



Science Arts & Métiers (SAM)

is an open access repository that collects the work of Arts et Métiers ParisTech researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: <https://sam.ensam.eu>
Handle ID: <http://hdl.handle.net/10985/18691>

To cite this version :

BRUNO FAYOLLE, Jacques VERDU - Vieillissement et durabilité des polymères organiques - 2010

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository

Administrator : archiveouverte@ensam.eu



Chapitre 2.3

Vieillessement et durabilité des polymères organiques

Fayolle, Bruno; Verdu, Jacques

2.3.1 Définitions. Généralités

Vieillessement

On appelle vieillissement tout phénomène lent et irréversible (dans les conditions d'utilisation) de la structure, la morphologie ou la composition du matériau, sous l'effet de son instabilité propre et/ou de son interaction avec l'environnement.

Est considéré comme lent tout phénomène dont la cinétique, dans les conditions d'utilisation, ne peut être appréhendée dans une échelle de temps compatible avec les contraintes économiques. Il est alors nécessaire de recourir à des essais de *vieillessement accéléré*.

L'approche classique de la prédiction du comportement à long terme consiste à réaliser des essais accélérés simulant aussi fidèlement que possible le *vieillessement naturel* et à supposer que la hiérarchie des stabilités de plusieurs matériaux est la même en vieillissement accéléré et en vieillissement naturel.

L'approche moderne consiste à élaborer un *modèle cinétique* dérivé de l'analyse des matériaux de dégradation. Le vieillissement accéléré sert alors à identifier les paramètres du modèle.

Durée de vie

La durée de vie (t_F) est propre à une propriété P du matériau, autant que possible cruciale pour l'application considérée, et pour laquelle il est possible de définir une valeur critique P_F au-delà de laquelle le matériau n'est plus apte à remplir sa fonction. Le modèle cinétique doit permettre d'établir la fonction : $P = f(t)$ décrivant l'évolution de P au cours du vieillissement. La durée de vie est alors définie par :

$$t_F = f^{-1}(P_F)$$

où f^{-1} est la fonction réciproque de f .

P_F est souvent appelé *critère de fin de vie*.

Principe d'extrapolation

L'approche classique consiste à considérer que les lois simples établies pour des processus élémentaires, s'appliquent également à un processus complexe tel que le vieillissement. Par exemple, dans le cas d'un vieillissement thermique (l'accélération est obtenue par élévation de la température), on écrit :

$$t_F = t_{F0} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{loi d'Arrhenius})$$

Les essais accélérés à différentes températures permettent d'identifier t_{F0} et E . Il suffit ensuite d'extrapoler à la température d'utilisation pour obtenir la durée de vie.

Dans le cas de vieillissements par irradiation (photo ou radiochimique), il est d'usage de considérer que la fin de vie est un état isodose, autrement dit :

$$\dot{d}_a t_{Fa} = \dot{d}_u t_{Fu}$$

où \dot{d} est le débit de dose (l'intensité lumineuse dans le cas du vieillissement photochimique), les indices a et u sont propres au vieillissement respectivement accéléré et naturel.

En fait, aucune des deux lois ci-dessus ne peut être considérée comme systématiquement valable dans le cas du vieillissement. Leur utilisation sans contrôle peut conduire à des erreurs d'appréciation importantes.

Dans **l'approche cinétique**, le mécanisme de vieillissement est décomposé en processus élémentaires. Pour chacun de ces derniers, les lois ci-dessus (reformulées en termes de vitesses élémentaires :

$$v_i = v_{i0} \exp\left(-\frac{t_i}{RT}\right) \quad \text{et} \quad v_j = G \dot{d}$$

globale $P = f(t)$ comporte tous les paramètres cinétiques élémentaires associés dans une relation mathématique plus ou moins complexe. L'extrapolation aux conditions de vieillissement naturel se fera au travers de l'extrapolation de chacun des paramètres élémentaires par la loi qui lui est associée.

Prenons un exemple simple de vieillissement thermique dont la vitesse globale est la somme des vitesses de deux processus élémentaires obéissant à la loi d'Arrhenius :

$$v = v_{0a} \exp\left(-\frac{H_a}{RT}\right) + v_{0b} \exp\left(-\frac{H_b}{RT}\right)$$

Les vitesses des processus élémentaires sont égales à la température T_c telle que :

$$T_c = \frac{H_b - H_a}{R \ln\left(\frac{v_b}{v_a}\right)}$$

Loin de T_c , l'un des processus est négligeable par rapport à l'autre et la loi d'Arrhenius peut être une approximation acceptable pour calculer v :

$$v \approx v_{0i} \exp\left(-\frac{H_i}{RT}\right)$$

avec $i = a$ ou b

Par contre, au voisinage de T_c , v n'obéit pas du tout à la loi d'Arrhenius. Dans ce domaine, les prédictions de durée de vie passent par l'identification des paramètres caractérisant les processus élémentaires v_{0a} , H_a , v_{0b} , H_b et le calcul de la somme des deux termes arrheniens.

Dans la pratique les cas où la vitesse globale d'un processus résulte de la somme de vitesses élémentaires, ne sont pas rares.

Période d'induction

Dans de nombreux cas, la cinétique de vieillissement est caractérisée par l'existence d'une période initiale pendant laquelle aucune évolution des propriétés d'utilisation du polymère n'est perceptible (fig 2.3.1).

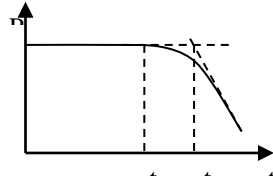


Fig 2.3.1 Schématisation d'une cinétique d'évolution de propriété d'utilisation P avec une période d'induction de durée t_i .

On appelle généralement *période d'induction* la période pendant laquelle le matériau conserve ses propriétés initiales. Il existe trois raisons principales à l'existence d'un tel comportement (fortement non linéaire, notons-le) :

- Le phénomène d'induction est propre à la réaction chimique responsable du vieillissement. Les processus d'oxydation (réactions

radicalaires en chaînes ramifiées) présentent souvent cette caractéristique à basse température (typiquement $T \leq 150^\circ\text{C}$).

- Le phénomène d'induction est lié à la présence d'un stabilisant efficace. Tant que ce dernier n'est pas quasi totalement consommé, la dégradation demeure négligeable.
- La structure chimique évolue sous l'effet du vieillissement, mais la propriété considérée n'évolue qu'au-delà d'un seuil critique. Les phénomènes de fragilisation présentent souvent cette caractéristique.

Bien sûr, la combinaison de deux ou des trois causes ci-dessus n'est pas exclue.

La fig 2.3.1 nous permet d'apprécier le faible intérêt, pour ne pas dire l'inutilité, d'essais ponctuels fondés sur l'étude d'une seule durée de vieillissement. Par exemple un essai de durée $t_1 < t_i$ nous permet d'établir mais nous sommes incapables de dire si $t_1 = 0,95 t_i$ ou $0,1 t_i$ ou $0,01 t_i$.

En conclusion, toute analyse pertinente du vieillissement passe par l'établissement des courbes cinétiques d'évolution du matériau, dans des échelles de temps propres à permettre une évolution significative de ce dernier, si possible jusqu'à un état où il sera jugé impropre à l'utilisation caractérisée.

Vieillessement chimique

Vieillessement induit par une modification chimique de la structure du matériau.

Vieillessement physique

Vieillessement affectant la conformation des chaînes, la morphologie ou la composition du matériau sans altérer la structure chimique des macromolécules.

Vieillessement thermique

Vieillessement dont la cinétique ne dépend que de la température et de la composition de l'atmosphère. Ce vieillissement peut être physique ou chimique ou les deux.

Vieillessement humide

Vieillessement induit par l'interaction du matériau avec l'eau présente dans l'environnement sous forme liquide ou vapeur. Cette interaction peut être physique ou chimique.

Vieillessement photochimique

Vieillessement chimique induit par l'interaction du polymère avec des rayonnements lumineux (généralement UV solaires), dans lequel l'oxygène atmosphérique joue généralement un rôle important (photooxydation).

Vieillessement radiochimique

Vieillessement chimique induit par l'interaction du polymère avec des rayonnements ionisants (γ , β , α , neutrons...), dans lequel l'oxygène atmosphérique peut jouer un rôle important, surtout à faible débit de dose.

Vieillessement biochimique

Vieillessement chimique induit par l'interaction du polymère avec des organismes vivants (bactéries, moisissures, etc).

2.3.2 Vieillessement physique

2.3.2.1 Vieillessement physique par relaxation structurale (au sens large)

Les deux phénomènes responsables de la solidification des polymères au terme de leur mise en œuvre : vitrification et cristallisation, sont des phénomènes cinétiques. Ils conduisent à un état thermodynamique hors de l'équilibre. Les verres ont un excès de conformations instables et de volume libre (§ 2.1.2.5). Les polymères semi-cristallins ne sont pas totalement cristallisés, leur point de fusion est nettement inférieur (souvent quelques dizaines de degrés) à sa valeur d'équilibre.

Si, dans leurs conditions d'utilisation, ces polymères sont le siège d'une mobilité moléculaire résiduelle (mouvements β dans les verres, mouvements α dans la phase amorphe des semi-cristallins à phase amorphe caoutchoutique), alors ils vont tendre lentement vers l'équilibre (relaxation structurale). Les caractéristiques générales de ce type de vieillissement (abusivement appelé vieillissement « physique » car il y a d'autres mécanismes physiques de vieillissement) sont les suivantes :

- Le vieillissement se traduit par une compaction des matrices et une perte d'enthalpie.
- La contrainte au seuil de plasticité augmente.
- La complaisance en fluage diminue.
- L'évolution est autoralentie mais peut se poursuivre pendant des temps historiques.

L'évolution de la complaisance en fluage $J(t)$ a fait l'objet d'études quantitatives, en particulier, dans le cas des verres organiques, par Struik (1978). Les courbes de fluage d'échantillons vieillis pendant t_v , $10t_v$, $100t_v$, etc... ont l'allure de la fig 2.3.2.

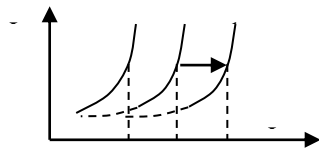


Fig 2.3.2 Courbe de fluage (en échelle log – log), d'échantillons vieillis respectivement t_v , $10t_v$ et $100t_v$ à température inférieure à T_g .

Si l'on appelle $a_v = \text{Log}\left(\frac{t_{1v}}{t_{2v}}\right)$ le log du rapport des temps de vieillissement, et $a_{fl} = \text{Log}\left(\frac{t_{1fl}}{t_{2fl}}\right)$ le décalage correspondant des courbes de fluage sur l'échelle logarithmique du temps, on observe que $\frac{a_v}{a_{fl}} \approx 1$

Autrement dit, augmenter le temps de vieillissement d'une décade a pour effet d'augmenter le temps caractéristique de fluage d'environ une décade. Ceci est une propriété très générale du vieillissement par relaxation structurelle, qu'il s'agisse de polymères, de matériaux organiques moléculaires (glucose), de tas de sable ou d'émulsions.

La diminution de complaisance en fluage, de même que l'augmentation de contrainte au seuil, serait plutôt un avantage dans de nombreuses applications, malheureusement elle est compensée par une diminution importante de la ductilité/ténacité (fig 2.3.3a).

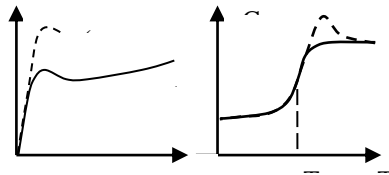


Fig 2.3.3 a) Allure des courbes contraintes déformantes d'un échantillon vierge (o) et d'un échantillon ayant subi un vieillissement par relaxation structurelle (v).

b) Allure des thermogrammes (DSC) d'un échantillon vierge (o) et d'un échantillon ayant subi un vieillissement par relaxation structurelle (v).

