



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ BATNA 2
FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

Cours de Monsieur

/MCA/ Dr

Bouchlaleg Lazhar

Aux étudiants GM
Master1

1^{er} semestre 2020

Intitulé de la matière : Dégradation des

Polymères

Objectifs de ce cours :

-Notion sur les polymères

-Etude des différentes dégradations

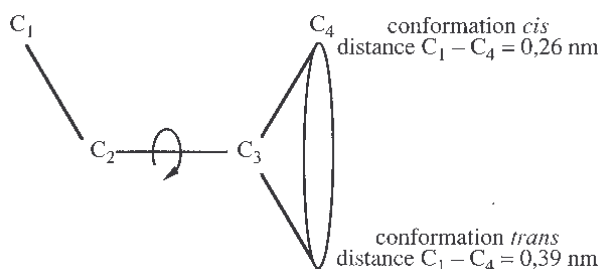
-Cinétique de dégradation

Les polymères

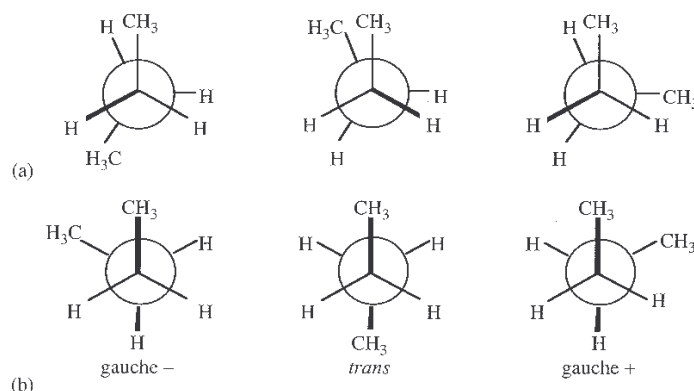
Cours de C. Fond

1. Les hauts polymères	2
1.1. Introduction	2
1.1.1. Définition.....	2
1.1.2. Origine des polymères.....	2
1.1.3. Structures de base des macromolécules	2
1.1.4. Tacticité	3
1.1.5. Architecture des macromolécules.....	3
1.1.6. Deux grandes classes de polymères : différenciation par la mise en oeuvre	4
1.1.7. Deux grandes classes de polymères : différenciation par la microstructure .	5
1.1.8. Les adjuvants, charges et renforts	6
1.2. Propriétés chimiques des polymères	7
1.3. Propriétés physiques des polymères.....	7
1.4. Résistance au feu	9
1.5. Propriétés mécaniques des polymères	9
1.6. Les mousses de polymères et les polymères expansés.....	11
1.7. Tuyauteries en polymère	11
2. Annexe 1 : généralité sur le comportement mécanique des matériaux	13
Classification du comportement mécanique des matériaux	13
Définitions	13
Notions de viscoélasticité	15
Exemple de modèles simples pour l'analyse du comportement viscoélastique...	15
3. Annexe 2 : notion de thermomécanique.....	16
Coefficient de dilatation thermique	16
Dilatation volumique	16
Contraintes et déformations d'origine thermiques.....	17

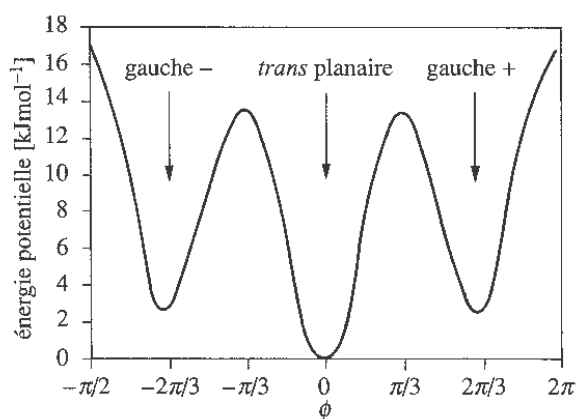
moléculaires coopératifs à grande échelle). Ces derniers sont gênés par des " nœuds physiques " ou *enchevêtrements*.



Conformation *cis* et *trans* planaires pour l'exemple du *n*-butane.



Projections de Newman des conformations éclipsées (a) et décalées (b) du *n*-butane.

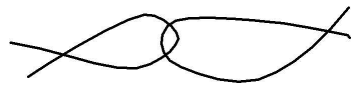


Représentation schématique des mouvements moléculaires locaux. Variation de l'énergie potentielle d'une molécule isolée de *n*-butane en fonction de l'angle formé par les liaisons C_1-C_2 et C_3-C_4 . Trois positions correspondent à des minimums locaux d'énergie de conformation. La conformation la plus stable (énergie de conformation la plus faible) est appelée conformation *trans*, les deux autres étant appelées *gauche +* et *gauche -* ou encore *cis +* et *cis -*.

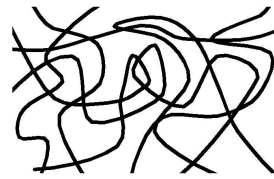
1.1.6. Deux grandes classes de polymères : différenciation par la mise en oeuvre

Les polymères thermoplastiques : ils sont solubles dans leurs solvants respectifs tels que l'acétone pour le PMMA par exemple. Le plus souvent ils sont constitués par un réseau mono dimensionnel ou des chaînes faiblement ramifiées. On peut les mettre en forme (injection, extrusion...) au-delà de leur

température de fusion, T_f . Ils possèdent la mémoire de cette forme après déformation plastique lorsqu'on les chauffe au-delà de la température de transition vitreuse, T_g . Comme ils peuvent être remis en forme par simple passage au dessus de T_f , ils sont a priori recyclables.

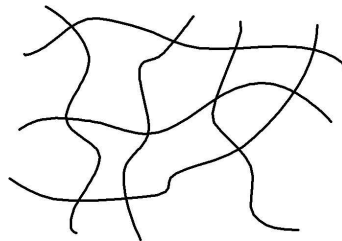


enchevêtrement (" nœud physique ")



" pelote macromoléculaire "

Les polymères *thermodurcissables* ou "*thermodurs*" : ils sont insolubles, infusibles. Différemment des polymères thermoplastiques, ils durcissent en subissant une transformation chimique irréversible. On peut définir une température, T_d , au-delà de laquelle ils sont chimiquement dégradés. Le plus souvent ce sont des bi-composants, mis en œuvre à l'état liquide et rendus solides par l'ajout d'un durcisseur. Une fois mis en œuvre, la forme moulée est définitive. Ils ne sont donc pas recyclables.



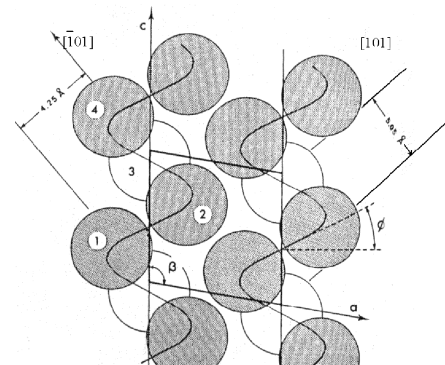
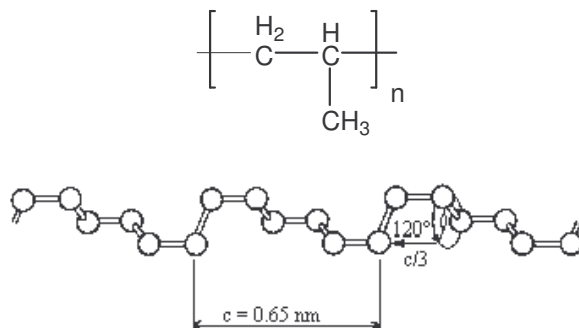
polymère réticulé (liaison covalente aux croisillons : " nœud chimique ")

1.1.7. Deux grandes classes de polymères : différenciation par la microstructure

Les polymères *amorphes* : ils sont transparents. En dessous de leur température de transition vitreuse (ramollissement) ils sont à l'état vitreux et l'on parle de verres organiques. Ils sont généralement peu résistants à la rupture. L'adjonction de particules d'élastomère permet de les rendre plus ductiles.

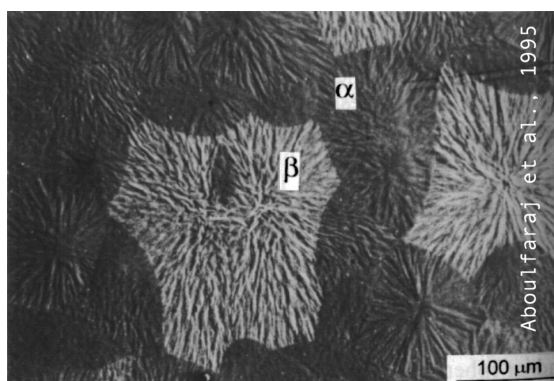
Les chaînes macromoléculaires peuvent être orientées au cours de la mise en œuvre, ce qui leur confère des propriétés anisotropes².

Les polymères *semi-cristallins* : ils sont constitués de phases cristallines et de phases amorphes du même polymère. Leur microstructure est souvent complexe et, en conséquence, la description de leurs propriétés aussi. Leur propriétés mécaniques sont généralement bonnes.

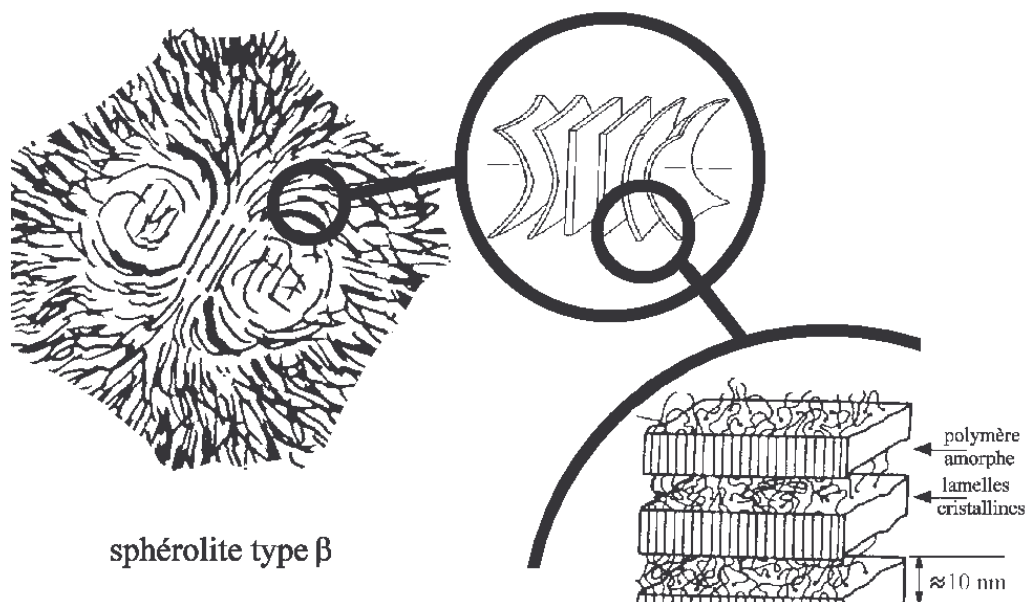


² à titre d'exemple, le matière plastique des gobelets jetables est plus résistante à la déchirure dans la direction circonférencielle que dans la direction des génératrices, ce qui manifeste une anisotropie des propriétés mécaniques.

Structure moléculaire du polypropylène isotactique. Un arrangement particulier de conformations cis et trans peut parfois permettre d'organiser – compacter – la matière. Ici il y a formation d'hélices et le polymère cristallise localement.



Sphérolites d'un polymère semi-cristallin : exemple du polypropylène isotactique (image de microscopie électronique à balayage).



Organisation des lamelles en "gerbes" dans le cas d'un sphérolite de type β de polypropylène.

1.1.8. Les adjuvants, charges et renforts

Les adjuvants peuvent avoir pour rôle de faciliter la mise en œuvre ou de modifier les propriétés d'usage. Les principaux agents sont les rhéo-fluidifiants, démoulants, plastifiants, les stabilisants aux U. V., les stabilisants à l'oxydation, les antistatiques, les anti-moisissures et les ignifugeants. Les charges, telles que le kaolin, le carbonate de calcium, le talc, l'argile, sciure de bois, l'alumine, ont généralement pour rôle de diminuer le coût du matériau. Les charges métalliques modifient les

propriétés électromagnétiques. Lorsque des fibres sont ajoutées – généralement des fibres de verre mais il peut aussi s'agir de carbone, de coton, de jute... - pour renforcer les propriétés mécaniques on parle alors de "matériau composite" ou simplement "composite". Pour renforcer les polymères fragiles au choc on utilise des particules souples à base d'élastomère. On peut aussi obtenir de bonnes propriétés en mélangeant des polymères (ABS = styrène butadiène + styrène acrylonitrile, par exemple). Enfin on rajoute des pigments pour modifier la couleur. Dans le jargon du fabricant, le mélange du polymère avec ses divers additifs est appelé *compound* ou *premix*. Actuellement se développent des nanocomposites à base de micro-particules de silice pour améliorer la résistance à la rayure et à l'abrasion³ des polymères (essentiellement les polymères transparents). Enfin, dans le cas des caoutchoucs naturels (latex vulcanisé), le noir de carbone ou des micro-particules de silice ont pour rôles d'améliorer les propriétés mécaniques (modules d'élasticité, dissipation d'énergie et résistance à la déchirure).

1.2. Propriétés chimiques des polymères

La teneur en eau affecte les propriétés mécaniques des polyamides. La présence d'eau peut favoriser l'hydrolyse des polyesters (ainsi que la rupture des fibres de verres qu'ils contiennent éventuellement). Mais généralement les polymères sont peu affectés par les solutions salines, les acides faiblement dosés. En revanche ils sont pour la plupart sensibles aux solvants organiques (dérivés du pétrole...). Compte-tenu de la diversité des polymères, il faut toujours spécifier au fabricant (via le fournisseur éventuellement) les conditions d'utilisation de son produit et l'associer au choix du meilleur produit ou compromis.

1.3. Propriétés physiques des polymères

Si l'on considère l'usage des matériaux polymères, on distingue deux classes : les polymères techniques et les polymères à usage structural. Les polymères techniques sont généralement produits en petites quantités pour leur propriété optique, électronique, physico-chimique, pharmaceutique, etc. Les polymères à usage structural sont formulés pour adapter leurs propriétés mécaniques à un usage donné. C'est essentiellement la rigidité et l'amortissement qui sont concernés. Bien sûr plusieurs propriétés peuvent être concernées simultanément, par exemple dans le cas des polymères transparents où de bonnes propriétés optiques et une moindre fragilité sont exigées. Les polymères sont de bons, voire très bons, isolants électriques et des isolants thermiques de qualité moyenne tant qu'ils ne forment pas de mousse.

Le tableau suivant indique de valeurs courantes pour des propriétés physiques de polymères les plus usuels. Les valeurs de ce tableau ont un caractère indicatif. En effet les propriétés peuvent être très variables pour certains polymères. Par exemple, les silicones et les PU sont des thermodurcissables à propriétés mécaniques très variables.

³ même si elle ne nuit pas à la sécurité, la durabilité de l'aspect de surface ne doit pas être négligée.

