



**HAL**  
open science

# Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans

Jonathan Tireau

► **To cite this version:**

Jonathan Tireau. Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans. Polymères. Arts et Métiers ParisTech, 2011. Français. NNT : 2010ENAM0001 . pastel-00562683

**HAL Id: pastel-00562683**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00562683>**

Submitted on 3 Feb 2011

**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 doctorale n° 432 : Science des Métiers de l'Ingénieur

## Doctorat ParisTech

# THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

**Spécialité " Mécanique - Matériaux "**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Jonathan TIREAU**

le 18 Janvier 2011

## **Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans**

Directeur de thèse : **Xavier COLIN**

Co-encadrement de la thèse : **Laetitia VAN SCHOORS, Karim BENZARTI**

### Jury

**M. Karim BENZARTI**, Directeur de recherche, HDR, LCPC, Université Paris-Est  
**M. Jean-François CHAILAN**, Professeur, HDR, MAPIEM, Université du Sud Toulon-Var  
**M. Xavier COLIN**, Maître de conférences, HDR, PIMM, Arts et Métiers ParisTech  
**M. Abdesselam DAHOUN**, Professeur, HDR, IJL, Ecole des Mines de Nancy  
**Mme. Florence DELOR-JESTIN**, Maître de conférences, HDR, LPMM, ENSCCF  
**M. Jean-Pierre HABAS**, Professeur, HDR, ICGM, Université Montpellier 2  
**M. Erik MELLIER**, Ingénieur, Directeur Technique de Freyssinet (VINCI)  
**Mme. Laetitia VAN SCHOORS**, Chargée de recherche, LCPC, Université Paris-Est

Co-directeur  
Président  
Directeur  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Conseillère d'études

T  
H  
È  
S  
E



## **Remerciements**

*Cette étude a été réalisée au Laboratoire Centrale des Ponts et Chaussées (LCPC), au sein de la Division Physico-Chimie des Matériaux (PCM), en collaboration avec le laboratoire des Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM). Je remercie d'abord monsieur DIVET, chef de la division PCM et monsieur BRETHEAU, directeur du PIMM, de m'avoir accueilli dans leur service et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail.*

*Je remercie l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail, et plus particulièrement, monsieur CHAILAN, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury, madame DELOR JESTIN et monsieur DAHOUN pour avoir accepté la lourde charge de rapporteurs, mais aussi messieurs HABAS et MELLIER pour l'ensemble de leurs remarques pertinentes et leurs idées venant enrichir les perspectives de cette étude.*

*Je voudrais ensuite remercier l'ensemble de mes encadrants pour les nombreux moments m'ayant été accordés tout au long de ce travail et pour la complémentarité qu'ils ont su faire preuve à chaque réunion.*

*Je tiens, tout d'abord, à adresser ma profonde reconnaissance à madame VAN SCHOORS, ma conseillère d'études, pour son implication et pour ses conseils donnés et redonnés sans relâche m'ayant permis d'acquérir aujourd'hui une méthode de travail indispensable pour mener à bien une thèse et tous autres projets de recherche.*

*Egalement, je remercie chaleureusement monsieur BENZARTI, co-directeur de cette thèse, pour ses idées et ses remarques m'ayant évité bien des erreurs en termes d'interprétation et de rédaction.*

*Je souhaite ensuite remercier très sincèrement monsieur COLIN, directeur de cette thèse, pour son soutien exemplaire. Son dynamisme,*

*son implication et sa créativité resteront pour moi un exemple de comportement à suivre pour la réalisation de mes futurs projets.*

*Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans la formation et les services donnés par certains membres du LCPC et du PIMM. Ainsi, je tiens à remercier : Arnaud PLANTET et Gérard PLATRET pour les essais de DRX, Stéphane LAVAUD pour ses imitations, Annie WEI, Catherine LAVAUD, Odile ANGELE et Gemma TRIVAL pour les charges administratives, Céline MARTY et sa maman pour les pauses goûter, Alain GAUDI pour les essais de traction, Paulo FERRERA et Gaëlle MINARD pour la mise en œuvre des films.*

*Je ne saurais oublier évidemment mes co-bureaux, les chameaux (Inès, Fidèle et Chaker) ainsi que Nourredine avec qui j'ai pu travailler dans la joie, la bonne humeur et un peu dans toutes les langues. « Ah ben dit », on a tout de même passé de très bons moments et de succulents dimanches « tajines ».*

*Ne pouvant pas citer tous les doctorants et post-doctorants avec qui j'ai passé de nombreux bons moments, je vous adresse à tous un grand merci général pour la sympathie et la bonne humeur que vous avez su véhiculer tout au long de ces trois ans.*

*Merci aussi aux membres de l'ADDAM, association que j'ai vu naître et qui, je l'espère, contribuera encore longtemps à faciliter et égayer le quotidien des doctorants Arts et Métiers ParisTech.*

*J'aimerais également joindre une partie de mes remerciements à une paléo climatologue hors du commun (même si elle en doute encore) qui a su me soutenir et me rassurer dans les moments les plus stressants.*

*Enfin, je terminerais en remerciant toute ma famille, mes parents et plus particulièrement Cécile pour ses conseils et ses petits plats « deliciosos ».*

# TABLE DES MATIERES

## INTRODUCTION GENERALE ..... 1

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ..... 7

<b>1.</b>	<b>DIFFERENTES APPROCHES DE PREDICTION DE LA DUREE DE VIE.....</b>	<b>8</b>
1.1.	Méthode arrhénienne.....	8
1.2.	Méthode à facteur d'accélération.....	11
1.3.	Modélisation non-empirique .....	13
<b>2.</b>	<b>VIEILLISSEMENT DES GAINES EN POLYETHYLENE.....</b>	<b>15</b>
2.1.	Perte physique des antioxydants .....	16
2.1.1.	Théorie .....	16
2.1.2.	Perte physique par évaporation.....	19
2.1.3.	Perte physique par extraction .....	23
2.1.4.	Comparaison des phénomènes d'extraction et d'évaporation.....	25
2.2.	Oxydation du polyéthylène.....	27
2.2.1.	Schéma standard d'oxydation.....	27
2.2.2.	Vieillissement thermique.....	28
2.2.2.1.	Mécanisme de thermo-oxydation.....	28
2.2.2.1.1.	Amorçage par thermolyse des hydroperoxydes .....	28
2.2.2.1.2.	L'étape de propagation .....	32
2.2.2.1.3.	L'étape de terminaison .....	32
2.2.2.2.	Influence de la température sur le temps d'induction et la vitesse maximale d'oxydation. ....	35
2.2.2.3.	Les différents produits de dégradation.....	36
2.2.3.	Vieillissement photochimique .....	38
2.2.3.1.	Schéma d'oxydation : amorçage par photolyse.....	38
2.2.3.1.1.	Amorçage par photolyse des groupes carbonyles : .....	39
2.2.3.1.2.	Amorçage par photolyse des hydroperoxydes .....	43
2.2.3.2.	Les différents produits de photo-oxydation .....	43
2.2.3.3.	Influence de la température sur la cinétique de photo-oxydation.....	44
2.2.3.4.	Influence de l'intensité sur la cinétique de photo-oxydation.....	45
2.2.3.5.	Influence de la longueur d'onde sur la cinétique de photo-oxydation.....	46
2.2.4.	Vieillissement naturel.....	49
2.3.	Stabilisation .....	51
2.3.1.	Décomposeurs d'hydroperoxydes .....	52
2.3.2.	Capteurs de radicaux .....	53
2.3.3.	Noir de carbone .....	56
2.4.	Vers une modification des propriétés d'usage. ....	57
2.4.1.	Propriétés mécaniques locales.....	57
2.4.1.1.	Conséquences de l'oxydation à l'échelle macromoléculaire.....	57
2.4.1.2.	Conséquences du vieillissement à l'échelle microstructurale .....	60
2.4.1.3.	Conséquences du vieillissement à l'échelle macroscopique .....	64
2.4.2.	Propriétés mécaniques globales.....	67
<b>3.</b>	<b>BILAN DU CHAPITRE I.....</b>	<b>70</b>

## **CHAPITRE II : MATERIAUX & TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....73**

<b>1. PRESENTATION DES MATERIAUX ETUDIES .....</b>	<b>73</b>
<b>1.1. Films de polyéthylène pur.....</b>	<b>74</b>
<b>1.2. Films de polyéthylène stabilisé .....</b>	<b>74</b>
<b>1.3. Les gaines industrielles .....</b>	<b>75</b>
<b>2. ESSAIS DE VIEILLISSEMENT .....</b>	<b>76</b>
<b>2.1. Vieillissement thermique en étuve ventilée .....</b>	<b>77</b>
2.1.1. Des films purs .....	77
2.1.2. Des films stabilisés.....	77
<b>2.2. Vieillissement en enceinte UV .....</b>	<b>77</b>
<b>2.3. Vieillissement naturel.....</b>	<b>78</b>
<b>3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>79</b>
<b>3.1. A l'échelle moléculaire .....</b>	<b>79</b>
3.1.1. Spectroscopie et microscopie infrarouge.....	79
3.1.2. Spectroscopie infrarouge avec dérivation des hydroperoxydes et des acides carboxyliques par traitements chimiques.....	81
3.1.3. Spectroscopie Ultra-violet.....	82
3.1.4. Temps d'induction à l'oxydation.....	83
<b>3.2. A l'échelle macromoléculaire .....</b>	<b>83</b>
3.2.1. Chromatographie d'Exclusion Stérique.....	83
3.2.2. Rhéologie à l'état fondu .....	85
<b>3.3. Echelle microstructurale.....</b>	<b>87</b>
3.3.1. Calorimétrie Différentielle à Balayage.....	87
3.3.2. Diffraction des Rayon X aux Grands Angles .....	89
3.3.3. Diffraction des Rayon X aux Petits Angles .....	90
<b>3.4. A l'échelle macroscopique : Caractérisation Mécanique.....</b>	<b>92</b>

## **CHAPITRE III : MECANISMES DE PERTE DES ANTIOXYDANTS DANS LES POLYETHYLENES SOU MIS A DES VIEILLISSEMENTS ACCELERES ....95**

<b>1. METHODOLOGIE POUR LA DETERMINATION DE LA CONCENTRATION EN ANTIOXYDANTS .....</b>	<b>96</b>
<b>1.1. Par spectroscopie infrarouge.....</b>	<b>96</b>
<b>1.2. Méthodologie basée sur la spectroscopie ultra-violet .....</b>	<b>100</b>
<b>1.3. Méthode basée sur la mesure du temps d'induction à l'oxydation (TIO) en DSC .....</b>	<b>104</b>
<b>1.4. Bilan des différentes méthodes.....</b>	<b>106</b>
<b>2. PERTES DES ANTIOXYDANTS AU COURS DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE .....</b>	<b>107</b>
<b>2.1. Cas du vieillissement dans l'air .....</b>	<b>107</b>
2.1.1. Suivi par spectroscopie infrarouge .....	107
2.1.2. Suivi par spectroscopie ultraviolet .....	111
2.1.3. Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage .....	112
2.1.4. Comparaison des résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation .....	114
<b>2.2. Cas du vieillissement thermique dans l'eau .....</b>	<b>120</b>
2.2.1. Suivi par spectroscopie infrarouge .....	120
2.2.2. Suivi par spectroscopie UV .....	124
2.2.3. Comparaison des résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation.....	126
2.2.4. Comparaison des pertes induites par les vieillissements thermiques dans l'air et dans l'eau .....	130
<b>2.3. Cas du vieillissement photochimique du polyéthylène stabilisé .....</b>	<b>133</b>
2.3.1. Suivi par spectroscopie IR.....	133

2.3.2.	Suivi par spectroscopie UV .....	134
2.3.3.	Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage .....	134
<b>3.</b>	<b>BILAN DU CHAPITRE III</b> .....	<b>136</b>

## **CHAPITRE IV : VIEILLISSEMENT THERMIQUE DU POLYETHYLENE PUR.....139**

<b>1.</b>	<b>EFFETS DE LA THERMO-OXYDATION A L'ECHELLE MOLECULAIRE</b> .....	<b>139</b>
1.1.	Caractéristiques générales de la cinétique de thermo-oxydation .....	139
1.2.	Identification des produits formés au cours de la thermo-oxydation .....	145
1.2.1.	Identification sélective par dérivation chimique.....	145
1.2.1.1.	Traitement à l'ammoniac NH <sub>3</sub> .....	145
1.2.1.2.	Traitement au dioxyde de soufre SO <sub>2</sub> .....	148
1.3.	Quantification des produits de thermo-oxydation.....	150
1.4.	Influence de la température sur la cinétique d'oxydation .....	152
1.5.	Raffinement du modèle cinétique de thermo-oxydation du PE pur .....	156
1.5.1.	Rappel du modèle actuel .....	156
1.5.2.	Propositions d'amélioration.....	157
<b>2.</b>	<b>EFFETS DE LA THERMO-OXYDATION A L'ECHELLE MACROMOLECULAIRE</b> .....	<b>159</b>
2.1.	Evolution de la masse moléculaire moyenne en poids induite par les coupures de chaînes..	159
2.2.	Origine des coupures de chaînes .....	160
<b>3.</b>	<b>EFFET DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE A L'ECHELLE MICROSTRUCTURALE</b> .....	<b>162</b>
3.1.	Evolution du taux de cristallinité .....	162
3.2.	Origines des modifications microstructurales .....	163
3.3.	Evolution de la structure cristalline.....	166
3.4.	Influence de la température.....	175
<b>4.</b>	<b>EFFET DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE</b> .....	<b>177</b>
4.1.	Allure des courbes contrainte/déformation.....	177
4.2.	Origine de la fragilisation .....	179
<b>5.</b>	<b>BILAN DU CHAPITRE IV</b> .....	<b>182</b>

## **CHAPITRE V : VIEILLISSEMENT PHOTOCHEMIE DU POLYETHYLENE PUR.....185**

<b>1.</b>	<b>CONSEQUENCES DE LA PHOTO-OXYDATION A L'ECHELLE MOLECULAIRE</b> .....	<b>185</b>
1.1.	Homogénéité de la photo-oxydation.....	185
1.2.	Discussion sur le mécanisme de photo-oxydation.....	190
1.3.	Identification des produits formés au cours de la photo-oxydation.....	192
1.4.	Influence de l'intensité d'irradiation .....	199
<b>2.</b>	<b>EFFETS DE LA PHOTO-OXYDATION A L'ECHELLE MACROMOLECULAIRE</b> .....	<b>205</b>
<b>3.</b>	<b>EFFET DU VIEILLISSEMENT PHOTOCHEMIE A L'ECHELLE MICROSTRUCTURALE</b> .....	<b>213</b>
3.1.	Discussion sur la structure cristalline à l'état initiale .....	213
3.2.	Evolution du taux de cristallinité .....	213
3.3.	Evolution de la structure cristalline.....	218
3.4.	Cartographie Intensité – Température .....	222
<b>4.</b>	<b>EFFET DU VIEILLISSEMENT PHOTOCHEMIE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE</b> .....	<b>224</b>
4.1.	Allure des courbes contrainte / déformation.....	225
4.2.	Origine de la fragilisation .....	226
<b>5.</b>	<b>BILAN DU CHAPITRE V</b> .....	<b>229</b>



# **CHAPITRE VI : VIEILLISSEMENT NATUREL DE GAINES EN POLYETHYLENE UTILISEES POUR LES PONTS A HAUBANS.....231**

<b>1. ETUDE DE CAS DES GAINES DE FAIBLES EPAISSEURS DIRECTEMENT EN CONTACT AVEC LES TORONS.</b>	<b>231</b>
1.1. Localisation des gaines sur ouvrage et conditions de vieillissement .....	231
1.2. Effet du vieillissement naturel sur la composition chimique des gaines .....	232
1.2.1. Pertes des antioxydants .....	232
1.2.2. Oxydation du polyéthylène.....	234
1.3. Conséquences du vieillissement naturel à l'échelle macromoléculaire.....	237
1.4. Conséquences du vieillissement naturel à l'échelle microstructurale.....	238
1.5. Effet du vieillissement naturel sur les propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique ....	241
<b>2. ETUDE DE CAS DES GAINES DE PRECONTRAINTE EXTERIEURES (EPAISSES).....</b>	<b>242</b>
2.1. Localisation des gaines de précontrainte et condition de vieillissement .....	242
2.2. Effet du vieillissement naturel sur la composition chimique à l'échelle moléculaire .....	243
2.2.1. Pertes des antioxydants .....	243
2.2.2. Oxydation du polyéthylène.....	245
2.3. Conséquences du vieillissement naturel à l'échelle microstructurale.....	246
2.4. Effet du vieillissement naturel sur les propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique ....	248
<b>3. BILAN DU CHAPITRE VI.....</b>	<b>249</b>

## **CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....251**

## **LEXIQUE.....255**

## **ANNEXES .....259**

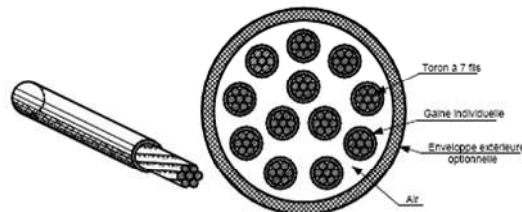
## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....261**

# INTRODUCTION GENERALE

---

Pour les ponts à haubans, la corrosion apparaîtrait comme la principale cause de dégradation des câbles [1]. Les retours d'expériences terrain ont amené peu à peu à un consensus selon lequel les câbles en acier devraient être protégés par au moins trois types de barrières complémentaires [1]. Selon les recommandations de la Fédération Internationale du Béton (FIB) [2], le système de protection des câbles devrait se composer : d'une couche de zinc appliquée directement sur l'acier précontraint (barrière interne), d'une enveloppe ou gaine en polyéthylène ou polypropylène enrobant globalement ou individuellement les câbles (barrière externe) et enfin de graisse injectée entre l'acier et le polymère.

Depuis les années 80, des barrières externes en polyéthylène haute densité (PEhd) sont couramment utilisées pour recouvrir les torons en acier des ponts à haubans [2]. Deux types de gaines se présentent sur ces ouvrages: d'une part des gaines internes, directement en contact avec les torons et, d'autre part, des gaines ou enveloppes externes recouvrant les gaines internes (Figure 0-1).



*Figure 0-1 : Schéma représentant les deux types de gaines en polyéthylène pouvant être présentes sur les ponts à haubans [2].*

## Introduction générale

Selon les recommandations faites par la Fédération Internationale du Béton (FIB), ces gaines internes ont pour fonction principale de protéger les câbles précontraints des agressions extérieures, en particulier en isolant l'acier de l'eau, des chlorures, et en limitant la diffusion des gaz ou des vapeurs pouvant nuire à la durabilité des câbles. Les gaines ou enveloppes externes, quant à elles, renforceraient la protection assurée par les gaines internes, faciliteraient l'installation des câbles métalliques, supporteraient les dispositifs de serrage pour l'éclairage ou les systèmes d'amortissement (Figure 0-2) et enfin, apporteraient de l'esthétisme aux ponts. Comme l'illustre la Figure 0-3, afin de limiter la résonance des câbles, liée à l'effet synergique du vent et de l'eau, une texture hélicoïdale ou trouée peut être utilisée sur ces enveloppes dites externes.



*Figure 0-2 : Exemple d'amortisseur pouvant se fixer sur les enveloppes externes en polyéthylène [1].*



*Figure 0-3 : Exemple de texture hélicoïdale d'enveloppes externes en polyéthylène [3].*

Ces gaines sont composées d'une matrice polymère en polyéthylène haute densité (PEhd) contenant divers adjuvants : des stabilisants de mise en œuvre, thermiques et anti-UV ainsi que divers pigments.

Concernant la matrice polymère, la norme française relative aux torons en acier à haute résistance, protégés et gainés [4], préconise, pour les gaines internes, l'utilisation d'un polyéthylène haute densité (PEhd) dont la masse volumique doit être supérieure ou égale à  $0,950 \text{ g/cm}^3$ , exempt de matériaux recyclés et chargé en noir de carbone. Le polyéthylène doit répondre aux spécifications données dans les Annexes 1 et 2. Dans le cas des gaines externes la masse volumique du PEhd avant coloration doit être supérieure ou égale à  $0,940 \text{ g/cm}^3$ . Les matériaux utilisés doivent répondre aux spécificités données dans l'Annexe 1.

D'après Trottignon *et al.* [5], la mise en œuvre des gaines externes se fait par co-extrusion à l'aide d'une tête à distribution laminaire, alors que les gaines internes s'obtiennent par gainage avec une tête en équerre spéciale. Depuis la zone d'alimentation jusqu'à la filière, le polyéthylène se trouve soumis à des pressions allant de 100 à 180 MPa et des températures comprises entre 140 et 170°C.

Afin de répondre aux spécifications de stabilité thermique mentionnées dans l'Annexe 1 (temps d'induction à l'oxydation (TIO)  $\geq 20$  min à 200°C sous  $\text{O}_2$ ), trois types d'antioxydants sont généralement utilisés. Chacun de ces antioxydants ayant une activité optimale sur une plage de température propre [6] (Figure 0-4), leur utilisation est le plus souvent combinée afin d'éviter toute dégradation pendant les étapes de mise en œuvre, de stockage ou d'utilisation en service [7].

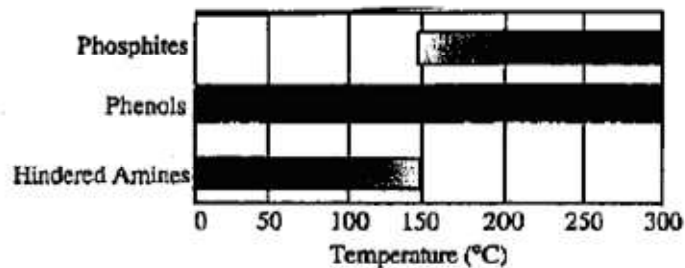


Figure 0-4 : Evolution de l'efficacité des antioxydants avec la température d'utilisation [6].

A titre d'exemple, l'utilisation d'un phosphite (tel que l'Irgafos 168) combiné à un phénol de haute masse molaire (tel que l'Irganox 1010) dans des concentrations massiques comprises entre 0,005 et 0,2% permettrait de stabiliser et d'éviter une décoloration du PEhd au cours de la mise en forme à des températures de l'ordre de 200-300°C [7].

## Introduction générale

Outre les phénols et les phosphites, les HALS (Hindered Amin Light Stabilizers) pourraient également être utilisés. Néanmoins, selon Pospisil et Nespurek [8], ils se retrouveraient préférentiellement dans les systèmes de stabilisation des élastomères et rarement dans ceux des plastiques pour éviter une décoloration des pièces par la dégradation de ces antioxydants.

En plus des stabilisants, des pigments sont, en général, incorporés au polyéthylène. Dans le cas des gaines internes, la coloration noire est généralement attribuée à l'utilisation de noir de carbone. Selon Verdu [9], le noir de carbone serait généralement utilisé, pour les polyoléfinés et les élastomères, dans des concentrations massiques comprises entre 2 et 5%. Cet auteur ajoute aussi, qu'afin d'obtenir une efficacité optimale, la granulométrie du noir doit être faible (de l'ordre de quelques nm) et sa dispersion homogène (indice de dispersion de 3, Annexe 2). En revanche, les gaines ou enveloppes externes ayant également une fonction esthétique peuvent avoir dans leur composition une multitude de pigments et colorants comme par exemple le cuivre phthalocyanine, l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), etc... [10].

D'après un rapport du National Cooperative Highway Research Program (NCHRP) de novembre 2005 [11], près de 61% des ponts à haubans construits au États-Unis possèderaient une barrière externe constituée de polyéthylène haute densité (PEhd). Parmi ces ponts, 14% présenteraient des dégradations au niveau des gaines ou des connections de gaines. En France, des gaines dégradées ont également été observées. A titre d'exemple les gaines en PEhd du viaduc de l'Isère présentaient, après 10 années de service, de très nombreuses fissures annulaires dont l'ouverture pouvait atteindre 10 mm [12]. Selon Lecinq et Stubler [1], la durabilité des gaines en polyéthylène serait gouvernée par deux types de vieillissement :

- Par un vieillissement photo-oxydatif ; le polyéthylène utilisé pour les gaines des ponts à haubans pourrait s'altérer sous l'action de la lumière solaire par photo-oxydation. La vitesse d'oxydation, dans ce cas, dépendrait essentiellement de l'intensité des rayonnements UV, de la température à la surface des gaines et enfin de la durée d'exposition.
- Par des phénomènes de stress cracking environnementaux ; les dégradations peuvent aussi être le résultat de l'oxydation superficielle [13] [14]. Dans ce cas, le retrait « contrarié » de la couche oxydée génèrerait un gradient de contraintes de traction et pourrait engendrer, à terme, une fissuration spontanée.

L'objectif de cette thèse sera, d'une part de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes de vieillissement thermique et photochimique du PE et, d'autre part, de d'établir une méthodologie permettant de diagnostiquer l'état de dégradation des gaines industrielles vieilles sur site.

Ce manuscrit débutera par un premier chapitre bibliographique dans lequel seront présentées les principales méthodes de prédiction de la durée de vie des polymères ainsi que les variations induites par les vieillissements thermique et photochimique aux échelles moléculaire, macromoléculaire, morphologique et macroscopique.

Après avoir décrit les matériaux et techniques expérimentales utilisées dans cette étude, nous présenterons la partie centrale de notre thèse, c'est à dire l'exposé des résultats et leur interprétation. La structuration de cette partie suivra l'évolution présumée de la dégradation des gaines en polyéthylène utilisées pour les ponts à haubans. Ainsi, nous aborderons tout d'abord une étude concernant les pertes physiques et chimiques en antioxydants puis nous présenterons deux études concernant les variations induites sur le polyéthylène pur, aux échelles moléculaire, macromoléculaire, morphologique et macroscopique par des vieillissements accélérés thermique et photochimique. Enfin, dans un dernier chapitre, nous tenterons de diagnostiquer l'état de dégradation de gaines en polyéthylène vieilles sur site à la lumière des mécanismes élucidés aux chapitres précédents.



# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

Le polyéthylène (PE) est un polymère très répandu dans les applications de génie civil (géomembranes, gaines de ponts à haubans, tuyaux de conduites de gaz ou d'eau, etc...) en raison de son faible coût, de sa facilité de mise en œuvre, de ses propriétés barrières à l'eau et au gaz naturel, ou encore de sa résistance à l'humidité et aux principaux agents chimiques. Cependant, en environnement extérieur, plusieurs facteurs tels que le lessivage par l'eau de pluie, les rayonnements ultra-violet (UV) et les variations saisonnières de température peuvent entraîner une dégradation chimique du polymère et, à terme, sa fragilisation [15]. La durabilité des polyéthylènes a retenu l'attention de nombreuses équipes de recherche et donner lieu à la publication de dizaines d'ouvrages et de milliers d'articles. Malgré l'abondance de travaux relatifs à ce sujet, des zones d'ombre persistent sur les différents mécanismes de vieillissement et il n'existe pas encore de méthodologie générale de prédiction de la durée de vie dans ce domaine.

Cette étude bibliographique vise à définir l'état de l'art relatif au comportement à long terme des gaines en polyéthylène utilisées sur les ponts à haubans. Elle sera composée de deux parties.

La première partie sera consacrée aux approches utilisées jusqu'à ce jour pour prédire la durée de vie des pièces et structures en polyéthylène. Nous partirons des approches empiriques, qui sont les plus simples à mettre en œuvre, et nous irons progressivement vers les approches mécanistiques les plus complexes, mais aussi les plus pertinentes. Ainsi, nous mentionnerons les avantages et les inconvénients de chaque méthode. Ensuite, nous aborderons une deuxième partie consacrée au problème de vieillissement du polyéthylène tel qu'il est décrit dans la littérature. Après un bref rappel des différents agresseurs environnementaux pouvant induire des dégradations sur ce type de polymère, une description approfondie des mécanismes physiques et chimiques de perte des antioxydants et de thermo- et photo-oxydation du polymère, sera réalisée à l'échelle moléculaire. Nous poursuivrons cette partie en décrivant les conséquences de l'oxydation aux échelles macromoléculaire et morphologique, avant de terminer cette étude bibliographique par une description des conséquences de l'oxydation sur les propriétés mécaniques. Une attention particulière sera portée aux mécanismes de fragilisation locale et globale.



## 1. Différentes approches de prédiction de la durée de vie.

### 1.1. Méthode arrhénienne

La démarche courante de prédiction de durée de vie se base sur le modèle Arrhénien d'équivalence temps-température. L'accélération du vieillissement consiste à augmenter les vitesses de réaction liées au vieillissement du matériau en supposant qu'on ne modifie pas les mécanismes de dégradation susceptibles de se produire lors de l'utilisation à long terme du matériau. La méthode d'accélération la plus simple à mettre en œuvre consiste à élever la température d'exposition tout en restant relativement proche des conditions de service [16].

Par une série de sauts conceptuels, les praticiens passent de la loi d'Arrhénius d'un acte chimique élémentaire au modèle Arrhénien de prédiction de la durée de vie, en assimilant :

- Une réaction chimique élémentaire à un processus complexe global,
- Un temps caractéristique d'une réaction chimique élémentaire à une durée de vie,
- Une concentration d'espèce chimique à une propriété d'usage.

Selon Le Huy et Evrard [16], la durée de vie serait définie de façon conventionnelle comme étant le temps  $t_f$  au bout duquel une propriété d'usage  $P$  atteint une valeur critique  $P_f$ , appelée critère de fin de vie ou critère de déchéance (Figure I-1). Dans le cas des polyéthylènes, Koerner *et al.* [17] font la liste des propriétés chimiques, physiques et mécaniques pouvant servir à déterminer un critère de fin de vie. Ces auteurs énoncent notamment l'utilisation de l'allongement à la rupture, de la complaisance, de la densité, du taux de cristallinité, de la masse molaire, du temps d'induction à l'oxydation (TIO), de la quantité d'oxygène absorbée et de l'indice des carbonyles sans toutefois indiquer de valeurs critiques. Une fois le critère choisi et les essais accélérés effectués, la relation entre durée de vie et la température absolue d'exposition est portée sur un diagramme d'Arrhénius communément appelé profil d'endurance thermique (Figure I-2).

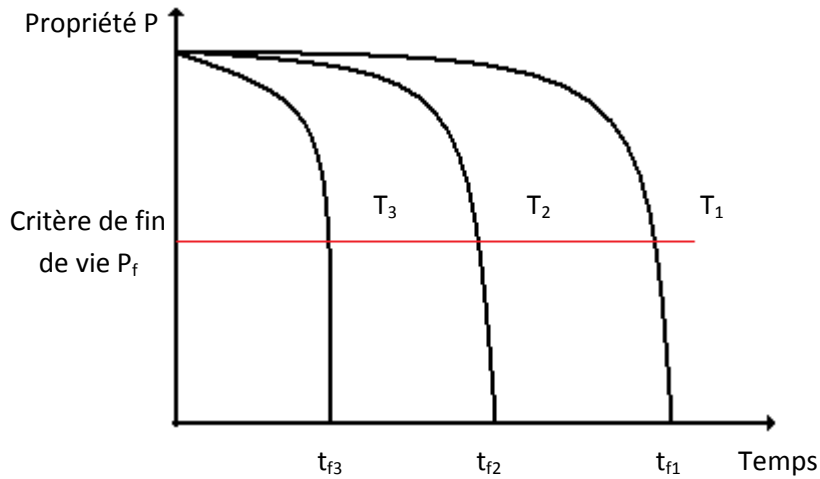


Figure I-1: Evolution d'une propriété P en fonction du temps à trois températures  $T_1 > T_2 > T_3$  [16].

Ce profil consiste à reporter le logarithme du temps  $t_{fi}$  ( $i = 1, 2$  ou  $3$ ) nécessaire pour atteindre le critère de fin de vie  $P_f$  en fonction de  $1/T$ .

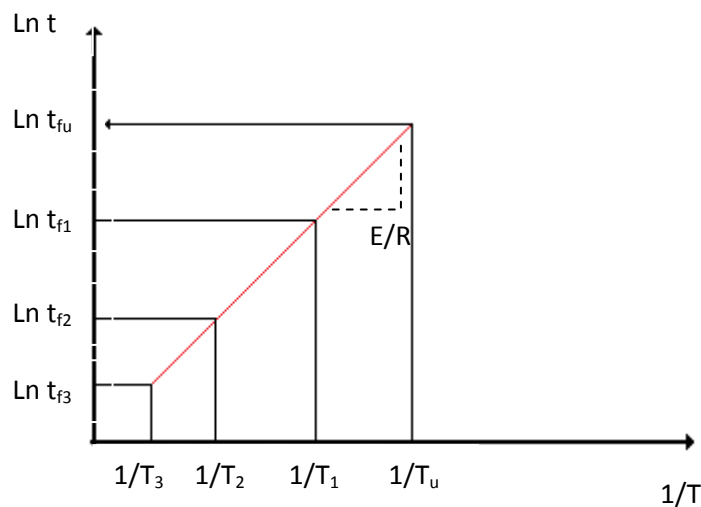


Figure I-2 : Diagramme d'Arrhénius de la durée de vie [16].

La détermination de la droite d'Arrhénius est utilisée pour la prédiction de la durée de vie  $t_{fu}$  extrapolée à la température d'utilisation  $T_u$  (Figure I-2) :

$$t_f = t_{f0} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{Eq. I-1})$$

## Chapitre I

avec,  $t_{f0}$  le facteur pré-exponentiel,  $E$  l'énergie d'activation de l'acte chimique apparent responsable de la dégradation de la pièce et  $R$  la constante des gaz parfaits.

Hsuan et Li [18] ont appliqué cette méthode aux cas de géomembranes en PEhd exposées entre 55°C et 75°C dans l'air. A l'aide de mesures de temps d'induction à l'oxydation (TIO) et en prenant comme critère de fin de vie une chute de 95% de la valeur du TIO initiale, ces auteurs prédisent des durées de vie comprises entre 122 et 172 ans à 20°C. Jeon *et al.* [19], en se basant également sur des mesures du TIO, mais sans toutefois préciser les températures de vieillissement ni la valeur du critère de fin de vie, donnent une durée de vie comprise entre 18 et 81 ans à 25°C pour les géomembranes en PEhd. Enfin Hoang *et al.* [20] ont estimé, en se basant aussi sur des mesures du TIO après immersion dans l'eau entre 20°C et 80°C et en prenant comme critère de fin de vie une diminution de 95% de la valeur initiale du TIO, une durée de vie de l'ordre de 150 ans à 10°C pour des tuyaux en PE100 (PE ayant une capacité de résister à des pressions internes de 10 bars durant 50 ans).

Selon Le Huy et Evrard [16], le vieillissement chimique des polymères serait attribué à un mécanisme complexe résultant de la combinaison de plusieurs processus élémentaires ayant des énergies d'activation différentes. Bien qu'il soit impossible, selon Koerner *et al.* [17], de savoir si les propriétés mécaniques, physiques ou bien chimiques sont gouvernées par une réaction élémentaire limitante, les praticiens utilisent la loi d'Arrhénius sur une large gamme de températures (55°C < T < 150°C) [18] [21].

Toutefois, plusieurs auteurs ont publié des résultats indiquant que les profils d'endurance thermique n'étaient pas toujours linéaires et ainsi que l'énergie d'activation variait avec la température [21], [22], [23], [24], [25]. Ainsi, à titre d'exemple, Kramer et Koppelman [21] remarquent une discontinuité du profil d'endurance thermique à 150°C dans le cas du PE réticulé. Ces auteurs trouvent une énergie d'activation de 218 kJ/mol et de 144 kJ/mol de part et d'autre de cette température. De même Khelidj *et al.* [26] remarquent une discontinuité à 80°C au niveau du graphe d'Arrhénius du temps d'induction à l'oxydation et de la vitesse de réaction maximale d'oxydation dans le cas du PE non stabilisé. Ils trouvent que l'énergie d'activation de la vitesse d'oxydation passe de 75 kJ/mol à 138 kJ/mol au dessus de 80°C. Selon Celina *et al.* [27], cette discontinuité s'expliquerait par un changement de mécanisme de dégradation avec la température. Khelidj *et al.* [26] confortent cette hypothèse dans le cas du PE en précisant que les radicaux peroxy diffuseraient préférentiellement hors de la cage ( $[PH^{OO\cdot\cdot}HP]_{\text{cage}}$ ) pour des températures supérieures à 80°C, alors qu'ils se recombineraient majoritairement dans cette même cage aux températures inférieures.

Langlois *et al.* [28] critiquent cette méthode arrhénienne en ajoutant que la dégradation thermique des polymères peut être décrite par une somme d'actes élémentaires, chacun obéissant à une loi d'Arrhénius, alors que la somme de ces actes ne suivrait pas une loi d'Arrhénius.

En conclusion, comme le précise Richaud [29], bien que l'extrapolation arrhénienne soit facile à mettre en œuvre, elle peut conduire à de graves inexactitudes par extrapolation.

## 1.2. Méthode à facteur d'accélération

Le principe de cette approche peut se résumer de la manière suivante : X heures de vieillissement accéléré (artificiellement) correspondent à FA.X heures d'exposition naturelle (FA étant le facteur d'accélération). [29]

Cette approche présuppose, qu'à l'aide de conditions de vieillissement accéléré convenablement choisies (température, intensité du rayonnement UV, humidité relative...), les courbes cinétiques des vieillissements accéléré et naturel sont homothétiques, et qu'il serait ainsi possible de définir un facteur d'accélération simple entre durée de vie naturelle ( $t_n$ ) et accélérée ( $t_a$ ) [29] :

$$\frac{t_n}{t_a} = FA \quad (\text{Eq. I-2})$$

Hamid et Hussan [15] ont étudié des films de PEbd stabilisés par des HALS (Hindered Amine Light Stabilizer) ayant subi, d'une part, une exposition naturelle en Arabie Saoudite et, d'autre part un vieillissement accéléré en enceinte de type Weather-ometer (0,35W/m<sup>2</sup> à 340nm). La Figure I-3 illustre les variations de l'allongement à la rupture au cours de ces deux types de vieillissement. Le facteur d'accélération (FA) déterminé par ces auteurs a été estimé à environ 3 (soit 5000h de vieillissement accéléré artificiellement équivaldrait à 14000h de vieillissement naturel).

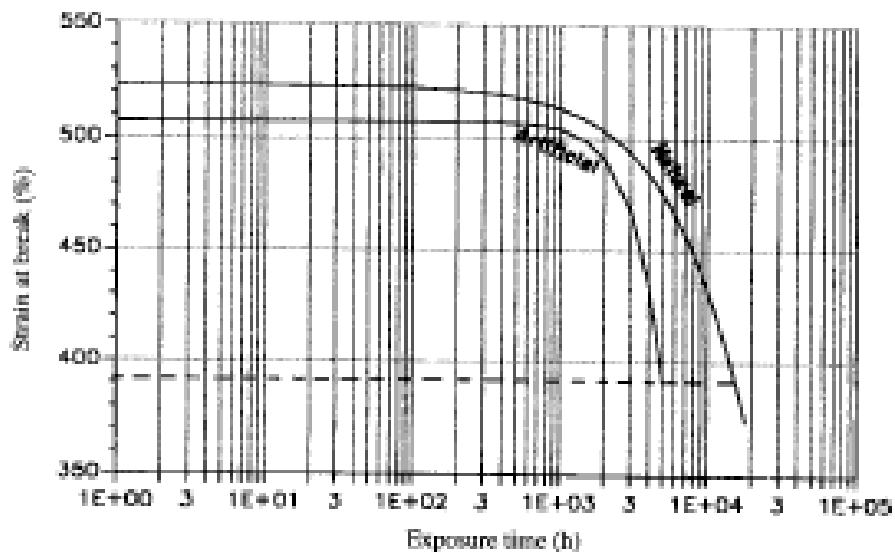


Figure I-3 : Comparaison des échantillons de PEbd exposés au vieillissement naturel et accéléré artificiellement [15].

De même, Barois-Oudin *et al.* [30] ont utilisé cette méthode pour corréliser des temps de vieillissement naturel en France à des durées d'exposition en enceinte UV de type SEPAP 12-24. En suivant la dégradation d'un EPDM (vulcanisation par le soufre de diènes de type 5-éthylidène-2-norbornène) par spectroscopie IR, ces auteurs ont observé le développement des mêmes photo-produits après vieillissements naturels à Bandol et Paris et accéléré en SEPAP. En comparant les cinétiques de formation de ces produits, ils concluent que la SEPAP 12-24 accélérerait la vitesse d'oxydation d'un vieillissement naturel à Bandol (France) d'un facteur 10 et d'un vieillissement naturel à Paris (France) d'un facteur supérieur à 20

Cette méthode nécessite d'effectuer des essais de vieillissement naturel pouvant quelquefois durer plusieurs années, voire plusieurs dizaines d'années, afin de valider la représentativité des essais accélérés et, le cas échéant le facteur d'accélération [18]. De plus, les essais accélérés, comme ceux effectués en enceinte UV, sont très variables en termes de températures, de longueurs d'onde, d'intensités d'irradiation et de taux d'humidité relative. Ainsi, il apparaît, que chaque essai de vieillissement accéléré possède son propre facteur d'accélération par rapport à un vieillissement naturel donné. De plus, selon Richaud [29], il semble difficile d'évaluer dans quels cas l'utilisation de cette méthode deviendrait pertinente. Peut-on appliquer, par exemple, le même facteur d'accélération à tous les grades de polyéthylènes et ce quelque soit la nature et la concentration des antioxydants utilisés ?

Partant du constat que les méthodes arrhéniennes et à facteur d'accélération ne sont pas toujours fiables, plusieurs auteurs ont cherché à développer des méthodes non empiriques de prédiction de durée de vie [23] [26] [29] [31].

### 1.3. Modélisation non-empirique

La méthode non-empirique peut être résumée par la Figure I-4. Elle consiste d'abord à modéliser l'évolution de la composition chimique du matériau à l'échelle moléculaire puis à prédire les conséquences de cette évolution aux échelles supérieures (macromoléculaire puis macroscopique). Ainsi, elle nécessite la connaissance préalable des relations entre ces différentes échelles (par exemple relation entre structure macromoléculaire et fragilisation). Le point de départ est l'établissement d'un schéma mécanistique d'oxydation duquel sera dérivé le schéma cinétique (système d'équations différentielles). Ce mécanisme est établi par analyse spectroscopique d'échantillons prélevés régulièrement pendant leur vieillissement thermique ou photochimique. Les paramètres du schéma cinétique (constantes de vitesse des réactions élémentaires) sont déterminés par la méthode inverse. Cette méthode a été appliquée au polyéthylène par Colin *et al.* [32]. Une fois ces paramètres connus, le modèle permet de prédire le vieillissement du matériau quelles que soient les conditions de vieillissement. En choisissant un critère de fin de vie pertinent (en général structural), il est alors possible de prédire la durée de vie.

Fayolle *et al.* [33] se sont intéressés aux mécanismes de dégradation induisant une fragilisation du polyéthylène à 80°C. Ces auteurs observent par spectroscopie IR une augmentation de l'absorbance à 1720 cm<sup>-1</sup> qu'ils attribuent à la fonction carbonyle. Cette augmentation est précédée d'une période d'induction de 12 jours. De plus, par rhéologie à l'état fondu, ils observent une diminution globale de la masse molaire moyenne en poids  $M_w$ , de 108 kg/mol à 98 kg/mol en 13 jours, et une augmentation de la polydispersité, de 1,82 à 2,7 dans le même temps. Enfin, par traction uniaxiale, ils ont également observé une diminution brusque et catastrophique de l'allongement à la rupture après seulement 12 jours. A partir de ces résultats, Fayolle *et al.* [33] suggèrent que la fragilisation du PE serait principalement liée aux coupures de chaînes. Ils précisent que la transition ductile/fragile interviendrait pour une masse critique  $M_c$  de l'ordre de 90 kg/mol. Ils ont obtenu cette valeur en utilisant la loi de Saito (Eq. I-3) reliant le nombre de coupures de chaînes  $n(t)$  à la masse molaire moyenne en poids  $M_w(t)$  :

$$n(t) = \frac{2}{M_w(t)} - \frac{2}{M_{w_0}} \quad (\text{Eq. I-3})$$

Ainsi, le problème de prédiction de durée de vie se ramènerait au calcul du nombre de coupures de chaînes au cours du temps. Comme indiqué sur la Figure I-4, ce dernier est issu d'un schéma réactionnel dans lequel, au préalable, le mécanisme de coupures de chaînes a été détaillé. De tels schémas réactionnels ont récemment été présentés par Khelidj dans le cas de la thermo- et radio-oxydation du polyéthylène [26].

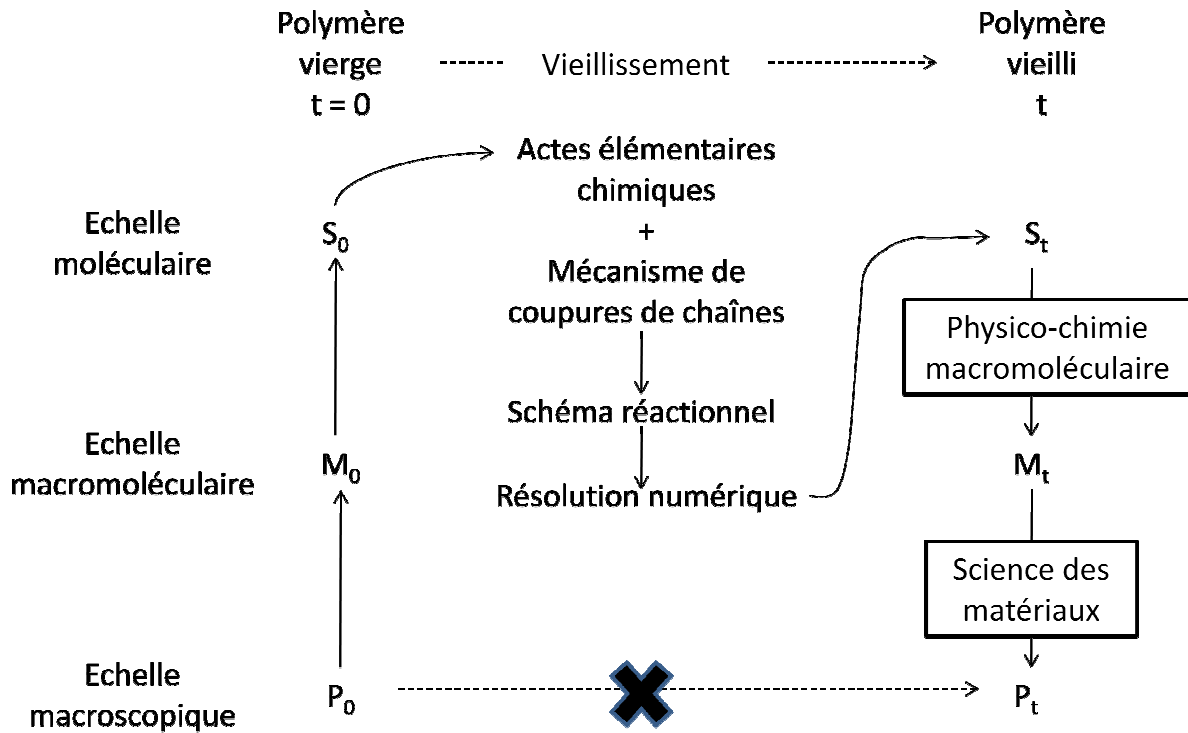


Figure I-4 : Principe de la modélisation cinétique [100].

où :

- P<sub>0</sub> est la valeur initiale d'une propriété mécanique importante pour l'application considérée (telle que l'allongement à la rupture),
- P<sub>t</sub> est la valeur de cette propriété mécanique après vieillissement,
- M<sub>0</sub> est la masse moléculaire initiale du polymère,
- M<sub>t</sub> est la masse moléculaire du polymère après vieillissement,
- S<sub>0</sub> désigne la structure chimique initiale du polymère,
- S<sub>t</sub> désigne la structure chimique du polymère après vieillissement.

L'établissement et la validation des différents mécanismes de dégradation gouvernant la durabilité des polyéthylènes d'une part, et la connaissance des conséquences du vieillissement aux différentes échelles structurales d'autre part, apparaissent primordiaux. La partie suivante sera ainsi consacrée à donner une description approfondie des mécanismes de dégradation à l'échelle moléculaire. Nous aborderons ainsi les processus de pertes physiques et chimiques des antioxydants et les mécanismes de thermo- et photo-oxydation. Enfin, nous recenserons les conséquences du vieillissement aux échelles supérieures (macromoléculaire, morphologique et macroscopique) et nous décrirons les mécanismes de fragilisation locale et globale proposés dans la littérature.

## 2. Vieillissement des gaines en polyéthylène

D'après Hamid et Hussain [15], la détérioration d'un matériau polymère dépendrait de son environnement et de son comportement face à ce dernier. Parmi les polymères produits annuellement, plus de la moitié seraient utilisés en environnement extérieur. Pour de telles utilisations, les principaux facteurs de dégradation recensés, par ces auteurs [15], sont : les radiations UV, la pluie, l'humidité, les contaminants atmosphériques, les variations saisonnières de température et le taux d'oxygène dans l'air. De plus, ils précisent que tous ces facteurs contribueraient à limiter la performance des polymères.

Concernant plus spécifiquement les PE, d'après Hsuan et Koerner [6], la dégradation se résumerait en trois étapes successives (Figure I-5):

- une période d'incubation, pendant laquelle les antioxydants disparaîtraient par perte physique ou consommation chimique (étape A),
- la dégradation chimique du polymère par oxydation (étape B),
- et enfin, une brutale auto-accélération de la dégradation conduisant à la fragilisation du polymère (étape C).

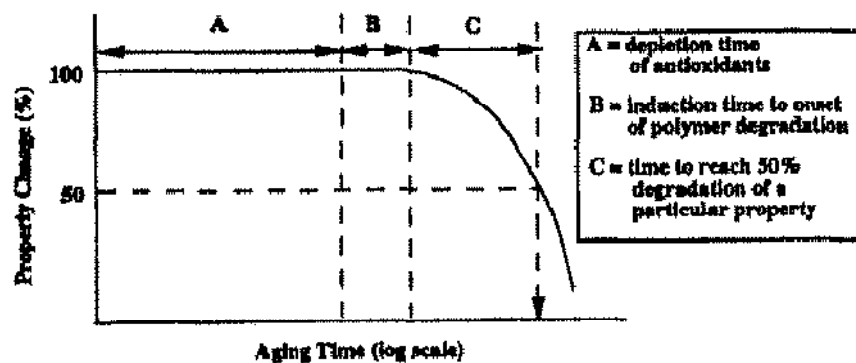


Figure I-5 : Etape de dégradation des PEhd en environnement extérieur [60]



La perte des antioxydants protégeant le polyéthylène a intéressé de nombreux auteurs [34] [35]. Selon Han *et al.* [34] et Möller et Gevert [35], la migration des antioxydants du PE vers l'environnement extérieur (perte physique) et la consommation par réaction avec les produits issus de l'oxydation du PE (perte chimique) seraient les deux phénomènes prépondérants régissant la stabilité des polyéthylènes.

Smith *et al.* [36] ont étudié, par des mesures de temps d'induction à l'oxydation (TIO), les pertes en antioxydant de tuyaux en PE<sub>md</sub> (polyéthylène moyenne densité) exposés sous air et immergés dans l'eau. Afin de modéliser ces pertes, ces auteurs ont développé un modèle tenant compte des pertes par diffusion, évaporation, extraction et consommation chimique. Concernant cette dernière, Smith *et al.* prédisent une perte n'excédant pas 0,005 mol/l à 95°C après 3660h d'exposition sous air et dans l'eau. En précisant que cette valeur est du même ordre de grandeur que la dispersion des résultats expérimentaux, ces auteurs suggèrent que la consommation par la réaction chimique reste négligeable face aux pertes physiques par extraction ou évaporation.

Ainsi dans les paragraphes suivants, nous nous intéresserons préférentiellement aux pertes physiques par extraction et évaporation. Nous aborderons une partie théorique avant de présenter les paramètres régissant les vitesses de perte physique dans le cas des films minces. Un court paragraphe sera toutefois consacré à la description des mécanismes de consommation chimique. Cependant, cette description sera faite après celle des mécanismes de thermo- et photo-oxydation car la consommation chimique des antioxydants interviendrait, en partie, par réaction avec les produits issus de l'oxydation du polymère.

### **2.1. Perte physique des antioxydants**

#### 2.1.1. Théorie

Calvert et Billingham [37] attestent que la perte physique des antioxydants dépend essentiellement de trois facteurs : la solubilité de l'antioxydant, la vitesse à laquelle il s'évapore ou s'extrait de la surface du polymère et enfin, de son coefficient de diffusion au sein du polymère.

Dans le cas de l'évaporation, par exemple, en faisant l'hypothèse que la volatilité d'un adjuvant est proportionnelle à la pression de vapeur saturante et que la loi de Raoult est valable à toutes les concentrations d'antioxydants, Billingham [38] suggère d'écrire la vitesse de perte de masse par unité de surface de la façon suivante :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{VC}{C_s} = HC \quad (\text{Eq. I-4})$$

avec  $V$  ( $\text{g.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ) le coefficient de volatilité,  $C$  la concentration d'antioxydants dans la couche superficielle,  $C_s$  la concentration d'antioxydants à saturation,  $H=V/C_s$  un paramètre de transport de masse caractéristique du couple polymère–antioxydant à la température considérée.

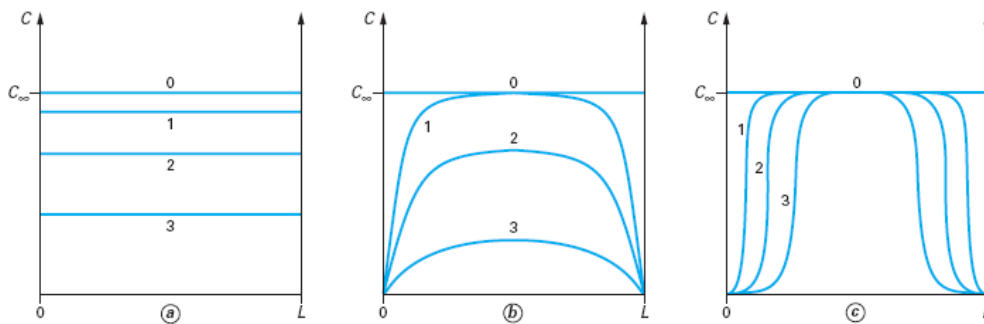


Figure I-6 : Allures possibles des profils de concentration lors de la migration d'antioxydant ((a), cas où la diffusion est suffisamment rapide pour homogénéiser à tout instant la distribution de l'adjuvant, (b), cas de codominance des phénomènes de diffusion et de désorption, (c) cas où le phénomène de migration résulte essentiellement de la désorption) [39].

Fayolle et Verdu [39] affirment que la précédente loi (Eq. I-4) ne peut s'appliquer que dans le cas d'une diffusion suffisamment rapide afin d'assurer une répartition homogène de l'antioxydant dans toute l'épaisseur du polymère (cas (a) de la Figure I-6), ce qui ne serait possible que dans le cas d'échantillon de faibles épaisseurs tels que les fils ou les films. Selon ces mêmes auteurs, il existerait une épaisseur critique ( $2l$ ) en deçà de laquelle la perte physique en antioxydants serait limitée par l'évaporation et au-delà de laquelle elle serait gouvernée par la diffusion (cas (b) et (c) de la Figure I-6).

## Chapitre I

Calvert et Billingham [37] se sont intéressés à la détermination de cette épaisseur critique (2l). Partant de l'équation de Crank (Eq. I-5) [40], ils ont développé un modèle qui suggère l'existence de trois régimes de perte en antioxydants pour un échantillon d'épaisseur 2l caractérisé par un paramètre L :

- Dominé par la diffusion dans le cas où  $L > 10$
- Contrôlé par la vitesse de diffusion et de désorption pour  $0,6 < L < 10$
- Exclusivement limité par la vitesse de désorption pour  $L < 0,6$ .

L'équation générale de perte physique s'écrit :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L^2 \exp(-\beta_n^2 T)}{\beta_n^2 (\beta_n^2 + L^2 + L)} \quad (\text{Eq. I-5})$$

où :

- $M_t$  est la quantité d'antioxydants à l'instant t,
- $M_\infty$  est la quantité d'antioxydant après un temps infini,
- $L = lH/D$ ,
- $T = Dt/l^2$ ,
- Et  $\beta$  un paramètre positif défini tel que  $\beta \tan \beta = L$ .
- $l$  est la demi-épaisseur du film polymère,
- $H$  est la constante de transfert de masse,
- $D$  est le coefficient de diffusion,

En se basant sur des valeurs de solubilité, coefficient de diffusion et volatilité de l'antioxydant de la littérature, Calvert et Billingham [37] précisent, à l'aide de leur modèle, que dans le cas du polyéthylène basse densité (PEbd) stabilisé à partir de 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol (BHT) :

- La vitesse de perte physique serait principalement limitée par la désorption dans le cas de fibres et films minces (typiquement  $2l < 10\mu\text{m}$ )
- La diffusion contrôlerait la vitesse de perte physique dans le cas de films épais (typiquement  $2l > 1\text{mm}$ ).

Après cette partie théorique sur les pertes physiques, nous poursuivons avec la description de l'influence de divers facteurs, tels que la température et la masse molaire des adjuvants, sur la vitesse de perte physique en antioxydants.

### 2.1.2. Perte physique par évaporation

Möller et Gevert [35] ont étudié, dans le cas de films de PEbd, la perte en antioxydant phénolique au cours d'un vieillissement thermique à 100°C. En se basant sur des analyses par spectroscopies UV et IR, ils ont observé une diminution des absorbances UV à 282 nm et IR à 1740 cm<sup>-1</sup> qu'ils ont attribué respectivement aux groupements phénolique et ester. A l'aide d'une droite de calibration obtenue avec des films de PEbd stabilisés entre 0 et 0,12% g/g, ces auteurs corrèlent les diminutions des absorbances aux pertes de masse liées au départ des antioxydants. Ils ont ainsi montré qu'à 100°C, les pertes observées en IR et UV sont comparables et représenteraient 90% de la quantité initiale d'antioxydants après 2500 heures d'exposition.

De plus, ces mêmes auteurs se sont intéressés à l'influence de la température sur la vitesse de perte physique des antioxydants phénolique. En utilisant la même méthode que celle décrite précédemment, ils ont mis en évidence que la vitesse d'évaporation des antioxydants était une fonction croissante de la température. A titre d'exemple, la Figure I-7 présente l'évolution de la perte en antioxydant en fonction du temps de vieillissement pour des températures comprises entre 40°C et 100°C. Ces auteurs concluent que les vitesses de perte par désorption obéiraient à une loi d'Arrhénius (Eq. I-6).

$$\alpha = \alpha_0 \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq. I-6})$$

où  $\alpha_0$  est le facteur pré-exponentiel,  $E_a$  l'énergie d'activation, R la constante universelle des gaz parfaits et T la température absolue.

Des conclusions similaires ont été faites par Han et al [34], dans le cas de films minces de PEhd stabilisés par des antioxydants de type phénolique.

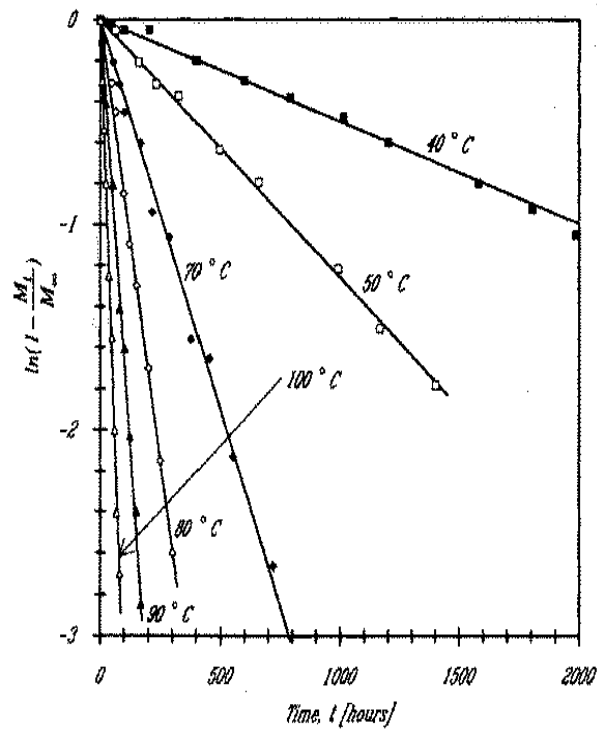


Figure I-7 : Pertes en antioxydant phénolique (hexyl ester d'acide 3,5-di-ter-butyl-4-hydroxyl-phenyl propionique) dans le cas de films en PEbd exposés à des températures comprises entre 40 et 100°C dans l'air. [35]

Möller et Gevert [35] se sont également intéressés à l'influence de la masse molaire des antioxydants sur leur vitesse d'évaporation du PEbd. En analysant par spectroscopies IR et UV, la perte d'antioxydants phénolique de masse molaire comprise entre 292 g/mol et 530 g/mol, ces auteurs montrent que la vitesse d'évaporation est une fonction décroissante de la masse molaire. Cette évolution est présentée Figure I-8. Les auteurs en tirent les conclusions suivantes :

- L'énergie d'activation de l'évaporation augmenterait avec la masse molaire des antioxydants, passant de 70,9 kJ/mol à 103 kJ/mol respectivement pour le phénol de plus faible masse molaire et celui de masse molaire la plus élevée.
- Le facteur pré-exponentiel  $\alpha_0$  serait, de son côté, indépendant de la masse molaire.

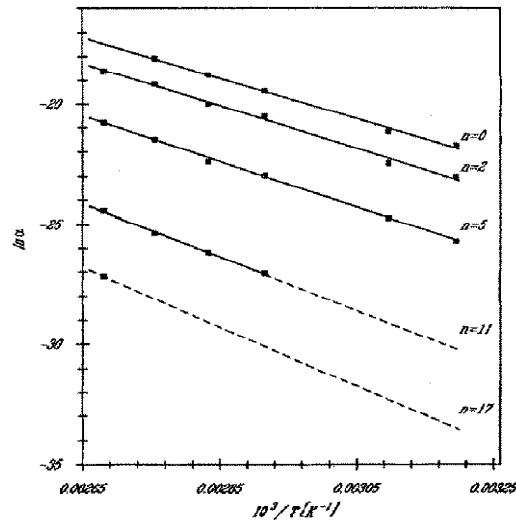


Figure I-8 : Graphe d'Arrhénius de la vitesse d'évaporation du méthyl ( $n=0$ ), propyl ( $n=2$ ), hexyl ( $n=5$ ), dodecyl ( $n=11$ ) et octadecyl ( $n=17$ ) esters d'acide 3,5-di-ter-butyl-4-hydroxyl-phenyl propionique).[35]

Au cours d'une étude précédente sur les mêmes systèmes PEbd-antioxydants phénolique, Möller et Gevert [41] ont décrit l'influence de la température et de la masse molaire des antioxydants sur leur coefficient de diffusion ( $D$ ). Pour cela, ces auteurs ont réalisé un empilement de films de PEbd contenant un excès en antioxydants et l'ont mis en sandwich entre deux empilements de films de PEbd pur, puis exposé cet ensemble à des températures comprises entre 30°C et 60°C. Ils ont ensuite déterminé la diffusion des antioxydants phénolique en suivant par spectroscopie IR l'absorbance à 1740 $\text{cm}^{-1}$  (attribuée aux fonctions ester) sur chaque film. Ils ont trouvé que:

- La diffusion des phénols est une fonction croissante de la température,
- Le coefficient de diffusion obéirait à une loi de type Arrhénius,
- L'énergie d'activation de la diffusion augmenterait avec la masse molaire des antioxydants, passant de 87 kJ/mol à 104 kJ/mol respectivement pour des phénols de 292 g/mol et 530 g/mol,
- Le facteur pré-exponentiel  $\alpha_0$  augmenterait aussi avec la masse molaire des antioxydants, passant de 63,6  $\text{m}^2/\text{s}$  à 14800  $\text{m}^2/\text{s}$  respectivement pour des phénols de 292 g/mol et 530 g/mol.

Möller et Gevert [35] précisent, enfin, que le rapport des vitesses d'évaporation entre un phénol de faible masse molaire ( $M_w=292 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et de masse molaire élevée ( $M_w=530 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) serait de 3000 à 80°C et de l'ordre de  $10^5$  à 40°C. En revanche, le rapport des coefficients de diffusion, de ces mêmes antioxydants passerait de 2 à 80°C à 4 à 40°C. Ils concluent que, contrairement à la vitesse d'évaporation, le coefficient de diffusion dépendrait peu de la masse molaire des antioxydants.

Moisan [42] a étudié, à l'aide d'un montage similaire, le coefficient de diffusion à 50°C, d'adjuvants de masse molaire M comprise entre 220 g/mol et 1177 g/mol dans le PE. Il a mis en évidence une dépendance de ce coefficient avec M. Comme indiqué sur la Figure I-9, il observe que le coefficient de diffusion est globalement une fonction décroissante de la masse molaire.

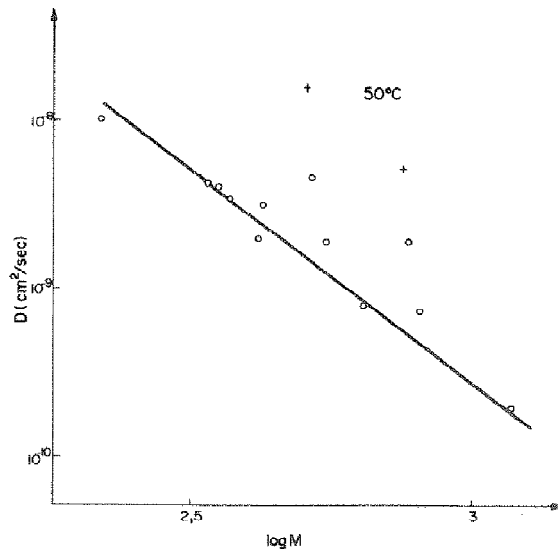


Figure I-9 : Coefficient de diffusion à 50°C en fonction de la masse molaire du diffusant [42].

Procédant à des expériences similaires entre 23°C et 90°C, Moisan [42] déduit que le coefficient de diffusion D obéit à la loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (\text{Eq.I-7})$$

avec,  $D_0$  le facteur pré-exponentiel,  $E_d$  l'énergie d'activation de la diffusion,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température absolue.

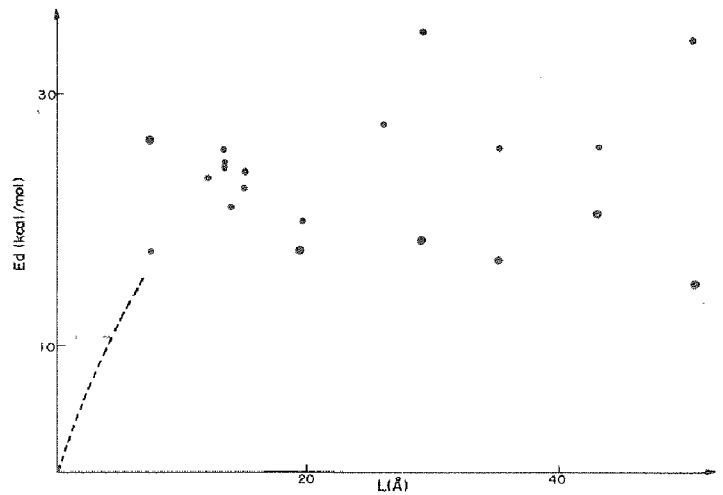


Figure I-10: Evolution de l'énergie d'activation en fonction de la longueur ( $L$ ) de la molécule diffusante. La courbe en pointillé représente les résultats connus pour les gaz. [42]

La Figure I-10 présente l'énergie d'activation de la diffusion ( $E_d$ ) en fonction de la longueur de la molécule diffusante. Pour les petites molécules ( $L < 20\text{\AA}$ ),  $E_d$  diminuerait avec  $L$ . En revanche, pour les grosses molécules ( $L > 20\text{\AA}$ ),  $E_d$  resterait constant. Moisan [42] interprète cette évolution de la manière suivante :

- Pour les petites molécules ( $L < 20\text{\AA}$ ), il faudrait déformer des longueurs de chaînes du polymère d'autant plus grandes que  $L$  est grande.
- Au-delà de  $20\text{\AA}$ , la diffusion procède par le déplacement, un à un, des segments du diffusant et ainsi l'énergie de déformation du polymère reste constante.

Cette partie, concernant l'influence de divers facteurs sur la vitesse d'évaporation, nous a permis de mettre en évidence que la diffusion et l'évaporation sont des fonctions croissantes de la température. De plus, l'évaporation serait une fonction décroissante de la masse molaire. Cette dépendance apparaît cependant plus controversée pour la diffusion. Nous allons maintenant nous intéresser aux pertes physiques par extraction.

### 2.1.3. Perte physique par extraction

Les principales études menées sur l'extraction des antioxydants visent à prédire la durabilité des conduites d'eau, des géomembranes ou des films minces d'emballage alimentaire en PE [43] [44] [45] [46] [47] [48].



Mueller et Jakob [49] ont étudié la durabilité de géomembranes en PEhd immergées dans l'eau à 80°C pendant 6 ans en se basant sur des mesures du temps d'induction à l'oxydation (TIO). Leurs observations les ont amenés à définir deux régimes cinétiques distincts de perte des antioxydants (Figure I-11) :

- Une diminution rapide du TIO, au cours des 200 premiers jours d'exposition, jusqu'à ce que le TIO atteigne 20% de sa valeur initiale.
- Puis une diminution plus faible pour des expositions prolongées ( $t > 200$  jours).

Smith *et al.* [36], ont également décrit, à l'aide de la même méthode, l'évolution en deux étapes dans le cas de tuyaux en PEhd immergés dans l'eau entre 80°C et 105°C. Néanmoins, selon ces auteurs, la deuxième étape d'extraction débiterait plus tôt, dès que le TIO atteint 30 à 50% de la valeur initiale. Des tendances similaires ont aussi été décrites dans le cas de films et de plaques en polypropylène (PP), PE réticulé (PEX) ou PEhd, stabilisés à l'aide de différents antioxydants de type phénolique, immergés dans l'eau à différentes températures [50] [51] [52].

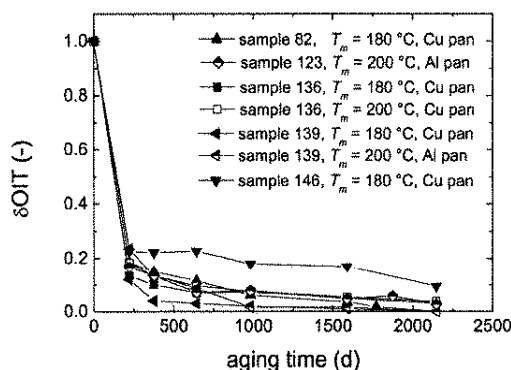


Figure I-11 : Stabilité résiduelle d'une géomembrane en PEhd en fonction de son temps d'immersion dans l'eau à 80°C. [49]

D'autres auteurs se sont intéressés à l'influence de la température sur la vitesse d'extraction des antioxydants. Hsuan et Koerner [6] ont étudié la stabilité de géomembranes en PEhd immergées dans de l'eau entre 55°C et 85°C. Les observations faites par ces auteurs révèlent d'une part, une diminution du TIO au cours du temps (de 25% à 55°C et de 75% à 85°C au bout de 25 mois d'exposition) et, d'autre part, une dépendance de la vitesse d'extraction avec la température. A partir des courbes cinétiques de TIO, ces auteurs ont déterminé les lois de variations de TIO (Eq. I-8) et de la vitesse maximale d'extraction des antioxydants (S) (Eq. I-9) avec le temps et la température d'exposition.

$$TIO = TIO_0 \times \exp(-St) \quad (\text{Eq. I-8})$$

$$S = S_0 \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq. I-9})$$

$TIO_0$  est le temps d'induction à l'oxydation initial (en min),  
 $S_0$  un facteur pré-exponentiel (en  $\text{min}^{-1}$ ),  
 $E_a$  une énergie d'activation (en kJ/mol).

#### 2.1.4. Comparaison des phénomènes d'extraction et d'évaporation

La comparaison des cinétiques d'extraction et d'évaporation des antioxydants a donné lieu à de nombreuses publications. A titre d'exemple, Lundbäck *et al.* [44] se sont intéressés à des plaques en PE réticulé stabilisées par un antioxydant phénolique de type Santonox R. Les résultats obtenus par suivi du TIO au cours du vieillissement dans l'air et dans l'eau entre 75°C et 95°C sont résumés sur la Figure I-12. Ces auteurs observent des diminutions importantes de TIO dans le cas des films immergés (de 46% à 92% après 1600h d'exposition) alors que les diminutions sont jugées négligeables dans l'air ou l'azote. Ainsi, selon Lundbäck *et al.* [44], les phénomènes d'évaporation seraient négligeables devant l'extraction. Par ailleurs, Smith *et al.* [36], ont étudié les pertes en antioxydants de tuyaux en polyéthylène de moyenne densité (PEmd), stabilisés à partir d'un mélange synergique conventionnel d'antioxydants (phénol et phosphite), dans l'air et l'eau entre 80°C et 105°C. En se basant sur les profils de TIO, ils ont observé, dans les deux cas, une diminution du TIO attribuée à une perte des antioxydants respectivement par évaporation et par extraction. Pour chaque température, ces auteurs ont déterminé des coefficients de diffusion, d'évaporation et d'extraction. La détermination de ces paramètres a permis à Smith *et al.* [36] de pouvoir simuler numériquement les pertes par extraction et par évaporation et ainsi, d'estimer qu'en cas d'une double exposition air/eau, à chaque température, l'extraction représenterait environ 75% des pertes totales en antioxydants alors que l'évaporation n'en représenterait seulement que 25%. Enfin, Sangam et Rowe [53] ont aussi observé, dans le cas de géomembranes en PEhd exposées dans l'air et l'eau entre 22°C et 85°C, une diminution du TIO avec le temps d'exposition. En se basant sur ces résultats, ces auteurs ont exprimé les vitesses (s) d'évaporation et d'extraction à l'aide d'une loi d'Arrhénius :

- Cas de l'évaporation :  $\ln(s) = 15,901 - 6480/T$  (Eq. I-10)

- Cas de l'extraction :  $\ln(s) = 16,054 - 6305/T$  (Eq. I-11)

En faisant le rapport des vitesses de ces deux processus, Sangam et Rowe [53] ont ainsi estimé que la perte physique des antioxydants serait 1,6 à 2,4 fois plus rapide dans l'eau que dans l'air.

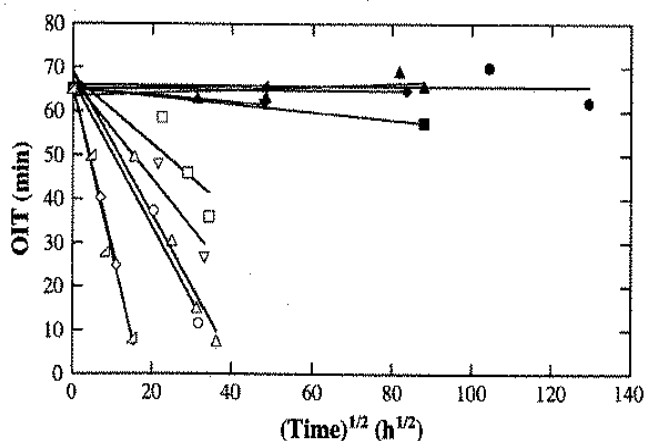


Figure I-12 : Stabilité résiduelle de plaques PEx stabilisées par le Santonox R en fonction du temps d'exposition dans différents environnements: ●  $N_2$  à 75°C ; ▲  $N_2$  à 90°C ; ■  $N_2$  à 95°C ; ▼ air à 75°C ; ◆ air à 90°C ; ▲ air à 95°C ; ○  $H_2O(N_2)$  à 75°C ; △  $H_2O(N_2)$  à 90°C ; □  $H_2O(N_2)$  à 95°C ; ▽  $H_2O(air)$  à 75°C ; ◇  $H_2O(air)$  à 90°C ; ▴  $H_2O(air)$  à 95°C.[44].

Cette partie a mis en évidence deux processus de perte physique des antioxydants : l'évaporation et l'extraction. Les pertes engendrées par ces deux processus obéiraient, d'après l'ensemble des auteurs cités, à une loi d'Arrhénius. De plus, il semblerait que les pertes par extraction soient environ deux fois plus rapides que celles par évaporation à une même température. Selon une hypothèse avancée par Calvert et Billingham [37], la protection contre l'oxydation resterait active tant que les pertes ne dépassent pas 90% de la concentration initiale en antioxydants. Au dessus de cette valeur critique, le polymère ne serait donc plus protégé contre les agressions chimiques de l'environnement extérieur.

Comme décrit précédemment par Sangam et Rowe [53], la perte de la stabilisation peut s'expliquer par des phénomènes physiques (évaporation et extraction) mais aussi par des phénomènes chimiques. Afin de pouvoir décrire les principales réactions chimiques de stabilisation du polymère, il paraît indispensable de décrire au préalable les produits de dégradation apparaissant au cours de l'oxydation du PE. Ainsi, dans la partie suivante, nous commencerons par donner une description des mécanismes de thermo- et photo-oxxydation du PE pur avant de montrer comment les principaux stabilisants industriels essaient de retarder l'apparition de ces mécanismes.

## 2.2. Oxydation du polyéthylène

En l'absence de système de stabilisation et sous l'action conjuguée des différentes contraintes environnementales, Mendès *et al.* [54] rapportent, dans le cas d'un vieillissement naturel d'un PEhd à Rio de Janeiro, plusieurs variations significatives de propriétés du PE à différentes échelles. A titre d'exemple, après 74 jours d'exposition, ils observent :

- Par spectroscopie IR, l'apparition d'un massif entre 1715 et 1740  $\text{cm}^{-1}$  qu'ils attribuent aux carbonyles,
- Par GPC, une diminution de 50% de la masse molaire moyenne en poids,
- Par DSC, une augmentation de 6% du taux de cristallinité,
- Par tests de Charpy, une diminution de 50% de la résistance à l'impact,
- Par des essais de traction uniaxiale, une diminution de 90% de l'allongement à la rupture.

Dans cette étude, Mendès *et al.* [54] concluent qu'un PE non stabilisé est mécaniquement hors service après 3 mois d'exposition. Selon ces mêmes auteurs, la fragilisation serait principalement le résultat de coupures de chaînes générées par les phénomènes de thermo- et photo-oxydation.

Ainsi, dans les paragraphes suivants, nous allons d'abord nous intéresser aux variations de composition chimique du PE au cours de vieillissements accélérés thermique et photochimique, et du vieillissement naturel. Ensuite, nous nous intéresserons aux conséquences des modifications de la structure moléculaire aux échelles supérieures (macromoléculaire, morphologique et macroscopique).

### 2.2.1. Schéma standard d'oxydation

Le premier schéma mécanistique développé pour expliquer la dégradation oxydative a été proposé en 1946 par Bolland and Gee [55] [56]. D'après ces auteurs, le mécanisme de vieillissement thermique de l'éthyl linoléate à 25°C [57] se composerait des trois étapes suivantes :

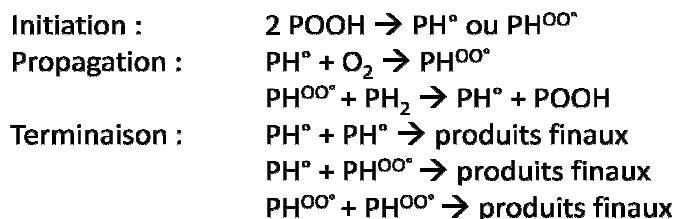


Figure 20 : Schéma de thermo-oxydation de l'éthyl linoléate d'après Bolland et Gee [57]

où  $\text{POOH}$  = hydroperoxyde,  $\text{PH}^\circ$  = radical alkyl,  $\text{PH}^{\text{OO}\circ}$  = radical peroxy,  $\text{PH}_2$  = site oxydable.

Bien que destiné à décrire, au départ, la dégradation oxydante du caoutchouc naturel, le mécanisme proposé par Bolland fut transposé avec succès aux cas des polymères hydrocarburés saturés [58]. Faisant l'objet d'un large consensus, il est rapidement devenu le schéma « standard » d'oxydation [23].

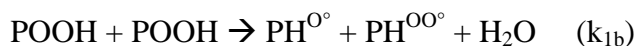
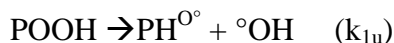
## 2.2.2. Vieillessement thermique

### 2.2.2.1. Mécanisme de thermo-oxydation

#### 2.2.2.1.1. Amorçage par thermolyse des hydroperoxydes

Dans le cas de la thermo-oxydation, de nombreux auteurs s'accordent sur le fait que les hydroperoxydes sont les principaux amorceurs de l'oxydation [59] [60] [61] [62]. D'après Achimsky [23], cet amorçage par thermolyse des hydroperoxydes s'expliquerait par la faible énergie de la liaison O-O ( $E_d = 176 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , [63]) en comparaison de celle de la liaison C-C (valeur moyenne  $E_d = 340 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , [64]).

Dans l'optique d'identifier le mécanisme de thermo-oxydation, d'après différents auteurs [61] [65] [66] la connaissance du mode de décomposition de ces amorceurs apparaît primordiale. Deux modes de décomposition des hydroperoxydes sont possibles [61] [65] [66]: la décomposition unimoléculaire ( $k_{1u}$ ) et bimoléculaire ( $k_{1b}$ ).



Tüdos *et al.* [67] ont étudié la dégradation thermique de films minces de 30 $\mu$ m d'épaisseur à 160°C dans l'air. Par spectroscopie IR et chromatographie en phase gaz, ces auteurs ont pu suivre l'évolution de la composition chimique du PE et identifier les principaux produits volatils formés : éthylène, acétaldéhyde, acétone, butyraldéhyde et 2-butone. A partir de ces observations, Tüdos *et al.* [67] ont suggéré un mécanisme de thermo-oxydation du PE basé sur la décomposition des hydroperoxydes selon un mode unimoléculaire (Figure I-14). D'autres auteurs suggèrent aussi une décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes en phase liquide [68] [69] [70].

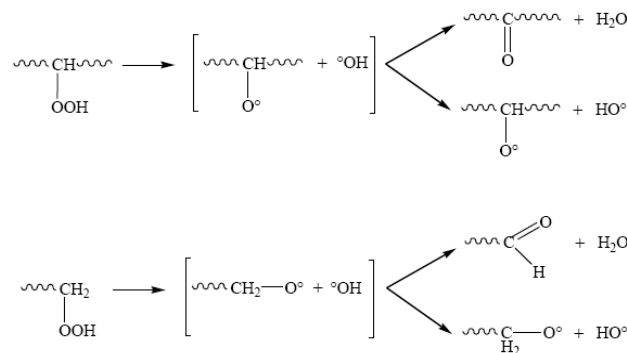


Figure I-14 : Décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes dans le PE. [67].

De leur côté, Iring *et al.* [62] ont étudié la stabilité d'hydroperoxydes modèles dans l'argon entre 100°C et 130°C. Par dosage iodométrique, ils ont pu mettre en évidence, comme le montre la Figure I-15, que:

- La vitesse de décomposition diminue avec le temps d'exposition.
- Le logarithme des variations de la concentration en hydroperoxydes n'est pas linéaire avec le temps.

De ces observations, ces auteurs concluent que la décomposition des hydroperoxydes dans le PE ne pourrait pas être décrite par un simple processus de décomposition unimoléculaire, comme indiqué par Tüdos *et al.* [67]. Il faudrait aussi prendre en compte la décomposition bimoléculaire.

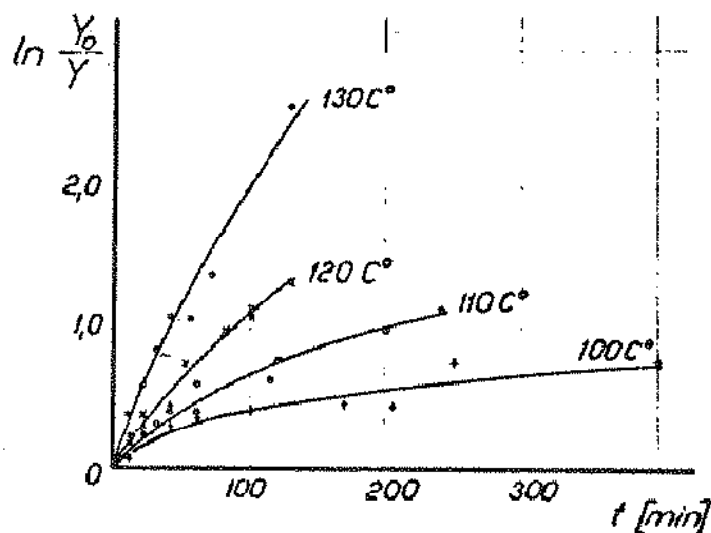


Figure I-15 : Variation de la grandeur  $\ln(Y_0/Y)$  en fonction du temps d'exposition sous argon entre  $100^\circ\text{C}$  et  $130^\circ\text{C}$ ,  $Y_0$  et  $Y$  étant les concentrations en hydroperoxydes au temps  $t=0$  et  $t>0$  respectivement. [62]

De plus, Achimsky rapporte que l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel de la décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes seraient plus faibles que ceux de la décomposition unimoléculaire ( $E_u - E_b \approx 60 \text{ kJ/mol}$  [71]). Ainsi, cet auteur prétend que la décomposition unimoléculaire prédominerait à haute température et, qu'en dessous d'une valeur critique  $T_c$  (qui resterait à déterminer), la décomposition bimoléculaire deviendrait à son tour prépondérante (Figure I-16) [23].

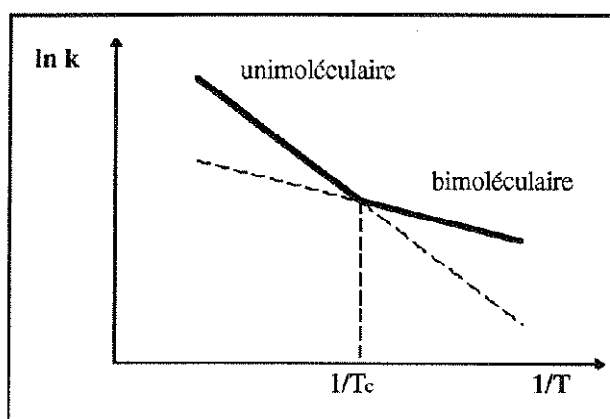


Figure I-16 : Influence de la température sur la compétition entre les décompositions unimoléculaire et bimoléculaire des POOH ( $T$  étant la température et  $k$  la constante de vitesse apparente de décomposition des hydroperoxydes) [23]

Colin *et al.* [71] ont tenté de déterminer la polymolécularité de l'amorçage par analyse cinétique:



avec, pour une décomposition unimoléculaire :  $\delta = 1$ ,  $\alpha = 2$ ,  $\beta = 0$  et  $k_1 = k_{1u}$   
 et, pour une décomposition bimoléculaire :  $\delta = 2$ ,  $\alpha = 1$ ,  $\beta = 1$ , et  $k_1 = k_{1b}$

Les vitesses des deux modes de décomposition des hydroperoxydes s'écrivent :

$$v_{1u} = k_{1u} [\text{POOH}] \rightarrow \text{cas unimoléculaire} \quad (\text{Eq. I-12})$$

$$v_{1b} = k_{1b} [\text{POOH}]^2 \rightarrow \text{cas bimoléculaire} \quad (\text{Eq. I-13})$$

En établissant une égalité entre ces deux expressions, ils ont défini une concentration critique en hydroperoxydes  $[\text{POOH}]_c = k_{1u} / k_{1b}$  telle que :

- Si la concentration initiale en hydroperoxydes  $[\text{POOH}]_0$  est inférieure à la valeur critique  $[\text{POOH}]_c$ , le mode unimoléculaire prédomine au début de l'exposition. Cependant, dès que leur concentration devient supérieure à cette valeur critique, leur décomposition devient bimoléculaire.
- Si  $[\text{POOH}]_0$  est supérieure à  $[\text{POOH}]_c$ , alors l'initiation est bimoléculaire pendant toute la durée de l'exposition.

Comme les constantes de vitesse obéissent la loi d'Arrhenius, ils ont exprimé la concentration critique de la manière suivante :

$$[\text{POOH}]_c = A \exp\left(-\frac{E_u - E_b}{RT}\right) \quad (\text{Eq. I-14})$$

où, A est un facteur pré-exponentiel, et  $E_u$  et  $E_b$  sont les énergies d'activation respectives des constantes de vitesse  $k_{1u}$  et  $k_{1b}$ .



Connaissant la différence des énergies d'activation ( $E_a - E_b = 60$  kJ/mol), d'après ces mêmes auteurs, la concentration critique en hydroperoxydes serait une fonction croissante de la température et la décomposition des hydroperoxydes à température ambiante se déroulerait donc préférentiellement selon le mécanisme bimoléculaire.

### 2.2.2.1.2. L'étape de propagation

Selon de nombreux auteurs [61] [57] [72], l'étape de propagation se déroulerait en deux étapes ; d'une part la réaction d'addition de l'oxygène sur un radical alkyl, et d'autre part, l'arrachement d'un hydrogène labile par un radical peroxy entraînant la formation d'un nouveau radical alkyl et d'un hydroperoxyde. Kamiya et Niki [61] affirment que la constante de vitesse de la réaction entre l'oxygène et la plupart des radicaux alkyl ( $k_2$ ) serait de l'ordre de  $10^9$  mol.l<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, soit approximativement du même ordre de grandeur que la constante de vitesse de réaction entre deux radicaux alkyl. La réaction d'arrachement d'un hydrogène par un radical peroxy est considérée, par ces auteurs, comme étant la réaction limitante de l'auto-oxydation [61]. En comparant la vitesse de réaction  $k_3$ , rapportée dans la littérature pour différents polymères, Kamiya et Niki [61] suggèrent que cette vitesse dépendrait principalement de la stabilité de l'hydrogène labile ( $k_3$  hydrogène primaire <  $k_3$  hydrogène secondaire <  $k_3$  hydrogène tertiaire), de l'encombrement stérique, des effets de polarité et enfin du solvant (dans le cas d'une réaction d'oxydation en solution).



### 2.2.2.1.3. L'étape de terminaison

Enfin, concernant l'étape de terminaison, selon l'étude menée par Bolland sur la dégradation thermique des éthyl linoléates à 25°C [57], les réactions de terminaison seraient de trois types :



En excès d'oxygène, cas généralement suggéré par Gijzman et Sampers pour les polyéthylènes [73], les radicaux alkyls réagiraient de manière très rapide avec l'oxygène [61]. De ce fait, selon Achimsky, la terminaison entre deux radicaux peroxydes apparaîtrait comme prédominante [23]. D'après ce même auteur, l'acte de terminaison ne se composerait pas d'un seul acte élémentaire. L'ensemble des réactions de combinaisons possibles sont présentées sur la Figure I-17.

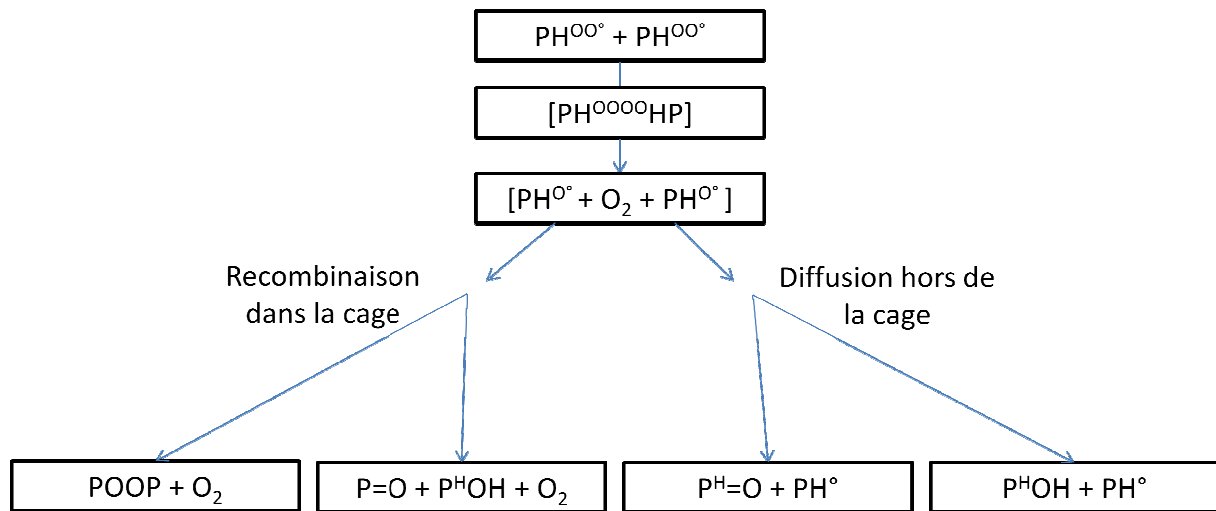


Figure I-17 : Réactions possibles entre deux radicaux peroxydes [23].

Selon Benson [63], les peroxydes (POOP), formés par recombinaison dans la cage, ont une liaison de dissociation de faible énergie (de l'ordre de  $156 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). De ce fait, ils seraient considérés comme moins stables que les hydroperoxydes dont l'énergie de liaison avoisine les  $176 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [63]. Achimsky [23] en déduit que les POOP pourraient ainsi être susceptibles de se décomposer tout comme les hydroperoxydes et, de ce fait, participer à la création de nouveaux radicaux.

Dans sa forme la plus simple, en excès d'oxygène, le schéma standard se résume à 4 actes élémentaires [71] :

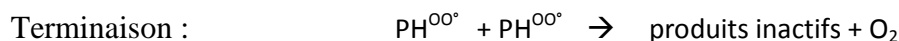
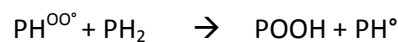
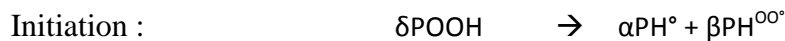


Figure I-18 : Schéma mécanistique en boucle fermée de thermo-oxydation d'un polymère hydrocarboné saturé en excès d'oxygène [31].

D'après Colin *et al.* [71], entre 90°C et 200°C, la résolution du système d'équation suivant permettrait de simuler correctement les courbes cinétiques d'absorption d'oxygène (Figure I-19).

$$\begin{aligned}\frac{d[PH^\circ]}{dt} &= 2k_{1a}[POOH] + k_{1b}[POOH]^2 - k_2[O_2][PH^\circ] + k_3[PH][PH^{oo^\circ}] \\ \frac{d[PH^{oo^\circ}]}{dt} &= k_{1b}[POOH]^2 + k_2[O_2][PH^\circ] - k_3[PH_2][PH^{oo^\circ}] - 2k_6[PH^{oo^\circ}]^2 \\ \frac{d[POOH]}{dt} &= -k_{1a}[POOH] - 2k_{1b}[POOH]^2 + k_3[PH_2][PH^{oo^\circ}] \\ \frac{d[O_2]}{dt} &= k_2[O_2][PH^\circ] - k_6[PH^{oo^\circ}]^2\end{aligned}$$

D'autre part, Hawkins [74] s'est intéressé à l'oxydation du polyéthylène à 140°C. Il a ainsi analysé par des mesures manométriques (mesures de pression), l'évolution de la quantité d'oxygène absorbée, et par spectroscopie infrarouge, la quantité de groupements peroxydes formés sans toutefois préciser la bande d'absorption suivie. Les résultats obtenus semblent indiquer que la quantité en POOP ou POOH augmente pour atteindre un maximum au bout des 4 à 5 premières heures avant de diminuer. De son côté, l'évolution de la quantité d'oxygène absorbée présente un temps d'induction avant l'apparition d'une auto-accélération. Hawkins [74] conclut que, dans la période d'induction, la vitesse d'oxydation  $r_s$  reste très faible, et lorsque la concentration en hydroperoxydes atteint une valeur maximale, l'oxydation s'auto-accélère pour atteindre un état d'équilibre défini par une vitesse maximale  $r_s$  (Figure I-19). D'après Colin *et al.* [71], dans le cas d'une exposition à haute température (typiquement  $T > 150^\circ\text{C}$ ), les hydroperoxydes se décomposeraient rapidement selon un mode unimoléculaire et le temps d'induction ( $t_i$ ) avant que l'oxydation s'auto-accélère serait significativement réduit en comparaison du cas bimoléculaire (Figure I-19). Ces auteurs ajoutent, cependant, que même si le mode de décomposition initial des hydroperoxydes apparaîtrait majoritairement unimoléculaire à haute température ( $T > 150^\circ\text{C}$ ), au bout d'un certain temps d'exposition, les hydroperoxydes s'accumuleraient et finiraient par se décomposer majoritairement selon un mode bimoléculaire à plus long terme.

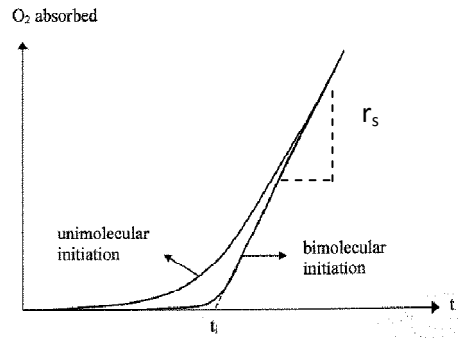


Figure I-19 : Comparaison des courbes cinétiques d'absorption d'oxygène déterminées à partir du mécanisme en boucle fermée dans le cas d'une initiation unimoléculaire et bimoléculaire. [71].

#### 2.2.2.2. Influence de la température sur le temps d'induction et la vitesse maximale d'oxydation.

Colin *et al.* [71], se sont intéressés à l'influence de la température sur le temps d'induction et la vitesse d'oxydation. Ainsi, en s'appuyant sur des données de la littérature concernant le vieillissement thermique entre 90°C et 200°C du polyéthylène non stabilisé, ils ont observé un comportement quasi-universel de la thermo-oxydation du PE dans cette gamme de température (Figure I-20). Ainsi, ils ont montré qu'indépendamment du taux de branchement, du taux cristallinité ou d'autres irrégularités structurales, le temps d'induction d'oxydation et la vitesse maximale d'oxydation, à l'état stationnaire, sembleraient obéir à la loi d'Arrhénius. Khelidj *et al.* [26] ont étendu cette même étude sur une gamme de température comprise entre 40°C et 220°C. Ces auteurs mettent en évidence une discontinuité du graphe d'Arrhénius vers 80°C (Figures I-20 et I-21) qu'ils ont attribué à la compétition entre les réactions bimoléculaires de recombinaison dans la cage et de diffusion hors de la cage des  $\text{PH}^{\text{O}}$  (Figure I-17).

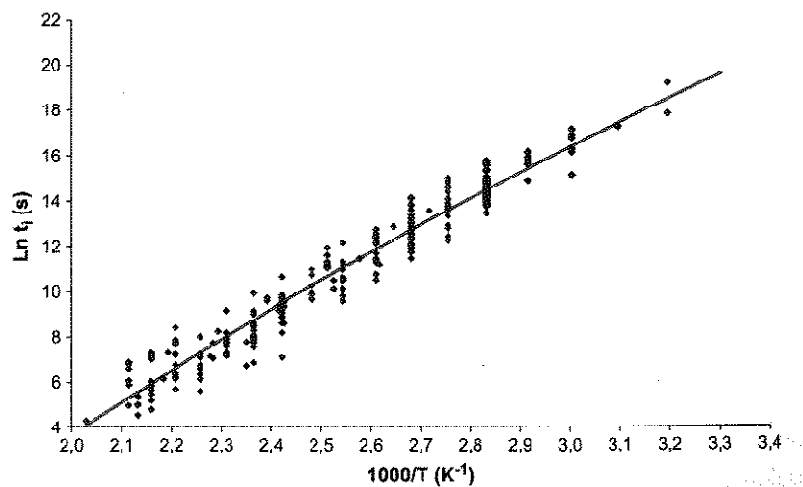


Figure I-20 : Graphe d'Arrhénius du temps d'induction  $t_i$  en excès d'oxygène [26].

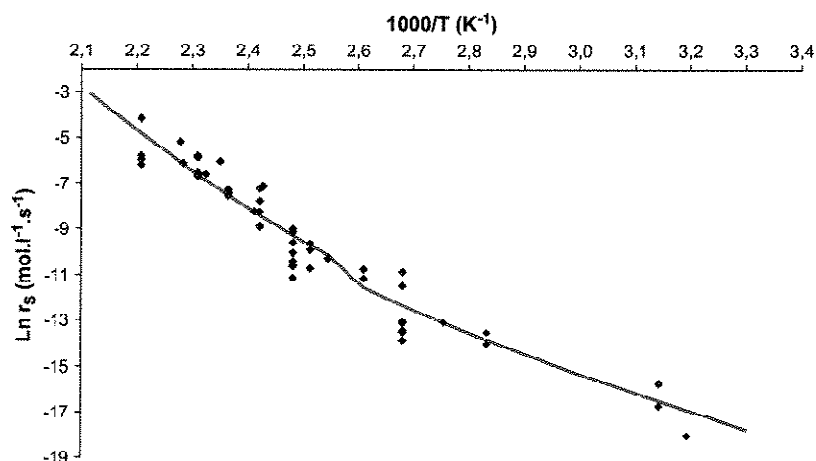


Figure I-21 : Graphe d'Arrhénius de la vitesse maximale d'oxydation stationnaire  $r_s$  en excès d'oxygène [26].

### 2.2.2.3. Les différents produits de dégradation

D'autres auteurs se sont intéressés à la nature des différents produits formés lors de l'oxydation. Gugumus [75] a, par exemple, étudié, par spectroscopie IR, l'oxydation de films de PEhd de 500 $\mu$ m d'épaisseur exposés dans l'air à 80°C. Il a observé deux principales modifications du spectre infrarouge (Figure I-22):

- L'apparition d'un massif vers 1715  $\text{cm}^{-1}$  attribué aux carbonyles,
- L'apparition de deux pics situés à 3550  $\text{cm}^{-1}$  et 3410  $\text{cm}^{-1}$  attribués respectivement aux hydroperoxydes libres et liés.

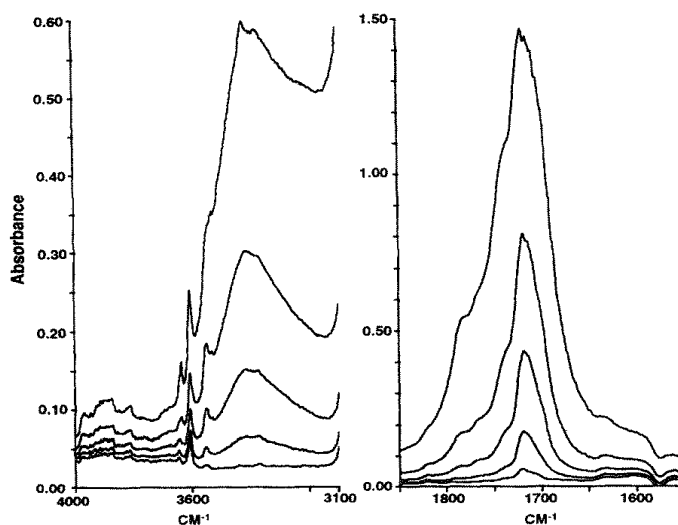


Figure I-22 : Principales variations des spectres IR de films de PEhd (de 500 $\mu$ m d'épaisseur) exposés à 80°C dans l'air. Temps d'exposition : 1638, 2066, 2259 et 2598 heures [75].

