



HAL
open science

Durabilité des Géotextiles en Polypropylène

Emmanuel Richaud

► **To cite this version:**

Emmanuel Richaud. Durabilité des Géotextiles en Polypropylène. Engineering Sciences [physics]. Arts et Métiers ParisTech, 2006. English. NNT : 2006ENAM0035 . pastel-00002053

HAL Id: pastel-00002053

<https://pastel.hal.science/pastel-00002053>

Submitted on 5 Jan 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers
Centre de Paris

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR

de

**L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE
D'ARTS ET MÉTIERS**

Spécialité : MÉCANIQUE et MATÉRIAUX

par

Emmanuel RICHAUD

Durabilité des Géotextiles en Polypropylène

Soutenue le 13 Octobre 2006 à L'ENSAM devant le Jury composé de :

Mmes	S. COMMEREUC (Professeur, ENSCCF, Clermont-Ferrand).....	Rapporteur
	F. FARCAS (Chargée de Recherche, LCPC, Paris).....	Examineur
MM	J.F. CHAILAN (Maître de Conférences, ISITV, Toulon).....	Rapporteur
	P. DELMAS (Docteur, Directeur R&D de Bidim Tencate, Bezons).....	Membre invité
	J. RYCHLY (Directeur de l'Institut des Polymères, Bratislava).....	Président
	J. VERDU (Professeur, ENSAM, Paris).....	Directeur de thèse
	B. FAYOLLE (Maître de Conférences, ENSAM, Paris).....	Co-directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, au service Physico-Chimie des Matériaux, en partenariat avec le Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de l'ENSAM de Paris. Je souhaiterais donc remercier :

Tout d'abord ma hiérarchie du LCPC, MM Daniel ANDRE et Loïc DIVET, pour m'avoir accueilli au sein du service PCM, pour la confiance qu'ils m'ont faite en me recrutant, et pour m'avoir permis d'effectuer et de valoriser ce travail dans d'excellentes conditions.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait le Docteur Ingénieur Josef RYCHLY, Directeur de l'Institut des Polymères de Bratislava, en acceptant de présider le jury de thèse, et pour avoir manifesté son intérêt pour ce travail et l'avoir fait avancer par ses remarques constructives.

Mes plus vifs remerciements vont à ceux qui se sont acquittés très consciencieusement de la tâche ardue de rapporteur, Mr Jean-François CHAILAN, Maître de Conférences à l'ISITV et Mme le Professeur Sophie COMMEREUC, de l'ENSCCF, que je remercie en outre pour avoir suscité mon intérêt pour la recherche (et les POOH) lors d'un stage en 2002... Ils vont également Mr le Docteur Philippe DELMAS et la société Bidim Geosynthetics pour le soutien apporté lors de cette étude.

Je voudrais exprimer ma plus profonde gratitude à Mr le Professeur Jacques VERDU, de l'ENSAM de Paris, pour avoir dirigé cette thèse et s'être investi avec beaucoup de motivation et de compétence, pour les passionnantes heures d'analyse des résultats, de discussion et de réflexion en sa compagnie et pour la qualité de la formation scientifique qu'il m'a apportée avec générosité et enthousiasme.

Je souhaiterais exprimer toute ma sincère reconnaissance à Mr Bruno FAYOLLE, Maître de Conférences à l'ENSAM de Paris et co-directeur de thèse, pour tout le travail accompli ensemble, les conseils avisés dont il m'a fait bénéficier, sa disponibilité constante (mail, téléphone, et même SMS à des heures indues!!!), et l'ambiance chaleureuse qui a habité nos fréquentes réunions et grandement contribué au bon déroulement de cette thèse. Que Mme Ludmila AUDOUIN, Maître de Conférences à l'ENSAM de Paris, reçoive également l'expression de mes remerciements les plus sincères pour sa coopération et sa gentillesse.

Je suis très reconnaissant à Mme Fabienne FARCAS, Chargée de Recherche au LCPC, d'avoir participé à l'encadrement de cette thèse, et pour la pertinence de ses avis et sa rigueur, qui nous ont été précieuses notamment lors de l'étape de valorisation des résultats scientifiques.

Mes remerciements les plus chaleureux sont adressés à Mr Jean-Paul BENNETON, Ingénieur au LRPC de Lyon, pour avoir initié cette étude, suivi son déroulement avec attention et bienveillance, et l'avoir enrichi de son ouverture d'esprit et de sa précieuse connaissance des géosynthétiques.

Il m'est également agréable de témoigner ma sympathie à mes collègues du LCPC, pour ces trois années chères à mon cœur. En particulier Elise, Béné, Céline, Aurélie, Annie, Pat, Camille et Letty, David, Etienne, Michel D, Gérard, Guillaume, Thierry, Steph L et Steph F, et l'Equipe Café (merci d'avoir supporté mon café imbuvable!) : Laetitia, les deux Nico B, Philippe (et Estelle Denis), Thierry C et Alex. Mes collègues du LIM m'ont toujours réservé un très bon accueil. Je pense notamment à Odile, Marie, Nirina, Floraine, Gaëlle, Giovanna, Paulo, Albert, Eskandar, Xavier, Fred, Salah, Sylvain, Walid... J'espère que la collaboration qui s'engage va se dérouler sous les meilleurs auspices. Je n'oublie pas mes collègues (au sens méridional du terme!), et évidemment surtout ceux qui m'ont fait le plaisir d'assister à ma soutenance, Vince, Pierrot, Seb et Mickaël. A vous tous, et ceux que j'ai oubliés, merci pour tous les moments régénérateurs vécus ensemble, et pour ceux qui sont à venir!

J'ai également une pensée émue et reconnaissante pour mes parents, ma sœur et ma chère famille, en espérant avoir été digne de l'exemple qu'elle m'a donné et des valeurs qu'elle m'a transmises.

Enfin, je dédie ce manuscrit à celle qui m'a apporté le soutien le plus important et qui a vécu à mes côtés tous les moments-clé de ces trois ans, malgré les 400 km de distance, Céline (et bbp). Maintenant, j'arrête de t'embêter avec le thermo-vieillessement du PP... Au tour du radio-vieillessement du PE!!!

TABLE DES MATIERES

<u>PARTIE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	7
1 - INTRODUCTION	8
2 - PRESENTATION ET UTILISATIONS DES GEOTEXTILES	8
2.1 - Fonctions des géotextiles	8
2.2 - Matériaux employés	9
2.2.1 - Fabrication des fibres	9
2.2.2 - Modes d'assemblage.....	10
2.2.3 - Polymères employés	10
2.3 - Problèmes de vieillissement des géotextiles en PP.....	10
3 - METHODES DE PREDICTION DE LA DUREE DE VIE	11
3.1 - Méthode "arrhenienne"	11
3.2 - Méthode à facteur d'accélération	14
3.3 - Modélisation non empirique	16
4 - MODELISATION CINETIQUE NON EMPIRIQUE	20
4.1 - Structure du noyau du schéma	22
4.1.1 - Actes d'amorçage	22
4.1.1.1 - Amorçage unimoléculaire ($\delta = 1, \alpha = 0, \beta = 2$).....	24
4.1.1.2 - Amorçage bimoléculaire ($\delta = 2, \alpha = 1, \beta = 1$).....	24
4.1.2 - Actes de propagation.....	25
4.1.3 - Actes de terminaison.....	27
4.1.4 - Conclusion	28
4.2 - Effet de la pression d'oxygène	29
4.3 - Intervention des stabilisants	32
4.3.1 - Différentes stratégies de thermo-stabilisation.....	32
4.3.2 - Mécanismes de stabilisation	33
4.3.2.1 - Les réducteurs d'hydroperoxydes.....	33
4.3.2.2 - Les anti-oxydants phénoliques.....	34
4.3.2.3 - Les HALS	37
4.3.3 - Paramètres permettant de décrire l'action des stabilisants	40
4.3.3.1 - Paramètres cinétiques de l'action des stabilisants	42
4.3.3.2 - Coefficient de diffusion	43
4.3.3.3 - Miscibilité des additifs.....	44
5 - CONCLUSION ET STRATEGIE D'ETUDE	45
<u>PARTIE 2 : MATERIAUX ET TECHNIQUES</u>	
<u>EXPERIMENTALES</u>	47
1 - PRESENTATION DES MATERIAUX ETUDIES	48
1.1 - Fibres stabilisées	48
1.2 - Films purifiés	48
1.3 - Films à stabilisation contrôlée	49
2 - ESSAIS DE VIEILLISSEMENT	49
2.1 - Vieillissement en étuve	49
2.2 - Vieillissement sous pression d'oxygène.....	49
3 - METHODES DE SUIVI DU VIEILLISSEMENT	50

3.1 - Evolution de la structure chimique	50
3.1.1 - Analyse des hydroperoxydes	50
3.1.1.1 - Infra-Rouge à Transformée de Fourier	51
3.1.1.2 - InfraRouge avec dérivation des POOH par traitements gazeux	52
3.1.1.3 - Dosages par méthodes colorimétriques	53
3.1.1.4 - DSC Modulée.....	55
3.1.1.5 - Comparaison des résultats fournis par les différentes techniques	57
3.1.2 - Détection des carbonyles par IRTF.....	64
3.2 - Détection des additifs.....	66
3.2.1 - Analyse thermique sous oxygène.....	66
3.2.1.1 - Détection des anti-oxydants phénoliques.....	66
3.2.1.2 - Détection des phosphites.....	67
3.2.2 - InfraRouge à Tranformée de Fourier	67
3.3 - Microscopie Electronique à Balayage	68
3.4 - Caractérisation mécanique	68

PARTIE 3 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION D'OXYGENE SUR LA THERMO-OXYDATION DU POLYPROPYLENE PUR.....69

1 - TECHNIQUES DE RESOLUTION INVERSE ET DEMARCHE SUIVIE	70
1.1 - Résolution inverse analytique	71
1.2 - Résolution inverse numérique.....	73
1.3 - Conclusion	74
2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX A 80°C.....	74
2.1 - Etude des carbonyles.....	75
2.2 - Etude des hydroperoxydes	76
2.3 - Conclusion	78
3 - IDENTIFICATION DES PARAMETRES CINETIQUES A 80°C	79
3.1 - Coefficients de solubilité et diffusion de l'oxygène	79
3.2 - Résolution analytique.....	80
3.3 - Résolution numérique	86
3.4 - Discussion du jeu de constantes obtenu	90
3.4.1 - Sensibilité du modèle aux variations des paramètres cinétiques	90
3.4.1.1 - Sensibilité du modèle à $[POOH]_0$	90
3.4.1.2 - Sensibilité du modèle à k_{1u}	92
3.4.1.3 - Sensibilité du modèle à k_{1b}	93
3.4.1.4 - Sensibilité à k_4 , k_5 et k_6	94
3.4.2 - Sens physique du jeu de constantes cinétiques	95
3.4.2.1 - Ordre de grandeur des constantes d'amorçage k_{1u} et k_{1b}	96
3.4.2.2 - Valeur de $[POOH]_0$	97
3.4.2.3 - Ordre de grandeur de k_2	98
3.4.2.4 - Ordres de grandeur de k_4 , k_5 et k_6	98
3.4.2.5 - Comparaison des valeurs de k_2 et k_5	99
4 - DETERMINATION DES ENERGIES D'ACTIVATION	100
4.1 - Eléments déduits de la résolution analytique.....	100
4.1.1 - Etude de la pression critique	100
4.1.1.1 - Définition	100
4.1.1.2 - Evolution de $(P_{O_2})_C$ avec la température.....	100
4.1.2 - Etude de la vitesse d'oxydation sous excès d'oxygène.....	102

4.1.3 - Etude des concentrations maximales en hydroperoxydes.....	103
4.2 - Résultats et modélisation à 60 et 100°C	105
4.3 - Discussion	107
4.3.1 - Valeurs des énergies d'activation	107
4.3.2 - Caractère arrhenien de la période d'induction	108
5 - DISCUSSION DES MECANISMES DE TERMINAISON	109
6 - CONCLUSIONS	113

PARTIE 4 : VERS LES CONDITIONS REELLES

D'APPLICATION 115

1 - PRISE EN COMPTE DE LA STABILISATION	116
1.1 - Action des phosphites	117
1.1.1 - Phosphite choisi	117
1.1.2 - Techniques de caractérisation des phosphites.....	118
1.1.2.1 - Infra-Rouge à Transformée de Fourier	118
1.1.2.2 - Analyse thermique sous oxygène.....	119
1.1.3 - Résultats et modélisation	119
1.1.3.1 - Rappel sur les schémas possibles de stabilisation.....	119
1.1.3.2 - Résultats expérimentaux	120
1.1.3.3 - Influence de la température et estimation de E_{Dec}	127
1.1.4 - Conclusion	127
1.2 - Action des anti-oxydants phénoliques	128
1.2.1 - Anti-oxydant choisi.....	128
1.2.2 - Techniques de caractérisation des phénols	129
1.2.2.1 - InfraRouge à Transformée de Fourier.....	129
1.2.2.2 - Analyse thermique sous oxygène.....	130
1.2.3 - Modélisation de l'action des phénols	131
1.2.4 - Résultats et modélisation	132
1.2.4.1 - Thermo-oxydation à 80°C.....	132
1.2.4.2 - Influence de la température.....	143
1.2.4.3 - Influence de la concentration en anti-oxydants	146
2 - IMPACT D'UN MILIEU AQUEUX SUR LA THERMO-OXYDATION DES GEOTEXTILES	148
2.1 - Cas des fibres contenant une stabilisation migrante	148
2.1.1 - Résultats	148
2.1.2 - Discussion	152
2.1.2.1 - Mécanisme de transport	152
2.1.2.2 - Mécanisme de fragilisation	154
2.2 - Fibres co-stabilisées avec des HALS	156
2.2.1 - Etude de l'oxydation de trois formulations commerciales	156
2.2.2 - Discussion	157
2.3 - Conclusion	159

CONCLUSION GENERALE..... 161

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 163

INTRODUCTION GENERALE

En Génie Civil, les polyoléfines font partie des matériaux qui permettent de réaliser différents ouvrages géotechniques de soutènement, de protection de bassins d'étanchéité, sous les chaussées, dans les tunnels.... Leur emploi nécessite de maîtriser leur comportement à long terme (la durée de vie exigée est généralement de l'ordre de 100 ans). En règle générale, les défaillances de ces ouvrages sont d'ordre mécanique. La connaissance des lois de comportement (fluage, fatigue) permet, en principe, d'établir des règles de conception garantissant que si la structure initiale du polymère est préservée, la rupture sera évitée dans un délai compatible avec les attentes des utilisateurs. Cependant, les polymères réagissent lentement avec leur environnement (en particulier avec l'oxygène) et l'évolution de leur structure se traduit par des ruptures prématurées, d'où l'importance pratique d'études de vieillissement, de ses mécanismes, de sa cinétique, et de ses conséquences.

Les principaux facteurs de vieillissement des polymères sont l'agressivité du milieu (oxygène, acides, bases, solvants...), la fatigue dynamique, la température, et les rayonnements UV, tous ces facteurs pouvant évidemment être combinés. Dans les conditions d'emploi des géotextiles, le vieillissement du polypropylène (PP par la suite) est dû à la thermo-oxydation du polymère à basses températures ($< 50^{\circ}\text{C}$) dans des atmosphères appauvries en oxygène. Il faut également noter que si ces matériaux sont en contact avec une phase aqueuse, l'influence de cet environnement sur la cinétique de thermo-oxydation doit être prise en compte.

Si les polymères, et en particulier le PP, offrent de multiples avantages en raison de leur bon rapport performance/masse/prix, leur emploi en Génie Civil va de pair avec la connaissance de leur durabilité, qui doit pouvoir être estimée par des méthodes fiables. La méthode "idéale" doit permettre d'évaluer l'impact de facteurs externes (température, pression d'oxygène, milieu aqueux) et internes (ajout d'anti-oxydants, de charges, état du matériau après la mise en œuvre...) sur la cinétique de vieillissement et de déterminer la durée de vie du polymère. Le but de ce travail est donc de développer une telle méthodologie permettant de réaliser une prédiction de la durée de vie la plus fiable et la moins empirique possible.

PARTIE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1 - INTRODUCTION.....	8
2 - PRESENTATION ET UTILISATIONS DES GEOTEXTILES	8
2.1 - Fonctions des géotextiles	8
2.2 - Matériaux employés.....	9
2.2.1 - Fabrication des fibres.....	9
2.2.2 - Modes d'assemblage.....	10
2.2.3 - Polymères employés	10
2.3 - Problèmes de vieillissement des géotextiles en PP.....	10
3 - METHODES DE PREDICTION DE LA DUREE DE VIE.....	11
3.1 - Méthode "arrhenienne"	11
3.2 - Méthode à facteur d'accélération	14
3.3 - Modélisation non empirique	16
4 - MODELISATION CINETIQUE NON EMPIRIQUE	20
4.1 - Structure du noyau du schéma	22
4.1.1 - Actes d'amorçage	22
4.1.1.1 - Amorçage unimoléculaire ($\delta = 1, \alpha = 0, \beta = 2$).....	24
4.1.1.2 - Amorçage bimoléculaire ($\delta = 2, \alpha = 1, \beta = 1$).....	24
4.1.2 - Actes de propagation.....	25
4.1.3 - Actes de terminaison.....	27
4.1.4 - Conclusion	28
4.2 - Effet de la pression d'oxygène	29
4.3 - Intervention des stabilisants	32
4.3.1 - Différentes stratégies de thermo-stabilisation.....	32
4.3.2 - Mécanismes de stabilisation	33
4.3.2.1 - Les réducteurs d'hydroperoxydes.....	33
4.3.2.2 - Les anti-oxydants phénoliques.....	34
4.3.2.3 - Les HALS	37
4.3.3 - Paramètres permettant de décrire l'action des stabilisants	40
4.3.3.1 - Paramètres cinétiques de l'action des stabilisants	42
4.3.3.2 - Coefficient de diffusion	43
4.3.3.3 - Miscibilité des additifs.....	44
5 - CONCLUSION ET STRATEGIE D'ETUDE	45

1 - INTRODUCTION

Dans le dernier demi-siècle, de très nombreux praticiens ont essayé de résoudre le problème de la prédiction de la durée de vie de façon empirique, souvent à partir de données purement mécaniques. Cependant, il est clair que ces approches sont vouées à l'échec pour la simple raison que les "lois" empiriques, dont l'utilisation peut être fondée en interpolation, perdent toute pertinence en extrapolation.

Dans cette synthèse bibliographique, bâtie autour de l'état de l'art des méthodes de prédiction de la durée de vie des polymères, les limites des méthodes "traditionnelles" (empiriques) seront rappelées. Ensuite, l'approche cinétique non empirique, qui consiste à prévoir la durabilité en tenant compte de l'évolution de la structure chimique du polymère, en fonction de sa formulation et des sollicitations auxquelles il est soumis, sera développée. Ses performances actuelles seront rappelées, de même que les paramètres qu'il faudra intégrer pour pouvoir prédire au mieux le comportement à long terme des géotextiles.

2 - PRESENTATION ET UTILISATIONS DES GEOTEXTILES

2.1 - Fonctions des géotextiles

La notion de géosynthétiques a été récemment introduite dans le vocabulaire technique. Elle regroupe l'ensemble des matériaux de synthèse utilisés en géotechnique pour des travaux de renforcement et d'assainissement des couches de terrain. Les géosynthétiques comprennent les grandes familles suivantes, classées par comportement vis-à-vis de l'eau :

- Les géomembranes, produits minces, souples, et étanches aux liquides.
- Les géotextiles, et les produits apparentés (géogrilles, géospaceurs...), matériaux perméables asservis à des fonctions mécaniques et hydrauliques.

Les fonctions mécaniques des géotextiles sont les suivantes :

Synthèse bibliographique

- Séparation : insérés entre deux matériaux de nature différente, les géotextiles les empêchent de se mélanger. Cette technique est employée en construction ferroviaire pour éviter les remontées de couches argileuses au passage des convois par un mécanisme de pompage.
- Renforcement : des nappes de géotextiles empilées et alternées avec un sol faible permettent le maintien de talus [1,2], le renforcement de routes sur des zones d'effondrement, ou la stabilisation de glissements de terrain [3,4].
- Protection : on peut en particulier citer la protection de géomembranes employées pour la conception de bassins de rétention (collecte des ruissellements routiers) [5]. Dans de tels ouvrages, les géotextiles, placés entre le sol et la géomembrane, protègent celle-ci de la perforation. On retrouve également ce type de dispositif dans les tunnels, où les géomembranes isolent la paroi en béton des infiltrations.
- Anti-érosion : les géotextiles peuvent être utilisés contre l'action d'éléments naturels (pluie, vent, vagues) et favoriser la végétalisation des talus ou des berges par exemple.

Les fonctions hydrauliques considérées sont les suivantes :

- Filtration : les géotextiles sont utilisés en substitution de filtres à sable sur des tranchées drainantes, en sous couches de berges... Même s'ils n'induisent aucune rétention particulière en leur sein, ils favorisent la rétention des métaux dans le sol avoisinant en ralentissant l'écoulement et en améliorant le contact entre la solution métallique et les particules du sol porteuses de carbonates susceptibles de capter les ions métalliques [6].
- Drainage : les géotextiles épais sont capables de transporter des flux liquides importants en fondations (immeubles, tunnels). On peut également citer l'emploi de géoespaceurs, destinés à maintenir de l'espace entre deux matériaux en vue de faciliter le drainage.

2.2 - Matériaux employés

2.2.1 - Fabrication des fibres

Les fibres textiles sont obtenues par le procédé en ligne suivant :

- Fusion.
- Extrusion ($1000 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$).
- Etirage : le diamètre des fibres obtenues est de l'ordre de 10 à 30 μm .
- Assemblage.

2.2.2 - Modes d'assemblage

On distingue deux types de géotextiles différant par leur mode d'assemblage :

- Les non-tissés, qui se présentent sous forme de nappes dans lesquelles les fibres sont liées par différents procédés mécaniques (aiguilletage), thermiques (thermosoudage) ou chimiques (emploi d'un liant d'apport).
- Les tissés, qui sont très résistants mais quelquefois insuffisamment déformables.

2.2.3 - Polymères employés

Les polymères employés peuvent être regroupés en trois familles :

- Les polyoléfines : polypropylène (PP) et polyéthylène haute densité (PEHD).
- Les polyesters : le polyéthylène téréphtalate (PET).
- Les polyamides : les polyaramides (Kevlar, Nomex), et le polyamide 6-6 (PA 66).

Parmi ces trois familles, les polyoléfines sont les plus employées, et notamment le polypropylène [7]. En effet, il présente l'avantage d'être moins sensible à l'eau que les polyamides, très hydrophiles en raison de la présence des groupements $-CO-NH-$, et qui se plastifient par absorption d'eau [8]. Il présente surtout une plus grande résistance chimique que le PET, qui s'hydrolyse facilement quelque soit le pH du milieu, notamment dans les conditions d'emploi du Génie Civil (le pH au contact des bétons est de l'ordre de 12 à 13!) [9,10]. Semi-cristallin, le PP est inerte vis-à-vis des acides, des bases et des solvants : on considère qu'il est quasiment insoluble à des températures inférieures à 60°C [11].

Le PP a en outre une température de fusion plus faible ($T_F \sim 165^\circ C$) que les polyesters ($T_F \sim 255^\circ C$ pour le PET, $T_F \sim 240^\circ C$ pour le polybutylène téréphtalate) ou les polyamides ($T_F \sim 250^\circ C$ pour le PA 66), ce qui permet une mise en œuvre plus aisée.

2.3 - Problèmes de vieillissement des géotextiles en PP

Les géotextiles sont principalement sujets à deux types de vieillissement [12] :

Synthèse bibliographique

① Le vieillissement physique interne : la T_g du PP étant inférieure à la température ambiante, des phénomènes de post-cristallisation sont possibles [13]. Ceux-ci provoquent une diminution de la plasticité, et donc une fragilisation par recuit.

② Le vieillissement chimique : le PP s'oxyde facilement y compris à basses températures. Le vieillissement thermo-oxydant est défini comme un vieillissement dans lequel les facteurs externes sont la pression d'oxygène et la température. Les conditions de thermo-oxydation des géotextiles ont été reportées par Hsuan [14] : les géotextiles sont partiellement voire totalement immergés, et s'oxydent dans des milieux parfois confinés et appauvris en oxygène (avec des fractions comprises entre 21 et 2% d'O₂). La thermo-oxydation est un processus radicalaire en chaîne (la plupart des espèces impliquées sont porteuses d'électrons célibataires), qui régénère en grande quantité les espèces qui l'ont amorcé. Elle est de ce fait fortement auto-accélérée. Les principaux facteurs d'influence propres au matériau sont la présence de stabilisants, de charges, et la sévérité de la mise en œuvre.

Compte tenu de leur enfouissement, il est nécessaire de disposer d'outils fiables de prédiction de la durée de vie pour les géotextiles. Ces méthodologies doivent permettre :

- D'évaluer le rôle des facteurs responsables de la thermo-oxydation (la température et la pression d'oxygène).
- D'évaluer le rôle de l'environnement (notamment de la présence d'une phase aqueuse).
- D'apprécier la résistance des divers matériaux existants (différenciés par leur mise en œuvre, leur stabilisation, voire la présence de charges ou de pigments).

Les différentes méthodologies de prédiction de la durée de vie vont être présentées dans la partie suivante.

3 - METHODES DE PREDICTION DE LA DUREE DE VIE

3.1 - Méthode "arrhenienne"

Cette approche de prédiction de la durée de vie en vieillissement thermique est fondée sur l'exploitation d'essais de vieillissement accélérés à des températures supérieures à la température d'utilisation, et sur l'hypothèse que les durées de vie t_F obéissent à la loi d'Arrhenius :

Synthèse bibliographique

$$t_F(T) = t_{F0} \cdot \exp \frac{E}{RT}$$

où :

- t_{F0} est un coefficient pré-exponentiel (même unité que t_F).
- E est l'énergie d'activation (en $J \cdot mol^{-1}$).
- R est la constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).
- T est la température absolue (en K).

Les essais de vieillissement accélérés visent alors à déterminer les paramètres t_{F0} et E . Le principe est illustré par la Figure I-1, où PM est une propriété mécanique et PM_F un critère de fin de vie arbitraire (typiquement 50% de la valeur initiale de l'allongement à la rupture).

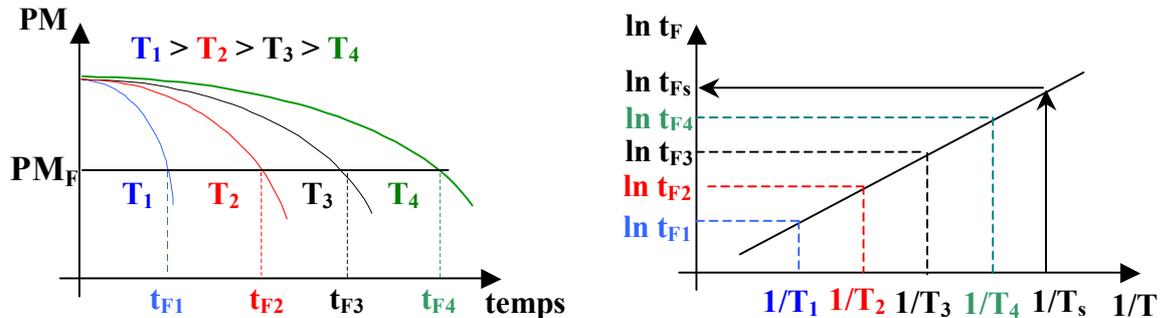


Figure I-1 : Principe de l'extrapolation arrhenienne.

Von Maubeuge et Ehrenberg [15] ont employé cette approche pour des géotextiles enfouis (vieillissements accélérés effectués dans une atmosphère contenant 8% d'O₂) ou dans des conditions standards (atmosphère contenant 21% d'O₂), et prédisent ainsi, pour une exposition à 20°C, des durées de vie de l'ordre de 200 ans pour un vieillissement sous 8% d'oxygène, et de 100 ans pour un vieillissement en atmosphère ambiante !

Si l'estimation de la durée de vie par cette méthode semble aisée au premier abord, de nombreuses limites peuvent cependant être formulées :

① La fragilisation d'un polymère peut résulter de plusieurs phénomènes. Or, cette approche ne permet ni de remonter aux causes de la défaillance, ni de proposer une solution, ce qui conduit à accumuler succès ou échecs, sans en expliquer les raisons.

② On décrit par la loi d'Arrhenius l'influence de la température sur l'évolution d'une propriété physique, qui résulte en fait de la superposition de plusieurs réactions chimiques, elles même régies par la loi d'Arrhenius. Chacune présentant sa propre dépendance à la

Synthèse bibliographique

température (donnée par son énergie d'activation), il est facile de montrer que si la vitesse globale résulte d'une somme algébrique de termes exponentiels ($a_1 \cdot \exp b_1/T + a_2 \cdot \exp b_2/T + \dots$), elle n'obéit pas à la loi d'Arrhenius. Cet argument est appuyé par Achimsky *et al* [16], qui a observé une rupture de pente dans le diagramme arrhenien du PP non stabilisé, comportement attribuable à l'évolution des mécanismes avec la température. Cette conclusion a récemment été reprise par Celina *et al* [17]. De même, pour le polychloroprène, des retours d'expérience d'un vieillissement de 24 ans à température ambiante montrent que l'absorption d'oxygène dans les conditions de service est sous-estimée par une extrapolation basée sur des essais à 80, 85 et 110°C [18]. En effet, en élevant la température, la diffusion de l'oxygène sera accélérée, mais moins que les autres réactions. Les oxydations à trop hautes températures sont donc plus limitées par la diffusion de l'oxygène qu'en vieillissement naturel.

③ La fonction $\ln(t_F) = f(1/T)$ peut paraître effectivement linéaire dans une gamme étroite de températures (typiquement celles employées lors des essais accélérés), mais rien ne garantit qu'elle reste linéaire jusqu'à la température d'utilisation. A titre d'exemple, on peut commenter les résultats de Salman *et al* [19] obtenus pour des essais accélérés à des températures comprises entre 80°C et 50°C, et donnés sur la Figure I-2 :

Trois extrapolations sont possibles :

- ① Une extrapolation arrhenienne : $\ln t_{ind} = 11171/T - 28,275$ ($R^2 = 0,919$).
- ② Une extrapolation logarithmique : $\ln t_{ind} = 33,190 \ln(1/T) + 198,059$ ($R^2 = 0,924$).
- ③ Une extrapolation parabolique : $\ln t_{ind} = -3 \cdot 10^7/T^2 + 217431/T - 333,58$ ($R^2 = 0,973$).

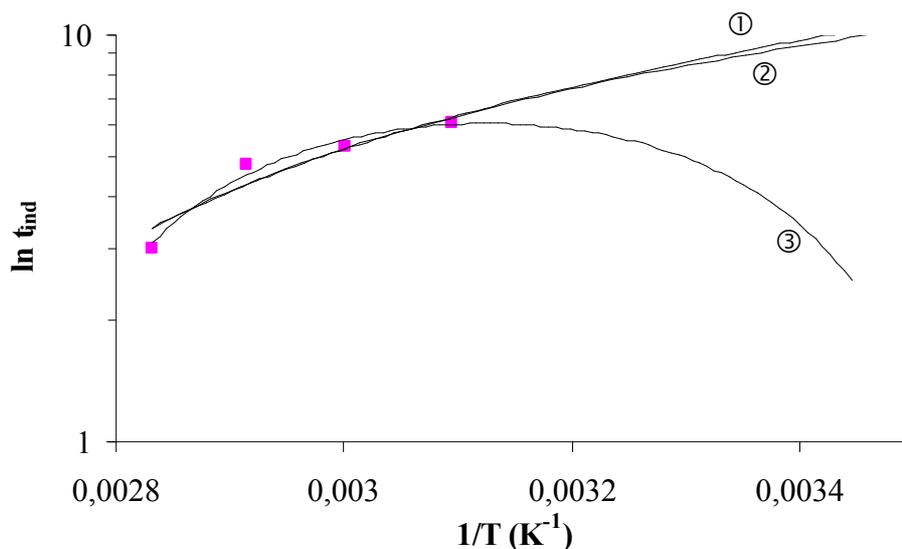


Figure I-2 : Extrapolations possibles des résultats de Salman *et al* [19].

Synthèse bibliographique

Extrapolée à 10°C, l'estimation arrhenienne conduit à une durée de vie de l'ordre de 8 ans. Cependant, compte tenu de l'incertitude existant pour tout résultat, et de l'aspect *ad hoc* de l'emploi de la loi d'Arrhenius, une autre modélisation pourrait également être appliquée avec un coefficient de corrélation plus satisfaisant que la modélisation linéaire. Avec cette autre extrapolation (basée sur l'équation : $\ln t_F = a \cdot \ln(1/T) + b$), la durée de vie prédite chute à 5 ans environ. Une troisième extrapolation, donnée par une fonction parabolique, avec un meilleur coefficient de corrélation, conduirait à une durée encore plus faible.

En conclusion, la prédiction de la durabilité par l'extrapolation arrhenienne est aisée à mettre en œuvre, mais bien que couramment employée en Génie Civil [20,21,22], elle peut conduire à de mauvaises estimations du comportement à long terme. Elle ne permet pas de remonter aux causes du vieillissement (et de proposer des solutions adaptées), puisqu'une loi à seulement deux paramètres est employée pour rendre compte de l'impact de nombreux facteurs régissant les cinétiques de vieillissement. Enfin, les paramètres t_{F0} et E de la loi d'Arrhenius n'ont pas de "réalité physique" et peuvent être considérés comme intrinsèques à un couple matériau-environnement donné. Pour toute nouvelle formulation développée, ou toutes nouvelles conditions de vieillissement, les paramètres doivent être recalculés puis validés. Cette démarche ne présente donc aucun aspect capitalisable. D'autres méthodes prédictives plus fiables, susceptibles de mieux intégrer le rôle des différents paramètres influents (oxygène, stabilisation...), et donc moins empiriques, doivent alors être proposées.

3.2 - Méthode à facteur d'accélération

Cette approche est résumée par la Figure I-3 : x heures de vieillissement accéléré correspondent à $FA \cdot x$ heures de vieillissement naturel, FA étant le facteur d'accélération.

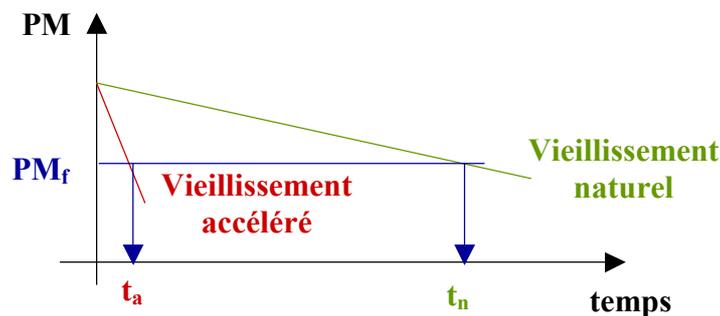


Figure I-3 : Principe de la prédiction de la durée de vie par une méthode à facteur d'accélération.

L'hypothèse centrale de cette approche est la suivante : si les conditions de vieillissement accéléré sont convenablement choisies, c'est-à-dire que le vieillissement accéléré "simule bien" le vieillissement naturel, alors les courbes cinétiques de vieillissement

Synthèse bibliographique

accéléré et naturel sont homothétiques, et l'on peut définir un facteur d'accélération FA caractéristique des conditions de vieillissement accéléré choisies, tel que les durées de vie en vieillissement naturel (t_N) et accéléré (t_A) sont liées par une relation de proportionnalité :

$$t_N = FA.t_A$$

Dans sa version la plus naïve, cette approche considère que FA est indépendant de la nature du matériau, ce qui est évidemment absurde puisque cela impliquerait que tous les matériaux obéissent à la même loi cinétique de vieillissement.

Une version plus raisonnable, mais non moins discutable, considère que FA prend la même valeur pour tous les matériaux appartenant à la même famille. Le problème est alors de définir les contours de cette famille. S'agit-il de tous les polypropylènes? Du polypropylène stabilisé par des HALS? Des fibres de polypropylène de diamètre inférieur à 10 μm stabilisées par des HALS? etc ... En approfondissant la question, on se rend compte que :

- Soit on n'a aucun élément objectif pour décider que le matériau appartient ou non à la famille considérée.
- Soit on a des éléments objectifs, mais, dans ce cas, cela signifie qu'on en sait déjà assez sur la durabilité de ce matériau pour faire l'économie d'essais de vieillissement.

On voit donc que l'approche à facteur d'accélération, séduisante en raison de sa simplicité, n'a aucun fondement logique. Cette méthodologie est en outre sujette aux commentaires suivants :

① La validité de la démarche repose sur la représentativité de l'essai accéléré employé : les mécanismes de vieillissement naturel et simulé doivent être aussi proches que possible. Or, comment accélérer une cinétique sans la déformer? On peut noter qu'une élévation de température est toujours nécessaire, et qu'elle modifie la proportion relative des différents phénomènes mis en jeu, ceux-ci ayant des énergies d'activation différentes.

② Le facteur d'accélération est déterminé empiriquement à partir des retours d'expérience. C'est donc l'accumulation de retours d'expérience qui permet de vérifier la fiabilité de l'essai accéléré. Pour des vieillissements rapides (ayant lieu sous des sollicitations sévères, comme le vieillissement photochimique par exemple), les études menées depuis une vingtaine d'années ont permis de capitaliser suffisamment d'informations pour discuter de la représentativité des différents essais accélérés existants. En revanche, en Génie Civil, en raison de la lenteur des dégradations des géotextiles [23,24,25] (thermo-oxydés à basse température dans des milieux peu oxygénés) et de leur utilisation récente, les maîtres d'œuvre ne disposent pas d'assez de données de terrain pour vérifier la représentativité des essais accélérés existants, et déterminer un facteur d'accélération.

Synthèse bibliographique

③ Les essais doivent rendre compte de la résistance à l'oxydation relative des matériaux : si un matériau A présente une meilleure stabilité qu'un matériau B en vieillissement naturel, l'essai accéléré doit conduire à une dégradation plus rapide du matériau B que celle du matériau A. Il est maintenant reconnu que les essais accélérés par une température élevée ne sont pas représentatifs des cinétiques ayant lieu en vieillissement naturel. Ils conduisent en effet à des erreurs d'appréciation concernant le choix des matériaux : lors de vieillissements à des températures trop élevées, les matériaux convenablement stabilisés ont parfois un comportement moins satisfaisant que les matériaux moins élaborés, ce qui a été montré par Pospíšil *et al* [26] et Gensler *et al* [27] pour le PP contenant des stabilisants à amines encombrées. Aussi, d'autres méthodes d'évaluation doivent être proposées. Afin d'améliorer la fiabilité des essais accélérés pour les géotextiles, il est conseillé de diminuer la température des essais de vieillissement. Dans ce cas, la diminution de la vitesse de dégradation due à la baisse de température est compensée par une augmentation de la pression d'oxygène. Bien que la représentativité de cet essai n'ait pas été vérifiée, un projet de norme européen basé sur ces conditions de vieillissement (température de 80°C, pression d'oxygène de 5,0 MPa en milieu aqueux alcalin), est aujourd'hui recommandé [28].

3.3 - Modélisation non empirique

Cette approche repose sur la connaissance d'un critère de fin de vie pour une propriété, et la connaissance de l'évolution de cette propriété avec le temps en fonction des sollicitations imposées au matériau. Dans notre cas, le critère de fin de vie le plus pertinent est de toute évidence un critère de fragilisation.

La fragilisation résulte de modifications du comportement mécanique du matériau qui le rendent incapable de supporter sans rupture les chargements inhérents à son utilisation. Elle peut résulter de deux types de modifications : l'apparition de "défauts" concentrateurs de contraintes et/ou une diminution de la ténacité du matériau.

Les principes de la mécanique de la rupture établis par Griffith dans les années 20 (dans le cas de matériaux élastiques), montrent, pour un état de contrainte macroscopique donné, une relation entre la ténacité et la taille critique des défauts susceptibles d'entraîner la fracture. Dans le cas d'une fissure de longueur $2a$, en état de contrainte plane, on peut écrire :

$$\sigma = \left(\frac{G_{IC} E'}{2\pi v a} \right)^{1/2}$$

Synthèse bibliographique

où :

- G_{IC} est le taux critique de restitution d'énergie, aussi appelé énergie de rupture, dont l'ordre de grandeur pour un polymère non dégradé est compris entre 0,1 et 10 kJ.m⁻².
- a est une dimension caractéristique de la taille du défaut (m).
- E est le module d'Young (Pa).
- ν le coefficient de Poisson.

D'après cette relation, le rapport G_{IC}/a va gouverner le comportement à la rupture. Soit σ_u la contrainte maximale subie par le matériau dans les conditions normales d'utilisation, G_{IC0} et a_0 les caractéristiques initiales du matériau, nous voyons qu'il existe une valeur critique :

① de a :

$$a_f = \frac{G_{IC0} E}{2\pi\nu \sigma_u^2}$$

② de G_{IC} :

$$G_{ICf} = \frac{2\pi\nu a_0}{E} \sigma_u^2$$

Si le vieillissement se traduit exclusivement par une chute de la ténacité, le matériau va devenir fragile lorsque G_{IC} va devenir inférieur à G_{ICf} . Si le vieillissement se traduit par la formation de défauts concentrateurs de contraintes, ceux-ci vont constituer des amorces de rupture dès que a deviendra supérieur à a_f . Même si, dans le cas de matériaux visco-élastoplastiques, les expressions sont plus complexes, le raisonnement demeure valable.

Considérons d'abord le cas de vieillissements entraînant une diminution de ténacité où, idéalement, les processus sont distribués de façon homogène dans la totalité du volume du matériau. Ce cas correspond à la dégradation oxydante de pièces de faible épaisseur, typiquement de fibres composant un géotextile.

Dans les polymères, la plasticité est liée à l'étirage des chaînes, qui n'est possible que si celles-ci participent à une structure de réseau. Dans les polymères linéaires, les nœuds de réseau sont les enchevêtrements, qui n'apparaissent qu'au-delà d'une masse molaire critique \overline{M}_C de l'ordre de 10 kg.mol⁻¹. Les variations de la ténacité avec la masse molaire ont l'allure schématisée par la Figure I-4. M_F est généralement de l'ordre de \overline{M}_C , masse molaire critique "rhéologique" dans les polymères amorphes et les polymères semi-cristallins à relativement faible taux de cristallinité (polyamides, polyesters...). Par contre, $M_F \gg \overline{M}_C$ (typiquement $M_F \sim 25.\overline{M}_C$) dans les polyoléfines comme le PE ou le PP [29].

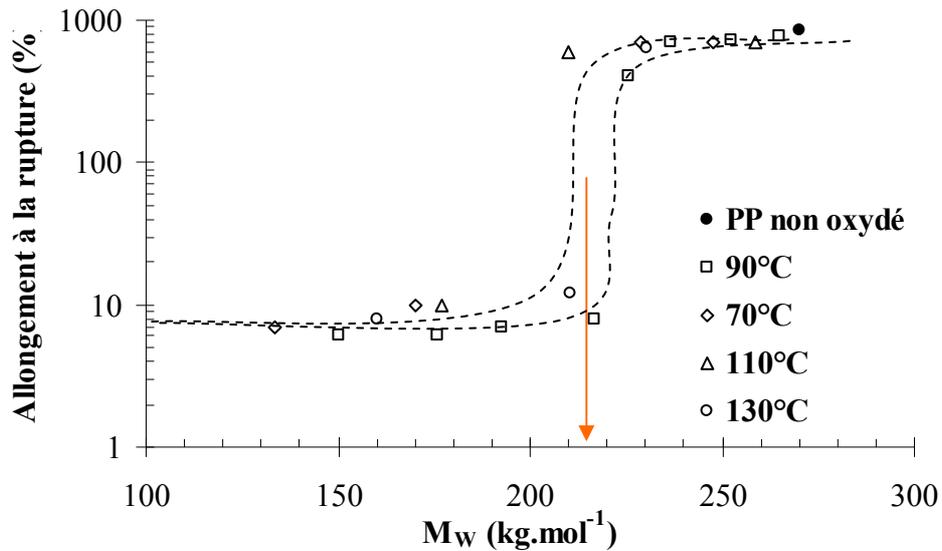


Figure I-4 : Allure des variations de l'allongement à la rupture d'échantillons isotropes de PP avec la masse moyenne des chaînes. On observe un saut de 2-3 décades au niveau de M_F [29,30].

Dans ce cas de figure, la courbe $\epsilon_R = f(\overline{M}_W)$ est une courbe maîtresse indépendante des conditions de vieillissement. On peut utiliser comme critère de fin de vie :

$$\text{à } t = t_F, \text{ on a : } \overline{M}_W = M_F$$

Pour la prédiction de la durée de vie, il faut simplement disposer d'un modèle cinétique permettant de prédire les variations de masse moyenne pour une condition d'exposition donnée. Pour cela, notons que le nombre de coupures de chaînes à l'instant t est donné par la relation :

$$n(t) = \frac{1}{\overline{M}_n(t)} - \frac{1}{\overline{M}_{n0}}$$

\overline{M}_n étant la masse moyenne en nombre, que l'on convertit en masse moyenne en poids \overline{M}_W via la formule $\overline{M}_n \cdot I_p = \overline{M}_W$ (I_p étant l'indice de polydispersité, supposé constant en première approche).

L'évolution de la structure chimique $n(t)$ est pilotée par un nombre restreint d'actes élémentaires qui constituent un schéma réactionnel. La résolution du système d'équations différentielles déduit de ce schéma permet d'exprimer l'évolution de la structure chimique. En connaissant l'équivalence en structure chimique et macromoléculaire, on peut alors déterminer une équation du type :

Synthèse bibliographique

$$f(t_F) = \frac{1}{M_{nF}} - \frac{1}{M_{n0}} = n_F$$

et :

$$t_F = f^{-1}\left(\frac{1}{M_{nF}} - \frac{1}{M_{n0}}\right)$$

où :

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

où f^{-1} est la fonction réciproque de f et t_F est la durée de vie du matériau (temps d'exposition jusqu'à la transition ductile-fragile).

La méthode globale peut être résumée par la Figure I-5. L'intérêt de cette méthodologie est d'établir des relations entre l'évolution de la structure chimique, les conditions de vieillissement et la formulation de matériau. Grâce aux relations entre l'évolution de la structure chimique et celle de la taille des chaînes polymères, on pourra alors donner l'évolution des masses molaires en fonction du temps, et donc le temps à partir duquel on atteint les dimensions critiques des chaînes entraînant la fragilisation.

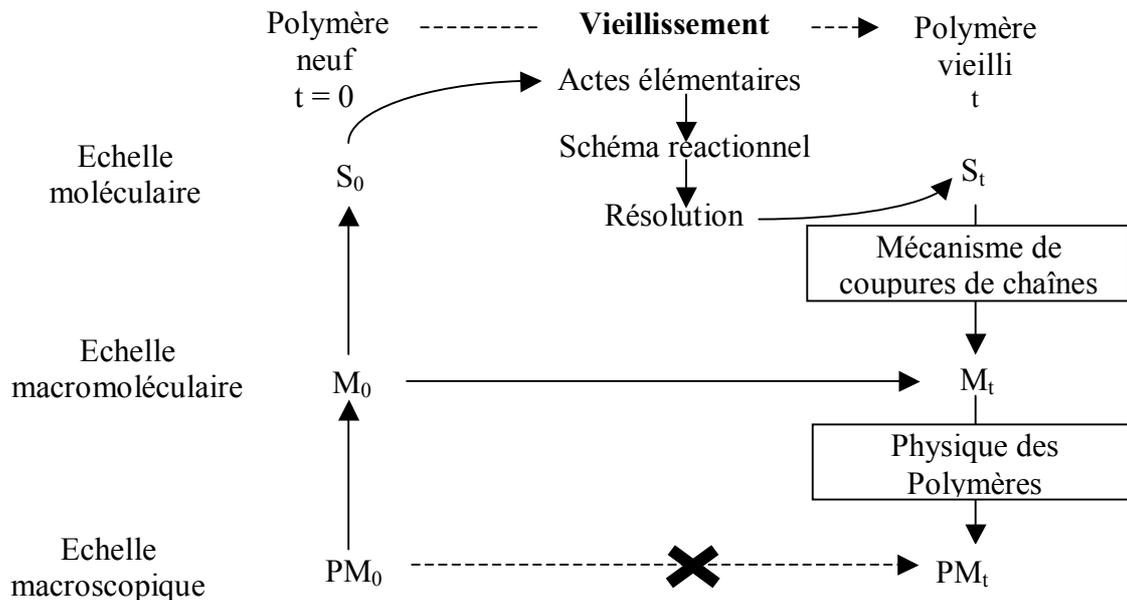


Figure I-5 : Principe de la modélisation cinétique.

où :

Synthèse bibliographique

- PM_0 est une propriété mécanique initiale.
- PM_t est une propriété mécanique après vieillissement.
- M_0 est la masse moléculaire initiale.
- M_t est la masse moléculaire après vieillissement.
- S_0 est la structure chimique initiale.
- S_t est la structure chimique après vieillissement.

La modélisation est donc l'approche qui répond le mieux au problème posé. Cette démarche repose sur la validation du schéma réactionnel en vérifiant son pouvoir prédictif des cinétiques de dégradation quelles que soient les conditions de vieillissement, avec des constantes de vitesse physiquement acceptables pour chaque réaction élémentaire, et sur l'ajout d'équations au schéma rendant compte de l'action des stabilisants, de sorte à obtenir une équation du type :

$$PM_t = f(PM_0, t, P_{O_2}, T, [Stab]_0...)$$

Le choix du schéma mécanistique décrivant l'évolution de la structure chimique sera présenté dans la partie suivante. Suite à un bref résumé des performances actuelles du modèle, on s'intéressera aux paramètres influant sur la durée de vie des géotextiles, et à la façon dont le modèle peut les décrire.

4 - MODELISATION CINETIQUE NON EMPIRIQUE

Bolland et Gee [31,32] ont, les premiers, proposé un modèle général de l'oxydation radicalaire en chaîne des polymères hydrocarbonés. Le traitement cinétique a ensuite été proposé par Tobolsky, Metz et Mesrobian [33], qui ont réussi à décrire les cinétiques d'apparition des produits d'oxydation, notamment dans l'état stationnaire. Plus récemment, Wise *et al* [34] ont également démontré que l'évolution des propriétés physiques d'élastomères pouvaient être prédite par le schéma de Bolland et Gee, bien que, dans leur travail, les paramètres cinétiques n'aient pas été calculés.

Cependant, les investigations menées par d'autres spécialistes ont conduit à accumuler des preuves que le mécanisme d'oxydation est trop complexe et qu'on ne peut établir avec précision un schéma cinétique suffisamment simple pour que l'on puisse calculer ses constantes de vitesse, en particulier celles des réactions que l'on ne peut isoler.

Outre l'argument de l'hypercomplexité de l'oxydation, celui de son hétérogénéité [35,36] a également été opposé à la modélisation :

Synthèse bibliographique

- Le matériau est hétérogène en raison de gradients créés lors de sa mise en œuvre.
- L'oxydation atmosphérique est hétérogène au niveau macroscopique en raison de la diffusion de l'oxygène [37], et au niveau microscopique en raison de l'imperméabilité à l'oxygène de la phase cristalline, et de la faible mobilité des macro-radicaux. L'oxydation se cantonne donc dans la phase amorphe [8].
- Le processus s'amorce autour de défauts ponctuels présents dans le matériau [38].
- Enfin, au cours de l'oxydation, les réactions peuvent se propager de façon intra- ou intermoléculaire [39].

Cependant, des études menées plus récemment ont montré que de nombreuses caractéristiques générales de l'oxydation pouvaient être prédites par un modèle dit en Boucle Fermée, assez proche de celui proposé par Tobolsky, mais adapté pour prendre en compte la diffusion de l'oxygène. Ce modèle permet de prédire :

- L'allure des courbes d'apparition des produits d'oxydation [40].
- L'indépendance de la vitesse d'oxydation à l'état stationnaire et de la vitesse d'amorçage [41].
- Le caractère quasi-universel de la cinétique d'oxydation pour un polymère pur non pré-oxydé [42].
- Les cinétiques de gain de masse, et en particulier le rapport 3/2 entre la période d'induction liée à la formation des produits d'oxydation et celle liée au gain de masse [43,44].
- La distribution des carbonyles dans l'épaisseur [45].

Cette cohérence entre prédictions théoriques et résultats expérimentaux plaide en faveur du schéma employé, et prouve que l'on peut appliquer un traitement cinétique à la thermo-oxydation avec les hypothèses de travail suivantes :

- Le milieu est homogène à l'échelle microscopique.
- On se place en phase amorphe : les concentrations locales en produits d'oxydation $[C]$ telles que l'on peut les évaluer par le modèle sont converties en valeurs moyennes $\langle C \rangle$ (typiquement celles mesurables expérimentalement) *via* la relation :

$$\langle C \rangle = [C] \cdot (1 - x_C)$$

où x_C est le taux de cristallinité.

4.1 - Structure du noyau du schéma

Grâce à son rapport performance/masse/prix, le polypropylène est l'un des matériaux organiques des plus compétitifs, à condition de maîtriser sa vitesse de dégradation. C'est pourquoi il a fait l'objet d'une grande attention de la part de la communauté scientifique. Les nombreuses études menées sur son vieillissement ont montré que :

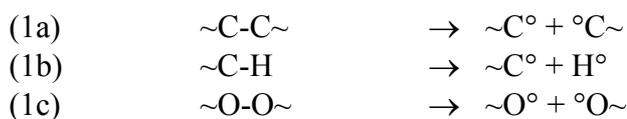
- Les hydroperoxydes jouent un rôle clé dans le mécanisme [46,47].
- Le mécanisme se propage majoritairement par arrachement d'hydrogènes tertiaires [48].
- Le rendement en coupures de chaînes est élevé, et la fragilisation est atteinte à un faible taux d'avancement [49].
- De nombreux produits gazeux se dégagent [50].

Pour autant, aucun consensus entre les différents auteurs ne s'est dégagé sur un mécanisme précis. Aussi, le but de ce paragraphe n'est que de présenter les réactions employées dans le modèle développé par l'équipe CIVIPOL du LIM.

4.1.1 - Actes d'amorçage

Un des arguments majeurs opposés à la modélisation cinétique est la complexité des mécanismes de thermo-oxydation, en particulier des étapes d'amorçage. Il va être rappelé comment plusieurs réactions ont pu être modélisées en un nombre réduit d'actes élémentaires. L'examen de la littérature montre qu'en vieillissement thermo-oxydant, deux types de mécanismes d'amorçage sont possibles :

- Amorçage extrinsèque, dû à des impuretés ou des irrégularités de structure. Il s'agit principalement d'impuretés liées à la synthèse du polymère, comme des restes de catalyseurs.
- Amorçage intrinsèque, lié à la décomposition des liaisons du polymère. Dans un polymère tel que le polypropylène, on peut imaginer trois types de réactions :

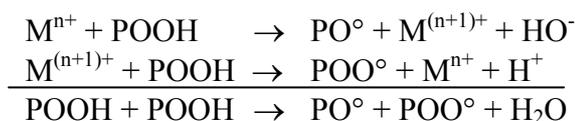


Comparer le rôle joué par chacune de ces trois réactions revient à analyser les valeurs des énergies des liaisons brisées. L'énergie d'une liaison C-H est de l'ordre de $390 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,

Synthèse bibliographique

celle d'une liaison C-C de l'ordre de 350 kJ.mol^{-1} et celle d'une liaison O-O est de l'ordre de 150 kJ.mol^{-1} seulement [51]. C'est cette troisième réaction qui demande le moins d'énergie. Bien qu'au cours de la mise en œuvre du polymère, n'importe quelle liaison puisse être homolysée par voie mécanique (coupure de la chaîne principale) [52], ou chimique, dans la gamme de températures d'utilisation des géotextiles ($T < 40 \text{ }^\circ\text{C}$), il est légitime de négliger les réactions (1a) et (1b) par rapport à la décomposition des hydroperoxydes créés par une dégradation partielle lors de la mise en œuvre.

• On peut également citer un cas "mixte" : la décomposition d'hydroperoxydes catalysée par les ions métalliques $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ issus de restes de catalyseurs ou de l'outillage de mise en œuvre [53,54] :



A titre d'exemple, une étude comparant la stabilité de PE synthétisés par le procédé Phillips (catalyseurs à base d'Al et de Cr) et par voie métallocène (catalyseurs à base de Zr et d'Al) a été récemment publiée par Hoàng *et al* [55]. Il en ressort que la nature des catalyseurs et le taux d'insaturations vinyliques et vinyliques (qui dépend du procédé de polymérisation) auraient une importance capitale dans la cinétique d'amorçage de la thermo-oxydation.

D'un point de vue théorique, on peut comparer la probabilité d'amorçage par décomposition des hydroperoxydes POOH et par intervention d'une espèce extrinsèque, notée X (Figure I-6) :

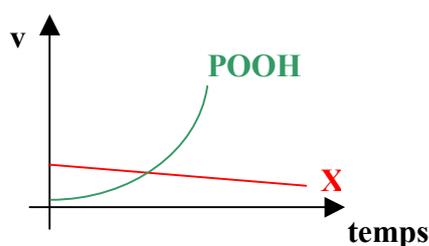
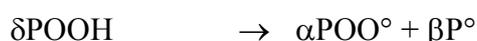


Figure I-6 : Evolution des vitesses d'amorçage extrinsèque et par décomposition des POOH [56].

L'amorçage extrinsèque devient rapidement négligeable par rapport à l'amorçage dû aux POOH, qui sont régénérés par le mécanisme d'oxydation, alors que les espèces X sont définitivement consommées. On peut donc considérer que la création de radicaux est essentiellement due aux seuls hydroperoxydes et résumer l'amorçage par la seule réaction :

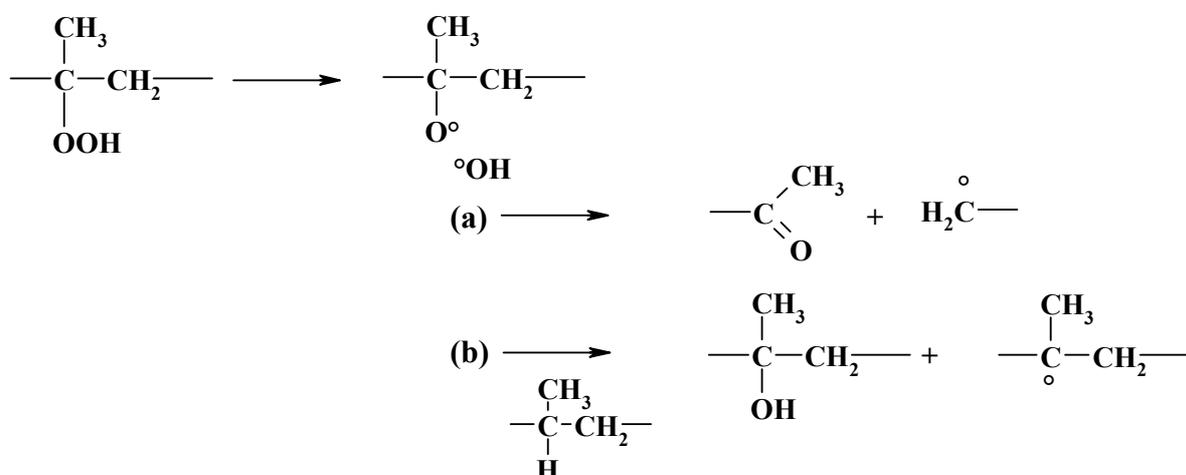


Synthèse bibliographique

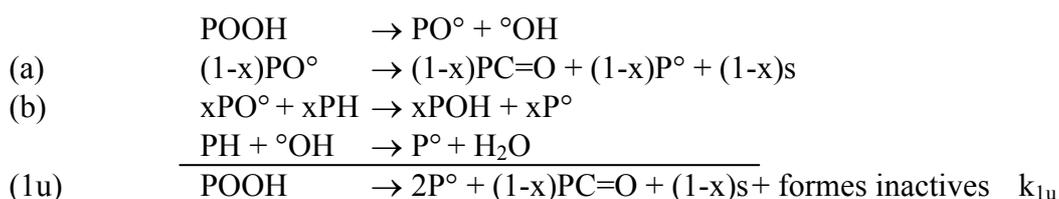
La concentration initiale en défauts de structure peut être incluse dans une valeur notée $[POOH]_0$, rendant compte de la globalité des espèces susceptibles d'amorcer le mécanisme. Les résultats de Hoang présentés plus haut s'interpréteraient donc, en termes cinétiques, par un $[POOH]_0$ plus faible pour les polymères synthétisés par voie métallocène que par le procédé Phillips et/ou une augmentation de la constante de vitesse d'initiation liée à un effet catalytique. Ces réactions d'amorçage vont être détaillées en fonction des valeurs d' α , β et δ .

