

Vers un contrôle effectif des qualités environnementales des PE additivés

Jacques LEMAIRE

CNEP, Centre National d'Evaluation de Photoprotection
Ensemble Universitaire des Cézeaux- BP 30234 – 63174 AUBIERE CEDEX, France

La dispersion dans les milieux environnementaux de films de PE ne sera jamais complètement évitée en dépit de toutes les leçons de civisme que l'on pourra prodiguer. Il convient donc de prévenir les effets désastreux de cette dispersion en formulant les films de PE pour qu'ils ne puissent plus être des macrotoxiques dans les milieux aquatiques, des polluants visuels dans tous les milieux et qu'ils ne puissent plus s'accumuler à des teneurs inacceptables dans les sols et sédiments Les films de PE dispersés accidentellement dans l'environnement doivent non seulement se fragmenter sous l'influence des contraintes physico-chimiques de l'environnement, mais encore acquérir, sous l'influence de ces mêmes contraintes, une biodégradabilité suffisante pour ne pas s'accumuler sous forme de particules inertes.

Actuellement, un certain nombre d'auteurs actifs sur le plan expérimental assurent par publications dans des revues scientifiques [1-6] ou par communications, lors de réunions scientifiques [7,8], que les polyéthylènes préoxydés photochimiquement et/ou par thermooxydation à basse température (50-70°C) peuvent acquérir une biodégradabilité avérée. Les polyéthylènes additivés apparaissent donc comme les polymères oxodégradables les plus susceptibles de devenir, par un mécanisme radicalaire d'oxydation, des matériaux bioassimilables. Mais cette biodégradabilité avérée dans les conditions expérimentales d'un laboratoire n'est, d'une part, que potentielle dans les milieux environnementaux, comme d'ailleurs les biodégradabilités des matériaux intrinsèquement biodégradables (et satisfaisant à la norme européenne 13432) et, d'autre part, les résultats expérimentaux acquis ne sont pas encore assez abondants pour convaincre la totalité de la communauté scientifique.

Si les propriétés de biodégradabilité acquise des PE additivés ne sont pas totalement admises, il existe un accord absolu sur le fait qu'un PE additivé non oxydé ou insuffisamment oxydé ne peut pas être considéré comme biodégradable. Il est donc possible de contrôler effectivement les qualités environnementales d'un PE additivé simplement par la détermination de ses cinétiques d'oxydation abiotique sous contraintes environnementales. Si un PE additivé ne parvient pas au niveau d'oxydation souhaité sous l'influence des contraintes physico-chimiques standardisées après une durée de traitement pré-définie, il n'est assurément pas biodégradable et son emploi ne peut plus être recommandé sous quelque forme que ce soit (sac sortie de caisse, sac « fruits et légumes », sac à déchets, films de routage, paillage agricole, sac d'emballage, housses ..). Un tel contrôle de comportement purement abiotique éviterait l'usage de films qui, sans aucun doute, ne peuvent pas être considérés comme acceptables.

Le comportement d'un film de PE soumis aux contraintes physico-chimiques de son usage en première vie et soumis aux contraintes physico-chimiques de l'environnement dans lequel il peut se trouver dispersé (et non collectable) en fin de vie est parfaitement défini par