D'autre part, Zanetti *et al.* [76] révèlent, par analyse IR de plaques de PE dégradées dans l'air entre 200°C et 500°C, que le massif des carbonyles serait constitué de la superposition de plusieurs pics liés aux lactones (1778 cm<sup>-1</sup>), esters (1770-1740 cm<sup>-1</sup>), cétones saturées et insaturées (1718 cm<sup>-1</sup> et 1698 cm<sup>-1</sup>) ainsi qu'aux acides carboxyliques (1710 cm<sup>-1</sup>). D'autres auteurs ont montré, par analyse IR et chemiluminescence, la présence d'aldéhydes [77] [59]. Néanmoins, selon les résultats d'Iring *et al.* [72] sur un PE exposé entre 130°C et 170°C dans l'air, les aldéhydes réagiraient très vite en présence d'oxygène et leur concentration resterait trop faible pour être détectée. De plus, selon Adams [78], l'oxydation des aldéhydes mènerait majoritairement à la formation d'acides carboxyliques selon le mécanisme suivant (Figure I-23):

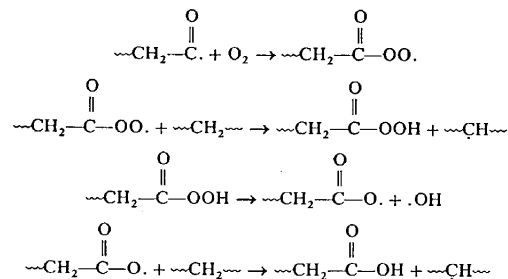


Figure I-23 : Mécanistique de formation des acides carboxyliques d'après Adams [65]

En plus de l'oxydation des aldéhydes, Lacoste *et al.* [79] attribuent la formation des acides à l'attaque d'un hydroperoxyde par un radical alkyl ou peroxy. Un autre mécanisme a été mis en avant par Iring *et al.* [72]. Ce dernier est basé sur l'isomérisation des radicaux peroxy, néanmoins le manque d'étapes intermédiaires dans le schéma mécanistique proposé ne nous permet pas de juger de la pertinence de ce dernier.

Enfin, Costa *et al.* [80] imaginent d'autres voies réactionnelles des aldéhydes. D'après ces auteurs, un aldéhyde réagirait préférentiellement avec un radical alkyl et une molécule de dioxygène pour former un peracide.

Concernant les  $\gamma$ -lactones, Iring *et al.* [72] ont proposé un mécanisme de formation dérivant du schéma précédent proposé par Adams [78] (Figure I-24):



Des études menées sur les polyoléfines par luminescence ont permis d'élargir le champ de connaissances sur l'absorption des molécules, et de ce fait, sur les mécanismes de photo-oxydation. Charlesby et Partridge [86] ont été les premiers à rapporter l'émission phosphorescente de polyoléfines contenant des impuretés carbonyles. Par la suite, Charlesby et Boustead [87] ont identifié d'autres phosphorescences liées, cette fois, à la présence d'acide benzoïque au sein de la phase cristalline et d'hydrocarbure aromatique dans la phase amorphe du polyéthylène. Allen *et al.* [88] se sont intéressés à la phosphorescence des espèces formées pendant les processus de thermo- et photo-oxydation des polyoléfines commerciales. Ils ont observé la présence d'espèces possédant une longueur d'onde d'excitation supérieure à 290 nm. Ces auteurs attribuent cette phosphorescence aux cétones et aldéhydes qui, selon eux, seraient les principaux amorces de la photo-oxydation [88].

De plus, comme le rapportent de nombreux auteurs [82] [84] [89] [90], les hydroperoxydes sont extrêmement photolabiles. Ils peuvent donc absorber les rayonnements UV et ainsi amorcer la photo-oxydation. Enfin, Carlsson et Wiles [91] listent d'autres amorçages possibles de la photo-oxydation résultant d'un transfert de charge complexe et dues à la présence de résidus catalytiques ou encore d'ozone.

Dans la suite de ce paragraphe dédié à la description des mécanismes de photo-oxydation, nous nous focaliserons sur les réactions d'amorçage par photolyse des cétones et des hydroperoxydes avant d'aborder l'influence de différents paramètres pouvant gouverner la vitesse de photo-oxydation.

#### 2.2.3.1.1. Amorçage par photolyse des groupes carbonyles :

D'après de nombreux auteurs [82] [89] [91] [92] l'amorçage de la photo-oxydation résulterait de la photolyse des cétones selon deux réactions : Norrish I et II.

- Norrish I : Cette réaction, serait due au fait que les cétones accèderaient à un état excité sous l'effet de l'absorption d'un photon, ce qui entraînerait la formation de deux radicaux alkyls selon le mécanisme suivant :

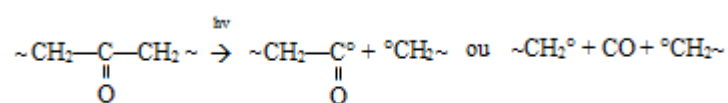


Figure I-25 : Photolyse des cétones selon Norrish I [82].



## Chapitre I

- **Norrish II :** Cette réaction apparaîtrait seulement dans le cas où les cétones possèderaient un atome d'hydrogène sur le carbone situé en  $\gamma$ . Elle s'effectuerait par l'intermédiaire d'un cycle à six atomes et entraînerait la formation d'un groupement insaturé et d'un groupe énolique. L'énol se recombinerait ensuite rapidement en cétone.

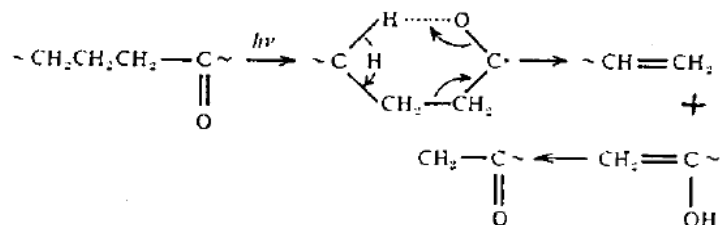


Figure I-26 : Photolyse des cétones selon Norrish II [82].

D'autres auteurs [93] [94] [95] proposent l'existence d'une troisième réaction proche de la réaction de Norrish I :

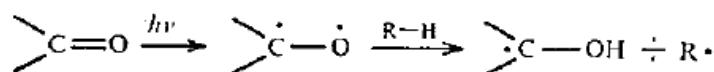


Figure I-27 : Photolyse des cétones suivant une réaction proche de Norrish I [82].

Enfin, Trozzolo et Winslow [96] suggèrent que la photo-oxydation des polyoléfines résulterait d'une réaction selon Norrish II indirecte. Selon eux, la décomposition des cétones selon Norrish II serait suivie par la réaction du groupe insaturé avec un singulet d'oxygène excité (Figure I-28). Néanmoins, les travaux de Mill *et al.* [97], ainsi que de Breck *et al.* [98], mettant en présence des polyoléfines insaturées et des singulets d'oxygène excités n'ont pas révélé de formation d'hydroperoxydes.

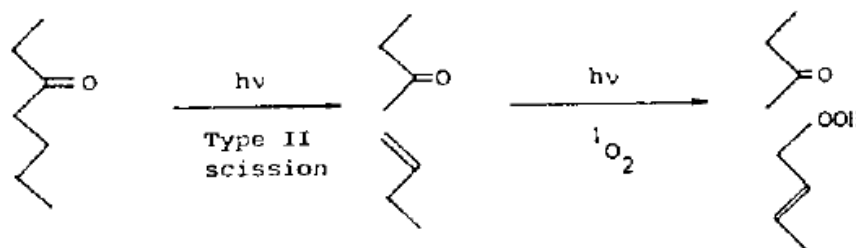


Figure I-28 : Décomposition des cétones selon Norrish II et formation des hydroperoxydes par un singulet d'oxygène. [111]



D'après Rabek [100], les polymères peuvent absorber dans le domaine UV et subir des coupures de chaînes résultant de réactions photochimiques. En photochimie, le rendement quantique  $\Phi$  correspond à la fraction de molécules excitées par un photon UV et donnant lieu à une réaction photochimique :

Soit :  $A + h\nu \rightarrow$  produits

Alors,  $\phi = -\frac{d[A]}{dt} / I_{abs}$ .

avec, A une espèce absorbant dans le domaine des UV et  $I_{abs}$  l'intensité lumineuse absorbée.

Carlsson et Wiles [89] ont déterminé, par spectroscopie IR, le rendement quantique de cétones modèles:

$$\ln\left(\frac{(OD)_t^{1718}}{(OD)_0^{1718}}\right) = -2,303 \times \Phi \times \frac{l \times t}{V} \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{\lambda} \epsilon_{\lambda} \quad (\text{Eq. I-15})$$

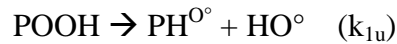
où OD est la densité optique des cétones (à  $1718 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont des longueurs d'onde délimitant de domaine spectral étudié, l et V sont respectivement l'épaisseur et le volume de l'échantillon,  $I_{\lambda}$  est l'intensité incidente et  $\epsilon_{\lambda}$  l'absorptivité molaire des cétones.

Selon ces auteurs, quand les cétones sont situées en milieu de chaînes (cas A de la Figure I-29), les rendements quantiques selon Norrish I et Norrish II seraient de 0,07 et 0,01 respectivement. Quand les cétones sont situées en bout de chaînes, ces rendements sont évalués respectivement à 0,013 et 0,08. Hartley et Guillet [101] prédisent, pour la photolyse de copolymère éthylène-monoxyde de carbone à  $25^{\circ}\text{C}$ , des rendements quantiques de 0,003 et 0,025 pour les réactions Norrish I et II respectivement. Enfin, Geuskens et David [102] affirment que le rendement quantique de la réaction Norrish I ne serait que de 0,002 en solution à température ambiante dans le cas d'un copolymère éthylène-monoxyde de carbone. Ils ajoutent que ce rendement devrait être encore plus faible à l'état solide puisqu'il faudrait tenir compte de la possible recombinaison des radicaux alkyles dans la cage.

Ainsi, la photolyse des cétones semble s'expliquer préférentiellement par des réactions de Norrish I et II. Toutefois, la prédominance de ces réactions l'une sur l'autre ou leur rendement quantique respectif restent mal définis.

### 2.2.3.1.2. Amorçage par photolyse des hydroperoxydes

Selon de nombreux auteurs [103] [104] [105], les cétones ne seraient pas les seules espèces à pouvoir amorcer la photo-oxydation. Les hydroperoxydes, possédant une liaison O-O de seulement 176 kJ mol<sup>-1</sup> [63], seraient plus ou moins photosensibles selon leur structure et, pourraient ainsi donner lieu à des réactions de photolyse :



Mellor *et al.* [106] ont observé, par analyse infrarouge, que les photo-dégradations les plus rapides se passaient sans modification significative de la concentration en carbonyles. Cependant, en se basant sur ces observations, ils en ont conclu que les hydroperoxydes formés pendant la mise en forme des polyoléfines seraient les principaux précurseurs des espèces carbonyle.

Geuskens et David [102] ajoutent que la production en hydroperoxydes serait 10 fois plus importante que celle des carbonyles pendant la mise en forme du PE à 165°C. Ces hydroperoxydes, seraient extrêmement photosensibles et auraient la capacité de se décomposer avec un rendement quantique proche de l'unité. De plus, ces mêmes auteurs affirment que le coefficient d'absorptivité molaire des POOH serait de 0,31 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> dans le domaine UV. En comparaison, les groupes carbonyles possèderaient un coefficient d'absorptivité molaire de 30 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> vers 300nm. Ainsi, même avec une concentration 10 fois inférieure, les carbonyles seraient les espèces les plus absorbantes. Néanmoins, selon Trozzolo et Winslow [96], de possibles transferts d'énergie des carbonyles vers les hydroperoxydes favoriseraient la décomposition des hydroperoxydes voisins des carbonyles par rapport à celle des hydroperoxydes isolés [96].

### 2.2.3.2. Les différents produits de photo-oxydation

Les produits formés pendant la photo-oxydation du PE semblent peu différer de ceux observés en thermo-oxydation. Gulmine *et al.* [107] ont observé, par analyse IR de PE photo-oxydés en enceinte de type Weather-Ometer (WOM) et QUV, l'apparition de pics à 1780 cm<sup>-1</sup>, 1733 cm<sup>-1</sup>, 1714 cm<sup>-1</sup> et 1700 cm<sup>-1</sup>. Ils attribuent ces pics à la présence de  $\gamma$ -lactones, d'esters, de cétones et d'acides carboxyliques respectivement.

De plus, outre les carbonyles, de nombreux auteurs mettent en évidence, par analyse IR de PE photo-oxydés, la présence de groupements insaturés [79] [80] [108].

A titre d'exemple, Lacoste et Carlsson [79] précisent, dans le cas de films de PEbd linéaire, que les insaturations seraient constituées principalement de vinyles ( $995$  et  $909\text{ cm}^{-1}$ ), vinylènes ( $965\text{ cm}^{-1}$ ) et vinylidènes ( $888\text{ cm}^{-1}$ ) (Figure I-30).

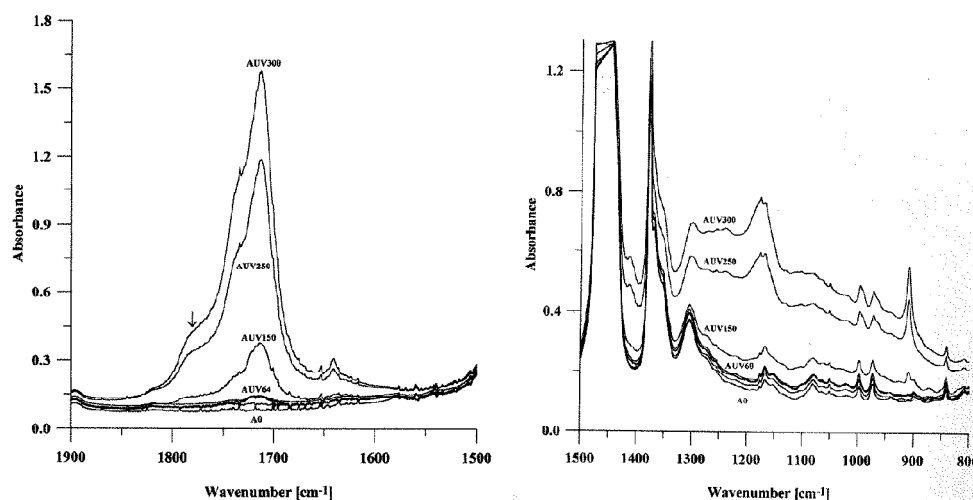


Figure I-30 : Principales modifications des spectres IR dans le cas de films de PEbd (de  $130\mu\text{m}$  d'épaisseur) exposés en enceinte de type SEPAP (I non mentionnée et  $T=60^\circ\text{C}$ ) : temps d'exposition : 0, 64, 150, 250, 300 heures. [79]

Après avoir vu les principaux produits de dégradation formés sous rayonnement UV, nous poursuivrons par les principaux facteurs influençant la cinétique de photo-oxydation : la température, la longueur d'onde et l'intensité du rayonnement UV.

### 2.2.3.3. Influence de la température sur la cinétique de photo-oxydation.

Comme dans le cas de la thermo-oxydation, Audouin *et al.* [31] ont suggéré, dans le cas de films minces de PP photo-oxydés, que la température aurait une influence sur le temps d'induction à l'oxydation et sur la vitesse de formation des carbonyles. Comme l'illustre la Figure I-31 (b), le temps d'induction à l'oxydation diminuerait et la vitesse maximale d'oxydation augmenterait avec la température. Néanmoins, ces mêmes auteurs affirment que, contrairement à ce que l'on peut observer en thermo-oxydation, la vitesse maximale de photo-oxydation et le temps d'induction à l'oxydation ne suivraient pas une loi d'Arrhénius. Cela pourrait provenir du fait qu'en photo-oxydation, l'amorçage ne résulterait pas seulement de la photolyse des hydroperoxydes mais aussi de leur thermolyse.

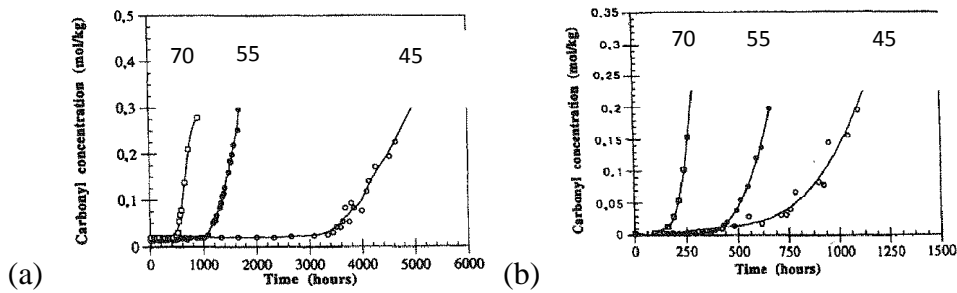


Figure I-31 : Variation de la concentration en carbonyles en fonction du temps dans le cas de films en PP (a) thermo-oxydés à 40, 55 et 70°C et (b) photo-oxydés sous lampe fluorescente de 40W à 40, 55 et 70°C dans l'air [31]

#### 2.2.3.4. Influence de l'intensité sur la cinétique de photo-oxydation.

Afin d'étudier l'influence de l'intensité du rayonnement UV sur la vitesse d'oxydation, Gulmine *et al.* [107] se sont intéressés à la dégradation photochimique de trois types de PE (PEbd linéaire, PEbd et PEhd) à différentes intensités. Par analyse IR, ils ont mis en évidence que l'intensité avait un effet sur le temps d'induction à l'oxydation et sur la vitesse de formation des carbonyles. Ainsi, ils ont observé qu'une augmentation de l'intensité de  $0,35\text{W/m}^2$  à  $0,60\text{W/m}^2$  réduisait le temps d'induction à l'oxydation ( $t_i$ ) d'un facteur 4 et multipliait la vitesse de formation des carbonyles d'un facteur 2 après 800h de vieillissement. Tavarez *et al.* [109] ont réalisé le même type d'étude sur des films de PEbd (Figure I-32). Ils confirment cette tendance sur les carbonyles mais n'observent pas de variation de  $t_i$  avec l'intensité. Phillipart *et al.* [110] ont analysé des films de PP photo-oxydés à différentes intensités sous enceinte UV de type SEPAP 12-24. L'analyse IR leur a permis de confirmer l'influence de l'intensité sur la vitesse de formation des carbonyles et d'estimer que cette dernière serait proportionnelle à  $\sqrt{I}$  à l'état stationnaire.

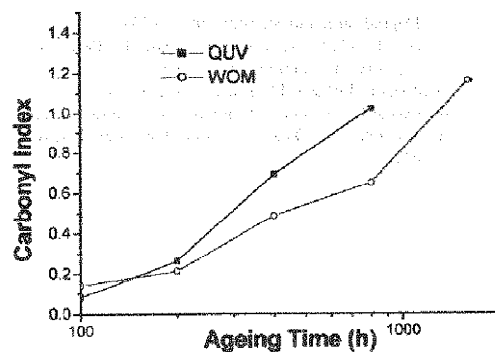


Figure I-32 : Variation de l'indice des carbonyles après vieillissement de films de PEbd en enceinte UV de type WOM ( $0,35\text{W/m}^2$ ) et QUV ( $0,60\text{W/m}^2$ ) dans l'air. [109]

2.2.3.5. Influence de la longueur d'onde sur la cinétique de photo-oxydation

Liu *et al.* [111] se sont intéressés à l'influence des longueurs d'onde du rayonnement UV sur la cinétique de photo-oxydation. Dans cette optique, ils ont suivi, par analyse IR et traction uniaxiale, les variations de composition chimique et des caractéristiques mécaniques après exposition aux UVA (400-315 nm) et UVB (315-280 nm). Ces auteurs observent une diminution de 50% de l'allongement à la rupture après 50h sous UVB et 240h sous UVA. De plus, ils précisent, sans toutefois donner de valeurs, que la formation en carbonyles est plus rapide sous UVB que sous UVA. A partir de ces observations, Liu *et al.* [111] concluent, à durée d'exposition égale, que l'exposition aux UVB conduit à une dégradation plus importante que l'exposition aux UVA.

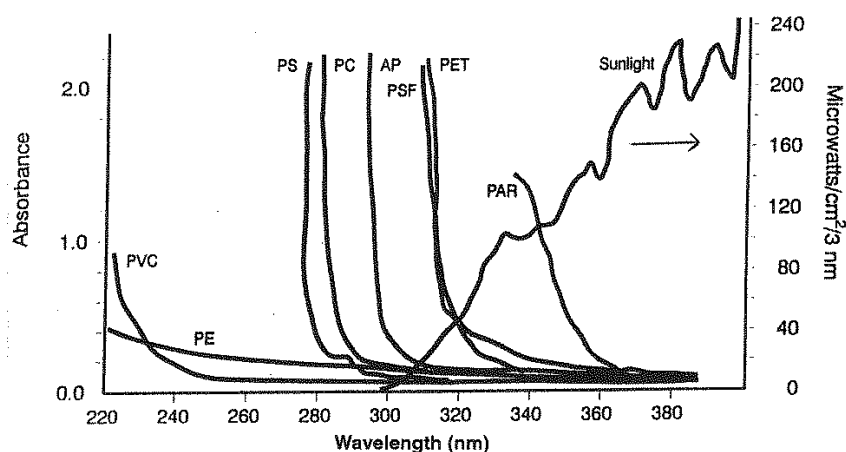


Figure I-33 : Spectre d'absorption UV de films minces de polymère (de 0,05 mm d'épaisseur) dans le cas d'une exposition au spectre solaire (Juillet – 41° latitude) : AP : polyester aromatique ; PAR : polyarylate ; PC : polycarbonate ; PE : polyéthylène ; PET : polyéthylène téréphtalate ; PS : polystyrène ; PSF : polysulfone ; PVC : polychlorure de vinyle [112].

D'autre part, en s'appuyant sur l'absorption de films minces (de 0,05 mm d'épaisseur) dans le domaine des UV, Searle [112] précise que les polymères aliphatiques tels que le polyéthylène, le polypropylène ou le polychlorure de vinyle ne sont pas capables d'absorber les radiations solaires UV arrivant sur terre : c'est-à-dire saturés dans le domaine 400 – 300 nm (Figure I-33). La principale bande d'absorption de ces polymères se situerait, d'après cet auteur, en dessous de 220 nm. Le vieillissement photochimique de ces polymères résulterait de l'absorption des UV par des impuretés ou des produits de thermo-oxydation formés lors de la phase de polymérisation ou de mise en forme. A titre d'exemple, les Figures I-34 et I-35 illustrent les spectres d'absorption de produits d'oxydation tels que les cétones et les peroxydes. Les bandes d'absorption des cétones et des peroxydes seraient respectivement comprises entre 330 et 220 nm et en dessous de 340 nm. Elles seraient donc en partie situées dans le domaine des UV.

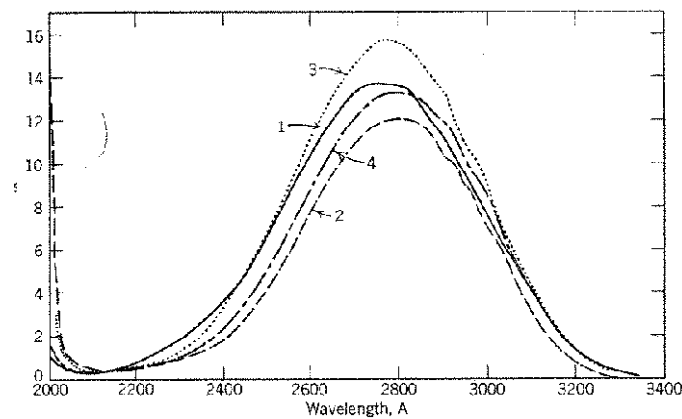


Figure I-34 : Spectre d'absorption de (1) l'acétone, (2) diéthyl cétone, (3) méthyl éthyl cétone, et du (4) méthyl n-butyl cétone à 25°C.

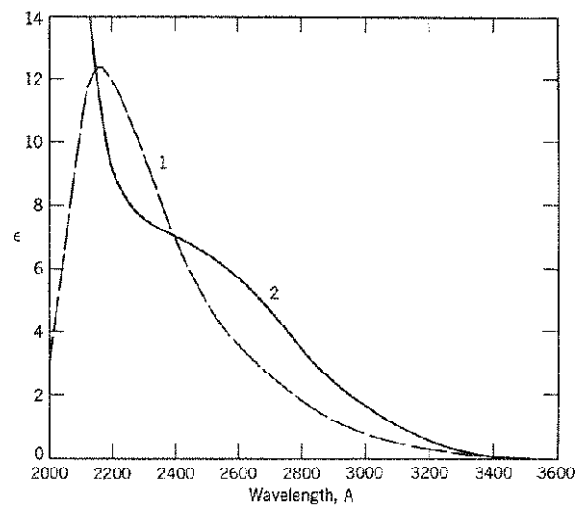


Figure I-35 : Spectre d'absorption du (1) diméthyl peroxyde et du (2) di-ter-butyl peroxyde à 25°C.



Enfin, afin de simuler et d'accélérer le vieillissement naturel, de nombreux auteurs ont eu recours à des enceintes ou chambres UV, constituées de lampes à arc xénon, carbone, mercure ou à fluorescence UVA et UVB [73] [108] [111] [113] [114]. Selon Searle [112], chaque type de lampe à une distribution spectrale unique associant une intensité à chaque longueur d'onde. Les Figures I-36 à I-38 présentent les propriétés d'émission des différentes sources lumineuses utilisées pour des essais de vieillissement accéléré en laboratoire, en comparaison avec les rayonnements solaires réagissant avec la surface de la terre. D'après cet auteur, seule la lampe à arc xénon reproduit convenablement les rayonnements solaires dans le domaine UV et visible. De plus, il ajoute que les mécanismes de dégradation seraient fortement dépendants de la longueur d'onde et de l'intensité des rayonnements incidents. De ce fait, il en conclut qu'une bonne reproduction du spectre solaire par la lampe UV serait indispensable à la reproduction du vieillissement naturel en laboratoire.

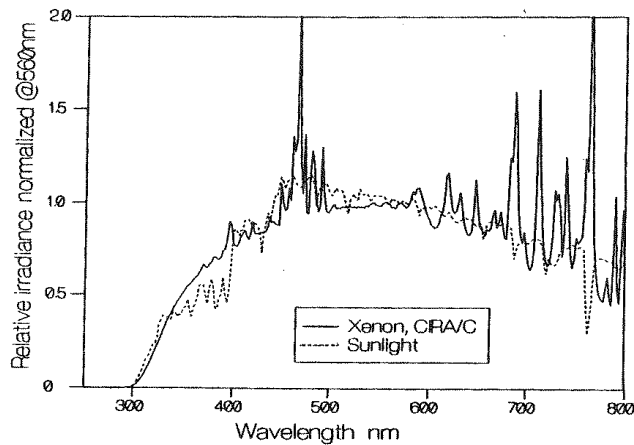


Figure I-36: Distribution de l'énergie spectrale mesurée auprès d'un arc xénon filtré CRA/soda et à midi à Miami [112].

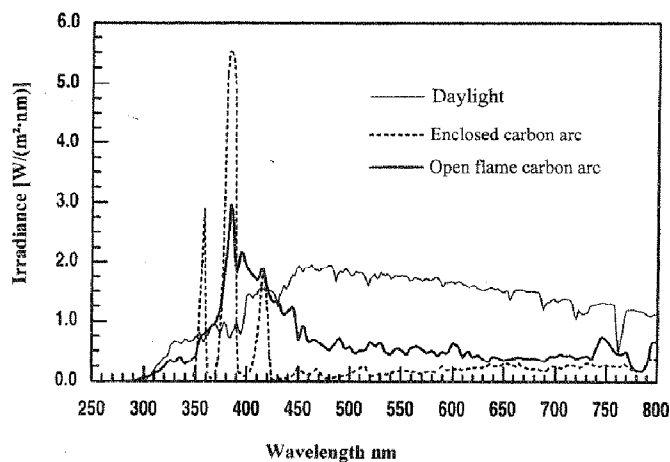


Figure I-37 : Distribution de l'énergie spectrale mesurée auprès d'un arc carbone filtré Corex D et à midi à Miami [112].

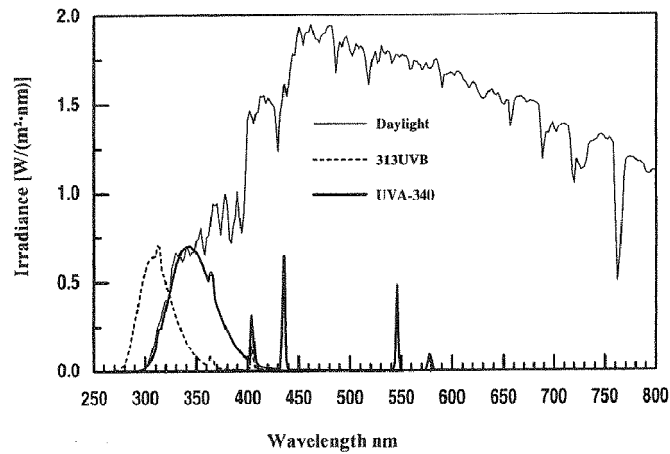


Figure I-38 : Distribution de l'énergie spectrale mesurée auprès de lampe fluorescente UVB-313 et UVA-340 et à midi à Miami [112].

Après s'être intéressé aux mécanismes de thermo- et photo-oxydation, ainsi qu'aux paramètres influençant la cinétique de ces deux phénomènes, nous poursuivrons avec un paragraphe consacré au vieillissement naturel.

#### 2.2.4. Vieillissement naturel

Satoto *et al.* [115] se sont intéressés aux paramètres influençant la cinétique du vieillissement naturel du polyéthylène. L'analyse IR de films de PEhd exposés, pour une part à Tsukuba (Japon) où la température oscille entre 3°C et 25°C au cours de l'année et, pour l'autre part, à Bandung (Indonésie) où la température reste constante à 23°C +/- 2°C, met en évidence une différence en terme de vitesse de formation des carbonyles (Figure I-39). Comme l'illustrent les Figures I-39 et I-41, la vitesse de formation des carbonyles dépendrait de la température. Par contre, selon ces mêmes auteurs, il n'existerait pas de relation simple entre l'intensité du rayonnement solaire et la vitesse de formation des carbonyles (Figure I-40).

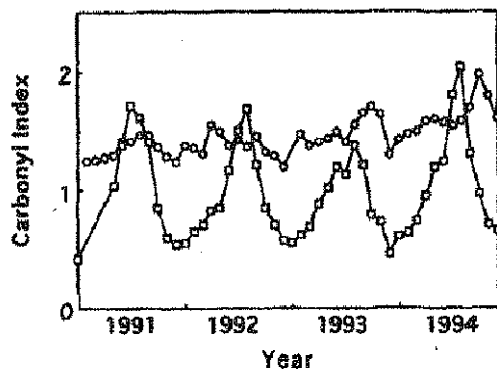


Figure I-39 : Variations de l'indice des carbonyles dans des films de PEhd (de 0,20 mm d'épaisseur) exposés pendant 4 ans à (○) Bandung (Indonésie) et (□) Tsukuba (Japon). [115]

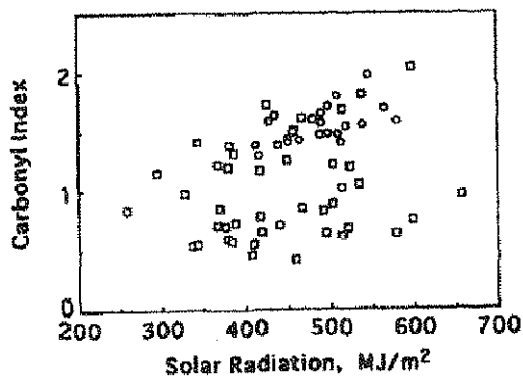


Figure I-40 : Corrélation entre l'indice des carbonyles et l'intensité d'irradiation solaire dans le cas de films de PEhd (de 0.20 mm d'épaisseur) exposés pendant 4 ans à (○) Bandung (Indonésie) et (□) Tsukuba (Japon). [115]

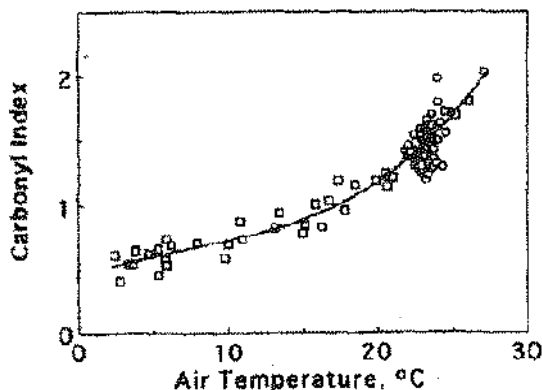


Figure I-41 : Corrélation entre l'indice des carbonyles et la température moyenne mensuelle dans le cas de films de PEhd (de 0.20 mm d'épaisseur) exposés pendant 4 ans à (○) Bandung (Indonésie) et (□) Tsukuba (Japon). [115]

D'autres auteurs se sont intéressés à la validité du vieillissement accéléré en enceinte UV. Tidjani et Arnaud [116] ont, par exemple, étudié par analyse IR, la dégradation de films de PEbd exposés à un vieillissement naturel (Dakar) d'une part, et à un vieillissement accéléré en enceinte UV (SEPAP 12-24), d'autre part. Ils ont observé l'apparition des mêmes bandes d'absorption dans les deux cas. Néanmoins, quantitativement, des différences apparaissent. En effet, ces auteurs mesurent la même vitesse de formation des acides carboxyliques, des alcools et des esters dans les deux cas mais une vitesse de formation des vinyles, des hydroperoxydes et des cétones plus rapide dans le cas du vieillissement accéléré. Ainsi, Tidjani et Arnaud concluent que la vitesse de formation des acides, des esters et des alcools serait indépendante des conditions d'exposition, alors que la vitesse de formation des vinyles, des cétones et des hydroperoxydes en serait dépendante.

Dans cette partie, nous avons rapporté les différents mécanismes de thermo- et photo-oxydation présentés dans la littérature. Il en ressort que, contrairement à la thermo-oxydation, les mécanismes d'amorçage de la photo-oxydation ne sont pas encore clairement établis. De plus, la vitesse de photo-oxydation dépendrait de plusieurs facteurs : la température, l'intensité et de la longueur d'onde du rayonnement UV. Malgré la diversité de ces paramètres, il semblerait ainsi que certaines enceintes UV soient capables de reproduire convenablement le vieillissement naturel. Dans la partie suivante, nous présenterons les principaux stabilisants utilisés pour protéger le PE contre la thermo- et la photo-oxydation.

### **2.3. Stabilisation**

La plupart des polymères nécessite l'utilisation de stabilisants et/ou antioxydants afin d'inhiber les réactions d'oxydation pouvant se produire tout au long de leur cycle de vie [117]. Selon de nombreux auteurs, les deux principales voies de stabilisation seraient, d'une part de capter les radicaux libres afin d'entraver la propagation de l'oxydation et, d'autre part, de décomposer les hydroperoxydes afin de retarder l'amorçage de l'oxydation [8] [118] [119] [120].

### 2.3.1. Décomposeurs d'hydroperoxydes

Concernant les décomposeurs d'hydroperoxydes, il semblerait d'après Zweifel [118], qu'ils soient efficaces et adaptés seulement s'ils ont la capacité de transformer les POOH en espèces non radicalaires et thermiquement stables (c'est-à-dire non réactives). Dans le cas particulier des polymères mis en forme à l'état fondu, cet auteur précise que les composés les plus couramment utilisés pour décomposer les hydroperoxydes sont les phosphites trivalents associés à des antioxydants phénoliques. La Figure I-42 illustre la réaction de réduction d'un hydroperoxyde par un phosphite. De nombreux auteurs précisent que les phosphites peuvent aussi participer à d'autres réactions [15] [118] [120]. En effet, ces derniers pourraient apparaître comme des réducteurs de radicaux alkoxy (Figure I-44) et peroxy (Figure I-43).

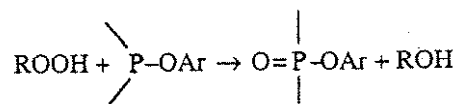


Figure I-42 : Réduction d'un hydroperoxyde par un phosphite. [120]

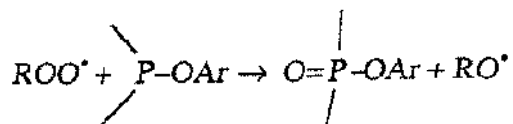


Figure I-43 : Réduction d'un radical peroxy par un phosphite. [120]

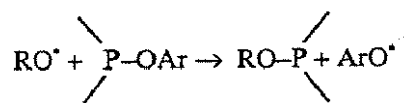


Figure I-44 : Substitution d'un radical alkoxy par un phosphite. [120]

De plus, selon différents auteurs [52] [120], les phosphites pourraient s'hydrolyser (Figure I-45). A titre d'exemple, d'après Zweifel [118], les espèces acides formées par hydrolyse des phosphites pourraient entraîner la corrosion des métaux en contact direct avec le polymère. Cependant, selon Schwetlich et Habicher [120], l'oxydation des phosphites interviendrait, dans la plupart des cas, plus rapidement que l'hydrolyse.

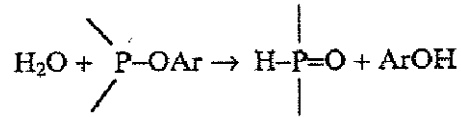
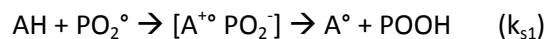


Figure I-45 : Hydrolyse d'un phosphite. [120]

### 2.3.2. Capteurs de radicaux

Outre les décomposeurs d'hydroperoxydes, une autre voie permettant d'inhiber l'oxydation consisterait, selon Zweifel [118], à capturer des radicaux alkyl. Cependant, ce même auteur rapporte que la réaction quasi instantanée de ces radicaux avec l'oxygène rendrait difficile leur capture par un antioxydant. Il fait toutefois remarquer que les radicaux peroxytes, formés par réaction des radicaux alkyl avec le dioxygène, seraient moins réactifs que les radicaux alkyl. Ainsi, l'effet donneur d'hydrogène de certains antioxydants serait en mesure de limiter la propagation de l'oxydation.

Les antioxydants phénoliques seraient, selon Zweifel [118], les plus largement utilisés pour capter les radicaux. Leur réaction avec un radical peroxy s'écrit, d'après Pospisil et Nespurek [8], de la manière suivante :



Selon ce même auteur, les radicaux phénoxy formés seraient stabilisés par isomérisation. Les réactions secondaires entre leurs isomères et les radicaux peroxytes sont résumées sur la Figure I-46.

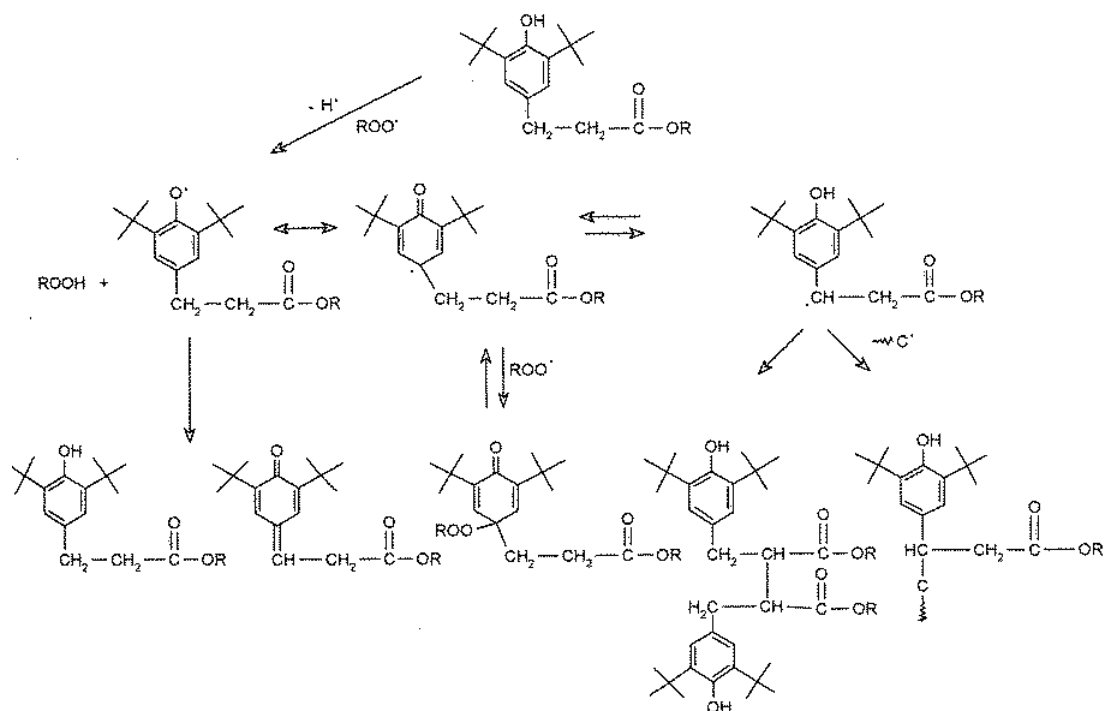


Figure I-46 : Réactions possibles des phénols et leurs sous-produits avec les radicaux peroxydes [118].

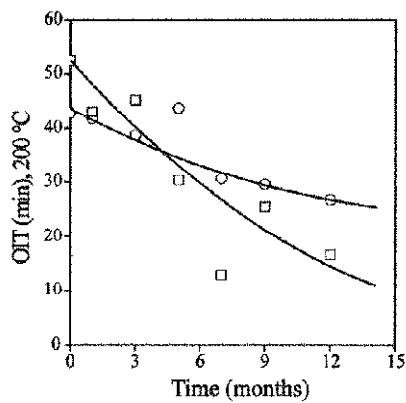


Figure I-47 : Variation de la stabilité résiduelle d'un PEhd stabilisé par l'Irganox 1010 (□) et l'Hostanox O3 (○) au cours du vieillissement dans l'eau à 80°C [121]

Nagy *et al.* [121], quant à eux, ont étudié les pertes en antioxydants de films de PEhd stabilisés par deux types d'antioxydants phénoliques : l'Irganox 1010 et l'Hostanox O3 au cours de leur immersion dans l'eau à 80°C. Le suivi du TIO (Figure I-47), ont permis à ces auteurs de montrer que la perte en antioxydants était plus importante dans le cas de l'Irganox 1010. Pour expliquer cette différence, des tests complémentaires ayant pour objectif de vérifier la stabilité des antioxydants directement placés dans l'eau ont été effectués. Ainsi, par analyse UV ils ont observé une diminution de 80% en 10 jours de l'absorbance des phénols dans le cas de l'Irganox 1010, mais aucune évolution significative dans le cas de l'Hostanox O3. De ces observations Nagy *et al.* [121] suggèrent une hydrolyse de l'Irganox 1010 alors que l'Hostanox O3 resterait stable en milieu aqueux à 80°C. Nagy *et al.* [121] ainsi que Bertholdo et Ciardelli [52] ont proposé des mécanismes d'hydrolyse de l'antioxydant phénolique (Irganox 1010). Dans les deux cas, l'hydrolyse de l'ester serait la réaction la plus probable (Figure I-48).

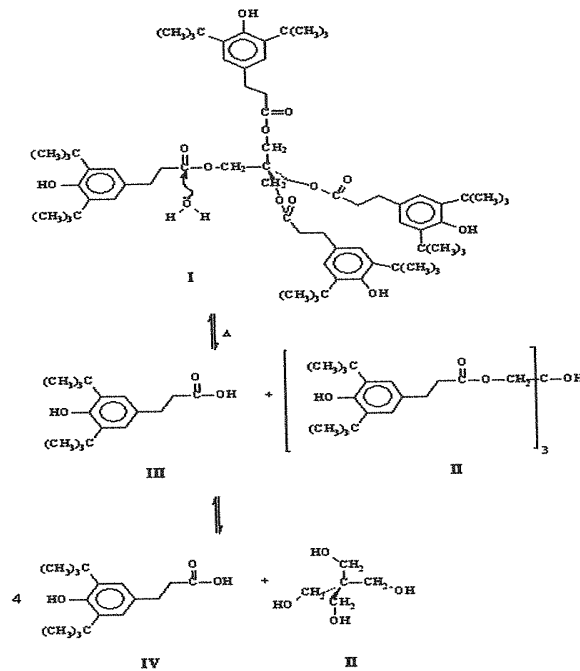


Figure I-48 : Hydrolyse des fonctions ester de l'Irganox 1010 d'après Bertholdo et Ciardelli. [52]

Ainsi, comme nous venons de le voir, la stabilisation des polyoléfines passe principalement par deux voies : la décomposition des hydroperoxydes par voie non radicalaire et la capture des radicaux. Cependant, il est à noter que les antioxydants ne réagissent pas seulement avec les produits de dégradation. En effet, certains peuvent être sensibles à l'environnement et plus particulièrement à l'eau. Dans le paragraphe suivant, nous nous intéresserons à l'effet du noir de carbone.



### 2.3.3. Noir de carbone

Selon Allen *et al.* [122], le noir de carbone serait multifonctionnel et pourrait, par exemple:

- Agir comme un puissant absorbeur UV (facteur de stabilité aux UV proche de 12) et visible,
- Opérer comme un désactivateur d'espèces excitées,
- Participer à la décomposition des hydroperoxydes.

Jackab et Omastova [118] ont étudié la stabilité thermique, à 400°C, d'un PEbd chargé par 30% en masse de noir de carbone par analyse thermogravimétrique et par chromatographie en phase gaz couplée à la spectrométrie de masse. Ils ont observé une augmentation de 36°C de la température de dégradation thermique du polymère après incorporation de noir. Ces auteurs ont interprété cette augmentation de température par une meilleure stabilité associée au fait que les particules de noir participeraient à l'hydrogénation des premiers macroradicaux et retarderaient ainsi la réaction radicalaire de dégradation thermique. Des résultats similaires ont été rapportés par Jackab et Blazco [119] dans le cas d'un PEhd chargé par 50% en masse de noir de carbone.

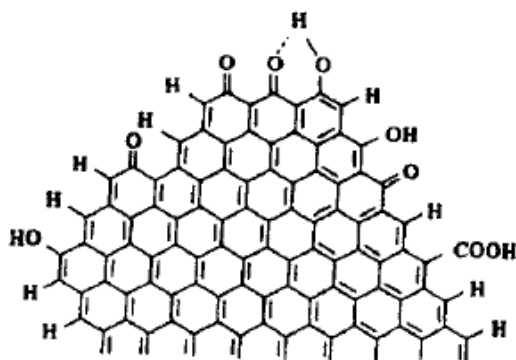


Figure I-49 : Structure du noir de carbone d'après Allen [122]

Phease *et al.* [123] ont, quant à eux, étudié l'influence du noir de carbone sur un PEmd stabilisé par un mélange synergique de phénol (Irganox 1010) et de phosphite (Irgafos 168). Ils ont mesuré le temps d'induction à l'oxydation (TIO) par DSC et ont observé une augmentation linéaire du TIO avec la quantité de noir de carbone pour des fractions massiques comprises entre 2 et 5,6% :

$$TIO = k \times [CB] + \tau_0 \quad (\text{Eq. I-16})$$

où  $k$  est une constante,  $[CB]$  la fraction massique de noir de carbone et  $\tau_0$  le TIO en l'absence de noir.

Ces mêmes auteurs se sont intéressés à l'interaction des antioxydants avec les particules de noir de carbone. Ils ont observé, dans le cas de films de PE<sub>md</sub> de 0,5 mm d'épaisseur chargés de noir de carbone, un rendement d'extraction de l'Irganox 1010 et de l'Irgafos 168 de 80% et 100% respectivement dans du chloroforme à 60°C. A partir de ces observations, ils suggèrent que l'adsorption des antioxydants à la surface du noir ne se produit pas ou peu. Ces conclusions vont à l'encontre de celles faites par Ivanov *et al.* [120] et Hawkins *et al.* [55]. Viebke et Gedde [115], quant à eux, se sont intéressés à l'influence du noir de carbone sur la diffusion des antioxydants à travers la paroi de tuyaux en PE<sub>md</sub>. Ces auteurs observent des profils de TIO plus plats en l'absence de noir de carbone après exposition à 95°C. Ils suggèrent ainsi que la présence de noir de carbone diminuerait le coefficient de diffusivité des antioxydants. En revanche, en présence d'eau, ces auteurs observent des profils de TIO proches de ceux obtenus en l'absence de noir de carbone. Ils en concluent que la présence d'eau favoriserait la migration de ces antioxydants car l'eau pourrait s'adsorber à la place des antioxydants sur la surface des particules de noir de carbone.

Cette partie a mis en évidence le rôle des phosphites et des phénols dans la stabilisation des polyéthylènes. Il apparaît, qu'en plus des réactions avec les produits de dégradation du PE, les phosphites et l'Irganox 1010 seraient sensibles à l'hydrolyse. Outre, les antioxydants, le noir de carbone est aussi utilisé pour protéger les polyéthylènes. Il serait particulièrement efficace contre les UV. Néanmoins, de possibles phénomènes d'adsorption à la surface des particules de noir de carbone pourraient réduire l'efficacité des antioxydants. La prochaine partie sera consacrée à la description des conséquences de la thermo- et photo-oxydation aux échelles macromoléculaire, morphologique et macroscopique.

## **2.4. Vers une modification des propriétés d'usage.**

### 2.4.1. Propriétés mécaniques locales.

#### 2.4.1.1. Conséquences de l'oxydation à l'échelle macromoléculaire

Iring *et al.* [72] ont étudié la dégradation thermique de films de PE entre 130°C et 160°C dans l'air par analyse IR et par GPC. Ils observent, d'une part, l'augmentation d'une bande à 1714 cm<sup>-1</sup>, attribuée aux acides, et d'autre part une diminution de Mw attribuée à des coupures de chaînes. Ils ont ainsi mis en évidence une corrélation entre les cinétiques de formation des acides et de coupures de chaînes (Figure I-50). Dans le cas de la thermo-oxydation du PE, de nombreux auteurs attribuent l'origine des coupures de chaînes à la coupure β des radicaux alkoxy [72] [80] [124]. Cette réaction conduirait à la formation d'aldéhydes pouvant s'oxyder et former, à leur tour, des acides [72].

Dans le cas de la photo-oxydation, d'après certains auteurs, l'origine des coupures de chaînes serait plus complexe. Ainsi, Hoekstra *et al.* [108] ont étudié les conséquences de la photo-oxydation à l'échelle macromoléculaire. Ils ont notamment observé, par GPC, une diminution de 62 % de la masse moléculaire moyenne en poids après 28 jours d'exposition en enceinte UV. Ils attribuent cette diminution à des coupures de chaînes pouvant provenir de la β-scission des radicaux alkoxy ainsi que des réactions de Norrish I et II.

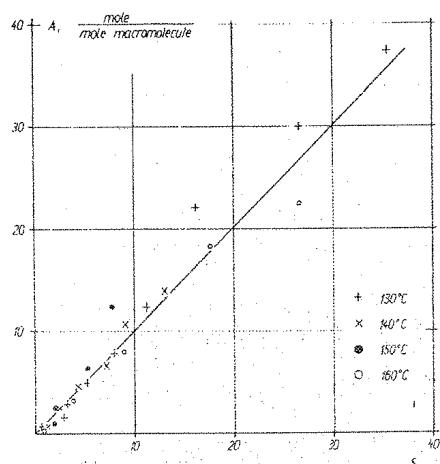


Figure I-50 : Concentration d'acides en fonction du nombre de coupures de chaînes dans le cas de la thermo-oxydation du PE entre 130 et 160°C dans l'air [72].

Outre les coupures de chaînes, différentes études ont montré qu'un autre phénomène pourrait intervenir à l'échelle macromoléculaire. En effet, certains auteurs font état en photo-oxydation de l'apparition de branchements ou d'une réticulation [108] [125] [126] [127]. A titre d'exemple, Tidjani [128] a mené une étude visant à comparer les conséquences du vieillissement photo-oxydatif naturel et accéléré de film de PEbd. Il a observé une diminution de l'allongement à la rupture dès les premiers instants d'exposition lors du vieillissement naturel, alors que cette diminution ne se produirait que lorsque l'absorbance en carbonyles atteignait une valeur cinétique de 0,075 dans le cas du vieillissement accéléré. Afin d'expliquer ce phénomène, Tidjani suggère que dans le cas du vieillissement accéléré, la quantité de radicaux alkyl formés serait suffisamment importante pour que ces espèces puissent participer à une réticulation. Par contre dans le cas du vieillissement naturel, cet « excès » en radicaux alkyl n'existerait pas. Ces derniers se combineraient préférentiellement avec l'oxygène, formant ainsi des radicaux peroxy participant à la propagation de l'oxydation. Ces suggestions vont à l'encontre des observations d'Hussein [127]. Cet auteur a en effet observé, en rhéologie à l'état fondu, une disparition du plateau Newtonien des films de PE après 2 mois et 250 heures d'exposition aux rayonnements solaires en enceinte UV respectivement. Il attribue cette disparition du plateau Newtonien à une réticulation. De plus, Pagès *et al.* [129] observent par analyse IR, après 60 jours d'exposition du PEhd au vieillissement naturel, une diminution de l'absorbance en groupements vinyl qu'ils attribuent à une réticulation. Enfin, Valadez-Gonzalez et Veleva [130] observent, par des mesures viscosimétriques au Ubbelohde dans du xylène à 100°C, une légère augmentation de Mw dans les quatre premiers mois d'exposition au vieillissement naturel d'un PEhd. Ces auteurs attribuent aussi cette augmentation de viscosité à une réticulation.

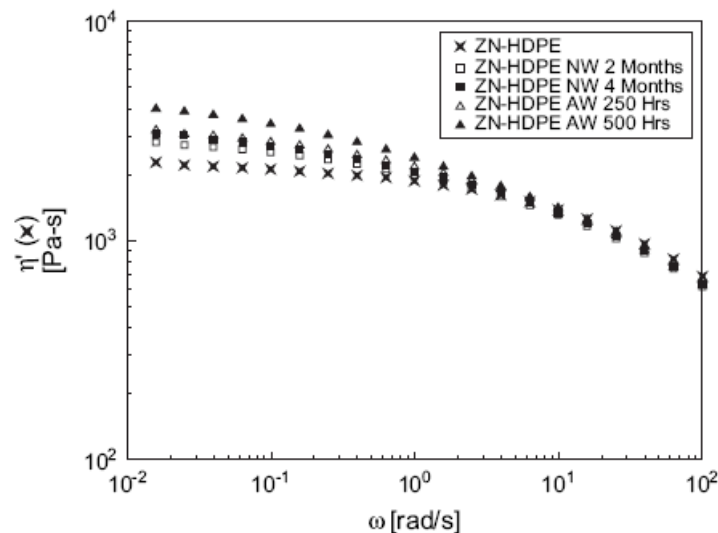


Figure I-51 : Variations de la viscosité newtonienne pendant les vieillissements photochimiques naturel et accéléré (température et intensité d'irradiation non mentionnées) d'un PEhd [127].

L'origine des branchements est toujours sujette à controverse puisque différents mécanismes sont présentés dans la littérature. En effet, selon Hoekstra *et al.* [108] les branchements proviendraient du couplage de radicaux alkyles ou bien peroxydes, alors que pour d'autres auteurs ils proviendraient du couplage entre un radical alkyl et un groupement vinyle [125] [126].

### 2.4.1.2. Conséquences du vieillissement à l'échelle microstructurale

Que ce soit au cours du vieillissement naturel ou bien accéléré thermiquement ou photo-chimiquement, de nombreux auteurs ont observé une augmentation du taux de cristallinité qui serait la conséquence des coupures de chaînes dans la phase amorphe [54] [130] [131] [132]. A titre d'exemple, Hoekstra *et al.* [108] ont mesuré par DSC une augmentation du taux de cristallinité de 63 à 74% après 30 jours d'exposition en enceinte UV. De même, dans le cas de vieillissement naturel, Jabarin *et al.* [132] observent par DSC une augmentation du taux de cristallinité de 69 à 87% après 6 mois d'exposition en Arizona.

Gedde et Ifwarson [131] se sont, quant à eux, intéressés à l'évolution de l'épaisseur des lamelles cristallines ( $l_c$ ) aux cours de la thermo-oxydation du PE réticulé. Pour cela, ils se sont basés sur des mesures de la température de fusion ( $T_f$ ) obtenue par DSC et sur la relation de Gibbs-Thomson (Eq. I-17). Ils ont ainsi mis en évidence une augmentation de  $T_f$  qu'ils ont attribué à un épaississement des lamelles cristallines au cours de la thermo-oxydation. Afin d'expliquer cette épaississement de lamelles, ces auteurs suggèrent que les coupures de chaînes, se produisant essentiellement au sein de la phase amorphe, favoriseraient la libération de courts segments de chaînes. Ces segments, possédant une plus grande mobilité que les macromolécules initiales, auraient la capacité de migrer vers la surface de la phase cristalline et de participer à une cristallisation secondaire appelée également « chimicristallisation ».

$$l_c = \frac{2\sigma}{\rho_c \Delta H_{f0}} \frac{T_{f0}}{T_{f0} - T_f} \quad (\text{Eq. I-17})$$

où  $l$  est en nm,  $\sigma$  est l'énergie de surface (0,050-0,060 J/m<sup>2</sup>),  $T_{f0}$  est la température de fusion à l'équilibre ( $\approx 140^\circ\text{C}$ ) et  $\Delta H_{f0}$  est l'enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin (290 J/g) [133].

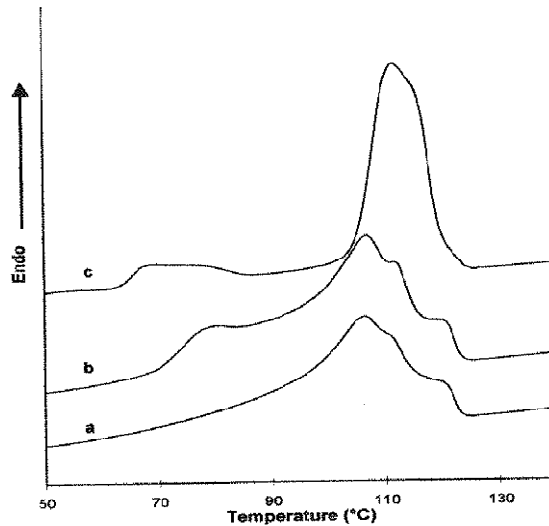


Figure I-52 : Thermogramme DSC du PEbd : (a) initial, (b) après 14 jours à 60°C et (c) 14 jours à 100°C dans l'air [134].

Outre la chimicristallisation, d'après certains auteurs, un autre phénomène pourrait être à l'origine de l'augmentation de cristallinité. Matsuda *et al.* [135] se sont intéressés à l'effet du recuit sur des PE linéaires exposés à des températures comprises entre 115 et 126°C. Par DSC, ces auteurs ont observé l'apparition d'épaulements aux voisinages de la température de recuit. Ces épaulements se déplaceraient vers les températures plus élevées lors d'expositions prolongées. De plus, ils ont observé au MET l'augmentation de l'épaisseur des lamelles cristallines d'un facteur 2. A partir de ces observations, Matsuda *et al.* [135] ont conclu que le phénomène de recuit s'accompagne d'une réorganisation de la microstructure due à la fusion partielle et à la coalescence des lamelles les plus fines. Khabbaz *et al.* [134] ont aussi observé par DSC l'apparition de ces mêmes épaulements (Figure I-52) après 14 jours de vieillissement du PEbd à 60 et 100°C. Ces auteurs attribuent l'apparition de l'épaulement à un phénomène de recuit et plus précisément aux développements de fines lamelles secondaires au sein de la phase amorphe entre les lamelles primaires initiales. Enfin Rueda *et al.* [136] ont, quant à eux, étudié l'effet du recuit sur des films de PE linéaire exposés pendant 1h à des températures comprises entre 85 et 130°C. Avec l'augmentation de la température de recuit, ils ont observé :

- A l'aide de tests de microdureté, une augmentation de la dureté du PE (de 0,055 à 80°C jusqu'à 0,088 GPa à 128°C),
- Par diffraction des rayons X à faibles angles (SAXS), une augmentation de la longue période  $L_p$  (de 25 nm à 80°C jusqu'à 50 nm à 128°C) (Figure I-53),
- Par DSC, l'apparition d'un épaulement à 128°C.

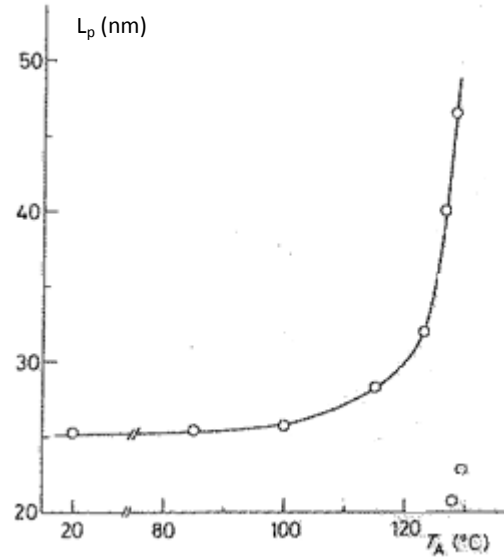


Figure I-53 : Variations de la longue période  $L_p$  obtenue après 1h d'exposition à  $T_A$  [136].

A partir de ces observations, ils ont défini 3 domaines cinétiques dépendants de la température de recuit : Une premier domaine (entre 85 et 100°C) pendant lequel les défauts cristallins diffuseraient à la surface des cristaux, un deuxième (entre 100 et 128°C) pendant laquelle la vitesse d'augmentation de  $L_p$  serait égale à la vitesse de durcissement et enfin, un troisième domaine au-delà de 128°C, pendant lequel les lamelles les plus fines fondraient et recristalliseraient.

Neidhöfer *et al.* [137] ont étudié par DSC les conséquences du recuit du PVDF en fonction du temps d'exposition à 100°C. Ils ont observé l'apparition d'un épaulement, au voisinage de la température de recuit, se déplaçant vers les températures plus élevées avec le temps. Les résultats obtenus à 60°C sont présentés sur la Figure I-54. Ces auteurs montrent que la température de l'épaulement augmente linéairement avec le logarithme du temps d'exposition et suit l'équation proposée par Marand *et al.* [138]:

$$T_m^{low} - T_x = A(T_x) + B(T_x) \ln(t_x) \quad (\text{Eq. I-18})$$

où  $T_m^{low}$  est la température de fusion de l'épaulement,  $T_x$  et  $t_x$  sont respectivement la température et le temps de recuit, et A et B des constantes.

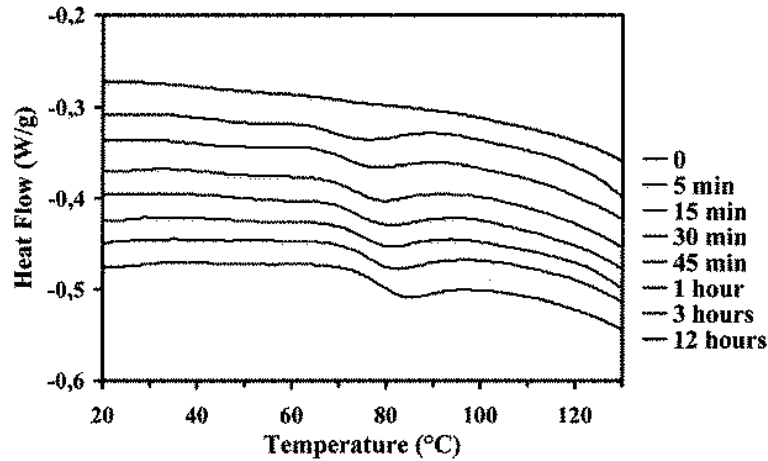


Figure I-54 : Thermogramme DSC du PVDF après différents temps de recuit à 60°C [137].

Hedesiou *et al.* [139] se sont également intéressés à l'effet du recuit mais, cette fois-ci, sur la mobilité moléculaire et l'épaisseur des différentes phases présentes du PEhd. Par  $^1\text{H}$  RMN, ces auteurs ont identifié trois composantes  $T_2^s$ ,  $T_2^i$ ,  $T_2^l$  qu'ils attribuent respectivement à la fraction de phase rigide, semi-rigide et ductile. En suivant ces composantes au cours d'un recuit à 121°C pendant 100h, ils ont observé une diminution de la quantité de phase amorphe et semi-cristalline (ou amorphe orientée) au profit de la phase cristalline (Figure I-55). Hedesiou *et al.* [139] attribuent cette augmentation de phase cristalline à l'épaississement des lamelles cristallines conduisant à la réduction de l'épaisseur de la phase amorphe. De plus, ce phénomène s'accompagnerait d'une augmentation de la densité d'enchevêtrements dans la phase amorphe, causant une immobilisation partielle des chaînes dans cette phase.

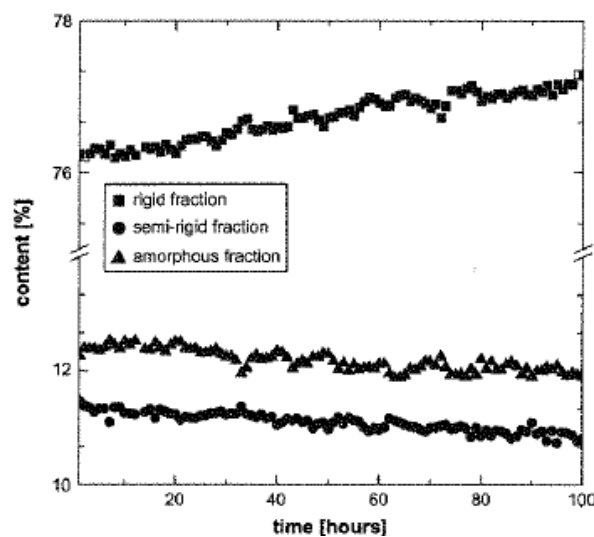


Figure I-55 : Quantité de phase rigide, semi-rigide et ductile dans le PEhd en fonction du temps de recuit à 121°C [139].



Ainsi, comme nous venons de le voir, l'augmentation de la cristallinité apparaissant au cours du vieillissement naturel et accéléré peut être expliquée par des phénomènes de chimicristallisation et de recuit. Malgré ceci, il semblerait que les auteurs ayant étudié le vieillissement du PE aient principalement rattaché l'augmentation de taux de cristallinité à la chimicristallisation et peu au recuit. Dans le paragraphe suivant, nous nous intéresserons aux conséquences de l'oxydation sur les propriétés macroscopiques.

#### 2.4.1.3. Conséquences du vieillissement à l'échelle macroscopique

A l'échelle macroscopique, de nombreux auteurs [33] [54] [83] [111] [140] rapportent, dans le cas du vieillissement naturel ou accéléré thermiquement et photochimiquement, une diminution de l'allongement à la rupture au cours de l'exposition.

Fayolle *et al.* [33] ont suivi la dégradation de films de PE exposés à 80°C, pendant 20 jours, par analyse IR, GPC et par traction uniaxiale. Ils ont ainsi montré que la transition ductile/fragilise intervenait de manière catastrophique lorsque la concentration en carbonyles était voisine de 0,1 mol/L ou, encore, lorsque la masse molaire moyenne en poids atteignait une valeur critique de l'ordre de 90 kg/mol (Figure I-56).

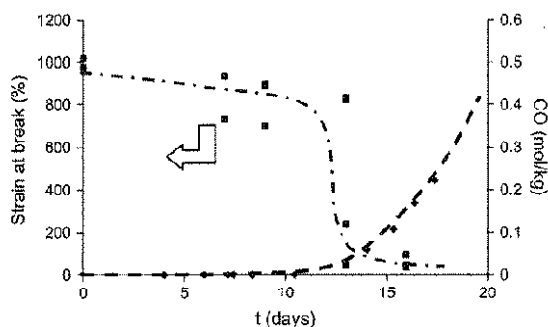


Figure I-56 : Variation de l'allongement à la rupture et de la concentration en groupements carbonyles (CO) au cours du vieillissement à 80°C de films de PE md [33].

Au cours du vieillissement naturel et accéléré photo-chimiquement, certains auteurs précisent que l'allongement à la rupture du PE pourrait augmenter dans les premiers instants du vieillissement, avant de diminuer de façon brutale pour des expositions prolongées [140] [141]. A titre d'exemple, Akay *et al.* [141] ont réalisé une étude sur la variation de l'allongement à la rupture de films de PEbd, stabilisés, exposés à un vieillissement naturel pendant 17 mois. Par traction uniaxiale, ils ont observé des périodes durant laquelle l'allongement à la rupture réaugmentait (Figure I-57). Ils ont associé ce phénomène à une prédominance de la réticulation sur les coupures de chaînes.

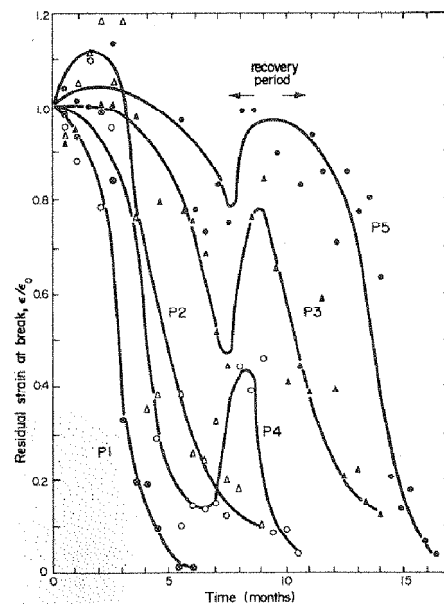


Figure I-57 : Variation de l'allongement à la rupture de différents films de PEbd stabilisés au cours du vieillissement naturel. [7]

Pour expliquer l'origine de la fragilisation, Fayolle [142] s'est basé sur une compilation de la littérature de données de polyéthylènes de masses variables obtenus par synthèse ou dégradation par coupure de chaînes (Figure I-58). Ce graphique permet de définir deux domaines de part et d'autre d'une valeur critique  $M_c \approx 70 \pm 30$  kg/mol :

- Quand  $M_w > M_c$ , un domaine ductile où la diminution de l'allongement à la rupture pour des masses supérieures à  $200 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  serait attribuée à l'augmentation de la densité d'enchevêtrements dans la phase amorphe.
- Quand  $M_w < M_c$ , un domaine fragile pour lequel il n'existe pratiquement plus de réseau d'enchevêtrements dans la phase amorphe et dans lequel le polymère a un comportement proche d'une « coquille d'œuf ».

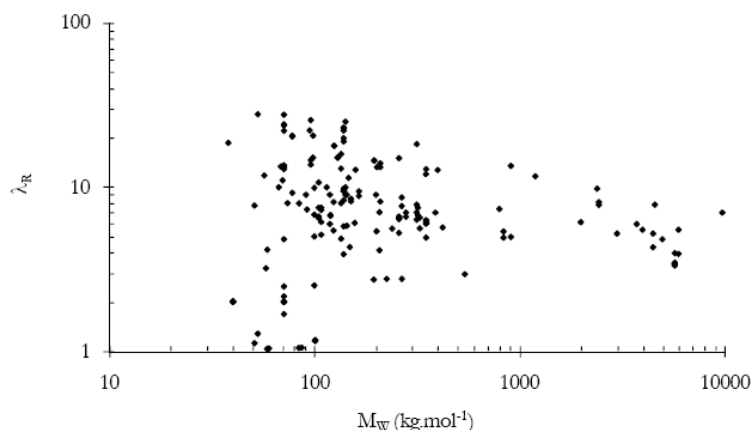


Figure I-58 : Allongement à la rupture déterminé par traction uniaxiale ( $\lambda_R$ ) en fonction de sa masse molaire  $M_w$  du PE. [142]

Kennedy *et al.* [143] se sont intéressés aux propriétés mécaniques de PE de différentes masses molaires présentant des taux de cristallinité très différents. Par traction uniaxiale, ils ont mesuré une diminution brusque de l'allongement à la rupture pour des PE dont l'espace interlamellaire était inférieure à  $L_A' = 6 - 7$  nm et cela quelque soit la masse molaire. Ainsi, ces auteurs concluent que les PE deviennent fragiles lorsque, par confinement de la phase amorphe, la distance interlamellaire devient inférieure à  $L_A'$ .

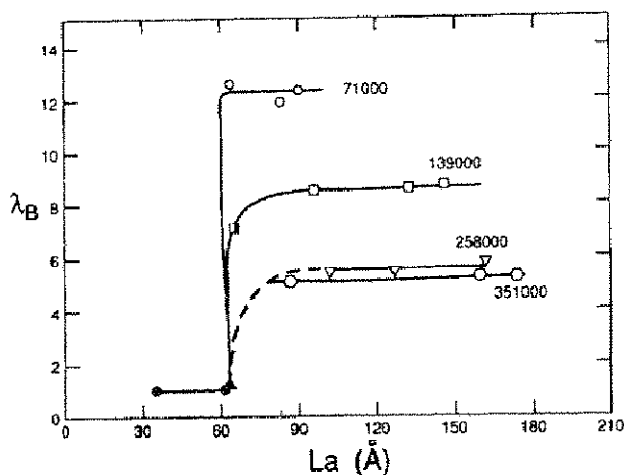


Figure I-59 : Variations de l'allongement à la rupture en fonction de la distance interlamellaire pour des PE de masses molaires comprises entre 71 et 351  $\text{kg.mol}^{-1}$ . [143]

D'autres auteurs, comme Oswald et Turi [144] ont tenté d'expliquer la fragilisation des polymères semi-cristallins par une attaque préférentielle des molécules de lien (c'est-à-dire des molécules reliant deux lamelles cristallines). Néanmoins, selon Fayolle [142], la densité de molécules de liens dans un polymère semi-cristallin n'étant pas très élevée, la probabilité de couper ce type de molécule serait très faible et donc, une attaque préférentielle de ces molécules serait difficile à expliquer.

Cette partie nous a permis de mettre en évidence les conséquences de la thermo- et photo-oxydation sur les propriétés d'usage du polyéthylène. Il apparaît ainsi que les coupures de chaînes participeraient avec le recuit à une augmentation du taux de cristallinité. De plus, l'augmentation du taux de cristallinité semblerait influencer sur les propriétés mécaniques et plus particulièrement, sur l'allongement à la rupture. Dans le cas du vieillissement photo-oxydatif naturel et accéléré, les coupures de chaînes apparaîtraient, d'après la plupart des auteurs, comme les principales causes de fragilisation du polyéthylène. Toutefois la fragilisation semblerait pouvoir aussi s'expliquer par un phénomène de confinement de la phase amorphe. Après avoir étudié la fragilisation d'un point de vue local, c'est-à-dire en un point de la surface de la pièce polymère, nous nous intéresserons, par la suite, à une vision plus globale de la fragilisation.

#### 2.4.2. Propriétés mécaniques globales

Différents auteurs ont choisi d'étudier une facette plus globale de la fragilisation en se penchant sur les phénomènes de fissuration sous contraintes (stress cracking) et de propagation de fissures. A titre d'exemple, d'après Choi *et al.* [14], le stress cracking se définit comme un phénomène de défaillance prématurée des tuyaux thermoplastiques résultant de l'action combinée de la charge mécanique et de l'agression chimique liée à l'environnement. Ce mode de rupture a été observé depuis longtemps et a été largement discuté aux cours de ces dernières décennies [145] [146].

D'après ces mêmes auteurs [14], la rupture d'un tuyau thermoplastique peut se résumer en 4 étapes :

- (1) La dégradation localisée du polymère menant à l'initiation de multiples microfissures,
- (2) La croissance des microfissures individuelles,
- (3) La coalescence des microfissures menant à la formation de macrofissures plus larges,
- (4) La propagation en profondeur des macrofissures et microfissures entraînant la rupture du polymère.

Ils définissent l'initiation de la fracture (FI) comme la formation spontanée d'une fissure dans la phase dégradée et suggèrent que FI se produit lorsque l'énergie totale relative à la formation d'une fissure atteint la valeur critique de l'énergie spécifique de rupture  $\gamma$ .

Après la formation de la première fissure, soit après FI, ces auteurs suggèrent l'apparition d'une compétition entre la croissance des fissures et la vitesse de dégradation. De plus, en se basant sur l'observation au microscope optique de tuyaux de PEhd soumis à des pressions internes de 0,48 et 0,34 MPa (Figure I-60), Choi *et al.* [14] notent l'apparition des premières fissures plus rapidement pour les tuyaux soumis à de fortes pressions. Ils en concluent que l'augmentation de la pression interne mènerait à des temps de FI plus courts, favoriserait la propagation des fissures et, enfin, diminuerait la densité des craquelures.

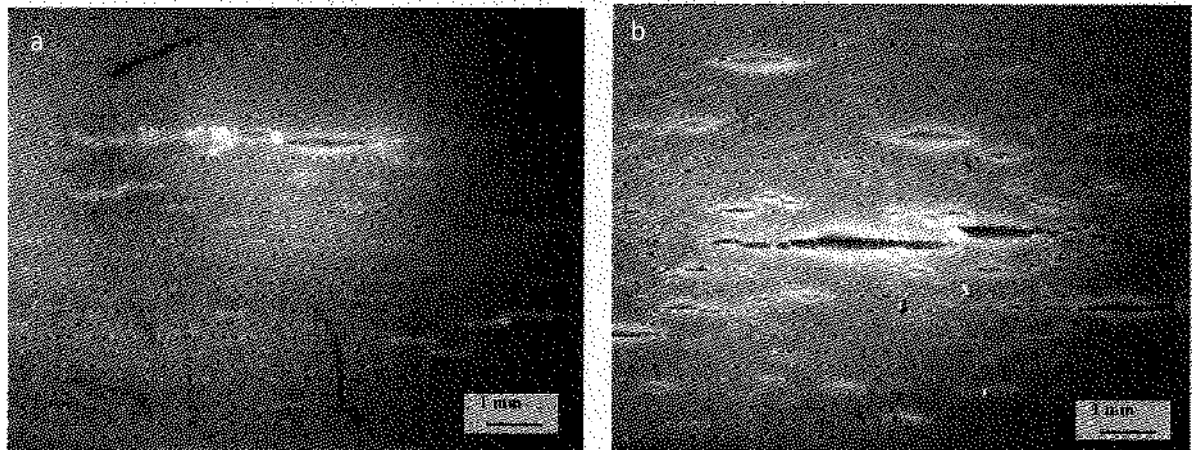


Figure I-60 : Mise en évidence du stress cracking après (a) 1152h sous 0,48 MPa et (b) 1646h sous 0,34MPa (milieu environnant non mentionné) [14].

Une compréhension qualitative des mécanismes chimiques entraînant du stress cracking a été abordée récemment par Tavares *et al.* [109]. Ces auteurs ont étudié les dégradations induites en surface et à cœur au cours d'exposition UV (WOM et QUV) à l'aide de techniques telles que la nanoindentation et le MEB. Ils ont ainsi suivi, sur des films de PEbd de 1 mm d'épaisseur, la dureté et le module élastique au cours du vieillissement. Ils ont observé des variations de ces paramètres sur une profondeur de 10  $\mu\text{m}$  et ils en ont déduit que cette épaisseur correspondrait à celle de la couche oxydée après 1600h d'exposition sous UV. Ces auteurs ont aussi mis en évidence un module élastique 4 fois plus élevé en surface qu'à cœur. A cela ils ajoutent, qu'au cours de cycles thermiques liés aux applications du polymère, le PE subirait des variations de volume par dilation. Lorsque le module élastique diffère entre deux couches successives, un champ de contraintes résiduelles apparaîtrait entre ces dernières couches. A titre d'exemple, dans le cas étudié par Tavares *et al.* [109], une augmentation de 1% du volume totale de l'échantillon de PE suffirait, selon ces auteurs, à générer des contraintes suffisamment élevées pour produire des fissures à la surface du polymère. La Figure I-61 présente les fissures observées au MEB par ces auteurs.

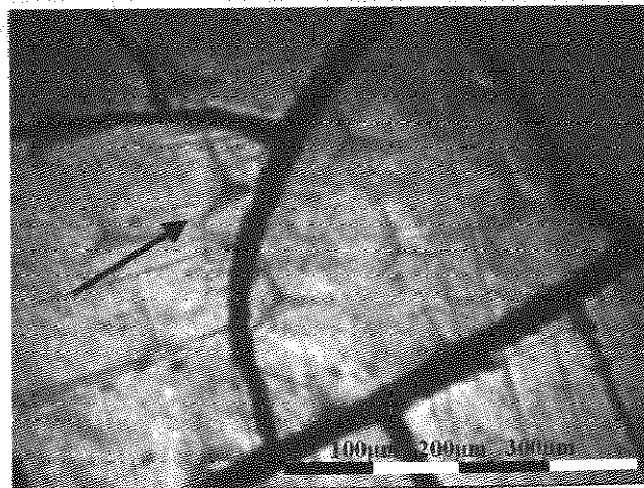


Figure I-61 : Micrographie MEB d'un film de PEbd photo-oxydé pendant 1600h en enceinte de type WOM à  $0,35\text{W/m}^2$  à  $340\text{nm}$  [109].

Ainsi, il apparaît que la différence de module d'élasticité entre deux couches successives peut générer des contraintes internes. Néanmoins il nous reste à connaître l'origine de l'augmentation de ce module. Pour cela, nous pouvons nous baser sur une étude menée par Humbert [147]. Cet auteur s'est intéressé au comportement mécanique de différents PE présentant différents taux de cristallinité. Par traction uniaxiale, elle a mis en évidence une augmentation linéaire du module d'élasticité avec le taux de cristallinité (pour  $\chi_c > 40\%$ , voir Figure I-62).

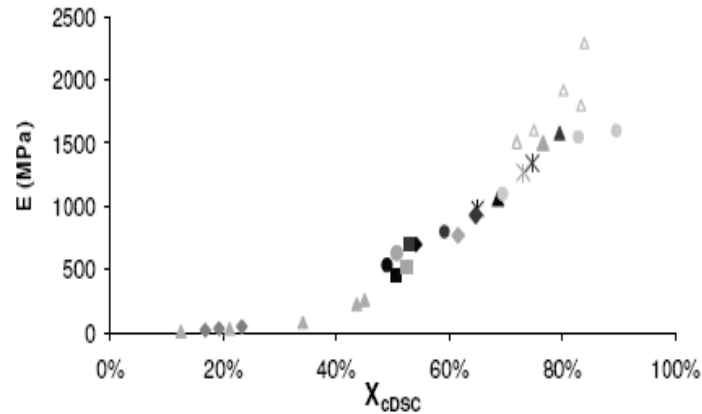


Figure I-62 : Module d'Young en fonction du taux de cristallinité pour différents PE [147].

Enfin comme nous l'avons vu précédemment, l'augmentation du taux de cristallinité pourrait être liée à des phénomènes de chimicristallisation ou de recuit.

Ainsi, cette étude bibliographique a permis de révéler que l'initiation de la rupture de tuyaux thermoplastiques pouvait résulter de l'action combinée des dégradations chimiques et mécaniques. Les dégradations chimiques se manifesteraient par des coupures de chaînes entraînant l'augmentation de la cristallinité, laquelle générerait une augmentation du module d'élasticité. Une différence en termes de module d'élasticité entre deux couches successives se produirait et pourrait entraîner l'apparition de champs de contraintes internes. Lorsque ces contraintes parviendraient à une valeur critique, les premières fissures apparaîtraient en surface de la couche oxydée. Enfin la propagation des fissures et la coalescence de ces dernières mèneraient, à plus long terme, à la rupture de pièces en PE.

### 3. Bilan du Chapitre I

Cette étude bibliographique a permis de montrer que les estimations de la durée de vie prédites par les méthodes empiriques n'étaient pas toujours très fiables. L'approche non empirique, quant à elle, devrait permettre de prédire, à différentes échelles structurales, les variations, des propriétés chimiques, physiques et mécaniques liées aux vieillissements thermique et photochimique moyennant la validation des schémas mécanistiques.

Au cours de cette étude, il est apparu que, contrairement à la thermo-oxydation, des désaccords subsistaient au sujet des mécanismes d'amorçage de la photo-oxydation. En effet, des divergences existent notamment sur :

- La contribution relative des réactions de photolyse des cétones selon Norrish I et II
- La présence de la thermolyse des hydroperoxydes sous vieillissement UV

Outre l'amorçage de la photo-oxydation, de sérieux doutes subsistent au sujet des conséquences de la thermo- et photo-oxydation à différentes échelles :

- A l'échelle macromoléculaire, différentes théories ont été avancées pour décrire l'origine de la réticulation pouvant être observée au cours du vieillissement photochimique naturel ou accéléré.
- A l'échelle microstructurale, l'augmentation de la cristallinité semble être, dans la majeure partie des cas, attribuée à une cristallisation secondaire induite par les coupures de chaînes. La contribution du phénomène de recuit est, à notre connaissance, rarement prise en compte alors qu'elle pourrait être très importante.
- A l'échelle macroscopique, la fragilisation semble être attribuée, par certains auteurs, aux coupures de chaînes dans la phase amorphe, alors que d'autres prétendent qu'elle serait due à un confinement de la phase amorphe par chimicristallisation où encore à des coupures préférentielles des molécules de liens.

Dans la suite de cette étude, nous nous intéresserons donc à l'évolution des caractéristiques chimiques, physiques et mécaniques du polyéthylène aux cours de vieillissement thermique et photochimique accéléré. L'objectif sera notamment d'identifier les mécanismes de dégradation de ces deux types de vieillissement, d'évaluer les conséquences induites aux différentes échelles structurales (moléculaire, macromoléculaire, morphologique et macroscopique) tout en essayant de répondre aux questions restées en suspens dans la littérature. L'enjeu consistera ensuite à dériver de ces mécanismes un modèle non empirique de prédiction de la durée de vie dans l'optique d'améliorer la compréhension du comportement à long terme du PE face au vieillissement extérieur et de prédire une durée de vie.





# CHAPITRE II : MATERIAUX & TECHNIQUES EXPERIMENTALES

---

L'objectif de ce chapitre est, d'une part de présenter les différents types de matériaux étudiés ainsi que les conditions de vieillissement auxquelles ces derniers ont été soumis et, d'autre part, de décrire les différentes techniques d'analyse utilisées pour caractériser les évolutions, dans le temps, des caractéristiques physico-chimiques et mécaniques du polyéthylène aux différentes échelles structurales.

## 1. Présentation des matériaux étudiés

Au cours de cette étude, différents types d'échantillons en polyéthylène ont été utilisés (Tableau II-1). Dans un premier temps, notre intérêt s'est porté sur des films de polyéthylène stabilisés et non chargés ainsi que sur des films de PE pur. Puis, dans un second temps, nous avons étudié des produits industriels, tels que des gaines en polyéthylène haute densité utilisées pour la protection des câbles de ponts à haubans.

Echantillons	Grade	Stabilisés	Chargés
Films	80	oui	non
Films	80	non	non
Films	63	non	non
Gaines externes	80	oui	oui
Gaines internes	63	oui	oui

*Tableau II-1 : Récapitulatif de la nature des échantillons étudiés*

Les dénominations PE63 et PE80 désigne respectivement des grades de PE ayant la capacité de résister à des pressions internes de 6,3 et 8 bars pendant 50 ans.

Dans la suite de cette partie, nous détaillerons la nature et les propriétés d'usage des différents types d'échantillons étudiés.

### 1.1. Films de polyéthylène pur

Deux grades de polyéthylène, PE63 et PE80 fournis par la société BOREALIS, ont été utilisés pour la préparation de films purs. La mise en forme de ces échantillons a été réalisée par pressage à 190°C sous 30 bars pendant 1'30 minutes entre deux films de papier sulfurisé suivi d'un refroidissement à l'air ambiante. Les films ainsi obtenus ont une épaisseur comprise entre 200 et 300µm. Les propriétés d'usage initiales sont résumées dans le Tableau II-2.

	PE 63	PE 80
Densité*	0,934 ± 0,001	0,943 ± 0,001
Température de fusion** (°C)	123,1 ± 0,3	127,6 ± 0,1
Taux de cristallinité** (%)	38 ± 3	40 ± 2
Masse moléculaire moyenne en poids*** (kg/mol)	100	220
Module élastique**** (Mpa)	223 ± 30	345 ± 50
Déformation à la rupture**** (%)	1263 ± 120	722 ± 70

Tableau II-2 : Propriétés des films obtenus à partir des poudres de PE63 et PE80.

\*données issues de la fiche technique du PE63et Richaud *et al.* [148].

\*\*Mesuré par calorimétrie différentielle à balayage avec une vitesse de montée en température de 10°C/min sous atmosphère inerte.

\*\*\*Mesuré par chromatographie d'exclusion sphérique à 135°C dans le 1,2,4 trichlobenzène.

\*\*\*\*Mesuré par traction uniaxiale à une vitesse de  $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , 23°C et 50% RH.

Pour les besoins de l'étude, la préparation des films de PE purs a été réalisée sur plusieurs presses. La même procédure (à 190°C sous 30 bars pendant 1'30 minutes) a été conservée pour l'ensemble des campagnes de préparation sur les différentes presses. Malgré cela, des disparités en termes de taux de cristallinité et de propriétés mécaniques apparaissent sur les films initiaux issus de ces différentes campagnes de pressage. Ainsi, dans la suite de cette étude et plus particulièrement au chapitre V, nous nous focaliserons essentiellement sur les évolutions des propriétés à l'échelle microstructurale et macroscopique et non pas sur les valeurs absolues des propriétés initiales.

### 1.2. Films de polyéthylène stabilisé

Deux types d'antioxydant ont été utilisés pour la préparation des films stabilisés : un antioxydant phénolique (l'Irganox 1010) et un antioxydant de mise en œuvre (l'Irgafos 168), tous deux fournis par Ciba Geigy.

La mise en forme de ces échantillons comprend tout d'abord, une étape de mélangeage de 10 minutes à 170°C à une vitesse de 25 tr.min<sup>-1</sup> dans un mélangeur de type Haake (Rheocord 90), puis, une étape de pressage à 190°C sous 30 bars pendant 1'30 minutes entre deux films de papier sulfurisé et enfin un refroidissement à l'air ambiante. Les films ainsi obtenus ont une épaisseur comprise entre 200 et 300µm.

### 1.3. Les gaines industrielles

Deux types de produits industriels ont été étudiés :

- D'une part des gaines fines (2 mm d'épaisseur) directement en contact de cire et des torons en acier présents sur un pont à haubans en service (Figure II-1.a.),
- Et d'autre part, des gaines épaisses de précontraintes extérieures (de 7 mm d'épaisseur) prélevées dans un tablier de pont en béton précontraint (Figure II-1.b.).

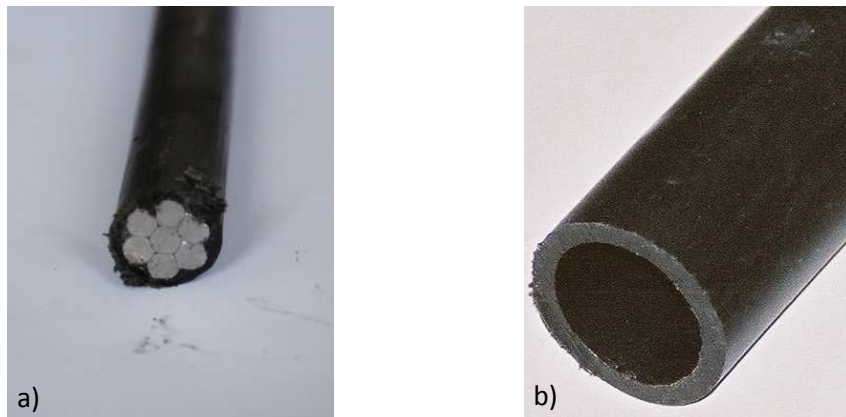


Figure II-1 : Photo (a) d'une gaine de protection de torons en aciers de pont à haubans et (b) d'une gaine de précontrainte extérieure.

Les propriétés initiales de produits industriels récents conformes à ce présentés sur la Figure II-1 sont résumées dans le Tableau II-3.

	Gaines fines	Gaines épaisses
<b>Température de fusion* (°C)</b>	131,0	129,3
<b>Taux de cristallinité* (%)</b>	25 ± 1	47 ± 2
<b>Masse moléculaire moyenne en poids** (kg/mol)</b>	163	109
<b>Temps d'induction à l'oxydation*** (min)</b>	> 180	> 180
<b>Taux de noir de carbone**** (%)</b>	2,5	2,5
<b>Allongement à la rupture***** (%)</b>	> 250	> 250

*Tableau II-3 : Propriétés initiales de gaines industrielles utilisées pour protéger les câbles de ponts à haubans (gaines fines) ou pour la précontrainte extérieure de ponts en béton (gaines épaisses).*

\*Mesuré par calorimétrie différentielle à balayage à une vitesse de montée en température de 10°C/min entre 40°C et 190°C.

\*\* Mesuré par chromatographie d'exclusion sphérique à 135°C dans du 1,2,4 trichlorobenzène.

\*\*\*Mesuré par calorimétrie différentielle à balayage à 190°C sous un débit de 50ml/min d'oxygène.

\*\*\*\*Mesuré par analyse thermogravimétrique 10°C/min entre 40°C et 800°C sous atmosphère inerte.

\*\*\*\*\*Mesuré par traction uniaxiale à une vitesse de  $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , 23°C et 50% RH.

La nature des antioxydants contenus dans les gaines a été déterminée à l'aide de mesures par Résonance Magnétique Nucléaire ( $^1\text{H}$  RMN). Les spectres obtenus (Annexe 3) semblent indiquer que les produits industriels étudiés ont été préalablement stabilisés par un mélange de type Irganox B 225 (Irganox 1010 + Irgafos 168) produit par Ciba Geigy. Selon la fiche technique de ces antioxydants, les quantités préconisées seraient comprises entre 500 et 2000 ppm pour l'Irganox 168 et entre 500 et 1000 ppm pour l'Irganox 1010 [149].

## 2. Essais de vieillissement

Les différents matériaux utilisés ont été soumis à trois types de vieillissement :

- Thermique en étuve ventilée dans l'air et dans l'eau,
- Photochimique en enceinte de vieillissement UV
- Hydro-thermo-photochimique par vieillissement naturel sur site.

Les conditions pour les différents vieillissements sont précisées dans la suite de ce chapitre.

## **2.1. Vieillissement thermique en étuve ventilée**

### **2.1.1. Des films purs**

Afin d'évaluer les dégradations par thermo-oxydation, des films de PE63 et PE80 pur ont été exposés à des vieillissements en étuve ventilée, de type MPC et Memmert U40, à 6 températures différentes : 40°C, 60°C, 90°C, 100°C, 110°C et 120°C. La variation de température autour de la valeur moyenne dans ces enceintes est mesurée à  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

### **2.1.2. Des films stabilisés**

Dans l'optique d'évaluer les pertes physiques et chimiques en antioxydants dans l'air et dans l'eau, des films de polyéthylène stabilisés par 0,125% en masse d'Irganox 1010 ont été exposés à des températures comprises entre 20°C et 80°C, en étuve ventilée de type MPC et Memmert U40, ou immergés dans l'eau distillée entre 20 et 80°C.

## **2.2. Vieillissement en enceinte UV**

Pour étudier les pertes physiques et chimiques en antioxydants induites par un vieillissement photochimique, des films stabilisés par 0,125% en masse d'Irganox 1010 ont été exposés en enceinte UV de type Weather-Ometer (ATLAS Fadeometer Ci 3000) à 0,51W/m (à 340 nm) et  $T=50^\circ\text{C}$  avec des cycles secs et cycles humides de 102 min et 18 min respectivement. Durant les cycles humides, les échantillons sont aspergés par de l'eau déionisée provenant d'un système Millipore Elix 10.

De plus, l'exposition de films de PE63 et PE80 pur dans les mêmes conditions mais à trois intensités différentes (0,51 ; 0,65 et  $0,75\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ) a permis d'évaluer les dégradations provoquées par un vieillissement photochimique et de déduire l'influence de l'intensité d'irradiation sur ce type de vieillissement.

Notre choix d'enceinte UV s'est porté sur le Weather-Ometer du fait que ce dernier a l'avantage de posséder une lampe Xénon filtrée à l'aide d'un double filtre borosilicate permettant d'être représentatif du spectre d'émission solaire (Figure II-2).

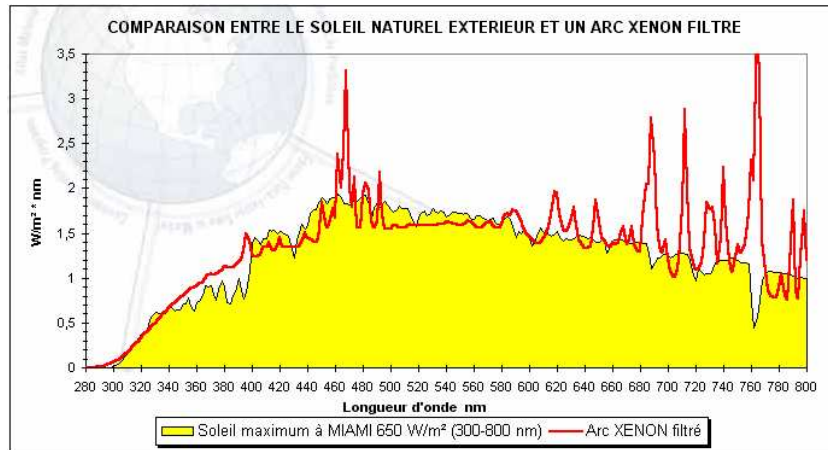


Figure II-2 : Comparaison des spectres d'émission solaire à Miami et d'une lampe Xénon filtrée boro-borosilicate [150].

### 2.3. Vieillessement naturel

Des vieillissements naturels sur site ont été effectués sur les gaines fines et épaisses sur une période comprise entre 15 et 20 ans.

De part leur position sur le pont à haubans, deux types de vieillissements en milieu tempéré peuvent être définie pour les gaines fines :

- Thermique et photochimique pour une exposition naturelle sous rayonnement solaire pour les gaines situées sur la partie supérieure ou médium du pont à haubans.
- Thermique seulement pour une exposition naturelle à l'abri du rayonnement solaire avec macération dans l'eau pour les gaines inférieures situées au niveau du tablier.

Concernant les gaines épaisses, elles ont été soumises à un vieillissement naturel sur site en milieu tropical et à l'abri de la lumière puisqu'elles étaient localisées à l'intérieur du tablier.

L'ensemble des conditions de vieillissement est récapitulé dans le Tableau II-4.

		Thermo- oxydation	Photo- oxydation	Extraction des antioxydants	Evaporation des antioxydants
Vieillissement accélééré	Etuve ventilée	+			+
	Immersion dans l'eau	+		+	
	Enceinte UV		+		
Vieillissement naturel	Dans les conditions climatiques	+	+	+	+
	A l'ombre	+		+	+

*Tableau II-4 : Récapitulatif des différentes conditions de vieillissement utilisées et les phénomènes associés.*

Après avoir présenté les matériaux initiaux et les différentes conditions de vieillissement utilisées, nous poursuivrons ce chapitre avec un descriptif des différentes techniques de caractérisation ayant permis d'effectuer une étude multi-échelle des films de PE vieillis dans les conditions citées.

### 3. Techniques expérimentales

#### 3.1. A l'échelle moléculaire

A l'échelle moléculaire, les variations de la composition chimique ont été suivies par spectroscopie et microscopie infrarouge, par spectroscopie ultraviolet et par mesures du temps d'induction à l'oxydation. De plus, dans le but d'affiner nos résultats, la spectroscopie IR a été couplée à des traitements chimiques.

##### 3.1.1. Spectroscopie et microscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet, à partir de la détection des modes de vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'analyser qualitativement et quantitativement les fonctions chimiques présentes au sein du polymère. La concentration en groupements fonctionnels est reliée à l'absorbance des bandes spectrales par la loi de Beer-Lambert :

$$DO = \epsilon l C \quad (\text{Eq. II-1})$$



## Chapitre II

où DO correspond à la densité optique, l l'épaisseur de l'échantillon (cm),  $\epsilon$  le coefficient d'absorptivité ou d'extinction molaire ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) et C la concentration en espèce absorbante ( $mol \cdot L^{-1}$ ). La concentration peut ainsi s'écrire:

$$C = \frac{DO}{\epsilon l} \quad (\text{Eq. II-2})$$

Afin d'appliquer cette loi, il est nécessaire au préalable d'estimer les coefficients d'absorptivité molaire. A titre d'exemple, quelques valeurs tirées de la littérature sont présentées dans le Tableau II-5. Quant aux antioxydants, les coefficients seront déterminés dans le paragraphe 1.1 du Chapitre III.

Espèce chimique	Nombre d'onde ( $cm^{-1}$ )	Coefficient d'extinction molaire ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )
hydroxyles	3430	70 [151]
hydroperoxydes	3410	90 [152]
$\gamma$ -lactones	1773	720 [153]
esters	1746	450 [89]
aldéhydes	1736	155 [89]
carbonyles	1720	200 [151]
cétones	1718-1725	300 [89]
acides	1700-1712	680 [89]
trans-vinylènes	965	100 [154]
vinyles	908	122 [154]
vinylidènes	889	158 [154]

*Tableau II-5 : Récapitulatif du nombre d'onde et du coefficient d'extinction molaire des principales espèces chimiques apparaissant au cours de la dégradation oxydative.*

Deux modes principaux permettent de réaliser des spectres infrarouges : en transmission (le faisceau traverse l'échantillon) et en réflexion totale atténuée (ATR) (le faisceau traverse un cristal avant d'être réfléchi par l'échantillon). Dans notre étude, la technique en transmission a été utilisée pour l'étude des films minces purs et stabilisés alors que la technique en réflexion ou ATR a été appliquée au cas des gaines industriels du fait de leur opacité. Les spectres ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre infrarouge de type Nicolet impact 380, piloté par un logiciel OMNIC. Tous les spectres, enregistrés en absorbance, ont été obtenus dans un domaine de nombre d'onde s'étendant de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ , avec une résolution spectrale de 4  $\text{cm}^{-1}$  et en moyennant 3 essais de 32 enregistrements chacun.