Polymère	Densité (kg/m ³)	Module d'Young (MPa)	Allongement à rupture (%)	Coefficient de dilatation thermique (K ⁻¹)	Conductivité thermique (W/m.K)	Température de transition vitreuse ⁴ (T _g en °C)	Température de fusion (T _f en °C)	Remarques
PVC souple (PVC-P)	1160 à 1350	< 1000	200 à 500	7 10 ⁻⁵	0.16	-10 à -40	< 130	Sensible aux UV – auto-extinguible – économique par ajout de minéraux
PVC rigide (PVC-U)	1400	2000 à 3000	20 à 70	7 10 ⁻⁵	0.16	80	< 150	
PA	1100	2500	30	5 10 ⁻⁵	0.2	50	200	Sensible à l'humidité – faible résistance au feu
<i>Polyoléfines</i>								
PE-BD	920	200	500	2 10 ⁻⁴	0.23	-110	115	Sensibles aux UV – bonne inertie chimique (qualité alimentaire possible)– collage très difficile
PE-HD	950	1000	> 50	1 à 2 10 ⁻⁴	0.4	-110	130	
PP	900	1000 à 2000	> 20	1 à 2 10 ⁻⁴	0.2	-20	165	
<i>Transparents</i>								
PC	1200	2500	> 100	7 10 ⁻⁵	0.2	150	200	Très ductile photoélastique
PMMA	1180	3000	< 3	7 10 ⁻⁵	0.2	110 à 135	190 à 240	Très bonne transparence
PMMA choc	1200	2000	30	8 10 ⁻⁵	0.2	110 à 135	190 à 240	" plexiglas "
PS	1050	2300 à 4100	< 3	7 10 ⁻⁵	0.1 à 0.13	80	≈ 200	Economique, fragile (sauf grade choc)
<i>Thermodurcissables</i>								
PU	1200	variable	variable	1 à 2 10 ⁻⁴		variable	thermodurcissable	Hydrofuge
Silicone	1000 à 1600	variable	variable	1.7 à 3.5 10 ⁻⁴	0.2 à 0.4	variable	> 200 ou thermodurcissable	Il existe des PU thermoplastiques
Caoutchouc (poly isoprène) sans charges	950	De l'ordre de 1	100 à 800	2 10 ⁻⁴	0.15	Environ -50	Thermodurcissable (vulcanisation)	Souvent renforcé par des charges : noir de carbone ou silice (pneumatiques)
Acétate de cellulose	1300	500 à 5000	6 à 70	0.8 à 1.8 10 ⁻⁴	0.16 à 0.36	55 à 95	≈ 200	combustible

⁴ La température de transition vitreuse est difficile à déterminer car elle dépend de la méthode utilisée. En spectrométrie mécanique, par exemple, T_g dépend de la vitesse de déformation. Pour cette raison, les spécialistes préfèrent parler de zone de transition vitreuse.

1.4. Résistance au feu

La combustion, si elle a lieu, peut-être plus ou moins rapide selon les natures chimiques de polymères. De même, selon la nature chimique du polymère et les charges éventuelles qu'il contient, le chauffage excessif ou l'éventuelle combustion peut dégager des fumées épaisses et des gaz nocifs. Certains polymères, certains PVC non plastifiés par exemple, sont ignifuges : chauffés, des gaz sont émis et empêchent la réaction exothermique d'oxydation de se produire. Ils sont qualifiés d'auto-extinguibles. Il est parfois possible de rendre un polymère auto-extinguible par adjonction d'adjuvants. Ceux-ci sont à base de gaz halogènes (chlore, fluor...) ou d'azote, de phosphore, etc. Pour ignifuger, le fabricant copolymérise des monomères inflammables avec des monomères auto-extinguibles, par exemple halogénés.

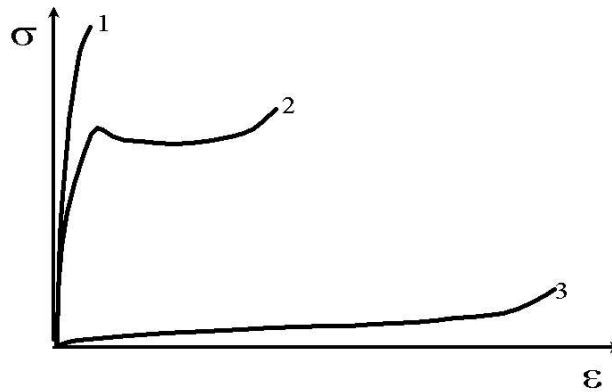
Polymère	inflammabilité
PE – toutes densités	combustion très lente
PP	combustion lente
PVC	combustion lente à auto-extinguible
PS	combustion lente
PMMA	combustion lente à incombustible
Nylon 66	auto-extinguible
Acétate de cellulose	combustion lente à auto-extinguible
Epoxydes	auto-extinguible
Polyesters	inflammable
Résines phénoliques	combustion très lente
Mélatamine formaldéhydes	combustion lente à incombustible

1.5. Propriétés mécaniques des polymères

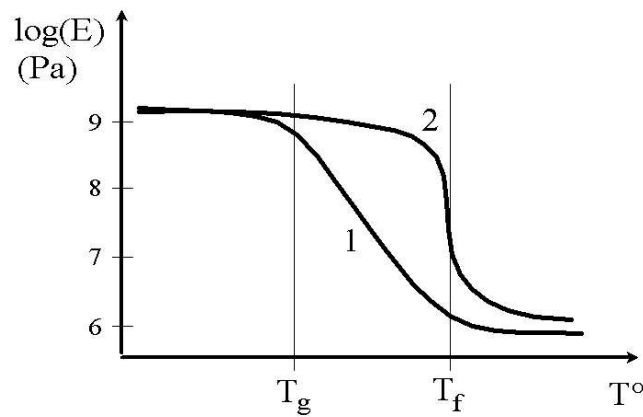
Les polymères thermoplastiques, à température ambiante, sont proches de leur température de ramollissement (T_g , T_f) et leur comportement mécanique est sensiblement affectés par la vitesse de sollicitation et la température⁵. Ceci est lié à la thermo-activation et à la coopérativité des mouvements moléculaires. Tous les polymères thermoplastiques se rigidifient à basses température et retrouvent un comportement fragile⁶. Une relativement basse température correspond à une sollicitation rapide, une relativement haute température correspond à une vitesse de sollicitation lente – il s'agit de *l'équivalence temps-température*.

⁵ A l'instar du comportement mécanique des aciers lorsqu'ils sont sollicités au dessus de 500 °C.

⁶ pour les polymères ductiles à température ambiante, on parle de transition ductile-fragile.

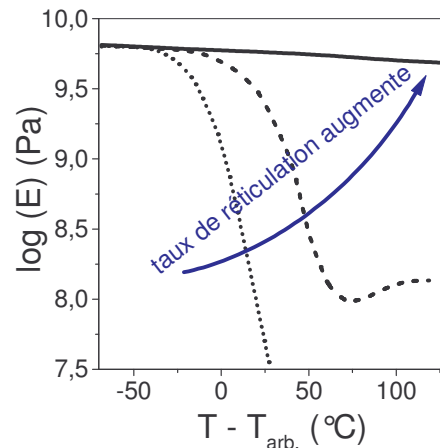


Courbes contrainte-déformation typiques de polymères en traction : 1- polymère fragile ($T < T_g$) - 2- polymère ductile ($T < T_g$) - 3- élastomère ou caoutchouc ($T > T_g$).



Evolutions typiques du module d'Young en fonction de la température pour les polymères thermoplastiques : 1- un polymère amorphe – 2- un polymère semi-cristallin. T_g désigne la température de transition vitreuse et T_f la température de fusion.

Les polymères thermodurcissables ont un comportement mécanique semblable aux polymères thermoplastiques en dessous de leur température de ramollissement. Cependant, à moins de n'être que très faiblement réticulés, ils ne subissent pas de fort ramollissement lorsque la température augmente. Les propriétés mécaniques ne seront significativement affectées aux hautes températures que par la dégradation chimique du réseau macromoléculaire.



Evolutions typiques du module d'Young en fonction de la température pour différents taux de réticulations pour les polymères thermodurcissables. $T_{arb.}$ est une température arbitraire.

Pour la construction, on préfère en général utiliser des polymères thermodurcissables armés de fibres pour leur moindre fluage.

1.6. Les mousses de polymères et les polymères expansés

Différentes méthodes (chimique, physique ou mécanique) sont utilisées pour incorporer un gaz au polymère dans le but de constituer des alvéoles au sein du matériau. Si ces alvéoles communiquent entre elles on parle de mousse à porosité ouverte, voire d'éponge, sinon on parle de mousse à porosité fermée. Selon que la température de transition vitreuse du polymère employé est au dessus ou en dessous de la température ambiante, on obtiendra respectivement des mousses souples ou rigides. Les propriétés chimiques – inflammabilité, résistance aux solvants...- sont évidemment les mêmes que le celles du polymère qui les constitue avec une sensibilité plus grande car la surface réactive offerte est grande. Ainsi, du fait de la grande surface offerte à la combustion, les mousses de polymères sont plus inflammables que le polymère massif correspondant.

Les mousses de polymères et les polymères expansés sont utilisés pour le propriétés d'isolation thermique et parfois phonique. Comparés aux autres matériaux à masse égale, leur propriétés mécaniques sont très bonnes.

Mousses obtenues à partir de résines thermoplastiques : elles sont mise en œuvre en usine et ensuite éventuellement découpées à la scie ou au fil.

exemples

Polystyrène expansé : 25 à 80 kg/m³ (extrudé), 16 à 80 kg/m³ (moulé), sensible aux solvants organiques (il est possible d'améliorer cette propriété chimique), fragile aux intempéries, jaunit aux U.V., dilatation thermique $6 \cdot 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$, module d'Young de 5 à 20 MPa, ramollissement au delà de 70°C, bonne résistance chimique et adhésion au ciment portland. Nécessite l'utilisation de pare-vapeur, pare-flamme et une protection contre les agressions mécaniques.

Mousse de PVC : faible inflammabilité et bonne isolation thermique et bonne propriétés mécaniques mais coût élevé.

Mousses obtenues à partir de résines thermodurcissables : les propriétés chimiques, physiques et mécaniques sont très variables et les usages peuvent être très spécifiques. Elles autorisent une mise en œuvre sur site contrairement aux produits à base de résines thermoplastiques.

exemple

Mousse de polyuréthane : 25 à 50 kg/m³, dilatation thermique $1.3 \cdot 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$, module d'Young de 1 à 10 MPa, bonne stabilité thermique, faible absorption d'eau et faible perméabilité à la vapeur.

1.7. Tuyauteries en polymère

Les résines thermodurcissables qui sont utilisées en tuyauterie sont la plupart du temps armées. Ce sont principalement des résines époxydes ou polyesters. Elles permettent le transport sous relativement

forte pression de produits très corrosifs dans les techniques industrielles. L'assemblage se fait joint mécanique ou par collage. Leur coût est élevé.

Les tuyaux en résines thermodurcissables connaissent de nombreux usages domestiques et industriels. Les plus courants sont les polyoléfines (PE, PP) et le PVC. Le collage est courant pour le PVC mais difficile pour les polyoléfines pour lesquelles on préfère l'assemblage par fusion ou le filetage. Comme le montre le tableau récapitulatif des propriétés ci-avant, le PE résiste mieux que le PP aux basses températures mais moins bien aux hautes températures domestiques.

PVC : évacuations, ventilation, adduction d'eau potable, transport de certains produits chimiques, protection électrique.

PE : adduction d'eau potable, du gaz de ville, protection électrique.

PP : évacuations, transport de certains produits chimiques, gaz et pétrole, chauffage.

2. Annexe 1 : généralité sur le comportement mécanique des matériaux

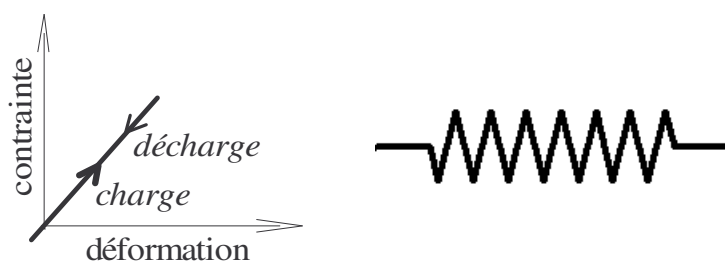
Classification du comportement mécanique des matériaux

Le comportement mécanique d'un matériau à l'état solide peut présenter différents types de composantes. La plus connue est l'**élasticité**. Elle se manifeste pour la plupart des matériaux en petites déformations – typiquement moins de 1 ‰ pour les matériaux rigides tels que les aciers, céramiques et moins de 1 % pour les matériaux plus souples telles que le bois et les matières plastiques⁷. Dès que l'on soumet un matériau à de plus grandes déformations, son comportement mécanique peut présenter de la **plasticité** et/ou de l'**endommagement** (inélasticité). L'éventuelle **viscosité** du matériau peut en revanche se manifester dès les petites déformations. Cette composante du comportement est responsable du fluage, de la relaxation et de l'élasticité recouvrée (anélasticité). Dès que l'on sort du cadre de l'élasticité linéaire on parle de " non linéarité du comportement mécanique ". On peut ainsi traiter de viscoélasticité, viscoplasticité, viscoélastoplasticité, plasticité avec endommagement, élasticité non linéaire, etc.

La composante visqueuse du comportement est responsable de la sensibilité de la réponse mécanique à la vitesse de la sollicitation⁸ ou au temps d'application de la sollicitation mécanique. D'une façon générale, on constate expérimentalement que lorsque plus le matériau solide est proche de sa température de ramollissement ou fusion plus les effets de sa viscosité sont importants. Ainsi, à température ambiante un bitume ou un haut polymère seront bien plus sensibles à la vitesse de sollicitation qu'un acier ou une céramique. Pour les aciers, on admet en général que les effets de la viscosité à température ambiante sont du second ordre.

Définitions

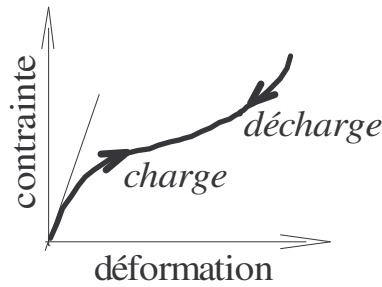
Elasticité : comportement réversible sans dissipation d'énergie, i. e. l'énergie fournie pour déformer le matériau est totalement restituée au déchargement. On peut considérer une relation contrainte-déformation linéaire aux petites déformations. Pour les caoutchoucs et élastomères le comportement élastique peut être non linéaire aux grandes déformations – typiquement au delà de 20 % de déformation.



Comportement élastique linéaire – représenté schématiquement par un ressort

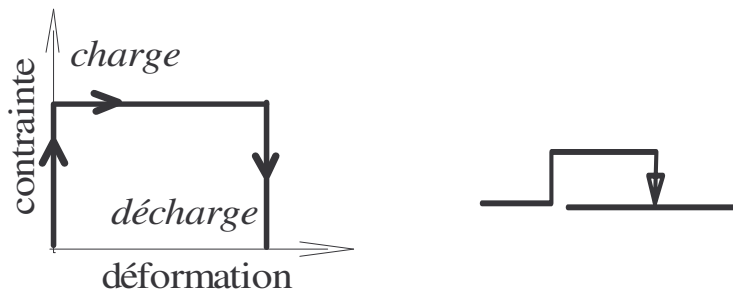
⁷ dans le langage usuel matières plastiques désigne les hauts polymères. En toute rigueur il conviendrait de considérer que matières plastiques désignent les matériaux présentant un comportement plastique et les métaux entreraient dans cette appellation.

⁸ La sollicitation mécanique peut être une déformation imposée ou une contrainte imposée, voire une combinaison des deux.

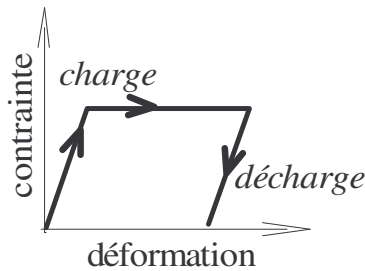


Comportement élastique non linéaire

Plasticité : comportement irréversible avec dissipation d'énergie mécanique ne dépendant pas de la vitesse de sollicitation ou de sa durée d'application. Il y a une déformation résiduelle lorsque la sollicitation mécanique est supprimée.