l'avancement de l'oxydation qu'il subit. Les mécanismes détaillés de la photooxydation et de la thermooxydation sont maintenant bien élucidés et l'on sait évaluer l'avancement de l'oxydation par accumulation au sein de la matrice polymère de groupements d'acides carboxyliques. Ces groupements acides carboxyliques sont formés lors de chaque rupture de chaîne macromoléculaire et ils sont aisément dosables par spectrophotométrie infra-rouge. On sait également que, dans un film d'épaisseur $x \mu\text{m}$, la perte de 50% des propriétés mécaniques est observée lorsque les groupements acides sont à une teneur telle que leur absorbance à 1715 cm^{-1} est égale à $x/1000$. On sait aussi que la fragmentation intervient spontanément c'est-à-dire sans application d'une contrainte mécanique significative, quand les groupements acides sont à une teneur telle que leur absorbance à 1715 cm^{-1} est égale à $x/100$. Enfin, les études récentes sur la biodégradabilité acquise des polyéthylènes additivés ont montré que le polyéthylène pré-oxydé, contenant des groupements acides à une teneur telle que leur absorbance à 1715 cm^{-1} est égale à $3x/100$, devient assimilable par un certain nombre de microorganismes [5]. Par ailleurs, les fonctions des additifs prooxydants (photoinducteurs ou thermoinducteurs) introduits dans les films sont parfaitement bien identifiées comme le sont les fonctions des additifs stabilisants introduits simultanément dans ces mêmes films.

Les deux grands domaines d'exploitation des films de PE non collectables en fin de vie sont le paillage agricole (où le film fragmenté ne peut plus être collecté) et l'emballage (où la non-collecte résulte de l'incivilité). Dans ces deux domaines, les films de PE subissent au cours de leur première vie des contraintes physico-chimiques différentes :

un film de paillage dans une zone exposée à la lumière subit l'influence des UV, de la chaleur, de l'oxygène atmosphérique et doit présenter en fin de vie un niveau d'oxydation tel que la fragmentation doit être spontanée ;

un film de paillage dans une zone enterrée ne subit plus que l'influence de la chaleur et de l'oxygène et doit présenter dans le sol une oxydation thermique suffisamment avancée pour devenir bioassimilable au bout de quelques années (3 ou 4 ans) ;

un film d'emballage doit pouvoir être utilisé pendant un an ; il subit pendant son stockage à l'obscurité la seule influence de la chaleur et de l'oxygène et subit pendant son usage l'influence d'une lumière artificielle (peu importante) ou d'une lumière naturelle intérieure (340 nm), de la chaleur et de l'oxygène. En fin de cette année, il ne doit pas présenter de variations des propriétés physiques fonctionnelles (propriétés mécaniques en particulier), il ne doit donc pas présenter un avancement significatif de l'oxydation (accroissement de l'absorbance à 1715 cm^{-1} inférieur à $x/1000$).

Un comportement convenable des films de PE dans leur première vie est donc assuré par la conjugaison entre additifs stabilisants et additifs pro-oxydants :

la durée de vie d'un film de paillage définie par la photo-fragmentation est programmée à partir d'un couplage entre un stabilisant, un photoinducteur et un thermoinducteur ;

le comportement souhaitable des bandes enterrées d'un film de paillage est programmé à partir d'un couplage entre stabilisant et thermoinducteur (le photoinducteur nécessairement présent ne joue pratiquement aucun rôle) ;

la durée de vie d'un film d'emballage est programmée à partir d'un couplage entre stabilisant(s) et thermoinducteur. En fin de vie, les stabilisants doivent avoir été essentiellement consommés alors que thermoinducteur et photoinducteur doivent être maintenus à leur teneur initiale pour qu'ils puissent jouer leur rôle au cours de la 2^o vie du film.

La programmation de la durée de vie des films de PE dans leurs différents usages est donc basée sur les méthodes d'essai purement abiotiques effectuées :

soit dans des enceintes de photovieillissement artificiel plus ou moins accélérées (enceinte SEPAP 12.24 ou WOM CI 4000 / XENOTEST 1200) ;

soit dans des étuves ventilées à des températures suffisamment basses pour que les phénomènes de thermooxydation restent représentatifs des phénomènes réels (température toujours inférieure à 80°C).

La prévision du comportement des films de PE additivés après leur usage doit être également basée sur des méthodes d'essais encore abiotiques. Dans le cas des films de paillage, les particules résultant de la fragmentation des films ne sont plus nécessairement soumises au rayonnement UV, elles évoluent sous l'influence de la chaleur, de l'oxygène et du thermoinducteur ; les bandes enterrées évoluent comme pendant la première durée de vie (à moins qu'elles ne soient déterrées par un travail agricole, auquel cas elles subissent une photooxydation favorable).