4.1.1.1 - Amorçage unimoléculaire ($\delta = 1$, $\alpha = 0$, $\beta = 2$)

Le mécanisme de décomposition est le suivant :



On le schématise de la façon suivante, en notant "s" une coupure de chaîne :

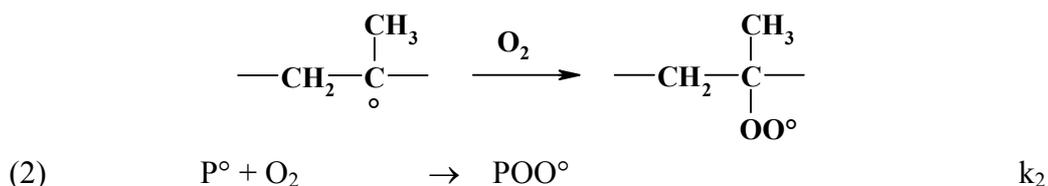


Les réactions des radicaux PO° et HO° sont tellement rapides qu'elles n'interviennent pas dans la cinétique. On peut considérer que la décomposition des POOH conduit directement à des radicaux P° .

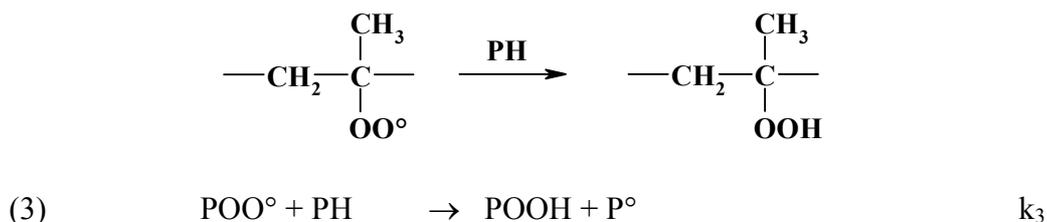
4.1.1.2 - Amorçage bimoléculaire ($\delta = 2$, $\alpha = 1$, $\beta = 1$)

La réaction unimoléculaire correspond à un cas simple de décomposition d'hydroperoxyde. Un autre cas est également possible :

Synthèse bibliographique



Cette réaction est très rapide. On considère que : $k_2 \sim 10^7\text{-}10^9 \text{ l.mol.s}^{-1}$ [60].



La cinétique d'arrachement d'hydrogène est gouvernée par l'énergie de la liaison C-H brisée, ce qui est illustré notamment par les travaux de Korcek *et al* [61] :

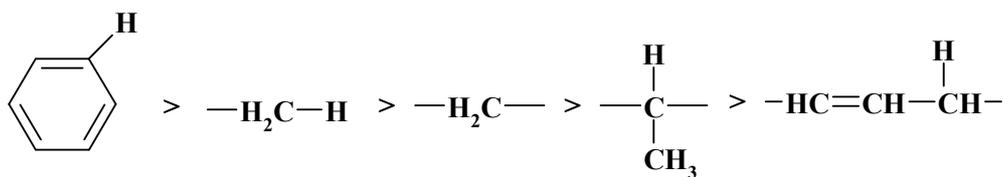
$$\log[k_p^{t\text{-ROO}^\bullet}(30^\circ\text{C})] = 15,4 - 0,2 \times D[\text{P-H}]$$

$$E_p^{t\text{-ROO}^\bullet} = 0,55 \times (D[\text{P-H}] - 62,5)$$

où :

- $k_p^{t\text{-ROO}^\bullet}$ ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) est la constante de vitesse de l'arrachement d'un hydrogène par un radical POO^\bullet .
- $D[\text{P-H}]$ (kcal.mol^{-1}) est l'énergie de liaison de la liaison C-H.
- $E_p^{t\text{-ROO}^\bullet}$ (kcal.mol^{-1}) est l'énergie d'activation de la réaction de propagation.

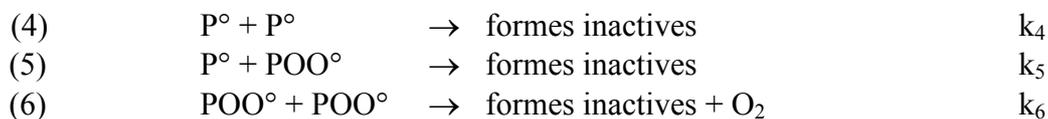
Cette relation permet de prévoir l'ordre de stabilité suivant :



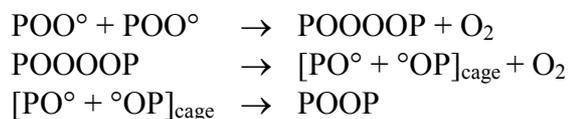
Ceci justifie que, dans le cas du PP, ce sont les hydrogènes portés par des carbones tertiaires qui sont majoritairement arrachés, et que les hydroperoxydes formés sont majoritairement tertiaires [48].

4.1.3 - Actes de terminaison

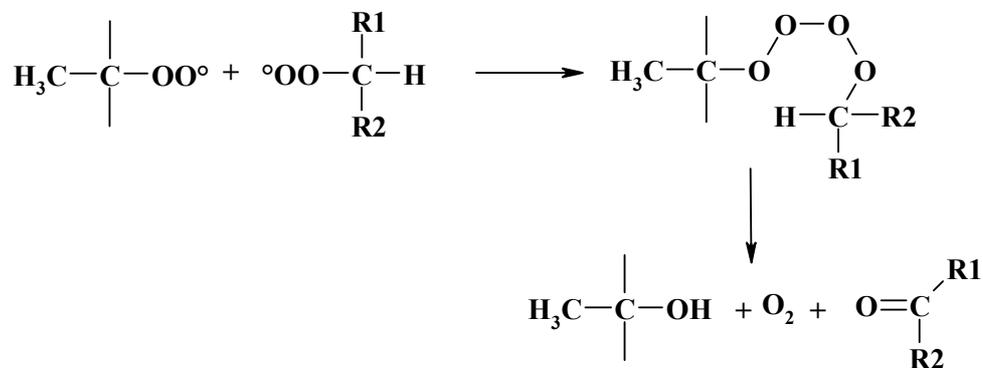
Pour un polymère non stabilisé, la terminaison peut avoir lieu *via* l'une des trois réactions suivantes :



La réaction $POO^\circ + POO^\circ$ reste sujette à controverse. Dans le cas du PP, on n'exclut pas la formation d'un dialkylperoxyde :



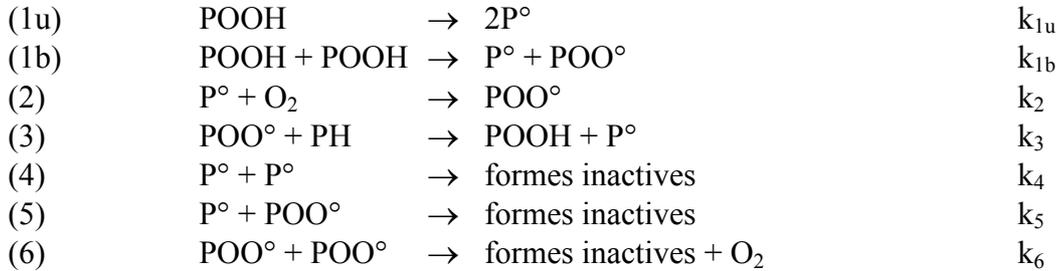
Récemment, cette réaction a été étudiée par Philippart *et al* [62], qui confirment un mécanisme ayant pour intermédiaire un tetroxyde POOOOP, composé instable dont la décomposition par mécanisme de Russel conduirait à un carbonyle et un alcool :



Cependant, si la preuve du passage par un tetroxyde semble irréfutable, l'obtention d'un alcool sous-entendrait l'existence de radicaux peroxy secondaires ou primaires en quantité non négligeable. La réaction de Russel, qui conduit à l'émission d'une chimiluminescence forte, est effectivement observée pour le PP [63]. Ceci montrerait l'importance des radicaux non tertiaires dans les réactions de terminaison, ce qui n'est pas inclus dans la modélisation cinétique sous sa forme actuelle.

4.1.4 - Conclusion

Le modèle est constitué des équations-bilans suivantes avec leurs constantes cinétiques associées :



Il est très proche du Schéma Standard d'Auto-Oxydation. La seule différence est que les actes d'amorçage sont attribués aux hydroperoxydes, alors que les modèles présents dans la littérature [31-34] considéraient la création de radicaux comme une seule étape :



de vitesse v_i constante, hypothèse absurde dans notre cas, comme on le verra plus loin.

Le modèle conduit aux bilans cinétiques suivants :

$$\frac{d[P^\circ]}{dt} = 2k_{1u}[POOH] + k_{1b}[POOH]^2 - k_2[P^\circ][O_2] + k_3[POO^\circ][PH] - 2k_4[P^\circ]^2 - k_5[P^\circ][POO^\circ] \quad (1)$$

$$\frac{d[POO^\circ]}{dt} = k_{1b}[POOH]^2 + k_2[P^\circ][O_2] - k_3[POO^\circ][PH] - k_5[P^\circ][POO^\circ] - 2k_6[POO^\circ]^2 \quad (2)$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_{1u}[POOH] - 2k_{1b}[POOH]^2 + k_3[POO^\circ][PH] \quad (3)$$

$$\frac{d[PH]}{dt} = -\gamma_{1u}k_{1u}[POOH] - \gamma_{1b}k_{1b}[POOH]^2 + k_3[POO^\circ][PH] \quad (4)$$

$$\frac{\partial[O_2]}{\partial t} = D_{O_2} \frac{\partial[O_2]}{\partial x^2} - k_2[P^\circ][O_2] + k_6[POO^\circ]^2 \quad (5)$$

Synthèse bibliographique

$$[O_2] = S_{O_2} \times P_{O_2}$$

où :

- D_{O_2} est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase amorphe ($m^2 \cdot s^{-1}$).
- S_{O_2} est le coefficient de solubilité de l'oxygène dans la phase amorphe ($mol \cdot l^{-1} \cdot Pa^{-1}$).
- P_{O_2} est la pression d'oxygène (Pa).
- k_i sont les constantes de vitesse ($l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ sauf k_{1u} en s^{-1}).
- $[](x, t)$ sont les concentrations des espèces réactives ($mol \cdot l^{-1}$).
- γ_{1u} et γ_{1b} sont les rendements en consommation de substrat par acte d'amorçage.

$$\text{A } t = 0, [P^\circ] = [POO^\circ] = 0 \quad \text{et} \quad [POOH] = [POOH]_0$$

La modélisation de l'oxydation du PP sans additif fait donc appel à sept constantes de vitesse, la condition initiale $[POOH]_0$ et deux paramètres physiques liés à la pénétration de l'oxygène dans la matrice : D_{O_2} et S_{O_2} .

Bien que ce modèle présente d'indéniables capacités prédictives [40-45], si l'on veut l'employer pour prédire la durée de vie des géotextiles, il faut au moins vérifier que :

① Le modèle simule l'effet de la pression d'oxygène. Modéliser l'oxydation radicalaire en chaîne implique de comprendre le rôle de la pression d'oxygène. Cette étape doit compléter les travaux entrepris sur la modélisation cinétique de l'oxydation, mais est également devenue nécessaire pour étudier la méthodologie du test d'évaluation de la résistance à l'oxydation des géotextiles dans lequel les échantillons sont exposés sous 5,0 MPa d'oxygène à 80°C [28].

② Une fois validé, le modèle peut être ensuite adapté à l'étude de formulations stabilisées. Pour cela, il importe de choisir un schéma de stabilisation, puis de déterminer les paramètres cinétiques nécessaires à la description complète de l'action des stabilisants.

4.2 - Effet de la pression d'oxygène

Celui-ci a fait l'objet de peu de travaux au cours des années précédentes [64,65,66,67], en comparaison avec l'effet de la température. D'un point de vue pratique, les résultats prouvent que l'élévation de pression d'oxygène est un moyen efficace d'accélérer l'oxydation du PP à température modérée, comme le montrent les résultats de Miller *et al* [68] donnés à la Figure I-7 :

Synthèse bibliographique

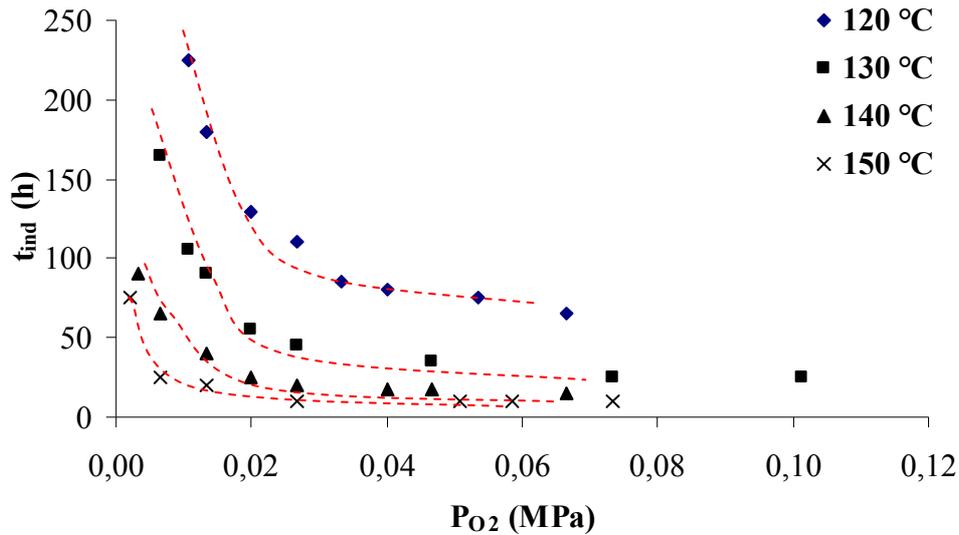


Figure I-7 : Effet de la pression d'oxygène sur la période d'induction [68].

La variation pseudo-hyperbolique des périodes d'induction avec la pression d'oxygène a également été observée par Boss et Chien [69]. Il semble aussi que l'importance de l'accélération par la pression d'oxygène diminue avec l'élévation de température : par exemple, en élevant la pression d'oxygène de 0,02 MPa à 0,07 MPa, on diminue la période d'induction d'un facteur 3 à 120°C, 2 à 130°C, et les périodes d'induction n'évoluent quasiment plus dans cette gamme de pressions d'oxygène à 150°C.

La vitesse maximale d'oxydation varie également de façon pseudo-hyperbolique avec la pression d'oxygène, d'après les résultats de Faulkner [70] donnés à la Figure I-8 :

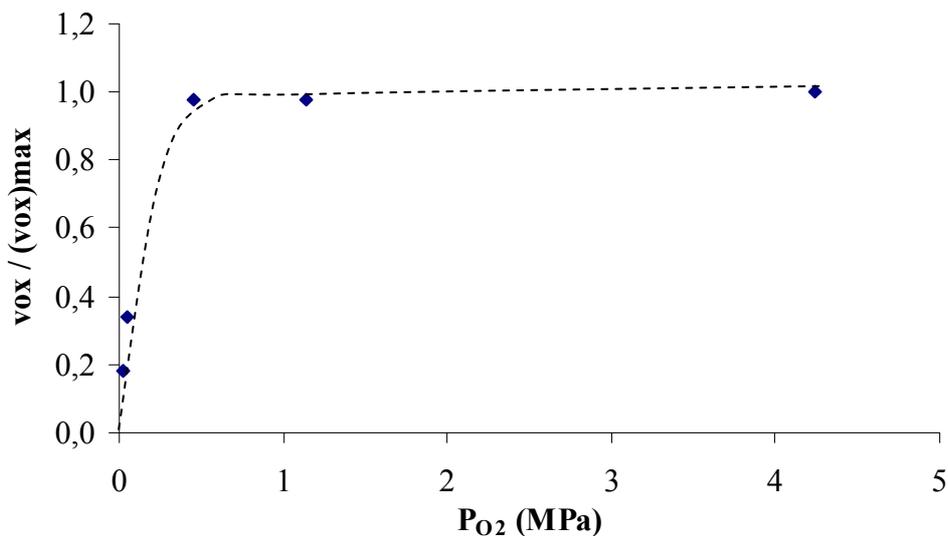


Figure I-8 : Effet de la pression d'oxygène sur la vitesse maximale d'oxydation [70].

Ces études menées sur le PP montrent que l'élévation de la pression d'oxygène permet d'accélérer sensiblement la cinétique d'oxydation (bien qu'elle ait été employée jusqu'à

Synthèse bibliographique

présent de manière empirique). En revanche, Gijnsman et Sampers [71] ont montré que l'accélération par élévation de la pression d'oxygène était négligeable dans le cas de la photo-oxydation du PE à basses températures, ce qui peut s'expliquer de deux manières différentes :

- Les cinétiques de photo-oxydation seraient moins sensibles à la concentration en oxygène. Gijnsman interprète le résultat par la très grande réactivité des complexes entre l'oxygène et le polymère. Ceux-ci seraient tellement réactifs qu'une élévation de pression d'oxygène n'aurait pas d'effet notable. Toutefois, si ces complexes ne jouaient un rôle décisif que dans l'amorçage, la vitesse d'oxydation serait constante, ce qui est loin d'être le cas.

- L'accélération due à l'élévation de la pression d'oxygène varie différemment avec la température pour le PE et le PP. Une résolution analytique du modèle conduit à [72] :

$$v_{OX} = v_{OXS} \frac{\beta[O_2]}{1 + \beta[O_2]}$$

On peut alors définir la concentration critique en oxygène à partir de laquelle la valeur de v_{OX} caractéristique du régime asymptotique v_{OXS} est quasiment atteinte :

$$[O_2]_C = 5\beta^{-1}$$

$$\beta^{-1} = \frac{k_3 k_5}{k_2 k_6} [PH]$$

Tout dépend donc de la différence entre $[O_2]_C$ et $[O_2]_S$, respectivement concentration d'oxygène critique dans le polymère et concentration sous pression atmosphérique :

- Si $[O_2]_C > [O_2]_S$ (cas du PP), il sera possible d'accélérer l'oxydation par augmentation de la pression d'oxygène.
- Si $[O_2]_C < [O_2]_S$ (cas du PE), l'oxydation, déjà en régime saturé sous pression atmosphérique, ne pourra pas être accélérée en augmentant la pression d'oxygène.

On peut noter que β dépend de la température, son énergie d'activation apparente dépendant de $E_2 + E_6 - E_3 - E_5$. L'effet de la pression dépend donc de la température.

Notre objectif étant de valider un modèle cinétique, montrer qu'il rend compte de l'influence de la pression d'oxygène et de l'influence de la température sur l'accélération par la pression d'oxygène constituerait un argument majeur en sa faveur. Ensuite, les géotextiles vieillissant dans des milieux moins oxygénés [14], prédire leur durée de vie nécessite d'employer un modèle intégrant la valeur de la pression d'oxygène comme variable d'entrée.

4.3 - Intervention des stabilisants

4.3.1 - Différentes stratégies de thermo-stabilisation

Pour des matériaux comme les polyoléfines (PE, PP...), les mécanismes présentés ci-dessus ont lieu même à des températures modérées. Par conséquent, l'utilisation, le stockage, et a fortiori la mise en œuvre ne peuvent être envisagés sans l'ajout de stabilisants. On peut schématiquement proposer deux méthodes de stabilisation :

① Diminuer la vitesse d'amorçage, donnée par : $v = k_1[\text{POOH}]$. Ceci revient à diminuer $[\text{POOH}]$. L'ajout de réducteurs d'hydroperoxydes (phosphites, sulfures) est donc fréquent.

② Augmenter la vitesse de terminaison : l'ajout d'anti-oxydants, qui convertissent les radicaux en formes inactives, augmente la proportion des réactions de disparition de radicaux (c'est-à-dire de terminaison). Deux types d'anti-oxydants sont rencontrés : les anti-oxydants phénoliques, qui captent les radicaux POO° , et les stabilisants à amines encombrées (Hindered Amine Light Stabilizers appelés HALS ou HAS), qui captent les radicaux P° et POO° .

Pour protéger le polymère au cours des différents stades de sa vie, on n'emploie pas un seul type de stabilisant, mais plutôt des combinaisons, car elles sont susceptibles de conduire à des effets synergiques [73], et également car chaque type d'additif a une activité optimale sur une plage de températures spécifique [74] :

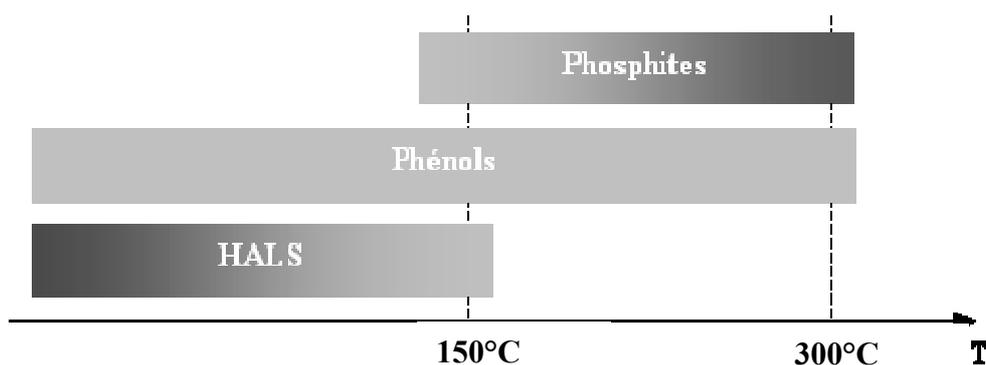


Figure I-9 : Evolution de l'efficacité des stabilisants avec la température [74].

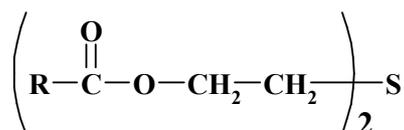
Ces trois familles de stabilisants vont être présentées plus en détail dans la partie suivante.

4.3.2 - Mécanismes de stabilisation

4.3.2.1 - Les réducteurs d'hydroperoxydes

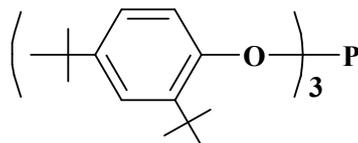
Il existe deux types de réducteurs d'hydroperoxydes :

① Les thioesters (ou sulfures)



② Les phosphites

Ce sont des composés de structure générique $(\text{Alk-O})_3\text{-P}$, Alk représentant un groupement alkyle. La molécule "phare" de cette famille est la di-tert-butylphénylphosphite :



Bien que peu étudiée en comparaison avec l'action des anti-oxydants phénoliques, l'action des phosphites a tout de même donné lieu à des controverses dans la littérature. Mentionnons d'abord que les phosphites sont réputés efficaces aux hautes températures, dans les conditions de mise en œuvre [74]. Ils ont cependant l'inconvénient d'être particulièrement sensibles à l'hydrolyse [75].

La plupart des auteurs s'accordent sur la réaction [76,77,78] :

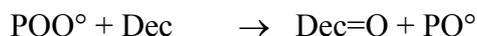


en notant Dec le réducteur d'hydroperoxydes.

Cependant, à hautes températures (typiquement de l'ordre des températures de mise en œuvre), certains auteurs estiment que la thermolyse des hydroperoxydes est nettement plus

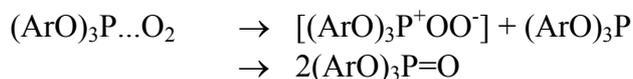
Synthèse bibliographique

rapide que la réaction (Dec). Or les phosphites ont tout de même une action stabilisatrice [79]. Leur efficacité à ces températures passerait donc par la capture de radicaux [76] :



Cependant, une analyse cinétique remet en question cette réaction : un POO° est converti en PO° , cinétiquement équivalent à un P° , et donc plus réactif que le POO° de départ. Cette réaction n'est donc pas stabilisante.

Outre cette réaction, on peut également citer la possible réaction avec l'oxygène. Selon Neri *et al* [80], elle n'aurait lieu qu'à des hautes températures (supérieures à 200°C), où elle serait même plus rapide que la réaction de propagation entre P° et O_2 . Dans le cas d'un phosphite $(\text{ArO})_3\text{P}$, son mécanisme serait proche de celui-ci :



Dans le cadre de la norme de vieillissement accéléré sous haute pression d'oxygène [28], la compétitivité de cette réaction pourrait être exacerbée, modifiant ainsi les cinétiques d'action des phosphites, ce qui pourrait alors conduire à surévaluer leur efficacité. L'action de l'oxygène sur les phosphites devra donc être discutée.

Finalement, pour des températures inférieures à celles de thermolyse des POOH (donc typiquement dans la gamme de températures d'utilisation des géotextiles), l'action des phosphites semble pouvoir être modélisée par la réaction suivante :

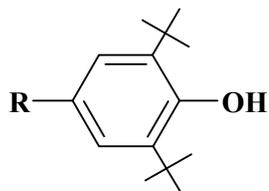


Les autres réactions proposées, ayant essentiellement lieu au cours de la mise en œuvre, devraient conduire à une diminution de $[\text{POOH}]_0$, puisqu'elles seraient compétitives avec les réactions de propagation.

4.3.2.2 - Les anti-oxydants phénoliques

Les anti-oxydants phénoliques sont des phénols encombrés, le plus souvent dérivés du 2,4 di-tert-butylphénol, de structure :

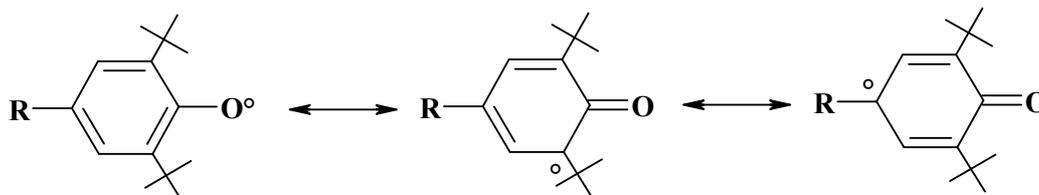
Synthèse bibliographique



Ce type de molécule possède un hydrogène labile facilement arrachable par une attaque radicalaire. Ceci permet de faire disparaître les POO° par une voie compétitive avec la réaction : $\text{POO}^\circ + \text{PH} \rightarrow \text{POOH} + \text{P}^\circ$, par :

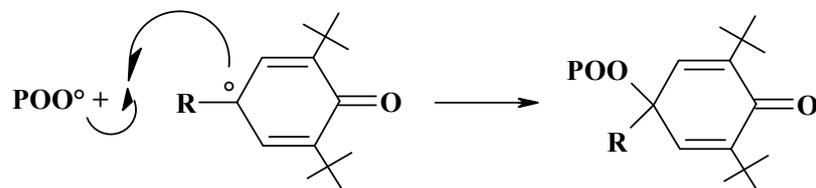


Le devenir du radical A° a été abordé par plusieurs spécialistes. A° est une forme stabilisée par mésomérie :



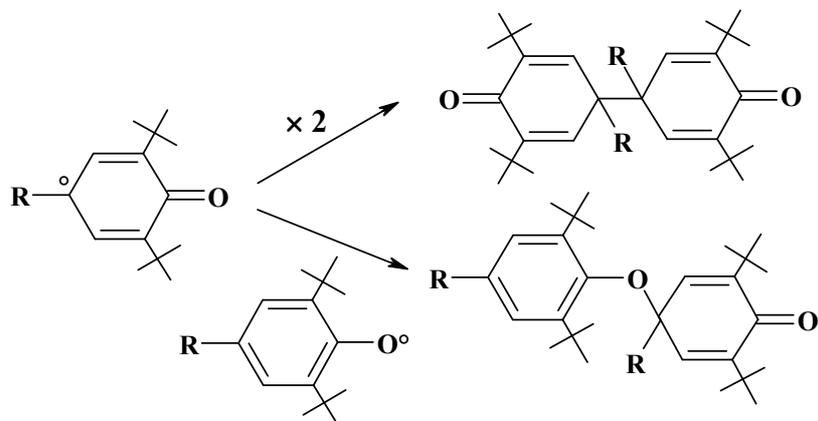
Aussi, A° ne réagit que pour donner des formes inertes ne propageant plus l'oxydation radicalaire. On peut par exemple citer [78,81,82,83,84,85] :

- La réaction avec un deuxième radical peroxy :

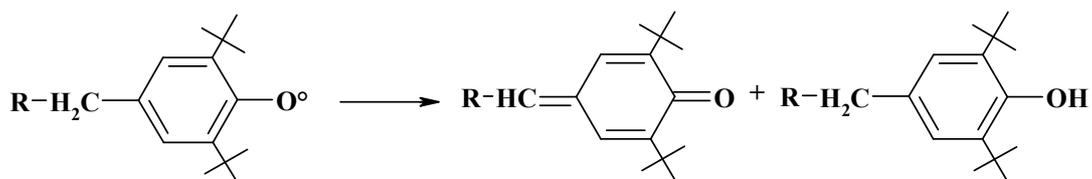


Synthèse bibliographique

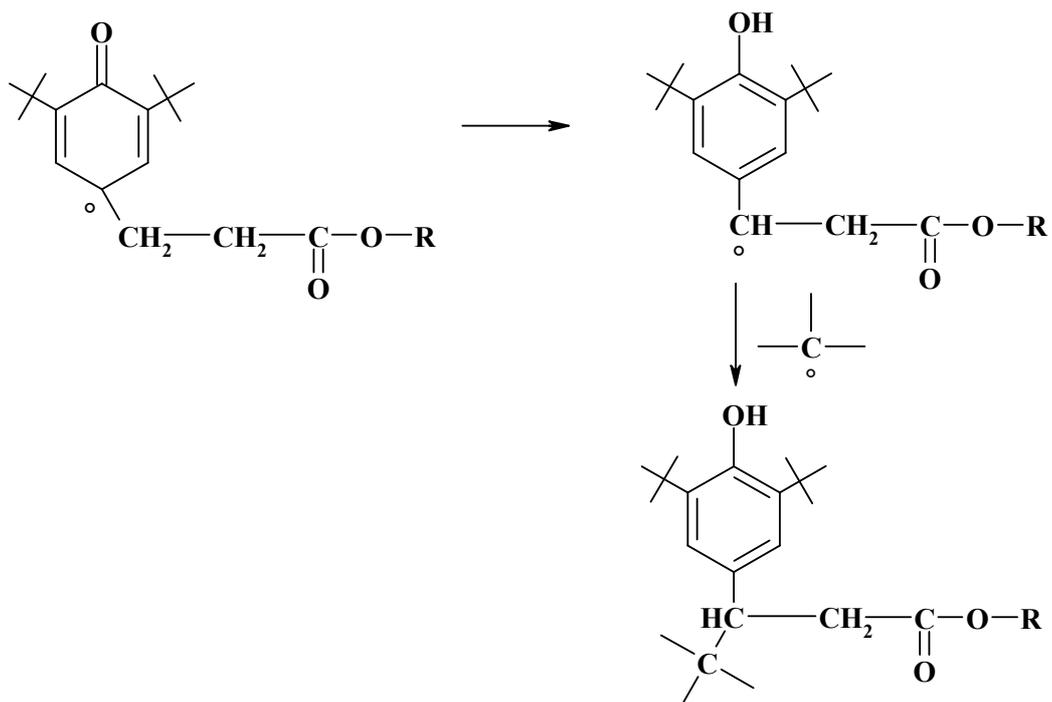
- Le couplage, pour lequel deux réactions peuvent être proposées :



- Les réactions de dismutation :



- Les réactions de greffage :



Synthèse bibliographique

On peut cependant remarquer que la plupart des réactions citées ont été mises en évidence en phase liquide. Si l'action des phénols sur les radicaux peroxy POO° est clairement établie, l'ensemble des réactions affectant les A° sont, elles, plus hypothétiques. Certains auteurs estiment même que A° est stable et ne donne lieu à aucune réaction supplémentaire [86]. Cette dernière possibilité semble fautive, la présence de radicaux phénoxy n'ayant pas été détectée par des techniques telles que la RPE. Selon Zweifel [85], les réactions des groupements A° dépendent de la nature du groupement R : l'encombrement dû au groupement *para* arbitre la compétition entre capture d'un deuxième POO° , dismutation et couplage.

Notons également que, selon Mar'in *et al* [87], l'hydrogène labile pourrait entraîner la formation d'un complexe avec les acides carboxyliques présents dans le matériau :

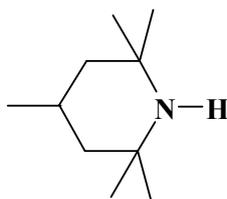


Les auteurs attribuent cet antagonisme aux acides carboxyliques introduits à "forte dose" en tant qu'agents de process (type acide stéarique), voire aux acides carboxyliques produits par le vieillissement. Ce dernier point semble sujet à caution : lorsque les acides carboxyliques apparaissent dans le matériau, les résultats de la littérature indiquent que la quasi-totalité des stabilisants ont été consommés [26,88]. Cette réaction n'a donc pas lieu d'être intégrée au modèle, à moins de travailler sur des systèmes contenant de l'acide stéarique.

En conclusion, si la réaction (S1) est unanimement acceptée, le devenir des radicaux phénoxy est, lui, sujet à caution. Aussi, inclure les anti-oxydants phénoliques au modèle nécessite au préalable de faire l'hypothèse d'un mécanisme d'intervention. Nous envisagerons un mécanisme (qui sera discuté) dans la partie du manuscrit dédiée à l'étude des matériaux stabilisés.

4.3.2.3 - Les HALS

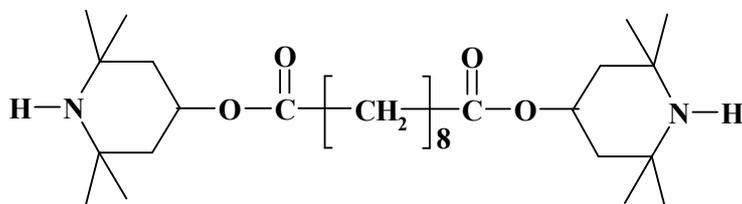
Les HALS sont des anti-oxydants redox régénératifs, par opposition aux anti-oxydants phénoliques qui sont dits sacrificiels. Ce sont des molécules portant des fonctions amines encombrées (d'où la dénomination HALS pour Hindered Amine Light Stabilizer) dérivées de la 2,2,6,6-tetraméthylpiperidine :



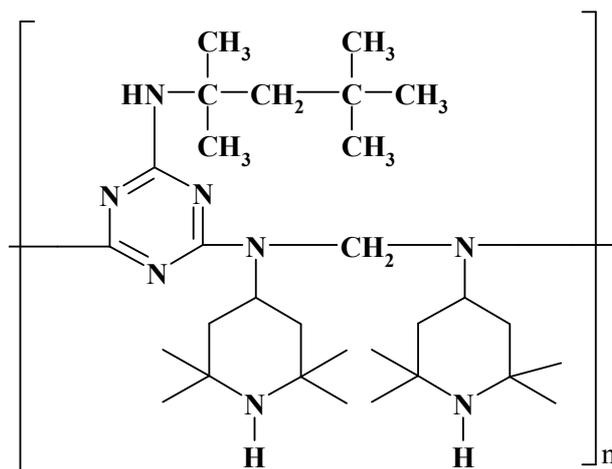
Synthèse bibliographique

Ils se divisent en deux catégories dont les propriétés physiques (diffusion, solubilité...) diffèrent nettement, variant de ce fait les stratégies de stabilisation du matériau :

- Les HALS monomères (de petite masse molaire). On peut par exemple citer :



- Les HALS oligomères, où les groupements pipéridines sont greffés sur des oligomères. Une des molécules les plus fréquemment employée est :

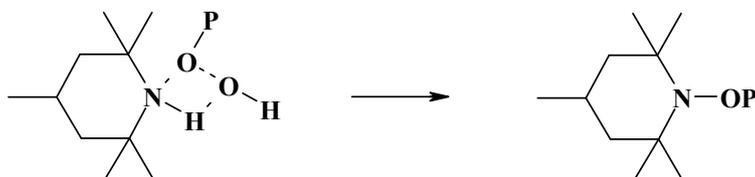


On a longtemps pensé que les HALS n'étaient efficaces que pour la photo-stabilisation, et que la thermo-stabilisation des polyoléfines n'était réalisable que par des ajouts de phénols ou de phosphites. Toutefois, ces conclusions s'appuyaient notamment sur le principe de caractérisation de l'action des stabilisants, à savoir l'extrapolation à la température de service des mesures d'OIT (Oxidation Induction Time) à l'état fondu, c'est-à-dire à des températures où l'efficacité des HALS est mal évaluée. L'efficacité des HALS oligomères en tant que thermo-stabilisants est désormais soutenue par de nombreux auteurs tels que Drake [77], Gijsman [89], et Gugumus [90].

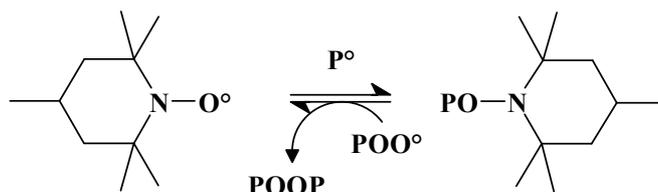
Il s'agit de stabilisants secondaires : leur action est initiée en oxydant le groupement amine N-H en groupement nitroxyl NO°. Plusieurs espèces oxydantes seraient susceptibles d'activer la fonction NH :

Synthèse bibliographique

- Les POO° [91].
- Les peracides [92].
- Les POOH : la génération du nitroxyl à partir d'un hydroperoxyde a par exemple été proposée par Sedlar *et al* [93] selon la réaction en cage suivante :



Selon Klemchuk *et al* [94], cette réaction serait beaucoup trop lente pour expliquer à elle seule l'inhibition de l'oxydation par les HALS. Dans la grande majorité des articles disponibles, l'action des HALS est expliquée par la conversion des radicaux P° et POO° en formes inactives *via* le mécanisme de terminaison suivant attribué à Denisov [95] :

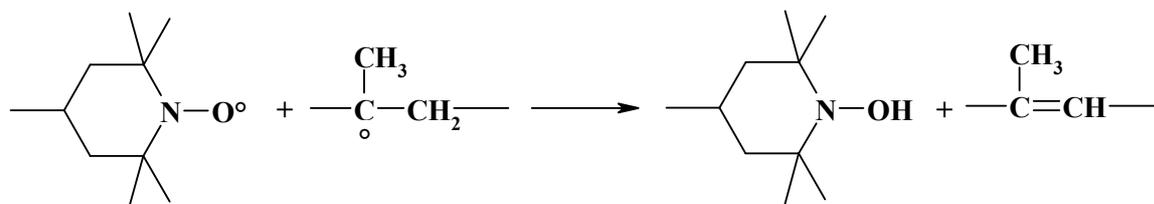


Ce mécanisme explique le grand pouvoir inhibant des HALS, puisque ceux-ci peuvent convertir plusieurs formes radicalaires actives en formes stables, à l'inverse des anti-oxydants sacrificiels (phénoliques) qui ne peuvent bloquer qu'un voire deux radicaux POO° .

D'un point de vue cinétique, leur efficacité est due à la très grande vitesse de réaction entre NO° et P° , dont la constante de vitesse est comprise entre $10^9 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 25°C sur des radicaux alkyls primaires [96] et $10^8 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ sur des radicaux alkyls tertiaires (ces estimations ayant été réalisées sur des composés modèles). La stabilisation par les radicaux nitroxyls serait donc particulièrement intéressante, puisqu'elle serait compétitive avec la réaction entre P° et O_2 [97].

En vieillissement thermique, la stabilisation par les radicaux nitroxyls s'expliquerait également par la réaction de dismutation avec les radicaux alkyls pour donner des alkoxyamines NOH et des composés insaturés, plus stables que les alkyls de départ [98,99] :

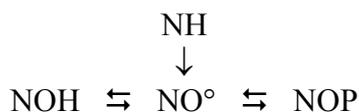
Synthèse bibliographique



Le groupement NOH serait ensuite régénéré en nitroxyl *via* diverses réactions, reportées notamment par Pospíšil et Nešpůrek [78] :



D'autres réactions ont été proposées, impliquant des radicaux N° [100], ou conférant au HALS de départ des propriétés de désactivation des complexes à transfert de charge PP:::O₂ initiateurs de l'oxydation [101]. On peut néanmoins considérer qu'elles ne remettent pas en cause le rôle central du cycle NO°/NOP, et que le cycle global peut se résumer sous la forme :



Cependant, en l'absence d'un consensus général sur les mécanismes, toute modélisation serait fondée sur des choix arbitraires difficiles à justifier. L'analyse cinétique des HALS reste donc un sujet ouvert qui ne sera pas abordé dans ce travail.

4.3.3 - Paramètres permettant de décrire l'action des stabilisants

De très nombreux travaux ont porté sur le comportement de formulations à stabilisation contrôlée [27,102]. Ils ont permis d'apprécier l'influence de la température, de la concentration, ou de la nature du stabilisant sur la durabilité du PP. L'influence de la température sur l'oxydation d'hydrocarbures liquides (tétraline et décaline) stabilisés avec de l'Irganox 1010 a également été étudiée par Gijsman *et al* [89]. L'ensemble des résultats disponibles pour cet anti-oxydant est reporté sur la Figure I-10.

D'après les travaux de Gijsman, l'énergie d'activation apparente du processus est de l'ordre de 155 kJ.mol⁻¹, et est largement supérieure à celle donnée pour les processus d'oxydation de polyoléfines non stabilisées, à savoir 116 kJ.mol⁻¹ pour le PE [42], et 100 kJ.mol⁻¹ pour le PP [16]. Ceci, à notre connaissance, n'a jamais reçu d'explication convaincante. Cette tendance semble confirmée par l'étude de Gugumus portant sur l'influence de la température sur le comportement de PP contenant divers taux d'Irganox 1010.

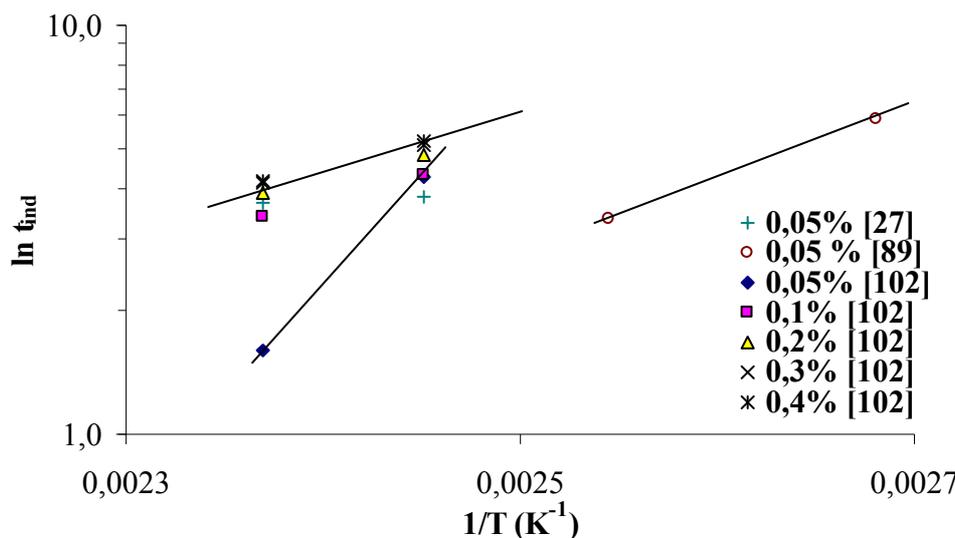
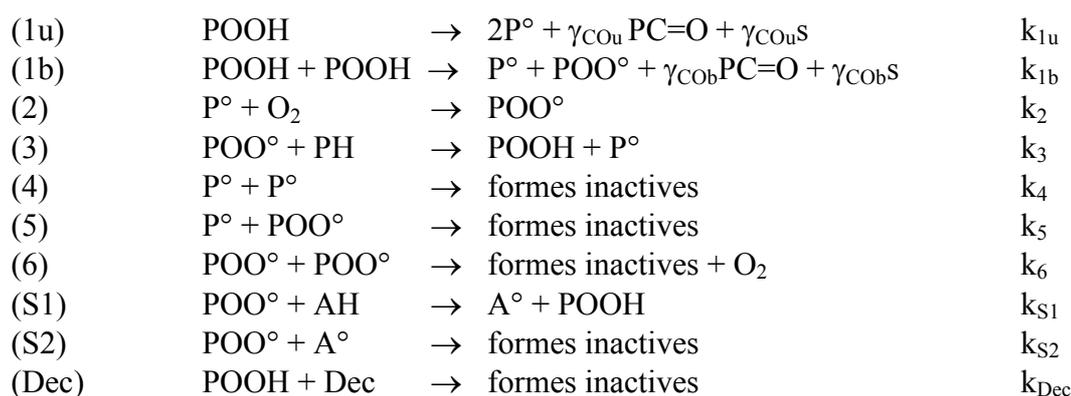


Figure I-10 : Périodes d'induction pour des films de PP ou de solutions d'hydrocarbures modèles contenant divers taux d'Irganox 1010.

Il est globalement assez difficile de dégager une tendance unique de ces résultats : on retrouve pour les plus faibles concentrations d'Irganox 1010 une énergie d'activation apparente assez élevée (environ $250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Un autre résultat assez surprenant est que l'énergie d'activation globale du processus évolue avec la concentration d'anti-oxydant. Il pourrait s'expliquer par l'influence des processus de diffusion sur la réactivité des phénols, point sur lequel nous reviendrons par la suite.

Expliquer ces résultats, et la complexité des phénomènes mis en jeu, ne semble ici aussi possible qu'en employant un modèle découplant l'effet de l'ensemble des paramètres. Pour un polymère stabilisé phénols (AH)-phosphites (Dec), le schéma s'écrit ainsi :



γ_{COu} et γ_{COb} étant les rendements en carbonyle par acte d'amorçage (pris égaux à 1).

Les bilans cinétiques sont les suivants :

Synthèse bibliographique

$$\frac{d[P^\circ]}{dt} = 2k_{1u}[POOH] + k_{1b}[POOH]^2 - k_2[P^\circ][O_2] + k_3[POO^\circ][PH] - 2k_4[P^\circ]^2 - k_5[P^\circ][POO^\circ]$$

$$\frac{d[POO^\circ]}{dt} = k_{1b}[POOH]^2 + k_2[P^\circ][O_2] - k_3[POO^\circ][PH] - k_5[P^\circ][POO^\circ] - 2k_6[POO^\circ]^2 - k_{s1}[AH][POO^\circ] - k_{s2}[A^\circ][POO^\circ]$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_{1u}[POOH] - 2k_{1b}[POOH]^2 + k_3[POO^\circ][PH] - k_{Dec}[Dec][POOH] + k_{s1}[AH][POO^\circ]$$

$$\frac{\partial[O_2]}{\partial t} = -k_2[P^\circ][O_2] + k_6[POO^\circ]^2 + D_{O_2} \frac{\partial^2[O_2]}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial[AH]}{\partial t} = -k_{s1}[AH][POO^\circ] + D_{AH} \frac{\partial^2[AH]}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial[A^\circ]}{\partial t} = k_{s1}[AH][POO^\circ] - k_{s2}[A^\circ][POO^\circ] + D_{AH} \frac{\partial^2[AH]}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial[Dec]}{\partial t} = -k_{Dec}[Dec][POOH] + D_{Dec} \frac{\partial^2[Dec]}{\partial x^2}$$

Outre la concentration en espèce cible (et donc la pertinence de l'ajout du stabilisant dans un mécanisme d'oxydation donné), l'efficacité d'un stabilisant dépend a priori d'au moins trois paramètres :

- Sa réactivité sur l'espèce cible, donnée par la constante de vitesse.
- Sa capacité à migrer vers les zones oxydées (l'effet réservoir), traduite par son coefficient de diffusion.
- La quantité maximale que l'on peut dissoudre, afin de constituer un réservoir de stabilisants dans la matrice, traduite par sa concentration à l'équilibre.

4.3.3.1 - Paramètres cinétiques de l'action des stabilisants

Pour les phosphites, il n'y a pas de valeur de paramètres cinétiques disponibles dans la littérature. Les phénols ont fait l'objet de plus d'études, en particulier les travaux de Denisov [95], au cours desquels plusieurs anti-oxydants phénoliques (différents par le substituant *para*, et donc par l'effet donneur de la liaison O-H) ont été étudiés. La constante k_{s1} a été évaluée. Les résultats sont reportés dans le Tableau I-1 :

Substituant <i>para</i>	T (K)	$k_{S1} \times 10^{-3}$ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
-CH ₃	388	5,6
-CH ₃	353	3,5
-OCH ₃	353	8,1
-OC ₄ H ₉	353	3,9
-C ₄ H ₉	353	3,2
-C ₆ H ₅	353	1,8
-Cl	353	2,7
2,6-di-tert-butyl-4-acétylphénol	353	0,55
2,6-di-tert-butyl-4-benzoylphénol	353	0,95
-CN	353	0,61
-CH(C ₆ H ₅) ₂	353	1,25

Tableau I-1 : Constantes de vitesse k_{S1} déterminées pour le PP.

Les résultats suggèrent que k_{S1} ne dépend que peu de la nature du substituant *para*, et que l'on a bien sûr :

$$k_{S1} \gg k_3$$

k_3 étant donné dans les travaux de Korcek *et al* [61], ou de Denisov [95] pour plusieurs familles de radicaux. Une autre étude réalisée sur des hydrocarbures modèles reprend la même conclusion, mais avec une plus grande amplitude sur les rapports k_{S1}/k_3 [103].

Toujours selon Denisov, l'énergie d'activation de la réaction (S1) serait de l'ordre de 25 kJ.mol⁻¹ pour l'Ionol (2,6 di-tert-butyl-4-méthylphénol). Pour les stabilisants à groupe *para* plus volumineux, aucune autre étude n'a été menée à notre connaissance en conditions "réelles" (stabilisants ajoutés au PP solide) sur les constantes de réaction des actes de stabilisation. En revanche, des études en phase liquide sur des systèmes modèles menées par Tsepalov *et al* [104] ont également permis d'estimer l'énergie d'activation E_{S1} , qui ne dépendrait pas non plus de la nature du substituant *para*, et serait de l'ordre de 30 kJ.mol⁻¹.

4.3.3.2 - Coefficient de diffusion

La diffusion des additifs au sein d'une matrice polymère est un phénomène complexe dans la mesure où la présence de l'espèce diffusante modifie les propriétés de la matrice d'accueil. Cependant, aux faibles concentrations (typiquement celles où la miscibilité est totale), on peut considérer que le phénomène obéit à la loi de Fick [105] :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Synthèse bibliographique

où :

- c est la concentration en stabilisant (mol.l^{-1}).
- x est une coordonnée spatiale (m).
- t est le temps (s).
- D est le coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), propre à chaque espèce migrante. On peut considérer que D obéit à la loi d'Arrhenius :

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_D}{RT}\right)$$

Quelques paramètres structuraux relatifs au polymère ou à l'additif vont être explicités :

- L'état morphologique du polymère (taux de cristallinité) et la mobilité de la phase amorphe (c'est-à-dire l'écart entre la température d'essai et la température de transition vitreuse T_g).
- La taille de la molécule diffusante : des fonctions polynomiales empiriques reliant le coefficient de diffusion D , la masse molaire de l'additif M et la température T ont par exemple été proposées pour le PE par Limm *et al* [106] :

$$\log D = \log D_0 - \alpha M^{1/2} - kM^{1/3}T^{-1}$$

- La flexibilité de la molécule : une molécule déformable s'accommodera plus facilement du volume libre offert par le polymère pour sa diffusion.
- La présence de charges, susceptible d'augmenter la tortuosité du parcours d'un additif au cours de sa migration, et ainsi de ralentir sa diffusion.
- La polarité du diffusant : celle-ci joue probablement un rôle, toutefois mal compris à l'heure actuelle.

4.3.3.3 - Miscibilité des additifs

La solubilité d'un additif au sein d'une matrice polymère est donnée par l'équation dérivée de la théorie de Flory-Huggins :

$$-\ln \phi_A = \frac{\Delta H_{fA}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{fA}}\right) + \phi_{\text{POLYMERE}} + \chi \phi_{\text{POLYMERE}}^2$$

Synthèse bibliographique

où :

- φ_A est la fraction volumique de l'additif dans le mélange.
- $\varphi_{\text{POLYMERE}}$ est la fraction volumique du polymère dans le mélange.
- χ est le paramètre d'interaction polymère-additif dépendant des paramètres de solubilité du polymère et de l'additif.
- ΔH_{fA} est l'enthalpie de fusion de l'additif ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- T_{fA} est la température de fusion de l'additif (K).

ΔH_{fA} et T_{fA} traduisent les forces de cohésion au sein du cristal d'additif. Plus celles-ci sont élevées, plus la dissolution de ce cristal au sein du polymère sera difficile (sauf en augmentant la température).

Les stabilisants sont des espèces intrinsèquement polaires, alors que le PP est apolaire. La solubilité des stabilisants est donc limitée, et va réduire leurs performances maximales [107]. On peut s'attendre à ce qu'à partir d'une certaine concentration, l'ajout d'une quantité supplémentaire de stabilisant ne présente pas l'efficacité escomptée.

Sur le plan pratique, la solubilité d'un additif a une influence majeure sur son efficacité. Par exemple, une étude de Moisan *et al* [108] relie, de manière tout à fait empirique, la persistance de l'additif (et son rôle protecteur) au rapport S^2/D . On peut observer que cette démarche n'est pas exempte de critiques, puisque l'efficacité d'un additif dépend avant tout de sa capacité à inhiber un mécanisme de dégradation chimique et à capter les produits-clés de ce mécanisme. Quoiqu'il en soit, en appliquant ce modèle à des HALS monomères (de petites dimensions moléculaires) et oligomères (greffés sur des oligomères alkyls, et présentant de ce fait une solubilité largement supérieure), Malik *et al* [109] concluent que pour ces additifs, la solubilité est tout de même le paramètre primordial.

5 - CONCLUSION ET STRATEGIE D'ETUDE

Au cours de cette synthèse bibliographique, on a montré que les méthodes empiriques ne sont pas adaptées à la prédiction du comportement à long terme des géotextiles. L'approche idéale doit permettre d'évaluer l'influence sur l'évolution de la structure chimique de paramètres externes tels que la pression d'oxygène, la température, et le milieu aqueux environnant, ainsi que de paramètres internes tels que la formulation et l'état du polymère après sa mise en œuvre. Ces objectifs semblent atteignables en complétant le modèle en Boucle Fermée. L'étude va donc se dérouler de la façon suivante :

① Etude de l'influence de la température et de la pression sur l'oxydation du PP pur

Dans un premier temps, l'oxydation du PP pur sera étudiée sous plusieurs pressions d'oxygène à une température donnée. Ces expériences permettront de calculer les constantes cinétiques du modèle. En rééditant les mêmes essais à plusieurs températures, l'énergie d'activation de chaque constante de vitesse sera ensuite estimée.

② Etude de l'action des stabilisants

L'action de différents stabilisants sera alors intégrée au schéma. Le comportement de formulations modèles sera étudié sous plusieurs conditions de vieillissement (températures et pressions d'oxygène). Plusieurs familles seront étudiées séparément. Il faudra ici aussi évaluer les valeurs des paramètres cinétiques des réactions stabilisation.

③ Etude de l'action du milieu environnant

Cette partie de l'étude doit mettre en lumière les principales modifications de la cinétique d'oxydation attribuables à la présence d'une phase aqueuse au contact des géotextiles. Ces différences de mécanisme permettront alors de déduire la façon dont le modèle doit être complété pour décrire correctement l'oxydation de matériaux vieillissant au contact d'un milieu aqueux.

PARTIE 2 : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1 - PRESENTATION DES MATERIAUX ETUDIES.....	48
1.1 - Fibres stabilisées	48
1.2 - Films purifiés	48
1.3 - Films à stabilisation contrôlée	49
2 - ESSAIS DE VIEILLISSEMENT.....	49
2.1 - Vieillissement en étuve	49
2.2 - Vieillissement sous pression d'oxygène.....	49
3 - METHODES DE SUIVI DU VIEILLISSEMENT	50
3.1 - Evolution de la structure chimique	50
3.1.1 - Analyse des hydroperoxydes	50
3.1.1.1 - Infra-Rouge à Transformée de Fourier	51
3.1.1.2 - InfraRouge avec dérivation des POOH par traitements gazeux	52
3.1.1.3 - Dosages par méthodes colorimétriques	53
3.1.1.4 - DSC Modulée.....	55
3.1.1.5 - Comparaison des résultats fournis par les différentes techniques.....	57
3.1.2 - Détection des carbonyles par IRTF.....	64
3.2 - Détection des additifs.....	66
3.2.1 - Analyse thermique sous oxygène.....	66
3.2.1.1 - Détection des anti-oxydants phénoliques.....	66
3.2.1.2 - Détection des phosphites.....	67
3.2.2 - InfraRouge à Tranformée de Fourier	67
3.3 - Microscopie Electronique à Balayage	68
3.4 - Caractérisation mécanique	68

1 - PRESENTATION DES MATERIAUX ETUDIES

1.1 - Fibres stabilisées

Il s'agit de fibres de polypropylène isotactique, fournies par Bidim Geosynthetics, d'un diamètre d'environ 30 μm . Trois types de fibres de PP ont été étudiés :

- Fibres «As Recieved» (notées par la suite AR) : ces fibres contiennent une stabilisation de mise en œuvre. Les analyses UV réalisées sur des films obtenus par pressage à chaud de fibres révèlent une bande d'absorption à 280 nm, caractéristique de la présence d'anti-oxydants phénoliques. La présence de réducteurs d'hydroperoxydes de type phosphites, susceptibles de conduire à une synergie, n'est pas exclue [73]. L'enthalpie de fusion mesurée par DSC sous azote est proche de 85 J.g^{-1} , correspondant à un taux de cristallinité proche de 45%.
- Fibres "0,75%" et "3%" : il s'agit de fibres sur-stabilisées avec 0,75% et 3% au moyen de HALS. Les analyses InfraRouge effectuées sur des films réalisés par pressage à chaud de fibres révèlent une bande d'absorption à 1550 cm^{-1} caractéristique de HALS oligomères triaziniques, dont un exemple de structure est donné page 38.

1.2 - Films purifiés

Les films (d'épaisseur égale à environ 70 μm) ont été obtenus en pressant les fibres AR sous 15 MPa à 180°C pendant 30 secondes, avec 30 secondes préalables de temps d'approche. L'extraction a ensuite permis de débarrasser les films des additifs (phénols et phosphites) afin d'obtenir des films de PP pur. Les films ont été purifiés à reflux pendant 48 heures dans un mélange ternaire hexane:éthanol:chloroforme (4:1:1) puis séchés sous vide à 40°C [92]. Dans ces conditions, la pré-oxydation des échantillons a donc été limitée (les matériaux ont été mis en œuvre avec les stabilisants puis extraits, et donc mieux protégés que s'ils avaient été d'abord extraits puis pressés). L'enthalpie de fusion mesurée par DSC sous azote est proche de 65 J.g^{-1} , ce qui correspond à un taux de cristallinité proche de 35%.

1.3 - Films à stabilisation contrôlée

Afin d'étudier spécifiquement l'action de chaque famille d'additif, des films ne contenant qu'un seul stabilisant en concentration connue ont été réalisés de la façon suivante :

- **Obtention de billes de PP pur** : Le protocole expérimental a été adapté de modes opératoires publiés [110,111] : les fibres AR ont été mélangées à du 1,2-dichlorobenzène dont la température d'ébullition est proche de 160°C. Le PP se dissout dans le solvant porté à reflux. La solution obtenue est ensuite filtrée sous vide afin d'éliminer les impuretés. L'ajout de méthanol au goutte à goutte sous agitation entraîne la précipitation sélective du polymère pur, les additifs restant en solution dans le binaire dichlorobenzène-méthanol. Le PP pur est ensuite filtré et rincé à l'éthanol. 1,5 g de PP ont été utilisés pour 300 ml de dichlorobenzène.
- **Ajout de stabilisants** : Afin de garantir une bonne homogénéité, le stabilisant a été dissous dans du THF ou du chloroforme, et déposé au goutte à goutte sur les billes de PP sous un léger courant d'azote afin d'évaporer rapidement le solvant. Les billes ont ensuite été pressées à chaud, dans les conditions données page 48, les films étant ici aussi d'épaisseur environ égale à 70 µm.

2 - ESSAIS DE VIEILLISSEMENT

2.1 - Vieillissement en étuve

Les essais ont été effectués en étuves ventilées aux températures 50, 60, 80, 100 et 130°C, les échantillons étant placés dans des coupelles en aluminium.