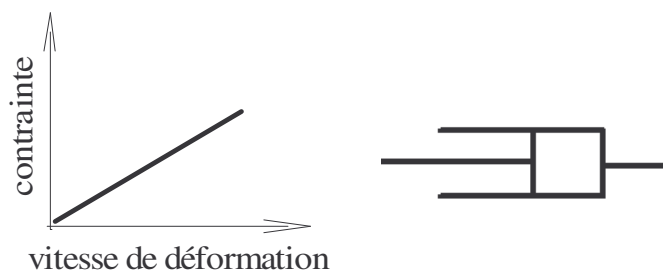


Comportement plastique parfait – représenté schématiquement par un patin (avec frottement)



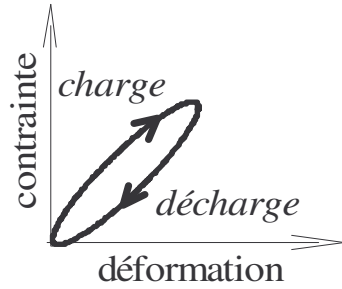
Comportement élastique plastique parfait

Viscosité : comportement de type fluide avec dissipation d'énergie mécanique. L'application d'une contrainte induit une vitesse de déformation et réciproquement. En d'autres termes, si la déformation imposée ne varie plus au cours du temps, toute contrainte tend à disparaître, avec déformation irréversible.



Comportement visqueux linéaire représenté schématiquement par un amortisseur

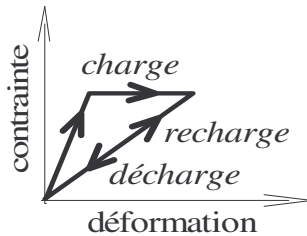
Viscoélasticité : comportement réversible avec dissipation d'énergie mécanique dépendant de la vitesse de sollicitation ou de sa durée d'application. Il n'y a pas de déformation résiduelle lorsque la sollicitation mécanique est supprimée.



Comportement viscoélastique

Viscoplasticité : comportement irréversible avec dissipation d'énergie mécanique dépendant de la vitesse de sollicitation ou de sa durée d'application. Il y a une déformation résiduelle lorsque la sollicitation mécanique est supprimée. Cette déformation résiduelle dépend de l'histoire du chargement.



Endommagement : la sollicitation mécanique engendre une variation des modules d'élasticité, voire de l'anisotropie⁹. C'est typiquement une des composantes du comportement mécanique du béton hydraulique en compression.

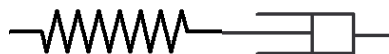


Comportement endommageable

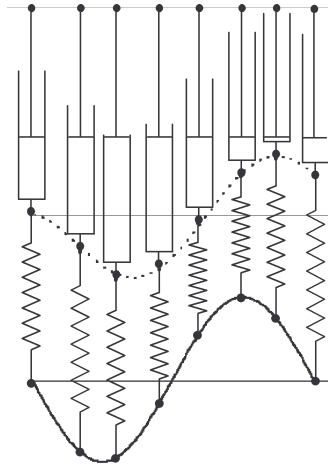
Notions de viscoélasticité

Exemple de modèles simples pour l'analyse du comportement viscoélastique.

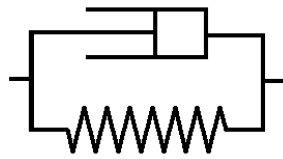
	$F = k x \Leftrightarrow F / S = E (\Delta L / L)$
	$F = k v \Leftrightarrow F / S = \eta \frac{\partial}{\partial t} (\Delta L / L)$



⁹ Anisotropie : opposé à l'isotropie, l'anisotropie se manifeste par une réponse mécanique du matériau qui dépend de la direction de sollicitation.



Modèle rhéologique : élément de Maxwell pour le comportement viscoplastique.



Modèle rhéologique : élément de Kelvin-Voigt pour le comportement viscoélastique.

3. Annexe 2 : notion de thermomécanique

Coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique pour les solides est aussi appelé coefficient de dilatation linéique. Il relie les variations dimensionnelles aux variations de température. Supposons un matériau dont les propriétés sont isotropes et un écart de température ΔT suffisamment faible, on peut alors écrire :

$$\Delta L = \alpha_T L \Delta T = \alpha_T L (T_a - T_0)$$

où ΔL est la variation de longueur, α_T le coefficient de dilatation linéique, L la longueur initiale (à T_0), T_0 la température initiale et T_a la température actuelle. La longueur à la température T_a est $L + \Delta L$. On entend par écart de température suffisamment faible, un écart de température tel que α_T puisse être considéré comme constant (pas de changement de phase...) et que $\Delta L \ll L$.

Dilatation volumique

Considérons un pavé de dimensions L , l et h à la température T_0 . Son volume V à la température T_0 vaut donc $V(T_0) = L l h$. Connaissant T_a et α_T on peut ensuite écrire :

$$V(T_a) = (L + \Delta L) (l + \Delta l) (h + \Delta h) = \\ L l h + L l \Delta h + L \Delta l h + \Delta L l h + L \Delta l \Delta h + \Delta L l \Delta h + \Delta L \Delta l h + \Delta L \Delta l \Delta h$$

On remarque que $L \Delta l \Delta h$, $\Delta L l \Delta h$ et $\Delta L \Delta l h$ sont des termes du deuxième ordre puisque $\Delta L \ll L$, $\Delta l \ll l$, $\Delta h \ll h$ et $\Delta L \Delta l \Delta h$ est un terme du troisième ordre pour les mêmes raisons. On peut donc simplifier l'expression précédente en écrivant

$$V(T_a) \approx L l h + L l \Delta h + L \Delta l h + \Delta L l h$$

En pratique, il est commode d'exprimer la variation de volume ramenée au volume initial. On l'exprimera donc ainsi :

$$\frac{V(T_a) - V(T_0)}{V(T_0)} = \frac{\Delta V}{V} = \frac{(L + \Delta L) (1 + \Delta l) (h + \Delta h) - L l h}{L l h}$$

$$\approx \frac{\Delta L}{L} + \frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta h}{h} = 3 \alpha_T \Delta T = 3 \alpha_T (T_a - T_0)$$

Contraintes et déformations d'origine thermiques

Les déformations d'origine thermiques sont dites libres de contraintes, c'est à dire que si le solide qui se dilate le fait librement (aucune force extérieure ne s'y oppose), aucune contrainte n'est générée. Pourtant les dimensions du solide ont changées. Il s'agit donc de faire un "décalage d'origine" des déformations puisque le nouvel état de référence pour le calcul des contraintes doit intégrer les déformations thermiques. Dans le cas de la traction uniaxiale il faudra donc écrire :

$$\sigma = E (\varepsilon - \varepsilon_{th}) = E (\varepsilon - \alpha_T \Delta T)$$

où σ désigne la contrainte, E le module d'Young du matériau, ε la déformation totale et ε_{th} la déformation liée à la variation de température. Dans le cas particulier où le solide est libre de se dilater, la condition $\sigma = 0$ équivaut à dire que la déformation totale vaut simplement $\alpha_T \Delta T$. Dans le cas particulier où toute dilatation est empêchée, la déformation totale est nulle et on en déduit une contrainte $\sigma = -E \alpha_T \Delta T$ dont l'origine est liée à la dilatation thermique et aux conditions aux limites sur l'objet.

CHAPITRE II : *DEGRADATION ET STABILISATION* *DES POLYMERES*

II.1 Introduction

Au cours du temps et selon les modes d'utilisation des matières plastiques, on observe souvent une altération des propriétés des polymères, altération qui peut entraîner la mise hors service de ces produits [9].

Le vieillissement des matières plastiques se manifeste par une dégradation, souvent lente mais toujours irréversible de leurs propriétés. Des effets de cette dégradation découlent la notion de « durée de vie » du matériau c'est à dire le temps nécessaire pour qu'une propriété (physique, chimique, ou électrique) atteigne un seuil au – dessous duquel le matériau devient inutilisable.

II.1.2 Définition :

Le terme de vieillissement définit l'ensemble des processus chimiques et physiques irréversibles se produisant, au cours du temps, dans un matériau. Pour des conditions extérieures comme (température, agents chimiques, radiations UV ...).

Le polymère subit ces contraintes, au cours de la mise en forme et à l'usage [21].

II.2 Principaux types de vieillissement

II.2.1. Vieillissement physique :

Le terme vieillissement physique englobe tous les processus conduisant à une altération irréversible des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification chimique de la structure des macromolécules constituant le matériau

Le vieillissement physique peut résulter de :

- *Modifications de la configuration spatiale des macromolécules (cristallisation)*
- *Phénomène de surface (fissuration milieu tensioactif).*
- *Phénomène de transport (pénétration de solvants, migration d'adjuvants).*

On distingue deux grandes catégories de phénomènes selon qu'ils impliquent ou non un transfert de masse c'est-à-dire un transport de petites molécules du matériau vers l'environnement (perte d'adjuvants) ou de l'environnement vers le matériau (absorption de solvants) [22,23].

II.2.1.1. Vieillessement physique avec transfert de masse :

Les phénomènes de transport de masse font essentiellement appel aux notions de solubilité, de diffusion et de plastification [24].

II.2.1.1.a/ Pénétration de solvants : La pénétration de solvants a pour conséquence le gonflement du polymère aussi la plastification qui se traduit par une modification du comportement mécanique du matériau [24].

II.2.1.1.b/ Perte d'adjuvants : La perte d'adjuvants résulte de la migration de ces derniers hors des matériaux ,dans tous les cas le départ de l'adjuvant se traduit par la perte des propriétés qu'il était censé d'apporter au polymère [22].

La vitesse de perte de plastifiants dépend essentiellement de l'épaisseur du matériau de la température, du confinement de l'atmosphère et de la structure du plastifiant [25].

II.2.1.2. Vieillessement physique sans transfert de masse :

II.2.1.2.a/ Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif : En milieu tensioactif, les polymères sont le siège de fissurations dans les zones les plus contraintes et ceci après un temps pouvant varier entre quelques minutes et quelques jours, selon les conditions et la qualité des polymères. Le phénomène de fissuration est lié au développement de forces de tension superficielle à l'interface polymère liquide [24].

II.2.1.2.b/ Vieillessement physique interne (évolution de la morphologie) : Le vieillissement physique interne est uniquement lié à des causes internes au matériau (mobilité moléculaire) c'est-à-dire au fait que le matériau est au terme de sa mise en œuvre, dans un état thermodynamiquement instable, le vieillissement résulte alors d'une évolution plus ou moins lente vers un état plus stable [24].

II.2.1.2.c/ Chocs thermiques (variations de température) : Les chocs thermiques peuvent entraîner des ruptures mécaniques induites par dilatation différentielle. Deux mécanismes sont susceptibles d'intervenir [23].

II.2.2. Vieillessement chimique :

On appelle vieillissement chimique tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau (polymère ou ses adjuvants) sous l'influence de l'environnement. En pratique, le vieillissement chimique se superpose souvent à un vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent [23]. Les principaux types généraux de réaction intervenant lors du vieillissement chimique sont les suivants:

- *Coupure de chaînes statistiques.*
- *Dépolymérisation.*
- *Réticulation.*
- *Oxydation.*

II.2.2.1. Coupure de chaînes statistiques:

Les coupures de chaînes statistiques se produisent sur des sites distribués de manière aléatoire dans le réseau macromoléculaire.

Une grande variété de mécanismes chimiques peut être la cause de coupure statistique des chaînes. On peut citer la thermolyse, coupure β , l'hydrolyse et la radiolyse [26].

Sur le plan de la structure, ces coupures de chaînes provoquent une diminution de la masse moyenne dans le cas des polymères linéaires et une diminution du taux de réticulation dans le cas des polymères tridimensionnels. Les propriétés physiques telles que les propriétés optiques, élastiques et thermiques sont très peu affectées par les coupures de chaînes statistiques.

Cependant, les coupures de chaînes affectent considérablement les propriétés mécaniques car elles sont responsables de la fragilisation du matériau [24].

II.2.2.2. Dépolymérisation :

La dépolymérisation est un cas particulier de la réaction de coupure de chaînes, elle conduit à l'élimination d'un fragment moléculaire (monomère) et à une diminution très faible et rapide de la masse moléculaire.

Une coupure de chaîne crée un site actif qui déstabilise la liaison monomère voisine et entraîne l'élimination séquentielle de molécules du monomère.

La dépolymérisation est donc l'inverse de la polymérisation, elle est d'autant plus facile que l'énergie de liaison monomère – monomère est faible [24].

II.2.2.3. Réticulation :

La réticulation est la réaction conduisant à la formation de ponts covalents entre les segments de chaînes voisines, elle se traduit par une diminution de la mobilité moléculaire.

Dans le cas des polymères linéaires de taux de réticulation modérés, la réticulation se traduit par l'apparition de chaînes plus ramifiées de masses moléculaires plus élevées que les chaînes initiales [24].

II.2.2.4. Oxydation :

L'oxydation est une réaction en chaîne amorcée par la rupture d'une liaison en radicaux libres, elle se traduit par l'accumulation de groupes tels que $-OH$ et $>C=O$, la stabilité d'un matériau dépend de la présence de liaisons faibles.

La dégradation oxydante du polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) conduit à la formation de composés carbonylés [23].

II.2.3. Dégradation thermique :

Une élévation de température, que ce soit pendant l'utilisation du matériau ou pendant sa mise en œuvre entraîne une dégradation thermique des matières plastiques imputable à la modification de la structure des chaînes macromoléculaires. Cette dégradation thermique peut provoquer soit une rupture des chaînes (cas du polyéthylène PE), soit une dépolymérisation (cas du polyméthylméthacrylate PMMA), soit une réaction sur les groupes latéraux (formation d'HCl au cours de la pyrolyse du chlorure de polyvinyle PVC). A la limite, la dégradation thermique peut provoquer une combustion, réaction fortement exothermique.

II.2.4. Dégradation hydrolytique :

Est principalement réservée aux polymères possédant des hétéro-éléments dans la chaîne principale : polyesters, polyamides, polyéthers, etc ..., elle est due à l'existence d'équilibres pour les réactions de polymérisation par étapes correspondantes. La vitesse de dégradation est liée à la nature des substituants de la fonction hydrolysable mais aussi à la température, à la valeur du pH et à la concentration de l'eau dans le système. Ce dernier paramètre est extrêmement important, il est étroitement dépendant de l'hydrophilie du matériau.

II.3. Stabilisation des polymères : [27]

Les polymères de grande diffusion sont instables. Leur instabilité se manifeste sous l'effet de contraintes thermomécaniques en machines de transformation ou dans les conditions d'utilisation, sous l'action d'agressions thermiques, lumineuses, ou chimiques qui altèrent leurs propriétés. Ceci implique que tous les efforts doivent être orientés vers l'absorption de cette énergie, pour inhiber ou retarder les réactions responsables de dégradations des polymères.

Les adjuvants spécifiques sont sélectionnés en fonction de :

- *Des propriétés recherchées pour l'objet fini (cas des plastifiants, des charges, des pigments ...) et de leurs permanences.*
- *Du procédé de mise en œuvre et des contraintes thermiques qui en résultent, et leurs utilisations à long terme (cas des stabilisants, des lubrifiants, etc ...).*

II.3.1. Lubrifiants :

Les lubrifiants facilitent la transformation du polymère, ils sont généralement classés en lubrifiants externes et lubrifiants internes. Il s'agit de cires organiques, d'alcools gras, d'acides gras, d'esters et de sels métalliques. Ils ne présentent aucun risque pour la santé.

II.3.2. Plastifiants :

Les plastifiants sont des produits organiques à haut point d'ébullition, ils se présentent sous forme de liquides plus ou moins visqueux, comme l'acide phtalique. Le diéthylhexylphtalate (DEHP), mieux connu sous le nom DOP (dioctylphtalate), ils sont ajoutés à la résine à des taux variables pour conférer une souplesse permanente aux produits finis.

II.3.3. Charges :

Des charges sont parfois utilisées afin de réduire le prix de revient des mélanges, d'en accroître la résistance au feu ou de renforcer certaines autres propriétés physiques. Les charges les plus répandues sont la craie, le talc et, dans une moindre mesure, l'oxyde de magnésium. Le PVC contient jusqu'à 50 % de charges. Celles-ci ne présentent aucun danger pour la santé ou l'environnement.