Dans le cas des films d'emballage, non fragmentés en fin de 1^o vie, on doit vérifier :

qu'une fragmentation précoce peut intervenir en quelques mois d'exposition à la lumière solaire, à la chaleur et à l'oxygène atmosphérique (2 à 4 mois), fragmentation que l'on programme à partir d'une étude de photovieillissement artificiel (que l'on pourra réaliser sur un film qui n'a pas nécessairement évolué au cours d'une première vie) ;

que cette fragmentation doit être suivie d'une oxydation intervenant à l'abri de la lumière, les particules se trouvant dans la plupart des cas dispersées dans les sols. Cette oxydation thermique doit présenter l'avancement requis (accroissement d'absorbance 3x/100) au bout de 2 à 3 ans.

Il est donc possible de déterminer par l'unique approche de la dégradation abiotique si un film de PE additivé peut être recommandé pour un usage compatible avec les fonctions requises et avec les soucis environnementaux. Le développement récent des films de PE additivés répondant à la dénomination « NEOSAC » a été effectivement basé sur les trois critères définis dans le Cahier des Charges et imposés à tout producteur de films NEOSAC.

Critère 1 : Le produit ne doit pas présenter de variations de ses propriétés fonctionnelles (propriétés mécaniques en particulier) pendant la période de stockage et d'usage à l'intérieur pendant 1 an.

La détermination des énergies d'activation de l'oxydation thermique, dans la période d'induction pendant laquelle seuls les additifs introduits inter-réagissent, a permis de montrer qu'un essai de laboratoire de thermooxydation à 60°C d'au moins 400 heures permet de garantir cette durabilité d'un an à température ambiante et sous lumière visible. Il faut par ailleurs que la thermooxydation se développe avant 1000 heures afin de garantir que le produit se dégrade assez rapidement dans des conditions usuelles de compostage.

Le critère n°1 consiste donc à vérifier que l'oxydation du produit présente une période d'induction se situant entre 400 et 1000 heures à 60°C dans une étuve aérée.

Critère 2 : Le produit, dispersé accidentellement dans l'environnement, est alors soumis aux UV($\lambda = 300$ nm), à la chaleur et à l'oxygène. Une photooxydation rapide, accélérée par un photoinducteur, doit alors intervenir. Cette photooxydation rapide est contrôlée par une exposition en enceinte SEPAP 12.24 fonctionnant avec une lumière filtrée à $\lambda = 300$ nm, avec une température de surface exposée contrôlée à 60°C et sans projection d'eau externe.

Dans ces conditions d'exposition, le produit :

doit présenter une période d'induction photochimique égale au plus à 30 heures. Pendant cette période d'induction, les stabilisants doivent disparaître complètement sans entraîner de consommation notable du photoinducteur et du thermoinducteur (ce dernier sera utile dans la phase suivante) ;

doit présenter, 100 heures après la fin de la période d'induction, un niveau d'oxydation tel que les propriétés mécaniques soient complètement dégradées et que le produit se fragmente spontanément (c'est-à-dire sans application de contraintes mécaniques extérieures). Pour que cette photo-fragmentation spontanée se produise, il faut que le niveau d'oxydation soit tel que la teneur relative en groupements oxydés acides correspondent à un accroissement d'absorbance à 1715 cm^{-1} devant se trouver dans une fourchette $x / 100 \pm 20\%$ où x est l'épaisseur du produit exprimée en microns.

S'il en est ainsi, la fragmentation spontanée du film interviendra en conditions naturelles en environ 3 mois.

Le critère n°2 est donc :

période d'induction photochimique = 30 heures en enceinte SEPAP 12.24 ;

accroissement d'absorbance à 1715 cm^{-1} dans une fourchette $x/100 \pm 20\%$ induit par une exposition de 100 heures après la fin de la période d'induction photochimique.

