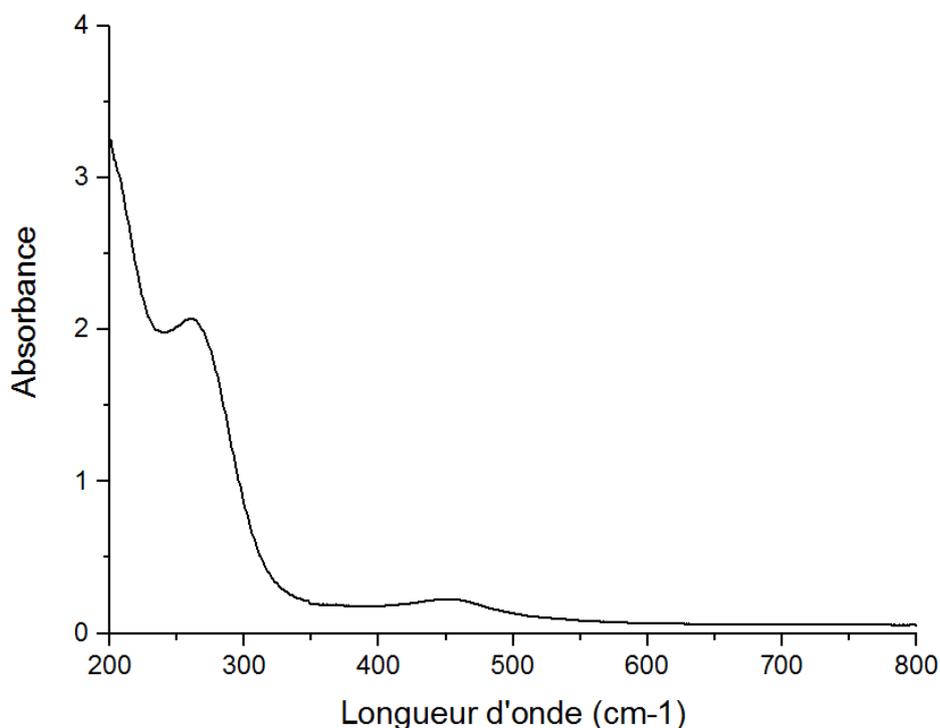


Figure 66 : Spectre UV-visible de la molécule d'acide phytique

2 Effet de l'ajout de l'acide phytique au polypropylène

2.1 Propriétés thermiques

Au moyen de la DSC, les propriétés initiales du polypropylène PP et du PP stabilisé avec l'acide phytique à 2%, sont comparées, afin de mettre en évidence d'éventuelles dégradations liées à l'ajout de l'additif par procédé d'extrusion.

Les courbes de DSC de la Figure 67, représentent les phénomènes de fusion et de cristallisation du PP. Très clairement les courbes révèlent très peu de différences entre le PP et le PP stabilisé avec l'acide phytique à 2%, concernant la température de fusion T_f et la cristallisation T_c .

Ces deux paramètres sont reportés dans le Tableau 5, ainsi que le taux de cristallinité. Ce dernier reste à une valeur de 43% même avec l'ajout de l'additif. Ce résultat indique que d'un point de vue calorimétrique, l'ajout de la molécule d'acide phytique n'a pas d'influence sur le polymère.

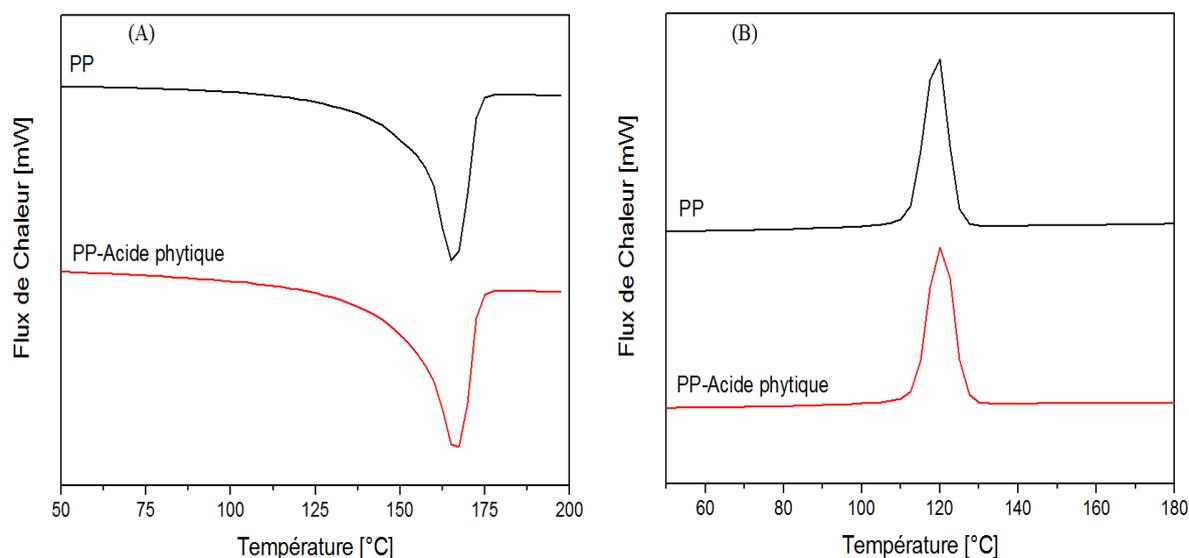


Figure 67 : Courbes DSC de fusion (A) et de cristallisation (B) du PP, PP-acide phytique

Tableau 5: Caractéristique calorimétrique du PP et PP-Acide phytique

	T _f (°C)	T _c (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)
PP	165,0	120,2	89,28	43%
PP-Acide phytique	165,9	121,3	89,24	43%

ΔH_f du PP 100% cristallin = 207 J/g^[229]

2.2 Propriétés rhéologiques

D'un point de vue rhéologique, nous nous intéressons à la viscosité à l'état fondu du mélange initial. La représentation Cole-Cole du PP et PP-Acide phytique 2%, est donnée dans la Figure 68.

Les courbes de Cole-Cole sont très proches, la seule différence réside dans le fait que le point d'intersection avec l'axe des abscisses, que l'on définit comme la viscosité newtonienne, est légèrement plus haut dans le cas du mélange PP-Acide phytique 2% que pour le PP. La viscosité newtonienne atteint la valeur de $\eta_0 = 11\,134$ Pa/s pour PP-Acide phytique 2% et de $\eta_0 = 10\,430$ Pa/s pour PP.

Cet écart représente une augmentation de viscosité newtonienne extrêmement faible sur les basses fréquences, ce qui est négligeable et ne correspond pas à une dégradation initiale du matériau.

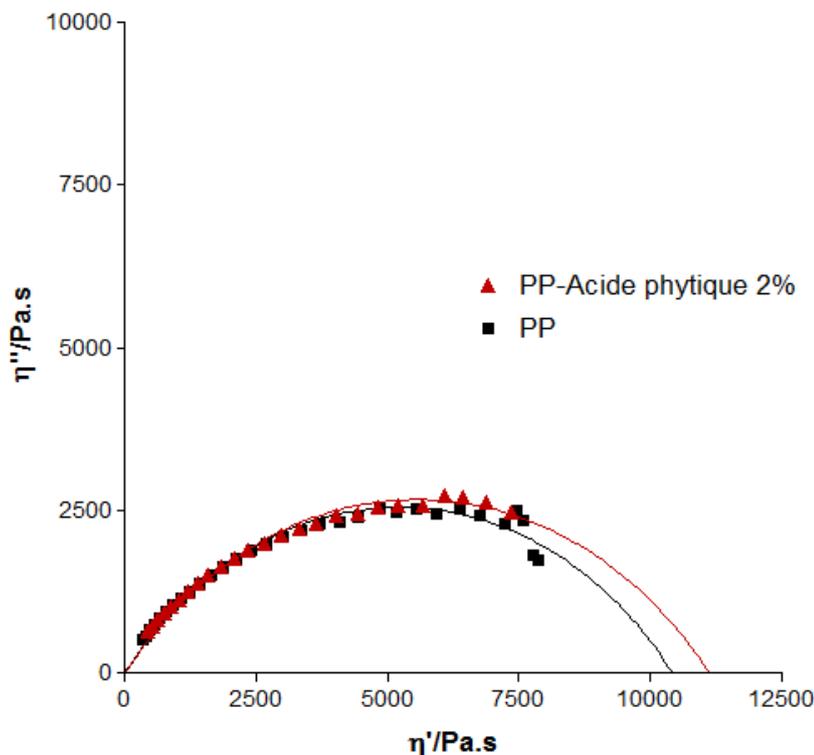


Figure 68 : Diagramme Cole-Cole réalisé à 180°C, de t=0h du PP et PP-Acide phytique 2%

L'ajout de 2% d'acide phytique au polypropylène, n'engendre pas de changement moléculaire, ou de dégradation des propriétés initiales de celui-ci. Ce résultat permet la poursuite de l'étude de son potentiel pour une application de stabilisants des polymères.

III Performance de l'acide phytique comme stabilisant naturel vis à vis la thermo- et photo-oxydation du polypropylène

Nous attendons de l'acide phytique qu'il assure la stabilisation du polypropylène à la fois sous des conditions de thermo- et photo-dégradation, en empêchant les phénomènes inhérents à la dégradation du polymère de se produire.

1 Propriété thermo-stabilisante de l'acide phytique

Soumis à des conditions de thermo-oxydation, le polypropylène s'oxyde rapidement et perd ses propriétés initiales. Le diagramme Cole-Cole du PP représenté Figure 69, confirme la rapide décroissance de viscosité, indiquant que des phénomènes de coupures de chaînes ont lieu dans le polymère. La viscosité newtonienne étant liée à la masse molaire diminue en fonction du temps d'exposition.

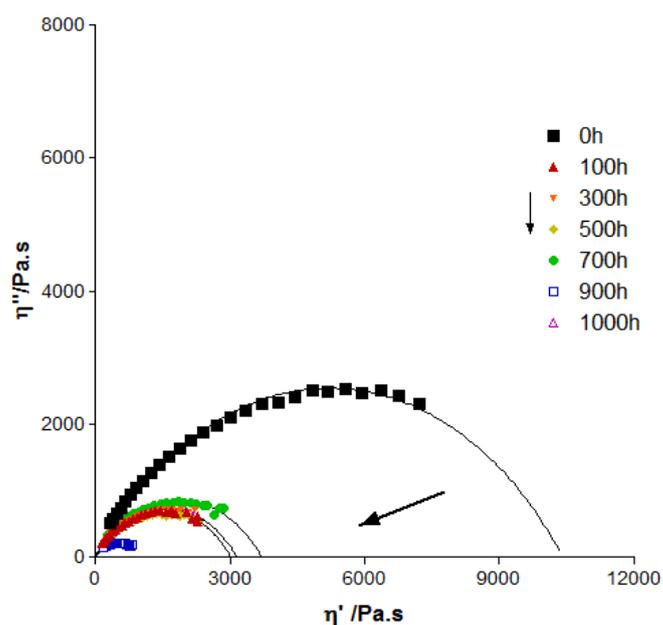


Figure 69: Diagramme Cole-Cole à 180°C, de PP de 0 à 1000h d'exposition à 80°C

La prédiction de l'évolution de la viscosité complexe à différents temps d'exposition d'un film de polypropylène PP stabilisé avec 2% d'acide phytique, sous exposition à 80°C, est donnée dans la Figure 70.

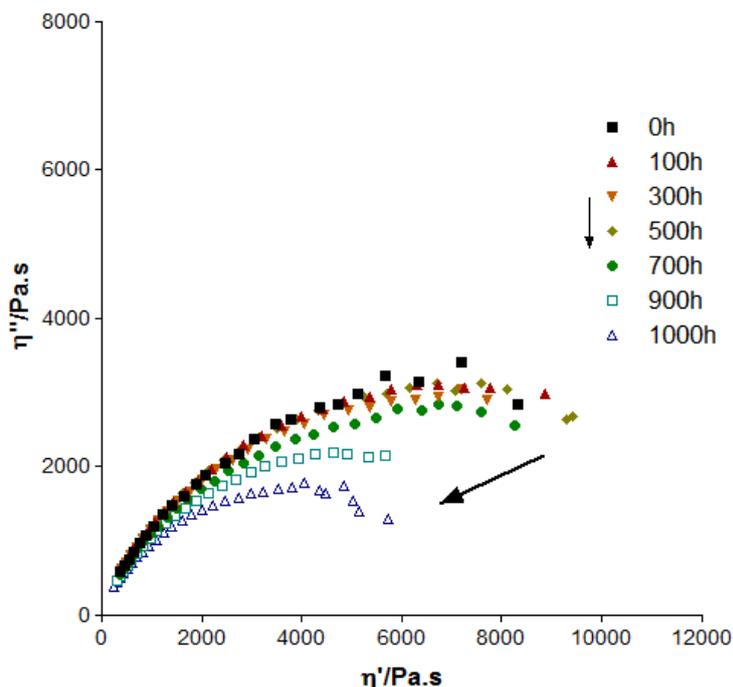


Figure 70 : Diagramme Cole-Cole à 180°C, de PP-Acide phytique 2% de 0 à 1000h d'exposition à 80°C

Le diagramme Cole-Cole permet d'observer une diminution de la viscosité newtonienne significative qu'à partir des 900h d'expositions à la thermo-oxydation. Entre 0 et 700h, il semble que les valeurs de viscosités n'évoluent pas. Ce dernier point, indique que l'utilisation de la molécule d'acide phytique empêche les phénomènes de dégradation de se produire durant cette période, ce qui se traduit par une absence de coupures de chaînes du PP, et donc une stabilisation de la viscosité newtonienne.

La Figure 71 montre l'évolution de la viscosité Newtonienne en fonction du temps d'exposition à la thermo-oxydation, pour PP, PP stabilisé avec l'acide phytique à 2%, mais aussi PP stabilisé avec l'antioxydant naturel α -tocophérol à 2%, et PP stabilisé avec le stabilisant commercial Irganox 1010 à 2%. Ces deux derniers additifs connus nous permettent d'évaluer l'efficacité de la stabilisation par l'acide phytique.

Dans le cas de PP, la forte chute de viscosité est clairement visible avec cette représentation, dès les 100 premières heures. Puis on observe la formation d'un plateau qui peut être attribué à des phénomènes de recombinaison. Autour de 800h d'exposition, la viscosité newtonienne recommence à diminuer, les mécanismes de coupures de chaînes continuent.

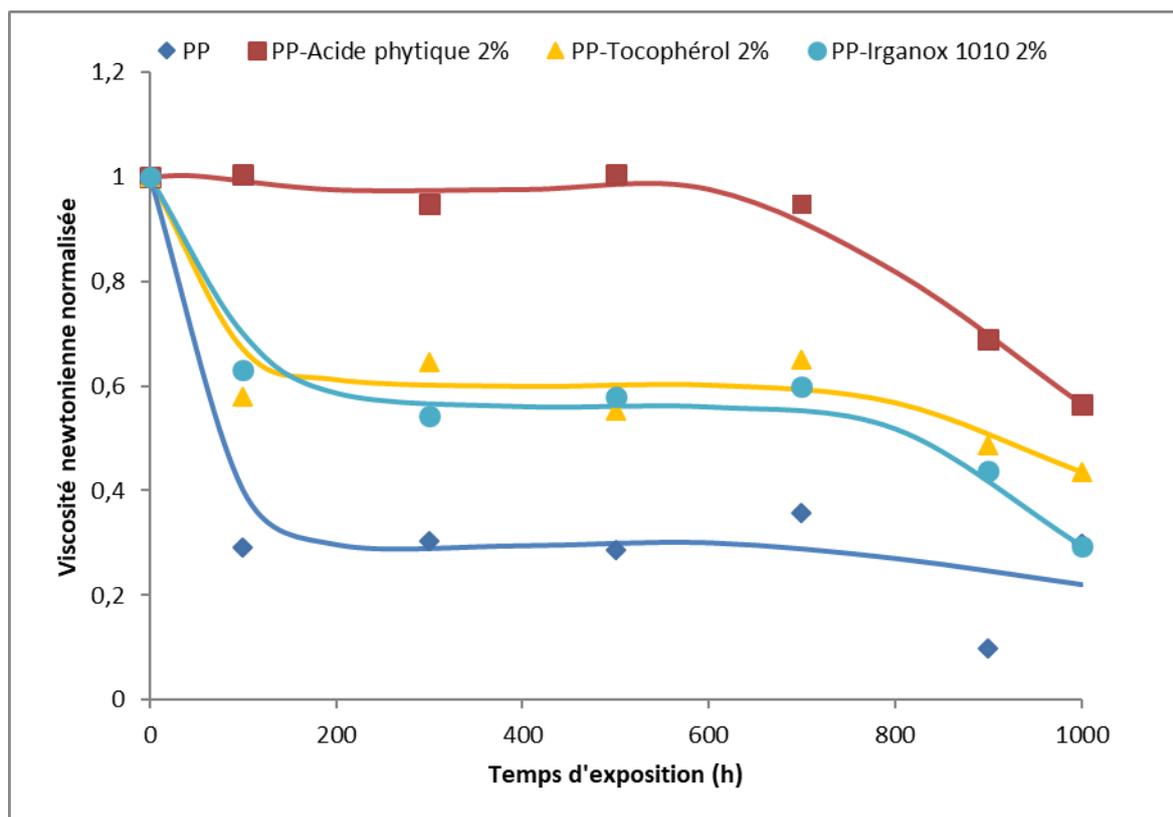


Figure 71: Evolution de la viscosité newtonienne normalisée en fonction du temps de thermo-oxydation, pour PP, PP stabilisé avec l'acide phytique 2%, PP stabilisé avec l' α -tocophérol 2%, et PP stabilisé avec l'Irganox 1010 2%

Dans le cas de la stabilisation du PP avec l'irganox 1010 à 2%, une forte chute de viscosité est observée dès 100h d'exposition. Cette observation indique que les phénomènes de coupures de chaînes démarrent très rapidement, comme dans le PP seul. Cependant la présence du stabilisant commercial permet de maintenir un plus haut niveau de propriétés au cours de l'exposition. On observe ensuite un plateau, jusqu'à 700h d'exposition, qui peut correspondre à l'action de l'antioxydant ou à un équilibre des réactions de coupures de chaîne/recombinaisons. Ce plateau est de nouveau suivi par une décroissance de la viscosité newtonienne, indiquant la poursuite des mécanismes de coupures de chaîne.

Une tendance fortement similaire est observée dans le cas de PP stabilisé avec l'antioxydant naturel α -tocophérol à 2%, qui se résume en trois phénomènes. D'abord une brusque chute de la viscosité newtonienne dès les 100 premières heures, suivi par l'apparition d'un plateau, que l'on attribue aussi à l'action de l'antioxydant et/ou à un équilibre des réactions de coupures de chaîne/recombinaisons, et enfin une nouvelle chute de viscosité, dont la pente

est moins prononcée que dans le cas de l'irganox 1010. Ce dernier point peut mettre en évidence la capacité de l'antioxydant α -tocophérol à freiner le mécanisme de coupures de chaînes du PP, plus efficacement que l'irganox 1010. De manière générale, l'antioxydant naturel α -tocophérol et le commercial irganox 1010, permettent de ralentir la dégradation du polypropylène, en freinant les mécanismes de coupures de chaînes. Ils participent au maintien d'un plus haut niveau de propriétés que le polypropylène non stabilisé au cours du temps d'exposition.

Dans le cas de PP stabilisé avec la molécule naturelle d'acide phytique à 2%, un plateau est observé dès les 500h premières heures d'exposition à la thermo-oxydation. Ce résultat corrèle avec l'observation du diagramme Cole-Cole de thermo-oxydation de PP-acide phytique 2%, où les valeurs de viscosités n'évoluent pas. Ce résultat indique, que l'action de l'acide phytique est immédiate, et permet d'inhiber les réactions qui conduisent à des coupures de chaînes. Le polypropylène conserve le même niveau de propriétés initiales pendant 500h. Ensuite, autour des 700h une chute de viscosité jusqu'à 1000h est observée, indiquant que des coupures de chaînes surviennent.

La représentation de l'évolution de la viscosité newtonienne en fonction du temps d'exposition à la thermo-oxydation, montre clairement que l'utilisation d'acide phytique permet de maintenir un meilleur niveau de propriétés du polypropylène, en comparaison avec le PP seul, et le PP stabilisé avec les autres antioxydants de cette étude. Il se révèle être un stabilisant efficace pour ralentir les phénomènes moléculaires qui modifient le polypropylène, pendant l'oxydation, et ce particulièrement aux premières heures d'expositions.

2 Propriété photo-stabilisante de l'acide phytique

2.1 Suivi de l'évolution moléculaire par rhéologie

Le photo-vieillissement de film de PP stabilisé avec l'acide phytique à 2% est réalisé à l'aide d'une enceinte SEPAP 12/24 à 60°C. Des prélèvements sont effectués à différents temps d'irradiation, pour permettre le suivi de l'évolution moléculaire de la photo-dégradation par rhéologie.

La Figure 72 compare les diagrammes Cole Cole de photo-dégradation de PP, PP stabilisé avec l'acide phytique à 2% et PP stabilisé avec l' α -tocophérol à 2%.

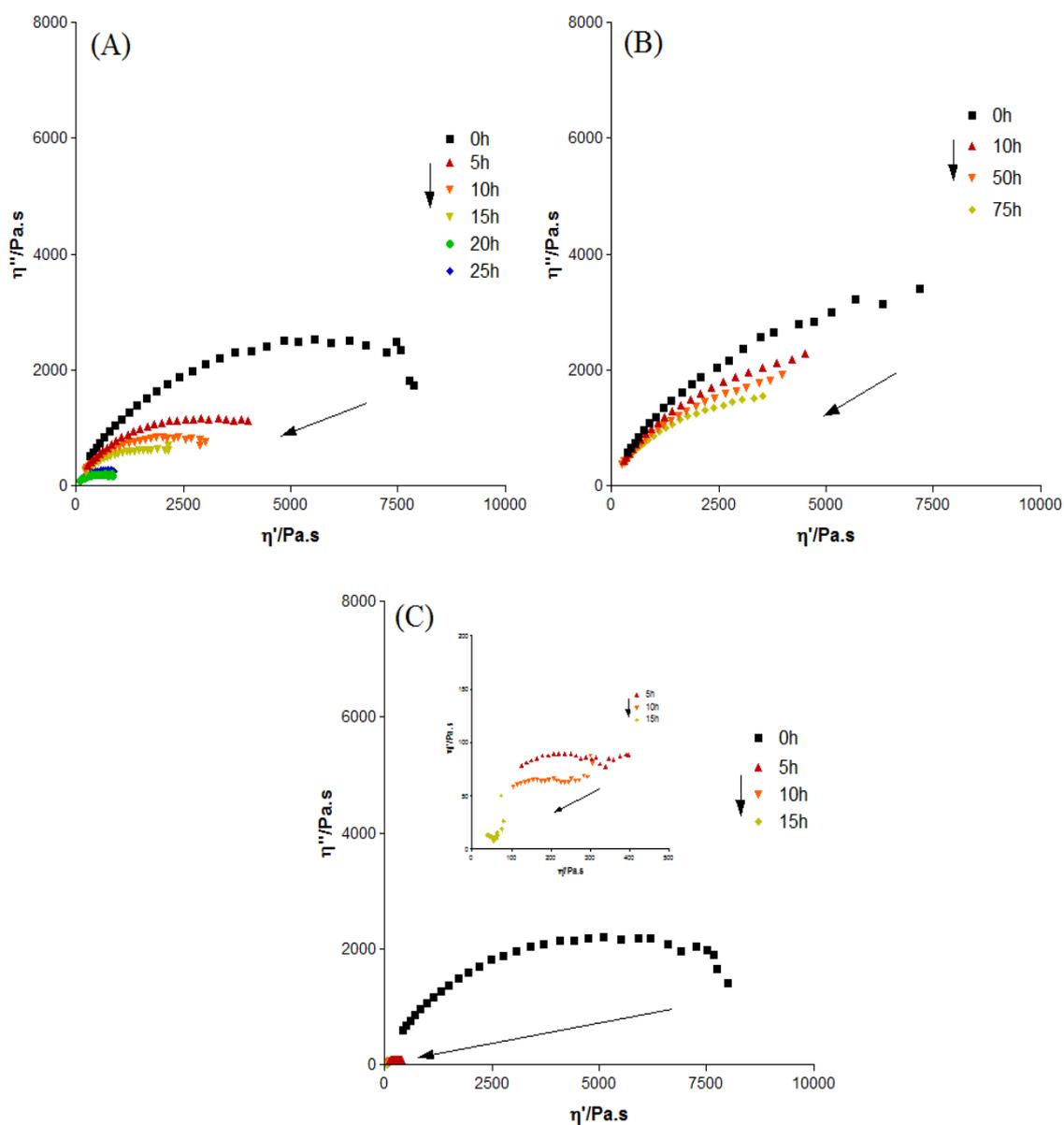


Figure 72 : Evolution du diagramme Cole-Cole à 180°C, des mélanges PP seul (A), PP stabilisé avec l'acide phytique à 2% (B), PP stabilisé avec α -tocophérol à 2% (C), à différents temps d'irradiation en SEPAP 12/24 à 60°C.

Le diagramme Cole-Cole de la photo-dégradation du polypropylène seul, montre que le PP subit une chute de viscosité dès les 5h d'irradiation, pour atteindre de très faibles valeurs à 25h. Cette observation est directement liée au mécanisme de coupures de chaînes en cours lors de la photo-dégradation.

Dans le cas de PP stabilisé avec 2% d'acide phytique, le mécanisme de coupures de chaînes est aussi clairement visible, et se traduit par une légère diminution de la viscosité newtonienne. Après 75h d'irradiation, le mélange PP-acide phytique 2% approche la viscosité du PP seul irradié 10h. Ce résultat indique que l'acide phytique protège le polymère de la photo-oxydation, en ralentissant les phénomènes de dégradation.

