

COMPORTEMENT THERMIQUE DU POLYPROPYLENE AU COURS DU VIEILLISSEMENT

*J. Kaloustian**, *P. Antonetti***, *A. Berrada****, *Y. Claire*** et
*A. Perichaud***

*Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté de Pharmacie, 27 Bd J. Moulin
F-13385 Marseille Cedex 5

**Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Université de Provence, 3 Place V. Hugo,
F-13331 Marseille Cedex 3

***Unité "Physico-Chimie de l'Environnement" Dépt. Physique, Université IBN Tofaïl -
Faculté des Sciences-Kénitra, BP 133, 14000 Kénitra Maroc

(Reçu le 14 Janvier 1997)

Abstract

Several samples of polypropylene were studied by thermal analysis. The photo-oxidation and the aging of polypropylene films showed a mass loss more than 7% in heating from 20 to 220°C (5°C min⁻¹), cooling to 20°C and reheating to 220°C. The authors observed also a decrease of the melting and crystallization temperatures. The non aged samples or these ones with preservatives are thermo-oxidised and presented an exothermic peak at about 200°C in DTA heating.

The DTA-TG simultaneous apparatus is very useful in the study of polypropylene oxidation by making comparative trials according to a well definite procedure.

Keywords: aging, DTA-TG, oxidation, polypropylene

Introduction

Le vieillissement des polymères est une évolution lente et irréversible des propriétés du matériau considéré. Lorsque son recyclage est réalisé, il est nécessaire de tenir compte de ses variations. Plusieurs techniques analytiques sont utilisées pour leur mise en évidence: spectrophotométrie, chromatographie, diffraction des Rayons X, ... [1].

Cependant l'analyse thermique reste une méthode privilégiée avec notamment l'ATG qui permet de déterminer les pertes de poids au cours du chauffage, et ATD ou DSC pour la mesure des températures de transformations physiques et des variations d'enthalpie.

Nous avons étudié la photo-oxydation et la thermo-oxydation de plusieurs échantillons de polypropylène (PP). Pour cela, nous avons utilisé la technique ATD-ATG simultanée.

Matériaux – Appareillage – Procédure

Nous avons étudié des échantillons de PP à usage courant: poudre non stabilisée, granulés stabilisés, films, plaques, objets,...

Nous avons disposé d'un appareil ATD-ATG Séteram 92 avec des thermocouples platine et des creusets en platine. Le creuset de référence contient du kaolin.

La vitesse de chauffage est de 2 ou 5°C min⁻¹ avec une circulation de gaz (débit de 0,5 l h⁻¹). Nous avons utilisé les mélanges oxygène 22% – azote 78% (qu'on appellera "air"), oxygène 6% – azote 94%, et enfin l'azote pur. La prise d'essai moyenne (PE) est de 25 mg.

Afin de déterminer les pertes de poids avec une bonne précision, on tiendra compte de l'erreur due à la poussée d'Archimède dans le four; pour cela, on déduira toujours de la courbe essai réalisée sur le polymère, celle obtenue à partir d'un essai témoin avec le creuset essai vide.

Nous présenterons successivement le comportement thermique de plusieurs échantillons de PP en tenant compte des influences du gaz ambiant, de l'anti-oxydant présent dans le polymère, du temps de chauffage, des cycles de chauffage et enfin de l'état de division de l'échantillon.

Influence du gaz ambiant

Nous avons comparé les courbes d'analyse thermique réalisées sur un échantillon de film de PP, d'une part sous azote (figure 1) et d'autre part sous air (fi-