2.2 - Vieillissement sous pression d'oxygène

Les échantillons ont été exposés sous des pressions d'oxygène inférieures ou égales à 5,0 MPa, dans des autoclaves dont l'équilibre thermique a été assuré en les plaçant dans des bains d'huile 24 heures avant le début de l'essai. Trois types de milieux ont été étudiés :

Matériaux et techniques expérimentales

- Milieu sec : seulement de l'oxygène.
- Milieu aqueux : eau distillée (pH=6).
- Milieu aqueux alcalin : solution de NaHCO_3 à $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ ajustée à $\text{pH} = 10$ à 20°C avec une solution de NaOH $1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ [28].

Lors des essais en milieu aqueux, 24 heures supplémentaires ont été laissées pour atteindre l'équilibre de solubilisation de l'oxygène dans l'eau. Afin de limiter l'appauvrissement du milieu en oxygène, l'ouverture des autoclaves a duré au plus 2 minutes, en espaçant autant que possible les échéances de prélèvement.

3 - METHODES DE SUIVI DU VIEILLISSEMENT

3.1 - Evolution de la structure chimique

Un bref rappel théorique et/ou bibliographique sera donné pour chaque technique, afin de justifier le choix des conditions opératoires.

3.1.1 - Analyse des hydroperoxydes

Le rôle clé des hydroperoxydes dans la cinétique d'oxydation est unanimement accepté dans le champ de la discipline. Il existe une grande variété d'hydroperoxydes, parmi lesquels on peut par exemple distinguer :

- Les POOH primaires, secondaires ou tertiaires [48].
- Les POOH participant à une liaison hydrogène avec un groupe polaire avoisinant (par exemple un carbonyle).
- Les séquences de POOH tertiaires [112,113].
- Les peracides P-CO-OOH [47].

D'autre part, leur étude peut rencontrer les complications suivantes :

- La répartition hétérogène des POOH à l'échelle macroscopique [114,115,116].
- Les possibles interférences avec les dialkylperoxydes (POOP).

Cette diversité explique, en partie, l'existence de résultats sensiblement différents dans la littérature. L'analyse des POOH est compliquée notamment parcequ'il est difficile de doser des espèces thermiquement instables dans un polymère tel que le PP que l'on ne peut dissoudre qu'à hautes températures. Dans cette partie, un bref rappel des avantages et des limites des techniques disponibles sera fait de sorte à justifier le choix des méthodes analytiques que nous avons employées. Une corrélation entre les techniques de dosage direct (InfraRouge, méthodes colorimétriques) et l'analyse thermique sera ensuite proposée.

3.1.1.1 - Infra-Rouge à Transformée de Fourier

Les spectres InfraRouge ont été réalisés avec un spectromètre Nicolet Impact 400 piloté par le logiciel d'acquisition Omnic 3.1, par une accumulation de 32 balayages à la résolution de 4 cm^{-1} . L'apparition des fonctions hydroxyles conduit à un massif, dont un exemple est présenté sur la Figure II-1 dans le cas d'un vieillissement à 130°C sous pression atmosphérique.

Ce massif est constitué de diverses espèces correspondant à des hydroxyles liés par liaison hydrogène. Il est impossible de distinguer les alcools des hydroperoxydes, les dimères O-H...O-H des oligomères supérieurs, dont la fréquence devrait augmenter avec le nombre de O-H liés, et des espèces mixtes (alcools, hydroperoxydes, cétones, etc...), sauf éventuellement après dérivatisation chimique. Pour déterminer la quantité globale de groupements O-H, nous avons appliqué la loi de Beer-Lambert au maximum d'absorbance :

$$\Delta[\text{OH}] = \frac{\Delta\text{DO}_{3410}}{\varepsilon_{3410} \cdot d \cdot l}$$

où :

- $\Delta[\text{OH}]$ représente la concentration en groupements hydroxyles (en mol.kg^{-1}).
- l est l'épaisseur de l'échantillon (en cm).
- d est la densité du PP, prise égale à $0,90 \text{ kg.l}^{-1}$.
- ε_{3410} représente le coefficient d'extinction molaire, dont les valeurs reportées sont comprises entre $70 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [117] à $90 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [118]. Nous avons choisi : $\varepsilon_{3410} = 70 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

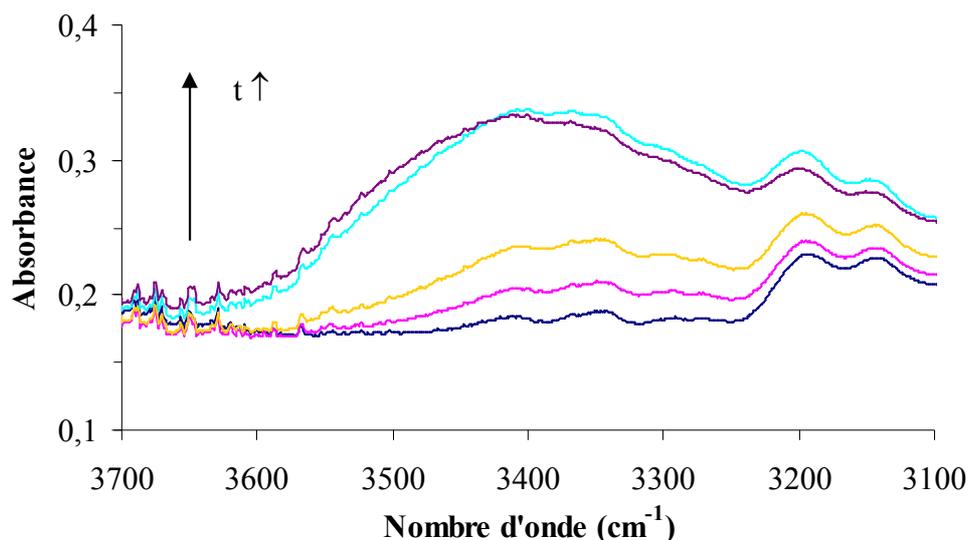


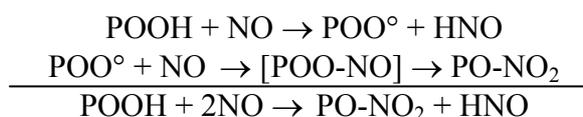
Figure II-1 : Accumulation d'hydroxyles au cours de l'oxydation.

Cependant, le dosage direct est compliqué par la présence de bandes d'absorption dues aux alcools ou aux acides carboxyliques. Afin de mieux évaluer la quantité de POOH intervenant dans la cinétique, des techniques de dérivation chimique constituent un recours possible car elles permettent de découpler les signaux des différentes espèces hydroxylées.

3.1.1.2 - InfraRouge avec dérivation des POOH par traitements gazeux

① Traitement par le monoxyde d'azote NO

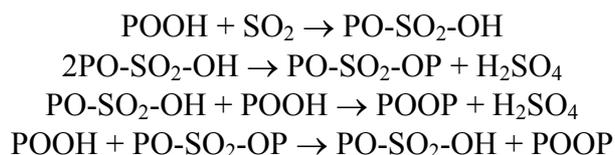
La réaction entre NO et POOH est donnée par les équations [48,119] :



Les nitrates créés, aisément identifiables par InfraRouge, permettent de distinguer de façon satisfaisante les POOH formés (primaire, secondaire, tertiaire) d'un point de vue qualitatif, mais ne permettent pas un dosage précis : la réaction n'est jugée quantitative que pour de modestes taux de conversion [120]. D'autres traitements doivent donc être envisagés.

② Traitement par le dioxyde de soufre SO₂

La réaction entre les hydroperoxydes et le dioxyde de soufre SO₂ est donnée par les équations suivantes [118,120,121] :



Les PO-SO₂-OH ont une bande d'absorption InfraRouge caractéristique à 1195 cm⁻¹, mais sur laquelle il est difficile de se baser, celle-ci étant masquée par le signal de H₂SO₄ [118]. Pour pallier cet inconvénient, Gardette et Lemaire [121] proposent une alternative en mesurant la diminution du signal dû aux espèces hydroxyles, la différence conduisant à la concentration en POOH. On peut néanmoins remarquer qu'il est requis de bien connaître la valeur de ε₃₄₁₀ sur laquelle des incertitudes existent [117,118].

③ Conclusion et mode opératoire

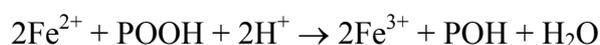
Parmi les différents traitements gazeux existants, celui au SO₂ semble plus adapté à notre étude : en effet, il permet de mesurer, certes un peu approximativement, une large gamme de taux d'hydroperoxydation, à l'inverse des traitements au NO.

Les conditions opératoires ont été les suivantes : la réaction avec SO₂ a été réalisée en plaçant pendant 24 h le PP oxydé dans du HCl (à 35% fourni par VWR - qualité analytique - 40ml) contenant du Na₂SO₃ afin de libérer du SO₂. Environ 100 mg de Na₂SO₃ ont été employés pour 100 mg de PP. Après le traitement, les échantillons ont été rincés à l'eau distillée puis séchés sous vide.

3.1.1.3 - Dosages par méthodes colorimétriques

① Dosage par les ions ferreux Fe²⁺

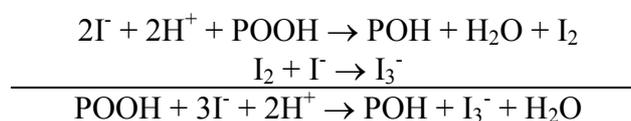
Il s'agit de la réduction des POOH par les ions ferreux [119-121] :



Cette méthode offre l'avantage de ne pas nécessiter de chauffage et donc de limiter la thermolyse. Seuls les peroxydes aisément réduits tels que POOH, les peracides, et les diacylperoxydes sont dosés. Cependant, une solubilisation totale du polymère, difficile à obtenir pour le PP, est nécessaire : Carlsson et Lacoste [119], après des tentatives en gonflant le PP avec du benzène, concluent que la méthode sous-estime [POOH] en raison du manque d'accessibilité des réactifs. Une autre critique formulée notamment par Amin *et al* [122] porte sur le mode de détection : celui-ci est basé sur la complexation du Fe²⁺ n'ayant pas réagi par la phénanthroline, ou du Fe³⁺ formé par des thiocyanates. Ces complexes sont dosés par UV, mais à des longueurs d'onde où ils seraient instables.

② Dosages iodométriques

Il s'agit de la réaction entre les ions iodures Γ^- et la liaison O-O des hydroperoxydes dans un milieu acidifié [119-123] :



Les ions triiodures I_3^- formés peuvent être dosés par du thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, méthode employée par Ashimsky [41], ou Kardash-Strochkova *et al* [124]. Cependant, ce type de détection implique une étape supplémentaire (et donc une incertitude supplémentaire). Les I_3^- absorbant à 355 nm, ils peuvent être dosés directement par UV avec le coefficient d'extinction molaire : $\varepsilon = 25\,000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Selon Carlsson *et al* [119], cette technique ne dose que les hydroperoxydes modèles ou macromoléculaires, et les dialkylperoxydes ne réagissent pas avec l'iodure. Cependant, les dialkylperoxydes peuvent être également dosés par iodométrie, moyennant l'emploi d'un milieu acide plus fort. Par exemple dans le PE, un dosage dans l'acide acétique conduit à la concentration en POOH [125,126], et un dosage en présence d'un acide fort tel que HCl permet de calculer la concentration totale en espèce peroxydiques POOH + POOP [127].

③ Solvants employés pour les méthodes colorimétriques

Soit le polymère est dissous dans le solvant, soit le réactif diffuse. Pour le PP, qui est un polymère semi-cristallin, la dissolution est difficile à réaliser. Il faut donc employer un solvant qui gonfle la phase amorphe, par exemple le benzène, le xylène, le chloroforme, le toluène, et l'isopropanol [120].

④ Conclusion et mode opératoire

Les dosages iodométriques semblent bien adaptés au PP, et ont déjà été employés par de nombreux auteurs [41,46-48,50,119-127]. Cette technique est particulièrement bien adaptée aux POOH stables jusqu'à 80°C [121]. Une critique récurrente des différentes techniques de dosage concerne leur caractère plus ou moins quantitatif. A ce titre, on préconise souvent de réaliser les dosages dans l'obscurité, ou à froid, afin de limiter la thermo- et la photolyse des POOH en cours d'analyse.

Le mode opératoire suivant a été employé : les échantillons, de masse proche de 10 mg, ont été placés dans 7 ml d'un mélange 10:1 d'isopropanol (fourni par Fisher Scientific - qualité analytique) et d'acide acétique (fourni par VWR - qualité analytique). Aussitôt le

Matériaux et techniques expérimentales

point d'ébullition du mélange atteint, 2 ml de solution saturée de NaI dans de l'isopropanol ont été ajoutés par le haut du réfrigérant. Après 30 minutes de réaction dans des ballons protégés de la lumière, la solution a été refroidie, puis diluée à 100 ml avec de l'eau distillée. L'absorption UV a ensuite été lue avec un "blanc" (même mélange sans le polymère) comme référence, dans des cuves de 1,0 mm d'épaisseur. Le spectromètre UV employé est un SP8-400 UV-visible (Pye Unicam).

Les I_3^- , produits en quantité égale aux POOH consommés, ont été détectés par leur absorption UV à 355 nm. La concentration en POOH a été déterminée par la formule :

$$[\text{POOH}] = 4000 \cdot \frac{\Delta \text{DO}_{355}}{m_0}$$

où :

- [POOH] est la concentration en POOH dans le polymère ($\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$).
- m_0 est la masse de polymère employée pour l'analyse (mg).

Il a été vérifié que l'iodure n'était pas le réactif limitant. Dans ces conditions, pour les POOH du PP ou des hydroperoxydes modèles, la réaction est jugée quantitative [41].

3.1.1.4 - DSC Modulée

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) est un outil couramment employé pour caractériser les transformations physico-chimiques des polymères telles que la fusion, la transition vitreuse, ou des réactions chimiques telle que la réticulation d'un polymère thermodurcissable par exemple. Dans cette approche, la différence de température entre un échantillon et une référence inerte est mesurée et convertie en flux de chaleur. L'évolution du flux de chaleur en fonction de la température est caractéristique des transitions subies par le polymère.

Pour doser les POOH, cette technique a récemment été employée par Ouldmetidji *et al* [128] dans le cas du polystyrène et d'élastomères, et par Malléol *et al* [129] pour des huiles. Pour ces matériaux, les thermogrammes présentent un exotherme compris entre 100 et 200°C attribué à la thermolyse des peroxydes. Les avantages de la DSC sont évidents : elle est facile à mettre en œuvre, et est quantitative, car on ne sous-estime pas la concentration en hydroperoxydes à cause de problèmes d'accessibilité des réactifs (à l'inverse des méthodes colorimétriques) ou de décomposition thermique partielle des POOH. L'exothermicité de la thermolyse garantit une grande sensibilité des mesures. Aucune application de cette technique n'a cependant été proposée pour le PP, sans doute en raison de la superposition de la fusion ($T_f \sim 165^\circ\text{C}$) et de l'exotherme lié aux peroxydes.

Matériaux et techniques expérimentales

L'analyse thermique modulée (MDSC) offre une possibilité de dosage. Son principe est de soumettre l'échantillon à une rampe de température sinusoïdale [130] :

$$T(t) = T_0 + a \cdot t + b \cdot \cos 2\pi t/\tau$$

où :

- a est la pente en température ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$).
- b est l'amplitude de la modulation ($^{\circ}\text{C}$).
- τ est la période de la modulation (s).

Le signal mesuré peut alors être décomposé en deux parties :

$$\frac{dH}{dt} = c_p \cdot \frac{dT}{dt} + f(t, T)$$

où :

- $c_p \cdot \frac{dT}{dt}$ est la partie Reversible (Rev) correspondant aux phénomènes réversibles (T_g , fusion).
- $f(t, T)$ est la partie Non Reversible (Non Rev) correspondant aux réactions irréversibles (réactions chimiques, évaporation de solvant, perte de masse, réticulation ...), et permet ici d'accéder à la chaleur de décomposition des peroxydes.

La déconvolution du signal mesuré en deux composantes peut contribuer à la résolution du problème, à condition de suffisamment séparer fusion et thermolyse des POOH. Xu *et al* [131] notent que séparer deux événements thermiques est difficile, et optimisable en diminuant la période autant que possible. Même si la composante Non Rev contient une partie de la fusion (en particulier dans le cas d'échantillons peu oxydés, car il est difficile de découpler des événements thermiques dans une plage étroite de températures), l'erreur commise sera évaluée en comparant les valeurs d'enthalpies Non Rev aux résultats des dosages iodométriques, pour conclure sur la fiabilité des dosages d'hydroperoxydes par DSC.

Selon les recommandations du constructeur et des travaux publiés [132,133,134], la déconvolution est optimisée en travaillant en mode "heat only" (la température augmente toujours malgré la modulation), à la condition qu'au moins 5 cycles de modulation de température soient réalisés dans la plage de températures où les phénomènes ont lieu. La fusion du PP s'étalant sur une plage de 15°C environ, et la rampe ayant été choisie égale à $3,0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, la période a été fixée à 50 s. L'amplitude ($0,318^{\circ}\text{C}$) a alors été déterminée par une table double entrée en fonction des valeurs de la rampe et de la période. Les essais ont été réalisés avec un appareil MDSC Q100 (TA Instruments) sous un flux d'azote de $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Des échantillons de masse de l'ordre de 5-10 mg, placés dans des coupelles serties en aluminium, ont été chauffés de 0 à 280°C avec ces paramètres de modulation.

3.1.1.5 - Comparaison des résultats fournis par les différentes techniques

① InfraRouge à Transformée de Fourier

Les différences apparues suite à des traitements au SO₂ sur les spectres InfraRouge de films de PP oxydés sous 5,0 MPa d'O₂ à 80°C sont données sur la Figure II-2.

Une légère différence apparaît dans le domaine des liaisons carbonyles, et peut s'expliquer par la diminution des liaisons C=O:::H-O. La principale différence se situe dans la zone comprise entre 3200 et 3600 cm⁻¹. Le SO₂ convertissant totalement les groupes POOH en sulfates ou en dialkylperoxydes, c'est-à-dire en groupes ne portant pas de fonctions hydroxyles, la concentration en hydroperoxydes a été estimée à partir de la diminution de l'absorption O-H à 3410 cm⁻¹ [121].

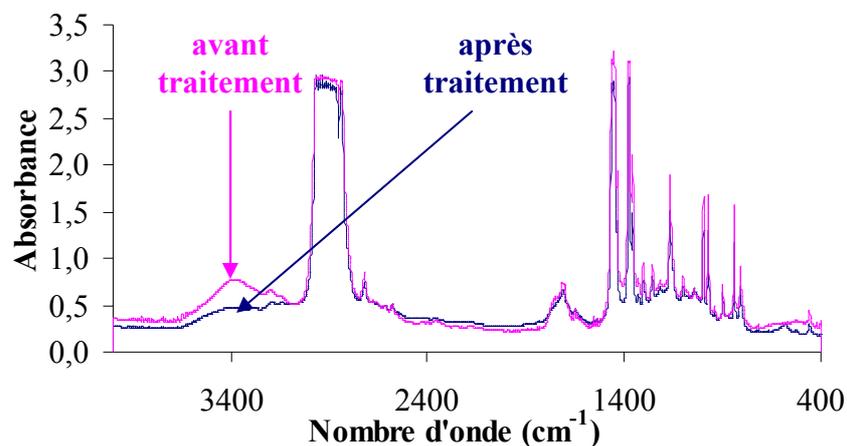


Figure II-2 : Spectres InfraRouge de films de PP oxydés sous 5,0 MPa d'O₂ à 80°C avant et après traitement au SO₂.

Cette estimation repose sur deux hypothèses :

- ① Le traitement SO₂ ne crée pas de fonction carbonyle supplémentaire.
- ② Le coefficient d'extinction molaire des groupes OH est identique pour les alcools et les hydroperoxydes.

Le tracé réalisé en Figure II-3 de la concentration en carbonyles en fonction de la concentration totale en hydroxyles avant et après traitement au SO₂ permet de réaliser ce dosage.

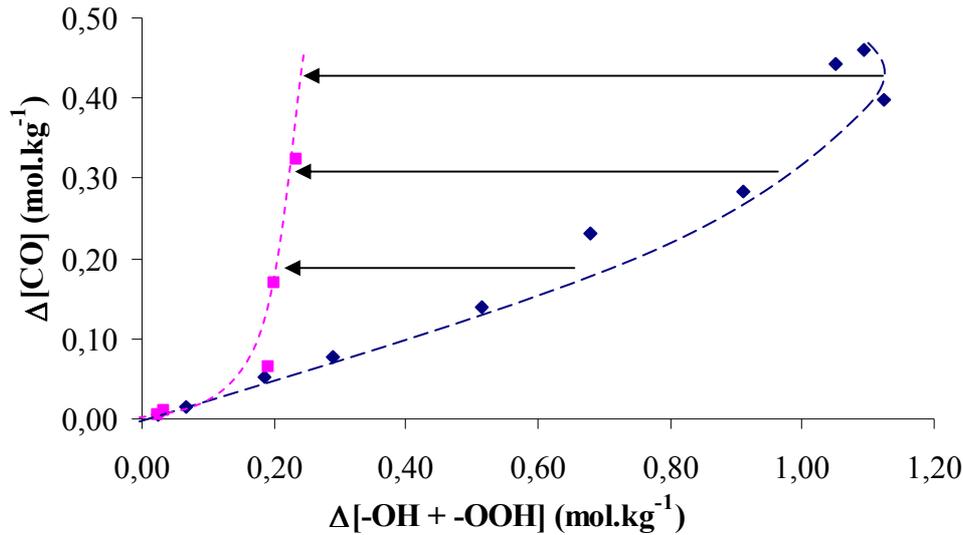


Figure II-3 : Evolution de la concentration en fonctions hydroxyles avant et après traitement au SO₂ pour des films de PP pur oxydés sous 5,0 MPa d'O₂ à 80°C.

En supposant qu'un point (X,Y₀) représentant un échantillon traité résulte de la translation horizontale du point (X₀,Y₀), l'amplitude de la translation X-X₀ permet d'évaluer la concentration en hydroperoxydes. Les résultats expérimentaux montrent que :

- La concentration maximale en POOH atteinte est de l'ordre de 1,0 mol.kg⁻¹.
- Les hydroperoxydes sont largement majoritaires par rapport aux alcools (avec un rapport 6:1), tout au moins pour les temps d'exposition les plus courts.

⊗ Dosages iodométriques

Les hydroperoxydes ont été dosés par dosages iodométriques et les résultats sont reportés sur la Figure II-4. La concentration maximale détectée est légèrement supérieure à 1,0 mol.kg⁻¹, en accord avec les estimations effectuées par InfraRouge.

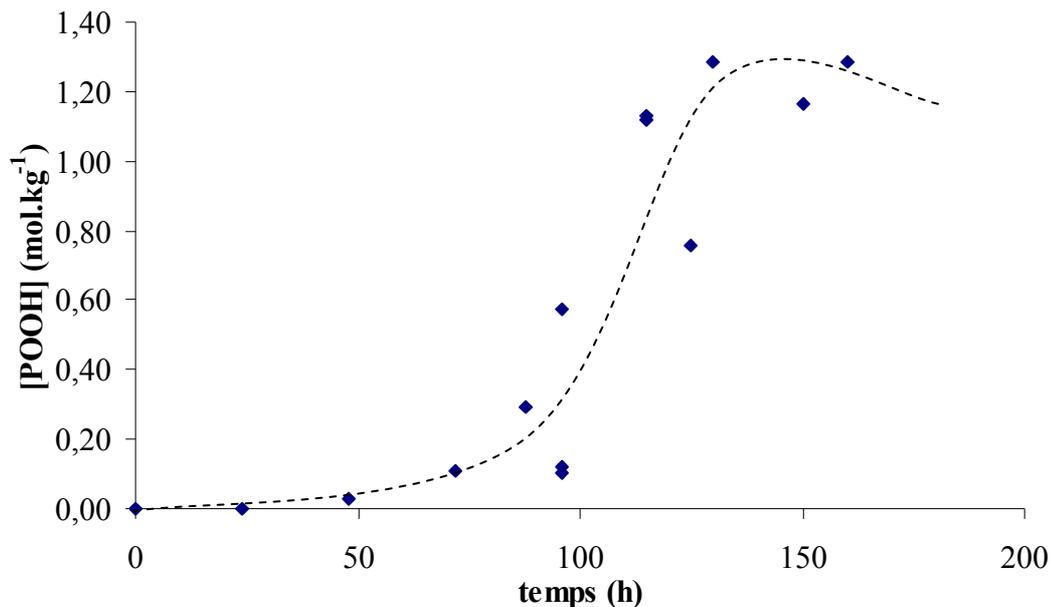


Figure II-4 : Dosages d'hydroperoxydes par iodométrie pour des films de PP pur oxydés sous 5,0 MPa d'O₂ à 80°C.

③ DSC

Etude des signaux obtenus

L'effet de la réaction de SO₂ sur les POOH apparaît clairement sur les thermogrammes. Pour les échantillons non traités, la partie Non Rev (Figure II-5) semble contenir deux composantes : un large exotherme compris entre 90°C et 200°C, et une composante plus étroite centrée à 150°C. Celle-ci semble être constituée d'un endotherme immédiatement suivi d'un exotherme de même amplitude. Ce "doublet" peut être interprété comme un artefact mathématique lié à la déconvolution de l'exotherme et de la fusion, ou comme le résultat de la contribution de la partie Non Rev existant dans la fusion. En raison de sa forme quasi-symétrique, il semble raisonnable de considérer que l'aire globale du "doublet" est négligeable, et que l'intégrale du signal Non Rev est très proche de celle du large exotherme. Les conséquences de l'erreur ainsi commise sur le dosage des POOH par MDSC seront discutées par la suite.

Aucun exotherme n'apparaît sur le signal de l'échantillon traité par SO₂, dont le thermogramme ne présente que l'endotherme de fusion à 150°C (voir Figure II-5).

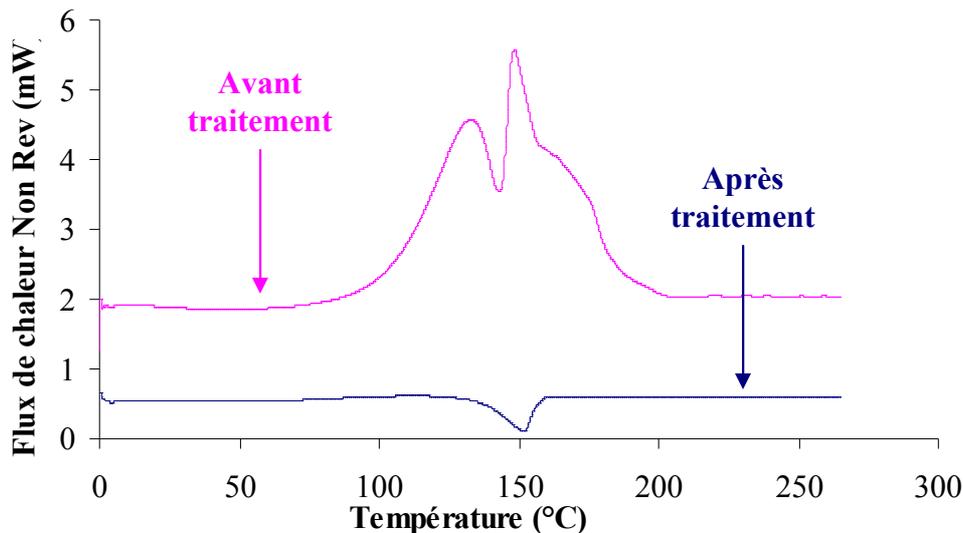


Figure II-5 : Parties Non Rev des thermogrammes de films de PP pur oxydés sous 5,0 MPa d'O₂ à 80°C avant et après traitement au SO₂.

Cette valeur est sensiblement inférieure à celle d'un PP non oxydé (165°C). Une explication peut être déduite de l'évolution du signal Rev (Figure II-6) et Non Rev (Figure II-7) des thermogrammes d'échantillons différents par leur temps d'exposition, c'est-à-dire par leur taux de conversion. On peut observer que :

① Dans la partie Rev des thermogrammes, la température de fusion diminue régulièrement avec le temps d'exposition (Figure II-6) :

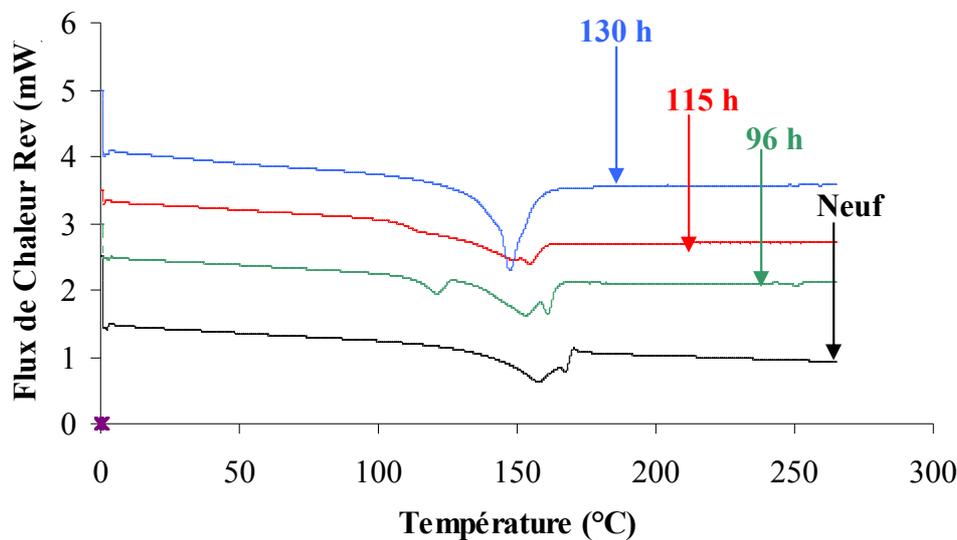


Figure II-6 : Parties Rev des thermogrammes de films de PP pur oxydés sous 5,0 MPa d'O₂ à 80°C.

Le point de fusion traduit l'équilibre entre l'excès d'énergie cohésive dans les cristallites et les forces tensio-actives exercées à l'interface entre zones amorphes et cristallines. L'oxydation, qui induit une augmentation de la polarité de la phase amorphe

(apparition de cétones, d'acides, d'alcools...), conduit donc à une augmentation de cette énergie de contact entre phase amorphe et cristalline, ce qui est susceptible de diminuer la stabilité de la phase cristalline dans la phase amorphe et donc le point de fusion.

② Le "doublet" apparaissant sur les parties Non Rev des thermogrammes (Figure II-7) se décale vers les basses températures au fur et à mesure de l'avancement de l'oxydation, de la même façon que l'endotherme de fusion. Ceci semble indiquer que les deux phénomènes sont relativement liés.

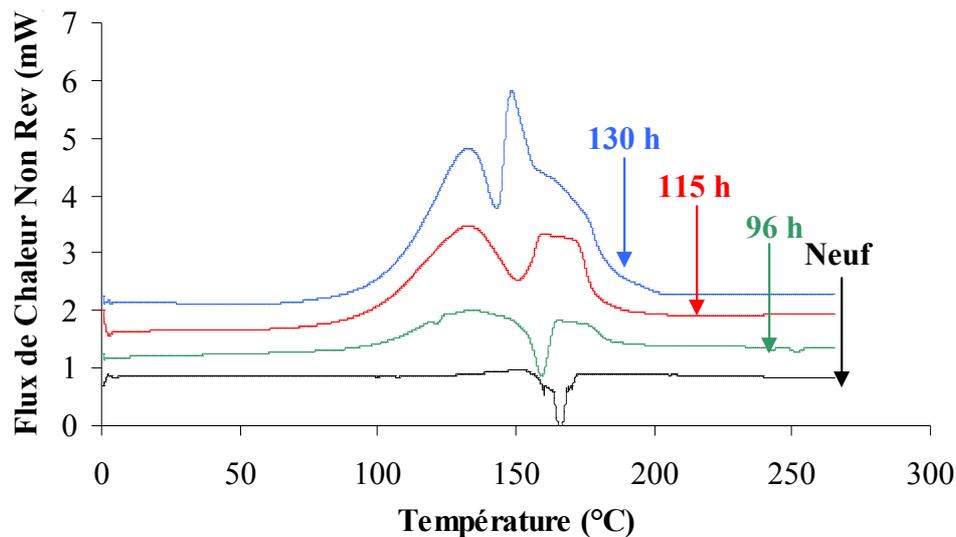


Figure II-7 : Parties Non Rev des thermogrammes de films de PP pur oxydés sous 5,0 MPa d'O₂ à 80°C.

③ Pour les temps d'exposition courts (inférieurs à 100 heures), les parties Rev et Non Rev des thermogrammes sont mal déconvoluées. Ceci provient du fait que l'exotherme s'étale sur une plage réduite de températures, alors qu'au moins cinq cycles de modulation de température sont nécessaires pour permettre une séparation satisfaisante.

Emploi de la DSC pour doser les POOH

L'enthalpie du signal Non Rev peut-elle être directement reliée à la concentration en hydroperoxydes? Wunderlich [135,136,137] considère que la fusion des polymères semi-cristallins conduit à une contribution au signal Rev et à une autre au signal Non Rev. Cette interférence de la fusion avec le signal lié à la décomposition des POOH rend a priori impossibles les dosages de POOH par MDSC. Si la composante Rev est attribuée intégralement à la fusion, la recristallisation et la re-fusion des lamelles de cristallites ou à la fusion dans des conditions où la nucléation des cristallites est limitée [138], la composante Non Rev correspondrait alors à la fusion incomplète des cristallites. Dans une étude récente sur le PP analysé par MDSC, Genevèse *et al* [139] concluent que l'amplitude de la contribution Rev de la fusion augmente avec la température, et est également améliorée par la modulation de température.

Matériaux et techniques expérimentales

La décomposition thermique des POOH peut être liée à l'enthalpie totale mesurée ou à la valeur de l'enthalpie Non Rev (en partant du principe que la décomposition des POOH n'intervient pas dans le signal Rev) :

$$\bullet \Delta H_{\text{Total EXO}} = \Delta H_{\text{POOH}} + \Delta H_{\text{fusion Total}}$$

$$\bullet \Delta H_{\text{Non Rev EXO}} = \Delta H_{\text{POOH}} + \Delta H_{\text{fusion Non Rev}}$$

$$\text{avec : } \Delta H_{\text{POOH}} = \alpha[\text{POOH}]$$

Pour mettre en évidence la corrélation entre [POOH], le signal Non Rev et le signal Total, les résultats des dosages iodométriques ont été comparés aux valeurs des exothermes $\Delta H_{\text{Total EXO}}$ et $\Delta H_{\text{Non Rev EXO}}$. Celles-ci ont été tracées en fonction des concentrations en hydroperoxydes obtenues par iodométrie pour les mêmes temps d'exposition (Figure II-8).

Une corrélation linéaire acceptable est obtenue pour les deux signaux. Néanmoins, $\Delta H_{\text{Non Rev EXO}}$ semble donner directement accès à la valeur de [POOH] ($\Delta H_{\text{Non Rev EXO}} \sim 0$ si [POOH] = 0). En d'autres termes, l'emploi de $\Delta H_{\text{Non Rev EXO}}$ conduit à commettre une erreur du second ordre pour les niveaux d'oxydation élevés, et la DSC modulée permet d'évaluer convenablement [POOH] pour des temps d'exposition supérieurs à la période d'induction.

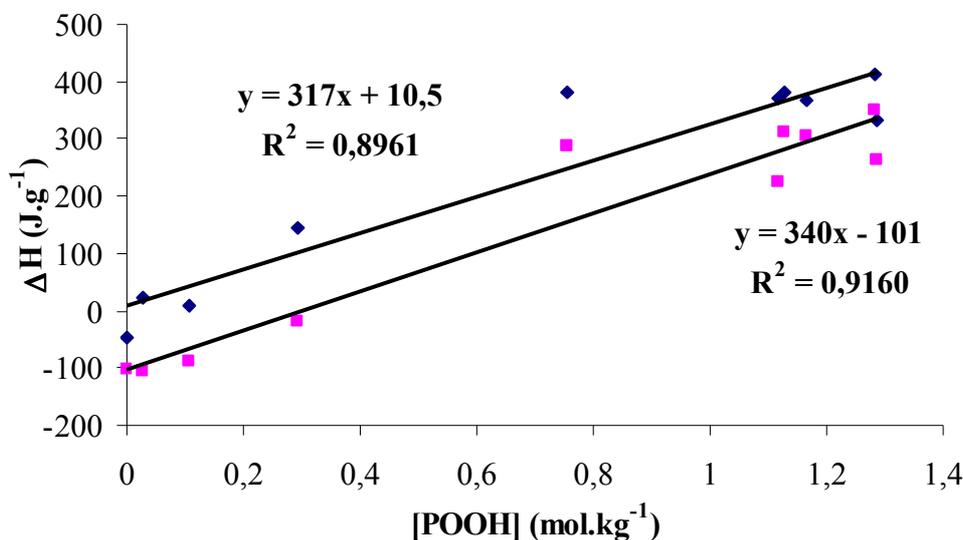
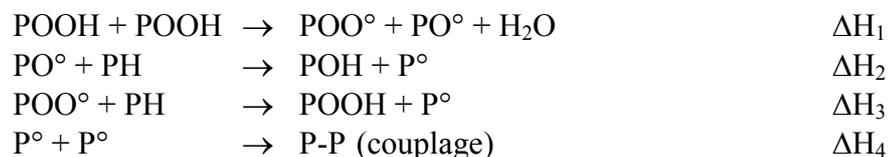


Figure II-8 : Corrélations entre enthalpie Totale (■), Non Rev (◆) et concentrations déterminées par iodométrie.

Les résultats indiquent une enthalpie molaire de décomposition des POOH proche de -325 kJ.mol^{-1} . Il est intéressant de comparer cette valeur à des estimations théoriques basées sur des données thermodynamiques.

Matériaux et techniques expérimentales

La décomposition des POOH est supposée être essentiellement bimoléculaire [45]. En première approche, on va postuler que le radical alkoxy formé réagit exclusivement par arrachement d'hydrogène. Le processus de décomposition est donc :



Dans ce mécanisme, deux POOH sont décomposés, et un est généré. La chaleur totale du processus correspond donc à celle de décomposition d'un POOH, et est donnée par :

$$\Delta H_{\text{POOH}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

On calcule donc, au moyen des valeurs données dans le Tableau II-1 :

Liaison brisée	$\Delta_{\text{liaison}} H^\circ_{298} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
H-OH	498
tert-C ₄ H ₉ -H	381
n-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ CH ₃	343
ROO-H	377
tert-C ₄ H ₉ O-H	427
(H ₃ C) ₃ CO-OC(CH ₃) ₃	146
tert-C ₄ H ₉ O-OH	151

Tableau II-1 : Valeurs d'énergies de liaison d'hydrocarbures modèles [51].

- Réaction 1 : disparition d'une liaison O-O et d'une OO-H, et création d'une liaison O-H :

$$\Delta H_1 = 151 + 377 - 498 = 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- Réaction 2 : disparition d'une liaison C-H, et création d'une liaison O-H :

$$\Delta H_2 = 381 - 427 = -46 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- Réaction 3 : disparition d'une liaison C-H, et création d'une liaison OO-H :

$$\Delta H_3 = 381 - 377 = 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3.2 - Détection des additifs

3.2.1 - Analyse thermique sous oxygène

3.2.1.1 - Détection des anti-oxydants phénoliques

Les anti-oxydants phénoliques ont été détectés par la mesure de la Température de Dégradation sous Oxygène (Tox). Il s'agit de la température à partir de laquelle un polymère continûment chauffé sous oxygène se dégrade. Elle permet de discriminer les échantillons par stabilité thermique relative, ce qui a été montré par exemple par Abdel-Aziz *et al* [143] sur des EPDM stabilisés avec des phénols, par Rudnik *et al* [144] sur des huiles de lin contenant différents anti-oxydants, ou Gregorová *et al* [145] sur du PP contenant des lignines. Sur le thermogramme schématisé en Figure II-10, l'exotherme correspond à la dégradation du polymère. La détermination de la valeur de Tox se fait de la façon suivante [146,147] :

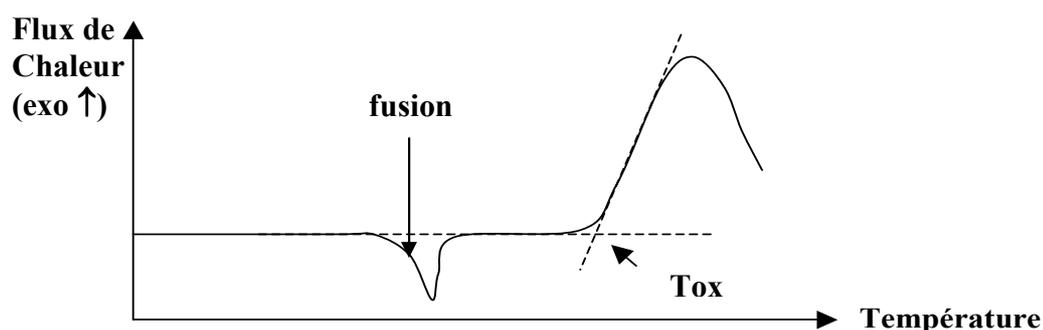
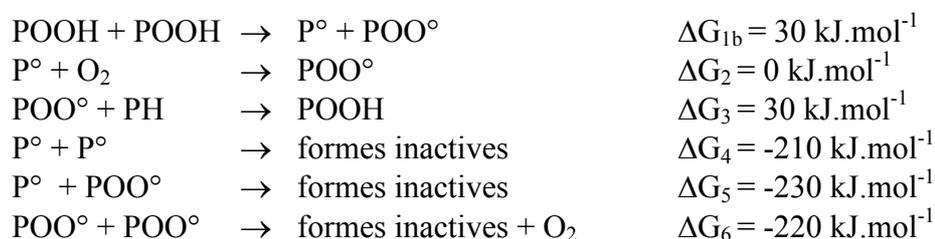


Figure II-10 : Méthode graphique de détermination de Tox.

L'exothermicité globale du processus peut s'expliquer par le bilan enthalpique des actes élémentaires mis en jeu dans le processus de dégradation sous oxygène [148] :



Tox a été déterminée sur des échantillons de masse d'environ 3 à 4 mg, placés dans une capsule en aluminium sertie avec un couvercle percé, et soumise à une montée en température de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ sous un flux d' O_2 égal 25 ml.min^{-1} . L'appareil utilisé est une DSC 200 (Netzsch).

3.2.1.2 - Détection des phosphites

Les phosphites ont été détectés par mesure du Temps d'Induction à l'Oxydation à 140°C (noté OIT₁₄₀) qui correspond au temps à partir duquel un échantillon se dégrade à 140°C sous une atmosphère composée à 100% d'O₂. Cette technique a été employée pour détecter les stabilisants présents dans le polymère et leur cinétique de consommation : Archodoulaki *et al* [149] l'ont employée pour le POM en précisant qu'il fallait éviter de travailler à température trop élevée, et préférer des températures de travail proches du point de fusion du polymère (ce qui signifie en fait les plus basses températures possibles permettant une bonne rapidité d'analyse). Fearon *et al* [150] l'ont employée à 180°C pour du PEHD, et considèrent que, si la volatilité des additifs est effectivement susceptible de conduire à des erreurs d'appréciation, ces effets sont minimisés pour des HALS oligomères par exemple. Enfin, Volponi *et al* [151] ont réalisé des mesures d'OIT à 170°C pour du PP contenant divers taux de HALS ou de phénol. Le principe de la mesure est donné sur la Figure II-11 :

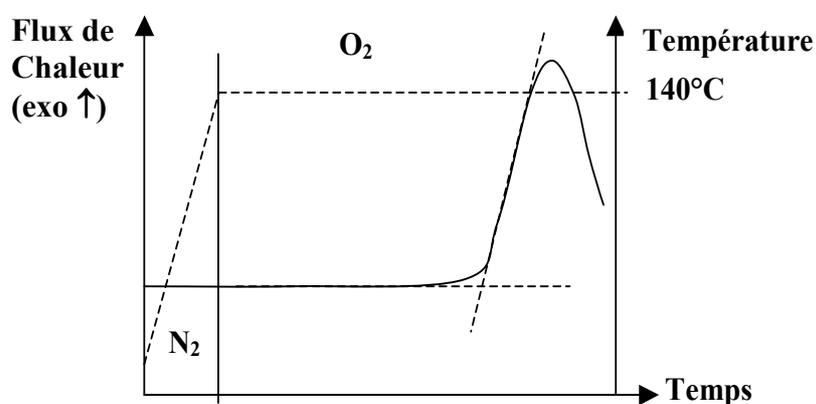


Figure II-11 : Méthode de détermination graphique de l'OIT (ici à 140°C).

L'OIT a été déterminé sur des échantillons de masse d'environ 3 à 4 mg, placés dans une capsule en aluminium sertie avec un couvercle percé, et soumise à une montée en température de 10°C.min⁻¹ sous N₂, suivie à 140°C d'un basculement sous flux d'O₂ égal à 25 ml.min⁻¹. L'appareil utilisé est une DSC 200 (Netzch).

3.2.2 - InfraRouge à Transformée de Fourier

Les additifs employés ont été détectés par InfraRouge dans les conditions d'acquisition données précédemment. Le choix des stabilisants, leur structure, les signaux suivis et les informations déduites seront présentés dans la partie portant sur l'étude de matériaux stabilisés.

3.3 - Microscopie Electronique à Balavage

Les échantillons ont été métallisés à l'or avant d'être observés sous plusieurs grossissements, afin d'étudier les mécanismes de fragilisation. L'appareil employé est un Philips XL30, avec une tension d'accélération des électrons de 10 kV.

3.4 - Caractérisation mécanique

La fragilisation du PP a été suivie par la valeur d'allongement à la rupture, notée ϵ_R , obtenue par des essais de traction uniaxiale. Ces essais ont été réalisés pour des fibres avec une machine de traction Zwick munie d'un capteur de force de 100 N, à la vitesse d'allongement constante de $50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Un soin particulier a été pris à ce que la longueur initiale des éprouvettes soit reproductible, et environ égale à 50 mm.

Pour s'affranchir de la difficulté à réaliser des essais de traction sur des fibres de diamètre aussi faible (notamment les risques liés au glissement des fibres dans les mors), les extrémités des fibres ont été immergées dans une résine époxy déposée sur deux bouts d'aluminium, de sorte à garantir un serrage suffisant au niveau des mors de la machine après réticulation de la résine.

PARTIE 3 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION D'OXYGENE SUR LA THERMO-OXYDATION DU POLYPROPYLENE PUR

1 - TECHNIQUES DE RESOLUTION INVERSE ET DEMARCHE SUIVIE	70
1.1 - Résolution inverse analytique	71
1.2 - Résolution inverse numérique.....	73
1.3 - Conclusion	74
2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX A 80°C.....	74
2.1 - Etude des carbonyles.....	75
2.2 - Etude des hydroperoxydes	76
2.3 - Conclusion	78
3 - IDENTIFICATION DES PARAMETRES CINETIQUES A 80°C	79
3.1 - Coefficients de solubilité et diffusion de l'oxygène	79
3.2 - Résolution analytique.....	80
3.3 - Résolution numérique	86
3.4 - Discussion du jeu de constantes obtenu	90
3.4.1 - Sensibilité du modèle aux variations des paramètres cinétiques	90
3.4.1.1 - Sensibilité du modèle à $[POOH]_0$	90
3.4.1.2 - Sensibilité du modèle à k_{1u}	92
3.4.1.3 - Sensibilité du modèle à k_{1b}	93
3.4.1.4 - Sensibilité à k_4 , k_5 et k_6	94
3.4.2 - Sens physique du jeu de constantes cinétiques	95
3.4.2.1 - Ordre de grandeur des constantes d'amorçage k_{1u} et k_{1b}	96
3.4.2.2 - Valeur de $[POOH]_0$	97
3.4.2.3 - Ordre de grandeur de k_2	98
3.4.2.4 - Ordres de grandeur de k_4 , k_5 et k_6	98
3.4.2.5 - Comparaison des valeurs de k_2 et k_5	99
4 - DETERMINATION DES ENERGIES D'ACTIVATION	100
4.1 - Eléments déduits de la résolution analytique.....	100
4.1.1 - Etude de la pression critique	100
4.1.1.1 - Définition	100
4.1.1.2 - Evolution de $(P_{O_2})_C$ avec la température.....	100
4.1.2 - Etude de la vitesse d'oxydation sous excès d'oxygène.....	102
4.1.3 - Etude des concentrations maximales en hydroperoxydes.....	103
4.2 - Résultats et modélisation à 60 et 100°C	105
4.3 - Discussion	107
4.3.1 - Valeurs des énergies d'activation	107
4.3.2 - Caractère arrhenien de la période d'induction	108
5 - DISCUSSION DES MECANISMES DE TERMINAISON	109
6 - CONCLUSIONS	113

1 - TECHNIQUES DE RESOLUTION INVERSE ET DEMARCHE SUIVIE

Rappelons que notre démarche est fondée sur les principes suivants :

- Le modèle cinétique est dérivé d'un schéma mécanistique.
- Il doit rendre compte quantitativement des courbes cinétiques expérimentalement et de l'effet des paramètres d'exposition (pression d'oxygène et température) sur celles-ci.
- Le modèle comporte cinq espèces réactives : PH, O₂, P°, POO°, POOH. La concentration en oxygène est liée à la pression d'oxygène par la loi de Henry. C'est exclusivement cette loi qui détermine l'effet de la pression sur la cinétique.
- A partir d'essais réalisés à différentes températures, on détermine les constantes de vitesse élémentaires et leurs paramètres d'Arrhenius.
- L'extrapolation aux températures d'utilisation se fait en appliquant la loi d'Arrhenius aux constantes de vitesse élémentaires, ce qui est licite (alors que l'application globale de cette loi ne l'est pas).

Sur le plan pratique :

- Nous disposons d'un schéma mécanistique, qui fait l'objet d'un large consensus dans la littérature et qui, dans le cas du PP, a été largement étudié au laboratoire, en particulier par Achimsky [41], Rincon [45] et Fayolle [59].
- Les réserves liées à d'éventuelles hétérogénéités à petite échelle ont été levées, et nous n'y reviendrons pas, considérant que la réussite du modèle l'auto-justifie.

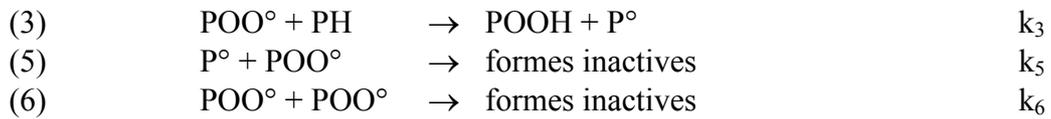
Notre principale tâche consiste donc à déterminer les paramètres du modèle. Certains de ces paramètres, en particulier ceux caractéristiques du transport de l'oxygène dans le PP (solubilité et diffusivité) ont déjà fait l'objet de déterminations assez fiables pour que nous puissions nous contenter d'adopter les valeurs de la littérature. Par contre, d'autres, en particulier les constantes de vitesse, doivent être déterminés.

Classiquement, les paramètres cinétiques peuvent être déterminés par des expériences spécifiques correspondant au suivi d'une réaction élémentaire : par exemple, la disparition des radicaux P° (suivie par RPE) pourrait permettre de calculer k₄. De même, Billingham [152] a étudié la cinétique de disparition des POOH par chimiluminescence. Cependant, une telle approche n'est que semi-quantitative. D'une manière générale, l'utilisation de mesures globales pour calculer les paramètres cinétiques peut se révéler complexe, voire pleine d'embûches pour les raisons suivantes :

Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur

① Coexistence de plusieurs espèces de la même famille (par exemple hydroperoxydes tertiaires et peracides [47]) rendant difficile l'identification des paramètres cinétiques.

② Coexistence de plusieurs réactions concourant à la disparition de l'espèce étudiée. Par exemple pour les POO° :



③ Les difficultés de l'analyse cinétique, déjà grandes dans le cas de substrats liquides, deviennent souvent inextricables avec les substrats solides pour lesquels les différentes espèces ne peuvent être séparées.

Pour contourner ces difficultés, nous avons choisi de développer l'approche inverse [45]. Nous devons cependant faire face à un problème "mal posé" que l'on peut caractériser de la façon suivante :

- L'objectif est la détermination d'une dizaine de paramètres.
- Le modèle est constitué de cinq équations différentielles.
- Les courbes cinétiques expérimentales, relativement monotones, peuvent être décrites par des fonctions à 3 paramètres, comme c'est le cas pour le modèle de Tobolsky [33] :

$$[\text{POOH}] = [\text{POOH}]_\infty \frac{1}{1 + b \cdot \exp(-Kt)}$$

La résolution inverse à partir des résultats expérimentaux peut être faite de plusieurs façons, et quelques éléments la concernant vont être développés.

1.1 - Résolution inverse analytique

Il s'agit d'exprimer les grandeurs mesurables expérimentalement sous des formes simples, par exemple dans le cas de la décomposition unimoléculaire des POOH :

Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur

$$t_{\text{ind}} = a/k_{1u}$$

où :

- t_{ind} est le temps d'induction lié à l'apparition des carbonyles (s).
- a est une constante adimensionnelle de l'ordre de 3.
- k_{1u} est la constante de décomposition unimoléculaire des POOH (s^{-1}).

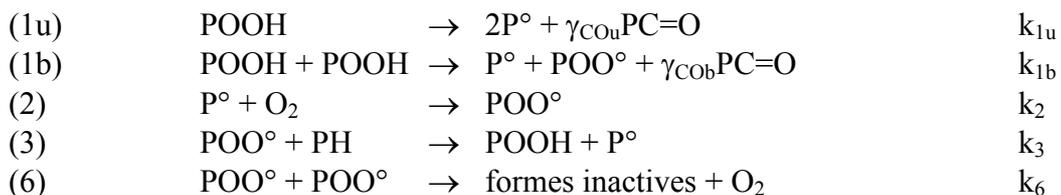
Grâce à ce type de relation, on peut estimer certaines des constantes à partir des résultats expérimentaux. Cette approche repose sur des hypothèses simplificatrices qui vont être présentées, et dont les limites vont être commentées :

- L'hypothèse de l'état stationnaire, impliquant que :

$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = \frac{d[\text{POO}^\circ]}{dt} + \frac{d[\text{P}^\circ]}{dt} = 0$$

Celle-ci est critiquable dans la mesure où la fragilisation du polypropylène intervient à un temps d'exposition légèrement inférieur au temps d'induction (tel que déterminé par l'apparition des carbonyles) [29,49], alors que l'état stationnaire n'est atteint qu'après le temps d'induction. En outre, si la concentration des radicaux était constante, la forte auto-accelération du phénomène serait pour le moins paradoxale.

- L'hypothèse de l'excès d'oxygène sous pression atmosphérique, qui permet de considérer que tous les radicaux P° sont convertis en radicaux POO° . En appliquant cette hypothèse, les réactions 4 et 5 peuvent être négligées. Le schéma est alors simplifié :



Cependant, une étude d'Achimsky *et al* [72] démontre que l'intervention des P° dans les réactions de terminaison ne peut être négligée sous pression atmosphérique pour le PP.

- L'hypothèse de relations "géométriques" entre les constantes de terminaison : $k_5^2 = 4k_4k_6$, ou $k_5^2 = k_4k_6$ [153]. Celle-ci a été contestée par Gillen et Clough [154]. En effet, du fait de la plus grande mobilité des P° par rapport aux POO° , on s'attend à :

$$k_4 > k_5 \gg k_6 \quad \text{dont on pourrait déduire : } k_5^2 > 4k_4k_6$$

Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur

- L'hypothèse de longues chaînes cinétiques, qui n'est vraie qu'aux temps courts et fautive aux temps d'exposition de l'ordre de la période d'induction, puisque la longueur de chaîne cinétique y est égale à 1 pour une oxydation en régime unimoléculaire, et $\frac{1}{2}$ en régime bimoléculaire.
- L'hypothèse d'une vitesse d'amorçage constante [31,32,34] qui est inappropriée à la thermo-oxydation du PP. Celle-ci présente en fait un caractère fortement auto-accélééré. Par exemple, si la vitesse d'apparition des radicaux était constante et l'état stationnaire était atteint, les courbes cinétiques seraient des droites passant par l'origine, ce qui est contraire aux constatations expérimentales.

En conclusion, la résolution analytique n'est possible que moyennant certaines hypothèses simplificatrices, qui n'ont pour but que de permettre d'obtenir une solution analytique du système d'équations différentielles, mais qui peuvent compromettre la fiabilité des solutions obtenues.

1.2 - Résolution inverse numérique

La résolution numérique a pour principal avantage de supprimer les hypothèses simplificatrices précédemment exposées. Un des problèmes majeurs reste la complexité des phénomènes et le grand nombre d'informations à déduire (10 au total) d'un schéma simple, ne comprenant que 5 équations différentielles. Dans ces conditions, le problème inverse doit avoir un très grand nombre de solutions, parmi lesquelles trouver la vraie risque d'être difficile. On peut résumer la démarche ainsi :

① Choix des paramètres physiques : S_{O_2} et D_{O_2}

Ceux-ci sont pris dans la littérature, cette dernière étant relativement abondante et consensuelle en ce qui concerne les phénomènes de transport de l'oxygène dans le PP.

② Etude de l'oxydation d'échantillons de faible épaisseur sous excès d'oxygène

Dans une première étape, on étudie l'oxydation d'échantillons minces (suffisamment pour qu'il n'y ait pas de gradient d'oxydation) sous des pressions d'oxygène assez élevées pour que $\partial v_{OX}/\partial P_{O_2} \sim 0$, v_{OX} étant la vitesse d'oxydation et P_{O_2} la pression d'oxygène. Dans ce régime d'excès d'oxygène, les cinétiques ne dépendent pas de k_4 et k_5 . Il y a donc 6 inconnues (les constantes d'amorçage k_{1a} et k_{1b} , de propagation k_2 et k_3 , la constante de terminaison entre deux POO° k_6 , ainsi que la concentration initiale en hydroperoxydes $[POOH]_0$), pour seulement 5 équations différentielles. La résolution n'est donc possible qu'en fixant un

Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur

paramètre. En fait, k_3 et k_6 apparaissent toujours liées par le terme k_3^2/k_6 . D'autre part, le système est relativement peu sensible aux variations de k_2 dans le domaine des valeurs physiquement raisonnables ($k_2 = 10^{8\pm 2} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$), ce qui facilite la recherche de la solution.

③ Etude de l'oxydation d'échantillons de faible épaisseur sous différentes pressions d'oxygène

Ensuite, ces 6 paramètres étant connus, on se penche alors sur le domaine des basses pressions d'oxygène, et on détermine les constantes de vitesse des autres réactions de terminaison : k_4 entre P° et P° et k_5 entre P° et POO° .

④ Etude à plusieurs températures

Cette étape permet de calculer les paramètres d'Arrhenius des constantes et de réaliser des extrapolations aux températures de service.

1.3 - Conclusion

Malgré cette approche plus sélective et donc plus rigoureuse, la validité du jeu de constantes obtenu ne peut être réellement garantie : il faut déterminer 8 paramètres cinétiques alors que nous ne disposons que de 5 équations différentielles. En particulier, les cinétiques sous hautes pressions d'oxygène peuvent être simulées par plusieurs jeux de valeurs ayant en commun le rapport k_3^2/k_6 (c'est la conséquence directe du fait qu'il faut fixer un paramètre pour permettre la résolution). C'est pourquoi une résolution analytique approchée sera réalisée préalablement, en employant un minimum des hypothèses simplificatrices présentées plus haut, dans le but d'orienter la résolution numérique. Les résultats simulés par le modèle seront confrontés à un maximum de résultats expérimentaux, afin d'éprouver la fiabilité du schéma et de ses constantes. Ensuite, la pertinence des constantes cinétiques employées pour la simulation sera discutée, en s'intéressant notamment à leur sens physique.

2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX A 80°C

On présente ici brièvement les résultats expérimentaux qui serviront de base de données pour la détermination des constantes cinétiques du modèle.

2.1 - Etude des carbonyles

Les films de PP pur (obtenus de la façon décrite dans la Partie 2) ont été exposés à 80°C sous plusieurs pressions d'oxygène comprises entre 0,02 MPa et 5,0 MPa, et le vieillissement a été suivi par IRTF pour détecter l'apparition des carbonyles et des hydroxyles.

