

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

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

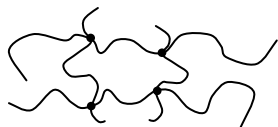
1.2 Classification et terminologie

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 :

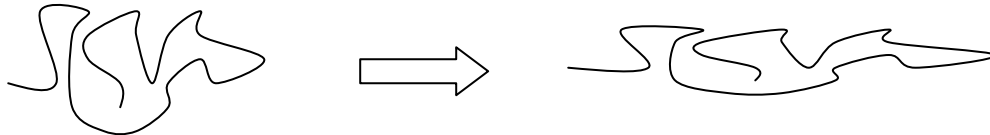


b) Degré d'organisation

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 :

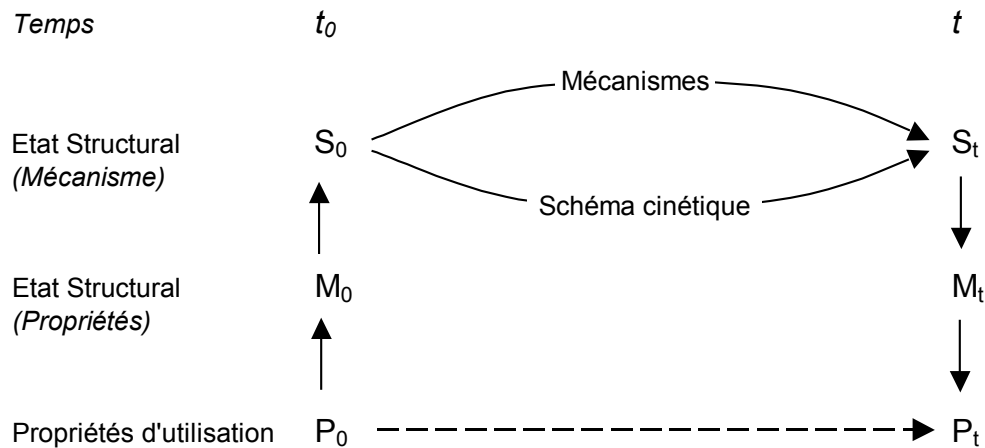


Figure 1. Schématisation de la prédiction de durée de vie. En pointillé : démarche empirique habituelle.

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 Vieillessement physique	A1 Processus sans transfert de masse	A11 Vieillessement physique par relaxation structurale
		A12 Vieillessement 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 Vieillessement chimique	B1 Coupures de chaînes prédominantes	
	B2 Réticulation prédominante	
	B3 Réactions au niveau des groupements latéraux (sans effet sur les propriétés mécaniques)	

2.2 Vieillessement 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 Vieillessement 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.

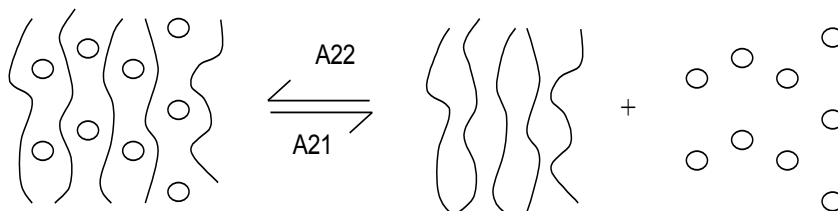


Figure 2. Schématisation des processus de vieillissement physique avec transfert de masse.

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.

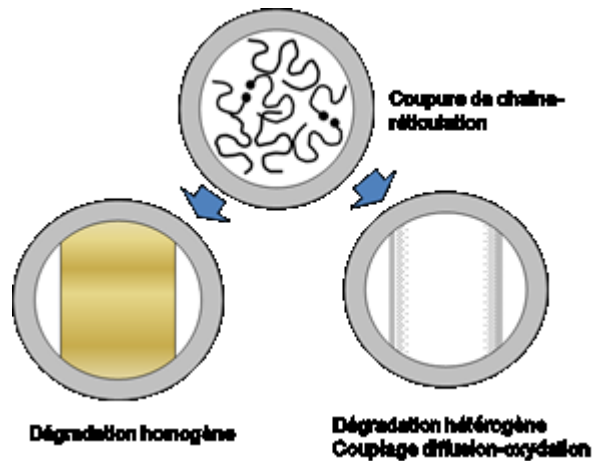


Figure 3: Dégradation homogène ou hétérogène à une échelle macroscopique.