L'augmentation de contrainte au seuil (par exemple jusqu'à 20 MPa pour un polymère tel que le polycarbonate), la perte de ductilité sans modification de la distribution des masses moléculaires, et l'apparition d'un endotherme au voisinage immédiat de T_g (fig 2.3.3b) permettent de reconnaître le vieillissement par relaxation structurelle d'un autre type de vieillissement dans le cas d'un polymère vitreux amorphe.

2.3.2.2 Vieillessement par absorption de solvants

Les solvants plastifient les polymères et entraînent donc une diminution de T_g et une diminution de la contrainte au seuil de plasticité en régime ductile. Cependant, les effets les plus importants, sur le plan pratique, se manifestent lorsque le polymère est sous contrainte mécanique. En effet, la plastification favorise l'endommagement, en particulier par craquelage.

Considérons par exemple un essai de fluage dans lequel on détecte l'endommagement par une méthode optique. Le comportement peut être schématisé par la fig 2.3.4.

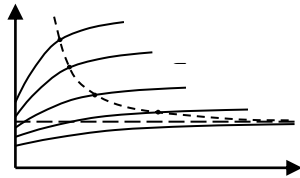


Fig 2.3.4 Allure des courbes de fluage en présence de solvant. $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3 \dots$ etc. Les points marquent l'apparition d'un endommagement. L'enveloppe des points a une asymptote horizontale pour $\varepsilon = \varepsilon_c$.

On voit qu'il existe une déformation critique ε_c au-dessous de laquelle le matériau ne s'endommage pas. La valeur de ε_c est fonction du couple polymère - solvant. Dans les cas simples (polymères peu polaires tels que le polyoxyphénylène), ε_c varie avec le paramètre de solubilité du solvant selon la fig 2.3.5.

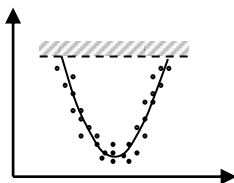


Fig 2.3.5 Allure de la variation de la déformation critique ε_c avec le paramètre de stabilité du solvant dans le cas du PPO. Le minimum de la courbe correspond à $\delta_s = \delta_p$ (paramètre de solubilité du polymère).

(○) : craquelures. (●) : fissures ouvertes.

La zone hachurée correspond aux valeurs de ε_c observées dans l'air.

NB Dans le cas des polymères polaires (par exemple PMMA), le comportement est plus complexe, la courbe $\varepsilon_c = f(\delta_s)$ peut comporter plusieurs minima.

Rappelons que certaines vapeurs (H_2O , CO_2) ont un rôle important. D'autre part, les plastifiants eux-mêmes peuvent migrer d'un polymère dans l'autre et induire de l'endommagement sous contrainte.

Dans le cas de pièces complexes, l'endommagement localisé en présence de vapeurs de solvants peut révéler la présence de contraintes résiduelles.

La pénétration de solvants dans un polymère se traduit par un gonflement qui peut également générer des contraintes liées aux gonflements différentiels en régime transitoire de diffusion. Les problèmes d'endommagement de composites à matrice organique induit par la diffusion de l'eau ont fait et font encore l'objet de recherches actives, en particulier dans le domaine aéronautique.

2.3.2.3 Vieillessement par migration d'adjuvants

Un mélange polymère+adjuvant est hors de l'équilibre thermodynamique puisque, la concentration de l'adjuvant dans le milieu environnant étant nulle, il n'y a pas égalité de ses potentiels chimiques dans le milieu et dans le polymère.

Pour rétablir cette égalité et tendre vers l'équilibre, l'adjuvant tend à migrer hors du polymère. Cette migration comporte deux étapes (fig 2.3.6).

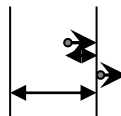


Fig 2.3.6 Schématisation des deux étapes de la migration d'une molécule hors du polymère.

La première étape est le passage dans le milieu des molécules voisines de la surface, autrement dit la traversée de l'interface polymère-milieu. En milieu gazeux (par exemple dans l'atmosphère), c'est l'évaporation de l'adjuvant qui est responsable de cette étape. En milieu liquide, c'est la dissolution de l'adjuvant par le liquide qui joue le même rôle. Notons qu'un second polymère, au contact du premier, peut jouer le même rôle qu'un liquide. Les polymères ont ainsi tendance à échanger leurs stabilisants. Les plastifiants (par exemple du PVC) sont bien connus pour leur tendance à migrer dans toutes sortes de polymères.

La deuxième étape démarre dès que le départ des premières molécules d'adjuvant dans la première étape a créé un gradient de concentration. Ce dernier est le « moteur » de la diffusion des molécules présentes à cœur vers la surface. La durée t_d du trajet (de longueur l) de la molécule est donnée, dans le cas d'une diffusion obéissant à la loi de Fick, par :

$$t_d = \frac{l^2}{D}$$

On voit que t_d augmente rapidement avec l'épaisseur L de l'échantillon.

On peut dès lors distinguer deux régimes cinétiques :

Régime contrôlé par l'évaporation (ou la dissolution)

Lorsque L est faible (fibres, films) et la diffusivité D assez élevée, l'évaporation est plus lente que la diffusion et contrôle donc la cinétique globale de migration. Alors, la concentration C de l'adjuvant dans le polymère décroît linéairement avec le temps :

$$\frac{dC}{dt} = -H$$

La vitesse d'évaporation H diminue avec la masse molaire de l'adjuvant et sa densité d'énergie cohésive.

Régime contrôlé par la diffusion de l'adjuvant

Lorsque L est élevé et D faible, c'est la diffusion qui gouverne la cinétique. Dans le cas le plus simple la loi de Fick s'applique :

$$\frac{\partial m}{\partial t} = D \frac{\partial^2 m}{\partial x^2} \quad (m = \text{variation de masse liée à la perte d'adjuvant})$$

La masse décroît, dans la période initiale, proportionnellement à la racine carrée du temps. Un gradient de concentration s'établit dans l'épaisseur (fig 2.3.7).

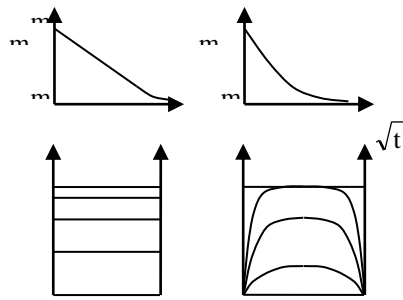


Fig 2.3.7 Migration gouvernée par l'évaporation (à gauche) et par la diffusion (à droite).

En haut : allure des courbes cinétiques d'évolution de la masse. $m_p + m_a$ = masse de polymère + masse d'adjuvant (m_p = masse de polymère).

En bas : profil de concentration de l'adjuvant dans l'épaisseur à des temps différents : $0 < t_1 < t_2 < t_3 < t_4$.

Lorsque les adjuvants ont des masses molaires relativement élevées, leur évaporation (ou de façon générale leur traversée de l'interface polymère-milieu) est lente. Leur concentration en surface est alors intermédiaire entre la concentration initiale C_0 et 0. Il faut en tenir compte dans les conditions aux limites, pour résoudre l'équation de la diffusion.

Lorsque les adjuvants sont en forte concentration (cas des plastifiants), ils modifient les propriétés de la matrice, leur diffusivité devient alors fonction de leur concentration (D augmente avec C). Des complications peuvent apparaître lorsque la migration de l'adjuvant s'accompagne d'une transition de phase, par exemple dans le cas d'un PVC plastifié, on pourrait avoir le profil de la fig 2.3.8.

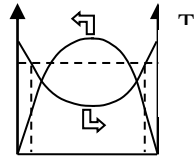


Fig 2.3.8 Allure présumée du profil de concentration en plastifiant (fraction massique) et de la transition vitreuse locale dans un échantillon de PVC plastifié ayant subi un vieillissement à température ambiante.

On voit cependant que, dans la zone centrale, le polymère est resté caoutchoutique. Par contre, dans une couche superficielle d'épaisseur l_a , il est vitreux. Comme le coefficient de diffusion varie d'au moins un ordre de grandeur au passage de la transition vitreuse, le profil réel va plutôt avoir l'allure de la fig 2.3.9.

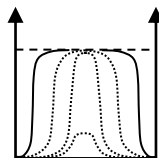


Fig 2.3.9 Allure réelle du profil de concentration en plastifiant dans le cas illustré par la fig 2.3.7, aux temps $0 < t_1 < t_2 < t_3 < t_4$.

Dans de tels cas, le front de diffusion est très abrupt et la variation de masse est une fonction linéaire du temps.

Sur le plan des propriétés d'utilisation, la perte d'adjuvants se traduit par la perte des propriétés qu'ils étaient censés apporter : tenue à long terme dans le cas des stabilisants, souplesse dans le cas des plastifiants, etc. Lorsque les adjuvants sont initialement en forte concentration (plastifiants), leur perte entraîne un retrait volumique (de l'ordre de la perte de masse). Le retrait peut générer des contraintes et induire une fissuration.

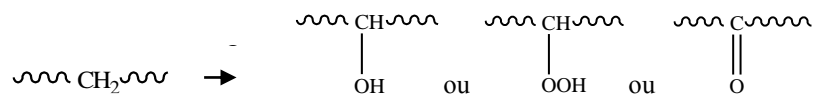
2.3.3 Vieillessement chimique – aspects généraux

2.3.3.1 Les deux grandes familles de processus de vieillissement chimique

Il est important de distinguer les processus n'affectant que les groupements latéraux, sans modification du squelette macromoléculaire, des processus modifiant le squelette macromoléculaire. En effet, les premiers n'affectent pas (à des taux de transformation raisonnables) le comportement mécanique alors que les seconds affectent fortement le comportement mécanique, même à faible taux de transformation.

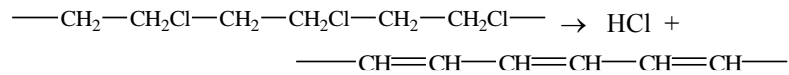
2.3.3.1.1 Processus affectant les groupements latéraux

Les réactions d'halogénéation, de sulfonation, etc sont susceptibles de substituer des groupements divers aux hydrogènes portés par la chaîne, mais de tels processus ne sont que rarement rencontrés dans un contexte de vieillissement. Les processus d'oxydation sont, par contre, très courants. Ces processus affectent également le squelette macromoléculaire, mais pour l'instant nous ne considérerons que les conséquences des modifications des groupements latéraux, par exemple :



Un groupement hydrocarboné, peu polaire, est transformé en groupement oxygéné polaire (cétone) voire très polaire (alcool). Si cette transformation se produit dans une matrice initialement riche en groupements polaires, elle aura peu de conséquences sur les propriétés physiques. Par contre, si elle se produit dans une matrice initialement peu polaire (polyoléfine, élastomères hydrocarbonés), les modifications de polarité qui en résultent peuvent avoir des conséquences non négligeables sur toutes les propriétés physiques liées à cette caractéristique, en particulier la permittivité diélectrique, l'indice de réfraction, l'énergie de surface, la mouillabilité.

Certains processus conduisent à la formation d'espèces colorées. Par exemple, dans le cas du PVC, l'élimination séquentielle de chlorure d'hydrogène :



Les séquences de plus de 5 à 7 doubles liaisons conjuguées absorbent dans le visible et l'absorption se décale vers les grandes longueurs d'onde lorsque le nombre de doubles liaisons conjuguées augmente. Le matériau va apparaître jaune-brun ou pourpre selon la distribution des longueurs de séquences conjuguées. Les espèces ont des coefficients d'extinction molaire très élevés, jusqu'à plus de $10^5 \text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. La coloration apparaît donc à des faibles, voire très faibles taux d'avancement de la réaction.