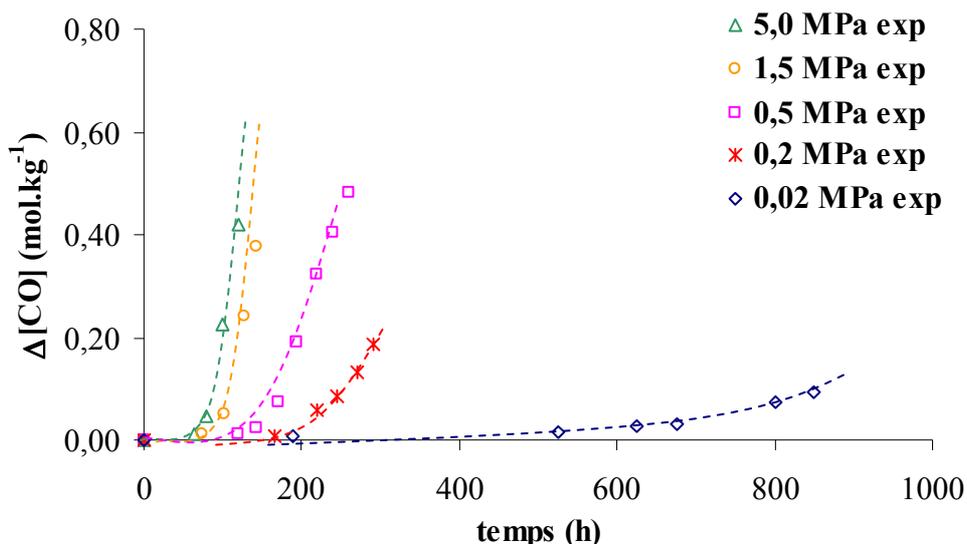


Figure III-1 : Courbes cinétiques relatives aux carbonyles pour des films de PP pur exposés sous plusieurs pressions d'oxygène (Δ : 5,0 MPa, \circ : 1,5 MPa, \square : 0,5 MPa, $*$: 0,2 MPa, \diamond : 0,02 MPa) à 80°C.

Les courbes d'accumulation des carbonyles présentent la forme auto-accelérée classique (Figure III-1). Deux caractéristiques peuvent en être déduites (voir Figure III-2) : le temps d'induction t_{ind} et la vitesse maximale d'oxydation v_{OX} .

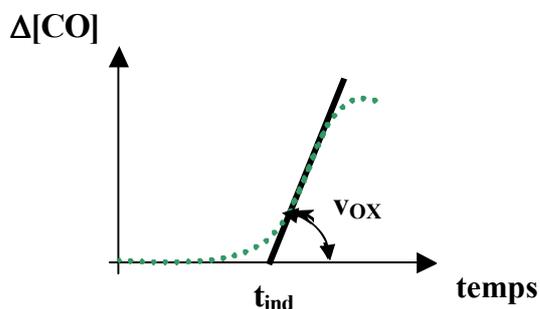


Figure III-2 : Allure des courbes cinétiques et méthode de détermination graphique de t_{ind} et v_{OX} .

On observe que l'augmentation de pression permet d'accélérer significativement la cinétique de dégradation : sous 0,02 MPa, le temps d'induction est de l'ordre de 500 heures, et est divisé par 6 pour un vieillissement sous 5,0 MPa d'oxygène. t_{ind} et v_{OX} ont été tracés en fonction de P_{O_2} (Figure III-3) :

Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur

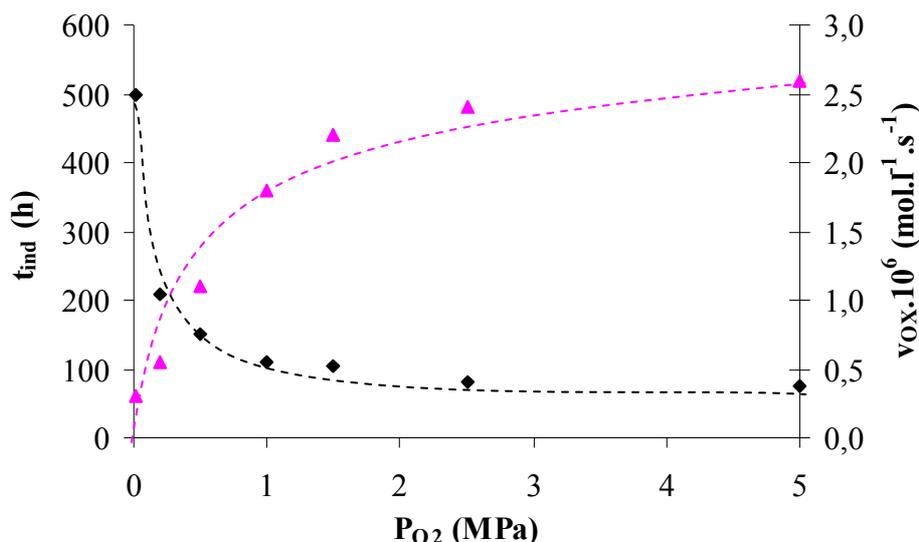


Figure III-3 : Variations du temps d'induction t_{ind} et de la vitesse d'oxydation v_{ox} expérimentaux (♦ : t_{ind} , ▲ : v_{ox}) avec la pression d'oxygène à 80°C.

Comme le laissaient présager les résultats issus de la littérature, par exemple ceux de Miller *et al* [68] ou de Faulkner [70], t_{ind} et v_{ox} varient de façon quasi-hyperbolique avec la pression d'oxygène. On peut déterminer deux régimes :

- Un régime où t_{ind} et v_{ox} dépendent fortement de la pression.
- Un régime pseudo-asymptotique où l'influence de la pression d'oxygène devient secondaire.

Nous reviendrons sur la signification de ces deux régimes lors de l'étape du calcul des constantes cinétiques du schéma.

2.2 - Etude des hydroperoxydes

Les hydroperoxydes étant les produits-clés du mécanisme d'oxydation, il est intéressant de chercher à discuter de l'accélération des cinétiques d'oxydation par élévation de la pression d'oxygène en évaluant l'influence de celle-ci sur les concentrations en POOH.

Un premier résultat a été obtenu en comparant l'évolution de la concentration en fonctions hydroxyles (évaluée par IRTF à partir de l'absorption à 3410 cm^{-1}) pour une concentration en groupements carbonyles donnée (également évaluée par IRTF à partir de l'absorption à 1713 cm^{-1}). Les résultats regroupés sur la Figure III-4 montrent que pour une

Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur

concentration en groupements carbonyles donnée, la concentration en fonctions hydroxyles augmente avec la concentration d'oxygène.

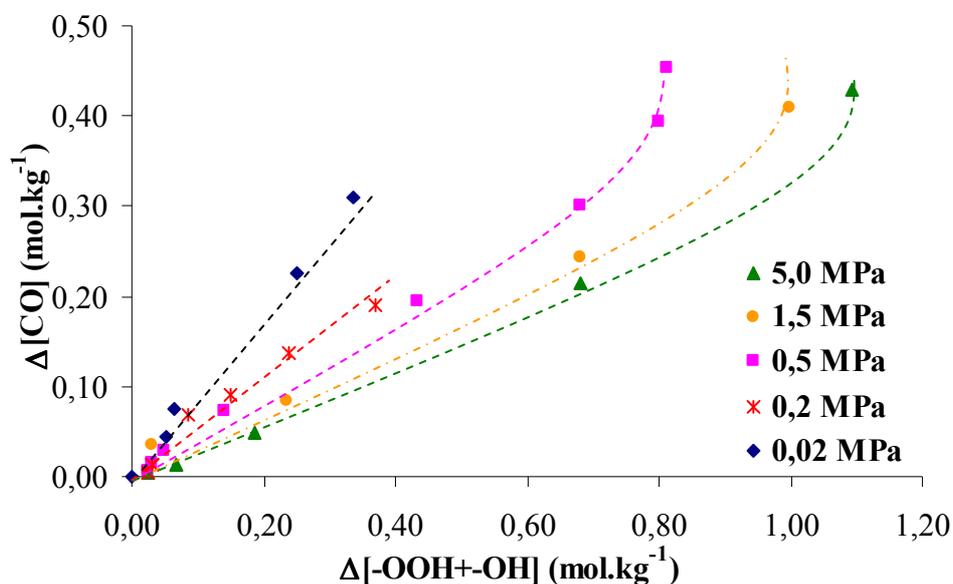


Figure III-4 : Concentration en carbonyles en fonction de la concentration en fonctions hydroxyles sous plusieurs pressions d'oxygène (▲ : sous 5,0 MPa, ● : sous 1,5 MPa, ■ : sous 0,5 MPa, * : sous 0,2 MPa, ◇ : sous 0,02 MPa) à 80°C.

La bande hydroxyle étant en fait due à la contribution des acides carboxyliques, des alcools et des hydroperoxydes, le résultat semble, qualitativement, indiquer que la concentration en hydroperoxydes POOH augmente avec la pression d'oxygène. Afin d'identifier plus précisément les espèces hydroxyles apparues, des traitements au SO_2 ont été effectués sur les échantillons vieillis sous 5,0 MPa. Une très forte diminution de l'absorption à 3410 cm^{-1} a été observée (voir Figures II-2 et II-3). Le SO_2 convertissant les POOH en sulfates (qui n'absorbent pas à 3410 cm^{-1}), on en déduit que les espèces hydroxyles sont majoritairement des POOH, s'accumulant d'autant plus dans la matrice que la pression d'oxygène est forte. Cette accumulation d'hydroperoxydes est susceptible d'expliquer l'accélération des cinétiques observée sous pression d'oxygène élevée.

Les concentrations en hydroperoxydes ont ensuite été estimées par iodométrie et DSC Modulée pour plusieurs pressions d'oxygène à 80°C . Les résultats sont rassemblés dans la Figure III-5. Ils entraînent les commentaires suivants :

① Les temps d'induction liés à l'apparition des POOH sont d'autant plus faibles que la pression d'oxygène est élevée, ce qui est cohérent avec ce qui a été observé pour l'apparition des carbonyles. La concentration maximale atteinte est d'autant plus élevée que la pression d'oxygène est forte.

② La décroissance de $[\text{POOH}]$ après le maximum semble d'autant plus rapide que la pression d'oxygène est élevée.

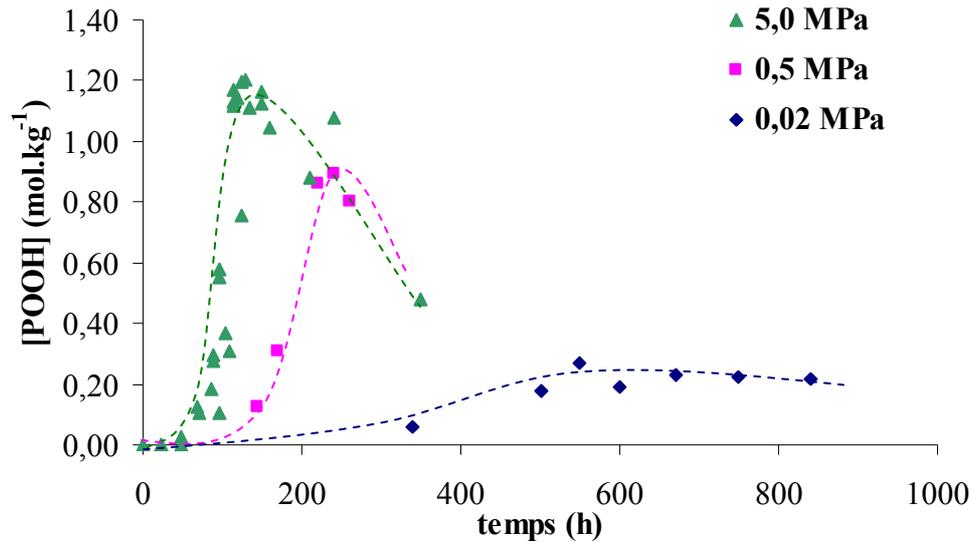


Figure III-5 : Courbes expérimentales d'accumulation des POOH sous plusieurs pressions d'oxygène (▲ : sous 5,0 MPa, ■ : sous 0,5 MPa, ◆ : sous 0,02 MPa) à 80°C.

2.3 - Conclusion

Au cours de cette première phase, les principaux effets liés à la pression d'oxygène ont été mis en évidence : une augmentation de la pression d'oxygène accélère notablement la dégradation, et cette accélération semble s'expliquer par une hydroperoxydation plus forte du matériau.

L'étape suivante consiste à étudier la façon dont le modèle en Boucle Fermée va rendre compte des effets liés à la pression d'oxygène. On ne peut en effet pas prétendre que le modèle puisse prédire la durée de vie des géotextiles (qui s'oxydent parfois dans des milieux peu oxygénés) s'il ne sait pas rendre compte de l'influence de la pression d'oxygène. Il faut donc qu'il puisse naturellement générer des courbes d'accumulation de carbonyles et d'hydroperoxydes de formes semblables à celles observées expérimentalement, ce qui confirmera que le bon schéma mécanistique est employé. Il faudra ensuite évaluer les constantes cinétiques permettant au modèle de simuler au mieux les résultats expérimentaux. Celles-ci vont être évaluées par la procédure en deux étapes décrite au paragraphe 1 (page 73-74). Comme nous avons cherché à le justifier, une résolution analytique sera effectuée au préalable, afin de chercher à orienter la résolution numérique.

3 - IDENTIFICATION DES PARAMETRES CINETIQUES A 80°C

3.1 - Coefficients de solubilité et diffusion de l'oxygène

Ces coefficients ont suscité de nombreuses études, si bien que l'on peut considérer que leurs valeurs sont connues avec suffisamment de précision pour ne pas avoir à les déterminer. L'effet de la température est donné par la loi d'Arrhenius :

$$c_s(T) = c_{s0} \cdot \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right)$$

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right)$$

Des valeurs sont disponibles dans la littérature :

x_C	T (K)	$10^8 \times S_{O_2}$ (mol.kg ⁻¹ .Pa ⁻¹) 298 K	E_a (kJ.mol ⁻¹)
0,72	291-323	4,4	-
0,63	291-323	2,4	1,2
0,63	291-323	3,7	1,2

Tableau III-1 : Coefficient de Henry dans la phase amorphe du PP [95].

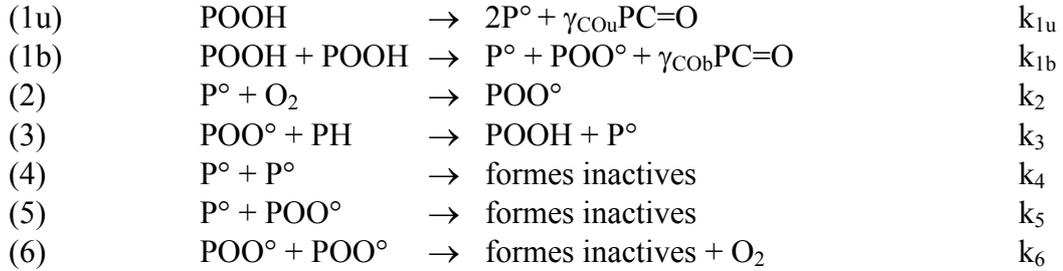
T (K)	$10^7 \times D_{O_2}$ (cm ² .s ⁻¹) (298 K)	D (cm ² .s ⁻¹)	E_a (kJ.mol ⁻¹)
298-340	4.7	-	46,2
298-340	6.2	-	36,4
403	-	$6 \cdot 10^{-6}$	-
366	-	$7 \cdot 10^{-7}$	-

Tableau III-2 : Coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase amorphe du PP [95].

Nous avons retenu, pour notre part, la valeur proposée par Van Krevelen [155], également employée dans les autres études menées dans notre laboratoire [43,57] : $S_{O_2} = 1,4 \cdot 10^{-8}$ mol.kg⁻¹.Pa⁻¹. Nous avons considéré cette valeur comme constante avec la température.

3.2 - Résolution analytique

On rappelle le schéma employé :



Le schéma conduit aux équations différentielles suivantes :

$$\frac{d[P^\circ]}{dt} = 2k_{1u}[POOH] + k_{1b}[POOH]^2 - k_2[P^\circ][O_2] + k_3[POO^\circ][PH] - 2k_4[P^\circ]^2 - k_5[P^\circ][POO^\circ] \quad (1)$$

$$\frac{d[POO^\circ]}{dt} = k_{1b}[POOH]^2 + k_2[P^\circ][O_2] - k_3[POO^\circ][PH] - k_5[P^\circ][POO^\circ] - 2k_6[POO^\circ]^2 \quad (2)$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_{1u}[POOH] - 2k_{1b}[POOH]^2 + k_3[POO^\circ][PH] \quad (3)$$

$$\frac{d[PH]}{dt} = -\gamma_{1u}k_{1u}[POOH] - \gamma_{1b}k_{1b}[POOH]^2 - k_3[POO^\circ][PH] \quad (4)$$

$$\frac{\partial[O_2]}{\partial t} = D_{O_2} \frac{\partial^2[O_2]}{\partial x^2} - k_2[P^\circ][O_2] + k_6[POO^\circ]^2 \quad (5)$$

$$[O_2] = S_{O_2} \times P_{O_2}$$

Les vieillissements réalisés sur des échantillons minces (10 μ m) peuvent être considérés comme homogènes [45]. Kiryushkin *et al* [37] ont montré que l'oxydation d'un film d'épaisseur inférieure à 40 μ m est indépendante de la diffusion de l'oxygène, et contrôlée par la diffusion à partir d'une épaisseur supérieure à 200 μ m. Dans ce travail, l'épaisseur des films est suffisamment faible (70 μ m) pour que l'on puisse négliger les gradients de concentration d'oxygène, et donc le terme $D_{O_2} \cdot \partial^2[O_2]/\partial x^2$ dans l'Equation 5, qui devient :

$$\frac{\partial[\text{O}_2]}{\partial t} = -k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] + k_6[\text{POO}^\circ]^2$$

Les conditions initiales du système sont :

$$t = 0, \quad [\text{P}^\circ] = [\text{POO}^\circ] = 0 \quad \text{et} \quad [\text{POOH}] = [\text{POOH}]_0$$

Aux basses pressions d'oxygène, les POOH sont en faible concentration [156] et l'amorçage unimoléculaire ne peut pas être négligé. Toutefois, en première approche, on peut faire l'hypothèse que l'amorçage est majoritairement (mais pas totalement, comme on le verra plus loin) bimoléculaire. L'état stationnaire est supposé apparaître, et peut être appliqué :

- Sur les POOH : il correspond à un état d'avancement où la thermolyse des POOH (supposée se faire essentiellement par voie bimoléculaire) s'équilibre avec leur formation (en considérant, dans le cadre de la résolution analytique, que $[\text{PH}] = \text{constante}$) :

$$2k_{1b}[\text{POOH}]^2 = k_3[\text{POO}^\circ][\text{PH}] \quad (6)$$

- Sur l'ensemble des espèces radicalaires :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{POO}^\circ]}{dt} + \frac{d[\text{P}^\circ]}{dt} &= 0 \\ \Rightarrow k_{1b}[\text{POOH}]^2 &= k_4[\text{P}^\circ]^2 + k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] + k_6[\text{POO}^\circ]^2 \end{aligned} \quad (7)$$

- Sur les POO° en particulier : l'Equation 2 devient :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{POO}^\circ]}{dt} &= 0 \\ \Rightarrow k_{1b}[\text{POOH}]^2 + k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] - k_3[\text{POO}^\circ][\text{PH}] - k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] - 2k_6[\text{POO}^\circ]^2 &= 0 \end{aligned} \quad (8)$$

En employant l'approximation de Clough et Gillen : $k_5^2 \gg k_4k_6$, on va chercher à expliciter les valeurs prises par les fonctions cinétiques à l'état stationnaire :

$$k_{1b}[\text{POOH}]^2 \sim k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] + k_6[\text{POO}^\circ]^2 \quad (9)$$

Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur

soit, à partir de l'Equation 6 :

$$k_3[\text{POO}^\circ][\text{PH}] \sim 2k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] + 2k_6[\text{POO}^\circ]^2 \quad (10)$$

Finalement :

$$[\text{P}^\circ]_{\text{ES}} = \frac{k_3}{2k_5}[\text{PH}] - \frac{k_6}{k_5}[\text{POO}^\circ]_{\text{ES}} \quad (11)$$

En réinjectant dans l'Equation 8, il vient :

$$[\text{POO}^\circ]_{\text{ES}} = \frac{\frac{k_2}{2k_5}[\text{O}_2]}{1 + \frac{k_2k_6}{k_3k_5[\text{PH}]}[\text{O}_2]} \quad (12)$$

On en déduit, à partir de l'Equation 11 :

$$[\text{P}^\circ]_{\text{ES}} = \frac{\frac{k_3}{2k_5}[\text{PH}]}{1 + \frac{k_2k_6}{k_3k_5[\text{PH}]}[\text{O}_2]} \quad (13)$$

Et, à partir de l'Equation 6 :

$$[\text{POOH}]_{\text{ES}} = \sqrt{\frac{k_3}{k_{1b}}[\text{PH}] \frac{\frac{k_2}{2k_5}[\text{O}_2]}{1 + \frac{k_2k_6}{k_3k_5[\text{PH}]}[\text{O}_2]}} \quad (14)$$

L'indice "ES" indique que les fonctions sont exprimées à l'état stationnaire. Cette dernière équation peut être réécrite sous la forme :

$$[\text{POOH}]_{\text{ES}} = [\text{POOH}]_{\infty} \sqrt{\frac{\beta[\text{O}_2]}{1 + \beta[\text{O}_2]}} \quad (15)$$

Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur

avec :

$$[\text{POOH}]_{\infty} = \frac{k_3}{\sqrt{2k_{1b}k_6}}[\text{PH}]$$

et :

$$\beta = \frac{k_2k_6}{k_3k_5[\text{PH}]}$$

L'indice " ∞ " désigne les valeurs prises par les fonctions cinétiques sous saturation d' O_2 .

Ensuite, les carbonyles étant essentiellement créés par la décomposition des POOH, comme le montrent les mécanismes présentés dans la Partie 1, la vitesse d'accumulation des carbonyles à l'état stationnaire est donnée par les Equations 16 et 17 :

$$v_{\text{OX}} = \gamma_{\text{COB}}k_{1b}[\text{POOH}]_{\text{ES}}^2 \quad (16)$$

soit :

$$v_{\text{OX}} = \gamma_{\text{COB}} \frac{k_3^2[\text{PH}]^2}{2k_6} \left(\frac{\beta[\text{O}_2]}{1 + \beta[\text{O}_2]} \right) \quad (17)$$

Finalement, la résolution analytique permet de prévoir que, d'un point de vue théorique, la variation de pression d'oxygène permet de contrôler la proportion relative des différents radicaux et donc des différentes réactions de terminaison. On a en effet des fonctions du type :

$$[\text{P}^\circ]_{\text{ES}} = \frac{k_3[\text{PH}]}{2k_5} \cdot \frac{1}{1 + \beta[\text{O}_2]} \quad (18)$$

$$[\text{POO}^\circ]_{\text{ES}} = \frac{\alpha[\text{O}_2]}{1 + \beta[\text{O}_2]} = [\text{POO}^\circ]_{\infty} \frac{\beta[\text{O}_2]}{1 + \beta[\text{O}_2]} \quad (19)$$

$$[\text{POOH}]_{\text{ES}} = \sqrt{\frac{k_3[\text{PH}]}{2k_{1b}} \cdot \frac{\alpha[\text{O}_2]}{1 + \beta[\text{O}_2]}} = [\text{POOH}]_{\infty} \sqrt{\frac{\beta[\text{O}_2]}{1 + \beta[\text{O}_2]}} \quad (20)$$

La probabilité des différentes réactions de terminaison varie avec la pression d'oxygène, ce qui peut être résumé par la Figure III-6 :

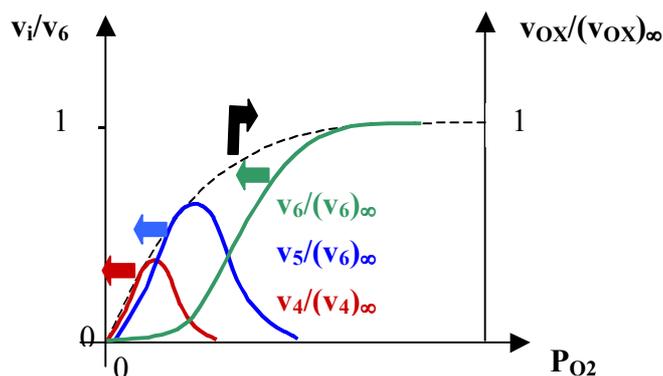


Figure III-6 : Variation de la proportion des différentes réactions de terminaison avec la pression d'oxygène.

Le régime asymptotique observé sur les Figures III-3 et III-6 correspond au cas d'excès d'oxygène où tous les radicaux P° formés sont rapidement convertis en POO° . Par conséquent, dans ce domaine, les réactions de terminaison 4 et 5 jouent un rôle minoritaire dans les cinétiques. On peut donc considérer que les cinétiques d'oxydation peuvent être simulées à partir de k_{1u} , k_{1b} , k_2 , k_3 , k_6 et $[POOH]_0$. Ceci justifie que, ayant 6 inconnues à déterminer et 5 équations différentielles indépendantes, la résolution devient possible en fixant simplement un paramètre. Nous avons choisi de fixer k_3 , qui, de toutes les constantes du schéma, fait l'objet du plus large accord entre les auteurs [95].

$$v_{OX} = \gamma_{COB} \frac{k_3^2 [PH]^2}{2k_6} \cdot \left(\frac{\beta [O_2]}{1 + \beta [O_2]} \right) = v_{OX\infty} \frac{\beta [O_2]}{1 + \beta [O_2]} \quad (21)$$

soit :

$$\frac{1}{v_{OX}} = \frac{1}{v_{OX\infty}} + \frac{1}{v_{OX\infty} \beta [O_2]} \quad (22)$$

$v_{OX\infty}$ étant la valeur théorique prise par la vitesse d'oxydation à l'état stationnaire sous excès d'oxygène.

On en déduit que tracer $1/v_{OX}$ en fonction de $1/[O_2]$ permet de déterminer $1/v_{OX\infty}$, à partir de laquelle on a accès au rapport k_3^2/k_6 . La pente de la régression linéaire permet ensuite de déterminer la valeur de $(v_{OX\infty} \cdot \beta)^{-1}$ et donc d'évaluer β . La connaissance de ces deux grandeurs va grandement aider pour la résolution inverse, en supposant que l'ordre de grandeur pris pour k_3 est correct.

① Choix de k_3

La valeur proposée par Korcek *et al* [61] a été choisie : $k_3 = 2,5 \times 10^{-2} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

② Etude de la régression $1/v_{OX} = f(1/[O_2])$

Comme on pouvait s'y attendre, le tracé de $1/v_{OX}$ en fonction de $1/[O_2]$ (Figure III-7) est très proche d'une fonction affine d'équation $f[O_2] = a/[O_2] + b$:

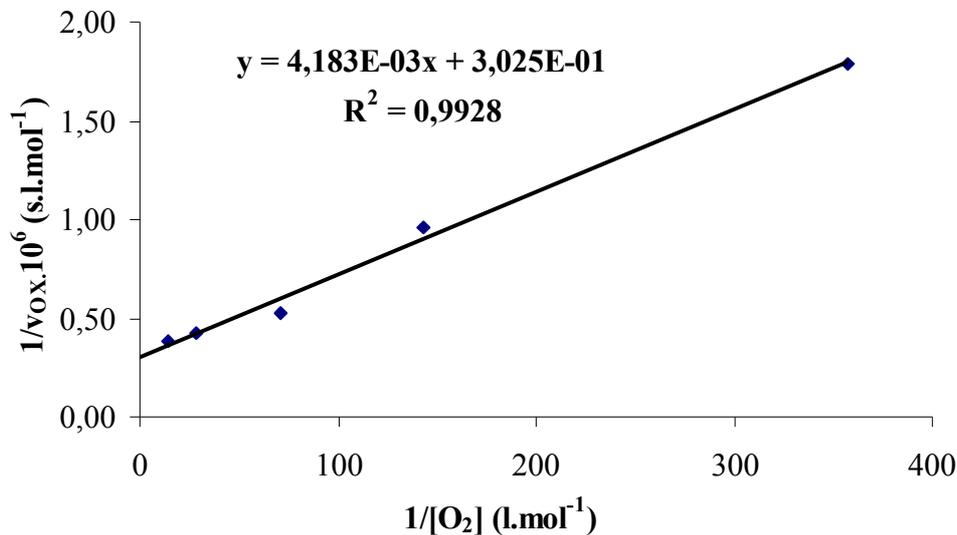


Figure III-7 : Tracé de $1/v_{OX}$ en fonction de $1/[O_2]$ à 80°C.

Les coefficients de la régression linéaire ont été exploités de la façon suivante :

Etude du paramètre a

$$a = 1/v_{OX\infty} = 3,0 \times 10^5 \text{ s.l.mol}^{-1}$$

soit :

$$v_{OX\infty} = 3,3 \times 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Pour tenir compte du fait que l'oxydation n'a lieu que dans la phase amorphe, on peut écrire, pour un matériau semi-cristallin :

$$v_{OX\infty} = (v_{OX\infty})_{\text{Phase Amorphe}} \cdot (1-x_C)$$

soit :

$$(v_{OX\infty})_{\text{Phase Amorphe}} = 6,6 \times 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Or :

$$(v_{OX\infty})_{\text{Phase Amorphe}} = \frac{k_3^2}{2k_6} [PH]^2$$

Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur

D'après cette équation, qui n'est valable qu'à l'état stationnaire sous total excès d'oxygène, k_6 devrait être de l'ordre de $10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. En raison des approximations faites, cette valeur issue de la résolution analytique va bien évidemment être affinée lors de l'étape de résolution numérique.

Etude du paramètre b

$$b = 1/v_{\text{Ox}\infty}\beta = 4183 \text{ s}$$

d'où : $\beta \sim 40 \text{ l.mol}^{-1}$

Or :
$$\beta = \frac{k_2 k_6}{k_3 k_5 [\text{PH}]}$$

Avec $[\text{PH}] = 24 \text{ mol.l}^{-1}$ (calculée comme la concentration en site réactif, c'est-à-dire en monomère), il peut être déduit que :

$$\frac{k_2 k_6}{k_5} \sim 10^1 - 10^2 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

3.3 - Résolution numérique

En incluant ces contraintes induites par la résolution analytique, le jeu de constantes (sauf k_3) a été déterminé par itérations successives en incrémentant les valeurs des constantes et en employant la méthode décrite plus haut (étude du domaine de pressions d'oxygènes élevées, puis du domaine de faibles pressions d'oxygènes). Nous avons obtenu le jeu de constantes donné dans les Tableaux III-3 et III-4. La valeur de k_6 a été optimisée à $3,0.10^3 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, ce qui illustre les "divergences" possibles entre la résolution analytique et numérique.

k_{1a} (s^{-1})	k_{1b} ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	k_2 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	k_3 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	k_4 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	k_5 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	k_6 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
$1,0 \times 10^{-8}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^7$	$2,5 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{10}$	$2,6 \times 10^9$	$3,0 \times 10^3$

Tableau III-3 : Constantes de vitesse déterminées à 80°C par méthode inverse numérique (sauf k_3).

Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur

S_{O_2} (mol.l ⁻¹ .Pa ⁻¹)	$\gamma_{CO_u} = \gamma_{CO_b}$	$[PH]_0$ (mol.l ⁻¹)	$[POOH]_0$ (mol.l ⁻¹)
$1,4 \times 10^{-8}$	1	24	$1,0 \times 10^{-4}$

Tableau III-4 : Paramètres cinétiques indépendants de la température.

La condition sur le rapport k_2k_6/k_5 est respectée au niveau des ordres de grandeur bien qu'évidemment, il soit illusoire d'espérer que le jeu de constantes proposé respecte en tous points les contraintes issues de la résolution analytique.

Les constantes obtenues permettent une simulation convenable des courbes cinétiques à 80°C dans la gamme de pressions d'oxygène comprises entre 0,02 et 5,0 MPa, ce qui est illustré sur les Figures III-8 et III-9.

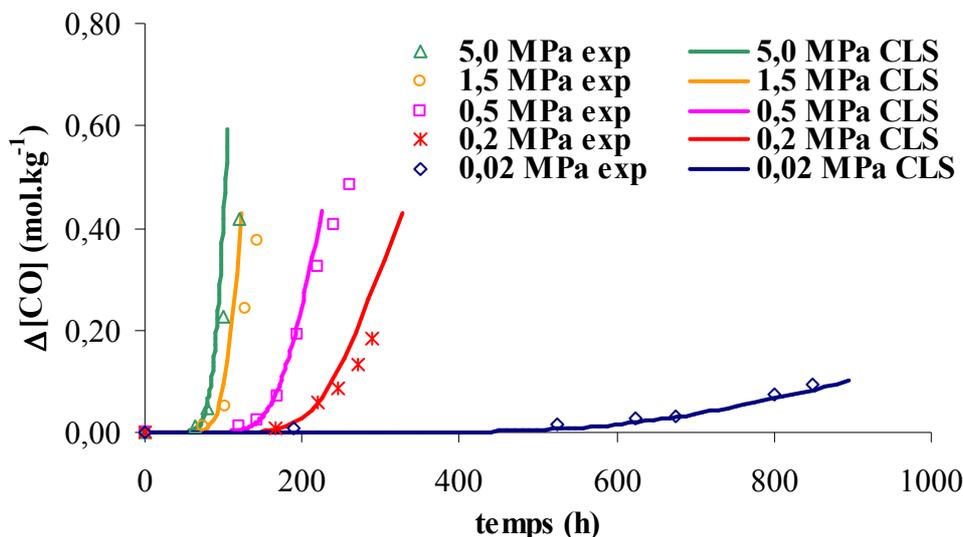


Figure III-8 : Courbes cinétiques expérimentales sous plusieurs pressions d'oxygène (Δ : sous 5,0 MPa, \circ : sous 1,5 MPa, \square : sous 0,5 MPa, $*$: sous 0,2 MPa, \diamond : sous 0,02 MPa) à 80°C, et simulées par le modèle avec les constantes des Tableaux III-3 et III-4 (traits pleins).

Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur

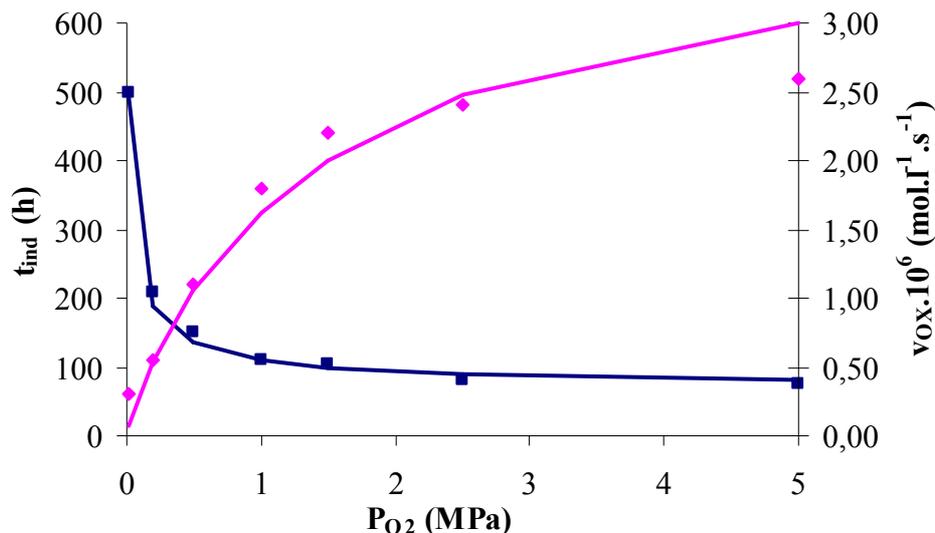


Figure III-9 : Variations du temps d'induction t_{ind} et de la vitesse d'oxydation v_{ox} expérimentaux en fonction de la pression d'oxygène (■ : pour t_{ind} , ♦ : pour v_{ox}) à 80°C, et simulées par le modèle avec les constantes des Tableaux III-3 et III-4 (traits pleins).

La principale difficulté induite par la méthode inverse réside dans le fait que la plupart des constantes sont plus ou moins reliées entre elles : comme cela a été montré, il est difficile de dissocier k_3 et k_6 , plusieurs paires de valeurs de k_3 et k_6 pouvant donner des résultats satisfaisants à condition que la valeur k_3^2/k_6 soit fixe. De la même façon, on observe que les valeurs de k_4 et k_5 dépendent du choix de k_2 .

Dans ce qui va suivre, nous allons chercher à confirmer la fiabilité de ce jeu en nous intéressant à la manière dont il permet de retrouver d'autres caractéristiques de l'oxydation, mais également à son sens physique. Il s'agit donc de prouver que le modèle est une loi de comportement qui permet de prédire l'ensemble des phénomènes liés à l'oxydation avec des coefficients physiquement réalistes. On s'est alors intéressé à la façon dont le modèle simule l'apparition des hydroperoxydes. Une étude complémentaire sur les POOH présente en effet trois avantages :

- ① Il n'y a pas, à notre connaissance, de modèle capable de prédire simultanément de façon fiable l'évolution des carbonyles et des hydroperoxydes.
- ② Les hydroperoxydes sont des espèces intéressantes puisqu'il s'agit de fonctions primaires ne dépendant d'aucun paramètre ajustable : le modèle peut exprimer $[POOH](t)$ sans paramètre fixé arbitrairement à l'inverse des carbonyles où il faut considérer les paramètres γ_{COu} et γ_{COb} que nous avons fixés, en première approche, égaux à 1.
- ③ Etudier simultanément les hydroperoxydes et les carbonyles augmente le nombre de contraintes imposées au modèle, et réduit ainsi le nombre de solutions possibles.

Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur

Une étude sur l'accumulation des POOH peut donc permettre de vérifier que le modèle génère des courbes dont l'allure est proche de celles observées expérimentalement, et ensuite d'affiner la résolution inverse.

Les concentrations d'hydroperoxydes pour des films exposés à 80°C sous différentes pressions d'oxygène sont tracées et comparées aux prévisions du modèle sur la Figure III-10 :

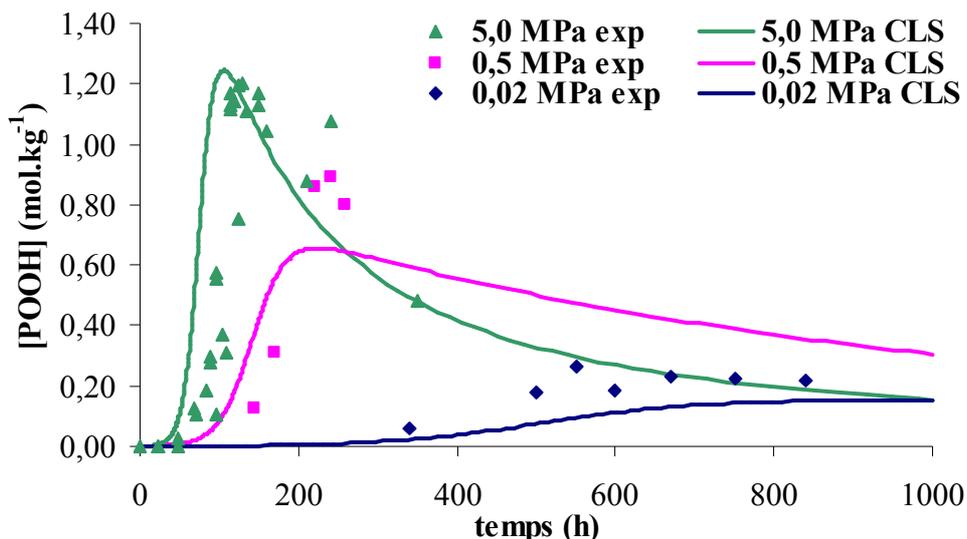


Figure III-10 : Courbes expérimentales d'accumulation des POOH sous différentes pressions d'oxygène (▲ : sous 5,0 MPa, ■ : sous 0,5 MPa, ◆ : sous 0,02 MPa) à 80°C, et simulées par le modèle avec les constantes des Tableaux III-3 et III-4 (traits pleins).

Ces résultats entraînent les commentaires suivants :

① Le modèle génère des courbes de POOH dont la forme, la valeur de la période d'induction et la valeur maximale de la concentration sont très proches de celles observées expérimentalement.

② La comparaison des résultats simulés par le modèle avec ou sans consommation du substrat (PH) est donnée à la Figure III-11. Quelles que soient les conditions de vieillissement imposées, il en ressort que la concentration maximale en POOH atteinte quand le substrat est consommé est du même ordre, mais tout de même inférieure, à la valeur maximale (c'est-à-dire la valeur asymptotique) atteinte quand le substrat reste en concentration constante.

Aussi, la consommation du substrat, et donc l'Equation 4, doit être incluse dans le système d'équations différentielles, car elle traduit une réalité physique en permettant d'obtenir une simulation satisfaisante de la diminution de la concentration en POOH observée pour les taux de conversion élevés. Pour cette équation, nous avons fixé les rendements de la façon suivante (à partir des bilans des actes d'amorçage donnés aux pages 24-25 :

$$\gamma_{1u} = 2 - \gamma_{COu} = 1 \text{ avec } \gamma_{COu} = 1$$

$$\gamma_{1b} = 1 - \gamma_{COb} = 0 \text{ avec } \gamma_{COb} = 1$$

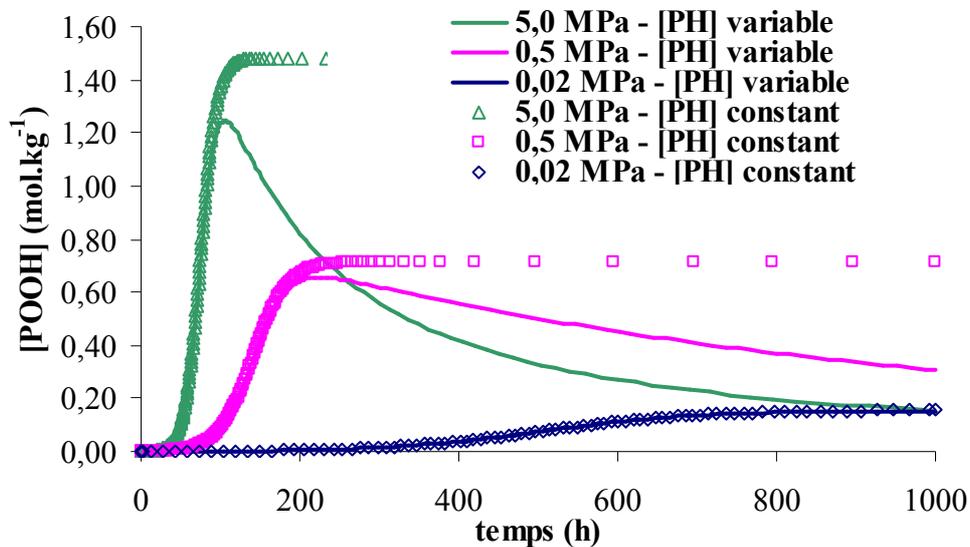


Figure III-11 : Comparaison des courbes d'accumulation d'hydroperoxydes simulées par le modèle avec les constantes des Tableaux III-3 et III-4 en considérant que le substrat est en concentration constante (\diamond , \square , \triangle) ou est consommé (traits pleins) à 80°C.

En conclusion, les constantes cinétiques ont été évaluées par méthode inverse numérique sans hypothèse simplificatrice, et permettent au modèle de rendre correctement compte de l'ensemble des phénomènes liés à l'oxydation à 80°C, et notamment de l'effet de la pression d'oxygène. Néanmoins, un critère supplémentaire sur la fiabilité du modèle est une bonne stabilité numérique (influence des variations des constantes sur les données de sortie, par exemple l'accumulation des carbonyles), ainsi que l'emploi de coefficients réalistes.

3.4 - Discussion du jeu de constantes obtenu

3.4.1 - Sensibilité du modèle aux variations des paramètres cinétiques

3.4.1.1 - Sensibilité du modèle à $[POOH]_0$

Afin d'apprécier la sensibilité du modèle aux variations des paramètres cinétiques, l'influence de $[POOH]_0$ sur les cinétiques est illustrée aux Figures III-12 et III-13 :

Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur

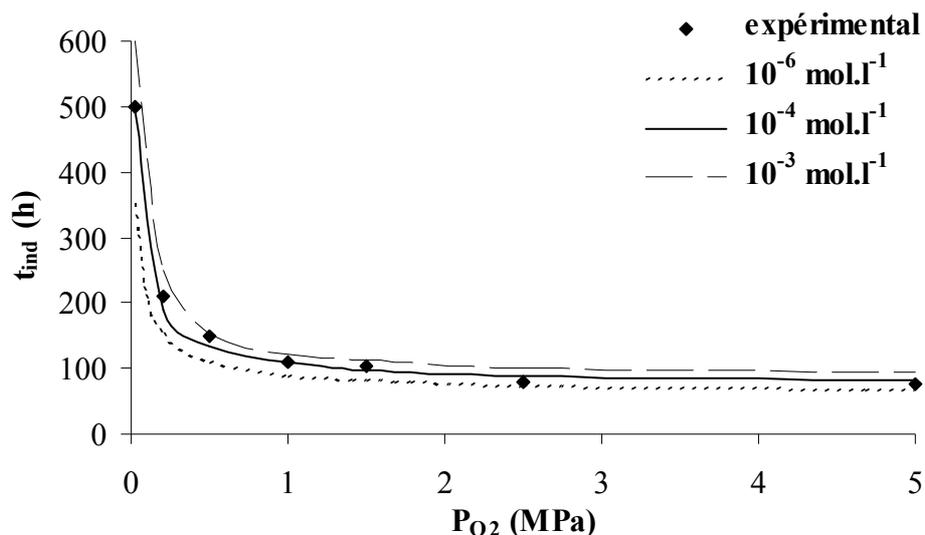


Figure III-12 : Influence de la variation de $[POOH]_0$ sur les périodes d'induction simulées par le modèle à $80^\circ C$ avec les constantes données dans les Tableaux III-3 et III-4.

Il apparaît clairement qu'une variation de deux décades de $[POOH]_0$ a une influence modérée sur les valeurs des périodes d'induction (voir Figure III-12). Cette dernière conclusion explique le caractère quasi-universel de l'oxydation du PP pur : des échantillons de PP différents par leurs conditions de synthèse et leur mise en œuvre présentent des cinétiques d'oxydation comparables : les valeurs des temps d'induction du PP sans additif oxydés à $80^\circ C$ sous air fluctuent généralement entre 200 et 400 heures [41]. Cette dispersion pourrait s'interpréter par des variations de $[POOH]_0$ de l'ordre de 3 décades.

Ensuite, les résultats de Hoang [55] et Gijssman [157] sur le PP montrent que la vitesse d'oxydation ne dépend pas de $[POOH]_0$. Ceci est cohérent avec l'expression analytique de v_{OX} , qui ne fait pas intervenir $[POOH]_0$, et est effectivement observé sur la Figure III-13.

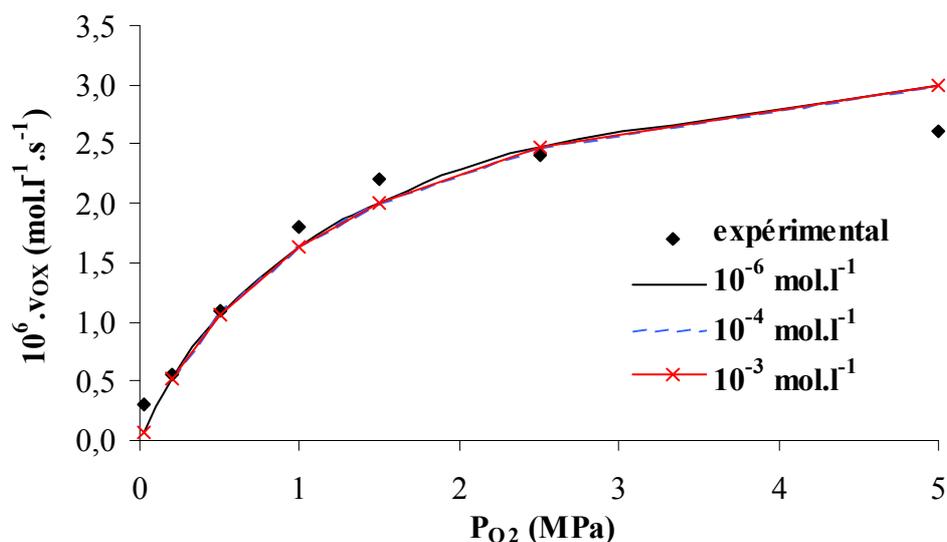


Figure III-13 : Influence de la variation de $[POOH]_0$ sur les vitesses d'oxydation simulées par le modèle à $80^\circ C$ avec les constantes données dans les Tableaux III-3 et III-4.

3.4.1.2 - Sensibilité du modèle à k_{1u}

La comparaison des cinétiques d'oxydation simulées par le modèle en incluant l'amorçage unimoléculaire, ou en considérant l'amorçage comme exclusivement bimoléculaire, est présentée sur la Figure III-14 :

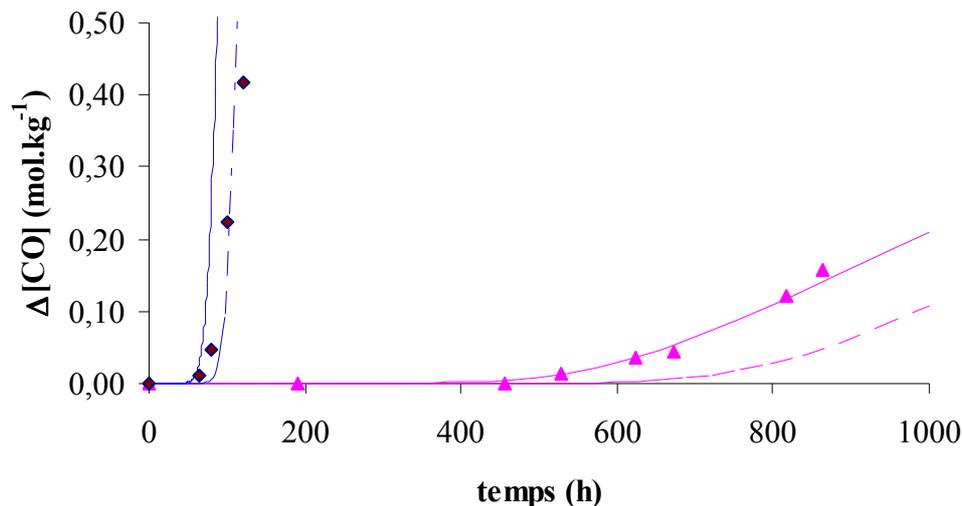


Figure III-14 : Influence de k_{1u} (traits pleins : amorçage uni- et bimoléculaire, pointillés : uniquement amorçage bimoléculaire) sur la cinétique d'oxydation à 80°C sous 5,0 MPa d'O₂ et sous pression atmosphérique avec les constantes données dans les Tableaux III-3 et III-4.

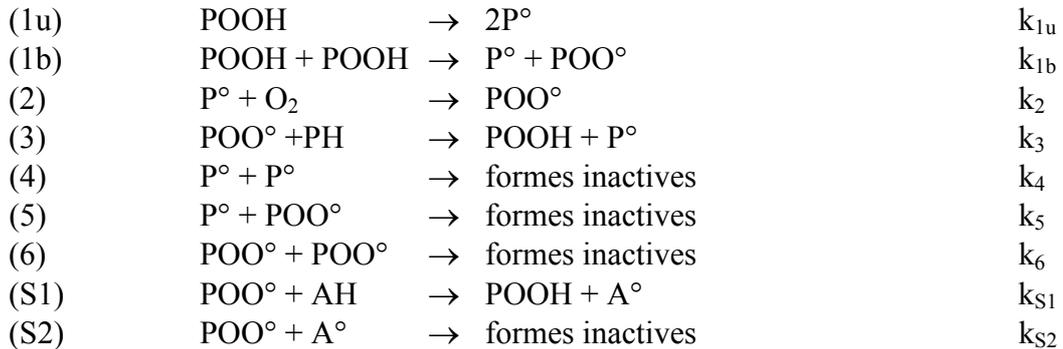
On vérifie ici une hypothèse avancée par Zolotova et Denisov [156] : l'amorçage unimoléculaire ne modifie que très modestement la cinétique aux pressions d'oxygène élevées, car l'amorçage devient rapidement bimoléculaire ce qui est cohérent avec les concentrations en POOH élevées que l'on a détectées. Sa contribution est largement plus importante aux basses pressions d'oxygène, où l'on peut s'attendre à ce qu'il y ait plus de POOH isolés et donc que l'amorçage unimoléculaire joue un rôle plus significatif. Inclure l'amorçage unimoléculaire dans le schéma répond donc à une double contrainte :

① Ce paramètre n'est pas à négliger pour la prévision de la durabilité de géotextiles enfouis et oxydés sous de faibles concentrations d'oxygène, pour lesquelles l'oxydation pourrait se dérouler en régime unimoléculaire.

② En outre, l'amorçage unimoléculaire risque de jouer un rôle crucial dans le cas de matériaux stabilisés :

- Avec des phosphites ou les sulfures, où il est envisageable que $[POOH]_0$ diminue sous l'action des stabilisants (voir Partie 1 pages 33-34).

• Avec les phénols, le schéma peut s'écrire :



En présence de phénols, on peut s'attendre à ce que [POOH] diminue aux taux de conversion les plus faibles, leur décomposition n'étant pas nécessairement compensée par les réactions de propagation. Par conséquent, si cette hypothèse se vérifiait, l'amorçage resterait en régime unimoléculaire plus longtemps que pour des échantillons de PP pur exposés dans les mêmes conditions.

En conclusion, ce travail concilie deux hypothèses faites pour la modélisation : l'amorçage est au départ unimoléculaire, conformément aux conclusions d'Achimsky [41] qui s'appuyait essentiellement sur des observations sous pression atmosphérique. Il devient une bimoléculaire assez rapidement [45] ce qui permet d'expliquer la forme fortement auto-accélérée des courbes d'accumulation des carbonyles, comme le résume la Figure III-15 :

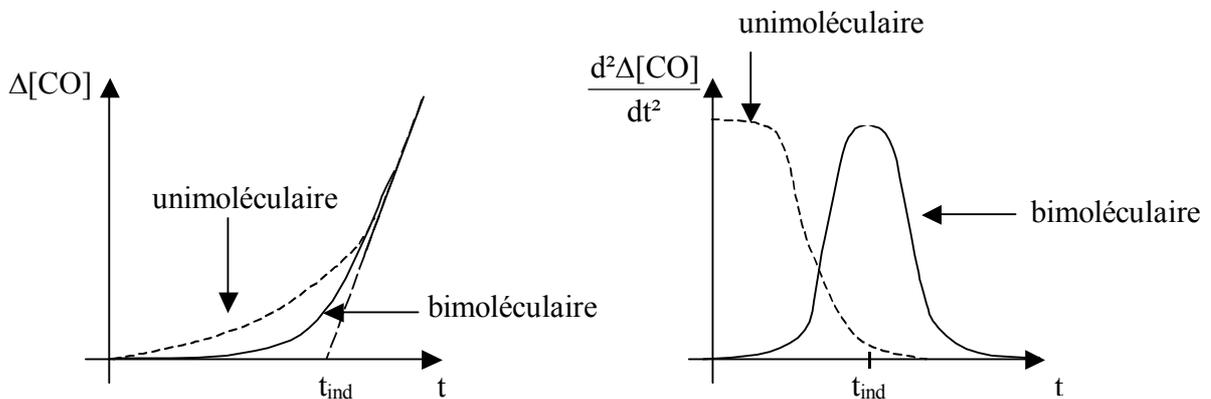


Figure III-15 : Allure des courbes cinétiques, et de leurs dérivées secondes en cas d'amorçage uni- et bimoléculaire.

3.4.1.3 - Sensibilité du modèle à k_{1b}

L'influence de k_{1b} peut également être discutée. Il est clairement montré qu'une variation de deux décades a une forte influence sur le temps d'induction, alors qu'une variation de la même amplitude de $[\text{POOH}]_0$ a une influence plus modérée.

Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur

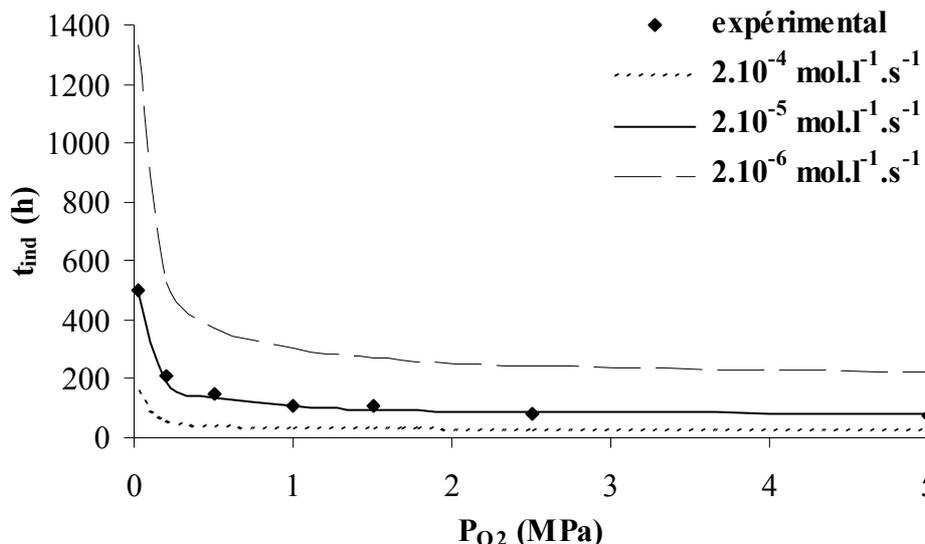


Figure III-16 : Influence de la variation de k_{1b} sur les périodes d'induction simulées par le modèle à 80°C avec les constantes données dans les Tableaux III-3 et III-4.

L'influence sur la vitesse d'oxydation existe, mais n'est pas fondamentale. Elle peut qualitativement s'expliquer par le fait qu'en augmentant k_{1b} , on accélère la décomposition des hydroperoxydes et donc la vitesse d'accumulation des carbonyles.

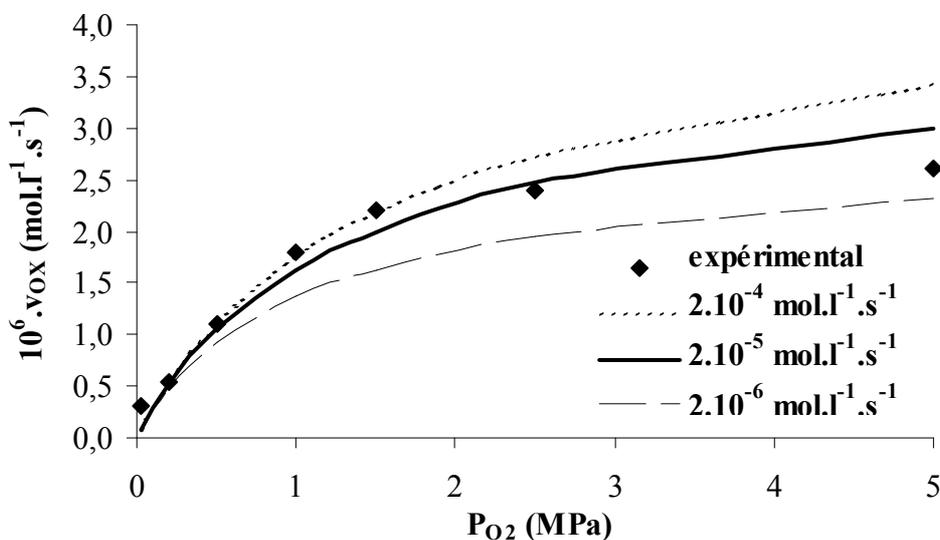


Figure III-17 : Influence de la variation de k_{1b} sur les vitesses d'oxydation simulées par le modèle à 80°C avec les constantes données dans les Tableaux III-3 et III-4.

3.4.1.4 - Sensibilité à k_4 , k_5 et k_6

Les cinétiques dépendent fortement des valeurs de k_5 et k_6 , comme ceci est illustré sur les Figures III-18 et III-19 dans le cas de k_6 , mais ne dépendent que très peu de k_4 .

Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur

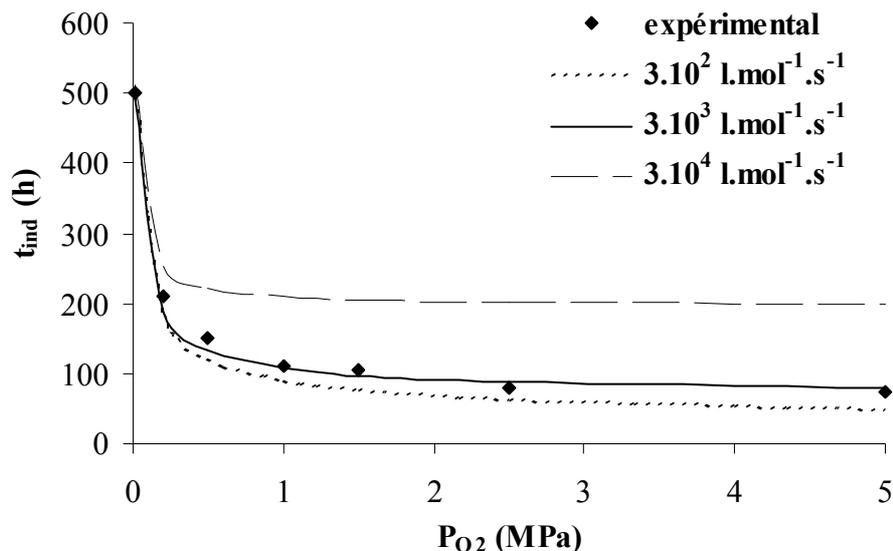


Figure III-18 : Influence de la variation de k_6 sur les périodes d'induction simulées par le modèle à 80°C avec les constantes données dans les Tableaux III-3 et III-4.