Soumis à la photo-dégradation le mélange PP- α -tocophérol 2% adopte un comportement pro-oxydant. Effet, dès 5h la viscosité newtonienne diminue dramatiquement, atteignant des valeurs inférieures à la viscosité mesurée pour le PP seul à 25h. Le stabilisant naturel ne protège pas le polypropylène de la photo-oxydation, mais accélère les mécanismes de coupures de chaînes de celui-ci.

Le suivi de la photo-dégradation du polypropylène par rhéologie permet de conclure que la molécule d'acide phytique est très efficace pour ralentir la dégradation du polymère.

2.2 Suivi du temps d'induction de l'indice carbonyle par infrarouge

A l'aide de la spectroscopie infrarouge, nous suivons l'apparition des produits d'oxydation dans le domaine des carbonyles. Le polypropylène **PP** est utilisé dans cette étude. La capacité de l'acide phytique à freiner l'apparition des sous-produits est ainsi évaluée. Les spectres infrarouges de photo-oxydation de PP et PP stabilisé avec le stabilisant naturel acide phytique 2% sont reportés dans la Figure 73.

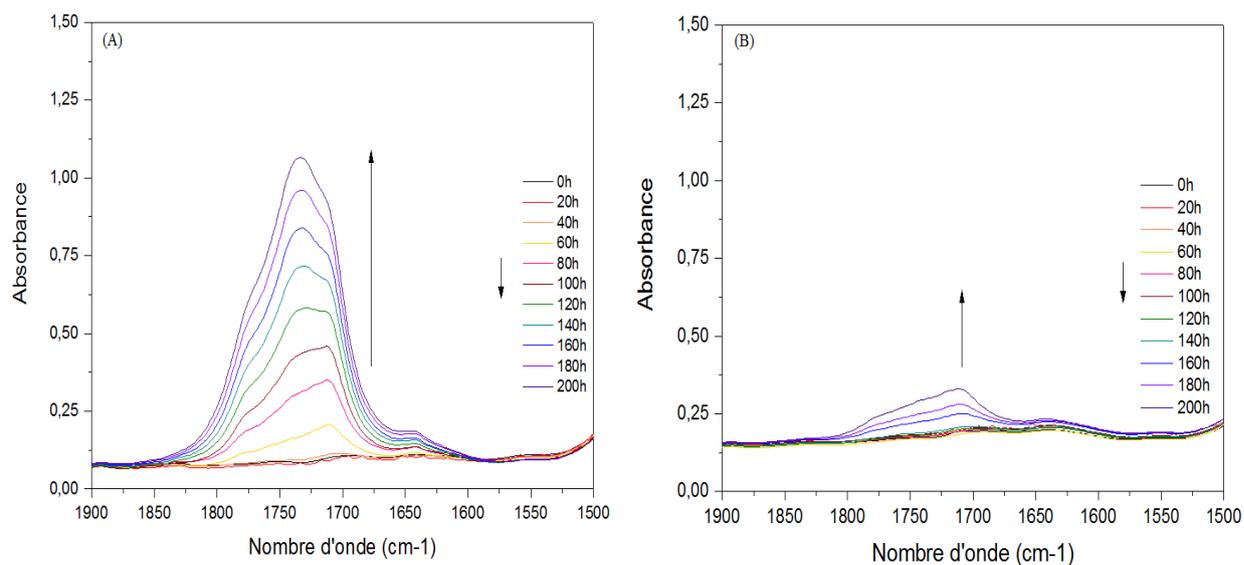


Figure 73 : Spectres infrarouge de photo-oxydation du PP (A), PP stabilisé avec 2% d'acide phytique (B), à différents temps d'irradiation de 0 à 200h, en SEPAP 12/24 à 60°C.

L'absorbance des produits d'oxydation dans le domaine des carbonyles tels que les acides carboxyliques, esters, γ -lactones, augmente en fonction du temps d'irradiation. Leurs bandes de vibrations caractéristiques sont mesurées respectivement à 1712 cm^{-1} , 1735 cm^{-1} , et 1777 cm^{-1} .

Alors que pour 200h d'irradiation les produits d'oxydation du PP seul sont détectés dès les 60h d'irradiation, dans le mélange PP-acide phytique ces produits carbonyles ne sont visibles qu'à partir de 160h d'irradiation. Ce résultat est spectaculaire, la molécule d'acide phytique permet d'inhiber la formation des produits pendant 100h. La stabilité du polypropylène est considérablement augmentée grâce à l'ajout de cette molécule.

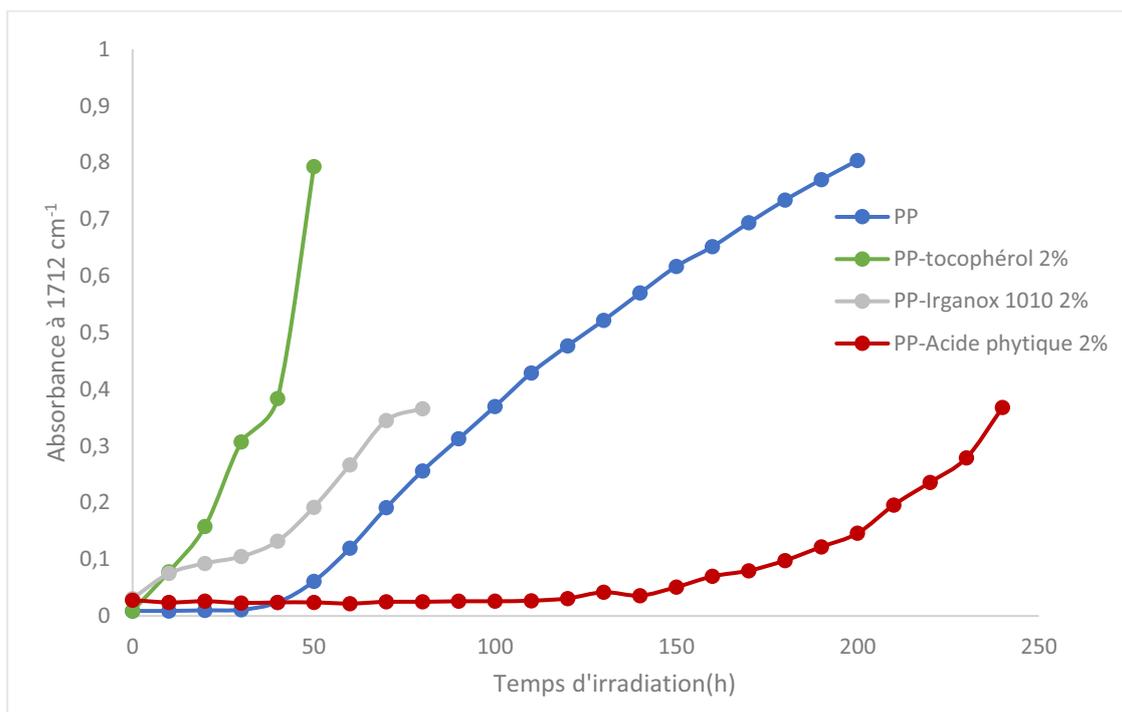


Figure 74 : Absorbance à 1712 cm⁻¹ en fonction du temps d'irradiation pour PP seul, PP stabilisé avec l'acide phytique 2%, PP- α -tocophérol 2%, PP-irganox 1010 2%.

L'efficacité de la molécule d'acide phytique est bien résumée dans la Figure 74, qui compare l'absorbance à 1712 cm⁻¹ des mélanges PP et PP-acide phytique 2% ainsi que les autres molécules de cette étude, en fonction du temps d'irradiation. Nous mesurons l'efficacité du stabilisant grâce au suivi du temps d'induction, qui se définit comme le temps au cours duquel aucun produit d'oxydation n'est détecté par la spectroscopie infrarouge.

Dans le cas du polypropylène PP, un temps d'induction assez court de 40h d'irradiation est observé, suivi d'une augmentation de l'absorbance de carbonyles à 1712 cm⁻¹, au cours du temps. Dans le cas des molécules de α -tocophérol et irganox 1010, il n'y a clairement pas de temps d'induction. Ce résultat indique que les produits acides carboxyliques se forment immédiatement dès les premières heures d'irradiation. En corrélation avec la rhéologie, ces molécules ne protègent pas le polymère de la photo-dégradation.

Avec l'addition de l'acide phytique, le temps d'induction plus long est clairement observé, jusqu'à 150h d'irradiation. Après cela, la formation des groupements carbonyles est détectée et augmente avec le temps d'irradiation. Ce résultat confirme que l'acide phytique

freine la dégradation du polypropylène, en repoussant le temps d'induction de ce dernier de 40h à 150h.

IV Variation du pourcentage en acide phytique

L'efficacité antioxydante de l'acide phytique est maintenant évaluée en fonction de la diminution du pourcentage en cet additif, dans la matrice polypropylène. En pratique, de petites quantités d'additifs sont ajoutées dans le polymère. Les teneurs pratiquées peuvent atteindre les 1%.

1 Mesure calorimétrique de l'efficacité du stabilisant à basse concentration

Grâce à la mesure du temps d'induction à l'oxydation OIT, la capacité de l'acide phytique à stabiliser la matrice polypropylène est évaluée, en fonction du pourcentage en additif. Pour cette étude le polypropylène **PPna** est utilisé. Les isothermes d'OIT sont représentés dans la Figure 75, et montrent le comportement à l'oxydation de PPna non stabilisé, et PPna stabilisé avec de l'acide phytique à différent pourcentage.

Le polypropylène non stabilisé dévoile un signal exothermique caractéristique de l'oxydation, extrêmement rapidement après le changement de gaz de l'azote à l'air. Dès 2s, sous air à 200°C, le PPna s'oxyde. Lorsque le stabilisant naturel acide phytique est ajouté au polypropylène, celui-ci voit son pic d'oxydation apparaître après plusieurs secondes d'isotherme. En effet, le temps d'oxydation induit des mélanges PPna-acide phytique à 2%, 1% et 0,5% est mesuré respectivement à 8372s, 7636s, et 6207s. Quel que soit la teneur en acide phytique, l'oxydation du PP est repoussée avec un grande efficacité. Nous observons que le pourcentage en additif a une influence logique, plus l'additif est présent dans la matrice, plus le pic d'oxydation est repoussé, et donc plus l'acide phytique protège le polypropylène.

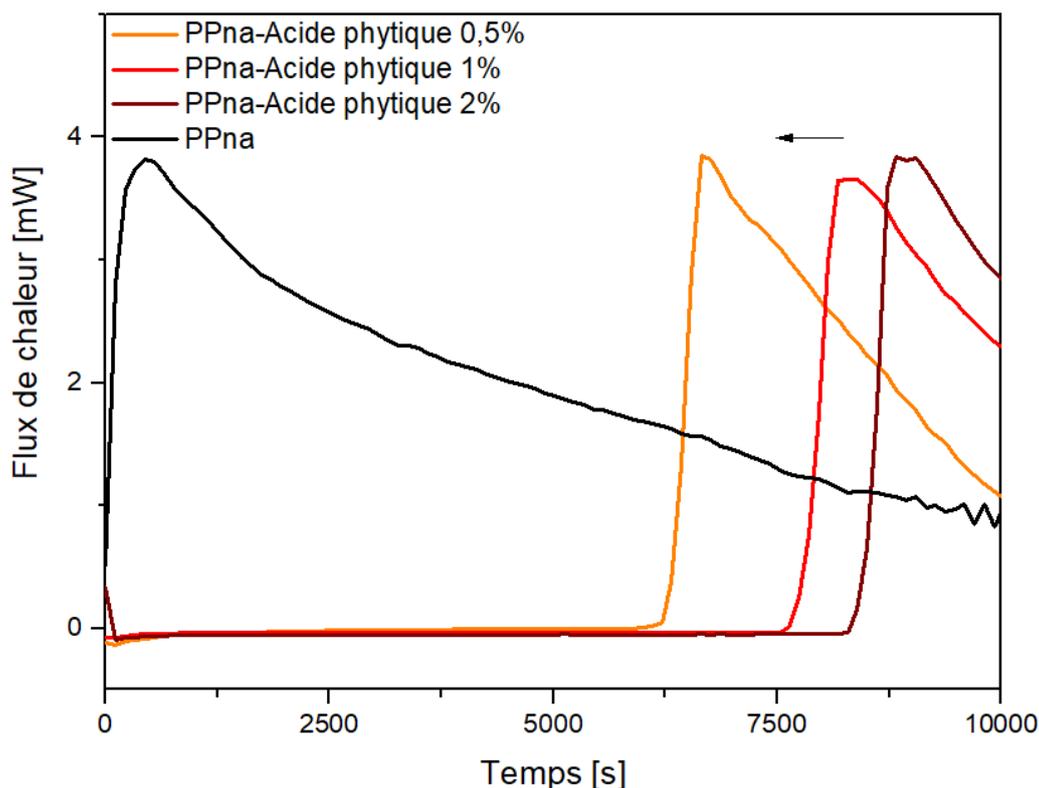


Figure 75 : Isotherme de l'OIT à 200°C pour PPna non stabilisé, PPna stabilisé avec de l'acide phytique à 2%, 1% et 0,5%.

2 Mesure rhéologique du potentiel stabilisant à basse concentration

2.1 Influence du taux en acide phytique sur la thermo-oxydation du PP

Les diagrammes Cole-Cole de thermo-dégradation des mélanges polypropylène-Acide phytique 1% (A) et 0,5% (B), sont reportés dans la Figure 76. Pour cette étude le polypropylène **PP** est utilisé. La diminution générale de la viscosité newtonienne confirme les mécanismes de coupures de chaînes qui ont lieu dans le polypropylène. L'ajout de 1% d'acide phytique, semble permettre le maintien d'un bon niveau de propriété au cours des 500h premières heures d'exposition. En effet, la viscosité n'a que très peu diminué. Dans le cas de PP stabilisé avec 0,5% d'acide phytique, dès 100h d'exposition une décroissance plus brusque de la viscosité est observée.

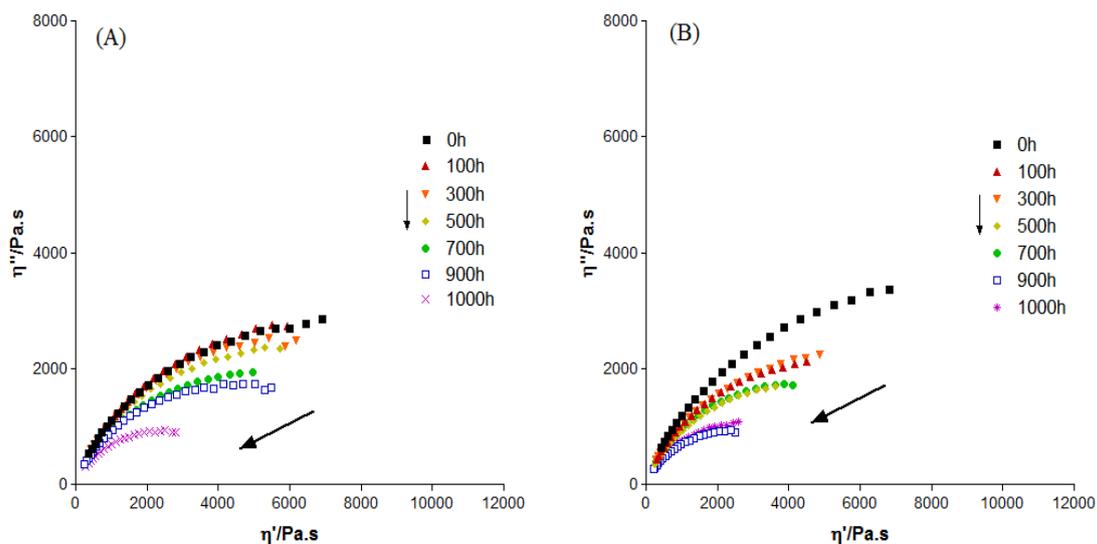


Figure 76 : Evolution des diagrammes Cole-Cole à 180°C, au cours de la thermo-oxydation à 80°C de PP-Acide phytique 1% (A), et PP-Acide phytique 0,5% (B).

La Figure 77, représente l'évolution de la viscosité newtonienne normalisée en fonction du temps d'exposition à la thermo-oxydation, pour les mélanges de notre étude, et offre une vision claire qui permet de comparer les phénomènes de chute de viscosité.

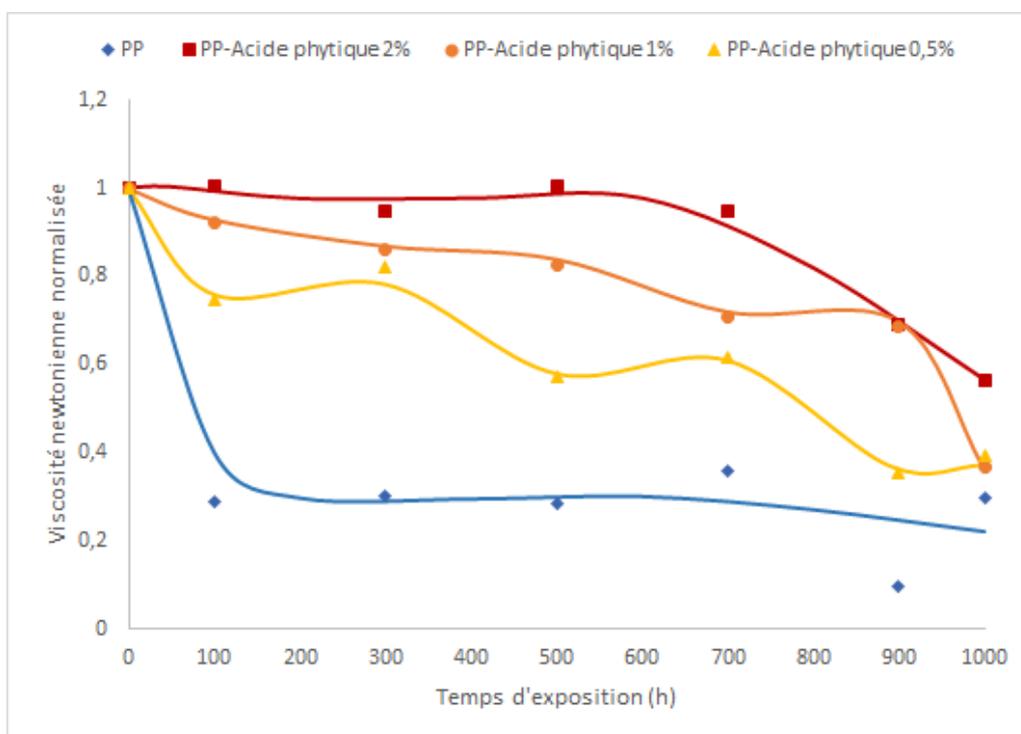


Figure 77 : Evolution de la viscosité newtonienne normalisée en fonction du temps d'exposition à la thermo-oxydation à 80°C, de PP, PP stabilisé avec de l'acide phytique à 2%, 1% et 0,5%.

La première observation est que, comparé au polypropylène seul, l'ajout de l'acide phytique permet de maintenir un bien meilleur niveau de propriété, dès les premières heures d'exposition, et ce à chaque concentration en additif étudié. Plus la concentration en acide phytique augmente et plus la capacité de stabilisation augmente, en particulier vers les temps d'exposition courts.

Dans le cas du mélange PP-acide phytique 1%, une légère diminution de la viscosité newtonienne est observée jusqu'à 500h d'exposition à la thermo-oxydation, suivie d'un court plateau entre 700 et 900h, puis d'une chute à 1000h d'exposition. Ce comportement est révélateur de la consommation progressive de l'additif, qui enrôlé dans des réactions de stabilisation, assure un excellent maintien des propriétés du matériau en cours de vieillissement.

Dans le cas du mélange PP-acide phytique 0,5%, la dégradation de la matrice se déroule en une série de plateaux. Ce phénomène est directement lié à la consommation ou enchaînement des réactions de stabilisation plus rapide avec une concentration plus faible.

2.2 Influence du taux en acide phytique sur la photo-oxydation du PP

Au regard de la photo-oxydation, la variation de la concentration en acide phytique dans le polypropylène est évaluée. L'évolution des diagrammes Cole-Cole des mélanges PP-Acide phytique 1% et PP-Acide phytique 0,5% en fonction du temps d'irradiation, est représentée dans la Figure 78.

Dans les deux cas, la première chute de viscosité a lieu dès 10h d'irradiation, et est plus prononcée dans le cas de PP stabilisé avec 0,5% d'acide phytique. Globalement la viscosité newtonienne diminue au cours de la photo-oxydation, du fait de la présence de coupures de chaînes dans le polymère. Plus la concentration diminue plus ce phénomène s'accroît.

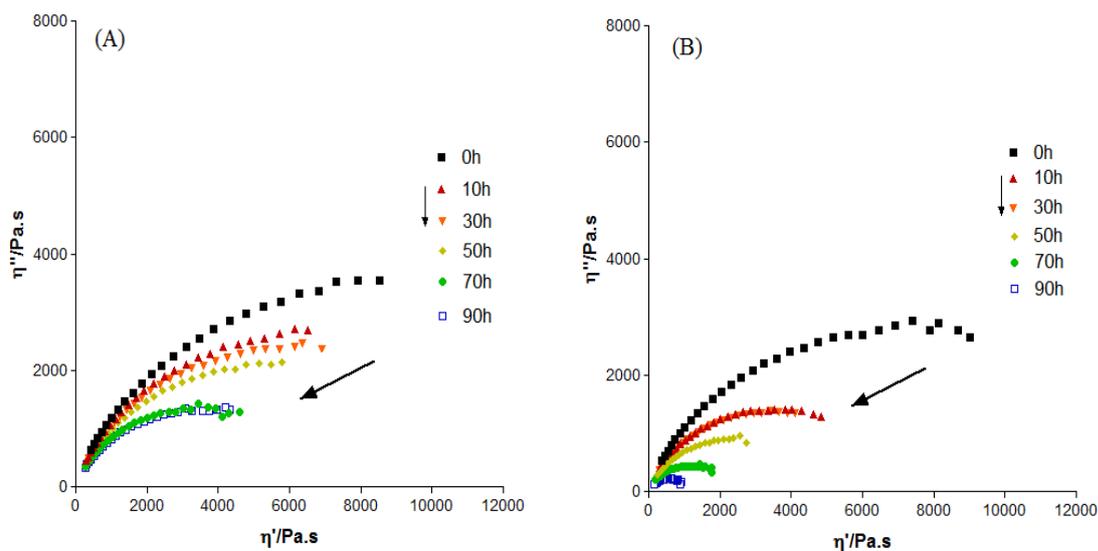


Figure 78 : Diagramme Cole-Cole à 180°C, en cours de photo-oxydation en SEPAP 12/24 à 60°C, de PP-Acide phytique 1% (A) et PP-Acide phytique 0,5% (B).

La Figure 79, permet de comparer l'évolution de la viscosité newtonienne en fonction du temps d'irradiation, au cours de la photo-oxydation du PP seul, PP stabilisé avec l'acide phytique à différentes concentrations.

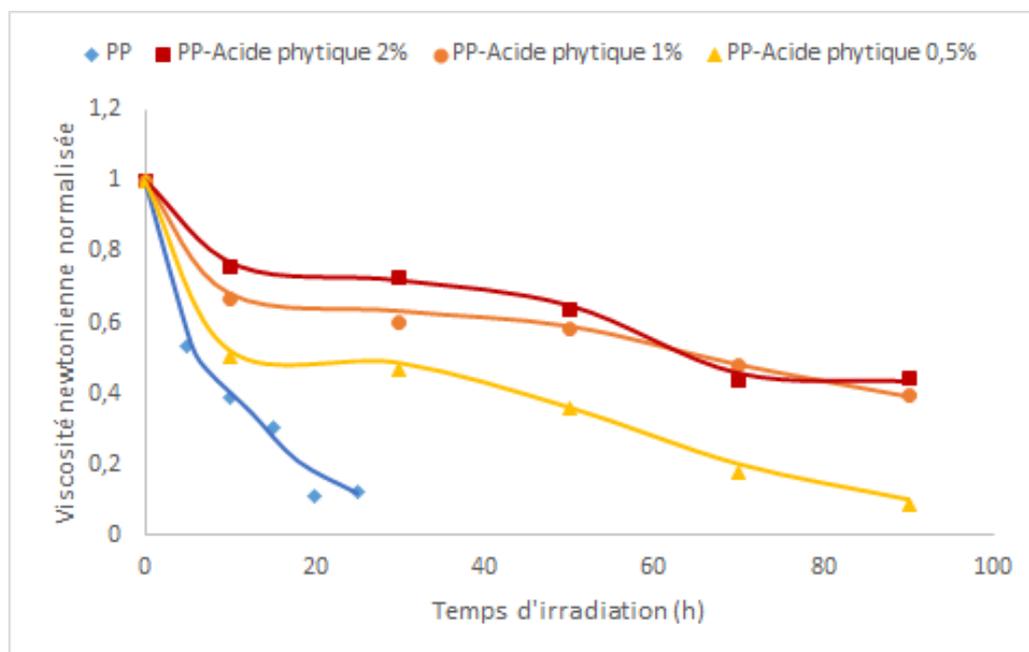


Figure 79 : Evolution de la viscosité newtonienne normalisée en fonction du temps d'irradiation réalisé en SEPAP 12/24 à 60°C, pour PP, PP stabilisé avec de l'acide phytique à 2%, 1% et 0,5%.

