

# ETUDE DE L'OXYDATION DE POLYETHYLENES PAR ANALYSE THERMIQUE

## Identification des produits de dégradation par infra-rouge

P. Antonetti<sup>1</sup>, A. Berrada<sup>2</sup>, M. Chafik El Idrissi<sup>2</sup>, Y. Claire<sup>1</sup>,  
J. Kaloustian<sup>3</sup> et A. Périchaud<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Univ. de Provence, Marseille

<sup>2</sup>Unité Physico-chimie de l'environnement, Dept de Physique, Fac. des Sciences, Univ. Ibn Tofaïl, BP 133, 14000 Kénitra, Maroc

<sup>3</sup>Laboratoire de Chimie Analytique, Fac. de Pharmacie, Univ. de la Méditerranée, Marseille France

(Reçu le 24 Septembre 1997)

### Abstract

The oxidation of pure and recycled polyethylene samples was studied by thermal analysis (DTA-TG-DSC): presence of two exothermic peaks and mass loss. The thermo-oxidation products, containing C-O and C=O links, were identified by IR spectrometry and GC-MS spectrometry. The oxidation is easier from low to high density polyethylene.

**Keywords:** DSC, infrared spectrometry, oxidation, polyethylenes, thermal analysis

### Introduction

L'analyse d'échantillons de polyéthylène a déjà fait l'objet d'études antérieures [1]. Les polyéthylènes basse densité radicalaire (PEbdr), basse densité linéaire (PEbdl) et haute densité (PEhd) présentent dans cet ordre une cristallinité, une masse volumique et une température de fusion croissante.

La décomposition thermo-oxydative a déjà été abordée [2-6]. Notre travail a consisté à étudier l'oxydation des polyéthylènes purs et recyclés grâce à plusieurs techniques d'analyses: thermique (ATD-ATG, DSC), spectrométrie infra-rouge.

### Analyse thermique

#### *Analyse thermogravimétrique: ATD-ATG*

Les échantillons de produits purs et recyclés ont été analysés sous différentes atmosphères, sur un appareil TG-DTA 92 de la société SETARAM. La vitesse de programmation de montée en température a été fixée à 5°C min<sup>-1</sup>.

## Influence des gaz ambiants

– air

Les pertes de masse qui correspondent à des domaines de température différents sont données dans le tableau 1. Sur l'enregistrement du TG relatif au polyéthylène haute densité (ou basse pression), nous remarquons un léger accroissement de masse dû à l'oxydation du polymère. Cette augmentation est suivie d'une perte de masse liée à la dégradation du composé oxydé à partir de 260°C.

**Tableau 1** Résultats de l'analyse thermogravimétrique

Echantillon PE	Perte de masse/%				totale
	Domaine de température				
	200–380°C	380–420°C	420–490°C	490–545°C	
bdr I	11	16	66	6	99
bdl II	4	4	87	4	99
bdl III	11	18	62	8	99
hd IV	5	8	80	5	98
hd V	13	12	65	5	95
recyclé 1 VI	7	2	64	22	95
recyclé 2 VII	7	14	68	7	96
recyclé 3 VIII	4	10	73	6	93

– oxygène, vide et azote

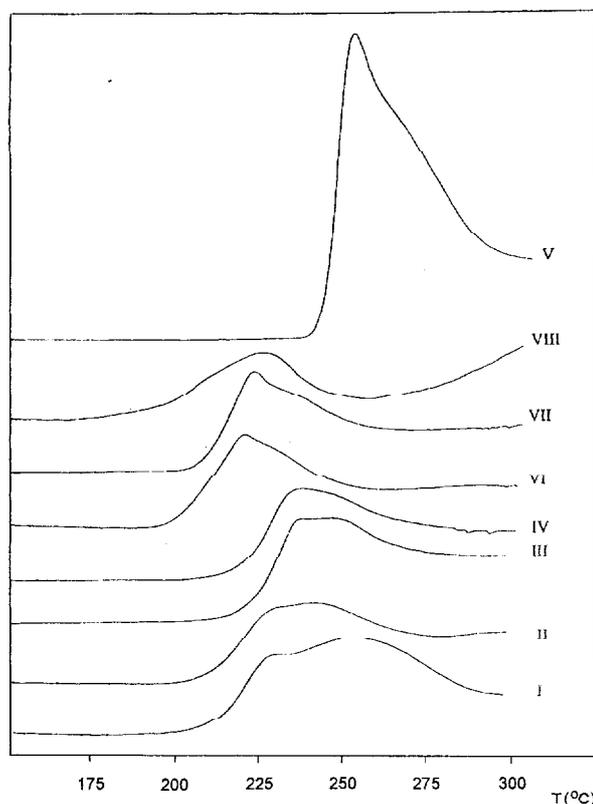
Les polyéthylènes basse densité et haute densité, qui ont été étudiés sous ces différentes atmosphères, montrent des similitudes de dégradation sous vide et sous azote. On n'observe en effet qu'un seul palier de perte de masse correspondant à une décomposition entièrement endothermique. Sous azote la courbe ATD s'apparente davantage à une dégradation simple alors que sous vide la réaction semble plus complexe.