En fait, le calcul montre que dans la gamme de pressions accessibles, ce sont essentiellement les terminaisons 5 et 6 qui prédominent. La terminaison 4 ne serait prédominante qu'à des pressions extrêmement faibles où les dosages d'espèces oxygénées seraient problématiques.

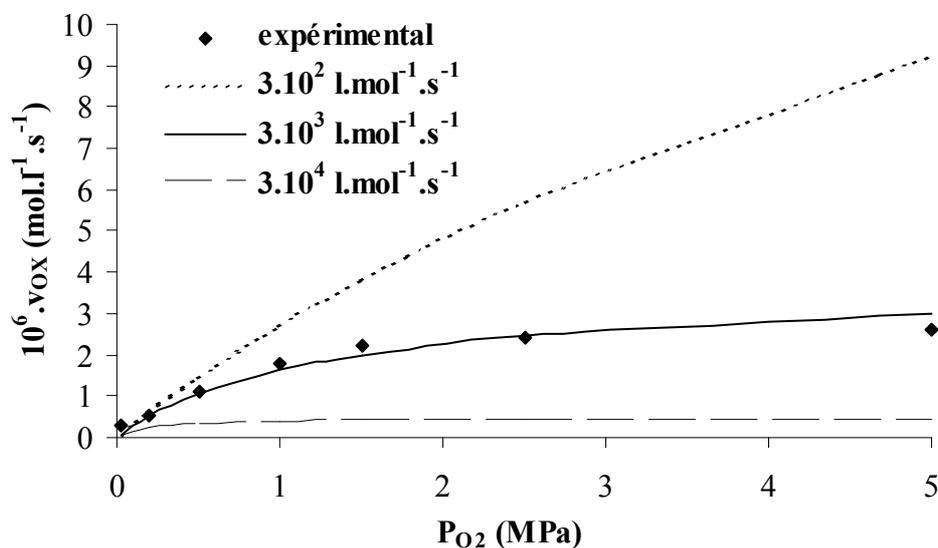


Figure III-19 : Influence de la variation de k_6 sur les vitesses d'oxydation simulées par le modèle à 80°C avec les constantes données dans les Tableaux III-3 et III-4.

3.4.2 - Sens physique du jeu de constantes cinétiques

Le jeu de constantes cinétiques obtenu par méthode inverse permet d'obtenir une simulation satisfaisante des courbes d'accumulation des carbonyles et des hydroperoxydes, et

Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur

surtout une simulation acceptable de l'influence de la pression d'oxygène sur celles-ci. On peut considérer que c'est avant tout l'ordre de grandeur de la constante et non sa valeur précise qui gouverne les résultats générés par le modèle, ce qui constitue un argument en faveur de sa stabilité. Il semble également intéressant d'étudier la pertinence des ordres de grandeur des constantes obtenues, qui suivent le classement suivant :

$$k_4 > k_5 > k_2 \gg k_6 \gg k_3 \gg k_{1b}$$

On peut tout d'abord noter qu'il correspond à la hiérarchie retrouvée dans la littérature [154]. Les ordres de grandeur de certaines constantes, et les ordres de grandeurs relatifs de groupes de constantes vont maintenant être discutés.

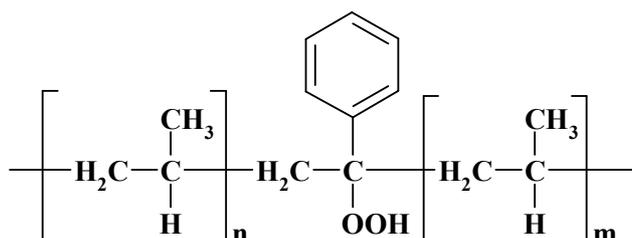
3.4.2.1 - Ordre de grandeur des constantes d'amorçage k_{1u} et k_{1b}

La décomposition d'hydroperoxydes isolés (type unimoléculaire) ou adjacents (type bimoléculaire) a été étudiée par de nombreux auteurs.

Chien *et al* [158] ont étudié l'oxydation du PP en supposant que la décomposition se faisait uniquement par voie unimoléculaire. Leurs résultats extrapolés à 80°C conduisent à une estimation de k_{1u} de l'ordre de 10^{-5} s^{-1} , largement supérieure celle que nous avons obtenue. Cette différence s'explique par l'hypothèse faite sur l'ordre de la cinétique d'amorçage. Achimsky [41], en corrélant k_{1u} au temps d'induction (lié à la prise de masse et à l'apparition de produits d'oxydation), estime l'ordre de grandeur de k_{1u} à 10^{-6} s^{-1} à 80°C.

Plus récemment, Rincon *et al* [45], se basant sur le fait que l'auto-accélération de l'oxydation ne pouvait s'expliquer que par un amorçage bimoléculaire, et concluant de ce fait que l'oxydation se déroulait exclusivement dans ce régime, a effectué une résolution inverse conduisant à une valeur de k_{1b} proche de $5 \cdot 10^{-6} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 80°C.

Zolotova et Denisov [156] ont synthétisé des PP contenant des hydroperoxydes uniquement adjacents ou isolés, et pu ce fait évaluer les constantes de chacune des réactions sans doute plus spécifiquement que par les approches plus globales présentées ci-dessus. Leurs résultats conduisent à des valeurs à 80°C proches de 10^{-7} s^{-1} pour k_{1u} et $5 \cdot 10^{-7} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour k_{1b} . Toutefois, dans l'étude en question, les POOH isolés sont en fait de structure :



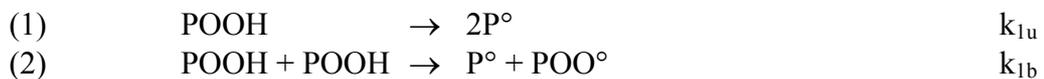
Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur

et présentent donc une réactivité légèrement différente des "vrais" POOH isolés du PP.

Finalement, nos valeurs peuvent être considérées comme cohérentes avec les estimations réalisées antérieurement, mais avec une méthode de détermination originale et plus précise. Les valeurs relatives de k_{1u} et k_{1b} vont être discutées dans le point suivant.

3.4.2.2 - Valeur de $[POOH]_0$

Il est évident que $[POOH]_0$ est une valeur a priori difficile à évaluer puisqu'elle se situe souvent en dessous de la limite de détection des techniques conventionnelles (iodométrie, InfraRouge), à savoir $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. Une autre indication sur la valeur de $[POOH]_0$ est qu'elle doit être suffisamment faible pour que l'oxydation s'amorce en régime unimoléculaire. Dans le modèle employé, le schéma d'amorçage est le suivant :



L'oxydation est caractérisée par un changement de régime, tel que l'oxydation est plutôt unimoléculaire aux basses concentrations de POOH, et bimoléculaire aux concentrations plus élevées (hypothèse qui a d'ailleurs été employée pour la résolution analytique). Il existe donc une concentration critique caractérisant le changement de régime : elle correspond à la concentration à laquelle les amorçages uni- et bimoléculaire se déroulent à la même vitesse :

$$k_{1u}[POOH]_C = k_{1b}[POOH]_C^2$$

c'est-à-dire :

$$[POOH]_C = \frac{k_{1u}}{k_{1b}}$$

Pour que le régime unimoléculaire prédomine au début de l'oxydation, on doit avoir :

$$[POOH]_0 < [POOH]_C$$

Avec les constantes de vitesse déterminées, $[POOH]_C$ est de l'ordre de $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, ce qui est d'ailleurs cohérent avec les résultats de Colin *et al* [159]. Cette valeur est effectivement supérieure à la concentration initiale en POOH déterminée par méthode inverse ($10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$).

En conclusion, on peut considérer que le triplet $[POOH]_0$, k_{1u} , k_{1b} permet de simuler les cinétiques d'amorçage de façon tout à fait satisfaisante avec des valeurs cohérentes.

3.4.2.3 - Ordre de grandeur de k_2

Pour la plupart des polymères, on a toujours avancé :

$$10^7 \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1} \leq k_2 \leq 10^9 \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1} [60]$$

On a souvent attribué au PP et au PE, des valeurs de k_2 de l'ordre de 10^8 - $10^9 \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$. Selon Colin *et al* [159], k_2 serait légèrement supérieure à $10^8 \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour le PE, soit une décade au dessus de la valeur proposée pour le PP. Les enthalpies libres de ces deux réactions peuvent être estimées à partir du comportement de deux familles de composés radicalaires modèles, dérivés du propane (porteurs de radicaux secondaires et donc représentatifs du PE), et de l'isobutane (porteurs de radicaux tertiaires, et donc représentatifs du PP) :

Espèce	ΔH_f (J.mol ⁻¹)	ΔS_f (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
t-C ₄ H ₉ -O-O-t-C ₄ H ₉	-354000	485
t-C ₄ H ₉ °	28000	296
t-C ₄ H ₉ -O-O°	-88000	359
iso-C ₃ H ₇ °	72500	276
iso-C ₃ H ₇ -O-O°	-46000	345
O ₂	0	205

Tableau III-5 : Enthalpies et entropies de formation de composés radicalaires [51].

On peut alors estimer, au moyen de ces valeurs :

$$\begin{aligned} \Delta G_2 (\text{PE}) &= -118500 + 136T & \text{Soit, à } 80^\circ\text{C} : & \Delta G_2 (\text{PE}) = -84 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \Delta G_2 (\text{PP}) &= -116000 + 142T & & \Delta G_2 (\text{PP}) = -66 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$

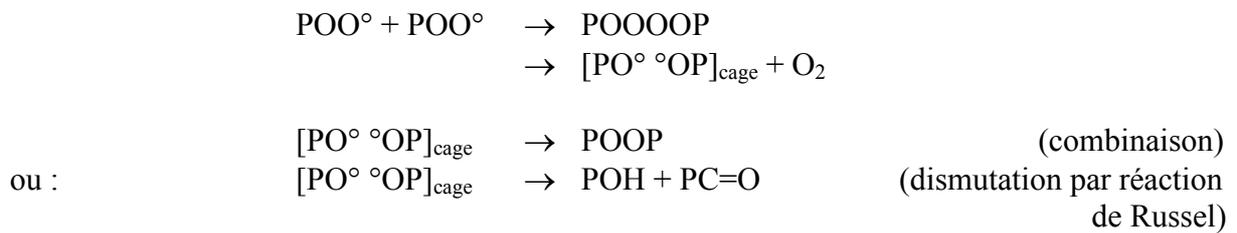
L'enthalpie libre traduisant la spontanéité d'un phénomène physique, les données thermodynamiques confirment que la constante de propagation k_2 du PP est effectivement plus faible que celle du PE, c'est-à-dire inférieure à $10^8 \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$.

3.4.2.4 - Ordres de grandeur de k_4 , k_5 et k_6

Les radicaux alkyls sont des espèces très réactives, en raison leur mobilité moléculaire très élevée associée à la diffusion par migration de valence : $P^\circ + PH \rightarrow PH + P^\circ$. Il n'est donc pas étonnant que k_4 soit la constante la plus élevée parmi celles associées au schéma.

Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur

k_6 semble faible pour une réaction de terminaison. On peut remarquer que dans le cas du PP, deux terminaisons sont possibles :



En première approche, on peut attribuer la faible valeur de k_6 au fait que le processus de dismutation (Russel), plus rapide que la réaction de combinaison, n'est pas possible pour les radicaux tertiaires, majoritaires pour le PP. Il n'est donc pas étonnant que : $k_6(\text{PP}) \ll k_6(\text{PE})$.

Au final, on observe que : $k_5^2 > 4k_4k_6$. L'hypothèse avancée par Gillen et Clough est donc justifiée.

3.4.2.5 - Comparaison des valeurs de k_2 et k_5

O_2 étant un di-radical, les réactions 2 et 5 sont supposées présenter des caractéristiques semblables :



La résolution inverse conduit à : $k_5/k_2 \sim 200$. On peut justifier ces ordres de grandeur relatifs en comparant les enthalpies libres de ces deux réactions. On peut calculer, à partir des données thermodynamiques reportées dans le Tableau III-5 :

$$\begin{array}{ll}
 \Delta G_5(T) = -294000 + 168T & \text{Soit, à } 80^\circ\text{C} : \quad \Delta G_5(80^\circ\text{C}) = -235 \text{ kJ.mol}^{-1} \\
 & \text{et :} \quad \Delta G_2(80^\circ\text{C}) = -66 \text{ kJ.mol}^{-1}
 \end{array}$$

Ayant : $0 > \Delta G_2 > \Delta G_5$, il n'est pas surprenant que k_2 soit inférieure à k_5 . On peut également noter que les valeurs de k_5 , k_2 et par ailleurs de k_4 , données dans la littérature sont relativement dispersées, très probablement en raison du fait que la détermination de constantes cinétiques de réactions ultrarapides se heurte à des écueils expérimentaux et que ces valeurs sont souvent tributaires du schéma mécanistique choisi.

4 - DETERMINATION DES ENERGIES D'ACTIVATION

Dans ce paragraphe, la démarche présentée dans le paragraphe précédent va être réitérée à plusieurs températures, afin d'estimer les constantes de vitesse à ces températures et en déduire leurs énergies d'activation. Les principales étapes vont être résumées.

4.1 - Eléments déduits de la résolution analytique

4.1.1 - Etude de la pression critique

4.1.1.1 - Définition

- D'un point de vue pratique, la pression d'oxygène critique correspond à la frontière entre deux régimes cinétiques, l'un gouverné par la pression d'oxygène et l'autre où la vitesse d'oxydation est quasiment indépendante de la pression d'oxygène, ce que l'on peut observer par exemple sur la Figure III-3.
- Une définition à partir de l'expression analytique de v_{OX} peut également être proposée :

$$v_{OX} = v_{OX\infty} \frac{\beta[O_2]}{1 + \beta[O_2]}$$

On peut alors proposer la définition suivante de $[O_2]_C$ [148] : $[O_2]_C = 5\beta^{-1}$. Par conséquent, $(P_{O_2})_C$ peut être définie comme la pression pour laquelle :

$$v_{OX} = \frac{5}{6} v_{OX\infty}$$

4.1.1.2 - Evolution de $(P_{O_2})_C$ avec la température

Les échantillons ont été exposés sous différentes pressions d'oxygène à des températures comprises entre 60°C et 100°C. La courbe $v_{OX}/v_{OX}(5,0 \text{ MPa } O_2)$ en fonction de la pression et pour plusieurs températures a l'allure suivante :

Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur

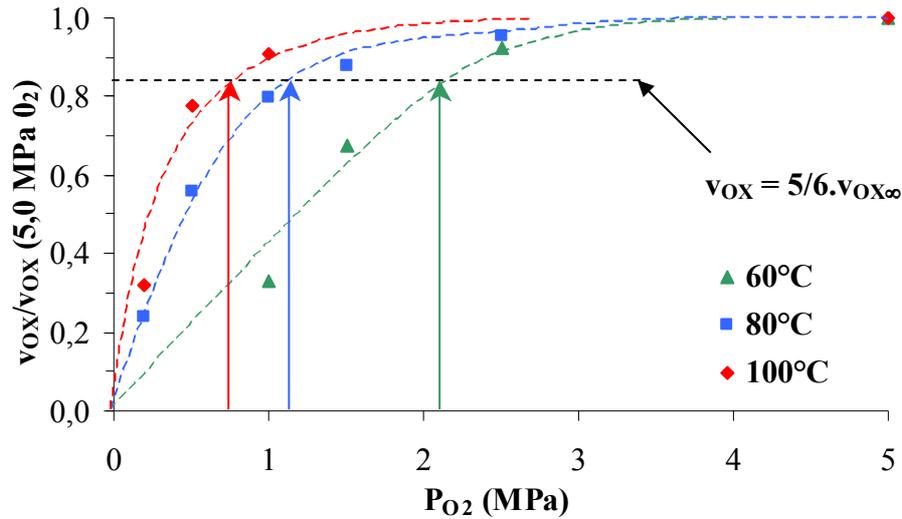


Figure III-20 : Variation du quotient $v_{OX}/v_{OX}(5,0 \text{ MPa } O_2)$ en fonction de la pression d'oxygène pour plusieurs températures et détermination graphique de la pression d'oxygène critique.

Il est clair que $(P_{O_2})_C$ diminue avec la température. A partir de la définition analytique, et en assimilant $v_{OX}(5,0 \text{ MPa})$ à $v_{OX\infty}$, on peut évaluer $(P_{O_2})_C$ à 60°C, 80°C et 100°C :

T	100°C	80°C	60°C
$(P_{O_2})_C$	~ 0,7 MPa	~ 1,1 MPa	~ 2,1 MPa

Tableau III-6 : Valeurs évaluées de la pression d'oxygène critique en fonction de la température.

Un autre résultat corrobore cette conclusion. Il est obtenu en comparant l'évolution des temps d'induction sous pression atmosphérique et sous excès d'oxygène (5,0 MPa) :

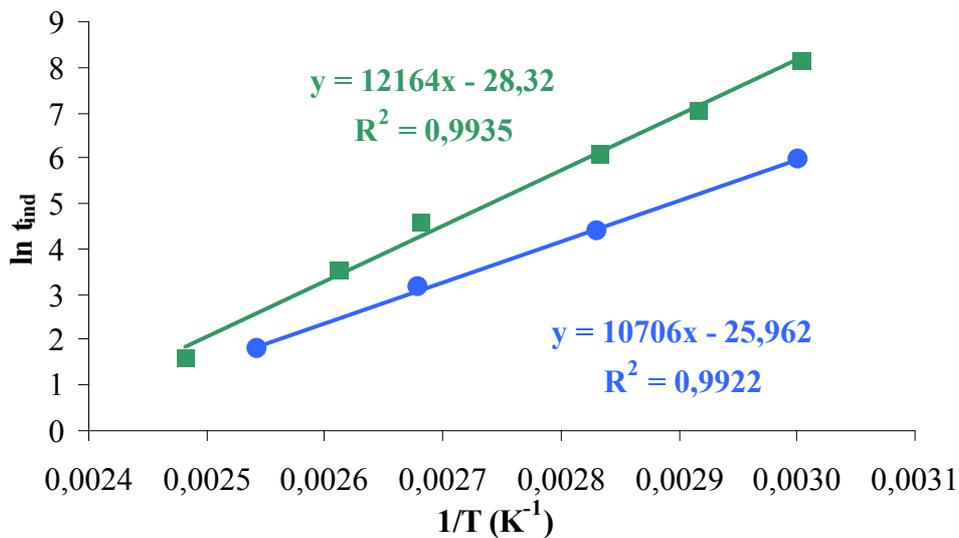


Figure III-21 : Diagramme d'Arrhenius des périodes d'induction sous 0,02 MPa (■) et sous 5,0 MPa d' O_2 (●).

Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur

Lorsque la température augmente, l'écart entre cinétiques sous excès d'oxygène et sous pression atmosphérique tend à diminuer. La valeur de la pression critique se rapproche de la pression atmosphérique, c'est-à-dire diminue, lorsque la température augmente. D'après l'expression théorique de $[O_2]_C$, on peut prédire que :

$$\begin{aligned} \frac{d \ln(P_{O_2})_C}{dT} &= E_{SO_2} + E_3 + E_5 - E_2 - E_6 \\ &\sim E_3 + E_5 - E_2 - E_6 \end{aligned}$$

La différence $(E_3 + E_5) - (E_2 + E_6)$ doit donc être négative.

4.1.2 - Etude de la vitesse d'oxydation sous excès d'oxygène

Les échantillons ont été exposés sous 5,0 MPa d'oxygène à plusieurs températures (60, 80, 100 et 120°C). Le tracé des logarithmes népériens des vitesses maximales d'oxydation en fonction de $1/T$ est donné à la Figure III-22.

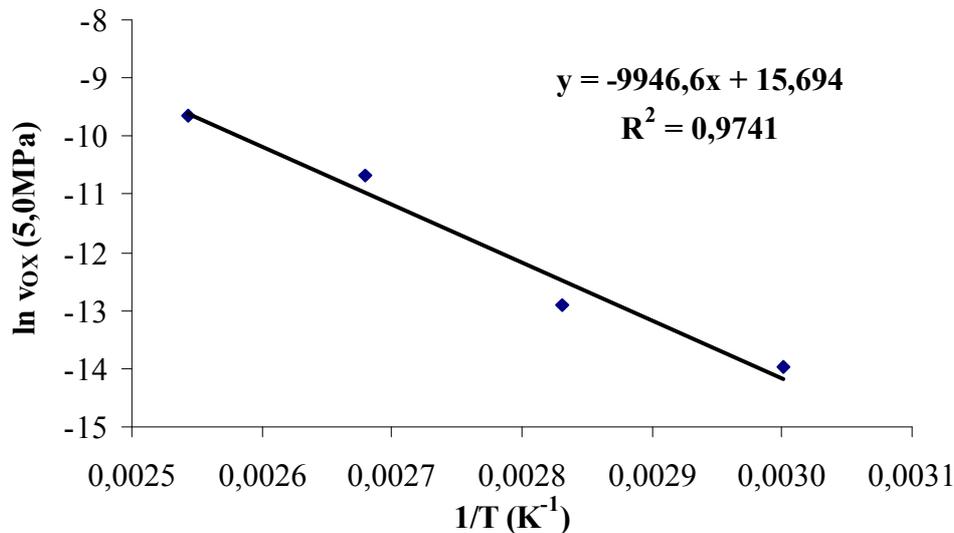


Figure III-22 : Tracé de $\ln v_{OX}(5,0 MPa)$ en fonction de $1/T$ pour des échantillons exposés à plusieurs températures.

Il suggère que $v_{OX}(5,0 MPa)$ est une grandeur obéissant à la loi d'Arrhenius, ce qui est cohérent avec son expression approchée par la solution analytique :

$$v_{OX\infty} = \gamma_{CO} \frac{k_3^2 [PH]^2}{2k_6}$$

D'après ces résultats, la différence $2E_3 - E_6$ doit donc être positive, de l'ordre de 85 kJ.mol^{-1} . En considérant que :

$$v_{\text{OX}} = v_{\text{OX}\infty} \frac{\beta[\text{O}_2]}{1 + \beta[\text{O}_2]}$$

et que le terme β reste constant avec la température, la dérivée de v_{OX} par rapport à la température varie très peu avec la pression. Il n'est donc pas surprenant que la variation de $v_{\text{OX}}(5,0 \text{ MPa})$ avec la température soit proche de celle déduite des résultats d'Achimsky *et al* [16] et de Gijsman *et al* [157] sous pression atmosphérique.

4.1.3 - Etude des concentrations maximales en hydroperoxydes

L'évolution des concentrations en POOH pour des échantillons exposés sous 5,0 MPa d' O_2 à plusieurs températures (60, 80, 100 et 120°C) est donnée à la Figure III-23.

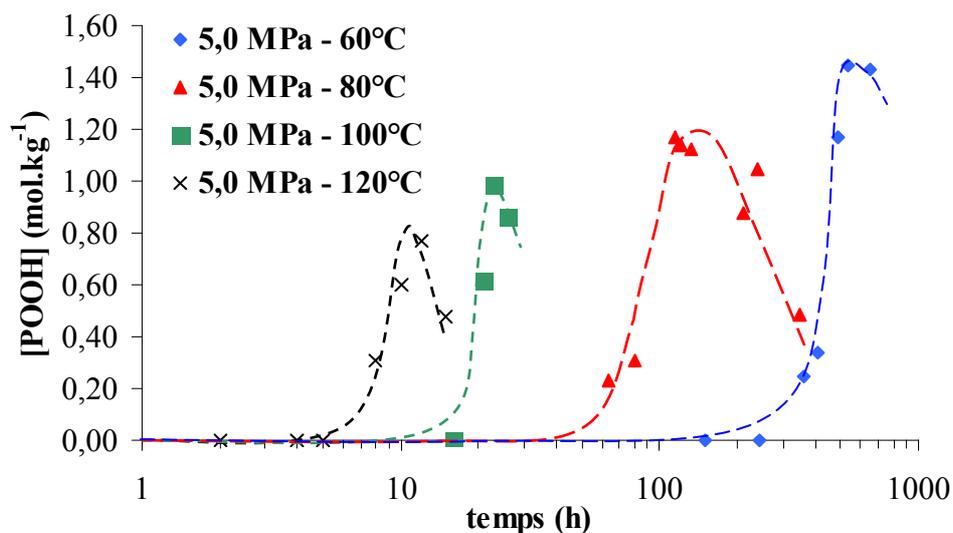


Figure III-23 : Courbes expérimentales d'accumulation d'hydroperoxydes obtenues sous 5,0 MPa d' O_2 à plusieurs températures (\times : 120°C, \blacksquare : 100°C, \blacktriangle : 80°C, \blacklozenge : 60°C).

On observe une diminution de la concentration maximale en hydroperoxydes atteinte (notée $[\text{POOH}]_{\text{max}}$). Sous 5,0 MPa d' O_2 , on est relativement proche des conditions d'excès d'oxygène. On peut donc, en première approximation, considérer que $[\text{POOH}]_{\text{max}}$ est proche de la valeur maximale $[\text{POOH}]_{\infty}$ donnée par l'Equation 15, extrapolée dans les conditions d'excès d'oxygène :

$$[\text{POOH}]_{\infty} = \frac{k_3[\text{PH}]}{\sqrt{2k_{1b}k_6}}$$

Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur

D'après cette équation, $[\text{POOH}]_{\infty}$ est une grandeur arrhenienne dont l'énergie d'activation apparente est donnée par :

$$E_{\text{app}} = E_3 - \frac{1}{2}E_{1b} - \frac{1}{2}E_6$$

Comme on peut l'observer sur la Figure III-24, $[\text{POOH}]_{\text{max}}$ est effectivement une grandeur arrhenienne avec une énergie d'activation apparente de l'ordre de $-11,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, ce qui signifie que les POOH s'accumulent en quantité d'autant plus faible que la température est élevée.

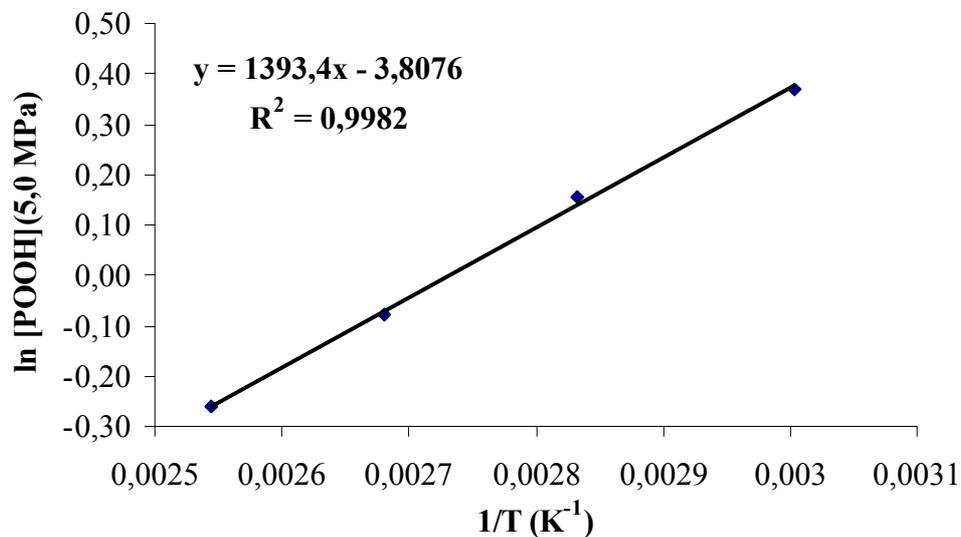


Figure III-24 : Tracé de $\ln [\text{POOH}]_{\text{max}}$ en fonction de $1/T$ pour des échantillons de PP pur exposés sous 5,0 MPa d' O_2 à plusieurs températures.

Finalement, on en déduit que :

• Soit :
$$2E_{\text{app}} = 2E_3 - E_6 - E_{1b}$$

C'est-à-dire que la différence $2E_3 - E_6 - E_{1b}$ doit être de l'ordre de -20 à -25 kJ.mol^{-1} .

• Soit :
$$E_{1b} = 2E_3 - E_6 - 2E_{\text{app}}$$

En considérant que la valeur de $2E_3 - E_6$ obtenue plus haut est correcte, la valeur de E_{1b} devrait être de l'ordre de 105 kJ.mol^{-1} , ce qui est physiquement raisonnable.

4.2 - Résultats et modélisation à 60 et 100°C

La résolution numérique a été effectuée à deux autres températures : 60 et 100°C. Les courbes cinétiques obtenues et la façon dont elles sont simulées par le modèle sont données sur les Figures III-25 et III-26 :

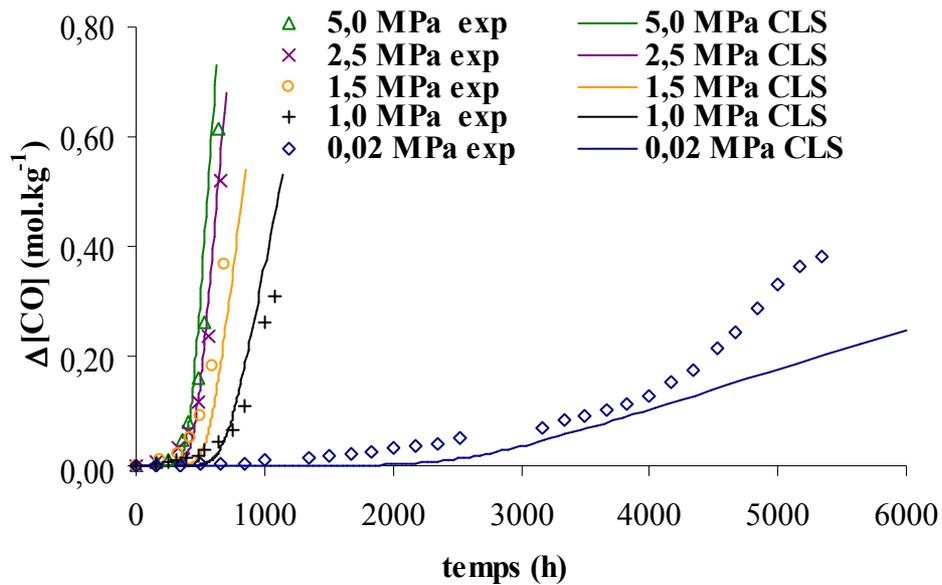


Figure III-25 : Courbes cinétiques expérimentales sous différentes pressions d'oxygène, et simulées par le modèle avec les constantes des Tableaux III-4 et III-7 à 60°C (traits pleins).

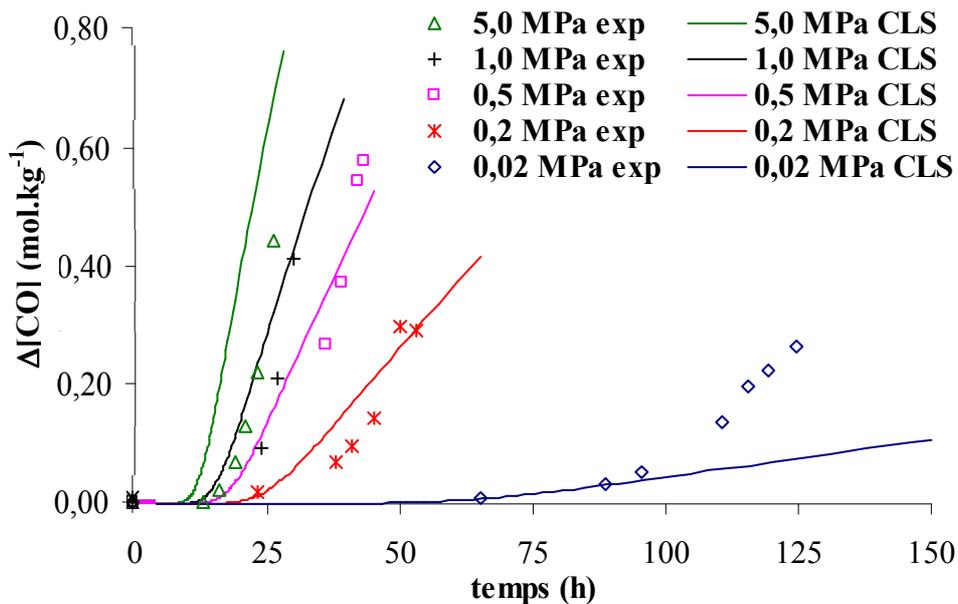


Figure III-26 : Courbes cinétiques expérimentales sous différentes pressions d'oxygène, et simulées par le modèle avec les constantes des Tableaux III-4 et III-7 à 100°C (traits pleins).

Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur

Les constantes de vitesse employées aux différentes températures conduisent aux paramètres d'Arrhenius donnés dans le Tableau III-7 :

T (°C)	k_{1u} (s ⁻¹)	k_{1b} (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k_2 (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k_3 (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k_4 (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k_5 (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k_6 (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
60	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^7$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{10}$	$2,6 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^3$
80	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{10}$	$2,6 \cdot 10^9$	$3,0 \cdot 10^3$
100	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^7$	$9,6 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{10}$	$2,6 \cdot 10^9$	$9,0 \cdot 10^3$
120	$1,75 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{10}$	$2,6 \cdot 10^9$	$2,1 \cdot 10^4$
ln k_0	25,5	28,3	17,8	18,4	23,0	21,7	27,4
E_a (kJ.mol ⁻¹)	135	100	5	60	0	0	60

Tableau III-7 : Constantes cinétiques et leurs paramètres d'Arrhenius obtenus par méthode inverse (sauf E_3).

Le jeu de constantes présente un pouvoir prédictif très satisfaisant, sous 5,0 MPa d'O₂ comme sous pression atmosphérique, comme on peut le voir sur les Figures III-27 et III-28 :

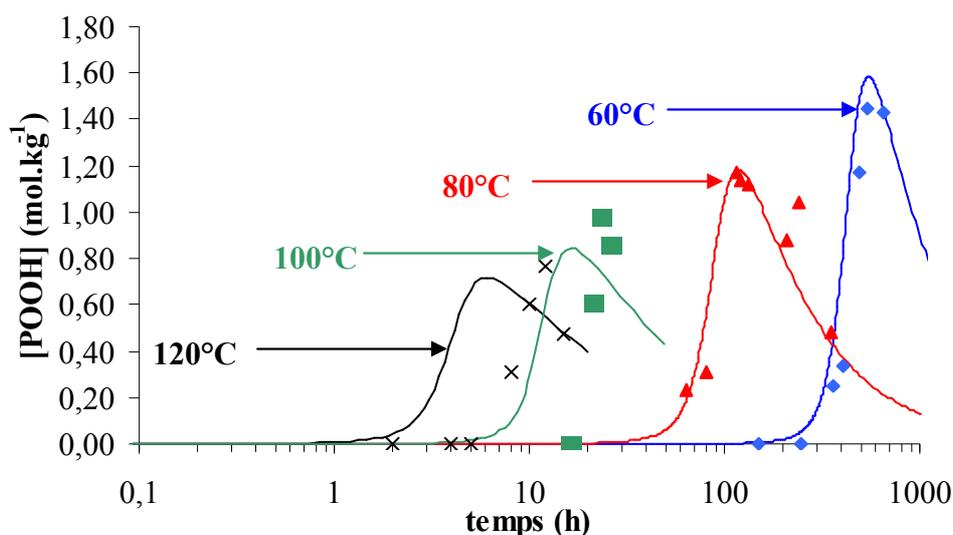


Figure III-27 : Courbes expérimentales d'accumulation d'hydroperoxydes obtenues sous 5,0 MPa d'O₂ à plusieurs températures (x : 120°C, ■ : 100°C, ▲ : 80°C, ◆ : 60°C), et simulées par le modèle avec les constantes des Tableaux III-4 et III-7 (traits pleins).

D'après les résultats sous 5,0 MPa d'O₂ (Figure III-27), le modèle sous-estimerait légèrement les périodes d'induction aux hautes températures (par exemple à 120°C). Si l'on observe les courbes sous pression atmosphérique (Figure III-28), on s'aperçoit que le modèle réussit pourtant à prédire convenablement les cinétiques à 130°C. Aussi, les écarts entre modèle et expérience s'expliquent probablement par de faibles erreurs expérimentales, voire également aux approximations issues de l'extrapolation des constantes : par exemple, une énergie d'activation un peu plus faible de E_{1u} permettrait sûrement d'obtenir une valeur de $k_{1u}(120^\circ\text{C})$ plus faible, et un temps d'induction plus long (donc un meilleur accord entre modèle et expérience). De même, une énergie d'activation E_6 un peu plus faible permettrait de

diminuer la valeur de k_6 à 130°C et donc d'augmenter la vitesse d'oxydation, ce qui permettrait ici aussi un meilleur accord entre le modèle et l'expérience. Quoiqu'il en soit, pour les autres températures, les cinétiques sont fidèlement simulées quelle que soient les conditions d'exposition.

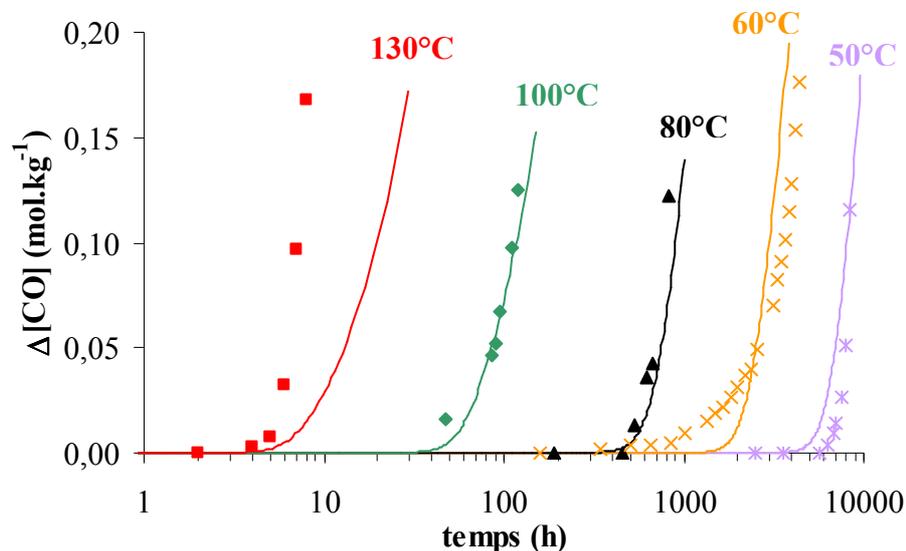


Figure III-28 : Courbes cinétiques expérimentales sous pression atmosphérique à plusieurs températures d'exposition (■ : 130°C, ◆ : 100°C, ▲ : 80°C, × : 60°C, * : 50°C), et simulées par le modèle avec les constantes des Tableaux III-4 et III-7 (traits pleins).

4.3 - Discussion

4.3.1 - Valeurs des énergies d'activation

La littérature reporte des valeurs d'énergie d'activation pour la décomposition des POOH comprises entre 80 et 140 kJ.mol^{-1} [95], bien que l'on puisse considérer que les valeurs les plus élevées correspondent plus à la décomposition unimoléculaire. Nos résultats expérimentaux sur les POOH conduisent à une valeur de E_{1b} de l'ordre de 100 kJ.mol^{-1} , et sont un argument supplémentaire en faveur de la prédominance de la décomposition bimoléculaire des POOH.

Pour la valeur de E_3 , les données de la littérature sont assez dispersées, entre 38 kJ.mol^{-1} [158] et 88 kJ.mol^{-1} [114], mais avec plusieurs valeurs proches de $60 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [61,95].

Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur

Les réactions impliquant les radicaux alkyls P° sont rapides, et leur énergie d'activation est de ce fait relativement faible (E_2), voire nulle (E_4 , E_5).

Enfin, la valeur de E_6 est sûrement celle qui porte le plus à discussion : d'après Rincon [43], elle serait plutôt faible et très proche de celle des autres réactions de terminaison. En revanche, de nombreux auteurs affirment que l'énergie d'activation des processus de dismutation (réaction de type Russel) serait au contraire très élevée, et de l'ordre de 100 kJ.mol^{-1} [93]. Ceci nous mettrait donc sur la voie d'un processus de terminaison ambigu, dont il va être discuté dans le paragraphe suivant.

4.3.2 - Caractère arrhenien de la période d'induction

Le caractère arrhenien de la période d'induction va également être discuté :

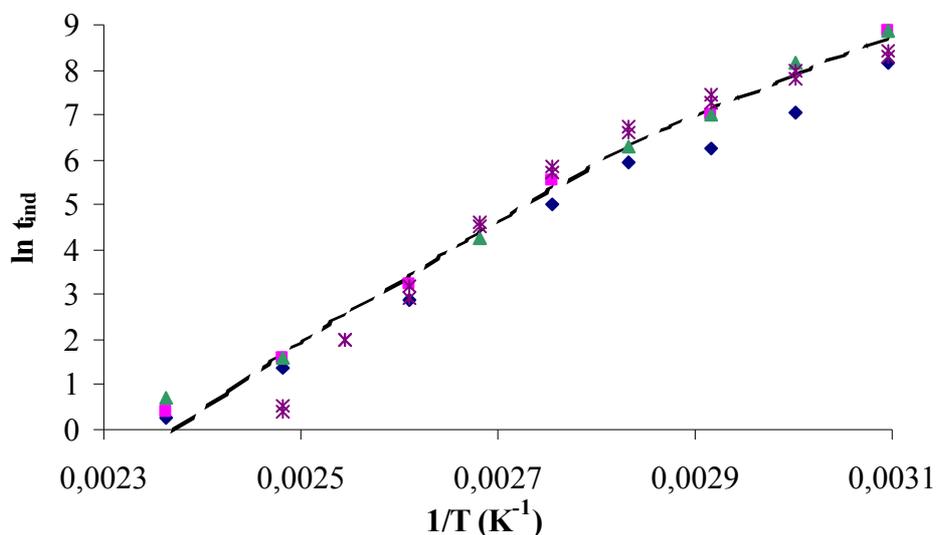


Figure III-29 : Diagramme arrhenien du temps d'induction en fonction de la température pour des résultats issus de la littérature (▲ : [59], ◆ : [41], * : [157], ■ : obtenus dans ce travail), et simulé par le modèle (trait plein) avec les constantes des Tableaux III-4 et III-7.

En premier lieu, on peut constater que les résultats donnés dans la littérature indiquent l'existence d'un comportement quasi-universel. Avec les paramètres cinétiques obtenus dans ce travail, le modèle permet de prédire les cinétiques d'oxydation de différents PP jugés "convenablement" purs.

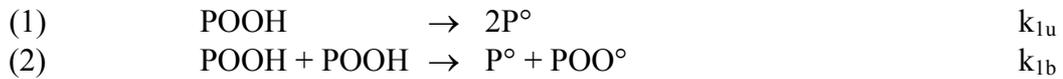
La courbure à 80°C observée notamment par Achimsky [16] est confirmée. Elle a été attribuée à plusieurs phénomènes :

① Le contrôle des réactions de terminaison par la diffusion aux basses températures : les cinétiques d'amorçage n'étant pas gouvernées par la diffusion, elles seraient accélérées aux

Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur

basses températures par le fait que les réactions de terminaison soient ralenties pour des raisons physiques.

② Une transition entre l'amorçage uni- et bimoléculaire :



Elle est caractérisée par une valeur critique de la concentration en hydroperoxydes :

$$[\text{POOH}]_C = \frac{k_{1u}}{k_{1b}} = \frac{k_{1u0}}{k_{1b0}} \exp\left(-\frac{E_{1u} - E_{1b}}{RT}\right)$$

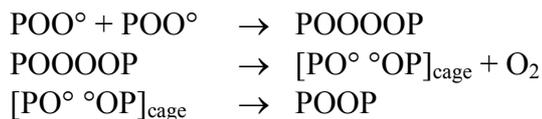
La différence entre E_{1u} et E_{1b} étant positive, et de l'ordre de 35 kJ.mol^{-1} d'après nos résultats, on peut en déduire que le polymère s'oxydera préférentiellement en régime bimoléculaire aux basses températures et unimoléculaire aux hautes températures. La transition entre les deux régimes est supposée se produire à 80°C . Cette transition constitue un des obstacles majeurs à la prédiction de la durée de vie par extrapolation arrhenienne, et elle est probablement plus marquée encore pour le PP stabilisé. Un résultat mérite d'être souligné : le modèle simule cette courbure (voir Figure III-29), ce qui constitue un argument solide de plus en sa faveur.

5 - DISCUSSION DES MECANISMES DE TERMINAISON

En dépit d'un grand nombre d'études sur le sujet, la connaissance des réactions de terminaison reste à nos yeux un problème incomplètement résolu. En premier lieu, comme cela a été montré plus haut, le PP est loin d'être sous excès d'oxygène lorsqu'il s'oxyde sous pression atmosphérique. A l'état stationnaire, les réactions de terminaison $\text{POO}^\circ + \text{POO}^\circ$ sont des événements moins fréquents que les réactions entre P° et POO° . En d'autres termes, les conclusions sur les réactions de terminaison entre deux POO° basées sur des expériences effectuées sous pression atmosphérique relèvent de la spéculation.

A priori, pour le PP, le mécanisme classique de réaction entre deux POO° conduit plutôt à un couplage qu'à une réaction de type Russel, les radicaux peroxy du PP étant supposés essentiellement tertiaires. On a donc :

Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur



On s'attend donc à observer une accumulation de dialkylperoxydes POOP d'autant plus forte que la concentration en POO° est élevée, c'est-à-dire que l'on est proche des conditions d'excès d'oxygène. Le modèle prédit les courbes d'accumulation de POOP données sur la Figure III-30 à 80°C :

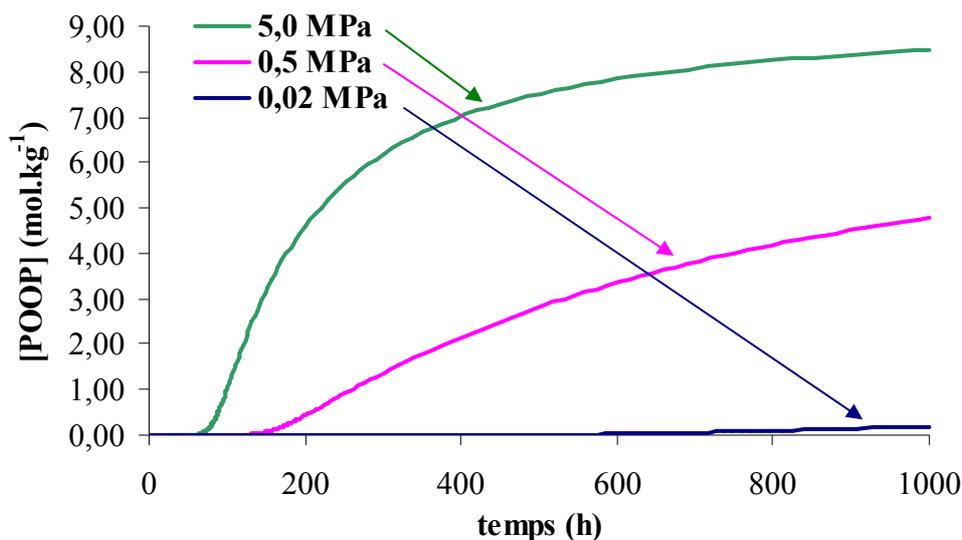
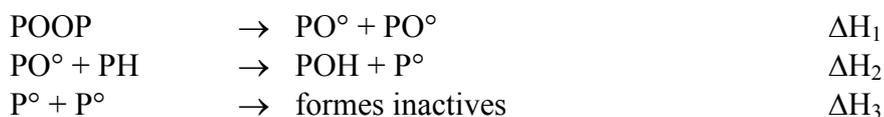


Figure III-30 : Accumulation de dialkylperoxydes prédite par le modèle sous plusieurs pressions d'oxygène à 80°C avec les constantes données dans les Tableaux III-3 et III-4.

Cependant, les dialkylperoxydes formés sont supposés se décomposer au cours des expériences de MDSC, et contribuer significativement à l'exothermicité observée [160,161]. Leur décomposition sous atmosphère neutre suit en effet un mécanisme proche de celui-ci :



D'après ce mécanisme, la chaleur de décomposition des POOP s'obtient par :

$$\Delta H_{\text{POOP}} = \Delta H_1 + 2 \times \Delta H_2 + \Delta H_3$$

soit, avec les valeurs données dans la littérature [51] :

Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur

- Réaction 1: disparition d'une liaison PO-OP :

$$\Delta H_1 = 146 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- Réaction 2 : disparition d'une liaison C-H, création de liaison O-H :

$$\Delta H_2 = 381 - 427 = -46 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- Réaction 3: la réaction la plus probable semble être le couplage entre radicaux alkyles tertiaires. Une liaison C-C est créée :

$$\Delta H_3 = -348 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

ΔH_{POOP} est donc de l'ordre de -295 kJ.mol^{-1} , c'est-à-dire de l'ordre de l'exothermicité liée à la disparition d'un hydroperoxyde (-325 kJ.mol^{-1}). L'alternative suivante se dégage :

① La formation de dialkylperoxydes est la réaction de terminaison prépondérante. Dans ce cas, dans les conditions d'excès d'oxygène, une fois l'état stationnaire atteint, chaque acte d'initiation aboutit à la formation d'un POOP. On peut alors distinguer deux possibilités :

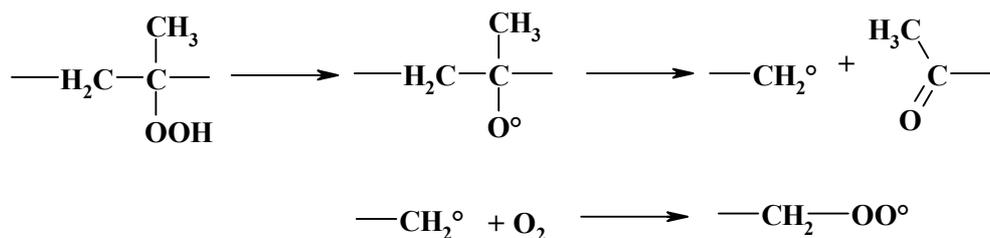
①-1 Les POOP sont plus stables que les POOH (ce qui est cohérent avec le fait qu'ils ne puissent se décomposer que par voie unimoléculaire). Dans ce cas, les POOP seraient sensés s'accumuler (comme le suggèrent les courbes de la Figure III-29). Par conséquent, les résultats expérimentaux de DSC (POOH + POOP) et d'iodométrie (POOH) devraient diverger, ce qui n'est pas observé expérimentalement.

①-2 Les POOP formés ne sont pas stables, et se décomposent aussi vite qu'ils se forment. Par conséquent, il n'y aurait pas de processus efficace de terminaison sous pression d'oxygène élevée, et l'oxydation du PP s'auto-accélérerait continuellement, ce qui n'est pas observé. En outre, dans le cadre de la modélisation, on a toujours supposé que les POOP ne contribuaient pas significativement à l'amorçage dans les conditions expérimentales où nous avons travaillé ($T < 130^\circ\text{C}$). Toutefois, en admettant qu'ils puissent se décomposer, ceci serait "naturellement" pris en compte dans la modélisation en considérant qu'une réaction de terminaison suivie d'une réaction de ré-amorçage est cinétiquement équivalente à une réaction de terminaison plus lente (et cela pourrait expliquer pourquoi k_6 est un peu "faible").

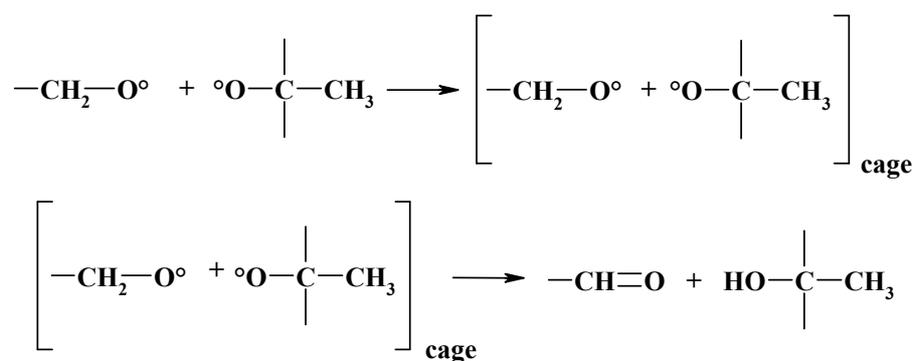
② La formation de POOP n'est tout simplement pas l'événement majoritaire. Les dialkylperoxydes sont en concentration relativement faible en comparaison avec les POOH. Mais, dans ce cas, quel est le mécanisme principal de terminaison?

Une explication possible réside dans l'existence d'un processus de β -scission particulièrement efficace. Il conduit à la formation de radicaux primaires à partir de la décomposition des hydroperoxydes :

Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur

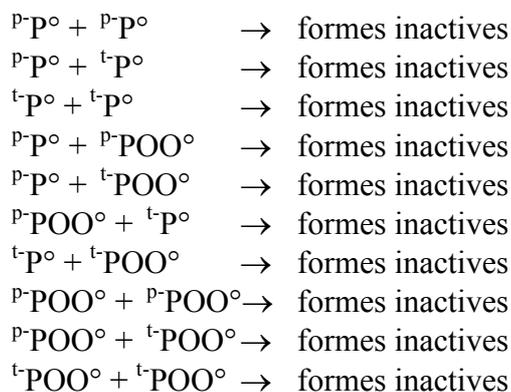


Les radicaux peroxyels primaires sont 1000 fois plus réactifs que les peroxyels tertiaires dans les terminaisons [162]. Ainsi, malgré le fait que les radicaux POO° soient majoritairement tertiaires, les réactions de terminaison impliqueraient essentiellement des radicaux alkoxyels primaires :



On peut remarquer que l'existence de ce processus corroborerait la valeur d'énergie d'activation élevée de la réaction 6.

Cependant, une des hypothèses de base de la modélisation cinétique est l'unicité des sites réactifs, qui sous-entend que tous les radicaux sont portés par des carbones tertiaires dans le PP. Or, si le mécanisme ci-dessus venait à être confirmé, il faudrait inclure deux types de radicaux alkyls et peroxyels dans le schéma : les radicaux primaires ($^p\text{P}^\circ$ et $^p\text{POO}^\circ$) et les radicaux tertiaires ($^t\text{P}^\circ$ et $^t\text{POO}^\circ$). Le schéma serait ainsi considérablement compliqué, et comporterait 10 réactions de terminaison au lieu de 3 actuellement :



Par conséquent, il reste :

- Soit à compléter le modèle en introduisant les réactions précédemment citées, avec leurs constantes cinétiques.
- Soit à démontrer que sa forme actuelle, dans laquelle les terminaisons sont regroupées sous des réactions globales, est licite ou tout au moins permet de simuler les tendances essentielles de l'oxydation du PP.

6 - CONCLUSIONS

Dans leurs travaux, Tobolsky, Metz et Mesrobian [33] avaient proposé un modèle cinétique de l'auto-oxydation radicalaire des hydrocarbures. Ce modèle, valide dans les conditions d'excès d'oxygène, permettait de prédire l'effet de la température, des catalyseurs, et même des rayonnements UV sur la vitesse d'oxydation. Cependant, il se basait sur l'hypothèse relativement discutable de l'état stationnaire et n'était valable que dans les conditions d'excès d'oxygène, ce qui présentait un intérêt limité pour prédire la durée de vie du PP dans ses conditions de service.

Dans ce travail, nous nous sommes basés sur ce modèle, mais en ajoutant :

- ① La décomposition unimoléculaire des POOH, afin d'améliorer la prédiction des cinétiques d'oxydation dans la gamme des faibles pressions d'oxygène (y compris sous pression atmosphérique). En outre, il s'agit d'un paramètre sans doute nécessaire pour l'étude ultérieure des matériaux stabilisés.
- ② Les réactions de terminaison incluant les radicaux P° , ici aussi pour mieux décrire les cinétiques dans les conditions de basses pressions d'oxygène.

Le modèle ainsi complété rend compte de façon tout à fait satisfaisante des principaux phénomènes apparaissant au cours de l'oxydation, avec un jeu de constantes cohérent. Il faut insister sur le fait que si la simulation de chaque courbe considérée individuellement peut être perfectible, le modèle peut en revanche simuler simultanément l'apparition de l'ensemble des produits d'oxydation, et l'influence des conditions expérimentales sur celle-ci dans une large gamme de pressions d'oxygène et de températures. Il s'agit donc d'un modèle bâti sur des bases non empiriques rigoureuses, et présentant un pouvoir prédictif supérieur aux autres modèles que l'on peut trouver dans la littérature.

Influence de la température et de la pression d'oxygène sur la thermo-oxydation du PP pur

- D'un point de vue théorique, il s'agit d'un argument de poids en sa faveur, puisque simuler la thermo-oxydation nécessite de simuler l'influence de la température et de l'oxygène sur la cinétique de vieillissement du matériau.
- D'un point de vue pratique, les constantes employées peuvent être utilisées sans restriction dans la gamme de pressions d'oxygène comprises entre 0,02 et 5,0 MPa, sans risque dans la gamme de pressions supérieures à 5,0 MPa (où le régime asymptotique d'excès d'oxygène est atteint) et peut être également employé en extrapolation pour prédire la durée de vie de géotextiles enfouis, oxydés sous des pressions inférieures à 0,02 MPa. Ceci constitue un point de départ solide pour l'étude de formulations stabilisées.

Il est également très intéressant de relever que sous 0,02 MPa, le polypropylène est très loin du régime d'excès d'oxygène, ce qui entraîne deux conséquences assez importantes :

① L'augmentation de pression d'oxygène permet d'accélérer significativement la cinétique d'oxydation, à une température modérée, et donc en préservant la sélectivité des actes d'amorçage par exemple. Aussi, on peut envisager de réaliser des essais de vieillissement accéléré sous pression élevée à des températures modérées pour le PP pur. Ceci peut être généralisé pour les polymères pour lesquels on a : $[O_2]_{atm} \leq [O_2]_C$. Le Tableau III-8 propose une comparaison pour quelques polymères semi-cristallins :

	T °C	k_2 l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	k_3 l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	k_5 l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	k_6 l.mol ⁻¹ .s ⁻¹	[PH] mol.l ⁻¹	[O ₂] _C mol.l ⁻¹	S _{O₂} mol.l ⁻¹ .Pa ⁻¹	[O ₂] _{atm} mol.l ⁻¹
PE	100	1,0.10 ⁸	9,1.10 ⁻¹	2,3.10 ¹¹	5,6.10 ⁸	60	2,2.10 ⁻⁴	1,9.10 ⁻⁸	3,8.10 ⁻⁴
PP	80	1,2.10 ⁷	2,5.10 ⁻²	2,5.10 ⁹	3,0.10 ³	24	4,2.10 ⁻²	1,4.10 ⁻⁸	2,8.10 ⁻⁴
POM	90	1,0.10 ⁷	1,0.10 ⁻²	4,0.10 ¹²	2,0.10 ⁵	30	6,0.10 ⁻¹	2,8.10 ⁻⁸	5,6.10 ⁻⁴

Tableau III-8 : Paramètres cinétiques du PP, du PE [159] et du POM [163]

L'inégalité $[O_2]_{atm} \leq [O_2]_C$ est vérifiée dans le cas du PP et du POM, pour lesquels l'élévation de la pression d'oxygène permet une accélération sensible des cinétiques d'oxydation. Pour le PE, on ne vérifie pas cette inégalité, et l'élévation de pression d'oxygène n'a donc pas d'effet significatif sur la cinétique de dégradation, ce qui permet d'expliquer les résultats de Gijssman [71] sur la photo-oxydation du PE (voir Partie 1).

② Pour le PP exposé sous pression atmosphérique, de nombreux auteurs ont longtemps résumé les réactions de terminaison à la seule réaction entre deux radicaux POO°. La contribution des radicaux P° a elle, été souvent négligée, ce qui n'est pas sans conséquence au niveau des réactions de terminaison par les stabilisants : sous pression atmosphérique, les capteurs de radicaux alkyls, tels que les nitroxyls générés par les HALS, seront sûrement bien plus efficaces que dans des conditions d'excès d'oxygène.