La tendance observée dans les diagramme Cole-Cole se confirme, à 0,5% d'acide phytique la perte de viscosité est plus rapide que pour le mélange à 1%. Si pour PP-Acide phytique 0,5% un faible plateau puis une diminution progressive de la viscosité newtonienne sont observés, dans le cas de PP-Acide phytique 1%, et 2%, une pente de décroissance extrêmement faible de la viscosité newtonienne est observée. Ce résultat indique que la molécule biosourcée, ralentit efficacement au cours du temps la photo-oxydation, et plus la concentration en additif augmente, plus l'efficacité à la photo-stabilisation est forte. Notons que le comportement du PP stabilisé avec 1% et 2% d'acide phytique aborde des comportements très proches.

De manière générale, même en diminuant la concentration en acide phytique les mesures rhéologiques indiquent que celui-ci reste très efficace pour ralentir la photo-oxydation du polypropylène.

3 Etude de l'influence du taux en acide phytique par spectroscopie infrarouge

A l'aide de la spectroscopie infrarouge, et en particulier de la mesure du temps d'induction avant apparition des produits d'oxydation carbonyles, l'efficacité de l'acide phytique à différentes concentrations est évaluée. La Figure 80 permet de comparer l'absorbance à 1712 cm^{-1} du polypropylène et des mélanges de l'étude à différentes concentrations.

Dans le cas de PP seul, les produits carbonyles sont détectés dès 40h d'irradiation. Avec l'ajout d'acide phytique le temps d'induction est considérablement repoussé, quel que soit la concentration. En ce qui concerne le mélange PP stabilisé avec 0,5% d'acide phytique, le temps d'induction passe de 40h à 90h d'irradiation. A cette faible concentration l'acide phytique permet de ralentir la formation de groupements carbonyles.

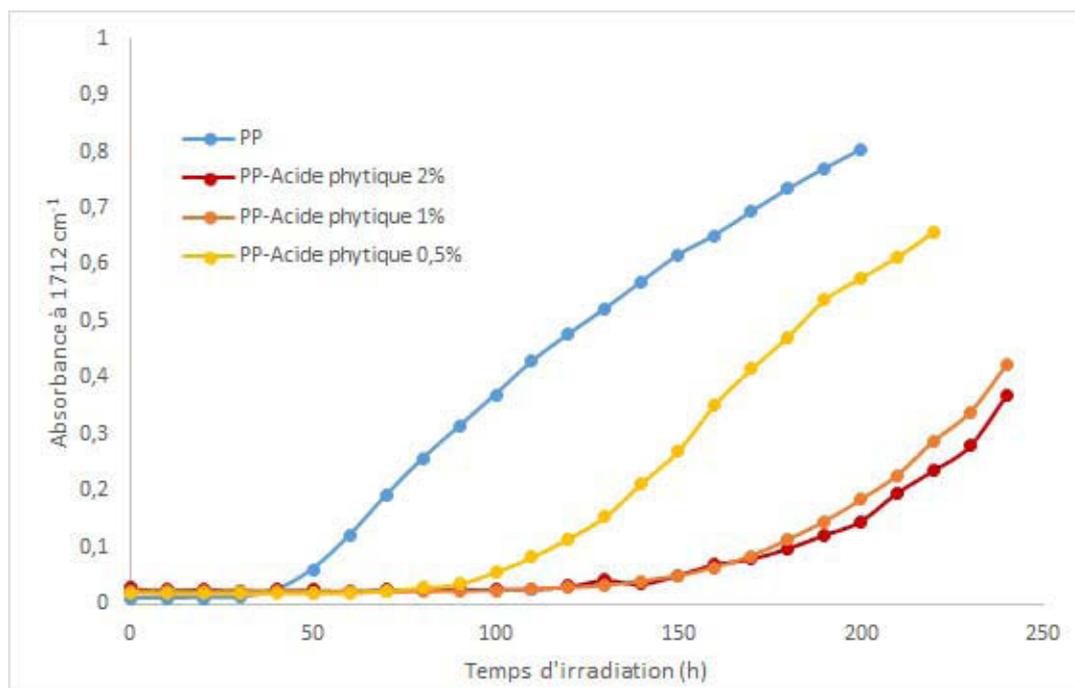


Figure 80 : Absorbance à 1712 cm⁻¹ en fonction du temps d'irradiation réalisé en SEPAP 12/24 à 60°C, pour PP, PP stabilisé avec de l'acide phytique aux concentrations de 2%, 1%, et 0,5%.

Il apparaît que les mélanges PP-acide phytique 2% et 1%, conduisent au même résultat : un temps d'induction très long jusqu'à 150h, puis l'absorbance en groupements carbonyles augmente. La différence majeure réside dans le fait que pour le mélange à 1%, la formation en groupements carbonyles est accélérée autour de 180h d'irradiation. Ce dernier résultat, s'explique par l'auto-oxydation qui accélère les mécanismes de dégradation, et donc les réactions de stabilisation qui ont lieu dans la matrice. Avec moins de molécules stabilisantes, la cinétique de dégradation est accélérée.

Ces résultats sont très prometteurs, l'acide phytique assure la stabilisation de la polyoléfine en repoussant très efficacement l'apparition des groupements carbonyles dans le polypropylène.

Les mesures calorimétriques, rhéologiques, et spectroscopiques, mettent en évidence le fort potentiel stabilisant de la molécule d'acide phytique, sous des conditions de thermo et photo-oxydation. L'abaissement de la concentration en cette molécule, nous permet de conclure sur son efficacité à faible concentration. Ce dernier point est très prometteur pour des applications industrielles.

V Matériaux plus verts : application de l'acide phytique dans une polyoléfine biosourcé

Le polyéthylène possède une large gamme d'applications et est le polymère le plus largement produit. Le polyéthylène bio, fait à partir de la canne à sucre, a été synthétisé dans le but de correspondre au besoin de produire des polymères issus des ressources renouvelables. Les propriétés stabilisantes de l'acide phytique sont expérimentées dans la matrice biosourcée de polyéthylène, au regard de la photo-oxydation. Les courbes Cole-Cole de photo-oxydation de PEbio et PEbio stabilisé avec 1% d'acide phytique sont représentées Figure 81.

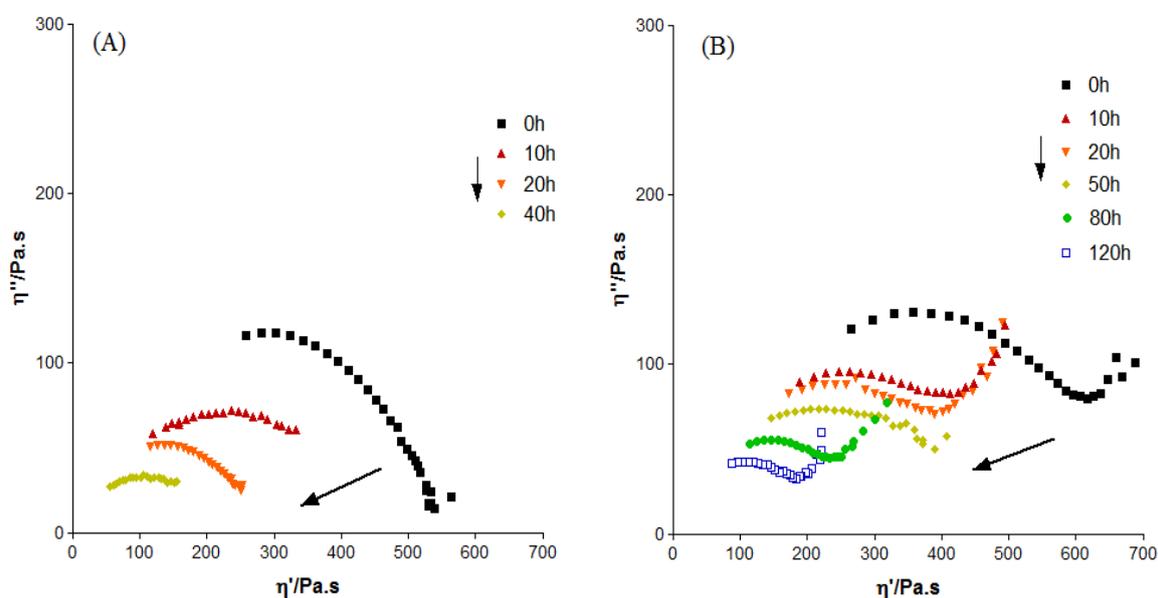


Figure 81 : Diagramme Cole-Cole à 180°C, de photo-oxydation en SEPAP 12/24 à 60°C, de PEbio (A), et PEbio stabilisé avec de l'acide phytique à 1%(B).

Dans le cas du PEbio, le mécanisme de coupure de chaînes prédomine. Le polymère voit sa viscosité newtonienne diminuer au cours de l'irradiation. En ce qui concerne le mélange PEbio stabilisé avec 1% d'acide phytique, le processus de dégradation est plus lent. Le mécanisme de coupure de chaînes du PEbio est respecté, mais en préservant un meilleur niveau de propriété au cours du photo-vieillessement. Pour 80h d'irradiation le mélange PEbio-acide phytique 1% a perdu près de 60% de ses propriétés initiales, alors que pour le PEbio cette perte intervient à 40h d'irradiation. Ce résultat montre que l'acide phytique est

aussi très efficace pour ralentir les phénomènes de dégradation dans cette matrice de polyéthylène biosourcé.

La Figure 82, montre les modifications du spectre infrarouge pour PEbio et PEbio stabilisé avec 1% d'acide phytique, dans la zone d'absorption des groupements carbonyles, en fonction du temps d'irradiation, jusqu'à 200h. La photo-oxydation du polyéthylène^[27,230] conduit à la formation de doubles liaisons à 1640 cm^{-1} , mais aussi d'acides carboxyliques à 1712 cm^{-1} , d'esters à 1731 cm^{-1} , et de lactones 1780 cm^{-1} . L'intensité de leurs bandes d'absorption augmente avec la formation de ces produits, dès 40h d'irradiation dans le cas du PEbio. Avec l'addition de l'acide phytique à la matrice PEbio, aucune bande caractéristique de produit d'oxydation n'est observée dans le domaine des carbonyles, pendant 200h d'irradiation. Ce résultat indique clairement que la molécule d'acide phytique permet de prévenir leur formation.

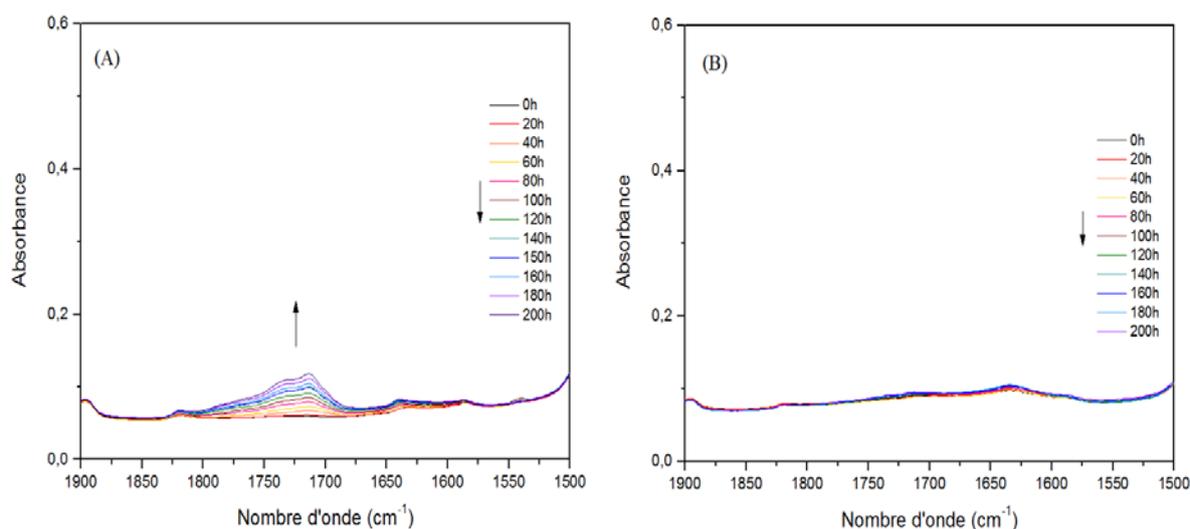


Figure 82 : Spectres infrarouge dans le domaine des carbonyles pour le PEbio (A) et PEbio stabilisé avec 1% d'acide phytique.

La Figure 83, montre l'évolution de l'absorbance à 1712 cm^{-1} en fonction du temps d'irradiation. Il apparaît clairement que 200h d'irradiation correspond au temps d'induction pour le mélange PE stabilisé avec de l'acide phytique. Car, les produits carbonyles ne sont détectés par l'infrarouge qu'après ce temps.

Dans le PE bio, l'acide phytique se révèle être un photo-stabilisant très efficace pour repousser la formation de produits d'oxydation carbonyles, et de ce fait protéger la matrice.

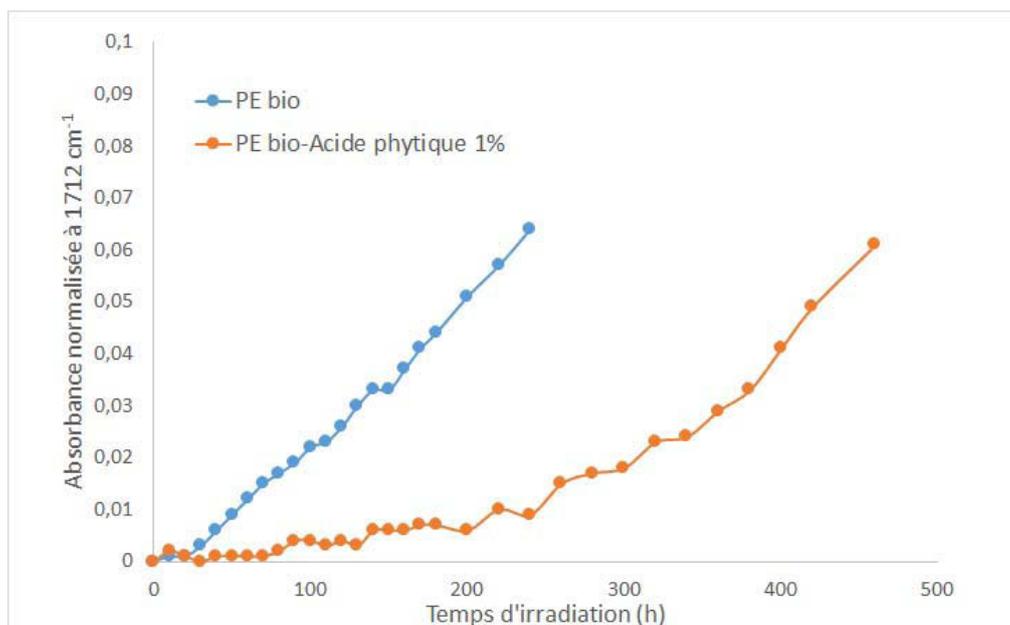


Figure 83 : Comparaison de l'absorbance à 1712 cm⁻¹, en fonction du temps d'irradiation de PEbio et PEbio stabilisé avec de l'acide phytique.

VI Conclusion

Dans ce chapitre, l'utilisation de la molécule d'acide phytique en tant que stabilisant naturel des polyoléfines a été explorée pour la première fois. Nous avons choisi de comparer son efficacité à deux antioxydants très connus, le naturel α -tocophérol très étudié et très performant au sein du polyéthylène, et le stabilisant commercial très largement ajouté au polypropylène et au polyéthylène, l'irganox 1010.

Au regard de la thermo-oxydation, l'antioxydant naturel a prouvé son efficacité à assurer la stabilisation du polypropylène, avec une plus grande efficacité que les antioxydants naturel α -tocophérol, et le commercial Irganox 1010. Son incorporation dans le polymère permet le maintien d'un meilleur niveau de propriété, dès les premières heures d'expositions à la thermo-dégradation, et ce grâce à son action efficace visant à ralentir les phénomènes moléculaires tels que les coupures de chaînes, qui transforment le polymère au cours de l'oxydation. L'acide phytique se révèle être aussi un excellent stabilisant vis à vis de la photo-oxydation, contrairement au α -tocophérol et à l'irganox 1010. L'acide phytique permet non seulement de ralentir le mécanisme de coupure de chaînes au sein de la matrice, mais aussi de repousser fortement l'apparition de produits d'oxydation.

L'étude de la variation de la concentration en additif par différentes techniques de calorimétrie, rhéologie, et spectroscopie, ont permis de conclure à sa réelle efficacité. A basse concentration, l'ajout de l'acide phytique dans la matrice polymère a pour effet de conserver un fort pouvoir de stabilisation face à la thermo-et photo-oxydation. Cette propriété est nettement valorisable pour des applications industrielles, car il est d'usage d'incorporer de petites concentrations en additifs au cours de la mise en œuvre.

L'étude de son potentiel antioxydant a été étendue au PE d'origine biosourcée, et permet de conclure une fois de plus sur l'efficacité de cette molécule. Les résultats prometteurs de l'acide phytique en tant que stabilisant naturel ouvre à la possibilité de l'utiliser dans d'autres matrices polyoléfiniques, mais aussi d'explorer son application dans d'autres polymères d'origine biosourcée tels que le PBS, l'Ecoflex, ou encore le PLA où ses propriétés ignifuges on fait l'objet d'étude^[177]. La combinaison de ses nombreuses propriétés peut permettre de répondre au besoin d'utiliser moins d'additifs dans les polymères.

Chapitre III :

Hydroxydes Doubles Lamellaires

fonctionnalisés antioxydants, comme

stabilisant naturel pour les

polyoléfines

I Introduction

Dans ce chapitre III, notre étude se tourne vers une approche originale utilisant les hydroxydes doubles lamellaires HDLs, fonctionnalisés avec des antioxydants comme photostabilisants des polyoléfines étudiés. Les HDLs possèdent de nombreuses propriétés largement valorisées dans la littérature, et l'addition de ces dernières avec de nouvelles propriétés stabilisantes représente ainsi une nouvelle voie d'innovation et de respect de l'environnement.

Le choix des hydroxydes doubles lamellaires paraît évident, compte tenu de leur voie de synthèse par chimie douce qui contribue à la limitation de leur impact environnemental. Les HDLs de cette étude sont synthétisés au sein de l'ICCF, grâce à l'expertise de la thématique « hydroxydes doubles lamellaires ». Parmi les nombreuses possibilités de synthèse et de composition chimique des feuillettes, nous avons choisi de nous intéresser aux feuillettes cationiques de type magnésium-aluminium, qui représentent une alternative très verte, et aux feuillettes cationiques « zinc-aluminium », qui sont reconnus pour leur propriétés anti-UV.

Si l'intercalation de stabilisants synthétiques ou d'absorbants UV non toxiques est une innovation récente,^[187-191] l'intercalation de l'acide phytique comme stabilisant UV n'a jamais été explorée. Seules ses propriétés ignifuges^[177] sous forme de sel de phytate, combinés aux propriétés des HDLs ont fait l'objet d'une étude récente.^[231] Dans le but de combiner les nombreux avantages liés à l'utilisation des HDLs et au potentiel stabilisant de la molécule d'acide phytique mise en évidence dans le chapitre précédent, nous proposons d'intercaler l'acide phytique sous sa forme de sel de phytate dans des structures HDLs Mg/Al et Zn/Al, afin d'en évaluer le comportement face à la photo-oxydation dans des polyoléfines. Le nano-composite ainsi formé, peut permettre de délivrer le stabilisant en fonction de son utilisation. Deux voies de synthèses des HDLs ont été explorées pour intercaler la molécule d'acide phytique entre les feuillettes, à savoir la coprécipitation directe et l'échange d'ions. Dans un premier temps, les propriétés des nanocomposites intercalés avec de l'acide phytique sont caractérisées, puis l'effet de la structure HDL sur la photo-oxydation du polypropylène est évalué.

II Caractérisation des Hydroxydes doubles lamellaires fonctionnalisés Acide phytique

1 Structure des nanocomposites d'acide phytique par DRX

Les mesures de diffraction de rayons X, permettent d'obtenir les diffractogrammes caractéristiques des hydroxydes doubles lamellaires (

Figure 84). Ces derniers donnent accès à deux principaux types d'informations, du fait de leurs structures rhomboédriques. A bas θ , les raies de diffraction des plans $(00l)$ renseignent sur la structure inter-lamellaire grâce au paramètre de maille c , et à haut θ , les plans $(hk0)$ sont reliés au paramètre de maille a , qui donne des renseignements sur la partie intra-lamellaire.

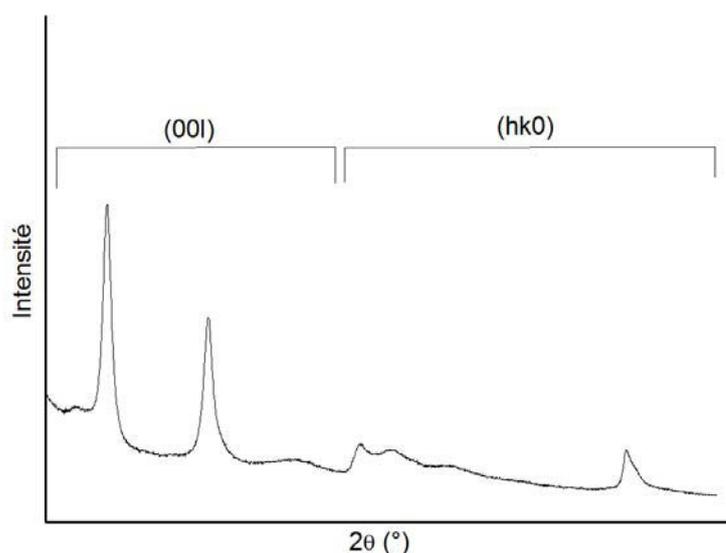


Figure 84 : Exemple de diffractogramme de rayons X

Le paramètre de maille c , défini l'axe d'empilement des feuillets, il dépend à la fois de l'épaisseur des feuillets et de la nature de l'anion intercalé. L'empilement des feuillets est identifiable grâce aux raies des plans $(00l)$. En effet, plus elles sont intenses et fines plus les feuillets sont empilés à longues distances suivant ces plans, dans le cas contraire des raies larges et peu intenses correspondent à un faible nombre de feuillets empilés. Ensuite la présence des harmoniques des plans $(00l)$ permet d'appuyer l'hypothèse d'une bonne cristallisation de la structure lamellaire, le long de l'axe d'empilement.

Un nanocomposite HDL bien cristallisé se caractérise aussi par un facteur de forme élevé. On le définit comme le rapport entre l'épaisseur du feuillet et la taille latérale, il renseigne sur la morphologie et la taille du cristal.

Le paramètre de maille a est relié à l'état de cristallisation intra-feuillet, il permet d'appuyer l'hypothèse de la répétition d'un même motif cristallin, le long de l'axe des feuillets.

Dans le cas d'une application comme stabilisant dans un polymère, il est préférable d'obtenir des structures lamellaires avec un facteur de forme faible. Un faible empilement favorise les zones de contact entre les feuillets et le polymère, pour que la molécule stabilisante puisse jouer son rôle au cours de la dégradation.

1.1 HDL synthétisé par coprécipitation

1.1.1 Feuilletés cationiques Magnésium-Aluminium

La synthèse des HDLs Mg/Al-Acide phytique par réaction de co-précipitation à pH constant et à température ambiante, a été effectuée selon un mode opératoire impliquant l'utilisation de sels précurseurs de nitrate de magnésium hexahydraté, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, et de nitrate d'aluminium nonahydraté $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, de rapport Mg/Al = 2. Les diffractogrammes de l'HDL Mg/Al-Acide phytique est représenté dans la Figure 85.

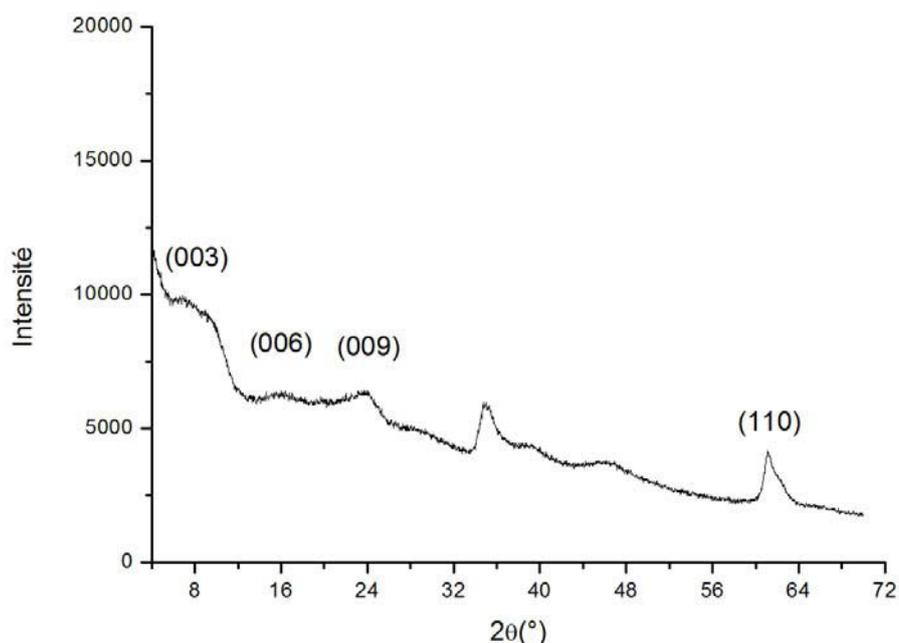


Figure 85 : Diffractogramme de Rayon X de l'HDL Mg/Al- Acide phytique

Une première observation permet d'identifier les raies caractéristiques de la structure rhomboédrique des HDLs, du fait de la présence de plans (001) et du signal à haut θ des plans (110) caractéristique de la structure intra-lamellaire. Les plans (003), (006) et (009) sont peu intenses et larges ce qui indique que le facteur de forme est faible. La présence des plans (110) prouve la création d'un motif cristallin qui se répète. Les résultats indiquent que l'intercalation de l'acide phytique a conduit à la création d'une structure HDL constituée de très faible nombre de plans empilés mais définis dans leur dimension latérale.