Sous oxygène, comme sous air, la réaction d'oxydation est au contraire exothermique et s'accompagne dès son début d'une augmentation de masse de quelques pourcents avant de subir la dégradation.

L'analyse thermogravimétrique a permis de situer les domaines de températures d'oxydation des différents polyéthylènes étudiés. L'augmentation de masse du TG semble intégralement liée à la fixation de l'oxygène sur le polymère formant localement des composés qui, sous l'effet de la chaleur, se dégradent alors même que l'oxydation continue. Cette hypothèse va être confirmée par les expériences que nous allons développer.

*Calorimètre différentiel à balayage: DSC*

L'appareil utilisé est un DSC 92 de la Société SETARAM. La vitesse de programmation est fixée à  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . L'allure des thermogrammes d'oxydation, exothermiques, des trois polyéthylènes purs, PEbdr, PEbdl et PEhd, sous air, montre certaines analogies. En effet, on peut noter pour le PEbdr la présence très marquée (figure 1, courbe I) de deux pics d'oxydation, indiquant ainsi l'existence de deux phénomènes thermiques distincts, concomittants et cumulatifs; le second a cependant un effet nettement plus intense que le premier.



**Fig. 1** Evolution des courbes d'oxydation des polyéthylènes purs et recyclés par DSC  
 Chauffage  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ; prise d'essai voisine de 10 mg; circulation d'air;  
 échantillons: I (PEbdr), II et III (PEbdl), IV et V (PEhd), VI, VII et VIII (PE recyclés)

Pour deux échantillons de PEbdl de provenances différentes on remarque (courbe II), une allure similaire à la précédente, avec cependant une distinction moins nette des phénomènes, même si la deuxième réaction présente un effet thermique toujours supérieur à la première réaction. Pour le second spécimen

(courbe III), on assiste à une inversion des intensités thermiques. La présence de ces variations indique clairement, comme précédemment, l'existence de deux phénomènes dont les effets ne sont pas séparables mais additionnels.

Pour le PEhd, deux échantillons ont également été étudiés. La courbe IV est similaire à la courbe III; la courbe V, montre quant à elle une oxydation nettement plus brutale, et plus exothermique que les précédentes (tableau 2) avec des températures de maxima des pics plus élevées. En outre, le deuxième phénomène thermique est très atténué.

**Tableau 2** Résultats obtenus par DSC sur les polyéthylènes étudiés

Echantillon PE	$T_{\text{fusion}}/^\circ\text{C}$	% crist.	$T_{\text{déb.ox.}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$		$T_{\text{fin}}/^\circ\text{C}$	$-\Delta H/\text{J g}^{-1}$	$T_{\text{déb.dég.}}/^\circ\text{C}$
				1° pic	2° pic			
bdr I	116	75	200	227	252	290	380	313
bdl II	128	77	200	237	247	285	226	380
bdl III	131	ND	200	228	240	280	222	380
hd IV	145	88	210	237	247	290	275	385
hd V	132	88	237	249	257	300	745	380
recyc. 1 VI	115/130	50	190	217	227	260	217	360
recyc. 2 VII	117/131	70	200	221	231	267	225	360
recyc. 3 VIII	138	ND	170	205	223	255	177	265

ND = non déterminé; déb. dég.=début de dégradation

Les courbes des deux PE recyclés VI et VII ont une allure comparable à celle de la courbe V du PEhd avec cependant des températures et une enthalpie d'oxydation bien inférieures. Cela confirme le caractère prépondérant déjà signalé [1] du PEhd même présent dans un mélange en proportion minoritaire (12 et 26,7%).

Pour les produits purs, les variations des températures de début d'oxydation (déb. ox.) sont comprises entre 200 et 237°C. Celles des premiers pics s'étalent de 227 à 249°C alors que celles du deuxième pic varient de 240 à 257°C. Enfin celles de fin d'oxydation ( $T_{\text{fin}}$ ), ont un domaine de variation de 280 à 300°C. La présence d'anti-oxydants introduits dans la fabrication des polymères recyclés modifie assez peu les températures d'oxydation.