Des mesures complémentaires ont été faites par microscopie infrarouge (Perkin Elmer Spotlight 300) en mode ATR sur des sections des gaines vieilles sur site. Les cartographies ont été faites dans un domaine spectral compris entre 4000 et 500  $\text{cm}^{-1}$  en moyennant 32 enregistrements d'une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.1.2. Spectroscopie infrarouge avec dérivaison des hydroperoxydes et des acides carboxyliques par traitements chimiques

Le massif des hydroxyles compris entre 3200 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  contient différentes espèces telles que des hydroperoxydes et des alcools. De même, le massif des carbonyles compris entre 1600 et 1800  $\text{cm}^{-1}$  se compose de la superposition de l'absorbance des lactones, des aldéhydes, des cétones, des acides carboxyliques... Dans le but d'isoler les hydroperoxydes et les acides carboxyliques des autres espèces chimiques, deux types de traitements chimiques ont été réalisés :

- D'une part, un traitement à base d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) permettant de réduire les acides en carboxylates :

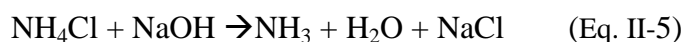


- D'autre part, un traitement à base de dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) permettant de réduire les hydroperoxydes en hydrosulfates :



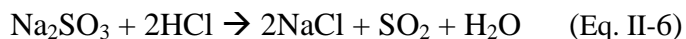
Pour les deux types de traitements, les films de PE vieillis ont été placés sur une plaque de céramique dans un dessiccateur au dessus de la solution réactive.

L'ammoniac a été obtenu à partir de la réaction suivante :



## Chapitre II

Quant au deuxième traitement, le dioxyde de soufre a été généré par la réaction suivante:



Les deux types de traitement ont été effectués successivement sous hotte aspirante pendant une semaine afin d'assurer la réduction totale des acides carboxyliques et des hydroperoxydes.

Sur les spectres IR, la réduction des acides carboxyliques selon la réaction (Eq. II-3) se manifeste par une diminution de l'absorbance à  $1720 \text{ cm}^{-1}$  et l'apparition d'un pic à  $1555 \text{ cm}^{-1}$ . Quant à la réduction des hydroperoxydes, elle se manifeste principalement par l'apparition d'un pic vers  $1195 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.1.3. Spectroscopie Ultra-violet

La spectroscopie UV a été utilisée afin de quantifier les antioxydants présents dans la matrice polymère et de mesurer la pénétration des UV.

Les spectres ultraviolet (UV) ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre PERKIN ELMER modèle Lambda 5 muni d'une sphère d'intégration et enregistrés selon deux modes : en absorbance pour quantifier les antioxydants et en mode transmittance pour mesurer la profondeur de pénétration des UV. Le domaine de longueur d'onde balayé s'étend de 200 à 500 nm. Les spectres UV, répétés deux fois pour chaque échantillon, ont été obtenus en plaçant directement des films dans les caches métalliques.

Pour quantifier les antioxydants, nous avons utilisé, comme dans le cas de l'analyse IR, la loi de Beer-Lambert (Eq. II-1). Les coefficients d'extinction molaire seront déterminés dans le paragraphe 1.2 du Chapitre III.

Afin de mesurer la profondeur de pénétration des UV dans les différents matériaux étudiés, des films minces de 10 à 50  $\mu\text{m}$ , obtenus par pressage de copeaux de gaines de PE chargés en noir de carbone ou de poudre de PE80 pur, ont été analysés par spectroscopie UV. La mesure du pourcentage d'intensité des UV transmis au travers des films de différentes épaisseurs a permis de déterminer le profil d'intensité des UV dans l'épaisseur et la profondeur de pénétration des UV dans les différents échantillons.

### 3.1.4. Temps d'induction à l'oxydation

Les pertes physiques et chimiques en antioxydants ont aussi été étudiées par la mesure du Temps d'Induction à l'Oxydation (TIO) à 190°C. La valeur du TIO correspond au temps nécessaire pour amorcer l'oxydation du polyéthylène sous oxygène pur en condition isotherme. Ces mesures, répétées deux à trois fois pour estimer la dispersion des résultats, ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage de type Q10 de TA Instruments. Des échantillons de 6-7 mg de PE stabilisés sont placés dans des capsules en aluminium ouvertes avant d'être chauffés sous azote à 10°C/min de 40°C à 190°C. Après un isotherme de 5 min à 190°C permettant de stabiliser la température, l'azote est remplacé par de l'oxygène (débit de 50 ml/min) pendant toute la durée nécessaire à l'oxydation de l'échantillon. La Figure II-3 résume la méthodologie de cette caractérisation et indique comment la valeur du TIO est déterminée à partir du thermogramme obtenu.

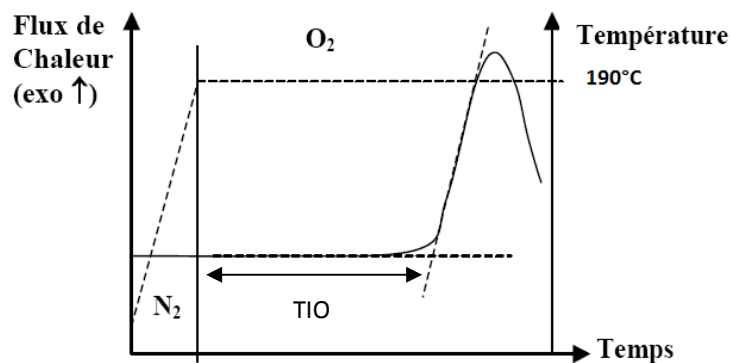


Figure II-3 : Méthode de détermination du Temps d'Induction à l'Oxydation à 190°C [29]

## 3.2. A l'échelle macromoléculaire

Deux techniques de caractérisation ont été utilisées afin d'identifier et de quantifier les variations induites par l'oxydation à l'échelle macromoléculaire.

### 3.2.1. Chromatographie d'Exclusion Stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC), aussi appelée Chromatographie à Perméation de Gel (GPC), est une méthode de chromatographie en phase liquide permettant de séparer des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Elle est notamment utilisée pour évaluer la distribution en masse des chaînes macromoléculaires des polymères.

Les essais ont été effectués sur deux types d'appareillage : WATER 150C ALC/GPC et Viscotek HT-SEC/GPC. Dans le premier cas, des solutions de polyéthylène à caractériser sont préparées à 0,1% en masse de 1,2,4 trichlorobenzène (TCB). Le TCB est préalablement lavé sur une colonne d'alumine acide puis dégazé à température ambiante durant 10 min. Dans ce solvant, un antioxydant de type Santanox R est introduit à hauteur de 250 ppm afin d'inhiber l'oxydation du polymère durant le temps de mesure. Les fioles contenant le polymère dissout, le TCB et l'antioxydant sont placés en étuve à 160°C pour une durée de 3 heures. Ces solutions sont ensuite filtrées à 160°C sur un filtre d'asbeste présentant une porosité de 1µm. Après une stabilisation d'une heure dans le compartiment d'injection, 4ml de la solution filtrée est injectée. Le WATER 150C ALC/GPC est équipé de deux colonnes PL-Gel MIXED-B permettant une fenêtre d'exclusion de  $[10^7 - 5.10^2]$  pour la détermination des masses molaires. La détection se fait par réfractométrie et la masse molaire est calculée en équivalent polystyrène ( $M_{w_{PS}}$ ). A titre d'illustration, les chromatogrammes du PE63 et PE80 pur sont présentés Figures II-4 et II-5. Les masses molaires en PE ( $M_{w_{PE}}$ ) sont ensuite calculées à partir de l'expression suivante :

$$M_{w_{PE}} = \left[ \left( \frac{K_{PS}}{K_{PE}} \right)^{\frac{1}{1+\alpha_{PE}}} \times M_{w_{PS}}^{\frac{1+\alpha_{PS}}{1+\alpha_{PE}}} \right] \quad (\text{Eq. II-7})$$

avec  $K_{PS}$  et  $K_{PE}$  des constantes valant respectivement  $1,21.10^{-4}$  [155] et  $3,01.10^{-4}$  [156],  $\alpha_{PS}$  et  $\alpha_{PE}$  des coefficients d'une valeur respective de 0,707 [155] et 0,750 [156].

Dans le deuxième cas, les échantillons étudiés contiennent des particules de noir de carbone. Les particules pouvant endommager les colonnes, il est nécessaire de séparer ces dernières de la matrice polymère. La méthode la plus courante consiste à utiliser une ultracentrifugeuse à haute température. Cette étape effectuée, la méthode d'injection correspond à celle décrite précédemment à la différence que la stabilisation est assurée par 500 ppm de BHT et que 200µl de solution sont injectée dans les colonnes du Viscotek HT-SEC/GPC maintenues à 140°C. La détection s'effectue ensuite par trois méthodes : par réfractométrie, par diffusion de la lumière et par viscosimétrie.

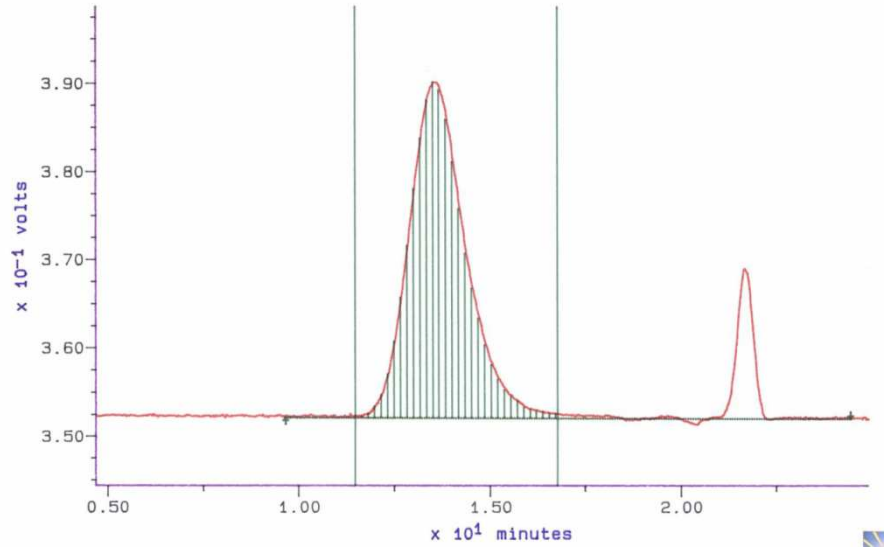


Figure II-4: Chromatogramme du PE63 initial mesuré par GPC à 135°C dans du 1,2,4 trichlorobenzène.

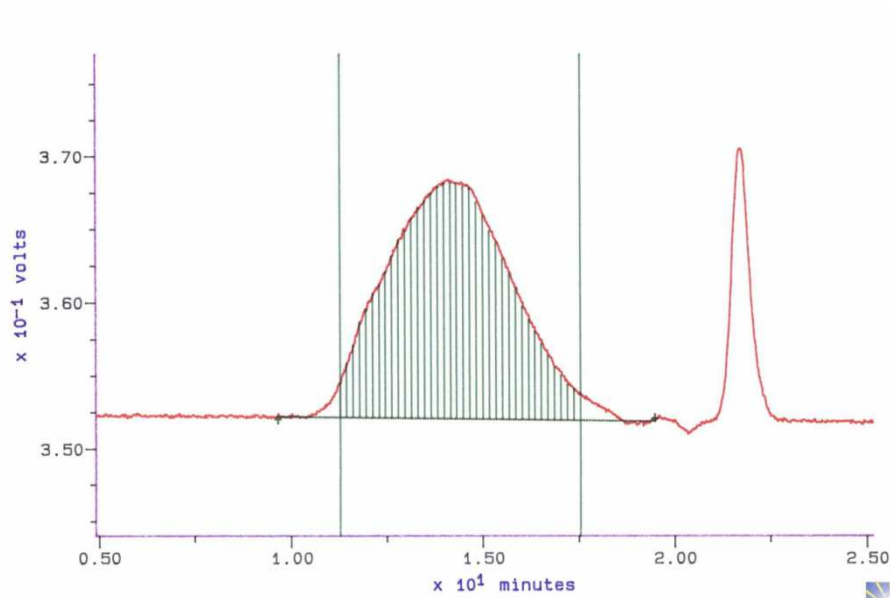


Figure II-5: Chromatogramme du PE80 initial mesuré par GPC à 135°C dans du 1,2,4 trichlorobenzène..

### 3.2.2. Rhéologie à l'état fondu

Dans le but de quantifier les variations induites par l'oxydation à l'échelle macromoléculaire, les essais de GPC ont été complétés par des mesures de rhéologie à l'état fondu. Ces essais, répétés deux fois pour un même échantillon, ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- Appareil : Rhéomètre Scientifique ARES DAQ,
- Mesure de couple assuré par un capteur 2STDK,
- Gaz : sous azote afin d'éviter toute oxydation pendant le temps de mesure,
- Température :  $160 \pm 1^\circ\text{C}$ ,

## Chapitre II

- Diamètre des plateaux : 25 mm,
- Espacement entre les plateaux : 1,2 mm,
- Fréquence de sollicitations comprises entre 0,01 et 100 rad.s<sup>-1</sup>,
- Amplitude de déformation de 5%,
- Traitement des données assuré par TA Orchestrator.

Cette technique permet d'évaluer la masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de l'échantillon à partir de la loi de Bueche :

$$\eta = KM_w^{3,4} \quad (\text{Eq. II-8})$$

où  $\eta$  est la valeur de la viscosité au plateau newtonien et K est une constante dépendant principalement de la température.

Connaissant la masse moléculaire moyenne en poids initiale du PE63, la valeur de la constante K a été déterminée par la loi de Bueche (Eq. II-8) après mesure de sa viscosité newtonienne. A titre d'exemple, la Figure II-6 présente une mesure de la viscosité dans le cas du PE63 pur. A 160°C, la valeur de cette constante serait ainsi de l'ordre de  $3,04 \cdot 10^{-4}$  Pa.s.mol<sup>3,4</sup>.kg<sup>-3,4</sup>.

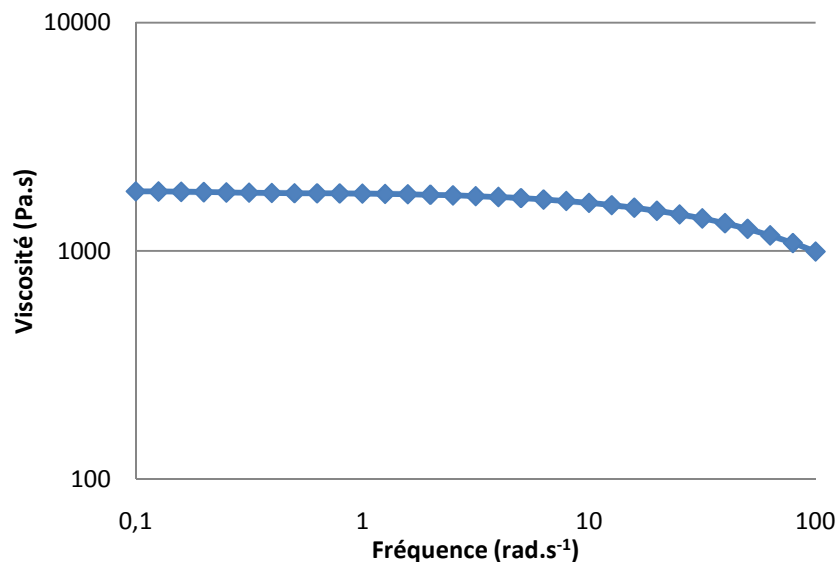


Figure II-6: Mesure de la viscosité d'un film non vieilli de PE63 pur à 160°C sous azote.

De plus, la détermination des masses moléculaires moyennes en poids permet de calculer les concentrations en coupures (s) et ramifications (x) de chaînes à partir de la loi de Saïto :

$$\frac{s}{2} - 2x = \frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w_0}} \quad (\text{Eq. II-9})$$

avec  $M_w$  et  $M_{w_0}$  la masse moléculaire moyenne respectivement à l'instant  $t$  et à  $t=0$ .

En l'absence de soudures de chaînes ( $x = 0$  quelque soit  $t$ ), la concentration en coupures de chaînes ( $s$ ) se déduit directement de la valeur des  $M_w$  à l'aide de la loi de Saito (Eq. II-9). Au contraire, en présence de soudures de chaînes ( $x \neq 0$  au cours du temps), la concentration en coupures de chaînes ne peut être déduite directement de l'équation (Eq. II-9). Cependant une méthode indirecte peut être utilisée. Elle consiste à calculer les coupures de chaînes en sommant les concentrations des produits, issus de ces coupures, préalablement déterminées par analyse IR. Et, à appliquer la loi de Saito (Eq. II-9) afin de déduire la concentration en soudures de chaînes.

### 3.3. Echelle microstructurale

A l'échelle microstructurale, différentes techniques telles la calorimétrie différentielle à balayage et la diffraction des rayons X ont été utilisées afin de déterminer les variations induites par les vieillissements naturels et accélérés sur le PE.

#### 3.3.1. Calorimétrie Différentielle à Balayage

La calorimétrie différentielle à balayage permet de déterminer et de quantifier les phénomènes endo- et exothermique qui accompagne un changement d'état physique ou une réaction chimique.

Le principe de fonctionnement du calorimètre consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire au maintien du matériau à la même température que celle de l'échantillon de référence. L'enregistrement d'un signal proportionnel à la différence de flux de chaleur entre ces deux éléments permet alors de déterminer, dans le cas du PE, l'enthalpie de fusion représentative de la quantité de phase cristalline présente dans l'échantillon.

Pour notre étude, les mesures ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre de type Q10 de TA Instruments préalablement étalonné à l'indium. Au cours des essais, des masses de polyéthylène de 7 à 8 mg ont été analysées dans des capsules en aluminium scellées (Standard Lid et Pan de TA Instruments) avant d'être chauffées de 40°C à 190°C sous azote à une vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup>. Chaque essai a été répété une fois. Ensuite, les enthalpies ont été déterminées à l'aide du logiciel Universal Analysis.

Le taux de cristallinité a été calculé de la manière suivante :



$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f0}} \times 100 \quad (\text{Eq. II-10})$$

où  $\chi_c$  correspond au taux de cristallinité (%),

$\Delta H_f$  à l'enthalpie de fusion du polyéthylène (J/g),

$\Delta H_{f0}$  à l'enthalpie de fusion d'un polyéthylène 100% cristallin (J/g).

D'après les données de la littérature, la valeur du  $\Delta H_{f0}$  est de 290 J/g [108]. La mesure de l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_f$ ) a été prise entre deux températures :  $T_{\text{fonset}}$  et  $T_{\text{foffset}}$ . Ces bornes n'étant pas toujours facile à identifier, nous avons utilisé la ligne de base après fusion pour définir le pic de fusion. Afin d'illustrer cette méthode, un exemple de thermogramme est présenté sur la Figure II-7.

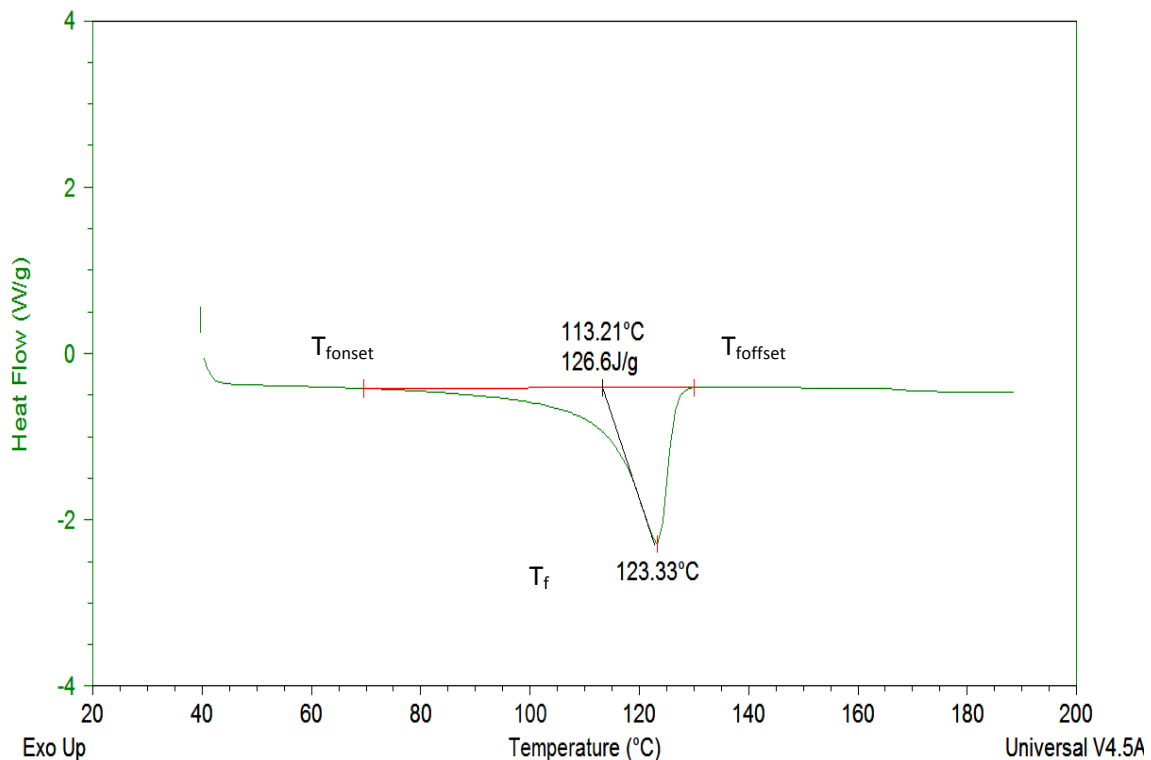


Figure II-7: Courbe du flux de chaleur et de sa dérivée par rapport à la température, dans le cas de films minces de PE pur initiaux, obtenus par DSC sous azote entre 40°C et 190°C à 10°C.min<sup>-1</sup>.

Outre le taux de cristallinité, les mesures par DSC sont aussi utilisées afin d'estimer l'épaisseur des lamelles cristallines du PE. En effet, la relation de Gibbs-Thomson permet de relier la température de fusion ( $T_f$ ) à l'épaisseur des lamelles cristallines ( $L_c$ ):

$$T_f = T_{f0} \times \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_{f0} \rho_c L_c}\right) \quad (\text{Eq. II-11})$$

où  $T_{f0}$  est la température d'un cristal parfait et infiniment grand ( $T_{f0} \approx 140^\circ\text{C}$ ) [133],  
 $\Delta H_{f0}$  est l'enthalpie de fusion du polyéthylène 100% cristallin ( $\Delta H_{f0} = 290 \text{ W/g}$ ) [133],  
et  $\rho_c$  est la masse volumique de la phase cristalline ( $\rho_c \approx 1 \text{ g/cm}^3$ ) [133].

D'après Höhne [157], pour les polyéthylènes, dans sa forme la plus simple la relation de Gibbs-Thomson peut s'écrire de la manière suivante :

$$T_f = 414,2 \left(1 - \frac{0,627}{L_c}\right) \pm 0,8 \text{ K} \quad (\text{Eq. II-12})$$

avec la température de fusion ( $T_f$ ) en K et l'épaisseur des lamelles cristallines en nm.

Dans la suite de cette étude, nous conserverons cette dernière équation (Eq. II-12). Nous ferons ainsi l'hypothèse que l'énergie de surface des lamelles cristallines ( $L_c$ ) et la densité de la phase cristalline ( $\rho_c$ ) restent constantes au cours du vieillissement. Cette approximation résulte du fait que les dégradations se situent préférentiellement au sein de la phase amorphe.

### 3.3.2. Diffraction des Rayon X aux Grands Angles

Des analyses par diffraction des rayons X aux grands angles ont été effectuées afin de conforter les résultats obtenus en termes de taux de cristallinité par DSC.

Les polymères semi-cristallins comme le polyéthylène peuvent être décrits comme une succession de plans cristallins et amorphes de densité différente. La longueur d'onde des rayons X étant de quelques anstroms, les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructifs ou destructifs. Selon la direction de l'espace, on va donc être en présence d'un flux important de photon X, ou bien au contraire un flux très faible. Ces variations de flux s'expliquent par un phénomène de diffraction des rayons X sur les plans cristallins. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, nommées pics de diffraction, peuvent être définies par la loi de Bragg :

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \quad (\text{Eq. II-13})$$

où  $d_{hkl}$  est la distance interréticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallins,  
 $n$ , l'ordre de diffraction (nombre entier),  
 $\theta$ , le demi-angle de déviation,  
 $\lambda$ , la longueur d'onde du faisceau de rayon X incident.

Les essais ont été réalisés sur un appareil de type Phillips PW 1830 en géométrie  $\theta/2\theta$  équipé d'un compteur proportionnel. Le faisceau incident est composé de rayonnements  $\text{CoK}\alpha$  ( $\lambda=1,79 \text{ \AA}$ ). Les mesures sont prises avec un angle  $2\theta$  variant de 4 à 70°. Les corrections des diffractogrammes obtenus incluent un lissage sur 11 points et un calcul de suppression du fond continu.

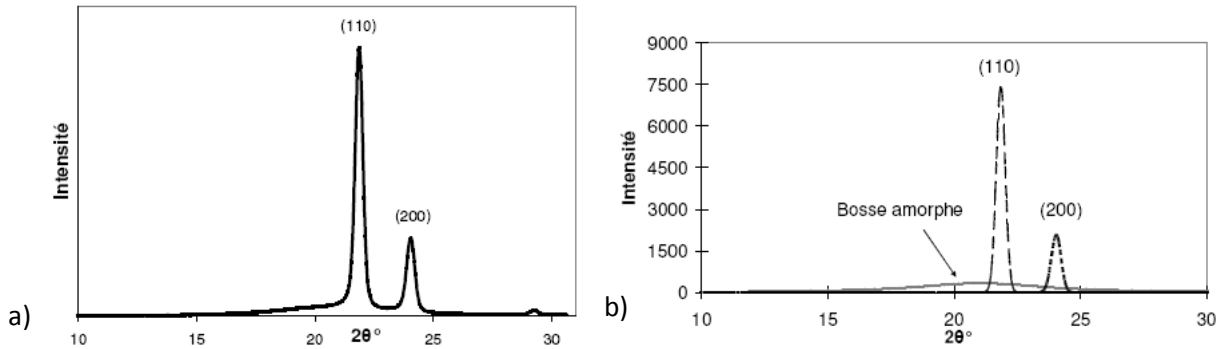


Figure II-8: (a) Spectre d'un PE orthorhombique et (b) déconvolution du spectre [133].

Le traitement des diffractogrammes a été effectué à l'aide d'une déconvolution de type Pearson VII par Origin Pro (Figure II-8). Les aires des pics ainsi obtenues permettent de calculer le taux de cristallinité ( $\chi_c$ ) de l'échantillon :

$$\chi_c = \frac{A_{(110)} + A_{(200)}}{A_{(110)} + A_{(200)} + A_{\text{bosse-amorphe}}} \quad (\text{Eq. II-14})$$

avec  $A_{(110)}$  et  $A_{(200)}$  respectivement l'aire du pic correspondant à la diffraction des plans (110) et (200) de la maille orthorhombique, et  $A_{\text{bosse amorphe}}$  l'aire du pic correspondant à la phase amorphe du PE.

### 3.3.3. Diffraction des Rayon X aux Petits Angles

La technique de diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) peut mettre en évidence des objets de quelques centaines voire de quelques dizaines d'Angströms. Dans le cas du PE, cette technique permet de caractériser une longueur caractéristique de répétition de la microstructure :  $L_p$ . Cette longueur se définit par la relation suivante :

$$L_p = L_c + L_a \quad (\text{Eq. II-15})$$

où  $L_c$  correspond à l'épaisseur des lamelles cristallines et  $L_a$  à l'espace interlamellaire.

Expérimentalement, un film de PE d'une épaisseur, comprise entre 200 et 300  $\mu\text{m}$ , est irradié par un faisceau de RX. L'appareillage utilisé englobe un générateur de rayons X de type Genix Xenocs, un tube à fente anti-diffusion ainsi qu'un analyseur bidimensionnel CCD Marresearch. Le PE étant isotrope, le spectre de diffraction obtenu correspond à un anneau (Figure II-9).

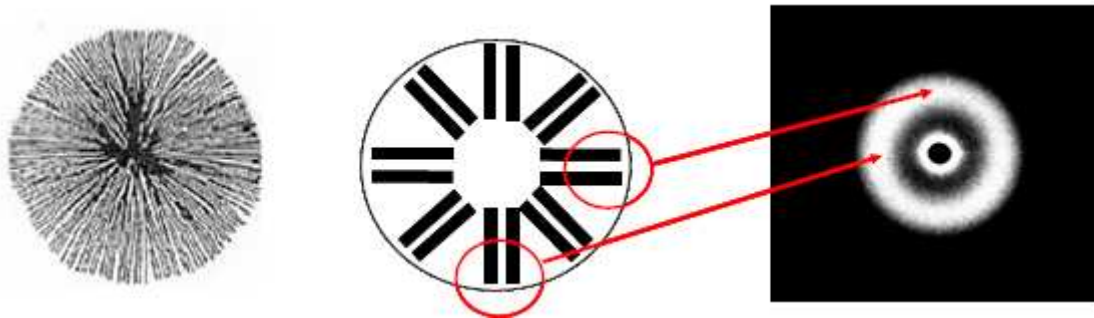


Figure II-9: Schéma d'un sphérolite et du spectre de diffraction des rayons X associé [133].

Afin de mesurer la longue période ( $L_p$ ), on définit un vecteur d'onde  $q$  tel que :

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{Eq. II-16})$$

avec  $\lambda$ , la longueur d'onde du faisceau incident, dans notre cas  $\lambda = 1,54\text{\AA}$ ,

$\theta$ , le demi-angle de diffraction,

$d$ , la distance entre pic de diffusion,

$D$ , la distance entre l'échantillon et l'analyseur.

L'angle de diffusion se définit par :

$$\theta = \frac{1}{2} \arctan \frac{d}{2D} \quad (\text{Eq. II-17})$$

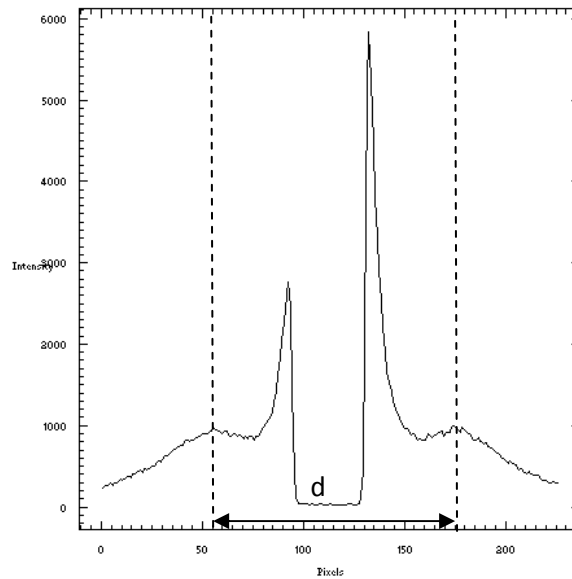


Figure II-10: Profil d'intensité diffusée pour un film de PE63 initial

Et enfin, la longue période  $L_p$  peut s'obtenir par la relation suivante :

$$L_p = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{Eq. II-18})$$

La détermination de cette longue période permet, par la suite, de déduire l'espace interlamellaire par soustraction des épaisseurs cristallines déterminées par DSC.

### 3.4. A l'échelle macroscopique : Caractérisation Mécanique

Enfin, à l'échelle macroscopique, l'analyse multiéchelle a été complétée par des essais de traction uniaxiale sur une machine Instron 4301 munie un capteur de force de 100N. Ces derniers ont été réalisés sur des éprouvettes haltères de 200 $\mu\text{m}$  d'épaisseur, 8,8 mm de largeur et 50 mm de longueur, obtenues par poinçonnage. La longueur initiale des éprouvettes entre mors a été fixée à 30 mm et la vitesse de déformation à  $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Les essais ont été réalisés à 23°C et 50% d'humidité relative avec des mors autobloquants. A titre d'illustration, une photo d'un essai de traction est présentée à la Figure II-11. Cinq essais de traction ont été réalisés sur chaque prélèvement afin de tenir compte de la dispersion des résultats.

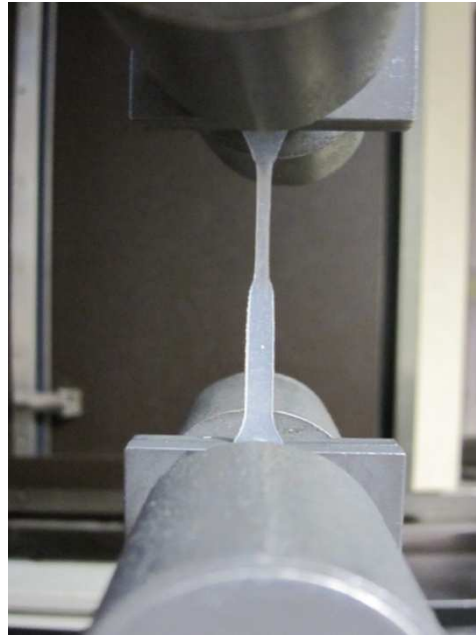


Figure II- 11: Eprouvette de PE63 en traction uniaxiale.

Lors de cette étude, nous nous sommes principalement intéressés à l'allongement à la rupture (Figure II-12).

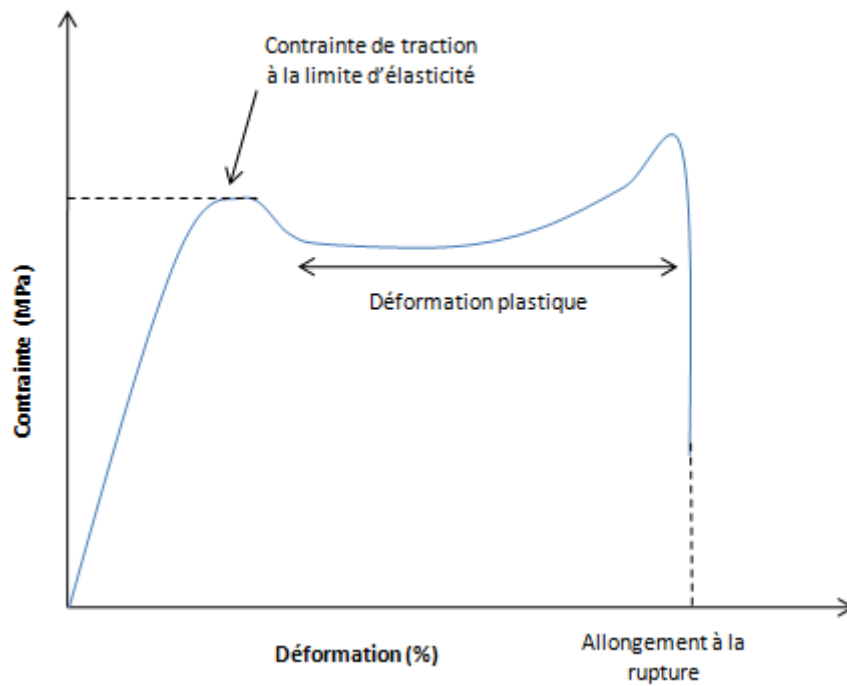


Figure II-12 : Méthode de détermination des caractéristiques mécaniques des films et gaines de PE.

## Chapitre II

Après avoir décrit les matériaux d'étude, les conditions de vieillissement, les techniques d'analyses et de caractérisations utilisées, nous allons maintenant nous intéresser aux résultats de notre étude en commençant par le chapitre consacré aux pertes physiques et chimiques en antioxydants.

# CHAPITRE III : MECANISMES DE PERTE DES ANTIOXYDANTS DANS LES POLYETHYLENES SOUMIS A DES VIEILLISSEMENTS ACCELERES

---

Il existe une grande diversité d'antioxydants se différenciant par leur structure et leurs propriétés. Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, ces espèces ont pour rôle principal d'inhiber ou de ralentir les phénomènes d'oxydation. Globalement, l'action des antioxydants consisterait à réduire les hydroperoxydes ou à capturer les radicaux produits au cours de l'oxydation. Dans cette étude, nous avons choisi de nous focaliser sur deux types d'antioxydants : un phénol encombré (l'Irganox 1010) et un phosphite organique (l'Irgafos 168). En effet, les analyses par RMN  $^{13}\text{C}$  montrent que ces deux composés sont systématiquement présents dans la composition des tuyaux et des gaines industrielles en PE. L'antioxydant phénolique fera l'objet d'une étude plus poussée car il semble peu altéré par la phase de mise en œuvre et subsiste dans le produit fini pour garantir sa durée de vie, alors qu'au contraire plus de 46% des phosphites de l'Irgafos 168 s'oxyderaient pendant la mise en œuvre dans l'air à haute température (typiquement de l'ordre de 160 à 200°C)[158]. De plus les pertes physiques / chimiques et le mode d'action des phénols sont déjà largement documentés dans la littérature ce qui constituera des éléments de comparaison pour nos résultats.

Des films stabilisés par ces deux composés ont été caractérisés à l'aide de trois techniques : les spectroscopies IR et UV et la DSC. Dans un premier temps, on décrira la méthodologie utilisée pour déterminer la concentration des antioxydants. Par la suite, on cherchera successivement à quantifier les pertes physiques et chimiques en Irganox 1010, de films stabilisés soumis à des vieillissements thermiques dans l'air en étuve ventilée ou immergés dans l'eau, ou encore exposés à un vieillissement photochimique en enceinte UV de type Weather-Ometer. Ces essais nous permettront de dégager les paramètres principaux qui gouvernent la cinétique de perte des antioxydants.



## 1. Méthodologie pour la détermination de la concentration en antioxydants

L'étude des antioxydants s'est appuyée sur l'analyse de films de polyéthylène PE80 stabilisés par 0 ; 0,031 ; 0,063 ; 0,094 et 0,125% en masse d'Irganox 1010 ou d'Irgafos 168. Ces valeurs sont comprises dans les gammes de concentrations préconisées par le principal fournisseur d'antioxydants [149], soit de 0,05% à 0,4% en masse pour l'Irganox 1010 et de 0,05 à 0,2% en masse pour l'Irgafos 168. La mise en œuvre a été effectuée à l'aide d'un mélangeur de type Haake, durant 10 min dans l'air à 170°C, suivie d'un pressage à chaud (190°C pendant 1'30 minutes). Les films ainsi réalisés ont été analysés par trois techniques différentes. Connaissant les teneurs en antioxydant introduites initialement dans les films, il a donc été possible pour chaque technique d'établir une droite d'étalonnage permettant de corréler la grandeur mesurée à la concentration effective en antioxydant.

### 1.1. Par spectroscopie infrarouge

Dans un premier temps, nous avons essayé de corréler la concentration en Irganox 1010 à l'intensité de bandes d'absorption IR caractéristiques des fonctions chimiques présentes dans l'antioxydant phénolique (Figure III-1).

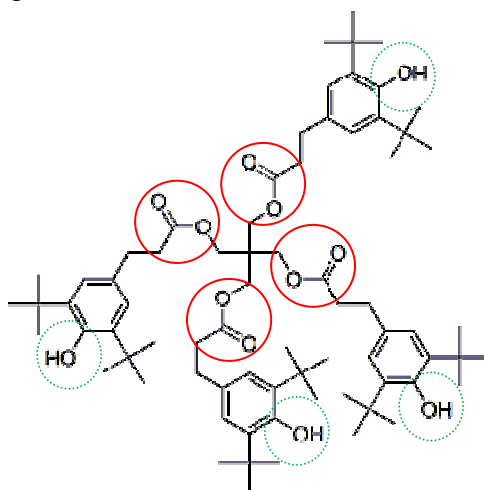


Figure III-1 : Formule semi-développée du pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate) (Irganox 1010) [159].

Avec l'augmentation de la quantité d'Irganox 1010 introduite dans les films de polyéthylène, nous observons l'augmentation d'un pic d'absorption IR situé à  $1740\text{ cm}^{-1}$  (Figure III-2). Möller *et al.* [41] ainsi que Mallécol *et al.* [160] ont attribué ce pic aux fonctions ester du stabilisant phénolique (cercles pleins, Figure III-1). D'autres auteurs [29] [26] [161] ont observé des pics à  $3645\text{ cm}^{-1}$  et  $1209\text{ cm}^{-1}$  qu'ils ont attribués respectivement à aux liaisons O-H et C-O du phénol (cercles en pointillés, Figure III-1). Dans notre cas, ces deux derniers pics étant assez mal définis, nous nous focaliserons pour la suite sur celui attribué aux fonctions ester de l'Irganox 1010 à  $1740\text{ cm}^{-1}$ .

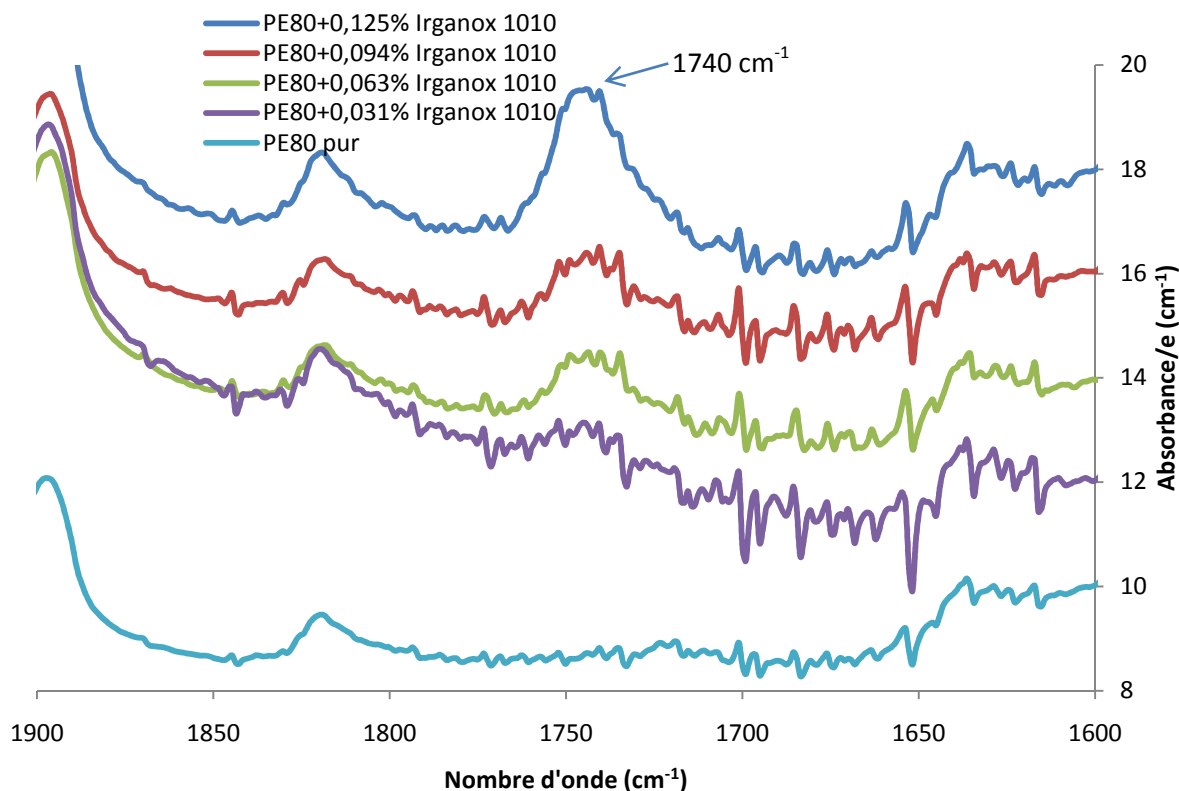


Figure III-2 : Spectres infrarouges, zoomés entre  $1600$  et  $1900 \text{ cm}^{-1}$ , de films de PE80 stabilisés avec  $0$  ;  $0,031$  ;  $0,063$  ;  $0,094$  et  $0,125\%$  en masse d'Irganox 1010.

La Figure III-3 représente la courbe d'évolution de l'absorbance (à  $1740 \text{ cm}^{-1}$ ) mesurée par spectroscopie IR en fonction de la concentration en Irganox 1010 des échantillons analysés. Une simple régression linéaire nous permet alors de tracer une droite d'étalonnage, à partir de laquelle il devient possible d'évaluer la concentration en Irganox 1010 d'un film de PE.

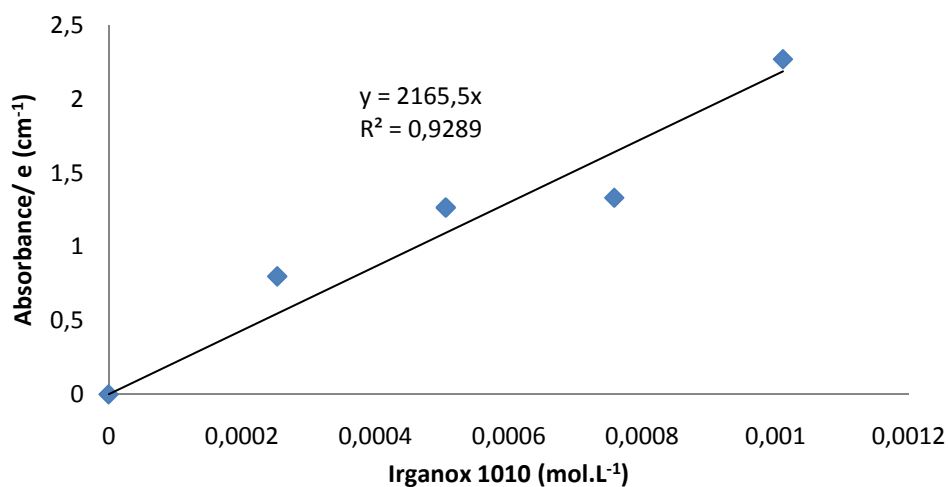


Figure III-3: Evolution de l'absorbance IR à  $1740 \text{ cm}^{-1}$ , ramenée à l'épaisseur, avec la concentration en Irganox 1010 des films de PE étudiés.

## Mécanismes de perte des antioxydants dans les polyéthylènes stabilisés soumis à des vieillissements accélérés

En utilisant la loi de Beer-Lambert (Eq. III-1) et la pente de la droite d'étalonnage (Figure III-3) il est également possible de remonter au coefficient d'absorptivité molaire des esters.

$$[C] = \frac{DO}{\epsilon \times e} \quad (\text{Eq. III-1})$$

Avec [C], la concentration de l'espèce considérée (en mol.L<sup>-1</sup>),  
DO, la densité optique mesurée par spectroscopie IR,  
 $\epsilon$ , le coefficient d'absorptivité molaire (en L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>),  
et e, l'épaisseur du film étudié (en cm).

Dans le cas de l'Irganox 1010, la valeur de la pente doit être divisée par 4 car l'antioxydant phénolique possède 4 fonctions ester par molécule (Figure III-1). Nous obtenons ainsi  $\epsilon_{\text{ester}} = 540 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Cette valeur est en accord avec celles préalablement citées dans la littérature :  $450 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  [89],  $550 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  [162] et  $600 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  [163] et est compatible avec l'intervalle de variation rapporté par le manuel « Technique of Organic Chemistry » [164] ( $300 < \epsilon_{\text{ester}} < 1300 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ).

Le même type d'analyse a ensuite été réalisé sur des films stabilisés par l'Irgafos 168. La formule semi-développée de cet antioxydant est présentée sur la Figure III-4.

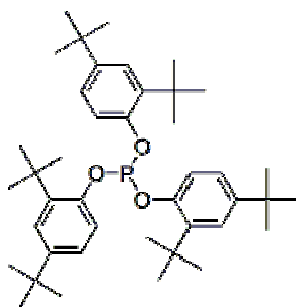


Figure III-4 : Formule semi-développée du tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphate (Irgafos 168) [159].

Avec l'augmentation de la quantité d'Irgafos 168 introduite dans les films de polyéthylène, nous observons l'apparition de pics d'absorption IR à  $894\text{ cm}^{-1}$ ,  $965\text{ cm}^{-1}$ ,  $1187\text{ cm}^{-1}$ ,  $1204\text{ cm}^{-1}$  ainsi que la croissance d'un pic situé à  $1079\text{ cm}^{-1}$  (Figure III-5). A notre connaissance, seules les bandes à  $894\text{ cm}^{-1}$  et  $965\text{ cm}^{-1}$  ont été identifiées et attribuées toutes deux aux liaisons P(V)-O-C [165] des phosphates. Quant aux autres bandes, elles ont été observées par Billingham et Garcia-Trabajo [119] dans le cas de films de PP stabilisés à l'Irgafos 168 sans avoir été clairement attribuées. Outre les bandes précédemment mentionnées, différents auteurs [165] [166] observent un pic à  $850\text{ cm}^{-1}$  qu'ils attribuent à la fonction P(III)-O-C de l'Irgafos 168, c'est-à-dire aux groupes actifs du phosphite. Cependant, les spectres IR présentés sur la Figure III-5, ne présentent pas d'absorbance à ce nombre d'onde. Dans notre cas, nous pouvons donc penser que les phosphites ont été entièrement consommés par réactions chimiques et/ou se sont évaporés au cours du processus de mise en œuvre dans l'air à haute température. Seuls resteraient les phosphates issus de l'oxydation des phosphites par les hydroperoxydes (Eq. III-2). Ce résultat va à l'encontre des affirmations de Haider et Karlsson [158], selon lesquelles seuls 46% des phosphites introduits initialement seraient transformés en phosphates lors de la mise en œuvre de films de PEmd stabilisés. Néanmoins, il faut souligner que, dans notre cas, la préparation des films stabilisés comprend une phase de mélangeage de 10 minutes à  $170^{\circ}\text{C}$  et une étape de pressage de 1'30 minutes à  $190^{\circ}\text{C}$ . La phase de mélangeage relativement longue pourrait expliquer la consommation de la quasi-totalité des phosphites. L'utilisation d'une poudre préalablement stabilisée industriellement permettrait d'éviter l'étape du mélangeage et de conserver une fraction relativement importante de phosphite dans les films.

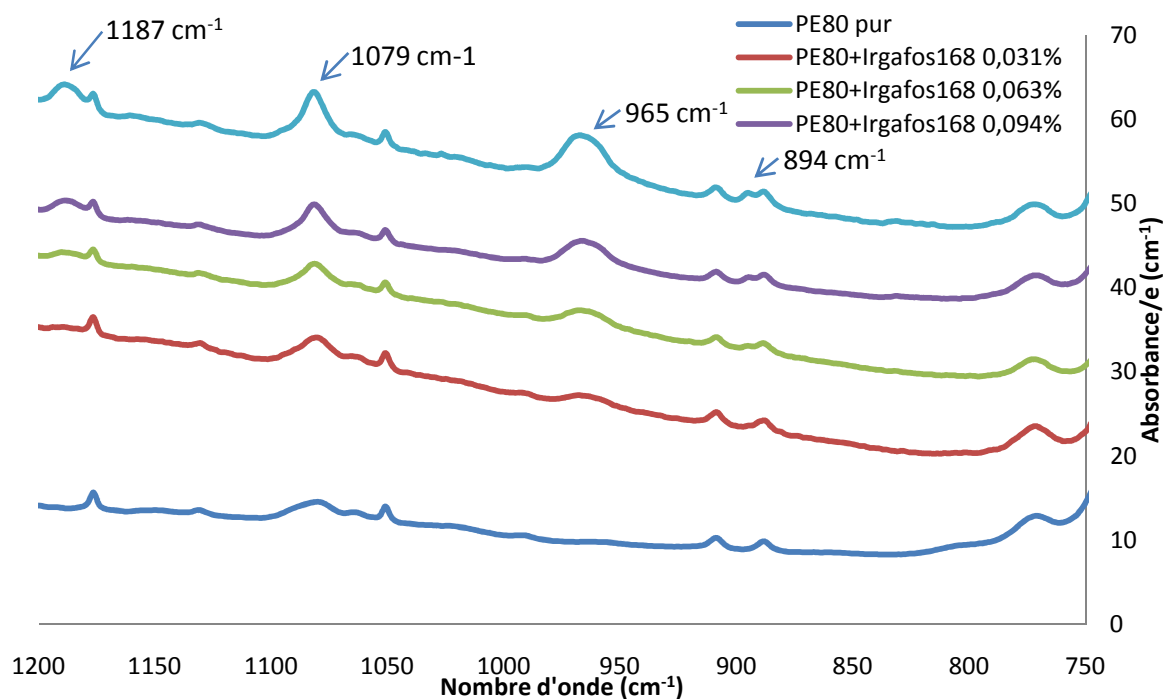
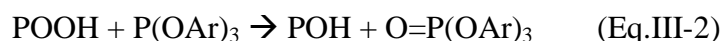


Figure III-5 : Spectres infrarouges, zoomés entre  $750$  et  $1250\text{ cm}^{-1}$ , de films de PE80 stabilisés avec 0 ; 0,031 ; 0,063 ; 0,094 et 0,125% en masse d'Irgafos 168.

Comme dans le cas de l'Irganox 1010, les valeurs d'absorbance des fonctions P(V)-O-C des phosphates, mesurées par spectroscopie IR à  $965\text{ cm}^{-1}$ , ont été reportées en fonction de la concentration molaire en phosphite introduite initialement dans les films de PE80 (Figure III-6). En faisant l'hypothèse que 100% des phosphites ont été transformés en phosphates au cours du processus de mise en forme, et en prenant en compte le fait que la molécule de phosphate possède 3 liaisons P-O-C (Figure III-4), il est possible de déduire à partir de la pente de la droite de calibration, une valeur du coefficient d'absorptivité molaire  $\epsilon_{\text{P(V)-O-C}}$  de l'ordre de  $677\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

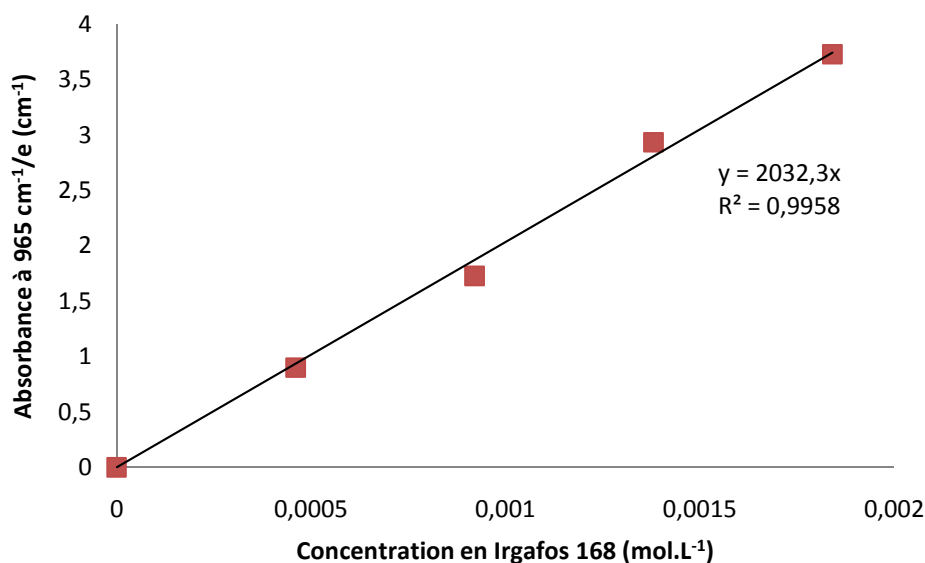


Figure III-6 : Evolution de l'absorbance IR à  $965\text{ cm}^{-1}$ , ramenée à l'épaisseur, avec la concentration en Irgafos 168 des films de PE80.

Après avoir déterminé, par spectroscopie IR, les droites des droites d'étalonnage basées sur la quantification des groupes ester et phosphate, une approche similaire peut être effectuée dans le cadre des analyses par spectroscopie UV.

## 1.2. Méthodologie basée sur la spectroscopie ultra-violet

Les spectres d'absorbance UV obtenus pour les films de PE80 stabilisés à différentes concentrations en Irganox 1010 sont présentés sur la Figure III-7.

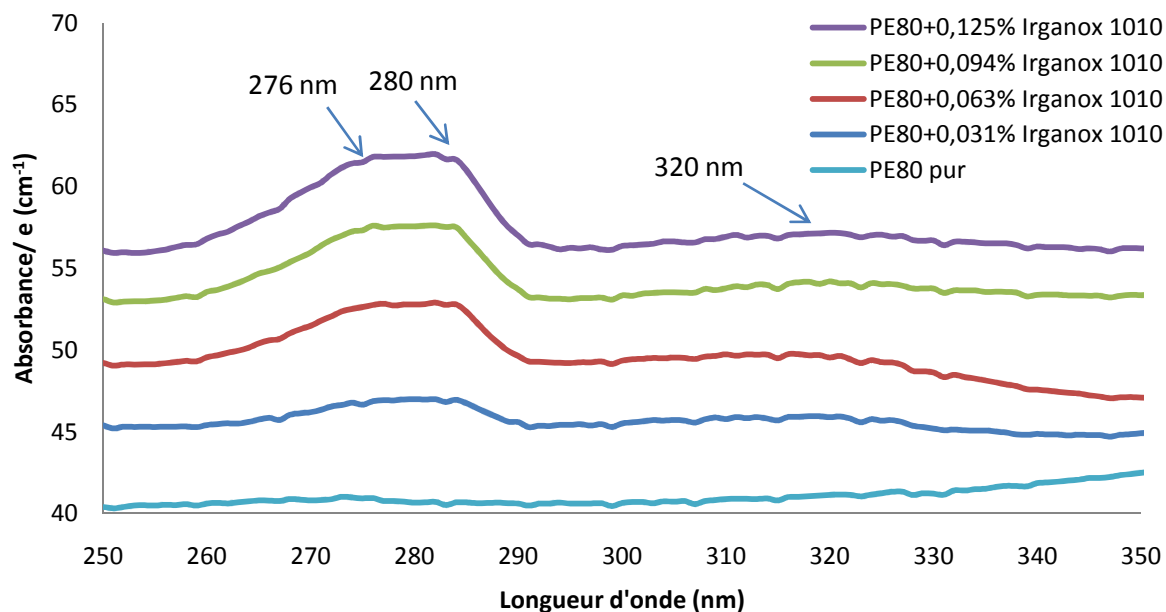


Figure III-7 : Spectres ultraviolet, zoomés entre 250 et 350 nm, de films de PE80 stabilisés avec 0 ; 0,031 ; 0,063 ; 0,094 et 0,125% en masse d'Irganox 1010.

Ces derniers révèlent l'apparition de deux massifs : l'un entre 276 et 284 nm et l'autre au voisinage de 320 nm. Dans le cas de l'Irganox 1076, Möller *et al.* [35] avaient déjà observé une double absorbance à 274 et 282 nm qu'ils avaient attribué aux groupements phénoliques. De plus, des études réalisées sur différentes quinones methides par Pospisil *et al.* [167] et par Klemchuk et Horng. [168] ont révélées que ce type de fonction absorbait entre 300 et 322 nm. Ainsi, on peut penser que, dans notre cas, une faible quantité de phénols a été oxydée au cours du processus de mise en œuvre et que la large bande d'absorption située vers 320 nm correspondrait à des quinones.

D'après les données de Klemchuk et Horng [168], une quinone methide absorbant vers 322 nm aurait un coefficient d'extinction molaire de l'ordre de  $34800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Nous en déduisons que les absorbances en quinones, présentées sur la Figure III-7, représenteraient des concentrations comprises entre  $1,67\cdot 10^{-5}$  et  $3,13\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Ainsi, en se basant sur ces résultats, il semblerait que les quinones formées pendant la phase de mise en forme et contenues dans les films de PE représenteraient moins de 1% des phénols initialement introduits. Nous considérerons donc par la suite, que ces produits de dégradation sont négligeables à l'état initial non vieilli.

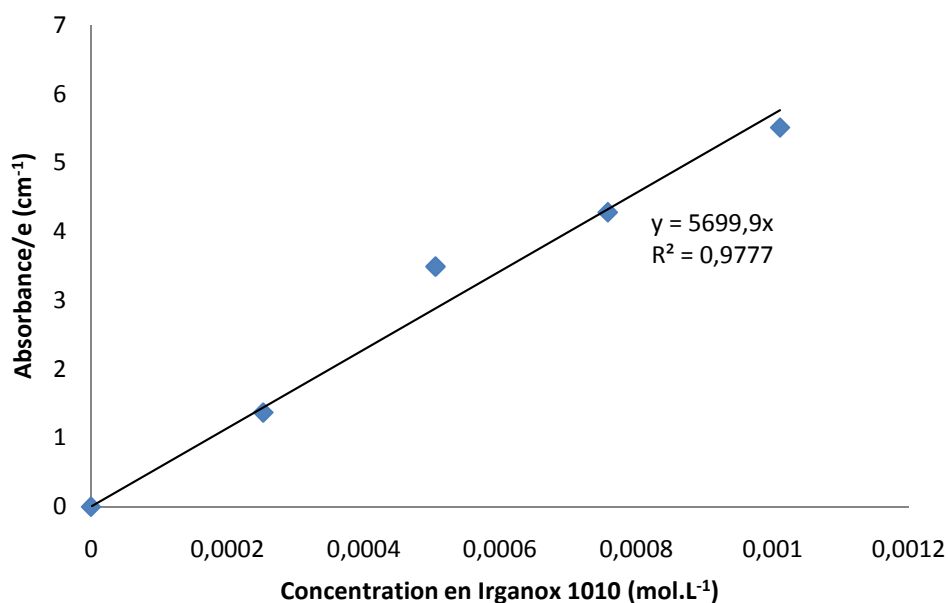


Figure III-8 : Evolution de l'absorbance UV à 280 nm, ramenée à l'épaisseur, avec la concentration en Irganox 1010 des films de PE80.

En ce qui concerne le massif centré à 280 nm relatif aux groupes phénoliques, nous avons représenté les valeurs d'absorbance en fonction de la quantité d'Irganox 1010 introduite dans les films de PE80. La droite de calibration massique obtenue est présentée sur la Figure III-8. En supposant que l'absorbance à 280 nm correspond bien aux fonctions phénol, il devient possible, à partir de la loi de Beer-Lambert (Eq. III-1) et de la pente de la droite de calibration (Figure III-8), de déterminer le coefficient d'extinction molaire de ces fonctions dans le cas de l'Irganox 1010. En prenant en compte le fait que la molécule d'Irganox 1010 possède 4 fonctions phénol, nous avons obtenu  $\epsilon_{\text{phénols}} \approx 1425 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Cette valeur semble être en accord avec celles préalablement citées dans la littérature :  $1439 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  [26] et  $1450 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  [169].

Après avoir étudié les bandes d'absorption de l'Irganox 1010 sur les spectres UV, intéressons nous maintenant à celles relatives à l'Irgafos 168.

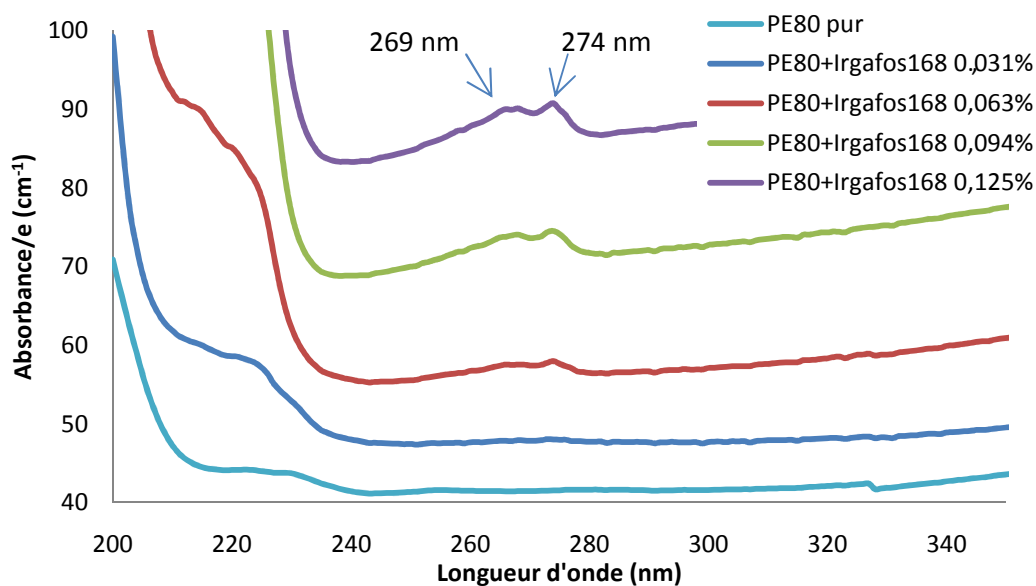
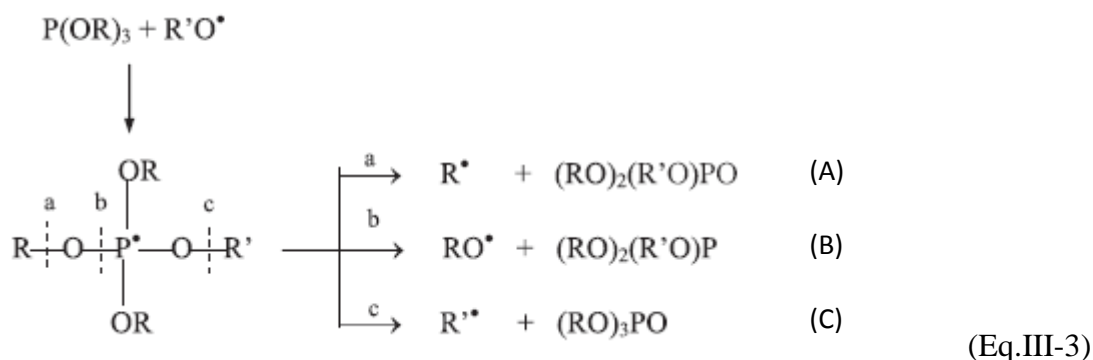


Figure III-9 : Spectres ultraviolet, zoomés entre 200 et 350 nm, de films de PE80 stabilisés avec 0 ; 0,031 ; 0,063 ; 0,094 et 0,125% en masse d'Irgafos 168.

Les spectres UV de films de PE80 contenant initialement des concentrations en Irgafos 168 comprises entre 0 et 0,125% (g/g) ont mis en évidence l'augmentation d'un doublet, à 269 et 274 nm, avec la teneur en Irgafos 168 (Figure III-9). Précédemment, nous avons déduit des observations par spectroscopie IR que l'ensemble des phosphites avaient été convertis en phosphates (Figure III-5). Ceci nous amène à attribuer un des pics d'absorption UV aux espèces phosphates. Par ailleurs, outre les réactions du phosphite avec les hydroperoxydes, Kriston *et al.* [166] ont suggéré une réactivité entre les phosphites et les radicaux alkoxydes (Eq. III-3).



Cette réaction pourrait être à l'origine de la formation de trois espèces : (A), (B) et (C). L'espèce (B) possède un phosphore trivalent P(III)-O-C absorbant à  $850 \text{ cm}^{-1}$  en spectroscopie IR [35] [167]. Or, nos spectres infrarouges obtenus sur les films stabilisés à l'Irgafos 168 (Figure III-5), ne présentent pas d'absorbance à ce nombre d'onde. Par déduction, les deux absorbances UV relevées en spectroscopie UV seraient éventuellement liées à la présence des espèces (A) et (C).



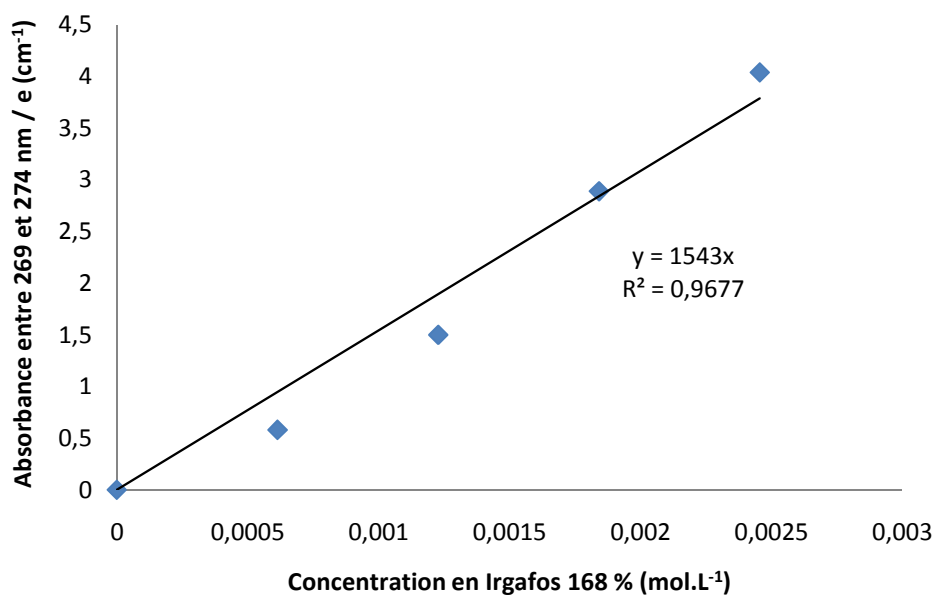


Figure III-10 : Evolution de l'absorbance UV entre 269 et 274 nm, ramenée à l'épaisseur des films, avec la concentration en Irgafos 168.

Dans le cas de l'Irgafos 168, en utilisant la même méthode que celle retenue pour l'Irganox 1010 et en supposant que 100% des phosphites ont été transformés en phosphates au cours du processus de mise en forme, nous avons déterminé  $\epsilon_{(\text{phényl})-\text{O}-\text{P}} = 514 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Cette valeur est proche de celle précédemment déterminée par Djouani *et al.* [170] :  $511 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

Après avoir déterminé les droites de calibration IR et UV de l'Irganox 1010 et l'Irgafos 168, nous terminerons cette première partie par la détermination de droites d'étalonnages pour temps d'induction à l'oxydation (TIO) pour ces deux antioxydants.

### 1.3. Méthode basée sur la mesure du temps d'induction à l'oxydation (TIO) en DSC

Le temps d'induction à l'oxydation correspond au temps à partir duquel un échantillon se dégrade à 190°C sous oxygène. A cette température, un échantillon de PE pur présente une valeur de TIO quasi-nulle (environ 13 secondes dans notre étude). Pour un échantillon stabilisé, le TIO correspond au temps nécessaire à la disparition de l'ensemble des fonctions stabilisantes : phénol (OH) en présence d'Irganox 1010 et phosphite (P(III)-O-C) pour l'Irgafos 168.

La Figure III-11 représente les thermogrammes DSC obtenus pour les films de PE80 stabilisés avec différentes concentrations en Irganox 1010.

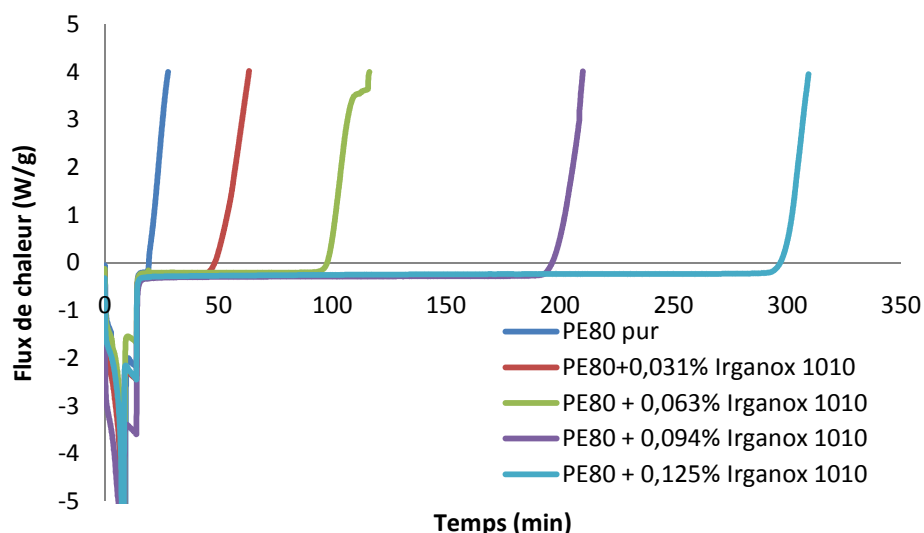


Figure III-11 : Thermogrammes DSC de films de PE80 stabilisés avec 0 ; 0,031 ; 0,063 ; 0,094 et 0,125% en masse d'Irganox 1010, et utilisés pour la détermination des TIO à 190°C.

Les résultats indiquent une augmentation du TIO avec la concentration en Irganox 1010 introduite. En revanche, dans le cas de l'Irgafos 168, ce TIO semble être indépendant de la concentration en phosphite introduite et proche d'une valeur nulle dans tous les cas (Figure III-12). Ces résultats semblent confirmer une transformation totale des phosphites en phosphates au cours de l'étape de mise en œuvre.

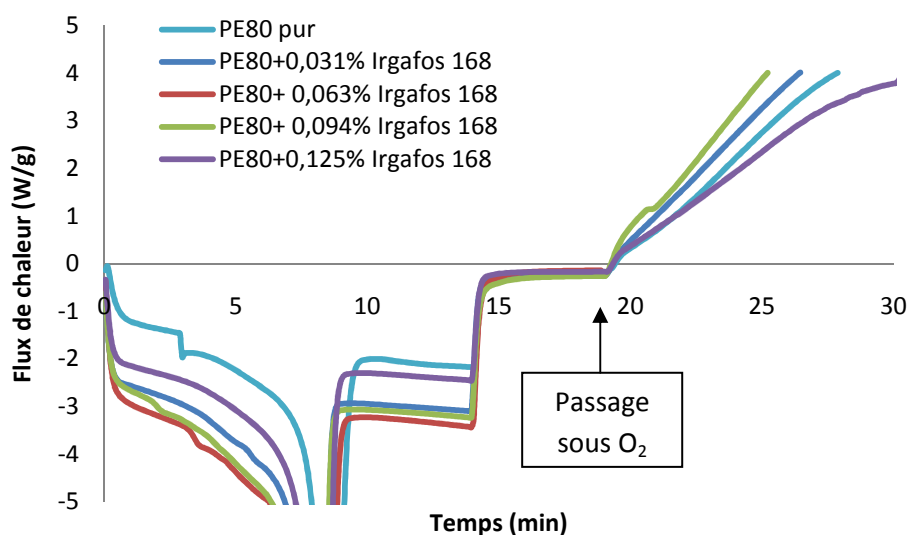


Figure III-12 : Thermogrammes DSC de films de PE80 stabilisés avec 0 ; 0,031 ; 0,063 ; 0,094 et 0,125% en masse d'Irgafos 168.

Sur la Figure III-13, nous avons reporté les valeurs de TIO en fonction de la concentration en Irganox 1010. Il existe une relation de proportionnalité entre le temps d'induction à l'oxydation (TIO) et la concentration en stabilisant phénolique [AH] :

Mécanismes de perte des antioxydants dans les polyéthylènes stabilisés soumis à des vieillissements accélérés

$$TIO = k \times n_{AH} \times [AH] + TIO_0 \quad (\text{Eq. III-4})$$

où  $n_{AH}$  est la fonctionnalité de l'antioxydant,  $k$  une constante et  $TIO_0$  le temps d'induction à l'oxydation à 190°C du PE pur ( $TIO_0 \approx 0$ ).

Pour l'Irganox 1010,  $n_{AH} = 4$  et  $k = 4,18 \times 10^4 \text{ min.l.mol}^{-1}$  à 190°C.

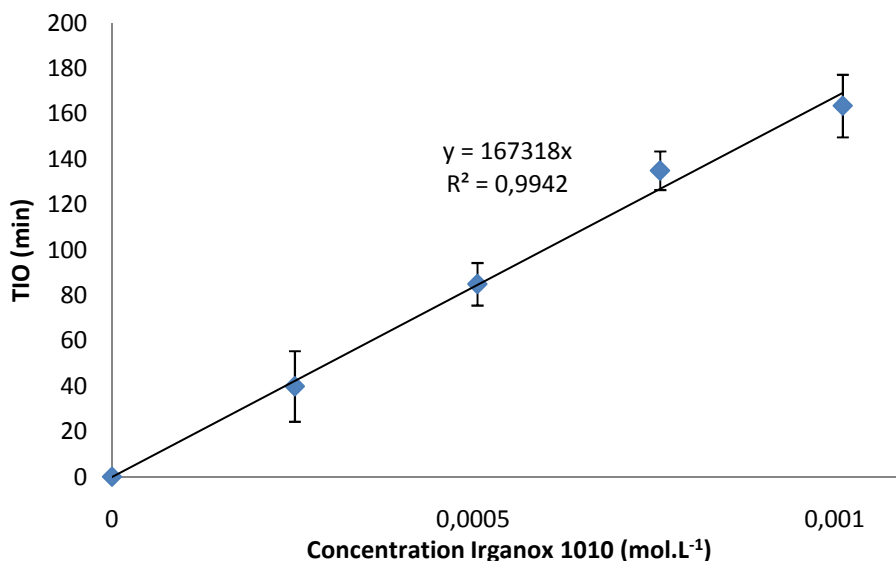


Figure III-13 : Evolution du TIO à 190°C sous O<sub>2</sub> en fonction de la concentration en Irganox 1010.

A partir de cette droite d'étalonnage, les mesures de TIO nous permettrons donc également de déterminer les concentrations en Irganox 1010 actif dans nos divers matériaux.

#### 1.4. Bilan des différentes méthodes

En ce qui concerne les films stabilisés par l'Irgafos 168, les résultats obtenus par DSC ou par spectroscopies IR et UV, semblent tous montrer que les phosphites ont été presque entièrement consommés lors de la phase de mise en œuvre. Ainsi, pour conserver une quantité non négligeable de phosphite dans les films, il serait nécessaire d'incorporer des quantités d'Irgafos 168 bien supérieures à 0,125%.

Techniques de caractérisation	Espèces ou paramètres	Droites de calibration	Coefficients d'extinction molaire (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
spectroscopie IR	ester	$y = 2165,5x$	$\epsilon_{\text{ester}} = 540$
	phosphate	$y = 2032,3x$	$\epsilon_{\text{P(V)-O-C}} = 677$
spectroscopie UV	phénol	$y = 5699,9x$	$\epsilon_{\text{phénol}} = 1425$
	phosphate	$y = 1543,0x$	$\epsilon_{\text{phényl-O-P}} = 514$
DSC	TIO	$y = 167318,0x$	

Tableau III-1 : Récapitulatif des résultats issus des droites de calibration et coefficients d'extinction molaire.

En ce qui concerne les films stabilisés par l'Irganox 1010, les caractérisations par spectroscopie IR, UV et par DSC nous ont permis de déterminer des droites de calibration reliant les absorbances en esters, en phénols et le temps d'induction à l'oxydation à la concentration en antioxydant phénolique. Le Tableau III-1 regroupe les équations de ces différentes droites et les coefficients d'absorptivité molaire des espèces identifiées. Dans les parties suivantes, nous allons nous intéresser aux pertes physiques et chimiques de l'antioxydant Irganox 1010 pendant le vieillissement thermique dans l'air et dans l'eau ou dans le cadre d'un vieillissement photochimique. Les différentes techniques présentées fourniront des informations complémentaires, qui nous permettront de dissocier les mécanismes de pertes physiques (évaporation / extraction) du processus de consommation chimiques des antioxydants.

## 2. Pertes des antioxydants au cours du vieillissement thermique

Cette seconde partie a pour objectif l'étude des pertes physiques et chimiques de l'Irganox 1010 lors du vieillissement thermique dans l'air et dans l'eau.

### 2.1. Cas du vieillissement dans l'air

Des films de PE80 stabilisés à 0,125 % (g/g) en Irganox 1010 ont été exposés en étuve ventilée à des températures de 20, 40, 60 et 80°C pendant près de 316 jours. A intervalles de temps réguliers, certains échantillons ont été prélevés puis analysés par spectroscopie IR et UV et par DSC.

#### 2.1.1. Suivi par spectroscopie infrarouge

Les analyses IR révèlent une diminution de l'absorbance à 1740 cm<sup>-1</sup> attribuée aux groupements ester de l'Irganox 1010 (Figure III-14). Ces fonctions n'étant pas impliquées dans les réactions de stabilisation [29], nous pouvons en déduire que cette diminution ne peut correspondre qu'à une perte physique de l'antioxydant et plus particulièrement à son évaporation.

Mécanismes de perte des antioxydants dans les polyéthylènes stabilisés soumis à des vieillissements accélérés

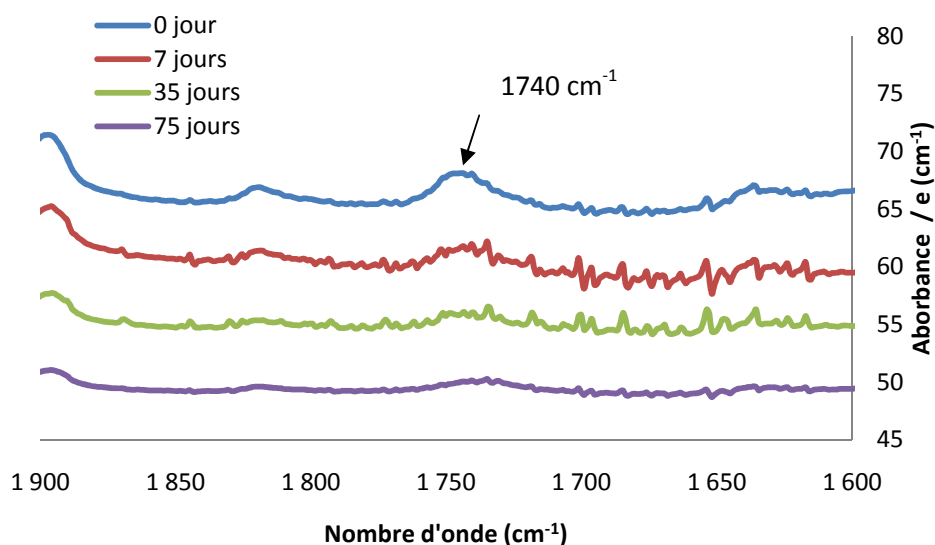


Figure III-14 : Evolution des spectres IR, entre 1600 et 1900  $\text{cm}^{-1}$ , d'un PE stabilisé par 0,125% en masse d'Irganox 1010 au cours du vieillissement thermique à 80°C dans l'air.

En utilisant la droite de calibration des esters établie précédemment (Figure III-3), il est donc possible de déduire l'évolution de la concentration en Irganox 1010 actif et oxydé, au cours du vieillissement thermique. A titre d'illustration, les résultats obtenus à 80°C sont présentés sur la Figure III-15.

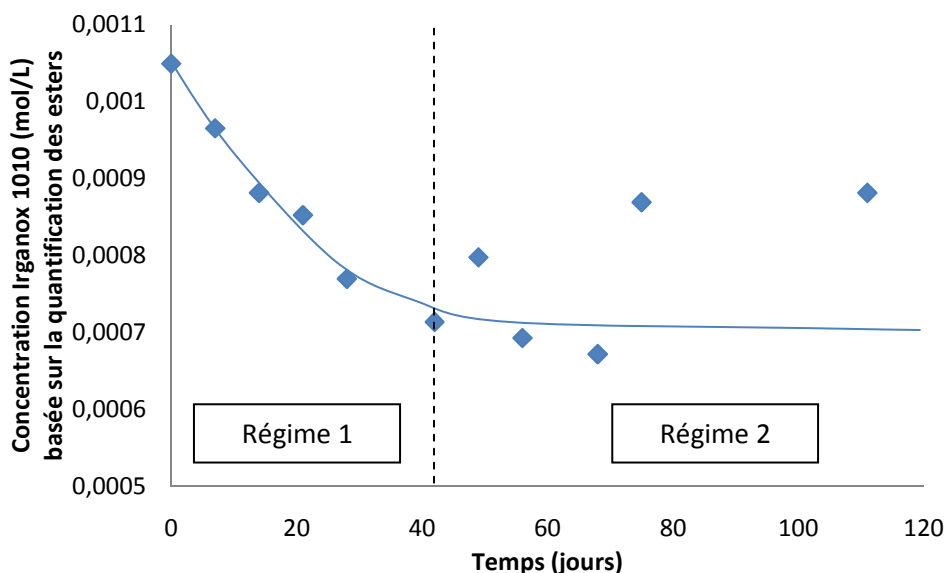


Figure III-15 : Evolution de la concentration en Irganox 1010, d'un PE initialement stabilisé par 0,125% en masse d'Irganox 1010, soumis à un vieillissement thermique à 80°C dans l'air. Données obtenues à partir des analyses en spectroscopie IR.

( ← extraction de la phase solubilisée, ← dissolution des nodules).

On distingue deux régimes cinétiques :

- Régime 1 : La concentration en Irganox 1010 diminue quasi-exponentiellement avec le temps, passant de  $1,05 \cdot 10^{-3}$  à  $7,14 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> entre 0 et 50 jours.
- Régime 2 : Au-delà de 40 jours, il semblerait que la concentration se stabilise autour de  $7,14 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Une évolution similaire, mais comportant une troisième phase supplémentaire, a été précédemment décrite par Richaud *et al.* [148]. D'après ces auteurs le pseudo-plateau, pendant lequel la concentration reste quasi-stable, serait lié à l'existence de nodules d'antioxydants formés en raison d'un excès initial en stabilisant (concentration initiale supérieure à la limite de solubilité dans la matrice PE). La description et l'interprétation de cette évolution sera reprise plus en détails au paragraphe 2.1.4 après avoir abordé les pertes chimiques en antioxydants.

Par ailleurs, nous avons pu constater dans la partie bibliographique, d'après Calvert et Billingham [37], que la cinétique d'évaporation des antioxydants était d'ordre 1.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons tracé sur la Figure III-16 l'évolution du logarithme de la concentration en antioxydant dans le régime 1 pour des températures de 40, 60 et 80°C.

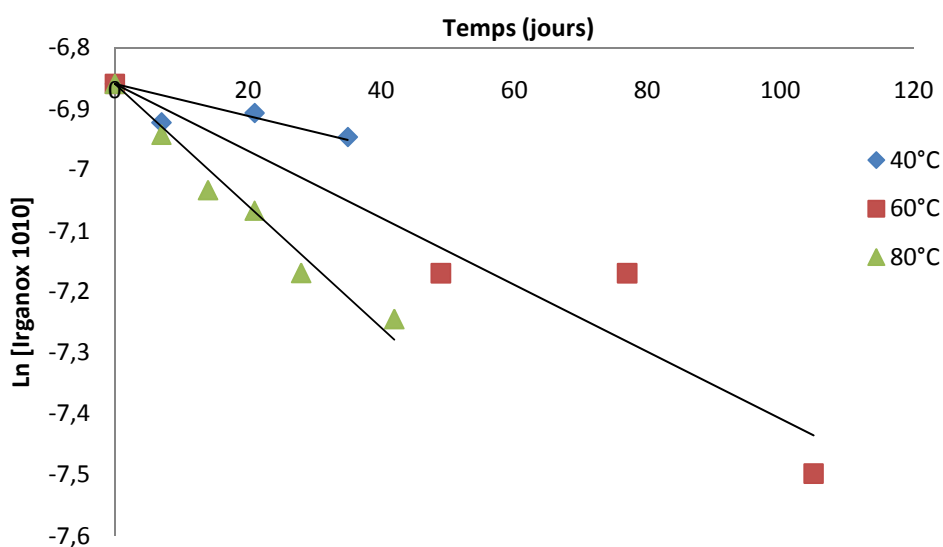


Figure III-16 : Evolution du logarithme de la concentration en Irganox 1010, dans le régime 1, en fonction du temps d'exposition à 40 ; 60 et 80°C dans l'air.

Nous constatons que l'on obtient bien des droites. Nous pouvons donc écrire :

$$[AH] = [AH]_0 \exp(-\beta_{air} t) \quad \text{où } [AH] \text{ est la concentration en Irganox 1010.}$$

Mécanismes de perte des antioxydants dans les polyéthylènes stabilisés soumis à des vieillissements accélérés

C'est-à-dire,

$$\ln[AH] = -\beta_{air} \cdot t + \ln[AH]_0 \quad (\text{Eq. III-5})$$

avec  $\beta_{air}$ , le coefficient d'évaporation, correspondant à la pente des droites.

Température d'exposition dans l'air (°C)	Coefficient d'évaporation $\beta_{air}$ (s <sup>-1</sup> )
40	$3,0 \cdot 10^{-8}$
60	$6,4 \cdot 10^{-8}$
80	$1,2 \cdot 10^{-7}$

Tableau III-2 : Récapitulatif des coefficients d'évaporation de l'Irganox 1010 entre 40 et 80°C.

Comme attendu, le coefficient d'évaporation de l'Irganox 1010 diminue avec la température pour devenir quasiment négligeable à 40°C (Tableau III-2).

Le graphe d'Arrhénius du coefficient d'évaporation dans l'air est présenté sur la Figure III-17.

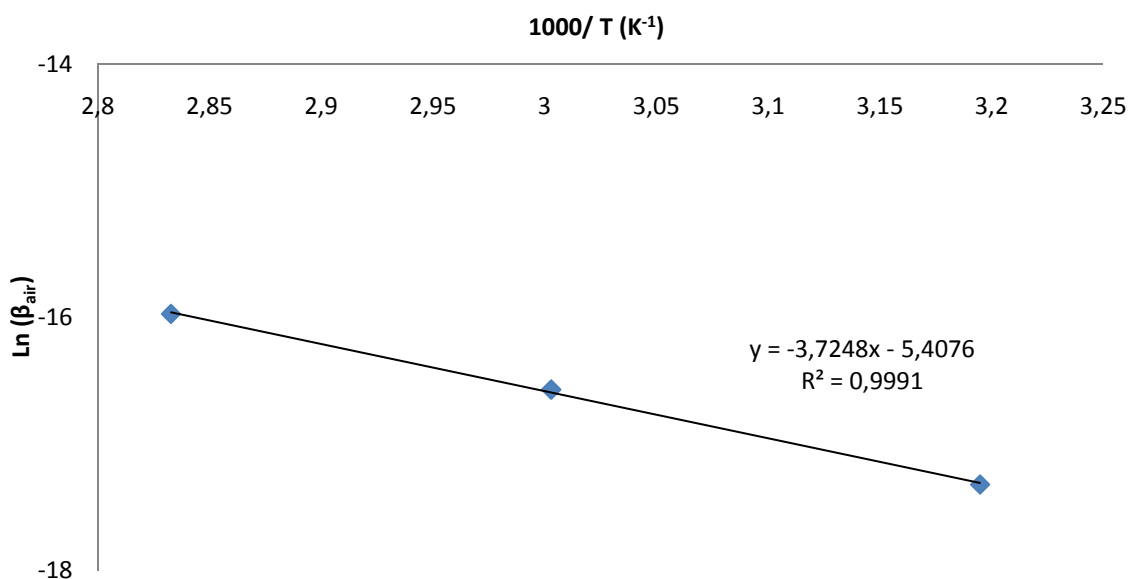


Figure III-17 : Droite d'Arrhénius de la vitesse d'évaporation de l'Irganox 1010 en fonction de la température d'exposition sous air.

Ce coefficient suit une loi de type Arrhénius :

$$\beta_{air} = \beta_{air0} \times \exp\left(-\frac{E_{év.}}{RT}\right) \quad (\text{Eq. III-6})$$

Où  $\beta_{\text{air}0}$  est le facteur préexponentiel,  $E_{\text{év}}$  l'énergie d'activation de l'évaporation,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température absolue.

Cette analyse montre que le mécanisme d'évaporation est thermiquement activé avec une énergie d'activation de l'ordre de 31 kJ/mol.

### 2.1.2. Suivi par spectroscopie ultraviolet

Après avoir étudié les pertes physiques par évaporation en Irganox 1010, nous allons maintenant tenter de dégager les pertes dues à la consommation chimique, au moyen de la spectroscopie UV.

Les analyses UV révèlent une diminution de l'absorbance à 280 nm attribuée aux fonctions phénol de l'Irganox 1010 (Figure III-18). Les pertes de ces espèces peuvent être d'ordre physique (évaporation) ou d'ordre chimique (réaction avec les radicaux issus de l'oxydation du polyéthylène). Par ailleurs, nous constatons une légère diminution de l'absorbance à 320 nm pouvant être attribuée aux quinones. Dans l'hypothèse où l'oxydation des phénols entraînerait la formation de quinones, ces réactions devraient favoriser l'augmentation de l'absorbance située à 320 nm. Or, nous observons une légère diminution de cette absorbance, ce qui semble indiquer une prédominance du processus d'évaporation par rapport à la consommation chimique des antioxydants à 80°C.

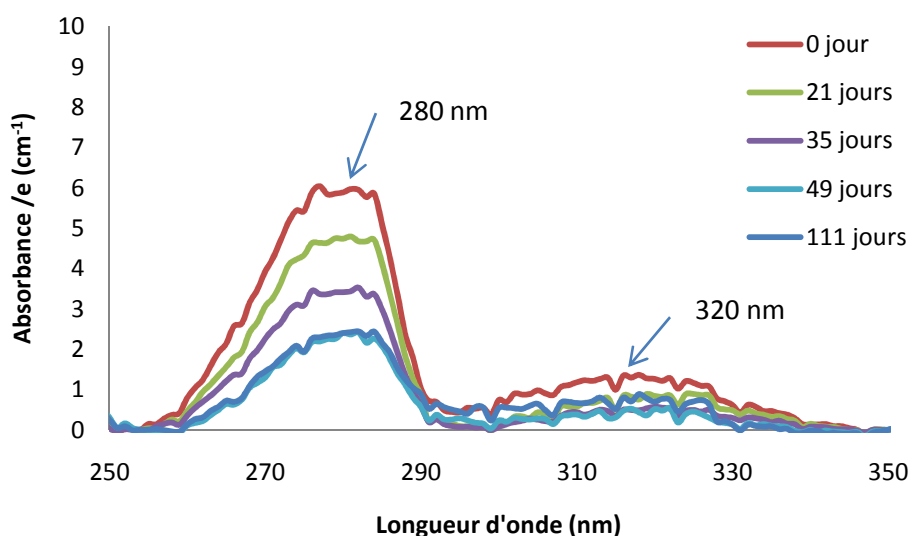


Figure III-18 : Evolution du spectre UV, entre 250 et 350 nm, d'un PE stabilisé par 0,125% en masse d'Irganox 1010, au cours du vieillissement thermique à 80°C dans l'air.

En utilisant la droite de calibration des phénols (Figure III-8), nous déduisons l'évolution de leur concentration au cours du vieillissement thermique. A titre d'illustration, les résultats obtenus à 80°C dans l'air sont présentés sur la Figure III-19.



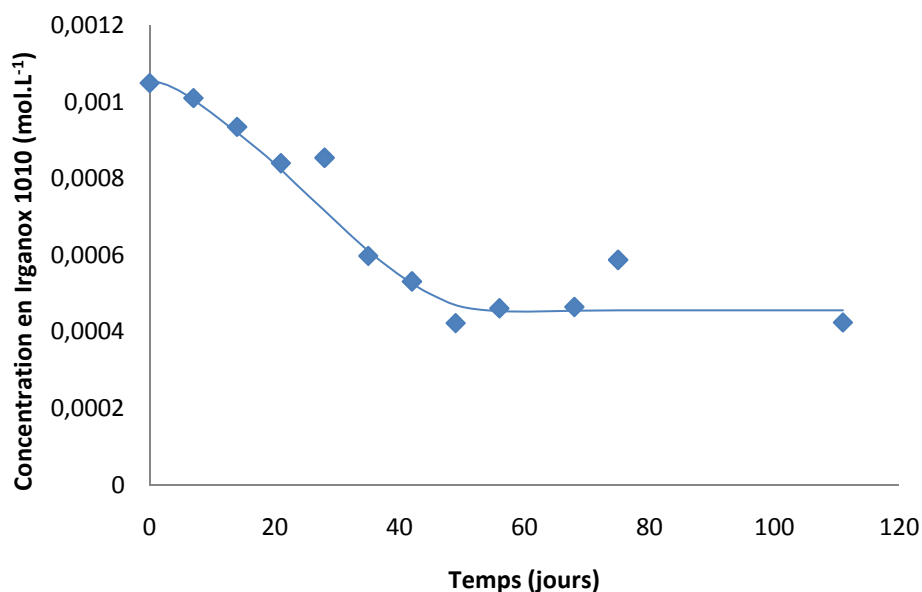


Figure III-19 : Evolution de la concentration en Irganox 1010 d'un PE initialement stabilisé par 0,125% en masse d'Irganox 1010 et soumis à un vieillissement thermique à 80°C dans l'air. Données obtenues par analyse UV.

Il semble que, comme précédemment dans le cas de l'évaporation seule, il existe ici deux régimes distincts:

- Régime 1 : La concentration diminue, quasi-exponentiellement de près de 75% par rapport à sa valeur initiale avec le temps, passant de  $1,05 \cdot 10^{-3}$  à  $4,61 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> entre 0 et 40 jours.
- Régime 2 : Au-delà de 40 jours, il semble que la concentration se stabilise et que la cinétique des pertes physiques (par évaporation) et chimiques deviennent très lentes.

Des évolutions similaires mais moins rapides et moins importantes ont été observées pour les expositions à 40 et 60°C. Par contre, à 20°C, les pertes en antioxydants relevées par spectroscopie UV apparaissent très faibles voire négligeables.

Par la suite, des analyses complémentaires ont été réalisées par DSC afin de vérifier les résultats obtenus par spectroscopies IR et UV.

### 2.1.3. Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage

Rappelons que le temps d'induction à l'oxydation évolue linéairement avec la concentration en Irganox 1010 dans le PE (Eq. III-4). Ainsi, la variation du TIO permet de suivre l'évolution de la concentration en Irganox 1010 lors du vieillissement thermique dans l'air et de vérifier les résultats précédemment obtenus par spectroscopie IR et UV.

Les mesures DSC ont permis de révéler une diminution du TIO au cours de l'exposition à 80°C, dans l'air, de films stabilisés en Irganox 1010 (Figure III-20). Comme dans le cas des caractérisations par spectroscopie UV, cette diminution de TIO peut être associée à une perte en espèces stabilisantes par évaporation et/ou par réaction chimique avec les radicaux issus de l'oxydation du polyéthylène.

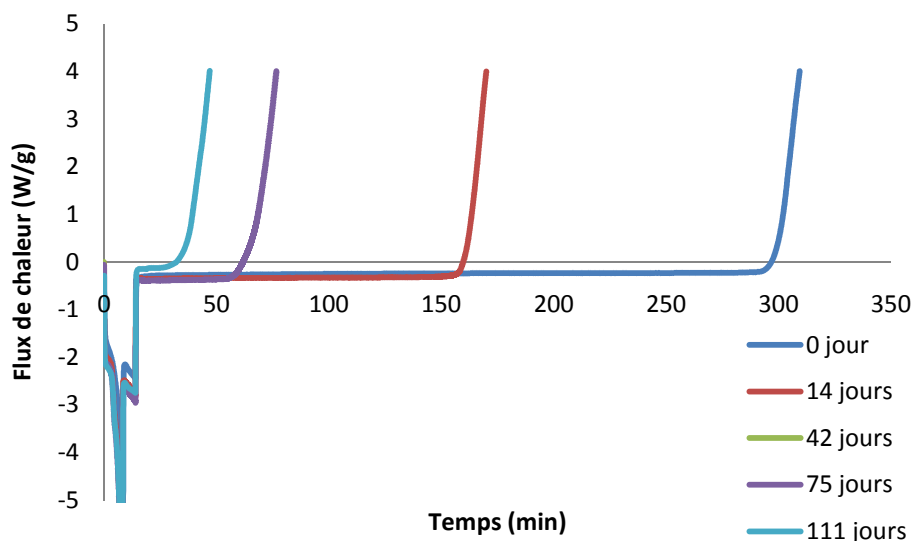


Figure 20 : Evolution des thermogrammes de PE stabilisés par 0,125% en masse d'Irganox 1010, au cours du vieillissement thermique à 80°C sous air

En se basant sur la droite de calibration des TIO préalablement établie (Figure III-13), l'évolution de la concentration en Irganox 1010 au cours du vieillissement thermique a été estimée. A titre de comparaison, les résultats obtenus à 80°C dans l'air par DSC et par spectroscopie UV ont été regroupés sur la Figure III-21.

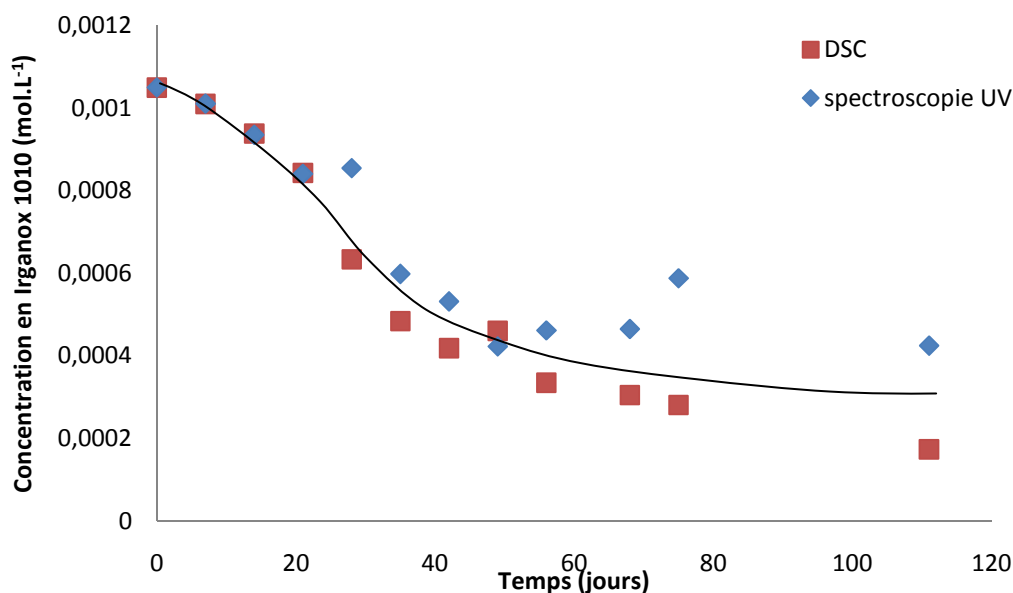


Figure III-21 : Evolution de la concentration en Irganox 1010 d'un PE stabilisés par 0,125% en masse d'Irganox 1010 soumis à un vieillissement thermique à 80°C dans l'air. Comparaison des mesures par DSC et par spectroscopie UV.

Les courbes, obtenues à partir des mesures de TIO par DSC et d'absorbance du pic à 280 nm par spectroscopie UV, permettent de mettre en évidence des évolutions quasi-similaires en termes de concentration en Irganox 1010. Ainsi ces deux techniques de caractérisation permettraient de quantifier les pertes à la fois liées à l'évaporation et aux réactions chimiques car toutes les deux sont basées sur la quantification des fonctions phénols actifs dans le processus antioxydant.

#### 2.1.4. Comparaison des résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation

Comme nous avons pu le remarquer précédemment, les différentes techniques de caractérisation utilisées pour suivre l'évolution de la concentration en Irganox 1010 nous donnent des informations complémentaires. La spectroscopie infrarouge permet de suivre l'évolution de la concentration en esters. Ces derniers étant considérés comme stables face à la thermo-oxydation [29], leur perte résulte essentiellement de phénomènes d'évaporation. La spectroscopie UV et les mesures de TIO permettent de suivre l'évolution de la concentration en phénols. Ces fonctions participent à la stabilisation du PE vis-à-vis de la thermo-oxydation. Ainsi, la consommation des phénols comprend à la fois l'évaporation et les pertes chimiques liées aux réactions entre les phénols et les radicaux formés au cours de l'oxydation. Dans cette partie, nous tenterons d'exploiter cette complémentarité des techniques, afin de quantifier la contribution propre à la consommation chimique des antioxydants.