II.3.4. Pigments :

Les pigments sont additionnés aux matières plastiques à des concentrations de 0,1 à 4 %. On peut ainsi obtenir des produits de toutes les couleurs, ils peuvent être :

- *Des colorants organiques (azoïques, anthraquinoniques).*
- *Des pigments minéraux (oxydes métalliques, de titane, de fer, de chrome, etc).*
- *Des composés organométalliques (phtalocyanine de cuivre, etc).*
- *Des noirs de carbone.*

II.3.5. Stabilisants :

Ces produits sont destinés à prévenir les effets néfastes de la chaleur, de la lumière et de l'oxygène, sur la macromolécule. Les actions des stabilisants sont celles des fonctions chimiques (phénoliques, amines, ...) présentes dans leurs molécules, mais la structure moléculaire plus ou moins complexe qui les porte influe sur leur efficacité en jouant sur la fusibilité, la compatibilité, la diffusibilité et l'extractibilité du stabilisant [28].

II.3.5.1. Stabilisants thermiques [29,27] :

Le rôle des stabilisants thermiques est d'empêcher la dégradation du polymère pendant la courte période de mise en forme à température élevée (de 150 à 300 °C) et de protéger la pièce finie contre le vieillissement lent, pendant de longues périodes aux températures d'utilisation.

Le PVC se décompose à des températures plus basses que sa température de transformation, qui varie entre 140° et 200 °C [30,31]. Cette décomposition se traduit par la formation de l'acide chlorhydrique, accompagné par une coloration caractéristique, allant du jaune vers l'orange, brun, et finalement le noir [32-34].

Le choix d'un stabilisant varie avec le type de PVC commercial utilisé et la nature des additifs tels que : les plastifiants [35,36], les charges et les pigments, qui peuvent affecter l'effet de stabilisants ou réagir avec eux, donnant ainsi naissance à des produits indésirables. Dans les bonnes conditions, les stabilisants thermiques doivent remplir surtout, les conditions suivantes [37,38] :

- *Éliminer l'effet de toutes les substances, y compris les produits secondaires de décomposition, qui accélèrent la décomposition du PVC ou induire la corrosion des équipements de transformation.*
- *Remplacer les atomes de chlore dans les positions labiles pour créer des liaisons plus stables et minimiser le nombre de sites capables d'initier la déshydrochloruration.*

Les stabilisants thermiques du PVC peuvent être divisés en deux groupes de base : stabilisants métalliques et organiques.

II.3.5.1.1. Stabilisants métalliques :

Ils sont appelés stabilisants primaires, ces stabilisants sont formés par les sels de métaux organiques, inorganiques, acides et basiques comme le Plomb (Pb), le Cadmium (Cd), le Barium (Ba), le Calcium (Ca), le Zinc (Zn) ... et leurs mélanges et principalement par les composés organostanniques.

II.3.5.1.1.a/ Composés mercaptostanniques (mercaptoétain) :

Ce sont les stabilisants les plus efficaces [39] aussi bien pour freiner l'apparition de la coloration que pour retarder le noircissement, mais ils ont pour défaut leur odeur caractéristique de composés soufrés qui les rend impropres à certaines applications (par exemple, les emballages alimentaires). Ils sont en outre photosensibilisateurs du PVC.

II.3.5.1.1.b/ Stabilisants au plomb :

Les espèces de stabilisants au plomb les plus courantes sont : le stéarate neutre, le stéarate dibasique, le sulfate tribasique, le phosphite dibasique, le phtalate dibasique.

La stabilisation au plomb est d'une grande efficacité mais n'est pas utilisable pour la stabilisation des produits transparents. En outre, la toxicité du plomb pose des problèmes de manipulation.

II.3.5.1.1.c/ Stabilisants à l'étain :

Certains stabilisants à l'étain sont autorisés dans les PVC au contact des aliments. Les carboxylates d'étain sont de deux types :

- Les savons, comme le dilaurate de dibutylétain.
- Les maléates, qui réagissent selon une réaction de Diels-Alder en bloquant efficacement la formation de l'acide chlorhydrique, éventuellement en interrompant les séquences polyéniques.

II.3.5.1.1.d/ Stabilisants mixtes :

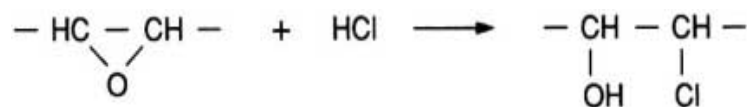
Les mélanges de savons métalliques (principalement Ba, Ca, Cd et Zn) ont trouvé une large application comme stabilisants thermiques du PVC. Avec cette combinaison, on obtient un pouvoir thermo-stabilisant supérieur à la somme des pouvoirs des composants : c'est la synergie. Le tableau 2 regroupe quelques stabilisants.

Tableau.2 : Comparaison des différents systèmes métalliques (sans costabilisants organiques)

Action système	Effet sur la coloration	Effet à long terme	inconvénients
Mercaptoétain	Positif	Très positif	Malodorant Photosensibilisateur
Plomb	Positif	Positif	Toxique Opacifiant
Baryum-Cadmium	Positif	Moyen	Toxique
Baryum-zinc	Moyen	Moyen	
Calcium-Zinc	Moyen	Médiocre	

II.3.5.1.2. Stabilisants organiques :

Appelés stabilisants secondaires. Malgré les réactions d'échange des chlorures de Cadmium et de Zinc avec ceux de Baryum ou de Calcium, leur action dégradante provoque un noircissement prématuré. Les stabilisants organiques sont donc principalement utilisés en complément des stabilisants des systèmes mixtes qui ne peuvent pas atteindre seuls les performances des sels de Plomb ou des mercaptoétains. Parmi eux, les composés époxydés, les principaux types sont les huiles de soja ou de lin époxydées, leurs rôles sont d'éliminer l'acide chlorhydrique.

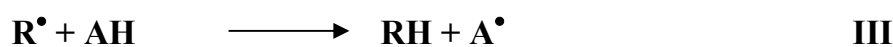
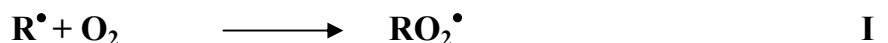


II.3.5.2. Antioxydant [27] :

Les antioxydants agissent, suivant leur structure, sur l'une ou l'autre des réactions I, II ... IV d'oxydation. On a coutume de distinguer les stabilisants primaires, agissant sur les étapes de scission radicalaire, et les stabilisants dits secondaires, qui sont des décomposeurs d'hydropéroxydes.

II.3.5.2.1. Inhibiteurs radicalaires (stabilisants primaires) :

Ils conduisent à une réaction en compétition avec la réaction (I) et (II) :



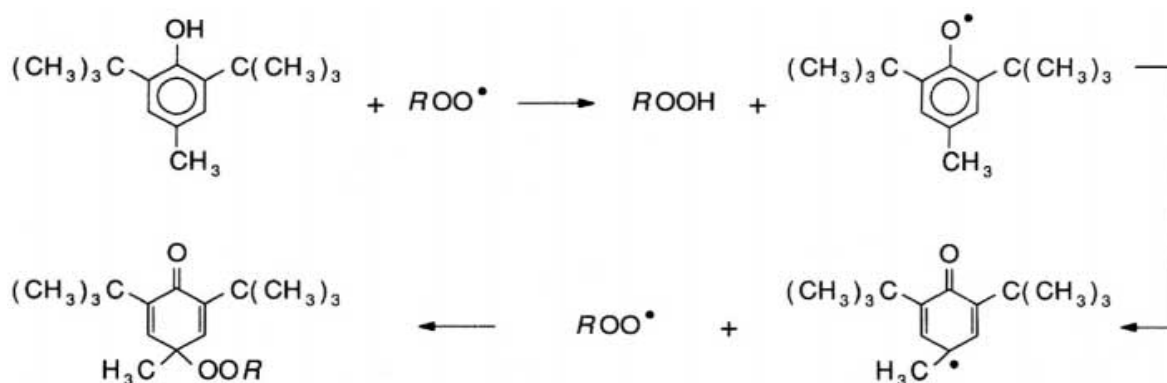
Pour qu'une stabilisation soit effective, il faut que le radical A^\bullet soit suffisamment inerte pour qu'il ne propage plus de réaction d'oxydation.

Les antioxydants AH réagissent plus rapidement avec les radicaux peroxy RO_2^\bullet qu'avec les radicaux R^\bullet , leur efficacité est donnée par le rapport des constantes K_2 / K_1 , et leur structure.

II.3.5.2.1.a/ Antioxydants phénoliques :

Les antioxydants phénoliques, sont les plus fréquemment utilisés, en particulier le **BHT** (butylated hydroxytoluene) ou ditertiobutyl 1-2,6-paracrésol.

Le mode d'action du BHT est le suivant :



Shéma-1 : Mécanisme réactionnel du BHT (antioxydant phénolique)

Les phénols sont en général incolores et nombre d'entre eux sont agréés pour les emballages alimentaires.

II.3.5.2.1.b/ Noirs de carbone :

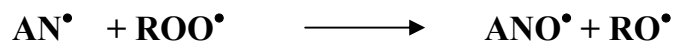
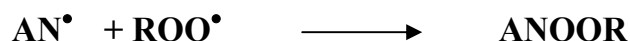
Les noirs de carbone sont des antioxydants efficaces utilisés abondamment dans les élastomères et les plastiques quand la coloration noire est admissible. Dans le cas des polyoléfines, ils sont utilisés à la fois comme antioxydants et absorbeurs d'UV [40].

Cependant, l'utilisation des noirs de carbone est très compliquée et le soin d'être pris contre leur effet antagoniste, qui apparaît quand ils sont combinés avec d'autres antioxydants tels que, certains phénols ou amines.

Dans la plupart des cas, ils présentent une synergie lorsqu'ils sont combinés avec d'autres antioxydants, principalement avec des composés contenant du soufre [41]. Le mécanisme de cette synergie n'est pas très bien éclairci.

II.3.5.2.1.c/ Amines :

Les amines agissent selon des mécanismes peu différents de ceux des phénols :

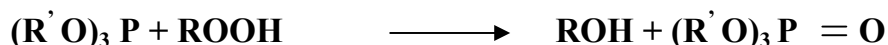


Ces stabilisants efficaces à haute température [42] sont peut utilisés en raison de leur tendance à se colorer. Leur caractère basique les rend promoteurs de dégradation dans le PVC ou ils ne sont pas utilisables.

II.3.5.2.2. Inhibiteurs d'hydropéroxydes (stabilisants secondaires)

II.3.5.2.2.a/ Phosphites :

La fonction principale des phosphites est la réduction des hydroperoxydes en alcools :



S'ils ne peuvent ralentir la dégradation en machine de transformation comme le font les antioxydants phénoliques, ils ralentissent l'apparition de colorations au cours du vieillissement thermique.

II.3.5.2.2.b/ Thioesters :

Les composés organiques soufrés (ou leurs produits d'oxydation) sont des décomposeurs d'hydroperoxydes

Cependant, leur odeur empêche leur utilisation pour la stabilisation des polymères pour emballages alimentaires. Malgré la synergie observée en association avec les antioxydants phénoliques, l'antagonisme avec les agents anti UV de type amine à empêchement stérique (AES) interdit leur utilisation pour les polymères soumis au rayonnement solaire.

II.3.5.3 Agents anti UV :

La plupart des polymères commercialisés ne peuvent être exposés sans protection au rayonnement ultraviolet solaire. La dégradation qui s'ensuit est due à l'absorption de l'énergie lumineuse par des groupes chimiques présents soit dans le polymère (structure propre ou irrégularité structurale), soit dans des impuretés.

La photoprotection peut être assurée par :

- *des absorbeurs UV.*
- *des quenchers.*
- *des inhibiteurs radicalaires.*

II.3.5.3.1 Absorbeurs UV :

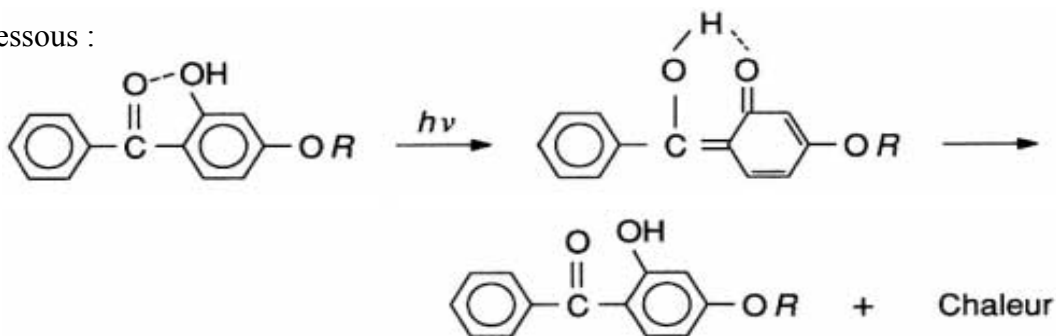
Ce sont des substances stables fortement absorbantes dans l'ultraviolet, qui présente une bande d'absorption dans le proche UV (autour de 300 nm). Ils jouent un rôle protecteur lorsqu'ils manifestent les caractéristiques suivantes [42-45]:

- *doivent absorber dans le domaine de longueur d'onde [300-400 nm] plus facilement que le polymère.*
- *Ne doivent pas réagir avec le polymère.*
- *Doivent transformer l'énergie absorbée en une énergie inoffensive (non nuisible).*
- *Doivent être stables, c'est-à-dire capables d'absorber l'énergie lumineuse sans subir une décomposition.*

Les absorbeurs UV, sont classés selon leur structure chimique, en plusieurs catégories [46-49]: hydroxybenzophénones, benzotriazoles ... et utilisés selon le domaine d'application [27].

II.3.5.3.1.a/ Hydroxybenzophénones :

Ils agissent par absorption de l'énergie lumineuse $h\nu$. Selon le mécanisme ci-dessous :



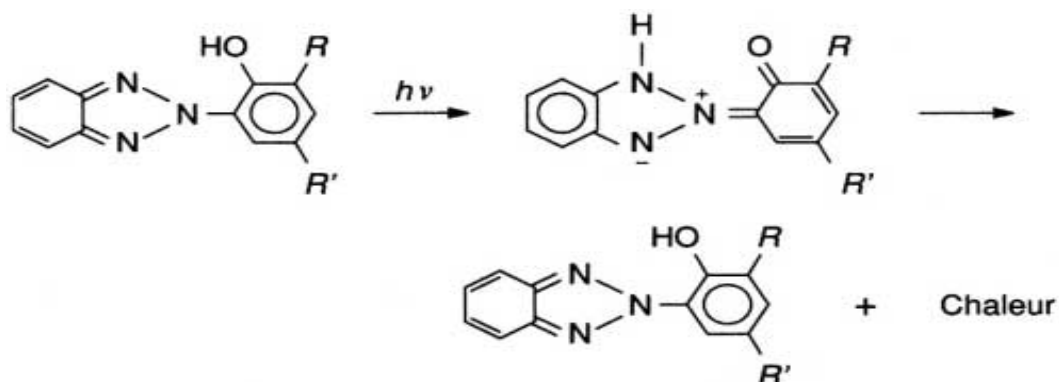
avec $h\nu$ énergie d'un photon.

Les hydroxy-2-benzophénones ont deux bandes d'absorption intenses vers 290-300 nm et 330-340 nm. Ces absorbeurs sont utilisés dans la plupart des polymères.

II.3.5.3.1.b/ Benzotriazoles :

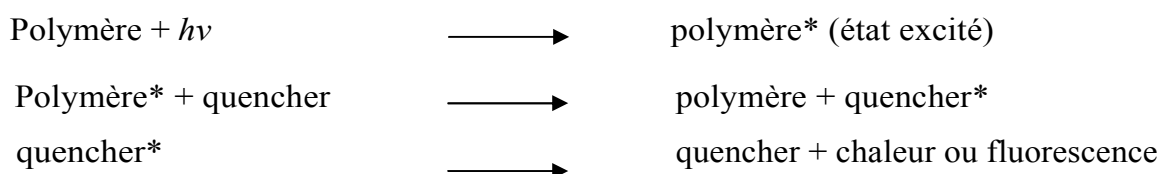
Comme les hydroxybenzophénones, les benzotriazoles absorbent dans le proche UV et sont utilisés dans le même domaine d'application.