1.1.2 Feuilletés cationique Zinc-Aluminium

Pour synthétiser l'HDL Zn/Al-Acide phytique les sels précurseurs de nitrate de zinc hexahydraté $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, ainsi que le nitrate d'aluminium nonahydraté $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ont été utilisés avec un rapport Zn/Al = 2. Le diffractogramme de l'HDL obtenu avec la synthèse par co-précipitation est représenté Figure 86.

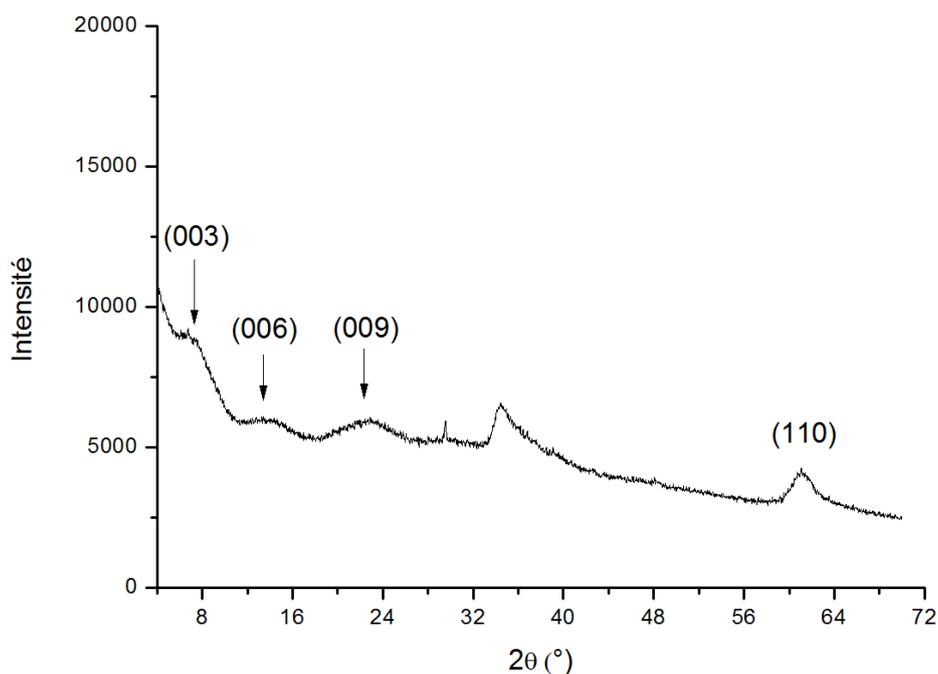


Figure 86 : Diffractogramme de Rayon X de l'HDL Zn/Al-Acide phytique

De la même manière que précédemment pour le système cationique HDL Mg/Al, les signaux caractéristiques de la structure HDL sont observés. Les plans (003) et harmoniques sont ici aussi peu intenses et larges, et les plans (110) sont bien définis. Ces observations indiquent que l'HDL Zn/Al-Acide phytique possède une structure analogue à l'HDL Mg/Al- Acide phytique. Notons qu'un pic très faible à 30° 2θ est observé, il

correspond à la diffraction des plans (100) du sel de nitrate de sodium NaNO_3 , qui s'est probablement formé lors de l'étape de murissement, au cours de la synthèse de l'HDL.

Ainsi la molécule naturelle d'acide phytique s'est bien intercalée dans les structures HDLs réalisées par synthèse de co-précipitation, formant ainsi des matériaux organique/inorganique de structures planaires peu lamellaires.

1.2 HDL synthétisé par échange d'ions

La synthèse par échange d'ions est réalisée à base d'un nanocomposite HDL de nitrate, elle-même préalablement synthétisée par co-précipitation.

1.2.1 *Structure Mg/Al*

Le diffractogramme de l'HDL Mg/Al- NO_3 est représenté Figure 87. Les raies des plans (003) et (006) sont très fines et intenses, le facteur de forme est élevé. Ce signifie que les feuillets sont empilés à longues distances suivant ces plans, ainsi l'HDL-Nitrate est très bien cristallisé selon l'axe d'empilement. Ce dernier point permet l'utilisation de cette structure comme nanocomposite d'échange.

Le diffractogramme de l'HDL Mg/Al-Acide phytique réalisé par réaction d'échange d'ions, est représenté dans la Figure 88. Il apparaît rapidement que l'on obtient un HDL mieux cristallisé selon l'axe d'empilement, que dans le cas de la co-précipitation directe. Les plans (001) sont plus visibles, même s'ils restent larges et moyennement intenses. L'HDL-Acide phytique est donc constitué de petits empilements.

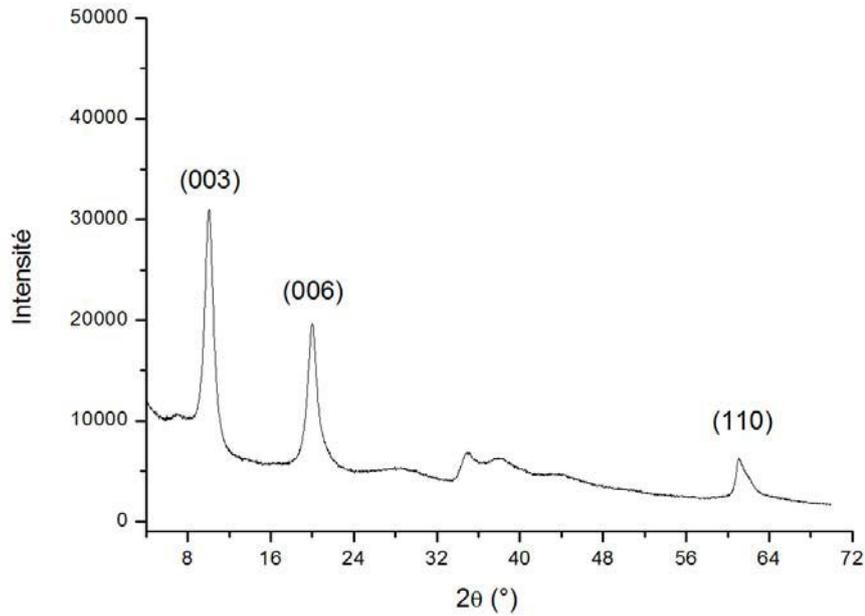


Figure 87 : Diffractogramme de Rayon X de l'HDL Mg/Al-NO₃.

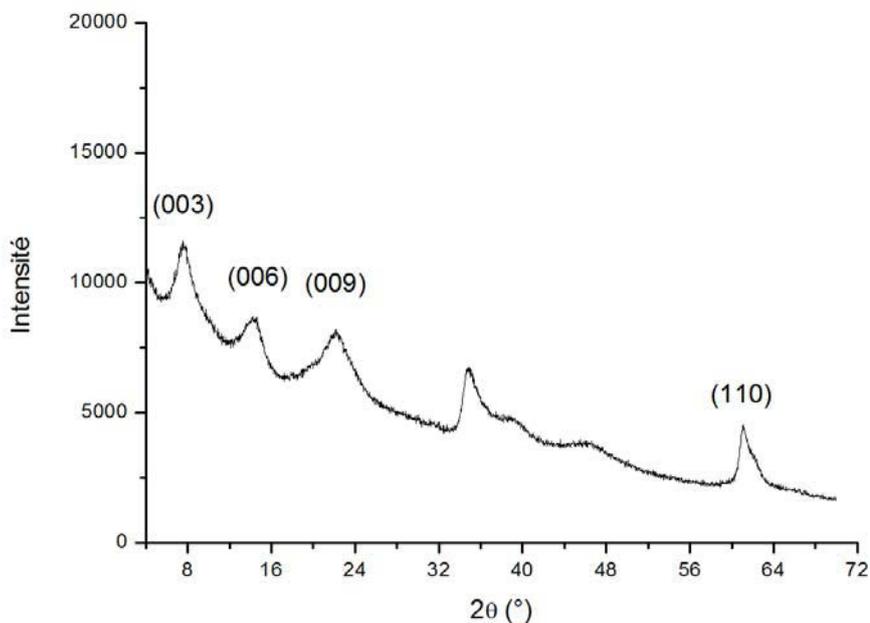


Figure 88 : Diffractogramme de Rayon X de l'HDL Mg/Al-Acide phytique réalisé par échange d'ions

1.2.2 Structure Zn/Al

Le diffractogramme de l'HDL-Zn/Al -NO₃ représenté dans la Figure 89, montre que l'intercalation par co-précipitation du nitrate entre les feuillets cationiques de Zn/Al aboutit à une structure extrêmement bien cristallisée. Le facteur de forme est élevé, on note la présence des pics fins et intenses des plans (003) et (006).

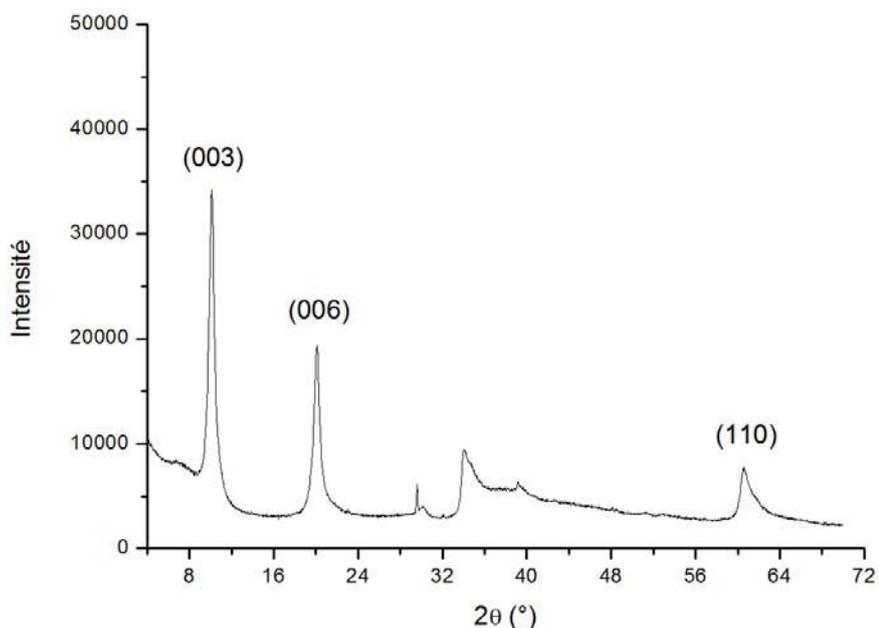


Figure 89 : Diffractogramme de Rayon X de l'HDL Zn/Al-NO₃.

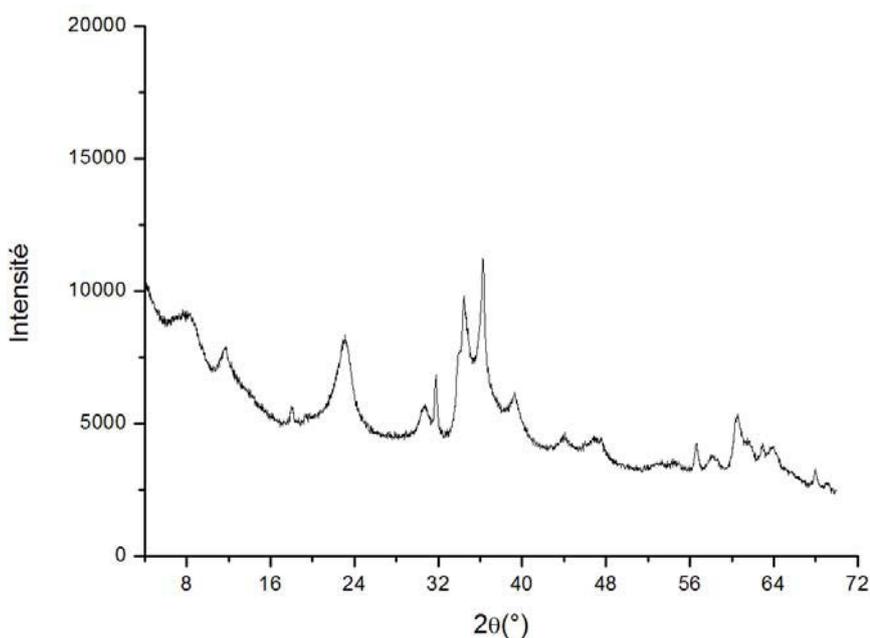


Figure 90: Diffractogramme de Rayon X de l'HDL Zn/Al-Acide phytique réalisé par échange d'ion

Cependant, l'intercalation de la molécule d'acide phytique par réaction d'échange d'ion, reporté dans la Figure 90, ne conduit pas à une structure HDL. En effet, l'absence de plans (001) témoigne de l'absence d'empilements caractéristiques aux HDLs. Il est possible que le zinc, du fait de son un effet chélatant, ait gêné l'intercalation de l'acide phytique. La matière obtenue peut être un intermédiaire dû à la déstructuration des feuillettes pendant

l'échange d'ions, et/ou un complexe formé avec le zinc. Ces hypothèses sont confortées par la présence de pics caractéristiques de l'oxyde de zinc ZnO, à 32°, 34° et 36° 2θ correspondant respectivement à la diffraction des plans (100), (002) et (101), identifiés grâce au fichier ICSD (identification de phases cristallisées).

1.3 Paramètres de mailles

La structure rhomboédrique des HDLs permet de déterminer les paramètres de mailles a et c , grâce à la distance inter-réticulaire d_{hkl} que nous déduisons des diffractogrammes grâce à la relation de Bragg^[232]. Les deux relations utilisées sont :

$$a = 2d_{110} \text{ et } c = 3d_{003}$$

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

λ est la longueur d'onde des rayons X, ici la source étant du cuivre $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$, θ le demi-angle de diffraction.

Les paramètres de maille des structures HDLs synthétisées par réaction de co-précipitation et par échange d'ions, sont reportés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Paramètre de maille des HDLs synthétisés acide phytique (PA) et nitrate (NO₃)

HDL-Anion	Angle 2θ ₀₀₃ (°)	d ₀₀₃ (nm)	c (nm)	Angle 2θ ₁₁₀ (°)	d ₁₁₀ (nm)	a (nm)
Mg/Al-PA co-précipitation	6,84	1,291	3,873	61,22	0,151	0,302
Zn/Al-PA co-précipitation	7,14	1,237	3,711	60,82	0,152	0,304
Mg/Al-PA échange d'ion	7,54	1,172	3,516	61,03	0,151	0,302
Mg/Al-NO ₃	9,97	0,889	2,667	61,20	0,151	0,302
Zn/Al-NO ₃	10,08	0,877	2,631	60,62	0,152	0,304

Le paramètre de maille a est identique pour les HDLs Mg/Al et de valeurs 0,302 nm alors que pour les HDLs Zn/Al la valeur de 0,304 nm. Ce résultat est normal car ce paramètre représente la distance inter-cation métallique des feuillet, et est donc dépendant de la nature du feuillet. En effet, le rayon cationique des cations divalents $r_{Zn^{2+}} > r_{Mg^{2+}}$.

Le paramètre c renseigne sur la distance inter-feuillets des HDLs selon l'axe d'empilement. La première observation est que par rapport aux HDLs-nitrate ce paramètre est presque 1,4 fois plus grand pour les HDLs-acide phytique, et oscille autour de 3,7 nm. Ceci est directement lié à la taille de la molécule d'acide phytique qui une fois intercalée augmente la distance entre les feuillets. Ce résultat constitue une autre preuve de l'intercalation de la molécule. Toutefois, nous observons que dans le cas des HDLs synthétisés par réactions de co-précipitation directes, cette distance inter-lamellaire est sensiblement plus grande que pour la synthèse par échange anionique. Ceci peut s'expliquer par un changement léger de la répétition du paramètre c , vu par les rayons X.

2 Composition chimique des HDLs par spectroscopie infrarouge

Les spectres FT-IR des HDLs de cette étude sont représentés dans la Figure 91. L'attribution des bandes de vibrations des structures Mg/Al-NO₃ et Zn/Al-NO₃ est reportée dans le Tableau 7.

Dans le cas des structures Mg/Al et Zn/Al intercalées avec l'anion nitrate, les bandes des vibrations caractéristiques sont observées. A commencer par les larges bandes de 3600 à 3000 cm⁻¹, correspondant à la vibration d'élongation des molécules d'eau à la surface et intercalée dans la structure HDL, suivies par les vibrations de déformation à 1622 cm⁻¹. A 1384 cm⁻¹, apparaît la bande de vibration d'élongation de la liaison N–O de l'anion nitrate. Dans le cas des feuillets constitués des cations métalliques Mg/Al, les bandes de vibrations d'élongation caractéristique des liaisons métal-oxyde sont présentes à 672 cm⁻¹, suivi de la bande de déformation à 447 cm⁻¹. Alors que dans le cas de feuillets Zn/Al, ces bandes de vibrations apparaissent respectivement à 612 cm⁻¹ et 426 cm⁻¹. Dans les deux cas, un signal à 825 cm⁻¹ que l'on attribue au disque de KBr, est observé sur le spectre infrarouge. Cette bande est due au nitrate de potassium produite par double décomposition des disques de KBr contenant des nitrates inorganiques.^[224]

Lorsque l'acide phytique est intercalé dans les feuillets Mg/Al, l'absorbance des bandes de vibration d'élongation des liaisons O–H est plus large car cette zone entre 3600 et 2500 cm⁻¹, peut être attribuée aux fonctions OH de l'eau contenue dans l'HDL à la surface et intercalées, mais aussi aux nombreuses liaisons O–H acides de l'acide phytique. Les vibrations de déformations de la liaison O–H de l'eau et de l'acide phytique apparaissent à 1642 cm⁻¹. Les vibrations associées aux feuillets Mg/Al sont présentes à 671 cm⁻¹ et 448 cm⁻¹.

¹. Dans ce spectre infrarouge, les bandes caractéristiques propres à l'acide phytique sont observées, telles que la bande intense de vibration d'élongation de la liaison P=O à 1120 cm^{-1} , celle de la vibration de la liaison P-O à 955 cm^{-1} , ainsi que les bandes à 855 et 790 cm^{-1} associées aux vibrations d'élongation des liaisons C-C du cycle inositol de l'acide phytique. Des bandes que l'on attribue à la présence de groupement nitrate dans l'HDL, montre une absorbance caractéristique à 1358 cm^{-1} . Cette observation indique que lors de la synthèse, des anions nitrate présents dans les sels précurseurs se sont intercalés dans la structures HDL.

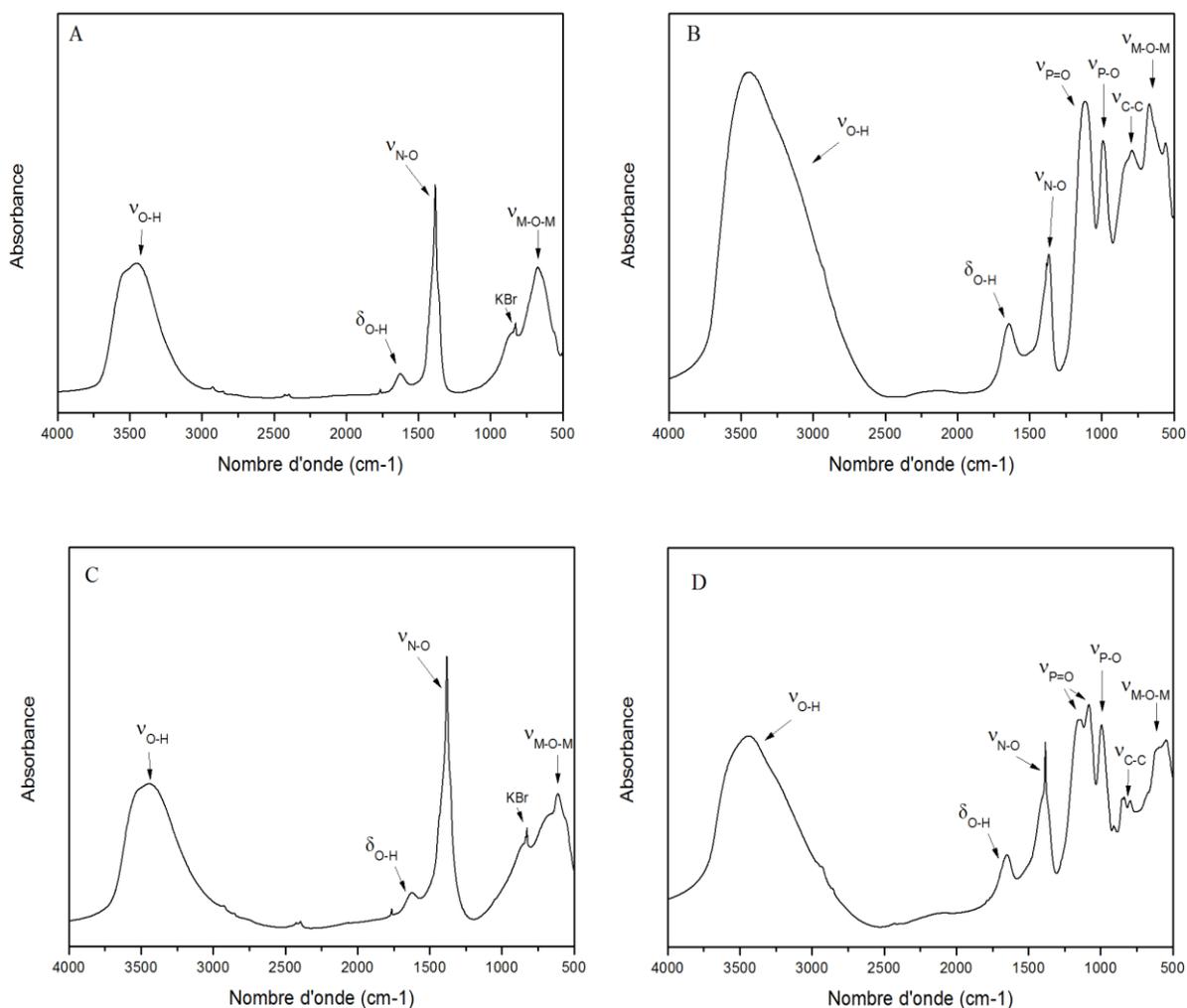


Figure 91 : Spectres infrarouge des hydroxydes doubles lamellaires Mg/Al-NO₃ (A), Mg/Al-Acide phytique (B), Zn/Al -NO₃ (C), Zn/Al-Acide phytique (D)

Tableau 7 : Attribution des bandes de vibrations (cm⁻¹) des spectres IR des HDL-NO₃

Vibrations (cm ⁻¹)		Attributions ^[102,224]
HDL-Mg/Al-NO ₃	HDL-Zn/Al-NO ₃	
3451	3444	O–H élongation de l'eau
1625	1622	H–O–H déformation de l'eau
1384	1383	N–O élongation des anions nitrates
825	825	KBr décomposition KNO ₃
672	612	M–O–M élongation feuillets cationiques métalliques
447	426	O–M–O déformation feuillets

Dans le cas de l'HDL Zn/Al-Acide phytique, les bandes caractéristiques de la vibration des feuillets cationiques Zn/Al sont présentes à 547 cm⁻¹ et 426 cm⁻¹. Les bandes de vibration de l'acide phytique sont aussi observées à 1151 et 1082 cm⁻¹, 993 cm⁻¹, et 835 et 795 cm⁻¹, correspondant respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons P=O, P–O, et des carbones inositols C–C de l'acide phytique. De la même manière que pour la structure Mg/Al, on observe que l'intercalation de la molécule d'acide phytique augmente la largeur de la bande d'absorbance associée aux groupements O–H de l'eau contenus dans la structure, mais aussi de l'acide phytique. On note aussi la présence des bandes de vibrations de déformation de O–H, à 1648 cm⁻¹, ainsi que la présence de groupements nitrate à 1384 cm⁻¹.

Le résumé des attributions des bandes de vibrations des spectres IR des HDL Mg/AL-Acide phytique et Zn/Al-Acide phytique, est reporté dans le Tableau 8.

De manière générale, la spectroscopie infrarouge indique que la molécule d'acide phytique est présente au sein de l'HDL. Il apparaît que dans les deux structures, l'intercalation d'anions nitrate a lieu en même temps que la molécule d'acide phytique. Cet anion permet de neutraliser le déficit de charge négative entre les feuillets, il s'agit d'une entente stérique entre la molécule chargée et invitée.

Tableau 8 : Attribution des bandes de vibrations (cm⁻¹) des spectres IR des HDL-Acide phytique

Vibrations (cm ⁻¹)		Attribution ^[102,224]
Mg/Al-Acide phytique	Zn/Al-Acide phytique	
3452	3442	O–H élongation de l'eau
1642	1648	H–O–H déformation de l'eau O–H déformation de l'acide phytique
1383	1384	N–O élongation des anions nitrates
1120	1151	P=O élongation acide phytique
	1082	C–O–P élongation acide phytique
991	993	P–O élongation acide phytique
790	835, 795	C–C élongation acide phytique
671	547	M–O–M élongation feuillet
448	426	O–M–O déformation feuillet

3 Analyse thermogravimétrique des systèmes HDLs

L'analyse thermogravimétrique des hydroxydes doubles lamellaires permet d'obtenir des informations sur le comportement thermique du nanocomposite, qui est fortement lié à la composition chimique et aux propriétés morphologiques.

La décomposition thermique des HDLs s'effectue généralement en 3 étapes ^[232,233] :

- 25-200°C : cette première étape correspond à la perte de l'eau confinée dans la structure et l'eau adsorbée à la surface.
- 200-400°C : cette seconde étape correspond à la déhydroxylation des couches brucites M(OH)₂ et est souvent combinée à la perte de l'anion.
- La dernière étape est la déhydroxylation et la décomposition de la structure hôte, qui mène à la cristallisation d'oxydes amorphes MO et M₂AlO₄.