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).

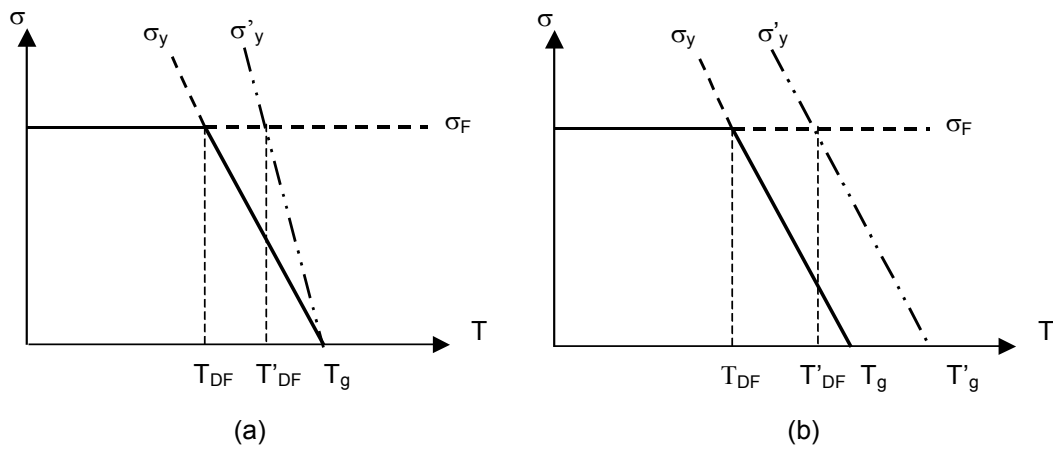


Figure 4. Schématisation de phénomènes de fragilisation par diminution de la mobilité moléculaire :
 a) T_g constante avec augmentation de la constante C (voir texte ;
 ce processus pourrait correspondre au vieillissement par relaxation structurale.
 b) T_g augmente sans (ou avec) modification de la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

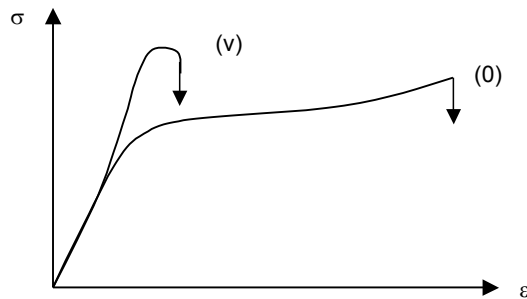


Figure 5. Allure des courbes contrainte-déformation avant (0) et après vieillissement (v) fragilisation par vieillissement dans les cas schématisés sur la Figure 4

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.

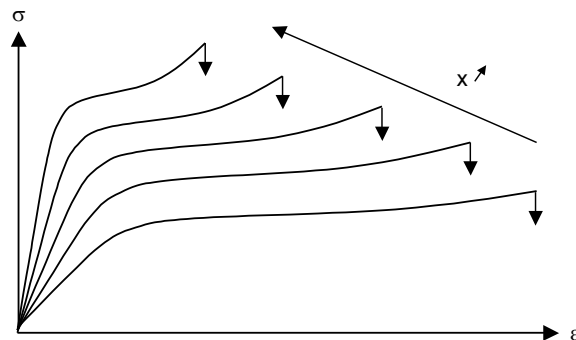


Figure 6. Schématisation des effets d'une réticulation sur le comportement mécanique d'un élastomère.

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.

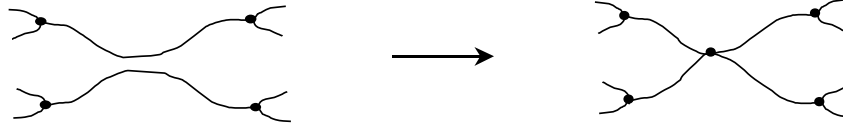


Figure 7. Schématisation d'un processus de réticulation.

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.