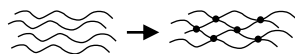
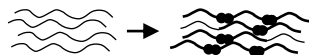
Dans les polymères comportant des noyaux aromatiques, l'oxydation de ces derniers conduit à des espèces quinoniques absorbant dans le proche UV et le violet. Ces matériaux (polystyrène, polycarbonate, PET, polyesters réticulés par le styrène, époxydes, etc) subissent donc un jaunissement lors de leur vieillissement.

L'oxydation de polymères saturés (par exemple PE, PP) peut également conduire à des espèces colorées si le matériau contient initialement des traces d'impuretés métalliques susceptibles de former des complexes colorés avec certains produits d'oxydation tels que les carbonyles.

Enfin, certains processus de stabilisation, en particulier avec des amines aromatiques ou des phénols, sont susceptibles également de conduire à des espèces fortement colorées que l'on pourra distinguer de celles présentes sur les polymères par le fait qu'elles sont extractibles par des solvants.

2.3.3.1.2 *Processus modifiant le squelette macromoléculaire*

On peut ici distinguer deux types de processus (fig 2.3.10)



Coupages statistiques de chaînes

Soudures de chaînes (réticulation)

Fig 2.3.10 Schématisation des deux types de processus modifiant le squelette macromoléculaire.

Bien entendu, les deux types peuvent coexister.

Soit s le nombre de moles de coupures par unité de masse et x le nombre de soudures par unité de masse. On peut écrire :

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} = s - x$$

$$\frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w0}} = \frac{s}{2} - 2x$$

On voit que si $s > 4x$, c'est la coupure de chaîne qui prédomine.

Par contre, si $s < 4x$, c'est la réticulation qui prédomine.

Tant que le matériau reste soluble à 100%, ce système d'équations permet de déterminer s et x à partir des masses molaires moyennes M_n et M_w .

Si, la réticulation prédominant, le matériau dépasse le point de gel, une fraction insoluble apparaît. On peut alors appliquer la théorie de Charlesby :

$$w_s + w_s^{1/2} = \frac{s}{2x} + \frac{1}{M_{w0}x}$$

où w_s est la fonction soluble.

Cette relation est facilement exploitable si s et x varient linéairement avec le temps, ce qui est généralement le cas du vieillissement radiochimique à débit de dose relativement élevé.

2.3.3.1.2.1 Conséquences des coupures de chaînes

Comme on l'a vu au chapitre 2.1 (§ 2.1.2.5), les propriétés à la rupture d'un polymère linéaire varient brutalement au voisinage d'une masse molaire critique M_C' . On peut donc s'attendre à ce que les propriétés à la rupture d'un polymère initialement ductile/tenace, chutent brutalement lorsque sa masse molaire atteint la valeur de M_C' . Considérons par exemple un processus de coupure à vitesse constante v .

$$s = vt$$

En absence de réticulation :

$$s = \frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} \quad \text{donc } M_n = M_{n0} \left(\frac{1}{1 + vM_{n0}t} \right)$$

Considérons le cas où $M_{n0} = 100 \text{ kg.mol}^{-1}$, $v = 10^{-4} \text{ mol.kg.j}^{-1}$ et $M_C' = 20 \text{ kg.mol}^{-1}$. L'évolution de M_n et de l'allongement à la rupture est schématisée sur la fig 2.3.11.

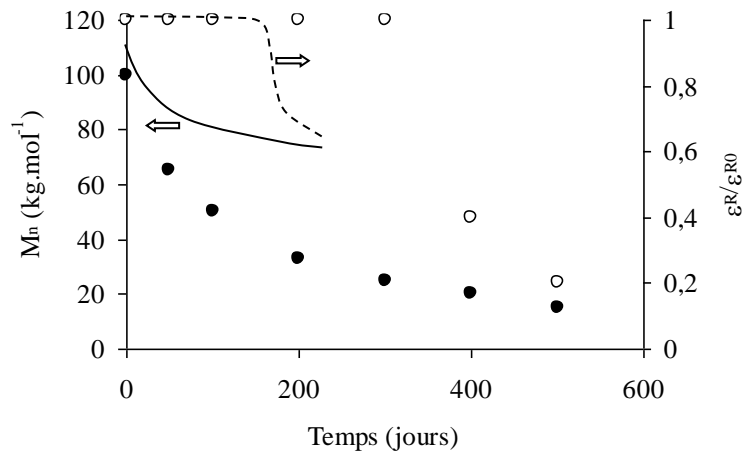


Fig 2.3.11 Variation de la masse molaire moyenne en nombre M_n et de l'allongement à la rupture relatif ϵ_r/ϵ_{r0} d'un polymère subissant un vieillissement par coupures statistiques à la vitesse de 10^{-4} moles de coupures par kg et par jour.

Ces résultats appellent les remarques suivantes :

- Alors que la réaction de coupure se produit à vitesse constante, la masse molaire varie de façon hyperbolique.
- La M_n varie de façon continue alors que l'allongement à la rupture chute de façon catastrophique lorsque $M_n = M_C$.
- La fragilisation se produit alors que le nombre de coupures de chaînes est :

$$s_c = \frac{1}{M'_C} - \frac{1}{M_{n0}} = 0,04 \text{ mol.kg}^{-1}.$$

A titre d'exemple, dans un polymère tel que le polyamide 11 ou le PET, la concentration en unités monomères est de l'ordre de 5 mol.kg^{-1} . Autrement dit *la fragilisation se produit à un taux de transformation très faible*, parfois difficile ou impossible à détecter par voie spectrochimique. Les propriétés élastiques et au seuil de plasticité sont, elles, très peu affectées à de tels taux de transformation. On comprend dès lors que la fragilisation induite par vieillissement constitue un enjeu de recherche particulièrement important. Quelle que soit l'importance des autres propriétés d'utilisation, aucune application ne peut tolérer que l'intégrité géométrique des pièces soit mise à mal par une fissuration.

Dans certains cas de vieillissements superficiels, la fragilisation locale peut induire la formation d'un réseau de microfissures sans influence notable sur le comportement global à la rupture de la pièce. Cependant, la microfissuration va modifier l'aspect de la surface, ce qui peut également avoir un impact économique important dans les applications où les questions d'esthétique sont importantes.

Dans les réseaux (élastomères vulcanisés, thermodurs), les coupures statistiques entraînent la destruction des chaînes, élastiquement actives. Typiquement, aux faibles taux de transformation, pour un réseau quasi idéal :

$$v = v_0 - s$$

où v et v_0 sont les concentrations en chaînes élastiquement actives, respectivement après et avant vieillissement, et s est le nombre de coupures de chaînes. Rappelons que v peut être déterminé à partir de mesures du module d'élasticité à l'état caoutchoutique :

$$v = \frac{G}{RT\rho} \quad (G : \text{module de cisaillement})$$

$$\text{donc } s = \frac{1}{RT\rho}(G_0 - G)$$

Les coupures de chaînes entraînent une diminution du module des élastomères, par contre elles n'ont pas d'influence directe sur le module des thermodurs à l'état vitreux.

Les propriétés à la rupture ont tendance à chuter de façon catastrophique, mais les relations structure-propriétés sont encore assez mal connues dans ce domaine.

2.3.3.1.2.2 Conséquences de la réticulation

Dans le cas de la réticulation exclusive (pas de coupures de chaînes), M_w et M_n augmentent, le rapport de polymolécularité $p = \frac{M_w}{M_n}$ augmente également, p et M_w divergent au point de gel qui correspond à :

$$x_g = \frac{1}{2M_{w0}}$$

On voit, ici également, que la gélification correspond à un taux de transformation très faible. Il faut deux sites actifs pour faire un point de réticulation, le taux de transformation au point de gel est donc $y_g = \frac{1}{M_{w0}}$

Dans le cas du polyéthylène, par exemple pour $M_{w0} = 100 \text{ kg.mol}^{-1}$ on aurait $y_g = 10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$ alors que la concentration en sites potentiellement réactifs (-CH₂-) est environ 7 000 fois plus forte. Bien entendu certaines propriétés, en particulier les propriétés d'écoulement à l'état fondu, varient bien avant le point de gel. En particulier la viscosité à l'état fondu augmente rapidement et le plateau newtonien tend à disparaître.

L'allongement à la rupture diminue progressivement, alors que la contrainte à la rupture augmente, au moins dans la phase initiale du vieillissement d'un élastomère. Dans le cas des thermodurs, on sait que T_g augmente et que l'intervalle de ductilité a tendance à diminuer.

2.3.3.2 Phénomènes diffusio-nnels dans le vieillissement chimique

L'oxydation, l'hydrolyse, qui sont des modes très courants de vieillissement chimique, impliquent la pénétration d'une petite molécule réactive (O_2 , H_2O) présente dans l'environnement, dans le matériau. Nous pouvons définir deux temps caractéristiques, l'un de la diffusion, l'autre de la réaction chimique, pour une approche simplifiée du problème :

Dans le cas de la diffusion, le temps caractéristique peut être défini par :

$$t_D = \frac{L^2}{D} \quad \text{où } L \text{ est l'épaisseur de l'échantillon et } D \text{ le coefficient de}$$

diffusion du réactif moléculaire.

Dans le cas de la réaction, on peut utiliser la définition suivante :

$$t_R = \frac{C}{v_C} \quad \text{où } C \text{ est la concentration d'équilibre du réactif dans le}$$

polymère et v_C est la vitesse de consommation du réactif par la réaction, dans la couche superficielle de l'échantillon où la concentration du réactif est effectivement C .

L'égalité des deux temps est réalisée pour :

$$t_D = t_R \quad \text{soit} \quad L_C = \left(\frac{DC}{v_C} \right)^{1/2}$$

Si l'épaisseur des échantillons est $L \ll L_C$, la diffusion est assez rapide, par rapport à la réaction, pour saturer à tout instant l'échantillon dans la totalité de son volume.

Si l'épaisseur de l'échantillon est $L \gg L_C$, alors tout le réactif moléculaire est consommé dans une couche d'épaisseur L_C et le cœur de l'échantillon n'est pas dégradé.

En comparant les vitesses globales de dégradation d'échantillons différant par l'épaisseur, on peut construire le graphe de la fig 2.3.12 qui permet de déterminer L_C .

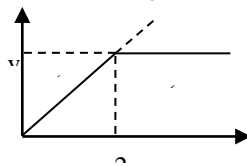


Fig 2.3.12 Allure des variations de vitesse de dégradation avec l'inverse de l'épaisseur de l'échantillon.

On peut distinguer les deux régimes : le régime non contrôlé par la diffusion (I) où la vitesse de dégradation (globale) est indépendante de l'épaisseur, et le régime contrôlé par la diffusion (II) où la vitesse de dégradation (globale) est proportionnelle à l'inverse de l'épaisseur puisque l'épaisseur de la couche dégradée (L_C) est indépendante de l'épaisseur. La valeur frontière est $2L_C$ si la pénétration du réactif moléculaire se fait par les deux faces de l'échantillon, ce qui est fréquemment le cas.

Pour une approche plus rigoureuse et plus détaillée du problème, il faut établir la relation $v_C = v(C)$ exprimant la vitesse de consommation du réactif en fonction de la concentration de ce dernier dans le cas d'une réaction homogène ($L \ll L_C$). La vitesse de variation de la concentration locale de réactif est alors donnée par l'équation :

$$\frac{dC}{dt} = -v(C) + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

où x est la coordonnée spatiale (dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon) et D le coefficient de diffusion du réactif moléculaire.

De nombreux auteurs admettent l'instauration rapide d'un état stationnaire tel que :

$$\frac{dC}{dt} = 0 \quad \text{soit} \quad \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = v(C)$$

On admet donc qu'il existe un profil stationnaire de concentration de réactif moléculaire dans l'épaisseur de l'échantillon : $C = f(x)$, résultat de la résolution de l'équation différentielle ci-dessus.