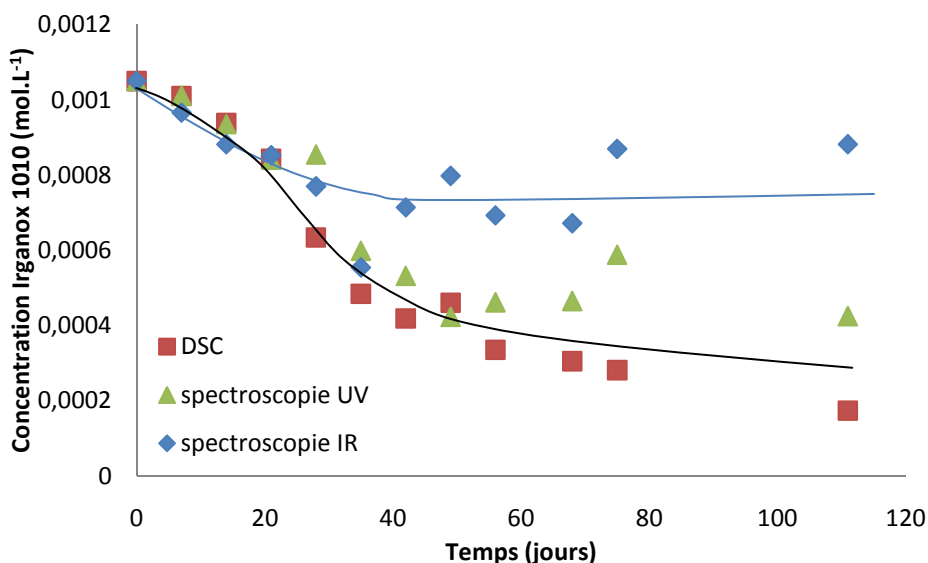


Figure III-22 : Comparaison des pertes en Irganox 1010 d'un film de PE80, stabilisé initialement par 0,125% en masse d'Irganox 1010, exposé à un vieillissement thermique dans l'air à 80°C. Comparaison des mesures obtenues par spectroscopie IR et UV et par DSC.

La Figure III-22 regroupe les évolutions de concentrations obtenues par les différentes techniques lors d'une exposition sous air à 80°C de films de PE stabilisés par 0,125% en masse d'Irganox 1010. Au cours des 20 premiers jours, les pertes mesurées par les trois techniques apparaissent identiques. Ainsi, nous pouvons en déduire que pendant cette période, seule l'évaporation contribue à la diminution de la concentration en Irganox 1010. Au-delà, les pertes estimées par spectroscopie IR apparaissent être plus faibles que celles mesurées par analyses UV ou DSC. Cette différence peut être attribuée aux pertes chimiques. Au bout de 40 jours d'exposition dans l'air à 80°C, lorsque les pertes en Irganox 1010 semblent se stabiliser, les pertes par évaporation constituent environ 50% des pertes totales. Ce pourcentage apparaît être similaire pour les vieillissements à 60°C. Ces résultats vont à l'encontre de ceux présentés par Lundback *et al.* [44]. En effet, ces auteurs avaient étudié les pertes de Santanox R lors de vieillissements thermiques dans l'air et dans l'azote pour des températures comprises entre 75 et 95°C. N'observant pas de différence de perte entre les deux milieux, ils en avaient conclu que les pertes chimiques étaient négligeables. Cette disparité entre nos résultats et ceux de Lundback *et al.* [44] laisse penser que la généralisation du comportement des antioxydants phénoliques face aux vieillissements thermiques n'est pas vérifiée.

Toujours en supposant que les différences entre analyses par spectroscopies IR et UV proviennent des pertes chimiques, la soustraction point par point des résultats obtenus par ces deux techniques donnerait accès aux pertes chimiques. A titre d'exemple, nous avons rapporté, sur la Figure III-23, les évolutions de concentrations en Irganox 1010 obtenues par cette méthode, au cours des expositions sous air à 40, 60 et 80°C.

Mécanismes de perte des antioxydants dans les polyéthylènes stabilisés soumis à des vieillissements accélérés

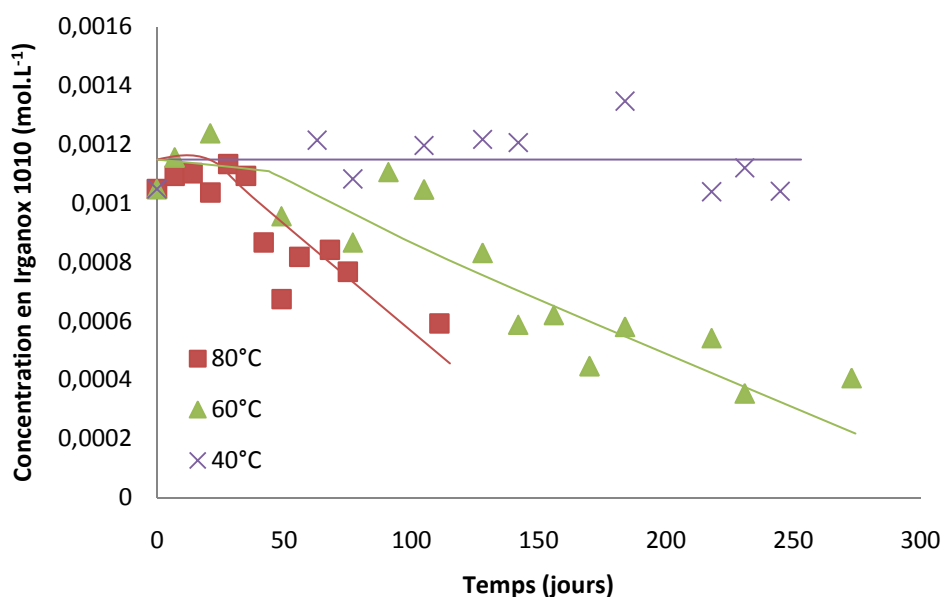


Figure III-23: Evolutions de la concentration en Irganox 1010 liées exclusivement à la consommation chimique au cours d'une exposition sous air à 40, 60 et 80°C. Données obtenues après soustraction des mesures faites par spectroscopie IR et UV.

Les évolutions présentées sur la Figure III-23, mettent en évidence :

- L'absence de pertes chimiques pour des expositions aux températures inférieures à 40°C,
- L'existence d'un temps d'induction avant l'apparition des pertes chimiques à 60 et 80°C,
- Un ralentissement des pertes chimiques lorsque les pertes totales atteignent environ 75% de la concentration initiale en Irganox 1010.

Afin d'expliciter l'origine de ces pertes chimiques, deux réactions peuvent être mises en avant :

(a) l'arrachement de l'hydrogène labile porté par le phénol



Dans ce cas, la vitesse de consommation des antioxydants s'écrirait :

$$\frac{d[AH]}{dt} = -k_s[AH][PH^{OO^\circ}]$$

Et pour des durées d'exposition très courtes ( $t \rightarrow 0$ ), alors

$$[PH^{OO\cdot}]_0 \approx 0$$

Et,

$$\left. \frac{d[AH]}{dt} \right|_0 \rightarrow 0$$

Ainsi, dans le cas d'une consommation des antioxydants par réaction avec les radicaux peroxydes, les pertes chimiques présenteraient un temps d'induction (Figure III-24).

(b) l'arrachement de l'hydrogène labile par le dioxygène



Dans ce cas, la vitesse de consommation des antioxydants s'écrirait :

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

En excès d'oxygène, on aurait pour des durées d'exposition très courtes ( $t \rightarrow 0$ )

$$\left. \frac{d[AH]}{dt} \right|_0 \neq 0$$

Ainsi, dans le cas d'une consommation des antioxydants par réaction avec le dioxygène de l'air, les pertes chimiques ne présenteraient pas de temps d'induction (Figure III-24).

Où  $PH^{OO\cdot}$  représente un radical peroxy,  $A^\cdot$  un radical phénoxy, POOH un hydroperoxyde et  $O_2$  le dioxygène.

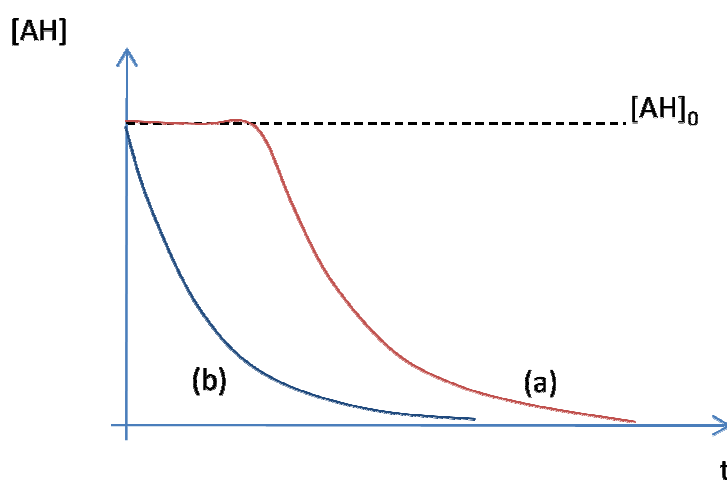


Figure III-24 : Evolution schématique de la concentration en Irganox 1010 pour des pertes chimiques liées (a) à la réaction III-7 et (b) à la réaction III-8.

Ainsi, la présence d'un temps d'induction avant le début des pertes chimiques à 60 et 80°C laisse supposer que les pertes chimiques sont essentiellement dues à la réaction Eq.III-7. D'après les données de la littérature, cette réaction serait activée thermiquement et présenterait une énergie d'activation de l'ordre de 40 kJ.mol<sup>-1</sup> [171].

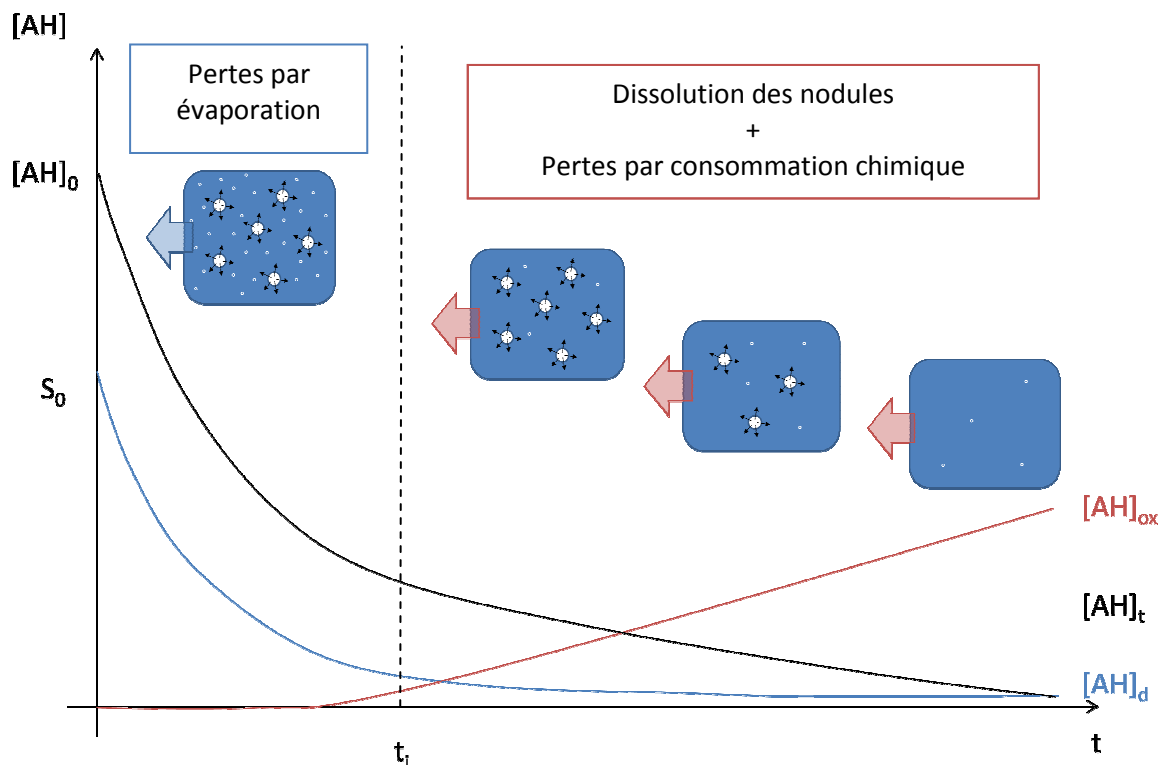


Figure III-25 : Evolution schématique de la concentration en antioxydants dissous dans la phase amorphe  $[AH]_d$  et antioxydants oxydés après réaction avec les radicaux peroxydes  $[AH]_{ox}$ , et de la concentration totale  $[AH]_t$  au cours du vieillissement dans l'air. Différentiation de deux domaines cinétiques en fonction des mécanismes qui y prédomine.

Après avoir dissocié la contribution des pertes physiques (évaporation) de celle liée aux pertes chimiques (réaction avec les radicaux peroxydes), nous sommes en mesure d'apporter des précisions concernant l'évolution globale de la concentration en antioxydant phénolique. Les pertes globales peuvent ainsi être décrites à l'aide de deux régimes cinétiques distincts (Figure III-25) :

- Un premier régime, compris entre 0 et  $t_i$ , au cours duquel la vitesse de consommation chimique des antioxydants resterait très faible. Ainsi, la diminution quasi-exponentielle de la concentration globale en Irganox 1010 serait uniquement attribuée à l'évaporation des antioxydants dissous dans la phase amorphe du polymère (suivant Eq. III-6). Par ailleurs, la quantité initiale d'Irganox 1010 incorporée serait supérieure à sa limite de solubilité dans le PE. Ceci supposerait que l'antioxydant ne soit pas dissous totalement dans la matrice polymère et se trouve aussi sous forme de nodules. Ces nodules pourraient se présenter à l'état cristallin puisque le point de fusion de l'Irganox 1010 se trouve autour de 130°C. De plus, l'Irganox 1010 possédant 4 fonctions phénols polaires, on s'attend à ce que la dissolution de cet antioxydant dans le PE (apolaire) soit relativement lente. Ainsi, la vitesse d'évaporation des molécules d'antioxydants dissous dans la phase amorphe pourrait apparaître plus rapide que la dissolution des nodules et laisserait supposer qu'au bout d'un temps  $t_1$ , la quantité d'antioxydants dissous atteindrait des valeurs très faibles. Jusqu'à ce stade on vérifierait les inégalités suivantes :

- ✓ vitesse d'évaporation ( $r_{\text{év}} = \beta_{\text{air}}[\text{AH}]$ ) > vitesse de dissolution des nodules ( $r_n$ ),
- ✓ et vitesse d'évaporation > vitesse de consommation chimique ( $r_{\text{ch}} = k_{s1}[\text{P}^{\text{HOO}^\bullet}][\text{AH}]$ ) puisque  $[\text{PH}^{\text{OO}^\bullet}] = 0$  à  $t = 0$ .

- Pour des durées d'exposition plus longues, la concentration d'antioxydants dissous dans la phase amorphe apparaîtrait très faible. Ainsi, la stabilisation de la phase amorphe par capture des radicaux ne serait plus totalement assurée. La concentration en radicaux pourrait donc augmenter avec la durée d'exposition et les antioxydants libérés progressivement par la dissolution des nodules seraient rapidement consommés chimiquement. Ainsi on aurait :

- ✓ vitesse de dissolution des nodules  $\gg$  vitesse d'évaporation,
- ✓ et vitesse de consommation chimique  $\approx$  vitesse de dissolution des nodules.

En résumé, il apparaît que les différentes techniques (spectroscopies IR et UV, DSC) utilisées afin de déterminer les pertes en Irganox 1010 au cours du vieillissement thermique sont très complémentaires. Elles ont permis de montrer que les pertes par évaporation et par consommation chimique, des phénols par les radicaux peroxydes, étaient thermiquement activées. Initialement, les molécules d'antioxydants se trouveraient sous deux phases : une phase dissoute dans le polymère et une phase non dissoute présente sous forme de nodules. Dans un premier temps, les pertes physiques apparaîtraient comme les seules responsables de la diminution de la concentration en Irganox 1010. Puis, au-delà d'un temps d'induction  $t_i$ , les pertes physiques diminueraient à cause de l'évaporation quasi-totale des antioxydants dissous dans la phase amorphe du PE. A ce stade, la concentration en radicaux augmenterait avec la durée d'exposition et les antioxydants, issus de la progressive dissolution des nodules, seraient rapidement consommés chimiquement. Dans la suite de ce chapitre, nous tenterons d'élucider la nature des mécanismes mis en jeu dans le cas d'un vieillissement thermique dans l'eau à différentes températures.



## 2.2. Cas du vieillissement thermique dans l'eau

Des films de PE80 stabilisés par 0,125 % (g/g) d'Irganox 1010 ont été immergés dans l'eau distillée à 20, 40, 60 et 80°C pendant 316 jours. Des échantillons ont été régulièrement prélevés et analysés par spectroscopies IR et UV ainsi que par DSC. Les résultats obtenus sont présentés et discutés dans les paragraphes qui suivent.

### 2.2.1. Suivi par spectroscopie infrarouge

Les analyses IR, réalisés sur des films de PE80 stabilisés, ont montré une diminution de l'absorbance à  $1740\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux groupements ester de l'Irganox 1010 (Figure III-26). Ces fonctions étant thermiquement stables [29] mais sensibles à l'hydrolyse [52], nous pouvons imputer ces variations à la combinaison des pertes physiques, liées à l'extraction par l'eau, et de pertes chimiques par hydrolyse. D'après Bertholdo et Ciardelli [52], l'hydrolyse de l'Irganox 1010 concernerait essentiellement les fonctions ester et entraînerait la formation d'acides (III) et d'alcools (II). Le schéma de réaction proposé par ces auteurs est résumé sur la Figure III-27.

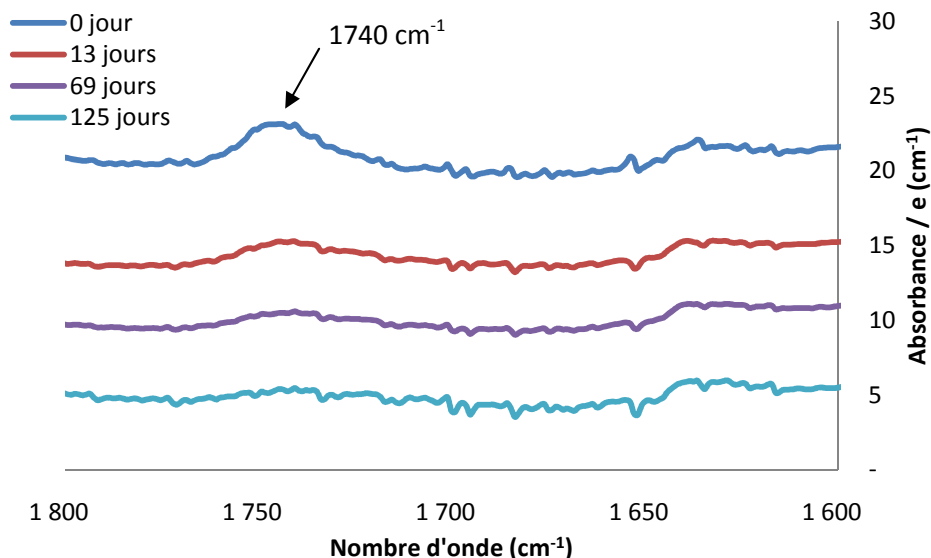


Figure III-26 : Evolution des spectres IR d'un PE80 stabilisé par 0,125% en masse d'Irganox 1010 au cours du vieillissement à 80°C dans l'eau.

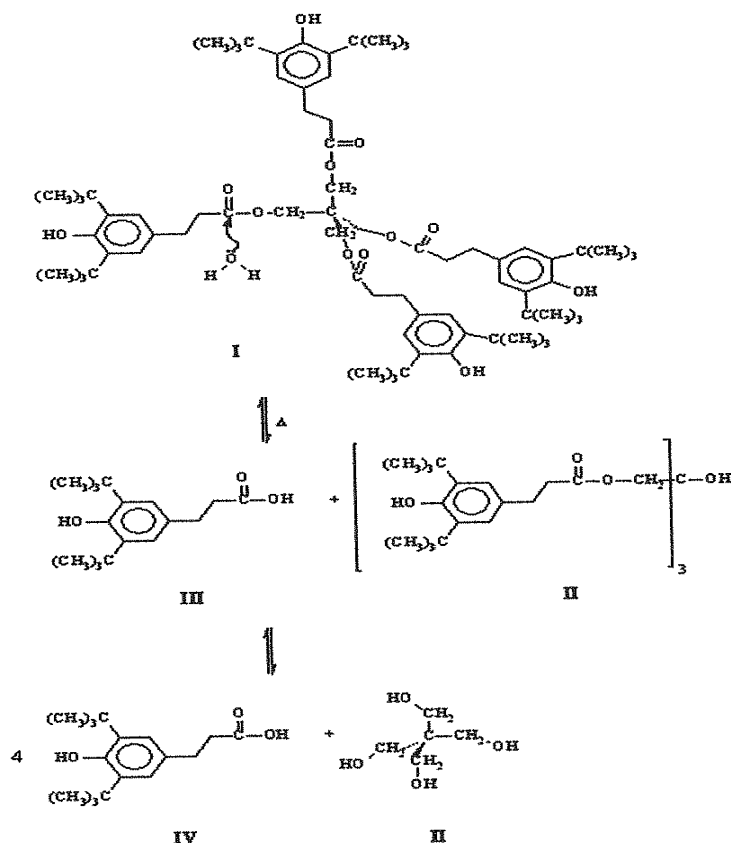


Figure III-27: Schéma d'hydrolyse des fonctions ester de l'Irganox 1010 [52].

Cependant les spectres IR des films de PE80 stabilisés par 0,125% en masse d'Irganox 1010 ne révèlent pas l'apparition de pics d'absorbance relatifs aux acides ou aux alcools au cours du vieillissement dans l'eau. Nous en concluons donc que l'hydrolyse des esters peut être négligée dans notre étude et ainsi, que les pertes observées par spectroscopie IR correspondraient uniquement à l'extraction de l'Irganox 1010 par l'eau.

L'évolution de la concentration en Irganox 1010 au cours du vieillissement thermique dans l'eau peut être estimée en utilisant la droite de calibration des esters préalablement établie (Figure III-3). A titre d'illustration, les résultats obtenus à 80°C sont présentés sur la Figure III-28. Nous identifions deux régimes distincts :

- Régime 1 : La concentration en Irganox 1010 diminue quasi-exponentiellement avec le temps, passant de  $1,05 \cdot 10^{-3}$  à  $5,3 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> entre 0 et 30 jours.
- Régime 2 : De 30 à 100 jours, la cinétique de perte par extraction ralentit et la concentration en Irganox 1010 se stabilise.

Mécanismes de perte des antioxydants dans les polyéthylènes stabilisés soumis à des vieillissements accélérés

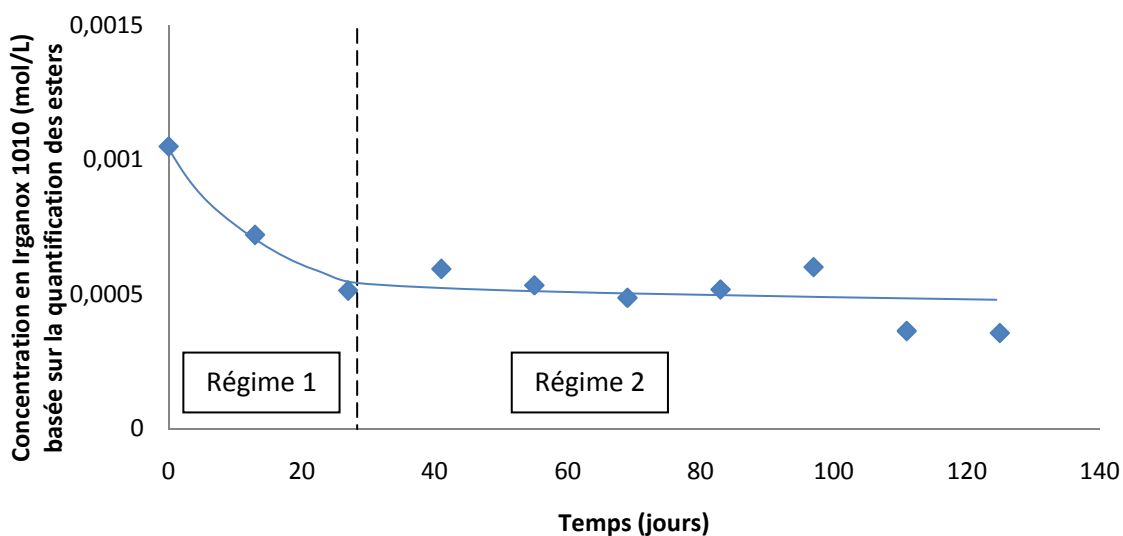


Figure III-28 : Evolution de la concentration en Irganox 1010 actif et oxydé d'un film de PE80 initialement stabilisés par 0,125% en masse d'Irganox 1010 soumis à un vieillissement à 80°C dans l'eau. Données issues des analyses par spectroscopie IR. ( ⇐ extraction de la phase solubilisée, ← dissolution des nodules).

Comme dans le cas des vieillissements thermiques dans l'air, les pertes par extraction dans l'eau seront explicitées plus en détails au paragraphe 2.2.3 après avoir quantifié les pertes en antioxydants causées par la consommation chimique.

D'après Billingham et Calvert, la cinétique d'extraction des antioxydants dans l'eau serait d'ordre 1. Pour vérifier cette hypothèse, l'évolution du logarithme de la concentration en Irganox 1010 dans le régime 1, a été tracé en fonction de la durée d'exposition à des températures de 20, 40, 60 et 80°C (Figure III-29).

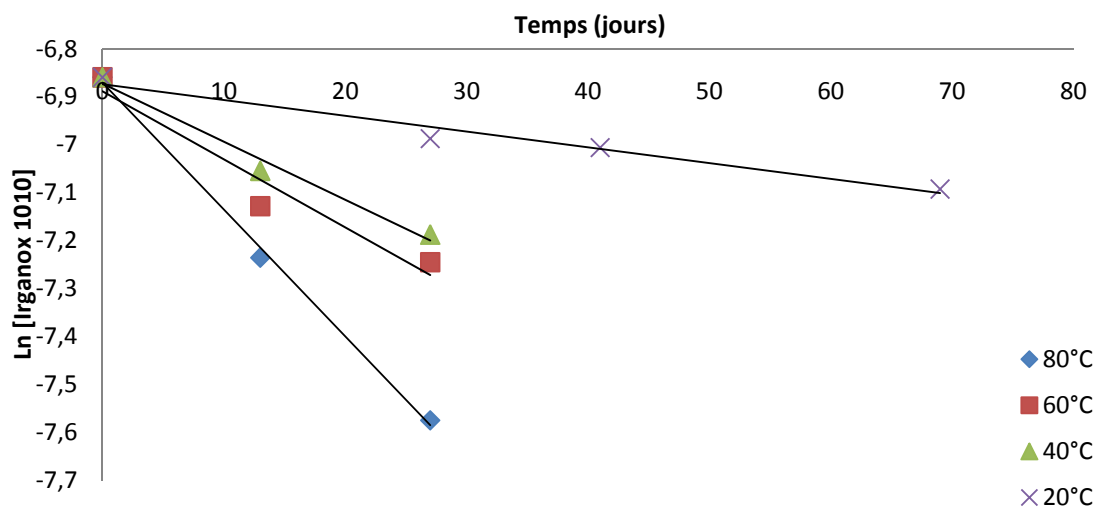


Figure III-29 : Droite d'Arrhénius de l'absorbance des esters en fonction du temps d'exposition à 20 ; 40 ; 60 et 80°C dans l'eau.

Nous constatons que ces évolutions sont linéaires avec le temps et donc nous pouvons écrire :

$$\ln[AH] = -\beta_{eau} t + \ln[AH]_0 \quad (9)$$

avec  $\beta_{eau}$ , le coefficient d'extraction de l'Irganox 1010 par l'eau, égal à la pente de la droite d'étalonnage.

Température d'exposition dans l'eau (°C)	Coefficient d'extraction (s <sup>-1</sup> )
20	3,82.10 <sup>-8</sup>
40	1,40.10 <sup>-7</sup>
60	1,64.10 <sup>-7</sup>
80	3,07.10 <sup>-7</sup>

Tableau III-3 : Récapitulatif des coefficients d'extraction de l'Irganox 1010 par l'eau entre 20 et 80°C.

Le coefficient d'extraction  $\beta_{eau}$  diminue avec la température pour devenir quasiment négligeable à 20°C (Tableau III-3). Ce coefficient apparaît suivre une loi d'Arrhénius (Figure III-30) du type:

$$\beta_{eau} = \beta_{eau0} \times \exp\left(-\frac{E_{ext}}{RT}\right) \quad (\text{Eq. III-10})$$

Où  $\beta_{eau0}$  est le facteur préexponentiel,  $E_{ext}$  l'énergie d'activation de l'extraction, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

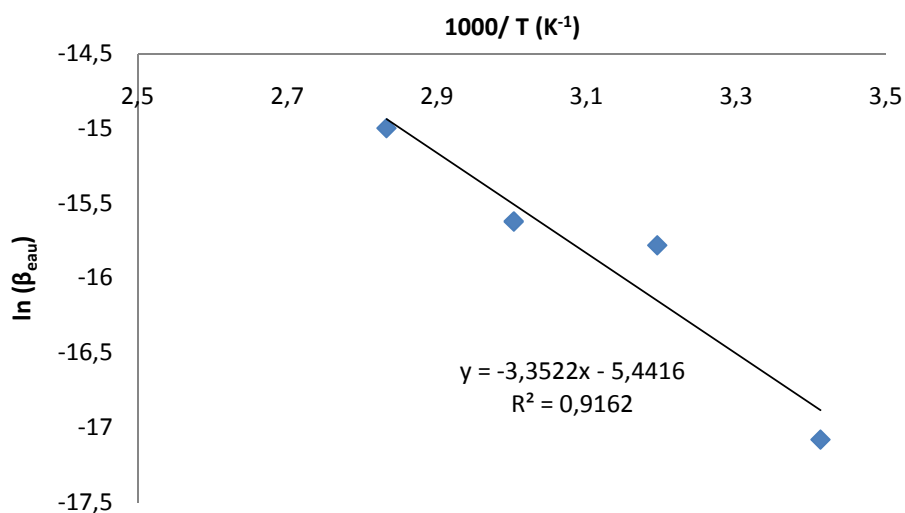


Figure III-30 : Droite d'Arrhénius de la vitesse d'extraction de l'Irganox 1010 en fonction de la température d'exposition dans l'eau.

## Mécanismes de perte des antioxydants dans les polyéthylènes stabilisés soumis à des vieillissements accélérés

Ainsi, le mécanisme de perte par extraction de l'Irganox 1010 serait thermiquement activé, avec une l'énergie d'activation  $E_{\text{ext}}$  voisine de 27 kJ/mol.

### 2.2.2. Suivi par spectroscopie UV

Après avoir étudié les pertes d'Irganox 1010 par extraction, nous allons essayer de quantifier les pertes liées aux réactions chimiques par spectroscopie UV.

Les spectres obtenus sur les échantillons de films vieillis dans de l'eau distillée, jusqu'à 83 jours, à 80°C sont présentés sur la Figure III-31. Il apparaît une diminution de l'absorbance à 280 nm, attribuée aux fonctions phénol [35], et une importante augmentation d'un massif centré à 314 nm, attribué à la formation de quinones [168].

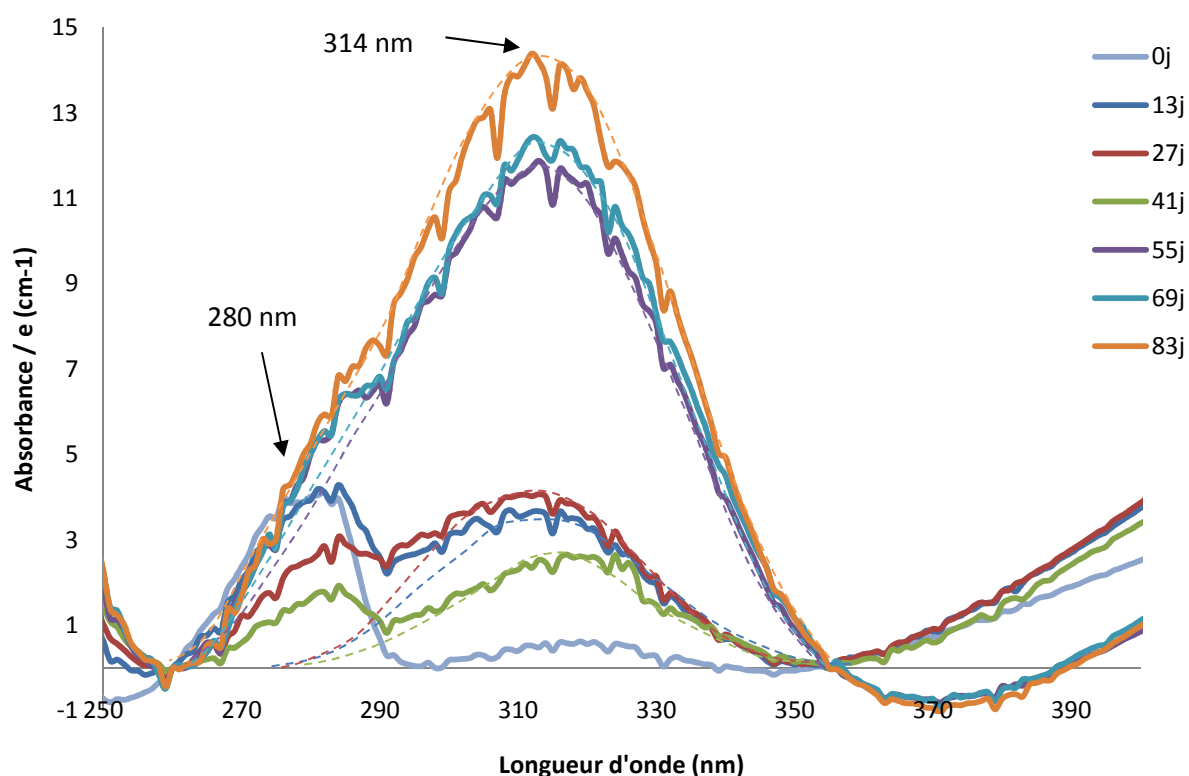


Figure III-31 : Evolution des spectres UV de PE stabilisés par 0,125% en masse d'Irganox 1010 au cours du vieillissement à 80°C dans l'eau

Globalement, le massif d'absorption, attribué aux quinones, augmente au cours du vieillissement à 80°C dans l'eau (Figure III-31), alors que ce même massif semblait diminuer dans le cas du vieillissement à 80°C dans l'air (Figure III-18). L'Irganox 1010 est très peu soluble dans l'eau. Sa limite de solubilité serait de l'ordre de  $3.10^{-4}$  g/g [172]. Les quinones devraient présenter une solubilité encore plus faible que l'Irganox 1010 du fait qu'elles ne possèdent pas de fonction polaire (la fonction O-H de l'Irganox 1010 est transformée en cétone aromatique  $\phi=O$  après réaction avec les radicaux peroxy). Partant de cette hypothèse, la rapide saturation en quinones dans l'eau (31 ml) pourrait expliquer le fait que ces espèces s'accumulent dans le polyéthylène lors du vieillissement dans l'eau. Par contre, au cours du vieillissement dans l'air en étuve ventilée, les quinones peuvent s'évaporer sans jamais atteindre la limite de pression de vapeur saturante.

Outre le massif centré à 314 nm, l'immersion dans l'eau de films de PE80 stabilisés par 0,125% en masse d'Irganox 1010 fait apparaître une diminution de l'absorbance à 280 nm. Comme explicité précédemment, cette perte en absorbance peut être corrélée avec les pertes physiques (par extraction) et les pertes chimiques (réactions des phénols avec les radicaux peroxy issus de l'oxydation du polymère).

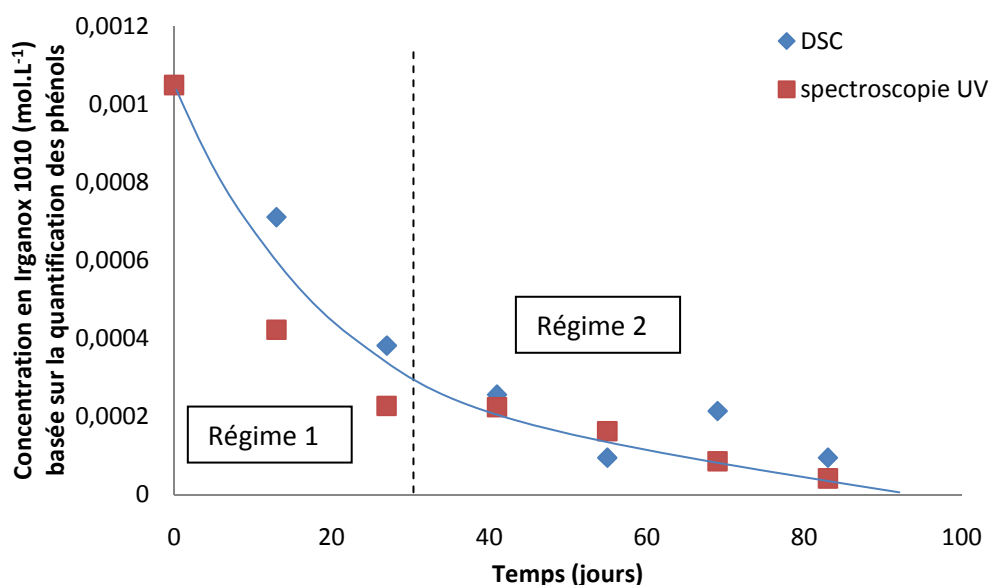


Figure III-32 : Evolution de la concentration en Irganox 1010 d'un PE stabilisé par 0,125% en masse d'Irganox 1010 au cours du vieillissement à 80°C dans l'eau. Données issues des mesures faites par spectroscopie UV (absorbance à 280 nm) et par DSC.

L'évolution de la concentration en Irganox 1010 au cours du vieillissement dans l'eau, a été estimée en utilisant la droite de calibration des phénols préalablement établie (Figure III-8). A titre d'illustration, les résultats obtenus à 80°C sont présentés sur la Figure III-32. Pour cette même température, nous avons superposé les résultats obtenus à partir de mesures de TIO par DSC. Les résultats obtenus par ces deux techniques de caractérisation montrent des évolutions similaires, décrites par deux régimes distincts:

## Mécanismes de perte des antioxydants dans les polyéthylènes stabilisés soumis à des vieillissements accélérés

- Régime 1 : La concentration en Irganox 1010 diminue quasi-exponentiellement de 75%, passant de  $1,05 \cdot 10^{-3}$  à  $2,20 \cdot 10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup> entre 0 et 30 jours.
- Régime 2 : Au-delà de 30 jours, il semblerait que la concentration en Irganox 1010 se stabilise et que la cinétique de perte, par extraction et réaction chimique, devient très lente.

Des évolutions similaires mais avec des pertes moins rapides et moins importantes ont été observées pour les expositions dans l'eau à 20, 40 et 60°C.

Nous pouvons à présent comparer les résultats obtenus au moyen des différentes techniques de caractérisation afin de quantifier les pertes liées spécifiquement aux réactions chimiques.

### 2.2.3. Comparaison des résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation

Comme pour le vieillissement dans l'air, les différentes techniques de caractérisation utilisées, pour suivre l'évolution de la concentration en Irganox 1010 nous donnent accès à des informations complémentaires. En effet, l'évolution de la concentration en esters a été suivie par spectroscopie IR. Ces derniers étant thermiquement stables [29], leur consommation se résume à une perte physique par extraction dans l'eau. Les analyses par spectroscopie UV et les mesures de TIO par DSC, quant à elles, fournissent des informations sur l'évolution de la concentration de l'espèce antioxydante active (phénols), et donc à la fois sur les pertes par extraction et par consommation chimique.

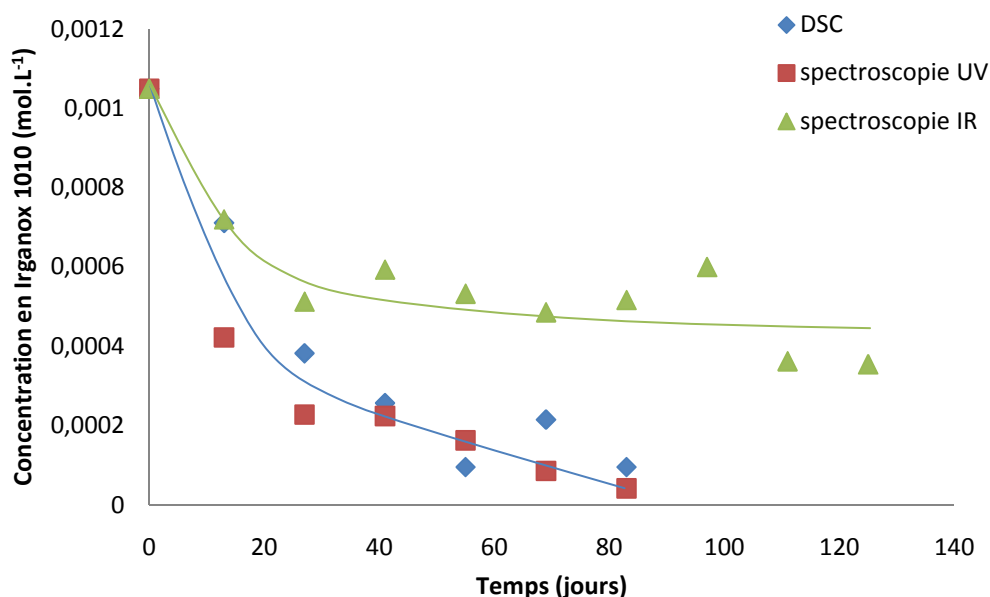


Figure III-33 : Comparaison des pertes en Irganox 1010 déterminées par différentes techniques pour un film de PE80, stabilisé initialement par 0,125% en masse d'Irganox 1010, exposé à un vieillissement dans l'eau à 80°C. Les données ont été obtenues par spectroscopies IR et UV et par mesures de TIO.

La Figure III-33 nous montre que les pertes totales en Irganox 1010, mesurées par spectroscopie UV, sont, quelle que soit la durée d'exposition dans l'eau à 80°C, plus importantes que celles mesurées par spectroscopie IR. La différence entre ces deux évolutions serait attribuée aux pertes chimiques par réactions des phénols avec les radicaux peroxytes issus de l'oxydation du PE. Dans le second régime, soit pour des temps d'exposition supérieurs à 30 jours, les pertes chimiques représenteraient  $46 \pm 1\%$  des pertes totales. Ce pourcentage est identique ( $46 \pm 2\%$ ) pour les immersions aux températures de 40 et 60°C.

La soustraction point par point des résultats obtenus par spectroscopie IR et DSC, par exemple, permettrait de quantifier les pertes chimiques seules. A titre d'illustration, sur la Figure III-34, sont représentées les évolutions de la concentration en Irganox 1010 obtenues, par cette méthode, pour des vieillissements dans l'eau à 40, 60 et 80°C.



## Mécanismes de perte des antioxydants dans les polyéthylènes stabilisés soumis à des vieillissements accélérés

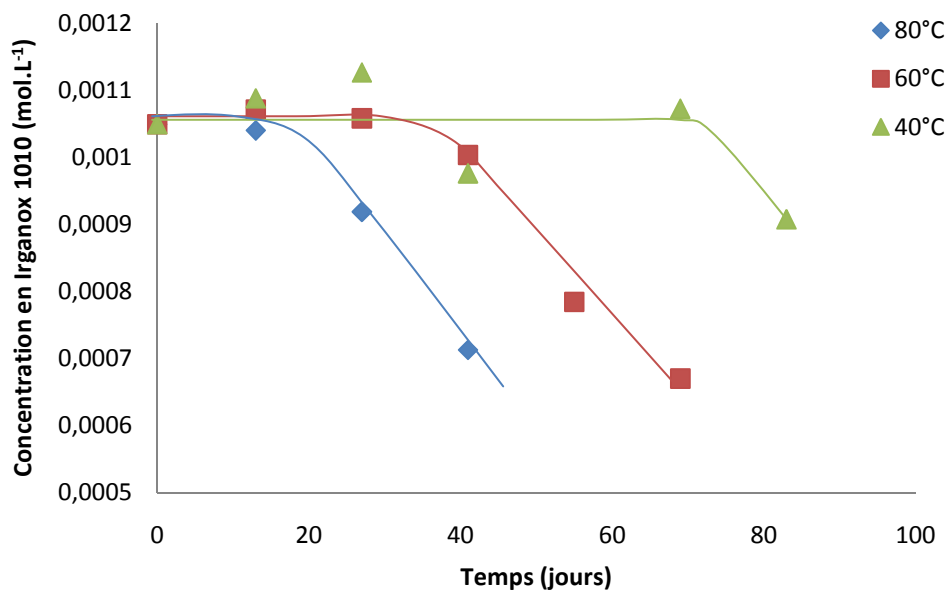


Figure III-34: Evolution de la concentration en Irganox 1010 consommés chimiquement pour des films de PE80 stabilisés par 0,125% en masse d'Irganox 1010 immergés dans l'eau à 40, 60 et 80°C. Données obtenues après soustraction de mesures faites par spectroscopie IR et DSC.

Les évolutions de concentrations en Irganox 1010 liées aux pertes chimiques présentées sur la Figure III-34 permettent de tirer les mêmes conclusions que dans le cas du vieillissement thermique dans l'air :

- La présence d'un temps d'induction avant le début des pertes chimiques, qui indique que ces pertes sont majoritairement gouvernées par la réaction des phénols avec les radicaux peroxydes.
- Un ralentissement des pertes après 50 jours à 80°C et 70 jours à 60°C attribué à la quasi-disparition des espèces phénoliques.

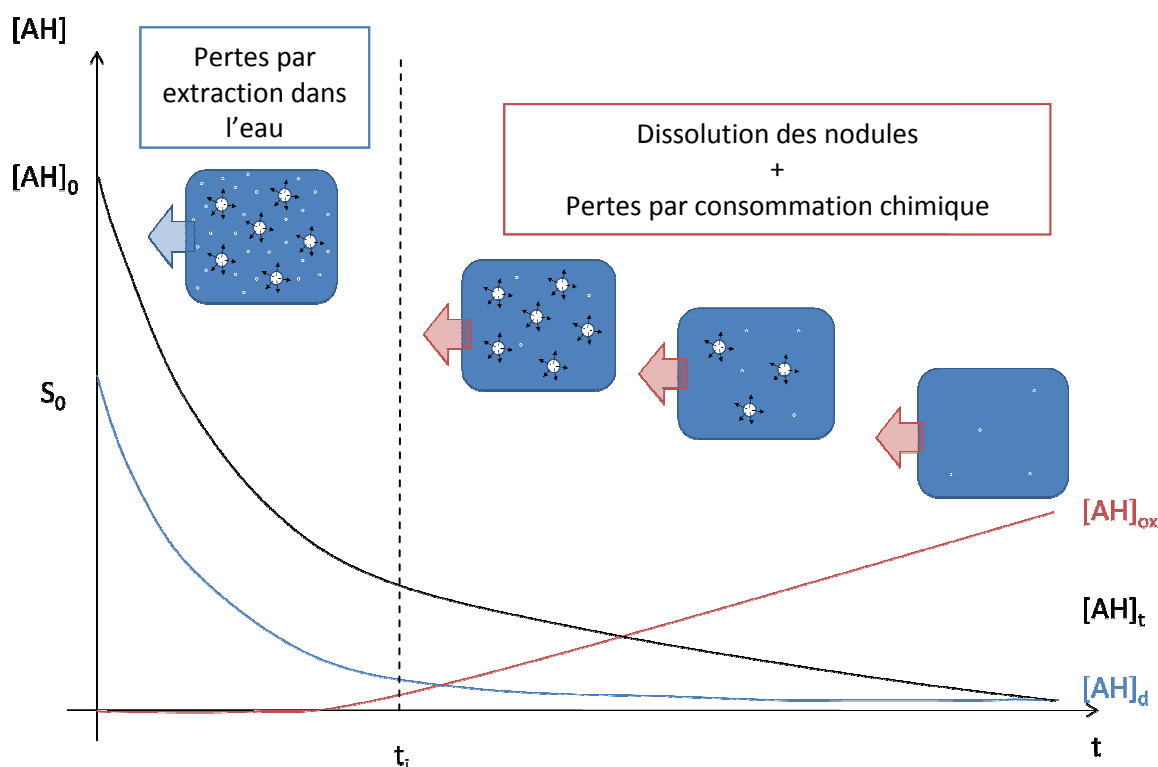


Figure III-35 : Evolution schématique de la concentration en antioxydants dissous dans la phase amorphe  $[AH]_d$  et antioxydants oxydés après réaction avec les radicaux peroxydes  $[AH]_{ox}$  et de la concentration totale  $[AH]_t$  au cours du vieillissement dans l'eau. Différentiation de deux domaines cinétiques en fonction des mécanismes qui y prédomine.

- Comme pour le vieillissement dans l'air, les antioxydants présents dans les films de PE immergés dans l'eau sont susceptibles de se retrouver sous forme dissoute dans la phase amorphe et non dissoute dans des nodules puisque la quantité incorporée pendant la phase de mise en œuvre dépasserait la limite de solubilité de l'Irganox 1010 dans le PE. En comparant les pertes physiques et chimiques présentées sur les Figures III-28 et III-34, dans un premier temps les pertes en Irganox 1010 seraient essentiellement causées par l'extraction des antioxydants dissous (Eq. III-10). Jusqu'à ce stade on vérifierait les inégalités suivantes :

- ✓ vitesse d'extraction ( $r_{ext} = \beta_{eau}[AH]$ ) > vitesse de dissolution des nodules ( $r_n$ ),
- ✓ et vitesse d'extraction > vitesse de consommation chimique ( $r_{ch} = k_{s1}[P^{HOO^\bullet}][AH]$ ) puisque  $[P^{HOO^\bullet}] = 0$  à  $t=0$ .

Puis, au bout d'un temps d'induction  $t_i$ , la concentration en antioxydant dissous devenant très faibles, la concentration en radicaux commencerait à augmenter avec la durée d'exposition. A de ce stade, la stabilisation ne serait assurée que par les nodules. Et, les antioxydants progressivement solubilisés seraient rapidement consommés par réaction avec les radicaux peroxydes. Ainsi, lors de ce second régime, les pertes en antioxydants seraient majoritairement causées par la consommation chimique. On aurait ainsi :

- ✓ vitesse d'extraction  $\ll$  vitesse de dissolution des nodules,
- ✓ et vitesse de consommation chimique  $\approx$  vitesse de dissolution des nodules.

Après avoir étudié individuellement les pertes en Irganox 1010 se produisant lors du vieillissement thermique dans l'air et dans l'eau, nous consacrerons les paragraphes suivant à la comparaison des résultats obtenus pour ces deux conditions de vieillissement.

#### 2.2.4. Comparaison des pertes induites par les vieillissements thermiques dans l'air et dans l'eau

Cette partie a pour objectif de comparer les pertes liées au vieillissement thermique dans l'air et dans l'eau. Les caractérisations précédentes ayant permis de dissocier les pertes physiques de celles d'origine chimique, nous pouvons à présent comparer les cinétiques d'évaporation et d'extraction ainsi que les vitesses de réactions des phénols avec les radicaux peroxy dans les deux milieux.

La Figure III-36 illustre les pertes en Irganox 1010 résultant de l'évaporation dans l'air et de l'extraction dans l'eau à 80°C. Ces deux évolutions montrent que les pertes par extraction sont, quelle que soit la durée d'exposition, plus importantes que celles relatives au phénomène d'évaporation. De plus, un rapport de 4,7 peut être estimé entre les vitesses d'extraction et d'évaporation au cours des 4 premières semaines. Ce rapport est compris entre 2,6 et 2,7 pour des températures plus basses (entre 40 et 60°C). Les rapports ainsi déterminés semblent légèrement supérieurs à ceux présentés dans la littérature. En effet, selon Sangam et Rowe [53], entre 22°C et 85°C, la perte physique des antioxydants serait 1,6 à 2,4 fois plus rapide dans l'eau que dans l'air. Cette différence pourrait être due à l'influence de l'épaisseur de l'échantillon. En effet, Sangam et Rowe [53] ont étudié des géomembranes en PEhd d'une épaisseur de l'ordre de 2 mm, alors que nos films ont une épaisseur comprise entre 200 et 300 nm. Ainsi, dans notre étude, les pertes sont contrôlées par l'extraction par l'eau alors que dans l'étude de Sangam et Rowe [53] la diffusion pourrait ralentir les pertes physiques.

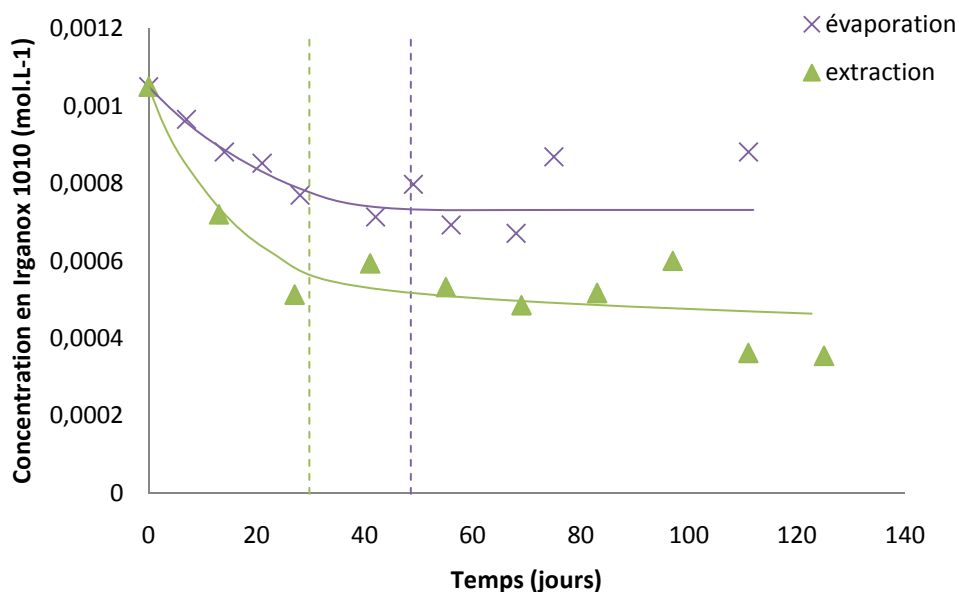


Figure III-36 : Comparaison des pertes en Irganox 1010 dues à l'extraction par l'eau et à l'évaporation dans l'air à 80°C, pour des films de PE80 stabilisés initialement par 0,125% en masse d'Irganox 1010. Les données ont été obtenues par spectroscopie IR.

De plus, en se basant sur l'hypothèse de Richaud *et al.* [148], qui précise la présence de nodules d'antioxydant non dissous dans la phase amorphe du PE, la Figure III-36 semble indiquer que:

- Pour les vieillissements à 80°C dans l'eau et dans l'air, la quasi-totalité des antioxydants dissous dans la phase amorphe serait extraite et évaporée, respectivement, au bout de 30 et 40 jours.
- Au-delà de 40 jours pour les expositions dans l'air à 80°C ou de 30 jours pour les immersions dans l'eau à 80°C, la stabilisation ne serait assurée plus que par les nodules non dissous.

Pour l'ensemble des températures étudiées, le temps nécessaire pour atteindre le plateau ( $t_p$ ) et la limite de solubilité  $S_0$  ont été rapportés dans le Tableau III-4.

Températures (°C)	EAU		AIR	
	$t_p$ (j)	$S_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$t_p$ (j)	$S_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )
80	30	$5,69 \cdot 10^{-4}$	40	$3,35 \cdot 10^{-4}$
60	40	$3,09 \cdot 10^{-4}$	75	$2,80 \cdot 10^{-4}$
40	55	$2,41 \cdot 10^{-4}$	90	$8,90 \cdot 10^{-5}$
20	70	$1,42 \cdot 10^{-4}$		

Tableau III-4 : Récapitulatif du temps nécessaire pour atteindre le plateau et de la concentration en Irganox 1010 correspondante pour l'ensemble des essais de vieillissement thermique effectués.

## Mécanismes de perte des antioxydants dans les polyéthylènes stabilisés soumis à des vieillissements accélérés

Les données du Tableau III-4 révèlent que la limite de solubilité de l'Irganox 1010 dans le PE diminue avec la température. Et, à température égale, la limite de solubilité apparaîtrait, généralement, supérieure en présence d'eau. Rappelons que la molécule d'Irganox 1010 possède 4 groupes phénol polaire par molécule. Ainsi, des interactions entre l'eau pénétrée dans la phase amorphe et les fonctions phénol de l'Irganox 1010 pourraient se produire et contribuer à une solubilité plus élevée des antioxydants dans le PE.

Les données de la littérature nous indiquent que la valeur de la solubilité de l'Irganox 1010 dans le PE entre 20 et 80°C serait comprise entre  $1,56 \cdot 10^{-4}$  et  $2,76 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> [173] [174] [175] [176]. Ainsi nos valeurs mesurées par spectroscopie IR sont en accord avec cet intervalle de solubilité.

Outre les pertes physiques par extraction et évaporation, nous avons la possibilité de vérifier l'effet du milieu environnant sur la cinétique de pertes chimiques en l'Irganox 1010. Pour illustrer cet effet, les évolutions de concentration en Irganox 1010 liées à la consommation chimique au cours du vieillissement à 80°C dans l'eau et dans l'air ont été rapportées sur la Figure III-37.

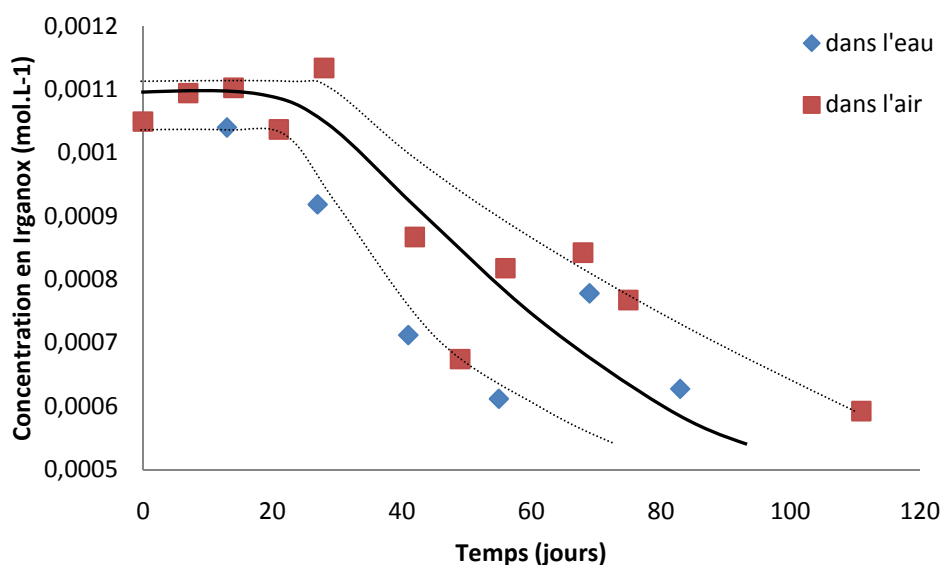


Figure III-37 : Evolution de la concentration en Irganox 1010 consommé chimiquement au cours d'exposition dans l'eau et dans l'air à 80°C de films de PE80 stabilisés par 0,125% en masse d'Irganox 1010. Données obtenues après soustraction des mesures faites spectroscopie IR et UV ou TIO.

Les données de la Figure III-37 indiquent que le milieu environnant aurait peu d'influence sur la cinétique de réaction chimique. Et donc, la principale différence entre les vieillissements dans l'air et dans l'eau proviendrait de la différence entre les valeurs des coefficients  $\beta_{\text{air}}$  et  $\beta_{\text{eau}}$  (Tableau III-5).

Température d'exposition (°C)	coefficient d'évaporation (s <sup>-1</sup> )	coefficient d'extraction (s <sup>-1</sup> )
20		3,8.10 <sup>-8</sup>
40	3,0.10 <sup>-8</sup>	1,4.10 <sup>-7</sup>
60	6,4.10 <sup>-8</sup>	1,6.10 <sup>-7</sup>
80	1,2.10 <sup>-7</sup>	3,1.10 <sup>-7</sup>

Tableau III-5 : Récapitulatif des coefficients d'évaporation et d'extraction dans l'eau de l'Irganox 1010.

La suite de ce chapitre sera consacrée aux pertes causées par un troisième type de vieillissement : l'exposition aux UV.

### 2.3. Cas du vieillissement photochimique du polyéthylène stabilisé

Cette dernière partie sera consacrée à l'étude des pertes en Irganox 1010 de films de PE80 stabilisés soumis à un rayonnement UV. Pour cela, des échantillons prélevés à intervalles de temps réguliers ont été caractérisés par DSC et par spectroscopie IR et UV.

#### 2.3.1. Suivi par spectroscopie IR

Des films de PE80 stabilisés à 0,125% en masse d'Irganox 1010 ont été exposés, pendant 38 jours, dans une enceinte UV de type Weather-ometer à une intensité de 0,51W/m<sup>2</sup> (à 340 nm) et une température de 50°C dans l'air. L'évolution des spectres IR est présentée sur la Figure III-38.

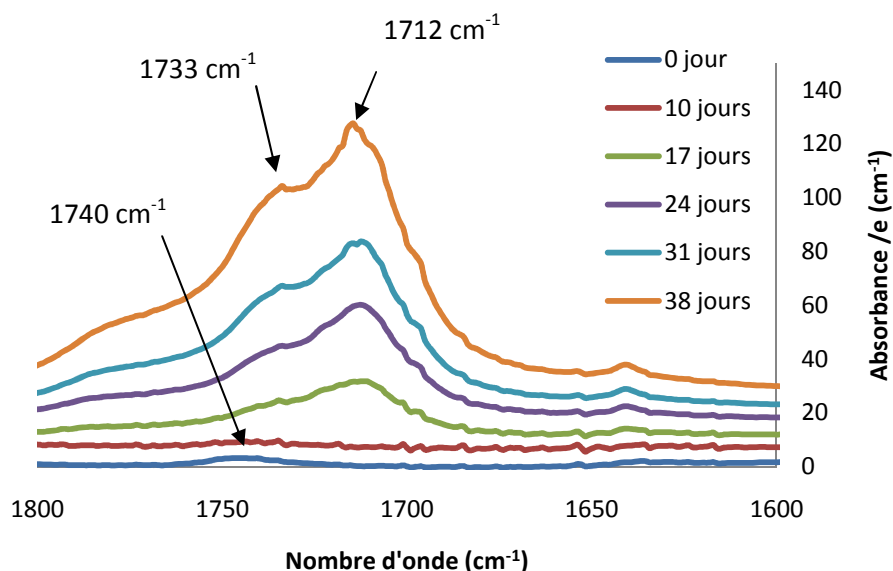


Figure III-38 : Evolution des spectres IR de films de PE stabilisés par 0,125% en masse d'Irganox 1010, soumis à un vieillissement photochimique à 0,51W/m<sup>2</sup> et 50°C sous air pendant des périodes de 0 à 38 jours

D'après cette analyse, il apparaît que la bande d'absorption relative aux esters, à  $1740\text{ cm}^{-1}$ , disparaît dès les 10 premiers jours. Pour des expositions prolongées, un massif centré à  $1712\text{ cm}^{-1}$  apparaît et son intensité augmente au cours du temps. Ce massif peut être attribué aux carbonyles englobant différentes espèces telles que les acides, les aldéhydes, les cétones ou encore les lactones et provenant de la dégradation oxydative du PE. Ces résultats suggèrent que les fonctions esters sont entièrement consommées et/ou évaporés en moins de 10 jours.

Afin de confirmer ces résultats, les échantillons prélevés ont ensuite été caractérisés par spectroscopie UV.

### 2.3.2. Suivi par spectroscopie UV

Les analyses par UV confirment les résultats précédents. En effet, la bande située à  $280\text{ nm}$ , relative aux phénols, disparaît entièrement après seulement 10 jours de vieillissement sous UV (Figure III-39). De plus, pour des périodes d'expositions supérieures à 17 jours, l'absorption des films aux faibles longueurs d'ondes ( $\lambda < 230\text{ nm}$ ) augmente considérablement. Cette absorption peut être attribuée aux cétones et hydroperoxydes possédant des bandes d'absorbance comprises respectivement entre  $320$  et  $220\text{ nm}$  et entre  $320$  et  $200\text{ nm}$  [95].

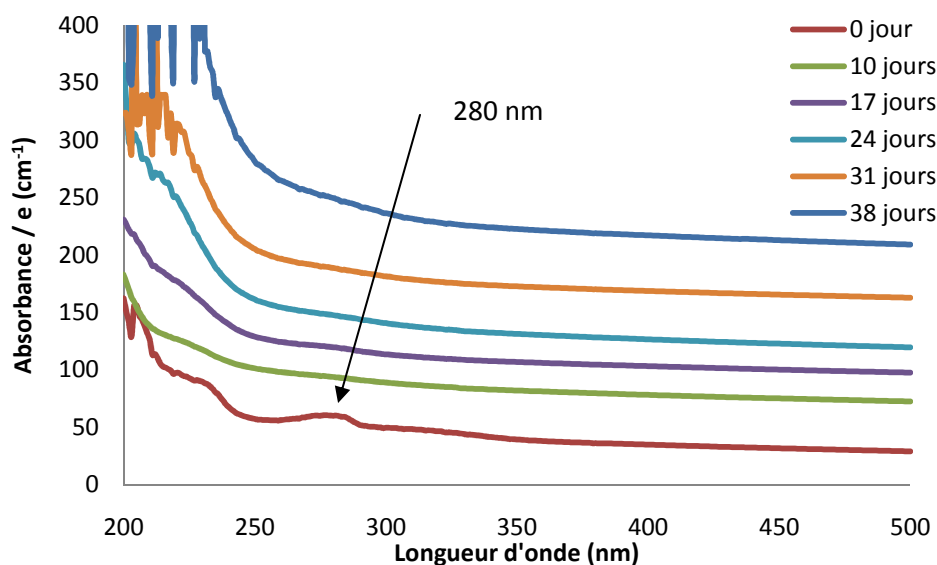


Figure III-39 : Evolution des spectres UV d'un PE stabilisé par 0,125% Irganox 1010 et soumis à un vieillissement photochimique à  $0,51\text{ W/m}^2$  et  $50^\circ\text{C}$  sous air pendant des périodes de 0 et 38 jours.

### 2.3.3. Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage

Enfin ces mêmes échantillons ont fait l'objet d'une analyse par DSC. Les thermogrammes obtenus sont présentés sur la Figure III-40.

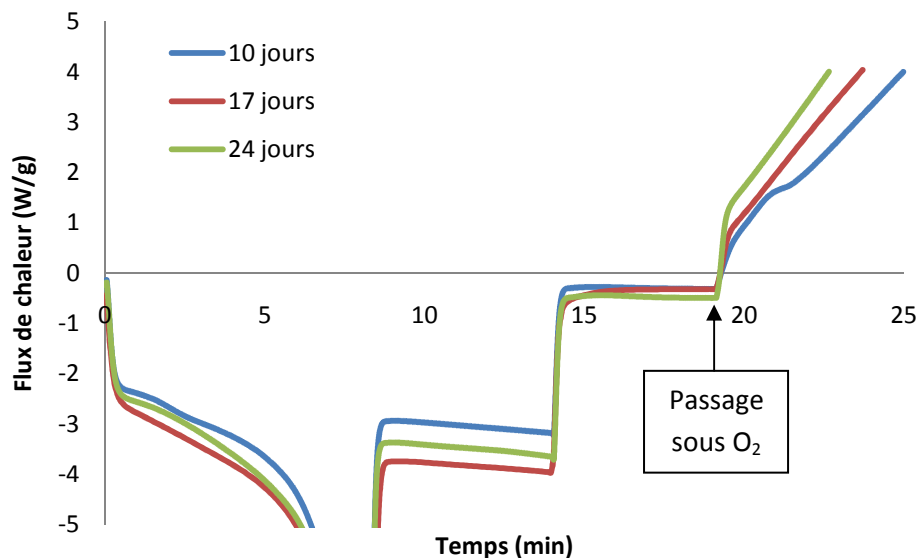


Figure III-40 : Evolution des thermogrammes d'un PE stabilisés par 0,125% en masse d'Irganox 1010 au cours du vieillissement photochimique à  $0,51\text{W/m}^2$  et  $50^\circ\text{C}$  sous air

Pour des périodes de vieillissement supérieures à 10 jours, on peut remarquer que les TIO mesurés sont identiques et proches d'une valeur nulle. Ceci confirme aussi une perte totale des phénols après seulement 10 jours de vieillissement en enceinte UV.

Ainsi en moins de 10 jours, les différentes techniques de caractérisation montrent que les fonctions ester et phénol ont complètement disparues au profit du développement de produits d'oxydation. Ainsi, les pertes pourraient être causées par différents processus physique ou chimique tels que l'évaporation, la réaction avec les radicaux peroxydes ou encore la photolyse. Pour affiner l'identification du mécanisme de pertes en antioxydants au cours du vieillissement photochimique, il serait nécessaire d'effectuer des essais complémentaires sur des échantillons de films stabilisés et d'antioxydants purs exposés sur des périodes de 0 à 10 jours à différentes intensités d'irradiation.



### 3. Bilan du Chapitre III

Dans cette partie de l'étude, nous avons montré que les différentes techniques de caractérisation utilisées permettent de définir des droites de calibration et de suivre l'évolution de la concentration en Irganox 1010 au cours du vieillissement thermique dans l'air et dans l'eau et au cours du vieillissement photochimique en enceinte UV. Les résultats obtenus ont montré que les vitesses de pertes en antioxydant ( $r$ ) suivent l'ordre suivant  $r_{(\text{sous UV})} > r_{(\text{dans l'eau})} > r_{(\text{sous air})}$ . Dans le cas du vieillissement thermique, les premières pertes seraient essentiellement causées par l'évaporation et l'extraction des antioxydants dissous dans le polymère au cours des vieillissements dans l'air et dans l'eau respectivement. Le fait que la vitesse de ces pertes physiques soit plus rapide que la dissolution des nodules d'antioxydants expliquerait la disparition quasi-totale des antioxydants dissous dans la phase amorphe du PE et l'augmentation de la concentration en radicaux. A ce stade, les antioxydants progressivement libérés par la dissolution des nodules seraient rapidement consommés par réaction avec les radicaux peroxydes. Ainsi, au cours de ce régime, les pertes seraient essentiellement gouvernées par la consommation chimique des antioxydants. Une hausse de la température d'exposition aurait pour effet d'augmenter la vitesse des pertes physiques (par évaporation ou par extraction), de réduire le temps d'induction et d'augmenter la vitesse des pertes chimiques (par réactions des phénols avec les radicaux peroxydes). Concernant les pertes apparaissant au cours du vieillissement photochimique, elles pourraient être causées par l'évaporation, la réaction avec les radicaux peroxydes ou encore par la photolyse de l'Irganox 1010 sous UV.

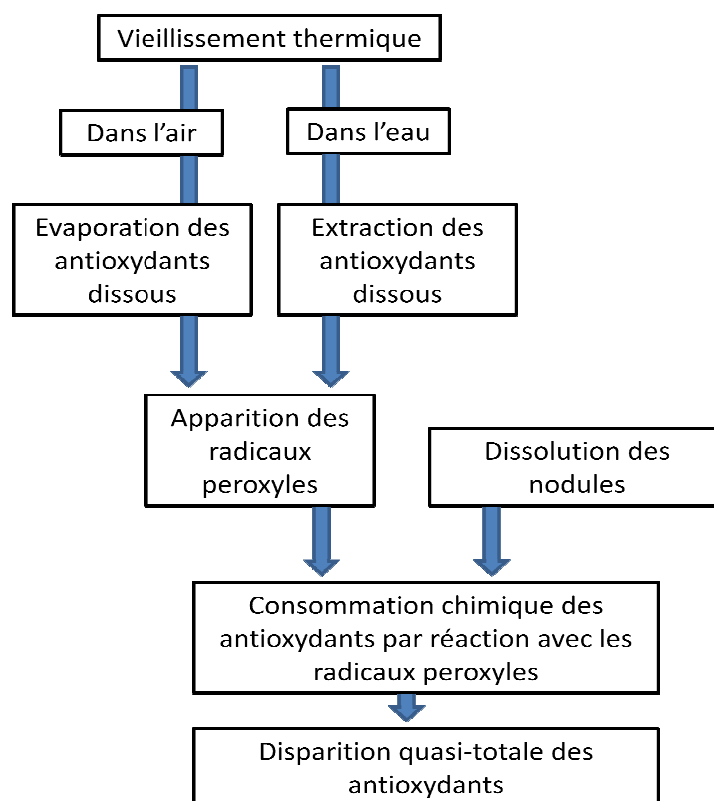


Figure III-41 : Schéma récapitulatif du mécanisme de pertes en antioxydants phénoliques au cours du vieillissement thermique de films de PE stabilisé.



# CHAPITRE IV : VIEILLISSEMENT THERMIQUE DU POLYETHYLENE PUR

---

Le chapitre précédent nous a permis de décrire les différents mécanismes de perte physique et chimique des antioxydants. Nous allons à présent aborder la phase d'oxydation du PE à proprement dit, qui intervient une fois que l'ensemble des stabilisants a disparu de la matrice polymère. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons plus particulièrement au vieillissement thermique de films de PE non stabilisés (représentatifs de PE ayant totalement perdu leurs antioxydants), en soumettant ces matériaux à des vieillissements accélérés à des températures comprises entre 100 et 120°C dans l'air. Après vieillissement, les échantillons prélevés à différents intervalles de temps, ont été analysés par des techniques de caractérisation complémentaires (spectroscopie IR, DSC, DRX, SAXS, rhéologie à l'état fondu, tests de traction...) de manière à obtenir une vision globale des effets induits par la thermo-oxydation sur la composition chimique, sur la microstructure et sur les propriétés d'usage du PE. Ainsi, les paragraphes de ce chapitre décriront successivement les conséquences de la thermo-oxydation aux échelles i) moléculaires, ii) macromoléculaire, iii) microstructurale et iv) macroscopique.

## 1. Effets de la thermo-oxydation à l'échelle moléculaire

La thermo-oxydation a fait l'objet de nombreuses études et semble bien documentée dans la littérature. Cependant les approches expérimentales utilisées par les auteurs ne sont pas toujours justifiées et certains mécanismes réactionnels mis en jeu dans les dégradations restent encore mal définis. A titre d'exemple, le schéma de thermo-oxydation récemment développé par Khélidj [26] décrit l'évolution de la concentration totale des fonctions carbonyles, mais il faut souligner que ces espèces englobent plusieurs fonctions chimiques telles que les acides, les cétones, les aldéhydes, les lactones... Or, certaines espèces en particulier les aldéhydes et les cétones, peuvent jouer un rôle important en thermo- et photo-oxydation. Il est donc nécessaire de les distinguer des autres fonctions carbonyles. Pour ce faire, nous pourrions recourir à la spectroscopie IR et à la dérivation chimique (traitements chimiques par  $\text{NH}_3$  et  $\text{SO}_2$  permettant d'identifier sélectivement certaines espèces). Ces techniques devraient nous permettre de mieux cerner les mécanismes d'oxydation intervenant au cours du vieillissement thermique et d'améliorer, dans la mesure du possible, le schéma mécanistique de la thermo-oxydation.

### 1.1. Caractéristiques générales de la cinétique de thermo-oxydation

Les bandes IR caractéristiques du PE pur sont rapportées dans le Tableau IV-1. Au cours du vieillissement thermique, plusieurs modifications du spectre infrarouge peuvent être observées, comme le montre le Figure IV-1 :

## Vieillissement thermique du polyéthylène pur

- L'apparition de deux bandes situées à  $3550\text{ cm}^{-1}$  et  $3415\text{ cm}^{-1}$ , correspondant respectivement aux hydroperoxydes libres et associés [177].
- L'augmentation d'une large bande située à  $3370\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux fonctions hydroxyle (hydroperoxydes et alcools) [23].
- La formation d'une bande plus étroite centrée à  $1714\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux fonctions carbonyles [23].
- La formation d'un massif entre  $1000$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux liaisons C-O-C [23].

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Groupe fonctionnel	Type de vibration
2920	-CH <sub>2</sub> -	élongation C-H
1474	-CH <sub>2</sub> - cristallin	flexion C-H
1464	-CH <sub>2</sub> - amorphe	flexion C-H
729	-CH <sub>2</sub> - cristallin	balancement C-H
717	-CH <sub>2</sub> - amorphe	balancement C-H

Tableau IV-1 : Tableau d'attribution des principales bandes du spectre infrarouge du PE pur non vieilli d'après Zou et al. [178].

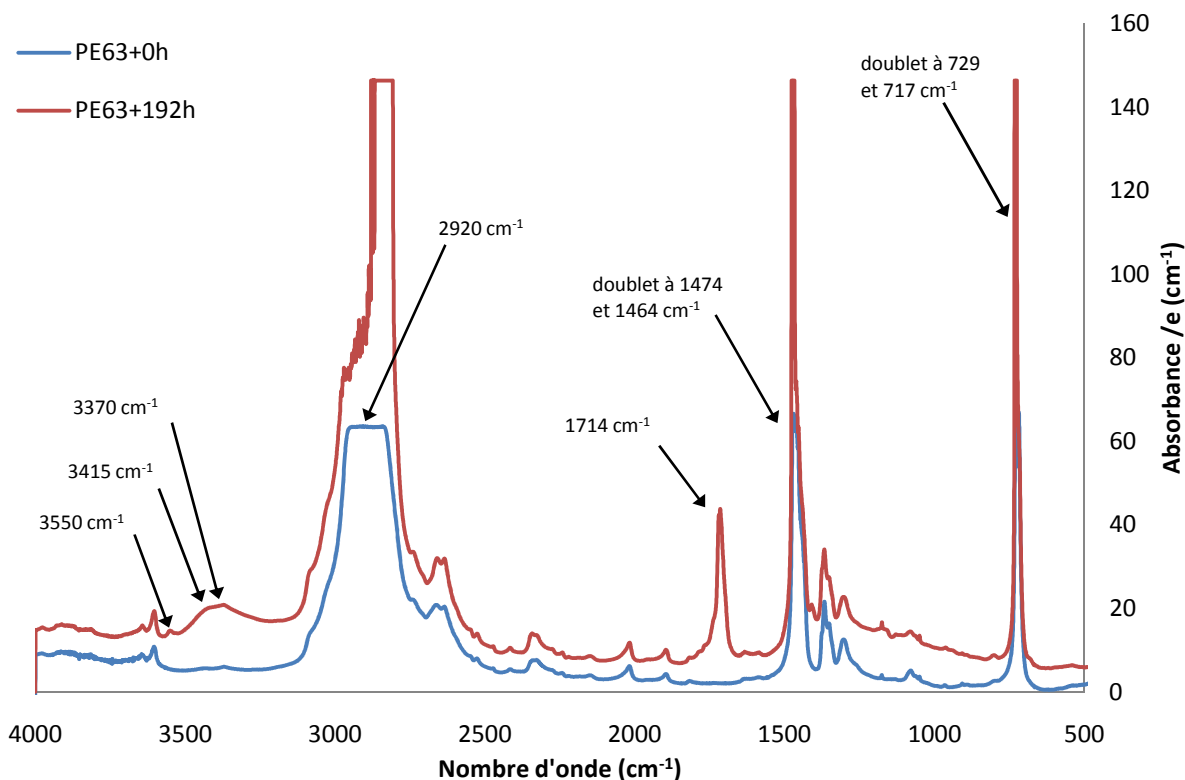


Figure IV-1 : Spectres IR du polyéthylène initial (PE63) et vieilli pendant 192 heures à  $100^{\circ}\text{C}$  dans l'air.

Les concentrations en fonctions hydroperoxyde et carbonyle ont été calculées en utilisant la loi de Beer-Lambert et les absorbances des spectres infrarouges des échantillons de PE pur, prélevés à intervalles de temps réguliers. A titre d'exemple, pour les évolutions de concentrations en hydroperoxydes et carbonyles, les résultats obtenus à 100°C ont été représentés sur les Figures IV-2 et IV-3, respectivement.

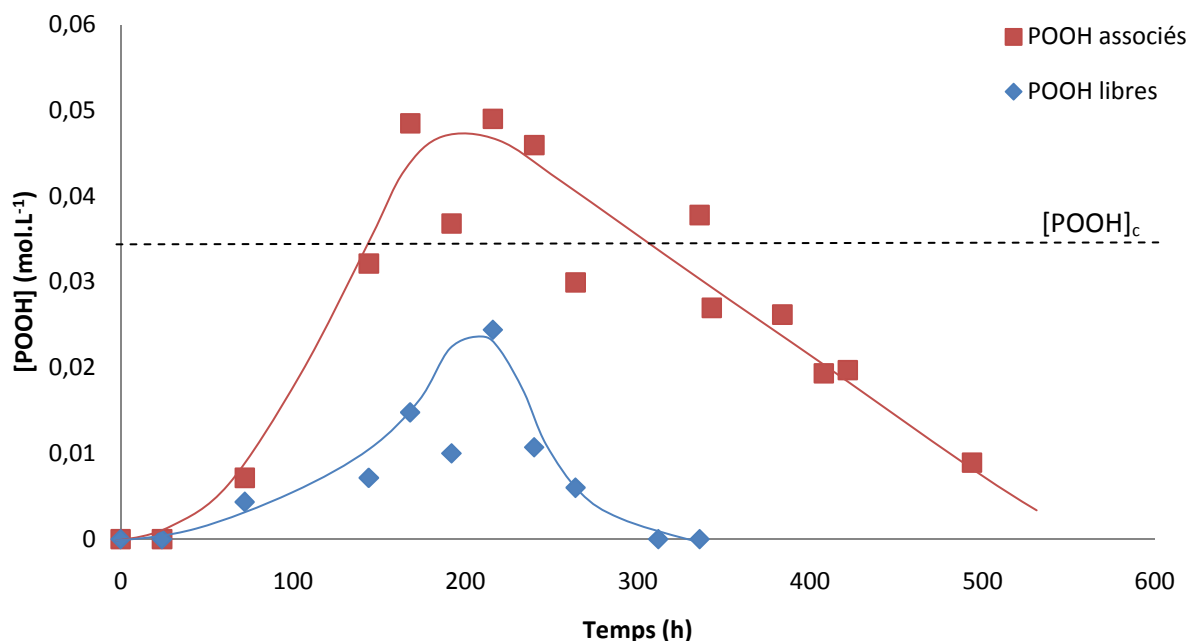


Figure IV-2 : Concentration en hydroperoxydes libres et associés, de films de PE63 (200-300 $\mu$ m d'épaisseur) exposés à 100°C dans l'air et ayant subi un traitement  $NH_3$ . Données issues des spectres IR, à un nombre d'onde de 3415 $cm^{-1}$  pour les hydroperoxydes associés et de 3550  $cm^{-1}$  pour les hydroperoxydes libres.

Comme indiqué précédemment, les deux bandes d'absorption (à 3550 et 3415  $cm^{-1}$ ), apparaissant au cours du vieillissement thermique, peuvent être attribuées respectivement aux hydroperoxydes (POOH) libres et associés [177]. Les évolutions de concentrations, présentées sur le Figure IV-2, nous renseignent sur plusieurs points. Tout d'abord, nous pouvons constater que les deux concentrations en POOH suivent des évolutions similaires, avec une première phase correspondant à une prédominance de la formation des hydroperoxydes sur leur consommation et une seconde phase indiquant une prédominance de la consommation. Les concentrations maximales,  $[POOH\text{ associés}]_s$  et  $[POOH\text{ libres}]_s$ , atteintes après un temps d'exposition compris entre 180 et 200h, sont de l'ordre de  $5,0 \cdot 10^{-2}$  et  $2,5 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> respectivement. Il apparaît ainsi que les hydroperoxydes associés ( $POOH_a$ ) sont globalement présents en quantité deux fois plus importante que les hydroperoxydes libres ( $POOH_l$ ).

En nous basant sur l'analyse cinétique de Colin *et al.* [32], nous pouvons évaluer le mode de décomposition des hydroperoxydes. Deux modes de décomposition sont possibles :

## Vieillessement thermique du polyéthylène pur

- (1u) Unimoléculaire  $\text{POOH} \rightarrow \text{PH}^{\text{O}^\circ} + \text{O}^\circ\text{H}$  (k<sub>1u</sub>)
- (1b) Bimoléculaire  $\text{POOH} + \text{POOH} \rightarrow \text{PH}^{\text{O}^\circ} + \text{PH}^{\text{OO}^\circ} + \text{H}_2\text{O}$  (k<sub>1b</sub>)

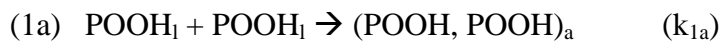
où  $k_{1u}$  et  $k_{1b}$  sont les constantes de vitesse respectives des réactions de décomposition uni (1u) et bimoléculaire (1b) des hydroperoxydes.

La concentration critique en hydroperoxydes  $[\text{POOH}]_c$ , au-delà de laquelle le mode bimoléculaire prédomine, s'écrit :

$$[\text{POOH}]_c = \frac{k_{1u}}{k_{1b}} = \frac{k_{1u0}}{k_{1b0}} \exp\left(-\frac{E_u - E_b}{RT}\right) \quad (\text{Eq. IV-1})$$

où  $k_{1u0}$  et  $k_{1b0}$  sont les facteurs préexponentiels des constantes cinétiques  $k_{1u}$  et  $k_{1b}$ ,  $E_u$  et  $E_b$  sont les énergies d'activation des réactions (1u) et (1b),  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  la température absolue.

D'après les données déterminées expérimentalement par Khélidj [26],  $[\text{POOH}]_c$  serait de l'ordre de  $0,035 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $100^\circ\text{C}$  dans l'air. La concentration maximale des hydroperoxydes associés apparaissant supérieure à cette concentration critique, nous pouvons ainsi en déduire que leur décomposition serait essentiellement bimoléculaire (1b). Au contraire, la concentration maximale des hydroperoxydes libres apparaît inférieure à cette concentration critique. Leur décomposition s'effectuerait ainsi principalement selon une réaction unimoléculaire (1u). Cependant, Gugumus [75] a émis l'hypothèse qu'une réaction d'équilibre existait entre les deux espèces d'hydroperoxyde :



avec  $k_{1a}$  la constante cinétique de la réaction d'association (1a).

Ainsi, une partie des hydroperoxydes libres pourrait devenir des hydroperoxydes associés par liaison hydrogène. Cette réaction participerait à la réduction de la concentration maximale en POOH libres et pourrait mettre en doute la molécularité de la décomposition de ces espèces.

En ce qui concerne les fonctions carbonyle (bande à  $1714 \text{ cm}^{-1}$ ), l'évolution de leur concentration a été représentée sur la Figure IV-3 dans le cas d'un vieillissement thermique à  $100^\circ\text{C}$ . Deux domaines distincts peuvent être distingués :

- Une première phase durant laquelle la vitesse de formation des carbonyles reste faible voire négligeable. La durée de cette période d'incubation est appelée temps d'induction à l'oxydation ( $t_i \approx 160 \text{ h}$  à  $100^\circ\text{C}$ ).

- Une seconde phase au cours de laquelle la vitesse d'oxydation s'auto-accélère brutalement pour atteindre un état stationnaire caractérisé par une vitesse maximale d'oxydation  $r_s$ .

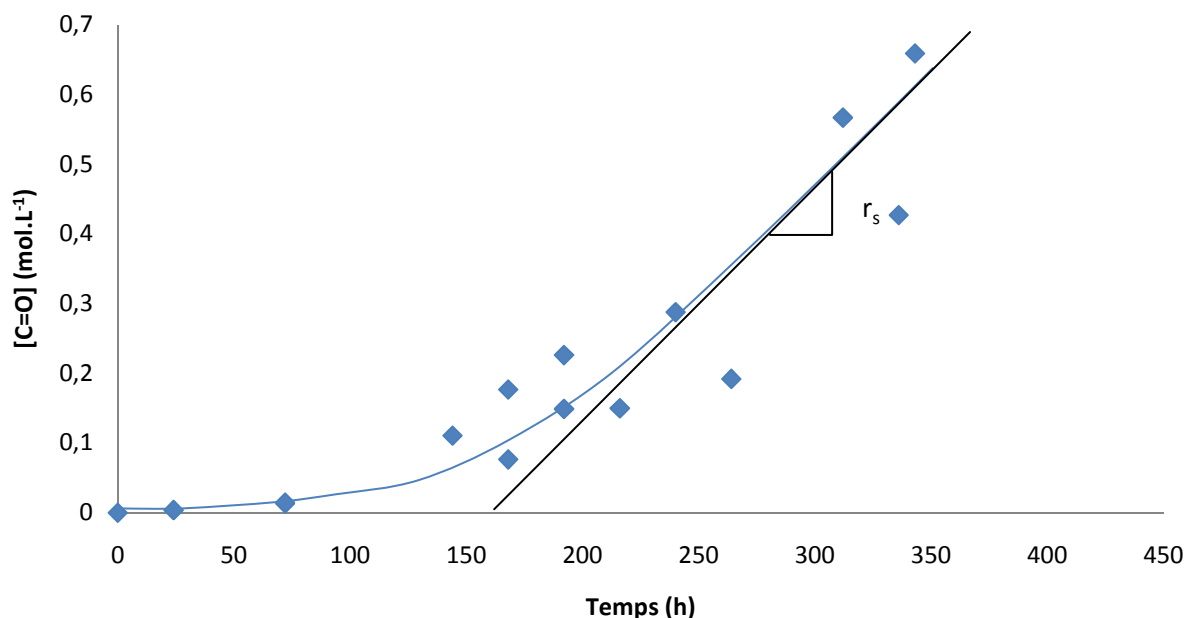


Figure IV-3 : Evolution de la concentration en carbonyles, à 100°C dans l'air, de films de PE63 (200-300 $\mu$ m d'épaisseur). Données issues des analyses IR à 1714  $\text{cm}^{-1}$ .

Ce temps d'induction  $t_i$ , de l'ordre de 160 h à 100°C, correspond à peu près au temps nécessaire aux hydroperoxydes libres et associés pour atteindre leur valeur maximale  $[\text{POOH}]_s$ .

Les Figures IV-4 et IV-5 présentent respectivement les courbes d'évolution du temps d'induction à l'oxydation et de la vitesse maximale de formation des carbonyles en fonction de la température d'exposition à partir des données de la littérature recueillies par Khélidj et de nos résultats expérimentaux. Conformément à ce qui a été montré par Khelidj [26], il ressort que ces deux paramètres suivent une loi d'Arrhénius. De plus, ce type de comportement semble indépendant de la nature du polyéthylène (cristallinité, mode de polymérisation, grade (PE63 ou PE80 dans notre étude), degré de branchement...).



## Vieillesse thermique du polyéthylène pur

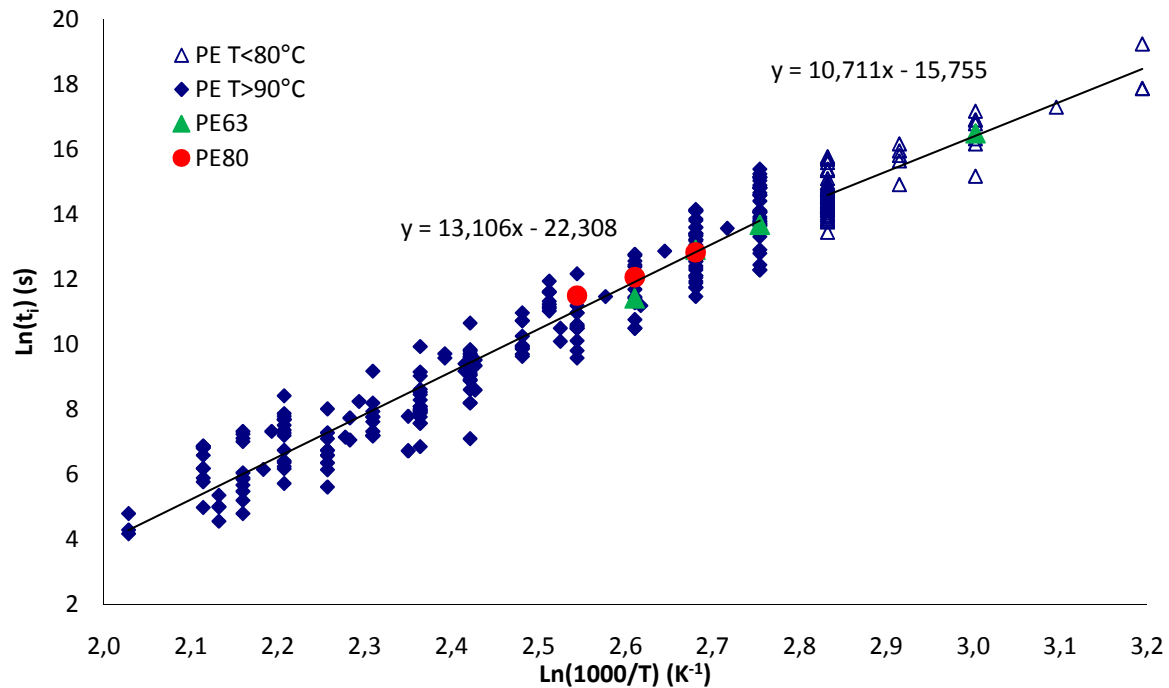


Figure IV-4 : Graphe d'Arrhénius du temps d'induction à l'oxydation  $t_i$ .

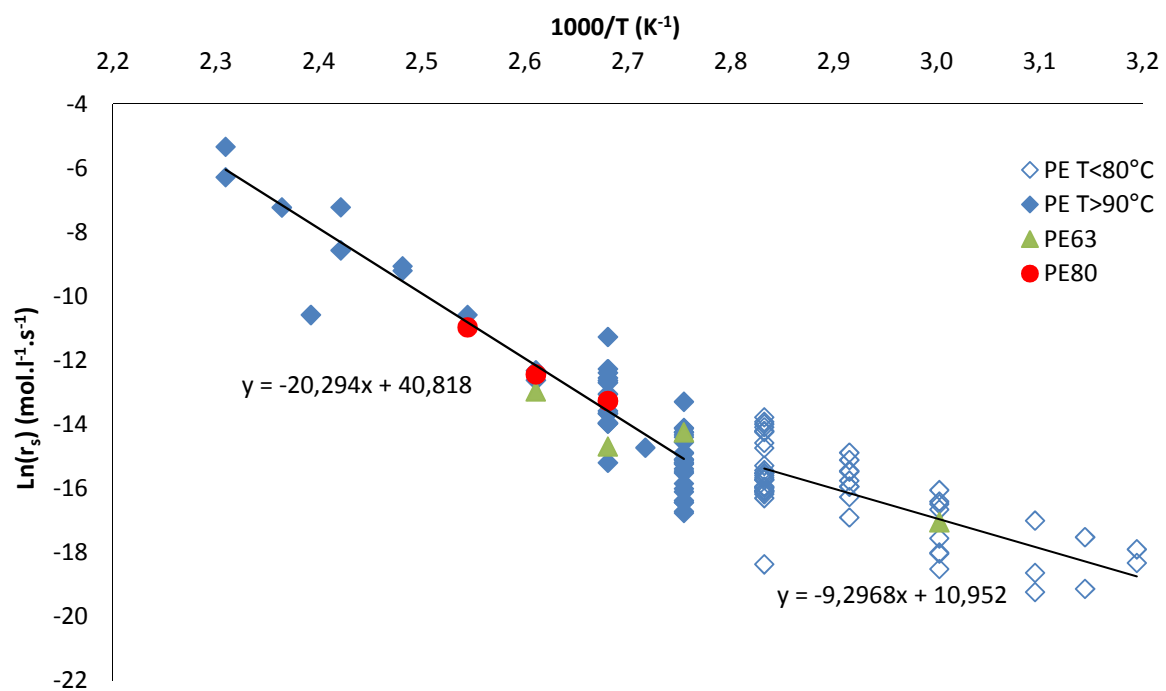
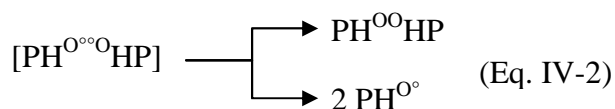


Figure IV-5 : Graphe d'Arrhénius de la vitesse maximale d'oxydation  $r_s$ .

Pour la vitesse d'oxydation, il apparaît très clairement qu'un changement cinétique (rupture de pente du graphe d'Arrhénius) se produit vers 100°C. Khélidj [26] a attribué ce dernier à la compétition entre les réactions bimoléculaires de recombinaison dans la cage et de diffusion hors de la cage des radicaux  $\text{PH}^{\text{O}}$  (Eq. IV-2).



Après avoir explicité l'allure globale de la cinétique d'oxydation à travers les évolutions de concentration des carbonyles, des hydroperoxydes libres et associés, la suite de ce chapitre sera consacrée à l'identification et à la quantification des espèces contribuant au pic d'absorption IR des carbonyles, ainsi qu'à la présentation d'une méthode alternative permettant une quantification globalement des hydroperoxydes.

## 1.2. Identification des produits formés au cours de la thermo-oxydation

Nous avons vu que l'exposition du PE pur à un vieillissement thermique entraînait des modifications du spectre IR (Figure IV-1) dans la région attribuée aux hydroxydes ( $3700 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ ) et aux carbonyles ( $1830 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ ). L'absorbance des hydroxydes résulterait de la contribution de plusieurs espèces telles que les hydroperoxydes et les alcools, tandis que l'absorbance des carbonyles correspondrait au chevauchement de plusieurs bandes attribuées aux lactones, aldéhydes, acides, cétones saturées et insaturées [76] [128] [130]. Afin d'identifier ces différentes espèces et déterminer leurs concentrations au cours du temps d'exposition, nous avons eu recours à deux types de dérivation chimique : un traitement à l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), et un autre au dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ).

### 1.2.1. Identification sélective par dérivation chimique

#### 1.2.1.1. Traitement à l'ammoniac $\text{NH}_3$

Les échantillons oxydés ont d'abord été exposés à des vapeurs de  $\text{NH}_3$  à température ambiante pendant une semaine. La réduction des acides carboxyliques en carboxylates s'effectue selon la réaction (Eq. IV-3) et entraîne les répercussions suivantes sur les spectres IR :

- Une diminution de l'absorbance à  $3420 \text{ cm}^{-1}$  et une augmentation de l'absorbance à  $3220 \text{ cm}^{-1}$  (Figure IV-6).
- Une diminution de l'absorbance à  $1710 \text{ cm}^{-1}$  et une augmentation de l'absorbance à  $1555 \text{ cm}^{-1}$  (Figure IV-7).

## Vieillesse thermique du polyéthylène pur

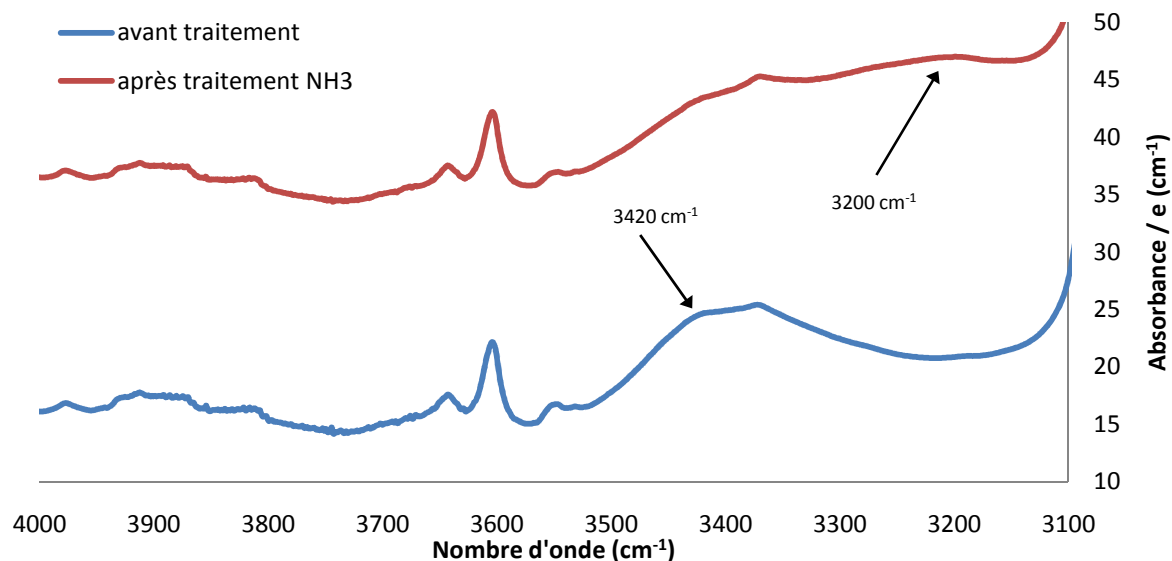


Figure IV-6 : Spectres IR (entre 3100 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) avant et après traitement à l'ammoniac de films de PE63 oxydés pendant 192 heures à 100°C dans l'air.

Après traitement  $\text{NH}_3$ , la diminution de l'absorbance à 1710 et 3420  $\text{cm}^{-1}$  montre qu'une partie de l'absorbance des hydroxyles et des carbonyles provient de la contribution des acides dans l'échantillon non traité. De plus, l'apparition de nouvelles bandes révèle que les carboxylates formés absorbent à 3220 et 1555  $\text{cm}^{-1}$ . Toutefois, la bande à 1555  $\text{cm}^{-1}$  étant mieux résolue nous utiliserons cette dernière pour quantifier les acides.

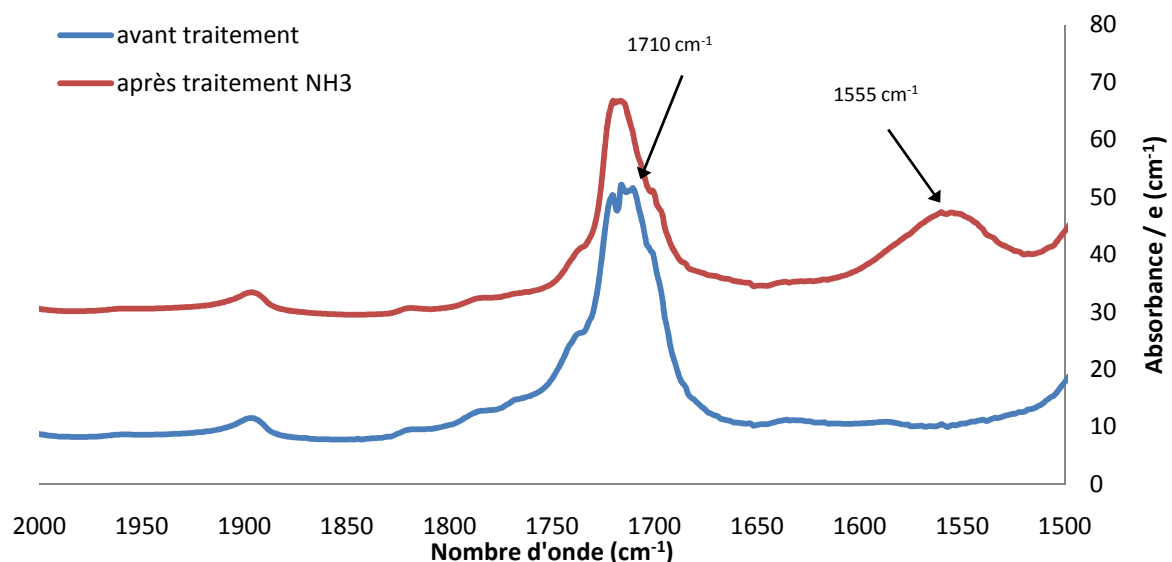
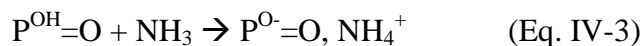


Figure IV-7 : Spectres IR (entre 1500 et 2000  $\text{cm}^{-1}$ ) avant et après traitements à l'ammoniac de films de PE63 oxydés pendant 192 heures à 100°C dans l'air.