Critère 3 : La fragmentation spontanée d'un produit n'est pas considérée comme un phénomène suffisant en termes d'environnement, bien que cette fragmentation élimine le problème des déchets visuels et surtout de la macrototoxicité en milieux marins. Les fragments de PE doivent subir, à l'abri de la lumière et, par exemple, dans le sol, une thermooxydation à température ambiante suffisamment rapide et avancée pour que cela leur permette d'acquérir une biodégradabilité avérée.

La thermooxydation des fragments de PE doit être accélérée par un thermoinducteur et le contrôle de cette thermooxydation induite est effectué en étuve aérée à 60°C. La thermooxydation induite est contrôlée sur les produits dans l'état de leur réception et ceci restera nécessaire pour contrôler le critère n°1. Dorénavant, on ajoutera aux essais de thermooxydation à 60°C et de photooxydation un essai complémentaire dans lequel :

le produit est irradié au plus 30 heures en enceinte SEPAP 12.24 (jusqu'à la fin de la période d'induction photochimique);

le produit est ensuite thermooxydé à 60°C en étuve aérée. Ce produit devra atteindre un niveau d'oxydation tel que la variation d'absorbance à 1715 cm⁻¹ soit égale à 2x /100 (où x est l'épaisseur en microns du produit examiné) et ce niveau devra être atteint en une durée qui devrait être de l'ordre de 300 heures (compte tenu du fait que les énergies d'activation sont de 10 kcal/mole dans la période d'induction en thermooxydation et de 25 kcal/mole dans la période de thermooxydation induite ; 300 heures à 60°C doivent être équivalentes à 2 ou 3 années de séjour dans un sol.

Le critère n°3 est donc :

Accroissement d'absorbance à 1715 cm⁻¹ au moins égal à 2x /100 (où x est l'épaisseur en microns du produit examiné) après pré-photooxydation de 30 heures au plus en enceinte SEPAP 12.24 et thermooxydation de 300 heures à 60°C.

En conclusion

Au cours de ces 4 dernières années, le CNEP a effectué des recherches pour la mise au point de films de PE additivés NEOSAC et a été amené à contrôler le comportement de nombreux films de PE additivés d'origines diverses. Il est alors apparu que la plupart des films de PE additivés, hors formulation NEOSAC, parvenus au CNEP ne présentaient pas les cinétiques de photooxydation et de thermooxydation souhaitables pour que ces films soient réellement recommandables en terme de développement durable.

Cette expérience montre donc qu'il est possible de disqualifier sur la seule approche de la dégradation abiotique des films qui n'auraient aucune chance d'apparaître comme biodégradables, quel que soit le protocole d'évaluation de la biodégradabilité acquise qui sera mise en place dans les années 2010.

Références :

[1] Chiellini E., Corti A., Swift G., Polym. Degrad. Stab. 2003, 81, 341-351

[2] Jakubowicz I., Polym. Degrad. Stab. 2003, 80, 39-43

[3] Arnaud R., Dabin P., Lemaire J., Al-Malaika S., Chohan S., Coker M., Scott G., Fauve A., Maaroufi A., Polym. Degrad. Stab., 1994, 46, 211-224

[4] Bonhomme S., Cuer A., Delort A-M., Lemaire J., Sancelme M., Scott G. Polymer Degrad. Stab., 2003, 81, 441-452

[5] Koutny N., Sancelme M., Dabin C., Pichon N., Delort A.M., Lemaire J., Polymer Degrad. Stab., 2006, 91, 1495-1503

[6] Koutny M., Lemaire J., Delort A.M., Chemosphere 2006, 64, 1243-1252

[7] Chiellini E., CEEES WORKSHOP « Which Polymers are biodegradable ?", Bruxelles, 4 Nov. 2004

[8] Chiellini E., 2nd CEEES WORKSHOP « Biodegradable Polymers : where are the limits ?", Bruxelles, 3 Nov. 2005