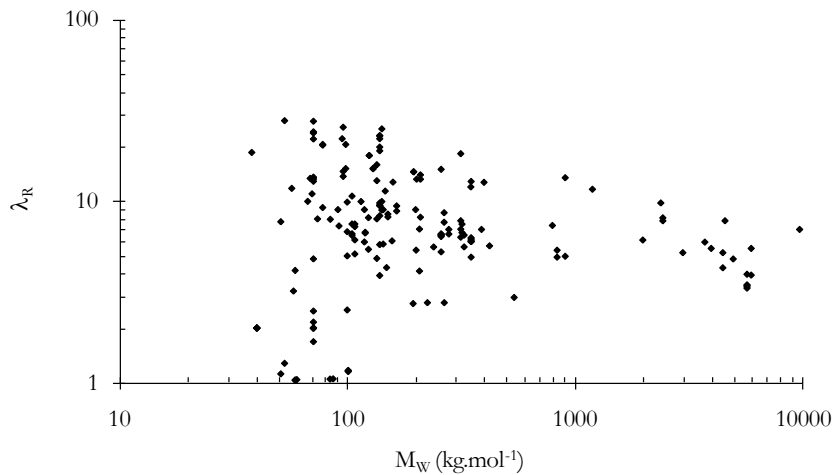


Figure 8: Elongation à la rupture en traction uniaxiale (λ_R) du polyéthylène fonction de la masse molaire.

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].

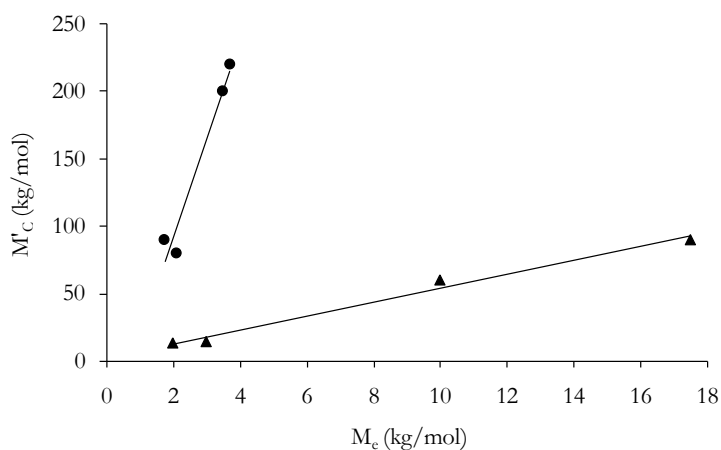


Figure 9 : Masse critique M'_C en fonction de M_e pour des polymères amorphes (▲) et des polymères semi-cristallins à phase amorphe caoutchoutique (●).

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'ssell 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.

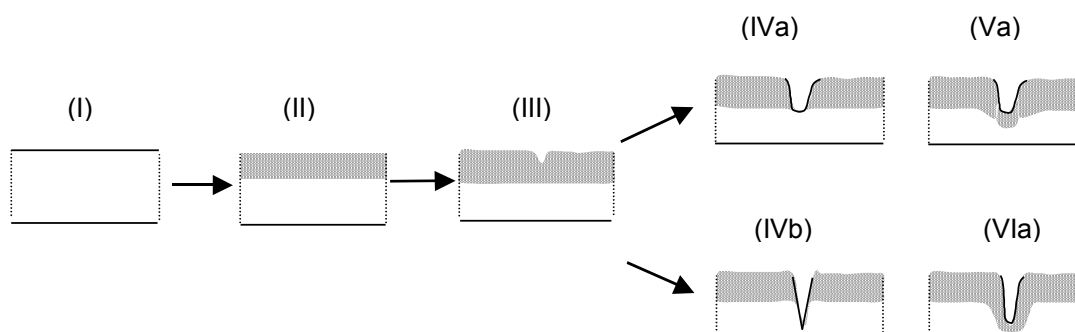


Figure 10. Schématisation de la fissuration d'une pièce fragilisée dans sa couche superficielle (partie supérieure ici).

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 $\text{P}\bullet$ sont transformés en $\text{PO}_2\bullet$.

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 ($\delta=1$, $\alpha=2$ et $\beta=0$) ou bimoléculaire ($\delta=2$, $\alpha=1$ et $\beta=1$)

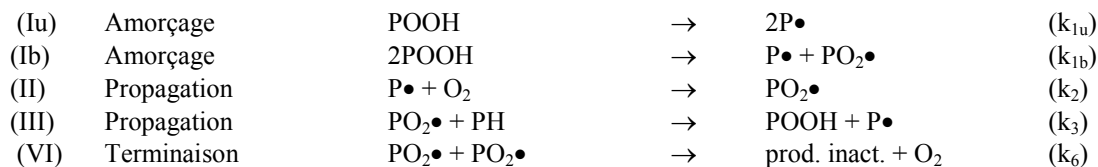
4.1.2 Stabilisation

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 ($[\text{PH}] \sim \text{constant}$).