La Figure IV-8 présente l'évolution des spectres IR pour des échantillons de PE pur vieillis à 100°C dans l'air pendant des périodes comprises entre 0 et 336h et ayant subi un traitement  $\text{NH}_3$ . Au cours de l'exposition, les modifications des spectres IR révèlent l'apparition de bandes d'absorption à :

- 1785  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux  $\gamma$ -lactones [130],
- 1735  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux aldéhydes [179],
- 1718  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux cétones saturées [130],
- 1700  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux cétones insaturées [76],
- Et 1555  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux carboxylates issus de la réaction (Eq. IV-3).

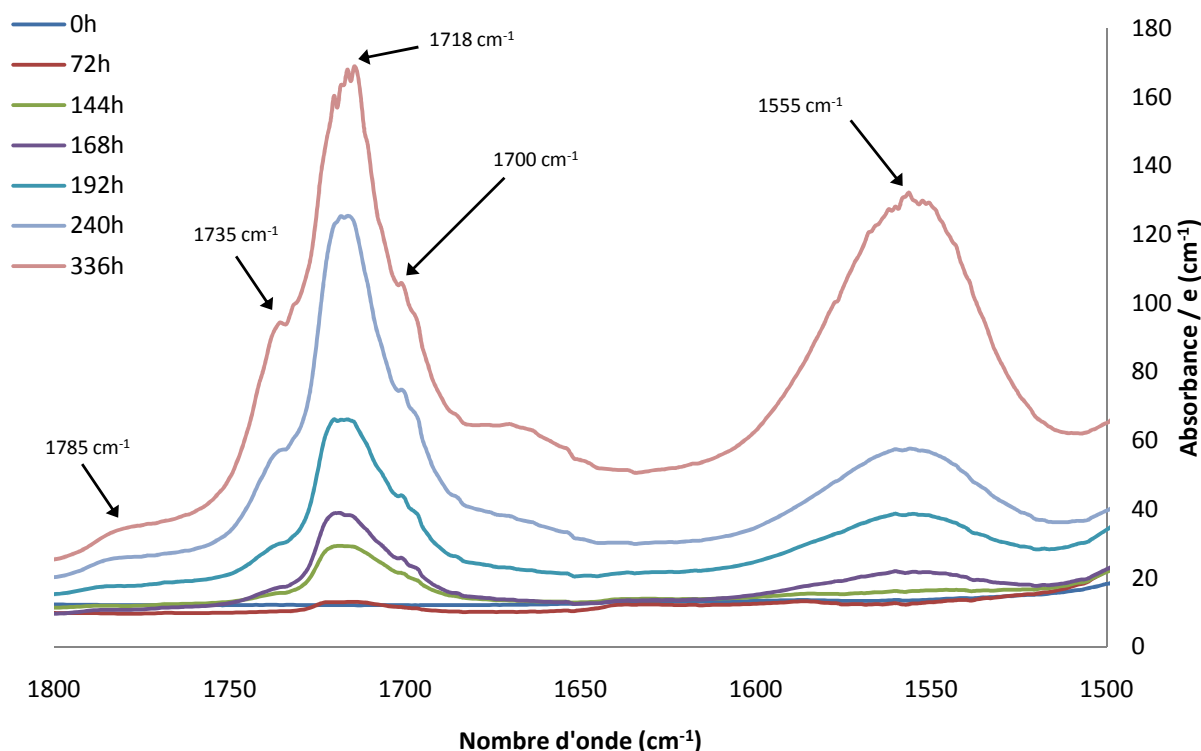


Figure IV-8 : Spectres IR (entre 1500 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ ) après traitement  $\text{NH}_3$  des films de PE63 oxydés à 100°C dans l'air pendant des périodes de 0 à 336h.

La Figure IV-9 présente les absorbances obtenues en soustrayant les spectres IR des échantillons avant et après traitement  $\text{NH}_3$ , pour des durées de vieillissement de 0 à 192h. L'évolution en fonction du temps de vieillissement révèle la formation de bandes à 1742, 1721 et 1712  $\text{cm}^{-1}$  qui peuvent être attribuées aux acides. Il apparaît cependant que l'absorbance principale des acides se situe à 1712  $\text{cm}^{-1}$ . Des nombres d'onde similaires ont été proposés précédemment par d'autres auteurs : 1715  $\text{cm}^{-1}$  [180], 1712  $\text{cm}^{-1}$  [59] [89].

## Vieillesse thermique du polyéthylène pur

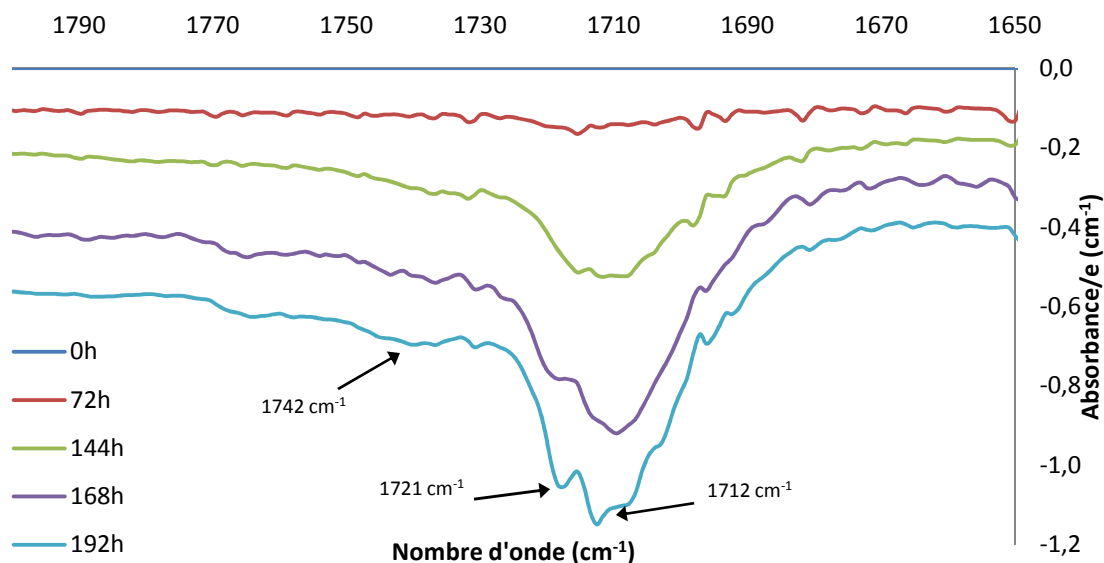


Figure IV-9 : Absorbance correspondant à la soustraction des spectres IR, avant et après traitement  $\text{NH}_3$ , des films de PE63 oxydés à  $100^\circ\text{C}$  dans l'air pendant des durées de 0 à 192h

En supposant que la totalité des acides formés au cours de l'oxydation a été transformée en carboxylates, nous déduisons de l'absorbance des carboxylates un coefficient d'absorptivité molaire :  $\epsilon_{\text{carboxylates}} = 300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

### 1.2.1.2. Traitement au dioxyde de soufre $\text{SO}_2$

Après traitement au  $\text{NH}_3$ , les échantillons ont ensuite été soumis à un traitement au  $\text{SO}_2$ . Ce traitement a pour effet de transformer les hydroperoxydes en hydrosulfates selon la réaction présentée sur la Figure IV-10.

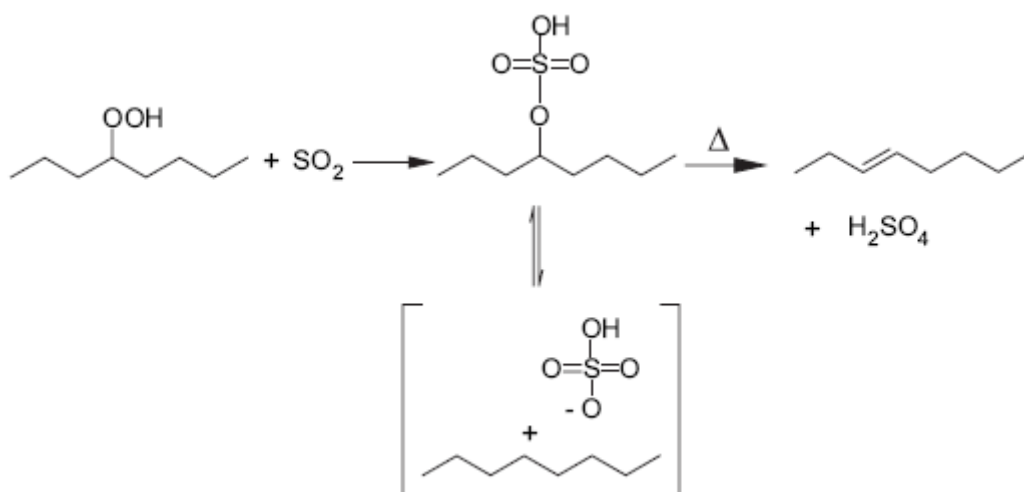


Figure IV-10 : Réactions d'un hydroperoxyde en présence d'un excès de  $\text{SO}_2$  [181].

Soulignons que ce traitement reste peu utilisé car jugé peu fiable par certains auteurs [182], [183]. Jacobson [181] attribue ce manque de fiabilité à l'instabilité thermique des hydrosulfates pouvant se décomposer et entraîner la formation de doubles liaisons (transvinylènes) et d'acides sulfuriques (Figure IV-10). Toutefois, les modifications induites sur nos spectres IR après traitement  $\text{SO}_2$  (Figure IV-11) ne présentent pas d'absorbance à  $965 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique des transvinylènes. Ainsi, dans notre cas, il ne semble pas y avoir eu de décomposition des hydrosulfates au cours du traitement  $\text{SO}_2$ .

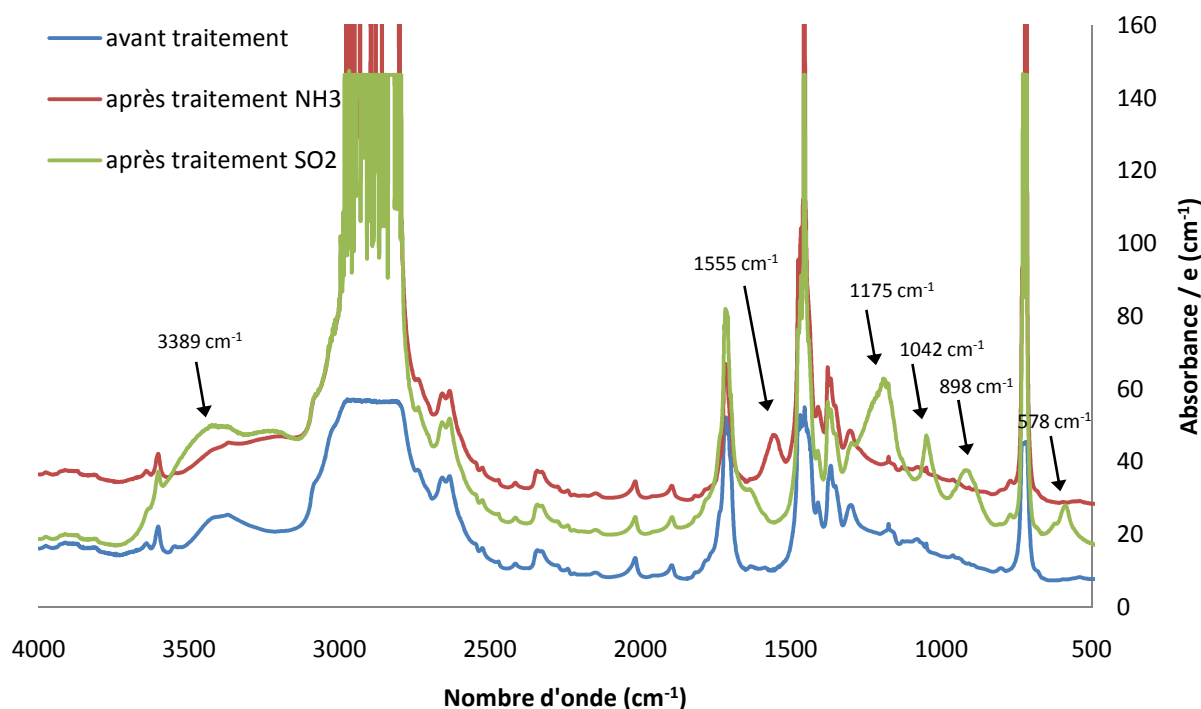


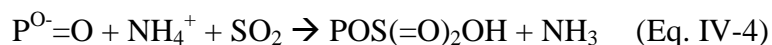
Figure IV-11 : Spectres IR du polyéthylène avant et après traitement au dioxyde de soufre pour des films de PE63 oxydés pendant 192 heures à  $100^\circ\text{C}$  dans l'air. Le spectre après traitement intermédiaire à l'ammoniac est également présenté.

Après traitement  $\text{SO}_2$ , les modifications du spectre IR se manifestent par :

- Une augmentation de l'absorbance à  $3389 \text{ cm}^{-1}$  attribuée aux fonctions  $-\text{OH}$  des hydrosulfates,
- Une disparition de l'absorbance en carboxylates à  $1555 \text{ cm}^{-1}$ ,
- L'apparition de 4 bandes d'absorption à  $1175$ ,  $1042$ ,  $898$  et  $578 \text{ cm}^{-1}$  attribuée aux hydrosulfates.

A titre de comparaison, Jacobson [181] a montré, dans une étude similaire sur des PE de haute masse moléculaire (UHMWPE), que les hydrosulfates présentent des bandes d'absorption à 1195, 1040 et 920  $\text{cm}^{-1}$ . Pour quantifier ces espèces, nous avons choisi de nous focaliser sur la bande située à 1042  $\text{cm}^{-1}$  qui apparaît comme la seule commune à notre étude et à celle de Jacobson [181].

Quant à la disparition des carboxylates, en présence de  $\text{SO}_2$ , nous pouvons suggérer la réaction suivante :



Sur la Figure IV-12, sont tracées les évolutions des concentrations en hydroperoxydes associés et en hydrosulfates. En faisant l'hypothèse que la totalité des hydroperoxydes formés au cours de l'oxydation se transforment en hydrosulfates après traitement  $\text{SO}_2$ , nous avons ajusté la concentration de ces deux espèces. De cette équité molaire, un coefficient d'absorptivité molaire des hydrosulfates  $\epsilon_{\text{hydrosulfates}}$  d'une valeur de 470  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  a pu être estimé.

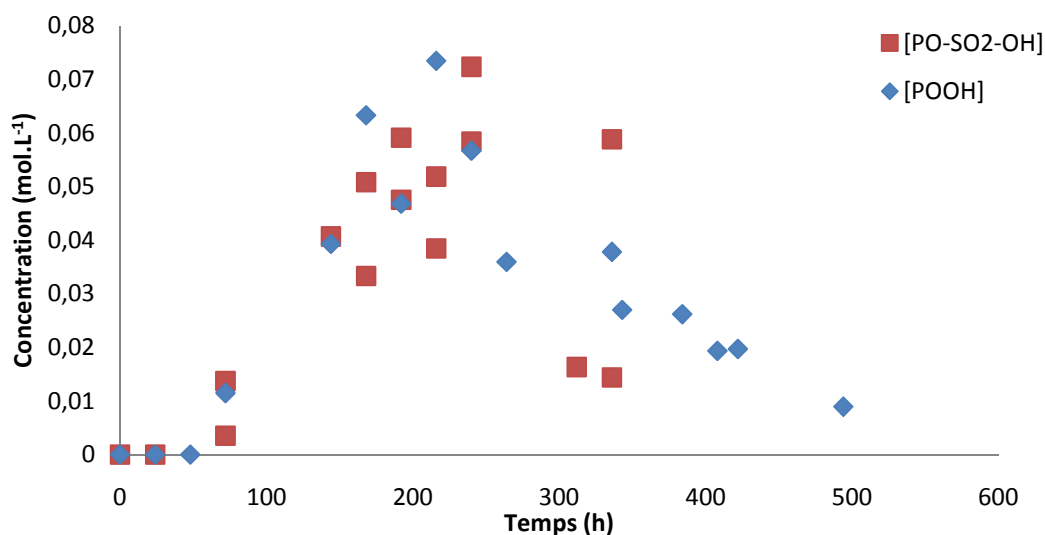


Figure IV-12 : Evolution de la concentration en hydroperoxydes et en hydrosulfates de films de PE63 (200-300 $\mu\text{m}$  d'épaisseur) oxydés pendant 500h à 100°C dans l'air.

Après avoir déconvolué les bandes d'absorption des hydroxyles et des carbonyles de manière à identifier les différentes espèces apparaissant au cours du vieillissement thermique, nous poursuivrons ce chapitre par la quantification de ces différentes espèces et tenterons ensuite de proposer des points d'amélioration pour le modèle de thermo-oxydation du PE pur.

### 1.3. Quantification des produits de thermo-oxydation

L'ensemble des concentrations qui seront présentées dans ce paragraphe ont été déterminées à partir des spectres IR en utilisant la loi de Beer-Lambert. Les paramètres utilisés pour ces calculs sont résumés dans le Tableau IV-2.

Nombre d'onde $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution	Coefficient d'absorption $\epsilon$ ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )	Références
3550	hydroperoxydes libres	70	Tabankia et al. [184]
3415	hydroperoxydes associés	70	Tabankia et al. [184]
3370	hydroxyles	70	Tabankia et al. [184]
1781	$\gamma$ -lactones	825	Domke et Steinke [185]
1736	aldéhydes	155	Carlsson et Wiles [89]
1718	cétones saturées	300	Carlsson et Wiles [89]
1714	carbonyles	300	notre étude*
1712	acides	680	Carlsson et Wiles [89]
1700	cétones insaturées	300	Carlsson et Wiles [89]
1555	carboxylates	300	notre étude
1042	hydrosulfates	470	notre étude

Tableau IV-2 : Nombres d'onde ( $\nu$ ) et coefficient d'absorption ( $\epsilon$ ) des bandes spectrales des différentes espèces chimiques étudiées. \*valeur prise égale à celle des cétones saturées apparaissant comme l'espèce prédominante des carbonyles au cours du vieillissement thermique dans l'air.

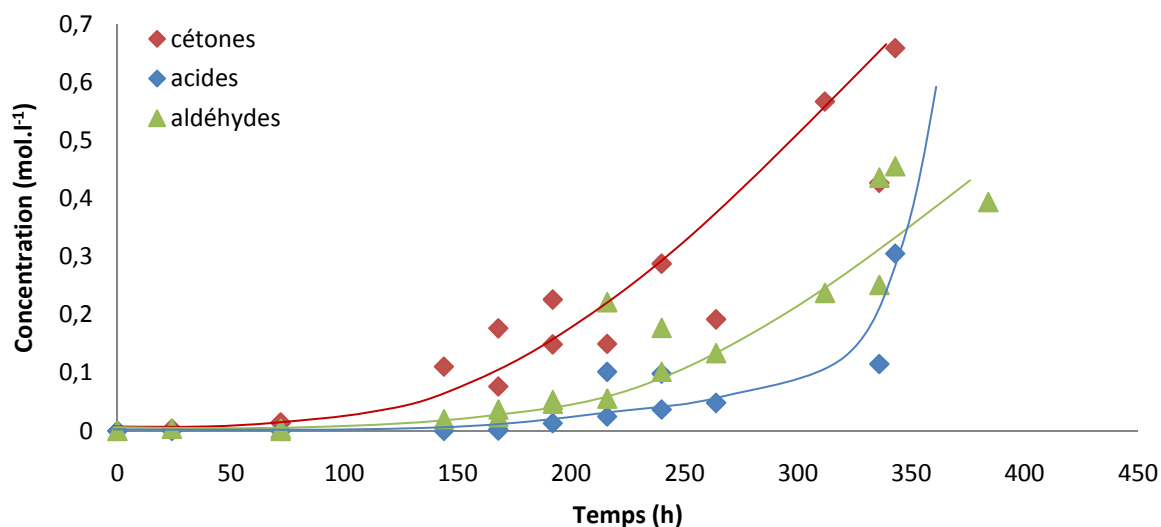


Figure IV-13 : Evolution des concentrations en acides, cétones et aldéhydes de films de PE63 pur (200-300 $\mu\text{m}$  d'épaisseur) oxydés à 100°C dans l'air.



Sur la Figure IV-13 sont représentées les évolutions des concentrations en cétones, aldéhydes et acides en fonction du temps d'exposition du PE pur à 100°C dans l'air. Nous pouvons constater que dans les premiers instants du vieillissement ( $t < 250$  h), les cétones restent de loin les espèces majoritaires. Au-delà, la formation des acides s'auto-accélère et, vers 350h, leur concentration semble être en passe de devenir plus importante que celle des cétones. Concernant les aldéhydes, ces espèces sont présentes en faibles quantités mais, contrairement à ce qui a été avancé par certains auteurs [72], elles restent détectables par spectroscopie IR.

Après avoir déterminé l'évolution des concentrations des différentes espèces générées au cours de la thermo-oxydation, nous poursuivrons cette partie en étudiant l'influence de la température d'exposition sur la cinétique d'oxydation.

#### 1.4. Influence de la température sur la cinétique d'oxydation

Cette partie cherchera à évaluer l'influence de la température d'exposition sur la cinétique de formation des produits d'oxydation tels que les hydroperoxydes, les acides, les cétones ou encore les aldéhydes.

En plus des vieillissements à 100°C du PE63, des campagnes de vieillissements thermiques en enceinte ventilée ont été réalisées sur des films de PE80 pur à 100, 110 et 120°C. A titre d'illustration, les Figure IV-14 et IV-17 présentent respectivement les évolutions des concentrations en hydroperoxydes et en carbonyles des films de PE80 exposés à ces trois températures.

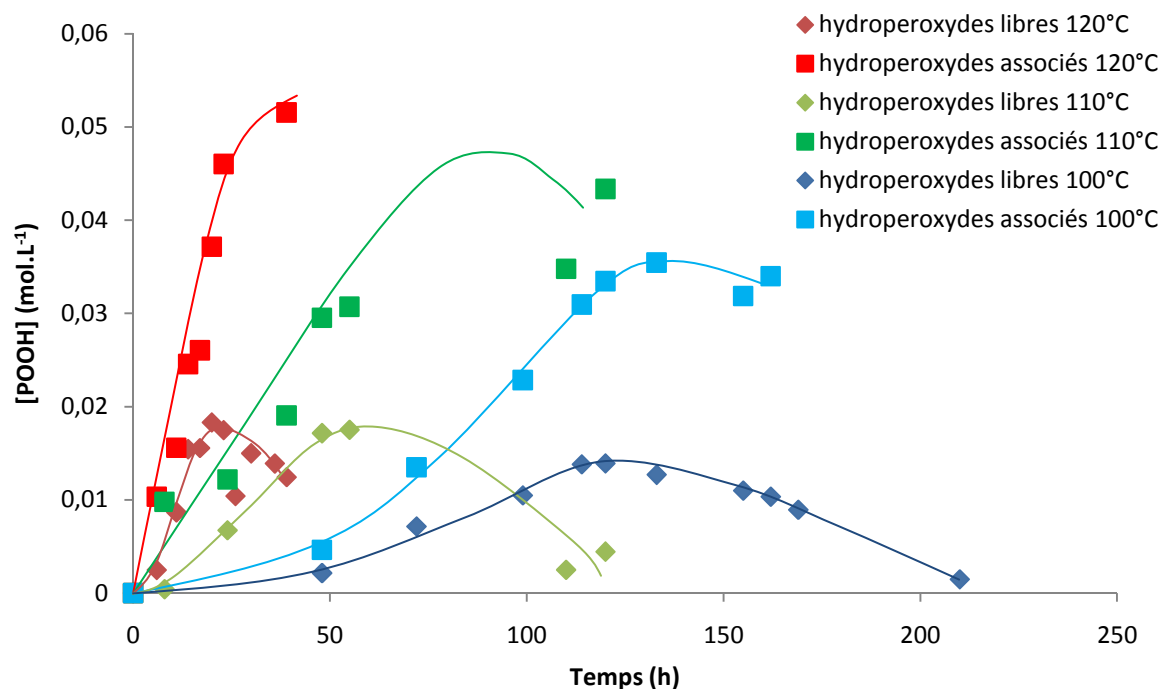


Figure IV-14 : Evolution de la concentration des hydroperoxydes pour des films de PE80 exposés à 100, 110 et 120°C dans l'air.

La Figure IV-14 confirme les résultats présentés précédemment pour les films de PE63 à 100°C. A savoir que :

- Quelle que soit la température d'exposition, l'accumulation des hydroperoxydes libres apparaît environ deux fois moindre que celle des hydroperoxydes associés,
- Pour une température donnée, la concentration à saturation  $[\text{POOH}]_s$  des hydroperoxydes libres et associés est atteinte quasiment au bout du même temps d'exposition.

D'après l'équation (Eq. IV-1) et les paramètres cinétiques déterminés dans le cas du PE pur par Khélidj, la concentration critique en hydroperoxydes  $[\text{POOH}]_c$  serait de l'ordre de 0,035 ; 0,048 et 0,063 mol.L<sup>-1</sup> pour des températures d'exposition respectivement de 100, 110 et 120°C. Les concentrations maximales en hydroperoxydes présentées sur la Figure IV-14 semblent pour chaque température d'exposition être du même ordre de grandeur que les concentrations critiques citées précédemment. Ainsi, la décomposition des hydroperoxydes associés serait principalement bimoléculaire. En revanche, la valeur maximale de la concentration en hydroperoxydes libres reste inférieure à  $[\text{POOH}]_c$ . Partant de cette constatation, la décomposition des hydroperoxydes libres apparaîtrait préférentiellement unimoléculaire.

Par ailleurs, cette Figure nous révèle que la concentration à saturation  $[\text{POOH}]_s$  des hydroperoxydes libres et associés est une fonction croissante de la température. Le graphe d'Arrhénius de cette concentration a été tracé sur la Figure IV-15 pour les trois températures étudiées. Les pentes des droites obtenues nous permettent de déduire une énergie globale de réaction des hydroperoxydes de l'ordre de 17 kJ.mol<sup>-1</sup> dans le cas des POOH libres et de près de 23 kJ.mol<sup>-1</sup> dans le cas des POOH associés.

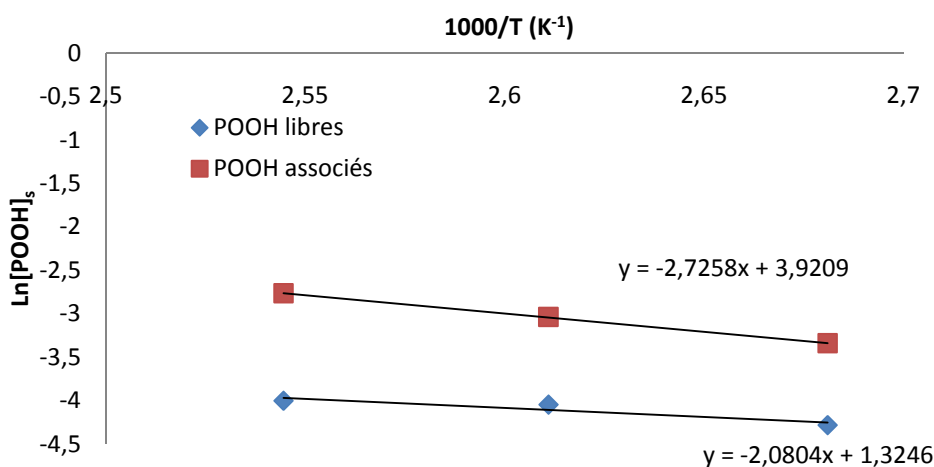


Figure IV-15 : Influence de la température sur la concentration maximale en hydroperoxydes libres et associés.

## Vieillessement thermique du polyéthylène pur

En revanche, le temps d'induction ( $t_i$ ) à partir duquel l'accumulation des hydroperoxydes s'accélère apparaît être une fonction décroissante de la température. Le graphe d'Arrhénius de ce temps  $t_i$  a été représenté pour ces trois températures (100, 110 et 120°C) sur la Figure IV-16. La pente obtenue pour les deux espèces d'hydroperoxyde ( $p = 10,73$ ) est en accord avec celle déterminée par Khélidj ( $p = 10,71$ ) pour des expositions à des températures supérieures ou égales à 100°C (Figure IV-4). Ainsi, la décomposition de l'ensemble des hydroperoxydes s'avèrerait être bimoléculaire. Cela étant, il ne serait pas nécessaire de faire la distinction entre les POOH libres et associés.

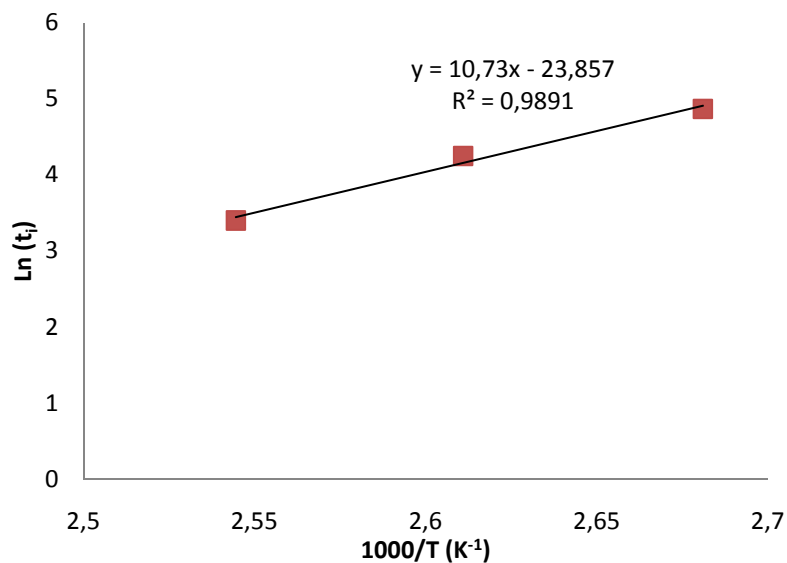


Figure IV-16 : Graphe d'arrhénius du temps d'induction à la saturation des hydroperoxydes libres et associés.

Après avoir étudié l'influence de la température sur l'évolution de la concentration des hydroperoxydes, nous nous sommes intéressés à cette même influence pour l'ensemble des fonctions carbonyle.

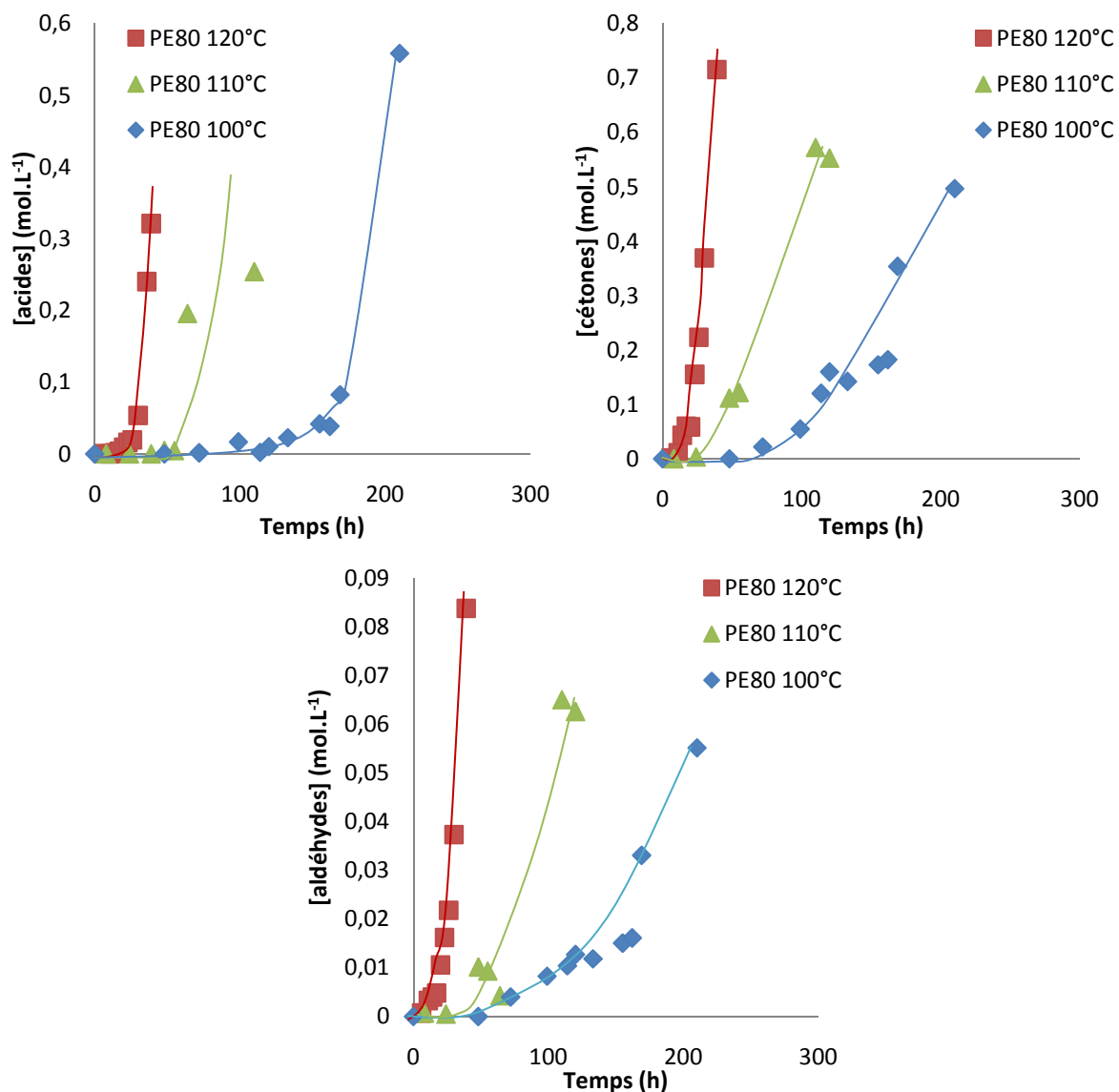


Figure IV-17 : Evolutions des concentrations en (a) acides, (b) cétones et (c) aldéhydes de films de PE80 exposés à 100, 110 et 120°C dans l'air.

Les résultats obtenus par spectroscopie IR sur des films de PE80 sont présentés sur la Figure IV-17. Ces derniers confirment ceux précédemment obtenus à 100°C sur le PE63. En effet, quelle que soit la température considérée, la cinétique d'oxydation comporte deux phases successives :

- Une période d'induction durant laquelle la vitesse d'oxydation reste relativement faible voire négligeable.
- Une seconde période intervenant, après que les hydroperoxydes aient atteint leur concentration à saturation  $[POOH]_s$ , au cours de laquelle l'oxydation s'auto-accélère avant d'adopter un état stationnaire.

Une élévation de la température d'exposition entraîne pour toutes les espèces (acides, cétones, aldéhydes) une diminution de la période d'induction et une augmentation de la vitesse de formation dans le domaine stationnaire (Tableau IV-3).

Température (°C)	Acides		Cétones		Aldéhydes	
	$t_i$ (h)	$r_s$ (mol.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	$t_i$ (h)	$r_s$ (mol.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	$t_i$ (h)	$r_s$ (mol.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )
120	23	$2,0 \cdot 10^{-2}$	14	$2,8 \cdot 10^{-2}$	14	$3,3 \cdot 10^{-3}$
110	48	$1,2 \cdot 10^{-2}$	39	$8,0 \cdot 10^{-3}$	39	$9,0 \cdot 10^{-4}$
100	155	$7,0 \cdot 10^{-3}$	85	$4,0 \cdot 10^{-3}$	85	$4,4 \cdot 10^{-4}$

Tableau IV-3 : Tableau récapitulatif des valeurs de temps d'induction ( $t_i$ ) et de la vitesse maximale de formation des acides, cétones et aldéhydes ( $r_s$ ).

Après avoir étudié l'influence de la température sur la concentration en hydroperoxydes et carbonyles, nous tenterons dans la partie suivante d'apporter des points d'amélioration au modèle de thermo-oxydation dernièrement présenté par Khélidj [26].

### 1.5. Raffinement du modèle cinétique de thermo-oxydation du PE pur

Au cours de cette partie, nous commencerons par rappeler le schéma mécanistique actuel du modèle de thermo-oxydation et nous mettrons en avant certains points pouvant être approfondis. Puis dans un second temps, nous tenterons de proposer des solutions d'amélioration.

#### 1.5.1. Rappel du modèle actuel

Le schéma en boucle fermée, adopté par Khélidj [26] dans le but d'étudier la thermo-oxydation du PE, correspond au suivant :

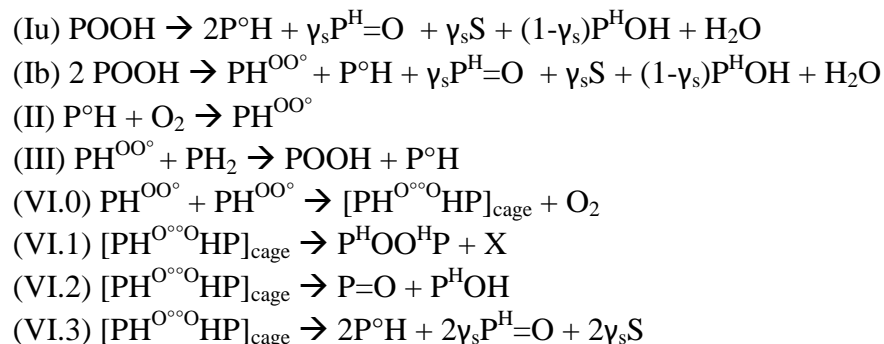


Figure IV-18: Schéma mécanistique en boucle fermée de la thermo-oxydation d'un polyéthylène pur, d'après Khélidj [26].

Ce schéma, faisant l'hypothèse que la totalité des radicaux alkyls est transformée en radicaux peroxytes suite à une réaction rapide avec le dioxygène de l'air ( $k_2 = 1.10^8 \text{ s}^{-1}$ ), a permis de décrire très convenablement les modifications de la composition chimique du PE pur au cours du vieillissement thermique [26]. Cependant, ce modèle ne fait pas la distinction entre les aldéhydes et les cétones. Ces deux espèces sont comptabilisées dans les carbonyles notés  $\text{P}=\text{O}$  et  $\text{P}^{\text{H}}=\text{O}$ . Et, si nous faisons néanmoins la distinction entre ces deux espèces, les aldéhydes  $\text{P}^{\text{H}}=\text{O}$  apparaîtraient alors comme des produits d'oxydation finaux. Or l'expérience révèle que ces derniers sont présents en très faible quantité (Figure IV-17).

De plus, concernant les cétones  $\text{P}=\text{O}$ , les paramètres cinétiques déterminés pour la réaction (VI.2) ne semblent pas pouvoir rendre compte de la totalité de la concentration en cétones obtenue par analyse IR. En effet, les aldéhydes seraient formés par coupures  $\beta$  des  $\text{PH}^{\circ}$  et les cétones par recombinaison bimoléculaire des  $\text{PH}^{\circ}$  dans une cage (réaction VI.2). Et, comme dans le cas des hydroperoxydes, cette recombinaison ne semble pouvoir s'effectuer qu'à partir d'une concentration critique en  $\text{PH}^{\circ}$ . Or l'expérience montre qu'aldéhydes et cétones sont formés simultanément (Figure IV-19).

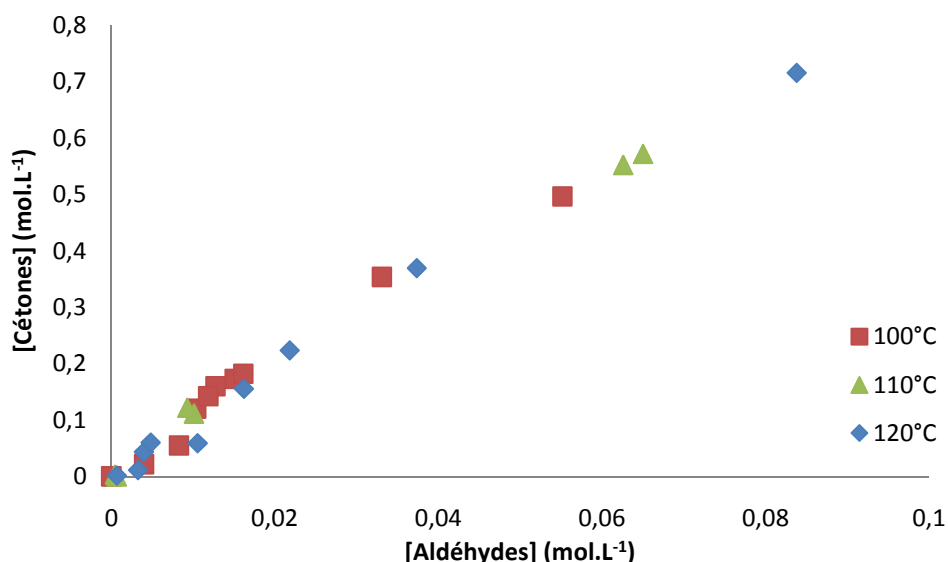


Figure IV-19 : Evolution de la concentration en cétones en fonction de celle des aldéhydes au cours du vieillissement thermique du PE80 à 100, 110 et 120°C dans l'air.

Enfin, ce modèle n'explique pas non plus la formation des acides apparaissant pourtant comme les produits d'oxydation majoritaires pour les échantillons en fin de vie.

### 1.5.2. Propositions d'amélioration

Suite aux constatations précédentes, nous pouvons proposer plusieurs améliorations en vue d'affiner le modèle de thermo-oxydation.

La faible accumulation des aldéhydes et la présence d'acides (Figure IV-17) peuvent être toutes deux expliquées par l'oxydation des aldéhydes en acides selon les réactions suivantes :

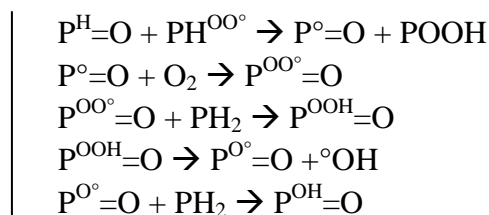


Figure IV-20 : Schéma réactionnel de l'oxydation des aldéhydes d'après Iring et al.[72].

En ce qui concerne les cétones, nous pouvons considérer un second mécanisme de formation (autre que la réaction VI.2) à partir des hydroperoxydes :

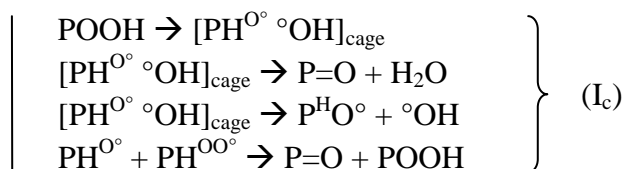


Figure IV-21 : Schéma réactionnel de formation des cétones d'après Delor et al.[104].

Cette réaction présente le double avantage de pouvoir expliquer la rapide formation des cétones et la formation simultanée de ces derniers avec les aldéhydes.

Au cours de cette première partie, nous avons ainsi pu démontrer que les massifs d'absorption IR apparaissant au cours du vieillissement thermique résultant de la contribution de nombreuses espèces telles que les hydroperoxydes, les lactones, les aldéhydes, les cétones ou encore les acides. Concernant les POOH, aux températures de vieillissement choisies, les hydroperoxydes associés apparaissent en quantité deux fois supérieure par rapport aux hydroperoxydes libres. Cette prédominance pourrait s'expliquer par une réaction d'association (Ia) des POOH<sub>l</sub> pour former des POOH<sub>a</sub>. Lorsque la concentration globale en hydroperoxydes atteint une valeur critique [POOH]<sub>s</sub>, l'oxydation s'auto-accélère et entraîne la formation des produits secondaires d'oxydation. Parmi ces produits les aldéhydes s'accumulent peu contrairement aux acides et cétones. Cette tendance s'expliquerait par l'oxydation d'une partie des aldéhydes amenant à la formation d'acides. Une élévation de la température aurait pour effet de diminuer cette période d'incubation et d'augmenter la vitesse d'accumulation des produits d'oxydation. Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons aux conséquences de l'oxydation à l'échelle macromoléculaire.

## 2. Effets de la thermo-oxydation à l'échelle macromoléculaire

### 2.1. Evolution de la masse moléculaire moyenne en poids induite par les coupures de chaînes

Des mesures par viscosimétrie à l'état fondu ont été réalisées afin d'évaluer l'influence des vieillissements thermiques sur la masse moléculaire moyenne en poids du PE. Ces analyses révèlent une diminution de la viscosité newtonienne (accessible dans le domaine des faibles fréquences, typiquement pour  $\eta \leq 1 \text{ rad.s}^{-1}$ ) au cours du vieillissement. La loi empirique de Bueche (Eq. IV-5), permet de relier cette viscosité Newtonienne  $\eta$  à la masse moléculaire moyenne en poids  $M_W$  :

$$\eta = K \times M_W^{3,4} \quad (\text{Eq. IV-5})$$

où K est une constante obéissant à la loi d'Arrhenius.

A titre d'exemple, la diminution de la viscosité au cours du vieillissement thermique du PE63 à 100°C dans l'air est présentée sur la Figure IV-22.

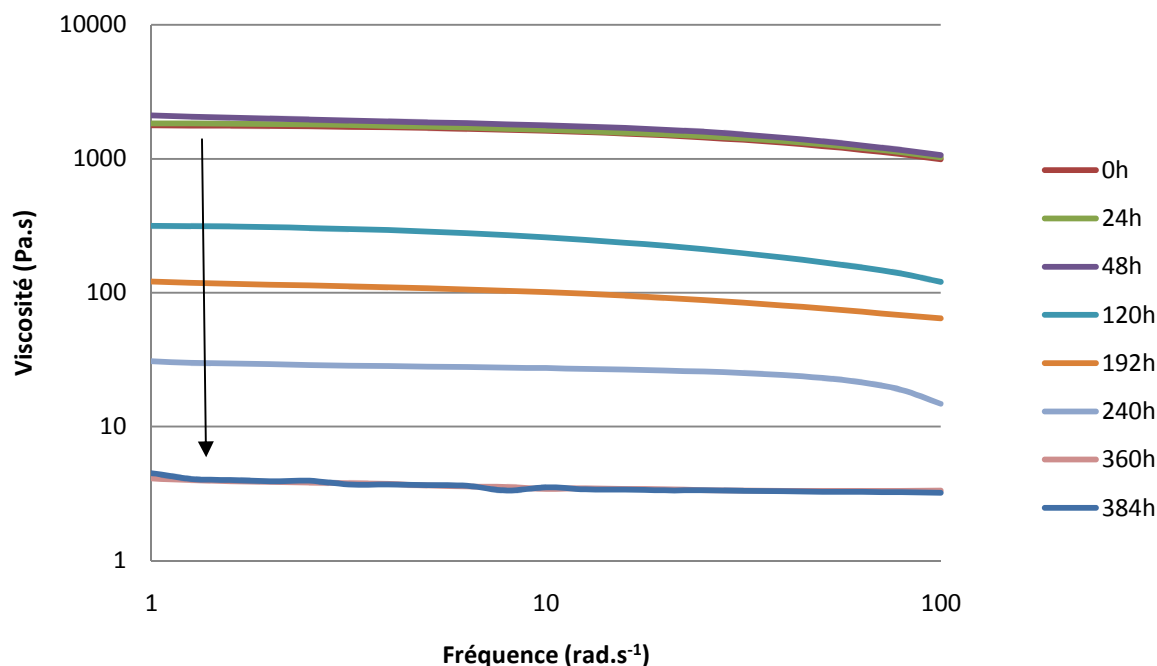


Figure IV-22 : Evolution du rhéogramme du PE63 pur exposés à 100°C dans l'air.



## Vieillesse thermique du polyéthylène pur

Après un temps d'induction de 75 heures à 100°C et de 40 h à 110°C, une diminution rapide de la viscosité newtonienne est observée. Cette diminution se traduit par une chute brutale de  $M_w$  à la vitesse de  $0,43 \text{ kg.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}$  à 100°C et de  $1,04 \text{ kg.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}$  à 110°C (Figure IV-23). Ainsi une augmentation de la température d'exposition réduirait le temps d'induction des coupures de chaînes et augmenterait leur vitesse de formation.

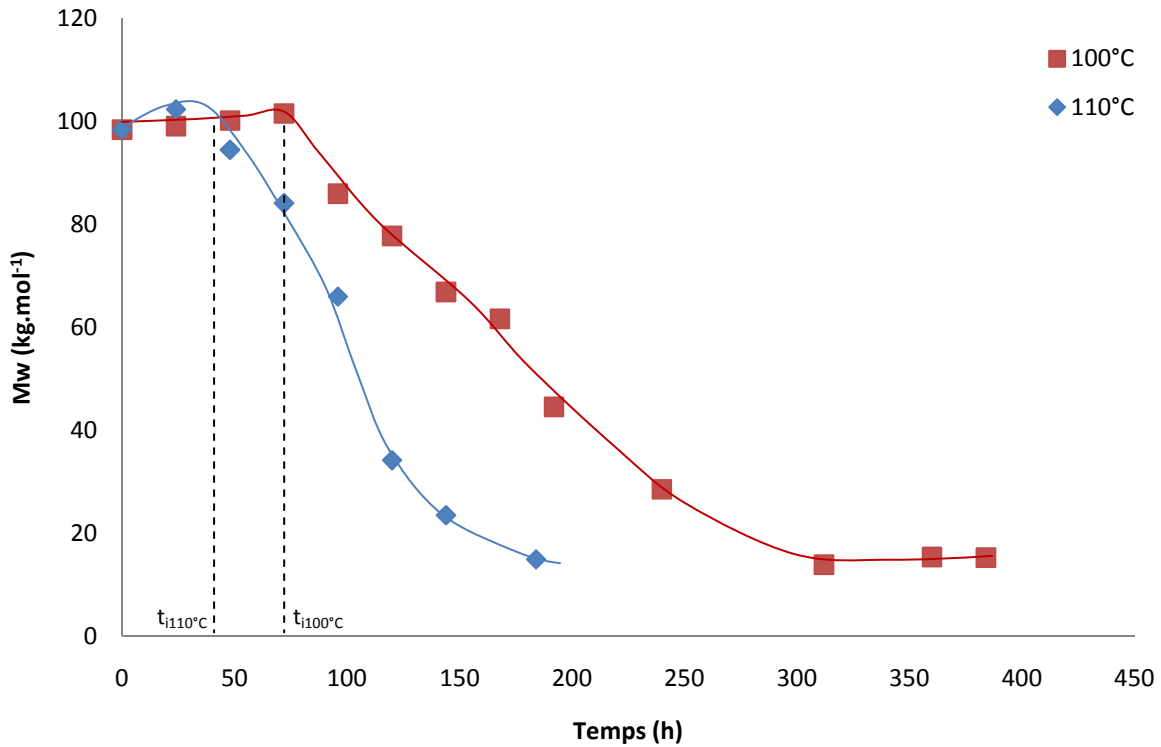
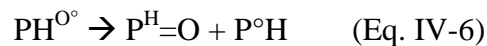


Figure IV-23 : Variations de la masse moléculaire moyenne en poids du PE63 au cours de vieillissements thermiques à 100 et 110°C.

### 2.2. Origine des coupures de chaînes

Dans le cas de la thermo-oxydation du PE, de nombreux auteurs [72], [80], [124] attribuent l'origine des coupures de chaînes à la coupure  $\beta$  des radicaux alkoxy (Eq. IV-6). Cette réaction conduirait à la formation d'aldéhydes.



où  $\text{PH}^{\text{O}\cdot}$  est un radical alkoxy secondaire,  $\text{P}^{\text{H}}=\text{O}$  est un aldéhyde et enfin  $\text{P}^{\circ}\text{H}$  est un radical alkyl secondaire.

$$s = \frac{2}{M_w} - \frac{2}{M_{w_0}} \quad (\text{Eq. IV-7})$$

De ce fait, aldéhydes et coupures de chaînes devraient présenter une évolution similaire. Nous avons donc tracé sur un même graphique la concentration en coupures de chaînes obtenue par la loi de Saïto (Eq. IV-7), et la concentration en aldéhydes, obtenue par analyse IR, au cours du temps. Cependant, comme nous pouvons observer sur la Figure IV-24, l'accumulation des aldéhydes au cours du vieillissement, apparaît inférieure à la concentration en coupures de chaînes. Si l'on fait l'hypothèse qu'une partie des aldéhydes ont été oxydés en acides carboxyliques alors il est nécessaire de considérer aussi ces derniers comme des produits de coupures de chaînes. En additionnant ces deux concentrations, nous retrouvons une évolution assez proche de celle des coupures de chaînes (Figure IV-24). Ces résultats semblent ainsi confirmer, d'une part, l'origine des coupures de chaînes, et d'autre part, la formation des acides par oxydation des aldéhydes. Cette hypothèse sur l'origine des acides avait déjà été énoncée par Iring et al. [72] et Gugumus [186].

De plus, entre 100 et 230h d'exposition, une différence peut être notée entre la concentration en coupures de chaînes et la somme des concentrations en aldéhydes et acides. En effet, dans cet intervalle de temps, la Figure IV-24 révèle un temps d'induction plus court avant la formation des coupures de chaînes que celle des aldéhydes et acides. Ceci s'expliquerait par une sensibilité plus élevée de la rhéologie par rapport à la spectroscopie IR.

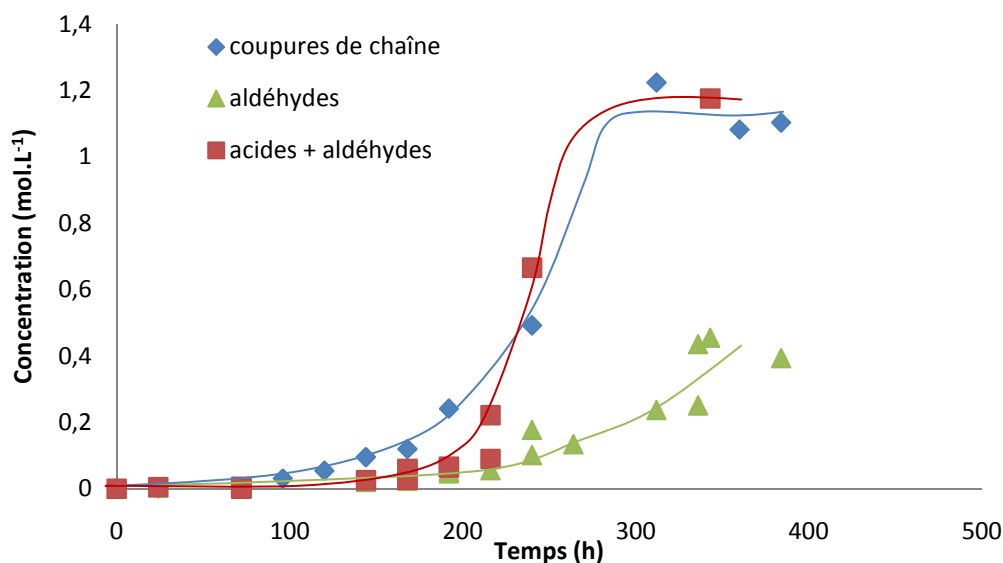


Figure IV-24 : Evolutions des concentrations en coupures de chaînes, aldéhydes et acides en fonction du temps d'exposition des films de PE63 à 100°C sous air. Les coupures de chaînes ont été calculées par la loi de Saïto (Eq. IV-7).

Ainsi, nous pouvons retenir qu'au cours du vieillissement thermique, les PH<sup>o</sup> formés après la décomposition des hydroperoxydes, subiraient à leur tour une décomposition par coupure  $\beta$ . Ces coupures de chaînes conduiraient à la formation d'aldéhydes puis d'acides, et induiraient une diminution brutale de la masse moléculaire et donc de la viscosité newtonienne. Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons aux conséquences de ces coupures de chaînes, et plus globalement du vieillissement thermique sur la microstructure.

### 3. Effet du vieillissement thermique à l'échelle microstructurale

#### 3.1. Evolution du taux de cristallinité

Au cours du vieillissement thermique de nombreux auteurs observent une augmentation du taux de cristallinité du PE. Nous avons également observé cette augmentation comme le montrent les courbes d'évolution de cristallinité obtenues à partir des caractérisations par DSC et DRX, sur du PE63 pur exposé à 100°C dans l'air (Figure IV-25).

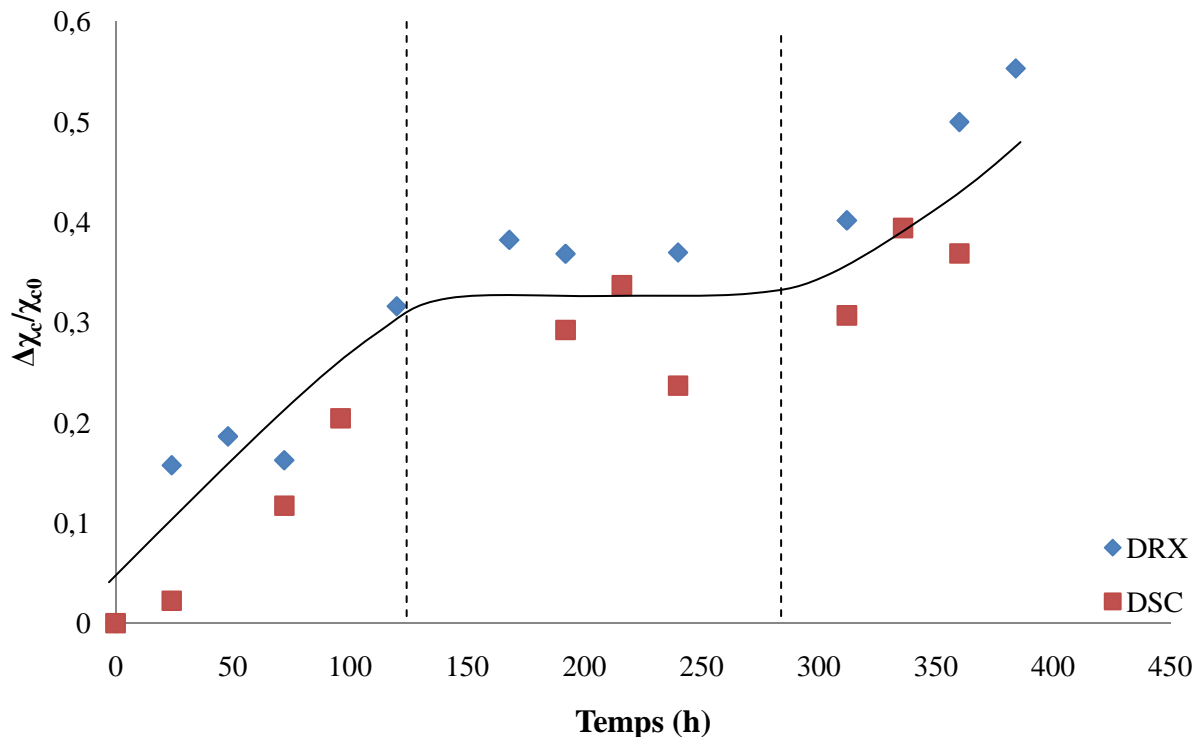


Figure IV-25 : Courbes d'évolution du taux de cristallinité, déterminées par DSC et DRX, au cours du vieillissement thermique du PE63 à 100°C dans l'air.

La comparaison des résultats obtenus par DRX et DSC montre une bonne concordance si on se base sur l'intensité du pic principal (pic 1) des spectres DRX (Figure IV-28). Concernant l'évolution de la cristallinité avec le temps d'exposition, il semble exister trois phases distinctes :

- Une première phase, entre 0 et 130 h d'exposition, durant laquelle le taux de cristallinité augmente à une vitesse proche de  $1,14 \% \cdot h^{-1}$ .
- Puis, une seconde phase, entre 130 h et 300 h, durant laquelle le taux de cristallinité reste stable.

- Enfin, une dernière phase, au-delà de 300 h au cours de laquelle le taux de cristallinité augmente de nouveau avec une vitesse proche de  $1,13 \text{ \%}\cdot\text{h}^{-1}$ .

### 3.2. Origines des modifications microstructurales

Deux phénomènes pourraient être à l'origine de ces évolutions du taux de cristallinité intervenant au cours du vieillissement thermique : la chimicristallisation et le recuit.

Selon Gedde et Ifwarson [131], les coupures de chaînes, qui se produisent essentiellement au sein de la phase amorphe, favoriseraient la libération de courts segments de chaînes. Ces segments, possédant une plus grande mobilité que les macromolécules initiales, auraient la capacité de migrer vers la surface de la phase cristalline et ainsi de participer à une cristallisation secondaire appelée également « chimicristallisation » (Figure IV-26).

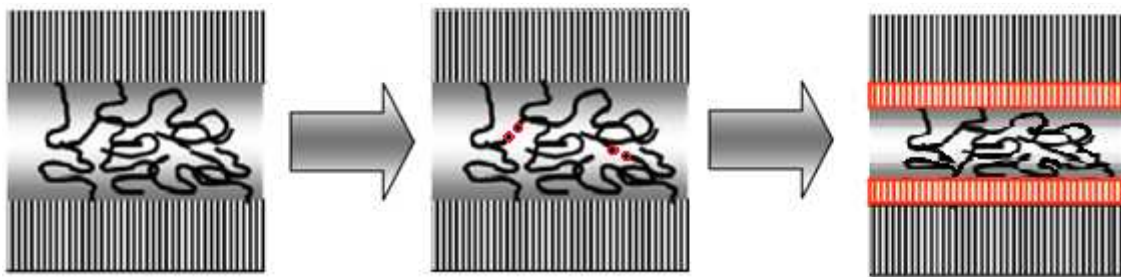


Figure IV-26 : Schéma du processus de chimicristallisation : épaississement des lamelles cristallines par diminution de la phase amorphe au cours d'un processus de coupures de chaînes [142].

En ce qui concerne le processus de recuit, le mécanisme ne semble pas être aussi clairement défini. Cependant, deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ce phénomène :

- Hypothèse 1 : l'augmentation de la température favoriserait la mobilité des macromolécules dans la phase amorphe. Ce degré de liberté supplémentaire pourrait permettre à certaines chaînes situées au voisinage de la phase cristalline d'adopter une conformation plus stable en cristallisant à la surface des lamelles préexistantes (Figure IV-27).
- Hypothèse 2 : l'augmentation de la température favoriserait la mobilité des macromolécules dans la phase amorphe et permettrait le développement de nouvelles lamelles (ou lamelles secondaires) entre les lamelles préexistantes (ou lamelles primaires). L'amorçage de ce phénomène pourrait se produire par germination au contact de défauts ou par coalescence des lamelles les plus fines, c'est-à-dire des cristallites ayant un point de fusion plus bas que la température d'exposition (Figure IV-28).

## Vieillissement thermique du polyéthylène pur

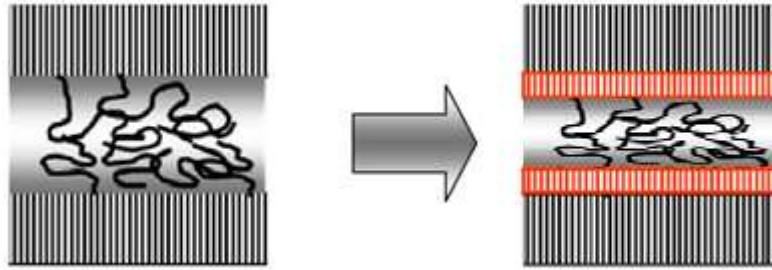


Figure IV-27 : Schématisation du processus de recuit : hypothèse 1, réarrangement de la phase amorphe à la surface des lamelles cristallines.

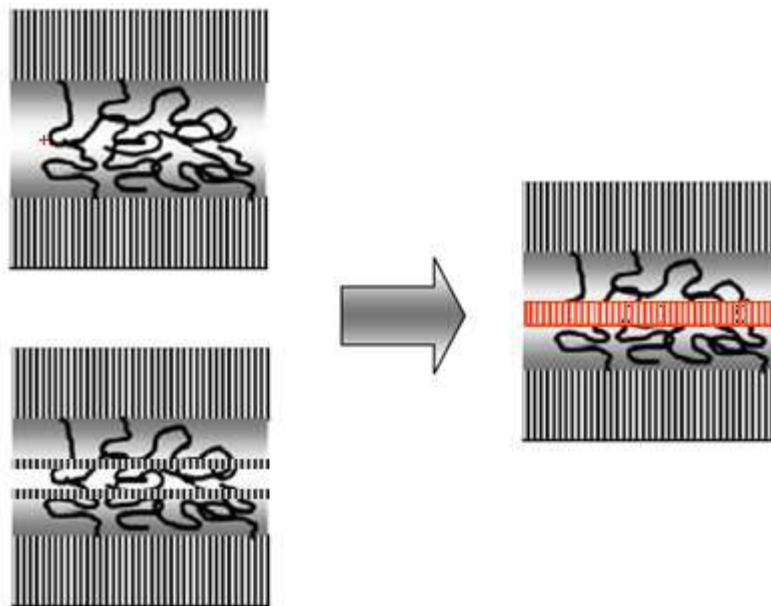


Figure IV-28 : Schématisation du processus de recuit selon l'hypothèse 2, germination à partir d'un défaut (+) ou coalescence des lamelles cristallines les plus fines.

A ce stade, deux questions peuvent se poser :

- Quel phénomène prédomine au cours du vieillissement thermique ? la chimicristallisation ou le recuit ?
- Et, dans le cas où le recuit contribuerait à l'augmentation du taux de cristallinité, quel mécanisme parmi les deux proposées décrirait le mieux ce processus ?

Nous pouvons déjà apporter une réponse à la première question. En effet, d'après Gedde et Ifwarson [131], la chimicristallisation résulterait de la migration de courts segments de chaînes libérés par des coupures dans la phase amorphe. Or, nous avons déterminé, au paragraphe 2.1., un temps d'induction de 75 h à 100°C avant l'apparition des premières coupures de chaînes (Figure IV-23). Ainsi, l'augmentation du taux de cristallinité, de 11% entre 0 et 75 h à 100°C (Figure IV-29), ne résulterait pas de l'effet de la chimicristallisation mais exclusivement d'un phénomène de recuit. De plus, n'observant pas de rupture de pente entre 75 h et 120 h d'exposition, nous pouvons aisément penser que la prédominance du recuit s'étend jusqu'à 120 h. Ensuite, rappelons que la deuxième phase du profil d'évolution du taux de cristallinité correspond à un palier stable entre 120 h et 300 h. Ce comportement nous amène à penser que l'effet du recuit devient limité au-delà de 120 h. Autrement dit, le réarrangement de la phase amorphe ne serait plus possible vraisemblablement à cause des enchevêtrements. Enfin, la troisième et dernière phase, au-delà de 300h présente une nouvelle augmentation du taux de cristallinité. Les coupures de chaînes seraient alors suffisamment importantes pour détruire le réseau d'enchevêtrement de la phase amorphe et ainsi permettre l'accroissement de la phase cristalline par chimicristallisation.

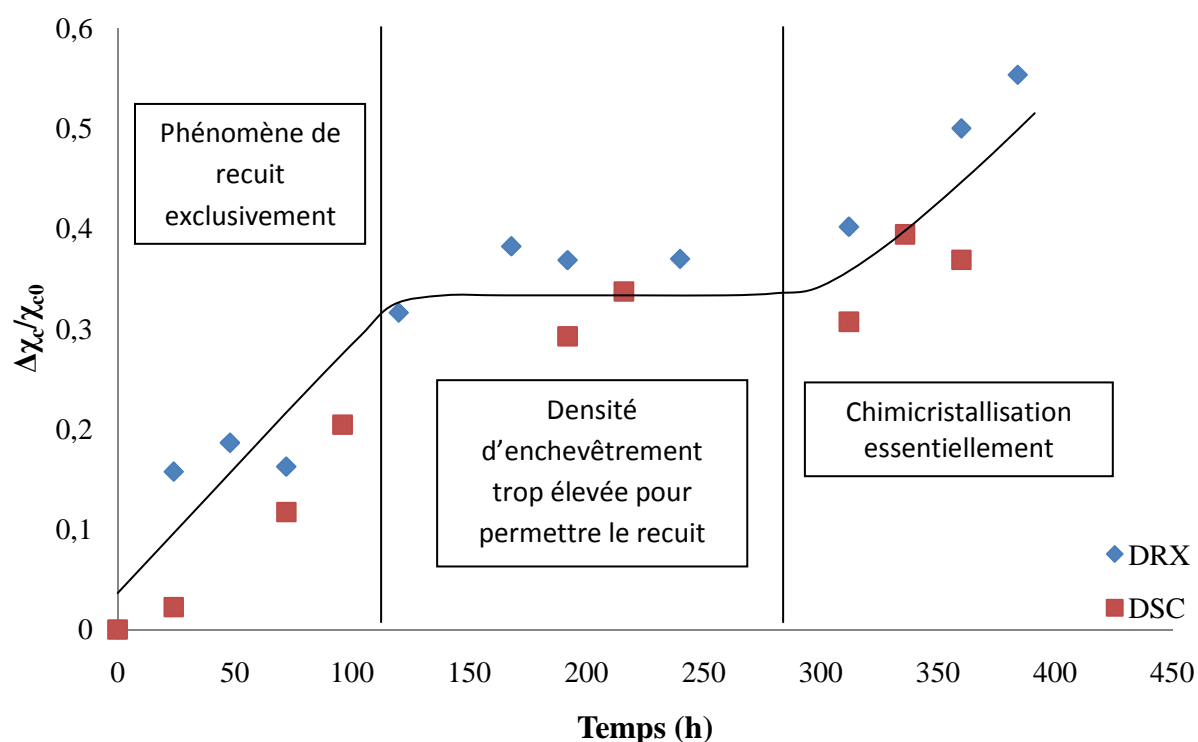


Figure IV-29 : Evolution du taux de cristallinité déterminé par DSC et DRX et processus associés. Le pic 1 ( $2\theta = 24,97^\circ$ ) correspond aux réflexions des plans (110) des mailles orthorhombiques du PE.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons aux conséquences des phénomènes de recuit et de chimicristallisation sur l'épaisseur des lamelles cristallines et sur l'espace interlamellaire.

### 3.3. Evolution de la structure cristalline

Afin d'étudier l'effet du vieillissement thermique sur l'épaisseur des cristallites, les thermogrammes d'échantillons prélevés à différents intervalles de temps au cours de l'exposition à 100°C dans l'air ont été superposés sur la Figure IV-30.

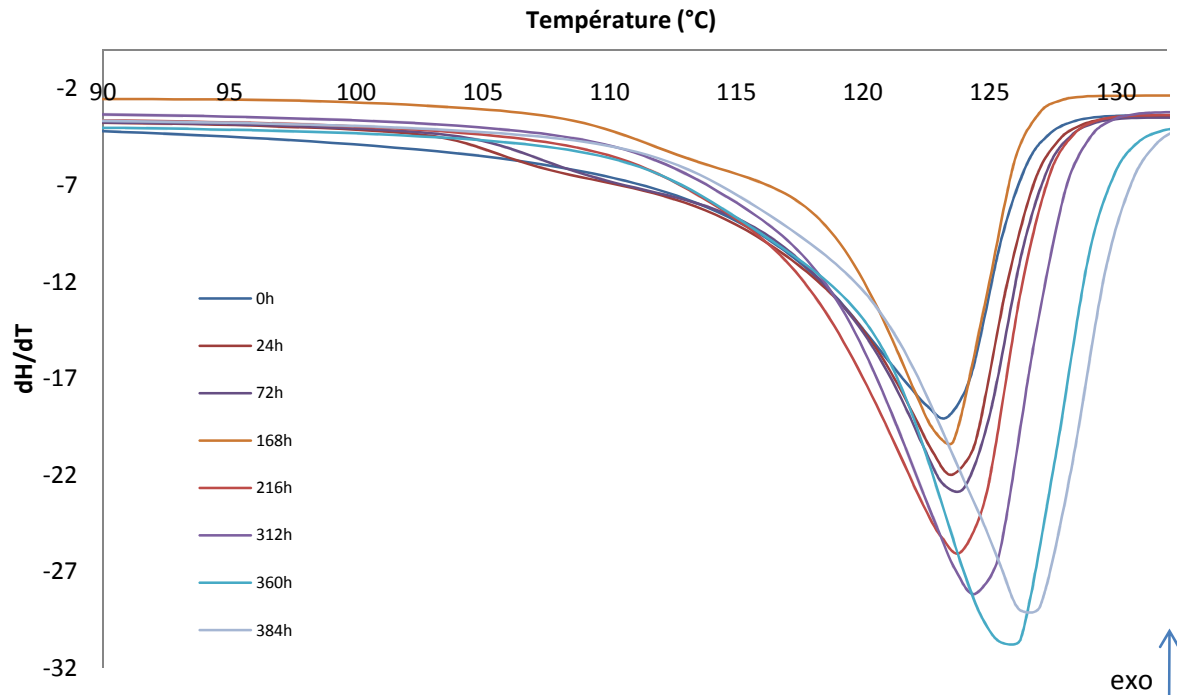


Figure IV-30 : Evolution des thermogrammes DSC avec la durée d'exposition de films de PE63 pur vieillis à 100°C dans l'air.

A partir de cette Figure, nous pouvons constater qu'entre 0 et 24 h, un épaulement apparaît au voisinage de 105 - 110°C. Puis, pour des temps de vieillissement supérieurs, cet épaulement se trouve peu à peu décalé vers les températures les plus élevées puis s'intègre progressivement dans le pic principal. Concernant le pic de fusion principal, associé aux lamelles primaires, il semble que :

- La température de fusion reste constante entre 0 et 312 h puis augmente pour des expositions prolongées.
- L'aire du pic principal semble globalement augmenter et indiquer une hausse du taux de cristallinité surtout marquée pour les vieillissements prolongés ( $t > 300$  h).

Ainsi, à partir de ces observations, nous pouvons conclure que le fait d'effectuer un vieillissement thermique à la température  $T_v$  (telle que  $T_g < T_v < T_f$ ) entraînerait la création d'un pic de fusion à une température  $T_v \geq T$  caractéristique des petites cristallites. Leur pic de fusion deviendrait progressivement confondu avec le pic principal. Ainsi, la taille de ces cristallites augmenterait progressivement par recuit pour devenir équivalente à celle des lamelles préexistantes. On imagine, comme décrit dans l'hypothèse 2, que ces nouvelles cristallites se créent dans les zones interlamellaires (Figure IV-28) et que leur croissance est stoppée lorsque :

$$l_c = l_{c\infty} \approx l_{a0} \quad (\text{Eq. IV-8})$$

avec  $l_c$  l'épaisseur des nouvelles cristallites ou lamelles secondaires,  $l_{c\infty}$  l'épaisseur maximale des lamelles secondaires et  $l_{a0}$  l'espace interlamellaire initial du matériau.

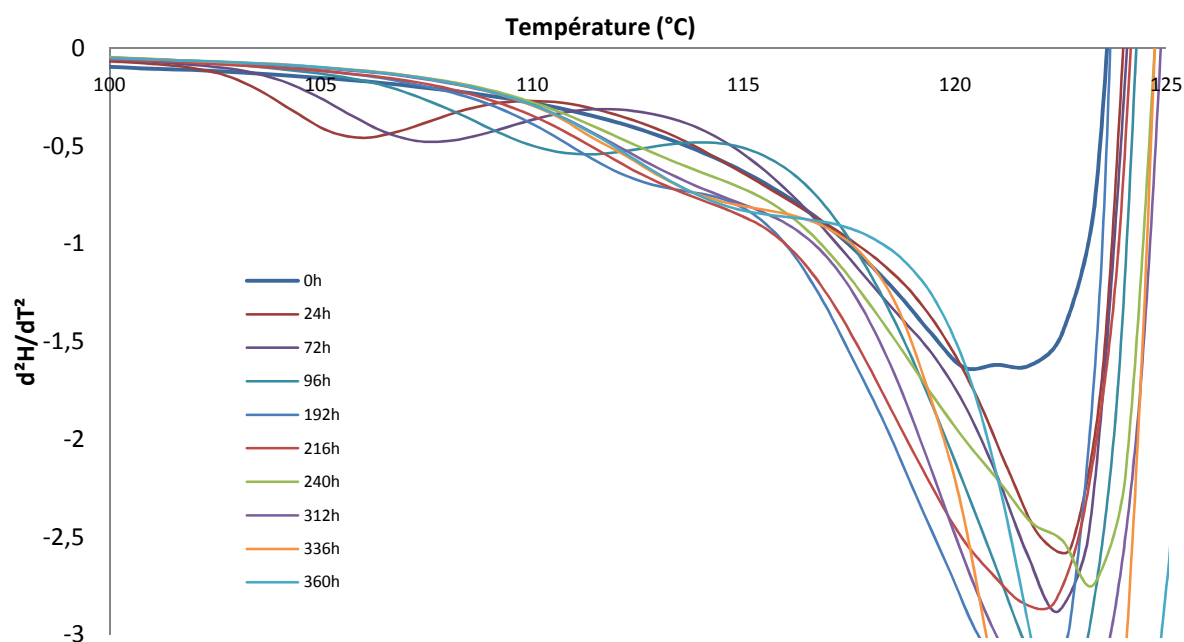


Figure IV-31 : Influence de la durée d'exposition des films de PE63 à 100°C sous air sur les dérivées de thermogrammes DSC.

Afin d'affiner notre analyse des pics de fusion attribués aux lamelles secondaires, nous avons tracé les dérivées des flux de chaleur par rapport à la température (Figure IV-31). Nous pouvons alors clairement identifier l'apparition de l'épaulement après 24 h d'exposition à 100°C, et confirmer le fait que cet épaulement se déplace vers les hautes températures.

Une évolution similaire a été précédemment décrite par Marand et al. [138] dans le cas du PVDF. Les résultats obtenus par DSC ont permis à ces auteurs d'établir une loi (IV-9) permettant de décrire l'évolution de cet épaulement au cours de phénomène de recuit.

$$T_m^{\text{low}} - T_x = A(T_x) + B(T_x)\ln(t_x) \quad (\text{Eq. IV-9})$$



## Vieillissement thermique du polyéthylène pur

avec  $T_m^{\text{low}}$ , la température de fusion de l'épaulement,  
 $T_x$ , la température de vieillissement,  
A et B, des constantes dépendantes de la température de vieillissement  $T_x$ ,  
et  $t_x$ , la durée d'exposition des échantillons à  $T_x$ .

Afin de vérifier si cette loi s'applique au cas du PE et, le cas échéant, déterminer les valeurs des constantes A et B de cette loi (Eq. IV-9), nous avons tracé l'évolution de  $T_m^{\text{low}} - T_x$  en fonction du logarithme de la durée d'exposition pour différentes températures : 60, 100, 110 et 120°C (Figure IV-32).

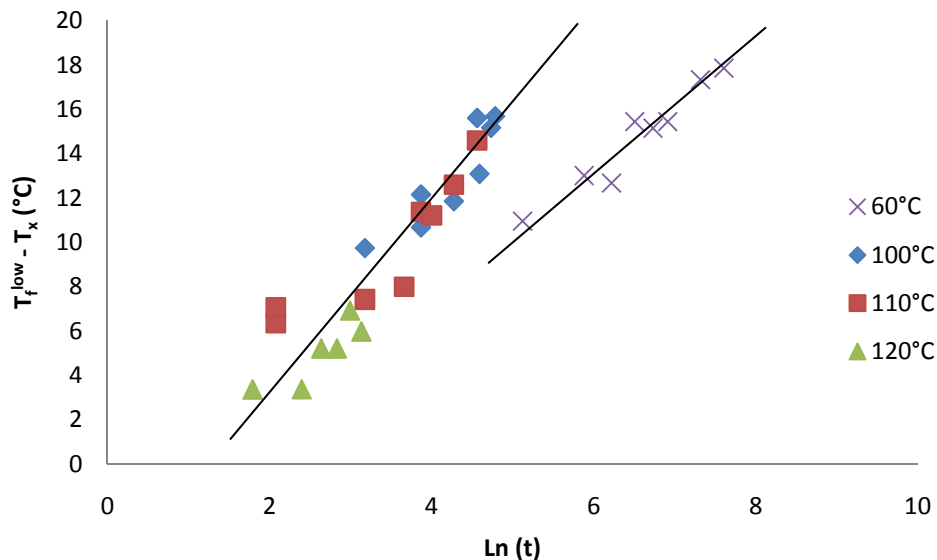


Figure IV-32 : Application de la loi de Marand et al. [138] aux épaulements survenant au cours du vieillissement à 60, 100, 110 et 120°C dans l'air des films de PE63 et PE80.

Les droites présentées sur la Figure IV-32 mettent en évidence la validité de la loi de Marand dans le cas du PE pur. De plus, dans le cas d'exposition à des températures comprises entre 100 et 120°C, les constantes A et B de cette loi sembleraient indépendantes de la température d'exposition (Tableau IV-4). En revanche, dans le cas d'un vieillissement à 60°C, ces constantes prendraient des valeurs différentes (Tableau IV-4). Ainsi, comme précédemment mentionné par Marand et al. [138], les constantes A et B seraient dépendantes de la température de vieillissement. Des essais complémentaires à des températures inférieures à 100°C seraient nécessaires afin d'identifier une loi de comportement des constantes A et B avec  $T_x$ .

Température d'exposition (°C)	B (Tx)	A (Tx)
60	2,9	4,8
100	4,2	4,1
110	4,2	4,1
120	4,2	4,1

Tableau IV-4 : Récapitulatif des constantes de la loi de Marand pour des films de PE63 et PE80 pur exposés à 60, 100, 110 et 120°C dans l'air.

Conjointement, en se basant sur la loi de Gibbs-Thomson (Eq. IV-10), nous avons tenté de décrire l'évolution de l'épaisseur des lamelles cristallines primaires et secondaires au cours du vieillissement (Figure IV-33).

$$l_c = \frac{2\sigma}{\rho_c \Delta H_{f0}} \frac{T_{f0}}{T_{f0} - T_f} \quad (\text{Eq. IV-10})$$

où  $\sigma$  est l'énergie de surface,  $T_{f0}$  est la température de fusion à l'équilibre,  $T_f$  est la température de fusion déterminée à l'aide de la dérivée des thermogrammes DSC et  $\Delta H_{f0}$  est l'enthalpie de fusion du cristal.

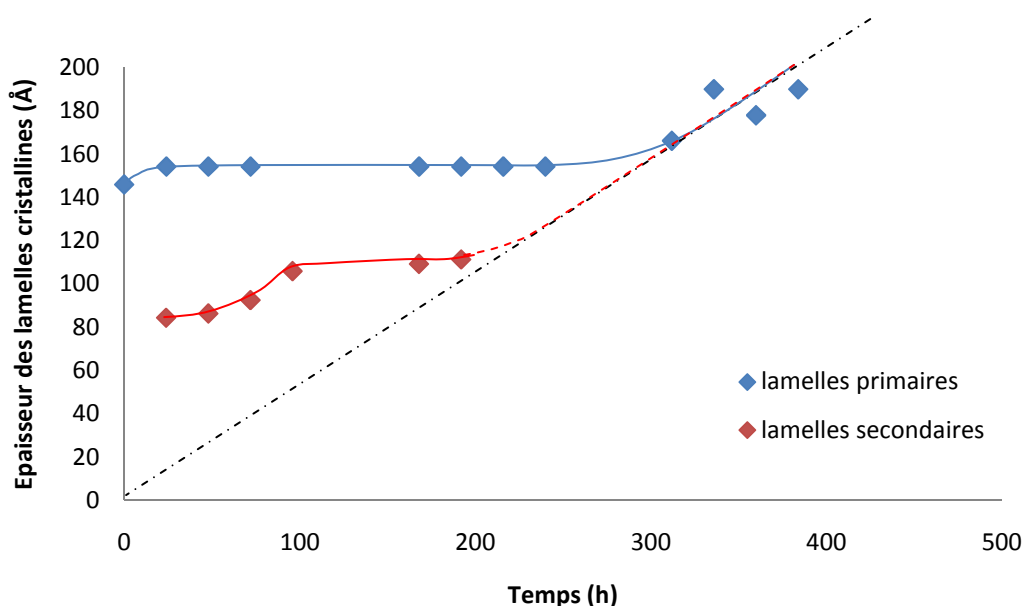


Figure IV-33 : Evolution de l'épaisseur des lamelles cristallines primaires et secondaires en fonction de la durée d'exposition des films de PE63 à 100°C dans l'air

Les résultats présentés sur la Figure IV-38 ont permis de mettre en avant les points suivants :

- Entre 0 et 120 h d'exposition, l'épaisseur des lamelles secondaires augmentent avec la durée d'exposition. Cette augmentation peut être attribuée à la coalescence des lamelles les plus fines, c'est-à-dire celles possédant une température de fusion inférieure à la température de vieillissement. Au contraire, les lamelles primaires ne semblent pas être affectées par les phénomènes de recuit durant cette période.

## Vieillissement thermique du polyéthylène pur

- Entre 120 et 200 h, ni les lamelles primaires ni les lamelles secondaires ne semblent être affectées par le vieillissement thermique.
- Enfin, au-delà de 200 h les coupures de chaînes permettraient la libération de courts segments de chaînes et favoriseraient l'accroissement de l'épaisseur des lamelles secondaires puis primaires par chimicristallisation. La vitesse d'épaississement de ces lamelles serait de l'ordre de  $5,32 \text{ \AA}\cdot\text{h}^{-1}$ .

L'association de la loi de Marand (Eq. IV-9) et de Gibbs Thomson (Eq. IV-10) permet de corréler l'épaisseur des lamelles secondaires au temps d'exposition :

$$l_c = \frac{2\sigma}{\rho_c \Delta H_f} \frac{T_{f0}}{T_{f0} - (A(T_x) + B(T_x) \ln(t_x) - T_x)} \quad (\text{Eq. IV-11})$$

Ainsi, en supposant qu'au cours du recuit, l'énergie de surface reste constante, on pourrait à l'aide de l'équation (Eq. IV-11) prévoir l'évolution de l'épaisseur des lamelles secondaires en fonction du temps de vieillissement ( $t_x$ ) à une température donnée  $T_x$ .

Afin de compléter notre étude et tenter de suivre l'évolution de l'espace interlamellaire au cours du vieillissement thermique, nous avons analysé quelques échantillons vieillis à  $100^\circ\text{C}$  par SAXS (diffraction des rayons X aux faibles angles). Les mesures effectuées nous ont permis d'accéder à quelques valeurs de longues périodes  $L_p$  définies par :

$$L_p = L_c + L_a \quad (\text{Eq. IV-12})$$

avec  $L_c$  l'épaisseur des lamelles cristallines et  $L_a$  l'espace interlamellaire.

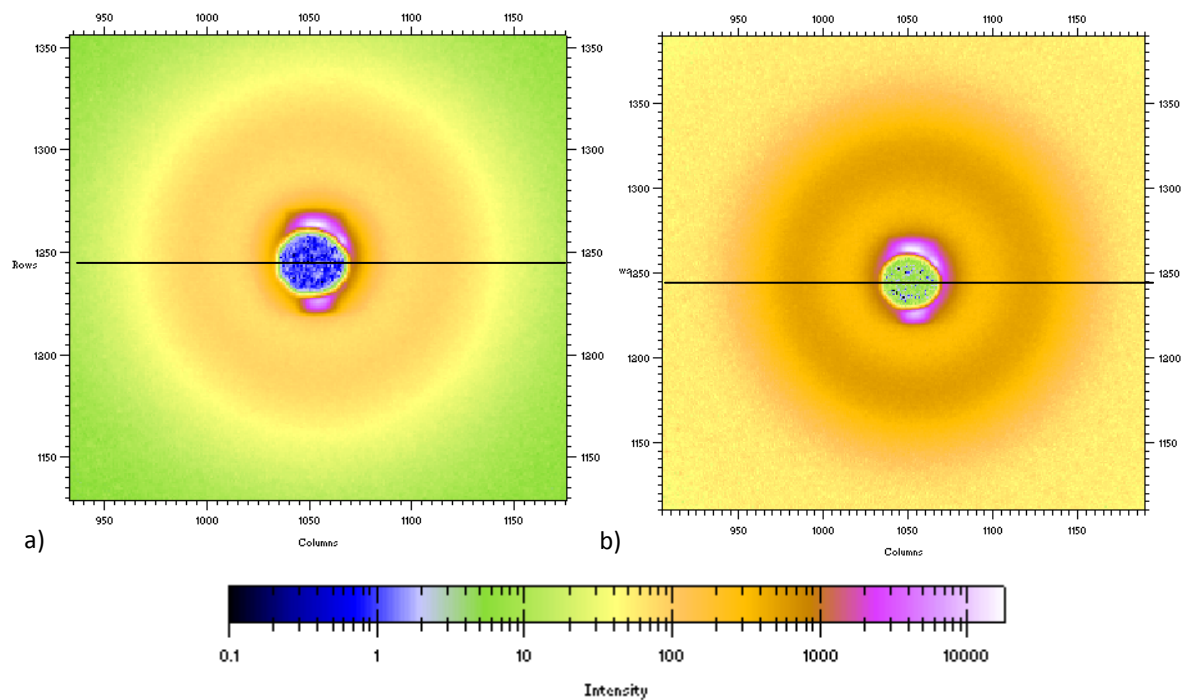
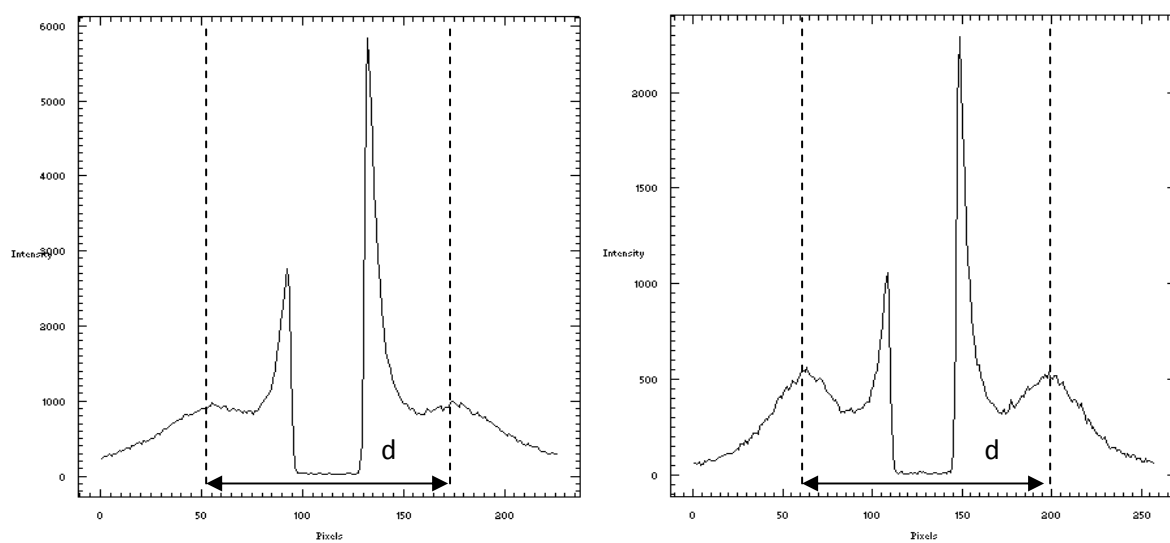


Figure IV-34 : Figures de diffusion du PE63 avant vieillissement et après 312h d'exposition à 100°C dans l'air. Données obtenues par analyses SAXS.



a) re IV-35 : Profil d'intensité diffusée pour b)  $\lambda$  film de PE63 initial et b) un film de PE63 exposé 312h à 100°C dans l'air.

A partir des variations de la distance entre-pics de diffusion ( $d$ ) (Figure IV-35), les variations de la longue période ( $L_p$ ) ont pu être calculées par la relation suivante :

$$L_p = \frac{\lambda}{2 \sin\left(\frac{1}{2} \arctan\left(\frac{d}{2D}\right)\right)} \quad (\text{Eq. IV-13})$$

avec  $\lambda$ , la longueur d'onde du faisceau incident, dans notre cas  $\lambda=1,54\text{\AA}$ ,

$d$ , la distance entre pics de diffusion (en nm),  
 $D$ , la distance entre l'échantillon et l'analyseur (en mm).

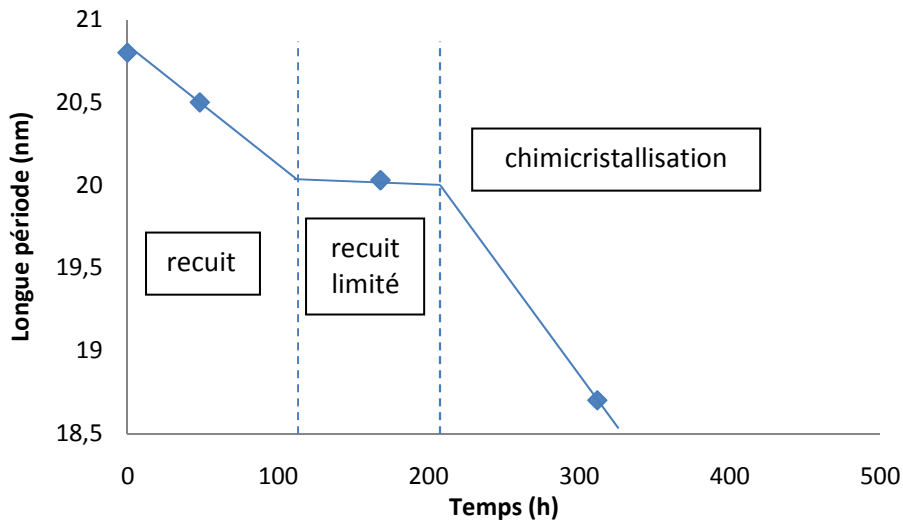


Figure IV-36 : Evolution de la longue période ( $L_p$ ) au cours du vieillissement thermique du PE63 pur à 100°C dans l'air.

L'évolution de la longue période ( $L_p$ ) semble pouvoir être décrite, par trois étapes distinctes de façon analogue à ce qui a été obtenu pour les variations du taux de cristallinité :

- Entre 0 et 120h, apparaît une première diminution du  $L_p$  pouvant être attribuée au phénomène de recuit,
- Entre 120 et 200h, interviendrait une deuxième étape marquée par la présence d'un plateau. Cette stabilité de la longue période peut être corrélée à un phénomène de recuit limité par les enchevêtrements.
- Enfin, au-delà de 200h, apparaît une dernière étape au cours de laquelle le  $L_p$  diminue. Cette diminution peut être reliée à la chimicristallisation se produisant successivement sur les lamelles secondaires et primaires après 200 et 300h d'exposition respectivement.

En règle générale, l'espace interlamellaire se définit par la relation suivante :

$$L_a = L_p - L_c \quad (\text{Eq. IV-14})$$

Cependant, l'existence de lamelles secondaires complexifie considérablement le calcul de l'espace interlamellaire. En effet, en l'absence de lamelle secondaire (Figure IV-37 a), cet espace  $L_a$  est régi par l'expression (Eq. IV-14). En présence de lamelles secondaires, deux types d'espace interlamellaire peuvent être définis :  $L_{a'}$  et  $L_{a''}$  (Figure IV-37 b). L'espace interlamellaire s'exprime alors par les relations :

$$\left. \begin{array}{l} L_{a'} = L_p' - L_c \\ L_{a''} = L_p'' - l_c \end{array} \right\} \text{En présence de lamelles secondaires} \quad (\text{Eq. IV-15})$$

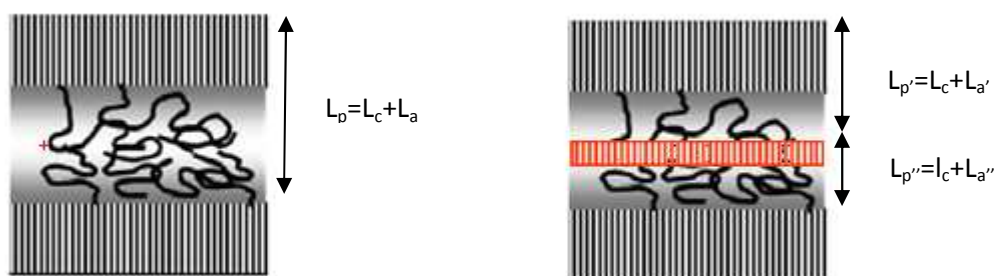


Figure IV-37 : Schéma représentatif d'un système microstructural biphasique a) sans lamelle secondaire et b) en présence de lamelles secondaires.

Or les mesures de SAXS nous donnent accès à un  $L_p$  global. Ainsi nous ne pouvons pas calculer  $L_{a'}$  et  $L_{a''}$  au cours du vieillissement thermique. Nous avons donc choisi de calculer un espace interlamellaire global défini par :

$$L_{a \text{ global}} = L_p \text{ global} - L_c \text{ global} \quad (\text{Eq. IV-16})$$

avec  $L_c \text{ global} = X l_c + (1-X) L_c$

et  $X$ , la fraction massique des lamelles secondaires calculée à partir du rapport entre l'aire du pic de fusion des lamelles secondaires et celui de l'ensemble des lamelles cristallines.

De plus, au plateau,  $L_p$  expérimental semble se stabiliser. Ainsi  $L_{a \text{ global}}$  serait égale à  $L_{a \text{ globale critique}}$  dépendant de la densité d'enchevêtrement. Au-delà de ce plateau, les coupures de chaînes contribueraient au désenchevêtrement des macromolécules et à la création de macrosegments mobiles ayant la capacité à migrer à la surface de la phase cristalline et de participer à une cristallisation secondaire par chimicristallisation.

Enfin, au-delà de 300h d'exposition à 100°C dans l'air, la Figure IV-33 indique que l'épaisseur des lamelles secondaires atteindrait une valeur équivalente à celle des lamelles primaires. Ainsi :

$$L_{a \text{ global}} = L_p - L_c \quad (\text{Eq. IV-17})$$

## Vieillissement thermique du polyéthylène pur

A partir des remarques précédentes, nous avons représenté sur la Figure IV-38, l'évolution potentielle de l'espace interlamellaire en fonction de la durée d'exposition à 100°C dans l'air.

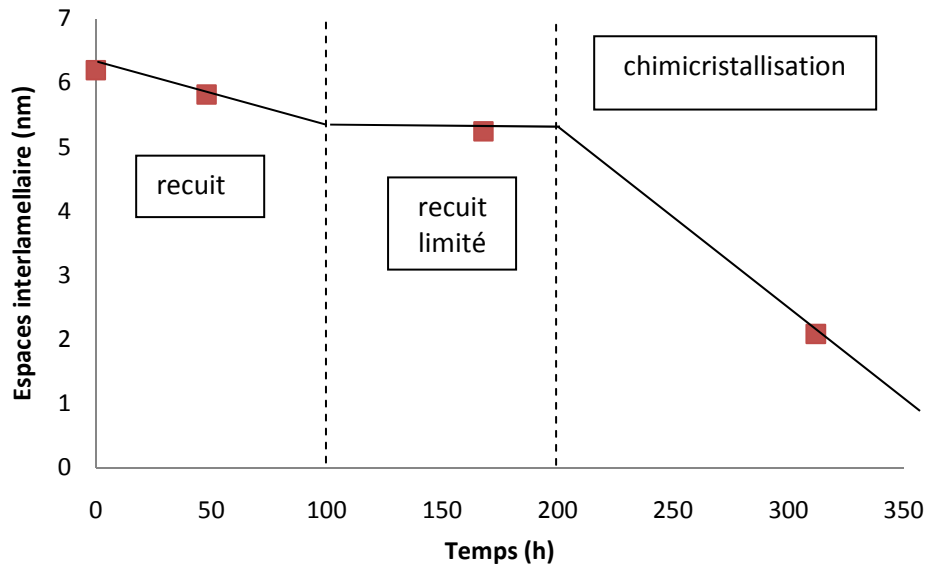


Figure IV-38 : Evolution de l'espace interlamellaire amorphe en fonction de la durée d'exposition des films de PE63 à 100°C dans l'air.

D'après la Figure IV-38, l'espace interlamellaire aurait initialement une valeur légèrement supérieure à 6 nm. Au cours du vieillissement thermique, l'apparition et l'épaississement de lamelles secondaires conduiraient à une diminution de cet espace. Entre 120 et 200h d'exposition à 100°C dans l'air, le  $L_a$  se stabiliserait à une valeur proche de 5 nm. Cette valeur critique non nulle serait liée aux enchevêtrements inhibant l'augmentation du taux de cristallinité. Puis au-delà de 200h, les macrosegments libérés par les coupures de chaînes commenceraient à contribuer à l'augmentation de la phase cristalline par chimicristallisation, et donc à une nouvelle diminution de l'espace interlamellaire.

Après avoir identifié les origines des modifications microstructurales se produisant lors du vieillissement thermique, nous poursuivrons ce chapitre en étudiant l'influence de la température d'exposition sur les phénomènes de recuit.

### 3.4. Influence de la température

Outre les films de PE63 pur exposés à 100 et 110°C dans l'air, une autre partie des échantillons a été soumise à des vieillissements thermiques à des températures inférieures (40 et 60°C). Les analyses IR, de ces échantillons prélevés régulièrement, n'ont pas révélé la présence de produit d'oxydation après 260 jours d'exposition. Cependant, les analyses par DSC ont révélé une augmentation du taux de cristallinité dès les premiers instants d'exposition (Figure IV-39). L'absence de produits d'oxydation sous-entendant aussi l'absence de coupures de chaînes, nous pensons que les films exposés à 40 et 60°C n'ont subi que du recuit. Ainsi, afin de mesurer la vitesse d'augmentation de  $\chi_c$  liée au recuit, à différentes températures, nous nous sommes limités, pour les courbes à 100 et 110°C, aux données expérimentales collectées pendant la période d'induction à l'oxydation, c'est-à-dire avant l'apparition des premières coupures de chaînes.