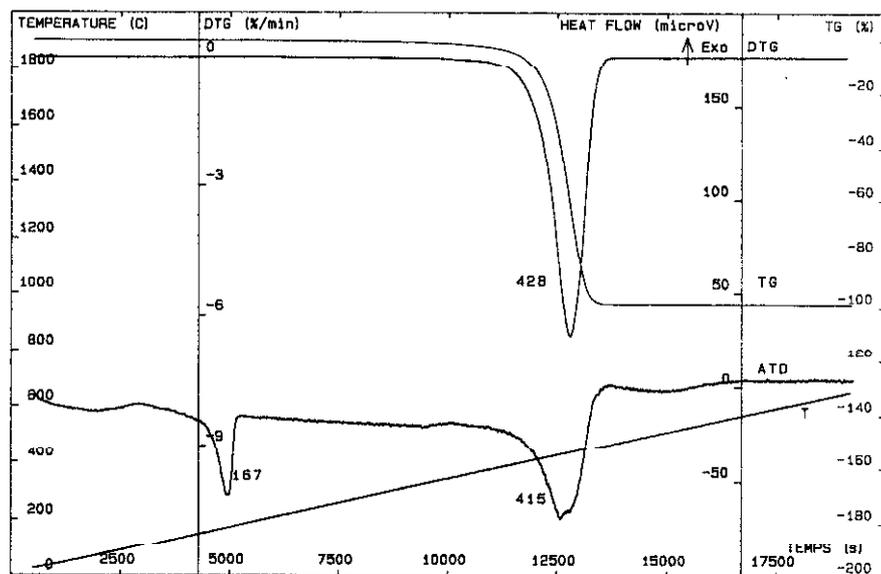


Fig. 1 ATD-ATG d'un film de PP (PE=31,3 mg; azote 0,5 l h⁻¹)

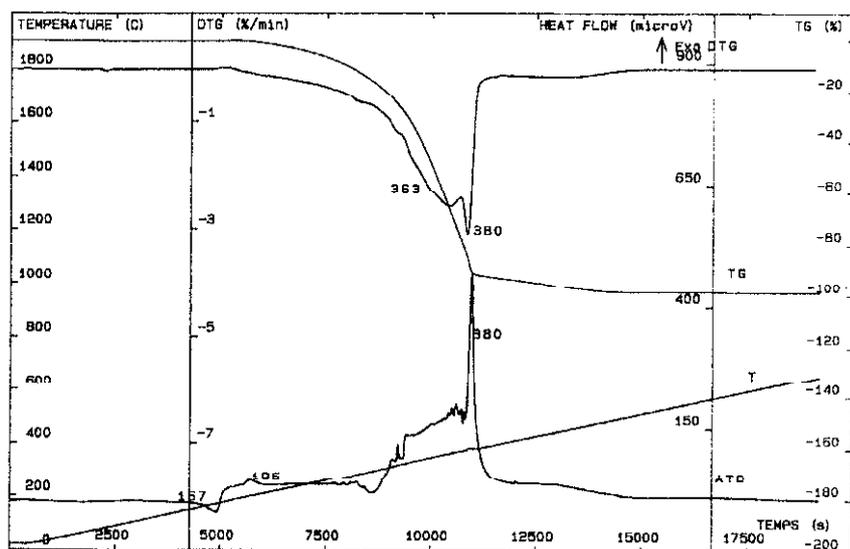


Fig. 2 ATD-ATG d'un film de PP (PE=20,6 mg; air 0,5 l h⁻¹)

gure 2), avec une vitesse de chauffage de 2°C min⁻¹ de la température ambiante jusqu'à 650°C.

Sous azote, on observe en ATD le pic endothermique à 167°C caractérisant la fusion [2], suivi d'un pic endothermique de décomposition à 415°C, alors que la courbe dérivée DTG présente un minimum à 428°C.

Sous air, un petit pic exothermique à 195°C pourrait être attribué à l'oxydation, alors que le pic exothermique à 380°C a une combustion brutale (inflammation). La décomposition sous air est plus facile que sous azote [3].

Dans le cadre du recyclage des matières plastiques, nous nous sommes davantage intéressés au problème de l'oxydation et du vieillissement caractérisés en analyse thermique par l'apparition du pic exothermique vers 200°C et accompagné d'un début de perte de poids

Influence de l'anti-oxydant

Nous présenterons sur la figure 3, deux essais réalisés sous air, sur deux échantillons de même grade: l'un en poudre non stabilisé, l'autre sous forme de granulé et stabilisé par des anti-oxydants (PP Na... échantillon de produit industriel).

Pour l'échantillon non stabilisé on constate un pic exothermique à 191,5°C. L'oxydation commence dès la fin de la fusion, avec une légère prise de poids (0,2%) sur la courbe ATG, puis présente un maximum à 245,5°C accompagné d'une perte de poids de 1,70%. Par contre l'échantillon stabilisé présente un début d'oxydation à partir de 217°C, et une perte de poids de 1,58% à 258°C.