Dans le cas des processus d'hydrolyse, on peut généralement écrire :

$$v_C = KC \quad (\text{processus du pseudo premier ordre})$$

Dans le cas des processus d'oxydation, v_C peut être évaluée, en première approximation, par :

$$v_C = \frac{\alpha C}{1 + \beta C}$$

où α et β sont des paramètres qui peuvent être explicités en fonction des contraintes de vitesse des processus élémentaires constitutifs de la réaction en chaîne radicalaire d'oxydation.

Les résolutions numériques des schémas cinétiques et de l'équation de couplage réaction-diffusion permettent de s'affranchir de toutes les hypothèses simplificatrices, en particulier l'hypothèse d'état stationnaire souvent difficile à justifier.

Revenons à la relation d'échelle issue de l'approche simplifiée du problème :

$$L_C = \left(\frac{DC}{v_C} \right)^{1/2}$$

C varie en général assez peu avec la température.

D obéit en général à la loi d'Arrhenius : $D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right)$

Pour v_C , on considère également que la loi d'Arrhenius est une bonne approximation : $v_C = v_{C0} \exp\left(-\frac{E_C}{RT}\right)$

On voit donc que L_C devrait aussi obéir à la loi d'Arrhenius :

$$L_C = L_{C0} \exp\left(-\frac{E_L}{RT}\right) \quad \text{avec} \quad E_L = \frac{1}{2}(E_D - E_C)$$

Dans le cas du vieillissement thermique, on a généralement $E_C > E_D$, donc L_C est une fonction décroissante de la température (fig 2.3.13).

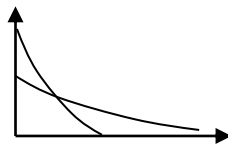


Fig 2.3.13 Schématisation des profils de dégradation (thermoxydation) à deux température différentes : $T_1 < T_2$ et à taux global de dégradation sensiblement égal.

Dans le cas des vieillissements par irradiation, D et C sont indépendants de l'intensité I du rayonnement, alors que v_C peut être évaluée par : $v_C \propto I^\alpha$. L'épaisseur de la couche oxydée est donc donnée par : $L_e \propto I^{-\alpha/2}$

L_C décroît lentement avec I car α est généralement inférieur à l'unité ($\alpha = 1/2$ dans les modèles les plus simples).

Le fait que l'épaisseur de la couche dégradée soit généralement une fonction décroissante de « l'agressivité » des conditions d'exposition peut heurter l'intuition, mais c'est un fait maintes fois vérifié.

Conséquences d'une dégradation superficielle sur les propriétés d'utilisation

Bien entendu, les propriétés de surface (couleur, mouillabilité...) ne sont pas dépendantes des gradients de dégradation liés à un contrôle de la cinétique par la diffusion. Ces gradients, par contre, peuvent jouer un rôle important sur le plan mécanique.

Schématiquement, un échantillon de polymère (initialement ductile/tenace et homogène) est progressivement transformé par le vieillissement en bicouche, la couche interne reste ductile/tenace, mais la couche superficielle est fragile et se fissure fortement. Une fissure amorcée dans la couche superficielle va rapidement traverser cette dernière et parvenir à l'interface couche superficielle-couche interne. Elle peut alors soit s'émousser, soit se propager et entraîner la rupture de l'échantillon (fig 2.3.14).

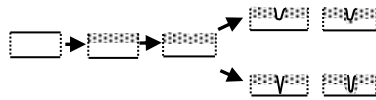


Fig 2.3.14 Schématisation des modes possibles de fissuration d'un échantillon ayant subi un vieillissement superficiel. Les points symbolisent des actes de dégradation.

- I Échantillon initial
- II Échantillon vieilli en deçà du seuil de fragilisation
- III Échantillon proche du seuil de fragilisation
- IVa Échantillon avec fissure émoussée, la fissure étant parvenue à l'interface dégradé-non dégradé
- IVb Fissure traversant le front de dégradation
- Va et Vb Progression de front de dégradation en tête de fissure

En première approche, on peut considérer que la couche superficielle fragilisée est équivalente à une entaille de même profondeur. La mécanique de la rupture (Griffith 1921), nous permet de prédire qu'il existe une profondeur critique d'entaille, en deçà de laquelle l'entaille n'amorce pas la fissuration. Cette profondeur critique dépend de la ténacité du matériau, laquelle dépend de la vitesse de propagation de la fissure.

On s'attend donc à ce qu'un vieillissement très rapide, entraînant une faible épaisseur de couche oxydée, modifie moins le comportement à la rupture qu'un vieillissement plus lent. Ceci est également maintes fois vérifié expérimentalement.

2.3.3.3 Vers une prédiction non empirique de la durée de vie

Le vieillissement est un phénomène complexe mais décomposable en mécanismes élémentaires qui obéissent à des lois cinétiques simples (loi d'Arrhenius, proportionnalité de la vitesse à l'intensité lumineuse, etc). D'autre part, la « cible » du vieillissement chimique, c'est la structure à l'échelle moléculaire, mais les propriétés d'utilisation dépendant, elles, de la structure à des échelles supérieures. Partant de ces constats, on peut élaborer une stratégie de prédiction de durée de vie non empirique, schématisée par le diagramme suivant (fig 2.3.15).

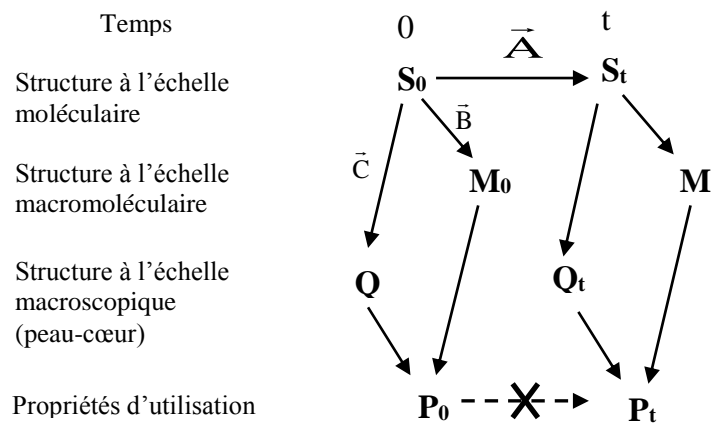


Fig 2.3.15 Schéma illustrant la stratégie de prédiction de durée de vie non empirique.

Le vecteur \vec{A} représente un modèle de cinétique chimique, décrivant l'évolution du matériau à l'échelle moléculaire. Le vecteur \vec{B} symbolise le passage de l'échelle moléculaire à l'échelle macromoléculaire. Il implique la connaissance de l'acte élémentaire de coupure et/ou de réticulation, et de la statistique de la réaction. Le vecteur \vec{C} représente le couplage réaction-diffusion. Tous les autres vecteurs représentent des relations issues de la physique des polymères.

Pour diverses raisons (hypercomplexité du mécanisme, lacunes de la physique des polymères...) certaines des relations impliquées dans ce schéma ne peuvent être traduites en termes mathématiques. D'autre part, accomplir tous les pas de la démarche de façon non empirique peut constituer un programme de recherche irréaliste du point de vue économique.

Il s'agira alors d'injecter le minimum d'empirisme dans le modèle pour qu'il fonctionne, mais en explicitant aussi clairement que possible les hypothèses faites.

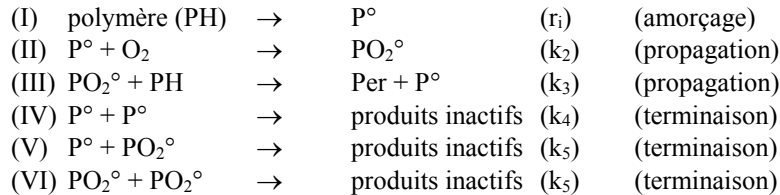
Dès lors, la stratégie choisie apparaît comme le meilleur compromis possible entre l'exigence de rigueur scientifique, qui garantit la fiabilité de la production, et les contraintes économiques.

2.3.3.4 Oxydation – aspects généraux

Pour la majorité des cas pratiques de vieillissement thermique, photochimique ou radiochimique, la cause principale de vieillissement est l'oxydation du polymère par l'oxygène atmosphérique.

Il s'agit dans tous les cas d'une réaction radicalaire en chaîne et les différents modes précités de vieillissement ne diffèrent (sur le plan mécanistique) que par l'amorçage.

Le schéma mécanique standard, établi par une équipe anglaise dans les années 1940 (Bulland 1941), est le suivant :



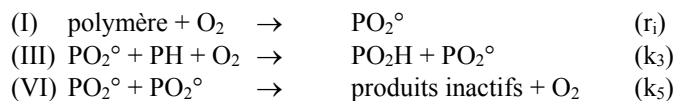
L'amorçage peut être, comme on l'a vu, thermique, photochimique ou radiochimique, il peut résulter d'une réaction impliquant directement une partie non dégradée du polymère (radiochimie), ou un produit de réaction, en particulier un peroxyde ou hydroperoxyde (Per).

La propagation implique deux actes chimiques, le second (III) régénérant le radical P° qui réagit dans le premier (II). L'addition de O₂ aux radicaux (II) est très rapide (k₂ ~ 10⁸ à 10⁹ L.mol⁻¹.s⁻¹). La réaction des radicaux peroxydes (PO₂°) sur le polymère est beaucoup plus lente (k₃ ~ 0,01 à 10 L.mol⁻¹.s⁻¹, valeurs typiques à T ambiante). Il peut s'agir d'arrachement d'hydrogène ou d'addition aux doubles liaisons. Dans le premier cas, le produit Per est un hydroperoxyde (POOH). Dans le deuxième cas, c'est un peroxyde (POOP).

Les terminaisons (en l'absence de stabilisants) sont bimoléculaires. Deux radicaux se désactivent mutuellement. On a :

$$k_4 > k_5 \gg k_6$$

En présence d'un excès d'oxygène (échantillon de faible épaisseur, pressions de O₂ élevées, vitesses d'amorçage faibles), les radicaux P° sont rapidement transformés en PO₂° par la réaction II, leur probabilité de réagir par d'autres voies devient très faible, et le schéma se simplifie comme suit dans le cas d'une propagation par arrachement d'hydrogène :



- On peut donc distinguer deux cas de figure importants :
- La réaction (I) s'effectue à vitesse constante r_i (cas de l'amorçage radicalochimique). Alors un état stationnaire s'instaure rapidement, et les produits d'oxydation s'accumulent à vitesse constante (fig 2.3.16).

On peut facilement montrer que les produits d'amorçage et de terminaison se forment à une vitesse proportionnelle à r_i .

Par contre l'hydroperoxyde, produit de la propagation, se forme à la vitesse $v(\text{POOH}) = k_3[\text{PH}]\left(\frac{r_i}{2k_6}\right)^{1/2}$ (proportionnelle à $\sqrt{r_i}$).

L'oxygène est absorbé à la vitesse : $v_{\text{ok}} = \frac{r_i}{2} + k_3[\text{PH}]\left(\frac{r_i}{2k_6}\right)^{1/2}$

- La réaction I est la décomposition des peroxydes ou hydroperoxydes formés lors de la propagation. L'amorçage s'écrit :
 $\delta \text{POOH} \rightarrow \alpha \text{P}^\circ + \beta \text{PO}_2^\circ$ avec si $\delta = 1$, $\alpha = 2$ et $\beta = 0$
 si $\delta = 2$, $\alpha = 1$ et $\beta = 1$

Dans le cas de $\delta = 2$ (le plus courant à température supérieure à 150°C) la cinétique comporte une période d'induction suivie par une forte autoaccélération précédant un état stationnaire (fig 3.2.16).