Leur mécanisme d'action est le suivant :



II.3.5.3.2. Quenchers:

Les quenchers (ou extincteurs) sont des substances capables de désactiver les états excités créés par des radiations UV dans les macromolécules



II.3.5.3.3. Inhibiteurs radicalaires (AES ou HALS) :

Les amines à empêchement stérique appelées AES ou HALS (hindered amine light stabilizer) sont les principaux stabilisants qui réagissent par des réactions d'inhibition radicalaire, ils n'absorbent pas la lumière solaire et ne pouvant pas jouer un rôle de quencher, leur mécanisme de stabilisation est compliqué [50-53]. Les AES assurent une bonne protection à la lumière des polymères sensibles à l'oxydation.

Un mécanisme (cycle de Denisov) explique en partie le rôle inhibiteur radicalaire de ces molécules. Ce cycle est initié par la formation d'un radical nitroxyl qui est régénéré en fin de cycle pour réagir à nouveau.

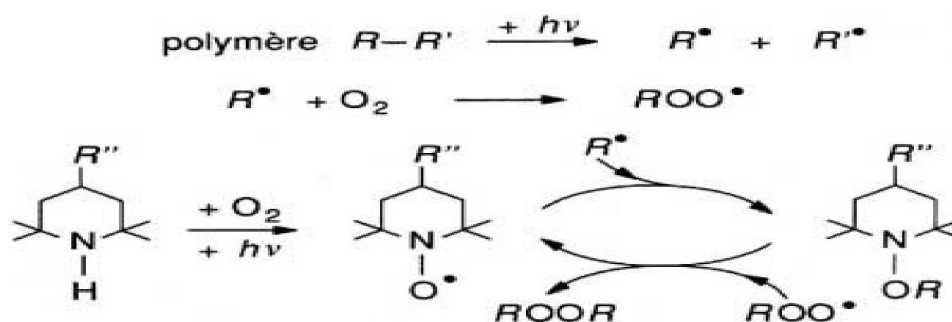
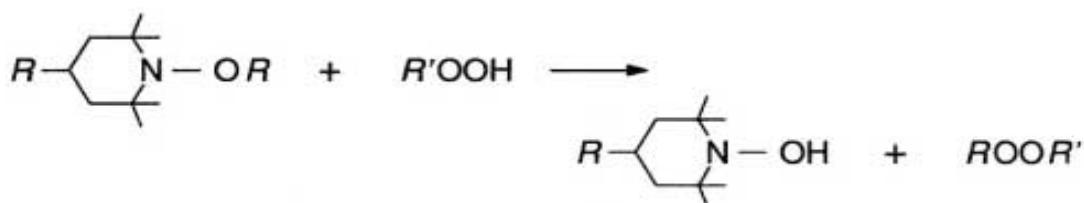


Schéma -2 : Mécanisme cyclique d'inhibition radicalaire des amines à empêchement stérique AES

Les HALS font encore l'objet qui, non seulement, confirment leur rôle d'inhibiteur radicalaire, mais encore leur attribuent d'autres actions, par exemple, sur les hydroperoxydes [54].



DEGRADATION DES POLYMERES

B. Fayolle

Laboratoire PIMM, ENSAM, 151, BD de l'Hopital, 75013 Paris

Téléphone : 01 64 44 61 49

bruno.fayolle@ensam.eu

Mots clés : polymere, degradation, modélisation, durée de vie

1. RAPPELS

1.1 Les échelles et grandeurs pertinentes

La notion de macromolécule (molécule géante, haut polymère...) remonte vers 1930 (Staudinger). Les macromolécules d'intérêt industriel (plastique, fibre, adhésifs, revêtements, matrice de composites...) ont des masses molaires généralement supérieures à 10000 g.mol^{-1} .

Il est important de distinguer ici deux familles :

* Les macromolécules linéaires ou ramifiées dont la taille est limitée. Leur masse molaire excède rarement $10\,000 \text{ kg.mol}^{-1}$, ce qui veut dire que la masse d'une macromolécule excède rarement $10\,000 / 6,02 \cdot 10^{23} = 1,6 \cdot 10^{-20} \text{ kg}$.

* Les macromolécules en réseau dont les limites sont celles de l'objet qu'elles constituent par exemple pour une pièce en époxy de 1 kg, la masse de la macromolécule est de 1 kg et la masse molaire est de $6,02 \cdot 10^{23} \text{ kg.mol}^{-1}$.

Pour décrire la structure d'un matériau macromoléculaire, on doit considérer au moins trois échelles, chacune relevant de concepts et de méthodes analytiques différents (Tableau 1) :

Tableau 1 : Les 3 principales échelles de structure dans les matériaux polymères.

Niveau de structure	Entité structurale concernée	Dimension typique	Outils analytiques	Science
Moléculaire	Groupement Motif monomère	0,1-1 nm	IR, RMN...	Chimie organique
Macromoléculaire	Chaîne Chaîne entre enchevêtrements Chaîne entre nœuds	1-100 nm	CES, rhéométrie, viscosimétrie, élasticité	Physico-chimie macromoléculaire
Morphologique	Lamelle cristalline Nodule Sphérolite	$10\text{-}10^6 \text{ nm}$	Microscopie Diffusion/diffraction Méthodes thermiques	Science des Matériaux

A l'échelle la plus petite (moléculaire), celle du motif élémentaire ou de la liaison carbone-carbone (0,154 nm), c'est la chimie organique qui permet de répondre aux questions.

L'échelle intermédiaire (macromoléculaire) est celle qui pose les problèmes les plus originaux pour lesquels il a fallu créer une science : la physico-chimie macromoléculaire (Staudinger, Flory, De Gennes).

Une macromolécule est caractérisée par sa masse molaire M :

S'il s'agit d'une macromolécule linéaire, la valeur M suffit à la caractériser.

Si le motif monomère (correspondant au monomère qui a servi à le synthétiser) a une masse molaire m , alors :

$$M = m \text{ DP} \quad (\text{DP : degré de polymérisation})$$

Si le motif monomère comporte q liaisons de rotation dans le squelette macromoléculaire

$$N_L = q \text{ DP} \quad N_L \text{ étant alors le nombre de liaisons du squelette}$$

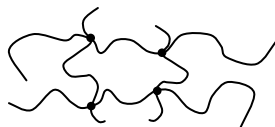
1.2 Classification et terminologie

a) Architecture macromoléculaire

Polymères **linéaires** : Ils sont constitués uniquement de macromolécules linéaires :



Polymères **tridimensionnelles ou en réseau** : Existence de pontage ou réticulation par liaison covalente entre les chaînes créant ainsi un réseau macromoléculaire :

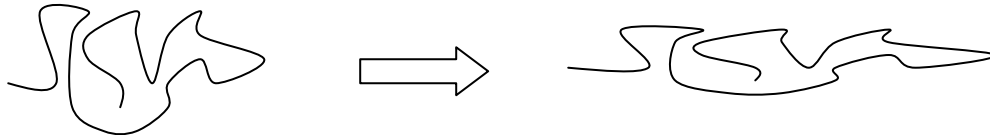


b) Degré d'organisation

Les polymères **amorphes** se caractérisent par l'absence d'organisation des macromolécules dans l'espace (autrement dit l'entropie de la chaîne est maximale). Cette entropie, S , est liée au nombre Ω de configurations équivalentes que peut prendre la chaîne par la loi de Boltzmann :

$$S = k \ln \Omega \quad \text{avec} \quad k : \text{constante de Boltzmann}$$

L'**orientation** des chaînes induit une diminution de l'entropie. Cette orientation peut être induite lors de la mise œuvre ou sous l'effet de contraintes mécaniques :



Les polymères **semi-cristallins** se caractérisent par la présence d'une phase cristalline (donc ordonnée) et d'une phase amorphe. L'état cristallin se caractérise par l'existence d'un ordre à grande distance, une compacité et une cohésion supérieure à l'état amorphe. Des conditions en termes de régularité et de symétrie structurale sont nécessaires pour qu'un polymère puisse cristalliser (branchements, tacticité...).

c) Classification liée à la mise en forme :

Cette classification est principalement basée sur le procédé de mise en œuvre du polymère :

Les **thermoplastiques** correspondent aux polymères qui passent de l'état rigide à l'état malléable (sans modification structurale) permettant leur mise en forme par une élévation de température. La transformation est réversible et permet donc un recyclage de la matière. On notera enfin que la majorité des thermoplastiques sont des polymères linéaires.

Les **thermodurcissables** correspondent aux polymères qui réticulent (ou formation d'un réseau tridimensionnel dense) lors de leur mise en œuvre. Cette réticulation est un processus irréversible et nécessite le plus souvent un apport de chaleur. Le caractère irréversible de la transformation implique que les thermodurcissables ne peuvent être recyclés.

Les **élastomères** sont des polymères obtenus après réticulation. Cette opération est aussi appelée « vulcanisation » dans le cas de la réticulation au soufre. Après transformation, le polymère se caractérise par un réseau tridimensionnel lâche comparativement aux thermodurcissables (réseau dense). De même que ces derniers, l'irréversibilité de la réticulation conduit à les rendre impropres au recyclage.

1.3 Notion de vieillissement

Si les polymères ne sont pas sensibles aux phénomènes de corrosion qui affectent les métaux ou les bétons, ils interagissent avec l'oxygène et, dans certains cas, avec l'eau par des mécanismes radicalaires (oxydation) ou ioniques (hydrolyse). Les modifications de structure des macromolécules qui en résultent conduisent généralement à une fragilisation et cette dernière se traduit par une augmentation inacceptable de la probabilité de défaillance (de la pièce ou du composant) dans les conditions d'utilisation.

Nous conviendrons par la suite d'appeler « vieillissement » ce processus dès lors que sa lenteur interdit de l'appréhender dans les conditions d'utilisation et rend nécessaire le recours à des essais de « vieillissement accéléré ». Nous appellerons « durée de vie » du matériau le temps écoulé entre sa mise en service et le moment où sa probabilité de défaillance atteint un seuil arbitrairement défini, en principe inacceptable pour des raisons technologiques (sécurité d'utilisation du système) ou simplement économiques (coût du remplacement rendu nécessaire à cause d'une modification d'aspect). Par extension, on pourra définir la « durée de vie » à partir d'un « critère de fin de vie » sur une propriété du matériau (comme la ténacité) ou sur une caractéristique structurale (comme la masse molaire), l'essentiel étant que la grandeur choisie soit liée à un maillon de la chaîne causale conduisant à la défaillance comme suit :

1. Vieillissement
2. Chute de la masse molaire
3. Fragilisation du matériau
4. Rupture de la pièce

On voit ici deux passages impliquant un ou plusieurs changements d'échelle :

- De la physico-chimie décrivant les modifications structurales à l'échelle moléculaire aux propriétés mécaniques du matériau.
- Des propriétés mécaniques du matériau au comportement de la structure (dans le sens « mécanique des structures ») dans laquelle il est intégré.

1.4 Méthodologie

La difficulté majeure, dans le domaine du vieillissement, réside dans la nécessité de prédire les durées de vie, ces dernières étant généralement trop longues pour être directement accessibles par l'expérience. Il faut donc disposer d'un modèle dont les paramètres, identifiés à partir d'essais de vieillissement accéléré, soient les mêmes que ceux de vieillissement naturel et qu'ils obéissent aux mêmes lois cinétiques, ce qui peut se révéler extrêmement difficile à démontrer. De ce point de vue, la validité d'essais accélérés ne peut pas être garantie à 100 %, elle peut simplement être « le maximum de ce qu'il est possible de faire compte tenu des connaissances disponibles ».

Si la prédiction de durée de vie a encore une large marge de progression, ce n'est pas tellement dans les méthodes de vieillissement accéléré (même si ces dernières sont toujours perfectibles), mais c'est surtout dans la démarche de modélisation. En effet, la grande majorité des modèles utilisés est empirique or, les modèles empiriques, s'ils peuvent être efficaces en interpolation, ne le sont pas en extrapolation. L'élaboration d'un modèle non empirique passe par la connaissance du mécanisme de vieillissement. La démarche idéale pourrait être schématisée par la Fig. 1 :

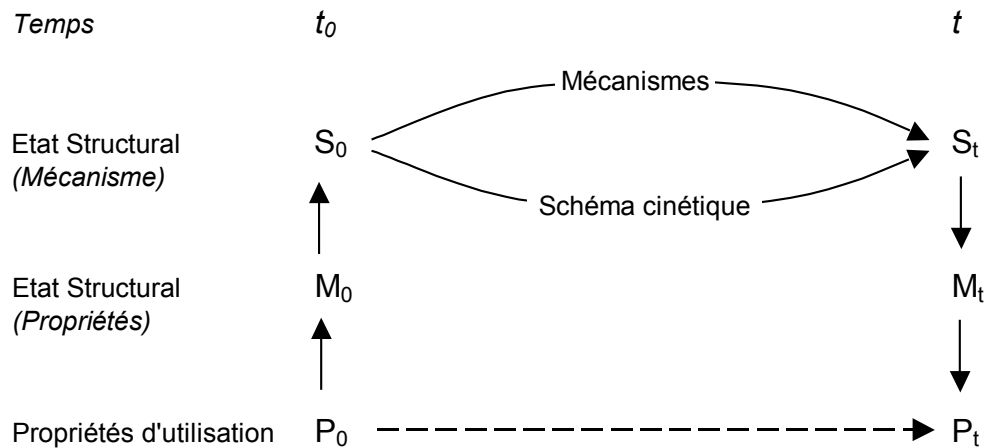


Figure 1. Schématisation de la prédiction de durée de vie. En pointillé : démarche empirique habituelle.

Cette démarche peut être résumée comme suit :

- 1) Analyse des effets du vieillissement, modifications de l'état structural.
- 2) A partir des résultats de (1), établissement du mécanisme de vieillissement. Ce dernier affecte la structure à un certain niveau : motif monomère, volume libre, morphologie, composition etc.
- 3) A partir du schéma mécanistique, établissement du modèle cinétique. Ce dernier va permettre de prédire l'évolution de l'état structural concerné en fonction du temps et des conditions d'exposition.
- 4) Il va falloir effectuer un passage de l'échelle S (« cible » du vieillissement) à l'échelle M influençant la propriété d'utilisation P étudiée.
- 5) Au terme de la démarche ci-dessus, on dispose d'une fonction $M = f(t)$ décrivant la variation de l'état structural M, en fonction du temps dans les conditions (température, intensité d'irradiation etc...) d'exposition, et de la relation entre l'état structural et la propriété considérée $M = g(P)$. On va alors : i) choisir un critère de fin de vie pertinent P_F , ii) en tirer l'état structural final $M_F = g(P_F)$ et, iii) déterminer la durée de vie $t_F = f^{-1}(M_F)$ où f^{-1} est la fonction réciproque de f.

La démarche ci-dessus peut être considérée comme une démarche idéale de prédiction de durée de vie, dont toutes les étapes élémentaires sont en principe testables et obéissent à des principes d'équivalence temps-température (loi d'Arrhénius, loi WLF...) bien établis et utilisables en toute sécurité, ce qui n'est pas le cas des modèles empiriques globaux.

La mise en œuvre de cette démarche est bien sûr soumise aux contraintes économiques habituelles (coûts, délais...) et va se heurter à d'éventuels verrous scientifiques (complexité des mécanismes, absence de relations structure-propriétés etc...). Il s'agira alors d'injecter dans le modèle une dose d'empirisme plus ou moins importante pour contourner ou surmonter ces difficultés.