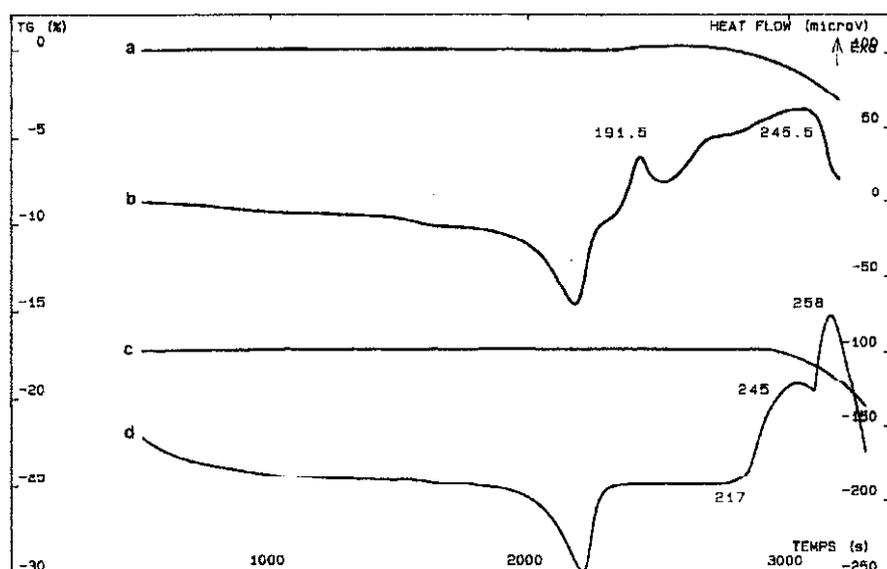


Fig. 3 ATD-ATG de PP Na...; – poudre non stabilisée (PE=24,4 mg; air 0,5 l h⁻¹) ATG=a; ATD=b; – granulé stabilisé (PE=24,1 mg; air 0,5 l h⁻¹) ATG=c; ATD=d

D'après [4], en fonction de la pression partielle en oxygène, le pic endothermique de fusion serait peu à peu masqué par ce pic exothermique d'oxydation.

Lors du recyclage, le polymère est d'abord fondu puis à nouveau réutilisé en mélange souvent avec du polymère vierge. Nous avons ensuite étudié le comportement thermique de ces deux échantillons de PP Na... (avec et sans stabilisant) en les chauffant une première fois puis en les refroidissant, et enfin à nouveau en les chauffant. Le programme est dans chaque cas de 5°C min⁻¹ avec circulation d'air (0,5 l h⁻¹), un isotherme de 5 minutes à chaque palier. L'arrêt du chauffage a été effectué à quatre températures différentes: 200, 220, 240 et 260°C (T_{finale}).

Le tableau 1 rassemble les essais réalisés, avec les paramètres suivants: Température de fusion au sommet des pics pour le premier et deuxième chauffages, Température des pics exothermiques d'oxydation, Température de cristallisation au refroidissement (maximum du pic et "onset" déterminé par l'intersection entre les deux tangentes à la courbe), l'aire du Pic de cristallisation (A_{cristal}) ainsi que la perte de poids (pdp) entre le début du chauffage et le pic exothermique de cristallisation au refroidissement.

Cette température de cristallisation avait déjà été mentionnée dans les cas des polyéthylènes pour leur caractérisation [5].

Nous n'avons pas mentionné l'aire du pic de fusion car elle est difficile à déterminer, dans nos conditions d'analyse, à cause de la mauvaise appréciation du début de fusion.

Tableau 1 Influence de l'anti-oxydant

| Echantillon | N° essai | 1er chauffage | | | | Refroidissement | | | 2ème chauffage | |
|----------------------------------|----------|----------------------------|----------------|----------------------------|-----------|---------------------------|-------------------------------|--|----------------------------|--|
| | | $T_{\text{Fusion}}/$ °C | Pic exo/ °C | $T_{\text{Finale}}/$ °C | pdp/ % | $T_{\text{onset}}/$ °C | $T_{\text{crist max}}/$ °C | $A_{\text{crist}}/$ $\mu\text{V s mg}^{-1}$ | $T_{\text{Fusion}}/$ °C | |
| Na... non stabilisé poudre | 1 | 168,9 | 190,5 | 200 | 0,34 | 126,2 | 120,2 | 715 | 165,6 | |
| | 2 | 169,0 | 190,7 | 220 | 1,52 | 124,9 | 118,3 | 681 | 165,1 | |
| | 3 | 168,8 | 191,7 | 240 | 6,10 | 124,3 | 117,3 | 511 | 164,1 | |
| | 4 | 169,0 | 190,7 et 250 | 260 | 13,56 | 122,6 | 109,3 | 470 | 162,6 | |
| | moienne | 168,9 | | | | | | | | |
| Na... stabilisé granulé | 5 | 171,8 | - | 200 | 0 | 129,4 | 123,3 | 802 | 168,7 | |
| | 6 | 171,5 | - | 220 | 1,02 | 126,5 | 118,3 | 672 | 167,2 | |
| | 7 | 171,6 | - | 240 | 5,08 | 120,0 | 116,3 | 556 | 164,4 | |
| | 8 | 171,3 | 250 | 260 | 10,58 | 119,8 | 116,1 | 498 | 164,0 | |
| | moienne | 171,6 | | | | | | | | |