En pratique, ces phénomènes sont difficiles à séparer, et peuvent interférer ou se superposer entre-eux. Les thermogrammes des HDL Mg/Al-acide phytique (C, D) et Zn/Al-acide phytique (E) sont représentés dans la Figure 92, ainsi que ceux des HDLs Mg/Al- nitrate (A) et Zn/Al-Nitrate (B) à titre de comparaison.

Dans le cas des HDLs intercalés avec l'anion nitrate, ces trois phénomènes sont clairement identifiables, notamment grâce à la courbe de dérivée. En effet celle-ci indique que pour l'HDL-Mg/Al-NO₃, la perte de l'eau de la structure s'effectue avant 200°C, avec un maximum à 107°C, puis la déhydroxylation des couches de type brucite est identifiée par un pic fin significatif à 372°C. En ce qui concerne l'HDL-Zn/Al-NO₃, ces mêmes phénomènes sont mesurés à 113 et 230°C, la déhydroxylation intervient plus tôt^[232]. La perte de l'anion s'effectue plus tard, autour de 500°C pour ces deux HDLs Nitrate.

Sur les thermogrammes des HDLs-acide phytique, les trois phénomènes de décomposition sont aussi observés. Notons que de manière globale, les pics endothermiques de la dérivée sont larges, ce qui signifie que plusieurs phénomènes se superposent. C'est le cas des deux premiers phénomènes de la décomposition.

Si la première perte est associée à la perte d'eau de 25 à 200°C, la forte perte juxtaposée peut-être associée à la déhydroxylation des couches brucites, mais aussi à la décomposition des groupes OH présents dans l'acide phytique, jusqu'à 400°C^[234]. Entre 450°C et 1000°C plusieurs phénomènes dus à la décomposition des groupes phytates suivie de l'élimination d'éléments carbonés de l'acide phytique^[234], mais aussi à la cristallisation d'oxydes stables dès 750°C, contribuent à la perte mesurée.

Les températures des différents phénomènes de décomposition sont résumées dans le Tableau 9, ainsi que les compositions chimiques des HDLs-acide phytique.

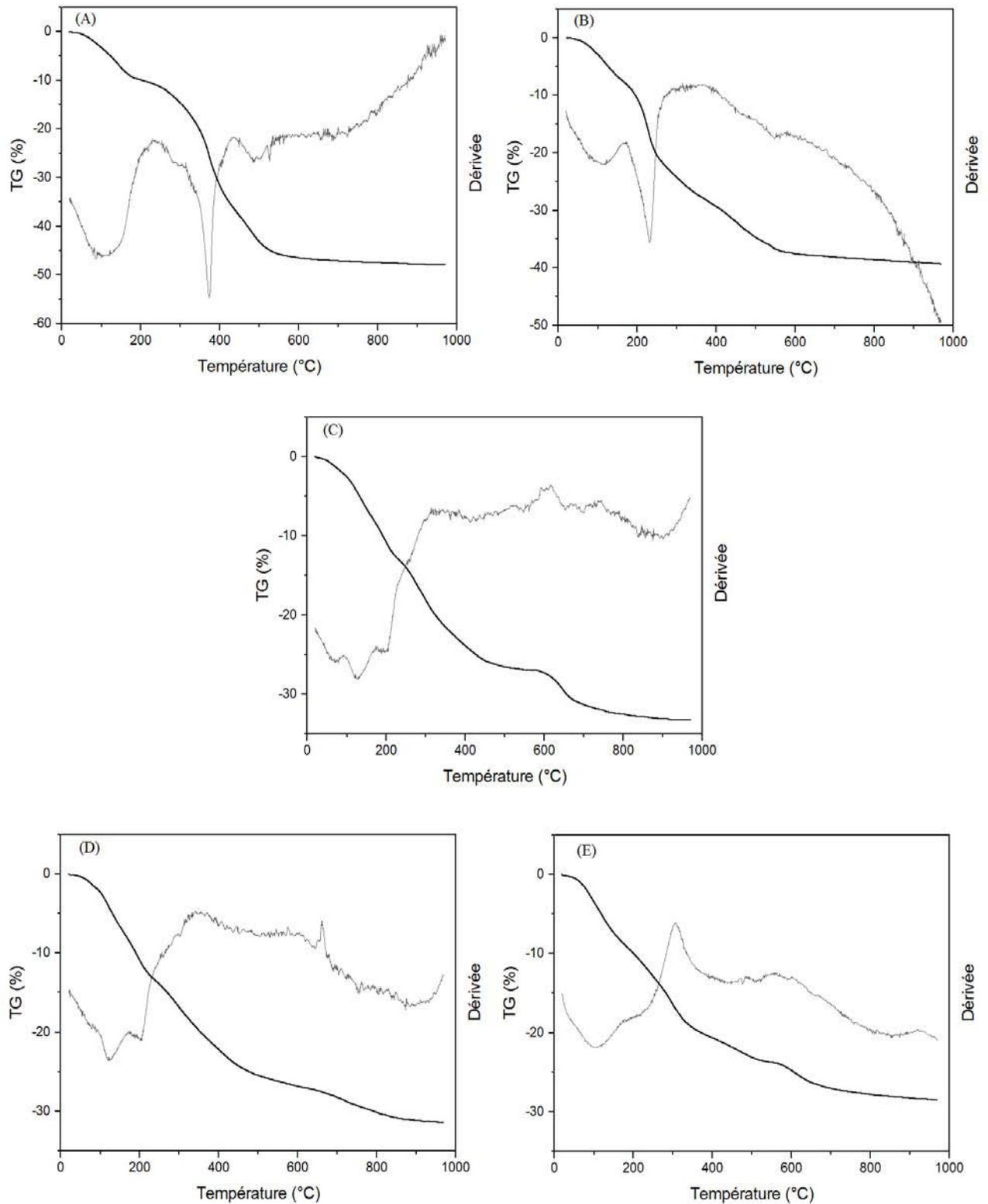


Figure 92 : Thermogrammes des HDL Mg/Al- Nitrate (A), HDL Zn/Al- Nitrate (B), HDL Mg/Al- acide phytique obtenus par échange d'ions (C), HDL Mg/Al-acide phytique (D) et Zn/Al-acide phytique (E) obtenus par coprécipitation.

Tableau 9 : Composition des HDLs et températures des thermogrammes

HDL-Acide phytique (PA)	Formule	Températures (°C)
Mg/Al- Acide phytique (éch)	Mg ₂ Al(OH) ₆ (PA) _{0,32.1,21} H ₂ O	70, 126, 190, 430, 655, 857
Mg/Al- Acide phytique (co)	Mg ₂ Al(OH) ₆ (PA) _{0,36.1,28} H ₂ O	120, 202, 452, 770, 854
Zn/Al- Acide phytique (co)	Zn ₂ Al(OH) ₆ (PA) _{0,74. 1,84} H ₂ O	103, 217, 450, 509, 765, 852

Par le calcul il est possible d'approximer les quantités de molécules d'eau et d'anion intercalées dans les structures. Pour cela on émet l'hypothèse qu'à 200°C, l'intégralité des molécules d'eau à la surface des feuillets ou intercalées ne font plus partie du matériau, et qu'à la température de 1000°C, le produit de décomposition thermique est composé d'oxyde amorphes de formulation générale M₂AlO_{7/2}. On obtient alors les deux relations suivantes :

$$n = \frac{\mathcal{M}_{\text{après perte d'eau}}}{\mathcal{M}_{\text{totale}}}$$

$$1 - \% \text{perte à } 1000^\circ\text{C} = \frac{\mathcal{M}[M_2AlO_{7/2}]}{\mathcal{M}[M_2Al(OH)_6] + x\mathcal{M}(A)}$$

Avec n la quantité d'eau, et x les anions intercalées, M le cation métallique (Mg, Zn).

Notons que le calcul de la quantité d'eau est dans ce cas problématique, car la perte d'eau n'est pas suffisamment isolée, et plusieurs phénomènes interfèrent.

Les approximations amènent à la conclusion que l'HDL Zn/Al contiendrait deux fois plus de molécules d'acide phytique intercalées dans la structure, que l'HDL Mg/Al. L'équation de l'électro-neutralité peut permettre de compléter les formules du Tableau 9, en approximant la quantité en anion nitrate.

$$(PA)_{\frac{1}{6}-y}^{-6} + (NO_3^-)_y = 1$$

La détermination de la structure des nanocomposites d'acide phytique par la mesure de la diffraction des rayons X, montre que la molécule s'est bien intercalée dans les structures

HDLs, et indépendamment de la méthode de synthèse dans le cas des feuillets de Mg/Al. Les structures obtenues sont composées de petits empilements, c'est la forme idéale pour favoriser les zones de contact entre les feuillets et le polymère, pour le matériau final. Grâce à l'analyse infrarouge et la thermogravimétrie, l'intercalation est confirmée et il apparaît que la méthode par co-précipitation est celle qui convient le mieux pour favoriser l'intercalation de la molécule d'acide phytique. De ce fait, la suite de l'étude se concentre sur les HDLs Mg/Al et Zn/Al réalisés par cette méthode.

III Effet de l'incorporation du nanocomposite dans du polypropylène

Les HDLs sont ajoutés au polypropylène PP à hauteur de 5% massique, au moyen d'un micro-compounder, à la température de 180°C, en 5 min. Leur incorporation peut engendrer des changements significatifs dans la structure, mais aussi dans les propriétés initiales du polymère. Par différentes méthodes, nous mesurons les propriétés de ces nouveaux matériaux.

1 Propriétés calorimétriques des mélanges polypropylène-nanocomposites

Les courbes de DSC représentées en Figure 93 montrent très peu de différences concernant la température de fusion T_f et de cristallisation T_c entre le PP et les PP-HDL-acide phytique 5%. En effet, la température de fusion T_f reporté dans le Tableau 10, reste de 165°C. Cependant, la cristallinité de la matrice polymère évolue lorsque l'HDL est ajouté. Initialement calculée à 43% pour le PP, dans le cas du composite PP-Mg/Al-acide phytique 5%, la cristallinité est de 36%, et dans le cas de PP-Zn/Al-acide phytique 5% à 41%. Ce phénomène de diminution peut s'expliquer par le fait que lors du refroidissement après la mise œuvre, la croissance cristalline du polypropylène a pu être entravée par la présence de certaines lamelles d'HDL.^[135] Dans le cas de l'HDL-Zn/Al la légère diminution de cristallinité s'explique par une meilleure dispersion du nanocomposite dans la matrice polymère.

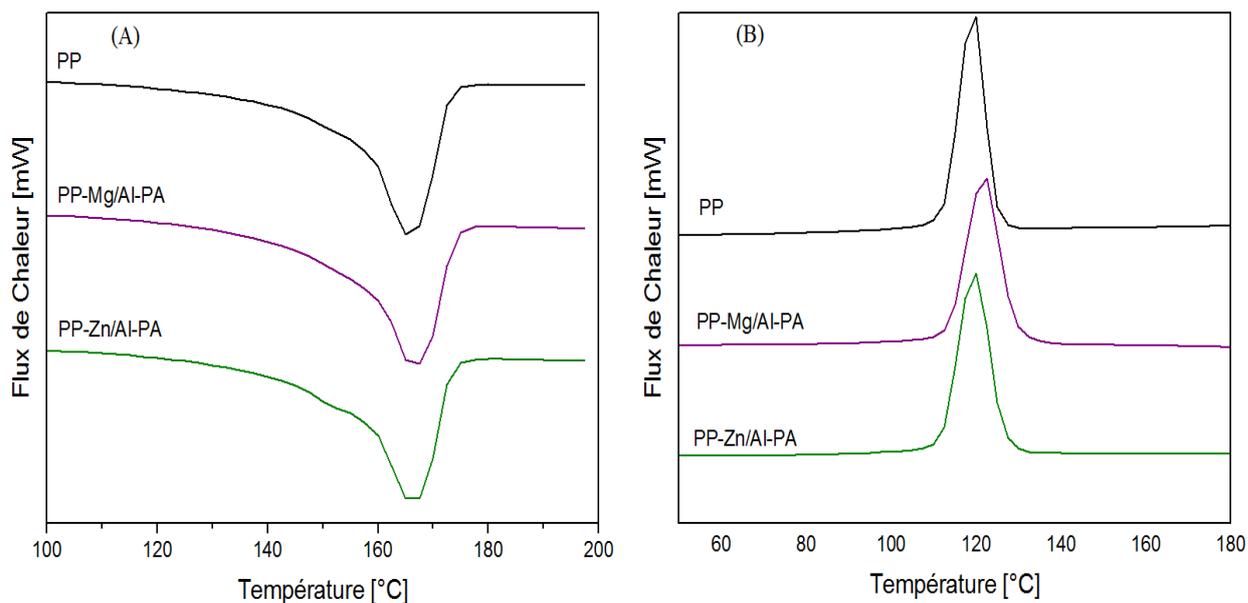


Figure 93 : Courbes DSC de fusion (A) et de cristallisation (B) du PP, PP-Mg/Al-acide phytique 5%, PP-Zn/Al-acide phytique 5%.

Tableau 10 : Caractéristiques calorimétriques des polypropylène-nanocomposites

	Tf (°C)	Tc (°C)	ΔH_f (J/g)	Xc (%)
PP	165,0	120,2	89,28	43%
PP-Mg/Al-PA 5%	165,7	122,5	74,66	36%
PP-Zn/Al-PA 5%	165,5	120,4	86,40	41%

ΔH_f du PP 100% cristallin = 207 J/g^[229]

2 Caractéristiques structurales des mélanges polypropylène-nanocomposites

2.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X des films de polymère et des mélanges extrudés permet d'obtenir des informations sur la structure, comme l'influence de l'incorporation des charges sur la cristallisation du polypropylène. Les diffractogrammes des rayons X sont reportés dans la Figure 94.

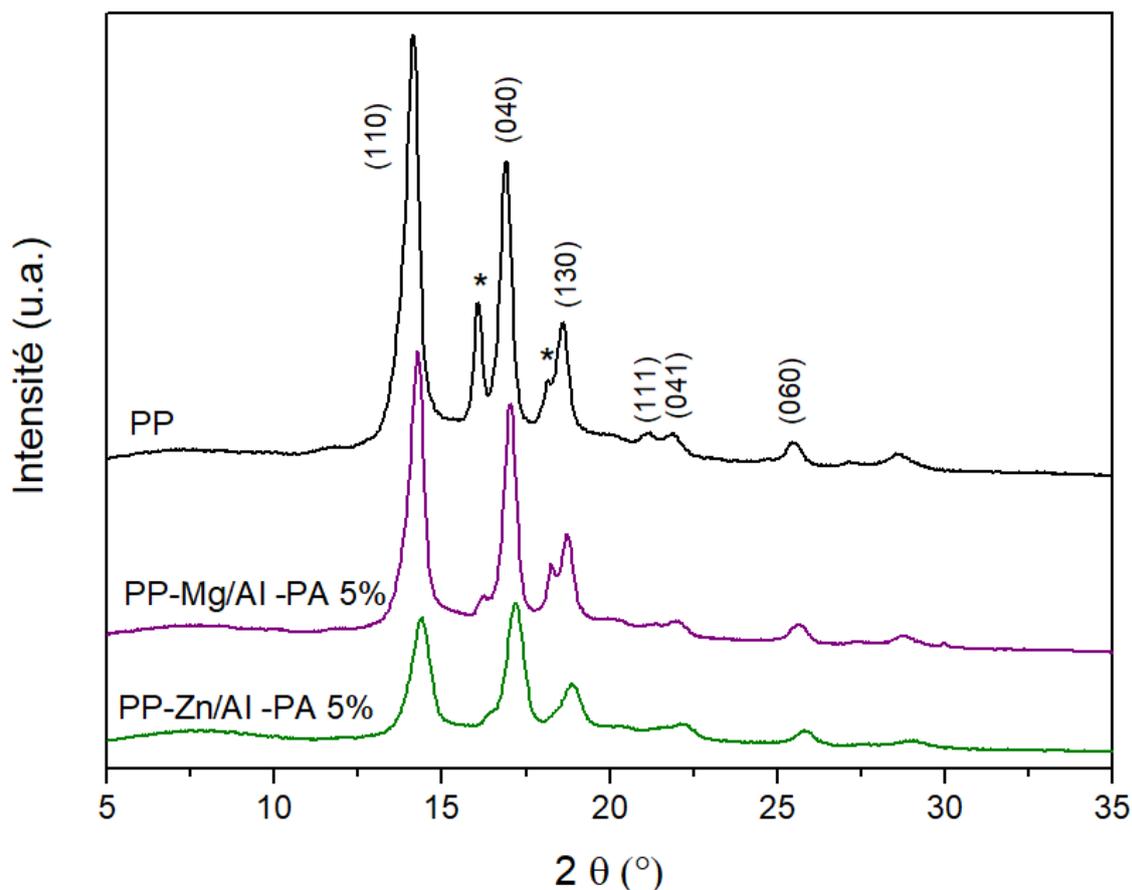


Figure 94 : Diffractogramme de rayon X de PP, PP mélangé avec les HDLs Mg/Al -acide phytique 5% et Zn/Al-acide phytique 5%.

Les diffractions des plans 00l des HDLs ne sont pas observées, ceci s'explique par la perte de la périodicité des empilements de l'HDL. Ce résultat suggère que les plaquettes de nanocomposites sont exfoliées et donc bien dispersées dans la matrice polymère. Dans le cas du PP seul et des PP-HDLs 5% les pics de diffractions correspondant au polypropylène isotactique de phase alpha sont observés à 14.1°, 17.0°, 18.7° thêtas. Nous notons aussi la présence de pics correspondants à la phase bêta à 16,1° et 18,2° thêtas, qui peuvent être créés au cours du processus d'extrusion. Pour les PP-HDLs l'ajout des charges semble favoriser la dominance des phases alpha.

Un léger décalage entre les pics de PP et PP-HDLs 5% de 0,2° est observé. Or il est très improbable que l'ensemble des pics de diffraction des plans (hkl), avec des dépendances différentes dans les indices de Millers puissent être décalés de la même façon. Vraisemblablement le décalage de l'ensemble du diffractogramme de rayon X peut s'expliquer par décalage de 0, généralement dû à une sur-épaisseur de l'échantillon.

2.2 Aspects spectroscopiques

Le spectre infrarouge du PP seul est comparé au PP contenant 5% d'HDLs dans la Figure 95. L'incorporation des HDLs n'engendre pas de transformation majeure du polymère, seule une différence apparaît dans la zone des hydroxyyles autour de 3450 cm^{-1} bien plus prononcée dans le cas de l'HDL-Mg/Al-acide phytique que dans l'HDL Zn/Al-acide phytique. Cette bande correspond à la vibration d'élongation des liaisons hydrogènes caractéristiques des fonctions OH de l'eau contenue dans la structure HDLs,

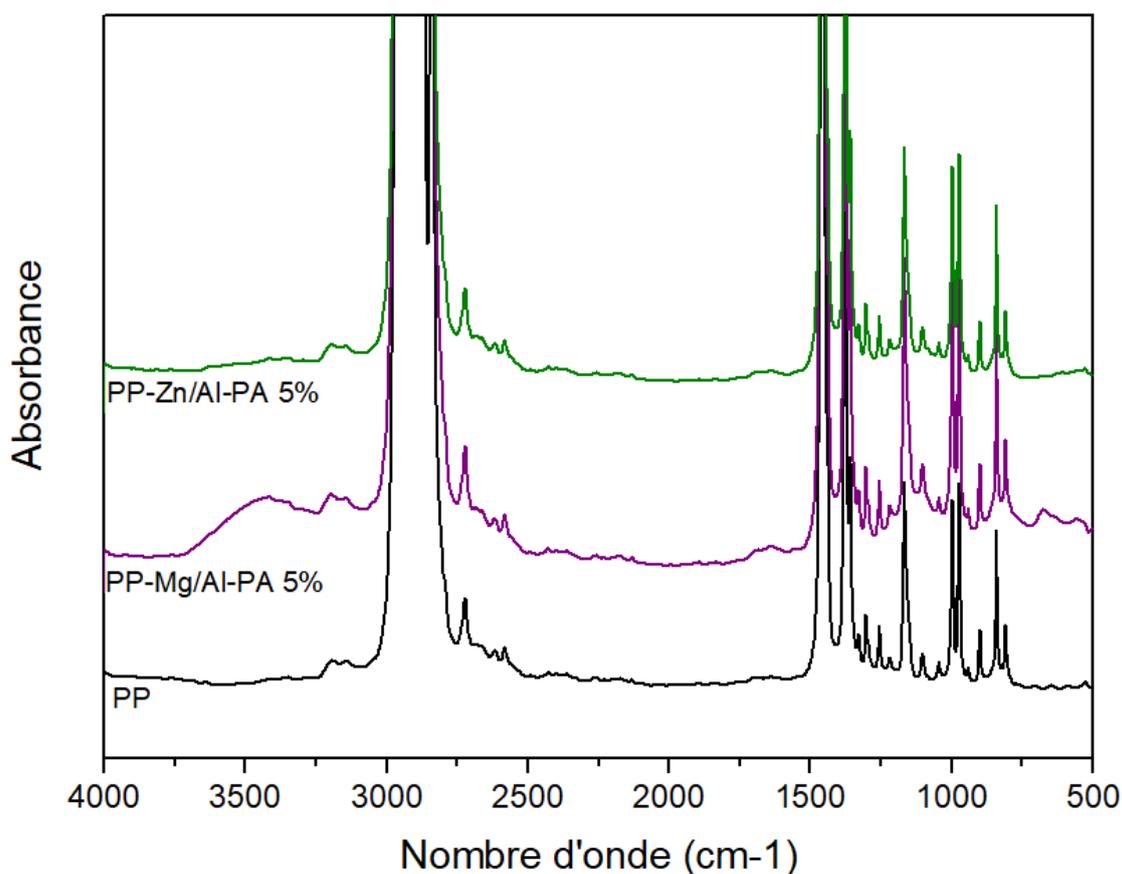


Figure 95 : Spectres infrarouge initiaux du PP et PP mélangé avec 5% d'HDLs

3 Influence des HDLs sur la viscosité à l'état fondu

L'analyse rhéologique fournit des informations indirectes sur l'état de dispersion des charges, ainsi que sur les possibles interactions du polymère et de la charge, en mesurant le comportement du mélange. Cette mesure indirecte a pour but de compléter les conclusions de la DRX et de l'infrarouge. Les diagrammes Cole-Cole permettent d'accéder à un fort degré

de sensibilité sur les transformations moléculaires qui ont lieu dans le matériau, particulièrement aux basses fréquences. En effet, à haute fréquence la réponse des charges du matériau sous contrainte paraissent statiques^[102], en conséquence leur influence est minimisée et le comportement de la masse fondue est uniquement lié à celle de la matrice polymère.

Les diagrammes Cole-Cole des mélanges PP-HDLs sont comparés aux PP dans la Figure 96.

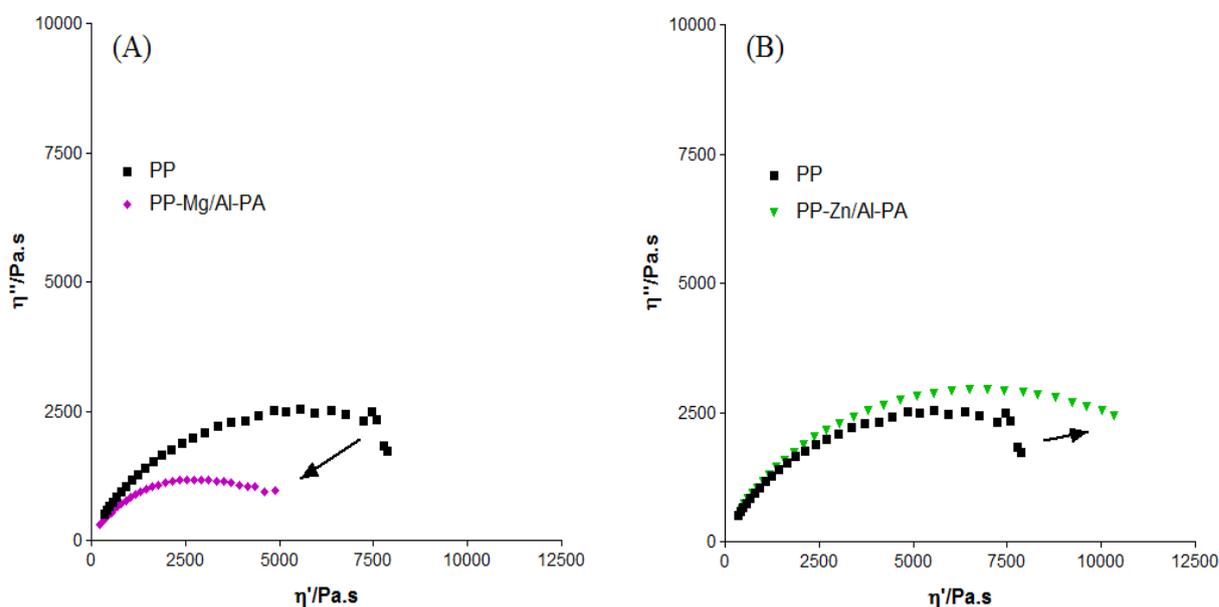


Figure 96 : Diagrammes Cole-Cole à 180°C, de t=0h de comparaison du PP seul avec PP-Mg/Al-acide phytique 5% (A), et PP-Zn/Al-acide phytique 5% (B).