PARTIE 4 : VERS LES CONDITIONS REELLES D'APPLICATION

1 - PRISE EN COMPTE DE LA STABILISATION	116
1.1 - Action des phosphites	117
1.1.1 - Phosphite choisi	117
1.1.2 - Techniques de caractérisation des phosphites.....	118
1.1.2.1 - Infra-Rouge à Transformée de Fourier	118
1.1.2.2 - Analyse thermique sous oxygène.....	119
1.1.3 - Résultats et modélisation	119
1.1.3.1 - Rappel sur les schémas possibles de stabilisation.....	119
1.1.3.2 - Résultats expérimentaux	120
1.1.3.3 - Influence de la température et estimation de E_{Dec}	127
1.1.4 - Conclusion	127
1.2 - Action des anti-oxydants phénoliques	128
1.2.1 - Anti-oxydant choisi.....	128
1.2.2 - Techniques de caractérisation des phénols	129
1.2.2.1 - InfraRouge à Transformée de Fourier.....	129
1.2.2.2 - Analyse thermique sous oxygène.....	130
1.2.3 - Modélisation de l'action des phénols	131
1.2.4 - Résultats et modélisation	132
1.2.4.1 - Thermo-oxydation à 80°C.....	132
1.2.4.2 - Influence de la température.....	143
1.2.4.3 - Influence de la concentration en anti-oxydants	146
2 - IMPACT D'UN MILIEU AQUEUX SUR LA THERMO-OXYDATION DES GEOTEXTILES	148
2.1 - Cas des fibres contenant une stabilisation migrante	148
2.1.1 - Résultats	148
2.1.2 - Discussion	152
2.1.2.1 - Mécanisme de transport	152
2.1.2.2 - Mécanisme de fragilisation	154
2.2 - Fibres co-stabilisées avec des HALS	156
2.2.1 - Etude de l'oxydation de trois formulations commerciales	156
2.2.2 - Discussion	157
2.3 - Conclusion	159

Vers les conditions réelles d'application

La modélisation cinétique est la méthodologie la plus adaptée à la prédiction de la durée de vie des géotextiles, à condition de l'adapter à la spécificité des matériaux employés en Génie Civil, à savoir :

- L'ajout d'un ou plusieurs stabilisants. Nous nous sommes focalisés sur deux stabilisants très couramment employés dans le PP, à savoir un réducteur d'hydroperoxydes de la famille des organophosphites : l'Irgafos 168, et un anti-oxydant phénolique : l'Irganox 1010. L'effet stabilisant de ces deux additifs a été étudié séparément, puis modélisé.
- La présence d'un milieu aqueux au contact des géotextiles, dont l'influence sur le comportement à long terme reste à apprécier. Il s'agit en particulier de mettre en évidence les principaux phénomènes induits par la présence de l'eau, afin de modifier éventuellement le modèle en conséquence. Etant capables de prédire la durée de vie d'un matériau en polypropylène stabilisé avec un mélange phénol-phosphite à partir des investigations précédentes, nous avons directement travaillé sur les fibres à stabilisation de mise en œuvre fournies par notre partenaire industriel.

Ces deux points vont donc être développés dans cette partie.

1 - PRISE EN COMPTE DE LA STABILISATION

En raison du caractère "en boucle fermée" des cinétiques, les concentrations initiales d'espèces réactives sont très faibles. Les processus d'oxydation peuvent être inhibés par des concentrations également faibles de stabilisants. Pour des matériaux comme les polyoléfines, les mécanismes présentés précédemment ont lieu même à des températures modérées. Par conséquent, le stockage, l'utilisation, et a fortiori la mise en œuvre, ne peuvent être envisagés sans l'ajout de stabilisants. Nous nous sommes intéressés aux deux méthodes de stabilisation qui peuvent être proposées pour la thermo-oxydation du PP :

① Diminuer la vitesse d'amorçage, donnée dans le cas unimoléculaire par :

$$v = k_{1u}[\text{POOH}]$$

Ceci revient à diminuer [POOH]. L'ajout de réducteurs d'hydroperoxydes (notés Dec) est fréquent. Nous avons donc étudié l'action d'un organophosphite : l'Irgafos 168.

② Augmenter la vitesse de terminaison : l'ajout d'anti-oxydants permet de convertir les radicaux POO° en formes inactives, ce qui augmente la proportion des réactions de

Vers les conditions réelles d'application

terminaison (donc de disparition de radicaux). Nous avons étudié l'action d'un anti-oxydant phénolique : l'Irganox 1010.

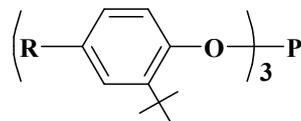
Lors de cette phase de l'étude, l'impact des trois paramètres suivants a été étudié :

- La concentration en stabilisant.
- La pression d'oxygène.
- La température, afin de réaliser des extrapolations aux basses températures.

1.1 - Action des phosphites

1.1.1 - Phosphite choisi

L'Irgafos 168 a la structure et les propriétés suivantes :



- $M = 640 \text{ g.mol}^{-1}$.
- $T_F = 137\text{-}138^\circ\text{C}$.

En supposant que le stabilisant se dilue exclusivement en phase amorphe [8], la concentration [Dec] dans la phase amorphe a été déduite de la fraction massique globale x_{Dec} par :

$$[\text{Dec}] = \frac{1}{1 - x_C} \cdot \frac{m_{Dec} / M_{Dec}}{m_{PP} / d_{PP}} \approx 3,0 \cdot x_{Dec}$$

où :

- m_{Dec} et m_{PP} sont les masses d'Irgafos 168 et de PP employées pour la réalisation du film.
- M_{Dec} est la masse molaire de l'Irgafos 168.
- d_{PP} est la densité du PP.
- x_C est le taux de cristallinité des films de l'ordre de 0,5.

1.1.2 - Techniques de caractérisation des phosphites

1.1.2.1 - Infra-Rouge à Transformée de Fourier

Les spectres InfraRouge se prêtent mal à des mesures quantitatives, même si de faibles bandes sont observables à 1262 et 1192 cm^{-1} (Figures IV-1 et IV-2) :

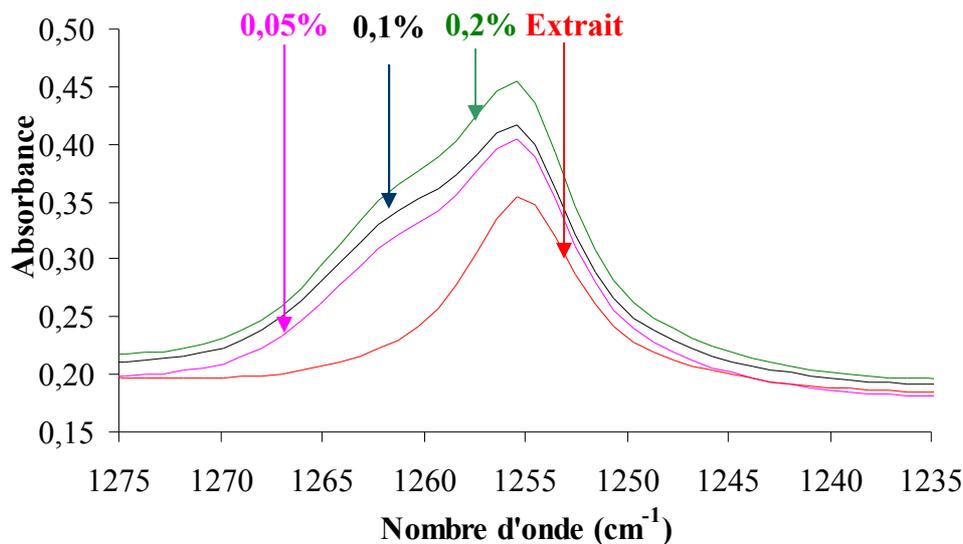


Figure IV-1 : Spectres InfraRouge d'échantillons non-oxydés contenant divers taux d'Irgafos 168 dans la gamme de nombres d'onde compris entre 1275 cm^{-1} et 1235 cm^{-1} .

L'épaulement à 1262 cm^{-1} peut être attribué aux liaisons aryle-O-P de l'organophosphite.

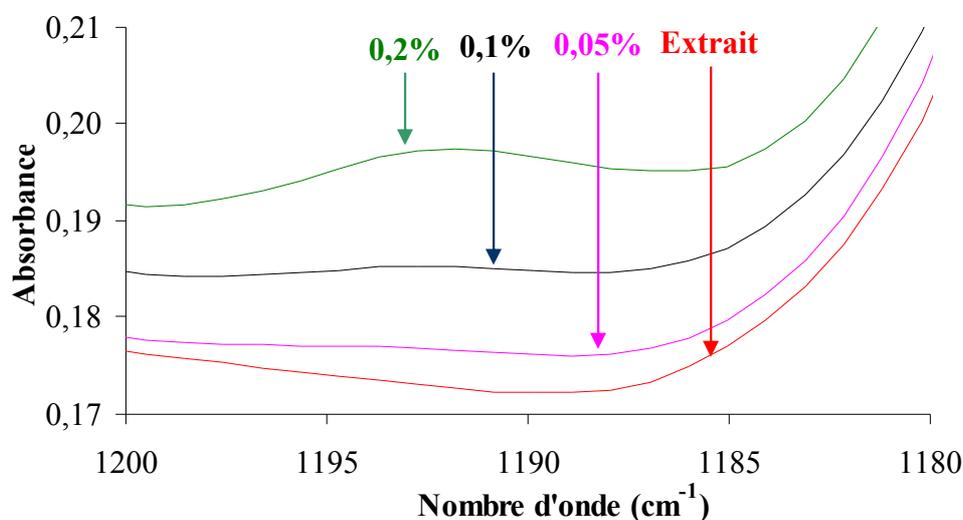


Figure IV-2 : Spectres InfraRouge d'échantillons non-oxydés contenant divers taux d'Irgafos 168 dans la gamme de nombres d'onde compris entre 1180 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} .

1.1.2.2 - Analyse thermique sous oxygène

Le phosphite résiduel a été dosé par DSC en exploitant la relation Temps d'Induction à l'Oxydation à 140°C - concentration en phosphite pour des échantillons vierges (Figure IV-3) :

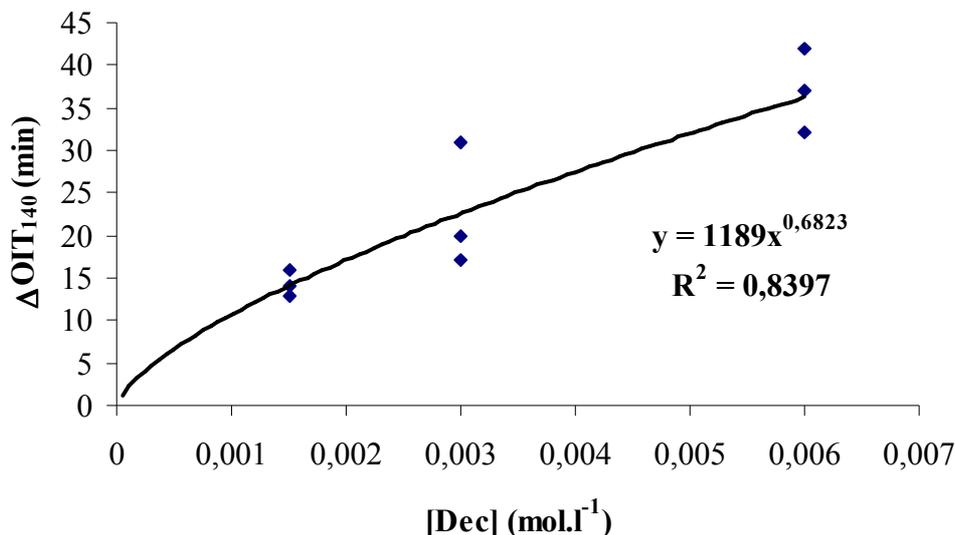


Figure IV-3 : Variation de l'OIT₁₄₀ avec la concentration en phosphite pour des échantillons non oxydés.

ΔOIT₁₄₀ représente la différence de temps d'induction entre celui de l'échantillon stabilisé et celui d'un échantillon non stabilisé. La dispersion n'est pas négligeable, mais on peut raisonnablement établir une corrélation, par exemple avec une loi puissance :

$$\Delta OIT_{140} = 1189 \cdot [Dec]^{0,68}$$

d'où :

$$[Dec] = \left(\frac{\Delta OIT_{140}}{1189} \right)^{1,47}$$

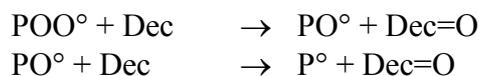
1.1.3 - Résultats et modélisation

1.1.3.1 - Rappel sur les schémas possibles de stabilisation

Comme cela a été rappelé au cours de la synthèse bibliographique, l'action des phosphites a été abordée essentiellement sous l'angle mécanistique. Trois types de scénarii possibles de stabilisation ont été proposés et peuvent d'ailleurs avoir lieu simultanément :

Vers les conditions réelles d'application

- Stabilisation par capture de radicaux, que l'on retrouve régulièrement dans la littérature, et notamment dans les travaux d'Habicher [76,164,165]. Ces réactions, comme par exemple :



sont difficilement défendables d'un point de vue cinétique : les POO° étant moins réactifs que les PO° (qui sont cinétiquement comparables à des P°), ces deux réactions n'ont pas d'effet ralentissant l'oxydation. Aussi, nous ne traiterons pas cette hypothèse.

- Stabilisation "active" par un acte chimique unique, quelle que soit la température :



- Stabilisation aux températures de process uniquement : il s'agit d'une stabilisation "passive" dans les conditions d'utilisation, uniquement due à la baisse du $[\text{POOH}]_0$.

Le choix du bon mécanisme de stabilisation s'appuie sur deux types d'arguments :

- Etude de la période d'induction sous l'angle mécanistique : il s'agit d'observer expérimentalement l'accumulation d'alcools, de phosphates, et la diminution de l' OIT_{140} , qui est corrélable à la concentration en phosphite. Ces observations prouveraient que les phosphites réagissent au cours du vieillissement, et que la stabilisation est plutôt active (à condition de prouver que cette diminution n'est pas causée par la perte physique).
- Etude de la pré-oxydation ayant lieu au cours de la mise en œuvre : il s'agit d'une approche plus cinétique consistant à fixer $[\text{POOH}]_0$ par rapport à la concentration initiale en phosphite ajoutée avant la mise en œuvre. Pour chaque type d'échantillon, les cinétiques d'oxydation simulées par le modèle seraient obtenues instantanément sans ajouter de réaction supplémentaire au noyau du modèle, et ce, quelles que soient les conditions expérimentales.

1.1.3.2 - Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux sous pression atmosphérique à 80°C sont résumés par la Figure IV-4 (consommation du stabilisant déduite de la chute de la valeur de l' OIT_{140}) et la Figure IV-5 (accumulation de carbonyles).

Vers les conditions réelles d'application

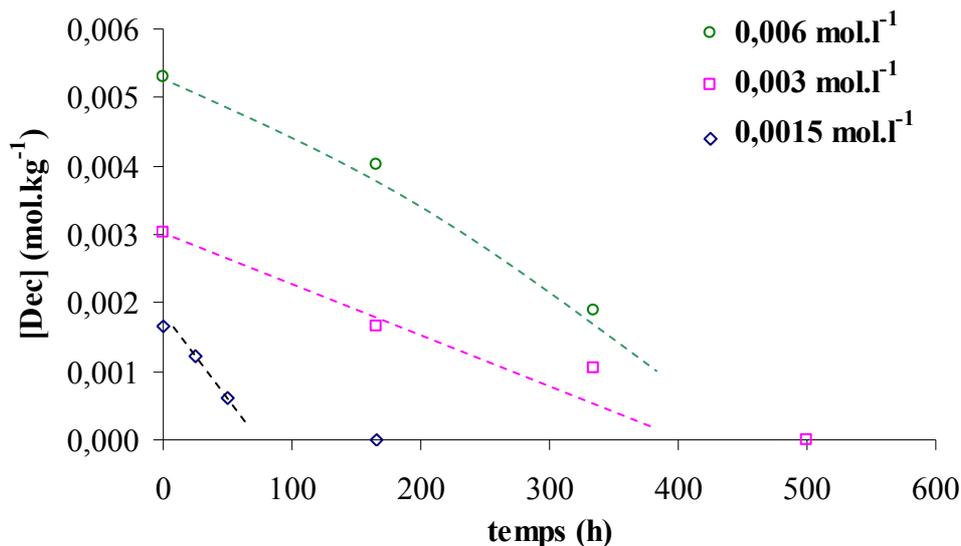


Figure IV-4 : Evolution de la concentration en stabilisant (estimée à partir de la valeur d'OIT₁₄₀) pour des films contenant divers taux d'Irgafos 168 exposés à 80°C sous pression atmosphérique.

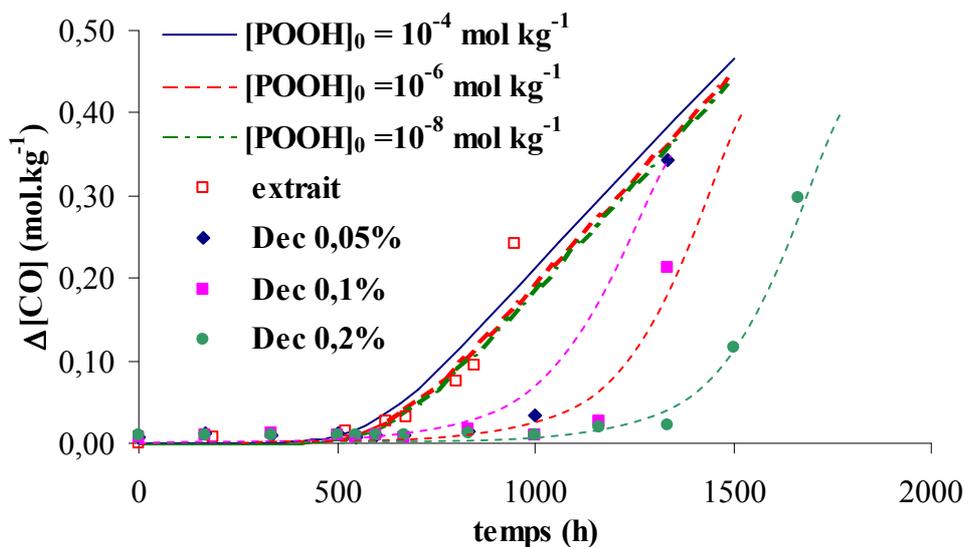


Figure IV-5 : Courbes cinétiques expérimentales et essais de modélisation sous pression atmosphérique à 80°C avec les constantes des Tableaux III-3 et III-4 et des valeurs de [POOH]₀ plus faibles.

On peut relever les temps de disparition totale des stabilisants (t_s) et d'induction liés à l'apparition des carbonyles (t_{ind}). Les valeurs de t_s , issues d'une extrapolation, sont de simples estimations. Les valeurs de t_{ind} et t_s sont données dans le Tableau IV-1 :

	80°C 0,02 MPa		100°C 0,02 MPa	130°C 0,02 MPa	80°C 5,0 MPa
[Dec] (mol.l ⁻¹)	t _s (h)	t _{ind} (h)	t _{ind} (h)	t _{ind} (h)	t _{ind} (h)
0	-	500	~ 80	~ 5	~ 80
0,0015	~ 100	~ 700	~	~ 7-8	~ 100
0,003	~ 400-500	~ 1100	~ 220	~ 9-10	~ 190
0,006	~ 500-600	~ 1400	~ 430	~ 12-13	~ 320

Table IV-1 : Résultats expérimentaux pour des films stabilisés avec de l'Irgafos 168 sous plusieurs conditions expérimentales.

- Pour la plus faible concentration, le stabilisant est détruit en un temps nettement plus court que la période d'induction du polymère pur.
- Pour les fortes concentrations, le stabilisant est détruit en un temps de l'ordre de la période d'induction du polymère pur, mais prolonge la période d'induction d'autant ($3 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹) ou presque du double ($6 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹).
- L'effet stabilisant est également observable à température plus élevée, ou sous pression d'oxygène plus élevée. Cependant, nous ne disposons pas, pour ces essais, d'information sur la consommation du stabilisant.

Pour modéliser les cinétiques, nous avons alors négligé en première approche une éventuelle perte du stabilisant par évaporation ou exsudation, ce que l'on peut justifier par l'étude de l'évolution des signaux attribués au stabilisant, comme par exemple la bande à 1255 cm⁻¹ (voir la Figure IV-6) :

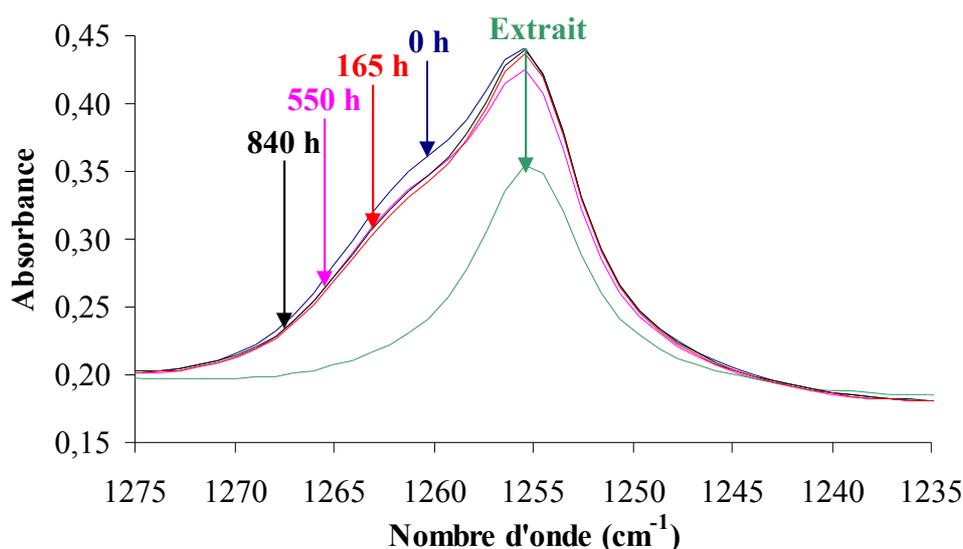


Figure IV-6 : Evolution du spectre InfraRouge dans la gamme de nombres d'onde compris entre 1235 et 1275 cm⁻¹ pour des films contenant 0,2% d'Irgafos 168 exposés sous pression atmosphérique à 80°C au cours de la période d'induction.

Vers les conditions réelles d'application

La modélisation cinétique a alors été tentée à partir de deux hypothèses distinctes :

① Le phosphite est inactif aux basses températures. Par contre, il est actif aux températures de mise en œuvre, où il détruit les hydroperoxydes. Les échantillons réalisés devraient surtout différer par leur concentration initiale en POOH.

② Le phosphite est actif à la température d'essai, et décompose les POOH par voie non radicalaire :



La première hypothèse apparaît difficilement compatible avec les résultats de la modélisation : le modèle n'est que modérément sensible aux variations de $[\text{POOH}]_0$, paramètre décrivant l'état du polymère après sa mise en œuvre. Aussi, simuler les résultats expérimentaux n'est possible qu'avec des concentrations initiales en hydroperoxydes très faibles, sans doute très inférieures à $10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$ (soit une mole de monomère oxydé pour $24 \cdot 10^{10}$ carbones tertiaires, soit 1 groupement POOH pour 10^6 chaînes !), et par conséquent physiquement irréalistes. Avec de telles concentrations infinitésimales, la notion de cinétique du deuxième ordre n'aurait plus grand sens. En outre, les échantillons étudiés ont été mis en forme dans les mêmes conditions que les films extraits employés dans la Partie 3 (mis en œuvre avec leurs stabilisants qui avaient ensuite été extraits). $[\text{POOH}]_0$ avait alors été estimée égale à $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$. Par conséquent, il semble que $[\text{POOH}]_0$ des films contenant une stabilisation à base de réducteurs d'hydroperoxydes soit également de l'ordre de $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$.

Justifiée par les observations expérimentales, la deuxième hypothèse a alors été retenue. L'équation de décomposition des POOH par un réducteur d'hydroperoxydes a été incluse au modèle, conduisant à :

- La modification de l'équation différentielle associée aux POOH, qui devient :

$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = -k_{1u}[\text{POOH}] - 2k_{1b}[\text{POOH}]^2 + k_3[\text{POO}^\circ][\text{PH}] - k_{\text{Dec}}[\text{Dec}][\text{POOH}]$$

- L'ajout d'une équation différentielle supplémentaire, rendant compte de la consommation du stabilisant (en négligeant le terme de diffusion, puisque les échantillons sont minces) :

$$\frac{d[\text{Dec}]}{dt} = -k_{\text{Dec}}[\text{POOH}][\text{Dec}]$$

avec, à $t = 0$, $[\text{Dec}] = [\text{Dec}]_0$

En utilisant la résolution numérique, et par incréments successives de la valeur de k_{Dec} , les résultats expérimentaux ont finalement pu être convenablement simulés avec $k_{Dec} \sim 0,01 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ quelle que soit la concentration initiale en phosphite. La comparaison des résultats expérimentaux et simulés par le modèle est donnée sur la Figure IV-7 pour les courbes d'accumulation des carbonyles et sur la Figure IV-8 pour les courbes de consommation des stabilisants.

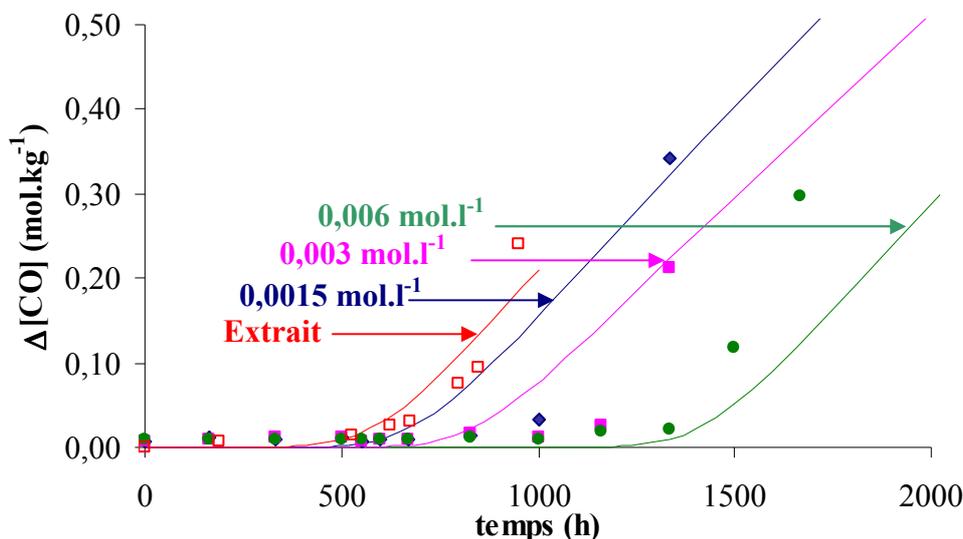


Figure IV-7 : Courbes cinétiques de films extrait (□), contenant 0,0015 (◆), 0,003 (■) ou 0,006 mol.l⁻¹ (●) d'Irgafos 168 exposés sous pression atmosphérique à 80°C et simulées par le modèle avec les constantes des Tableaux III-3 et III-4 et $k_{Dec} = 0,01 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (traits pleins).

On constate que quelle que soit la concentration en phosphite, les vitesses d'oxydation expérimentales sont identiques, ne dépendant pas de la concentration en stabilisant. Ce résultat, d'ailleurs simulé par le modèle, suggère que les phosphites contribuent à retarder l'apparition du vieillissement mais n'ont qu'une très faible influence sur la cinétique d'oxydation après la fin de la période d'induction.

L'allure des courbes expérimentales de diminution de la concentration en phosphite est également très proche de celles simulées par le modèle. Un résultat très encourageant est que le modèle semble en mesure de simuler la concavité des courbes (dans le cas des échantillons à 0,003 et 0,006 mol.l⁻¹). Dans le cas de l'échantillon à 0,006 mol.l⁻¹, la simulation peut être améliorée en corrigeant la différence entre concentration initiale théorique ($[Dec]_0 = 0,006 \text{ mol.l}^{-1}$) et effective ($[Dec]_0 = 0,00525 \text{ mol.l}^{-1}$). On peut également noter qu'une telle correction sur la valeur de la concentration initiale en stabilisant aurait également permis un meilleur accord modèle-expérience pour la courbe d'accumulation des carbonyles.

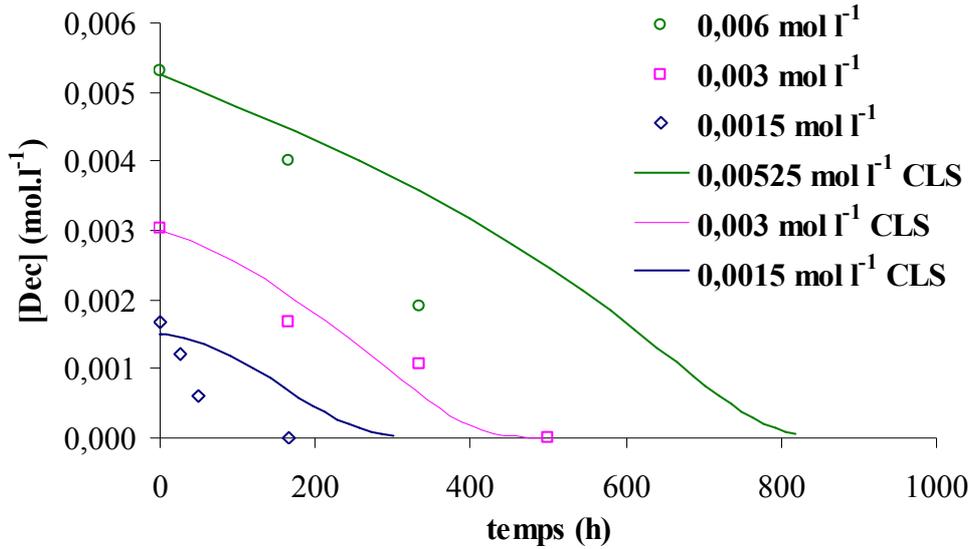


Figure IV-8 : Evolutions de la concentration en Irgafos 168 pour des films contenant 0,0015 (◇), 0,003 (□) et 0,006 mol.l^{-1} (△) d'Irgafos 168 exposés sous pression atmosphérique à 80°C, et simulés par le modèle avec les constantes des Tableaux III-3 et III-4 et $k_{Dec} = 0,01 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (traits pleins).

Les résultats expérimentaux à 100°C sous pression atmosphérique, et la simulation obtenue avec $k_{Dec} = 0,075 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ sont donnés sur la Figure IV-9. Les résultats expérimentaux à 130°C sous pression atmosphérique, et la simulation obtenue avec $k_{Dec} = 0,75 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ sont donnés sur la Figure IV-10 :

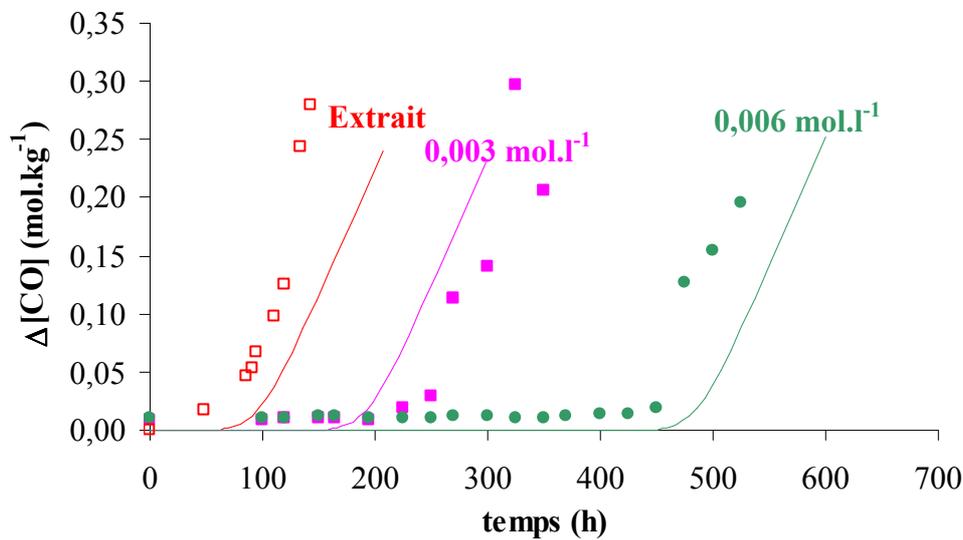


Figure IV-9 : Courbes cinétiques de films extrait (□), contenant 0,003 (■) ou 0,006 mol.l^{-1} (●) d'Irgafos 168 exposés sous pression atmosphérique à 100°C, et simulés par le modèle avec les constantes des Tableaux III-4 et III-7 et $k_{Dec} = 0,075 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (traits pleins).

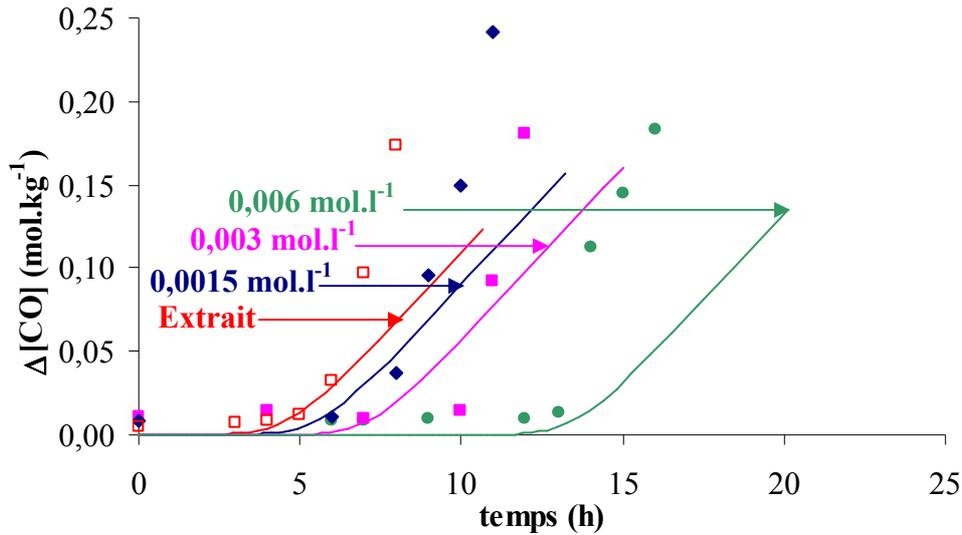


Figure IV-10 : Courbes cinétiques de films extrait (□), contenant 0,0015 (◆), 0,003 (●) ou 0,006 mol.l⁻¹ (▲) d'Irgafos 168 exposés sous pression atmosphérique à 130°C et simulées par le modèle avec les constantes des Tableaux III-4 et III-7 et $k_{Dec} = 0,75 \text{ l.mol}^{-1}.s^{-1}$ (traits pleins).

Par contre, en conservant la même valeur de k_{Dec} ($0,01 \text{ l.mol}^{-1}.s^{-1}$) à 80°C, on ne parvient pas à rendre compte de l'effet du stabilisant sous forte pression d'oxygène (voir la Figure IV-11). Ce dernier est significatif aux concentrations de 3.10^{-3} et $6.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, alors que le modèle prédit un effet négligeable.

Il apparaît donc que le phosphite n'agit pas que par décomposition des POOH, mais que, vraisemblablement, l'autre voie ne joue un rôle significatif que sous pression d'oxygène élevée. Nous n'avons pas pour l'instant d'élément d'identification de cette deuxième voie.

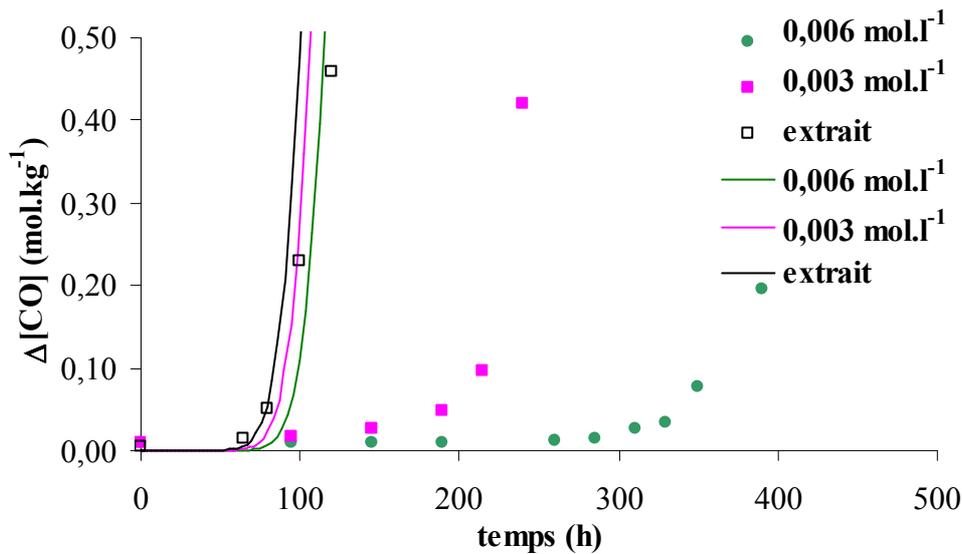


Figure IV-11 : Courbes cinétiques de films extrait (□), contenant 0,003 (■), 0,006 (●) mol.l⁻¹ d'Irgafos 168 exposés sous 5,0 MPa d'O₂ à 80°C, et simulées par le modèle avec les constantes des Tableaux III-3 et III-4 et $k_{Dec} = 0,01 \text{ l.mol}^{-1}.s^{-1}$ (traits pleins).

1.1.3.3 - Influence de la température et estimation de E_{Dec}

L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau IV-2 :

T (°C)	80	100	130	ln k_0	E_a (kJ.mol ⁻¹)
k_{Dec} (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	0,01	0,075	0,75	30,14	100

Tableau IV-2 : Constantes cinétiques k_{Dec} et ses paramètres d'Arrhenius

Le graphe d'Arrhenius de k_{Dec} est présenté sur la Figure IV-12 :

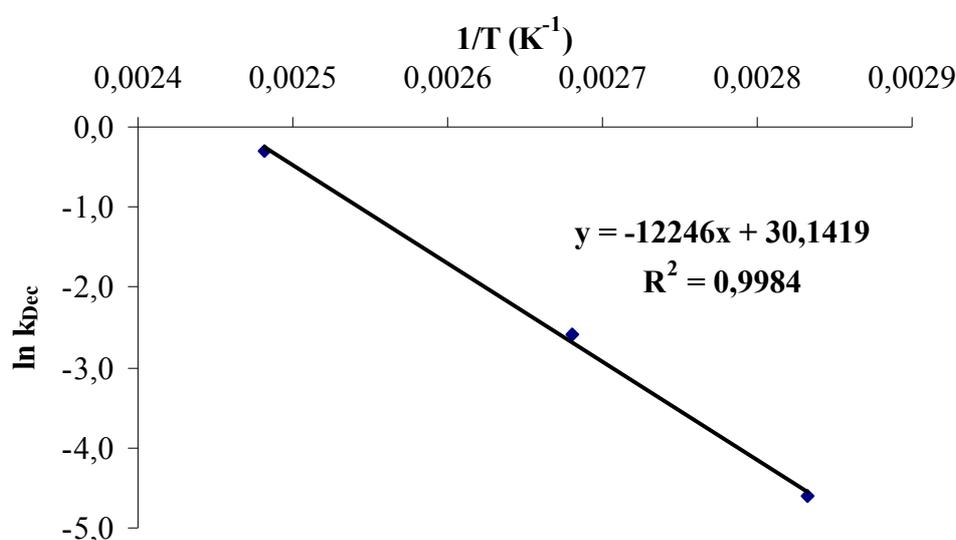


Figure IV-12 : Estimation de l'énergie d'activation de la constante de vitesse k_{Dec} .

L'énergie d'activation de la réaction (Dec) est de l'ordre de 100 kJ.mol⁻¹, c'est-à-dire de celui de E_{Ib} . La réaction de réduction des POOH par les phosphites reste donc compétitive avec la décomposition bimoléculaire des POOH quelle que soit la température.

1.1.4 - Conclusion

Au cours de cette étape, le mécanisme d'action des phosphites a été proposé sur la base de résultats spectroscopiques, de dosages du stabilisant, ainsi que d'une analyse cinétique. La méthode inverse a conduit à une estimation de la constante de vitesse de la réaction entre un phosphite et un hydroperoxyde, et de l'énergie d'activation associée. Ceci constitue un résultat sans doute perfectible mais néanmoins innovant. Les résultats ne sont pas satisfaisants sous 5,0 MPa, sans que nous n'ayons d'explication satisfaisante à proposer, preuve que l'ensemble des phénomènes régissant l'action des phosphites reste partiellement compris. Toutefois, les simulations sont très fidèles sous pression atmosphérique, et permettent de prédire la chute de la concentration en stabilisant et l'apparition des composés d'oxydation.

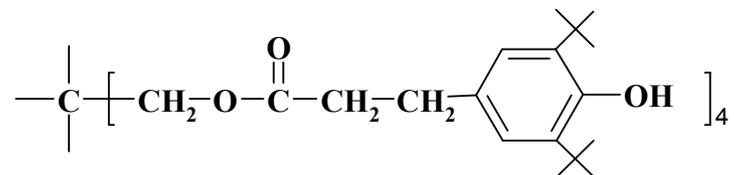
Vers les conditions réelles d'application

Il convient d'insister sur le fait qu'à ce jour, aucune analyse cinétique n'avait à notre connaissance été réalisée sur l'action des phosphites. Si la valeur de la constante de vitesse k_{Dec} a un sens physique, elle doit être applicable à d'autres phosphites, et constitue tout du moins un bon point de départ pour toute recherche ultérieure sur cette famille de stabilisants.

1.2 - Action des anti-oxydants phénoliques

1.2.1 - Anti-oxydant choisi

Une grande variété de phénols encombrés est disponible. Ils diffèrent essentiellement par la taille de la molécule et sa fonctionnalité. La taille de la molécule gouverne pour une large part les propriétés de transport [105,107]. Il nous a alors semblé que la meilleure option était de limiter, dans un premier temps, le nombre de paramètres à prendre en compte. L'étude a alors été axée sur la réactivité du stabilisant, en limitant le plus possible les paramètres ajustables, à savoir sa diffusion et sa perte physique par migration hors du matériau. L'anti-oxydant phénolique choisi a donc été l'Irganox 1010, de structure :



De tous les anti-oxydants couramment employés dans la stabilisation du PP, c'est un de ceux qui présente la plus grande masse molaire et donc la plus faible mobilité et une extractibilité réduite. Ses principales propriétés sont [105] :

- $M = 1176 \text{ g.mol}^{-1}$.
- $T_F = 125^\circ\text{C}$.
- Solubilité dans le PP : 0,4% à 80°C .

La concentration $[AH]$ dans la phase amorphe a été déduite de la fraction massique globale x_{AH} par :

$$[AH] = f_{AH} \frac{1}{1 - x_C} \cdot \frac{m_{AH} / M_{AH}}{m_{PP} / d_{PP}} \approx 6,0 \cdot x_{AH}$$

où :

- m_{AH} et m_{PP} sont les masses d'Irganox 1010 et de PP employées pour la réalisation du film.
- M_{AH} est la masse molaire de l'Irganox 1010.
- d_{PP} est la densité du PP.
- x_C est le taux de cristallinité des films, de l'ordre de 0,5.
- f_{AH} est la fonctionnalité. Pour l'Irganox 1010, f_{AH} est égale à 4.

1.2.2 - Techniques de caractérisation des phénols

1.2.2.1 - InfraRouge à Transformée de Fourier

La structure de l'Irganox 1010 permet de prévoir deux signaux aisément détectables lorsque celui-ci est dissous dans une matrice de PP :

- Une bande d'absorption à 3645 cm^{-1} attribuable à la liaison O-H du phénol (Figure IV-13). Celle-ci n'est consommée qu'au cours de la réaction de stabilisation (S1). Sa valeur constitue donc un traceur de la concentration en stabilisant n'ayant pas encore réagi.

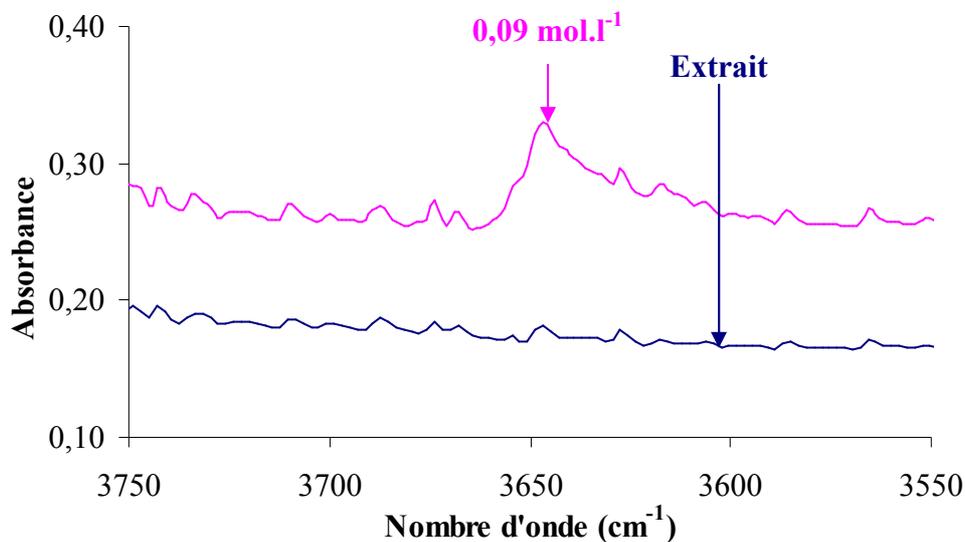


Figure IV-13 : Spectres InfraRouge d'échantillons non-oxydés contenant $0,09\text{ mol.l}^{-1}$ d'Irganox 1010 et sans additif dans la gamme de nombres d'onde compris entre 3550 cm^{-1} et 3750 cm^{-1} .

- Une bande d'absorption à 1745 cm^{-1} attribuable au groupement ester du substituant *para* (Figure IV-14). Il s'agit d'une liaison stable vis-à-vis de la thermo-oxydation et sa chute indique soit une perte physique, soit la destruction totale de la molécule par des réactions secondaires.

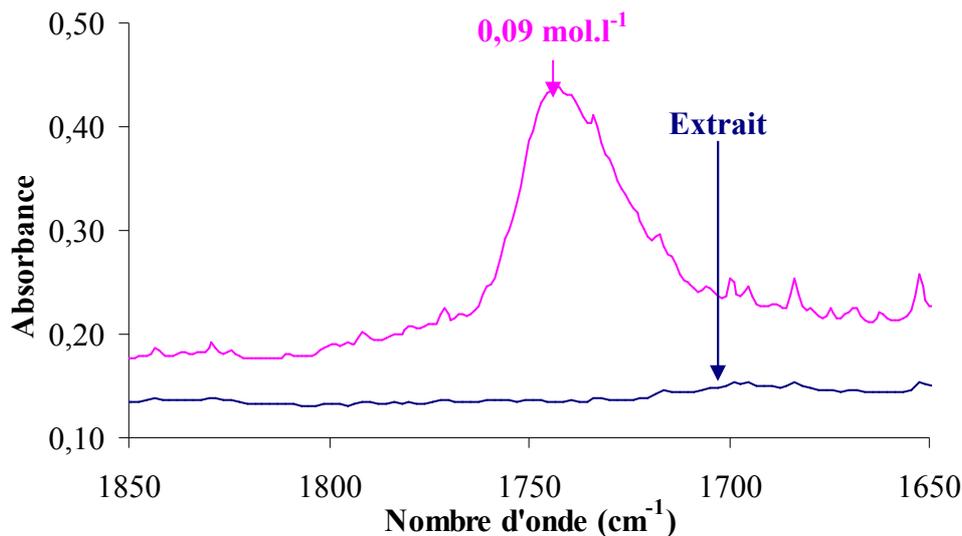


Figure IV-14 : Spectres InfraRouge d'échantillons non-oxydés contenant 0,09 mol.l⁻¹ d'Irganox 1010 et sans additif dans la gamme de nombres d'onde compris entre 1650 cm⁻¹ et 1850 cm⁻¹.

1.2.2.2 - Analyse thermique sous oxygène

La Température de Dégradation sous Oxygène (Tox) d'échantillons stabilisés avec de l'Irganox 1010 a été déterminée selon le protocole décrit dans la Partie 2. Elle correspond à la température de dégradation d'un échantillon continûment chauffé sous oxygène. L'augmentation de Tox par rapport au PP non stabilisé en fonction de la concentration en phénol est portée sur la Figure IV-15 :

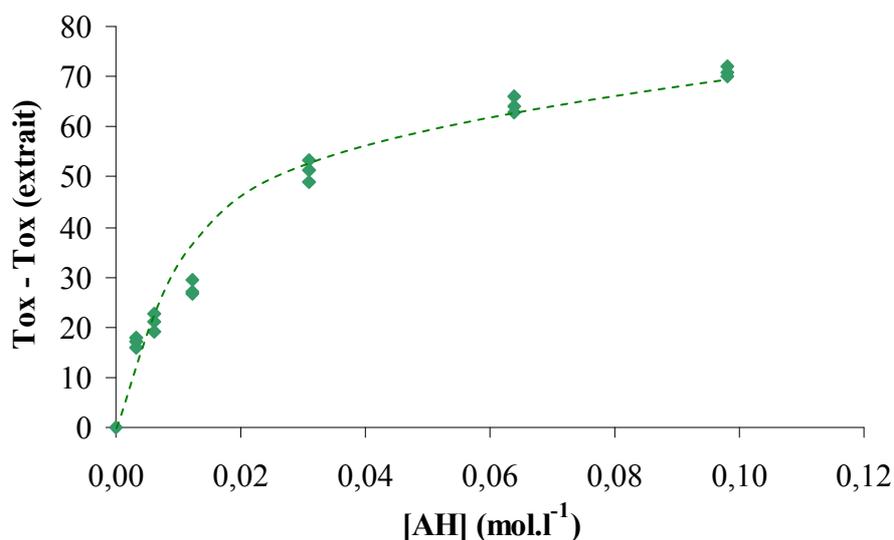


Figure IV-15 : Variation de la Température de Dégradation sous Oxygène donnée par rapport à celle d'un film de PP pur en fonction de la concentration en Irganox 1010 dans la phase amorphe.

Cette figure appelle les commentaires suivants :

Vers les conditions réelles d'application

① L'effet stabilisant est notable puisque l'oxydation démarre à une température pouvant dépasser de 70°C celle du PP non stabilisé.

② Cet effet tend cependant à diminuer lorsque la température augmente, comme le montre la concavité négative de la courbe.

③ L'effet stabilisant continue d'augmenter lorsque la concentration en phénol dépasse le seuil de solubilité (0,4%, alors que la concentration maximale est ici de 0,09 mol.l⁻¹ soit 1,5%). Nous ne pouvons cependant pas exclure pour l'instant qu'une augmentation de la solubilité de l'Irganox 1010 dans le PP à l'état fondu explique partiellement ce résultat.

Ce dépassement du seuil de solubilité pourrait être l'une des raisons de la décroissance apparente de l'effet de la concentration avec la concentration du phénol. Cependant :

- La concavité négative semble exister déjà aux faibles concentrations.
- Il n'est pas dit que, dans le cadre d'essais anisothermes, ΔT_{ox} doive varier proportionnellement à [AH] pour indiquer une constance de l'effet stabilisant.

1.2.3 - Modélisation de l'action des phénols

A partir de la synthèse bibliographique, les deux réactions suivantes semblent permettre de décrire l'action des phénols.



Il faut donc rajouter deux équations différentielles au schéma standard décrivant l'oxydation du PP pur (dans lesquelles on néglige les termes diffusionnels, l'oxydation étant supposée homogène dans l'épaisseur pour des films minces tels que ceux employés dans cette étude) :

$$\frac{d[\text{AH}]}{dt} = -k_{S1}[\text{AH}][\text{POO}^\circ]$$

$$\frac{d[\text{A}^\circ]}{dt} = k_{S1}[\text{AH}][\text{POO}^\circ] - k_{S2}[\text{POO}^\circ][\text{A}^\circ]$$

Les équations relatives aux POO° et aux POOH sont également modifiées :

$$\frac{d[\text{POO}^\circ]}{dt} = k_{1b}[\text{POOH}]^2 + k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] - k_3[\text{POO}^\circ][\text{PH}] - k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] - 2k_6[\text{POO}^\circ]^2 - k_{s1}[\text{AH}][\text{POO}^\circ] - k_{s2}[\text{A}^\circ][\text{POO}^\circ]$$

$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = -k_{1u}[\text{POOH}] - 2k_{1b}[\text{POOH}]^2 + k_3[\text{POO}^\circ][\text{PH}] + k_{s1}[\text{POO}^\circ][\text{AH}]$$

1.2.4 - Résultats et modélisation

1.2.4.1 - Thermo-oxydation à 80°C

① Etude sous pression atmosphérique

Les échantillons ont été exposés sous pression atmosphérique à 80°C, et suivis par l'accumulation des carbonyles dosés par InfraRouge. Les résultats ainsi qu'une première ébauche de modélisation sont donnés sur la figure suivante :

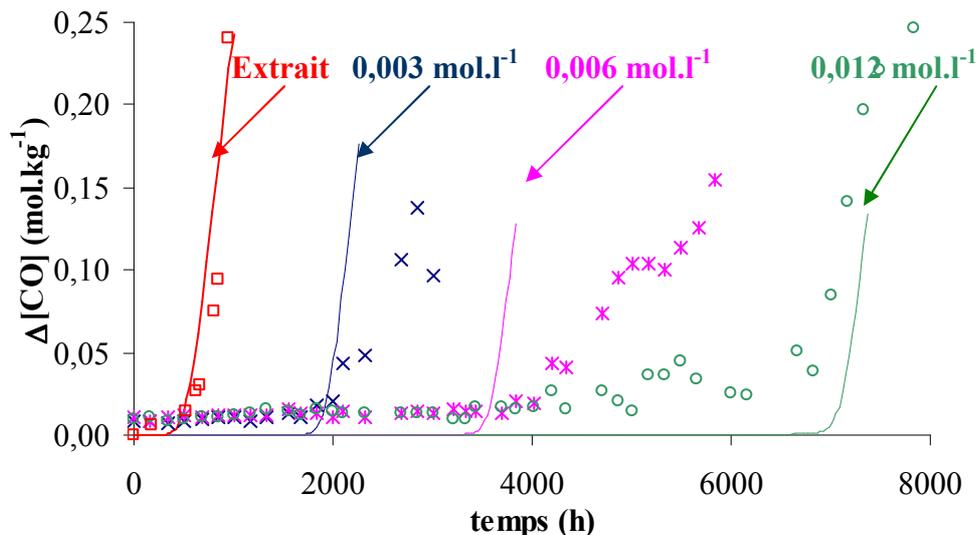


Figure IV-16 : Courbes cinétiques de films extrait (□), contenant 0,003 (×), 0,006 (*) et 0,012 mol.l⁻¹ (○) d'Irganox 1010 exposés sous pression atmosphérique à 80°C et simulées par le modèle avec les constantes des Tableaux III-4 et III-7, $k_{s1} = 7 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, $k_{s2} = 10^5 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (traits pleins).

Ici aussi, on observe un effet stabilisant croissant avec la concentration en phénol : le temps d'induction est de l'ordre de 2000 h pour $3.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, 4000 h pour $6.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, et de l'ordre de 6600 h pour $12.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ de stabilisant (contre 500 h pour le PP non stabilisé). Ici également, l'effet stabilisant tend à décroître aux fortes concentrations, mais de façon moins marquée que pour Tox. On note la présence d'hétérogénéités à un état de dégradation avancé. Toutefois, ceci n'implique pas nécessairement une consommation hétérogène du phénol [166]. En conséquence, la modélisation (dont une des hypothèses de base est l'homogénéité microscopique) peut s'appliquer au moins lors de la période d'induction.

Vers les conditions réelles d'application

Ces résultats expérimentaux peuvent être convenablement simulés avec les constantes de vitesse des Tableaux III-3 et III-4, et pour décrire l'action des phénols :

$$k_{S1} = 7 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$
$$k_{S2} = 10^5 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

dont les valeurs seront discutées par la suite, une fois leurs performances éprouvées pour d'autres conditions expérimentales, notamment sous pression d'oxygène élevée. On peut tout de même relever que la simulation des périodes d'induction est convenable, celle des vitesses d'oxydation étant moins satisfaisante.

② Etude sous 5,0 MPa d'oxygène

Comme il l'a été dit précédemment, une condition de validité du modèle doit être de pouvoir simuler les cinétiques d'oxydation aussi bien sous pression atmosphérique que sous pression d'oxygène plus élevée. Les échantillons ont donc également été exposés à 80°C sous 5,0 MPa d'O₂. Les résultats expérimentaux sont reportés sur la Figure IV-17, ainsi que leur simulation par le modèle, avec les constantes ayant permis de simuler convenablement les cinétiques sous pression atmosphérique.

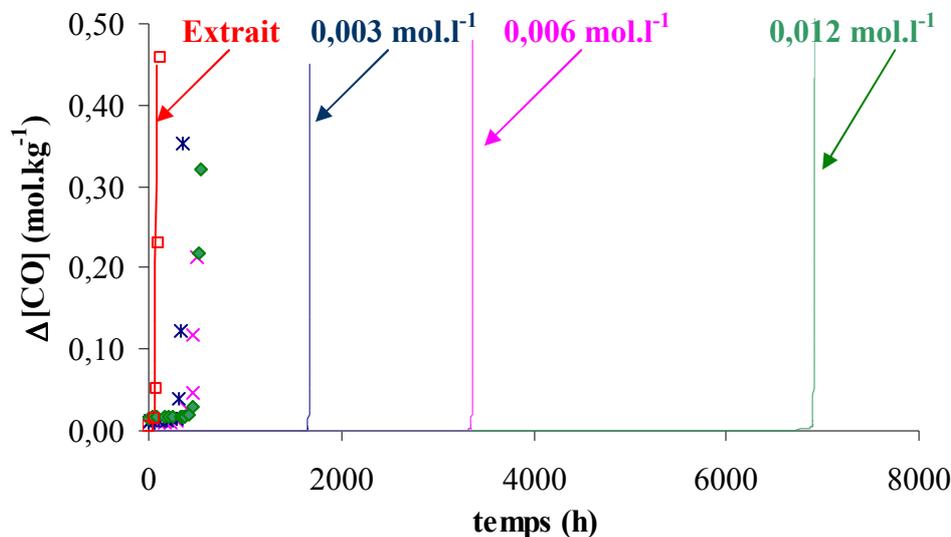


Figure IV-17 : Courbes cinétiques de films extrait (□), contenant 0,003 (×), 0,006 (*) et 0,012 mol.l⁻¹ (○) d'Irganox 1010 exposés sous 5,0 MPa d'O₂ à 80°C et simulées par le modèle avec les constantes des Tableaux III-4 et III-7, $k_{S1} = 7 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, $k_{S2} = 10^5 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (traits pleins).

Expérimentalement, il apparaît que les temps d'induction dépendent peu de la concentration en stabilisant, bien qu'ils soient plus élevés que pour l'échantillon non stabilisé.

On remarque surtout que le modèle simule particulièrement mal les cinétiques sous pression d'oxygène élevée. D'une façon plus générale, il ne peut simuler simultanément de façon satisfaisante les cinétiques d'oxydation sous pression d'oxygène élevée et sous pression atmosphérique et ce, même en modifiant les valeurs des constantes k_{S1} et k_{S2} .

③ Interprétation

Hypothèse 1 : Perte physique

La perte physique peut-elle expliquer ces écarts? Envisager une évaporation des stabilisants conduirait effectivement à une diminution des périodes d'induction simulées par le modèle. Néanmoins, force serait d'en conclure qu'elle joue un rôle sensiblement plus marqué à 80°C sous 5,0 MPa d'oxygène que sous pression atmosphérique.