A partir des résultats présentés, on constate en fonction de la température finale de chauffage:

- une augmentation de la perte de poids correspondant à une dégradation oxydative du PP. L'oxydation est plus facile à l'état liquide qu'à l'état solide. Cette perte de poids est toujours plus élevée dans le cas de l'échantillon non stabilisé;
- une diminution des températures de cristallisation (onset et max), ainsi que de l'aire du pic de cristallisation;
- une diminution de la température de fusion lors du deuxième chauffage, traduisant une diminution de la pureté du PP.

A titre d'exemple nous présentons les courbes obtenues sur ces deux échantillons lorsque la température finale de chauffage est de 220°C (figures 4 et 5).

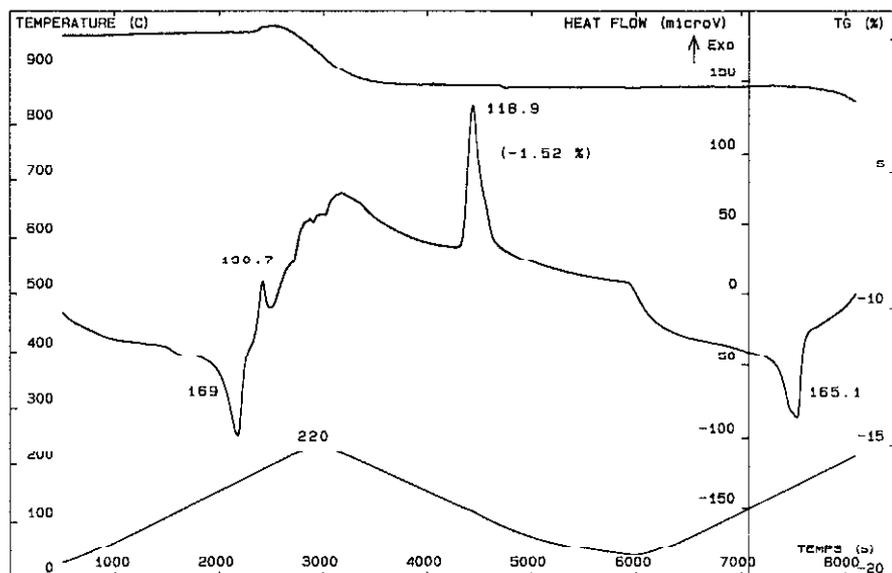


Fig. 4 ATD-ATG de poudre de PP Na... non stabilisée (PE=26,2 mg; air 0,5 l h⁻¹)

L'absence d'anti-oxydant dans le PP entraîne après le premier chauffage, une augmentation de la perte de poids et une diminution des températures spécifiques.

Influence du temps de chauffage

Il semble, à partir de ces observations, que le PP stabilisé avec des antioxydants ne se dégrade qu'à partir d'environ 220°C. Ainsi il paraît judicieux de ne pas dépasser cette température pour la transformation du PP si on travaille sous atmosphère oxydante. Sous gaz inerte, cette limite pourrait être largement dépassée.

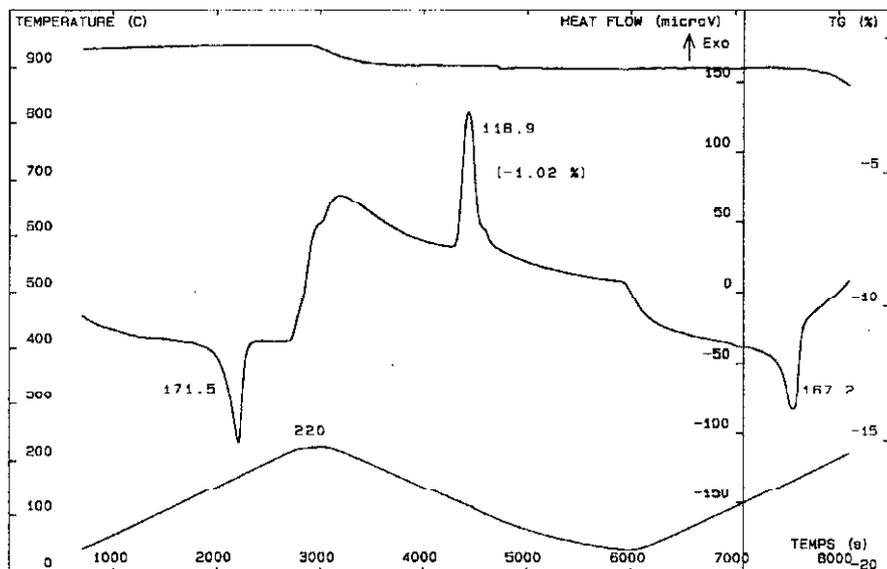


Fig. 5 ATD-ATG de granulés de PP Na... stabilisé (PE=25,2 mg; air 0,5 l h⁻¹)