Dans le cas de PP-Mg/Al-acide phytique 5%, l'incorporation de l'HDLs engendre clairement une perte de viscosité newtonienne. Ce résultat pourrait s'expliquer par un effet dégradant de la structure Mg/Al, qui se traduit par une coupure de chaîne.

Dans le cas du PP-Zn/Al-acide phytique 5%, la viscosité newtonienne du mélange augmente sensiblement, l'ajout de l'HDL induit un comportement de renfort, probablement grâce à de fortes interactions avec la matrice PP.

L'étude de l'influence de l'incorporation des structures HDLs dans le polypropylène révèle que l'ajout des charges engendre des modifications plus ou moins importantes sur la

structure et les propriétés des nouveaux matériaux nanocomposites. Malgré un traitement identique, il apparaît que du fait de sa dispersion dans le matériau l'HDL-Mg/Al-acide phytique influence plus sévèrement la cristallinité ainsi que la viscosité du mélange et possède même un effet dégradant, alors que dans le cas de l'HDL Zn/Al-acide phytique, l'exfoliation dans la structure et une bonne compatibilité, minimisent toutes deux la perte des propriétés initiales du polypropylène.

IV Etude de la photo-oxydation du polypropylène fonctionnalisé acide phytique

L'étude du comportement des mélanges polypropylène-HDLs Mg/Al-acide phytique 5% et Zn/Al-acide phytique 5%, au cours de la photo-oxydation, et en particulier la capacité de stabilisation de l'acide phytique incorporé dans la structure sont suivis par les phénomènes de coupure de chaînes en rhéologie. Le suivi de l'oxydation du polymère est assuré par l'étude de l'évolution de l'indice carbonyle par spectroscopie infrarouge.

1 Suivi rhéologique propriétés photo-stabilisante des HDLs-acide phytique

Les diagrammes Cole-Cole représentés en Figure 97 et Figure 98, montrent l'évolution de la matrice polypropylène chargée respectivement avec les HDL Mg/Al et Zn/Al sous conditions de photo-oxydation.

Les caractérisations de la matrice polypropylène et HDL-Mg/Al-acide phytique ont montré que cet HDL induit dès la mise en œuvre des transformations dans le polymère. Le diagramme Cole-Cole de photo-oxydation indique que le polymère subit des réactions de coupures de chaînes qui entraînent une forte chute de la viscosité newtonienne. Dans le cas du mélange PP-Zn/Al-acide phytique, les réactions de coupures de chaînes ont aussi rapidement lieu, provoquant une chute brutale des propriétés initiales dès 20h d'irradiation.

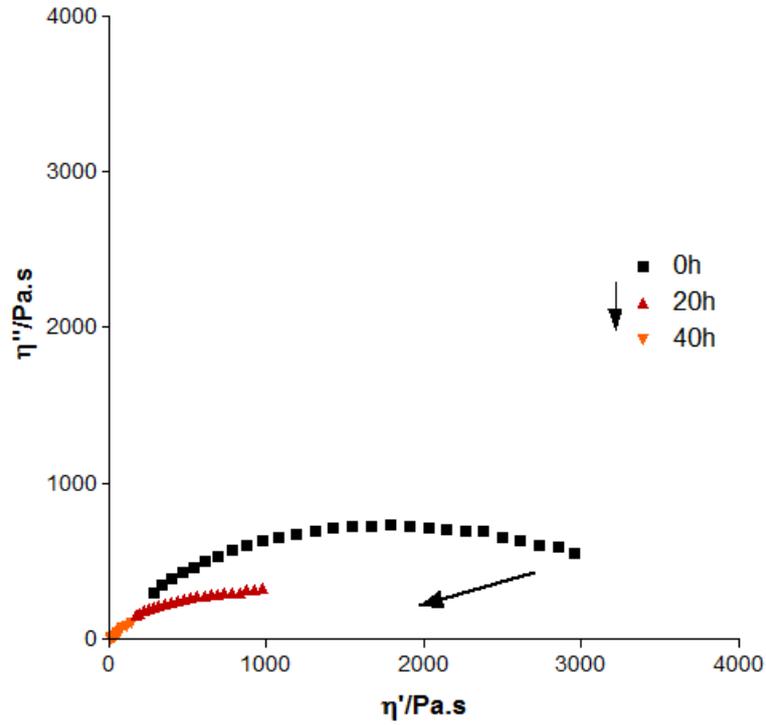


Figure 97: Diagramme Cole-Cole à 180°C, de photo-oxydation réalisé en SEPAP 12/24 à 60°C, du mélange PP-Mg/Al-acide phytique 5%

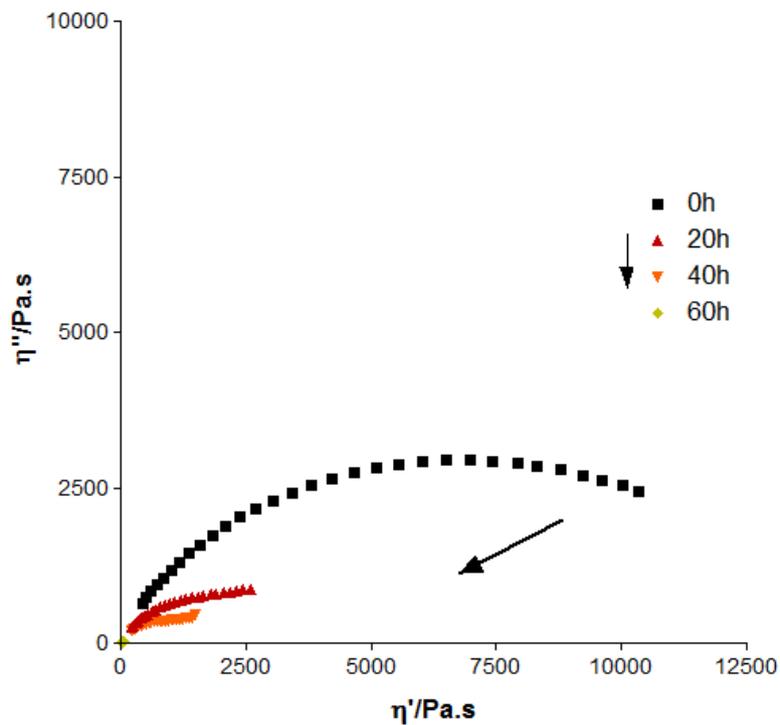


Figure 98 : Diagramme Cole-Cole à 180°C, de photo-oxydation réalisé en SEPAP 12/24 à 60°C, du mélange PP-Zn/Al-acide phytique 5%

Pour rappel, le PP seul soumis à ces mêmes conditions de photo-oxydation subit pour 20h d'irradiations une perte plus importante de viscosité. Dans les deux cas, il semble que le l'ajout de charge HDL a tendance à diminuer la chute de viscosité newtonienne. Ceci est d'autant plus vrai pour le mélange PP-Zn/Al Acide phytique 5%, dont le nanocomposite permettait dès la mise en œuvre de conserver un bon niveau de propriétés initiales du polypropylène. Le mélange fonctionnalisé stabilisant ralentit sensiblement le mécanisme de dégradation. L'exfoliation permet l'existence de nombreuses zones de contact entre le polypropylène et l'HDL, donc la molécule d'acide phytique a de forte chance de réagir contre les phénomènes d'oxydation.

Dans le cas du PP-Mg/Al 5%, l'action de frein à l'oxydation n'est pas représentative en raison du faible niveau de propriété de l'état initial, par rapport au polypropylène.

2 Suivi de l'indice carbonyle

Du point de vue de la spectroscopie infrarouge, nous nous concentrons sur le domaine des carbonyles, zone dans laquelle le polypropylène voit son absorbance augmenter avec l'apparition des photo produits d'oxydation bien connus, tels que acide carboxylique à 1712 cm^{-1} , d'ester à 1735 cm^{-1} , de γ -lactones à 1777 cm^{-1} .^[228]

Les spectres infrarouges de photo-oxydation des mélanges PP-Mg/Al-acide phytique 5% et PP-Zn/Al-acide phytique 5%, sont représentés respectivement dans la Figure 99 et Figure 100.

Pour un même temps d'irradiation totale de 160h, les produits d'oxydation sont détectés plus rapidement dans le cas du mélange PP-Mg/Al-acide phytique 5%, dès 40h d'irradiation la bande correspondant aux groupements acides carboxylique à 1712 cm^{-1} , engendrés par les coupures de chaînes du matériau, fait son apparition. Dans le cas de PP-Zn/Al-acide phytique 5%, cette bande n'apparaît qu'au bout de 60h d'irradiation.

Pour rappel, la détection des produits d'oxydation du PP seul a lieu après 40h d'irradiations. Ainsi les résultats indiquent, que le mélange PP-Zn/Al-acide phytique 5% ralentit plus efficacement l'apparition des photo-produits d'oxydation.

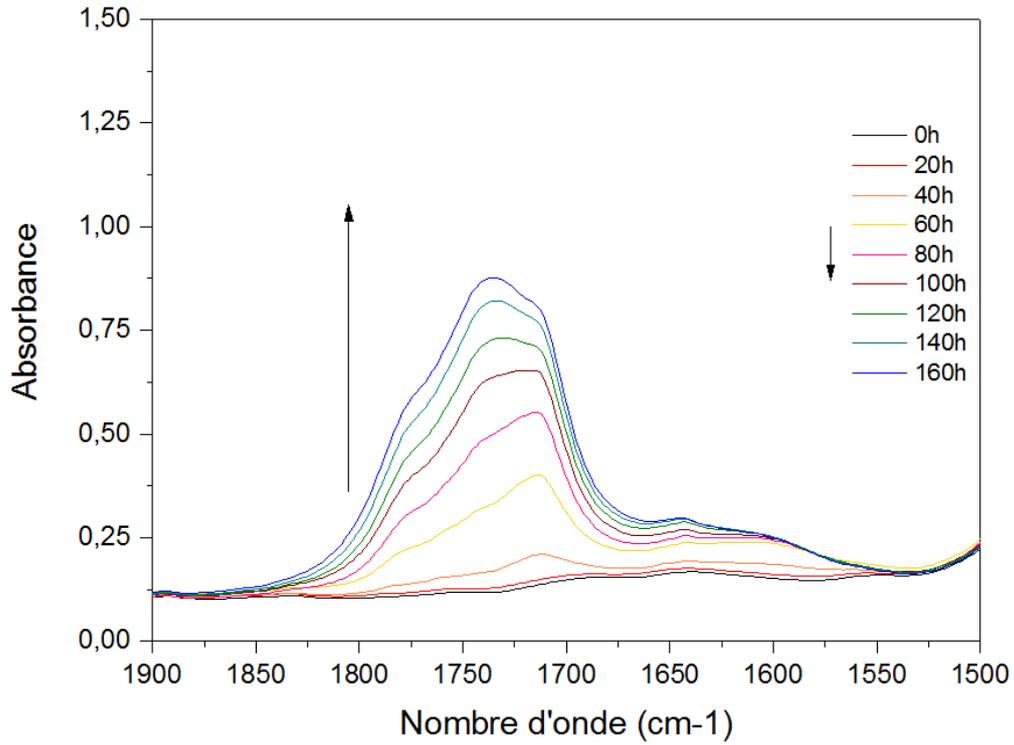


Figure 99 : Spectres infrarouge de photo-oxydation réalisé en SEPAP 12/24 à 60°C, du PP-Mg/Al-acide phytique 5% de 0 à 160h

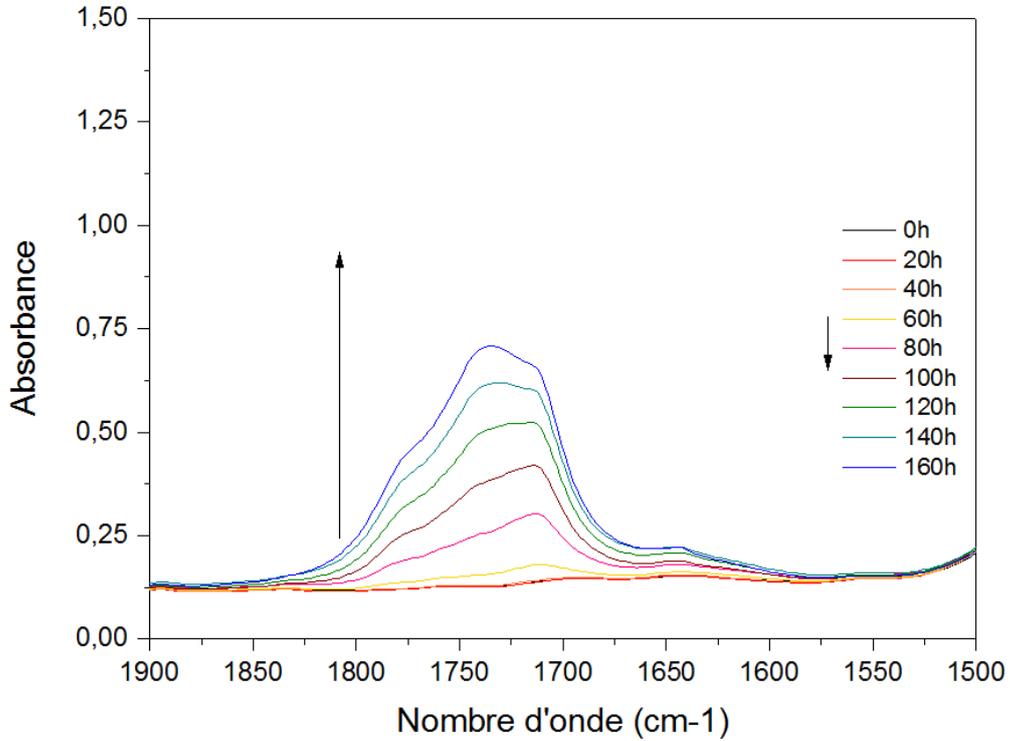


Figure 100 : Spectre infrarouge de photo-oxydation réalisé en SEPAP 12/24 à 60°C, du PP-Zn/Al- acide phytique 5% de 0 à 160h

L'absorbance à 1712 cm^{-1} en fonction du temps d'irradiation est représentée en Figure 101, et permet de comparer l'efficacité des nanocomposites fonctionnalisés acide phytique à ralentir l'oxydation du polypropylène.

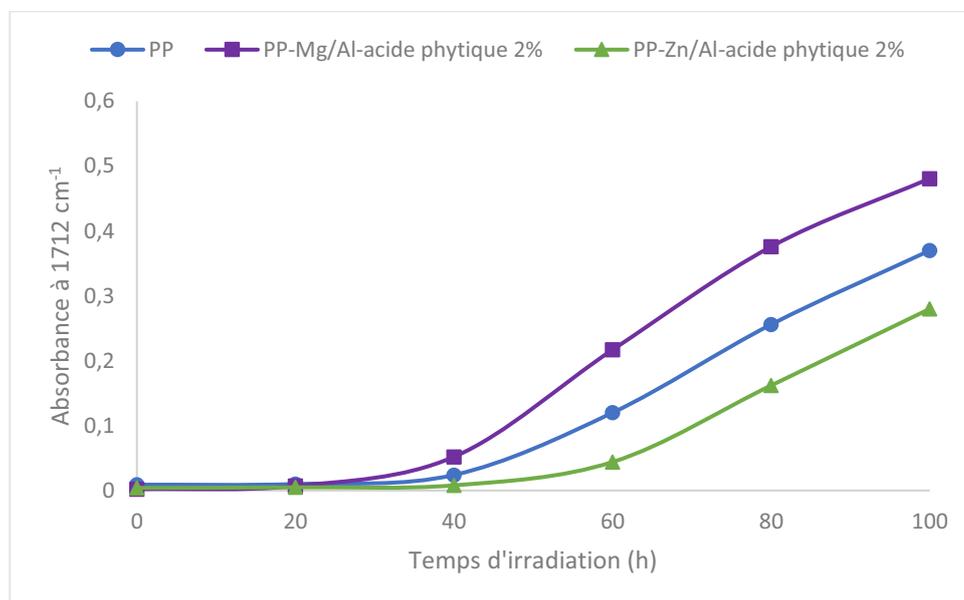


Figure 101 : Absorbance à 1712 cm^{-1} en fonction du temps d'irradiation PP et PP-Mg/Al-acide phytique 5% et Zn/Al-acide phytique 5%

Dans le cas du mélange PP-Mg/Al-acide phytique, il apparaît clairement que le nanocomposite a un effet dégradant sur l'irradiation à long terme du polypropylène, car les produits d'oxydation apparaissent plus rapidement dans ce mélange. Concernant le mélange PP-Zn/Al-acide phytique, l'apparition des produits d'oxydation est repoussée. La molécule d'acide phytique intercalée, joue son rôle antioxydant.

Les mesures de spectroscopie infrarouge et de rhéologie, montrent que l'acide phytique, même intercalé assure la stabilisation de la polyoléfine.

3 Efficacité du sel de phytate

Sous de mêmes conditions de photo-oxydation, nous constatons que l'acide phytique intercalé dans la structure HDL ne montre pas la même capacité de stabilisation du polypropylène, que l'acide phytique directement ajouté dans le polymère comme le prouve le chapitre précédent. Une hypothèse est que la quantité d'acide phytique contenu dans l'HDL, est inférieure à la quantité qui a été directement dispersée dans le polymère, dans le chapitre précédent. Or avec le calcul des approximations de structure, ainsi que la quantité d'HDL incorporée dans la matrice polymère, cela est peu probable.

De ce fait, cette capacité de stabilisation peut aussi être liée au sel de phytate, que nous avons intercalé. La Figure 102, permet de comparer l'évolution de l'absorbance à 1712 cm^{-1} au cours de la photo-oxydation du PP seul, PP stabilisé avec le sel de phytate à hauteur de 2%, et PP-stabilisé avec l'acide phytique à 2%.

Il apparaît clairement que l'acide phytique sous forme de sel de phytate ne présente pas la même efficacité de stabilisation que son homologue acide. Alors que le premier repousse l'apparition des produits de photo-oxydation d'une vingtaine d'heures, l'acide phytique lui repousse d'une centaine d'heures.

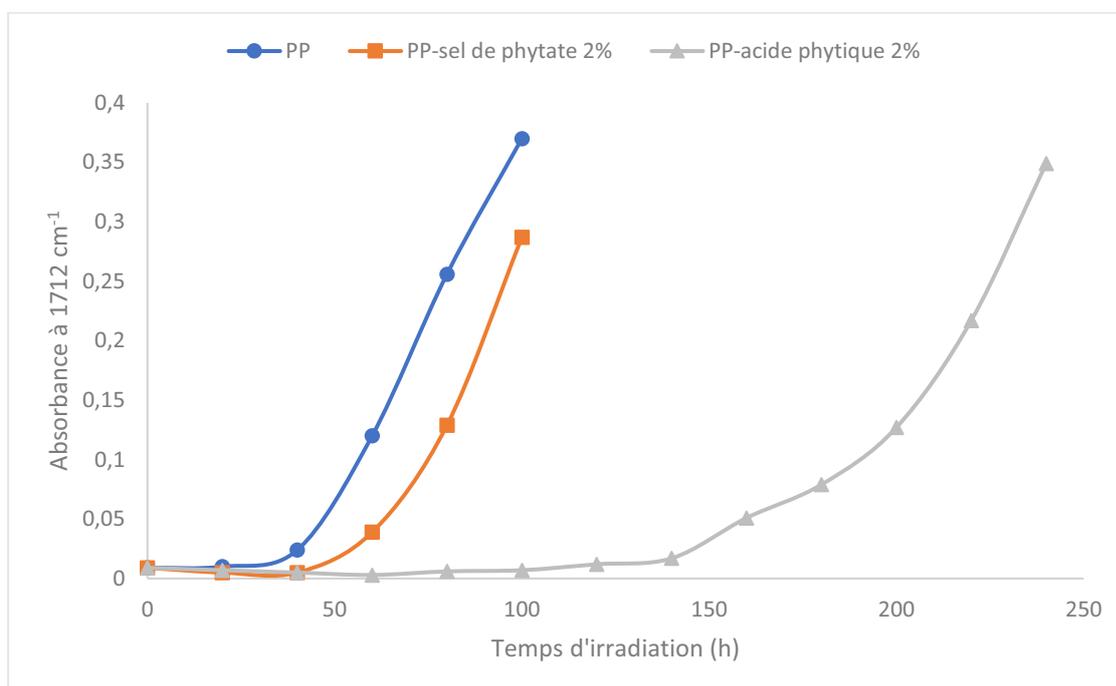


Figure 102 : Comparaison des absorbances à 1712 cm^{-1} en fonction du temps d'irradiation en SEPAP 12/24 à 60°C , du PP seul, PP-stabilisé avec du sel de phytate à 2%, PP stabilisé avec de l'acide phytique à 2%

V Conclusion

Dans cette étude nous avons expérimenté une approche innovante, qui consiste à utiliser une structure HDLs fonctionnalisée avec un stabilisant biosourcé. Deux nanocomposites de type brucite ont été synthétisés par différents procédés, et leur structure, ainsi que leurs propriétés stabilisantes au sein du polypropylène ont été comparées. Du point de vue de la structure, la diffraction des rayons X a montré que les synthèses menaient à des nanocomposites HDL-Mg/Al ou Zn/Al constituées d'un faible nombre de plans empilés, idéales pour une bonne incorporation et un bon contact dans le polymère.

Les mélanges polymères et matrices HDLs, ont montré dès l'état initial que l'ajout de charges a engendré des changements et des différences de structure qui se sont révélés déterminants dans le processus de vieillissement des mélanges. En revanche, l'état d'hydratation différent entre les deux charges, ajoute un facteur supplémentaire possible pour la dégradation. N'ayant que des traces faibles en eau, la structure Zn/Al est en forte interaction avec le PP, et conduit à un renfort. Par contre, pour la structure Mg/Al, la présence d'eau est combinée à une faible dispersion, possède un effet dégradant. Il est donc difficile de conclure directement à un quelconque effet de la nature des feuilletts sur l'efficacité de la stabilisation. Toutefois le système Zn/Al s'est révélé être efficaces à ralentir l'oxydation du polypropylène.

Conclusion Générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans le contexte identifié de la nécessité de développer des nouveaux matériaux polymères dits « Ecofriendly ». Le développement de ces polymères plus « verts » intéresse les industriels qui posent la question de leur formulation dans le but de réduire l'impact environnemental, et de répondre ainsi au besoin des consommateurs. De nombreuses recherches se sont orientées sur différents aspects du cycle de vie, en proposant la formulation de polymères biosourcés ou non, biodégradables ou non. La préoccupation majeure qui représente un véritable challenge, est d'obtenir un excellent niveau de propriétés mécaniques et le maintien de celles-ci en cours d'usage, car cela permettrait d'étendre l'utilisation de ces biomatériaux.

Nous sommes convaincus que la formulation de nouveaux matériaux polymères exige d'utiliser des stabilisants « verts ». Nous avons ainsi engagé une étude spécifique, dans le but d'élaborer des additifs, eux même respectueux de l'environnement capables d'assurer la stabilisation du polymère au regard du cycle de vie. Nous avons attaché une attention particulière à la valorisation de la biomasse, et aux déchets ou sous-produits des industries agro-alimentaires, qui sont potentiellement riches en antioxydants. Les approches étudiées ont permis d'obtenir des résultats très prometteurs.

La première est une proposition innovante qui consiste à utiliser un cocktail de polyphénols issu du thé vert ou des sous-produits de l'industrie vinicole, et d'en évaluer l'activité stabilisante au sein d'une matrice bien connue de polypropylène. Outre la valorisation de résidus, l'avantage de cette voie originale est de réduire toutes les étapes nécessaires à l'extraction et à la purification d'un composé en particulier, et donc de préserver des coûts concurrentiels. La méthode d'extraction verte par procédé micro-ondes a permis d'obtenir des mélanges complexes riches en polyphénols, révélés par les différentes techniques de caractérisation utilisés. Ces derniers incorporés au polymère, ont tout de suite montré leurs capacités de stabilisation. L'activité antioxydante des cocktails a été évaluée dans du polypropylène au regard des conditions de thermo- et photo-oxydation. Au moyen de la rhéologie, nous avons pu obtenir une vision claire sur les changements moléculaires engendrés par la dégradation thermo- et photo-oxydante de la matrice PP. Cela nous a permis de conclure positivement sur l'efficacité de ses cocktails à ralentir les mécanismes de coupures de chaînes de ce polymère. La spectroscopie infrarouge, a permis de conclure sur l'efficacité des cocktails à prévenir l'apparition des produits d'oxydation. Globalement les

cocktails de polyphénols ont permis d'obtenir de très bons résultats quant à leur potentiel utilisation dans du polypropylène, les extraits issus du thé se sont révélés plus efficaces du fait de leur teneur plus riche en polyphénols. Cependant, la diversité d'origine de marc de raisin, de thé, ainsi que la diversité du procédé d'extraction verte peuvent permettre d'aboutir à d'autres résultats prometteurs quant à l'utilisation de ses cocktails, notamment dans d'autres matrices polymères.