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 :

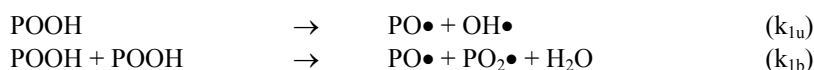
$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = -k_{1u}[\text{POOH}] - 2k_{1b}[\text{POOH}]^2 + k_3[\text{PO}_2\bullet][\text{PH}] \quad \text{(I)}$$

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

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

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 ($\text{PO}\bullet$).

Les radicaux $\text{PO}\bullet$ peuvent être formés dans des combinaisons non terminantes de radicaux $\text{PO}_2\bullet$, 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.

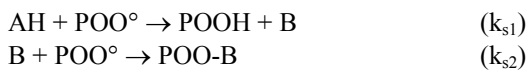
⁷ *Induction Period in the Low-Temperature Thermal Oxidation of Saturated Hydrocarbons: Example of Polyethylene* E. Richaud, X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu *International Journal of Chemical Kinetics* 2008, 40, 769-777.

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 polyoléfinés (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.

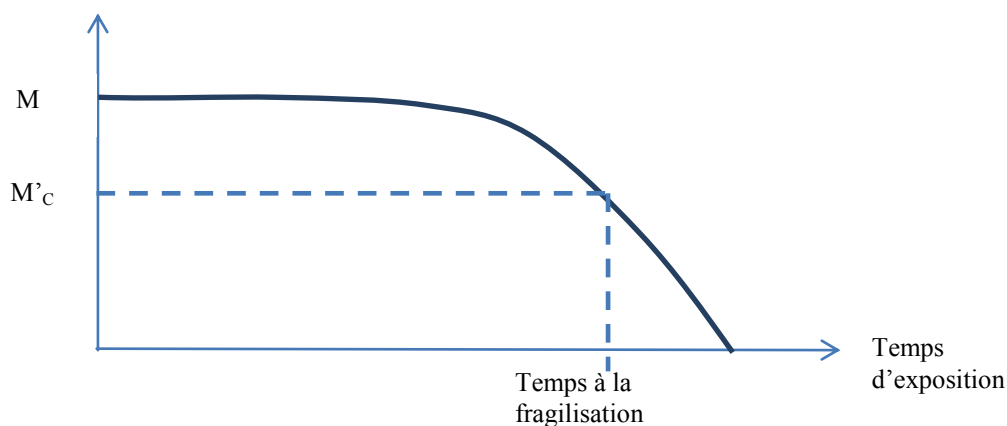


Figure 11 : Evolution de la masse molaire M d'un polymère au cours d'une dégradation oxydante conduisant à un processus de coupure de chaîne et détermination du temps à fragilisation.

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.

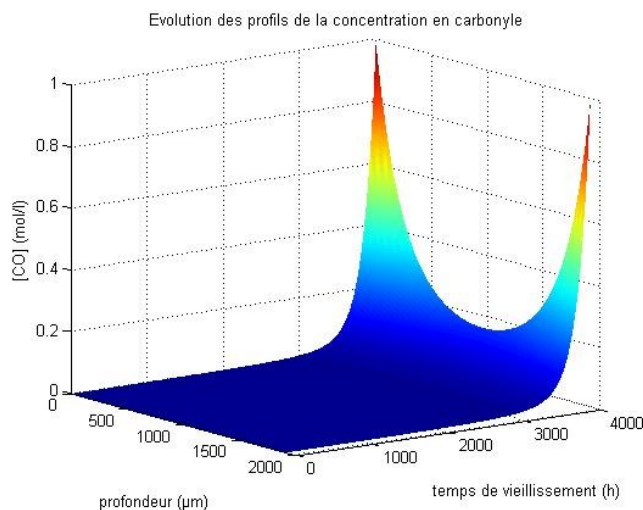


Figure 12 : Simulation de l'apparition d'une couche oxydée au cours d'une oxydation d'un échantillon épais.

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).