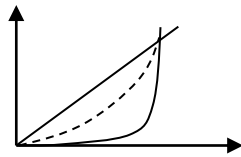


Fig 3.2.16 Allure des courbes cinétiques d'oxydation (a) dans le cas d'un amorçage à vitesse constante (ex : vieillissement radiochimique) (b) dans le cas d'un amorçage par décomposition bimoléculaire ($\delta = 2$) d'hydroperoxydes (vieillissement thermique). Dans le cas d'un amorçage unimoléculaire ($\delta = 1$) d'hydroperoxyde (c), l'autoaccélération initiale est plus progressive (certains cas de vieillissement photochimique).

Ce type de réaction est appelé réaction en « boucle fermée » car elle produit son propre amorceur : l'hydroperoxyde.

L'analyse cinétique des deux types de processus montre que le comportement cinétique dépend, dans les deux cas, de deux facteurs principaux : l'un extrinsèque c'est-à-dire lié à des facteurs externes à la

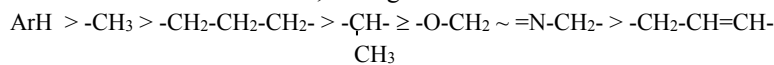
structure du polymère : la vitesse d'amorçage r_i pour le premier type et la constante de vitesse k_i pour le second. L'autre intrinsèque : le rapport $\frac{k_3}{\sqrt{k_6}}$ qui caractérise l'oxydabilité du polymère.

Dans le cas du processus en « boucle fermée », il faut ajouter le rapport $\frac{[\text{POOH}]_\infty}{[\text{POOH}]_0}$ valeurs respectivement stationnaire et initiale des concentrations en hydroperoxydes, qui va déterminer l'amplitude de l'effet d'autoaccélération.

Les polymères ne comportant pas de liaisons CH (polytetrafluorethylène) ou les polymères comportant exclusivement des CH aromatiques (PEEK, polyéthersulfones, polyimides...) sont en général très stables à l'oxydation. Les polymères ne comportant que des méthyles (polydiméthylsiloxane) ou des méthyles et des méthylènes (poly(méthacrylate de méthyle), polycarbonate, polyéthylène) sont modérément stables. Les polymères comportant des CH tertiaires (polypropylène), des CH en α d'hétéroatomes (polyoxyméthylène) ou des CH allyliques (élastomères polydiéniques) sont relativement instables. Il s'agit, notons-le, d'une comparaison relativement peu utile sur le plan pratique car un autre facteur (physique) joue un rôle important : la diffusivité de l'oxygène. Cette dernière est notablement plus élevée dans les élastomères que dans les polymères vitreux, autrement dit, à réactivité égale, ces dernières apparaîtront plus stables car l'épaisseur de leur couche superficielle oxydée sera plus faible.

Autre facteur éventuellement important : la sensibilité du polymère aux actes chimiques résultant de l'oxydation. Par exemple le polypropylène se fragilise pour un nombre de coupures de chaînes 10 fois inférieur à celui d'un polymère amorphe. Selon un critère de fin de vie mécanique, il apparaîtra donc 10 fois moins < stable qu'un polymère amorphe de même réactivité.

Malgré ces réserves, le classement des groupements par ordre de stabilité décroissante suivant, reste globalement valable :



2.3.3.5 Stabilisation

Les réactions en chaîne, comme l'oxydation radicalaire, surtout lorsqu'elles produisent leur propre amorceur, présentent un inconvénient majeur sur le plan pratique : de petites causes peuvent entraîner de grands effets vu l'effet amplificateur de la chaîne. Mais cet inconvénient se transforme en avantage dès lors que l'on envisage une stabilisation par adjuvants (antioxydants). En effet, puisque la réaction démarre lentement et s'autoaccélère, une petite quantité de stabilisants convenablement choisis

peut suffire à inhiber efficacement le processus, possibilité qui n'existe pas dans le cas des réactions par stades comme l'hydrolyse par exemple.

Il apparaît généralement difficile de modifier le cours de la propagation. Par contre, on peut ralentir l'amorçage, par exemple avec des stabilisants qui détruisent les hydroperoxydes par voie non radicalaire (sulfures, phosphites), ou accélérer la terminaison avec des stabilisants capables de capturer les radicaux P° ou PO_2° (phénols, amines aromatiques, amines encombrées, radicaux nitrosyles...). Dans les polyoléfines, on peut obtenir une stabilisation efficace avec des fractions massiques de stabilisant inférieures à 0,5%. Dans les élastomères polydiéniques, les stabilisants peuvent être utilisés en concentrations supérieures à 1%. La méthode la plus courante d'appréciation de l'efficacité des stabilisants consiste à déterminer le temps d'induction à température élevée (fig 2.3.17).

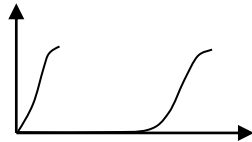
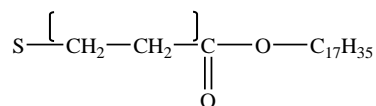


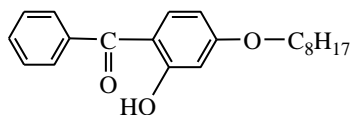
Fig 2.1.17 Allure des thermogrammes à 190°C (la montée en température est effective sous azote, l'oxygène est admis dans la cellule lorsque l'équilibre thermique est atteint) : d'un polyéthylène non stabilisé (0), du même polyéthylène stabilisé par 0,3% de combinaison phénol-phosphate.

Il est important de noter que *l'efficacité des stabilisants* dépend également de facteurs physiques, en particulier :

- *La solubilité dans le polymère.* Si cette dernière est très faible, le niveau de concentration nécessaire pour une bonne stabilisation risque de ne pas être atteint. On peut remarquer que de nombreux stabilisants comportent de longues chaînes alkyles :



: Antioxydant thermique décomposeur d'hydroperoxydes (DSTP)



: Absorbeur UV

- *La diffusivité dans le polymère.* Si la diffusivité est trop élevée, les pertes de stabilisant par migration risquent d'altérer son efficacité. Pour diminuer la diffusivité, on augmente la masse molaire (greffage de chaînes alkyles, stabilisants polymère, etc).

Outre ces facteurs primordiaux, le choix des stabilisants doit prendre en compte d'autres caractéristiques comme :

- *La compatibilité avec l'utilisation envisagée* (couleur, odeur, toxicité...).
- *Les interactions avec l'environnement.* Par exemple les stabilisants phénoliques donnent les espèces très colorées, en présence d'oxydes d'azote ; certaines amines encombrées réagissent avec certains biocides utilisés dans l'agriculture, etc.
- *Les interactions avec les autres adjuvants du polymère.* Par exemple les sulfures organiques s'accrochent mal de la présence de métaux car ils donnent des sulfures métalliques très colorés.

Toutes les interactions ne sont pas défavorables, certains stabilisants voient leur effet fortement augmenté en présence d'un autre adjuvant que l'on peut alors appeler stabilisant secondaire. C'est le cas des combinaisons savon de zinc - savon de calcium dans le cas du PVC. Les mécanismes de synergie sont très divers. Dans le cas des systèmes phénol - décomposeur d'hydroperoxydes, la synergie résulte essentiellement d'un effet cinétique dû au fait que chacun des stabilisants exerce un effet favorable sur une étape différente de la réaction en chaîne d'oxydation. Dans le cas du savon de Ca Zn dans le PVC, le stabilisant « primaire » est le savon de zinc mais la réaction PVC-Zn génère du chlorure de zinc qui est un puissant catalyseur de la dégradation du PVC. Le rôle du savon de Ca est d'éliminer le chlorure de zinc par une réaction de double décomposition qui régénère le savon de Zn.

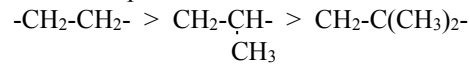
2.3.4 Vieillessement thermo-chimique

2.3.4.1 Stabilité thermique intrinsèque

En l'absence d'oxygène, les polymères se décomposent sous l'effet de leur propre instabilité, cette dernière étant gouvernée par des facteurs thermo-chimiques. Il s'agit généralement de processus radicalaires amorcés par la rupture de la liaison la plus faible (c'est-à-dire la liaison de plus faible énergie de dissolution).

Les liaisons C-C et C-H aromatiques et les liaisons C-F sont parmi les plus stables ($E_d \sim 500 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Les polymères ne comportant que ce type de liaisons sont qualifiés de « thermostables ».

Les liaisons C-C aliphatiques sont d'autant moins stables que les carbones sont plus substitués :



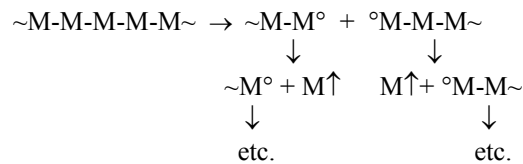
Les polymères comportant des carbones tétrasubstitués (polyisobutylène, poly(méthacrylate de méthyle), poly(α méthylstyrène), etc) sont particulièrement instables.

Cependant, la stabilité thermique globale ne dépend pas que de la présence d'une liaison faible, elle dépend également de la tendance ou non des radicaux primaires à amorcer un processus de propagation en chaîne.

Dans le cas du polyéthylène, par exemple, les radicaux se désactivent facilement par dismutation :

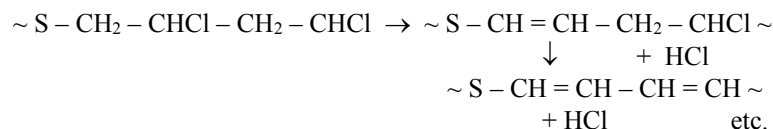


Dans le cas du polyisobutylène, des autres polymères comportant un carbone quaternaire, et du polyoxyméthylène, les radicaux amorcent un processus d'élimination du monomère en « zip ».



On appelle ce processus « dépolymérisation ». Les polymères qui se dépolymérisent sont ceux ayant les thermostabilités les plus basses.

Le PVC subit une réaction d'élimination des groupements latéraux en « zip » :

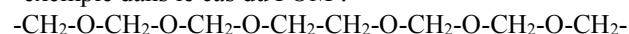


S est une irrégularité structurale (par exemple une double liaison formée durant la polymérisation) qui facilite le premier acte d'élimination.

Pour les processus par stades (comme la dégradation thermique du polyéthylène), il n'existe pas de voie connue de stabilisation.

Par contre, pour les processus en chaîne (dépolymérisation, élimination séquentielle de HCl, etc) il est possible d'envisager une stabilisation :

- En supprimant les « points faibles » par modification chimique au moment de la synthèse (blocage des alcools terminaux dans les POM) ou par réaction avec un stabilisant au moment de la mise en œuvre (stabilisants du PVC).
- En interrompant la propagation par un comonomère adéquat, par exemple dans le cas du POM :



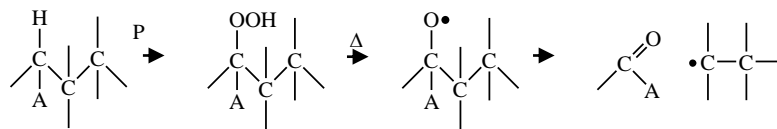
L'insertion d'unités diméthyléniques dans la chaîne par copolymérisation permet de ralentir la dépolymérisation. Les POM « copolymères » peuvent être distingués des « homopolymères » par leur point de fusion 10 à 20°C plus bas.

2.3.4.2 Vieillessement oxydant

Les liaisons présentes dans les polymères industriels ont des énergies de dissociation rarement inférieures à 270 kJ.mol⁻¹. L'oxydation par l'oxygène atmosphérique fait apparaître, comme on l'a vu, des peroxydes et hydroperoxydes dont l'énergie de dissociation de la liaison -O-O- est de l'ordre de 150 kJ.mol⁻¹. Ces groupements se décomposent donc à des températures nettement plus basses que les groupements portés par le polymère. C'est pourquoi le vieillissement thermique des polymères est gouverné, dans la grande majorité des cas, par l'oxydation – au moins dans les conditions d'utilisation. Comme on l'a vu, la stabilité dépend alors surtout de la réactivité des liaisons -C-H via le rapport $\frac{k_3}{\sqrt{k_6}}$.