La seconde approche rejoint la voix classique qui consiste à employer une molécule à fort potentiel antioxydant pour améliorer la stabilité du polymère. L'originalité de cette approche est qu'elle permet la valorisation d'une molécule : l'acide phytique, issu du sous-produit majoritaire de l'industrie du blé, le son. L'acide phytique joue un rôle protecteur dans les graines et est utilisé comme additif alimentaire, mais commence seulement à être étudié pour l'industrie du polymère. Cette étude est la première à s'intéresser au potentiel stabilisant de l'acide phytique dans les polymères au regard des conditions de thermo-et photo-oxydation. Son efficacité a été comparée à deux antioxydants très connus, l'antioxydant naturel α -tocophérol qui a fait l'objet de nombreuses études dans la littérature, ainsi qu'à l'irganox 1010 un stabilisant commercial largement utilisé dans les polyoléfines PP et PE. Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'évolution de la structure moléculaire et à la capacité à freiner les phénomènes de la dégradation des polyoléfines. Les résultats sont spectaculaires, l'acide phytique a prouvé son efficacité à assurer la stabilisation du PP vis-à-vis de la thermo- et la photo-oxydation, avec des propriétés qui surpassent celles de l' α -tocophérol et de l'irganox 1010. En permettant un maintien d'un meilleur niveau de propriétés au cours de la thermo-oxydation, et en ralentissant de manière considérable les mécanismes de coupures de chaînes et l'apparition de produits d'oxydation. Par différentes techniques calorimétriques, rhéologiques et spectroscopiques, nous avons pu conclure à son réel pouvoir de stabilisation, et ce même à basse concentration. Son application dans la matrice biosourcée de polyéthylène bio, et les résultats prometteurs en tant que stabilisant naturel pour celle-ci, ouvre des perspectives quant à son utilisation pour de nombreuses autres matrices biosourcées.

La troisième voie est une approche innovante, dans laquelle nous proposons l'utilisation de nanocomposites hydroxydes doubles lamellaires HDLs, fonctionnalisés avec les stabilisants biosourcés. L'objectif est de pouvoir combiner les propriétés liées à l'utilisation des structures HDLs, aux propriétés stabilisantes de la molécule biosourcée intercalée. C'est une innovation assez récente qui n'a pas encore fait l'objet d'étude avec des antioxydants d'origine biosourcés. Dans cette étude nous avons choisi d'utiliser de combiner les propriétés antioxydantes remarquables de l'acide phytique, aux propriétés des structures HDL-Mg/Al et Zn/Al. Différentes méthodes de synthèse ont été envisagées, et ont permis d'aboutir à des structures idéales pour une bonne incorporation dans les matrices polymères, à savoir peu cristallisées avec des petits empilements. Cependant l'étude des propriétés initiales des nouveaux matériaux polymères nanocomposites « verts » a montré que la qualité de la dispersion, ainsi que la nature des feuillets engendrent des modifications plus ou moins importantes. L'étude du comportement à la photo-oxydation, a permis de révéler un effet de l'HDL, et une meilleure efficacité du nanocomposite Zn/Al-acide phytique. Ces résultats sont prometteurs pour une utilisation de composites fonctionnalisés stabilisants, qui pourraient combiner les propriétés stabilisantes de l'acide phytique, mais aussi les récentes propriétés ignifuges qui lui ont été découvertes. Cette étude peut s'étendre à d'autres matrices polymères.

Ce projet met en évidence le fort potentiel des molécules et composites d'origine biosourcés à pouvoir répondre au besoin identifié de formulation et de maintien des propriétés des polymères en conditions d'usages. La valorisation de la biomasse est un atout incontestable, qui outre le fait de représenter un bon argument de vente, répond aux attentes sociétales et permet de préserver de coût concurrentiel. C'est un enjeu économique et environnemental important.

Perspectives

I Application d'un cocktail stabilisant d'extrait de son de blé

A l'image du chapitre I, la voie de l'utilisation d'un cocktail issu du son de blé directement incorporé au polymère est envisageable et offre des perspectives innovantes. En effet, cette voie a l'avantage de réduire les éventuels coûts d'extractions de l'acide phytique, ou d'envisager des voies d'extractions encore plus « vertes ». De plus un cocktail, peut contenir différents composés comme la lignine, qui a déjà montré des propriétés stabilisantes dans les polyoléfines^[143,145], ou d'autres composés phénoliques du son.

Les spectres infrarouges de la photo-oxydation du PPna et du PPna dans lequel un extrait de son de blé a été incorporé à 2%, sont reportés en Figure 103. Le potentiel à ralentir la dégradation du polypropylène est assez prometteur. L'apparition des produits d'oxydation est ralentie avec l'ajout de cet extrait.

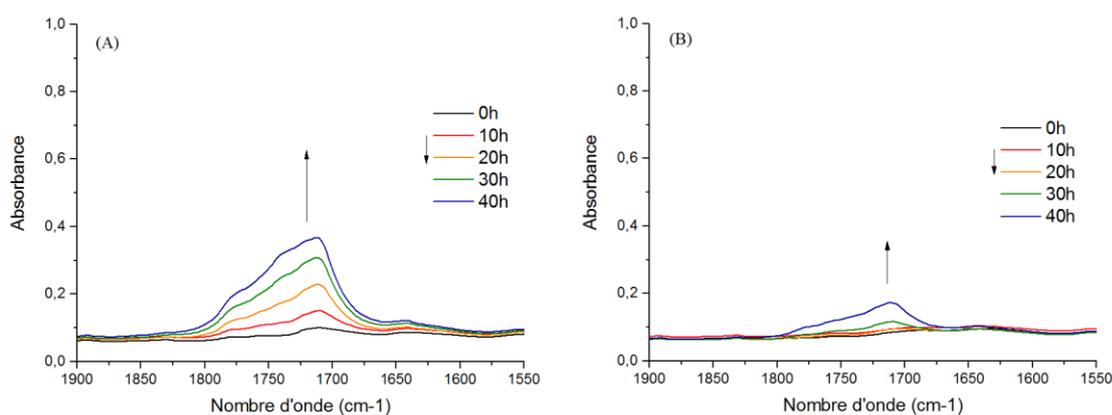


Figure 103 : Spectres Infrarouge de photo-oxydation du PPna et Ppna-extrait de son

II Application de l'acide caféique dans le polypropylène

Au cours de ce travail de thèse, l'étude des propriétés thermo-stabilisantes de la molécule d'acide caféique a été effectuée. C'est un composé organique phénolique naturellement présent dans toutes les plantes, et qui possède au même titre que la vitamine E un potentiel valorisable.

Cette molécule d'origine naturelle montre des propriétés de thermo-stabilisation supérieures à celle de la vitamine E, et proches de celle de l'acide phytique pour repousser l'oxydation. Ce qui est confirmé par l'étude du temps d'oxydation induit OIT, reportée dans

la Figure 104. Cependant, même s'il contribue à ralentir les mécanismes de coupures de chaînes en thermo-oxydation, l'acide caféique ne contribue à la photo-stabilisation du polypropylène, comme le montre la Figure 105,

Néanmoins, ces résultats ouvrent des perspectives quant à son potentiel thermo-stabilisant dans d'autres polyoléfines.

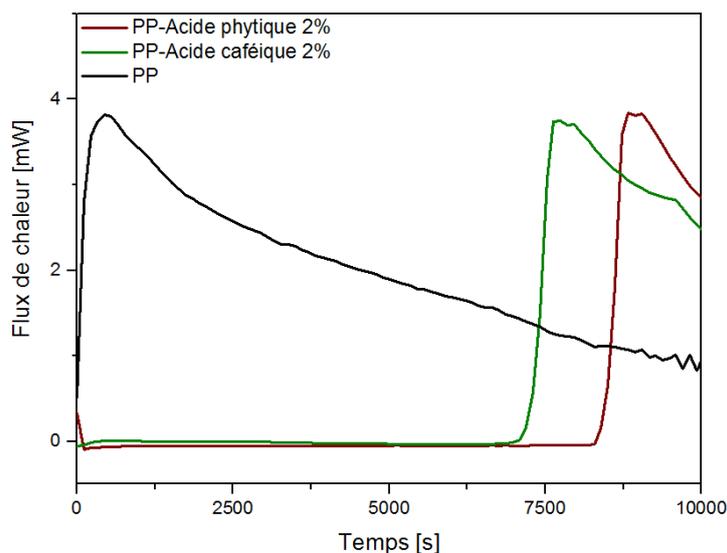


Figure 104 : Isothermes à 200°C de l'OIT du PP, PP-acide phytique 2% et PP-Acide caféique 2%

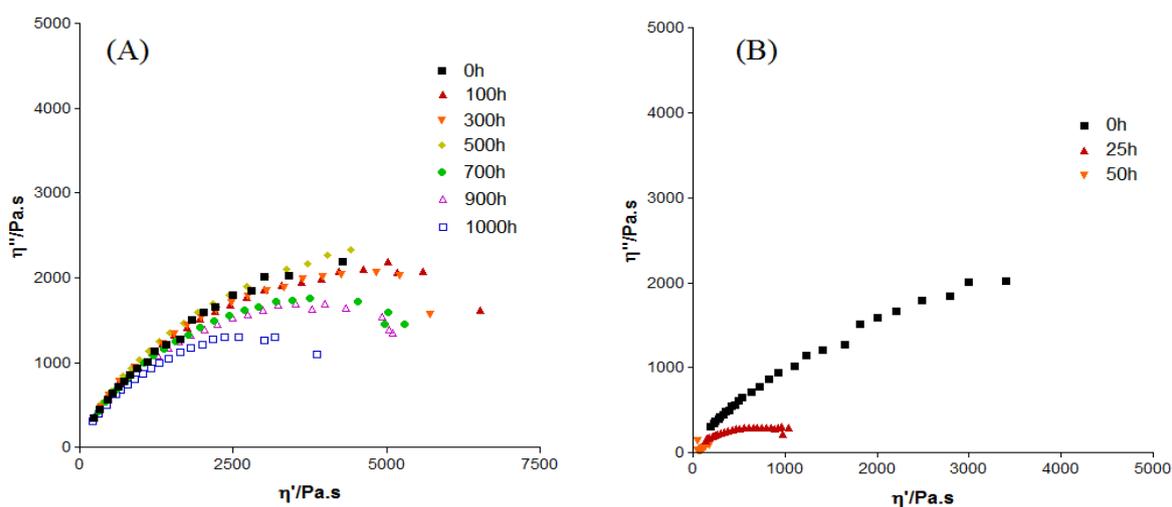


Figure 105 : Diagrammes Cole-Cole à 180°C de la thermo-oxydation à 80°C (A) et de la photo-oxydation réalisé en SEPAP 12/24 à 60°C (B) de PP mélangé l'acide caféique à 2%

III Application de l'HDL-acide phytique dans du PE biosourcé

Au regard des conditions de photo-oxydation, le mélange contenant le nanocomposite Zn/Al-acide phytique a précédemment révélé son efficacité à ralentir la dégradation du PP. La continuité de ce travail est d'appliquer les bons résultats des feuillets Zn/Al à d'autres matrices polymères, telles que le PEbio, le PBS, le PLA, etc... Mais aussi d'envisager d'autres méthodes de synthèse des HDLs qui pourraient permettre à la fois d'intercaler une plus grande quantité de molécules d'acide phytique, mais aussi de favoriser leur action une fois ajoutées au polymère. La synthèse directe du polymère avec l'HDL peut aussi favoriser une excellente dispersion.

Les propriétés stabilisantes de ce nanocomposite sont expérimentées dans la matrice biosourcée de polyéthylène. La spectroscopie infrarouge, et plus particulièrement la comparaison de l'absorbance à 17012 cm^{-1} en fonction du temps d'irradiation, du PEbio et du PEbio mélangé à 5% de l'HDL-Zn/Al-acide phytique, est représentée dans la Figure 106.

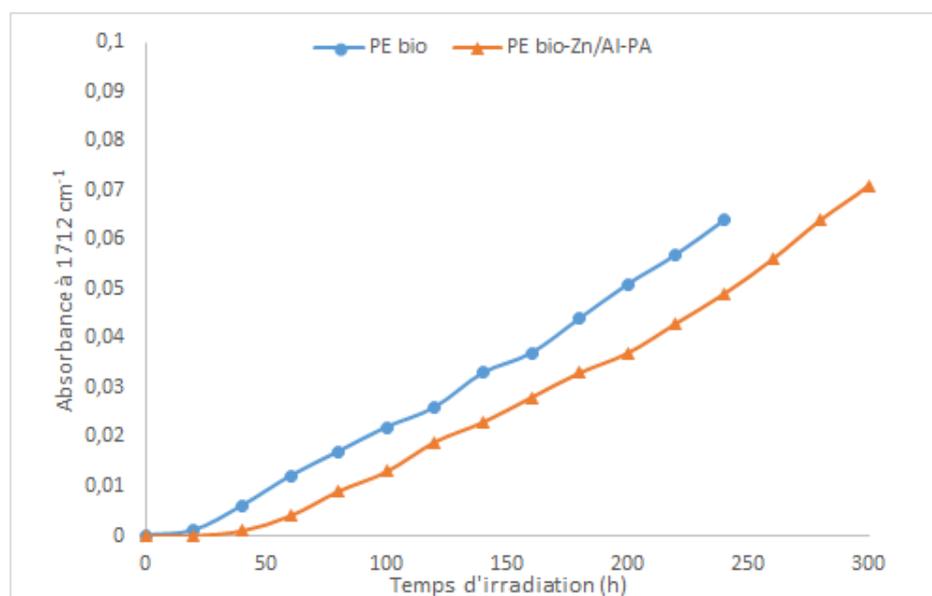


Figure 106 : Absorbance à 1712 cm^{-1} en fonction du temps d'irradiation PEbio et PEbio-Zn/Al-acide phytique 5%

Il apparaît que l'ajout de l'HDL au PEbio repousse le temps d'induction à l'oxydation, ce qui entraîne une détection plus tardive des produits de photo-oxydation. Dans cette matrice biosourcée, l'HDL-Zn/Al avec acide phytique intercalé montre encore une fois son pouvoir antioxydant.

IV Valorisation de molécules pro-oxydantes d'origine biosourcée

Au cours de ce travail nous avons eu l'occasion de réaliser une étude préliminaire sur la valorisation de molécules pro-oxydantes, d'origine biosourcée dérivées du pamplemousse, intéressantes pour des applications pour les polymères oxo-dégradables. Il s'agit d'un sous-produit de la fabrication des huiles essentielles de pamplemousse, qui sont riches en photosensibilisateurs de type furanocoumarines.

Comme le montre la Figure 107, l'ajout de ce sous-produit favorise la dégradation rapide du polypropylène sous des conditions de photo-oxydation. Ainsi en moins de 30h d'irradiation le polymère perd complètement ses propriétés initiales. Ce qui corrèle avec l'observation de l'infrarouge, Figure 108, qui montre que l'absorbance en acide carboxylique est plus rapide avec cet extrait.

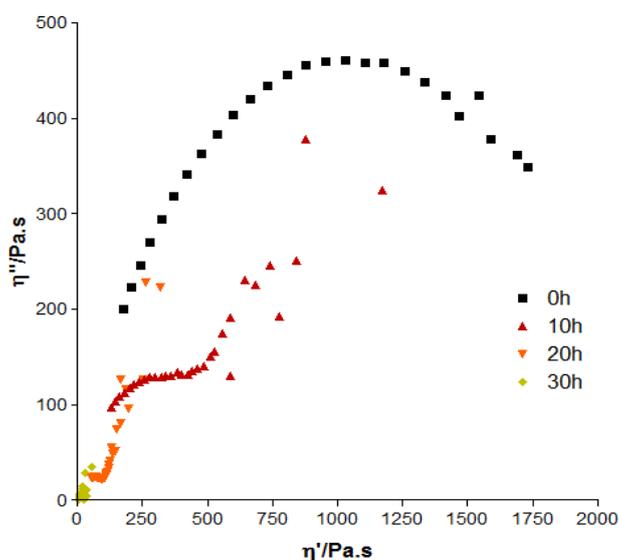


Figure 107 : Diagramme Cole-Cole à 180°C de photo-oxydation réalisé en SEPAP 12/24 à 60°C, du sous-produit du pamplemousse dans le PP

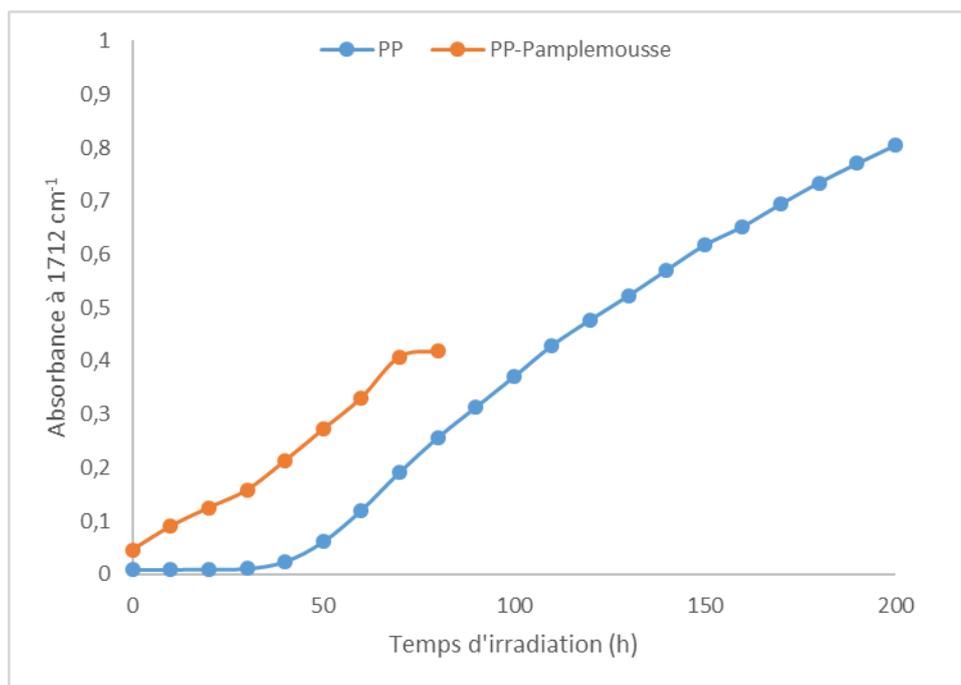


Figure 108 : Evolution de l'absorbance à 1712 cm⁻¹ en fonction du temps d'irradiation pour PP, et PP-pamplemousse 2%

Références Bibliographiques

-
- [1] J. W. Nicholson, *The Chemistry of Polymers*, The Royal Society Of Chemistry, **2012**.
- [2] G. Pritchard, *Plastics Additives: An A-Z Reference*, Springer Science & Business Media, **1997**.
- [3] D. H. Zweifel, in *Stab. Polym. Mater.*, Springer Berlin Heidelberg, **1998**, pp. 1–40.
- [4] J. L. Bolland, G. Gee, *Trans. Faraday Soc.* **1946**, *42*, 236–243.
- [5] J. L. Bolland, G. Gee, *Trans. Faraday Soc.* **1946**, *42*, 244–252.
- [6] P. Gijsman, J. Hennekens, J. Vincent, *Polym. Degrad. Stab.* **1993**, *42*, 95–105.
- [7] G. Scott, *Polym. Degrad. Stab.* **1995**, *48*, 315–324.
- [8] K. T. Gillen, J. Wise, R. L. Clough, *Polym. Degrad. Stab.* **1995**, *47*, 149–161.
- [9] F. Gugumus, *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, *76*, 329–340.
- [10] L. Shibryaeva, in *Polypropylene* (Ed.: F. Dogan), InTech, **2012**, pp. 63–86.
- [11] T. Kuroki, T. Sawaguchi, S. Niikuni, T. Ikemura, *Macromolecules* **1982**, *15*, 1460–1464.
- [12] J. A. Howard, W. J. Schwalm, K. U. Ingold, in *Oxid. Org. Compd.*, American Chemical Society, **1968**, pp. 6–23.
- [13] J. A. Howard, K. U. Ingold, M. Symonds, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 1017–1022.
- [14] A. Holmström, E. M. Sörvik, *J. Appl. Polym. Sci.* **1974**, *18*, 761–778.
- [15] A. J. Chirinos-Padrón, P. H. Hernández, E. Chávez, N. S. Allen, C. Vasiliou, M. DePoortere, *Eur. Polym. J.* **1987**, *23*, 935–940.
- [16] G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3871–3877.
- [17] J. Sohma, *Colloid Polym. Sci.* **1992**, *270*, 1060–1065.
- [18] S. Al-Malaika, G. Scott, *Degradation and Stabilisation of Polyolefins*, Appl. Science Publ., London, **1983**.
- [19] R. T. Johnston, E. J. Morrison, in *Polym. Durab.*, American Chemical Society, **1996**, pp. 651–682.
- [20] S. Al-Malaika, in *Long Term Prop. Polyolefins* (Ed.: A.-C. Albertsson), Springer Berlin Heidelberg, **2004**, pp. 121–150.
- [21] D. J. Carlsson, D. M. Wiles, *Macromolecules* **1969**, *2*, 587–597.
- [22] P. Gijsman, J. Hennekens, J. Vincent, *Polym. Degrad. Stab.* **1993**, *39*, DOI 10.1016/0141-3910(93)90001-y.
- [23] G. Scott, in *Dev. Polym. Degrad.-1* (Ed.: N. Grassie), Applied Science Publishers, London, **1979**, pp. 205–236.
- [24] J. C. W. Chien, E. J. Vandenberg, H. Jabloner, *J. Polym. Sci. [A1]* **1968**, *6*, 381–392.
- [25] J. Lacoste, D. J. Carlsson, S. Falicki, D. M. Wiles, *Polym. Degrad. Stab.* **1991**, *34*, 309–323.
- [26] G. Scott, in *Atmospheric Oxid. Antioxid.*, Elsevier, Amsterdam, **1993**, pp. 385–429.
- [27] M. Gardette, A. Perthue, J.-L. Gardette, T. Janecska, E. Földes, B. Pukánszky, S. Therias, *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98*, 2383–2390.

- [28] S. Commereuc, D. Vaillant, J. L. Philippart, J. Lacoste, J. Lemaire, D. J. Carlsson, *Polym. Degrad. Stab.* **1997**, *57*, 175–182.
- [29] L. Balabán, J. Majer, K. Vesely, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* **1969**, *22*, 1059–1071.
- [30] S. Al-Malaika, in *Polypropylene* (Ed.: J. Karger-Kocsis), Springer Netherlands, **1999**, pp. 581–590.
- [31] L. A. Wall, S. Straus, *J. Polym. Sci.* **1960**, *44*, 313–323.
- [32] D. H. Zweifel, in *Stab. Polym. Mater.*, Springer Berlin Heidelberg, **1998**, pp. 41–69.
- [33] R. Gachter, H. Muller, Eds., *Plastics Additives Handbook*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co, Munich, **1993**.
- [34] G. Scott, *Br. Polym. J.* **1983**, *15*, 208–223.
- [35] S. Al-Malaika, in *Plast. Addit. -Z Ref.* (Ed.: G. Pritchard), Springer Science & Business Media, **1997**, pp. 55–72.
- [36] J. Pospíšil, *Developments in Polymer Stabilisation*, Applied Science Publishers, London, **1979**.
- [37] T. Hennman, *Developments in Polymer Stabilisation*, Applied Science Publishers, London, **1979**.
- [38] G. Scott, M. Fauzi Yusoff, *Polym. Degrad. Stab.* **1980**, *3*, 13–23.
- [39] V. A. Roginskii, *Polym. Sci. USSR* **1982**, *24*, 2063–2088.
- [40] J. Pospíšil, *Polym. Degrad. Stab.* **1988**, *20*, 181–202.
- [41] G. Scott, *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, Elsevier, London, **1993**.
- [42] J. Pospíšil, *Polym. Degrad. Stab.* **1993**, *39*, 103–115.
- [43] K. W. Sirimevan Kularatne, G. Scott, *Eur. Polym. J.* **1978**, *14*, 835–843.
- [44] J. Pospíšil, in *Plast. Addit. -Z Ref.*, Springer Science & Business Media, **1997**.
- [45] J. Pilař, J. Rotschová, J. Pospíšil, *Angew. Makromol. Chem.* **1992**, *200*, 147–161.
- [46] J. Pospíšil, *Polym. Degrad. Stab.* **1993**, *40*, 217–232.
- [47] A. F. Bickel, E. C. Kooyman, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3211.
- [48] A. F. Bickel, E. C. Kooyman, *J. Chem. Soc.* **1956**, 2215–2221.
- [49] J. Pospíšil, S. Nešpůrek, H. Zweifel, *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, *54*, 7–14.
- [50] J. Pospíšil, S. Nešpůrek, H. Zweifel, *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, *54*, 15–21.
- [51] S. Al-Malaika, *Handbook of Engineering Polymeric Materials*, CRC Press, **1997**.
- [52] P. P. Klemchuk, P.-L. Horng, *Polym. Degrad. Stab.* **1991**, *34*, 333–346.
- [53] J. Pospíšil, W.-D. Habicher, J. Pilař, S. Nešpůrek, J. Kuthan, G.-O. Piringner, H. Zweifel, *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, *77*, 531–538.
- [54] A. F. Bickel, E. C. Kooyman, *J. Chem. Soc.* **1957**, 2217–2221.
- [55] P. Carloni, L. Greci, A. Mar'in, P. Stipa, *Polym. Degrad. Stab.* **1994**, *44*, 201–209.
- [56] L. Greci, A. Mar'in, P. Stipa, P. Carloni, *Polym. Degrad. Stab.* **1995**, *50*, 305–312.