A l'exception du PEbdr (380 J g<sup>-1</sup>) et du PEhd V (745 J g<sup>-1</sup>), les chaleurs d'oxydation ( $\Delta H$ ) sont du même ordre de grandeur. Cependant pour le PE recyclé VIII (sac d'emballage), la valeur trouvée (177 J g<sup>-1</sup>) semble être due à la présence d'une plus grande quantité d'anti-oxydant.

Si l'on essaie de faire une analyse comparative des deux phénomènes thermiques supposés agir seuls, et qui constituent le thermogramme du PEbdr, on constate que l'effet thermique lié à la deuxième réaction est bien supérieur à celui que l'on pourrait attribuer à la première. Or le rapport des énergies de liai-

son C–O et C=O est légèrement supérieur à 2. A partir de ces constatations, on peut alors émettre l'hypothèse de la présence de ces deux types d'oxydation mise en évidence par analyse thermique. Si tel était le cas, les résultats de l'analyse infra-rouge devraient confirmer la présence des simples et doubles liaisons carbone-oxygène.

Pour l'ensemble des polyéthylènes étudiés, la vitesse d'oxydation calculée à partir des courbes DSC enregistrées varie de 2 à 2,3 mW min<sup>-1</sup> alors que pour le PEhd V elle est bien supérieure (4,7 mW min<sup>-1</sup>). Ce dernier résultat est conforme à la valeur élevée de l'enthalpie d'oxydation.

A l'état solide, l'oxydation des PE se limite principalement aux régions amorphes et la quantité d'oxygène fixée est inversement proportionnelle au pourcentage de cristallinité [2]. Il est donc logique de penser que, à l'état liquide, l'oxydation va se faire, elle aussi, sur des sites privilégiés.

Ce qui différencie ces polymères, c'est avant tout, les températures de fusion, la cristallinité et la masse volumique directement liées à la diminution du nombre ou du degré de ramifications courtes, du PEbdr au PEhd. A l'état liquide, cette diminution des ramifications doit être directement liée à l'évolution et à l'atténuation progressive du deuxième phénomène thermique. Cette évolution des phénomènes thermiques liés aux réactions d'oxydation, laisserait supposer la formation, d'abord de la liaison C–O puis de la liaison C=O. Ces deux réactions d'oxydation, dont les effets thermiques sont distincts, se feront en priorité et dans l'ordre, sur un Carbone tertiaire, un Carbone secondaire et un Carbone primaire. Les doubles liaisons C=O, nécessitant davantage d'énergie que les liaisons simples, vont se produire de ce fait à une température plus élevée. La chaleur d'oxydation du PEbdr plus élevée que pour les autres polymères purs, à l'exception du PEhd V, pourrait laisser supposer que, plus le nombre de liaisons courtes augmente, plus la contribution, au phénomène thermique global de la chaleur d'oxydation, attribuée aux doubles liaisons C=O augmente et vice-versa. Au cours de l'oxydation du PEhd V, les températures des maxima des pics d'oxydation ainsi que la plus grande partie de l'énergie libérée, pourraient être dues à la rupture et à l'oxydation brutale de la chaîne principale du polymère.

## Analyse infra-rouge

### *Caractérisation des différents polyéthylènes purs*

Les mesures ont été effectuées sur un microscope analytique IR-Plan de SPECTRA TECH. Des comparaisons de spectres ont été effectuées sur les polyéthylènes: PEbdr I, PEbdl III, PEhd IV et les résultats sont portés dans le tableau 3.

Nous avons sélectionné les nombres d'onde (cm<sup>-1</sup>): 2918 (CH<sub>3</sub>) et 2850, 1464, 719 (CH<sub>2</sub> majoritaire) puis calculé les rapports des absorbances relatives

aux groupements  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ . Plus ces rapports d'absorbance sont importants, plus les groupements  $\text{CH}_2$  sont présents dans le polymère. Ces groupements  $\text{CH}_3$  qui constituent les ramifications courtes, diminuent du PEbdr au PEhd. Cette variation de l'intensité des bandes permet, par analyse IR, de différencier et d'identifier les polyéthylènes.