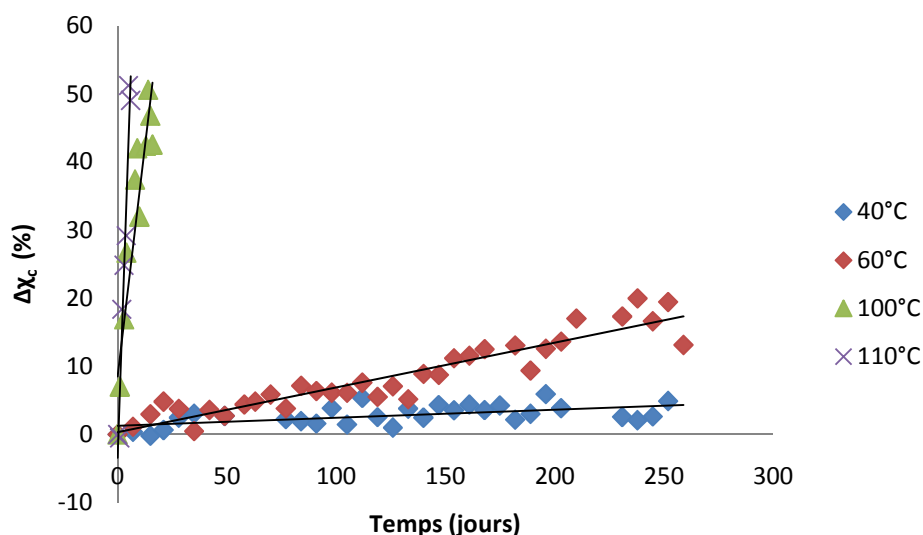


Figure IV-39 : Variations du taux de cristallinité, déterminés par DSC, au cours du vieillissement thermique du PE pur à différentes températures comprises entre 40 et 110°C dans l'air.

La Figure IV-40 présente l'évolution de la vitesse d'augmentation de la cristallinité (liée au recuit) en fonction de l'inverse de la température d'exposition. La relation linéaire obtenue semble indiquer que le mécanisme de recuit est activé thermiquement et obéit à une loi d'Arrhénius :

$$r_{\text{recuit}} = A \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq. IV-18})$$

avec A, un facteur préexponentiel  
 $E_a$ , l'énergie d'activation du recuit  
 R, la constante des gaz parfaits  
 et T, la température absolue.



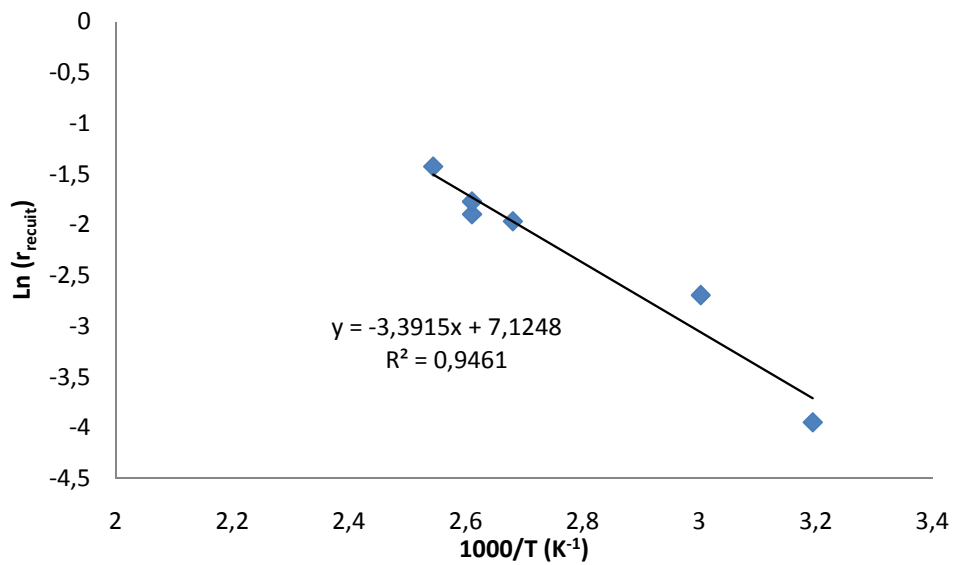


Figure IV-40 : Graphe d'Arrhénius de la vitesse de recuit du polyéthylène.

A partir de la droite d'Arrhénius, nous déduisons une énergie d'activation du recuit de l'ordre de  $92 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Il est important de noter que ces vitesses et cette énergie d'activation restent propres à nos conditions de mise en forme et ne peuvent pas être généralisées à l'ensemble des matériaux en PE. En effet, dans le cas d'échantillon subissant une trempe immédiatement après l'étape de mise en forme, la quantité de phase amorphe sera vraisemblablement plus importante et l'effet du recuit sera plus marqué que dans notre étude. Au contraire, un stockage isotherme à une température proche de  $T_f$ , aura pour effet inverse de diminuer la quantité de phase amorphe et vraisemblablement de réduire la vitesse de recuit.

Après avoir étudié les conséquences de l'oxydation à l'échelle microstructurale, nous terminerons ce chapitre en analysant l'impact de l'oxydation sur les propriétés mécaniques du PE.

## 4. Effet du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique

Dans cette partie, nous chercherons à évaluer les conséquences du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques du PE. Pour cela, nous effectuerons des essais de traction uniaxiale afin de suivre l'évolution de l'allongement à la rupture d'éprouvette de PE pur au cours du vieillissement. Les résultats obtenus seront alors analysés à la lumière des mécanismes mis en évidence aux échelles inférieures.

### 4.1. Allure des courbes contrainte/déformation

Initialement, les courbes contrainte / déformation présentent quatre domaines distincts :

- Un premier domaine élastique, entre 0 et 10% de déformation (de O à A), durant lequel les macromolécules de la phase amorphe se déforment par cisaillement et par écartement interlamellaire [147].
- Un second domaine, entre 10 et 45% de déformation (de A à B), correspondant à la formation de la striction [147],
- Ensuite intervient une troisième phase, de 45% à 310% de déformation (de B à C), au cours de laquelle la striction se propage à l'ensemble de l'éprouvette. Cette propagation se produit jusqu'à ce que la déformation atteigne localement un seuil appelé taux naturel d'étirage ( $\lambda_n$ ) à partir duquel un durcissement structural apparaît suite à l'orientation des macromolécules dans le sens de l'étirement [147].
- Enfin, pendant la dernière phase, au-delà de 310% de déformation (de C à D), on observe une consolidation par durcissement de l'ensemble de l'éprouvette, puis la rupture finale [147].

## Vieillissement thermique du polyéthylène pur

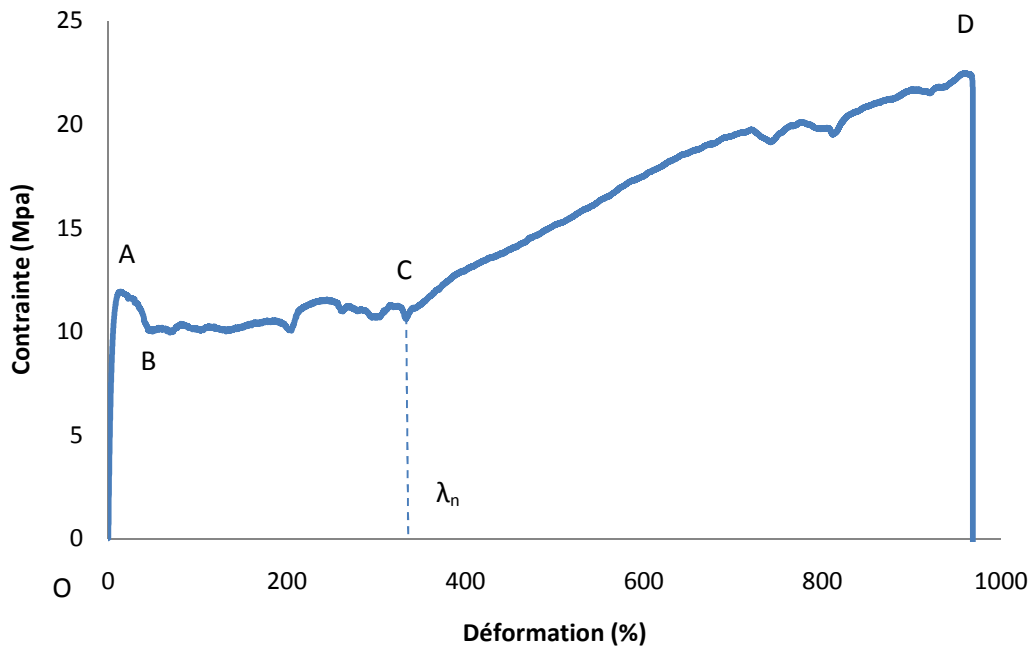


Figure IV-41 : Courbe contrainte / déformation en traction uniaxiale du PE63 initial.

Au cours du vieillissement à 100°C dans l'air, les modifications suivantes apparaissent sur les courbes contrainte / déformation (Figure IV-42):

- Une diminution globale de l'allongement et de la contrainte à la rupture
- Une disparition du plateau plastique au-delà de 96 h de vieillissement,
- Une augmentation du seuil naturel d'étirage, entre 0 et 72 h, puis une diminution de ce seuil pour des expositions prolongées.

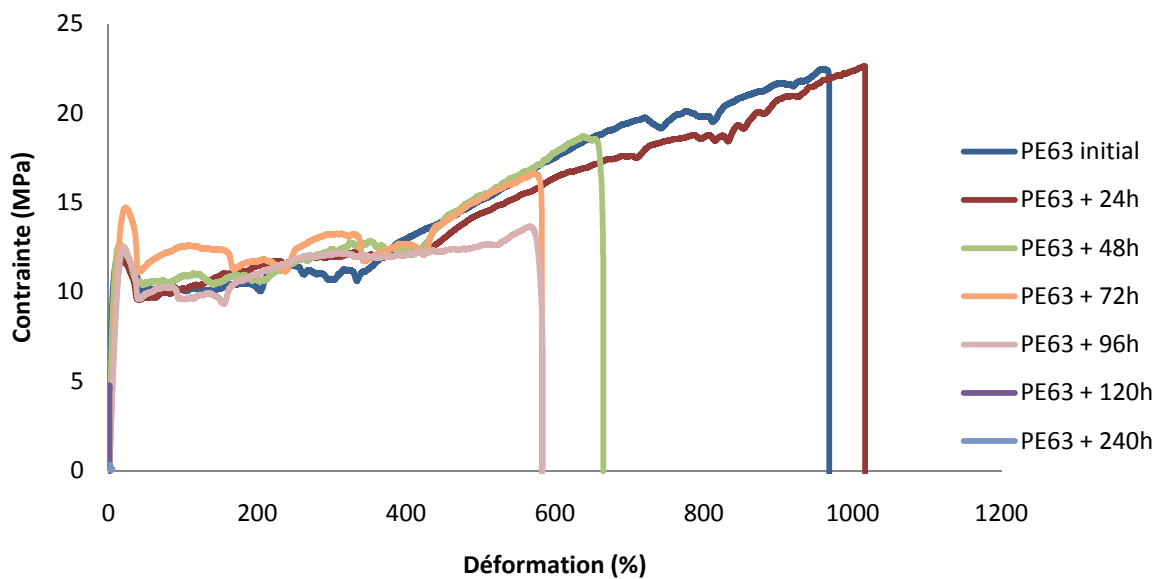


Figure IV-42 : Evolution des courbes de traction uniaxiale des films de PE63 pur après exposition en étuve ventilée à 100°C dans l'air.

Sur la Figure IV-43 sont rapportées les évolutions de l'allongement à la rupture du PE63 en fonction du temps d'exposition à 100 et 110°C. On constate l'existence d'un temps d'induction avant une brusque diminution de l'allongement à la rupture. La valeur de ce temps d'induction ( $t_i$ ) apparaît être de l'ordre de 20 h à 100°C et de moins de 3 h à 110°C.

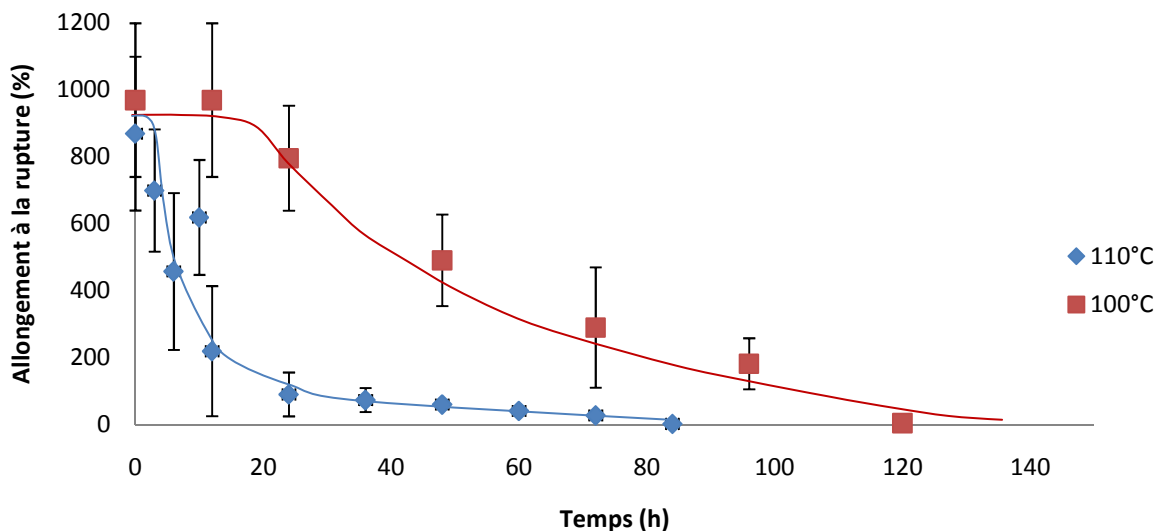


Figure IV-43 : Evolution de l'allongement à la rupture des films de PE63 pur après exposition en étuve ventilée à 100 et 110°C dans l'air.

#### 4.2. Origine de la fragilisation

De nombreux auteurs se sont intéressés à la fragilisation du polyéthylène et ont tenté d'élaborer une théorie permettant d'expliquer ce phénomène. Les explications les plus souvent citées sont les suivantes :

- Hypothèse 1 : La fragilisation interviendrait à la suite de coupures de chaînes. Ainsi lorsque la masse molaire  $M_w$  dépasse un seuil critique,  $M_{wc} = 70 \pm 30 \text{ kg.mol}^{-1}$ , le polyéthylène passerait brusquement d'un comportement ductile à fragile [142].
- Hypothèse 2 : La fragilisation dépendrait à la fois de l'espace interlamellaire ( $L_a$ ) et de la masse molaire ( $M_w$ ). Ainsi dès que  $l_a < l_{ac} \approx 6-7 \text{ nm}$  et/ou  $M_w < M_{wc} \approx 40 \text{ kg.mol}^{-1}$ , le polyéthylène présenterait un comportement fragile [143].
- Hypothèse 3 : La fragilisation serait la conséquence de l'attaque préférentielle des molécules de liens lors de l'oxydation [144].

Concernant, la troisième hypothèse qui prévoit que la fragilisation serait liée à une concentration minimum en molécules de liens, Fayolle [142] fait remarquer que ces molécules ne constituent qu'une faible fraction des chaînes dans la phase amorphe. Ainsi la probabilité de couper une molécule lien apparaît sans doute très faible.

## Vieillesse thermique du polyéthylène pur

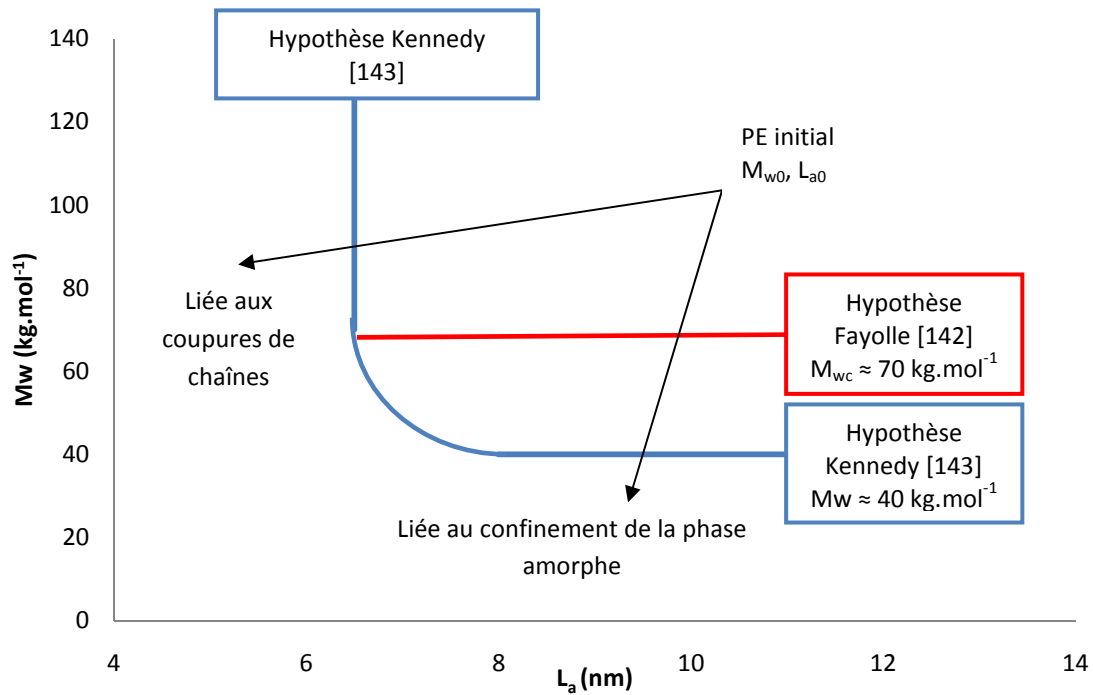


Figure IV-44 : Schéma récapitulatif des hypothèses 1 et 2 susceptibles d'expliquer la fragilisation du PE.

Afin de juger de la pertinence des hypothèses 1 et 2, nous avons regroupé les résultats obtenus en termes de taux de cristallinité et de coupures de chaînes en fonction du temps de vieillissement (Figure IV-45).

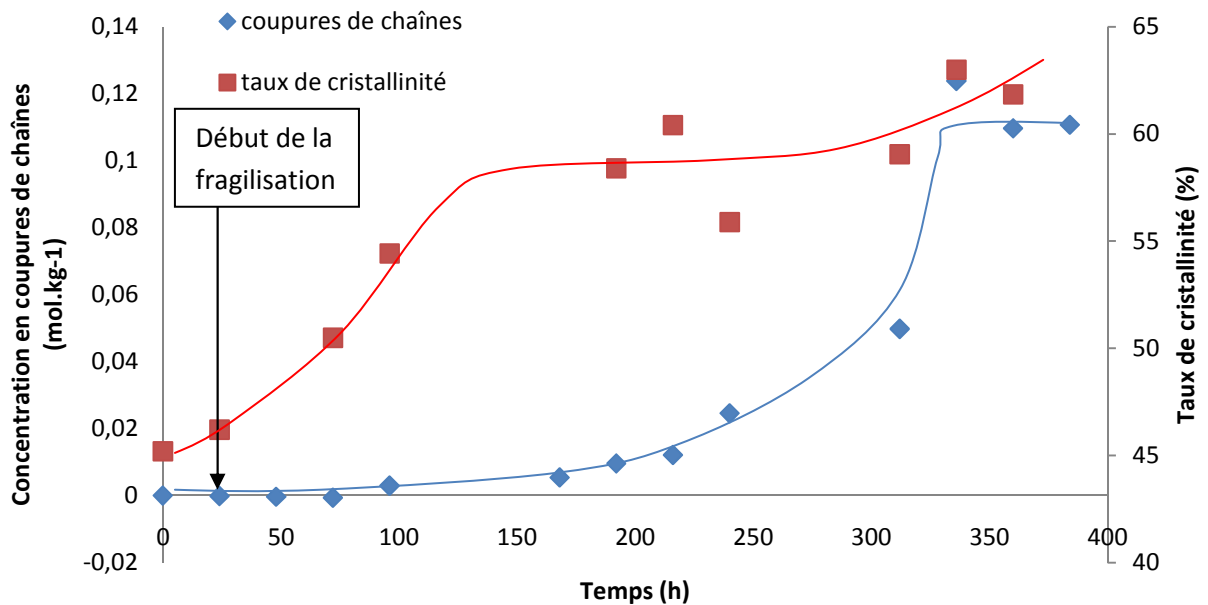


Figure IV-45 : Variations en parallèle de la concentration en coupures de chaînes et du taux de cristallinité au cours du vieillissement en étuve ventilée à 100°C dans l'air de films de PE63 pur.

Il apparaît sur cette Figure que, contrairement aux coupures de chaînes, le taux de cristallinité augmente dès les premiers instants d'exposition à 100°C. Ainsi, il semble peu probable que les coupures de chaînes soient responsables de la fragilisation du PE intervenant à  $t \approx 20$  h. En conclusion nous pouvons penser que la deuxième hypothèse est la plus plausible.

Afin de déterminer une valeur d'espace interlamellaire critique avant fragilisation, nous avons tracé  $L_a$  (en présence de lamelles secondaires) en fonction de l'allongement à la rupture  $\varepsilon_r$  (Figure IV-57). Nous pouvons remarquer que l'espace interlamellaire correspondant à la transition ductile / fragile est de l'ordre de 5-6 nm (Figure IV-57). Cette valeur concorde avec celle identifiée précédemment par Kennedy [143]

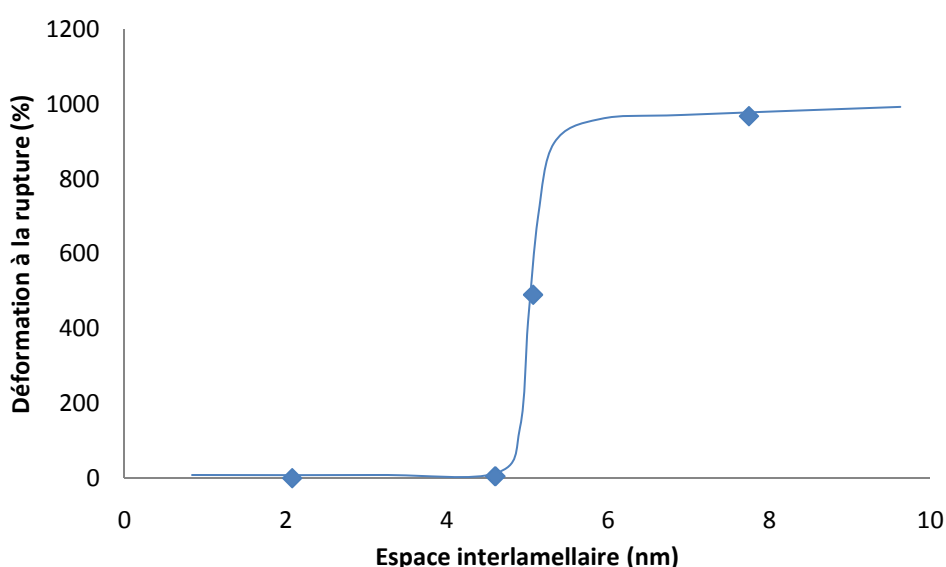


Figure IV-46 : Déformation à la rupture en fonction de l'épaisseur de phase amorphe du PE63 au cours d'une exposition à 100°C dans l'air. Les données de la déformation à la rupture sont issues des essais de traction et les données d'épaisseur interlamellaire de la soustraction  $L_{a\ global} = L_{p\ global} - L_{c\ global}$  avec  $L_{p\ global}$  déterminé par SAXS et  $L_{c\ global}$  issu des thermogrammes DSC.

A l'issue de cette partie consacrée aux variations des propriétés mécaniques du PE pur pendant le vieillissement thermique, nous avons observé une fragilisation du PE se manifestant par une brutale diminution de l'allongement à la rupture avec la durée d'exposition. L'origine de cette transition ductile / fragile ne serait pas liée aux coupures de chaînes mais vraisemblablement au recuit. Ce phénomène induirait localement la coalescence de lamelles secondaires et entraînerait dans les espaces interlamellaires concernés un confinement de la phase amorphe. Lorsque l'espace interlamellaire global atteindrait une valeur critique de l'ordre de 5-6 nm, le PE pur deviendrait mécaniquement fragile.

## 5. Bilan du Chapitre IV

A l'issue de ce chapitre, nous avons pu constater que les différentes espèces contribuant à l'absorbance IR des carbonyles et hydroxyles pouvaient être identifiées et quantifiées après traitements chimiques. Cette quantification a ensuite permis de raffiner le schéma mécanistique de la thermo-oxydation du PE pur.

A l'échelle macromoléculaire, nous avons montré que les coupures  $\beta$  des radicaux alkoxyles semblent être responsables de la chute brutale de la masse molaire et de la viscosité du PE.

A l'échelle microstructurale, nous avons mis en évidence une évolution du taux de cristallinité selon trois étapes. Pendant la première étape, le recuit serait seul à l'origine de l'augmentation de  $\chi_c$ . Cette augmentation résulterait de la coalescence des lamelles cristallines les plus fines. Dans une deuxième étape, le taux de cristallinité se stabiliserait en raison de la densité d'enchevêtrement qui limiterait la possibilité de réarrangement de la phase amorphe. Enfin, la troisième étape serait liée à la présence des coupures de chaînes qui permettrait à des macro-segments de migrer à la surface des lamelles cristallines et d'augmenter ainsi la largeur de ces dernières par chimicristallisation.

Enfin, à l'échelle macroscopique, une hypothèse a été proposée pour expliquer la fragilisation intervenant au cours du vieillissement thermique. Ainsi, la transition ductile / fragile serait la conséquence du confinement de la phase amorphe. La coalescence des lamelles secondaires serait responsable de la diminution de l'espace interlamellaire qui atteindrait une valeur critique de l'ordre de 5-6 nm, entraînant une brutale fragilisation du PE.

Dans le chapitre suivant, nous tenterons d'appliquer le même type d'approche multiéchelle pour décrire les mécanismes spécifiques mis en jeu dans le vieillissement photo-oxydatif.

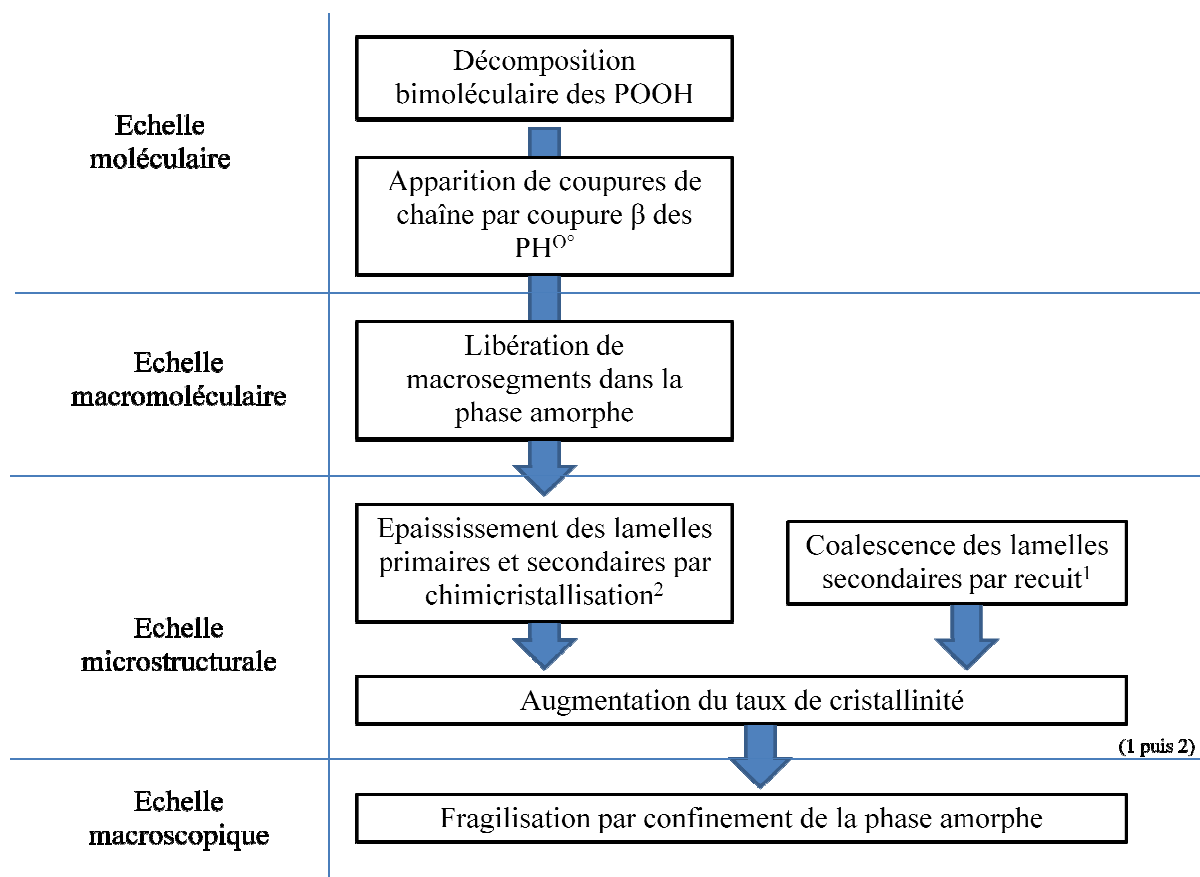


Figure IV-47 : Schéma récapitulatif des conséquences du vieillissement thermique du PE aux différentes échelles.





# CHAPITRE V : VIEILLISSEMENT PHOTOCHEMIE DU POLYETHYLENE PUR

---

Le chapitre précédent a démontré l'intérêt de notre approche multi-techniques pour identifier les mécanismes chimiques mis en jeu lors d'un vieillissement oxydatif, et pour quantifier les répercussions de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique. Nous allons maintenant appliquer la même approche dans le cas d'un vieillissement photo-oxydatif de films de PE pur (de 200-300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur), exposés à une irradiation UV dans une enceinte de type weather-ometer. On s'attachera en particulier à dégager les spécificités du vieillissement photo-oxydatif par rapport à la thermo-oxydation pure.

## 1. Conséquences de la photo-oxydation à l'échelle moléculaire

Un des problèmes majeurs lié à l'utilisation des polymères en milieu extérieur concerne la sensibilité de ces matériaux aux différents facteurs environnementaux (radiations solaires, humidité, variations saisonnières de températures) [15] [187]. La formation de produits d'oxydation apparaît comme la principale cause de cette instabilité [187]. Nous commencerons donc par analyser l'effet de la photo-oxydation à l'échelle moléculaire, puis tenterons par la suite de comprendre le mécanisme responsable de la fragilisation du PE.

Depuis 30 ans, de nombreuses études [31] [84] [91] [92] [187] [188] se sont intéressées aux mécanismes de photo-oxydation et aux produits formés par ce type de vieillissement. Cependant, comme mentionné dans l'étude bibliographique, des incertitudes subsistent encore sur la contribution des réactions de photolyse des cétones selon Norrish I et II, et sur l'existence d'une thermolyse des hydroperoxydes au cours du vieillissement photochimique. Dans cette première partie, nous commencerons par vérifier l'homogénéité de l'oxydation sur nos échantillons d'épaisseur comprise entre 200 et 300 $\mu\text{m}$ , puis nous tenterons, ensuite, d'apporter des réponses à ces interrogations. Comme dans le chapitre IV, nous utiliserons des traitements chimiques de dérivation permettant de séparer et quantifier les différents produits de photo-oxydation.

### 1.1. Homogénéité de la photo-oxydation

Dans une étape préalable, il paraît important de vérifier l'homogénéité de l'oxydation à travers nos films de PE lorsqu'ils sont soumis à un vieillissement sous UV.

En premier lieu, nous avons analysé par spectroscopie UV des échantillons non vieillis de PE pur de différentes épaisseurs afin d'évaluer la profondeur maximale de pénétration des UV. Il apparaît très clairement que le pourcentage d'intensité absorbé par les films augmente avec l'épaisseur de ces derniers (Figure V-1a). Toutefois, il est à noter, que pour une épaisseur de 300 $\mu\text{m}$ , les films n'absorbent pas la totalité de l'intensité UV incidente (Figure V-1b). Ainsi, nous pouvons supposer que la profondeur maximale de pénétration des UV est supérieure à 300 $\mu\text{m}$  et donc que l'ensemble de nos échantillons (d'épaisseur inférieure ou égale à 300 $\mu\text{m}$ ) ont été exposés aux UV à travers toute leur épaisseur.

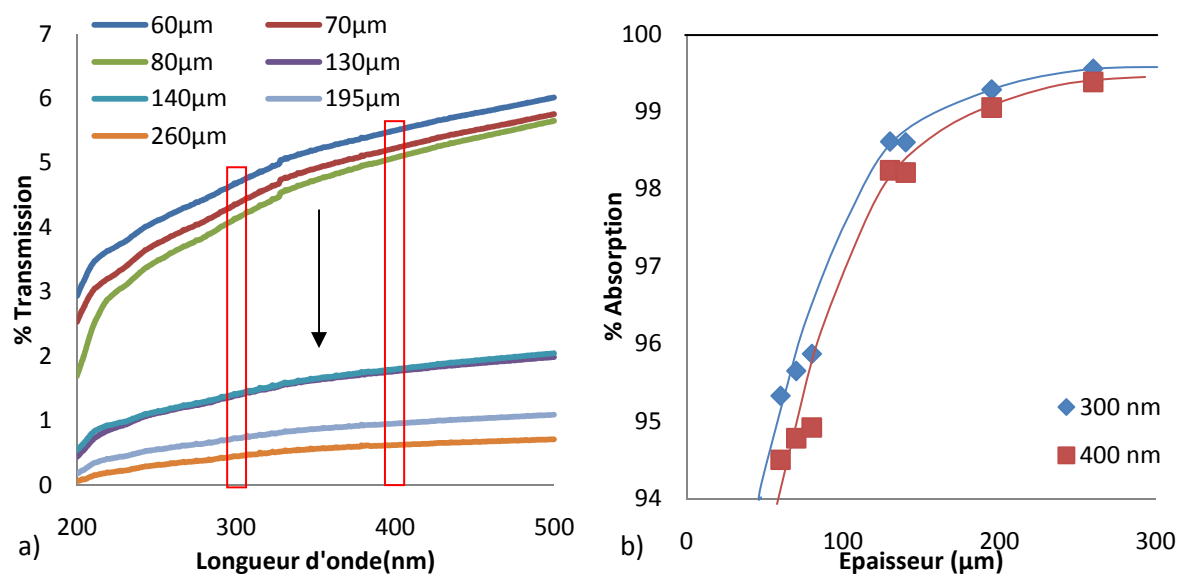


Figure V-1 : Evolution de l'absorbance des UV en fonction de l'épaisseur des films.

Après avoir vérifié que les films de PE ont bien été irradiés sur toute l'épaisseur, nous nous sommes focalisés sur l'homogénéité de la photo-oxydation. Pour cela, des films de PE63 pur de 200 et 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ont été soumis à un vieillissement sous UV à 0,51W/m<sup>2</sup> et 50°C puis analysés par spectroscopie IR.

Au cours du vieillissement photochimique, plusieurs modifications du spectre IR peuvent être observées (Figure V-2):

- L'apparition de bandes à 3550  $\text{cm}^{-1}$  et 3415  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant respectivement aux hydroperoxydes libres et associés [177].
- L'augmentation d'une large bande située à 3370  $\text{cm}^{-1}$ , attribuée à l'ensemble des fonctions hydroxyle [23].

- L'apparition et l'augmentation d'une bande plus étroite à  $1713\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux fonctions carbonyles [23]. Cette bande d'absorption plus étroite qu'en thermo-oxydation nous laisse penser que la diversité des espèces carbonyle formées au cours de la photo-oxydation serait plus réduite.
- L'augmentation d'un massif de bandes entre  $1000$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$ , attribué aux liaisons C-O-C [23],
- Et enfin, l'apparition de deux bandes étroites à  $990$  et  $908\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux groupements vinyle et d'une bande à  $964\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux transvinylènes [80], [105]. L'ensemble de ces insaturations est également visible à  $1640\text{ cm}^{-1}$ .

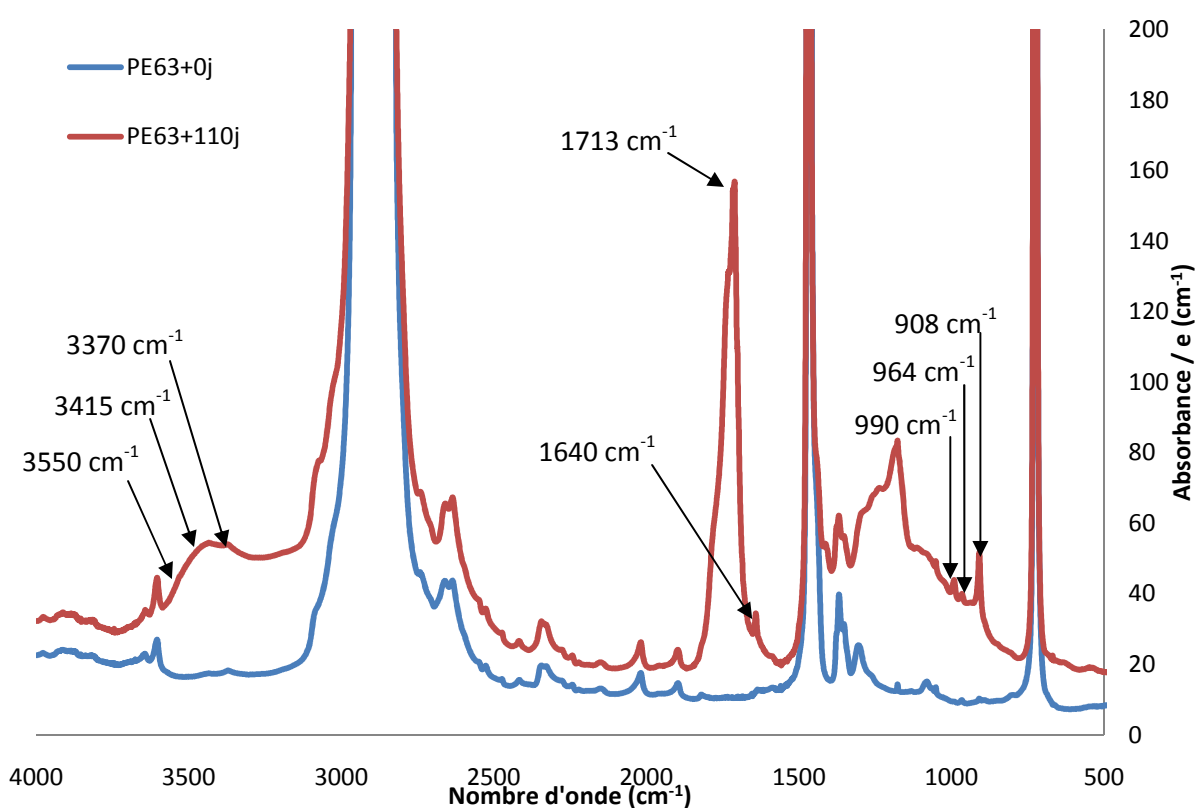


Figure V-2 : Spectre IR de film de PE63 pur (de  $200\mu\text{m}$  d'épaisseur) avant et après vieillissement photochimique à  $0,51\text{W/m}^2$  à  $50^\circ\text{C}$  dans l'air pendant 110 jours.

Afin de vérifier l'homogénéité de l'oxydation sur l'épaisseur des films de PE, les évolutions des concentrations en hydroperoxydes et carbonyles ont été évaluées en fonction du temps d'exposition, à partir des absorbances IR et de la loi de Beer-Lambert. A titre d'illustration, les évolutions de ces espèces au cours du vieillissement à  $0,51\text{W/m}^2$  et  $50^\circ\text{C}$  dans l'air sont présentées sur les Figures V-3 et V-4 respectivement, à la fois pour des films de  $200$  et  $300\mu\text{m}$  d'épaisseur.

## Vieillesse photochimique du polyéthylène pur

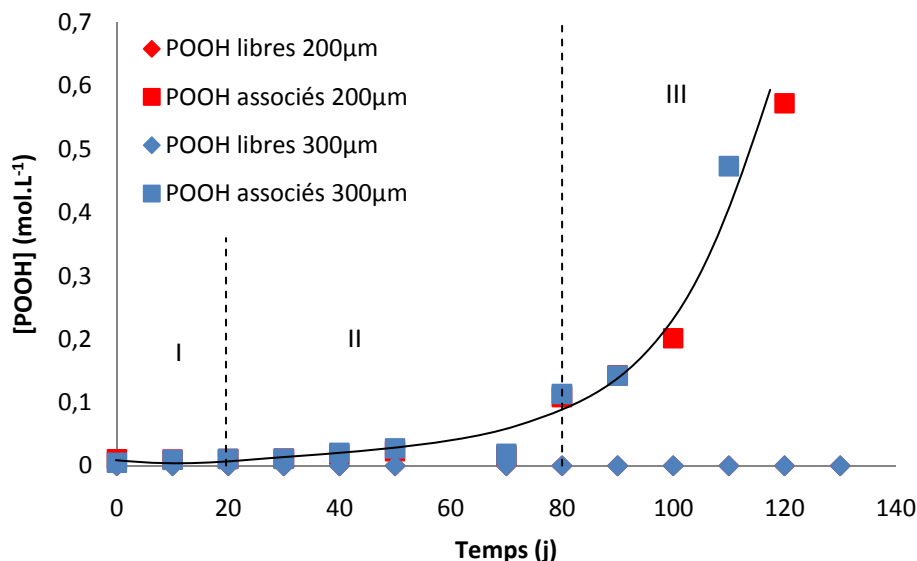


Figure V-3 : Concentrations en hydroperoxydes libres et associés de films de PE63 de 200 et 300 µm d'épaisseur exposés à 0,51W/m<sup>2</sup> et 50°C dans l'air.

En ce qui concerne la concentration en hydroperoxydes, la Figure V-3 nous indique qu'il y a peu de différence entre les films de 200 et 300 µm d'épaisseur. Ceci confirme l'hypothèse selon laquelle les films de moins de 300µm sont oxydés uniformément. De plus, nous pouvons remarquer que les POOH associés restent majoritaires tout au long de l'oxydation et que la concentration en POOH libres peut être considérée comme négligeable. Ainsi dans la suite de ce chapitre, nous nommerons plus simplement « hydroperoxydes » les POOH associés.

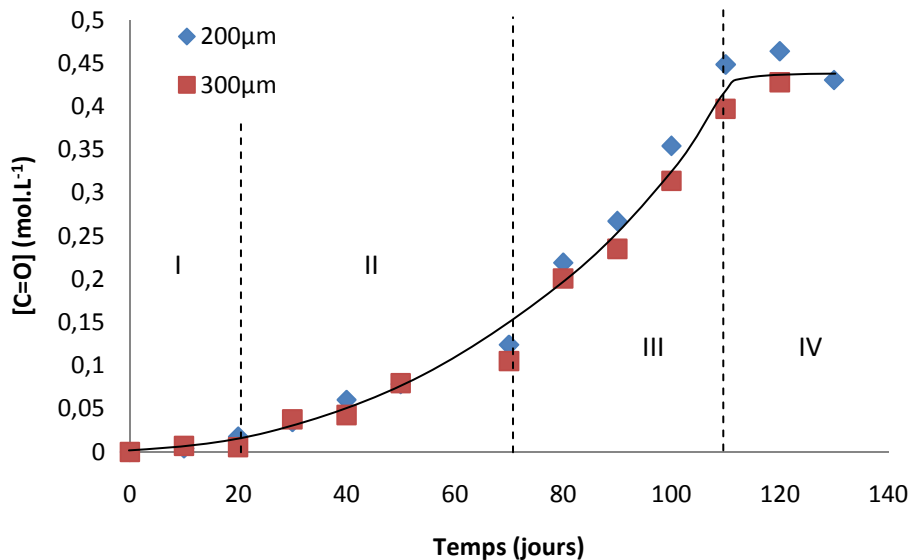


Figure V-4 : Evolution de la concentration globale des carbonyles dans les films de PE63 de 200 et 300 µm d'épaisseur au cours d'une exposition à 0,51W/m<sup>2</sup> et 50°C dans l'air.

En ce qui concerne les carbonyles, la Figure V-4 nous indique que la concentration globale de ces espèces évolue de manière identique pour les films de 200 et 300 $\mu\text{m}$  d'épaisseur au cours du vieillissement sous 0,51W/m<sup>2</sup> et 50°C dans l'air. Ce résultat confirme que ces films ont été oxydés uniformément à travers toute leur épaisseur.

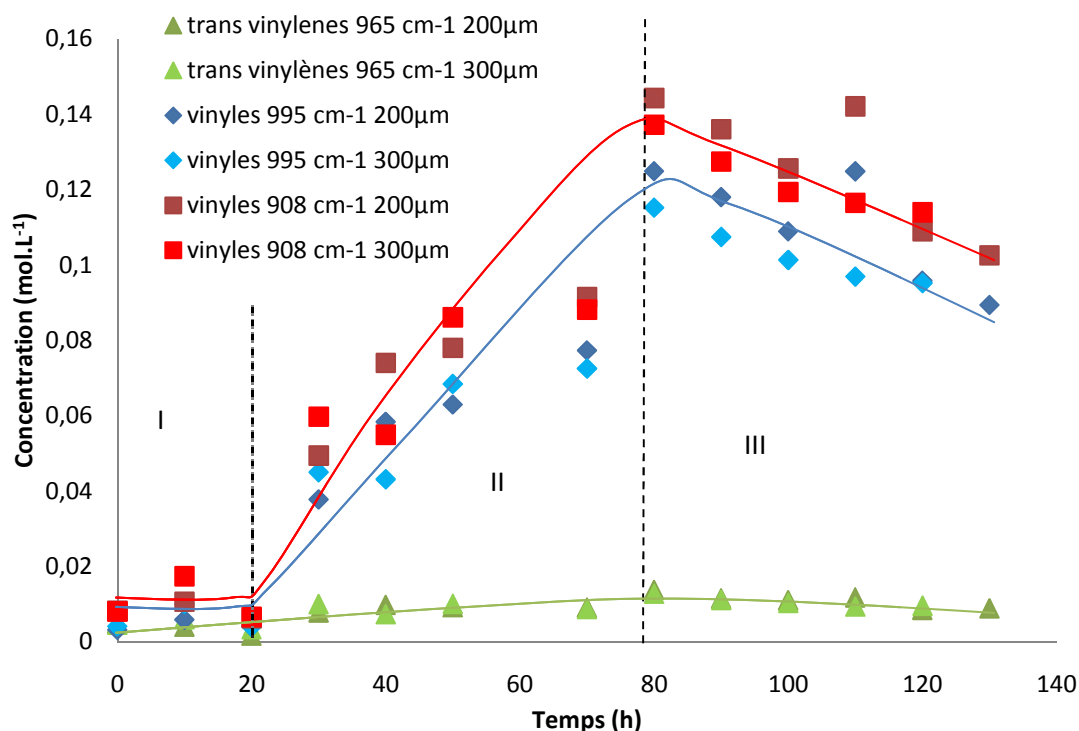


Figure V-5 : Evolutions des concentrations en vinyloxydes et transvinyloxydes dans les films de PE63 de 200 et 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, en fonction du temps d'exposition à 0,51W/m<sup>2</sup> et 50°C dans l'air.

Enfin, la Figure V-5 indique que la concentration en transvinyloxydes reste très faible face à celle des vinyloxydes. Ainsi dans la suite de cette étude, nous négligerons l'effet des transvinyloxydes. De plus la bande d'absorption à 908  $\text{cm}^{-1}$  étant plus clairement définie que celle à 995  $\text{cm}^{-1}$ , nous nous focaliserons sur la première pour suivre l'évolution de la concentration des vinyloxydes.

Maintenant que l'homogénéité de l'oxydation a été démontrée pour nos films de PE, nous nous attacherons à décrire la cinétique chimique d'oxydation en suivant les évolutions des concentrations en vinyloxydes, hydroperoxydes et carbonyles au cours du vieillissement photo-oxydatif. Ces éléments nous permettront ensuite de mieux appréhender les divers mécanismes moléculaires mis en jeu.

## 1.2. Discussion sur le mécanisme de photo-oxydation

D'après les Figures V-3, V-4 et V-5, les évolutions des concentrations en hydroperoxydes, carbonyles et vinyles peuvent être décrites selon quatre étapes distinctes :

- Une première étape (I) durant laquelle les concentrations de ces espèces restent négligeables. Il s'agirait d'une période d'induction précédant le début de l'oxydation.
- Puis, au-delà de 20 jours d'exposition (étape II), les concentrations des différentes espèces augmentent linéairement avec le temps. Cette linéarité a déjà été mentionnée précédemment pour les carbonyles par Phillippart *et al.* [110] dans le cas de films de polypropylène exposés aux UV en enceinte de type SEPAP 12-24. Au cours de cette période, la faible accumulation des hydroperoxydes suggère une décomposition essentiellement unimoléculaire des POOH. Les radicaux alkoxydes ainsi formés se recombineraient instantanément dans une cage avec les radicaux hydroxydes pour former des cétones (Figure V-6). Et ces cétones contribueraient, avec les POOH, à l'amorçage de la photo-oxydation en subissant une photolyse de type Norrish II. Cette dernière réaction serait à l'origine de la formation des vinyles (Figure V-8).
- Ensuite, au-delà de 70 jours d'exposition (étape III), la concentration en hydroperoxydes augmente exponentiellement avec la durée d'exposition. Au même moment, la concentration en vinyles commence à diminuer et les concentrations en carbonyles augmentent quasi-exponentiellement avec la durée d'exposition. Ces différents événements révèlent un changement de mécanisme qui pourrait concerner les cétones. En effet, la photolyse des cétones, se produisant essentiellement selon Norrish II avant 70 jours pourrait se produire majoritairement selon Norrish I au-delà. Ce changement impliquant la production de radicaux expliquerait l'auto-accélération de l'oxydation et l'arrêt de la formation des vinyles. Quant à la diminution de la concentration en vinyle, elle pourrait s'expliquer par la réaction de ces espèces avec les radicaux peroxydes conduisant ainsi à la formation de ponts peroxydes.
- Enfin, après 110 jours d'exposition aux UV (phase IV), la concentration en carbonyles semble se stabiliser voire même diminuer légèrement. Durant cette étape, les sites oxydables pourraient apparaître en nombre insuffisant pour permettre la poursuite de l'oxydation.

En résumé le mécanisme de photo-oxydation suggéré pourrait se schématiser ainsi :

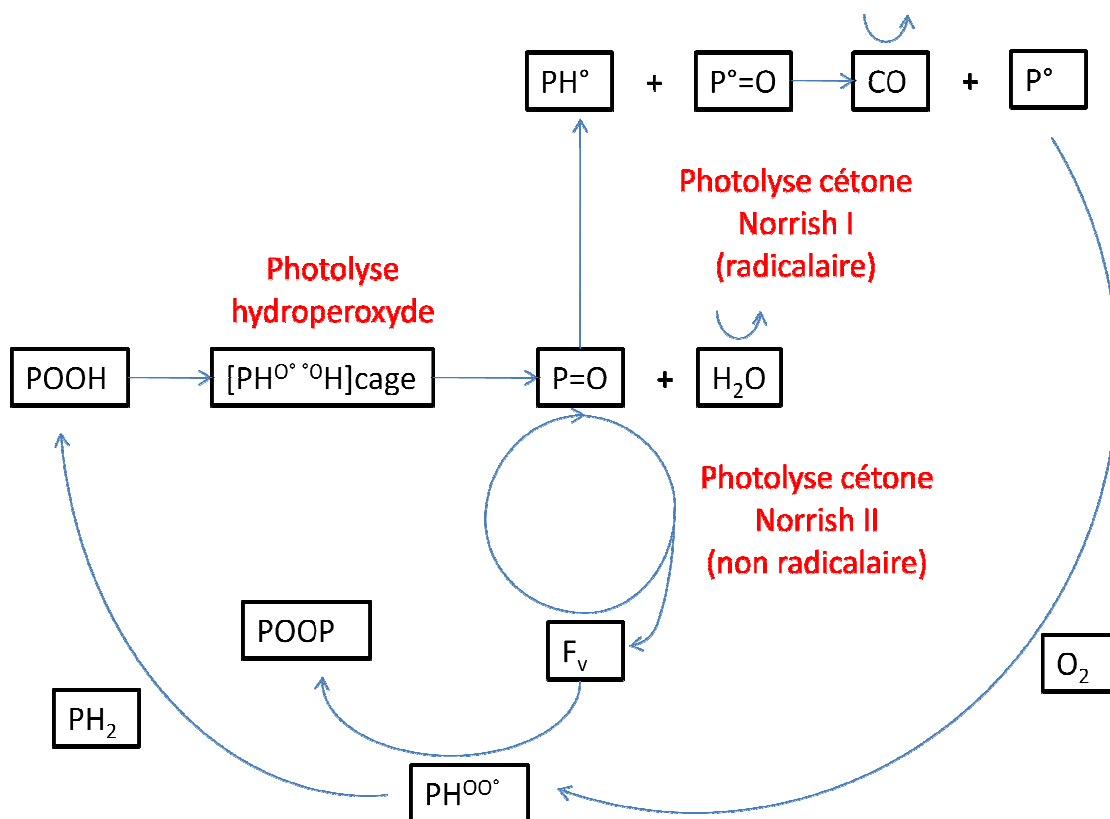


Figure V-6 : Schéma du mécanisme de photo-oxydation.  
où F<sub>v</sub> représente un groupement vinyle.

A titre de rappel, les mécanismes de photolyse des cétones selon Norrish I et II sont présentés sur les Figures V-7 et V-8.

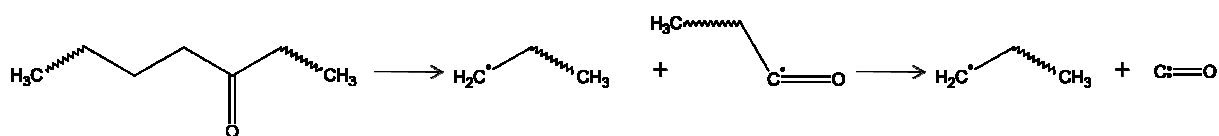


Figure V-7 : Réaction de photolyse des cétones selon Norrish I.



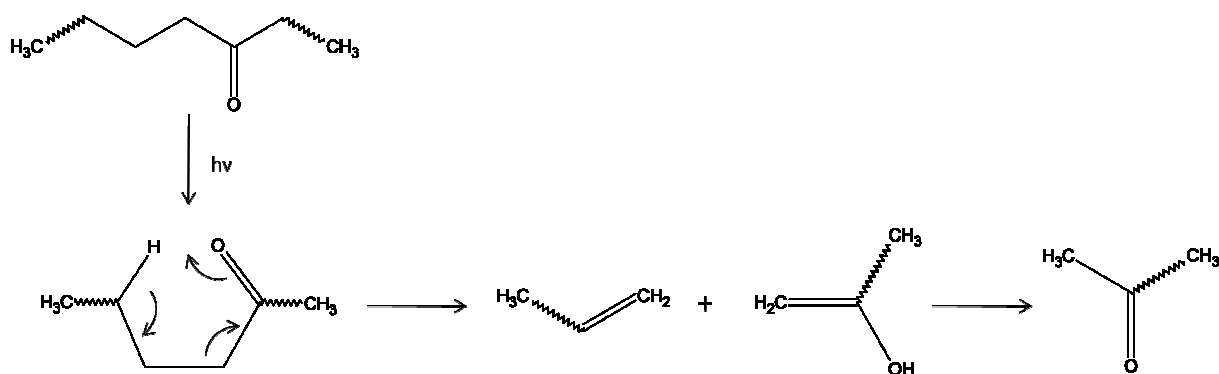


Figure V-8 : Réaction de photolyse des cétones selon Norrish II.

Afin de valider ce mécanisme de photo-oxydation, il apparaît nécessaire de vérifier certains points relatifs aux carbonyles, tels que la faible accumulation des aldéhydes par rapport aux cétones au cours de la phase (II) ou encore l'auto-accélération de l'oxydation dans la phase (III) avec une vitesse de formation quasi-exponentielle des aldéhydes, des cétones et des acides. De plus, pour être certain que l'oxydation soit contrôlée par la photolyse des produits d'oxydation, nous étudierons l'influence de l'intensité d'irradiation sur la vitesse d'oxydation.

### 1.3. Identification des produits formés au cours de la photo-oxydation

Le massif d'absorption des carbonyles peut être décrit comme la superposition de bandes de différentes espèces. Afin d'identifier et de quantifier ces dernières, nous avons procédé à un traitement à l'ammoniac sur les films photo-oxydés. Ce traitement permet de dissocier les acides des autres fonctions carbonyles. A titre d'illustration, les spectres IR après traitement, ont été rapportés sur la Figure V-9 dans le cas d'un vieillissement de PE63 à  $0,51\text{W/m}^2$  et  $50^\circ\text{C}$  dans l'air.

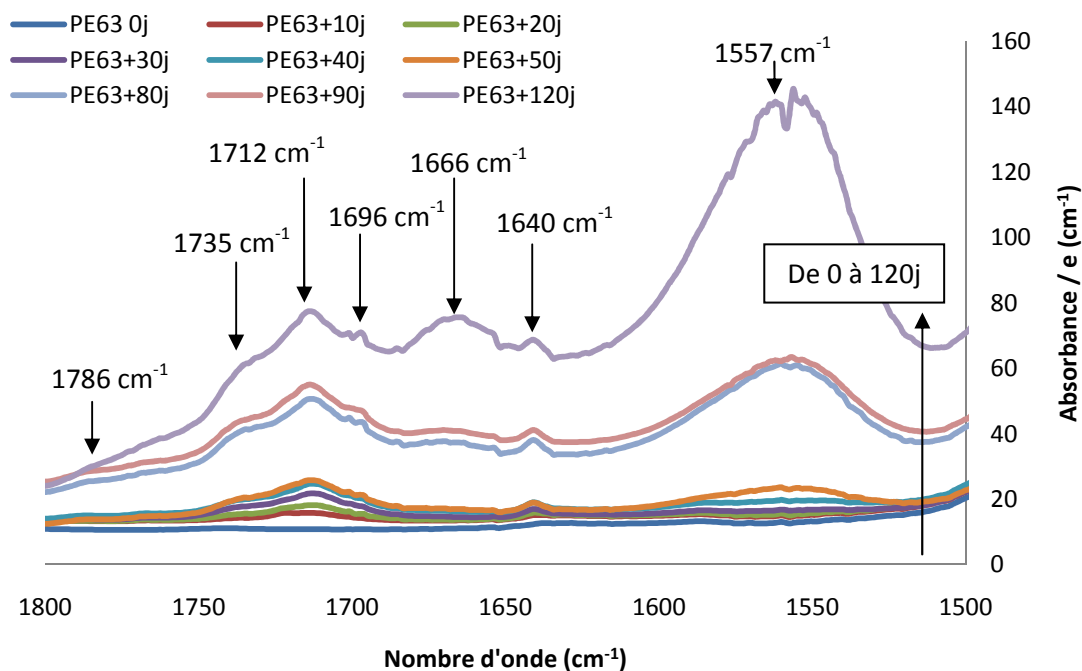
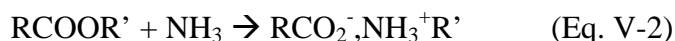
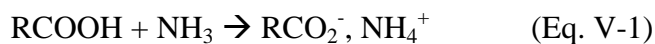


Figure V-9 : Spectres IR après traitement  $\text{NH}_3$  (zoomés entre 1500 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ ) des films de PE63 exposés à  $0,51 \text{ W/m}^2$  et  $50^\circ\text{C}$  dans l'air pendant des périodes comprises entre 0 et 120 jours.

Après traitement  $\text{NH}_3$ , Nous observons distinctement différentes bandes d'absorption pouvant être attribuées aux espèces suivantes:

- $\gamma$ -lactones ( $1786 \text{ cm}^{-1}$ ) [130],
- aldéhydes ( $1735 \text{ cm}^{-1}$ ) [179],
- cétones saturées ( $1712 \text{ cm}^{-1}$ ) [130],
- cétones insaturées ( $1696 \text{ cm}^{-1}$ ) [179],
- carboxylates provenant de la réaction du  $\text{NH}_3$  avec les esters ( $1666 \text{ cm}^{-1}$ ) (réaction 1),
- insaturations  $\text{C}=\text{C}$  ( $1640 \text{ cm}^{-1}$ ) [189],
- carboxylates issus de la réaction du  $\text{NH}_3$  avec les acides ( $1557 \text{ cm}^{-1}$ ) (réaction 2).



Puis par soustraction des spectres obtenus avant et après traitement  $\text{NH}_3$ , nous avons pu mettre en évidence les diminutions d'absorbance liées à ce traitement. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la Figure V-10, les spectres obtenus après soustraction. Les diminutions observées correspondent à deux massifs d'absorption :

- Un massif à  $1712\text{ cm}^{-1}$ , que nous pouvons attribuer à la réaction des acides (réaction Eq. V-1),
- Et un massif à  $1738\text{ cm}^{-1}$ , que nous pouvons attribuer à la réaction des esters (réaction Eq. V-2).

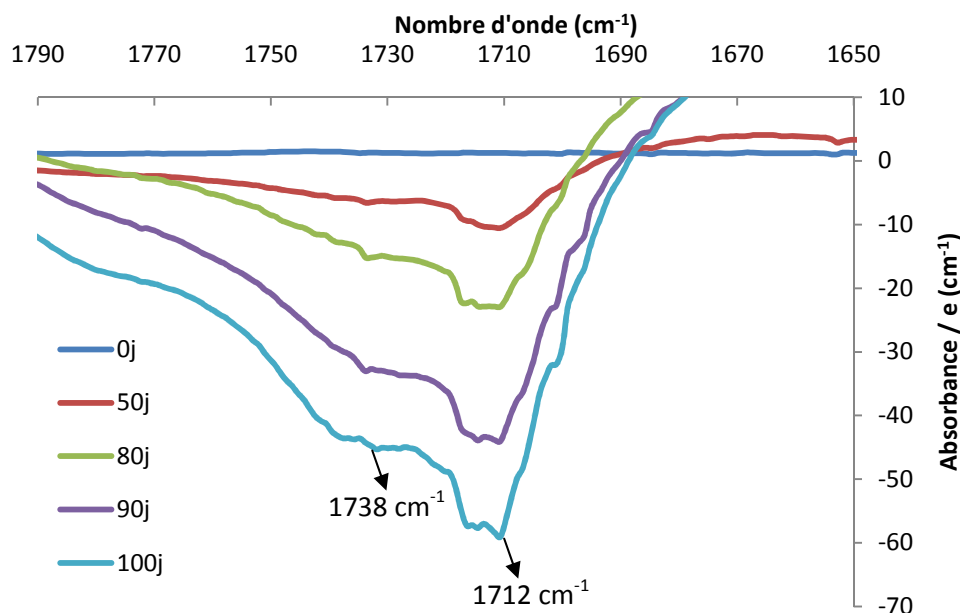


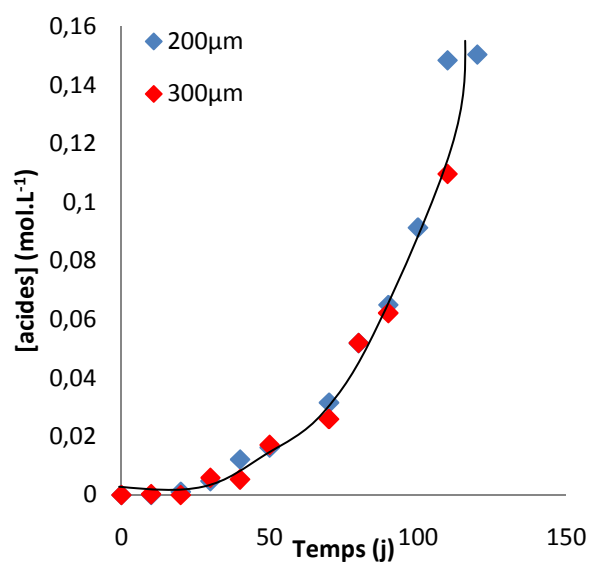
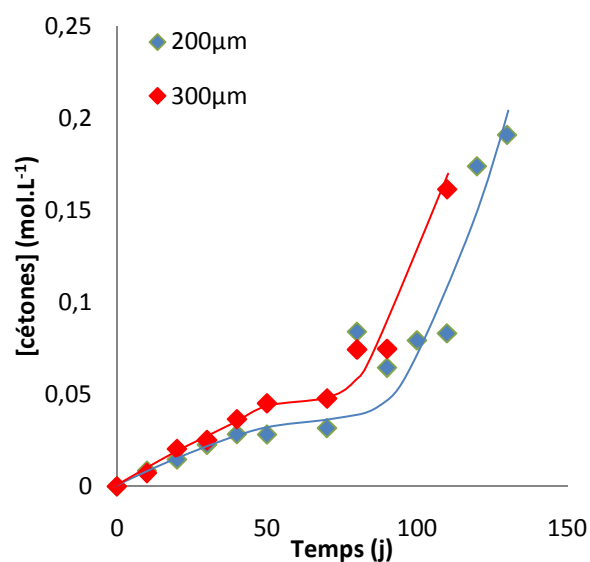
Figure V-10 : Soustraction des spectres IR, avant et après traitement  $\text{NH}_3$ , des films de PE63 exposés à  $0,51\text{W/m}^2$  et  $50^\circ\text{C}$  dans l'air pendant des périodes comprises entre 0 et 100 jours.

Ainsi, le traitement à l'ammoniac apparaît comme une solution au problème de superpositions d'absorbances des espèces constituant le massif d'absorption des carbonyles. Après cette étape d'identification, nous poursuivrons cette partie par une quantification des espèces carbonyles telles que les acides, les cétones, les aldéhydes et les esters.

Les densités optiques des différentes bandes d'absorption relevées pour chaque espèce au cours du vieillissement photo-oxydatif ont été retranscrites en concentration par l'intermédiaire de la loi de Beer-Lambert. Les valeurs des coefficients d'extinction molaire utilisés sont mentionnées dans le Tableau V-1. La Figure V-11 présente les évolutions des concentrations en cétones, acides, aldéhydes et esters au cours du vieillissement sous  $0,51\text{W/m}^2$  à  $50^\circ\text{C}$  dans l'air.

Nombre d'onde $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution	Coefficient d'absorption $\epsilon$ ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )	Références
3550	hydroperoxydes libres	70	Tabankia <i>et al.</i> [184]
3415	hydroperoxydes associés	70	Tabankia <i>et al.</i> [184]
3370	hydroxyles	70	Tabankia <i>et al.</i> [184]
1781	$\gamma$ -lactones	825	Domke et Steinke [185]
1738	esters	450	Carlsson et Wiles [89]
1736	aldéhydes	155	Carlsson et Wiles [89]
1718	cétones saturées	300	Carlsson et Wiles [89]
1714	carbonyles	300	notre étude
1712	acides	680	Carlsson et Wiles [89]
1700	cétones insaturées	300	Carlsson et Wiles [89]
1555	carboxylates	300	notre étude
1042	hydrosulfates	470	notre étude
990	vinyles	35	David <i>et al.</i> [190]
964	transvinylènes	169	Lacoste et Carlsson [188]
908	vinyles	122	Lacoste et Carlsson [188]

Tableau V-1 : Nombres d'onde ( $\nu$ ) et coefficients d'absorptivité molaire ( $\epsilon$ ) des bandes spectrales étudiées.



## Vieillissement photochimique du polyéthylène pur

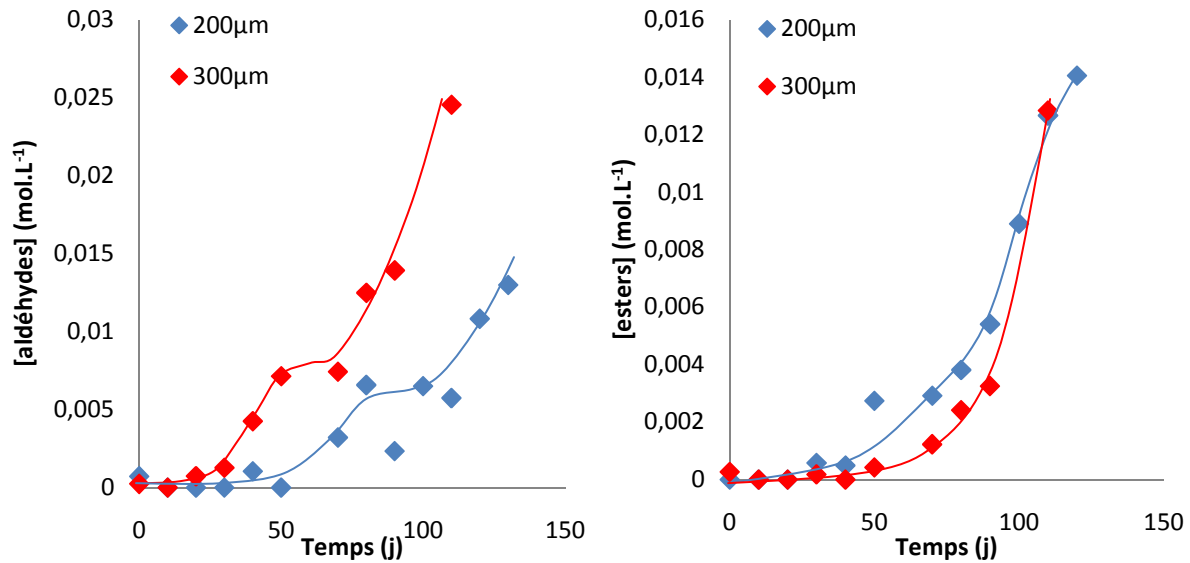


Figure V-11 : Evolutions des concentrations en acides, cétones, aldéhydes et esters de films de PE63 au cours du vieillissement à 0,51W/m<sup>2</sup> et 50°C.

Les résultats présentés sur la Figure V-11 nous renseignent sur différents points :

- Tout d'abord, il semble que les différentes espèces puissent être classifiées selon deux catégories. Nous aurions d'un côté les produits d'oxydation primaires, tels que les cétones et aldéhydes, possédant un temps d'induction relativement faible ( $0 \leq t_i \leq 20$  jours), et de l'autre, des produits d'oxydation secondaires, tels que les esters et les acides, possédant un temps d'induction plus long ( $t_i \approx 50$  jours),
- Au cours des 50 premiers jours, l'évolution de la concentration en cétones apparaît linéaire avec la durée d'exposition,
- De plus, concernant les évolutions de concentration en aldéhydes et cétones, ces dernières présenteraient une rupture de pente après 70 jours d'exposition,
- Enfin après 70 jours d'exposition, toutes les espèces voient leur concentration augmenter quasi-exponentiellement avec la durée d'exposition.

Quantitativement, les cétones apparaissent majoritaires dans les 70 premiers jours d'exposition ( $[\text{cétones}]/[\text{aldéhydes}] \approx 20$  et  $[\text{acides}] \approx [\text{esters}] \approx 0$ ). Au-delà, le rapport  $[\text{cétones}]/[\text{aldéhydes}]$  diminue pour atteindre une valeur proche de 6 (Figure V-12) et, augmentant quasi-exponentiellement avec la durée d'exposition, les acides sembleraient devenir l'espèce majoritaire pour des expositions supérieures à 150 jours.

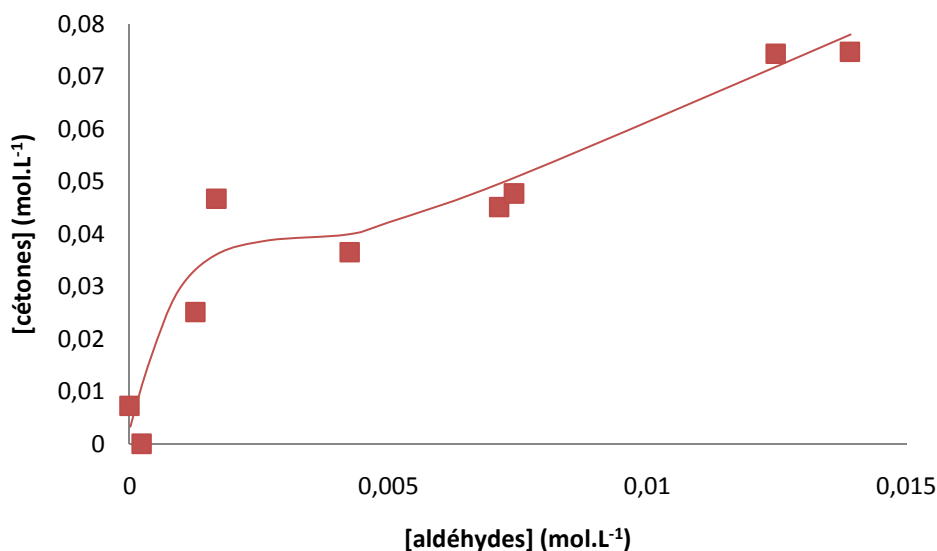


Figure V-12 : Concentration en cétones en fonction de la concentration en aldéhydes au cours du vieillissement photo-oxydatifs de PE63 à 0,51W/m<sup>2</sup> et 50°C dans l'air.

Ces points semblent confirmer le mécanisme de photo-oxydation proposé sur la Figure V-6. En effet :

- Les aldéhydes et les cétones, issus de la réduction des radicaux alkoxytes, apparaissent comme des produits d'oxydation primaires puisque possédant un temps d'induction compris entre 0 et 20 jours.
- Les acides, issus de l'oxydation des aldéhydes, apparaissent comme des produits d'oxydation secondaires puisque possédant un temps d'induction plus long que les aldéhydes et les cétones ( $t_i$  de l'ordre de 50 jours).
- Au cours des 70 premiers jours, les cétones apparaissent majoritaires par rapport aux aldéhydes. Ainsi, après décomposition unimoléculaire des POOH, la réduction des radicaux alkoxytes s'effectuerait essentiellement dans une cage avec les radicaux hydroxytes et conduirait majoritairement à la formation de cétones.
- De plus au cours de cette période, l'évolution des cétones apparaît linéaire avec le temps d'exposition. La décomposition des cétones se ferait sans production de radicaux et donc préférentiellement selon Norrish II. Parallèlement, la photolyse des hydroperoxydes resterait limitée.
- Au-delà des 70 jours, la vitesse de formation de l'ensemble des espèces carbonyles augmente quasi-exponentiellement avec la durée d'exposition. Cette tendance s'expliquerait par l'augmentation de la vitesse de formation des radicaux issus de la photolyse des cétones selon Norrish I.

Enfin pour confirmer la transition de la photolyse des cétones d'un processus Norrish II à un processus Norrish I après 70 jours, nous avons tracé l'évolution de la concentration en vinyles en fonction de celle des cétones sur la Figure V-13.

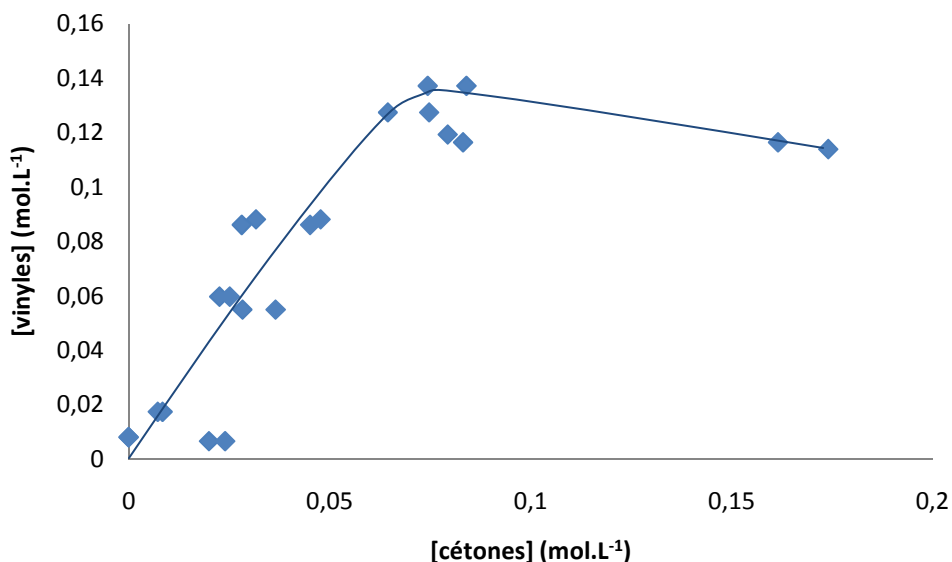


Figure V-13 : Evolution de la concentration en cétones en fonction de celle des vinyles au cours du vieillissement photochimique d'un film de PE63 pur à 0,51W/m<sup>2</sup> et 50°C dans l'air.

Cette Figure indique, au cours des 70 premiers jours, une formation simultanée des cétones et de vinyles. Puis, après 70 jours de vieillissement, apparaît très clairement une rupture de pente accompagnée d'une augmentation de la vitesse de formation des cétones et d'une consommation des vinyles. Ainsi, non seulement la vitesse de formation des vinyles serait ralentie au passage de la photolyse des cétones de Norrish II à Norrish I mais en plus les vinyles seraient consommés vraisemblablement par réaction avec les radicaux peroxydes. A ce stade, il serait intéressant de connaître l'origine de cette transition Norrish II/ Norrish I. Est-elle due à une concentration critique en cétone à partir de laquelle la photolyse selon Norrish I deviendrait prédominante ou bien est-elle liée à une raréfaction des hydrogènes labiles ?

Pour tenter de répondre à cette question nous avons étudié l'influence de l'intensité sur la cinétique de photo-oxydation. Ainsi, nous avons déterminé les évolutions de concentrations des différentes espèces pour des échantillons exposés à des intensités de : 0,65 et 0,75W/m<sup>2</sup> (à 50°C dans l'air).

### 1.4. Influence de l'intensité d'irradiation

Les évolutions des concentrations en hydroperoxydes, acides, cétones, aldéhydes et vinyles obtenues pour les trois intensités mentionnées (0,51 ; 0,65 et 0,75W/m<sup>2</sup>) sont présentées sur les Figures V-14 et V-15.

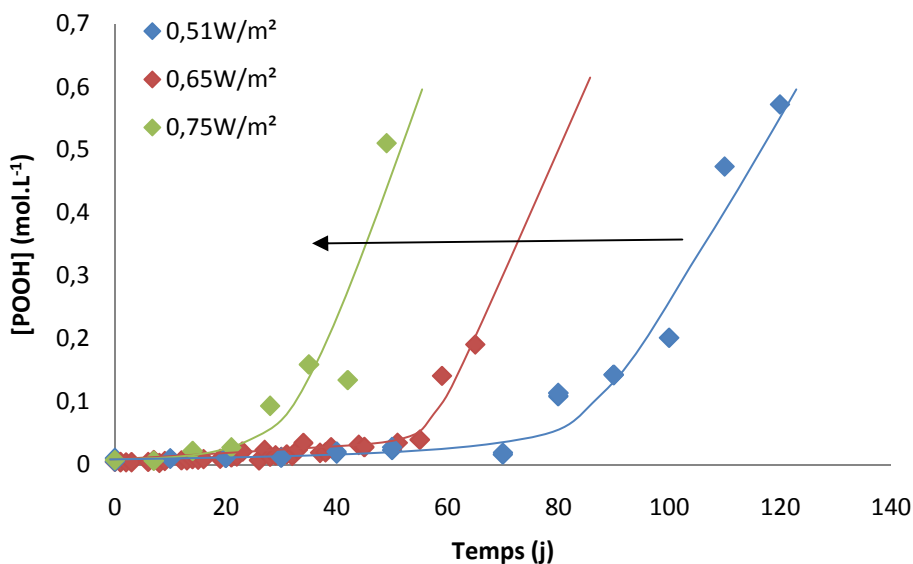
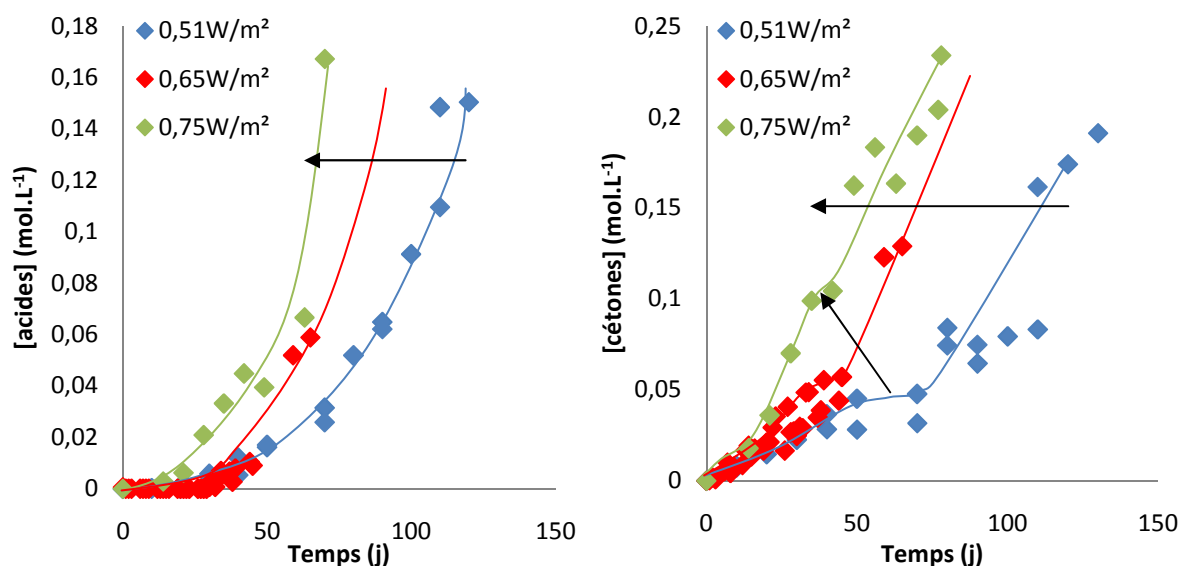


Figure V-14 : Cinétique d'apparition des hydroperoxydes dans les films de PE63 soumis à des vieillissements photo-oxydatifs à différentes intensités d'irradiation à 50°C dans l'air.

Sur la Figure 14, il apparaît qu'une élévation de l'intensité d'irradiation réduit le temps d'induction nécessaire à l'auto-accélération de la formation des POOH.





## Vieillesse photochimique du polyéthylène pur

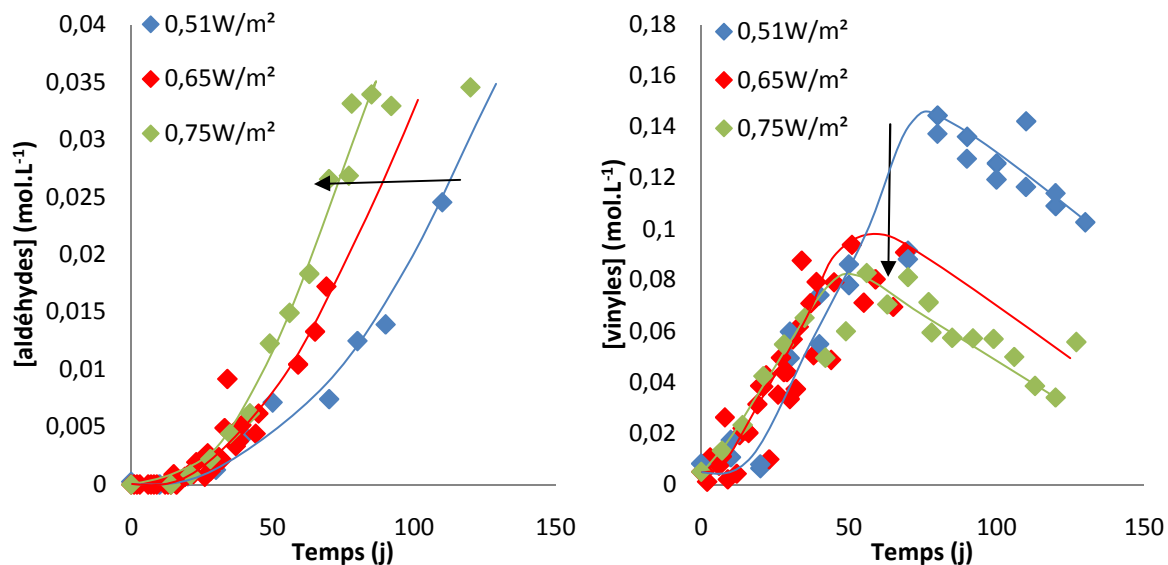


Figure V-15 : Cinétique de formation (a) des acides, (b) des cétones, (c) des aldéhydes et (d) des vinyles, pour des films de PE63 soumis à des vieillissements photo-oxydatifs à différentes intensités d'irradiation à 50°C dans l'air.

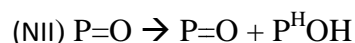
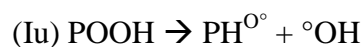
Une élévation d'intensité d'irradiation semble entraîner :

- Une diminution du temps d'apparition de la transition Norrish II / Norrish I ou encore du temps d'apparition des premiers acides (Tableau V-2),
- Une légère diminution du temps d'induction relatif à la formation des premiers vinyles,
- Une augmentation de la vitesse de formation des cétones, des aldéhydes et des acides,
- Ainsi qu'une diminution de la concentration des vinyles et une augmentation de celle des cétones et des vinyles au moment de la transition Norrish II / Norrish I.

Intensité d'irradiation (W/m²)	t <sub>NII/NI</sub> (jours)
0,51	80
0,65	52
0,75	30

Tableau V-2 : Récapitulatif des temps nécessaire à la transition de photolyse des cétones de Norrish II à Norrish I pour les trois intensités d'irradiation étudiées.

Ainsi, d'une part la vitesse globale d'oxydation serait gouvernée par l'intensité d'irradiation et, d'autre part, l'amorçage de la photo-oxydation serait causée par la photolyse des hydroperoxydes (Iu) et des cétones (NI et NII)



Au contraire, une augmentation de l'intensité ne semble pas avoir d'effet sur la vitesse de consommation des vinyles. En conséquence, la réaction possible entre les insaturations vinyliques et les radicaux peroxydes (III Fv) serait thermiquement activée.



Pour résumer l'influence de l'intensité d'irradiation, nous pouvons nous aider du schéma suivant :

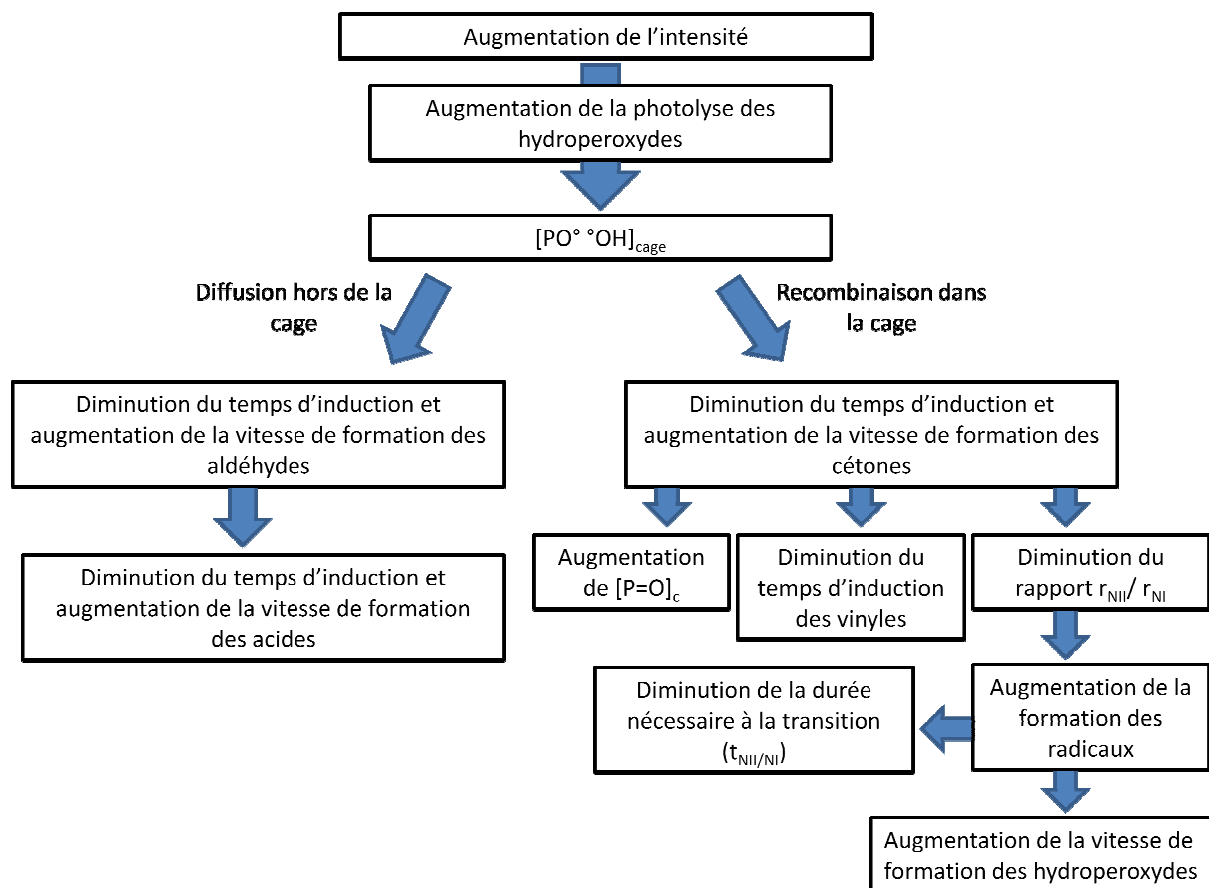


Figure V-16 : Schéma récapitulatif de l'influence de l'intensité d'irradiation sur le mécanisme de photo-oxydation.

Afin d'identifier l'origine de la transition NorrishII / NorrishI, deux hypothèses peuvent être proposées :

- Hypothèse 1 : la transition apparaîtrait pour une concentration critique en cétone  $[C=O]_c$ .
- Hypothèse 2 : la transition se produirait lorsque les  $\gamma$ -hydrogènes (hydrogène positionné sur le troisième carbone en partant de la fonction cétone) se raréfient.

S'il existe une concentration critique en cétone  $[P=O]_c$  nécessaire à la transition Norrish II / Norrish I ( $t_{NII/NI}$ ) alors une élévation de l'intensité d'irradiation aurait pour effet de diminuer le temps nécessaire à cette transition sans changer la valeur de la concentration en cétone au moment de la transition. Or, même si la durée nécessaire à cette transition apparaît diminuer, l'expérience montre que la concentration critique au passage de Norrish II à Norrish I augmente avec l'intensité d'irradiation (Figure V-17).

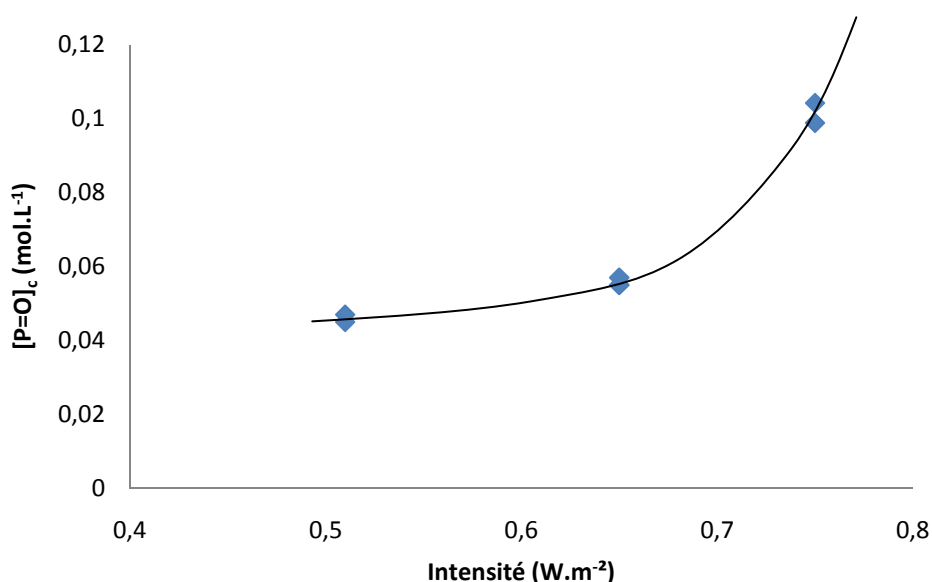


Figure V-17 : Evolution de la concentration critique en cétone lors de la transition Norrish II / Norrish I aux cours de vieillissement photochimique à 0,51 ; 0,65 et 0,75 W/m<sup>2</sup> et 50°C dans l'air.

Ainsi la transition Norrish II / Norrish I serait plutôt causée par la raréfaction des  $\gamma$ -hydrogènes (hypothèse 2). Pour nous aider à comprendre la raréfaction en  $\gamma$ -hydrogène pouvant se produire au cours de la photo-oxydation, nous pouvons nous rapporter à la Figure V-18 illustrant le mécanisme de photolyses successives des cétones selon Norrish II.

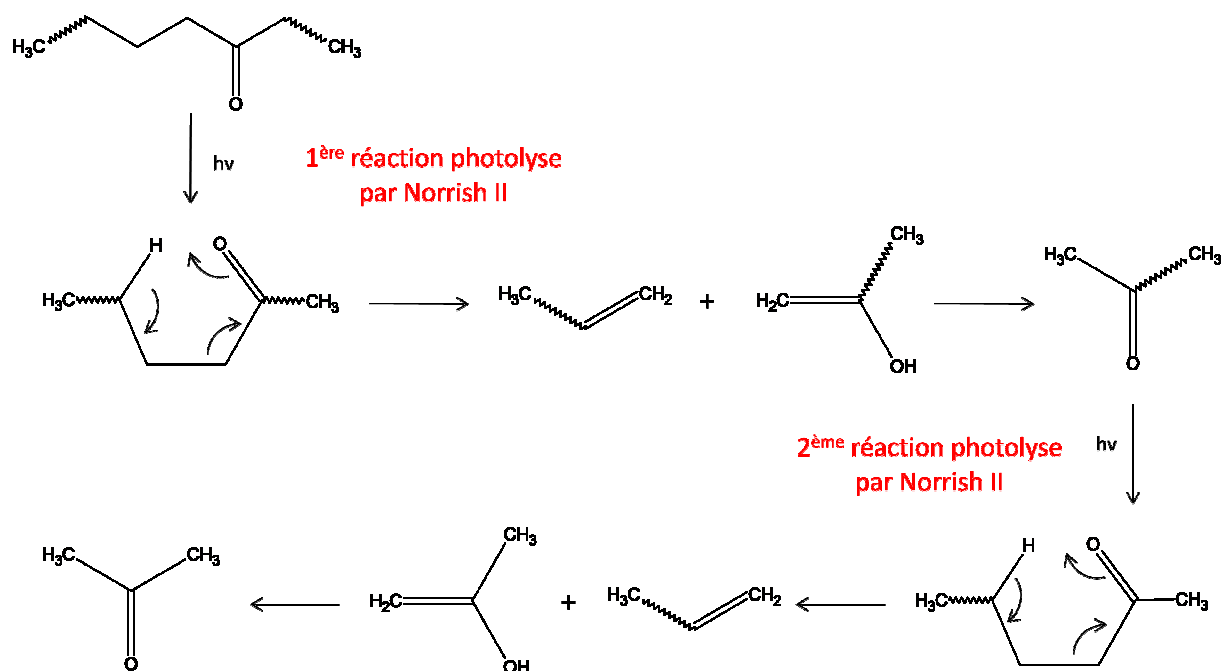


Figure V-18 : Réactions successives de photolyse des cétones selon Norrish II.

A l'aide de cette Figure, nous pouvons nous rendre compte que la première photolyse des cétones selon Norrish II peut s'effectuer de part et d'autre de la fonction cétone. Après cette première photolyse, la nouvelle cétone formée (en bout de chaîne) peut aussi subir, à son tour, une deuxième photolyse selon Norrish II. Toutefois, cette réaction intramoléculaire ne peut s'effectuer que d'un côté. Ainsi, au cours de l'exposition photochimique, on pourrait penser que cette sélectivité pourrait contribuer à diminuer le rendement quantique de la photolyse des cétones selon Norrish II, or Carlsson et Wiles [89] ont montré, à l'aide de cétones modèles, que les cétones en bout de chaîne se photolysaient préférentiellement selon Norrish II. De plus, la présence d'une fonction oxygénée sur le  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ -carbone, pourrait stériquement gêner la réaction intramoléculaire. En cas de deuxième photolyse par Norrish II, l'isopropanone formée, de part sa structure chimique, ne peut pas être photolysé selon Norrish II. Ainsi, nous pouvons retenir qu'une cétone peut subir au maximum deux photolyses selon Norrish II et que la raréfaction des  $\gamma$ -hydrogènes et/ou l'intercalation d'une fonction oxygénée entre la cétone et le  $\gamma$ -carbone peuvent limiter les photolyses selon Norrish II.

Ce mécanisme impliquant deux photolyses successives selon Norrish II paraît plausible selon une étude menée par Carlsson et Wiles [89]. En effet, ces auteurs ont étudié la photolyse de cétones modèles et ont déterminé par chromatographie en phase gazeuse que la moitié des produits volatiles formés correspondait à de l'isopropanone.

Dans notre cas, afin de vérifier l'origine de la transition  $t_{\text{NI/NI}}$ , à savoir, la formation d'isopropanone par photolyses successives ou l'intercalation d'une fonction oxygénée entre la cétone et le  $\gamma$ -carbone, nous avons tracé les évolutions des concentrations en vinyles au cours des vieillissements photochimiques aux trois intensités en fonction de celles des cétones.

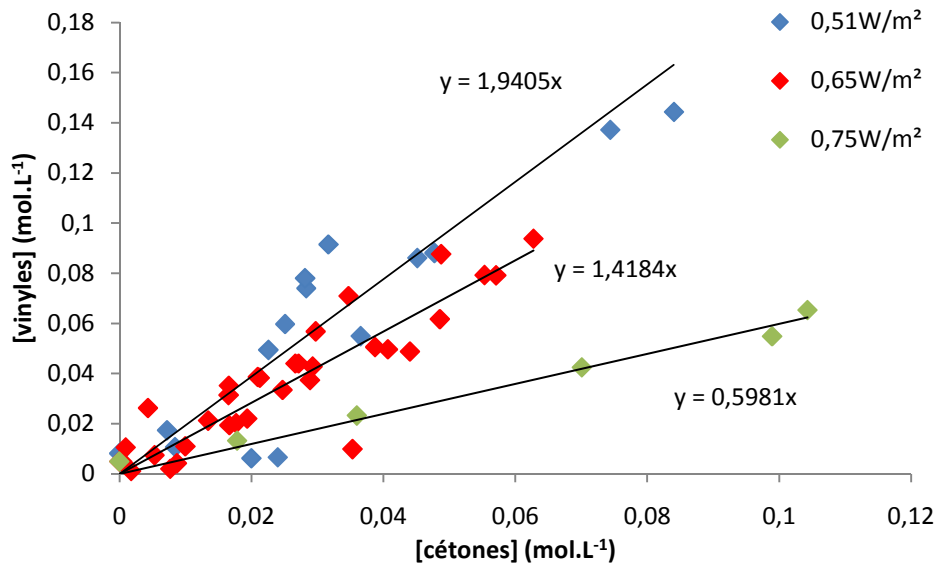


Figure V-19 : Evolution de la concentration en vinyles en fonction de la concentration en cétones au cours du vieillissement photochimique à 0,51 ; 0,65 et 0,75 W/m<sup>2</sup> et 50°C dans l'air.

La Figure V-19 indique que le rapport de concentration [vinyles]/[cétones] prend des valeurs de l'ordre de 1,9 ; 1,4 et 0,6 pour des intensités de 0,51 ; 0,65 et 0,75 W/m<sup>2</sup> respectivement. En ce basant sur ces rapports, les points suivants peuvent être avancés :

- A 0,51 W/m<sup>2</sup>, chaque cétone participe successivement à environ deux photolyses selon Norrish II, et la transition  $t_{\text{NII/NI}}$  serait causée par la transformation de la majeure partie des macrocétones en isopropanone,
- A 0,65 W/m<sup>2</sup>, les cétones subissent entre 1 et 2 photolyses par Norrish II. Ainsi la transition  $t_{\text{NII/NI}}$  interviendrait à la fois à cause de la formation des isopropanones et de l'intercalation de produits oxygénés.
- A 0,75 W/m<sup>2</sup>, la photolyse des cétones selon Norrish II ne concernerait qu'une cétone sur deux. Ainsi, nous pouvons penser que la transition  $t_{\text{NII/NI}}$  serait principalement causée par l'intercalation de produits oxygénés.

Dans cette partie du Chapitre V, nous avons vu que l'oxydation sous UV comporte une première phase durant laquelle la concentration des produits d'oxydation augmentait linéairement avec la durée d'exposition. Ainsi, durant cette période, les hydroperoxydes s'accumuleraient peu et réagiraient sous l'action des UV par décomposition unimoléculaire. Les cétones photo-formées composeraient la majeure partie des produits d'oxydation et participeraient aussi à l'amorçage de la photo-oxydation par photolyse de type Norrish II. Cette décomposition des cétones serait à l'origine de la formation des vinyles. Par la suite, pour des temps d'exposition plus longs, une rupture de pente des évolutions des concentrations en cétones et vinyles apparaît. Elle s'accompagne d'une auto-accélération de la formation des aldéhydes et des acides. Cette auto-accélération peut s'expliquer par une transition réactionnelle accompagnée d'une soudaine augmentation de la quantité de radicaux formés. En effet, les observations semblent indiquer une transition d'un mécanisme de photolyse des cétones de Norrish II (non radicalaire) vers un mécanisme Norrish I (radicalaire). L'origine de ce changement peut être attribuée à la formation d'isopropanone issu de la succession de deux photolyses selon Norrish II et/ou à l'intercalation d'une fonction oxygénée entre la cétone et le  $\gamma$ -carbone. Dans la suite de ce chapitre, nous aborderons les conséquences de la photo-oxydation à l'échelle macromoléculaire.

## 2. Effets de la photo-oxydation à l'échelle macromoléculaire

Afin d'étudier les modifications induites par la photo-oxydation à l'échelle macromoléculaire, des mesures de viscosité à l'état fondu ont été effectuées sur des échantillons prélevés à intervalles de temps réguliers. Pour illustrer les variations observées, nous avons rapporté sur la Figure V-20 les résultats obtenus à  $0,51\text{W/m}^2$  et  $50^\circ\text{C}$  dans l'air.