- [57] J. Barret, P. Gijsman, J. Swagten, R. F. M. Lange, *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, *75*, 367–374.
- [58] P. Gijsman, *Polym. Degrad. Stab.* **1994**, *43*, 171–176.
- [59] R. Gensler, C. J. G. Plummer, H.-H. Kausch, E. Kramer, J.-R. Pauquet, H. Zweifel, *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, *67*, 195–208.
- [60] P. Gijsman, M. Gitton, *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *66*, 365–371.
- [61] A. L. J. Beckwith, V. W. Bowry, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4983–4992.
- [62] V. W. Bowry, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4992–4996.
- [63] S. Al-Malaika, E. O. Omikorede, G. Scott, *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *33*, 703–713.
- [64] K. B. Chakraborty, G. Scott, H. Yagmour, *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, *30*, 3267–3281.
- [65] S. 'ichi Yachigo, M. Sasaki, Y. Takahashi, F. Kojima, T. Takada, T. Okita, *Polym. Degrad. Stab.* **1988**, *22*, 63–77.
- [66] S. 'ichi Yachigo, K. Ida, M. Sasaki, K. Inoue, S. 'ya Tanaka, *Polym. Degrad. Stab.* **1993**, *39*, 317–328.
- [67] Y. Ohkatsu, T. Matsuura, M. Yamato, *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *81*, 151–156.
- [68] X. Meng, W. Gong, Z. Xin, Z. Cai, *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 2888–2893.
- [69] X. Meng, Z. Xin, X. Wang, *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 2076–2081.
- [70] P. Gijsman, M. Kroon, M. van Oorschot, *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, *51*, 3–13.
- [71] K. Schwetlick, W. D. Habicher, *Angew. Makromol. Chem.* **1995**, *232*, 239–246.
- [72] P. Staniek, *Phosphorus Compounds as Stabilizers*, **2002**.
- [73] S. Costanzi, R. Farris, D. Girelli, *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *73*, 425–430.
- [74] J. Tochacek, J. Sedlar, *Polym. Degrad. Stab.* **1995**, *50*, 345–352.
- [75] C. Neri, S. Costanzi, R. M. Riva, R. Farris, R. Colombo, *Polym. Degrad. Stab.* **1995**, *49*, 65–69.
- [76] P. Solera, *J. Vinyl Addit. Technol.* **1998**, *4*, 197–210.
- [77] E. Földes, E. Maloschik, I. Kriston, P. Staniek, B. Pukánszky, *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 479–487.
- [78] J. Tochacek, R. Matuska, P. Polacek, J. Stohandl, *Polym. Test.* **2017**, *57*, 126–132.
- [79] G. Scott, P. A. Shearn, *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1329–1335.
- [80] G. Scott, *Chem. Commun. (London)* **1968**, 1572–1574.
- [81] N. S. Allen, M. Edge, J. He, W. Chen, K. Kikkawa, M. Minagawa, *Polym. Degrad. Stab.* **1993**, *42*, 293–306.
- [82] N. S. Allen, M. Edge, J. He, W. Chen, K. Kikkawa, M. Minagawa, *Polym. Degrad. Stab.* **1994**, *44*, 99–105.
- [83] N. S. Allen, M. Edge, A. Rahman, W. Chen, M. Shah, D. Holdsworth, M. Sasaki, *Polym. Degrad. Stab.* **1994**, *44*, 249–255.

- [84] N. S. Allen, E. Haque, E. M. Howells, K. Kikkawa, M. Minagawa, *Polym. Degrad. Stab.* **1992**, *35*, 23–32.
- [85] K. B. Chakraborty, G. Scott, *Eur. Polym. J.* **1979**, *15*, 35–40.
- [86] G. Scott, M. Fauzi Yusoff, *Polym. Degrad. Stab.* **1980**, *2*, 309–319.
- [87] X. G. P. Bories-Azeau, W. A. Macdonald, S. Shepherd, N. Mandokoro, J. S. A. Lariviere, K. J. Kilmartin, *Uv-Stable Polyester Film*, **2014**, WO2014068329 A1.
- [88] P. J. Briggs, J. F. McKellar, *J. Appl. Polym. Sci.* **1968**, *12*, 1825–1833.
- [89] D. J. Harper, J. F. McKellar, *J. Appl. Polym. Sci.* **1974**, *18*, 1233–1238.
- [90] R. P. R. Ranaweera, G. Scott, *Eur. Polym. J.* **1976**, *12*, 591–597.
- [91] N. S. Allen, J. Homer, J. F. McKellar, *J. Appl. Polym. Sci.* **1978**, *22*, 611–614.
- [92] N. S. Allen, Ed. , *Developments in Polymer Photochemistry*, **1981**.
- [93] J. Sedlar, J. Marchal, J. Petruj, *Polym. Photochem.* **1982**, *2*, 175–207.
- [94] D. J. Carlsson, J. P. T. Jensen, D. M. Wiles, *Makromol. Chem.* **1984**, *8*, 79–88.
- [95] G. Geuskens, G. Nedelkos, *Polym. Degrad. Stab.* **1987**, *19*, 365–378.
- [96] G. L. Malik Jan, in *Plast. Addit. -Z Ref.*, Springer Science & Business Media, **1997**, p. 353.
- [97] R. L. Gray, in *Plast. Addit. -Z Ref.*, Springer Science & Business Media, **1997**, p. 360.
- [98] P. Gijsman, J. Hennekens, D. Tummers, *Polym. Degrad. Stab.* **1993**, *39*, 225–233.
- [99] F. Gugumus, *Polym. Degrad. Stab.* **1993**, *40*, 167–215.
- [100] M. Jose-Yacaman, L. Rendon, J. Arenas, M. Serra Puche MC, *Science* **1996**, *273*, 223–225.
- [101] J. M. Berthelot, *Matériaux composites: comportement mécanique et analyse des structures*, Tec & Doc, **1999**.
- [102] F. R. Costa, M. Saphiannikova, U. Wagenknecht, G. Heinrich, in *Wax Cryst. Control · Nanocomposites · Stimuli-Responsive Polym.*, Springer Berlin Heidelberg, **2007**, pp. 101–168.
- [103] P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.* **1999**, *15*, 11–29.
- [104] M. Alexandre, P. Dubois, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2000**, *28*, 1–63.
- [105] S. Sinha Ray, M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1539–1641.
- [106] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 1185–1189.
- [107] T. Kuila, S. K. Srivastava, A. K. Bhowmick, A. K. Saxena, *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68*, 3234–3239.
- [108] M. A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z.-Z. Yu, N. Koratkar, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3884–3890.
- [109] J. Njuguna, P. Wambua, K. Pielichowski, K. Kayvantash, in *Cellul. Fibers Bio- Nano Polym. Compos.* (Eds.: S. Kalia, B.S. Kaith, I. Kaur), Springer Berlin Heidelberg, **2011**, pp. 661–700.

- [110] B. Yu, X. Wang, W. Xing, H. Yang, X. Wang, L. Song, Y. Hu, S. Lo, *Chem. Eng. J.* **2013**, *228*, 318–326.
- [111] D. Tichit, B. Coq, *CATTECH* **2003**, *7*, 206–217.
- [112] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today* **1991**, *11*, 173–301.
- [113] C. Del Hoyo, *Appl. Clay Sci.* **2007**, *36*, 103–121.
- [114] C. Aguzzi, P. Cerezo, C. Viseras, C. Caramella, *Appl. Clay Sci.* **2007**, *36*, 22–36.
- [115] S. Zhang, W. Tang, X. Gu, P. Jiang, J. Sun, D. Sophie, S. Bourbigot, M. Casetta, *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, DOI 10.1002/app.43370.
- [116] J. Liu, Y. Tao, K. Zhou, Y. Shi, X. Feng, G. Jie, R. K. K. Yuen, Y. Hu, *Polym. Compos.* **2015**, DOI 10.1002/pc.23792.
- [117] V. Mittal, in *Therm. Stable Flame Retard. Polym. Nanocomposites*, Cambridge University Press, **2011**.
- [118] L. P. Cardoso, R. Celis, J. Cornejo, J. B. Valim, *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54*, 5968–5975.
- [119] M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. D. Roy, J.-P. Besse, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1999**, *96*, 470–478.
- [120] B. Kumar, S. Rana, R. P. Singh, *Express Polym. Lett.* **2007**, *1*, 748–754.
- [121] F. Leroux, L. Meddar, B. Mailhot, S. Morlat-Thérias, J.-L. Gardette, *Polymer* **2005**, *46*, 3571–3578.
- [122] D. Mohan, C. U. Pittman, *J. Hazard. Mater.* **2007**, *142*, 1–53.
- [123] L. Lv, J. He, M. Wei, D. G. Evans, Z. Zhou, *Water Res.* **2007**, *41*, 1534–1542.
- [124] F. Leroux, C. Taviot-Guého, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3628.
- [125] H. Hintze-Bruening, F. Leroux, **2012**, DOI 10.5772/48567.
- [126] A. Aguzzi, V. Ambroggi, U. Costantino, F. Marmottini, *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, *68*, 808–812.
- [127] A. De Roy, C. Forano, J.-P. Besse, in *Layer. Double Hydroxides Present Future* (Ed.: V. Rives), Nova Publishers, **2001**, pp. 1–39.
- [128] M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5201–5207.
- [129] T. Lopez, P. Bosch, E. Ramos, R. Gomez, O. Novaro, D. Acosta, F. Figueras, *Langmuir* **1996**, *12*, 189–192.
- [130] L. Indira, M. Dixit, P. V. Kamath, *J. Power Sources* **1994**, *52*, 93–97.
- [131] W. Reichle, *Solid State Ion.* **1986**, *22*, 135–141.
- [132] A. I. Khan, D. O'Hare, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3191–3198.
- [133] M. Herrero, S. Martínez-Gallegos, F. M. Labajos, V. Rives, *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 2862–2869.
- [134] S. . Lonkar, S. Therias, F. Leroux, J.-L. Gardette, R. P. Singh, *Polym. Eng. Sci.* **2012**, *52*, 2006–2014.

- [135] B. Nagendra, K. Mohan, E. B. Gowd, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 12399–12410.
- [136] S. Al-Malaika, H. Ashley, S. Issenhuth, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1994**, *32*, 3099–3113.
- [137] Y. C. Ho, S. S. Young, K. L. Yam, *J. Vinyl Addit. Technol.* **1998**, *4*, 139–150.
- [138] S. Al-Malaika, C. Goodwin, S. Issenhuth, D. Burdick, *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *64*, 145–156.
- [139] S. Al-Malaika, S. Issenhuth, *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *65*, 143–151.
- [140] G. IVAN, M. GIURGINCA, N. IFTIMIE, A. MEGHEA, *Rev. Roum. Chim.* **2006**, *51*.
- [141] J. L. Koontz, J. E. Marcy, S. F. O’Keefe, S. E. Duncan, T. E. Long, R. D. Moffitt, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *117*, 2299–2309.
- [142] Y. Byun, Y. T. Kim, S. Whiteside, *J. Food Eng.* **2010**, *100*, 239–244.
- [143] C. Pouteau, P. Dole, B. Cathala, L. Averous, N. Boquillon, *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *81*, 9–18.
- [144] H. Sadeghifar, D. S. Argyropoulos, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 349–356.
- [145] R. Gadioli, W. R. Waldman, M. A. De Paoli, *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 43558.
- [146] Y. Fukushima, T. Ohie, Y. Yonekawa, K. Yonemoto, H. Aizawa, Y. Mori, M. Watanabe, M. Takeuchi, M. Hasegawa, C. Taguchi, et al., *J. Agric. Food Chem.* **2009**, *57*, 1253–1259.
- [147] P. Rytlewski, K. Moraczewski, M. Żenkiewicz, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, n/a-n/a.
- [148] A. A. E. Bedawey, E. H. Mansour, M. S. Zaky, A. A. Hassan, *Food Nutr. Sci.* **2010**, *01*, 5–12.
- [149] B. Kirschweg, D. Tátraaljai, E. Földes, B. Pukánszky, *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, *118*, 17–23.
- [150] D. Tátraaljai, B. Kirschweg, J. Kovács, E. Földes, B. Pukánszky, *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 1196–1203.
- [151] T. Zaharescu, S. Jipa, W. Kappel, M. Bumbac, *Optoelectron. Adv. Mater.-Rapid Commun.* **2008**, *2*, 450–452.
- [152] P. Ionita, V. Dinoiu, C. Munteanu, I. M. Turcu, V. Tecuceanu, T. Zaharescu, E. Oprea, C. Ilie, D. Anghel, G. Ionita, *Chem. Pap.* **2015**, *69*, 872–880.
- [153] K. Doudin, S. Al-Malaika, H. H. Sheena, V. Tverezovskiy, P. Fowler, *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *130*, 126–134.
- [154] A. Schieber, F. C. Stintzing, R. Carle, *Trends Food Sci. Technol.* **2001**, *12*, 401–413.
- [155] N. Balasundram, K. Sundram, S. Samman, *Food Chem.* **2006**, *99*, 191–203.
- [156] A. Moure, J. M. Cruz, D. Franco, J. M. Domínguez, J. Sineiro, H. Domínguez, M. José Núñez, J. C. Parajó, *Food Chem.* **2001**, *72*, 145–171.
- [157] I. S. Arvanitoyannis, D. Ladas, A. Mavromatis, *Int. J. Food Sci. Technol.* **2006**, *41*, 475–487.

- [158] P. Cerruti, M. Malinconico, J. Rychly, L. Matisova-Rychla, C. Carfagna, *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 2095–2100.
- [159] P. Cerruti, G. Santagata, G. Gomez d’Ayala, V. Ambrogi, C. Carfagna, M. Malinconico, P. Persico, *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96*, 839–846.
- [160] H. N. Graham, *Prev. Med.* **1992**, *21*, 334–350.
- [161] M. Kopjar, M. Tadić, V. Piližota, *Chem. Biol. Technol. Agric.* **2015**, *2*, 1.
- [162] K. O. Chu, K. P. Chan, C. C. Wang, C. Y. Chu, W. Y. Li, K. W. Choy, M. S. Rogers, C. P. Pang, *J. Agric. Food Chem.* **2010**, *58*, 1523–1534.
- [163] K. Boehm, F. Borrelli, E. Ernst, G. Habacher, S. K. Hung, S. Milazzo, M. Horneber, in *Cochrane Database Syst. Rev.*, John Wiley & Sons, Ltd, **2009**.
- [164] M. S. Dopico-García, M. M. Castro-López, J. M. López-Vilariño, M. V. González-Rodríguez, P. Valentão, P. B. Andrade, S. García-Garabal, M. J. Abad, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *119*, 3553–3559.
- [165] C. López de Dicastillo, M. del M. Castro-López, J. M. López-Vilariño, M. V. González-Rodríguez, *Food Res. Int.* **2013**, *53*, 522–528.
- [166] M. D. Samper, E. Fages, O. Fenollar, T. Boronat, R. Balart, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *129*, 1707–1716.
- [167] A. M. Alonso, D. A. Guillén, C. G. Barroso, B. Puertas, A. García, *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 5832–5836.
- [168] J. Garrido, F. Borges, *Food Res. Int.* **2013**, *54*, 1844–1858.
- [169] V. Ambrogi, P. Cerruti, C. Carfagna, M. Malinconico, V. Marturano, M. Perrotti, P. Persico, *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96*, 2152–2158.
- [170] G. M. Lolas, N. Palamidis, P. Markakis, *Cereal Chem.* **1976**, *53*, 867–871.
- [171] G. Urbano, M. López-Jurado, P. Aranda, C. Vidal-Valverde, E. Tenorio, J. Porres, *J. Physiol. Biochem.* **2000**, *56*, 283–294.
- [172] U. Schlemmer, W. Frølich, R. M. Prieto, F. Grases, *Mol. Nutr. Food Res.* **2009**, *53*, S330–S375.
- [173] K. L. Empson, T. P. Labuza, E. Graf, *J. Food Sci.* **1991**, *56*, 560–563.
- [174] M. A. Sorour, T. Ohshima, *Lucr. Stiintifice Ser. Zooteh.* **2010**, *53*.
- [175] E. Graf, J. W. Eaton, *Free Radic. Biol. Med.* **1990**, *8*, 61–69.
- [176] X. Zhang, Y. Chen, H. Lei, S. Zhao, F. Han, X. Xiang, Y. Zhao, N. Huang, G. Wan, *Mater. Des.* **2016**, *89*, 476–484.
- [177] L. Costes, F. Laoutid, L. Dumazert, J.-M. Lopez-cuesta, S. Brohez, C. Delvosalle, P. Dubois, *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, *119*, 217–227.
- [178] S. Li, Y. Shen, D. Liu, L. Fan, K. Wu, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2014**, *35*, 392–396.
- [179] S.-F. Li, Y.-M. Shen, M. Xiao, Z.-G. Zhang, W.-X. Li, *Chem. Pap.* **2015**, *69*, 456–461.
- [180] Y. Feng, D. Li, Y. Wang, D. G. Evans, X. Duan, *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 789–794.

- [181] L. Zhang, Y. Lin, Z. Tuo, D. G. Evans, D. Li, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 1230–1235.
- [182] C. Coelho, T. Stimpfling, F. Leroux, V. Verney, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 5252–5258.
- [183] C. Peng, J. Yu, J. Dai, J. Yin, *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2015**, *2015*, e739831.
- [184] S. M. N. Mohsin, M. Z. Hussein, S. H. Sarijo, S. Fakurazi, P. Arulselvan, Y. H. Taufiq-Yap, *J. Biomed. Nanotechnol.* **2014**, *10*, 1490–1500.
- [185] S. Li, Y. Shen, M. Xiao, D. Liu, L. Fa, K. Wu, *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20*, 1280–1284.
- [186] A. C. T. Cursino, F. da Silva Lisboa, A. dos Santos Pyrrho, V. P. de Sousa, F. Wypych, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *397*, 88–95.
- [187] D. Li, Z. Tuo, D. G. Evans, X. Duan, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 3114–3120.
- [188] T. Cao, K. Xu, G. Chen, C. Guo, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 6282–6285.
- [189] X. Zhang, L. Zhou, H. Pi, S. Guo, J. Fu, *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *102*, 204–211.
- [190] D. L. Schrijvers, F. Leroux, V. Verney, P. Martin Kumar, *Green Chem.* **2014**, *16*, 4969–4984.
- [191] C. Coelho, M. Hennous, V. Verney, F. Leroux, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 5430–5438.
- [192] A. Delazar, L. Nahar, S. Hamedeyazdan, S. Sarker, in *Nat. Prod. Isol.* (Eds.: S.D. Sarker, L. Nahar), Humana Press, **2012**, pp. 89–115.
- [193] N. Flórez, E. Conde, H. Domínguez, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2015**, *90*, 590–607.
- [194] L. Achimsky, L. Audouin, J. Verdu, J. Rychly, L. Matisova-Rychla, *Polym. Degrad. Stab.* **1997**, *58*, 283–289.
- [195] J. Lemaire, R. Arnaud, J. L. Gardette, *Revue Générale des caoutchoucs et du plastique* **1981**, *87*, 613.
- [196] V. L. Singleton, J. A. Rossi, *Am. J. Enol. Vitic.* **1965**, *16*, 144–158.
- [197] J.-L. Gardette, *Caractérisation des Polymères par Spectrométrie Optique*, Ed. Techniques Ingénieur, **1996**.
- [198] N. P. Cheremisinoff, *Polymer Characterization: Laboratory Techniques and Analysis*, William Andrew, **1996**.
- [199] V. Verney, *Rhéologie* **2011**, *20*, 6.
- [200] H. A. Barnes, *A Handbook of Elementary Rheology*, University Of Wales, Institute Of Non-Newtonian Fluid Mechanics, **2000**.
- [201] V. Verney, A. Michel, *Rheol. Acta* **1989**, *28*, 54–60.
- [202] A. Kumar, S. Commereuc, V. Verney, *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *85*, 751–757.
- [203] N. S. Allen, M. Edge, *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization*, Springer Netherlands, **1993**.
- [204] N. S. Allen, J. F. McKellar, *J. Appl. Polym. Sci.* **1978**, *22*, 3277–3282.
- [205] L. Achimsky, L. Audouin, J. Verdu, *Polym. Degrad. Stab.* **1997**, *57*, 231–240.

- [206] D. C. Mellor, A. B. Moir, G. Scott, *Eur. Polym. J.* **1973**, *9*, 219–225.
- [207] M. Friedman, C. E. Levin, S.-H. Choi, E. Kozukue, N. Kozukue, *J. Food Sci.* **2006**, *71*, C328–C337.
- [208] C. Anesini, G. E. Ferraro, R. Filip, *J. Agric. Food Chem.* **2008**, *56*, 9225–9229.
- [209] A. A. F. Zielinski, C. W. I. Haminiuk, T. Beta, *LWT - Food Sci. Technol.* **2016**, *65*, 897–907.
- [210] L. dos S. Sousa, B. V. Cabral, G. S. Madrona, V. L. Cardoso, M. H. M. Reis, *Sep. Purif. Technol.* **2016**, *168*, 188–198.
- [211] J. Xi, D. Shen, S. Zhao, B. Lu, Y. Li, R. Zhang, *Int. J. Pharm.* **2009**, *382*, 139–143.
- [212] C. J. Chang, K.-L. Chiu, Y.-L. Chen, C.-Y. Chang, *Food Chem.* **2000**, *68*, 109–113.
- [213] C. J. Chang, K. L. Chiu, Y. L. Chen†, P. W. Yang, *J. Food Compos. Anal.* **2001**, *14*, 75–82.
- [214] X. Pan, G. Niu, H. Liu, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2003**, *42*, 129–133.
- [215] E. Nkhili, V. Tomao, H. El Hajji, E.-S. El Boustani, F. Chemat, O. Dangles, *Phytochem. Anal.* **2009**, *20*, 408–415.
- [216] Y. Lu, L. Yeap Foo, *Food Chem.* **1999**, *65*, 1–8.
- [217] C. S. K. Lin, A. A. Koutinas, K. Stamatelatou, E. B. Mubofu, A. S. Matharu, N. Kopsahelis, L. A. Pfaltzgraff, J. H. Clark, S. Papanikolaou, T. H. Kwan, et al., *Biofuels Bioprod. Biorefining* **2014**, *8*, 686–715.
- [218] C. Negro, L. Tommasi, A. Miceli, *Bioresour. Technol.* **2003**, *87*, 41–44.
- [219] M. Sessa, A. A. Casazza, P. Perego, R. Tsao, G. Ferrari, F. Donsi, *Food Bioprocess Technol.* **2012**, *6*, 2609–2620.
- [220] J. K. Monrad, L. R. Howard, J. W. King, K. Srinivas, A. Mauromoustakos, *J. Agric. Food Chem.* **2010**, *58*, 2862–2868.
- [221] M. J. Otero-Pareja, L. Casas, M. T. Fernández-Ponce, C. Mantell, E. J. Martínez de la Ossa, *Mol. Basel Switz.* **2015**, *20*, 9686–9702.
- [222] K. Ghafoor, Y. H. Choi, J. Y. Jeon, I. H. Jo, *J. Agric. Food Chem.* **2009**, *57*, 4988–4994.
- [223] Y.-Y. Dang, H. Zhang, Z.-L. Xiu, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2014**, *89*, 1576–1581.
- [224] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, Wiley, **2004**.
- [225] M. Avram, G. Mateescu, *Spectroscopie Infrarouge. Applications En Chimie Organique.*, Paris, **1970**.
- [226] F. Gugumus, *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *62*, 235–243.
- [227] J. H. Adams, *J. Polym. Sci. [A1]* **1970**, *8*, 1077–1090.
- [228] G. Geuskens, M. S. Kabamba, *Polym. Degrad. Stab.* **1982**, *4*, 69–76.
- [229] A. van der Wal, J. J. Mulder, R. J. Gaymans, *Polymer* **1998**, *39*, 5477–5481.

- [230] T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado, N. S. Allen, E. Fontan, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2002**, *147*, 213–224.
- [231] E. N. Kalali, X. Wang, D.-Y. Wang, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 2147–2157.
- [232] V. Rives, *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, Nova Publishers, **2001**.
- [233] V. Rives, *Mater. Chem. Phys.* **2002**, *75*, 19–25.
- [234] A. L. M. Daneluti, J. do R. Matos, *Braz. J. Pharm. Sci.* **2013**, *49*, 275–283.

RESUME

Ce travail de thèse s'inscrit dans le contexte identifié de la nécessité de développer de nouveaux polymères plus respectueux de l'environnement. Nous sommes convaincus que l'essor de ces matériaux « verts » exige d'utiliser des additifs « verts » lors de la formulation. Dans le but d'élaborer des additifs respectueux de l'environnement capables d'assurer la stabilisation du polymère au regard du cycle de vie, et en attachant une attention particulière à la valorisation de la biomasse, trois approches ont été étudiées. La première est une voie innovante qui consiste à utiliser un mélange de polyphénols issus des sous-produits de l'industrie vinicole, et de l'industrie du thé. La seconde voie est la valorisation d'une molécule issue du sous-produit majeur de l'industrie du blé. La troisième est une voie d'innovation récente, qui propose l'utilisation de nanocomposites hydroxydes doubles lamellaires (HDL) fonctionnalisés avec des stabilisants biosourcés. L'évaluation de leurs propriétés stabilisantes, est réalisée au regard des processus de thermo- et photo-oxydation, dans les polyoléfines. Les résultats très prometteurs de ce projet mettent en évidence le fort potentiel des molécules et composites d'origine biosourcée à maintenir les propriétés des polymères en conditions d'usages.

Mots clefs : antioxydant, naturel, acide phytique, marc de raisin, polypropylène, hydroxyde double lamellaire, thermo-oxydation, photo-oxydation, rhéologie

TITLE : Development And Evaluation Of Green Additives For Environmentally Friendly Polymers And Composites

ABSTRACT

This thesis work falls within the identified context of the need to develop new polymers that are more environmentally friendly. We are convinced that the development of these "green" materials requires the use of "green" additives during formulation. To develop environmentally friendly additives capable of stabilizing the polymer, with respect to the life cycle, and paying special attention to biomass valorization, three approaches have been studied. The first is an innovative way of using a mixture of polyphenols from winery by-products and tea industry. The second way is the valorisation of a molecule from the major by-product of the wheat industry. The third is a recent route of innovation, which proposes the use of layered double hydroxides nanocomposites (LDH) functionalized with bio based stabilizers. The evaluation of their stabilizing properties is carried out in polyolefins, against thermo- and photo-oxidation processes. The very promising results of the project highlight the strong potential of bio based molecules and composites to maintain polymers properties under conditions of use.

Keywords: antioxidant, natural, phytic acid, grape marc, polypropylene, Layered double hydroxide, thermo-oxidation, photo-oxidation, rheology