Pour étudier l'influence du temps de chauffage, nous avons utilisé la procédure suivante: chauffage de 20 à 220°C avec une vitesse de 5°C min⁻¹, isotherme (3 cas: 300 s, 1800 s, et 10000 s), puis refroidissement à 5°C min⁻¹ jusqu'à 20°C, avec un isotherme de 300 s et enfin un deuxième chauffage à 5°C min⁻¹ jusqu'à 220°C. La manipulation est réalisée sous air.

Nous avons analysé un film de PP C... présenté sous forme de pochette, les résultats sont dans le tableau 2.

On remarque notamment une augmentation de la perte de poids avec le temps de chauffage à 220°C (ce qui correspond à une décomposition thermo-oxydative) ainsi qu'une diminution de la surface du pic de cristallisation.

Pour la commodité de nos essais, nous choisissons les conditions opératoires concernant le premier essai, c'est-à-dire une température finale de 220°C avec un isotherme de 300 s.

Influence des cycles de chauffage

Pour illustrer cette influence, nous avons choisi trois échantillons différents de film transparent de PP C...:

- échantillon neuf, transparent, souple au toucher (N);
- échantillon vieux (environ 5 ans), non exposé ou très peu exposé à la lumière; transparent, souple au toucher (NE);
- échantillon vieux (environ 5 ans), exposé à la lumière, moins transparent que les échantillons précédents, friable et cassant (E).

Tableau 2 Influence du temps de chauffage (Film de PP C...)

| N° essai | 1er chauffage | | | | Refroidissement | | | 2ème chauffage | | |
|-------------|--|--------------------------------|--|-----------------|-----------------|--|------------------------------|--|---|--|
| | $T_{\text{Fusion}}/$ $^{\circ}\text{C}$ | Pic exo/ $^{\circ}\text{C}$ | $T_{\text{Finale}}/$ $^{\circ}\text{C}$ | Isotherme/ s | pdp/ % | $T_{\text{cris}}/$ $^{\circ}\text{C}$ | onset/ $^{\circ}\text{C}$ | $T_{\text{cris}} \text{ max}/$ $^{\circ}\text{C}$ | $A_{\text{cris}}/$ $\mu\text{V s mg}^{-1}$ | $T_{\text{Fusion}}/$ $^{\circ}\text{C}$ |
| 1 | 168,6 | 220 | 220 | 300 | 2,01 | 125,6 | 125,6 | 120,3 | 594 | 165,8 |
| 2 | 169,8 | 220 | 220 | 1800 | 8,83 | 125,6 | 125,6 | 120,8 | 479 | 165,4 |
| 3 | 170,1 | 220 | 220 | 21600 | 25,47 | 123,9 | 123,9 | 118,1 | 307 | 165,4 |

L'exposition à la lumière se fait dans les conditions normales d'éclairage dans le laboratoire.

Ces échantillons sont analysés dans les conditions décrites plus haut (figure 6).