Les thermooxydations à température modérée (< 150°C) ont les caractéristiques communes suivantes :

- Elles présentent un phénomène d'induction. La période d'induction est une fonction décroissante de la température. Son énergie d'activation apparente en l'absence de stabilisants est généralement de l'ordre de 100 ± 20 kJ.mol⁻¹. Elle prend des valeurs plus élevées en présence de stabilisants.
- Lorsque l'oxygène est en excès (pas de terminaison de radicaux Y°), l'oxydation se traduit souvent par une prédominance des coupures de chaînes liées en particulier à la coupure β des radicaux alkoxyles :



La réticulation ne prédomine que lorsque le polymère porte des doubles liaisons sur lesquelles les radicaux peuvent s'ajouter facilement (polybutadiène).

- Dans les objets épais, la thermooxydation est gouvernée par la diffusion d'oxygène. L'épaisseur de la couche oxydée est une fonction décroissante de la température.
- L'oxydation se traduit par l'accumulation de groupements oxygénés stables : carbonyles, éther, alcool, etc qui peuvent faire l'objet de dosages relativement sensibles par spectrophotométrie IR. Cependant, en général, les mesures de masse moléculaire sont plus sensibles.

- Bien qu'en première approche, l'oxydation puisse être considérée comme une substitution de l'hydrogène par des groupes oxygénés plus lourds, elle conduit généralement à des pertes de masse liées à l'élimination de fragments volatils (fig 2.1.18).

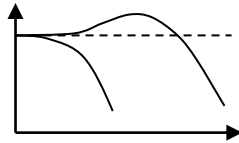


Fig 2.1.18 Allure des variations de masse au cours de l'oxydation thermique.

(a) Cas d'un polymère avec une vitesse d'amorçage relativement faible. La prise de masse prédomine pendant la période d'induction. La perte de masse prédomine après la fin de cette dernière.

(b) Cas d'un polymère avec une vitesse d'amorçage relativement élevée : la perte de masse prédomine dès le départ de l'exposition.

Le polypropylène, les polybismaléimides, appartiennent par exemple à la famille (a) (fig 18). Le polyoxyméthylène, les époxydes réticulés par des amines appartiennent plutôt à la famille (b). Dans tous les polymères s'oxydant à relativement basse température (polyoléfines, polydiènes), les antioxydants ont en général un effet notable, voire spectaculaire, sur les périodes d'induction. Cet effet est beaucoup moins important, voire nul, dans le cas des polymères s'oxydant à température élevée (en particulier thermostables).

2.3.4.3 Durée de vie en vieillissement thermique

Les courbes de durée de vie en fonction de la température ont l'allure présentée sur la fig 2.1.19.

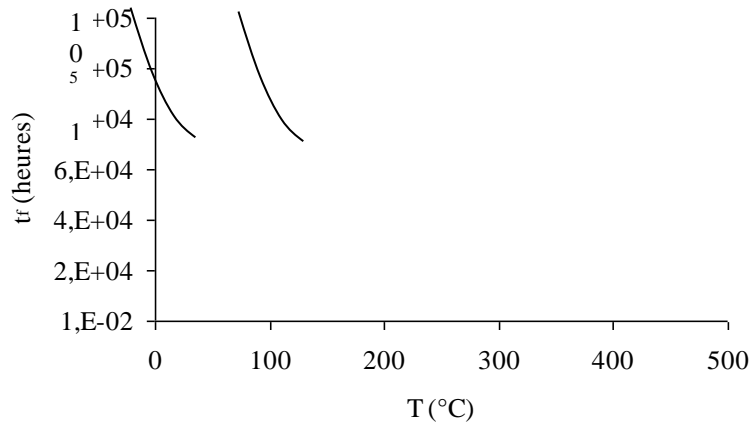


Fig 2.1.19 Durée de vie (à fragilisation) en fonction de la température. Allure des courbes pour un polymère de commodité (com) et pour un polymère thermostable (ther).

Dans le domaine des basses températures, d'intérêt pratique pour les utilisateurs, on définit conventionnellement une durée : 5 000, 20 000 ou 100 000 heures selon l'application, et on définit sur la courbe la température correspondante que l'on appelle *température maximale d'utilisation en service continu* (T_{mu}).

Typiquement $50\text{ °C} \leq T_{mu} \leq 100\text{ °C}$ pour les polymères de commodité, par exemple PVC, PP, ABS, etc. et $250\text{ °C} \leq T_{mu} \leq 300\text{ °C}$ pour les polymères thermostables, par exemple les polysulfones, polyamides, etc. Tous les polymères industriels se situent entre ces deux limites.

Dans le domaine des hautes températures, d'intérêt pratique pour les transformateurs, connaître le « plafond de stabilité thermique » est nécessaire car ce « plafond » constitue l'une des frontières de la « fenêtre de transformabilité » (cf. § 2.1.4). Bien entendu, pour un polymère donné, ces frontières sont déplacées en fonction de la sévérité des critères de fin de vie et de l'efficacité des stabilisants. Ceci est surtout vrai pour le domaine des basses températures dans le cas des polymères de commodité.

On a très tôt cherché à donner une forme mathématique aux courbes $t_F = f(T)$. Dès les années 1940, (Dakin), la loi d'Arrhenius s'est imposée.

Dans sa forme la plus simple, elle s'écrit $\text{Log } t_F = A + \frac{B}{T}$ ce qui permet une extrapolation linéaire. Cette méthode a donné lieu à diverses normes et recommandations. Les T_{mu} figurant dans les notices techniques des polymères industriels sont toujours obtenues ainsi. Cependant, lorsque l'on

réalise des expérimentations dans un large intervalle de température, il n'est pas rare que l'on obtienne des graphes ayant l'allure de la fig 2.3.20.

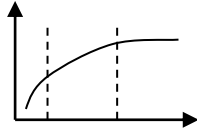


Fig 2.3.20 Allure du graphe d'Arrhenius de la durée de vie dans un large intervalle de température.

On observe une tendance générale de l'énergie d'activation apparente (B) à augmenter lorsque la température augmente, avec trois domaines plus ou moins faciles à distinguer :

Domaine I : L'oxydation est fortement contrôlée par la diffusion, le polymère subit une dégradation thermolytique. L'énergie d'activation apparente est élevée, généralement supérieure ou égale à 200 kJ.mol^{-1} .

Domaine II : C'est le domaine de l'oxydation « en boucle fermée », avec une énergie d'activation apparente de l'ordre de 80 à 120 kJ.mol^{-1} en l'absence de stabilisants, 120 à 200 kJ.mol^{-1} en présence de stabilisants.

Domaine III : C'est également le domaine de l'oxydation en boucle fermée mais, à basse température les réactions de terminaison deviennent gouvernées par la diffusion des radicaux et l'énergie d'activation apparente tend à diminuer.

Ce type de comportement a été observé à plusieurs reprises dans le cas du polyéthylène et d'élastomères.

La modélisation cinétique permet de prendre en compte ce dernier phénomène et de réaliser des productions de durée de vie plus réalistes qu'une simple extrapolation linéaire du régime II.

2.3.5 Vieillessement photochimique

2.3.5 1 Introduction : le rayonnement solaire

Pour qu'un rayonnement lumineux induise des processus photochimiques dans un polymère, il faut d'abord qu'il soit absorbé et ensuite que cette absorption conduise à des espèces photoexcitées capables de donner lieu à des processus chimiques irréversibles. Dans le

rayonnement solaire à la surface de la terre (fig 2.3.21), les radiations de plus faibles longueur d'onde, appartenant essentiellement à la composante ultra-violette ($300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$) sont éventuellement capables d'induire de tels processus.

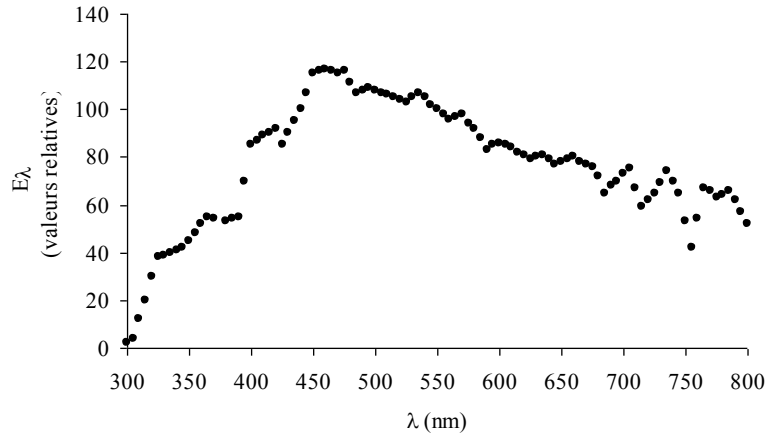
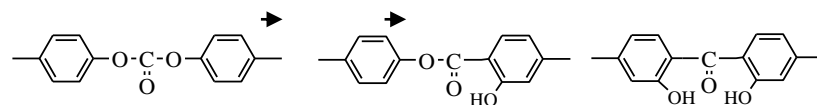


Fig 2.3.21 Rayonnement solaire. Répartition spectrale selon CIE E1.3.1 D.65 (CIE = Commission Internationale de l'Eclairage).

L'énergie solaire globale, de l'ordre de 300 kJ.mol^{-1} dans le nord de l'Europe et de 800 kJ.mol^{-1} dans les régions tropicales désertiques, en France, entre $\sim 360 \text{ kJ.mol}^{-1}$ au nord et $\sim 460 \text{ kJ.mol}^{-1}$ sur le pourtour méditerranéen. L'énergie UV varie entre environ 2% (en hiver) et 7% (en été) de l'énergie globale en zone tempérée, la variation saisonnière tendant à augmenter avec la latitude. La couverture nuageuse, l'altitude et l'orientation de la surface considérée par rapport à l'horizontale (et la latitude), sont à l'origine de variations locales parfois difficiles à modéliser. La première difficulté rencontrée dans l'étude du vieillissement photochimique, réside dans la complexité des fluctuations de toutes sortes de l'énergie solaire « photoactive ».

2.3.5.2 Photochimie « intrinsèque » et photooxydation ; photooxydation et thermooxydation

Quelques polymères industriels sont « intrinsèquement photoréactifs ». Autrement dit, soigneusement purifiés et irradiés sous azote par UV solaire ($\lambda \geq 300 \text{ nm}$), ils subiraient un vieillissement photochimique. Le cas le plus connu est celui des polymères aromatiques comportant des groupements ester, en particulier le polycarbonate. Ils subissent un réaménagement appelé « photo-fries » :



Les espèces qui résultent de cette réaction absorbent très fortement dans le proche UV et le violet, ce qui entraîne les conséquences pratiques suivantes :

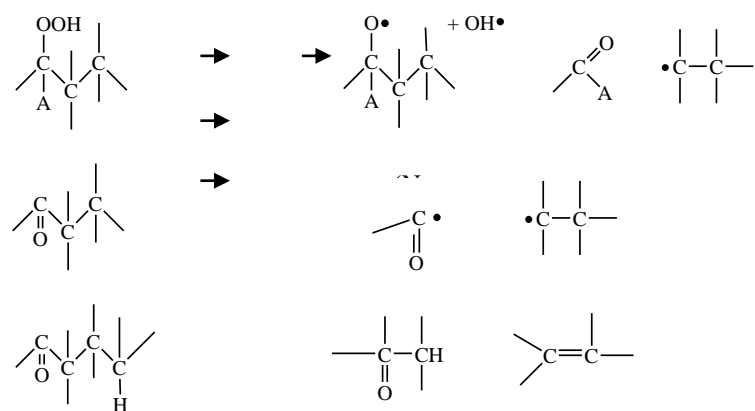
- le matériau subit un jaunissement.
- la couche phototransformée absorbe fortement l'UV donc elle joue le rôle d'écran protecteur des sous-couches. La phototransformation est donc (fortement) autoralentie.