Le suivi des bandes InfraRouge caractéristiques de l'Irganox 1010 au cours du vieillissement sous pression atmosphérique (Figure IV-18) et sous 5,0 MPa O₂ (Figure IV-19) montre que :

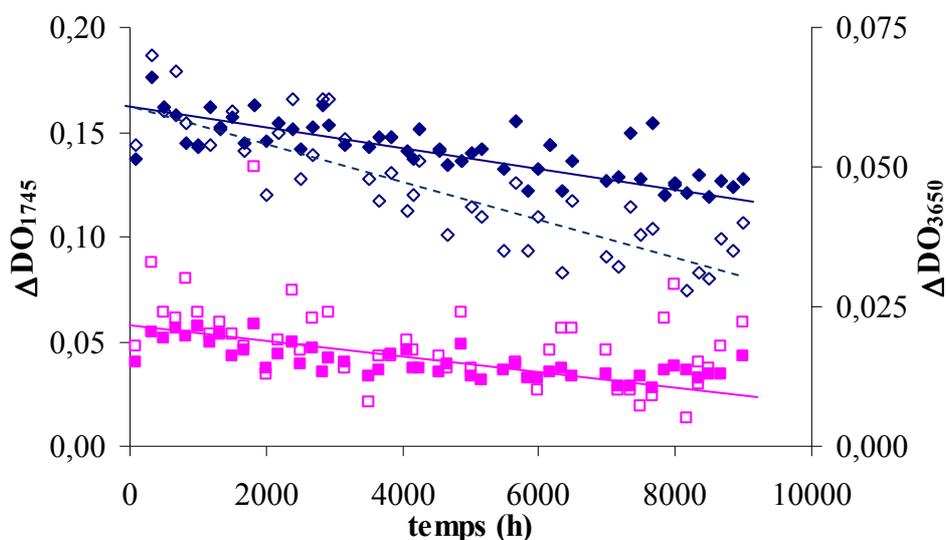


Figure IV-18 : Evolution des bandes d'absorption à 1745 cm⁻¹ et à 3645 cm⁻¹ pour du PP contenant 0,03 mol.l⁻¹ (■ : 1745 cm⁻¹ - □ : 3645 cm⁻¹) et 0,09 mol.l⁻¹ (◆ : 1745 cm⁻¹ - ◇ : 3645 cm⁻¹) d'Irganox 1010 au cours d'un vieillissement sous pression atmosphérique à 80°C.

Sous pression atmosphérique, on observe une décroissance nette des bandes -OH des phénols, que l'on peut attribuer à leur consommation. La bande ester à 1745 cm⁻¹ décroît faiblement, ce qui montre qu'à 80°C, la perte physique est quasiment négligeable, y compris pour des concentrations élevées de stabilisants (ici supérieures au seuil de solubilité).

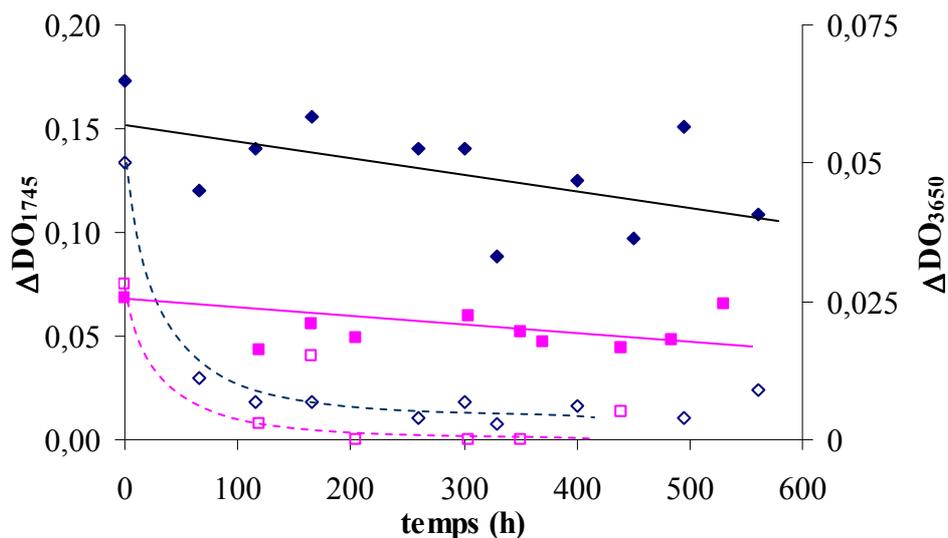


Figure IV-19 : Evolution des bandes d'absorption à 1745 cm⁻¹ et à 3645 cm⁻¹ pour du PP contenant 0,03 mol.l⁻¹ (■ : 1745 cm⁻¹ - □ : 3645 cm⁻¹) et 0,09 mol.l⁻¹ (◆ : 1745 cm⁻¹ - ◇ : 3645 cm⁻¹) d'Irganox 1010 au cours d'un vieillissement sous 5,0 MPa d'O₂ à 80°C.

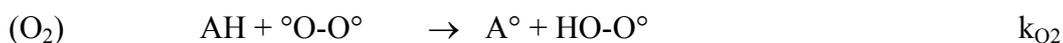
Sous 5,0 MPa, on observe également une faible diminution de la bande à 1745 cm⁻¹. En revanche, la quasi-totalité des fonctions phénols a disparu après 100 h d'exposition. Ces résultats montrent que les phénols peuvent être consommés totalement sans que le squelette de la molécule d'anti-oxydant soit fortement modifié, et que la perte physique est faible. Nous la négligerons par la suite. Finalement, l'argument de la perte physique n'étant pas retenu pour expliquer la divergence des résultats expérimentaux et simulés par le modèle sous 5,0 MPa, le verdict est que le scénario chimique retenu :



ne permet pas de rendre compte de l'ensemble des réactions chimiques impliquant les anti-oxydants phénoliques, et doit donc être complété.

Hypothèse 2 : Etude de l'action de l'oxygène sur les phénols

La réaction du phénol avec l'oxygène [167,168] constitue une possibilité d'une disparition des phénols sous 5,0 MPa qui serait plus marquée que sous 0,02 MPa :



Elle permettrait une accélération sensible des cinétiques aux fortes pressions d'oxygène, ce qui est une des carences du modèle sous sa forme précédemment donnée, à condition que la valeur de k_{O2} soit "suffisamment" élevée. Pour caractériser cette réaction, des

Vers les conditions réelles d'application

solutions d'Irganox 1010 dans un solvant inerte, le 1,2-dichlorobenzène, ont été exposées à 80 et à 100°C sous 5,0 MPa d'oxygène. La disparition du phénol est donnée par :

$$-\frac{d[AH]}{dt} = k_{O_2}[O_2][AH]$$

avec : $[O_2] = P_{O_2} \times S_{O_2/1,2\text{-dichlorobenzène}} \sim \text{cte}$

et : $\epsilon_{3640} \cdot e \cdot [AH] = \Delta DO_{3640}$

où :

- e est l'épaisseur des cuves employées pour le suivi par InfraRouge de la réaction.
- ΔDO_{3640} est la différence d'absorption à 3640 cm^{-1} donnée par rapport au solvant pur.
- ϵ_{3640} est le coefficient d'extinction molaire de l'Irganox 1010 dans le 1,2-dichlorobenzène.

Cette équation différentielle a été intégrée en faisant l'hypothèse d'une concentration en oxygène largement excédentaire, et donc d'un pseudo-ordre 1 par rapport à l'oxygène :

$$\Delta DO_{3640}(t) = \Delta DO_{3640}(t=0) \times \exp(-k_{O_2}[O_2]t)$$

Les résultats sont présentés sous forme d'un diagramme du 1^{er} ordre sur la Figure IV-20. L'évolution de $\ln \Delta DO_{3640}(t) / \Delta DO_{3640}(t=0)$ à 80 et 100°C est effectivement linéaire en fonction du temps.

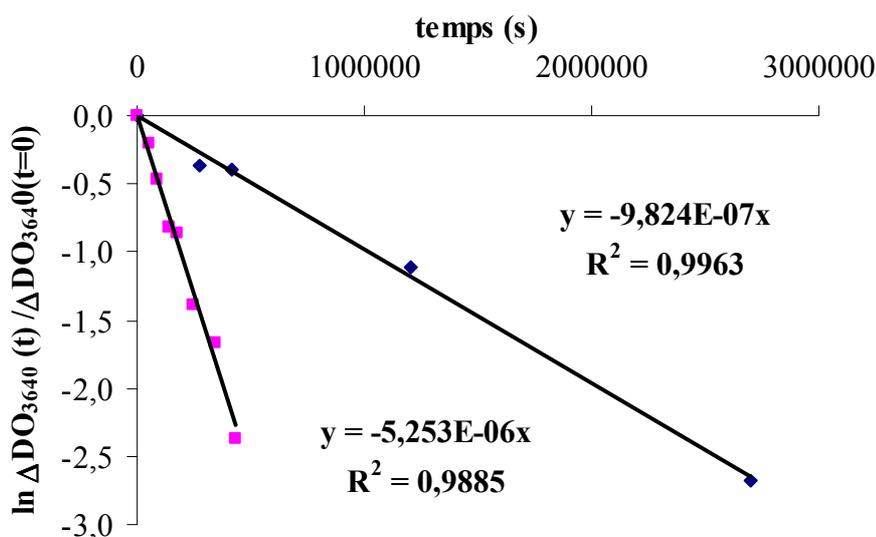


Figure IV-20 : Cinétiques de consommation de l'Irganox 1010 sous 5,0 MPa d'O₂ à 80°C (◆) et 100°C (■).

Vers les conditions réelles d'application

Le produit $k_{O_2}[O_2]$ est déduit des pentes des droites de la Figure IV-20. On trouve :

$$\begin{aligned}k_{O_2}[O_2] &\sim 9,82 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1} \text{ à } 80^\circ\text{C} \\k_{O_2}[O_2] &\sim 5,25 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1} \text{ à } 100^\circ\text{C}\end{aligned}$$

Pour déterminer la constante de vitesse k_{O_2} , il faut connaître la concentration en oxygène dans le solvant, et donc son coefficient de solubilité. Ce dernier n'étant pas connu, nous avons fait l'hypothèse que le 1,2-dichlorobenzène était, sur ce point, proche du benzène, dont les caractéristiques nous ont aimablement été fournies par MM Mougin et Flaconnèche de l'Institut Français du Pétrole :

$$S_{O_2} = (S_{O_2})_0 \cdot \exp(-2220/RT)$$

d'où :

$$\begin{aligned}S_{O_2}(80^\circ\text{C}) &= 0,0104 \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1} \\S_{O_2}(100^\circ\text{C}) &= 0,0109 \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}\end{aligned}$$

soit :

$$\begin{aligned}[O_2](80^\circ\text{C}) &= 0,052 \text{ mol.l}^{-1} \\[O_2](100^\circ\text{C}) &= 0,0545 \text{ mol.l}^{-1}\end{aligned}$$

et :

$$\begin{aligned}k_{O_2}(80^\circ\text{C}) &\sim 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\k_{O_2}(100^\circ\text{C}) &\sim 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\end{aligned}$$

④ Modélisation complétée avec le schéma d'action des phénols proposé

Outre les réactions classiquement prises en compte, il faut donc également ajouter celle de la destruction du phénol par l'oxygène, car celle-ci joue un rôle important aux fortes concentrations d' O_2 :



en assimilant HOO° à un radical peroxy de chaîne, ce qui est une approximation car on peut considérer que HOO° est une petite molécule bien plus réactive qu'un macro-radical POO° .

Cette réaction conduit à modifier des équations différentielles liées à AH, A° et POO° :

$$\frac{d[AH]}{dt} = -k_{O_2}[O_2][AH] - k_{s1}[AH][POO^\circ]$$

$$\frac{d[A^\circ]}{dt} = k_{s1}[AH][POO^\circ] + k_{O_2}[AH][O_2] - k_{s2}[POO^\circ][A^\circ]$$

$$\begin{aligned} \frac{d[POO^\circ]}{dt} = & k_{1b}[POOH]^2 + k_2[P^\circ][O_2] - k_3[POO^\circ][PH] \\ & - k_5[P^\circ][POO^\circ] - 2k_6[POO^\circ]^2 + k_{s1}[AH][POO^\circ] - k_{s2}[A^\circ][POO^\circ] + k_{O_2}[O_2][AH] \end{aligned}$$

Les simulations sous pression atmosphérique (Figure IV-21) sont pratiquement inchangées. La valeur de k_{s1} est ajustée et optimisée à $8 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ au lieu de 7 (si on ne tenait pas compte de la réaction de l'oxygène sur l'Irganox 1010). k_{s2} reste égale à $10^5 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

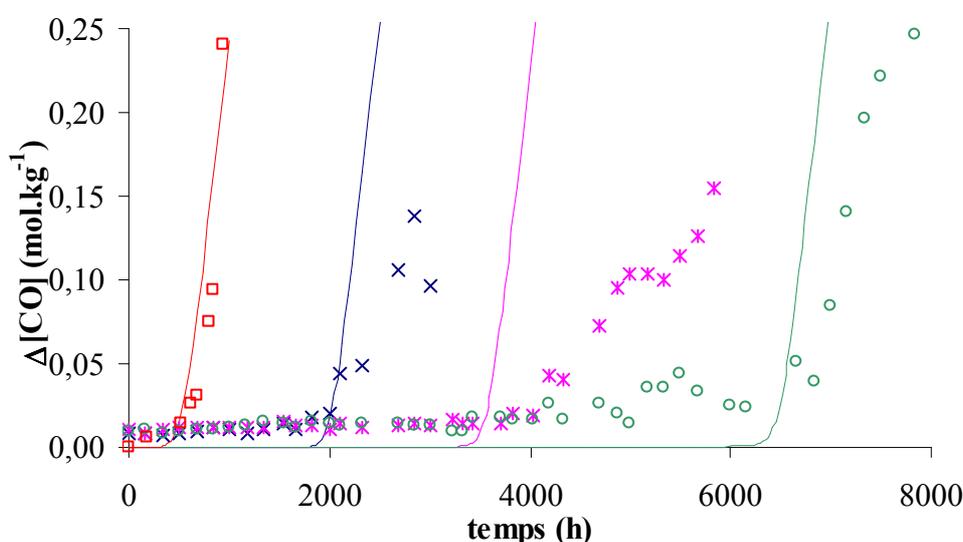


Figure IV-21 : Courbes cinétiques de films extraits (□), contenant 0,003 (×), 0,006 (*) et 0,012 mol.l⁻¹ (○) d'Irganox 1010 exposés sous pression atmosphérique à 80°C, et simulées par le modèle avec les constantes des Tableaux III-3 et III-4, $k_{s1} = 8 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, $k_{s2} = 10^5 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, et $k_{O_2} = 2.10^{-5} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (traits pleins).

La qualité de la simulation peut être vérifiée sous air (Figure IV-21) et sous 5,0 MPa (Figure IV-22). La simulation est correcte à basse pression d'oxygène, et perfectible à haute pression, bien que nettement plus acceptable que celle faite sans prendre en compte l'action de l'oxygène sur le phénol (voir Figure IV-17). Une augmentation de k_{O_2} donnerait certainement de meilleurs résultats (on utilise ici la valeur trouvée pour le système modèle dichlorobenzène-Irganox 1010). Bien entendu, la nature du système modèle utilisé pour déterminer k_{O_2} et l'approximation faite en assimilant les solubilités de l'oxygène dans le benzène et le dichlorobenzène peuvent être responsables des écarts observés. L'optimisation de la valeur de k_{O_2} sera faite par la suite.

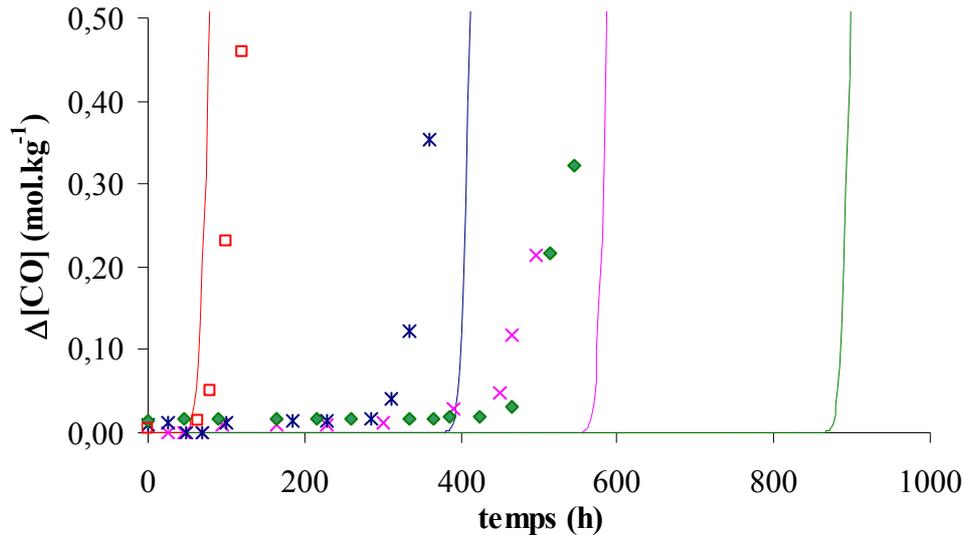


Figure IV-22 : Courbes cinétiques de films extrait (□), contenant 0,003 (✱), 0,006 (✕) 0,012 mol.l⁻¹(◆) d'Irganox 1010 exposés sous 5,0 MPa d'O₂ à 80°C, et simulées par le modèle avec les constantes des Tableaux III-3 et III-4, $k_{S1} = 8 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, $k_{S2} = 10^5 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, et $k_{O2} = 2.10^{-5} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (traits pleins).

Nous avons tenté de compléter la validation du modèle par l'analyse de la consommation des stabilisants, dont la concentration résiduelle a été déterminée à partir de Tox avec la "courbe d'étalonnage" de la Figure IV-15. Les résultats sont reportés sur la Figure IV-23 pour ce qui concerne l'essai à 80°C sous pression atmosphérique.

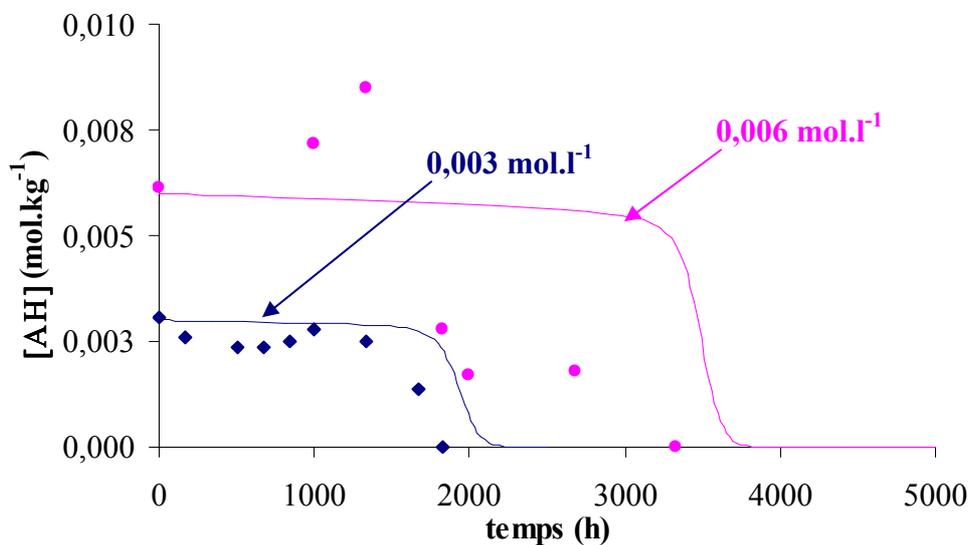


Figure IV-23 : Chute de la concentration en phénol pour des films contenant 0,003 (◆) et 0,006 mol.l⁻¹ (●) d'Irganox 1010 exposés sous pression atmosphérique à 80°C et simulées par le modèle avec les constantes des Tableaux III-3 et III-4, $k_{S1} = 8 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, $k_{S2} = 10^5 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, et $k_{O2} = 2.10^{-5} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (traits pleins).

La simulation est excellente pour 0,003 mol.l⁻¹, et moins bonne pour 0,006 mol.l⁻¹, mais l'écart n'est pas étonnant compte tenu de la variété des sources d'erreurs. On peut donc provisoirement conclure que le jeu de constantes utilisé est correct, sous réserve de vérification de la validité des ordres de grandeur de k_{S1} , k_{S2} et si possible de k_{O2} .

⑤ Discussion

Ordre de grandeur de k_{O_2} et sensibilité du modèle

Comme on l'a vu, la fraction de stabilisants détruite par l'oxygène à pression atmosphérique est faible. Une variation de k_{O_2} a donc particulièrement peu d'influence dans ces conditions, ce qui est illustré sur la Figure IV-24 :

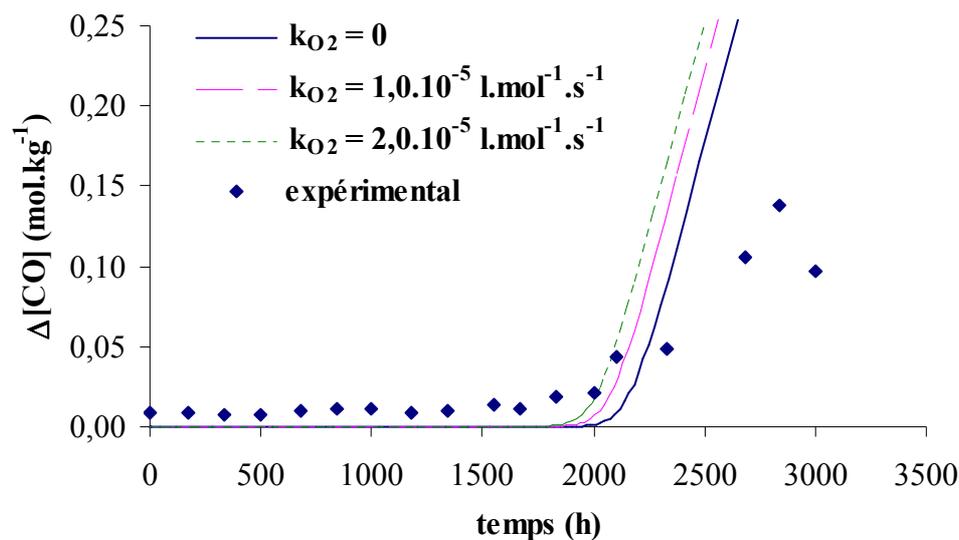


Figure IV-24 : Influence de la variation de k_{O_2} sur les simulations des courbes cinétiques de PP stabilisé avec $0,003 \text{ mol.l}^{-1}$ d'Irganox 1010 exposé sous pression atmosphérique à 80°C avec les constantes des Tableaux III-3 et III-4, $k_{S1} = 8 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{S2} = 10^5 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Par contre, l'incidence est plus forte à haute pression. Elle nous conduit à retenir une valeur égale à $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, qui ne modifie pratiquement pas les cinétiques sous pression atmosphérique.

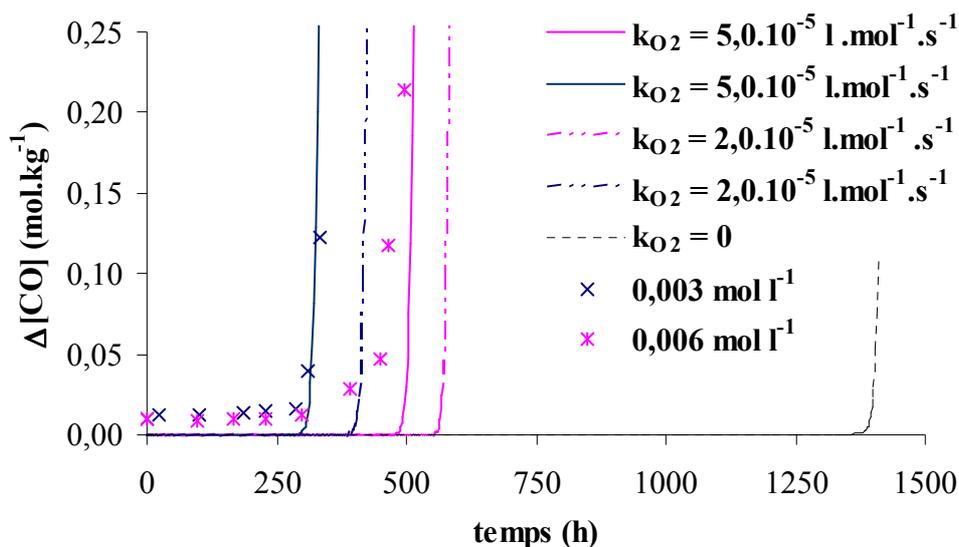


Figure IV-25 : Influence de la variation de k_{O_2} sur les simulations des courbes cinétiques de PP stabilisé avec $0,003 \text{ mol l}^{-1}$ (x) et $0,006 \text{ mol l}^{-1}$ (*) d'Irganox 1010 exposé sous $5,0 \text{ MPa}$ d' O_2 à 80°C avec les constantes des Tableaux III-3 et III-4, $k_{S1} = 8 \text{ l.mol}^{-1}.s^{-1}$, $k_{S2} = 10^5 \text{ l.mol}^{-1}.s^{-1}$.

Conformément à la dépendance d'ordre 1 par rapport à O_2 de la cinétique de réaction, les variations de k_{O_2} ont un effet très net sous $5,0 \text{ MPa}$ d' O_2 (voir Figure IV-25) et plus limité sous pression atmosphérique. Ceci entraîne deux conclusions d'ordre pratique :

- L'influence de la réaction entre l'oxygène et un anti-oxydant phénolique est négligeable pour les géotextiles enfouis.
- Les méthodes de vieillissement accéléré sous forte pression d'oxygène, visant à comparer la stabilité des matériaux, sous-estiment remarquablement l'efficacité des phénols.

On peut également remarquer que le dioxygène est environ 10^6 fois moins réactif vis-à-vis du phénol que les radicaux POO° : $k_{S1}/k_{O_2} \sim 1,5 \cdot 10^6$ à 80°C . Comme les radicaux peroxy sont 1000 fois plus réactifs vis-à-vis du phénol que du polymère, on comprend pourquoi on peut généralement négliger la réaction d'arrachement d'hydrogène par O_2 :



Cette réaction, souvent considérée, en particulier par l'école soviétique, comme une cause possible d'amorçage, n'est probablement significative qu'à des températures très élevées, hors du domaine d'intérêt propre au vieillissement des polymères, et relevant plutôt du domaine de l'oxydation des hydrocarbures en phase gazeuse.

Ordre de grandeur de k_{S1} et sensibilité du modèle

Les cinétiques d'oxydation ont été simulées sous pression atmosphérique pour un échantillon contenant $0,003 \text{ mol.l}^{-1}$ d'Irganox 1010 avec $k_{S2} = 10^5 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, $k_{O2} = 5.10^{-5}$ et plusieurs valeurs de k_{S1} . Les résultats sont donnés sur la Figure IV-26. Ces essais de modélisation montrent la sensibilité de la cinétique à la variation de k_{S1} . Il ressort que le temps d'induction est presque proportionnel à k_{S1} , et donc que la vraie valeur ne peut fortement différer de la valeur retenue de $8 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Cette valeur est nettement inférieure (une ou deux décades) aux valeurs reportées par Denisov [95] (Tableau I-1). Ceci peut tenir aux différents schémas utilisés pour le calcul de k_{S1} par ces auteurs.

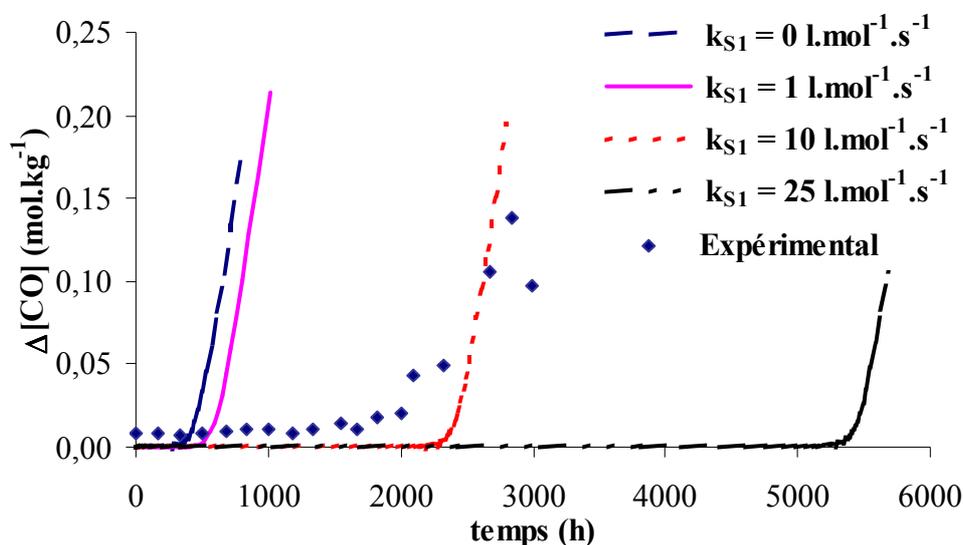
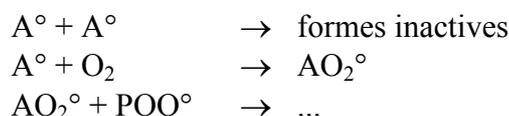


Figure IV-26 : Influence de la variation de k_{S1} sur les simulations des courbes cinétiques de PP stabilisé avec $0,003 \text{ mol.l}^{-1}$ d'Irganox 1010 exposé sous pression atmosphérique à 80°C avec les constantes des Tableaux III-3 et III-4, $k_{S2} = 10^5 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, $k_{O2} = 5.10^{-5} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Ordre de grandeur de k_{S2} et sensibilité du modèle

La réaction (S2) est une réaction de terminaison, dont la constante de vitesse ($10^5 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) est nettement plus faible que celle de la terminaison entre P° et POO° ($\sim 10^9 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Une interprétation possible serait que le radical A° est moins réactif que le macro-radical alkyl P° parce qu'il est stabilisé par résonance. Cependant, il est plus réaliste de considérer que $\text{A}^\circ + \text{POO}^\circ$ est une réaction virtuelle, cinétiquement équivalente à :



Vers les conditions réelles d'application

La sensibilité du modèle à une variation de k_{S2} est illustrée à la Figure IV-27 sous pression atmosphérique pour un échantillon contenant $0,003 \text{ mol.l}^{-1}$ d'Irganox 1010, avec $k_{S1} = 8 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, $k_{O2} = 5.10^{-5} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et plusieurs valeurs de k_{S2} .

Ici aussi, il faut une variation de deux décades pour entraîner une variation significative du temps d'induction, la vitesse d'oxydation ne dépendant pas de la valeur de k_{S2} , et la période d'induction augmentant évidemment avec la valeur de la constante.

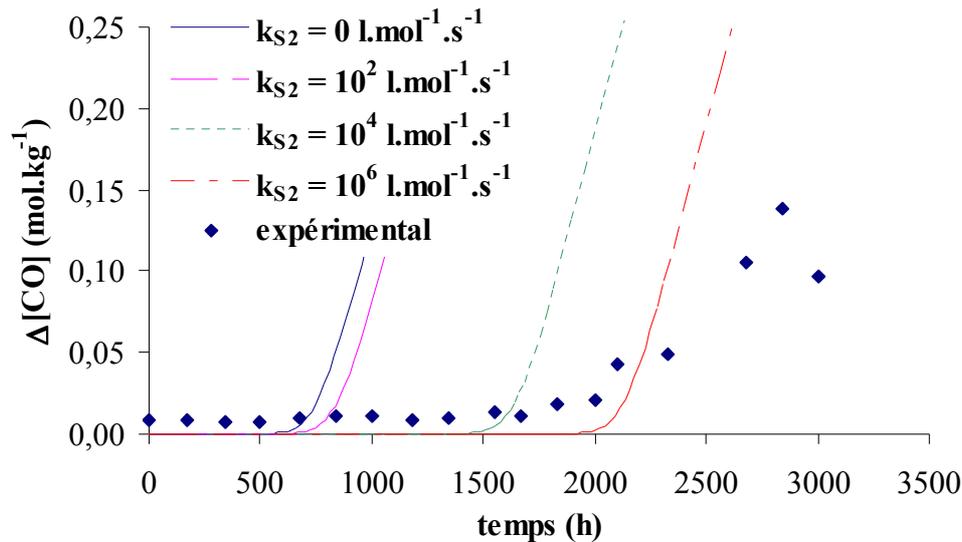


Figure IV-27 : Influence de la variation de k_{S2} sur les simulations des courbes cinétiques de PP stabilisé avec $0,003 \text{ mol.l}^{-1}$ d'Irganox 1010 exposé sous pression atmosphérique à 80°C avec les constantes des Tableaux III-3 et III-4, $k_{S1} = 8 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, $k_{O2} = 5.10^{-5} \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

1.2.4.2 - Influence de la température

Les échantillons ont été exposés sous pression atmosphérique à 100 et 130°C , et sous $5,0 \text{ MPa}$ d' O_2 à 100°C . Les résultats sont reportés sur les Figures IV-28, IV-29 et IV-30.

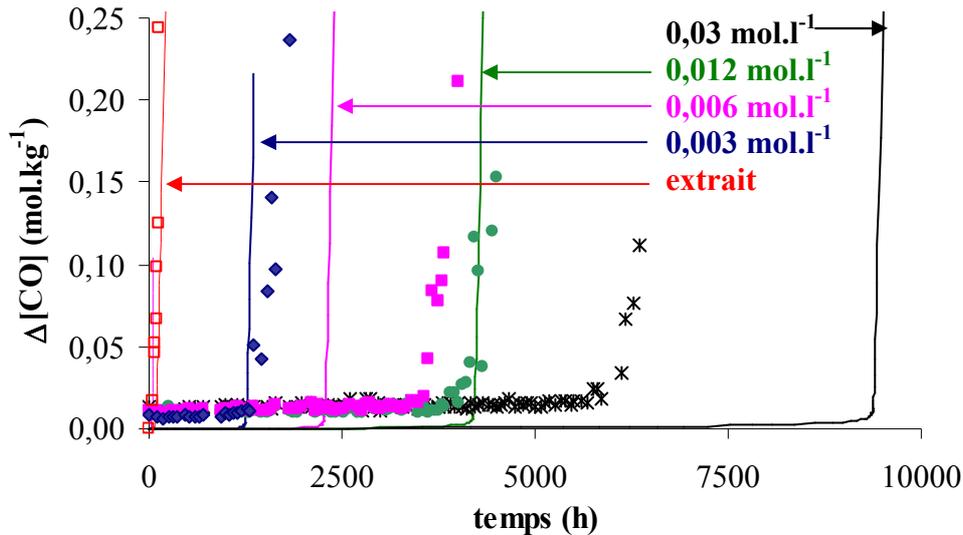


Figure IV-28 : Courbes cinétiques de films extrait (□), contenant 0,003 (◆), 0,006 (■), 0,012 (●) et 0,03 mol.l⁻¹ (*) d'Irganox 1010 exposés sous pression atmosphérique à 100°C, et simulées par le modèle avec les constantes des Tableaux III-4, III-7, et IV-2 (traits pleins).

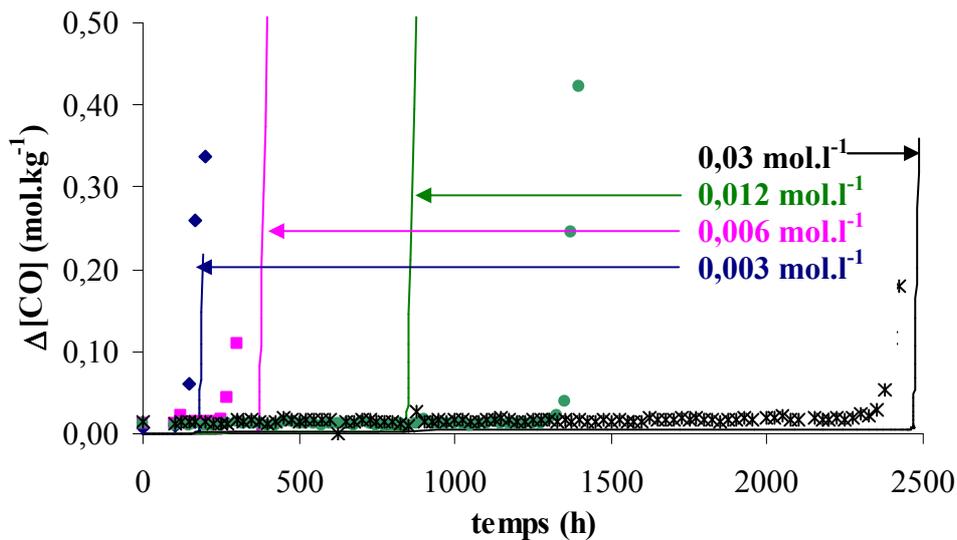


Figure IV-29 : Courbes cinétiques de films contenant 0,003 (◆), 0,006 (■), 0,012 (●) et 0,03 mol.l⁻¹ (*) d'Irganox 1010 exposés sous pression atmosphérique à 130°C, et simulations par le modèle avec les constantes des Tableaux III-4, III-7, et IV-2 (traits pleins).

Ces résultats sont très satisfaisants dans une gamme de concentrations couvrant toute la plage de solubilité de l'Irganox 1010 dans le PP (0,024 mol.l⁻¹ à 80°C, valeur augmentant avec la température). Les divergences entre modèle et expérience peuvent souvent être ramenées à des erreurs d'ordre expérimental (liées à l'échantillonnage par exemple). Par exemple, à 130°C, la différence observée entre les cinétiques d'oxydation d'un film stabilisé avec 0,012 mol.l⁻¹ d'Irganox 1010 expérimentale et simulée pourrait s'interpréter en considérant que le film ne contenait initialement que 0,010 mol.l⁻¹ d'anti-oxydant phénolique, ce qui est plausible, compte tenu de la méthode de réalisation des échantillons.

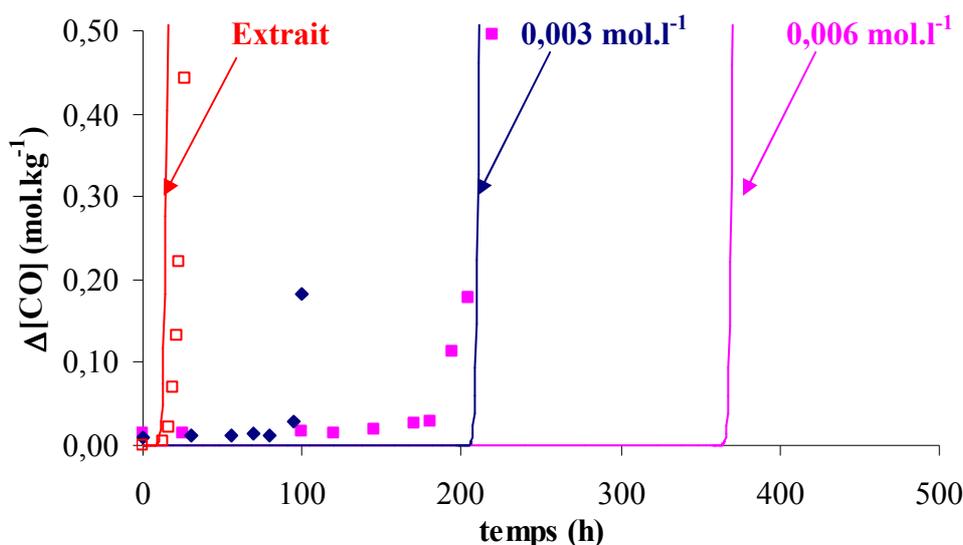


Figure IV-30 : Courbes cinétiques expérimentales de films extrait (\square), contenant 0,003 (\blacklozenge), 0,006 mol.l⁻¹ (\blacksquare) d'Irganox 1010 exposés sous 5,0 MPa d'O₂ à 100°C, et simulées par le modèle avec les constantes des Tableaux III-4, III-7, et IV-2 (traits pleins).

A 100°C sous 5,0 MPa, il apparaît difficile de simuler les courbes expérimentales, les temps d'induction étant surestimés d'un facteur 2, sans qu'une augmentation de k_{O_2} ne puisse améliorer sensiblement l'accord modèle-expérience. Ceci semble indiquer l'existence de processus de consommation des stabilisants autres que ceux déjà envisagés. Pour ne pas complexifier abusivement le modèle, nous avons conservé le schéma mécanistique proposé, avec les énergies d'activation déterminées sous pression atmosphérique pour k_{S1} et k_{S2} , et dans le 1,2-dichlorobenzène pour k_{O_2} .

Ces résultats conduisent aux paramètres d'Arrhenius donnés dans le Tableau IV-3 :

T (°C)	k_{S1} (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k_{S2} (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k_{O_2} 1,2-dichlorobenzène (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k_{O_2} optimisée (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
80	8	1,00.10 ⁵	2,00.10 ⁻⁵	5,00.10 ⁻⁵
100	1,75.10 ²	1,25.10 ⁵	1,00.10 ⁻⁴	-
130	5,0.10 ³	1,50.10 ⁵	-	-
E_a (kJ.mol ⁻¹)	150	10	88	-
$\ln k_0$	53,862	14,764	19,196	-

Tableau IV-3 : Constantes cinétiques et paramètres d'Arrhenius des réactions associées au phénol.

Ils soulèvent les commentaires suivants :

- L'énergie d'activation de k_{O_2} doit être supérieure à celle de k_3 puisque l'arrachement de l'hydrogène est plus difficile par O₂ que par POO°. Ceci est effectivement le cas pour les cinétiques étudiées dans le dichlorobenzène, mais n'a pu être vérifié dans le PP.

Vers les conditions réelles d'application

- L'énergie d'activation de k_{S2} est faible comme on peut s'y attendre pour un processus de terminaison.
- Quant à l'énergie d'activation de k_{S1} , elle devrait être plus faible que celle de k_3 (pour la même raison), ce qui n'est pas le cas. Une explication possible provient du fait que POO° et AH sont des espèces en faibles concentrations, et la réaction pourrait être gouvernée par la diffusion du phénol.

Les résultats de Gijsman [89] suggèrent également une énergie d'activation assez élevée, de même que les résultats de Gugumus [102], qui montrent également que celle-ci diminue lorsque la concentration en phénol augmente, ce qui est comptable avec notre hypothèse. En effet, la théorie des cinétiques des processus bimoléculaires montre qu'en régime contrôlé par la diffusion, la constante de vitesse est donnée par [169,170] :

$$k_{12} = 4\pi N_A(D_1+D_2)r_{12}$$

où :

- D_1 et D_2 sont les coefficients de diffusion des espèces réactives ($m^2 \cdot s^{-1}$).
- r_{12} est la distance entre les deux molécules au moment de la réaction (m).
- N_A est le nombre d'Avogadro (mol^{-1}).

Ceci suggère que dans le cas d'une réaction entre un stabilisant (mobile) et un macro-radical immobile, la constante de vitesse varie presque linéairement avec le coefficient de diffusion du stabilisant, ceci étant également vrai pour les énergies d'activation. L'énergie d'activation de la diffusion de l'Irganox 1010 étant très élevée ($\sim 95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [105]), la théorie ci-dessus argumente donc en faveur du résultat obtenu.

1.2.4.3 - Influence de la concentration en anti-oxydants

Les valeurs des temps d'induction pour différentes concentrations d'Irganox 1010 à plusieurs températures sont données sous pression atmosphérique (Figure IV-31) et 5,0 MPa d'oxygène (Figure IV-32). Les courbes générées par le modèle (avec les constantes de vitesse données à la Table IV-3) sont superposées aux courbes expérimentales.

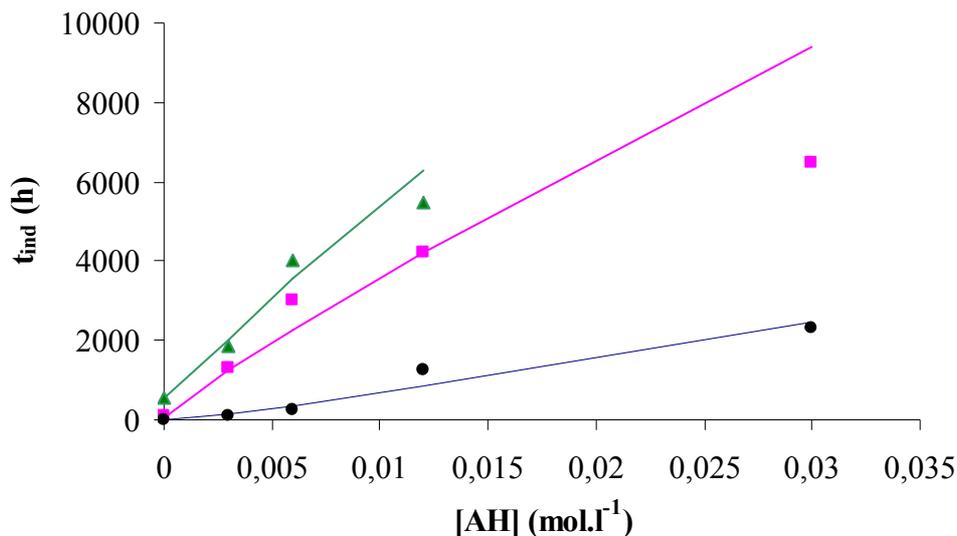


Figure IV-31 : Variations des périodes d'induction expérimentales avec la concentration en Irganox 1010 sous pression atmosphérique (▲ : 80°C, ■ : 100°C, ● : 130°C), et simulées par le modèle (traits pleins).

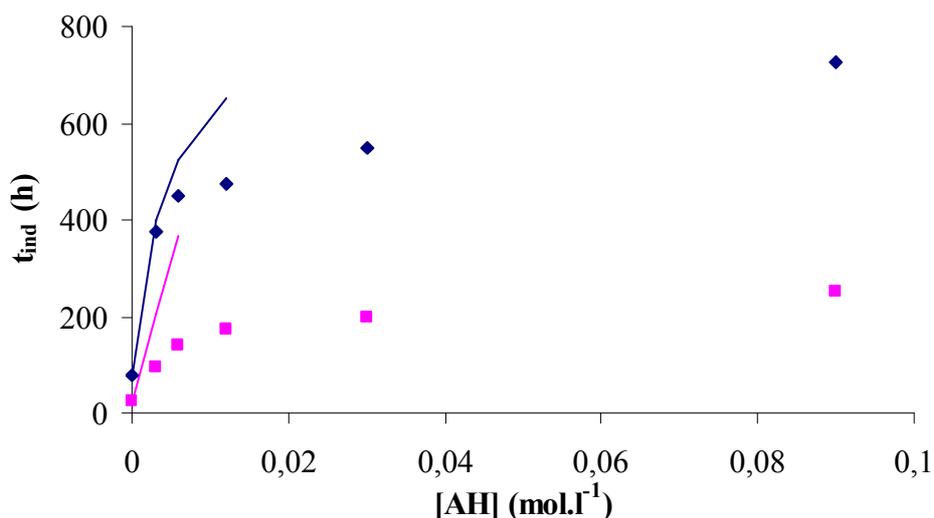


Figure IV- 32 : Variations des périodes d'induction expérimentales avec la concentration en Irganox 1010 sous 5,0 MPa (◆ : 80°C, ■ : 100°C), et simulées par le modèle (traits pleins).

Les résultats appellent les commentaires suivants :

① Dans l'air sous pression atmosphérique, les temps d'induction à 130°C sont presque proportionnels à la concentration en phénol, et plutôt liés à $[AH]_0$ par une loi puissance d'exposant inférieur à l'unité à plus basse température. Autrement dit, l'efficacité des stabilisants tend à décroître avec la concentration (et la température).

② L'accord modèle-expérience est acceptable sous pression atmosphérique. Sous pression d'oxygène élevée, le modèle prédit des valeurs de temps d'induction proches de celles relevées expérimentalement aux faibles concentrations de phénol. Par contre, il surestime largement le

Vers les conditions réelles d'application

temps d'induction pour les concentrations d'Irganox 1010 élevées à 80°C, et surestime de manière très nette les valeurs des périodes d'induction quelle que soit la concentration initiale en phénol à 100°C, en raison de la difficulté à optimiser k_{O_2} évoquée précédemment.

③ On remarquera que les résultats sont incompatibles avec l'hypothèse d'une concentration critique d'anti-oxydant, avancée par Shlyapnikov [171], mais contestée par Gugumus [172,173,174,175]. Il apparaît que la concentration critique est une caractéristique liée aux hypothèses simplificatrices utilisées pour la modélisation.

2 - IMPACT D'UN MILIEU AQUEUX SUR LA THERMO-OXYDATION DES GEOTEXTILES

Comme on va le voir, la présence d'une solution aqueuse au contact des fibres est susceptible d'accélérer le vieillissement oxydant. L'objectif de cette partie est d'étudier ce phénomène, et si possible de le modéliser. La plupart des essais seront réalisés à 80°C sous haute pression (5,0 MPa) d'oxygène pur, c'est-à-dire dans des conditions prévues par le projet de norme [28].

2.1 - Cas des fibres contenant une stabilisation migrante

2.1.1 - Résultats

Nous avons étudié l'évolution de trois grandeurs pour les fibres à stabilisation de mise en œuvre :

① La Température de Dégradation sous Oxygène (T_{ox}) déterminée par DSC, et dont on suppose qu'elle est liée à la concentration résiduelle en stabilisants :

- T_{ox} est égale à 212°C pour les fibres à stabilisation de mise en œuvre non vieilles.
- T_{ox} est égale à 185°C pour du PP pur non oxydé (ce qui a été vérifié sur les films de PP extraits et les billes de PP purifiées par dissolution-précipitation, dont l'obtention est décrite dans la Partie 2, pages 48-49).

Vers les conditions réelles d'application

- Le domaine où T_{ox} est comprise entre 212°C et 185°C correspond à la phase où les stabilisants disparaissent par extraction, évaporation, ou consommation.

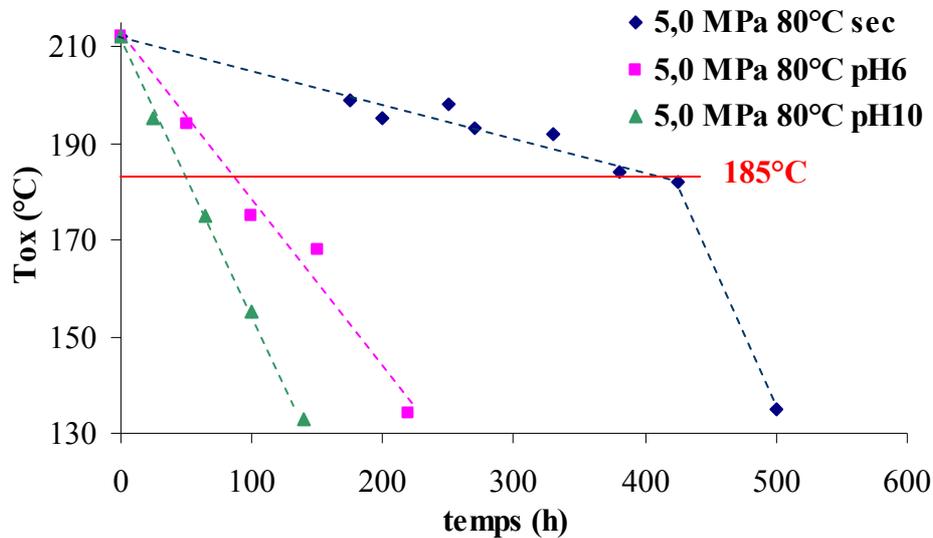


Figure IV-33 : Evolution de T_{ox} pour des fibres à stabilisation de mise en œuvre exposées sous 5,0 MPa d' O_2 à 80°C en milieu sec (◆) et en milieu aqueux pH6 (■) ou pH10 (▲).

- ② La concentration en hydroperoxydes, directement liée à l'oxydation du PP (Figure IV-34) :

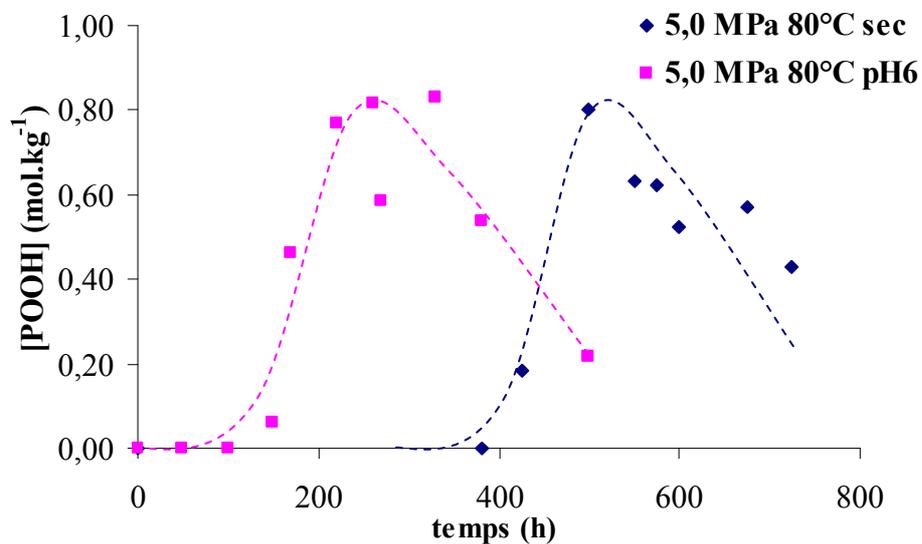


Figure IV-34 : Evolution des concentrations en POOH pour des fibres à stabilisation de mise en œuvre exposées sous 5,0 MPa d' O_2 à 80°C en milieu sec (◆) et en milieu aqueux pH6 (■).

- ③ L'allongement à la rupture, qui décroît à cause des coupures de chaînes résultant de l'oxydation du PP.

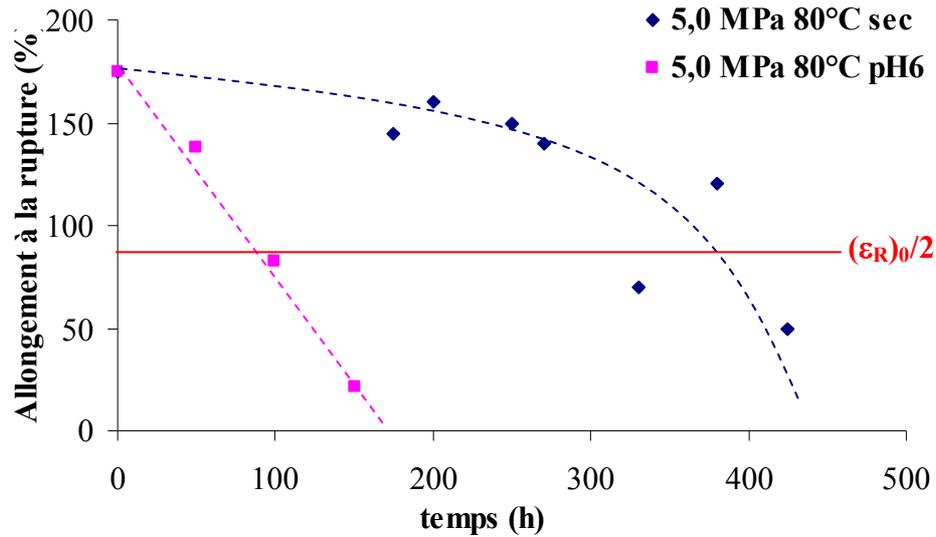


Figure IV-35 : Evolution de l'allongement à la rupture pour des fibres à stabilisation de mise en œuvre exposées sous 5,0 MPa d'O₂ à 80°C en milieu sec (◆) et en milieu aqueux pH6 (■).

Ces résultats appellent les commentaires suivants :

- ① La similitude des niveaux d'oxydation atteints confirme que la même quantité d'oxygène est dissoute dans le polymère que celui-ci soit placé dans une atmosphère sèche de 5,0 MPa d'oxygène, ou immergé dans une phase aqueuse en équilibre avec une atmosphère sèche de 5,0 MPa d'oxygène, ce qui appuie l'hypothèse avancée par Schroeder *et al* [176].
- ② La présence d'une solution aqueuse accélère notablement l'oxydation. Les courbes relatives aux POOH (Figure IV-34) montrent que le temps d'induction est divisé par un facteur supérieur à 2 lorsqu'une solution de pH = 6 est incorporée dans l'autoclave. Une diminution du même ordre est observée pour les courbes d'évolution de Tox (Figure IV-33) et de ϵ_R (Figure IV-35).
- ③ Une augmentation du pH de 6 à 10 se traduit par une augmentation de la vitesse de vieillissement.
- ④ Les courbes d'évolution de Tox peuvent être interprétées en termes d'extraction ou de consommation du stabilisant par la solution aqueuse [146].

Quelques temps caractéristiques peuvent être comparés dans le Tableau IV-4 :

Vers les conditions réelles d'application

Ce qui correspond bien à une décomposition unimoléculaire des POOH catalysée par les acides carboxyliques. Cependant, le PP étant initialement hydrophobe, ces réactions ne pourraient se produire qu'à un stade avancé de la dégradation, et l'eau n'aurait logiquement pas d'effet sur le temps d'induction.

Finalement, l'hypothèse la plus vraisemblable est que le milieu aqueux favorise la migration du stabilisant hors du polymère sans modifier les mécanismes d'oxydation pour une température et une concentration d'O₂ donnée (en considérant que la même quantité d'O₂ est solubilisée dans PP, que celui ci soit inséré en milieu sec ou aqueux).

2.1.2 - Discussion

2.1.2.1 - Mécanisme de transport

Si la perte des anti-oxydants était gouvernée par leur diffusion dans le PP, il n'y aurait pas de différence entre milieux sec et humide. Si une telle différence existe, c'est que le facteur limitant la vitesse de transport est plutôt la traversée de l'interface polymère-milieu extérieur par l'anti-oxydant ou la vitesse de passage de l'anti-oxydant dans le milieu extérieur (évaporation à sec, extraction en milieu aqueux). Ce cas de figure a été étudié, en particulier par Billingham [180,181]. Dans ce cas, on impose à la diffusion une condition aux limites (aux interfaces) de type :

$$D_{AH} \frac{\partial^2[AH]}{\partial x^2} = \beta[AH]$$

où :

- [AH] est la concentration en anti-oxydant (mol.l⁻¹).
- D_{AH} est le coefficient de diffusion du anti-oxydant (m².s⁻¹).
- β est le coefficient d'échange à l'interface (m³.s⁻¹).

On aurait donc deux types de profils différents selon que l'exposition soit réalisée en milieu sec ou humide (Figure IV-36) :

2.1.2.2 - Mécanisme de fragilisation

Les essais mécaniques révèlent une fragilisation plus marquée que l'on peut attribuer en première approche à l'accélération de la réaction d'oxydation. Cependant, l'analyse complète des résultats révèle des détails qui nécessitent une investigation plus approfondie.

Notons d'abord que la fragilisation intervient avant la fin de la période d'induction liée aux POOH, ce qui confirme les observations de Fayolle *et al* [49] par exemple. Le polymère a perdu 75% de sa valeur initiale d'allongement à la rupture lorsque la concentration en POOH atteint sensiblement une valeur de $0,15 \text{ mol.kg}^{-1}$, ce qui correspond à 1 POOH pour 150 unités de monomères.

On observe surtout des faciès de fissuration différents (pour un même degré d'avancement en termes de concentration en hydroperoxydes) selon le milieu d'exposition :

- En milieu sec (Figure IV-37), on n'observe pas de fissure, ce qui suggère que la fragilisation est homogène et que toute fissure amorcée se propage facilement à cœur et conduit à la rupture.

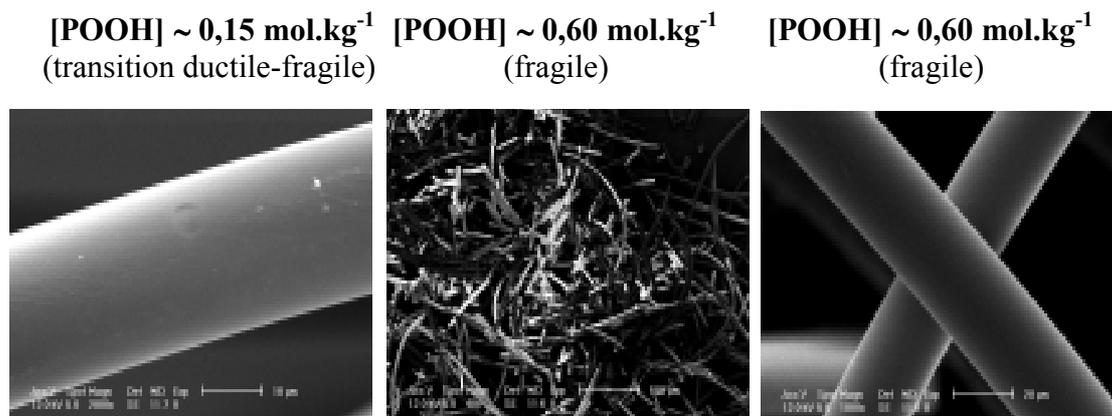


Figure IV-37 : Clichés MEB de fibres exposées sous 5,0 MPa à 80°C en milieu sec
(a) au moment de la transition ductile-fragile (grossissement 2000),
(b) et (c) après la transition (grossissement 40 et 1000).

Vers les conditions réelles d'application

• En milieu aqueux (Figure IV-38), on observe des fissures transverses qui s'arrêtent après propagation dans une couche superficielle. On peut supposer que dans ces échantillons, seule la couche superficielle est fragilisée, et que les fissures se sont émoussées lorsqu'elles sont parvenues dans la zone à cœur qui est restée, elle, tenace.