**Tableau 3** Intensités des bandes d'absorbance des polyéthylènes purs en IR

Nbre d'onde/ $\text{cm}^{-1}$	PEbdr		PEbdl		PEhd	
	absorbance	rapport	absorbance	rapport	absorbance	rapport
2918	0,4637	1,000	0,9181	1,000	1,7739	1,000
2850	0,3193	0,689	0,7156	0,779	1,5093	0,851
1464	0,0840	0,181	0,1946	0,212	0,4729	0,267
719	0,0695	0,150	0,1520	0,166	0,3230	0,182

Les échantillons de PEbdr I et PEhd V ont été maintenus à 190 et 260°C sous air pendant une heure, dans les mêmes conditions opératoires que lors de l'analyse thermique (DSC). A 190°C la coloration jaune-orangé du PEbdr indique l'oxydation du polymère alors que le PEhd n'a pas changé de teinte.

L'examen des spectres (figure 2) confirme pour le PEbdr la présence des simples et doubles liaisons carbone-oxygène à 190°C. A 260°C l'importance de l'oxydation entraîne une augmentation de ces liaisons (plus de 15%). Notons de 190 à 260°C la présence, en quantité croissante, d'absorbance que l'on peut attribuer à des fonctions aldéhyde, cétone, anhydride et acide carboxylique (due probablement à l'oxydation des aldéhydes). L'apparition d'une bande large vers  $3420 \text{ cm}^{-1}$  pourrait être due aux fonctions alcool et hydroperoxyde. Pour le PEhd (figure 3) les simples et doubles liaisons carbone-oxygène absentes à 190°C (confirmant le non changement de teinte à l'examen visuel), apparaissent davantage à 260°C. Tous les produits cités précédemment sont donc présents en plus grande quantité, conséquence d'une oxydation plus importante, ce qui confirme les résultats de l'analyse thermique: l'oxydation se développe de manière préférentielle sur les ramifications courtes et lorsque ces groupements se raréfient, de façon brutale et conséquente. Ces résultats indiquent qu'un recyclage permanent va entraîner l'augmentation du pourcentage d'oxydation par rapport au produit vierge et ainsi accélérer le vieillissement.

Pour vérifier les effets conjugués de l'oxygène de l'air et de la température, on a maintenu pendant 5 jours un échantillon de PEbdl II ( $T_{\text{fus}}=128^\circ\text{C}$ ) à la température de 127°C. On retrouve l'intégralité des bandes des spectres précédents ainsi que celles relatives à  $\text{C}=\text{O}$  ( $1700 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\text{C}-\text{O}$  ( $1150 \text{ cm}^{-1}$ ) confirmant les conclusions de l'analyse thermique sur l'oxydation et la présence des deux états d'oxydation.

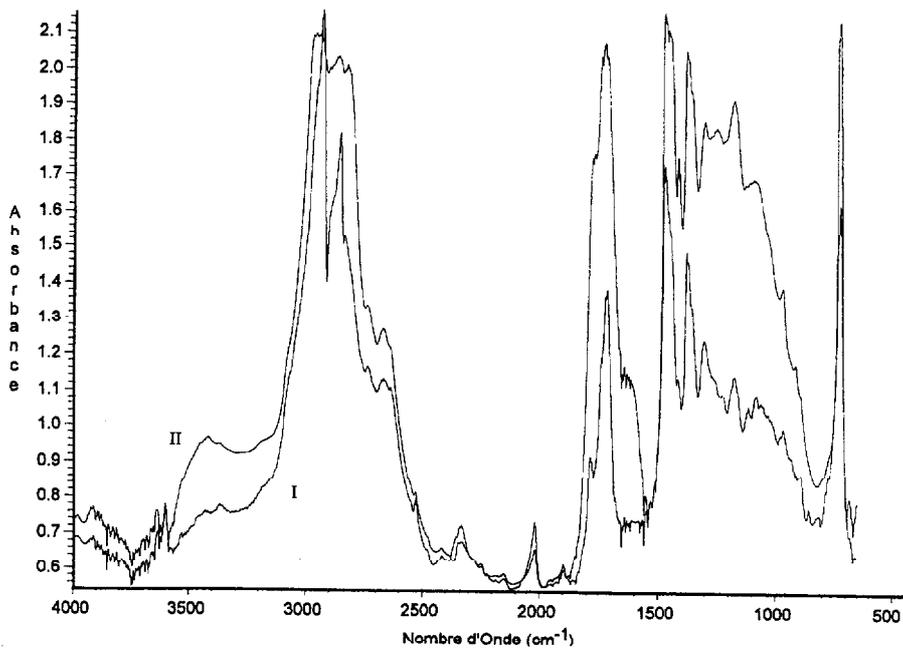


Fig. 2 Spectre IR d'un échantillon de PEbdr maintenu pendant 1 heure à 190°C (I) et 260°C (II)