2. MECANISMES DE DEGRADATION/VIEILLISSEMENT

2.1 Classification

La description en détail des mécanismes de vieillissement des polymères, qui a fait par ailleurs l'objet de nombreuses monographies et synthèses bibliographiques ^(1,2,3), sortirait largement du cadre de cet exposé. Nous nous contenterons donc simplement de rappeler les différents phénomènes et leurs caractéristiques en utilisant la classification indiquée dans le tableau 2. Nous détaillons dans les paragraphes suivants quelques aspects particuliers de ces mécanismes.

Tableau 2. Phénomènes de vieillissement des polymères

A Vieillissement physique	A1 Processus sans transfert de masse	A11 Vieillissement physique par relaxation structurale
		A12 Vieillissement physique par transfert de phase ou par relaxation d'orientation
		A13 Tensio-fissuration en milieu tensio-actif
	A2 Processus avec transfert de masse	A21 Perte d'adjuvants
		A22 Absorption de solvants
B Vieillissement chimique	B1 Coupures de chaînes prédominantes	
	B2 Réticulation prédominante	
	B3 Réactions au niveau des groupements latéraux (sans effet sur les propriétés mécaniques)	

2.2 Vieillissement physique sans transfert de masse

Le vieillissement résulte seulement de l'instabilité de la configuration du réseau de macromolécules. Celui-ci :

- tend à se compacter à l'état vitreux parce que cet état est toujours hors de l'équilibre thermodynamique, on l'appelle communément le vieillissement par relaxation structurale ⁽⁴⁾.

- tend à s'ordonner (une partie de la phase amorphe devient progressivement cristalline) parce que le refroidissement trop rapide, au terme de la mise en œuvre, n'avait pas permis au polymère d'atteindre son taux de cristallinité d'équilibre. Les praticiens appellent souvent ce phénomène : post-cristallisation.

- tend à se désordonner : si les chaînes étaient initialement étirées (matériau localement ou globalement anisotrope), elles tendent, si elles ont une mobilité suffisante, à recouvrer leur configuration d'équilibre isotrope. On appelle ce phénomène : relaxation d'orientation. Il peut être accéléré par la pénétration de solvants.

Tous les mécanismes de vieillissement physique sans transfert de masse ont les caractéristiques communes suivantes :

- ils sont propres à l'état solide (polymères amorphes vitreux ou semi-cristallins).
- leur cinétique ne dépend que de la température.
- ils sont indépendants de l'atmosphère (oxygène, azote...).
- ils ne modifient pas la structure des macromolécules (pas de variation de masse molaire) ou la composition du matériau (pas de variation de masse).

2.3 Vieillissement avec transfert de masse

Ces phénomènes peuvent être schématisés par la Figure 2. Pour qu'il y ait transfert de masse dans un sens ou dans l'autre, il faut que le polymère soit en présence de "petites molécules" (de masse molaire typiquement inférieure à 1.000 g.mol⁻¹). Si elles sont initialement présentes dans le polymère (adjuvants), elles ont tendance à le quitter pour tendre vers l'équilibre des potentiels chimiques. Leur volatilité n'étant pas nulle, elles vont s'évaporer à la surface du matériau si ce dernier se trouve dans l'atmosphère ou se dissoudre dans le milieu si ce dernier est liquide (extraction). Le phénomène ne s'arrêtera qu'à l'équilibre, c'est à dire à disparition totale de l'adjuvant (sauf cas de confinement du matériau).

Si les petites molécules se trouvent initialement dans le milieu (par exemple vapeur d'eau atmosphérique, solvant etc.) et que leur solubilité dans le matériau n'est pas nulle, alors elles vont pénétrer dans ce dernier jusqu'à ce que l'équilibre soit établi.

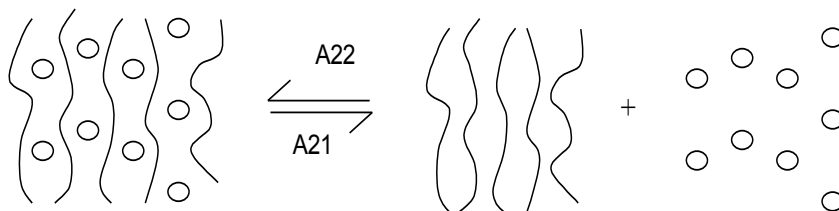


Figure 2. Schématisation des processus de vieillissement physique avec transfert de masse.

L'étude de phénomènes de transport est une partie importante de la physique des polymères, elle comporte généralement deux volets distincts : les propriétés d'équilibre ⁽⁵⁾ (solubilité, miscibilité, diagramme de phase, étude des interactions solvant-

soluté...) et les propriétés de diffusion ⁽⁶⁾ permettant d'étudier les régimes transitoires, de modéliser les gradients de concentration dans l'épaisseur etc. La perte d'adjuvants peut être régie par la diffusion si l'échantillon est épais ou par évaporation s'il est suffisamment mince. Les lois cinétiques sont différentes mais des règles relativement simples permettent de choisir la loi pertinente dans un cas de figure donné ⁽⁵⁾.

Dès lors que la concentration d'équilibre des petites molécules dans le polymère dépasse quelque pourcents en masse, le vieillissement va avoir des conséquences sur le plan des propriétés mécaniques. C'est le cas des plastifiants du PVC [7] par exemple.

Les vieillissements physiques par transfert de masse ont les caractéristiques communes suivantes :

- on peut les observer dans tous les types de matériaux polymères.
- leur cinétique ne dépend que de la température (en milieu non confiné).
- ils sont indépendants de l'atmosphère (oxygène/azote).
- ils ne modifient pas la structure des macromolécules. Par contre ils modifient la composition du matériau et se traduisent par des variations de masse.

2.4 Vieillissement chimique

Contrairement au vieillissement physique, le vieillissement chimique se traduit par une modification de la structure chimique des macromolécules. On peut distinguer trois cas de figure :

- les coupures statistiques de chaîne (décroissance de la masse molaire) qui tendent à prédominer dans le processus d'oxydation (sauf dans le cas de polymères insaturés) et d'hydrolyse. Les coupures de chaînes se traduisent généralement par une fragilisation brutale indiquant l'existence d'un état critique (voir plus loin).
 - les réticulations (soudure des chaînes "par points") tendent à prédominer dans les processus d'oxydation des polymères insaturés (polydiènes) et dans les processus de vieillissement radiochimique d'un grand nombre de polymères ⁽⁸⁾. Elles se traduisent par une diminution progressive de l'allongement à la rupture et, pour les élastomères, par une augmentation du module d'élasticité.

Nous nous intéresserons uniquement ici aux processus de coupure de chaîne et de réticulation susceptibles de modifier le comportement mécanique. En nous limitant à trois caractéristiques mécaniques : le module d'élasticité E, la contrainte au seuil de plasticité C et l'allongement à la rupture A et à trois caractéristiques physiques : la masse P, la masse molaire (ou la densité de réticulation pour un réseau) M et la température de transition vitreuse G, il est en principe possible de distinguer les différents mécanismes de vieillissement à partir du sens de variation des grandeurs mesurées (Tableau 3).

Tableau 3. Caractéristiques mécaniques et physiques (voir texte pour le code) des processus de vieillissement les plus importants (+ : augmentation ; - diminution ; 0 : stabilité ; ϵ : faibles variations ; ? : variations possibles dans les deux sens ; TP : thermoplastique ; TPA : thermoplastique amorphe ; TPC : thermoplastique semi-cristallin ; TD : thermodur ; Elast. : Elastomère)

Type de Vieillissement	Type de Matériau	E	C	A	P	M	G
A) VIEILLISSEMENT PHYSIQUE							
Relaxation structurale	TPA, TD	0	+	-	0	0	0
Post-cristallisation	TPC	+	+	0	0	0	0
Perte de plastifiant	TPA, Elast.	+	+	-	-	0	+
Absorption de solvant	Tous	-	-	?	+	0	-
Tensio-fissuration milieu tensioactif	PE	0	0	-	0	0	0
B) VIEILLISSEMENT CHIMIQUE							
Oxydation polymère, p. ex. PP	TP, TD	0	?	-	ϵ	-	-
Oxydation élastom. insaturé	Elast.	+	+	-	ϵ	+	$\epsilon+$
Hydrolyse	TP, TD	0	?	-	ϵ	-	-
Radioréticulation élastomère	Elast.	+	+	-	0	+	$\epsilon+$
Radioréticulation plastique (ex. PE)	TP, TD	ϵ	?	-	0	+	+
Radiodégradation plastique (ex. PMMA)	TP, TD	ϵ	?	-	0	-	-
TD	TD	0	+	?	0	+	+
Post-réticulation	Elast.	-	-	?	0	-	-
Réversion élastomère							

Bien entendu, plusieurs processus de vieillissement peuvent coexister, par exemple perte de plastifiant et vieillissement chimique lors du vieillissement thermique du PVC, cependant il est rare que l'évolution des propriétés mécaniques ne soit pas dominée par un seul de ces processus (le fait que plusieurs mécanismes aient un effet significatif dans la même échelle de temps constitue une coïncidence).

3. CONSEQUENCES SUR LES PROPRIETES MECANIQUES

Dans le cas d'hydrolyse ou d'oxydation, pour des échantillons de forte épaisseur, la cinétique de réaction est gouvernée par la diffusion de l'espèce moléculaire réactive (eau ou oxygène). On observe alors une distribution inhomogène des produits de réaction, ces derniers étant d'autant plus concentrés que la couche correspondante est proche de la surface. Un échantillon vieilli peut dès lors être considéré comme un bicouche composé d'une couche fragile adhérent à un substrat ductile dont les propriétés n'ont pas été affectées par le vieillissement [9, 10]. L'étude de ce système doit comporter deux étapes : la première est l'étude des propriétés locales, dans une couche supposée homogène. La deuxième est l'étude du comportement de la « structure » globale et la résolution de problèmes tels que la fissuration d'un matériau présentant un gradient de ténacité, les conditions de propagation de fissure à l'interface entre couche dégradée et cœur vierge, etc...

Pour établir les relations structure-propriétés à la rupture, il est tout d'abord nécessaire de considérer une dégradation macroscopiquement homogène (Figure 3). D'un point de vue expérimental, on s'attachera donc à mettre en œuvre des processus d'oxydation non contrôlée par la diffusion d'oxygène. La voie la plus simple consiste à choisir des échantillons dont l'épaisseur est assez faible pour que le gradient d'oxydation soit négligeable.

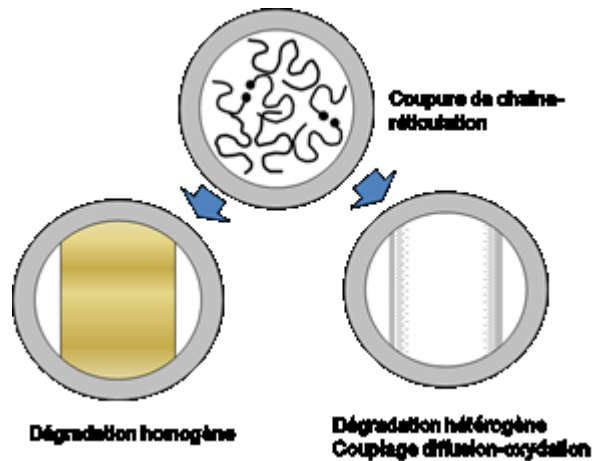


Figure 3: Dégradation homogène ou hétérogène à une échelle macroscopique.

3.1 Dégradation homogène

Schématiquement, le vieillissement peut entraîner une fragilisation par diminution de la ténacité dans les cas suivants : i) diminution de la mobilité moléculaire (vieillissement par relaxation structurale, déplastification...), ii) diminution de l'extensibilité des chaînes (réticulations), iii) destruction du réseau macromoléculaire (coupures de chaînes).

3.1.1 Polymères vitreux et réticulation

En ce qui concerne les polymères vitreux, les effets de la réticulation et du vieillissement physique par relaxation structurale sont similaires : ces deux modes de vieillissement ont pour conséquence une augmentation de la contrainte au seuil de plasticité σ_y , cette dernière décroissant quasi linéairement avec la température [11] :

$$\sigma_y = C (T_g - T) \quad (6)$$

où C est une constante de l'ordre de 1 MPa. K⁻¹, liée au volume d'activation de la loi d'Eyring et, probablement, à l'activité des transitions secondaires caractérisant la mobilité moléculaire résiduelle à l'état vitreux (C est d'autant plus faible que la mobilité est élevée).

L'égalité entre σ_F et σ_y détermine la température de transition ductile-fragile T_{DF} :

$$\sigma_F = C (T_g - T_{DF}) \quad (7)$$

d'où
$$T_{DF} = T_g - \frac{\sigma_F}{C} \quad (8)$$

Si le vieillissement entraîne une augmentation de T_{DF} soit par augmentation de C, soit par une augmentation de T_g , on observera la fragilisation lorsque T_{DF} devient supérieure ou égale à la température d'utilisation ou d'essai mécanique (Figure 4).

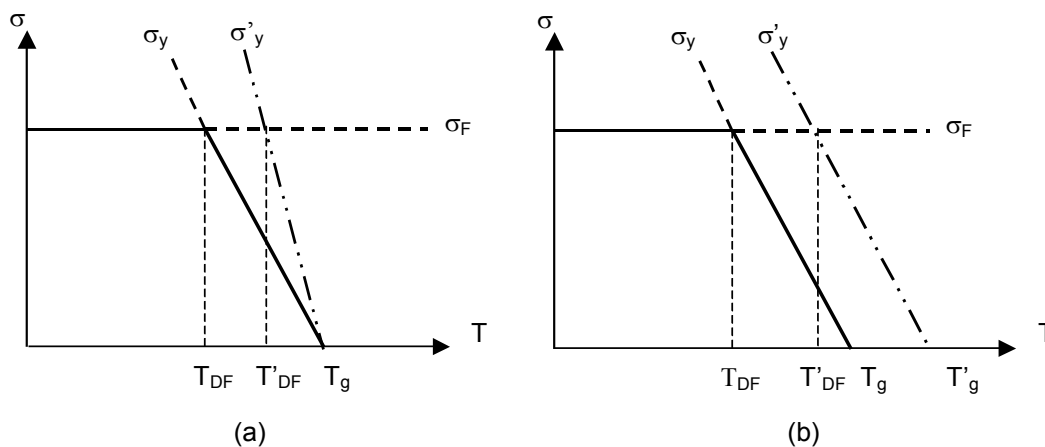


Figure 4. Schématisation de phénomènes de fragilisation par diminution de la mobilité moléculaire :
 a) T_g constante avec augmentation de la constante C (voir texte ;
 ce processus pourrait correspondre au vieillissement par relaxation structurale.
 b) T_g augmente sans (ou avec) modification de la constante C ;
 ce processus pourrait correspondre à une réticulation.

L'effet du vieillissement sur la courbe contrainte déformation pourrait être schématisé par la Figure 5. Le vieillissement à l'état vitreux n'entraîne pas de grandes variations du module à court terme (par contre, la complaisance en fluage diminue nettement⁽⁴⁾), mais il entraîne une augmentation très nette au seuil haut d'élasticité, une diminution de l'allongement à la rupture et de la ténacité. Des exemples spectaculaires d'effet du vieillissement par relaxation structurale d'époxy initialement ductiles ont été publiés [12]. Les époxy réticulés par anhydrides subissent, eux, une fragilisation par réticulation lorsqu'ils sont soumis à un vieillissement thermooxydant [13].

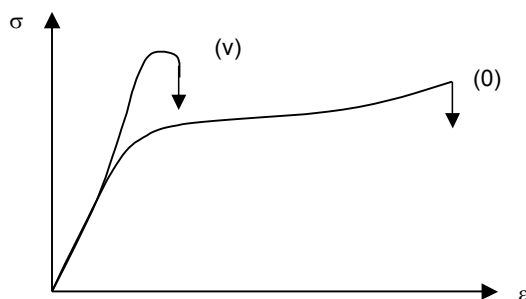


Figure 5. Allure des courbes contrainte-déformation avant (0) et après vieillissement (v) fragilisation par vieillissement dans les cas schématisés sur la Figure 4

3.1.2 Elastomère et réticulation

Le deuxième cas important est celui de la réticulation des élastomères (polydiènes) par oxydation ou irradiation. Les conséquences (Figure 6) peuvent être prédites par la théorie de l'élasticité caoutchoutique.