Comme cette réaction ne modifie pas le squelette macromoléculaire, elle n'a pas de conséquence sur le comportement mécanique du polymère.

Ces cas mis à part, la plupart des polymères industriels ne présentent pas de photoréactivité intrinsèque dans l'UV solaire. Irradiés en atmosphère inerte, ils évolueraient très peu ou pas du tout.

Cependant, la présence d'oxygène atmosphérique modifie totalement le comportement car les produits « primaires » (hydroperoxydes) et certains produits « secondaires » (cétones) de l'oxydation radicalaire sont très fortement photoréactifs et leur photoexcitation crée des radicaux libres capables d'amorcer de nouvelles chaînes radicalaires, d'où le caractère fortement autoaccélééré de la photooxydation.

C'est ainsi que des polymères transparents à l'UV à l'état pur (polyéthylène, polypropylène, polydiènes, etc) peuvent se photodégrader de façon catastrophique car ils contiennent toujours des impuretés ou irrégularité structurales capables d'amorcer la réaction en « boucle fermée ». Comme la photooxydation s'accompagne presque toujours de coupures de chaînes résultant de la photolyse des hydroperoxydes ou des cétones, elle conduit à une fragilisation :



La photooxydation présente de nombreuses analogies avec la thermooxydation à basse température. Le mécanisme de propagation radicalaire en chaîne est le même, cependant elle en diffère par deux caractéristiques :

- L'amorçage par décomposition du POOH est un unimoléculaire, alors qu'il est plutôt bimoléculaire dans le cas de la thermooxydation. L'autoaccélération initiale est plus progressive en photo qu'en thermovieillissement.
- La vitesse de décomposition des POOH par voie photochimique est beaucoup plus élevée (dans les conditions usuelles d'irradiation) qu'en vieillissement thermique. La période d'induction est donc très courte, voire inexistante. Cependant, si l'on diminue suffisamment l'intensité d'irradiation, on observe un allongement de la période d'induction.

Si la température d'essai est assez élevée et le temps d'exposition assez long, l'amorçage par décomposition thermique des POOP peut coexister avec l'amorçage photochimique. Alors, si l'on exprime la vitesse d'oxydation par une relation approchée du type :

$$v = KI^\alpha \exp\left(\frac{E}{RT}\right),$$

on observe que α tend à augmenter avec I et à diminuer avec T alors que E tend à augmenter avec T et à diminuer avec I. Ces dépendances montrent bien les limites d'une relation de ce type.

2.3.5.3 Photostabilisation

Ecrans UV Puisqu'en première approximation, la vitesse d'amorçage est proportionnelle à l'intensité lumineuse absorbée, la première voie possible de stabilisation consiste à diminuer celle-ci en incorporant au polymère des additifs très fortement absorbants dans l'UV.

Ces additifs peuvent être des pigments tels que le noir de carbone ou le dioxyde de titane (blanc) rutile. Ce dernier doit être traité en surface pour inhiber son effet photocatalytique bien connu. Ces pigments sont efficaces en concentration de quelques pourcents.

On peut également utiliser des adjuvants plastosolubles (organiques), absorbant très fortement dans l'intervalle 300-400 nm et transparents dans le visible (fig 2.3.22).

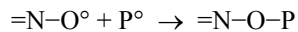


Fig 2.3.22 Spectres d'absorption d'absorbeurs UV

- (a) : absorbeur UV idéal ;
- (b) : absorbeur UV ayant un pouvoir protecteur limité mais incolore ;
- (c) : absorbeur UV efficace mais de couleur jaune (car il absorbe dans le violet à $\lambda > 400$ nm).

Ces stabilisants, généralement utilisés en concentration de 0,1 à 1% en masse, ne sont vraiment efficaces que dans les objets épais (typiquement $\geq 0,1$ mm). On utilise le plus souvent des hydroxybenzophénones, des hydroxybenzotriazoles, des benzylidène malonates, des acrylonitriles substitués. On notera que les deux premières familles comportent un groupement phénolique éventuellement capable de jouer un rôle antioxydant.

On utilise également des capteurs de radicaux (amines encombrées du type tetramethylpiperidine) qui ont la possibilité de réagir avec pratiquement toutes les espèces impliquées dans la réaction en chaîne d'oxydation : PO_2° , P° et probablement POOH. Les radicaux nitroxyles, très efficaces dans les réactions de terminaison, sont des intermédiaires importants dans ces processus de stabilisation :



Ces stabilisants peuvent également jouer un rôle d'antioxydant dans les processus de thermooxydation.

2.3 5.4 Vers une prédiction de durée de vie en photovieillissement

Pour l'instant, la solution généralement retenue est basée sur la mise en œuvre d'essais de vieillissement accéléré constituant le meilleur compromis entre une durée d'exposition aussi faible que possible et une simulation aussi fidèle que possible de vieillissement naturel. On fait l'hypothèse (souvent informulée) que si la simulation est « bonne », il existe une « bonne corrélation » entre résultats de vieillissement naturel et de vieillissement accéléré. Cette hypothèse n'a aucun fondement scientifique ou logique.

Cependant, alors qu'une alternative non empirique existe dans le cas de la thermooxydation, sa mise en œuvre est beaucoup plus délicate dans le cas de la photooxydation où l'on rencontre les problèmes supplémentaires suivants :

- La distribution des actes d'amorçage dans l'épaisseur ne dépend pas que du couplage réaction-diffusion, elle dépend également de l'effet d'écran des espèces absorbantes et cet effet peut varier avec l'avancement de la réaction.
- On sait en principe écrire des équations de cinétique dans le cas d'une irradiation monochromatique, mais le passage au cas de l'irradiation polychromatique est très complexe.

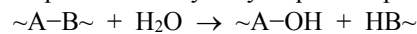
- Comme on l'a déjà vu, les fluctuations quotidiennes, saisonnières et géographiques de l'irradiation solaire sont difficiles à modéliser.

Aucun de ces problèmes n'est insoluble mais, l'attention des chercheurs s'étant focalisée sur les aspects analytiques et sur les mécanismes et les praticiens s'étant contentés d'essais de simulation, aucune solution satisfaisante n'a été proposée à ce jour.

2.3.6 Vieillissement hydrolytique

2.3.6 1 Introduction

On appelle vieillissement hydrolytique un vieillissement résultant de l'interaction chimique du polymère avec l'eau. L'acte chimique principal est un processus d'hydrolyse que l'on peut schématiser comme suit :



Dans les cas les plus importants sur le plan pratique, la liaison rompue est une liaison de squelette macromoléculaire. Chaque acte d'hydrolyse est donc une coupure de chaîne. Comme dans les autres cas de coupure de chaîne déjà étudiés, l'hydrolyse conduit à la fragilisation du polymère à faible taux de conversion d'où l'intérêt porté à ce mode de vieillissement.

Pour qu'une molécule d'eau participe à l'hydrolyse d'un groupement au sein d'un échantillon, il faut qu'elle pénètre dans cet échantillon. Ce faisant, elle va modifier les propriétés de ce dernier et entraîner un vieillissement physique (cf. § 2.2). On connaît des cas de vieillissement physique « pur » par absorption d'eau dans le cas de polymères hydrophiles mais non hydrolysables, par contre il n'existe pas de vieillissement chimique « pur », tout vieillissement hydrolytique est accompagné de phénomènes de plastification, gonflement, etc. caractéristiques du vieillissement physique. On reconnaît ce type de vieillissement du fait qu'il est réversible (tant que la matériau n'est pas endommagé) : un séchage restaure les propriétés initiales du matériau. Par contre, le vieillissement chimique est irréversible (fig .3.23).

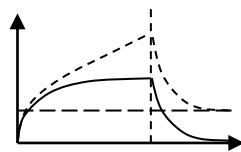


Fig 2.3.23 Allure des variations de masse d'un échantillon en atmosphère humide ($t < t_s$) et en atmosphère sèche ($t > t_s$).

a) Cas d'un vieillissement physique « pur » : la courbe de prise de masse tend vers un équilibre, on retrouve la masse initiale après séchage. Les vitesses d'absorption et de désorption sont égales (en l'absence d'endommagement).

b) Cas d'un échantillon subissant une hydrolyse (sans extraction de petites molécules). Chaque acte d'hydrolyse entraîne un gain de masse de 18 g/mol. La masse à l'état sec augmente de façon irréversible.

NB : La masse peut augmenter, diminuer ou varier de façon non monotone (voir plus loin) selon les cas de vieillissement chimique.

2.3.6.2 Cas de l'hydrolyse quasi irréversible

Le polycarbonate, les polyesters linéaires saturés, les polyesters insaturés réticulés par le styrène s'hydrolysent jusqu'à des taux de conversion élevés sans que l'on observe d'autorallongement notable. Pour ces polymères, on peut considérer, au moins en première approximation, que l'hydrolyse est irréversible. Ceci conduit à écrire :



Où E est le groupement ester, W la molécule d'eau, Ac et Al respectivement les groupements acide et alcool résultant de l'hydrolyse. Chaque acte d'hydrolyse conduit à une coupure de chaîne (s). On peut donc écrire, en régime non contrôlé par la diffusion :

$$\frac{ds}{dt} = k[E][\overline{W}] = k([E_0] - s)[\overline{W}]$$

Notons que $[\overline{W}]$ désigne la concentration d'eau dans le polymère.

Puisque la fragilisation se produit à un faible taux de conversion : $s \ll [E]_0$ et l'hydrolyse modifie peu l'hydrophilie du polymère donc :

$$\frac{ds}{dt} = k[\overline{W}]E_0 \approx \text{constante}$$

soit $s = K.t$ où $K = k[\overline{W}][E]_0$

Le critère de fin de vie est le passage en régime fragile soit $M_n = M_c'$

Le nombre de coupures de chaînes s_F à la fin de vie est :

$$s_F = \frac{1}{M_c'} - \frac{1}{M_{n0}}$$

La durée de vie t_F est donc

$$t_F = \frac{s_F}{K} = \left(\frac{1}{M_c'} - \frac{1}{M_{n0}} \right) \frac{1}{k[\overline{W}][E]_0}$$

k obéit à la loi d'Arrhenius :

$[\overline{W}]$ est déterminé par le potentiel chimique de l'eau.

Dans le cas d'un matériau peu hydrophile :

$[\overline{W}] = [\overline{W}]_s$ (concentration d'eau à saturation dans le matériau) dans le cas d'une immersion dans l'eau pure.

$[\overline{W}] = [\overline{W}]_s \frac{HR}{100}$ (où HR est l'hygromètre relative) dans le cas d'une exposition en atmosphère humide.

Soit, dans tous les cas :

$$t_F = \frac{1}{[E]_0} \left(\frac{1}{M_c'} - \frac{1}{M_{n0}} \right) \left[\frac{1}{k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)} \right] \left[\frac{100}{W_s \cdot HR} \right]$$

où HR = 100 dans le cas de l'immersion dans l'eau pure.

Nous disposons donc d'une relation non empirique liant la durée de vie à 3 facteurs : l'un représentant l'effet de la structure du polymère, le second l'effet de la température et le troisième l'effet de la composition du milieu.

Les relations structure-réactivité sont relativement bien connues dans ce domaine. Par exemple dans le domaine des polyesters, pour un diol donné tel que le propylène glycol, on a, dans l'ordre de stabilité croissante :

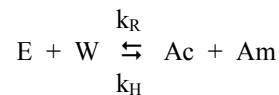
maléate < orthophtalate << acrylate < ester de bisphénol A.

De même, pour un diacide donné, par exemple un maléate :

éthylène glycol < propylène glycol < diéthylène glycol < néopentyl glycol.