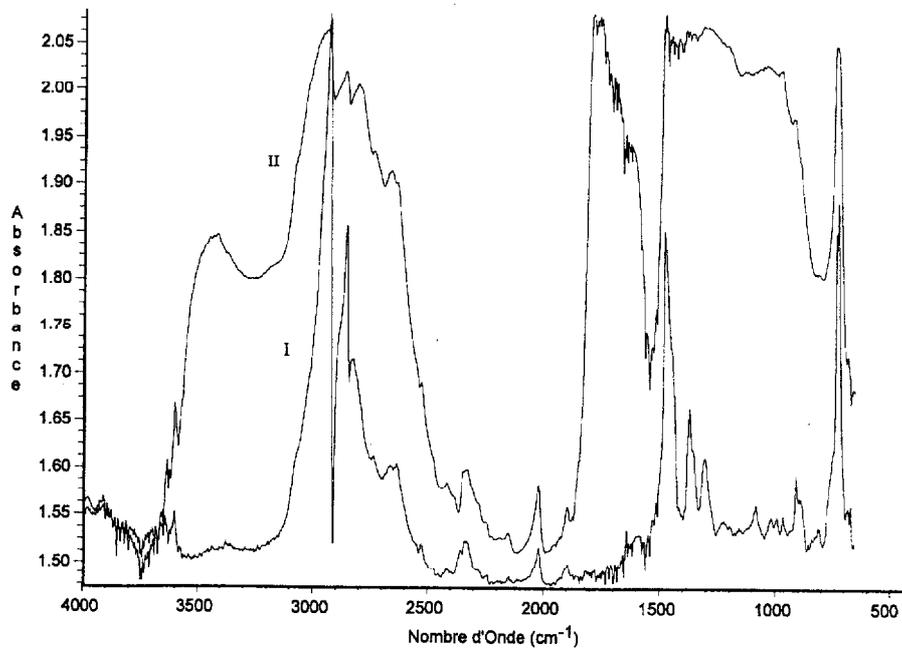


Fig. 3 Spectre IR d'un échantillon de PEhd maintenu pendant 1 heure à 190°C (I) et 260°C (II)

### *Etude des PE recyclés*

Lors de l'étude à température ambiante des polyéthylènes recyclés on retrouve, en plus des bandes caractéristiques des PE purs, la présence de C=O spécifique des produits oxydés et donc du vieillissement.

### **Conclusion**

L'analyse thermogravimétrique a permis de mettre en évidence, sur les échantillons étudiés, une augmentation de masse (oxydation) suivie immédiatement d'une perte de masse, oxydation et décomposition des produits formés, ce qui est confirmé par les résultats de l'analyse par DSC. Les thermogrammes d'oxydation enregistrés par DSC montrent une évolution et une atténuation progressives des deux pics d'oxydation, du PEbdr au PEhd, c'est-à-dire une diminution des chaînes courtes. On peut considérer que, plus le nombre de liaisons courtes augmente, plus la contribution au phénomène thermique global attribuée aux doubles liaisons C=O augmente. Les résultats de l'analyse IR effectuée sur des échantillons maintenus pendant une heure à 190 et 260°C, indiquent une oxydation plus importante à 190°C pour le PEbdr que pour le PEhd confirmant ainsi les conclusions de l'analyse thermique.

### **Bibliographie**

- 1 Y. Claire, Kaloustian, O. Ceclier, C. Baudrion et A. Périchaud, Analyse thermique différentielle et diffraction des Rayons X de Mélanges de polyéthylènes; Journées d'Etudes des Equilibres Entre Phase (Toulon 15-16 Avril 1996).
- 2 L. Reich, Polymer degradation by differential thermal analysis in *Macromolecular Reviews*, Ed. A. Peterlin and Co. Interscience Publishers, J. Wiley and Sons, New York 1967, 49-112.
- 3 P. Baladda-Couturier, Etude de quelques polyéthylènes par ATD, Thèse d'exercice, Pharmacie, Marseille, 1983.
- 4 C. Vasile, E. Costea et L. Odochian, *Thermochim. Acta*, (1991) 304.
- 5 J. Mitera, J. Michal, J. Kubat et V. Kubelka, *Z. Anal. Chem.*, 281 (1976) 23.
- 6 V. Pacakova et P. Leclerck, *J. Chromatography*, 555 (1991) 229.