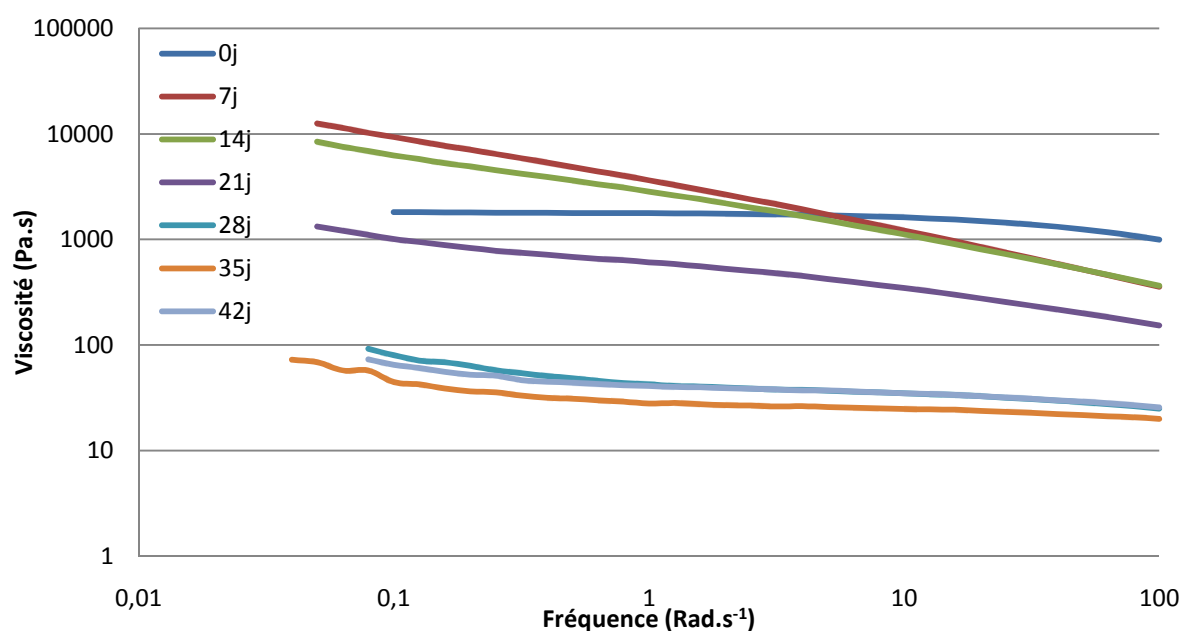


Figure V-20 : Influence du temps d'exposition sur la viscosité du PE63 à  $0,51\text{W/m}^2$  et  $50^\circ\text{C}$  dans l'air.

## Vieillesse photochimique du polyéthylène pur

L'évolution de la viscosité révèle deux phénomènes se produisant au cours du vieillissement photo-oxydatif :

- Pour les hautes fréquences ( $w > 10 \text{ rad.s}^{-1}$ ), nous observons une diminution de la viscosité pouvant être attribuée à la présence de coupures de chaînes dès les premiers instants de vieillissement.
- Pour les basses fréquences ( $w < 1 \text{ rad.s}^{-1}$ ), dès 7 jours d'exposition, nous observons une disparition du plateau newtonien. Ce phénomène, précédemment observé par Hussein [127], a été attribué à la formation de ramifications.

Afin d'expliciter la présence de ramifications, nous pouvons proposer deux réactions :

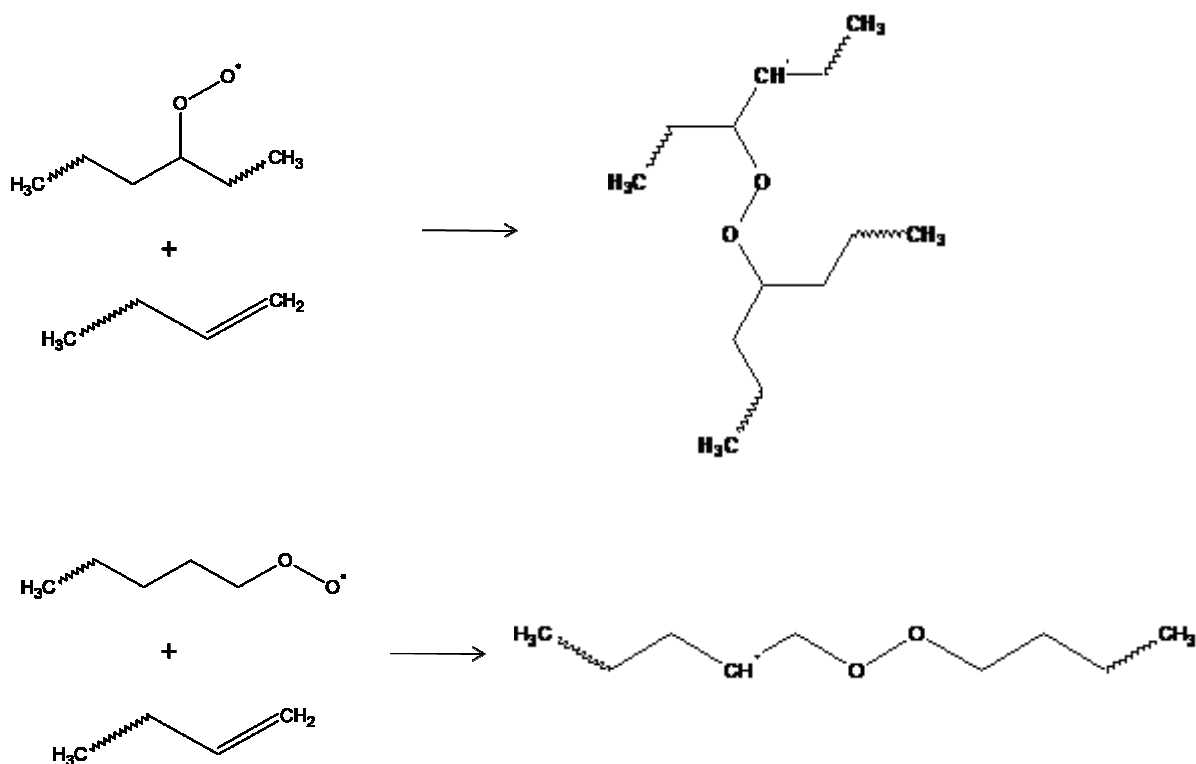


Figure V-21 : Réactions possibles entre vinyloxy et radicaux peroxy centraux et terminaux.

De notre point de vue, les ramifications seraient en réalité des ponts de dioxygène formés par réaction entre un radical peroxy et un vinyl. Ces réactions éventuelles permettraient aussi d'expliquer la diminution de la concentration en vinyloxy observée précédemment par spectroscopie IR (Figure V-15).

Concernant les coupures de chaînes, elles pourraient provenir :

- des coupures  $\beta$  des radicaux alkoxyles,
- de la photolyse des cétones selon Norrish I et II.

Les variations de masse molaire ont été évaluées à partir des rhéogrammes obtenus au cours du vieillissement photochimique. En l'absence de plateau newtonien, les valeurs de viscosités ont été prises à  $1 \text{ rad.s}^{-1}$  car cette fréquence correspond à l'abscisse des points d'inflexion de l'ensemble des courbes présentées sur la Figure V-20. Les résultats obtenus, après calcul des masses molaires par la loi de Bueche (Eq. V-3), ont été rapportés sur la Figure V-22.

$$\eta = K \times M_w^{3,4} \quad (\text{Eq. V-3})$$

où K est une constante obéissant à la loi d'Arrhenius.

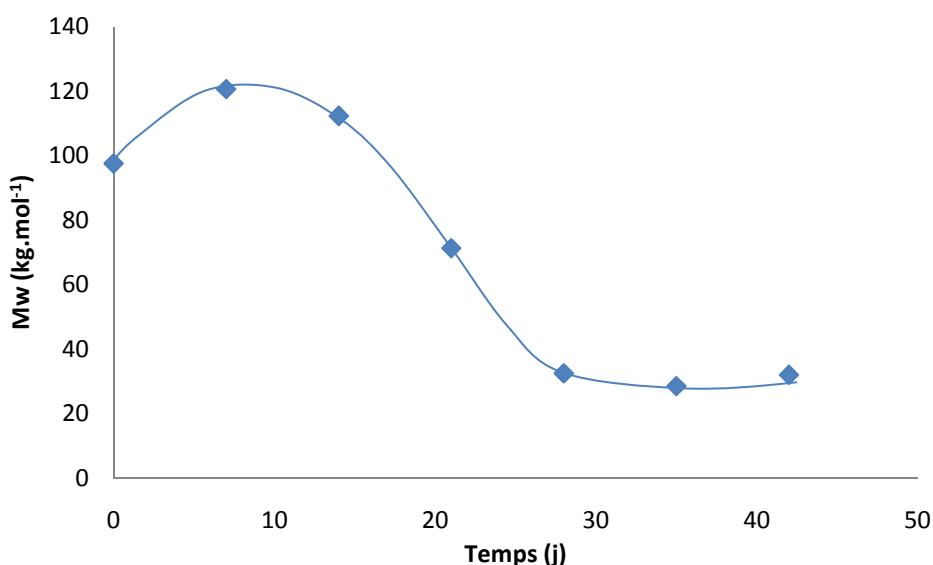


Figure V-22 : Variation de la masse moléculaire moyenne en poids de films de PE63 au cours du vieillissement photochimique à  $0,51 \text{ W/m}^2$  et  $50^\circ\text{C}$  dans l'air.

Au cours des 10 premiers jours d'exposition sous UV, la Figure V-22 révèle une augmentation de la masse moléculaire moyenne en poids. Ainsi, durant cette première phase, l'effet des ramifications prédominerait sur celui des coupures de chaînes. Puis, après cette première période, Mw diminue jusqu'à atteindre une valeur minimum de l'ordre de  $30 \text{ kg.mol}^{-1}$ . Pour des expositions supérieures à 10 jours, les coupures de chaînes prédomineraient cette fois sur les ramifications.



## Vieillessement photochimique du polyéthylène pur

Par la suite, nous avons souhaité quantifier les coupures de chaînes et les ramifications. Cependant, la loi de Saïto (Eq. V-4) ne permet pas de déterminer directement la concentration en coupures de chaînes en présence de ramifications. En effet, rappelons que le paramètre calculé à partir de la diminution de la masse moléculaire moyenne en poids correspond à  $s/2 - 2x$  (avec  $s$ , la concentration en coupures de chaînes et  $x$ , celle des ramifications).

$$\frac{s}{2} - 2x = \frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w_0}} \quad (\text{Eq. V-4})$$

Afin de contourner cette difficulté, nous avons fait l'hypothèse que la quantité de coupures de chaînes équivalait à celle des produits d'oxydation issus de ces coupures. Ainsi, la concentration de coupures de chaînes ( $s$ ) a été exprimée par la relation suivante :

$$s = [\text{aldéhydes}] + [\text{vinyles}] + [\text{acides}] \quad (\text{Eq. V-5})$$

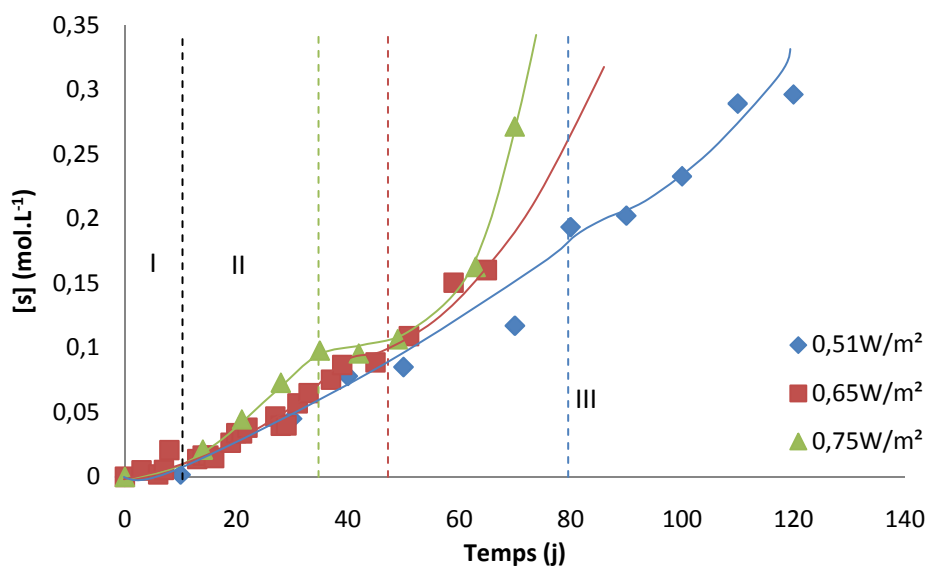


Figure V-23: Evolution de la concentration en coupures de chaînes au cours du vieillissement photo-oxydatif du PE63 à 0,51 ; 0,65 et 0,75W/m² et 50°C dans l'air.

Les évolutions des concentrations en coupures de chaînes au cours du temps ont été déterminées par cette technique puis reportées sur la Figure V-23 pour les trois intensités étudiées. Ces évolutions peuvent être décrites en trois étapes distinctes :

- Au cours des 10 premiers jours, la concentration en coupures de chaînes reste très faible. Cette période peut être assimilée à un temps d'induction durant lequel la vitesse de photo-oxydation reste très lente.
- Entre 20 jours et  $t_{\text{NII/NI}}$  (transition de Norrish II / Norrish I), la concentration en coupures de chaînes semble augmenter linéairement avec la durée d'exposition. Durant cet intervalle de temps, les concentrations en aldéhydes et acides restent relativement faibles (Figure V-12) et donc, peu de coupures  $\beta$  se produiraient pendant cette période. De plus, les hydroperoxydes s'accumulent peu donc l'amorçage de la photo-oxydation serait plutôt dû à des réactions non radicalaires. Ces deux points suggèrent que la décomposition des cétones se produise essentiellement selon Norrish II. Les évolutions des concentrations en coupures de chaînes apparaissant quasi-identiques pendant cette période révèlent que l'intensité d'irradiation aurait peu d'influence sur la cinétique d'oxydation. Ainsi, un autre paramètre tel que la faible concentration en hydroperoxyde pourrait apparaître comme le facteur limitant de la cinétique de photo-oxydation.
- Au-delà de  $t_{\text{NII/NI}}$ , la formation des coupures de chaînes semble s'auto-accélérer. De plus, une élévation de l'intensité d'irradiation a pour effet d'augmenter la vitesse de formation des coupures de chaînes. Cette auto-accélération s'expliquerait par un changement de mécanisme réactionnel. En effet, les cétones seraient, à ce stade, essentiellement photolysées selon Norrish I ce qui aurait pour conséquence d'augmenter la formation de radicaux libres. Ces espèces très réactives contribueraient rapidement à réalimenter la boucle de photo-oxydation par la formation de nouveaux hydroperoxydes et de cétones.

Par la suite, les concentrations en coupures de chaînes ainsi déterminées ont été transcrites en termes de masses moléculaires moyennes en poids à l'aide de la loi de Saïto (avec  $x = 0$ ). Les variations des  $M_w$  ainsi estimées par spectroscopie IR ont été comparées à celles mesurées par rhéologie à l'état fondu pour les trois intensités étudiées, sur la Figure V-24.

## Vieillesse photochimique du polyéthylène pur

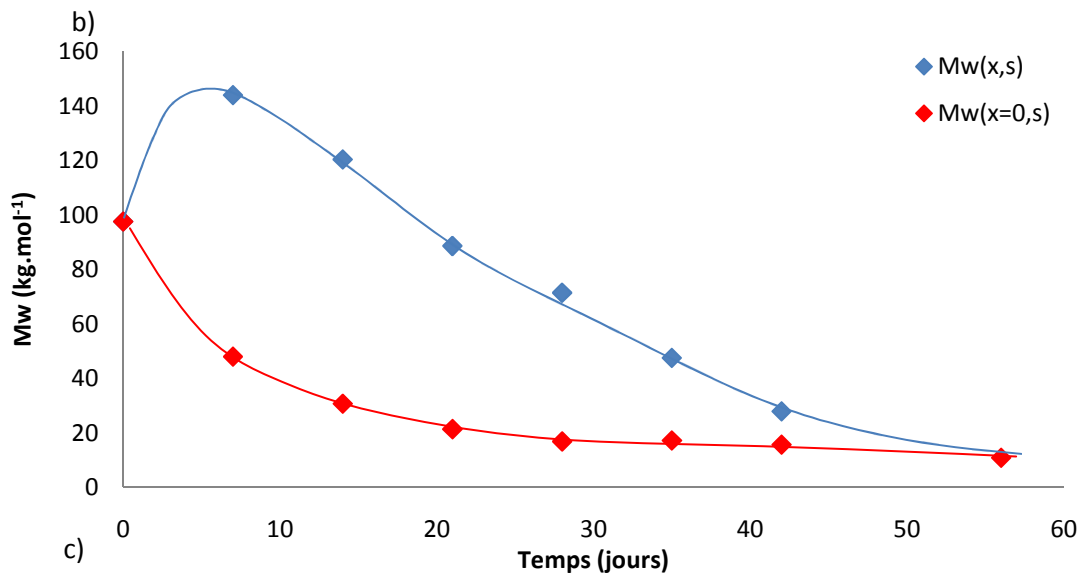
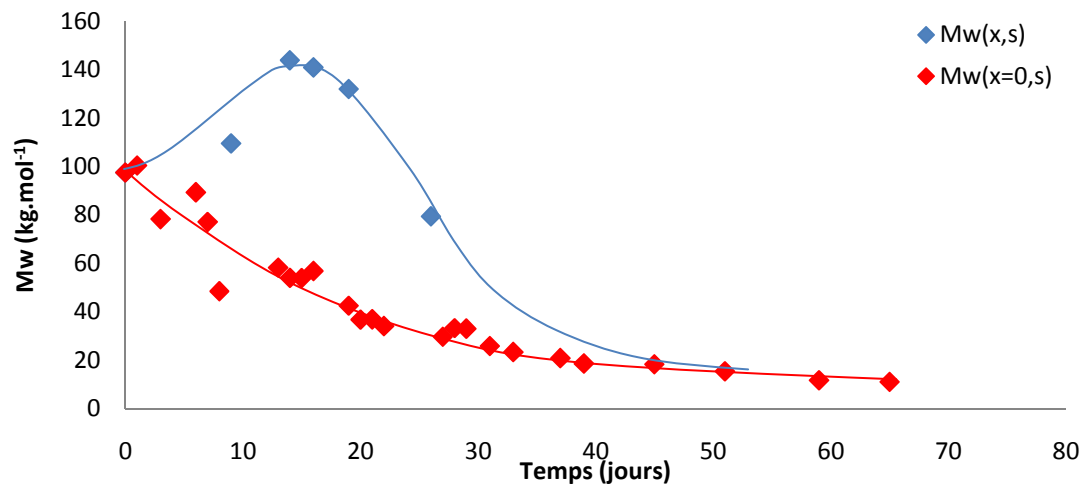
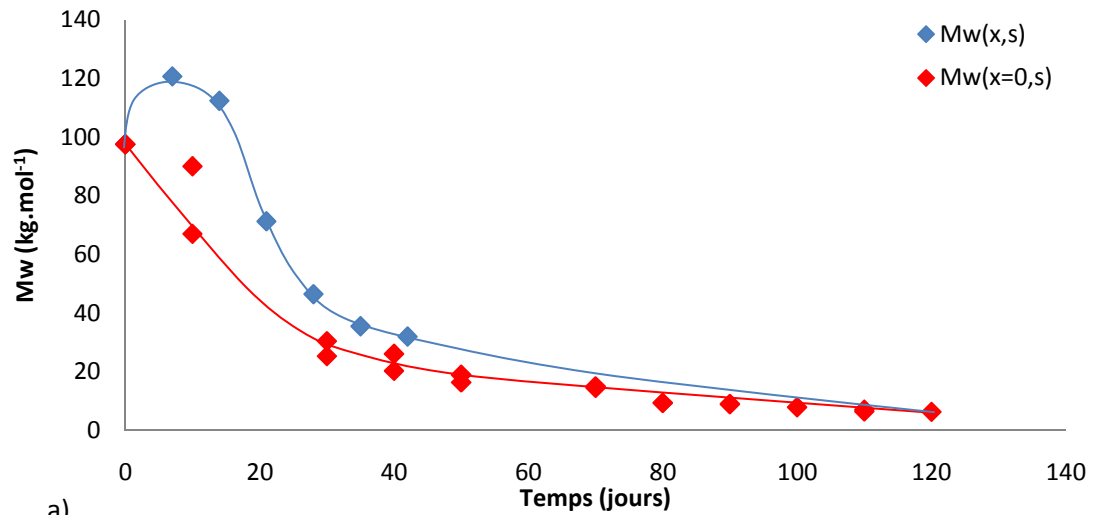


Figure 24 : Variations de la masse moléculaire moyenne en poids  $Mw(x=0,s)$  estimée par spectroscopie IR et  $Mw(x,s)$  mesurée par rhéologie à l'état fondu pour des films de PE63 exposés à un vieillissement photo-oxydatif (a) à  $0,51W/m^2$ , (b) à  $0,65W/m^2$  et (c)  $0,75W/m^2$  et  $50^\circ C$  dans l'air.

A titre indicatif, nous pouvons rappeler que les masses molaires  $M_w(x,s)$  déterminées par rhéologie à l'état fondu tiennent compte des effets des coupures de chaînes et des ramifications alors que les masses molaires issues des analyses IR ne prennent en compte que l'effet des coupures de chaînes

Les résultats présentés sur la Figure V-24 mettent en évidence les points suivants :

- Tout d'abord, le temps d'induction à partir duquel les premières ramifications et coupures de chaînes se forment semble quasi-nulle pour les vieillissements photo-oxydatifs aux trois intensités d'irradiation. Ainsi, le temps d'induction obtenu par analyse IR pour les espèces vinyles serait en fait dû à la limite de sensibilité du spectromètre infrarouge.
- De plus, l'évolution des masses molaires mesurées par rhéologie révèle, dans un premier temps, une augmentation de  $M_w$  puis, dans un second temps une diminution de cette masse molaire. Cette évolution traduirait une prédominance de l'effet des ramifications dans les premiers instants du vieillissement photochimique puis une prédominance des coupures de chaînes pour les temps d'exposition plus longs. Les différences entre les masses molaires déterminées par les deux techniques de caractérisation se font ressentir sur des durées plus longues lorsque l'intensité d'irradiation augmente. Le phénomène de ramification semble donc d'autant plus intense que l'intensité d'irradiation est élevée.
- Enfin, pour des temps d'exposition plus longs, l'évolution de la masse molaire déterminée par spectroscopie IR semble atteindre une valeur critique comprise entre 7 et 11  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , qui correspondrait à la taille des macromolécules participant quasi-exclusivement à la formation des cristallites.

Afin de préciser l'évolution des ramifications au cours du vieillissement photo-oxydatif, nous avons utilisé la loi de Saïto précédemment citée (Eq. V-4). A partir des valeurs de  $M_w$  obtenues par rhéologie à l'état fondu et des concentrations en coupures de chaînes ( $s$ ) déterminées par spectroscopie IR, nous avons déduit les évolutions de la concentration en ramification en fonction du temps d'exposition. Les résultats ainsi obtenus sont rapportés sur la Figure V-25 pour les trois intensités d'irradiation étudiées.

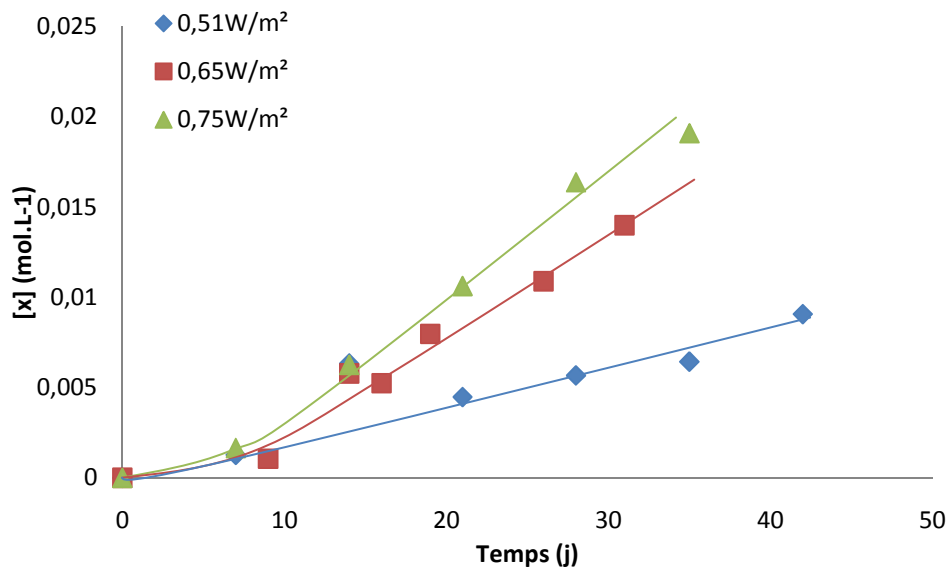


Figure V-25 : Evolution de la concentration en ramifications au cours du vieillissement photo-oxydatif à 0,51 ; 0,65 et 0,75 W/m<sup>2</sup> et 50°C dans l'air.

Sur la Figure V-25, on remarque d'une part, que la concentration en ramifications augmente linéairement avec la durée d'exposition après un temps d'induction de l'ordre de 10 jours. Et d'autre part, qu'une élévation de l'intensité d'irradiation entraîne l'augmentation de la vitesse de formation des ramifications. L'évolution de la concentration en vinyles étant peu dépendante de l'intensité d'irradiation dans les 30 premiers jours de vieillissement (Figure V-15), nous pouvons penser que la vitesse de formation des ramifications serait essentiellement gouvernée par la formation des radicaux peroxydes. Ainsi, comme préalablement mentionné (Figure V-16), l'augmentation de l'intensité d'irradiation se manifesterait par une augmentation de la quantité de radicaux formés. De plus, en comparant la concentration en ramifications à celle des vinyles (Figure V-25 et V-16), nous pouvons constater que moins d'un dixième des vinyles participeraient à la création de ramifications.

Nous avons ainsi pu constater dans cette partie, que les conséquences de l'oxydation à l'échelle macromoléculaire pouvaient se résumer à la compétition de deux phénomènes : la formation de coupures de chaînes et la formation de ramifications. Les cinétiques de ces deux phénomènes, aux effets antagonistes sur la viscosité et sur la masse moléculaire moyenne en poids, seraient gouvernées par le mécanisme d'amorçage. Les coupures de chaînes proviendraient ainsi, dans un premier temps, essentiellement de la photolyse des cétones selon Norrish II puis après la transition  $t_{\text{NII/NI}}$  de la photolyse des cétones selon Norrish I et de la coupure  $\beta$  des radicaux alkoxydes. Concernant les coupures de chaînes, une élévation de l'intensité d'irradiation ne semblerait avoir d'influence qu'après la transition  $t_{\text{NII/NI}}$  alors que, dans le cas des ramifications, cette élévation entraînerait une augmentation de leur vitesse de formation dès les 10 premiers jours. Après avoir décrit les variations induites par la photo-oxydation à l'échelle macromoléculaire, nous poursuivrons ce chapitre avec l'influence du vieillissement photochimique sur la microstructure du PE.

### **3. Effet du vieillissement photochimique à l'échelle microstructurale**

#### **3.1. Discussion sur la structure cristalline à l'état initiale**

Pour les besoins de l'étude, la préparation des films de PE purs a été réalisée sur plusieurs presses. La même procédure (mentionnée au chapitre II) a été conservée pour l'ensemble des campagnes de préparation sur les différentes presses. Malgré cela, des disparités en terme de taux de cristallinité, et comme nous le verrons plus tard, en terme de propriétés mécaniques apparaissent sur les films initiaux issus de ces différentes campagnes de pressage. Notons toutefois que ces disparités ne semblent pas avoir eu de répercussions sur la composition chimique des films ou sur leur structure macromoléculaire. Ainsi, dans la suite de ce chapitre, nous nous focaliserons essentiellement sur les évolutions des propriétés à l'échelle microstructurale et macroscopique et non pas sur les valeurs absolues des propriétés initiales.

#### **3.2. Evolution du taux de cristallinité**

A l'échelle microstructurale, nous avons analysé les conséquences que pouvait avoir l'exposition en enceinte UV sur des films de PE pur. Pour cela, des échantillons de PE63, exposés à 0,51 ; 0,65 et 75W/m<sup>2</sup> à 50°C dans l'air, ont été caractérisés par DSC après différentes périodes de vieillissement photochimique. La température à la surface des films étant de l'ordre de 50°C au sein de l'enceinte UV, nous avons analysé par DSC des films exposés dans l'air à 40 et 60°C afin de déduire les seuls effets du vieillissement thermique. Les résultats obtenus à la suite de ces différentes caractérisations sont présentés sur la Figure V-26.

## Vieillissement photochimique du polyéthylène pur

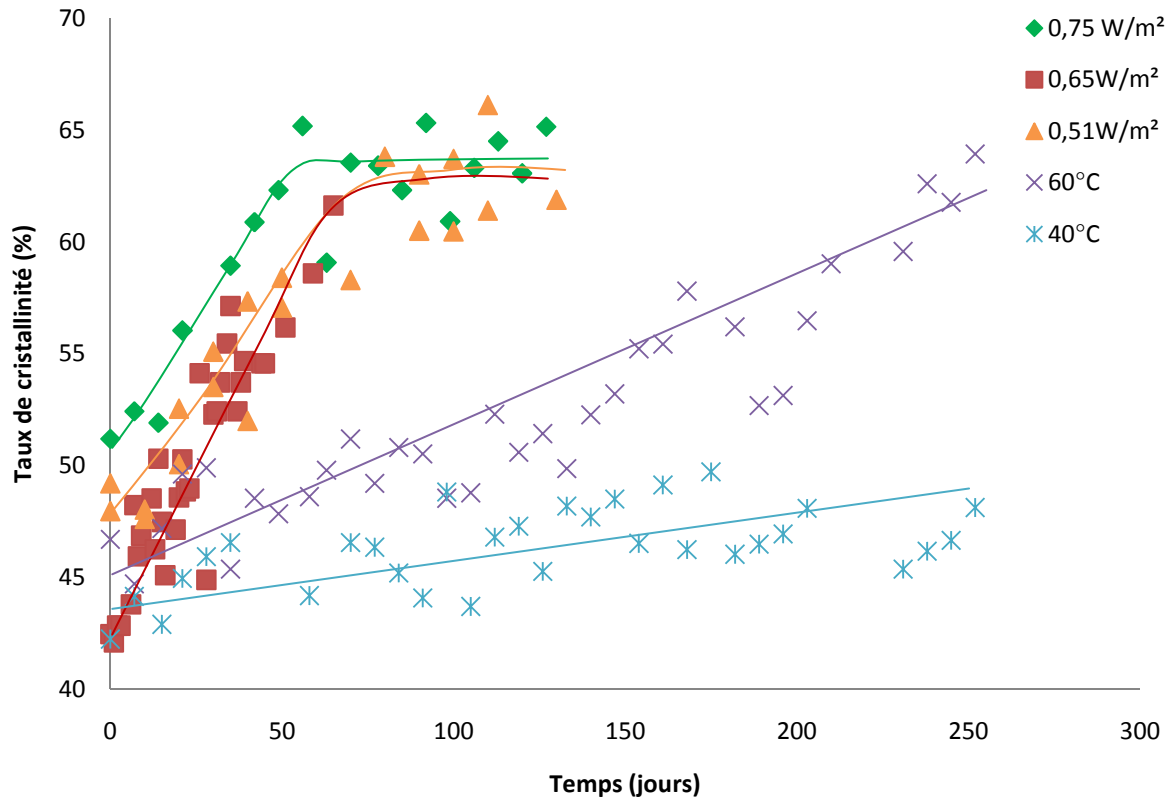


Figure V-26 : Variations du taux de cristallinité, déterminée par DSC, de films de PE63 soumis à un vieillissement photo-oxydatif à 0,51 ; 0,65 et 0,75 W/m<sup>2</sup> à 50°C dans l'air. A titre de comparaison les taux de cristallinité d'échantillons soumis à un vieillissement thermique à 40 et 60°C sont également présentés.

Les résultats font ressortir les points suivants :

- Le vieillissement photochimique conduirait à une augmentation quasi-linéaire du taux de cristallinité avec le temps d'exposition jusqu'à l'obtention d'une asymptote vers  $63 \pm 1\%$  de cristallinité.
- Durant la première phase, la vitesse d'augmentation du taux de cristallinité semble dépendre de l'intensité d'irradiation (Tableau V-2). En revanche, le taux maximal de cristallinité de l'ordre de 63% semblerait indépendant de l'intensité d'irradiation.
- Dans le cas du vieillissement thermique à 40 et 60°C, l'augmentation du taux de cristallinité semblerait être linéaire pendant toute la durée d'exposition étudiée. Les valeurs des vitesses relatives à ces expositions, rapportées dans le Tableau V-3, indiquent qu'une élévation de la température amplifierait la vitesse d'augmentation du taux de cristallinité (cf. Chapitre IV).

En se référant aux variations du taux de cristallinité déterminées au cours du vieillissement thermique du PE pur à 100°C dans l'air (Chapitre IV), des taux supérieurs à 70% ont été relevés. Dans le cas du vieillissement photochimique, le taux de cristallinité semble ne pas dépasser 63%. Ainsi la présence de ramifications pourrait gêner la cristallisation secondaire et expliquer ce palier du taux de cristallinité.

A partir des analyses chimiques préalablement réalisées sur les mêmes échantillons soumis à des vieillissements thermique ou photochimique, nous avons essayé de déterminer l'origine de l'augmentation du taux de cristallinité dans les deux cas. N'observant pas la présence de produit d'oxydation après 260 jours de vieillissement thermique à 40 et 60°C, nous en déduisons que le phénomène de coupure de chaînes serait négligeable et que l'augmentation du taux de cristallinité résulterait du seul effet du recuit. Dans le cas des expositions en enceinte UV, les premières coupures de chaînes sembleraient apparaître sans temps d'induction (Figure V-23). Dans ce cas, l'augmentation du taux de cristallinité résulterait de l'effet combiné du recuit et de la chimicristallisation. En supposant qu'il n'existe pas de synergie ou d'effet antagoniste entre ces deux phénomènes, l'augmentation de cristallinité strictement relative à la chimicristallisation peut être déduite par soustraction des effets du recuit observé à 50°C (température mesurée par IR à la surface des échantillons soumis à un vieillissement photochimique). Pour cela, nous avons calculé, dans un premier temps, la vitesse d'augmentation du taux de cristallinité, supposée se produire à 50°C, à l'aide les équations déterminées à 40 et 60°C. Puis, dans un second temps, nous avons retranché les taux de cristallinité obtenus lors du recuit à 50°C de ceux déterminées lors des vieillissements photochimiques pour chaque intensité. Les points ainsi obtenus nous permettent de déduire des vitesses de chimicristallisation à 0,51 ; 0,65 et 0,75W/m<sup>2</sup> (Tableau V-3) de 3 à 8 fois supérieures à celle du recuit à 50°C dans l'air.

Conditions de vieillissement	Mécanismes	Modèle cinétique	Origines
à 0,51 W.m <sup>-2</sup> et 50°C sous air	recuit + chimicristallisation	$\chi_c = 0,22t + 46,84$	expérience
à 0,65 W.m <sup>-2</sup> et 50°C sous air	recuit + chimicristallisation	$\chi_c = 0,31t + 41,43$	expérience
à 0,75 W.m <sup>-2</sup> et 50°C sous air	recuit + chimicristallisation	$\chi_c = 0,46t + 41,43$	expérience
à 40°C sous air	recuit	$\chi_c = 0,02t + 33,52$	expérience
à 60°C sous air	recuit	$\chi_c = 0,08t + 33,52$	expérience
à 50°C sous air	recuit	$\chi_c = 0,05t + 33,52$	prédiction
à 0,51 W.m <sup>-2</sup> et 50°C sous air	chimicristallisation	$\chi_c = 0,17t + 46,84$	prédiction
à 0,65 W.m <sup>-2</sup> et 50°C sous air	chimicristallisation	$\chi_c = 0,26t + 41,43$	prédiction
à 0,75 W.m <sup>-2</sup> et 50°C sous air	chimicristallisation	$\chi_c = 0,41t + 41,43$	prédiction

Tableau V-3 : Tableau récapitulatif cinétiques d'évolution du taux de cristallinité pour différentes conditions de vieillissement.

Selon Fayolle [142], l'augmentation du taux de cristallinité par chimicristallisation peut être corrélée à la masse molaire par la relation suivante :



$$\chi_c = a + bM_w^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq. V-6})$$

Où a et b sont des paramètres dépendants de la structure chimique et des conditions de cristallisation [142].

Afin de vérifier la validité de cette relation dans le cadre de notre étude, les variations de taux de cristallinité attribuées à la chimicristallisation seule ont été tracées en fonction de l'inverse de la racine carrée des masses moléculaires moyennes en poids. Les droites obtenues sont présentées sur la Figure V-27.

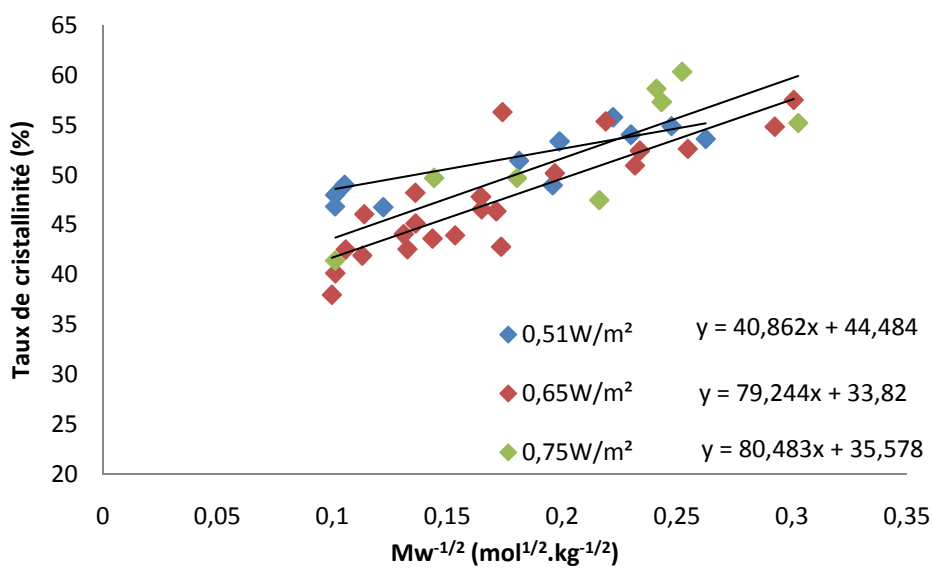


Figure V-27 : Evolutions du taux de cristallinité induites par chimicristallisation en fonction de  $Mw^{-1/2}$  pour des films de PE63 exposés à 0,51W/m<sup>2</sup>, 0,65W/m<sup>2</sup> et 0,75W/m<sup>2</sup> à T=50°C dans l'air.

D'après la Figure V-27, il apparaît que l'évolution du taux de cristallinité en fonction de  $Mw^{-1/2}$  peut être assimilée à une droite dont l'équation est présentée, pour chaque intensité, dans le Tableau V-4.

Condition de vieillissement	Equation
sous UV à <b>0,51 W.m<sup>-2</sup> et 50°C</b>	$\chi_c = 40,87M_w^{-1/2} + 44,48$
sous UV à <b>0,65 W.m<sup>-2</sup> et 50°C</b>	$\chi_c = 79,24M_w^{-1/2} + 33,82$
sous UV à <b>0,75 W.m<sup>-2</sup> et 50°C</b>	$\chi_c = 80,48M_w^{-1/2} + 35,58$

Tableau V-4 : Prédiction des vitesses de chimicristallisation en fonction de la masse molaire au cours de vieillissement photochimique à 0,51 ; 0,65 et 0,75W/m<sup>2</sup> et 50°C dans l'air.

Comme précédemment révélé par la Figure V-23, la vitesse de chimicristallisation, tout comme la vitesse de formation des coupures de chaînes semble peu dépendante de l'intensité d'irradiation. Cette évolution était prévisible puisque la chimicristallisation est rendue possible par les coupures de chaînes.

Par ailleurs, pour un PE 100% cristallin, la masse moléculaire moyenne en poids devrait être égale à la masse moyenne en poids entre enchevêtrements ( $M_{w_e}$ ). Les valeurs de  $M_{w_e}$ , déduites des équations du Tableau V-4 et présentées au Tableau V-5, sont relativement proches de la valeur déterminée par Viebke *et al.* ( $M_{w_e} = 1,4 \text{ kg.mol}^{-1}$ ) [191] après dégradation de tuyaux en PE<sub>md</sub> non stabilisés soumis à un vieillissement thermique dans l'eau. Ainsi, les vitesses de chimicristallisation déterminées expérimentalement semblent être du bon ordre de grandeur.

Enfin, le taux de cristallinité se stabilisant à  $63 \pm 1\%$  (Figure V-26), les  $M_w$  se stabiliseraient à des valeurs plus élevées que  $M_{w_e}$ . Ces valeurs rapportées dans le Tableau V-5 concordent assez bien avec celles mesurées par spectroscopie IR (Figure V-24). Ainsi les mesures obtenues par DSC et spectroscopie IR semblent cohérentes.

Condition de vieillissement	$M_{w_e}$ pour $\chi_c = 100\%$ (kg.mol <sup>-1</sup> )	$M_w$ pour $\chi_c = 63\%$ (kg.mol <sup>-1</sup> )	$M_{w_{\min}}$ déterminée par spectroscopie infrarouge
à 0,51 W.m <sup>-2</sup> et 50°C dans l'air	0,54	4,87	6,30
à 0,65 W.m <sup>-2</sup> et 50°C dans l'air	1,43	7,60	11,06
à 0,75 W.m <sup>-2</sup> et 50°C dans l'air	1,56	8,61	10,91

Tableau V-5 : Prédiction des masses molaires pour des taux de cristallinité du PE de 63 et 100%.

### 3.3. Evolution de la structure cristalline

Nous avons vu précédemment que la chimicristallisation semblait être la principale cause d'augmentation du taux de cristallinité lors du vieillissement photochimique. Dans la suite de ce chapitre, nous avons souhaité étudier plus en détail les modifications induites par ce phénomène sur l'épaisseur des lamelles cristallines. Dans cette optique, nous avons représenté sur une même figure les variations d'enthalpie (Figure V-28) et leurs dérivées par rapport à la température (Figure V-29) obtenues par caractérisation DSC des échantillons prélevés au cours d'un vieillissement à  $0,51\text{W/m}^2$  et  $50^\circ\text{C}$  dans l'air à différents intervalles de temps d'exposition.

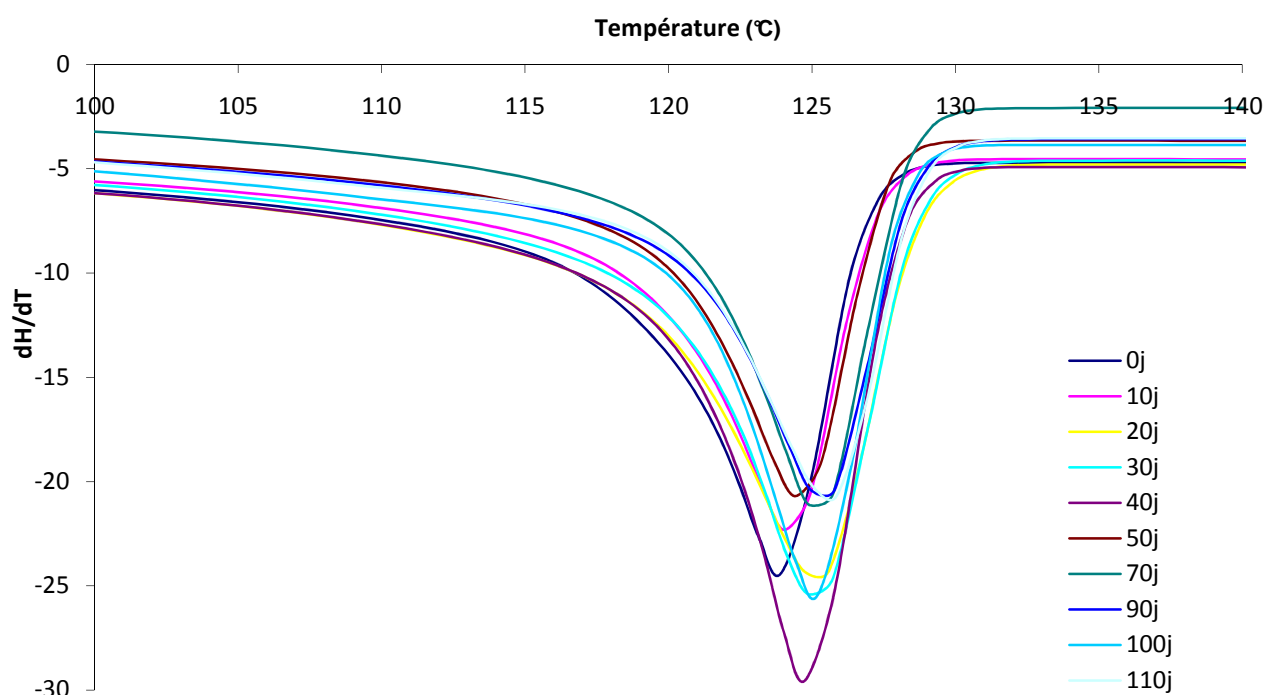


Figure V-28 : Evolution des variations d'enthalpie en fonction du temps d'exposition des films de PE63 à  $0,51\text{W/m}^2$  et  $50^\circ\text{C}$  dans l'air.

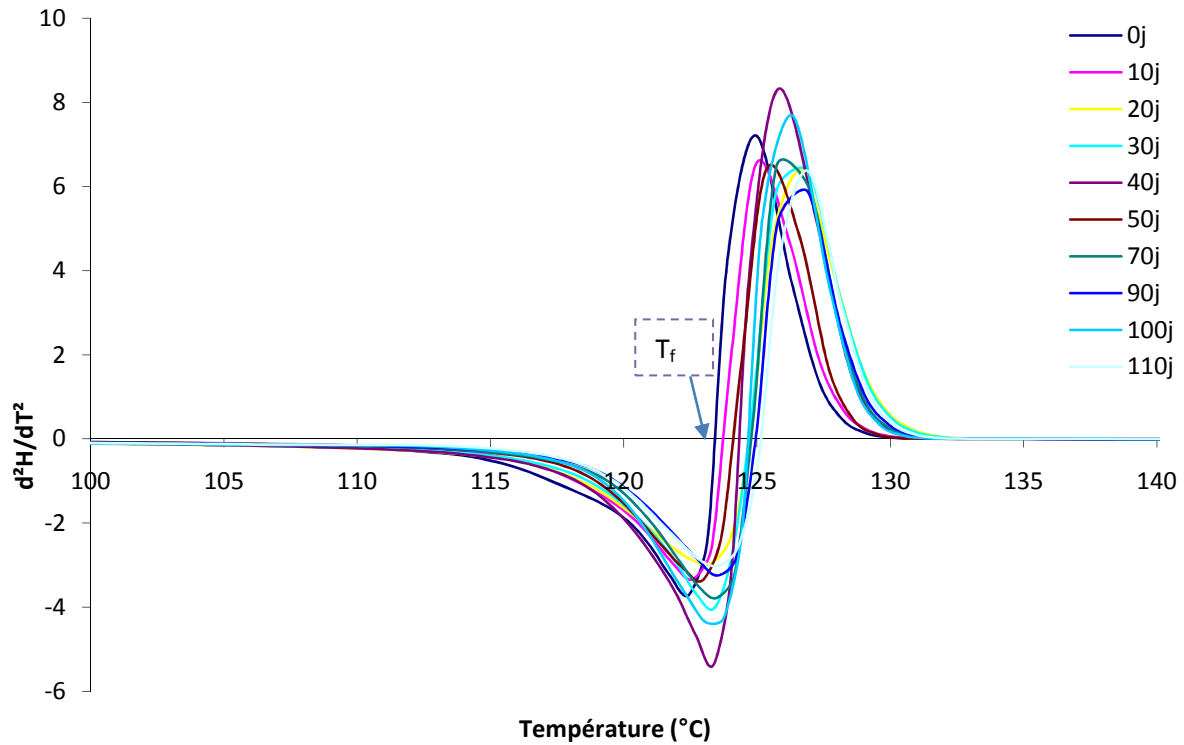


Figure V-29 : Evolution de la dérivée du flux de chaleur en fonction du temps d'exposition des films de PE63 à 0,51W/m<sup>2</sup> et 50°C dans l'air.

L'évolution des variations d'enthalpie et plus encore de leur dérivée (Figure V-29) font ressortir une augmentation de la température de fusion ( $T_f$ ) et l'absence d'épaule lié à la présence de fines lamelles cristallines. Ce second point confirme l'effet négligeable du recuit lors du vieillissement photochimique dans les conditions citées précédemment.

A partir de la loi de Gibbs-Thomson (Eq. V-7), les épaisseurs de lamelles cristallines peuvent être déduites des températures de fusion (Figure V-30).

$$l_c = \frac{2\sigma}{\rho_c \Delta H_{f0}} \frac{T_{f0}}{T_{f0} - T_f} \quad (\text{Eq. V-7})$$

où  $\sigma$  est l'énergie de surface,  $T_{f0}$  est la température de fusion à l'équilibre,  $T_f$  est la température de fusion déterminée à l'aide de la dérivée des thermogrammes DSC et  $\Delta H_{f0}$  est l'enthalpie de fusion du cristal.

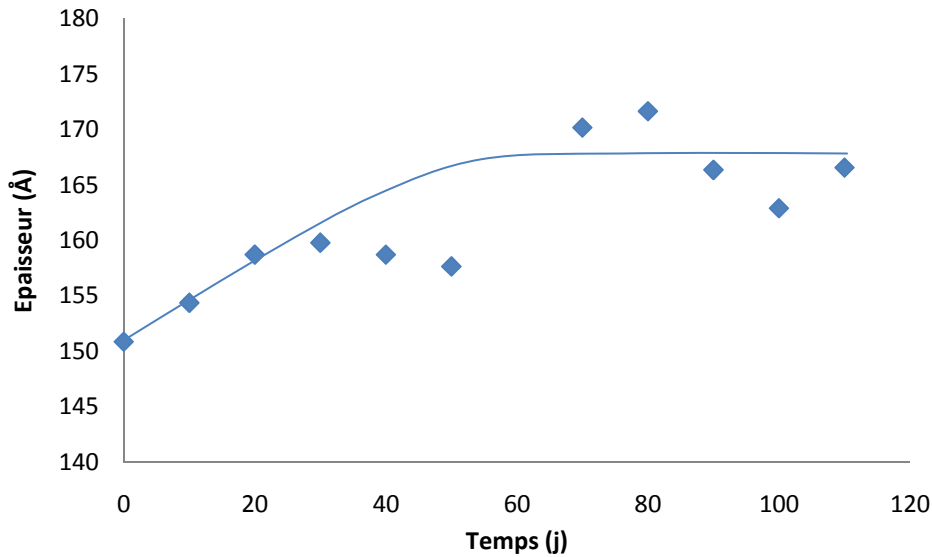


Figure V-30 : Evolution de l'épaisseur des lamelles cristallines en fonction de la durée d'exposition des films de PE63 à 0,51W/m<sup>2</sup> et 50°C dans l'air. Données calculées à partir de l'équation de Gibbs-Thomson et des thermogrammes DSC.

Malgré la dispersion des résultats expérimentaux, l'épaisseur des lamelles cristallines semble cesser d'augmenter après 70 jours d'exposition à 0,51W/m<sup>2</sup> et 50°C, soit au moment où le taux de cristallinité atteint sa valeur maximale.

Contrairement au vieillissement thermique, aucun épaulement relatif aux lamelles secondaires n'a été observé sur les thermogrammes DSC (Figure V-29). Ainsi l'espace interlamellaire peut s'écrire :

$$L_a = L_p - L_c \quad (\text{Eq. V-8})$$

Avec  $L_p$  la longue période déterminée par SAXS et  $L_c$  l'épaisseur des lamelles cristallines déterminée par DSC.

La soustraction de l'épaisseur des lamelles cristallines, évaluée par DSC, à la longue période, mesurée par SAXS, nous donne ainsi directement accès à l'espace interlamellaire  $L_a$ .

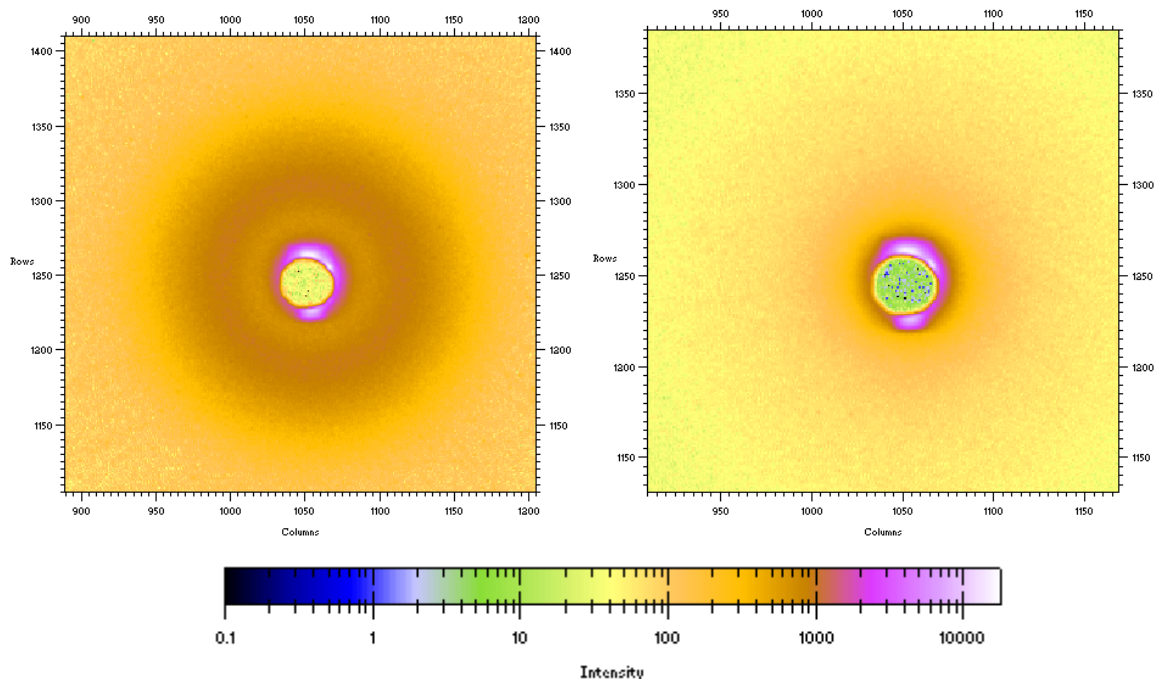


Figure V-31 : Figures de diffusion du PE63 initial et après 74 jours d'exposition en enceinte UV à  $0,51\text{W/m}^2$  et  $50^\circ\text{C}$  dans l'air. Données obtenues par analyses SAXS.

Comme le révèle la Figure V-31, pour des temps de vieillissement supérieur à 74 jours à  $0,51\text{W/m}^2$  et  $50^\circ\text{C}$  dans l'air, la figure de diffusion obtenue par SAXS ne révèle plus la présence d'anneaux. Ainsi, à ce stade, l'espace interlamellaire deviendrait négligeable face à l'épaisseur des lamelles cristallines.

Pour des temps de vieillissement inférieur à 74 jours, les spectres obtenus par SAXS indiquent une diminution de la longue période avec la durée d'exposition. Cette variation associée à celle du  $L_c$  déterminée par DSC met en évidence une diminution de l'espace interlamellaire (Figure V-32).

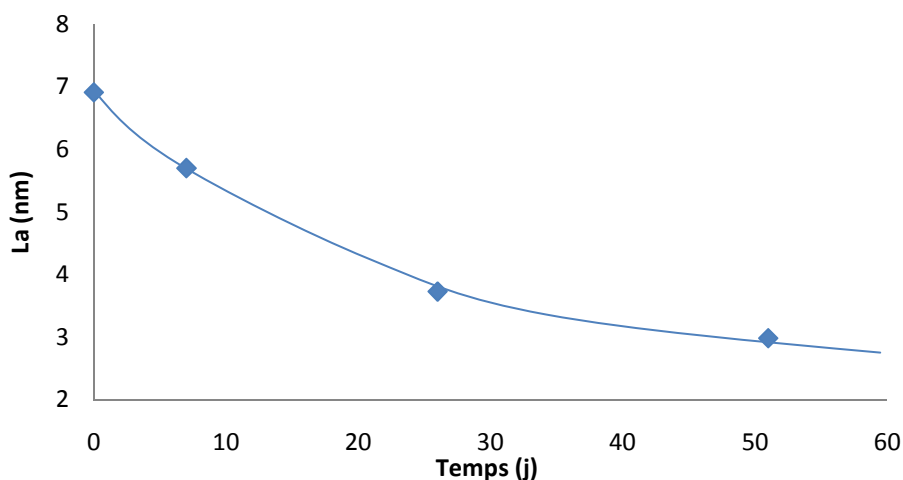


Figure V-32 : Evolution de l'espace interlamellaire au cours du vieillissement photochimique du PE63 pur à  $0,51\text{W/m}^2$  et  $50^\circ\text{C}$  dans l'air.

Malgré le peu de mesures effectués par SAXS l'évolution de l'espace interlamellaire semble décroître quasi-exponentiellement en fonction du temps d'exposition. En l'absence d'épaulement sur les thermogrammes DSC, ce confinement de la phase amorphe serait essentiellement lié à la chimicristallisation.

Il est important de noter que le début de chimicristallisation avait été déterminé pour des masses molaires ( $M_w$ ) de l'ordre de  $20 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  dans le cas du vieillissement thermique (Chapitre IV). Or, dans le cas du vieillissement photochimique, la chimicristallisation débiterait dès les premiers instants de vieillissement et les masses molaires associées seraient de l'ordre de  $70 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Figure V-24). Nous pouvons déduire de cet écart que la faible sensibilité du spectromètre IR ne permet pas de déterminer avec précision la concentration des espèces chimiques (aldéhydes, acides et vinyles) au courts temps de vieillissement. Des essais complémentaires en GPC semblerait pouvoir palier à ce problème.

Ainsi, nous avons constaté dans cette partie que le vieillissement photochimique pouvait engendrer une augmentation du taux de cristallinité. Cette augmentation serait principalement liée à l'épaississement des lamelles cristallines primaires par chimicristallisation. Cette épaississement causerait une diminution de l'espace interlamellaire aux courts de l'exposition. Dans la suite de ce chapitre, les résultats concernant l'influence de la température sur la vitesse de recuit et de l'intensité d'irradiation sur la vitesse de chimicristallisation ont été regroupés afin de définir une cartographie des mécanismes mis en jeu en fonction des conditions de vieillissement.

### **3.4. Cartographie Intensité – Température**

Afin de définir une cartographie des phénomènes responsable de l'augmentation du taux de cristallinité en fonction de la température et de l'intensité d'irradiation, nous avons fait appel aux résultats du chapitre IV relatifs à l'influence de la température sur la vitesse de recuit. Les variations de la vitesse de recuit en fonction de la température d'exposition sont rappelées sur la Figure V-33.

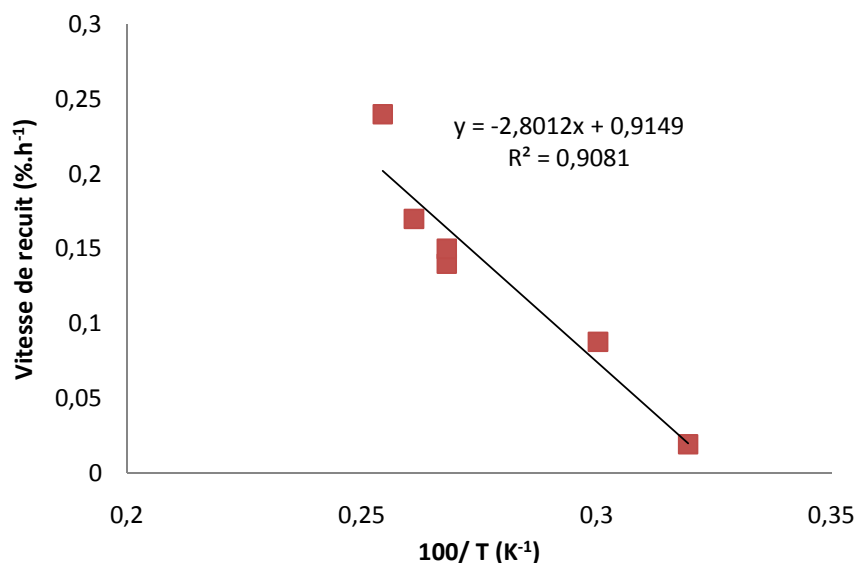


Figure V-33 : Influence de la température sur la vitesse de recuit sur des films de PE63 et PE80 soumis à des vieillissements thermiques à différentes températures. Données issues des thermogrammes DSC.

De plus, à partir des équations présentées dans le Tableau V-4, les vitesses de chimicristallisation ont pu être tracées en fonction de l'intensité d'irradiation. La droite obtenue, présentée sur la Figure V-34, montre une linéarité entre la vitesse de chimicristallisation et la racine carrée de l'intensité.

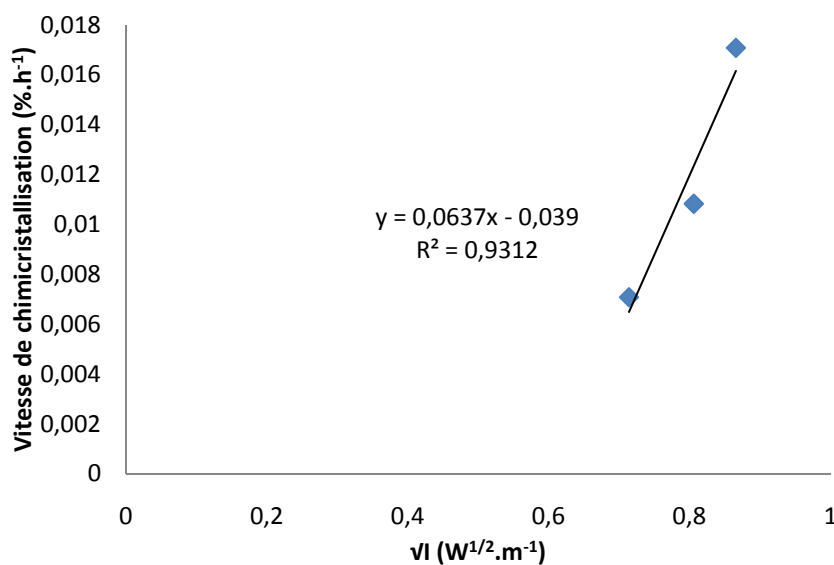


Figure V-34 : Influence de l'intensité d'irradiation sur la vitesse de chimicristallisation de films de PE63 et PE80. Données issues des thermogrammes DSC.



En supposant que cette linéarité reste vraie pour toutes intensités inférieures ou égales à  $0,75\text{W/m}^2$ , alors nous pouvons en déduire que la vitesse de chimicristallisation deviendrait quasiment nulle pour des intensités inférieures à  $0,37\text{W/m}^2$  et  $50^\circ\text{C}$  dans l'air. En procédant de même pour les vieillissements thermiques, nous déduisons une vitesse de recuit négligeable en dessous de  $30^\circ\text{C}$ .

A partir de ces données, nous pouvons déterminer dans l'espace température / intensité d'irradiation, les domaines favorables aux mécanismes de recuit et de chimicristallisation (Figure V-35).

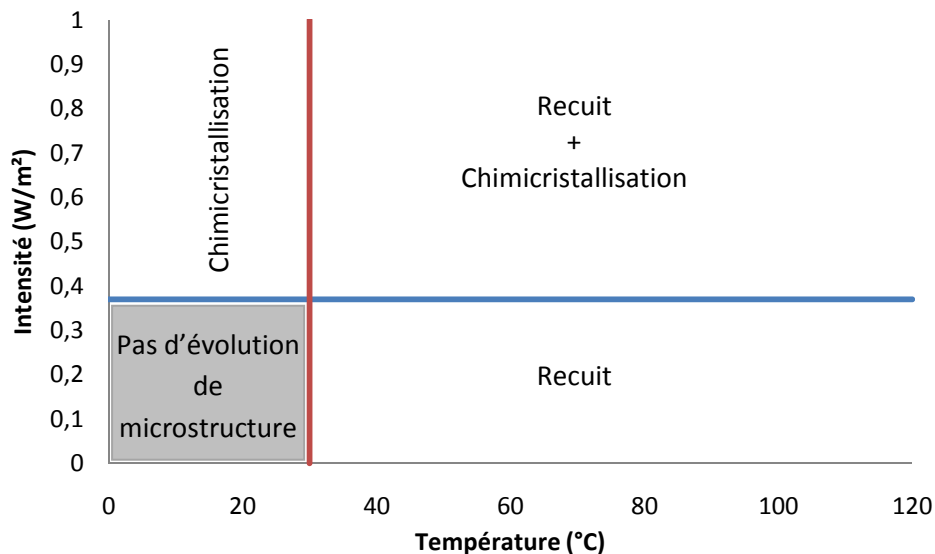


Figure V-35 : Carte Intensité – Température permettant de prévoir les mécanismes impliqués dans les variations du taux de cristallinité.

Notre étude ne portant que sur 5 températures de recuit ( $40, 60, 100, 110$  et  $120^\circ\text{C}$ ), et sur 3 intensités ( $0,51 ; 0,65$  et  $0,75\text{W/m}^2$  à  $50^\circ\text{C}$ ), il semble nécessaire d'effectuer des analyses complémentaires avec des températures comprises entre  $60$  et  $100^\circ\text{C}$  et des intensités inférieures à  $0,51\text{W/m}^2$  de manière à affiner cette cartographie.

#### 4. Effet du vieillissement photochimique sur les propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique

Pour terminer ce chapitre, nous nous intéresserons aux conséquences du vieillissement photochimique à l'échelle macroscopique. Pour cela, nous nous focaliserons sur les caractéristiques mécaniques et plus spécifiquement sur l'évolution des courbes contrainte / déformation afin d'apporter une explication à la fragilisation du polyéthylène. Toutefois, comme préalablement mentionnée, l'utilisation de différentes presses pour la préparation des films de PE pur a induit des disparités en termes de propriétés mécaniques initiales. Ainsi, dans la suite de ce chapitre, nous nous focaliserons exclusivement sur les évolutions des propriétés mécaniques du fait d'états initiaux différents.

#### 4.1. Allure des courbes contrainte / déformation

Au vue des essais de traction réalisés sur des films de PE63 après différentes périodes de vieillissement photochimique à  $0,51\text{W/m}^2$  et  $50^\circ\text{C}$  dans l'air, on peut noter les modifications suivantes sur les courbes contrainte / déformation (Figure V-36) :

- Entre 0 et 2 jours, l'allongement à la rupture augmente, puis diminue rapidement, pour des temps d'exposition plus longs.
- Et, à partir de 10 jours d'exposition, le plateau plastique disparaît totalement.

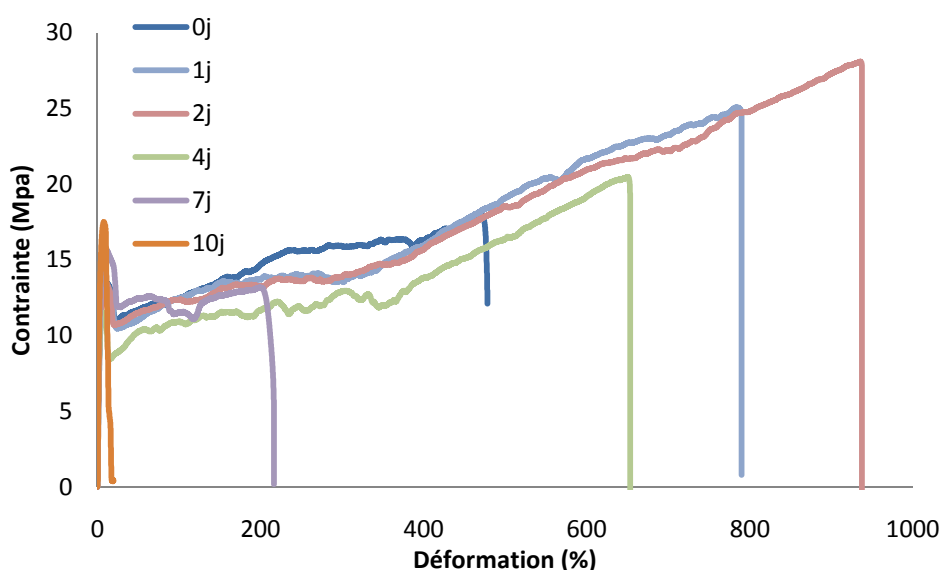


Figure V-36 : Evolution des courbes de traction uniaxiale de films de PE63 au cours du vieillissement à  $0,51\text{W/m}^2$  et  $50^\circ\text{C}$  dans l'air.

Malgré les fortes incertitudes inhérentes aux essais de traction uniaxiale, nous avons représenté sur la Figure V-37, l'évolution de l'allongement à la rupture pour les trois intensités d'irradiation étudiées.

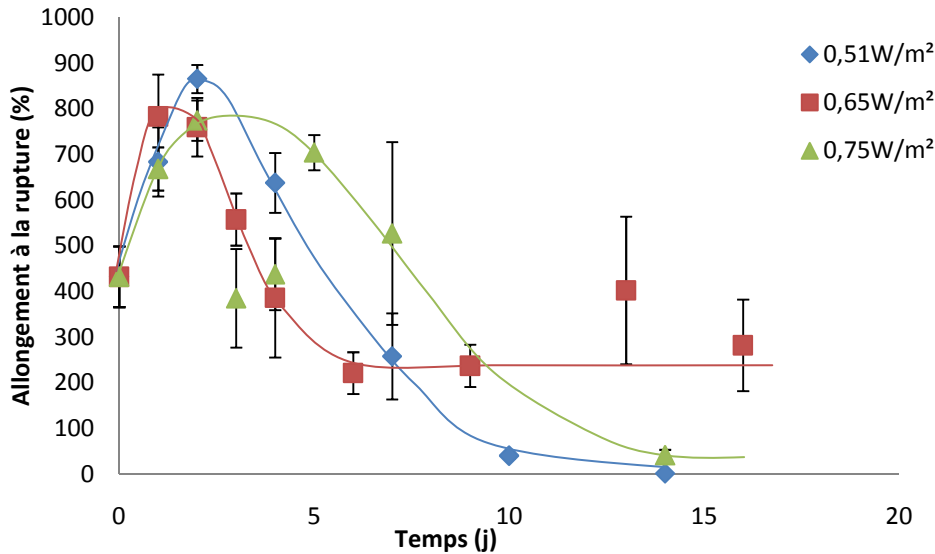


Figure V-37 : Evolution de l'allongement à la rupture de films de PE63 au cours du vieillissement à 0,51W/m<sup>2</sup>, 0,65W/m<sup>2</sup> et 0,75W/m<sup>2</sup> à 50°C dans l'air.

Pour les trois intensités considérées, nous constatons, dans un premier temps une augmentation de l'allongement à la rupture, qui indiquerait une prédominance de l'effet des ramifications sur celui des coupures de chaînes. Nous avons vu précédemment que cette prédominance reste vérifiée au cours des 10 à 20 premiers jours de vieillissement pour les trois intensités d'irradiation étudiées (Figure V-24). Or ici, la fragilisation débute pour des temps d'exposition de l'ordre de 1 à 3 jours. Ainsi, la fragilisation du PE se produirait même si l'effet des ramifications prédomine encore sur celui des coupures de chaînes. Les coupures de chaînes ne seraient donc pas les seules responsables de la fragilisation du PE.

#### 4.2. Origine de la fragilisation

Après avoir décrit les effets induits par un vieillissement photochimique sur les propriétés mécaniques du polyéthylène, nous tenterons d'explicitier l'origine de la fragilisation observée. Pour cela, rappelons les aux principales hypothèses de fragilisation des polymères linéaires citées dans la littérature, à savoir :

- Hypothèse 1 : La fragilisation interviendrait lorsque le réseau d'enchevêtrement est sévèrement endommagé. Ainsi pour des masses moléculaires moyennes en poids inférieures à un seuil critique,  $M_{wc} = 70 \pm 30 \text{ kg.mol}^{-1}$ , le polyéthylène passerait brusquement d'un comportement mécanique ductile à fragile [142].
- Hypothèse 2 : La fragilisation dépendrait directement de l'espace interlamellaire. Ainsi dès que cet espace deviendrait inférieur à 6-7 nm, le polyéthylène adopterait un comportement mécanique fragile [143].

Afin d'identifier les paramètres variant dans les premiers temps de vieillissement et pouvant être à l'origine de la fragilisation, nous avons résumé, les évolutions observées aux échelles macromoléculaire et microstructurale après diminution de 50% de l'allongement à la rupture. A ce stade, nous observons :

- Une évolution du taux de cristallinité, mesuré par DSC, compris entre 3 et 5%,
- Une concentration en coupures de chaînes, déterminée par spectroscopie IR, au moins égale à  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ,
- Une masse moléculaire moyenne en poids, mesurée par rhéologie à l'état fondu, comprise entre 105 et  $132 \text{ kg.mol}^{-1}$ .

Nous remarquons d'ores et déjà que les masses moléculaires moyennes en poids, mesurées par rhéologie à l'état fondu et, correspondant à une diminution de 50% de l'allongement à la rupture ne satisfont pas les conditions de l'hypothèse 1. Au contraire les masses molaires mesurées seraient mêmes supérieures à la masse molaire initiales. Ainsi le critère défini à  $70 \text{ kg.mol}^{-1}$  pour la masse critique amenant à une fragilisation ne conviendrait pas aux polymères ramifiés. Cependant, même si les coupures de chaînes apparaissent en faible concentration, leur rôle dans la fragilisation ne peut pas être négligé.

Ainsi, la fragilisation pourrait être expliquée, à première vue, par le couplage de deux phénomènes :

- L'évolution du taux de cristallinité, à priori limité, mais qui peut néanmoins induire à une diminution de l'espace lamellaire et donc à un confinement de la phase amorphe,
- Et les coupures de chaînes, en quantité vraisemblablement sous estimée par l'analyse IR, détruisant le réseau d'enchevêtrement de la phase amorphe.

Afin de déterminer la valeur de l'espace interlamellaire à partir duquel le polyéthylène adopte un comportement mécanique fragile, l'allongement à la rupture a été tracé en fonction de l'espace interlamellaire. A titre d'illustration, les résultats obtenus à la suite du vieillissement à  $0,51 \text{ W/m}^2$  et  $50^\circ\text{C}$  dans l'air est représenté sur la Figure V-38. Dans ce cas, la fragilisation interviendrait pour un  $L_a$  critique de l'ordre de 6-7 nm. Cette valeur apparaît cohérente avec la valeur déterminée dans le cas du vieillissement thermique et celle préalablement mentionnée par Kennedy et al.[143].

## Vieillessement photochimique du polyéthylène pur

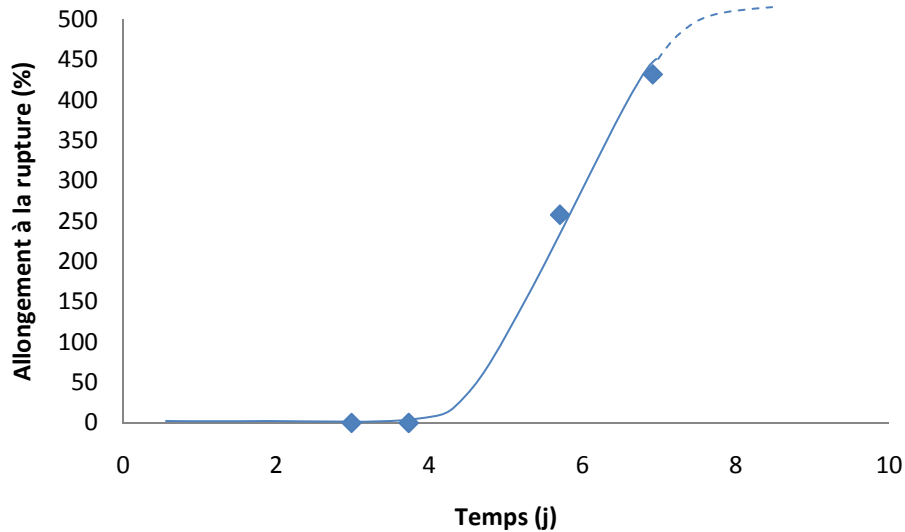


Figure V-38 : Déformation à la rupture en fonction de l'épaisseur de phase amorphe du PE63 au cours d'une exposition à 0,51W/m<sup>2</sup> et 50°C.

Ainsi, en se basant sur les résultats obtenus à 0,51W/m<sup>2</sup> et 50°C dans l'air, la fragilisation semblerait intervenir lorsque l'espace interlamellaire atteint une valeur critique de l'ordre de 5–6 nm et une concentration en coupures de chaînes au moins supérieure à 0,01 mol.L<sup>-1</sup>.

A ce stade, nous pouvons nous interroger sur une possible corrélation entre ces deux paramètres critique. En effet, nous avons remarqué précédemment que l'augmentation du taux de cristallinité pouvait être le résultat de la chimicristallisation pour les vieillissements à 0,51 ; 0,65 et 0,75W/m<sup>2</sup> et 50°C dans l'air. Ainsi, la diminution de l'espace interlamellaire serait elle aussi reliée à la concentration en coupures de chaînes ? Selon Fayolle [142] ces deux paramètres seraient liés par la relation suivante :

$$L_a = L_{a0} + \alpha \left( \frac{M_{w0}}{1 + \frac{s}{2}} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. V-9})$$

$L_{a0}$  et  $\alpha$  étant des paramètres caractérisant le polymère après recuit et  $s$  étant le nombre de coupures de chaînes [142].

Ainsi, dans l'hypothèse où l'augmentation du taux de cristallinité observée par DSC est causée par la chimicristallisation, les coupures de chaînes seraient responsables du confinement de la phase amorphe qui au-delà de 6 nm entraînerait la fragilisation du PE.

A l'issue de cette partie, nous avons observé au cours du vieillissement photochimique, une augmentation de l'allongement à la rupture aux temps courts, puis une brusque fragilisation pour des temps d'exposition plus longs. Le renforcement observé pourrait être attribué à l'effet des ramifications et la fragilisation résulterait des coupures de chaînes qui, en libérant des macrosegments permettraient l'augmentation du taux de cristallinité par chimicristallisation et ainsi le confinement de la phase amorphe. Les résultats obtenus nous amène à définir un espace interlamellaire critique de l'ordre de 5-6 nm pour une concentration critique en coupures de chaînes au moins égale à  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  au moment de la fragilisation.

## 5. Bilan du Chapitre V

Dans ce chapitre, nous avons pu constater que l'exposition en enceinte UV de films de polyéthylène pur entraînait un vieillissement en deux temps. Au cours des premiers jours d'exposition, la faible accumulation des hydroperoxydes laisse penser que l'amorçage de l'oxydation se produirait par décomposition unimoléculaire. De plus, dans le même temps, la présence de vinyles attesterait d'un autre mode d'amorçage par photolyse des cétones selon Norrish II. Pour des temps d'exposition plus longs, une auto-accélération de l'oxydation est observée. Cette accélération s'accompagne de l'augmentation de la vitesse de formation des produits d'oxydation tels que les acides, les cétones, les esters, les aldéhydes ou les hydroperoxydes et s'expliquerait par une transition de la photolyse des cétones de Norrish II vers Norrish I. A la différence de Norrish II, la photolyse selon Norrish I serait responsable de la formation de radicaux pouvant entraîner une accélération de l'oxydation.

A l'échelle macromoléculaire, les observations faites par rhéologie à l'état fondu révèlent une diminution de la viscosité aux fortes fréquences ( $f > 1 \text{ rad.s}^{-1}$ ) et une disparition du plateau newtonien aux faibles fréquences de sollicitation ( $f < 0,1 \text{ rad.s}^{-1}$ ). Ces phénomènes peuvent être attribués à la compétition entre les coupures de chaînes et les ramifications. Nous avons pu découpler les coupures de chaînes et les ramifications en utilisant deux techniques complémentaires : la spectroscopie IR et la rhéologie à l'état fondu. Dès les premiers instants de vieillissement, la masse moléculaire moyenne en poids augmenterait sous l'effet de ramifications. Toutefois, pour des temps d'exposition plus longs, la prédominance des coupures de chaînes serait à l'origine de la brusque diminution de la masse molaire.

A l'échelle microstructurale, l'influence de la mise en œuvre peut conduire à des disparités en termes de taux de cristallinité. Ainsi en se focalisant sur les évolutions et non sur l'état initial des films, au cours du vieillissement photochimique, une augmentation de la cristallinité semble débiter sans temps d'induction et se poursuivre jusqu'à une valeur critique proche de 63%. Les coupures de chaînes semblent être les principales responsables de l'augmentation du taux de cristallinité par chimicristallisation. Le recuit pourrait contribuer également à cette augmentation, toutefois son rôle resterait secondaire. De plus, la chimicristallisation induirait un épaissement des lamelles cristallines et de surcroît une diminution de l'espace interlamellaire.

Enfin à l'échelle macroscopique, les tests de traction uniaxiale ont permis de mettre en évidence une augmentation de l'allongement à la rupture au cours des 2 – 3 premiers jours d'exposition aux UV puis une diminution brutale de ce paramètre pour des durées de vieillissement plus longues. Le renforcement initial résulterait de l'effet des ramifications et la fragilisation serait ensuite causée par les coupures de chaînes et le confinement de la phase amorphe. Toutefois, l'augmentation du taux de cristallinité et donc le confinement de la phase amorphe résulterait principalement de la chimicristallisation. Ainsi, les coupures de chaînes seraient indirectement responsables de la diminution de l'espace interlamellaire. La fragilisation, apparaissant au moment où l'espace interlamellaire atteint des valeurs de l'ordre de 5-6 nm, pourrait ainsi être simplement reliée à une concentration critique en coupures de chaînes au moins égale à  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .

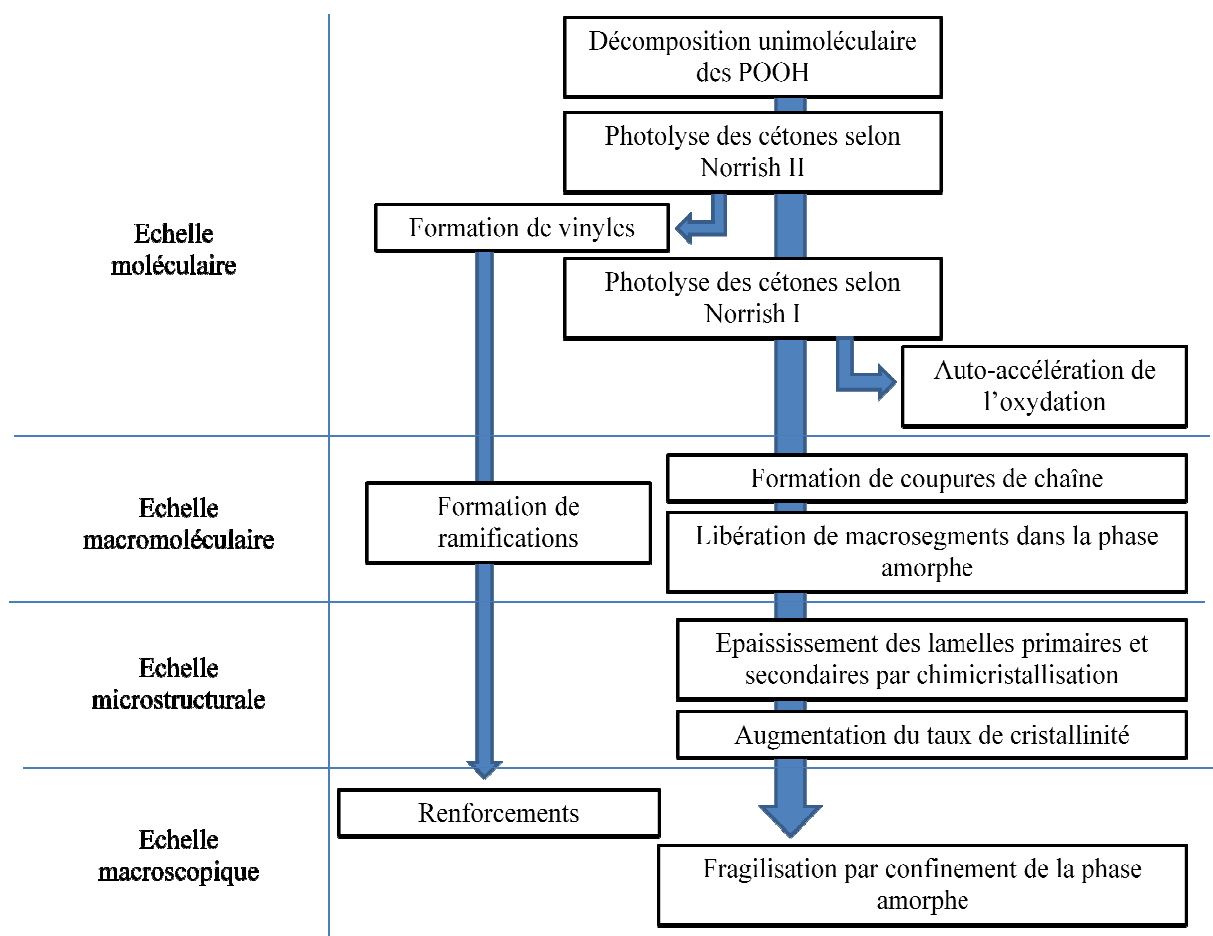


Figure 39 : Schéma récapitulatif des variations observées par l'analyse multi-échelle du vieillissement photochimique du PE pur.

# CHAPITRE VI : VIEILLISSEMENT NATUREL DE GAINES EN POLYETHYLENE UTILISEES POUR LES PONTS A HAUBANS

---

Le but de ce chapitre est d'identifier les mécanismes du vieillissement naturel générant à long terme des variations de propriétés d'usage des gaines de PEhd utilisées notamment pour les ponts à haubans. Comme explicité précédemment, dans l'introduction générale, deux types de gaines peuvent se présenter sur les ponts à haubans : des gaines internes, directement au contact des torons en acier et ayant pour rôle principal de protéger l'acier de la corrosion et des gaines externes, englobant l'ensemble des torons et dont les fonctions sont d'assurer un renforcement de la protection contre la corrosion mais aussi d'apporter de l'esthétisme aux ouvrages lorsqu'elles sont, par exemple, colorées. Toutefois, l'utilisation des gaines externes restent relativement récente. Ainsi, la protection des câbles précontraints des premiers ponts à haubans (datant de plus de vingt ans) se trouve essentiellement assurée par des gaines fines (2 mm environ) en PE directement en contact avec les torons. Pour notre étude nous avons eu l'opportunité de nous procurer des tronçons de ce type de gaines ayant vieillis en milieu tempéré pendant 20 ans sur la partie supérieure de l'ouvrage et au niveau du tablier. De plus, des gaines de précontrainte extérieure (de l'ordre de 7 mm d'épaisseur) mise en service il y a une quinzaine d'années ont été prélevées pour compléter notre étude. Une analyse multi-échelle a été effectuée sur ces deux types de gaines afin d'identifier l'état d'avancement de la dégradation. Puis, en se référant aux propriétés d'usage de gaines industrielles en PEhd non vieilles et aux interprétations données dans les chapitres précédents, nous avons tenté d'explicité les mécanismes du vieillissement naturel de ces gaines.

## **1. Etude de cas des gaines de faibles épaisseurs directement en contact avec les torons.**

### **1.1. Localisation des gaines sur ouvrage et conditions de vieillissement**

Avant de diagnostiquer l'état d'avancement de la dégradation des gaines vieilles sur site, nous avons jugé utile d'introduire brièvement ce chapitre en précisant la localisation des échantillons prélevés sur ouvrage et leurs conditions de vieillissement sur site.

Concernant les gaines fines directement en contact des torons, une partie des échantillons est issue de la partie supérieure des haubans (Figure VI-1) alors que l'autre partie a été prélevée à la base des haubans au niveau du tablier. Nous nommerons respectivement « gaines supérieures » et « gaines inférieures » ces deux types de gaines.



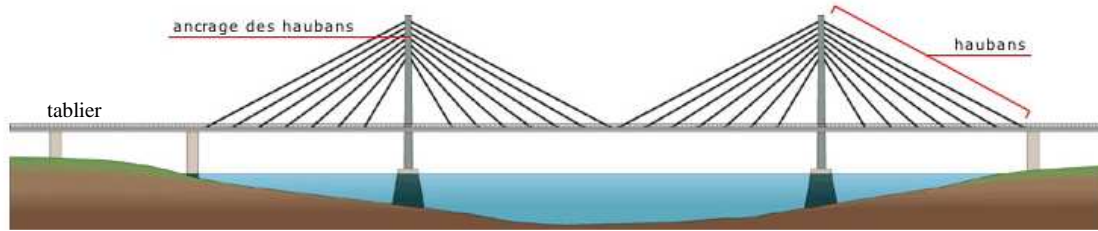


Figure VI-1 : schéma représentant un pont à haubans [192].

Les gaines supérieures ont été soumises pendant 20 ans aux conditions climatiques d'un climat tempéré, soit, à une exposition quotidienne au rayonnement solaire, aux variations saisonnières de température, aux lessivages par l'eau de pluie...

Quant aux gaines inférieures, elles ont été conservées dans un caisson de protection à l'ombre du rayonnement solaire. Ces caissons n'étant pas totalement hermétiques, une infiltration de l'eau pluie ainsi qu'une macération des gaines est à prévoir en plus des variations saisonnières de la température dans les conditions de vieillissement.

## 1.2. Effet du vieillissement naturel sur la composition chimique des gaines

Au cours de cette première partie, nous nous sommes intéressés à la composition chimique des gaines de PE. Dans ce but, la quantité résiduelle en antioxydants a été déterminée par calorimétrie différentielle à balayage et les fonctions chimiques ont été identifiées par spectroscopie IR.

### 1.2.1. Pertes des antioxydants

Afin de déterminer le profil de concentration en antioxydant des deux types de gaines (gaines supérieures et inférieures), des « tranches élémentaires » ont été prélevées sur toute l'épaisseur de l'échantillon avant d'être analysées par DSC. En faisant l'hypothèse que la contribution des phosphites et du noir de carbone est négligeable, les TIO recueillis par cette technique ont ensuite été transcrits en concentration équivalente en Irganox 1010. Les profils de concentration en Irganox 1010 ainsi obtenus sont présentés sur la Figure VI-2.

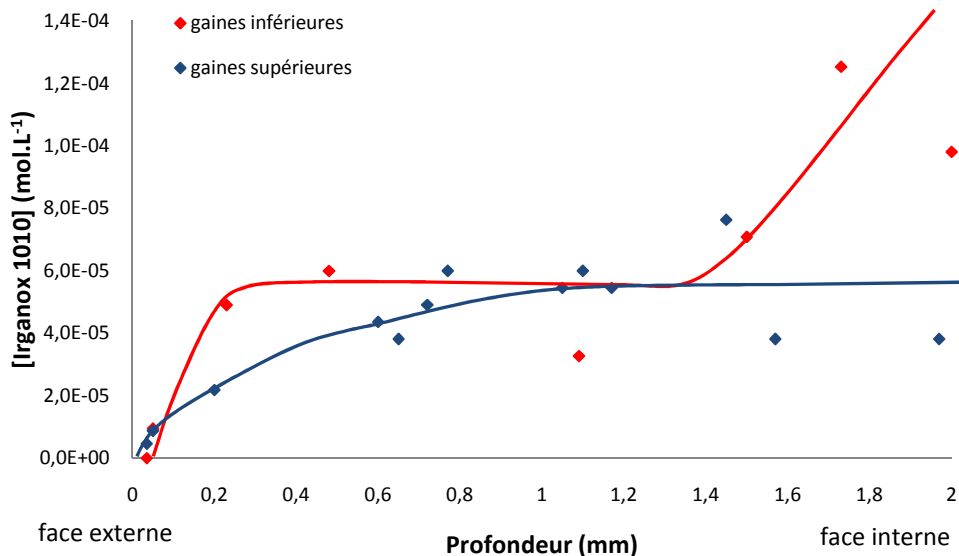


Figure VI-2 : Profil de concentration en Irganox 1010 de gaines internes de pont à haubans exposées au vieillissement naturel pendant un quart de siècle. Données issues des mesures de TIO par DSC.

D'après l'analyse par DSC, les TIO mesurés à 190°C sous oxygène sont compris entre 0 et 25 minutes, ce qui d'après les droites de calibrations établies dans le chapitre III correspondraient à des concentrations résiduelles en Irganox 1010 comprises entre 0 et  $1,25.10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> (Figure VI-2). Ces valeurs apparaissent très inférieures aux concentrations mesurées sur des gaines neuves actuellement produites :  $[1010]_0 = 9,53.10^{-4} \pm 1,36.10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> et les TIO mesurés sont largement inférieures aux 20 min à 200°C préconisées par la norme XP A 35-037-1 relative aux torons en acier à haute résistance protégés gainés (soit 63 min à 190°C selon nos droites d'étalonnage). Ainsi, ces résultats indiquent soit une perte importante des antioxydants sur toute l'épaisseur de la gaine au cours du vieillissement sur site, soit une quantité en antioxydants initialement trop faible.

Les interprétations suivantes seront faites en supposant qu'initialement la quantité d'antioxydants introduits dans les gaines fines était du même ordre de grandeur que celle mesurée sur les gaines neuves. L'étude plus en détail du profil de concentration en antioxydants permet de préciser les points suivants :

- En profondeur (supérieure à 0,7 mm), la valeur de la concentration résiduelle en antioxydant semble relativement constante ( $[1010] \approx 6.10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>). Ce profil plat est caractéristique d'une cinétique de perte contrôlée par l'évaporation. Ainsi la diffusion des antioxydants du cœur de la gaine vers la surface interne serait plus rapide que les phénomènes d'évaporation en surface

- Au contraire, au niveau de la surface externe ( $0 < \text{profondeur} < 0,7 \text{ mm}$ ), plus on se rapproche de la surface externe, plus la valeur de la concentration en antioxydant résiduelle se rapproche d'une valeur nulle (Figure VI-2). Ainsi, un autre phénomène semblerait se produire en plus de l'évaporation et de l'extraction par l'eau. Ce phénomène pourrait être relié à la thermo-oxydation pour les gaines inférieures et à la combinaison de phénomènes thermo- et photo-oxydatifs pour les gaines supérieures.

Dans le cas des gaines fines (de l'ordre de 2 mm d'épaisseur), les phénomènes de diffusion apparaîtraient plus rapides que ceux liés à l'évaporation ou à l'extraction dans l'eau. Ainsi :

$$\Phi = \frac{t_D}{t_{ev/ext}} = \frac{\beta L^2}{D} < 1 \quad (\text{Eq. VI-1})$$

avec  $t_D$  le temps nécessaire à la diffusion des antioxydants,

$t_{ev/ext}$  le temps relatif à l'évaporation ou l'extraction par l'eau des antioxydants,

$\beta$  le coefficient d'évaporation ou d'extraction dans l'eau,

$L$  l'épaisseur de l'échantillon (2 mm environ),

et  $D$  le coefficient de diffusion.

En se référant au coefficient de diffusion de l'Irganox 1010 à 25°C dans le PEbd ( $D = 5,6 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) donné par Moisan [42], nous pouvons estimer pour les gaines fines un coefficient d'évaporation ou d'extraction dans l'eau inférieur à  $1,4 \text{ s}^{-1}$  à 25°C.

Après avoir identifié les principaux mécanismes de perte en antioxydants et quantifier les concentrations résiduelles en antioxydants sur des gaines fines directement en contact des torons, nous poursuivrons l'étude de ces matériaux à l'échelle moléculaire par une analyse IR.

### 1.2.2. Oxydation du polyéthylène

L'analyse IR des gaines inférieure et supérieure vise à identifier la présence éventuelle de produits d'oxydation.

Dans le cas des gaines supérieures, les spectres IR obtenus en mode ATR présentent des bandes d'absorption à 1712 et 908  $\text{cm}^{-1}$ . Comme précédemment établi dans le chapitre V, ces bandes d'absorption, pouvant être attribuées respectivement aux carbonyles et aux vinyloxydes, indiqueraient un début de photo-oxydation sur ce type de gaine. Au contraire, les spectres IR des gaines inférieures, conservées dans les caissons du tablier, ne présentent pas de bandes relatives aux produits d'oxydation. Seules deux bandes d'absorption à 875  $\text{cm}^{-1}$  et 1417  $\text{cm}^{-1}$  apparaissent sans que nous soyons en mesure de les identifier clairement. Ces dernières pourraient être attribuées à des espèces du milieu environnant ou issues de la pollution ayant éventuellement contaminé les caissons.

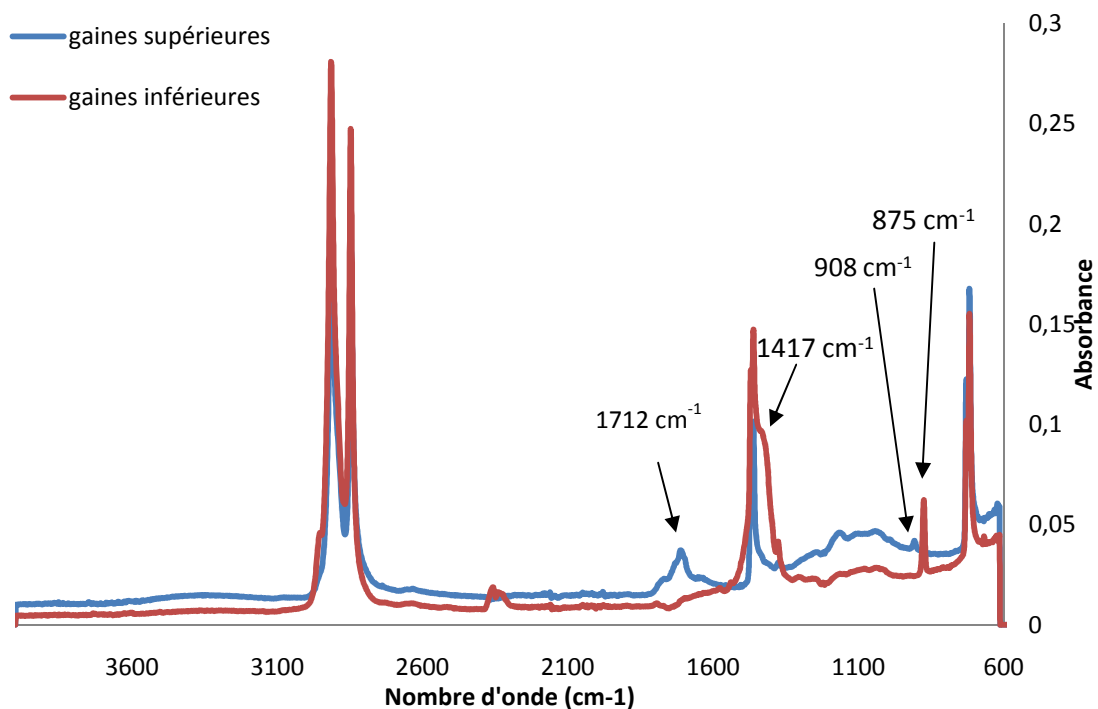


Figure VI-3 : Spectres IRTF-ATR de la surface externe des gaines supérieures et inférieures exposées sur site pendant 20 ans.

Après avoir identifié un éventuel début de photo-oxydation, nous avons cherché à connaître la profondeur de la couche oxydée. Pour cela, des sections de gaines supérieures ont été analysées par cartographie IR, en mode ATR. A titre d'illustration, les profils d'absorbance des vinyles et carbonyles sont présentés sur la Figure VI-4.

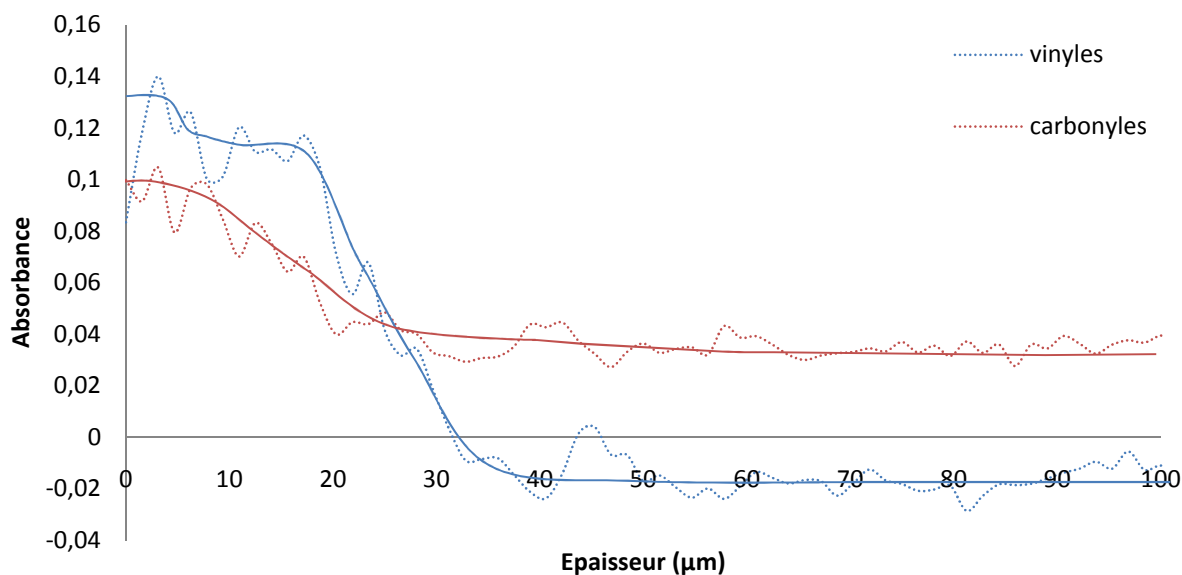


Figure VI-4 : Profils en absorbance des espèces vinyles et carbonyles sur la section des gaines internes exposées aux conditions environnementales pendant un quart de siècle. Données obtenues par cartographie IR.

En se focalisant sur le profil des vinyles, une épaisseur de l'ordre de 40 $\mu$ m peut être estimée pour la couche photo-oxydée. Afin de confirmer ce résultat, des films de PE de différentes épaisseurs (obtenus par pressage d'échantillons des gaines inférieures), chargés en noir de carbone (teneur massique de 0,9% déterminée par ATG), ont été analysés par spectroscopie UV. Cette analyse vise à déterminer la profondeur de pénétration des UV.