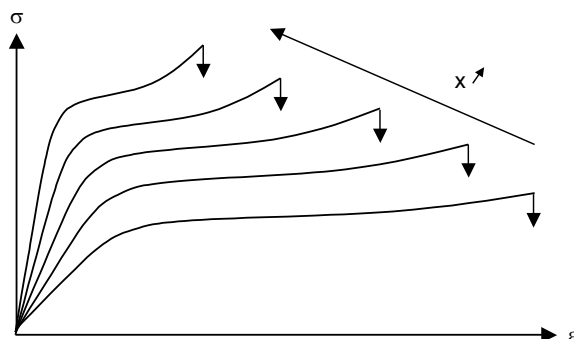


Figure 6. Schématisation des effets d'une réticulation sur le comportement mécanique d'un élastomère.

Ici, le module augmente. En première approche, on peut utiliser la loi de Flory :

$$E = \frac{3RT\rho}{M_e} \quad (9)$$

où E est le module d'Young, R la constante des gaz parfaits (8,32 SI), T la température absolue, ρ la masse volumique et M_e la masse molaire entre nœuds.

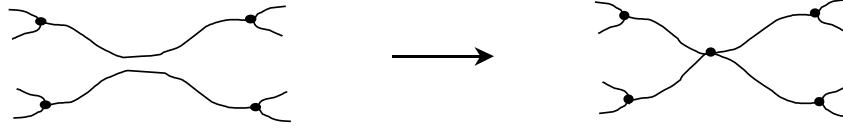


Figure 7. Schématisation d'un processus de réticulation.

Le processus de réticulation est une "soudure par points" des chaînes, comme illustré à la Figure 12. Chaque acte de réticulation fait apparaître deux nouvelles chaînes élastiquement actives. Le nombre x d'actes de réticulation est donc donné par :

$$x = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M_e} - \frac{1}{M_{e0}} \right) = \frac{1}{6RT\rho} (E - E_0) \quad (10)$$

Où l'indice 0 correspond à la valeur initiale. L'allongement à la rupture diminue car la longueur moyenne des chaînes (entre nœuds) diminue or on peut montrer que le taux d'étirage Λ_R varie selon :

$$\frac{\Lambda_R}{\Lambda_{R0}} = \left(\frac{M_e}{M_{e0}} \right)^{1/2} \quad (11)$$

avec ($\Lambda_R = 1 + \varepsilon_R$).

Les relations ci-dessus permettent d'estimer les tendances d'évolution du module et de l'allongement à la rupture, mais elles correspondent à des situations idéales dont les élastomères réels peuvent significativement s'écarter.

3.1.3 Polymères linéaires et coupure de chaîne

Au cours de la dégradation, la fragilisation est le résultat d'une décroissance de la déformation à la rupture en considérant la taille de défaut comme constante. Dans ce cas, la déformation à la rupture doit être reliée à la diminution de la masse molaire, conséquence d'un processus de coupure de chaîne homogène à petite échelle.

Dans le cas des polymères amorphes, la fragilisation par coupure de chaîne est bien expliquée par les relations structure-propriétés existantes : si la masse molaire est en dessous d'une masse molaire critique M'_c , le polymère est fragile. Cette masse molaire est alors à relier à la présence d'enchevêtrements mécaniquement actifs comme on va le voir par la suite.

Le cas des polymères semi-cristallins est plus complexe. Même si une relation proche de celle présentée ci-dessus peut apparaître comme intéressante dans une première approche, elle atteint très rapidement ses limites car la transition ductile-fragile de polymères semi-cristallin est étroitement reliée à la microstructure semi-cristalline.

Pour illustrer l'influence de la masse molaire moyenne en poids (M_w) sur la déformation à la rupture, on présente un ensemble de données issues de la littérature concernant le polyéthylène présentant des masses molaires variables obtenues par synthèse ou résultant d'une dégradation par coupure de chaîne. Le choix de M_w pour caractériser la masse molaire et sa distribution du polymère sera discuté par la suite.

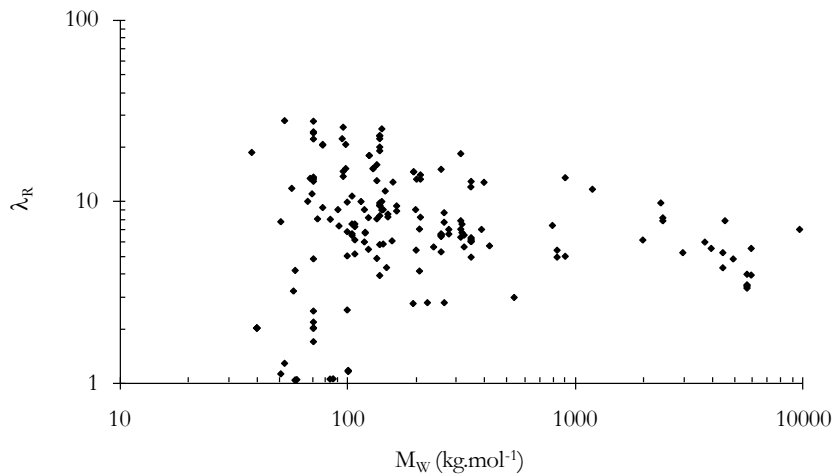


Figure 8: Elongation à la rupture en traction uniaxiale (λ_R) du polyéthylène fonction de la masse molaire.

A partir de la Figure 8, on peut distinguer deux types de comportement : pour des valeurs de λ_R inférieures à 2, la déformation plastique développée est très faible (comportement fragile) alors que pour des valeurs de λ_R supérieures à 3, une déformation plastique macroscopique (striction) apparaît clairement (comportement ductile) [1]. La transition entre le domaine fragile et le domaine ductile met clairement en évidence l'existence d'une masse molaire critique que l'on nommera par la suite M'_C . Selon la Figure 8, M'_C est comprise entre 40 et 100 kg.mol⁻¹ :

$$M'_C (\text{PE}) = 70 \pm 30 \text{ kg.mol}^{-1}$$

Il est remarquable que dans la Figure 3, les PE dégradés ne se distinguent pas des PE vierges de même masse molaire. On notera aussi que la largeur de la transition et donc la gamme de valeurs de M'_C est issue d'une compilation de données de la littérature qui ne prend pas en compte la diversité des microstructures pouvant exister ou des conditions de sollicitation choisies pour évaluer λ_R .

On présente à la Figure 9, la masse molaire critique à la transition ductile-fragile (M'_C) en fonction de la masse molaire entre enchevêtrements (M_e). Les résultats ont été obtenus par nos travaux pour les polymères semi-cristallins à phase amorphe caoutchoutique [2,3,4,5] et ceux de la littérature pour les polymères amorphes [14,15,16,17].

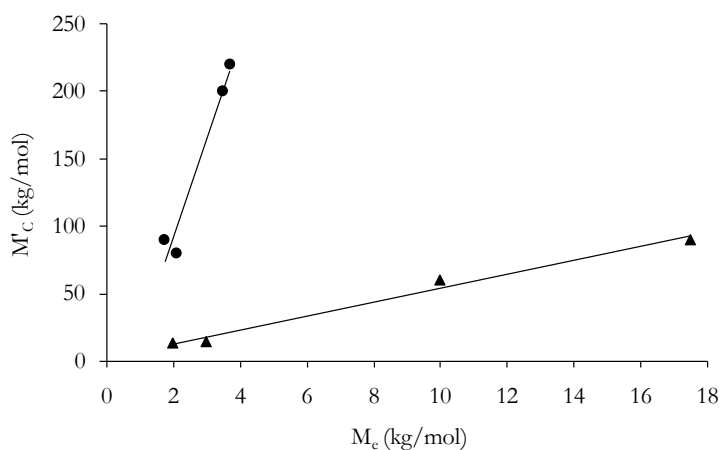


Figure 9 : Masse critique M'_C en fonction de M_e pour des polymères amorphes (▲) et des polymères semi-cristallins à phase amorphe caoutchoutique (●).

Concernant les polymères amorphes, il est clair qu'il existe une relation directe entre M'_C et M_e [18]:

$$M'_C \sim 5 \cdot M_e$$

Concernant les polymères semi-cristallins à phase amorphe caoutchoutique, on observe aussi une relation linéaire entre M'_C et M_e (Figure 9):

$$M'_C \sim 50 \cdot M_e$$

Pour mieux cerner la relation structure-propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins, le phénomène de fragilisation peut être aussi relié à une épaisseur de phase amorphe critique (l_{aC}). En effet, au cours d'une dégradation par coupure de chaîne, il est souvent observé une augmentation de taux de cristallinité pouvant être attribuée à une augmentation de l_{aC} . L'avantage de considérer l'épaisseur de phase amorphe est d'une part qu'elle prend en compte l'histoire thermique du polymère, en particulier ses conditions de cristallisation et de recuit et d'autre part qu'elle est intimement liée à la masse molaire M_w lorsque le polymère a atteint son « équilibre » morphologique ($l_a \propto M_w^{1/2}$) [19].

¹ Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene, B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Polymer Degradation and Stability 2007, 92, 231-238.

² Radiation induced embrittlement of PTFE, B. Fayolle, L. Audouin and J. Verdu, Polymer 44 (2003) 2773-2780.

³ A critical molar mass separating the ductile and brittle regimes as revealed by thermal oxidation in polypropylene, B. Fayolle, L. Audouin and J. Verdu Polymer 45 (2004) 4323-4330.

⁴ Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene, B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Polymer Degradation and Stability 92 (2007) 231-238.

⁵ Thermooxidative ageing of polyoxymethylene Part 2: Embrittlement mechanisms B. Fayolle, J. Verdu, D. Piccoz, A. Dahoun, J.M. Hiver, C. G'sell Journal Applied Polymer Science 111 (2009) 469-475.

3.2 Fragilisation par dégradation hétérogène

Dans le cas d'un vieillissement dont la cinétique est gouvernée par la diffusion d'un réactif présent dans l'environnement (typiquement oxydation ou hydrolyse), on s'attend à ce que seule une couche superficielle soit fragilisée. Deux cas de figure peuvent alors se présenter (Figure 16).

Le premier stade (I → II) est l'oxydation de la couche superficielle. Lorsque celle-ci parvient à un taux d'avancement critique, elle est fragilisée. Alors une fissure d'amorce et se propage facilement jusqu'à l'interface entre couche oxydée et cœur non oxydé (III). A ce niveau-là, deux comportements distincts peuvent se manifester :

i) le cœur est tenace, la fissure s'émousse (IV a). A court terme, la fissuration superficielle va modifier l'aspect du matériau sans altérer profondément ses propriétés ultimes dans la mesure où le défaut ainsi créé est trop petit pour amorcer une fissure. Cependant, la fissure constitue un site privilégié d'accès du réactif (O₂ par exemple). Une nouvelle couche oxydée va se former autour de la pointe de fissure, (Va), elle pourra favoriser localement la pénétration de fissure. (Via).

ii) le cœur n'est pas suffisamment tenace compte tenu de la profondeur de la fissure en (III) c'est à dire de l'épaisseur de la couche oxydée et de la vitesse à laquelle la fissure arrive à l'interface oxydé-non oxydé (la ténacité dépend de la vitesse). Alors, la fissure va pénétrer dans le cœur de l'échantillon (IV b) et entraîner sa rupture. Ces comportements ont été en particulier étudiés par Schoolenberg (20) dans le cas du PP et par Colin et al. (21) dans le cas de composites à matrices thermostable.

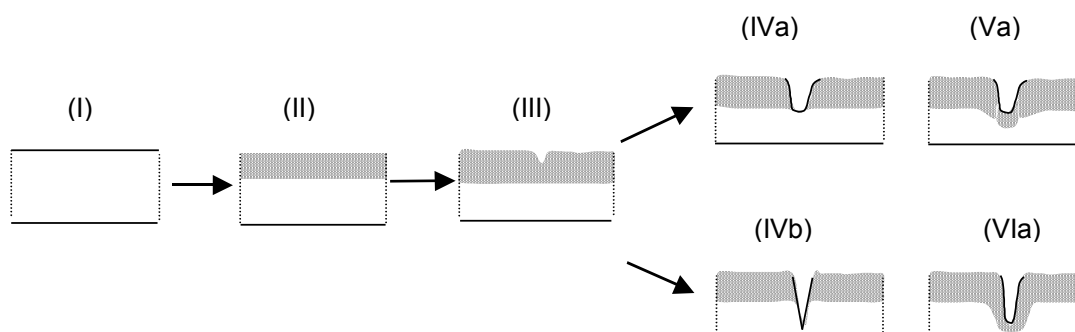


Figure 10. Schématisation de la fissuration d'une pièce fragilisée dans sa couche superficielle (partie supérieure ici).

4. MODELISATION ET COUPLAGES

Afin de prédire la durée de vie, il nous reste à modéliser et simuler la cinétique des processus de coupure de chaîne ou de réticulation. Pour cela, on se propose de décrire brièvement l'approche au travers d'une dégradation induite par oxydation conduisant à un processus de coupure de chaîne (oxydation du polyéthylène par exemple). Une telle démarche est applicable à d'autre type de dégradation chimique comme la radioxydation (ambiance nucléaire [22]) ou l'hydrolyse [23].

La première étape est d'identifier les mécanismes et les cinétiques associées à partir d'essais de vieillissement accélérés. Afin de s'affranchir, il convient tout d'abord d'étudier la cinétique des processus d'une façon la plus intrinsèque possible : absence d'additifs comme les stabilisants ou charges et aucun contrôle par la diffusion de réactifs (oxygène dans le cas de l'oxydation). La prise en compte de ces étapes ne pourra se faire que si le processus même de dégradation est clairement modéliser et valider par l'expérience.

4.1 Modélisation cinétique de la dégradation chimique

Nous présenterons ci-dessous le mécanisme d'oxydation le plus simple et le schéma cinétique correspondant pour illustrer la démarche. Ce schéma de réaction en chaîne ramifiée comporte trois étapes principales :

Amorçage : Q(espèce non radicalaire) → radicaux

Propagation : 1 radical → 1 radical + Q

Terminaison : 2 radicaux → produits non radicalaires

La particularité de ce schéma est que l'étape de propagation génère le produit Q dont la décomposition amorce elle-même une chaîne radicalaire.

4.1.1 Oxydation

L'oxydation des substrats hydrocarbonés est une thématique aussi ancienne que la chimie radicalaire. Cependant, depuis les années 40, un consensus général existe sur le caractère radicalaire en chaîne des réactions d'oxydation et sur le fait que ces réactions se propagent par arrachement d'hydrogène [24] :



où PH est le substrat, k_2 et k_3 sont les constantes de vitesse des réactions II et III respectivement.

Si la constante k_2 est très élevée sachant que l'oxygène peut être considéré comme un biradical, la constante k_3 est liée à l'énergie de dissociation de la liaison C-H variant selon la structure du polymère. Les radicaux peuvent se désactiver mutuellement dans des processus bimoléculaires de terminaison :



Les réactions (IV) et (V), en compétition avec (II), deviennent négligeables en excès d'oxygène, lorsque tous les radicaux P• sont transformés en PO₂•.