2.3.6.3 Cas de l'hydrolyse réversible

Dans certains cas, tels que le polyamide 11, l'hydrolyse est fortement autoralentie dès le début de l'exposition et la masse moléculaire se stabilise rapidement, ce qui indique l'existence d'un processus réversible :



où Ac et Am désignent respectivement l'acide et l'amine résultant de l'hydrolyse. E est ici l'amide.

On peut écrire :

$$\frac{ds}{dt} = k_H([\overline{E}]_0 - 1) [\overline{W}] - k_R([Ac]_0 + s)([Am]_0 + s)$$

Il est facile de montrer que la masse molaire d'équilibre M_{ne} est donnée par :

$$M_{ne} = \left(\frac{k_R}{L_H [E]_0 [W]_0} \right)^{1/2}$$

La masse molaire décroît selon une loi pseudo exponentielle dont la constante de temps est

$$Z = \frac{M_{ne}}{2k_R}$$

Bien entendu, la fragilisation advient si la masse molaire critique M_c' est supérieure à M_{ne} , ce qui est le cas du PA11, au moins à température élevée. L'intégration de l'équation différentielle ci-dessus permet en principe de déterminer la durée de vie de façon non empirique.

2.3.6.4 Rôle des solutés présents dans l'eau

L'hydrolyse procède d'un mécanisme ionique susceptible d'être accéléré par les acides, les bases ou les deux. Cependant, les espèces ioniques n'étant pas solubles dans le polymère, seules les espèces non dissociées sont susceptibles de pénétrer dans le matériau et d'exercer leur rôle catalytique.

Merdas et al. (2002) résument l'effet des différents facteurs dans l'expression suivante de la vitesse d'hydrolyse :

$$V = K (1 + \gamma [AH])^{1/2}$$

où $[AH]$ est la concentration en acide dans le polymère, γ un paramètre essentiellement lié à la constante de dissociation de l'acide et K un préfacteur comportant les différents paramètres qui influent sur l'hydrolyse dans l'eau pure. On voit que l'effet de l'acide n'est significatif que si, typiquement :

$$\gamma [AH] \geq 0,1$$

Ceci est réalisé dans les conditions suivantes :

- Acide organique faible (par exemple acide benzoïque) : γ est faible mais $[AH]$ est fort car l'acide est soluble dans le polymère.
- Acide organique fort (par exemple HCl) γ est fort mais, aux pH modérés (par exemple $\text{pH} \geq 2$), l'acide est totalement dissocié, les ions ne sont pas solubles dans le polymère donc $[AH] \sim 0$, l'effet est faible. Aux pH très bas par contre, une fraction non négligeable de l'acide n'est pas dissociée et peut pénétrer dans le polymère. Alors, l'effet catalytique de l'acide peut être très fort. Par ailleurs, l'acide déplace l'équilibre, la réaction devient quasi irréversible, des masses molaires très faibles peuvent être atteintes.

Ajoutons que si l'effet catalytique du soluté est très fort, l'attaque hydrolytique devient contrôlée par la diffusion de l'eau, on a une dégradation très profonde dans une couche superficielle très mince, l'échantillon périt par érosion (cas des fibres polyester dans la soude).

Rappelons que l'eau contient généralement de l'oxygène dissous et des désinfectants (chlore par exemple) qui peuvent jouer un rôle d'amorceurs radicalaire. L'oxydation peut donc se superposer à l'hydrolyse. Dans le cas du PA11, les essais d'hydrolyse en autoclave doivent être réalisés en atmosphère inerte car à $T \geq 100^\circ\text{C}$, la contribution de l'oxydation aux coupures de chaînes n'est pas négligeable.

2.3.6.5 Effets secondaires de l'hydrolyse – cas des composites

2.3.6.5.1 Fissuration osmotique

Dans le cas des composites polyesters insaturés - fibres de verre (bateaux, piscines), les variations de masse liées à l'absorption d'eau ont une allure très particulière que l'on peut schématiser par la fig 2.3.24.

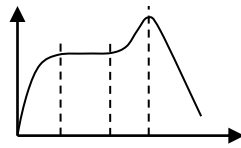


Fig 2.3.24 Allure des variations de masse dans le cas d'un composite subissant une fissuration osmotique.

Ce comportement a reçu l'explication suivante : la phase initiale est simplement une absorption d'eau par le mécanisme classique de dissolution-diffusion. En t_1 , le système parvient à l'équilibre de sorption.

Cependant, l'eau réagit avec le polymère. Comme ce dernier est riche en extrémités de chaînes, les coupures de chaînes au voisinage des extrémités créent une accumulation de petites molécules organiques (monomères, oligomères). Lorsque ces petites molécules (qui sont plus polaires que le polymère) parviennent à leur seuil de solubilité, elles se divisent et forment des micropoches de liquide très hydrophile, au temps t_2 .

L'arrivée de l'eau dans ces micropoches génère une pression osmotique donc un état de contrainte qui tend à propager des fissures à partir des micropoches qui constituent autant d'amorces de rupture. Entre t_2 et t_3 , la masse augmente car les fissures accueillent de plus en plus d'eau.

En t_3 , les fissures coalescent et l'échantillon se vide des solutés qu'il contient dans le bain. La masse diminue rapidement.

Dans les composites, les fissures se forment dans une couche sous-cutanée et se propagent parallèlement à la surface, d'où la formation de cloques bien connue des utilisateurs.

L'aptitude d'un matériau donné à générer des cloques en présence d'eau est essentiellement liée à la quantité de petites molécules qui s'accumulent dans la matrice, laquelle dépend de trois facteurs :

- la concentration de molécules initialement présentes (en particulier le système d'amorçage de la polymérisation et ses produits de réaction).
- la concentration initiale en extrémités de chaîne (d'autant plus forte que la masse molaire du polyester insaturé de départ était faible).

- la vitesse d'hydrolyse du polymère (qui crée de nouvelles extrémités de chaînes).

L'effet de ces différents facteurs est bien vérifié expérimentalement (L. Gautier).

2.3.6.5.2 Hydrolyse interfaciale

Dans certains cas de composites basés sur des matrices résistantes à l'hydrolyse (vinylester, thermoplastiques non hydrolysables), le vieillissement humide entraîne une dégradation des propriétés mécaniques que l'on ne peut attribuer à une interaction matrice – eau. Les analyses microscopiques ou mécaniques (résistance au cisaillement interlaminaire par exemple) montrent l'existence d'une décohésion fibre - résine.

Par ailleurs il apparaît que la stabilité du matériau dans des conditions données, dépend étroitement de la nature des agents de couplage utilisés. Nous sommes donc dans le cas de réactions d'hydrolyse affectant l'interphase fibre-résine.

S'il existe de nombreuses méthodes expérimentales pour mettre en évidence de façon qualitative ce phénomène, aucune méthode ne permet, à notre connaissance, de quantifier de façon indiscutable le nombre d'actes chimiques responsables de l'évolution observée.

Il n'est pour l'instant pas possible de réaliser une analyse cinétique fine de ce type de vieillissement.

2.3.6.6 Stabilisation

L'hydrolyse étant un mécanisme par stades, dans lequel chaque acte chimique est indépendant des actes précédents, il n'y a pas de voie réellement efficace de stabilisation. Dans certains cas, par exemple fibres géotextiles de PET, certains fabricants proposent des fibres revêtues d'une couche de polymère très peu hydrophile (PE, PTFE). Cependant, la diffusion de l'eau dans ces revêtements est relativement rapide et il n'est pas certain que l'effet stabilisant soit spectaculaire.

Il peut éventuellement l'être lorsque la fibre se trouve dans un milieu particulièrement agressif (par exemple basique) car il va alors ralentir significativement l'attaque superficielle. Nous manquons pour l'instant de recul pour apprécier l'efficacité de ces solutions mais on peut douter qu'elle soit totale.

2.3.7 Conclusion

Nous avons tenté de présenter les principaux modes de vieillissement des matériaux organiques susceptibles d'être rencontrés en génie civil. Cette présentation ne pouvait prétendre ni à l'exhaustivité ni à la profondeur d'analyse. Outre les éléments de compréhension de base, le lecteur pourra y trouver en filigrane les messages suivants :

a) Il n'y a pas un mode de vieillissement mais plusieurs modes susceptibles de se superposer et d'interagir.

b) Le vieillissement n'est pas un phénomène mystérieux qui obéirait à ses lois propres, mais un ensemble plus ou moins complexe de mécanismes physiques et chimiques, chacun obéissant à des lois déjà connues.

c) L'effort de recherche consenti dans le demi-siècle écoulé a permis d'identifier la plupart de ces mécanismes élémentaires. L'enjeu principal est désormais l'élaboration de modèles cinétiques capables de simuler le comportement de tels systèmes dont la complexité (par exemple processus impliquant plusieurs dizaines de réactions élémentaires, avec couplage réaction - diffusion, etc.) semble déjouer l'analyse.

d) La tentation, face à des problèmes aussi complexes, est de rechercher des solutions empiriques mais ces dernières, éventuellement pertinentes en interpolation, ne sont pas adaptées au problème de la prédiction de durée de vie, ce qui est un problème d'extrapolation.

e) On dispose désormais de méthodes numériques puissantes et accessibles aux non spécialistes, pour résoudre des schémas cinétiques naguère considérés comme insolubles. Ces méthodes permettent d'éviter les hypothèses simplificatrices, nécessaires pour une résolution analytique, mais parfois difficiles voire impossibles à justifier.

f) Des problèmes de diffusion non fickienne, de thermooxydation, d'hydrolyse, ont d'ores et déjà reçu des solutions satisfaisantes, même si les schémas cinétiques sont encore perfectibles. Par contre, des efforts non négligeables restent à faire dans le domaine de la photooxydation et du vieillissement de la zone interfaciale dans les composites, joints collés, etc. Certains problèmes, en particulier le couplage sollicitation mécanique - vieillissement physico-chimique, sont très loin d'être résolus et peuvent également faire l'objet d'efforts particuliers de recherche dans l'avenir.

REFERENCES

- 1) L. C. E. STRUIK « Physical Ageing in amorphous polymers and other materials » Elsevier Amsterdam 1978
- 2) J. L. BOLLAND Proc. Roy. Soc (London) 186, 218, (1946)
 Trans. Farad. Soc. 42, 236 et 244, (1946)
 Quart. Rev. 3, 1, (1949)
- 3) D. W. DAKIN AIEC Trans 67, 113, (1948)
- 4) L. AUDOUIN, X. COLIN, B. FAYOLLE et J. VERDU J. Testing Evaluation (ASTM) A paraître (2007)
- 5) I. MERDAS, F. THOMINETTE, A. TCHARKHTCHI et J. VERDU Compos. Sci. And Techn. 62, 487, (2002)
- 6) L. GAUTIER, B. MORTAIGNE, V. BELLENGER et J. VERDU Polymer 41, 2481, (1999)

POUR EN SAVOIR PLUS

J. VERDU « Vieillissement Physique » « Vieillissement Chimique » in Techniques de l'Ingénieur. Traité des matériaux non métalliques AM 3-154 (2005)

L. AUDOUIN, X. COLIN, B. FAYOLLE et J. VERDU Un pas vers la modélisation cinétique du vieillissement » in Vieillissement et Durabilité des Matériaux » Chap. 3, p. 65 à 98. Ed. G. Pijaudier-Cabot OFTA (Tec et Doc) Paris 2003

J. VERDU « Vieillissement oxydant des Polymères » in « Initiation à la Chimie et la physico-chimie macromoléculaire » vol. 12 « Chimie de l'élaboration des Matériaux Polymères » Chap. 9 , p. 319-340 GFP (2001)

SHALIM HAMID « Handbook of Polymer Degradation » ouvrage collectif Marcel Dekker NY 2000.