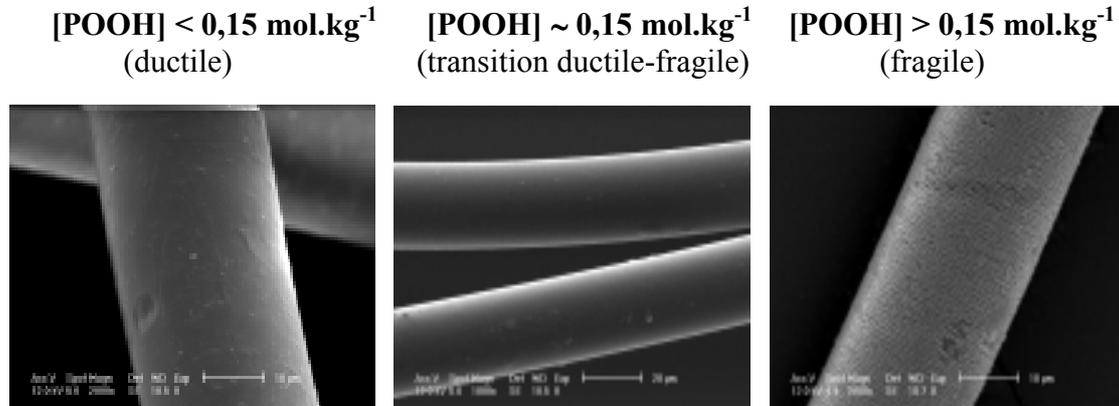


Figure IV-38 : Clichés MEB de fibres exposées sous 5,0 MPa à 80°C en milieu aqueux pH6
(a) avant (grossissement 2000),
(b) pendant (grossissement 1000),
(c) après la transition ductile-fragile (grossissement 2000).

Ce phénomène est attribué à l'existence d'un gradient d'oxydation dans l'épaisseur de l'échantillon [182]. D'après les profils de dégradation proposés sur la Figure IV-36, on s'attend à une fragilisation homogène en milieu sec et superficielle en milieu aqueux. La modélisation doit donc être complétée de la façon suivante :

① En milieu sec, d'après les travaux de Billingham [180,181] :

$$\frac{d[AH]}{dt} = -k_{s1}[AH][POO^\circ] - k_{O_2}[O_2][AH] - H[AH]$$

H étant le coefficient d'évaporation du stabilisant tel que :

$$\frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{dt} = V = V_0 \frac{c_s}{S} = H \cdot c_s$$

où :

- V est la vitesse d'évaporation de l'additif dissous dans le polymère (g.s⁻¹.m⁻²).
- V₀ est la vitesse d'évaporation de l'additif pur (g.s⁻¹.m⁻²).
- c_s est la concentration d'additif dans la couche superficielle (mol.kg⁻¹).
- S est la limite de solubilité de l'additif dans le polymère (mol.kg⁻¹).
- H = V₀/S est un paramètre caractéristique du couple polymère-additif considéré.

Vers les conditions réelles d'application

② En milieu aqueux, l'équation suivante doit permettre de modéliser les phénomènes d'interface [183] :

$$\frac{d[\text{AH}]}{dt} = -k_{\text{SI}}[\text{AH}][\text{POO}^\circ] - k_{\text{O}_2}[\text{O}_2][\text{AH}] + D_{\text{AH}} \frac{\partial^2[\text{AH}]}{\partial x^2}$$

avec :

$$-D_{\text{AH}} \left(\frac{\partial^2[\text{AH}]}{\partial x^2} \right)_L = h_M ([\text{AH}]_{(x=L)} - [\text{AH}]_{\text{EXT}})$$

où :

- D_{AH} est le coefficient de diffusion de l'anti-oxydant dans le PP ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).
- h_M est le coefficient d'échange à l'interface polymère-liquide (s^{-1}).

2.2 - Fibres co-stabilisées avec des HALS

Sans tenter d'entrer dans les subtilités de la cinétique de stabilisation par les amines encombrées, il nous a semblé intéressant de réaliser quelques essais de vieillissement à 80°C sous 5,0 MPa d'O₂ en milieu aqueux de fibres commerciales contenant ce type de stabilisant.

2.2.1 - Etude de l'oxydation de trois formulations commerciales

Sous pression d'oxygène élevée, nous avons émis l'hypothèse que les radicaux nitroxyls des HALS, capteurs de macro-radicaux P^o, risquaient de s'avérer inefficaces (voir page 114). En revanche, leurs dimensions moléculaires élevées doivent diminuer, et même empêcher, l'extraction par l'eau.

Les phénols et les phosphites, stabilisants de petite masse moléculaire également présents dans les matériaux modèles fournis pour cette étude, sont, eux, aisément extractibles. L'extraction préférentielle des phénols et des phosphites va-t-elle modifier le comportement en milieu sec des fibres stabilisées avec des HALS ? Les résultats donnés sur les Figures IV-39 et IV-40 montrent que quelle que soit la formulation, l'oxydation en milieu aqueux est plus rapide qu'en milieu sec. On observe également qu'en milieu sec, l'ajout de HALS augmente la durée de vie jusqu'à un certain seuil, mais qu'un ajout de HALS trop élevé (3%) diminue de manière très sensible la résistance à l'oxydation des fibres. En milieu aqueux, les fibres

Vers les conditions réelles d'application

contenant 0,75% et 3% de HALS ont une meilleure résistance à l'oxydation que les fibres à stabilisation de mise en œuvre.

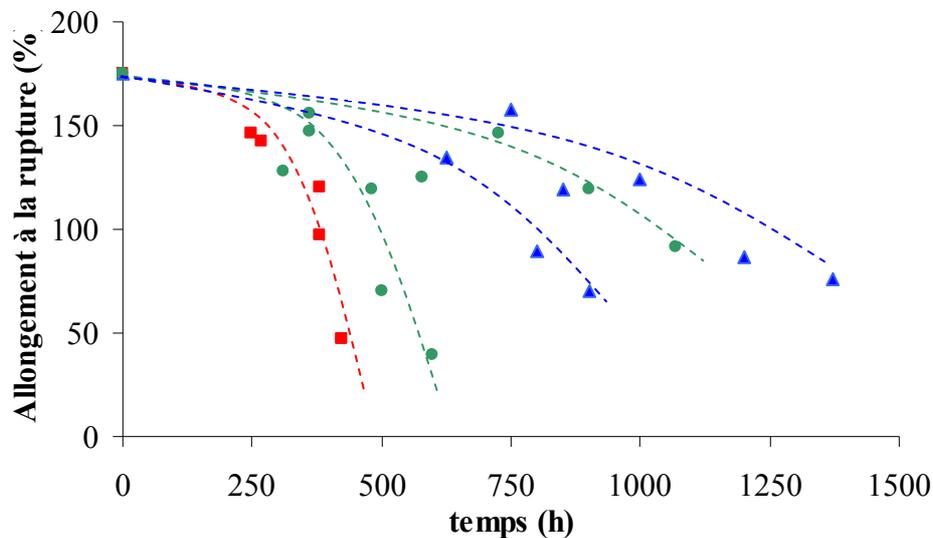


Figure IV-39 : Comparaison de l'efficacité de trois formulations de fibres (■ : stabilisation de mise en œuvre, ▲ : 2 séries co-stabilisées avec 0,75% de HALS, ● : 2 séries co-stabilisées avec 3% de HALS) exposées sous 5,0 MPa d'O₂ à 80°C en milieu sec.

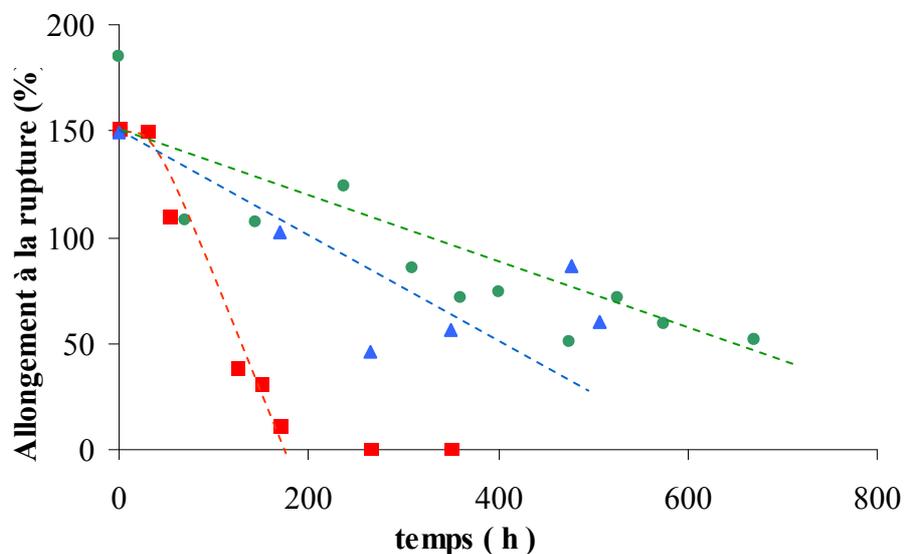


Figure IV-40 : Comparaison de l'efficacité de trois formulations de fibres (■ : stabilisation de mise en œuvre, ▲ : co-stabilisées avec 0,75% de HALS, ● : co-stabilisées avec 3% de HALS) exposées sous 5,0 MPa d'O₂ à 80°C en milieu aqueux pH10.

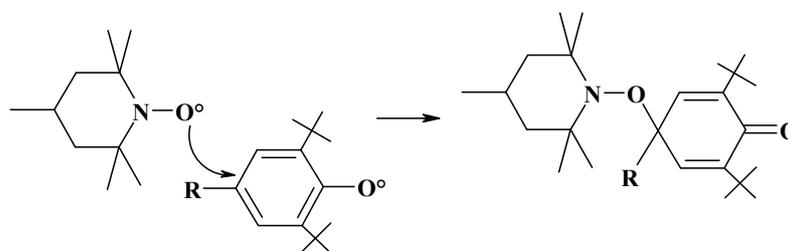
2.2.2 - Discussion

L'accélération du vieillissement par la présence d'un milieu aqueux est particulièrement importante pour les fibres à stabilisation de mise en œuvre car elles ne

Vers les conditions réelles d'application

contiennent qu'une stabilisation migrante facilement extractible (la durée de vie est quatre fois plus courte qu'en milieu sec). La diminution des durées de vie des fibres co-stabilisées avec des HALS est moins marquée car la combinaison d'une stabilisation migrante et non migrante les rend moins sensibles au contact d'une phase aqueuse.

Un résultat à priori plus surprenant est que les fibres co-stabilisées avec 3% de HALS présentent une durée de vie largement supérieure à celle des fibres à stabilisation de mise en œuvre en milieu aqueux alcalin à pH10, alors qu'en milieu sec, elles ont des durées de vie comparables (voir Figure IV-39). Ceci indiquerait que le départ des phénols et des phosphites renforce l'action stabilisatrice des HALS. Les résultats expérimentaux montrent également que les fibres stabilisées avec 3% de HALS sont légèrement moins résistantes que celles stabilisées avec 0,75% de HALS. Ce phénomène peut s'expliquer en considérant que les nitroxyloxy NO° qui s'accumulent dans la matrice peuvent réagir sur les phénoxyloxy. Il s'agit donc d'une réaction d'antagonisme, observée par Yamashita *et al* [184], et Lucki *et al* [185], puisque deux stabilisants réagissent l'un avec l'autre au lieu d'inhiber des centres actifs propageant l'oxydation :



Cette réaction d'antagonisme peut être discutée, dans la mesure où, pour qu'elle ait lieu, il faut qu'elle soit compétitive avec la réaction de stabilisation :



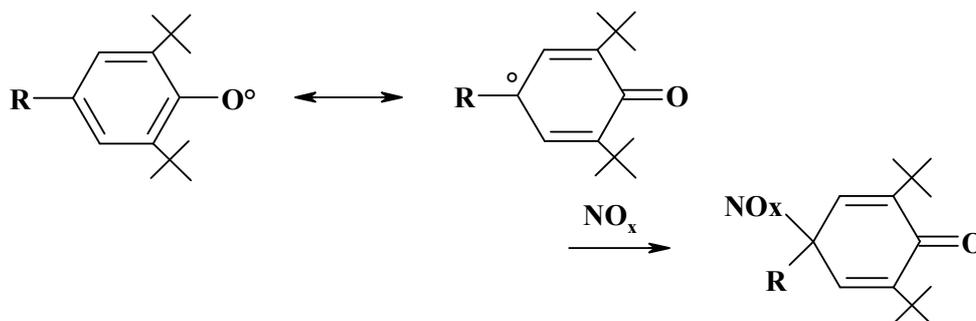
soit :

$$k_{\text{NO}^\circ + \text{A}^\circ} [\text{NO}^\circ] [\text{A}^\circ] \gg k_{\text{NO}^\circ + \text{P}^\circ} [\text{NO}^\circ] [\text{P}^\circ]$$

- Les NO° sont des espèces particulièrement réactives [96], beaucoup plus que les A° et les P° . Par conséquent, $k_{\text{NO}^\circ + \text{A}^\circ}$ et $k_{\text{NO}^\circ + \text{P}^\circ}$ sont supposées être du même ordre.
- La concentration en P° est très faible sous 5,0 MPa, et peut être estimée de l'ordre de $10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$.
- La concentration en A° peut être estimée élevée en considérant la réaction entre AH et O_2 mise en évidence plus haut.

Vers les conditions réelles d'application

Par conséquent, le rapport $[A^\circ]/[P^\circ]$ très supérieur à 1 laisse envisager que la réaction entre NO° et A° ait bien lieu pour le PP exposé sous 5,0 MPa en milieu sec et soit plus rapide que la réaction entre NO° et P° , ce qui justifie l'existence d'un antagonisme entre HALS et phénols. Si celui-ci a lieu, ni les phénoxy, ni les nitroxy n'ont alors d'activité stabilisatrice supplémentaire. On peut noter que ce mécanisme est assez proche de celui mis en évidence par Pospíšil *et al* [91] pour décrire la réaction entre un oxyde d'azote NO_x (porteur de NO°) et un radical phénoxy.



En phase aqueuse en revanche, la perte rapide des phénols par extraction permet probablement de limiter cet antagonisme, ce qui justifie ensuite qualitativement que les formulations étudiées soient classées en fonction de leur concentration en HALS.

2.3 - Conclusion

Cette partie a permis de définir les principaux phénomènes attribuables à l'immersion des fibres dans un milieu aqueux.

Des expériences complémentaires doivent être réalisées afin d'étudier l'évolution de la composition de la phase aqueuse : on pense évidemment à l'emploi de techniques chromatographiques couramment employées pour détecter les stabilisants [186,187]. On peut également proposer des expériences en atmosphère neutre (vieillissement sous azote) pour découpler plus finement consommation par inhibition de l'oxydation et perte physique. D'un point de vue expérimental, l'étude de polymères dont les stabilisants seraient greffés [188] constituerait également une perspective intéressante.

Néanmoins, on a mis en évidence les principales modifications dues à l'eau. Celle-ci modifie plus les aspects physiques de l'oxydation que ses aspects chimiques. Le modèle ne doit pas être complété par des réactions entre l'eau et les produits d'oxydation par exemple. En revanche, il doit être à terme complété de sorte à décrire les transferts de matière au niveau de l'interface polymère/milieu environnant.

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse portait sur la prédiction de la durée de vie de fibres géotextiles pour des vieillissements ayant lieu à basses températures, dans des milieux secs ou éventuellement aqueux, sous une pression d'oxygène variant selon les conditions d'utilisation.

Nous avons pour cela le choix entre deux approches :

- L'approche classique fondée sur la corrélation entre vieillissement accéléré et vieillissement naturel, dont on a vu qu'elle se heurtait à des obstacles logiques : en effet, même si une corrélation existait pour N échantillons, rien ne dit qu'elle existerait pour le (N+1)^{ème}.
- L'approche non empirique dans laquelle un modèle cinétique est dérivé d'un schéma mécanistique basé sur des actes élémentaires, et dont il est licite de penser qu'ils sont régis par des lois cinétiques simples.

Dans le cas des fibres en polypropylène, la fragilisation provient de coupures de chaînes résultant elles-mêmes d'un processus d'oxydation en chaîne ramifiée. On dispose désormais de méthodes numériques pour résoudre les schémas cinétiques complexes de ce type, sans recours à des hypothèses simplificatrices plus ou moins vérifiables.

La rigueur du processus de validation du modèle doit être à la hauteur de la complexité du schéma, c'est-à-dire qu'il doit s'agir d'une validation multicritères. Pour notre part, nous avons utilisé les mesures InfraRouge classiques (dosage des groupements carbonyles) complétées par des dosages chimiques d'hydroperoxydes. Le schéma n'a été validé que si il rendait compte de l'évolution de ces espèces dans un large intervalle de températures et de pressions d'oxygène et si les constantes de vitesse élémentaires et leurs énergies d'activation prenaient des valeurs physiquement réalistes. Nous sommes ainsi parvenus à un modèle qui rend compte du comportement du PP non stabilisé avec une précision jusqu'ici inégalée.

Cependant, les fibres de géotextiles sont stabilisées, ce qui complique notablement l'analyse cinétique. Nous avons abordé le problème en sachant qu'il serait impossible de le résoudre dans sa totalité, compte tenu de la diversité des stratégies de stabilisation. Nous avons donc choisi de traiter le cas de stabilisants courants : un phénol encombré de forte masse moléculaire : l'Irganox 1010, et un décomposeur d'hydroperoxydes de la famille des phosphites, agissant en synergie avec le phénol : l'Irgafos 168, et un système dans lequel une amine encombrée (HALS) est adjointe à la stabilisation thermique. La modélisation n'est pas hors de portée, même si les schémas mécanistiques classiques se sont révélés insuffisants. Par

Conclusion générale

exemple, dans le cas du phénol, il a été nécessaire de prendre en compte une réaction phénol-oxygène inattendue. Dans le cas des HALS, pour lesquels des controverses existent encore sur les mécanismes, le problème de la modélisation cinétique reste encore ouvert mais nous semble malgré tout accessible dans un futur proche.

Une brève étude de l'influence d'un milieu aqueux a montré qu'il agit surtout sur les mécanismes de transport (l'extraction par l'eau plus rapide que l'évaporation des stabilisants à la surface des fibres). Ce phénomène a permis d'interpréter les différences observées entre les faciès de fissuration des fibres en milieu sec ou aqueux.

En définitive, nous sommes en mesure d'élaborer un modèle cinétique capable en principe de prédire la durée de vie des fibres dans les conditions complexes d'utilisation propres au Génie Civil. Ce modèle est certes perfectible, au moins en ce qui concerne les valeurs numériques des paramètres cinétiques, mais en son état actuel, nous pensons qu'il constitue une bonne base de départ pour toute investigation ultérieure, le critère de réussite étant : "Peut-on obtenir ou non une meilleure simulation qu'avec le modèle actuel?".

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 S.M. Haeri, R. Noorzad, A.M. Oskoorouchi - Effect of geotextiles reinforcement in the mechanical behaviour of sand - *Geotextiles and Geomembranes* **18** (2000) p385-402
- 2 D.T. Bergado, P.V. Long, B.R. Srinivasa Lurthy - A case study of geotextiles-reinforced embankment on soft ground - *Geotextiles and Geomembranes* **20** (2002) p364-365
- 3 Stabilisation des glissements de terrains - Techniques et Méthodes des Laboratoires des Ponts et Chaussées - Guide technique - Février 1998
- 4 Etude et réalisation des remblais sur sols compressibles - Guide technique - SETRA LCPC Novembre 2000
- 5 Etanchéité par géomembrane des ouvrages pour les eaux de ruissellement routier - Guide technique - SETRA LCPC - Novembre 2000
- 6 L. Lassabatère - Modification du transfert de trois métaux lourds (Zn, Pb et Cd) dans un sol issu d'un dépôt fluvioglacière carbonaté par l'introduction de géotextiles. - Thèse de doctorat - Ecole Nationale des Travaux Publics de l'Etat (2002)
- 7 Y. Mouton - Les matériaux organiques dans le Génie Civil - Approche physico-chimique Edition Hermès Science Publications, Lavoisier, Paris (2003) Chap. 4 p177-225
- 8 J. Verdu - Vieillissement des plastiques - Editions AFNOR (1984)
- 9 V. Bellenger, M. Ganem, B. Mortaigne and J. Verdu - Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters - *Polymer Degradation and Stability* **49** (1995) p91-97
- 10 L. Vouyovitch Van Schoors - Vieillissement des géotextiles polyester (polyéthylène téréphtalate) - Phénomènes d'hydrolyse - Etat de l'art - *Soumis au Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*
- 11 J.P. Trotignon, J. Verdu, M. Piperaud - Précis de Matières Plastiques - Editions AFNOR Nathan (1988)
- 12 P. Bartolomeo - Vers une prévision de la durée de vie des polymères géosynthétiques - Principes de base - Etat de l'art - *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées* **243** (2003) p47-69
- 13 A. Mathure, A.N. Netravali, T.D. O'Rourke - Chemical aging effects on the physico-mechanical properties of polyester and polypropylene geotextiles - *Geotextiles and Geomembranes* **13** (1994) p591-626
- 14 Y.G. Hsuan - Approach to the study of durability of reinforcement and yarns in geosynthetic clay liners - *Geotextiles and Geomembranes* **20** (2002) p63-76
- 15 K.P. Von Maubeuge, H. Ehrenberg - Long term resistance to oxidation of PP and PE geotextiles - *in proc. Euro Geo 2000* p465-471

Références bibliographiques

- 16 L. Achimsky, L. Audouin, J. Verdu, J. Rychly and L. Matisova-Rychla - On a transition at 80°C in polypropylene oxidation kinetics - *Polymer Degradation and Stability* **58** (1997) p283-289
- 17 M. Celina, K.T. Gillen and R.A. Assink - Accelerated aging and lifetime prediction : Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes - *Polymer Degradation and Stability* **90** (2005) p395-404
- 18 K.T. Gillen, R. Bernstein, D.K. Derzon - Evidence of non-Arrhenius behaviour from laboratory aging and 24-year field aging of polychloroprene rubber material - *Polymer Degradation and Stability* **87** (2005) p57-67
- 19 A. Salman, V. Elias, I. Juran, S. Lu, E. Pearce - Durability of geosynthetics based on accelerated laboratory testing - *in proc. Geosynthetics' 97 - Industrial Fabrics Association International* - St Paul, MN, USA, Vol. 1 p217-234
- 20 Guide to the derivation of reduction factors for soil reinforcement materials - Projet de norme ISO/CD 20432.2 - 2005
- 21 Guideline for the assessment of durability of geosynthetics with service lives exceeding 25 years - Document CEN/TC 189 N 568
- 22 J.H. Greenwood, A. Friday - How to predict hundred year lifetime for geosynthetics - *in proc. 8th International Conference on Geosynthetics 2006* - Ed. Milpress, Rotterdam, Vol. 4 p1539-1542
- 23 R. Kerry Rowe and H.P. Sangam - Durability of HDPE geomembranes - *Geotextiles and Geomembranes* **20** (2002) p77-95
- 24 Y.H. Faure, B. Farkouh, Ph. Delmas and A. Nancey - Analysis of geotextile filter behaviour after 21 years in Valcros dam - *Geotextiles and Geomembranes* **17** (1999) p353-370
- 25 G. Mannsbart and B.R. Christopher - Long-term performance of nonwoven geotextile filters in five coastal and bank protection projects - *Geotextiles and Geomembranes* **15** (1997) p207-221
- 26 J. Pospíšil, Z. Horák, J. Pilař, N.C. Billingham, H. Zweifel and S. Nešpůrek - Influence of testing conditions on the performance and durability of polymer stabilisers in thermal oxidation - *Polymer Degradation and Stability* **82** (2003) p145-162
- 27 R. Gensler, C.J.G. Plummer, H.H. Kausch, E. Kramer, J.R. Pauquet and H. Zweifel - Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylene at high temperatures: phenolic antioxidants versus HAS - *Polymer Degradation and Stability* **67** (2000) p195-208
- 28 Norme prEN ISO 13438 - Géotextiles et produits apparentés - Méthode de détermination de la résistance à l'oxydation à pression d'oxygène élevée - 2002

Références bibliographiques

- 29 B. Fayolle, L. Audouin and J. Verdu - A critical molar mass separating the ductile and brittle regimes as revealed by thermal oxidation in polypropylene - *Polymer* **45** (2004) p4323-4330
- 30 H.H. Kausch, N. Heymans, C.J. Plummer et P. Decroly - Matériaux polymères, propriétés Mécaniques et Physiques - Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (2001)
- 31 J.L. Bolland and G. Gee - Kinetic studies in the chemistry of rubbers and related materials II - The kinetics of oxidation of unconjugated olefins - *Trans Faraday Society* **42** (1946) p236-243
- 32 J.L. Bolland and G.Gee - Kinetic studies in the chemistry of rubbers and related materials III - Thermochemistry and mechanisms of olefins oxidation - *Trans Faraday Society* **42** (1946) p244-252
- 33 A.V. Tobolsky, D.J. Metz and R.M. Mesrobian - Low temperature autoxidation of hydrocarbons: the phenomenon of maximum rates - *Journal of American Chemical Society* **72** (1950) p1942-1952
- 34 J. Wise, K.T. Gillen and R.L. Clough - Quantitative model for the time development of diffusion-limited oxidation profiles - *Polymer* **38** (1997) p1929-1944
- 35 F. Gugumus - Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state. Part 2 : Homogeneous and heterogeneous aspect of thermal oxidation - *Polymer Degradation and Stability* **52** (1996) p145-157
- 36 M. Celina and G.A. George - Heterogeneous and homogeneous kinetic analyses of the thermal oxidation of polypropylene - *Polymer Degradation and Stability* **50** (1995) p89-99
- 37 S.G. Kiryushkin and Yu.A. Shlyapnikov - Diffusion-controlled polymer oxidation - *Polymer Degradation and Stability* **23** (1989) p185-192
- 38 B. Fayolle, L. Audouin, G.A. George and J. Verdu - Macroscopic heterogeneity in stabilized polypropylene thermal oxidation - *Polymer Degradation and Stability* **77** (2002) p515-522
- 39 F. Gugumus - Re-examination of the thermal oxidation reactions of polymers - Part 1 - New view of an old reaction - *Polymer Degradation and Stability* **74** (2001) p327-339
- 40 L. Audouin, V. Gueuguen A. Tcharkhtchi and J. Verdu - "Closed Loop" Mechanistic Schemes for Hydrocarbon Polymer Oxidation - *Journal of Polymer Science - Part A : Polymer Chemistry* **33** (1995) p921-927
- 41 L. Achimsky - Etude cinétique de la thermo-oxydation du polypropylène - Thèse de doctorat - Université Pierre et Marie Curie (1996)

- 42 X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin and J. Verdu - About a quasi-universal character of unstabilized polyethylene thermal oxidation kinetics - *Polymer Degradation and Stability* **80** (2003) p67-74
- 43 L. Achimsky, L. Audouin and J. Verdu - Kinetic study of the thermal oxidation of polypropylene - *Polymer Degradation and Stability* **57** (1997) p231-240
- 44 J. Rychlý, L. Matisova- Rychlá, K. Csmorova, L. Achimsky, L. Audouin, A. Tcharkhtchi and J. Verdu - Kinetics of mass changes in oxidation of polypropylene - *Polymer Degradation and Stability* **58** (1997) p269-274
- 45 L.M. Rincon-Rubio, B. Fayolle, L. Audouin and J. Verdu - A general solution of the closed-loop kinetic scheme for the thermal oxidation of polypropylene - *Polymer Degradation and Stability* **74** (2001) p177-188
- 46 P. Gijsman, J. Hennekens and J. Vincent - The mechanism of the low-temperature oxidation of polypropylene - *Polymer Degradation and Stability* **42** (1993) p95-105
- 47 P. Gijsman, M. Kroon and M. van Oorschot - The role of peroxides in the thermooxidative degradation of polypropylene - *Polymer Degradation and Stability* **51** (1996) p3-13
- 48 D.J. Carlsson, R. Brousseau, C. Zhang and D.M. Wiles - Polyolefin oxidation : quantification of alcohol and hydroperoxide products by nitric oxide reactions - *Polymer Degradation and Stability* **17** (1987) p303-318
- 49 B. Fayolle, L. Audouin and J. Verdu - Oxidation induced embrittlement in polypropylene - a tensile testing study - *Polymer Degradation and Stability* **70** (2000) p333-340
- 50 S. Commereuc, D. Vaillant, J.L. Philippart, J. Lacoste, J. Lemaire and D.J. Carlsson - Photo and thermal decomposition of iPP hydroperoxydes - *Polymer Degradation and Stability* **57** (1997) p175-182
- 51 J.G. Calvert, J.N. Pitts - *Photochemistry* - John Wiley and Sons Inc., New York London Sydney (1966) p815-827
- 52 E.M. Hoàng, N.S. Allen, C.M. Liauw, E. Fontán and P. Lafuente - The thermo-oxidative degradation of metallocene polyethylenes. Part 2 : Thermal oxidation in the melt state - *Polymer Degradation and Stability* **91** (2006) p1363-1372
- 53 B.G.S. Goss, H. Nakatani, G.A. George and M. Terano - Catalyst residue effects on the heterogeneous oxidation of polypropylene - *Polymer Degradation and Stability* **82** (2003) p119-126
- 54 Z. Osawa - Role of metals and metal-deactivators in polymer degradation - *Polymer Degradation and Stability* **20** (1988) p203-236
- 55 E.M. Hoàng, N.S. Allen, C.M. Liauw, E. Fontán and P. Lafuente - The thermo-oxidative degradation of metallocene polyethylenes. Part 1 : Long-term thermal oxidation in the solid state - *Polymer Degradation and Stability* **91** (2006) p1356-1362

Références bibliographiques

- 56 X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu et X. Duteurtre - Vieillissement thermo-oxydant des polymères. Un pas vers la modélisation cinétique - Vieillissement et durabilité des matériaux - Lavoisier Tec&Doc, Paris (2003) Chap. 3 p65-98
- 57 F. Tudös and M. Iring - Polyolefins oxidation : rates and products - *Acta Polymerica* **39** (1988) p19-26
- 58 D. Vaillant, J. Lacoste and G. Dauphin - The oxidation mechanism of polypropylene : contribution of ^{13}C -NMR spectroscopy - *Polymer Degradation and Stability* **45** (1994) p355-360
- 59 B. Fayolle - Fragilisation du polypropylene induite par oxydation - Thèse de doctorat - Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (2001)
- 60 S. Verdu and J. Verdu - A new kinetic model for polypropylene thermal oxidation at moderate temperature - *Macromolecules* **30** (1997) p2262-2267
- 61 S. Korcek, J.B.H. Chenier, J.A. Howard, K.U. Ingold - Absolute rate constants for hydrocarbon auto-oxidation - Activation energies for propagation and the correlation of propagation rate constants - *Canadian Journal of Chemistry* **50** (1972) p2285-2297
- 62 J.L. Philippart, J.L. Gardette - Thermo-oxidation of isotactic polypropylene in $^{32}\text{O}_2$ - $^{36}\text{O}_2$: comparison of mechanisms of thermo- and photo-oxidation - *Polymer Degradation and Stability* **73** (2001) p185-187
- 63 A. Kron, B. Stenberg, T. Reitberger and N.C. Billingham - Chemiluminescence from oxidation of polypropylene : Correlation with peroxide concentration - *Polymer Degradation and Stability* **53** (1996) p119-127
- 64 H.F. Schroeder, H. Bahr, P.Herrmann, G. Kneip, E. Lorenz, I. Schmuecking - Durability of polyolefin geosynthetics under elevated oxygen pressure in aqueous liquids - *in proc. EuroGeo 2 Bologna* (2000) p459-464
- 65 T.K. Tsotsis, S. Keller, J. Bardis and J. Bish - Preliminary evaluation of the use of elevated pressure to accelerate thermo-oxidative aging in composites - *Polymer Degradation and Stability* **64** (1999) p207-212
- 66 T.K. Tsotsis, S. Keller, K. Lee, J. Bardis and J. Bish - Aging of polymeric composite specimens for 5000 hours at elevated pressure and temperature - *Composites Science and Technology* **61** (2001) p75-86
- 67 P. Vink, H.F.N. Fontijn - Testing the resistance to oxidation of polypropylene geotextiles at enhanced oxygen pressures - *Geotextiles and Geomembranes* **18** (2000) p333-343
- 68 L. Reich, S.S. Stivala - Investigation of polyolefin oxidation by various techniques - *in Auto-oxidation of Hydrocarbons and Polyolefins, Kinetics and Mechanisms* - Ed. Marcel Dekker Inc., New-York (1969) Chap. 8 p455-504
- 69 C.R. Boss et J.C.W. Chien - Oxygene diffusion limitation in autoxidation of polypropylene - *Journal of Polymer Science Part A1* **4** (1966) p1543-1551

- 70 D.L. Faulkner - Effects of high oxygen pressure and temperature on the aging of polypropylene - *Polymer Engineering and Science* **22** (1982) p466-471
- 71 P. Gijssman and J. Sampers - The influence of oxygen pressure and temperature on the UV-degradation chemistry of polyethylene - *Polymer Degradation and Stability* **58** (1997) p55-59
- 72 L. Achimsky, L. Audouin, J. Verdu, L. Rychlá and J. Rychlý - The effect of oxygen pressure on the rate of polypropylene oxidation determined by chemiluminescence - *European Polymer Journal* **35** (1999) p557-563
- 73 J. Verdu, J. Rychly and L. Audouin - Synergism between polymer antioxidants - kinetic modelling - *Polymer Degradation and Stability* **79** (2003) p503-509
- 74 Y.G. Hsuan et R.M. Koerner - Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes - *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* - ASCE Vol **124** (1988) p532-541
- 75 N. Ortuoste, N.S. Allen, M. Papanastasiou, A. McMahon, M. Edge, B. Johnson and K. Keck-Antoine - Hydrolytic stability and hydrolysis reaction mechanism of bis(2,4-di-*tert*-butyl)pentaerythritol diphosphite (Alkanox P-24) - *Polymer Degradation and Stability* **91** (2006) p195-211
- 76 W.D. Habicher, I. Bauer - Phosphite Stabilizers for Polymers : Performance and Action - *in Handbook of Polymer Degradation* - 2nd Edition - Ed. S. Halim Hamid - Marcel Dekker Inc., New York Basel (2000) Chap. 3 p81-104
- 77 W.O. Drake, J.R. Pauquet, J. Zingg and H. Zweifel - Stabilization of polypropylene during melt processing - Influence on long term thermal stability - *Polymer Preprints* **34** (1993) p174-175
- 78 J. Pospíšil, S. Nešpůrek - Highlights in the inherent activity of polymer stabilizers - *in Handbook of Polymer Degradation* - 2nd Edition - Ed. S. Halim Hamid - Marcel Dekker Inc., New York Basel (2000) Chap. 6 p191-276
- 79 W. Voigt, R. Todesco - New approach to the melt stabilization of polyolefins - *Polymer Degradation and Stability* **77** (2002) p397-402
- 80 C. Neri, S. Costanzi, R. M.Riva, R. Farris and R. Colombo - Mechanism of action of phosphites in polyolefin stabilisation - *Polymer Degradation and Stability* **49** (1995) p65-69
- 81 J. Pospíšil - Chemical and photochemical behaviour of phenolic anti-oxidants in polymer stabilisation : a state of the art report, part I - *Polymer Degradation and Stability* **40** (1993) p217-232
- 82 J. Pospíšil - Chemical and photochemical behaviour of phenolic anti-oxidants in polymer stabilisation : a state of the art report, part II - *Polymer Degradation and Stability* **39** (1993) p103-115

Références bibliographiques

- 83 J. Pospíšil - Chain-breaking anti-oxidants in polymer stabilization. I : G Scott, ed Developments in Polymer Stabilization - I. Applied Polymer Sciences Publishers, London : (1979) p1-37
- 84 J. Pospíšil, S. Nešpůrek H. Zweifel - The role of quinone methides in thermostabilization of hydrocarbons polymers - I. Formation and reactivity of quinone methides - *Polymer Degradation and Stability* **54** (1996) p7-14
- 85 H. Zweifel - Effect of stabilization of polypropylene during processing and its influence on long term behaviour under thermal Stress - *Polymer Durability - Degradation, Stabilization and Lifetime prediction* American Chemical Society - 1996
- 86 A. Boersma - Predicting the efficiency of antioxidants in polymers - *Polymer Degradation and Stability* **91** (2006) p472-478
- 87 A.P. Mar'in, Yu.A. Shlyapnikov, A.Zh. Mahkamov and A.T. Dzhililov - Antagonism between phenolic antioxidants and an organic acid - *Polymer Degradation and Stability* **36** (1992) p1-4
- 88 V. Langlois, L. Audouin, J. Verdu and P. Courtois - Thermooxidative aging of crosslinked linear polyethylene : Stabilizer consumption and lifetime prediction - *Polymer Degradation and Stability* **40** (1993) p399-409
- 89 P. Gijsman, M. Gitton - Hindered Amine Stabilisers as long-term heat stabilisers for polypropylene - *Polymer Degradation and Stability* **66** (1999) p365-371
- 90 F. Gugumus - Polyolefins stabilization : from single stabilizers to complex systems - *in Handbook of Polymer Degradation* - 2nd Edition - Ed. S. Halim Hamid - Marcel Dekker Inc., New York Basel (2000) Chap. 1 p1-38
- 91 J. Pospíšil, J. Pilar, S. Nešpůrek, Z. Krulis, W. Habicher - Effect of weathering components on efficiency and durability of photostabilizers in polymers - *in proc. Natural and Artificial Ageing of Polymers - 2nd European Weathering Symposium* - Ed. Thomas Reichert - (2005) p175-184
- 92 A. Zahradníčková, J. Sedlář and D. Dastych - Peroxy acids in photo-oxidized polypropylene - *Polymer Degradation and Stability* **32** (1991) p155-176
- 93 J. Sedlář, J. Petruj, J. Pác and M. Navrátil - Polymer photostabilization by HALS derivatives: the role of piperidine-hydroperoxide association - *Polymer* **21** (1980) p5-7
- 94 P.P. Klemchuk and M.E. Gande - Stabilization mechanisms of hindered amines - *Polymer Degradation and Stability* **22** (1988) p241-274
- 95 E.T. Denisov - Polymer oxidation and antioxidant action - *in Handbook of Polymer Degradation* - 2nd Edition - Ed. S. Halim Hamid - Marcel Dekker Inc., New York Basel (2000) Chap. 8 p383-419

Références bibliographiques

- 96 J. Chateaufeuf, J. Luszyk and K.U. Ingold - Absolute rate constants for the reactions of some carbon-centered radicals with 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl - *Journal of Organic Chemistry* **53** (1988) p1629-1632
- 97 K. Schwetlick and W.D. Habicher - Antioxidant action mechanisms of hindered amine stabilisers - *Polymer Degradation and Stability* **78** (2002) p35-40
- 98 S. Allen, A. Parkinson, J.L. Gardette and J. Lemaire - Thermal and photo-oxidative behaviour of hindered piperidine compounds in polypropylene : Importance of hydroxylamine in stabilisation - *Polymer Degradation and Stability* **5** (1983) p135-144
- 99 N.S. Allen, J.L. Kotecha, J.L. Gardette and J. Lemaire - Thermal antioxidant properties of hindered piperidine light stabilisers and further studies on photo-chemical oxidation - *Polymer Degradation and Stability* **11** (1985) p181-194
- 100 F. Gugumus - Current trends in mode of action of Hindered Amine Light Stabilizers - *Polymer Degradation and Stability* **40** (1993) p167-215
- 101 P. Gijssman, J. Hennekens and D. Tummers - The mechanism of action of hindered amine light stabilizers - *Polymer Degradation and Stability* **39** (1993) p225-233
- 102 F. Gugumus - Critical antioxidant concentrations in polymer oxidation - III. Application to lifetime prediction - *Polymer Degradation and Stability* **60** (1998) p119-135
- 103 V.A. Roginsky - Oxidation of polyolefins inhibited by sterically hindered phenols - Institute of Chemical Physics - Chernogolovka - 1983
- 104 V.F. Tsepalov, A.A. Khatarinova, G.P. Gladyshev, and N.M. Emanuel - Determination of the rate constants of phenols anti-oxidant with the aid of model chain reactions - *traduit de Kinetika i Kataliz* **18** (1977) p1261-1267
- 105 X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu - Phénomènes de transport des stabilisants dans les polyoléfines - Partie 1 : Diffusion - *Matériaux et Techniques* **11-12** (2002) p3-9
- 106 W. Limm et H.C Hollifield - Modelling of additive diffusion in polyolefins - *Food Additives and Contaminants* **11** (1996) p949-967
- 107 X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu - Phénomènes de transport des stabilisants dans les polyoléfines - Partie 2 : Solubilité - *Matériaux et Techniques* **1-2** (2003) p9-14
- 108 J.Y. Moisan, R. Lever - Diffusion des additifs du polyéthylène V - Influence sur le vieillissement des polymères - *European Polymer Journal* **18** (1982) p407-411
- 109 J. Malík, A. Hrivík and E. Tomová - Diffusion of hindered amine light stabilizers in low density polyethylene and isotactic polypropylene - *Polymer Degradation and Stability* **35** (1992) p61-66
- 110 C. Aymes-Chodur, N. Betz, B. Legendre and N. Yagoubi - Structural and physico-chemical studies on modification of polypropylene and its polyphenolic antioxidant by electron beam irradiation - *Polymer Degradation and Stability* **91** (2006) p649-662

- 111 D.L. Faulkner - Aging of polypropylene using high oxygen pressure : influence of sample thickness and stabilization - *Journal of Applied Polymer Science* **31** (1986) p2129-2138
- 112 J.C. Chien, E.J. Vandenberg, H. Jabloner - Polymer reactions III - Structure of polypropylene hydroperoxide - *Journal of Polymer Science Part A-1* **6** (1968) p381-392
- 113 J.C. Chien, H. Jabloner - Polymer reactions IV - Thermal decomposition of polypropylene hydroperoxide - *Journal of Polymer Science Part A-1* **6** (1968) p393-402
114. V.A. Roginsky - Low temperature oxidation of solid polypropylene - in *Developments in Polymer Degradation*. Ed. Grassie, Applied Science Publishers, London New York. (1984) Chap. 6, p193-225
115. M. Celina. G.A. George. N.C. Billingham - Physical spreading of oxidation in solid polypropylene as studied by chemiluminescence - *Polymer Degradation and Stability* **42** (1993) p335-344
- 116 A. Kumar, S. Commereuc, L. Gonon and V. Verney - Depth-profile of photo-oxidation of polyoctenamer - *Polymer Degradation and Stability* **75** (2002) p509-516
- 117 M.H. Tabankia, J.L. Philippart and J.L. Gardette - Photo-oxidation of block copoly(ether-ester) thermoplastic elastomers - *Polymer Degradation and Stability* **12** (1985) p349-362
- 118 D.J. Carlsson, R. Brousseau and D.M. Wiles - Reactions of sulfur dioxide with oxidized polyolefins - *Polymer Degradation and Stability* **15** (1986) p67-79
- 119 D.J. Carlsson and J. Lacoste - A critical comparison of methods for hydroperoxide measurement in oxidized polyolefins - *Polymer Degradation and Stability* **32** (1991) p377-386
- 120 J. Scheirs, D.J. Carlsson, S.W. Bigger - A review of the methods for detecting and characterizing hydroperoxyde groups in oxidized polyolefins - *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **34** (1995) p97-116
- 121 J.L. Gardette, J. Lemaire - Advantages and limits of hydroperoxide titration methods in solid polymers - *Polymer Photochemistry* **7** (1986) p409-416
- 122 M.U. Amin, G. Scott and L.M.K. Tillekeratne - Mechanism of the photo-initiation process in polyethylene - *European Polymer Journal* **11** (1975) p85-89
- 123 C. Sinturel, J. Lemaire and J.L. Gardette - Photooxidation of fire retarded polypropylene II. Photooxidation mechanism - *European Polymer Journal* **35** (1999) p1783-1790
- 124 E. Kardash-Strochkova, Ya.I. Tur'yan and I. Kuselman - Redox-potentiometric determination of peroxide value in edible oils without titration - *Talanta* **541** (2001) p411-416
- 125 E. Niki, C. Decker, F. Mayo - Aging and degradadation of polyolefins. I. Peroxide-initiated oxidations of atactic polypropylene - *Journal of Applied Polymer Science Polymer Chemistry Edition* **11** (1973) p2813-2845

Références bibliographiques

- 126 E. Niki, T. Shiono, T. Ido and Y. Kamiya - Oxidative degradation of polyolefins. I. Thermal oxidative degradation of atactic polypropylene in solution - *Journal of Applied Polymer Science* **19** (1975) p3341-3353
- 127 R.D. Mair and A.J. Graupner - Determination of organic peroxides by iodine liberation procedures - *Analytic Chemistry* **36** (1964) p194-204
- 128 Y. Ouldmetidji, L. Gonon, S. Commereuc, V. Verney - A differential scanning calorimetry method to study polymer photoperoxidation - *Polymer Testing* **20** (2001) p765-768
- 129 J. Mallécol, L. Gonon, S. Commereuc, V. Verney - Thermal (DSC) and chemical (iodometric titration) methods for peroxides measurements in order to monitor drying extent of alkyd resins - *Progress in Organic Coatings* **41** (2001) p171-176
- 130 M. Reading, D. Elliot and V.L. Hill - A new approach to the calorimetric investigation of physical and chemical transitions - *Journal of Thermal Analysis* **40** (1993) p949-955
- 131 S.X. Xu, Y.Li and Y.P. Feng - Numerical modelling and analysis of temperature modulated differential scanning calorimetry : On the separability of reversing heat flow from non-reversing heat flow - *Thermochimica Acta* **343** (2000) p81-88
- 132 J.F. Masson and G.M. Polomark - Bitumen microstructure by modulated differential scanning calorimetry - *Thermochimica Acta* **374** (2001) p105-114
- 133 J.F. Masson, G. Polomark and P. Collins - Glass transitions and amorphous phases in SBS-bitumen blends - *Thermochimica Acta* **436** (2005) p96-100
- 134 J.F. Masson, G.M. Polomark, S. Bundalo-Perc and P. Collins - Melting and glass transitions in paraffinic and naphthenic oils - *Thermochimica Acta* **440** (2006) p132-140
- 135 M.L. Di Lorenzo and B. Wunderlich - Melting of polymers by non-isothermal, temperature-modulated calorimetry : analysis of various irreversible latent heat contributions to the reversing heat capacity - *Thermochimica Acta* **405** (2003) p255-268
- 136 B. Wunderlich, L. Okazaki, K. Ishikiriya, A. Boller - Melting by temperature-modulated calorimetry - *Thermochimica Acta* **324** (1998) p77-85
- 137 B. Wunderlich - Reversible crystallization and the rigid-amorphous phase in semicrystalline macromolecules - *Progress in Polymer Science* **28** (2003) p383-450
- 138 B. Wunderlich - The three reversible crystallization and melting processes of semicrystalline macromolecules - *Thermochimica Acta* **396** (2003) p33-41
- 139 A. Genovese, R.A Shanks - Crystallization and melting of isotactic polypropylene in response to temperature modulation - *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **75** (2004) p233-248

Références bibliographiques

- 140 N.S. Allen, M. Edge, M. Rodriguez, C.M. Liauw and E. Fontan - Aspects of the thermal oxidation of ethylene vinyl acetate copolymer - *Polymer Degradation and Stability* **68** (2000) p363-371
- 141 J.L. Philippart, C. Sinturel, R. Arnaud and J.L. Gardette - Influence of the exposure parameters on the mechanism of photooxidation of polypropylene - *Polymer Degradation and Stability* **64** (1999) p213-225
- 142 G.A. George, M. Celina, A.M. Vassallo and P.A. Cole-Clarke - Real-time analysis of the thermal oxidation of polyolefins by FT-IR emission - *Polymer Degradation and Stability* **48** (1995) p199-210
- 143 M.M. Abdel-Aziz, A.A. Basfar - Evaluation of some antioxidants in radiation vulcanized ethylene-propylene diene (EPDM) rubber - *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* **185** (2001) p346-350
- 144 E. Rudnik, A. Szczucinska, H. Gwardiak, A. Szulc and A. Winiarska - Comparative studies of oxidative stability of linseed oil - *Thermochimica Acta* **370** (2001) p135-140
- 145 A. Gregorová, Z. Cibulková, B. Košíková and P. Šimon - Stabilization effect of lignin in polypropylene and recycled polypropylene - *Polymer Degradation and Stability* **89** (2005) p553-558
- 146 M. Schmid and S. Affolter - Interlaboratory tests on polymers by differential scanning calorimetry (DSC) : determination and comparison of oxidation induction time (OIT) and oxidation induction temperature (OIT*) - *Polymer Testing* **22** (2003) p419-428
- 147 SFS 3449, Plastic pipes - Thermoanalytical method for the determination of oxidation stability (dynamic methods), Finland (1982)
- 148 A. Astruc, P. Bartolomeo, B. Fayolle, L. Audouin and J. Verdu - Accelerated oxidative ageing of polypropylene fibers in aqueous medium under high oxygen pressure as studied by thermal analysis - *Polymer Testing* **23** (2004) p919-923
- 149 V.M. Archodoulaki, S. Lüftl and S. Seidler - Oxidation induction time studies on the thermal degradation behaviour of polyoxymethylene - *Polymer Testing* **25** (2006) p83-90
- 150 P.K. Fearon, T.L. Phease, N.C. Billingham and S.W. Bigger - A new approach to quantitatively assessing the effects of polymer additives - *Polymer* **43** (2002) p4611-4618
- 151 J.E. Volponi, L. Helena Innocentini Mei and D. dos Santos Rosa - The use of differential photocalorimetry to measure the oxidation induction time of isotatic polypropylene - *Polymer Testing* **23** (2004) p461-465
- 152 N.C. Billingham, M.N. Grigg - The kinetic order of decomposition of polymer hydroperoxides assessed by chemiluminescence - *Polymer Degradation and Stability* **83** (2004) p441-451

Références bibliographiques

153 L. Reich and S.S. Stivala - Oxidation of simple hydrocarbons in the absence of inhibitors and accelerators - *in Auto-oxidation of Hydrocarbons and Polyolefins, Kinetics and Mechanisms* - Ed. Marcel Dekker Inc., New-York (1969) Chap. 2 p31-126

154 K.T. Gillen, J. Wise and R.L. Clough - General solution for the basic autoxidation scheme - *Polymer Degradation and Stability* **47** (1995) p149-161

155 D.W. Van Krevelen - *Properties of Polymers* - 3rd Edition – Elsevier, New York (1976)

156 N.V. Zolotova, E.T. Denisov - Mechanism of propagation and degenerate chain branching in the oxidation of polypropylene and polyethylene - *Journal of Polymer Science : Part A1* **9** (1971) p3311-3320

157 P. Gijsman, J. Hennekens and J. Vincent - The influence of temperature and catalyst residues on the degradation of unstabilized polypropylene - *Polymer Degradation and Stability* **39** (1993) p271-277

158 J.C. Chien, C.R. Boss - Polymer reactions. V. Kinetics of autoxidation of polypropylene - *Journal of Polymer Science Part A1* **12** (1967) p3091-3101

159 X. Colin, L. Audouin and J. Verdu - Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene - *Polymer Degradation and Stability* **86** (2004) p309-321

160 M.H. Yuan, C.M. Shu and A.A. Kossoy - Kinetics and hazards of thermal decomposition of methyl ethyl ketone peroxide by DSC - *Thermochimica Acta* **430** (2005) p67-71

161 A.S. Luyt and K. Ishripersadh - Comparative thermoanalytical investigation of the cross-linking behaviour of three different paraffin waxes in the presence of dicumyl peroxide - *Thermochimica Acta* **333** (1999) p155-167

162 C. Decker, F.R. Mayo, and H. Richardson - Aging and degradation of polyolefins. III Polyethylene and ethylene-polypropylene copolymers. *Journal of Applied Polymer Science : Part A1* **11** (1973) p2879-2898.

163 M. Bastard - Etude de la durabilité de pièces thermoplastiques - Application au polyoxométhylène - Thèse de Doctorat - Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (2006)

164 K. Schwetlick, T. König, C. Rüger, J. Pionteck and W.D. Habicher - Chain-breaking antioxidant activity of phosphite esters - *Polymer Degradation and Stability* **15** (1986) p97-108

165 E. Földes, E. Maloschik, I. Kriston, P. Staniek and B. Pukánszky - Efficiency and mechanism of phosphorous antioxidants in Phillips type polyethylene - *Polymer Degradation and Stability* **91** (2006) p479-487

166 B. Fayolle, L. Audouin, G.A. George and J. Verdu - Macroscopic heterogeneity in stabilized polypropylene thermal oxidation - *Polymer Degradation and Stability* **77** (2002) p515-522

- 167 N.N. Kolesnikova, N.K. Tyuleneva and Yu.A. Shlyapnikov - Evaluation of antioxidant effectiveness in polyolefins - *Polymer Degradation and Stability* **39** (1993) p305-308
- 168 N.K. Tyuleneva and Yu.A. Shlyapnikov - Interaction of a phenolic antioxidant dissolved in polycarbonate with molecular oxygen - *Polymer Degradation and Stability* **47** (1995) p257-260
- 169 N.M. Emanuel and A.L. Buchachenko - Chemical physics of stabilization - Chap. 4 - VNU Science Press, Utrecht, The Netherlands - 1987
- 170 Yu.A. Shlyapnikov, S.G. Kiryushkin, A.P. Mar'in - Antioxidants stabilization of polymers - Taylor & Francis, London -1996
- 171 Yu.A. Shlyapnikov - Some comments on the existence and nature of critical antioxidant concentrations - *Polymer Degradation and Stability* **56** (1997) p257-260
- 172 F. Gugumus - Critical stabilizer concentrations in oxidizing polymers - *Polymer Degradation and Stability* **46** (1994) p123-140
- 173 F. Gugumus - Critical antioxidant concentrations in polymer oxidation - I. Fundamental aspects - *Polymer Degradation and Stability* **60** (1998) p85-97
- 174 F. Gugumus - Critical antioxidant concentrations in polymer oxidation - II. Experimental 'proofs'* - *Polymer Degradation and Stability* **60** (1998) p99-117
- 175 F. Gugumus - Comments on 'Some comments on the existence and nature of critical antioxidant concentrations' - *Polymer Degradation and Stability* **56** (1997) p261-263
- 176 H.F. Schroeder, H. Bahr, E. Lorenz, G. Kneip, I. Schmuecking, E.B. Zeynalov - Resistance of polyolefin geosynthetics to oxidation - A new accelerated test working at elevated oxygen pressure - Geosynthetics : State of the Art, Recent Developments - US - Ph. Delmas, J.P. Gourc, H. Girard - Publisher : Aa Balkema Published 2003/04 p1455-1458
- 177 J.L. Henry, A.L. Ruaya, A. Garton - The kinetics of polyolefin oxidation in aqueous media - *Journal of Polymer Science: Part A : Polymer Chemistry* **30** (1992) p1693-1703
- 178 S.S. Pesetskii, B. Jurkowski, Yu.M. Krivoguz and A.I. Kuzavkov - Oxidation of LDPE and LDPE grafted with itaconic acid, in contact with water - *Polymer* **41** (2000) p1037-1043
- 179 R. Broska, J. Rychlý and K. Csomorova - Carboxylic acid assisted oxidation of polypropylene studied by chemiluminescence - *Polymer Degradation and Stability* **63** (1999) p231-236
- 180 N.C. Billingham - The physical chemistry of polymer oxidation and stabilization - *in Atmospheric oxidation and antioxidants - Vol. II.* - Ed. G. Scott - Elsevier, Amsterdam (1993) p219-278
- 181 P.D. Calvert and N.C. Billingham - Loss of additives from polymers : a theoretical model - *Journal of Applied Polymer Science* **24** (1979) p357-370

182 X. Colin, J. Verdu - Strategy for studying thermal oxidation of organic matrix composites - *Composite Science and Technology* **65** (2005) p411-419

183 J.M. Vergnaud - Problems encountered for food safety with polymer packages : chemical exchange, recycling - *Advances in Colloid and Interface Science* **78** (1998) p267-297

184 H. Yamashita and Y. Ohkatsu - A new antagonism between hindered amine light stabilizers and acidic compounds including phenolic antioxidant - *Polymer Degradation and Stability* **80** (2003) p421-426

185 J. Lucki, J.F. Rabek and B. Rånby - Photostabilizing effect of hindered piperidine compounds: Interaction between hindered phenols and hindered piperidines - *Polymer Photochemistry* **5** (1984) p351-384

186 M. Lundbäck, C. Strandberg, A.C. Albertsson, M.S. Hedenqvist and U.W. Gedde - Loss of stability by migration and chemical reaction of Santonox® R in branched polyethylene under anaerobic and aerobic conditions - *Polymer Degradation and Stability* **91** (2006) p1071-1078

187 D. Brocca, E. Arvin and H. Mosbæk - Identification of organic compounds migrating from polyethylene pipelines into drinking water - *Water Research* **36** (2002) p3675-3680

188 S. Al-Malaika and N. Suharty - Reactive processing of polymers : mechanisms of grafting reactions of functional antioxidants on polyolefins in the presence of a coagent - *Polymer Degradation and Stability* **49** (1995) p77-89

RESUME

Cette thèse porte sur le vieillissement thermo-oxydant de fibres géotextiles en polypropylène, l'objectif principal étant la prédiction de durée de vie à partir d'essais de vieillissement accéléré par une méthode non-empirique. Des essais ont été réalisés à des températures comprises entre 50 et 130°C et des pressions d'oxygène entre 0,02 et 5,0 MPa sur du PP non stabilisé et sur divers échantillons de PP contenant diverses concentrations de phosphite ou d'anti-oxydant phénolique. L'étude de l'effet d'un milieu aqueux sur le vieillissement a également été abordée. L'ensemble des données bibliographiques disponibles et des résultats expérimentaux acquis a permis de faire une proposition de schéma mécanistique (processus d'oxydation radicalaire en chaîne ramifiée) qui a conduit à un schéma cinétique dont la résolution, dégrossie par voie analytique, est en définitive obtenue par voie numérique. Ce modèle permet de simuler les courbes cinétiques d'évolution de la structure chimique du PP dans toute l'étendue des intervalles de température et de pression étudiés. Les paramètres cinétiques, déterminés par méthode inverse, prennent des valeurs physiquement raisonnables. Le nombre et la diversité des tests de validité du modèle (dosage des carbonyles et des hydroperoxydes) permettent de garantir sa pertinence. L'étude des stabilisants, outre le fait qu'elle complète le modèle, a permis de déterminer des paramètres cinétiques jusqu'ici inconnus, et de mettre en évidence l'existence de processus élémentaires (en particulier une réaction phénol-oxygène) jusqu'ici ignorés. Enfin, l'accélération du vieillissement due à l'extraction des stabilisants par un milieu aqueux environnant a été prouvée, et sa modélisation, bien qu'incomplète, ne semble pas inaccessible, ce qui permet d'envisager une prédiction non empirique de la durée de vie des géotextiles.

Mots-clés : Polypropylène, Géotextiles, Thermo-oxydation, Modélisation Cinétique, Durabilité

ABSTRACT

This thesis deals with the thermo-oxidative ageing of polypropylene geotextiles. The main objective was lifetime prediction from accelerated ageing tests using a non empirical method. Exposure tests with temperatures ranging from 50°C to 130°C under oxygen pressure ranging from 0.02 to 5.0 MPa were performed on stabilized and unstabilized PP samples. These latter contained a phosphite or a phenolic antioxidant in various concentrations. The study of the influence of an aqueous medium on accelerated ageing was also done. Bibliographic data and our experimental results allowed to propose a mechanistic scheme (branched radical chain oxidation) from which a kinetic scheme was derived. A rough analytical solution was used to orientate the numerical resolution of the scheme. The results enable to simulate the kinetic curves of evolution of PP chemical structure in the whole extent of temperature and pressure intervals under study. The kinetic parameters (rate constants and their activation energy) were determined by an inverse method. Model predictions were compared with various features of PP oxidation. This great number of validation tests guarantees the models accuracy. A study of stabilizers effect has not only completed the scheme but also led to kinetic parameters that were unknown, and to highlighted existence of elementary reactions (such as a reaction involving phenol and oxygen) that were ignored. Acceleration of ageing by an aqueous media was shown and explained by the fast extraction of stabilizers. Kinetic modelling of the whole ageing process seems feasible although some details remain to be elucidated. Thus, the way for non-empirical geotextiles lifetime prediction is largely open.

Keywords : Polypropylene, Geotextiles, Thermal oxidation, Kinetic Modelling, Lifetime