C'est l'étape d'amorçage qui est l'étape la plus controversée. Dès les années 50, il a été proposé [25,6] que l'étape d'amorçage est gouvernée par la décomposition des hydroperoxydes issus de l'étape de propagation :



L'amorçage va être uni (δ=1, α=2 et β=0) ou bimoléculaire (δ=2, α=1 et β=1)

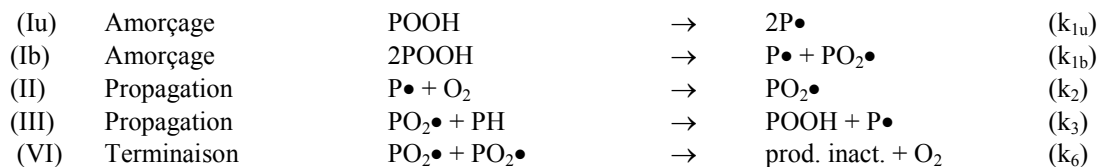
4.1.2 Stabilisation

On entend par stabilisation toute action permettant de retarder l'oxydation du polymère. Dans le cas des polymères hydrocarbonés, la stabilisation s'effectue par ajout d'additifs appelés antioxydants. Ces additifs ou stabilisants peuvent être de nature différente : phénols à encombrement stérique et amines qui sont dits anti-oxygène primaires ou phosphites et sulfures qui sont dits anti-oxygènes secondaires. Certains antioxygènes comme les amines encombrées (HAS) sont multifonctionnels.

4.2 Modélisation et Couplages

4.2.1 Modélisation cinétique

Pour exprimer les variations de concentration des espèces réactives au cours du processus d'oxydation, nous nous basons sur le schéma dit en « boucle fermée » dans lequel l'amorçage résulte de la décomposition des hydroperoxydes (POOH) [7]. L'expression « boucle fermée » fait référence au fait que le processus génère son propre amorceur (les hydroperoxydes) Le schéma, décrit ci-dessous (Schéma 1), correspond au cas le plus simple où le polymère n'est pas stabilisé, l'oxygène est en excès et le taux de conversion est faible ([PH] ~ constant).



A partir de ce schéma, on écrit les équations différentielles permettant d'exprimer les vitesses d'apparition ou de disparition des espèces en fonction de la concentration des espèces et des paramètres cinétiques associés aux réactions :

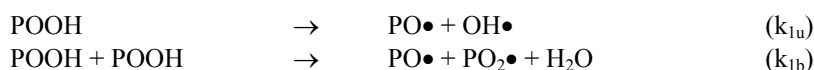
$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = -k_{1u}[\text{POOH}] - 2k_{1b}[\text{POOH}]^2 + k_3[\text{PO}_2\bullet][\text{PH}] \quad (\text{I})$$

$$\frac{d[\text{P}\bullet]}{dt} = k_{1u}[\text{POOH}] + k_{1b}[\text{POOH}]^2 - k_2[\text{O}_2][\text{P}\bullet] + k_3[\text{PO}_2\bullet][\text{PH}] \quad (\text{II})$$

$$\frac{d[\text{PO}_2\bullet]}{dt} = k_2[\text{O}_2][\text{P}\bullet] - k_3[\text{PO}_2\bullet][\text{PH}] - 2k_6[\text{PO}_2\bullet]^2 + k_{1b}[\text{POOH}]^2 \quad (\text{III})$$

Il existe un large consensus sur le fait que, dans le contexte de la thermooxydation, les coupures de chaînes résultent de réarrangements par coupure β, de radicaux alkoxy (PO•).

Les radicaux PO• peuvent être formés dans des combinaisons non terminantes de radicaux PO₂•, mais ils résultent principalement d'actes de décomposition d'hydroperoxydes :



⁶ *Hydroperoxyde build-up in the thermal oxidation of polypropylene A kinetic study* E. Richaud, F. Farcas, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu *Polymer Degradation and Stability* 2007, 92, 118-124.

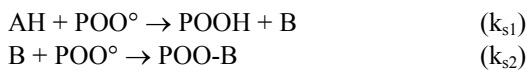
⁷ *Induction Period in the Low-Temperature Thermal Oxidation of Saturated Hydrocarbons: Example of Polyethylene* E. Richaud, X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu *International Journal of Chemical Kinetics* 2008, 40, 769-777.

Les PO• ainsi formés peuvent, outre le réarrangement par coupure β , donner lieu à des processus d'arrachement d'hydrogène (ils sont extrêmement réactifs). La coupure de chaîne est donc caractérisée par un rendement γ inférieur à l'unité, et l'on peut écrire :

$$\frac{ds}{dt} = \gamma_{1u} k_{1u} [\text{POOH}] + \gamma_{1b} k_{1b} [\text{POOH}]^2 \quad (\text{IV})$$

4.2.2 Prise en compte d'une stabilisation (phénol)

Dans les formulations des polymères industriels, les polymères comme les polyoléfines (PE, PP...) contiennent toujours des additifs c'est-à-dire des petites molécules qui conduisent à ralentir le processus d'oxydation. La famille la plus courante est la famille des stabilisants phénoliques (AH) dont la caractéristique est de s'oxyder plus « rapidement » que le polymère qui l'entoure (on parlera alors de stabilisants sacrificiels). Pour la famille des phénols, il a été mis en évidence tous les stabilisants participant à cette famille se comportent de façon identique d'un point de vue des mécanismes réactionnels vis-à-vis des radicaux générés par l'oxydation [26]. Il en résulte que leur action peut se résumer par les réactions suivantes :



A partir de ce mécanisme, il est alors possible d'inclure l'action chimique du stabilisant en intégrant les équations différentielles correspondantes dans le schéma réactionnel présenté plus haut. Moyennant la connaissance de la concentration de stabilisant initiale et la valeur des constantes k_{s1} et k_{s2} quel que soit la température d'exposition, il est alors possible de simuler la consommation chimique du stabilisant présent initialement. De par leur nature, les stabilisants sont susceptibles de diffuser au sein du polymère (épaisseur supérieures à 100 μm) et de s'évaporer ou de s'extraire depuis la surface du polymère vers le milieu environnant. La prise en compte de l'ensemble de ces processus conduit à l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial[\text{AH}]}{\partial t} = -k_{s1}[\text{POO}^\circ][\text{AH}] - \beta_{\text{AH}}[\text{AH}] + D_{\text{AH}} \frac{\partial^2[\text{AH}]}{\partial x^2} \quad (\text{V})$$

Avec β_{AH} coefficient d'évaporation ou d'extraction du stabilisant dans le milieu et D_{AH} le coefficient de diffusion du stabilisant dans le polymère.

4.2.3 Prédiction de la fragilisation

En couplant la résolution (nécessairement numérique) des équations I, II, III et IV puis en post traitement IV, il est alors possible de simuler la cinétique de coupure de chaîne dans une condition d'exposition donnée. Sachant que la masse molaire M est directement liée au nombre de coupure de chaîne ($s = 1/M - 1/M_0$), M_0 étant la masse molaire du polymère à l'état initial, l'évolution de la masse molaire au cours de l'exposition peut être alors simulée (Figure 11). Connaissant la masse molaire en dessous de laquelle le polymère est fragile (M'_c dans le cas d'un polymère linéaire, voir §3.1.3) est alors possible d'estimer le temps à fragilisation.

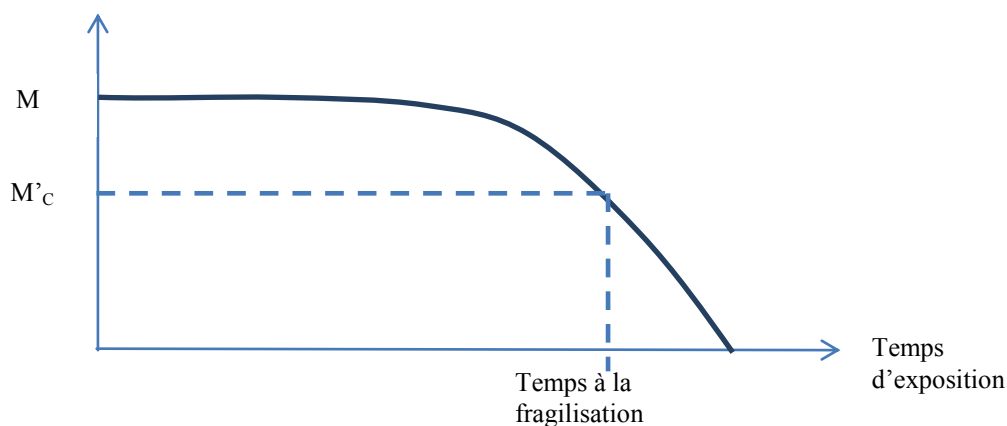


Figure 11 : Evolution de la masse molaire M d'un polymère au cours d'une dégradation oxydante conduisant à un processus de coupure de chaîne et détermination du temps à fragilisation.

4.2.4 Prise en compte de la diffusion de l'oxygène

Dans le cas d'échantillon « épais », il est nécessaire de prendre en compte le phénomène de diffusion d'oxygène. Du point de vue de la modélisation, on incorpore la seconde loi de Fick dans le bilan de l'oxygène, ce qui nous donne l'équation suivante :

$$\frac{\partial [O_2]}{\partial t} = -k_2[P^\circ][O_2] + k_{60}[POO^\circ]^2 + D_{O_2} \cdot \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2}$$

Autrement dit, il est nécessaire de connaître les valeurs de coefficients de diffusion de l'oxygène dans le polymère (D_{O_2}). La figure 12 présente une simulation de l'apparition de la couche oxydée (visible au travers de l'apparition des produits d'oxydation notés CO) au cours d'une oxydation d'un échantillon épais.

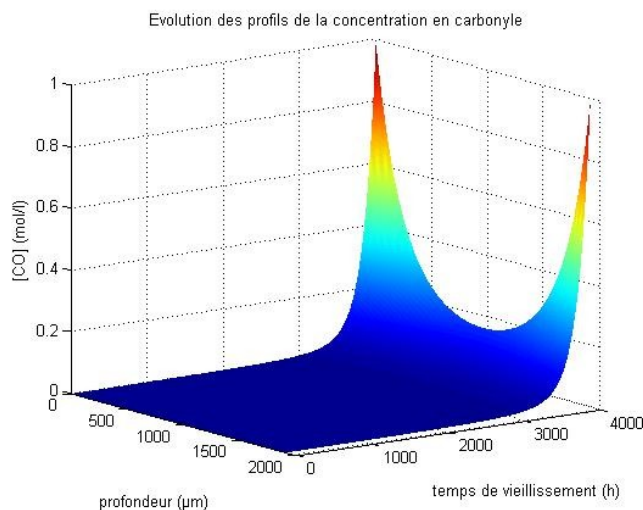


Figure 12 : Simulation de l'apparition d'une couche oxydée au cours d'une oxydation d'un échantillon épais.

5. CONCLUSIONS

En se plaçant du point de vue des relations structure-propriétés et des mécanismes d'altération des propriétés mécaniques, on peut distinguer une demi-douzaine de phénomènes distincts de vieillissement susceptibles d'avoir des conséquences défavorables sur les propriétés d'utilisation. Certains de ces phénomènes, en particulier la relaxation structurale ou la perte de plastifiants, sont purement physiques : On les reconnaît au fait qu'ils n'entraînent pas de modification significative de la structure des macromolécules. D'autres sont chimiques, ils influencent les propriétés mécaniques dès lors qu'ils entraînent des modifications de la taille et de l'architecture des macromolécules (coupures de chaînes ou réticulations). Ces phénomènes ne sont pas régis par des lois cinétiques propres qu'il s'agirait de découvrir plus ou moins intuitivement, mais par les lois générales (diffusion, cinétique chimique etc...) qu'il s'agit d'appliquer de façon pertinente à partir de schémas mécanistiques dûment identifiés. Une attention particulière a été apportée aux phénomènes de fragilisation, de loin les plus importants sur le plan pratique. Nous avons tenté de classer ces phénomènes en distinguant en particulier ceux qui résultent d'une diminution de ténacité liée aux transformations structurales (homogènes) du matériau, de ceux qui résultent, de la formation de défauts localisés jouant un rôle d'amorces de rupture au-delà d'une certaine taille critique, la ténacité de la matrice polymère étant peu ou pas modifiée.

L'essentiel des efforts de recherche, dans le domaine de la dégradation des polymères, avait porté, dans les décennies précédentes, sur les aspects analytiques et mécanistiques du vieillissement qui apparaissait comme un domaine quasi monodisciplinaire appartenant essentiellement aux chimistes. Dans ces dernières années, cependant, on observe une renaissance de l'intérêt pour les problèmes de cinétique et pour les problèmes de physique liés aux conséquences du vieillissement sur les propriétés d'utilisation. Ces ouvertures permettent d'envisager des progrès considérables, à relativement court terme, en matière de prédiction de durée de vie, grâce à la combinaison de modèles cinétiques efficaces et de critères de fin de vie pertinents.

¹ S. Halim. Hamid (ed.). "Handbook of Polymer Degradation". 2nd ed. Marcel Dekker NY. (2000).

² B. Fayolle et J. Verdu. "Effet du vieillissement chimique sur les propriétés mécaniques des Polymères". Matériaux et Techniques, 11-12 (2000) 3-10.

³ J. Verdu. "Vieillissement Chimique des Plastiques. Aspects Généraux". Techniques de l'Ingénieur AM 3, 151 à 153, janv. 2002.

-
- ⁴ L. C. Struik. "Physical Ageing of Polymers and other amorphous materials". Elsevier. Amsterdam (1978).
- ⁵ Voir par ex. N. C Billingham in "Atmospheric oxidation and antioxydants" G. Scott ed., vol. 11, p. 248. Elsevier. Londres (1993).
- ⁶ Y. Moisan "Polymer Permeability" Applied Science Press. Londres (1985).
- ⁷ L. Audouin, B. Dalle, G. Metzger et J. Verdu. *J. Appl. Polym. Sci.*, 45 (12) 2091-2096 (Part 1) et 2097-2104 (Part 2), (1992).
- ⁸ Voir par exemple F. A Bovey "The effect of ionizing radiation on natural and synthetic high Polymers". *Polymer Reviews*. Interscience NY (1958).
- ⁹ G.E.Schoolenberg, *J. Mater. Sci.*, 23, 1580-1590 (1988).
- ¹⁰ So P.K., Broutman L.J., *Polym. Eng. Sci.*, 26, 1173-1179 (1986).
- ¹¹ R. P. Kambour. *Polym. Comm.* 24 (1983) 292 et 25 (1984) 357.
- ¹² T. D. Chang et J. O Brittain *Polym. Eng. Sci.* 22 (1992) 1228-1236.
- ¹³ M. H Lehuy, V. Bellenger, J. Verdu et M. Paris. *Polym. Degrad. Stab.*, 41, (1993) 149-156
- ¹⁴ C.A. Dai, E.J. Kramer, J. Washiyama, C.Y. Hui *Macromolecules* 29 (1996) 7536-43
- ¹⁵ B.H. Bersted, T.G. Anderson. *J Appl Polym Sci* 39 (1990) 499-514.
- ¹⁶ R. Greco, G. Ragosta *Plast Rubber Proc Appl* 7 (1987) 163-71.
- ¹⁷ H. H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer et P. Decroly (2001), "Matériaux polymères, propriétés Mécaniques et Physiques", Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. Lausanne (Switzerland).
- ¹⁸ C. Creton, E.J. Kramer, H.R. Brown, C.Y. Hui *Adv Polym Sci* 156 (2001) 53-136.
- ¹⁹ Fayolle, B., Richaud, E., Colin, X., Verdu, J. 2008 *Journal of Materials Science* 43 (22) , pp. 6999-7012
- ²⁰ G.E. Schoolenberg. *J. Mater. Sci.* 23 (1988) 1580-1590.
- ²¹ Colin, X., Mavel, A., Marais, C., Verdu, J. 2005 *Journal of Composite Materials* 39 (15) , pp. 1371-1389
- ²² L. Audouin, X. Colin, B. Fayolle, E. Richaud J. Verdu, *Polymère en Ambiance Nucléaire, comportement à long terme*, EDP Sciences 2012.
- ²³ El-Mazry, C., Correc, O., Colin, X. 2012 *Polymer Degradation and Stability* 97 (6) , pp. 1049-1059
- ²⁴ Bolland, J.L.; Gee, C. *Trans. Farad. Soc.*, 1946, 42, 236 and 1946, 42, 244.
- ²⁵ Tobolsky AV, Metz DJ, Mesrobian RB *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 1942- 1952.
- ²⁶ E. Richaud, B. Fayolle, J. Verdu. *Polym Deg Stab* 96, 1, (2011).