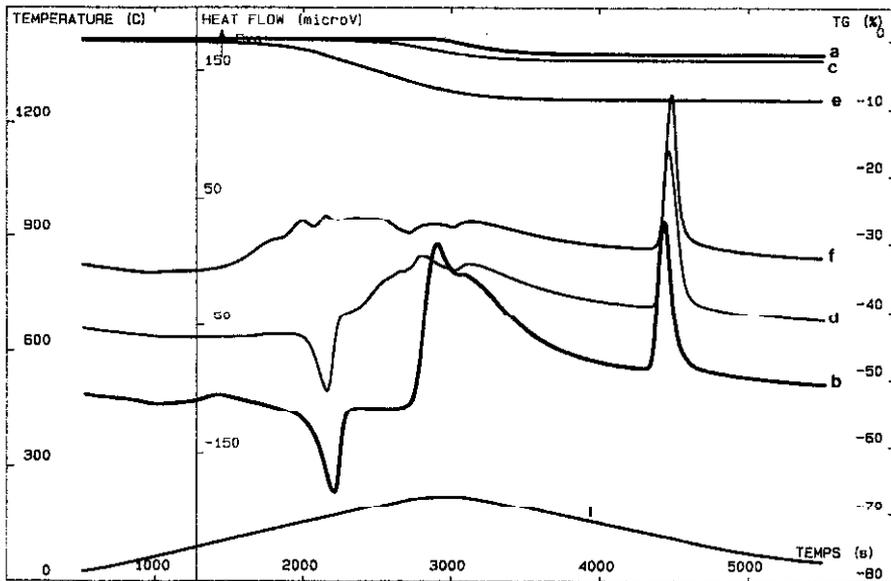


Fig. 6 ATD-ATG des films de PP C... - N (PE=23,3 mg; air 0,5 l h⁻¹) ATG=a, ATD=b; - NE (PE=24,4 mg; air 0,5 l h⁻¹) ATG=c, ATD=d; - E (PE=23,4 mg; air 0,5 l h⁻¹) ATG=e, ATD=f; Courbes des températures=T

Selon le classement: échantillon neuf (N), échantillon vieux (NE) non exposé, échantillon vieux exposé (E), on constate une augmentation de la perte de poids, une diminution des températures de fusion et de cristallisation. L'échantillon vieux exposé, probablement oxydé, ne présente pas une fusion nette; de plus, le pic d'oxydation vers 220°C semble absent.

En spectrométrie Infra-Rouge (figure 7) on observe les bandes caractéristiques du PP pour les trois échantillons de film, avec en plus une bande large vers 3350 cm⁻¹ (O-H) et une bande large vers 1690 cm⁻¹ (C=O) pour l'échantillon vieux exposé.

D'après J. Verdu [1] l'absorbance du pic du carbonyle peut être considérée comme un indice du vieillissement permettant l'appréciation globale de l'avancement de la réaction de photo-oxydation qui conduit à un mélange complexe de produits d'oxydation: cétones, acides, esters, peracides, peresters, dont les bandes d'absorption sont voisines de 1700 cm⁻¹. L'oxydation de films de PP entre 120 et 280°C peut entraîner la formation de plus d'une cinquantaine de produits [6].

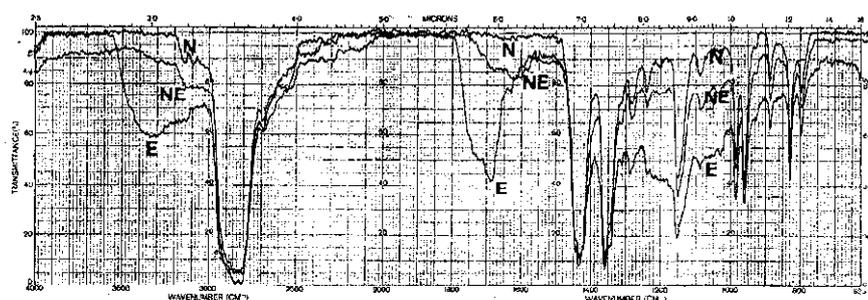


Fig. 7 Spectres IR des films de PP

Nous avons alors recherché l'influence de quatre cycles de chauffage sur ces trois échantillons, et avec des balayages de gaz différents (Azote pur; mélange oxygène 6% – azote 94%; mélange oxygène 22% – azote 78%).

Dans la figure 8 nous représentons les histogrammes des différents paramètres définis précédemment. Pour chaque cas nous présentons successivement: N oxygène 0%; N oxygène 6%; N oxygène 22%; NE oxygène 0%; NE oxygène 6%; NE oxygène 22%; E oxygène 0%; E oxygène 6%; E oxygène 22%.

L'échantillon neuf présente sous azote des paramètres constants, au contraire sous oxygène on observe une légère augmentation de la perte de poids et des températures de fusion et de cristallisation en légère diminution.

L'échantillon vieux et exposé présente des variations d'autant plus marquées que le gaz de balayage est plus riche en oxygène: perte de poids comprise entre 7,07 et 8,74% au premier chauffage et en fonction de la nature du gaz ambiant, diminution des températures de fusion, de cristallisation et de l'aire du pic de cristallisation.

Il nous semble que le premier chauffage entraîne la décomposition des produits d'oxydation et leur répartition homogène dans le polymère. Par contre, au cours des chauffages successifs une thermo-oxydation peut intervenir et entraîner de légères variations des paramètres considérés. L'oxydation des films est influencée par la concentration en oxygène qui diminue l'étape d'induction [7].