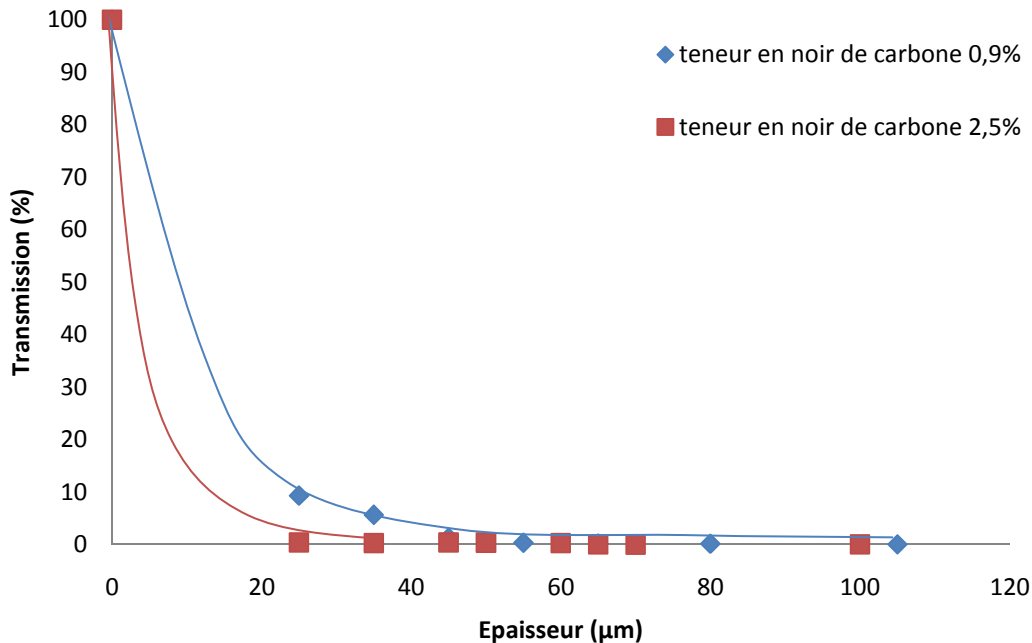


Figure VI-5 : Pourcentage d'intensité UV transmise en fonction de l'épaisseur de films en PE contenant du noir de carbone à 0,9 et 2,5% en masse. Données obtenues par spectroscopie UV.

D'après les résultats de la Figure VI-5, dans le cas des gaines supérieures, comportant une teneur en noir de carbone de 0,9% en masse, la profondeur maximale de pénétration des UV serait d'environ 50 $\mu$ m. Cette valeur apparaît cohérente avec l'épaisseur de couche photo-oxydée déterminée précédemment par cartographie IR et permet de confirmer la possible formation des vinyles par photolyse selon Norrish II des cétones en surface.

En se basant sur les normes NF-EN 12201-1 « Systèmes de canalisations en plastique pour l'alimentation en eau – polyéthylène » et XP A 35-037-1 « Torons en acier à haute résistance protégés gainés », le taux de noir de carbone exigé pour ces gaines avant vieillissement est de  $2,3 \pm 0,3\%$ . Ainsi, la teneur en noir de carbone des gaines inférieures et supérieures, égale à 0,9% en masse, apparaît insuffisante.

Afin de vérifier l'influence de la teneur massique en noir de carbone sur la profondeur de pénétration des UV, nous avons reproduit cette même caractérisation sur des films comportant 2,5% en masse de noir de carbone (issus du pressage d'échantillons de canalisations d'eau en PE neuves). En comparant les profils UV obtenus pour les deux teneurs en noir de carbone, il apparaît qu'une augmentation de la quantité de noir diminue la profondeur de pénétration des UV. Ainsi, pour des PE chargés à 2,5% en masse de noir de carbone (conforme aux normes précédemment mentionnées), la pénétration des UV n'excéderait pas 25  $\mu\text{m}$ .

Après avoir étudié la composition chimique des gaines de PE et identifié un éventuel début de photo-oxydation, la suite du chapitre sera consacrée aux variations de propriétés induites par l'oxydation à l'échelle macromoléculaire.

### 1.3. Conséquences du vieillissement naturel à l'échelle macromoléculaire

A l'échelle macromoléculaire, des analyses par GPC et par rhéologie à l'état fondu ont été effectuées sur des échantillons prélevés à la surface des gaines inférieures et supérieures dans le but de quantifier les éventuelles coupures de chaînes accompagnant la photo-oxydation. A titre d'illustration, les rhéogrammes de ces échantillons sont présentés sur la Figure VI-6. Nous pouvons constater ici que la rhéologie est peu adaptée aux échantillons présentant du noir de carbone. En effet, dans le cas des gaines inférieures n'ayant à priori pas été oxydées, ces charges ont un effet de renfort aux faibles fréquences de sollicitation ( $f < 1 \text{ rad.s}^{-1}$ ) et ainsi ne permettent pas de visualiser clairement de plateau newtonien. La présence de ramifications, identifiées dans le chapitre V, pourrait aussi contribuer à la disparition de ce plateau newtonien.

En se positionnant à une fréquence de  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ , fréquence correspondant au point d'inflexion des courbes, une différence de viscosité ( $\Delta\eta$ ) peut toutefois être mesurée entre les deux types de gaines. Cet écart peut ensuite être transcrit en variation de masse molaire en utilisant la loi de Bueche (Eq. VI-2). Ainsi, une différence de l'ordre de 3% peut être estimée entre la masse molaire des gaines inférieures et supérieures. En supposant, qu'initialement la masse molaire des deux types de gaines était identique, cette différence de 3% pourrait être attribuée aux coupures de chaînes se produisant en surface de la gaine supérieure. Ces coupures de chaînes seraient le résultat de réactions photo-oxydatives telles que la photolyse des hydroperoxydes, la réaction selon Norrish I, la coupure  $\beta$  des radicaux alkoxydes...

$$\frac{\Delta M_w}{M_w} = \frac{1}{3,4} \frac{\Delta\eta}{\eta} \quad (\text{Eq. VI-2})$$

Avec  $\eta$ , la viscosité mesurée au plateau newtonien (Pa.s),

Et  $M_w$ , la masse moléculaire moyenne en poids ( $\text{kg.mol}^{-1}$ ).

Cette diminution pouvant paraître peu significative, des analyses complémentaires par GPC ont été effectuées afin de confirmer ce résultat.

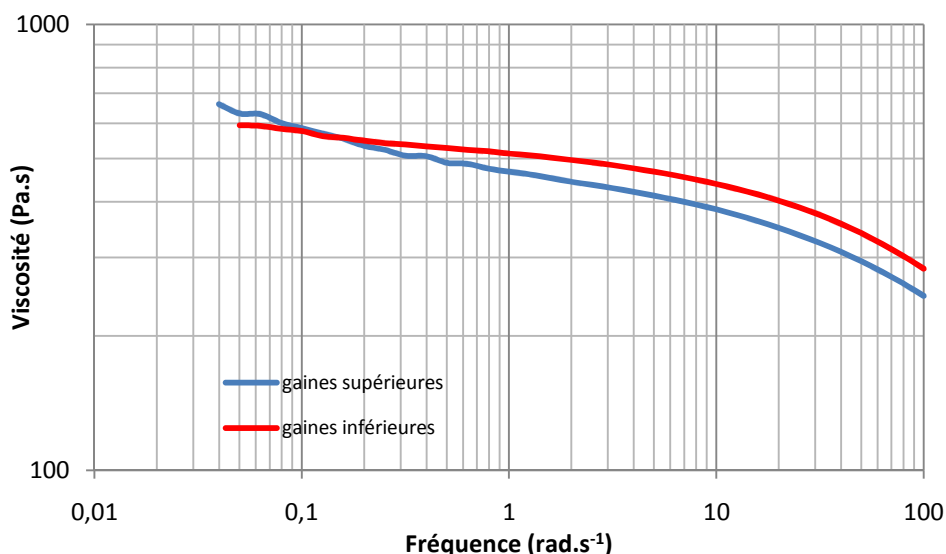


Figure VI-6 : Rhéogramme obtenu, entre 100 et 0,01 rad.s<sup>-1</sup> à 160°C sous azote, de la surface des gaines inférieures et supérieures exposées 20 ans sur site.

L'analyse par GPC, à 135°C dans du 1,2,4 trichlorobenzène, a permis d'estimer une masse moléculaire moyenne en poids de l'ordre de 146 kg.mol<sup>-1</sup> dans le cas des gaines entreposées à l'ombre dans les caissons et de 130 kg.mol<sup>-1</sup> pour celles exposées aux rayonnements solaires. Ainsi, en supposant de nouveau que la masse molaire initiale des deux types de gaine identique, la différence mesurée serait reliée aux coupures de chaînes provoquées par la photo-oxydation. Ces dernières seraient responsables d'une baisse en surface de l'ordre de 10% de la masse moléculaire moyenne en poids.

De plus, les deux techniques de caractérisation indiquent une différence de la masse moléculaire moyenne en poids entre la surface des gaines supérieures et celle des gaines inférieures. Cette différence, de l'ordre de 3 à 10%, pourrait provenir des coupures de chaînes causée par la photo-oxydation de la surface des gaines exposées aux rayonnements solaires. Toutefois, il est à noter que cette diminution peut être minimisée par l'effet éventuel de ramifications pouvant se formées conjointement aux coupures de chaînes en surface.

#### 1.4. Conséquences du vieillissement naturel à l'échelle microstructurale

A l'échelle microstructurale, des analyses par calorimétrie différentielle à balayage ont été effectuées afin de déterminer le taux de cristallinité des gaines inférieures et supérieures.

Pour les deux types de gaines, des tranches élémentaires de polymère ont été prélevées successivement sur toute l'épaisseur avant d'être analysées par DSC. Le profil de taux de cristallinité obtenu pour les deux types de gaines est présenté sur la Figure VI-7.

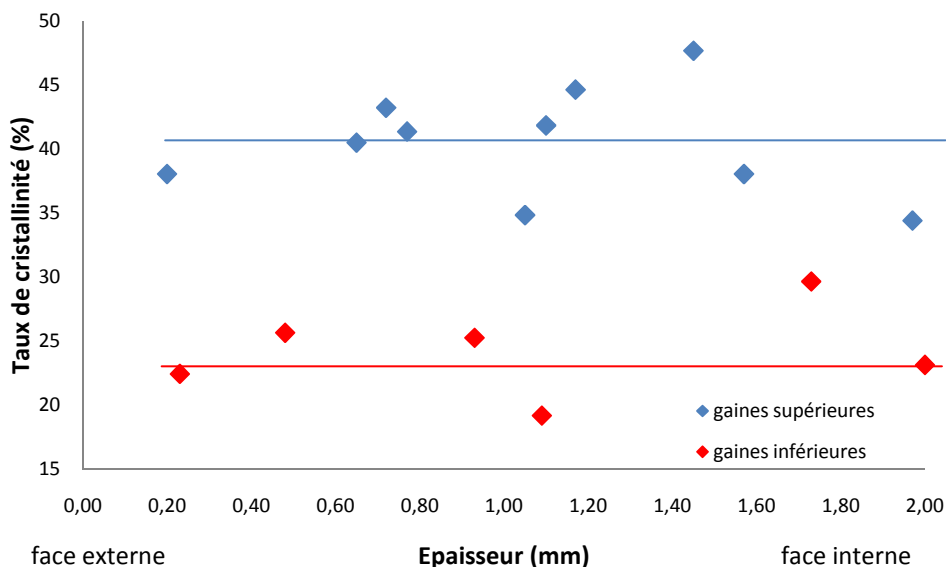


Figure VI-7 : Profil du taux de cristallinité des gaines inférieures et supérieures exposées pendant 20 ans sur site. Données issues des mesures par DSC.

Les résultats obtenus par DSC nous indiquent que les gaines supérieures possèdent un taux de cristallinité supérieur à celui des gaines inférieures ( $\Delta\chi_c \approx +15\%$ ). Une telle augmentation peut résulter de deux phénomènes :

- Dans le cas des gaines supérieures, le thermogramme DSC obtenu sur des échantillons à cœur (Figure VI-8) indique la présence d'un épaulement à 110°C. Cet épaulement a été préalablement corrélé dans le chapitre IV à la présence de lamelles secondaires formées par recuit. Ainsi, au cours du vieillissement sur site, le recuit (à des températures pouvant ponctuellement atteindre 60-70°C) pourrait causer une augmentation du taux de cristallinité sur l'ensemble de l'épaisseur des gaines.
- De plus, les coupures de chaînes, déterminée par GPC et rhéologie à l'état fondu, peuvent aussi contribuer à l'augmentation du taux de cristallinité en surface. D'après Gedde et Ifwarson [131], les coupures de chaînes, se produisant essentiellement au sein de la phase amorphe, favoriseraient la libération de courts segments de chaînes. Ces segments, possédant une plus grande mobilité que les macromolécules, auraient la capacité de migrer à la surface de la phase cristalline et de contribuer à l'augmentation du taux de cristallinité par chimicristallisation. Cette cristallisation secondaire ne devrait toutefois pas dépasser l'épaisseur de la couche oxydée, soit environ 40  $\mu\text{m}$ .



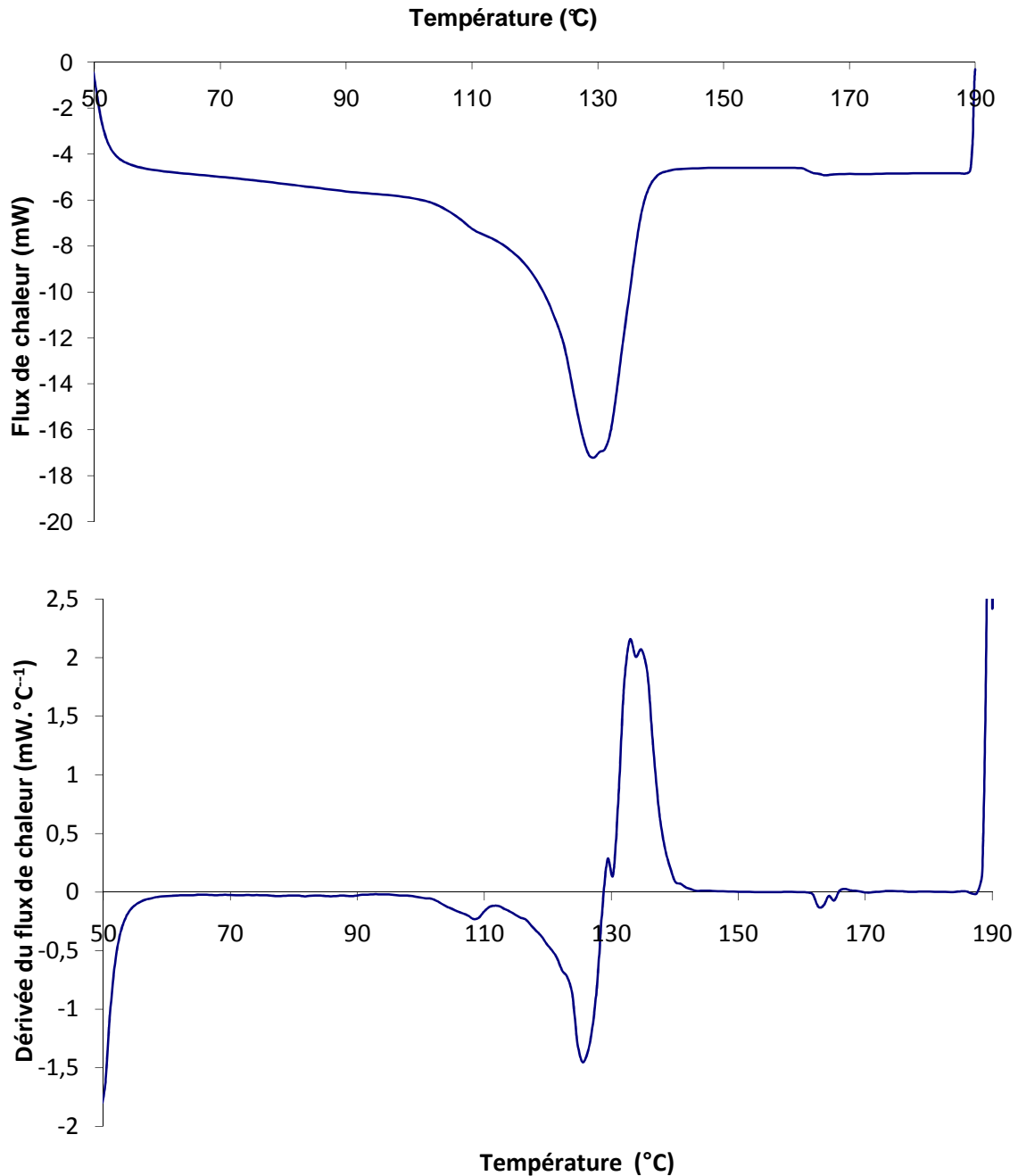


Figure VI-8 : Thermogramme DSC et sa dérivée par rapport à la température obtenus sur la surface de gaines supérieures exposées pendant 20 ans sur site.

Les thermogrammes DSC des gaines supérieures permettent de déterminer une température de fusion de l'épaulement et du pic principal de 110 et 128°C respectivement. En se basant sur la loi de Gibbs-Thomson, ces températures de fusion peuvent être retranscrites en termes d'épaisseur de lamelles cristallines. Ainsi, l'épaisseur des lamelles primaires serait d'environ 20-21 nm et celle des lamelles secondaires de l'ordre de 9-10 nm sur les gaines supérieures. En procédant de même sur les gaines inférieures, nous estimons à 20-21 nm l'épaisseur des lamelles primaires et à 5-6 nm celle des lamelles secondaires. En supposant la morphologie des deux types de gaines identique avant vieillissement, la comparaison des épaisseurs de lamelles secondaires met en avant un effet plus important du recuit sur les gaines exposées aux rayonnements solaires.

De plus en se référant aux résultats déterminés préalablement au chapitre IV, une épaisseur de lamelles secondaires de l'ordre de 9-10 nm pourrait être corrélée à un espace interlamellaire d'environ 5-6 nm.

Après avoir déterminé les paramètres morphologiques des gaines de haubans, nous poursuivrons cette étude par une analyse des propriétés mécaniques.

### 1.5. Effet du vieillissement naturel sur les propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique

Dans la dernière partie de cette étude de cas, nous analyserons les propriétés mécaniques des gaines de haubans exposées au vieillissement naturel pendant 20 ans sur site. Pour cela, des éprouvettes parallélépipédiques d'environ 1,8 mm d'épaisseur, 11 mm de largeur et 100 mm de longueur ont été découpées dans le sens de la longueur puis soumises à des tests de traction uniaxiale à une vitesse de déformation de  $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

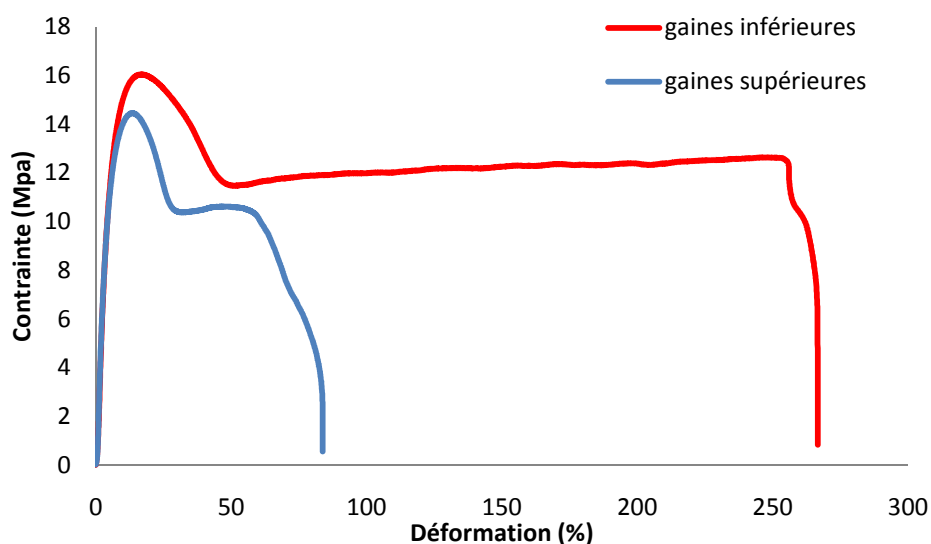


Figure VI-9 : Courbes contrainte / déformation d'éprouvettes issues des gaines inférieures et supérieures exposées pendant 20 ans aux conditions environnementales.

A titre d'illustration, des courbes contrainte / déformation issues d'éprouvettes prélevées sur les deux types de gaines ont été présentées sur la Figure VI-9. Les résultats obtenus révèlent :

- Une valeur d'allongement à la rupture de l'ordre de 250% dans le cas des gaines inférieures. Cette valeur proche de celle déterminée pour des gaines industrielles neuves peut permettre de penser que les propriétés mécaniques des gaines inférieures ont peu été affectées par le vieillissement naturel.

- Une valeur d'allongement à la rupture de l'ordre de 80% dans le cas des gaines supérieures. Cette valeur apparaissant inférieure à celle des gaines inférieures, nous pouvons conclure que le vieillissement naturel sous rayonnement solaire serait responsable de la diminution de l'allongement à la rupture et plus globalement de la fragilisation des gaines.

Ainsi, les gaines inférieures, stockées à l'ombre dans les caissons du tablier, semblent avoir conservées leurs propriétés mécaniques initiales alors que les gaines supérieures, soumises aux rayonnements UV du soleil, présentent un comportement mécanique de type fragile.

En accord avec les résultats du chapitre IV, le confinement par recuit de l'espace interlamellaire jusqu'à une valeur critique proche de 5-6 nm pourrait expliquer la fragilisation du polyéthylène.

Après avoir diagnostiqué l'état de dégradation de gaines de haubans exposées pendant 20 ans en milieu tempéré sur site, nous poursuivons avec une analyse de gaines de précontrainte extérieure vieilles pendant une durée similaire sur site en milieu tropical.

## 2. Etude de cas des gaines de précontrainte extérieures (épaisses)

Pour l'étude des gaines épaisses de précontrainte, nous procéderons de la même manière que précédemment. Ainsi, nous analyserons successivement ces gaines à l'échelle moléculaire, microstructurale et macroscopique afin de diagnostiquer l'état d'avancement de la dégradation éventuelle après 15 ans de service en milieu tropical.

### 2.1. Localisation des gaines de précontrainte et condition de vieillissement

Les gaines épaisses de l'étude ont été utilisées comme gaines de précontrainte extérieure sur un pont en béton. Au moment de leur installation, un coulis de ciment a été injecté dans ces dernières afin d'assurer la protection des câbles de précontrainte contre la corrosion. Les échantillons étudiés ont été prélevés au niveau d'un dérivateur, endroit où les tensions mécaniques peuvent être élevées du fait des efforts de flexions des câbles.

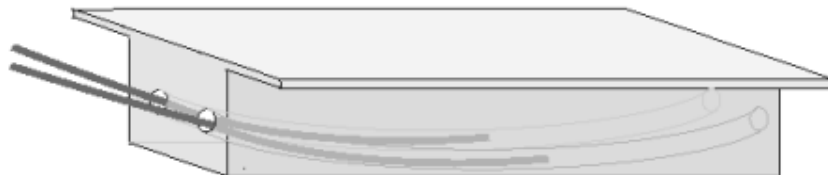


Figure VI-10 : Schéma de gaines de précontrainte utilisées dans le cadre d'un pont [193]

Les échantillons prélevés ont donc vieillis sur site pendant 15 ans au contact d'une part d'un coulis de ciment et d'autre part en environnement de type tropical à l'ombre du rayonnement solaire.

## 2.2. Effet du vieillissement naturel sur la composition chimique à l'échelle moléculaire

Au cours de cette première partie d'étude concernant les gaines épaisses de précontrainte, nous nous sommes intéressés à la composition chimique des gaines. Ainsi, des analyses par DSC et par spectroscopie IR ont été entreprises afin de quantifier les antioxydants résiduels et d'identifier la présence éventuelle de produits d'oxydation.

### 2.2.1. Pertes des antioxydants

Afin de quantifier les antioxydants résiduels après 15 ans d'exposition sur site, des mesures de temps d'induction (TIO) ont été effectuées à 190°C sous oxygène sur des tranches élémentaires de gaines localisées successivement à 0 ; 1,7 ; 5,3 et 7 mm de profondeur. Les TIO obtenus ont ensuite été transcrit en concentration équivalente en Irganox 1010 à l'aide des droites de calibration définies préalablement dans le chapitre III. Il peut être rappelé que cette transcription présuppose que la contribution des phosphites et du noir de carbone sur le TIO est négligeable. A titre d'illustration, le profil de concentration en Irganox 1010 est présenté sur la Figure VI-11.

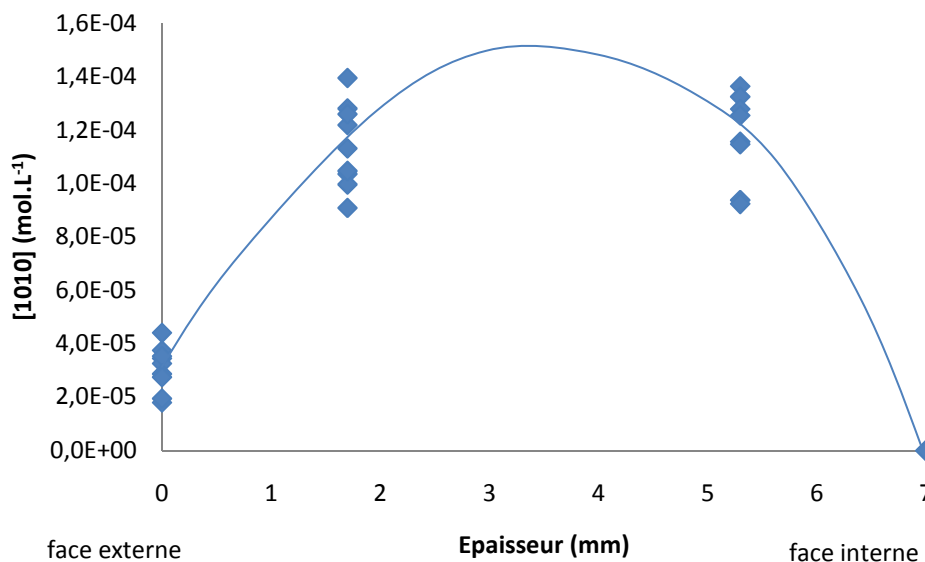


Figure VI-11 : Profil de concentration en Irganox 1010 de gaines de précontrainte extérieure de pont à haubans exposées pendant 15 ans sur site. Données issues des TIO mesurés par DSC.

D'après les mesures de TIO (allant de 0 à 21 min), les concentrations résiduelles après 15 ans de vieillissement sur site, seraient comprises entre 0 et  $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Comme précédemment établi dans le cas des gaines internes, ces valeurs de concentrations en Irganox 1010 apparaissent inférieures à la valeur généralement obtenue sur des gaines industrielles en PEhd non vieillissement. Quant aux TIO mesurées, ils sont aussi inférieurs aux 20 minutes à  $200^\circ\text{C}$  préconisées par le guide d'agrément technique européen (ETAG 013) sur les kits de mise en tension de structures précontraintes où les matériaux des conduits en plastique pour câbles externes doivent être conformes à la norme NF EN 12 201 1 et 2 (équivalent à 63 min à  $190^\circ\text{C}$  selon nos droites d'étalonnage). Ainsi, cette différence suggère soit des pertes importantes en antioxydants au cours du service (de près de  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  d'Irganox 1010) soit une faible quantité d'antioxydant incorporée initialement.

En supposant que les préconisations du fournisseur d'antioxydant aient été respectées au moment de la mise en œuvre des gaines, nous pouvons conclure que les pertes concerneraient toute l'épaisseur de la gaine. Le profil en cloche illustrée par la Figure VI-11, indique que la migration des antioxydants du cœur vers la surface apparaît moins rapide que l'évaporation intervenant en surface. De plus, une légère différence entre les valeurs de concentration résiduelle en Irganox 1010 peut être notée entre la surface interne et celle externe. Cette différence, assez faible pour être vraiment significative, pourrait toutefois s'expliquer par :

- Soit à un phénomène intervenu pendant la phase de mise en œuvre. La température de refroidissement des gaines sur la surface externe a pu être plus basse que celle imposée à la surface interne par exemple. Ainsi les pertes physiques auraient pu être plus élevées sur la surface interne.
- Soit à un phénomène intervenu pendant le vieillissement sur site. L'extraction des antioxydants par le coulis de ciment au niveau de la surface interne pourrait être plus rapide que l'évaporation dans l'air se produisant côté externe.

Ainsi, dans le cas des gaines épaisses de précontrainte (de l'ordre de 7 mm d'épaisseur), les phénomènes de diffusion apparaîtraient plus lents que ceux liés à l'évaporation ou à l'extraction dans le coulis de béton. De ce fait,  $\phi$ , défini précédemment dans l'équation (Eq. VI-1), serait cette fois supérieur à 1 et le coefficient d'évaporation ou d'extraction  $\beta$  serait supérieur, quant à lui, à  $4,4 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ .

Après avoir quantifié les concentrations en antioxydant résiduel et proposé les origines des pertes ayant éventuellement eu lieu au cours du vieillissement naturel des gaines de précontrainte extérieure, nous poursuivrons cette étude par une analyse IR afin d'identifier la présence éventuelle de produits d'oxydation.

## 2.2.2. Oxydation du polyéthylène

Une analyse IR a été effectuée sur chaque face de la gaine de précontrainte afin de vérifier si la gaine a subi un début d'oxydation au cours de ses 15 années d'exposition sur site. Les spectres obtenus (Figure VI-12) révèlent :

- Sur la face externe de la gaine, en dehors des bandes relatives aux CH<sub>2</sub> du PE (précisée dans le chapitre IV), aucune autre bande d'absorption n'apparaît.
- Sur la face interne de la gaine, de nombreuses bandes d'absorption en dehors de celles correspondant au CH<sub>2</sub> du PE sont présentes. Le massif à 3365 cm<sup>-1</sup> peut être attribué à la présence d'hydroxyles tels que des acides, des alcools, des hydroperoxydes ou encore de l'eau. La bande à 1715 cm<sup>-1</sup> peut être corrélée à la présence de carbonyles. Et enfin, les autres bandes d'absorption, présentes à 1558, 1406, 1069, et 864 cm<sup>-1</sup> peuvent être attribuées à différentes espèces telles que des sulfates, des carbonates ou des hydrates issus du coulis de ciment [194]. Une analyse de ce coulis serait toutefois nécessaire afin de valider cette hypothèse.

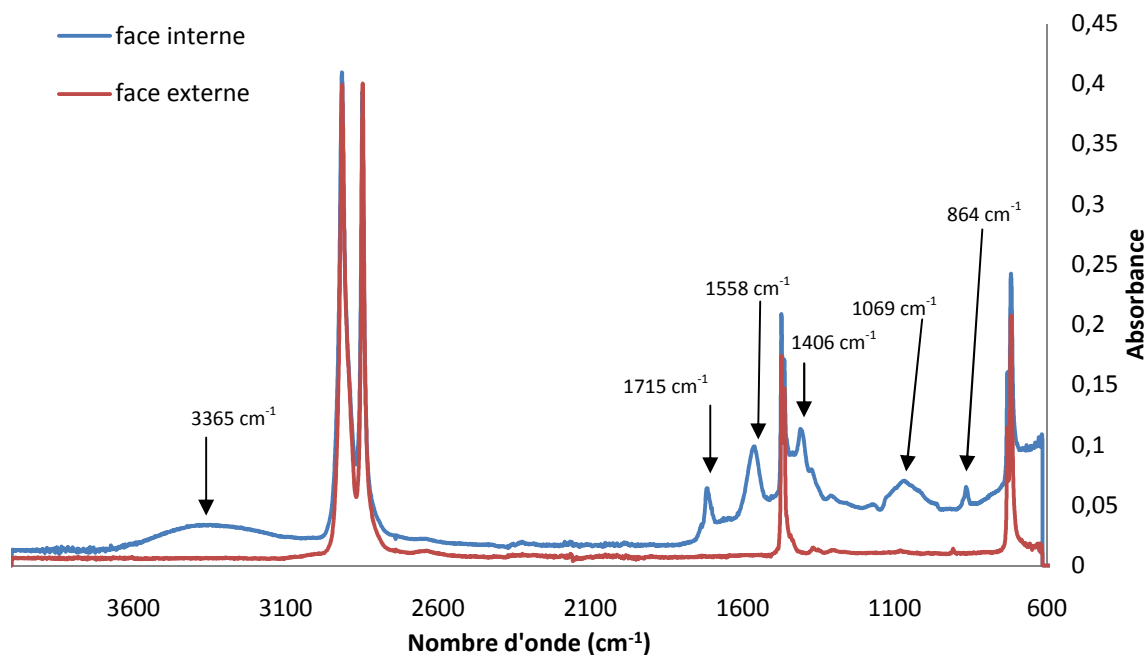


Figure VI-12 : Spectrographe IRTF-ATR des surfaces internes et externes des gaines de précontrainte extérieure exposées aux conditions environnementales pendant 15 ans.

En l'absence d'exposition aux UV et de bandes d'absorption attribuées aux vinyloxydes, les produits d'oxydation (hydroperoxydes et carbonyles) pouvant être identifiés sur la face interne des gaines de précontrainte révéleraient un début de thermo-oxydation.

Après avoir identifié la composition chimique des gaines, nous poursuivons cette étude par une analyse à l'échelle microstructurale.

### 2.3. Conséquences du vieillissement naturel à l'échelle microstructurale

Dans le cas des gaines de précontrainte extérieure, l'analyse par DSC nous indique que le taux de cristallinité des gaines est compris entre 53 et 63%. De plus, le profil « en cloche » observé sur la Figure VI-13, nous laisse penser qu'au cours de la mise en œuvre, le refroidissement à cœur a pu être plus lent que sur les parois de la gaine. Et, notant un taux de cristallinité de la paroi interne supérieur à celui de la paroi externe (respectivement de 58% et 53%), nous pouvons aussi en conclure que le refroidissement a été plus rapide sur la surface externe de la gaine.

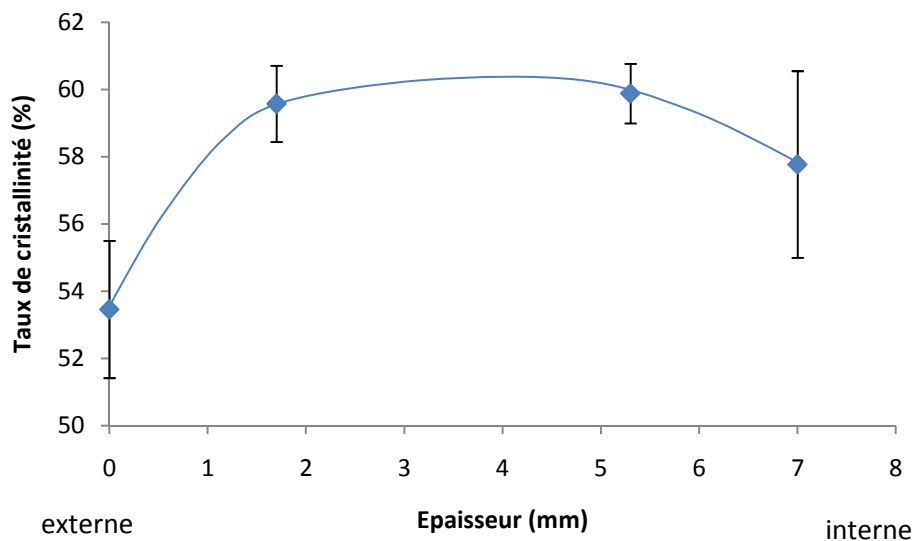


Figure VI-13 : Profil de taux de cristallinité de gaines de précontrainte extérieure exposées pendant 15 ans sur site. Données obtenues par DSC.

Ces valeurs étant supérieures à celles mesurées sur des gaines industrielles de PEhd avant vieillissement ( $45\% < \chi_c < 50\%$ ), permet de supposer que :

- Soit la mise en œuvre a été effectuée avec un refroidissement très lent laissant ainsi le temps aux macromolécules de cristalliser.
- Soit le taux de cristallinité initial était de l'ordre de grandeur que celui mesuré pour les gaines non vieilles et une augmentation du taux de cristallinité aurait eu lieu par recuit au cours du vieillissement sur site.

Les dérivées des flux de chaleur relevés par DSC sur des échantillons de surface interne et externe des gaines de précontrainte permettent d'expliquer le taux de cristallinité relativement élevé mesuré sur ces gaines. En effet les dérivées de thermogrammes DSC présentées sur la Figure VI-14 révèlent la présence d'un épaulement. Ces derniers ont été reliés au chapitre IV au phénomène de recuit. Ainsi, le taux de cristallinité des gaines de précontrainte aurait augmenté au cours de la durée d'exposition sous l'effet du recuit.

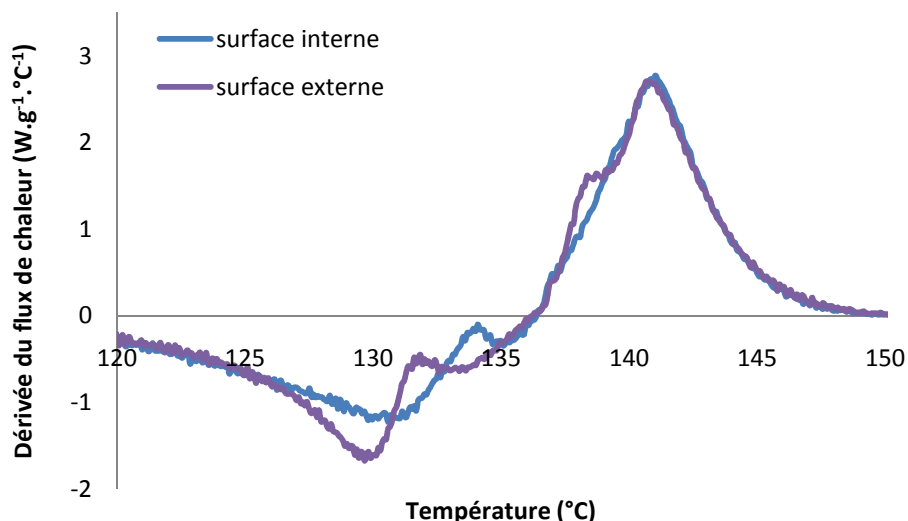


Figure VI-14 : Dérivées des thermogrammes obtenus sur des échantillons de gaines de précontrainte extérieure exposées aux conditions environnementales pendant 15 ans. Données obtenues par DSC.

A partir de la Figure VI-14, une température de fusion de l'ordre de 136°C peut être déterminée pour les lamelles primaires et de l'ordre de 131°C et 134°C pour la température de fusion des lamelles secondaires des faces externe et interne respectivement. En se basant sur l'équation de Gibbs-Thomson, les épaisseurs des lamelles primaires et secondaires peuvent être estimées (Tableau VI-1).

	Épaisseur des lamelles primaires (nm)	Épaisseur des lamelles secondaires (nm)
Surface interne	51	37
Surface externe	51	26

Tableau VI-1 : Récapitulatif des épaisseurs de lamelles primaires et secondaires mesurées sur les faces interne et externe des gaines de précontrainte extérieure exposées pendant 15 ans sur site.

De plus, les données du Tableau VI-1 mettent en évidence une épaisseur des lamelles secondaires plus élevée sur la face interne que sur la face externe. Cette différence pourrait s'expliquer par l'application d'un gradient de température au moment de la mise en œuvre (par exemple une température de refroidissement plus basse sur la face externe que sur la face interne ou bien à des phénomènes exothermiques liés à l'injection de coulis de ciment).

Enfin les épaisseurs de lamelles présentées dans le Tableau apparaissent très largement supérieures à celles déterminées précédemment dans le chapitre IV, ainsi nous sommes dans l'incapacité d'estimer l'espace interlamellaire globale des gaines de précontrainte. Une analyse complémentaire par SAXS apparaîtrait nécessaire à la détermination de l'espace interlamellaire.

Pour terminer cette étude et ce chapitre, nous aborderons une analyse concernant les propriétés mécaniques des gaines de précontraintes.



#### 2.4. Effet du vieillissement naturel sur les propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons analysé les propriétés mécaniques des gaines de précontrainte exposées sur site en milieu tropical pendant 15 ans. Pour cela, des éprouvettes parallélépipédiques d'environ 1,8 mm d'épaisseur, 11 mm de largeur et 100 mm de longueur ont été découpées dans le sens transversal puis soumises à des tests de traction uniaxiale à une vitesse de déformation de  $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

	Echantillons	Allongements à la rupture (%)
<b>Gaines de précontrainte non sollicitées mécaniquement et conservées à l'ombre au sein du tablier</b>	1	86,23
	2	90,18
	3	391,00
	4	408,92
<b>Gaines de précontrainte prélevées au niveau d'un dérivateur</b>	5	82,78
	6	63,24
	7	98,90
	8	183,13
	9	163,86
	10	62,66

*Tableau VI-2 : Caractéristiques mécaniques des échantillons de gaines de précontrainte extérieure exposées sur site pendant 15 ans.*

Les essais de traction révèlent des allongements à la rupture très différents suivant les échantillons analysés (Tableau VI-2). Ce qui permet de mettre en avant des hétérogénéités de propriétés mécaniques sur les gaines. De plus, certains échantillons présentent des allongements à la rupture inférieure à 100%. Ainsi, ne satisfaisant pas aux préconisations du FIB ( $\epsilon \geq 250\%$  à 50mm/min à 23°C) et de la norme NF EN 12201-1 ( $\epsilon \geq 350\%$  à 50mm/min à 23°C), les gaines semblent aussi présenter localement un comportement mécanique de type fragile qui pourrait générer des fissures (Figure VI-15). Cette fragilité pourrait être attribuée à un confinement localisée de la phase amorphe. Toutefois, des analyses complémentaires par SAXS par exemple seraient nécessaires pour valider ce scénario.



Figure VI-15 : Exemple de fissure longitudinale de gaines de précontrainte extérieure [195]

### 3. Bilan du Chapitre VI

Au cours de ce chapitre, nous avons pu constater que le vieillissement sur site se manifestait, à l'échelle moléculaire, globalement par une perte en antioxydants si la quantité initialement introduite était conforme. Ces pertes peuvent être de nature chimique en surface, avec la consommation des antioxydants par réaction avec les produits de photo-oxydation par exemple, ou bien physique avec, en surface, une évaporation dans l'air et/ou une extraction par l'eau de pluie ou par le coulis de ciment et enfin à cœur, avec un phénomène de migration des antioxydants vers la surface. Dans le cas des gaines fines (2 mm d'épaisseur), la vitesse de perte en antioxydant serait gouvernée par l'extraction ou l'évaporation. En revanche, dans le cas des gaines épaisses (7 mm d'épaisseur), les pertes seraient limitées par la migration des antioxydants du cœur vers la surface. Les résultats obtenus pour les deux études permettent d'estimer un coefficient d'extraction ou d'évaporation compris entre  $4,4 \cdot 10^{-11}$  et  $1,4 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ . Ce coefficient apparaît être en accord avec celui déterminé par Colin *et al.* [171] sur des canalisations d'eau en PEHd chargées en noir de carbone ( $\beta_{\text{air}} = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ ) mais semble être plus faible que celui déterminée à 25°C dans le chapitre III dans le cas de films minces non chargés ( $\beta_{\text{air}} = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ). Ainsi, le noir de carbone pourrait ralentir les pertes physiques en antioxydants par des phénomènes d'adsorption sur sa surface par exemple [51]. La perte totale des antioxydants permettrait l'amorçage de la photo-oxydation du PE en présence de rayonnements UV et de la thermo-oxydation lors de stockage à l'ombre dans les caissons ou dans le tablier. Ces phénomènes d'oxydation seraient responsables de l'apparition de coupures de chaînes et plus largement de l'augmentation du taux de cristallinité par chimicristallisation. Cependant, la chimicristallisation semblerait se produire qu'en extrême surface des gaines en présence de noir de carbone et la principale cause de l'augmentation du taux de cristallinité reviendrait aux phénomènes de recuit. Ces derniers engendreraient une diminution de l'espace interlamellaire par coalescence des cristallites les plus fines. Et le confinement de la phase amorphe pouvant atteindre localement des valeurs inférieures à 5-6 nm pourrait apparaître comme la principale cause de la fragilisation et ainsi de la fissuration des gaines de PE au cours de vieillissement sur site.



## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

L'objectif de cette thèse était d'une part, de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes de vieillissement thermique et photochimique du PEhd, et d'autre part, d'établir une méthodologie permettant de diagnostiquer l'état de dégradation des gaines industrielles vieilles sur site.

Dans une première partie, nous avons étudié le processus de perte des antioxydants au cours du vieillissement thermique, dans l'air et dans l'eau, et photochimique en enceinte UV pour des films de PEhd purs contenant des teneurs contrôlées en stabilisants phénoliques (Irganox 1010). Les résultats obtenus ont montré que les vitesses de pertes en antioxydant ( $r$ ) suivent l'ordre suivant  $r_{(\text{sous UV})} > r_{(\text{dans l'eau})} > r_{(\text{sous air})}$ . Dans le cas du vieillissement thermique, les premières pertes seraient essentiellement causées par l'évaporation et l'extraction des antioxydants dissous dans le polymère au cours des vieillissements dans l'air et dans l'eau respectivement. Le fait que la vitesse de pertes physiques (évaporation / extraction) soit plus rapide que la vitesse de dissolution des nodules d'antioxydants expliquerait la disparition quasi-totale des antioxydants dissous dans la phase amorphe du PE. A ce stade, la phase amorphe du PE ne serait plus protégée contre la thermo-oxydation et une augmentation de la concentration en radicaux issus de cette oxydation pourrait intervenir. Par ailleurs, les antioxydants progressivement libérés par la dissolution des nodules seraient rapidement consommés par réaction avec les radicaux peroxydes. Ainsi, au cours de ce régime, les pertes seraient essentiellement gouvernées par la consommation chimique des antioxydants. Une hausse de la température d'exposition aurait pour effet d'augmenter la vitesse des pertes physiques (par évaporation ou par extraction), de réduire le temps d'induction et d'augmenter la vitesse des pertes chimiques (par réactions des phénols avec les radicaux peroxydes). En revanche, le vieillissement photochimique dans l'air des films de PEhd stabilisés se caractérise par l'absence de période d'induction. Ainsi, il semblerait que la quantité importante de radicaux générée par l'amorçage photochimique (photolyse des hydroperoxydes, Norrish I, etc...) soit responsable de la rapide consommation chimique des antioxydants phénoliques et de la formation de produits d'oxydation dès les premiers instants d'exposition. Toutefois, une photolyse des antioxydants sous UV n'est pas exclue et ainsi des essais complémentaires à différentes intensités d'irradiation sont à entreprendre pour affiner la compréhension du mécanisme de pertes des antioxydants sous rayonnements UV.

La seconde partie a été consacrée à une étude approfondie des mécanismes de vieillissement thermique (en étuve ventilée) et photo-oxydatif (en enceinte de type weather-o-meter) de films de PEhd purs non stabilisés. A partir d'une approche multi-échelle et multi-technique, il a été possible d'évaluer l'impact de ces deux vieillissements accélérés sur :

## Conclusions et perspectives

- *la composition chimique* des PEhd. L'amorçage de la thermo-oxydation serait essentiellement causé par la décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes alors que l'amorçage de la photo-oxydation serait du à la décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes (par photolyse) ainsi qu'à la photolyse des cétones. Cette photolyse des cétones se produirait essentiellement selon la réaction non radicalaire de Norrish II dans un premier temps, puis majoritairement selon la réaction radicalaire de Norrish I pour des temps d'exposition plus longs. L'origine de cette transition pourrait être due à la disparition des macrocétones après avoir subi successivement deux photolyses selon Norrish II et engendré la formation d'isopropanones ou bien l'intercalation de fonctions oxygénées entre la cétone et le  $\gamma$ -carbone.
- *la structure macromoléculaire*. Le vieillissement thermique serait marqué essentiellement par des coupures de chaînes provenant de la coupure  $\beta$  des radicaux alkoxydes et qui aurait pour conséquence la diminution brutale de la masse molaire du PE. En revanche, au cours du vieillissement photochimique une ramification se produirait en plus des coupures de chaînes. Cette ramification serait le résultat de l'addition des radicaux péroxyl sur les doubles liaisons vinyliques.
- *la microstructure cristalline*. Au cours du vieillissement thermique, avant l'apparition des premières coupures de chaînes, l'augmentation du taux de cristallinité serait causée par le recuit. Ce phénomène aurait pour conséquence l'apparition et la coalescence de fines lamelles secondaires pouvant atteindre à long terme l'épaisseur des lamelles primaires. De plus après un temps d'induction, les premières coupures de chaînes apparaîtraient et entraîneraient la libération de macrosegments du réseau d'enchevêtrement de la phase amorphe caoutchoutique. Ces segments plus mobiles que les macromolécules auraient la capacité de migrer à la surface des lamelles cristallines et de contribuer à l'augmentation du taux de cristallinité par chimicristallisation. En revanche, dans le cas du vieillissement photochimique, les premières coupures de chaînes apparaissent dès les premiers instants d'exposition. Ainsi l'augmentation du taux de cristallinité pourrait s'expliquer par l'effet combiné du recuit et de la chimicristallisation dès les premiers instants d'exposition. Toutefois, la comparaison de ces résultats à ceux recueillis lors du vieillissement à 50°C dans l'air a montré que l'effet du recuit restait négligeable par rapport à celui de la chimicristallisation au cours du vieillissement photochimique en enceinte UV.

- *les propriétés mécaniques.* La fragilisation observée au cours du vieillissement thermique se produirait avant l'apparition des premières coupures de chaînes et serait ainsi essentiellement attribuée au confinement de la phase amorphe ( $L_{ac} \approx 5-6$  nm). Dans le cas du vieillissement photochimique, les propriétés mécaniques seraient renforcées par les ramifications au cours des premiers instants d'exposition. Cependant malgré ce renforcement, une concentration en coupures de chaînes de l'ordre de 0,005-0,01 mol.L<sup>-1</sup> semblerait permettre une augmentation du taux de cristallinité par chimicristallisation et ainsi un confinement de la phase amorphe ( $L_{ac} \approx 5-6$  nm) suffisamment important pour causer la fragilisation du PE.

Dans une dernière partie, le même type d'approche a été appliqué à des gaines PEhd industrielles vieilles sur ouvrages (exposition de 20 ans dans différents environnements). Ceci a permis de révéler l'influence notable de l'épaisseur de la gaine sur le mécanisme de perte des antioxydants, puis d'identifier les mécanismes prépondérants intervenant lors du vieillissement naturel, à la lumière des mécanismes thermique et photochimique précédemment identifiés sur des films modèles de PE. En effet, dans le cas des gaines fines (de 2 mm d'épaisseur), la cinétique de pertes des antioxydants serait essentiellement contrôlée par l'évaporation / l'extraction dans l'eau. En revanche, dans le cas des gaines épaisses (gainés de précontraintes de 7 mm d'épaisseur), la cinétique de perte des antioxydants serait gouvernée par la diffusion. De plus en supposant un coefficient de diffusion identique pour les deux types de gaines, nous avons pu estimer un coefficient d'évaporation/extraction compris entre  $1,4 \cdot 10^{-10}$  et  $4,4 \cdot 10^{-11}$  s<sup>-1</sup>. De plus, concernant les propriétés mécaniques, la majorité des gaines étudiées présentait un comportement mécanique de type fragile après seulement 20 ans d'exposition sur site alors que la durée de vie des ouvrages tels que le Viaduc de Millau est estimée à 120 ans [196]. Dans les deux cas, l'explication de cette fragilité pourrait être due à un confinement de la phase amorphe principalement causée par le recuit ou encore par une mise en forme inadaptée ayant conduit à la production de gaines initialement fragile.

A notre connaissance, seules la norme XP A 35-037-1, concernant les torons en acier à haute résistance protégés gainés, et les préconisations données par le FIB [2] permettent d'orienter les maîtres d'ouvrage sur le type de gaines internes et externes à utiliser préférentiellement pour assurer une protection de longue durée des torons en acier. De plus, la norme NF EN 12201 peut servir de référence en termes d'exigences de propriétés d'usage des gaines externes bien qu'elle soit conçue initialement pour les systèmes de canalisations d'eau en polyéthylène. L'ensemble de ces normes donne des directives à respecter en termes de densité, TIO, teneur en noir de carbone ou encore sur l'allongement à la rupture alors qu'au vue des résultats de cette étude, la fragilisation du PE serait liée à une valeur critique en termes d'espace interlamellaire ou de masse molaire. Ainsi, cette étude pourrait, à terme, déboucher sur de nouvelles recommandations ou préconisations normatives.

## Conclusions et perspectives

De plus, notre étude concernant essentiellement des matériaux chargés de noir de carbone, il serait intéressant d'effectuer le même type d'investigations sur d'autres matériaux colorés afin d'évaluer les phénomènes de décoloration induits par les vieillissements accélérés et d'identifier les effets photo-stabilisants ou photo-sensibilisants (effets catalytiques) des pigments industriels utilisés dans les gaines externes de haubans.

Ensuite, en reprenant la méthodologie non empirique, après avoir affiné les mécanismes de thermo- et photo-oxydation, expliciter les relations entre les échelles et défini des critères de fragilisation, la détermination des paramètres cinétiques (constantes de vitesses des réactions élémentaires) serait nécessaire pour permettre d'estimer la durée de vie des gaines en PE.

Enfin, un dernier point important n'a pas pu être traité de manière étendue au cours de cette étude : il s'agit de l'influence de l'épaisseur des gaines. En effet, la plupart des échantillons soumis au vieillissement accéléré sont des films minces alors que de nos jours les gaines externes présentent une épaisseur de l'ordre de 6 – 7 mm. Ainsi, une étude similaire sur des échantillons épais serait à prévoir afin d'identifier l'influence de l'épaisseur sur la cinétique de perte des antioxydants. Cette étude complémentaire permettrait aussi de mettre en évidence l'épaisseur critique de couche oxydée pouvant mener à terme à la rupture des gaines lors d'une exposition photochimique.

# LEXIQUE

---

$[\text{PH}^{\circ}\text{OH}]_{\text{cage}}$  = Radicaux alkoxy et hydroxyle combinés dans une cage

$[\text{PH}^{\circ\circ}\text{HP}]_{\text{cage}}$  = Radicaux alkoxy combinés dans une cage

$^{\circ}\text{OH}$  = Radical hydroxyle

AH = Antioxydant phénolique

CB = noir de carbone

$\chi_c$  = Taux de cristallinité

D = coefficient de diffusion

DRX = Diffraction des rayons X

DSC = Calorimétrie Différentielle à Balayage

E = Energie d'activation

$\varepsilon$  = Allongement à la rupture

$\text{H}_2\text{O}$  = Molécule d'eau

IR = Infrarouge

$L_a$  = Espace interlamellaire

$L_c$  = Epaisseur des lamelles cristallines

$L_p$  = Longue période

$M_w$  = Masse moléculaire moyenne en poids

$\text{NH}_3$  = Molécule d'ammoniac

$\text{O}_2$  = Molécule de dioxygène

P=O = Cétone

$\text{P}^{\circ}=\text{O}$  = Radical acétyle

$\text{P}^{\circ}\text{H}$  = Radical alkyle

PE = Polyéthylène

PEbd = polyéthylène basse densité



## Lexique

PEhd = polyéthylène haute densité

PEmd = polyéthylène moyenne densité

PEx = polyéthylène réticulé

P<sup>H</sup>=O = Aldéhyde

PH<sub>2</sub> = Macromolécule de polyéthylène

PH<sup>O°</sup> = Radical alkoxyle

P<sup>H</sup>OH = Alcool

PH<sup>OO°</sup> = Radical peroxyde

PH<sup>OO</sup>HP = Peroxyde

P<sup>O°</sup>=O = Radical acetyloxidanyle

P<sup>OH</sup>=O = Acide

P<sup>OO°</sup>=O = Radical acétyldioxydanyle

POOH = Hydroperoxyde

P<sup>OOH</sup>=O = Péracide

P<sup>OOH</sup>=O = Péracide

POOH<sub>a</sub> = (POOH,POOH) = Hydroperoxyde associé

POOH<sub>l</sub> = Hydroperoxyde libre

POSO<sub>2</sub>OH = Hydrosulfate

PP = polypropylène

ρ = Densité

ρ<sub>a</sub> = Densité de la phase amorphe

ρ<sub>c</sub> = Densité de la phase cristalline

R = constante des gaz parfaits

S = Coupure de chaînes

SAXS = Diffraction des rayons X à faibles angles

SO<sub>2</sub> = Molécule de dioxyde de soufre

σ = Energie de surface des lamelles cristallines

T = température

t = temps

TIO = temps d'induction à l'oxydation

X = Ramification / Branchement

$\gamma_s$  = Rendement de coupures de chaînes



# ANNEXES

Caractéristique spécifiée	Référence de la méthode d'essai	Valeurs spécifiées
Melt index	NF EN ISO 1133	$\leq 0,25\text{g} / 10 \text{ min sous } 2,16 \text{ kg}$
Limite d'écoulement à 23 °C	NF EN ISO 527-2 <sup>a)</sup>	$\geq 22 \text{ MPa}$
Allongement à rupture 23 °C	NF EN ISO 527-2 <sup>a)</sup>	$\geq 600 \%$
Allongement à rupture – 20 °C	NF EN ISO 527-2 <sup>a)</sup>	$\geq 150 \%$
Stabilité thermique (OIT)	NF EN 728	$\geq 20 \text{ mn à } 200 \text{ °C sous } \text{O}_2$
a) La vitesse de l'essai de traction doit être de $50 \text{ mm/min} \pm 10 \%$ . Les éprouvettes doivent être de préférence de forme 1BA ou de forme 1BB selon NF EN ISO 527-2.		

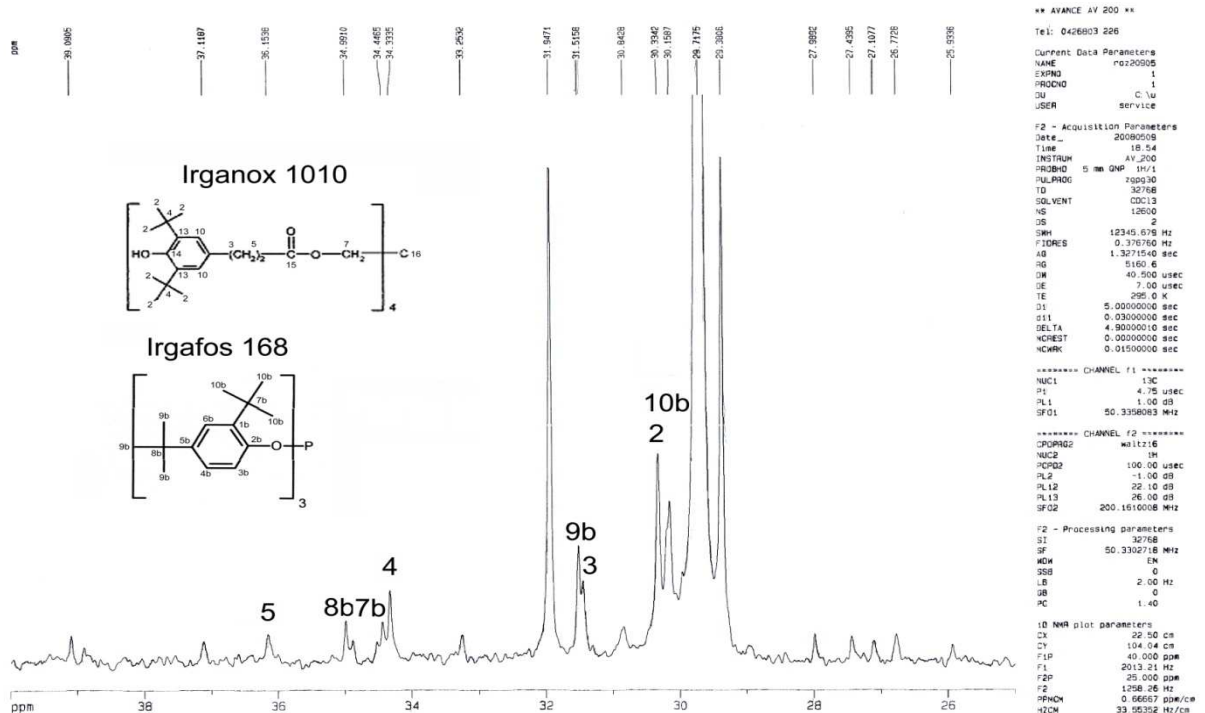
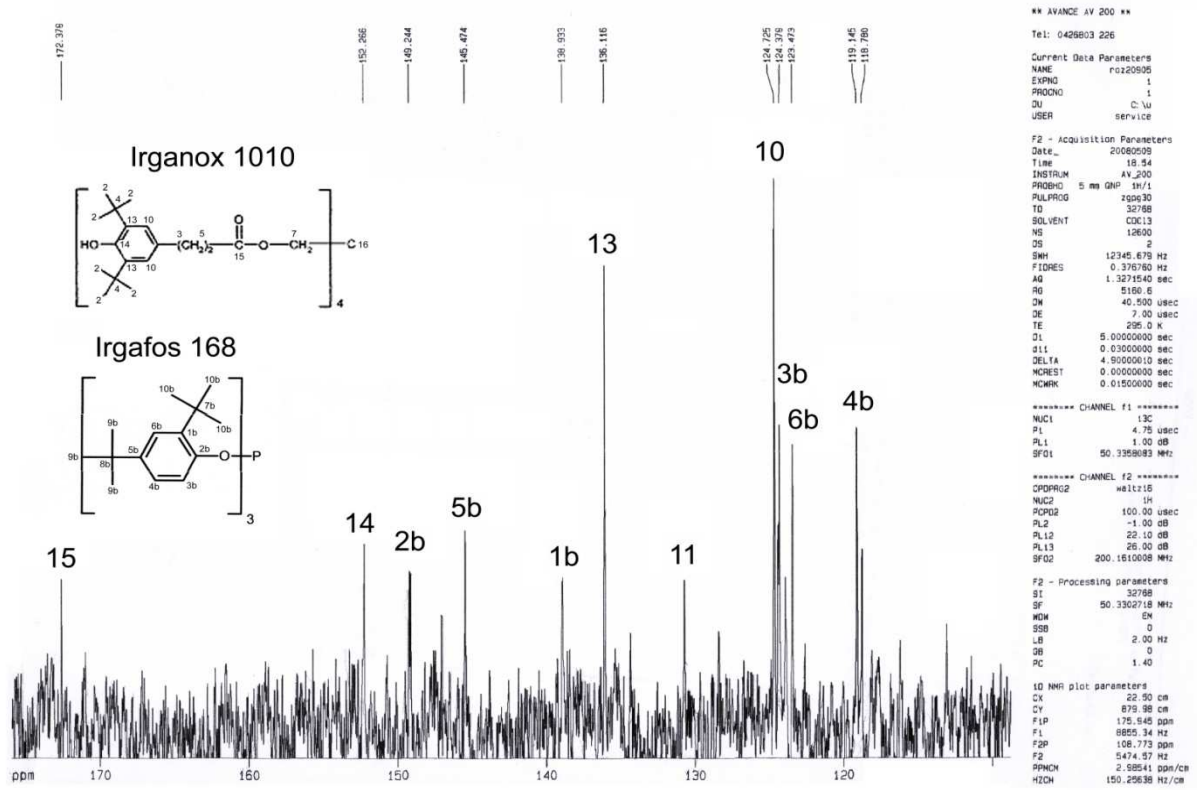
*Annexe 1 : Spécifications relatives pour le matériau de base de la gaine avec additifs [4].*

Caractéristique spécifiée	Référence de la méthode d'essai	Valeurs spécifiées
Teneur en noir de carbone	ISO 6984	$2,3 \% \pm 0,3 \%$
Dispersion en noir de carbone	ISO 11420	indice maximal 3
Répartition en noir de carbone	ISO 11420	indice maximal C2

*Annexe 2 : Spécifications relatives pour le matériau de base de la gaine, contenant du noir de carbone [4].*

Annexes

Annexe 3:



# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [1] B. Lecinq et J. Stubler. French recommendations for stay cables, freyssinet high performance stay cable system. Technical report.
- [2] Acceptance of stay cable systems using prestressing steels, bulletin 30, fib, 2005.
- [3] Stay cables. Technical report, Freyssinet HD, 2002.
- [4] Norme française relative aux torons en acier à haute résistance protégés gainés (xp a 35-037-1).
- [5] J.P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobraczynski, et M. Piperaud. *Précis de matières plastiques: structures-propriétés, mise en oeuvre et normalisation*. AFNOR; Nathan, -.
- [6] Y.G. Hsuan et R.M. Koerner. Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes. *ASCE Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering (USA)*, 124:532, 1998.
- [7] W. Habicher, I. Bauer, et J. Pospisil. Organic phosphites as polymer stabilizers. *Macromolecular Symposia*, 225:147–164, 2005.
- [8] S. Pospisil, et J. Nespurek. Chain-breaking stabilizer in polymers: the current status. *Polym. Degradation Stab.*, 49:99–110, 1995.
- [9] J. Verdu. *Vieillissement chimique des plastiques: aspects généraux*.
- [10] P. Anna, G. Bertalan, G. Marosi, I. Ravadits, et M.A. Maatoug. Effect of interface modification on the photo-stability of pigmented polyethylene films. *Polymer Degradation and Stability*, 73:463–466, 2001.
- [11] National cooperative highway research program, synthesis 353, inspection and maintenance of bridge stay cable systems, 2005.
- [12] D. Noel, P. Jacquet, P. Malouet, J.M. Sanchez, et J.M. Joly. Autoroute a49. grenoble/valence. gainage des haubans du viaduc sur l'isère= a49 motorway. grenoble/valence. sheathing of stay cables on the viaduct over the isère. *Travaux*, 802:42–50, 2003.
- [13] B.H.C. Choi, Z. Zhou, A. Chudnovsky, S.S. Stivala, K. Sehanobish, et C.P. Bosnyak. Fracture initiation associated with chemical degradation: observation and modeling. *International Journal of Solids and Structures*, 42:681–695, 2005.

## Références bibliographiques

- [14] B.H.C. Choi, A. Chudnovsky, et K. Sehanobish. Letters in fracture and micromechanics, stress corrosion cracking in plastic pipes : observation and modelling. *Int. J. Fract.*, 145:81–88, 2007.
- [15] S.H. Hamid. *Handbook of polymer degradation*. CRC, 2000.
- [16] M. Le Huy et G. Evrard. Methodologies for lifetime predictions of rubber using arrhenius and wlf models. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 261:135–142, 1999.
- [17] R.M. Koerner, A.E. Lord Jr, et Y.H. Hsuan. Arrhenius modeling to predict geosynthetic degradation. *Geotextiles and Geomembranes*, 11:151–183, 1992.
- [18] Y. Hsuan et M. Li. Temperature and pressure effects on the oxidation of high-density polyethylene geogrids. *Geotextiles and Geomembranes*, 23:55–75, 2005.
- [19] H.Y. Jeon, H.K. Kim, et G.R. Koerner. Prediction of long-term behavior of Korean HDPE geomembranes. *Proceedings, Geo-Frontiers 2005*, -:-, 2005.
- [20] E.M. Hoang, N.S. Allen, C.M. Liauw, E. Fontan, et P. Lafuente. The thermo-oxidative degradation of metallocene polyethylenes. Part 1: Long-term thermal oxidation in the solid state. *Polymer Degradation and Stability*, 91(6):1356–1362, 2006.
- [21] E. Kramer et J. Koppelman. Measurement of oxidation stability of polyolefins by thermal analysis. *Polymer Degradation and Stability*, 16:261–275, 1986.
- [22] B.S. Bernstein et P.N. Lee. *Proc. 24th International Wire and Cable Symposium*, 202:379, 1975.
- [23] L. Achimsky. *Etude cinétique de la thermo-oxydation du polypropylène*. PhD thesis, Pierre et Marie Curie (Paris VI), 1996.
- [24] F. Gugumus. Effect of temperature on the lifetime of stabilized and unstabilized PP films. *Polymer degradation and stability*, 63(1):41–52, 1999.
- [25] K.T. Gillen, M. Celina, R.L. Clough, et J. Wise. Extrapolation of accelerated aging data: Arrhenius or erroneous? *Trends in polymer science(Regular ed.)*, 5(8):250–257, 1997.
- [26] N. Khelidj. *Vieillessement d'isolants de cables en polyéthylène en ambiance nucléaire*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2006.
- [27] M. Celina, K.T. Gillen, et R.A. Assink. Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-arrhenius behaviour due to two competing processes. *Polymer Degradation and Stability*, 90:395–404, 2005.
- [28] V. Langlois, L. Audouin, J. Verdu, et P. Courtois. Thermooxidative aging of crosslinked linear polyethylene: stabilizer consumption and lifetime prediction. *Polymer degradation and stability*, 40(3):399–409, 1993.

- [29] E. Richaud. *Durabilité des géotextiles en polypropylène*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2006.
- [30] N. Barrois-Oudin, C. Cardinet, et F. Delor-Justin. Vieillissement photochimique des caoutchoucs epdm. *12èmes journées d'études sur le vieillissement des polymères - station d'essais de vieillissement naturel de Bandol*, 25 - 26 septembre 1997.
- [31] L. Audouin, S. Girois, L. Achimsky, et J. Verdu. Effect of temperature on the photooxidation of polypropylene films. *Polym. Degradation Stab.*, 60:137–143, 1998.
- [32] X. Colin, L. Audouin, et J. Verdu. Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. application to polyethylene. *Polym. Degradation Stab.*, 86:309–321, 2004.
- [33] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, et J. Verdu. Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 92:231–238, 2007.
- [34] J.K. Han, J. Miltz, B.R. Harte, J.R. Giacini, et J.I. Gray. Loss of 2-tertiary-butyl-4-methoxy phenol (bha) from high-density polyethylene film. *Polymer Engineering and Science*, 27:934–938, 2004.
- [35] K. Möller et T. Gevert. A solid-state investigation of the desorption/evaporation of hindered phenols from low density polyethylene using ftir and uv spectroscopy with integrating sphere: The effect of molecular size on the desorption. *Journal of Applied Polymer Science*, 61:1149–1162, 1998.
- [36] G.D. Smith, K. Karlsson, et U.W. Gedde. Modeling of antioxidant loss from polyolefins in hot-water applications. I: Model and application to medium density polyethylene pipes. *Polymer Engineering and Science*, 32(10):658–667, 1992.
- [37] P.D. Calvert et N.C. Billingham. Loss of additives from polymers: a theoretical model. *Journal of Applied Polymer Science*, 24:357–370, 1979.
- [38] N.C. Billingham. *Physical Chemistry of Polymer Oxidation and Stabilisation. Atmospheric Oxidation and Antioxidants, vol 2*. G. Scott, Amsterdam 1993.
- [39] B. Fayolle et J. Verdu. Vieillissement physique des matériaux polymères. Technical report, Techniques de l'Ingénieur.
- [40] J. Crank. The mathematics of diffusion. 2nd. Ed., Clarendon Press, Oxford, --, 1975.
- [41] K. Möller et T. Gevert. An ftir solid-state analysis of the diffusion of hindered phenols in low-density polyethylene (ldpe): The effect of molecular size on the diffusion coefficient. *Journal of Applied Polymer Science*, 51:895–903, 2003.
- [42] J.Y. Moisan. Diffusion des additifs du polyéthylène-i: Influence de la nature du diffusant. *European Polymer Journal*, 16:979–987, 1980.



## Références bibliographiques

- [43] J. Hassinen, M. Lundback, M. Ifwarson, et U.W. Gedde. Deterioration of polyethylene pipes exposed to chlorinated water. *Polymer Degradation and Stability*, 84:261–267, 2004.
- [44] M. Lundback, C. Strandberg, A.C. Albertsson, M.S. Hedenqvist, et 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*, 91:1071–1078, 2006.
- [45] M. Lundback, J. Hassinen, U. Andersson, T. Fujiwara, et U.W. Gedde. Polybutene-1 pipes exposed to pressurized chlorinated water: Lifetime and antioxidant consumption. *Polymer Degradation and Stability*, 91:842–847, 2006.
- [46] M. Lundback, M.S. Hedenqvist, A. Mattozzi, et U.W. Gedde. Migration of phenolic antioxidants from linear and branched polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 91:1571–1580, 2006.
- [47] G. Mittelman, J.H. Davidson, S.C. Mantell, et Y. Su. Prediction of polymer tube life for solar hot water systems: A model of antioxidant loss. *Solar Energy*, 82:452–461, 2008.
- [48] G.D. Smith, K. Karlsson, et U.W. Gedde. Modeling of antioxidant loss from polyolefins in hot-water applications. i: Model and application to medium density polyethylene pipes. *Polymer Engineering and Science*, 32:658–667, 2004.
- [49] W. Mueller et I. Jakob. Oxidative resistance of high-density polyethylene geomembranes. *Polymer Degradation and Stability*, 79:161–172, 2003.
- [50] G. Geertz, R. Brull, J. Wieser, R. Maria, M. Wenzel, K. Engelsing, J. Wüst, M. Bastian, et M. Rudschuck. Stabiliser diffusion in long-term pressure tested polypropylene pipes analysed by ir microscopy. *Polymer Degradation and Stability*, 94:1092–1102, 2009.
- [51] J. Viebke et U.W. Gedde. Antioxidant diffusion in polyethylene hot-water pipes. *Polymer Engineering and Science*, 37:896–911, 2004.
- [52] M. Bertoldo et F. Ciardelli. Water extraction and degradation of a sterically hindered phenolic antioxidant in polypropylene films. *Polymer*, 45(26):8751–8759, 2004.
- [53] H.P. Sangam et R.K. Rowe. Effects of exposure conditions on the depletion of antioxidants from high-density polyethylene (hdpe) geomembranes. *Canadian Geotechnical Journal*, 39:1221–1230, 2002.
- [54] L.C. Mendes, E.S. Rufino, F.O.C. De Paula, et A.C. Torres Jr. Mechanical, thermal and microstructure evaluation of hdpe after weathering in rio de janeiro city. *Polymer Degradation and Stability*, 79:371–383, 2003.
- [55] J.L. Bolland et G. Gee. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. III. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation. *Transactions of the Faraday Society*, 42:244–252, 1946.

- [56] J.L. Bolland et G. Gee. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins. *Transactions of the Faraday Society*, 42:236–243, 1946.
- [57] J.L. Bolland. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. i. the thermal oxidation of ethyl linoleate. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 186:218–236, 1946.
- [58] M.T. Gillen et R.L. Clough. Occurrence and implications of radiation dose-rate effects for materials aging studies. *Radiation Physics and Chemistry*, 18:679–687, 1981.
- [59] R. Setnescu, S. Jipa, et Z. Osawa. Chemiluminescence study on the oxidation of several polyolefins–i. thermal-induced degradation of additive-free polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*, 60:377–383, 1998.
- [60] L. Audouin, A. Achimsky, et J. Verdu. *Kinetic Modeling of Low-Temperature Oxidation of Hydrocarbon Polymers*, pages 727–763. Marcel Dekker, 2000.
- [61] Y. Kamiya et E. Niki. Oxidative degradation in Aspects of Degradation and stabilization of polymers, edited by. *HHG Jellinek*, -:79–147, 1978.
- [62] M. Iring, S. Laszlo-Hedvig, K. Barabas, T. Kelen, et F. Tudos. Study of the thermal oxidation of polyolefines–ix:: Some differences in the oxidation of polyethylene and polypropylene. *European Polymer Journal*, 14:439–442, 1978.
- [63] S.W. Benson. Kinetics of Pyrolysis of Alkyl Hydroperoxides and Their O [Single Bond] O Bond Dissociation Energies. *The Journal of Chemical Physics*, 40:1007, 1964.
- [64] H.P. Frank. Some oxidation characteristics of polypropylene. In *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, volume 57. Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company New York, 1976.
- [65] L. Reich et S.S. Stivala. *Autoxidation of hydrocarbons and polyolefins: kinetics and mechanisms*. M. Dekker New York, 1969.
- [66] D.M. Brown et A. Fish. The Extension to Long-Chain Alkanes and to High Temperatures of the Hydroperoxide Chain Mechanism of Autoxidation. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 308(1495):547–568, 1969.
- [67] F. Tudos, M. Iring, et T. Kelen. Oxidation of polyolefins. In *Proceeding of the International Conference on Advances in the Stabilization and Controlled Degradation of Polymers*, ED. A.V. Patsis, Vol.1, 1985.
- [68] V.V. Ivanchenko, P.A. Kharitonov et Denisov Y.T. Kinetics and mechanism of initiated degradation of polyethylene in solution. *Vysokomolekularnye soedinenia. seria A*, 11:1870–1852, 1969.

## Références bibliographiques

- [69] Chien J.C.W. *Hydroperoxides in degradation and stabilisation of polymers*, chapter 5, pages 95–112. Halsted, New York, 1975.
- [70] F. Gugumus. Thermolysis of polyethylene hydroperoxides in the melt 3. experimental kinetics of product formation. *Polym. Degradation Stab.*, 76:95–110, 2002.
- [71] X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, et J. Verdu. About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics. *Polymer Degradation and Stability*, 80(1):67–74, 2003.
- [72] M. Iring, F. Tüdös, Z. Fodor, et T. Kelen. The thermo-oxidative degradation of polyolefines—Part 10. Correlation between the formation of carboxyl groups and scission in the oxidation of polyethylene in the melt phase. *Polymer Degradation and Stability*, 2(2):143–153, 1980.
- [73] P. Gijsman et J. Sampers. The influence of oxygen pressure and temperature on the UV-degradation chemistry of polyethylene. *Polymer degradation and stability*, 58(1-2):55–59, 1997.
- [74] W.L. Hawkins. *Polymer stabilization*. Wiley-Interscience New York, 1972.
- [75] F. Gugumus. Re-examination of the role of hydroperoxides in polyethylene and polypropylene: chemical and physical aspects of hydroperoxides in polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 49(1):29–50, 1995.
- [76] M. Zanetti, P. Bracco, et L. Costa. Thermal degradation behaviour of pe/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 85:657–665, 2004.
- [77] J.P. Luongo. Infrared study of oxygenated groups formed in polyethylene during oxidation. *Journal of Polymer Science*, 42:139–150, 2003.
- [78] J.H. Adams. Analysis of the nonvolatile oxidation products of polypropylene I. Thermal oxidation. *Journal of Polymer Science Part A-1 Polymer Chemistry*, 8(5):1077–1090, 1970.
- [79] J. Lacoste, D.J. Carlsson, S. Falicki, et D.M. Wiles. Polyethylene hydroperoxide decomposition products. *Polymer degradation and stability*, 34(1-3):309–323, 1991.
- [80] L. Costa, M.P. Luda, et L. Trossarelli. Ultra high molecular weight polyethylene-II. Thermal- and photo-oxidation. *Polymer degradation and stability*, 58(1-2):41–54, 1997.
- [81] F. Gugumus. Re-examination of the thermal oxidation reactions of polymers3. Various reactions in polyethylene and polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 77(1):147–156, 2002.
- [82] N.S. Allen et J.F. McKellar. Photodegradation and stabilization of commercial polyolefins. *Chemical Society Reviews*, 4(4):533–547, 1975.

- [83] A.A. Basfar et K.M. Idriss Ali. Natural weathering test for films of various formulations of low density polyethylene (LDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE). *Polymer Degradation and Stability*, 91(3):437–443, 2006.
- [84] J.R. MacCallum. Kinetics and Mechanisms of Photo-Oxidation Processes. *Elsevier Applied Science Publishers Ltd, Developments in Polymer Degradation*. 6., -:191–205, 1985.
- [85] V.L. Vakula, E.B. Orlov, N.A. Konstantinova, N.V. Kanatchikova, et V.V. Lavrentev. The effect of the actual contact surface on the auto- and adhesion bond formation during the welding of photo-aged polyethylene films. *Polymer Science USSR*, 13(8):1986–1991, 1971.
- [86] A. Charlesby et R.H. Partridge. The identification of luminescence centres in polyethylene and other polymers. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 283(1394):312–328, 1965.
- [87] I. Boustead et A. Charlesby. Thermoluminescence in polyethylene. I. Electron traps. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 316(1525):291–302, 1970.
- [88] N.S. Allen, J.F. McKellar, et G.O. Phillips. Effects of thermal oxidation on polypropylene phosphorescence. *Journal of Polymer Science Polymer Letters Edition*, 12(5):253–255, 1974.
- [89] D.J. Carlsson et D.M. Wiles. The photodegradation of polypropylene films. II. Photolysis of ketonic oxidation products. *Macromolecules*, 2(6):587–597, 1969.
- [90] G. Scott. Developments in the photo-oxidation and photo-stabilisation of polymers. *Polym. Degradation Stab.*, 10:97–125, 1985.
- [91] D.J. Carlsson et D.M. Wiles. The photo-oxidative degradation of polypropylene. part i. photooxidation and photoinitiation processes. *Macromolecules*, C14 (1):65–106, 1976.
- [92] F. Gugumus. Mechanisms of photooxidation of polyolefins. *Die Angewandte Chemie, John Wiley & Sons*, 176:27–42, 1990.
- [93] Y.A. Ershov, S.I. Kuzina, et M.B. Neiman. The mechanism of light induced ageing and light stabilisation of polymers,. *Russian Chemical Reviews*, 38:147, 1969.
- [94] A. King. Ultra-violet light : its effects on plastics. *Plastics and Polymers*, 36:195–203, 1968.
- [95] J.G. Calvert et J.N. Pitts. Jr., *Photochemistry*. Wiley, New York, 1966.
- [96] A.M. Trozzolo et F.H. Winslow. A mechanism for the oxidative photodegradation of polyethylene. *Macromolecules*, 1(1):98–100, 1968.
- [97] T. Mill, H. Richardson, et F.R. Mayo. Aging and degradation of polyolefins. IV. Thermal and photodecompositions of model peroxides. *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition*, 11(11):2899–2907, 1973.

## Références bibliographiques

- [98] A.K. Breck, C.L. Taylor, K.E. Russell, et J.K.S. Wan. Heterogeneous reactions of singlet molecular oxygen with solid polymers. *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition*, 12(7):1505–1513, 1974.
- [99] G. Geuskens et M.S. Kabamba. Photo-oxidation of polymers—Part V: A new chain scission mechanism in polyolefins\* 1. *Polymer Degradation and Stability*, 4(1):69–76, 1982.
- [100] J.F. Rabek. *Polymer photodegradation: mechanisms and experimental methods*. Kluwer Academic Publishers, 1995.
- [101] G.H. Hartley et JE. Guillet. Photochemistry of ketone polymers. i. studies of ethylene-carbon monoxide copolymers. *Macromolecules*, 1:165–170, 1968.
- [102] G. Geuskens et C. David. The photo-oxidation of polymers. A comparison with low molecular weight compounds. *Pure Appl Chem*, 51:233–240, 1979.
- [103] J. Lemaire et R. Arnaud. Primary hydroperoxidation in photooxidation of polyolefins and polyamides. *Polymer Photochemistry*, 5:243–265, 1984.
- [104] F. Delor, G. Teissedre, M. Baba, et J. Lacoste. Ageing of epdm - 2. role of hydroperoxides in photo- and thermo-oxidation. *Polym. Degradation Stab.*, 60:321–331, 1998.
- [105] G. Teissedre, J.F. Pilichowski, S. Chmela, et J. Lacoste. Ageing of epdm - i: Photo- and thermal stability of epdm hydroperoxydes. *Polym. Degradation Stab.*, 53:207–215, 1996.
- [106] D.C. Mellor, A.B. Moir, et G. Scott. The effect of processing conditions on the uv stability of polyolefins. *European Polymer Journal*, 9(3):219–225, 1973.
- [107] J.V. Gulmine, P.R. Janissek, H.M. Heise, et L. Akcelrud. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. *Polymer degradation and stability*, 79(3):385–397, 2003.
- [108] H.D. Hoekstra, J.L. Spoormaker, J. Breen, L. Audouin, et J. Verdu. UV-exposure of stabilized and non-stabilized HDPE films: physico-chemical characterization. *Polymer degradation and stability*, 49(2):251–262, 1995.
- [109] A.C. Tavares, J.V. Gulmine, C.M. Lepienski, et L. Akcelrud. The effect of accelerated aging on the surface mechanical properties of polyethylene. *Polymer degradation and stability*, 81(2):367–373, 2003.
- [110] J.L. Philippart, C. Sinturel, R. Arnaud, et J.L. Gardette. Influence of the exposure parameters on the mechanism of photooxidation of polypropylene. *Polymer degradation and stability*, 64(2):213–225, 1999.
- [111] M. Liu, A.R. Horrocks, et E.M. Hall. Correlation of physicochemical changes in uv-exposed ldpd films containing various uv stabilizers. *Polymer Degradation and Stability*, 49:151–161, 1995.

- [112] N.D. Searle. *Handbook of Polymer Degradation - Activation Spectra of Polymers and Their Application to Stabilization and Stability Testing*, chapter 16, pages 605–643. Dekker, 2000.
- [113] L. Guadagno, C. Naddeo, V. Vittoria, G. Camino, et C. Cagnani. Chemical and morphological modifications of irradiated linear low density polyethylene (lldpe). *Polym. Degradation Stab.*, 72:175–186, 2001.
- [114] N.S. Allen, M. Edge, D. Holdsworth, A. Rahman, F. Catalina, E. Fontan, A.M. Escolona, et F.F. Sibon. Ageing and spectroscopic properties of polyethylenes: comparison with metallocene polymer. *Polym. Degradation Stab.*, 67:57–67, 2000.
- [115] R. Satoto, W.S. Subowo, R. Yusiasih, Y. Takane, Y. Watanabe, et T. Hatakeyama. Weathering of high-density polyethylene in different latitudes. *Polym. Degradation Stab.*, 56:275–279, 1997.
- [116] A. Tidjani et R. Arnaud. Photo-oxidation of linear low density polyethylene: a comparison of photoproducts formation under natural and accelerated exposure. *Polymer degradation and stability*, 39(3):285–292, 1993.
- [117] S. Al-Malaika. *Antioxidants: an overview*. Springer, 1998.
- [118] H. Zweifel, R.D. Maier, et M. Schiller. *Plastics additives handbook*. Hanser Verlag, 2001.
- [119] N.C. Billingham et P. Garcia-Trabajo. The possibilities of microencapsulated antioxidants for polymers. i: A theoretical analysis. *Polymer Degradation and Stability*, 48:419–426, 1995.
- [120] K. Schwetlick et W.D. Habicher. *Polymer Durability*. American Chemical Society, 1996.
- [121] K. Nagy, E. Epacher, P. Staniek, et B. Pukanszky. Hydrolytic stability of phenolic antioxidants and its effect on their performance in high-density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 82:211–219, 2003.
- [122] N.S. Allen, M. Edge, T. Corrales, A. Childs, C.M. Liauw, F. Catalina, C. Peinado, A. Minihan, et D. Aldcroft. Ageing and stabilisation of filled polymers: an overview. *Polymer degradation and stability*, 61(2):183–200, 1998.
- [123] T.L. Phease et S.W. Billingham, N.C. et Bigger. The effect of carbon black on the oxidative induction time of medium-density polyethylene. *Polymer*, 41:9123–9130, 2000.
- [124] N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, C. Monchy-Leroy, et V. Prunier. Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. part ii. low temperature thermal oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 91:1598–1605, 2006.
- [125] H. Hinsken, S. Moss, J.R. Pauquet, et H. Zweifel. Degradation of polyolefins during melt processing. *Polymer degradation and stability*, 34(1-3):279–293, 1991.

## Références bibliographiques

- [126] S. Moss et H. Zweifel. Degradation and stabilization of high density polyethylene during multiple extrusions. *Polymer degradation and stability*, 25(2-4):217–245, 1989.
- [127] I.A. Hussein. Rheological investigation of the influence of molecular structure on natural and accelerated UV degradation of linear low density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 92(11):2026–2032, 2007.
- [128] A. Tidjani. Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 68:465, 2000.
- [129] P. Pages, F. Carrasco, J. Surina, et X. Colom. Ftir and dsc study of hdpe structural changes and mechanical properties variation when exposed to weathering aging during canadian winter. *Journal of Applied Polymer Science*, 60:153–159, 1998.
- [130] A. Valadez-Gonzalez et L. Veleva. Mineral filler influence on the photo-oxidation mechanism degradation of high density polyethylene. part ii: natural exposure test. *Polymer Degradation and Stability*, 83:139–148, 2004.
- [131] U.W. Gedde et M. Ifwarson. Molecular structure and morphology of crosslinked polyethylene in an aged hot-water pipe. *Polym. Eng. Sci.*, 30(4):202–210, 1990.
- [132] S.A. Jabarin et E.A. Lofgren. Photooxidative effects on properties and structure of high-density polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 53:411–423, 2003.
- [133] S. Humbert. *Influence de la topologie moléculaire et de la microstructure sur les propriétés mécaniques des Polyéthylènes*. PhD thesis, INSA Lyon, 2009.
- [134] F. Khabbaz, A.C. Albertsson, et S. Karlsson. Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation. *Polym. Degradation Stab.*, 63:127–138, 1999.
- [135] H. Matsuda, T. Aoike, H. Uehara, T. Yamanobe, et T. Komoto. Overlapping of different rearrangement mechanisms upon annealing for solution-crystallized polyethylene. *Polymer*, 42:5013–5021, 2001.
- [136] D.R. Rueda, J. Martinez-Salazar, et F.J. Balta-Calleja. Annealing effects in lamellar linear polyethylene as revealed by microhardness. *Journal of Materials Science*, 20:834–838, 1985.
- [137] Neidhöfer, F. M. Beaume, L. Ibos, A. Bernès, et C. Lacabanne. Structural evolution of pvdf during storage or annealing. *Polymer*, 45:1679–1688, 2004.
- [138] H. Marand, A. Alizadeh, R. Farmer, R. Desai, and V. Velikov. Influence of structural and topological constraints on the crystallization and melting behavior of polymers. 2. poly(arylene ether ether ketone). *Macromolecules*, 33:3392–3403, 2000.

- [139] C. Hedesiu, D.E. Demco, R. Kleppinger, A.A. Buda, B. Blümich, K. Remerie, et V.M. Litvinov. The effect of temperature and annealing on the phase composition, molecular mobility and the thickness of domains in high-density polyethylene. *Polymer*, 48(3):763–777, 2007.
- [140] C. Naddeo, L. Guadagno, S. De Luca, V. Vittoria, et G. Camino. Mechanical and transport properties of irradiated linear low density polyethylene (lldpe). *Polymer Degradation and Stability*, 72:239–247, 2001.
- [141] G. Akay, T. Tincer, et H.E. Ergoz. A study of degradation of low density polyethylene under natural weathering conditions. *European Polymer Journal*, 16:601–605, 1980.
- [142] B. Fayolle. Fragilisation des polymères induite par dégradation, aspect cinétiques. Habilitation à Diriger des Recherches, 2009.
- [143] M.A. Kennedy, A.J. Peacock, et L. Mandelkern. Tensile properties of crystalline polymers: Linear polyethylene. *Macromolecules*, 27:5297–5310, 1994.
- [144] H.J. Oswald et E. Turi. The deterioration of polypropylene by oxidative degradation. *Polymer Engineering Science*, 5:152, 1965.
- [145] B. Rosen. *Fracture Processes in Polymers*. Wiley, New York, 1964.
- [146] E.H. Andrews. *Fractures in Polymers*. American Elsevier, New York, 1968.
- [147] L. Hubert. *Propriétés physique et mécaniques du polyéthylène pour application tube en relation avec l'architecture moléculaire*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2001.
- [148] E. Richaud, C. Monchy-Leroy, X. Colin, L. Audouin, et J. Verdu. Kinetic modelling of stabilization coupled with stabilizer loss by evaporation. case of dithioester stabilized polyethylene. *Polym. Degradation Stab.*, 94:2004–2014, 2009.
- [149] <http://cibasc.com/>. Technical report.
- [150] [www.atlas.com](http://www.atlas.com). Technical report.
- [151] M. Guyader Coquillat. *Vieillessement des propegols a matrice polybutadiène - modélisation cinétique de l'oxydation*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2007.
- [152] F. Gugumus. Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer 3. experimental kinetics of functional group formation. *Polymer Degradation and Stability*, 68:21–34, 2000.
- [153] J.V. Gulmine et L. Akcelrud. Ftir characterization of aged xlpe. *Polymer Testing*, 25:932–942, 2006.



## Références bibliographiques

- [154] H.L. McMurry et V. Thornton. Correlation of infrared spectra. *Analytical Chemistry*, 24:318–334, 1952.
- [155] E.P. Otocka, R.J. Roe, N.Y. Helman, et P.M. Muglia. Distributoin of long and short branches in low-density polyéthylene. *Macromolecules*, 4:501–512, 1971.
- [156] C. Vasile. *Handbook of polyolefins*. CRC Press, 2000.
- [157] G.W.H. Höhne. Another approach to the gibbs-thomson equation and the melting point of polymers and oligomers. *Polymer*, 43:4689–4698, 2002.
- [158] N. Haider et S. Karlsson. Loss and transformation products of the aromatic antioxidants in mdpe film under long-term exposure to biotic and abiotic conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 85:974–988, 2002.
- [159] <http://www.chemicalbook.com>.
- [160] J. Mallégol, D.J. Carlsson, et L. Deschenes. A comparison of phenolic antioxidant performance in hdpe at 32-80°C. *Polym. Degradation Stab.*, 73:259–267, 2001.
- [161] P. Bracco, V. Brunella, M. Zanetti, Luda M.P., et L. Costa. Stabilisation of ultra-high molecular weight polyethylene with vitamin e. *Polym. Degradation Stab.*, 92:2155–2162, 2007.
- [162] F. Gugumus. Formation of ester functional groups in oxidazing polymers. *Polym. Degradation Stab.*, 65:5–13, 1999.
- [163] J. Lacoste, D. Vaillant, et D.J. Carlsson. Gamma-, photo- and thermally-induced oxidation of isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 31:715–722, 1993.
- [164] A. Weissberger. *Technique of Organic Chemistry*. Interscience Publishers, New York, 1951.
- [165] E. Foldes, Kriston I. Maloschik, E., P. Staniek, et B. Pukanszky. Efficiency and mechanism of phosphorous antioxidants in philips type polyethylene. *Polym. Degradation Stab.*, 91:479–487, 2006.
- [166] I. Kriston, G. Penzes, G. Szijjarto, P. Szabo, P. Staniek, E. Foldes, et B. Pukanszky. Study of the high temperature reactions of a hindered aryl phosphite (hostanox par 24) used as a processing stabiliser in polyolefins. *Polym. Degradation Stab.*, xxx:1–11, 2010.
- [167] J. Pospisil, W.D. Habicher, J. Pilar, S. Nespurek, J. Kuthan, G.O. Piringer, et H. Zweifel. Discoloration of polymers by phenolic antioxydants. *Polym. Degradation Stab.*, 77:531–538, 2002.
- [168] P.P. Klemchuk et P.L. Horng. Transformation products of hindered phenolic antioxidants and colour development in polyolefins. *Polym. Degradation Stab.*, 34:333–346, 1991.

- [169] P. Vogel. Théorie "simpliste" de la couleur (spectroscopie uv-visible). *Ecole polytechnique fédérale de Lausanne*, page 20.
- [170] F. Djouani, E. Richaud, B. Fayolle, et J. Verdu. Investigation of model fuel effects on thermal oxidation of polyethylene. In *V International Conference on Times of Polymers (TOP) and Composites. AIP Conference Proceedings*, 1255, 7-9, 2010.
- [171] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, M. Rozental-Evesque, B. Rabaud, F. Martin, et F. Bourguine. Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. part ii. -lifetime prediction. *Polymer Engineering and Science*, 7:1642–1652, 2009.
- [172] T. Gandek, T. Hatton, et R. Reid. Batch extraction with reaction : phenolic antioxidant migration from polyolefins to water. 2-experimental result and discussion. *Industrial and Engineering Chemistry Research, ACS Publications*, 28:p. 1036–1045, 1989.
- [173] E. Foldes et B. Turcsanyi. Transport of small molecules in polyolefins. i-diffusion of irganox 1010 in polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 46:507–515, 1992.
- [174] N. Billingham, P. Calvert, et A. Manke. Solubility of phenolic antioxidant in polyolefins. *Journal of Applied Polymer Science*, 26:3543–3555, 1981.
- [175] N. Billingham et P. Calvert. *Development in Polymer Stabilisation*, chapter 3, page 139. Applied science publishers, 1980.
- [176] V. Kuck. Critical temperature for solubiity of a phenolic antioxidant. *Polymer Additives, Plenum Pub Corp.*, 26:103, 1984.
- [177] F. Gugumus. Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state: Part 5. Kinetics of functional group formation in PE-HD and PE-LLD. *Polymer degradation and stability*, 55(1):21–43, 1997.
- [178] P. Zou et H. Tang. Natural weathering of rape straw flour (rsf)/hdpe and nano-sio2/rsf/hdpe composites. *Carbohydrate polymers*, 73:378–383, 2008.
- [179] M. Salvalaggio, R. Bagatin, M. Fornaroli, S. Fanutti, S. Palmery, et B. Battistel. Multi-component analysis of low-density polyethylene oxidative degradation. *Polym. Degradation Stab.*, 91:2779, 2006.
- [180] F. Delor, N. Barrois-Oudin, X. Duteurtre, C. Cardinet, J. Lemaire, et J. Lacoste. Oxidation of rubbers analysed by hatr/ir spectroscopy. *Polym. Degradation Stab.*, 62:395–401, 1998.
- [181] K. Jacobson. Determination of spatial distribution of oxidation products in ultra-high molecular weight polyethylene by staining with sulphur dioxide or hydrochloric acid. *Polym. Degradation Stab.*, 92:448–456, 2007.
- [182] D.J. Carlsson, R. Brousseau, et D.M. Wiles. Reactions of sulfur dioxide with oxidized polyolefins. *Polym. Degradation Stab.*, 15:67, 1986.

## Références bibliographiques

- [183] J.L. Gardette et J. Lemaire. Advantages and limits of hydroperoxide titration methods in solid polymers. *Polym. Photochem*, 7:409, 1986.
- [184] M. Tabankia, J. Philippart, et J. Gardette. Photooxidation of block copoly(ether-ester) thermoplastic elastomers. *Polym. Degradation Stab.*, 12:349–362, 1985.
- [185] W.D. Domke et H. Steinke. Oxidative structures in polyolefins : Ftir method of quantitative determination. *Journal of polymer science, Polymer chemistry edition*, 24:2701–2705, 1986.
- [186] F. Gugumus. Contribution to the role of aldehydes and peracids in polyolefin oxidation. 1. photolysis and photooxidation of aldehydes in polyethylene. *Polym. Degradation Stab.*, 65:259–269, 1999.
- [187] J.L. Gardette. *Fundamental and Technical Aspects of the Photooxidation of Polymers*, chapter 18, pages 671–698. Marcel Dekker, Inc, 2000.
- [188] J. Lacoste et D.J. Carlsson. Gamma-, photo-, and thermally-initiated oxidation of linear low density polyethylene: a quantitative comparison of oxidation products. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 30:493, 1992.
- [189] R. Arnaud et J. Lemaire. Photo-oxidation of ethylen-propylene copolymers in the solid state. *Polym. Degradation Stab.*, 15:295–218, 1986.
- [190] C. David, M. Trojan, A. Daro, et W. Demartean. Photodegradation of polyethylene: comparison of various photoinitiators in natural weathering conditions. *Polym. Degradation Stab.*, 37:233–245, 1992.
- [191] J. Viebke, E. Elble, et U.W. Gedde. Degradation of unstabilized medium-density polyethylene in hot-water application. *Polym. Eng. Sci.*, 36:458–466, 1994.
- [192] [www.ikonet.com](http://www.ikonet.com). Technical report.
- [193] [www.bridgeengineering.info/post\\_tensioned.html](http://www.bridgeengineering.info/post_tensioned.html). Technical report.
- [194] T.L. Hughes, C.M. Methven, T.G.J. Jones, S.E. Pelham, P. Fletcher, et C. Hall. Determining cement composition by fourier transformation infrared spectroscopy. *Advanced Cement Based Materials*, 2:91–104, 1995.
- [195] SETRA. [http://www.piles.setra.developpement-durable.gouv.fr/img/pdf/note\\_d\\_information\\_precontrainte\\_exterieure\\_club\\_oa\\_du\\_5juin\\_cle\\_766b66.pdf](http://www.piles.setra.developpement-durable.gouv.fr/img/pdf/note_d_information_precontrainte_exterieure_club_oa_du_5juin_cle_766b66.pdf). Technical report.
- [196] <http://www.revue-travaux.fr/viaduc-de-millau-403/la-maitrise-duvre-du-viaduc-de-millau/>. Technical report, travaux.



## PROPRIETES A LONG TERME DES GAINES DE POLYETHYLENE HAUTE DENSITE UTILISEES POUR LES PONTS A HAUBANS

**RESUME :** Le polyéthylène haute densité (PEhd) est communément utilisé en génie civil en raison notamment de son faible coût, de sa facilité de mise en œuvre, de ses propriétés barrières ou encore de sa résistance à l'humidité et aux agents chimiques. Cependant, en environnement extérieur, plusieurs facteurs tels que le lessivage par l'eau de pluie, les rayonnements ultra-violet (UV) et les variations saisonnières de température peuvent entraîner une dégradation chimique du PEhd et conduire à sa fragilisation. L'objectif de cette thèse est d'une part, de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes gouvernant la durabilité des PEhd, et d'autre part, d'établir une méthodologie permettant de diagnostiquer l'état de dégradation des gaines industrielles vieilles sur site. Pour cela, dans une première partie, nous avons étudié le processus de perte des antioxydants au cours de vieillissements thermiques dans l'air ou dans l'eau, pour des films de PEhd modèles contenant des teneurs contrôlées en stabilisants phénoliques ou phosphites. La seconde partie a été consacrée à une étude approfondie des mécanismes de vieillissements thermiques et photo-oxydatifs de films de PEhd purs non stabilisés. A partir d'une approche multi-échelle et multi-technique, il a ainsi été possible d'évaluer l'impact de ces vieillissements accélérés sur la composition chimique, les structures macromoléculaire et cristalline ainsi que les propriétés d'usage du PEhd. Dans une dernière partie, le même type d'approche a été appliqué à des gaines PEhd industrielles vieilles sur ouvrages afin d'identifier les mécanismes prépondérants pouvant intervenir lors du vieillissement naturel, à la lumière des mécanismes thermique et photochimique précédemment étudiés pour les films modèles de PEhd.

**Mots clés :** polyéthylène, pertes en antioxydants, thermo-oxydation, photo-oxydation, fragilisation, approche multi-échelle, structure cristalline.

## LONG TERM PROPERTIES OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE USED AS CABLE-STAYED BRIDGE APPLICATIONS

**ABSTRACT :** High density polyethylene (HDPE) is commonly used in civil engineering applications due to its low cost, easy processability, barrier properties, good impermeability and chemical resistance. However, in external environment, several factors such as washing by rain water, ultraviolet radiations (UV) and seasonal temperature variations can cause chemical degradation of HDPE and lead to its embrittlement. The objective of this thesis is firstly, to contribute to a better understanding of the mechanisms governing the durability of HDPE, and secondly, to establish a methodology for diagnosing the state of degradation of industrial sheaths aged on site. For this first part, we studied the process of antioxidants loss during thermal aging in air or water, for HDPE films containing controlled amounts of phenolic and phosphite stabilizers. The second part was devoted to a detailed study of thermo- and photo-oxidation mechanisms of pure HDPE films. Using a multi-scale and multi-technique approach it was possible to assess the impact of accelerated aging on the chemical composition, on the macromolecular and crystalline structures and on the used properties of HDPE. In the last part, the same type of approach has been applied to industrial HDPE sheaths aged on site in order to identify the predominant mechanisms involved in natural aging. Results were discussed in light of the thermal and photochemical mechanisms previously identified for model HDPE films.

**Keywords :** polyethylene, loss of antioxidants, thermal oxidation, photo-oxidation, embrittlement, multi-scale, crystalline structure.