Aussi il nous paraît judicieux de n'utiliser qu'un cycle de chauffage pour les études ultérieures.

Influence de la division

Le PP destiné au recyclage industriel se présente souvent sous deux aspects:

- faible épaisseur: films, ...
- épaisseur supérieure à 1 mm: plaque, objets moulés, ...

L'oxydation provenant du vieillissement du PP sous faible épaisseur sera plus importante que pour un échantillon de plus grande épaisseur.

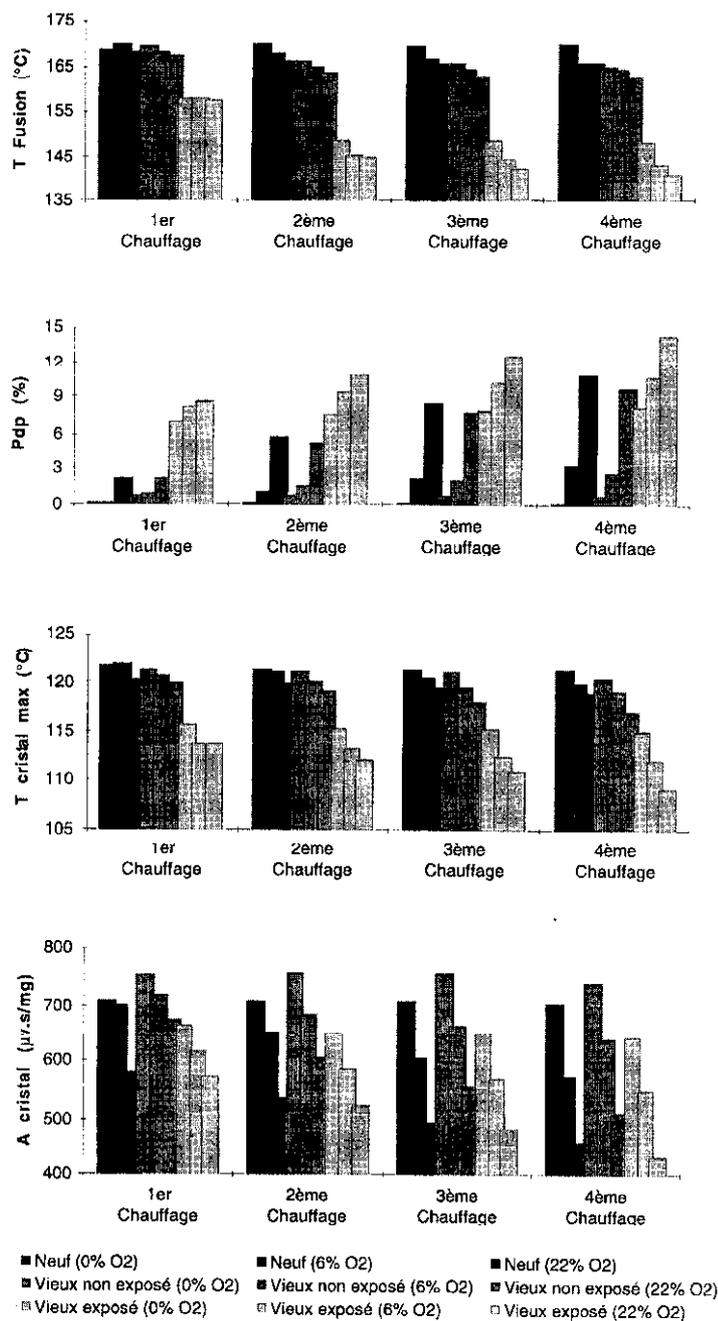


Fig. 8 Influence des cycles de chauffage (films de PP C...)

Tableau 3 Résultats de quelques échantillons de PP

| Echantillon | N° essai | 1er chauffage | | | | Refroidissement | | | | 2ème chauffage |
|-------------|----------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------------|-----------|--|--|--|------------------------------------|----------------|
| | | $T_{\text{Fusion}}/^\circ\text{C}$ | Pic exo/ $^\circ\text{C}$ | $T_{\text{Finale}}/^\circ\text{C}$ | pdp/ % | $T_{\text{crist. onset}}/^\circ\text{C}$ | $T_{\text{crist. max}}/^\circ\text{C}$ | $A_{\text{crist}}/$ $\mu\text{V s mg}^{-1}$ | $T_{\text{Fusion}}/^\circ\text{C}$ | |
| A | 1 | 172,0 | - | 220 | 0,04 | 120,7 | 115,2 | 569 | 170,1 | |
| B | 2 | 171,3 | 220 | 220 | 1,38 | 119,8 | 116,0 | 578 | 162,6 | |
| C | 3 | 171,8 | - | 220 | 0,16 | 120,2 | 115,6 | 677 | 168,4 | |
| D | 4 | 170,8 | 220 | 220 | 1,00 | 119,6 | 115,5 | 601 | 165,4 | |
| E | 5 | 170,9 | 220 | 220 | 0,92 | 118,8 | 114,8 | 611 | 167,0 | |
| F | 6 | 170,2 | - | 220 | 0,12 | 123,9 | 118,9 | 628 | 169,2 | |
| G | 7 | 170,2 | - | 220 | 0 | 135,9 | 131,4 | 624 | 169,4 | |
| H | 8 | 169,9 | 220 | 220 | 1,30 | 125,5 | 121,0 | 543 | 165,5 | |
| I | 9 | 171,1 | 220 | 220 | 0,86 | 122,4 | 117,6 | 614 | 166,4 | |

Nous avons déjà présenté l'étude concernant les films, nous ne mentionnerons dans ce paragraphe que les résultats se rapportant aux échantillons d'épaisseur supérieure à 1 mm. Les conditions d'analyse sont celles décrites précédemment (paragraphe 2). Les résultats sont dans le tableau 3.

Par analogie avec les films, nous constatons qu'un échantillon susceptible de se dégrader présente une perte de poids supérieure à celui qui est d'avantage stabilisé. Par exemple, pour les échantillons B et C, le premier contient une quantité d'oxydant bien inférieure au deuxième, ce qui entraîne une perte de poids (1,38%). On constate aussi une diminution de la température de fusion lors du deuxième chauffage (162,6 contre 171,3°C). D'après ces essais réalisés sur des échantillons d'épaisseur supérieure à 1 mm, on constate une différence entre les températures de fusion (premier et deuxième chauffages) d'au moins 4°C, pour une perte de poids supérieure à environ 0,85%.

Conclusion

Le vieillissement du PP présenté sous faible épaisseur est plus facile que pour le cas d'objets moulés. Il se caractérisera principalement par une perte de poids au cours d'un cycle de chauffage et de refroidissement. Un échantillon vieux, fortement oxydé, se dégrade avec plus de 7% de perte de poids quel que soit la nature du gaz de balayage utilisé lors de l'analyse thermique. On constate en même temps une diminution des températures de fusion et de cristallisation, ainsi que de l'aire du pic de cristallisation. Ces phénomènes sont d'autant plus marqués que l'atmosphère ambiante contient d'avantage d'oxygène. Ainsi un film de PP perdra au cours de recyclages successifs ses propriétés physiques originales, notamment par la présence d'impuretés provenant des produits d'oxydation et de dégradation du PP.

Par contre pour les échantillons neufs et/ou stabilisés, et d'épaisseur supérieure à environ 1 mm, un pic exothermique, dû à la thermo-oxydation, apparaît au chauffage vers 200°C en ATD. Les paramètres thermiques spécifiques présentent peu de variation, la photo-oxydation (ou vieillissement) ne se faisant que superficiellement. Les variations éventuelles dépendent de la présence des additifs tels que charges, antioxydants,...

L'Analyse Thermique, et tout particulièrement l'ATD-ATG simultanée, peut intervenir dans l'étude du vieillissement des polymères sous la forme de tests comparatifs et au cours de procédures bien définies.

Bibliographie

- 1 J. Verdu, "Vieillissement des plastiques", Ed. AFNOR, Paris 1984.
- 2 P. Decool, "Etude par ATD du polypropylène et du polyoxyméthylène"; Thèse de Pharmacie, Marseille 1985.
- 3 F. Hamada, "Thermal degradation of polypropylene", *Kobunshi Kagaku*, (1962) 19, 402-6, from *Chemical Abstracts* (1964) 60, 1893 e.

- 4 B. Kaesche-Krischer, *Chem. Ing. Tech.*, 37 (1965) 944.
- 5 Y. Claire, J. Kaloustian, O. Cerclier, C. Baudrion et A. Perichaud, *J. Thermal Analysis*, 48 (1997) 233.
- 6 A Hoff et S. Jacobsson, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29 (1984) 465-80.
- 7 V. B. Miller et M. B. Neiman, *Vysokomolekul. Soedin*, 1 (1959) 1696. from L. Reich and S. S. Stivala, "Autoxidation of hydrocarbons and polyolefins", Publ. Marcel Dekker Inc., New York, 1969.