

Vieillessement des polymères

On appelle **vieillessement** toute altération lente et irréversible des propriétés d'un matériau, résultant de son instabilité propre ou d'effets de l'environnement.

Cette altération peut concerner la structure chimique des macromolécules ou des adjuvants (vieillessement chimique), la composition du matériau (pénétration ou départ de petites molécules), ou son état physique (taux de cristallinité, fraction de volume libre, contraintes internes, etc.).

Vieillessement physique

1. Définitions

Nous conviendrons d'appeler vieillissement physique tout processus conduisant à une altération des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification chimique de ce dernier. On reconnaîtra donc un vieillissement physique par l'absence de modifications de la structure chimique.

Le vieillissement physique peut résulter :

- * de modifications de la configuration spatiale des macromolécules (relaxations d'enthalpie, de volume, d'orientation, de contrainte ; cristallisation ;...);
- * de phénomènes de transport (pénétration de solvants, migration d'adjuvants) ;
- * de phénomènes de surface (fissuration en milieu tensioactif).

2. Vieillessement sans transfert de masse

2.1 Vieillessement par relaxation de volume et d'enthalpie

2.1.1 Mécanisme

Les variations de volume et d'enthalpie sont en fait deux aspects différents (mais parallèles) d'un même phénomène d'évolution de la configuration du réseau macromoléculaire à l'état vitreux, découvert par Kovacs, et appelé – improprement à notre avis – « vieillissement physique » par les spécialistes. Nous l'appellerons, pour notre part, vieillissement par relaxation de volume. Il s'agit en fait d'un phénomène lié à l'instabilité propre aux matériaux amorphes au-dessous de leur température de transition vitreuse (T_v), et que l'on a schématisé sur la figure 1.

Lorsque, au cours de sa mise en œuvre, le polymère est refroidi, sa viscosité augmente brutalement lors du franchissement de la zone de transition vitreuse ; la mobilité moléculaire devient trop faible pour que le polymère adopte sa configuration d'équilibre (représentée par la ligne en tirette sur la figure), le matériau « se fige » avec un excès de volume et d'enthalpie. À une température pas trop basse au-dessous de T_v , la mobilité résiduelle va cependant permettre une évolution du matériau vers l'équilibre (représentée par la flèche verticale).

Cette évolution est appelée vieillissement par relaxation de volume (VRV), dont la principale caractéristique est :

Le VRV n'existe, par définition, qu'à l'**état vitreux**. Toute élévation de température au-dessus de T_v « efface » en grande partie « l'histoire thermique » précédente et une nouvelle situation de « non-équilibre » est recréée lors du retour au-dessous de T_v . En d'autres termes, l'idée selon laquelle on accélère le vieillissement par une élévation de la température n'a plus de sens en ce qui concerne le VRV, à $T > T_v$;

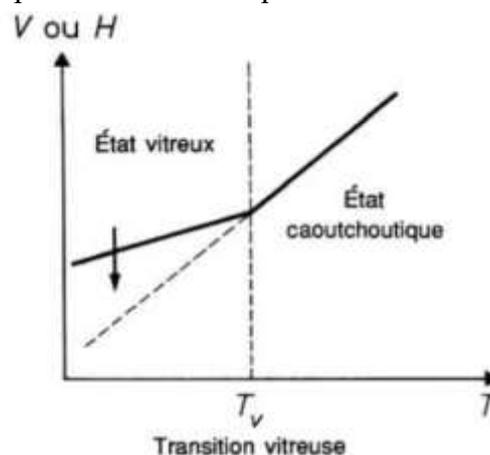


Figure 1 – Variation avec la température du volume V ou de l'enthalpie H d'un polymère amorphe quelconque

2.1.2 Conséquences sur les propriétés physiques

Diverses théories associent la **contrainte au seuil d'écoulement** (σ_s) à la fraction de volume libre ; on ne s'étonnera donc pas de voir σ_s augmenter lors du vieillissement, alors que l'allongement à la rupture ϵ diminue (figure 2).

L'augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement est indépendante (en valeur absolue) de la vitesse de déformation ; elle atteint typiquement quelques mégapascals pour le PVC ($\sigma_{s,0} \approx 50$ MPa) et peut dépasser 10 MPa dans le cas du polycarbonate ($\sigma_{s,0} \approx 70$ MPa).

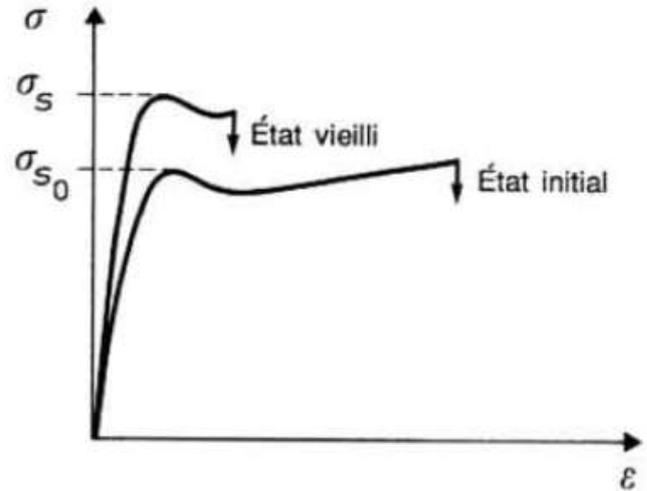


Figure 2 – Schématisation des effets du VRV sur la courbe contrainte– déformation d'un polymère amorphe initialement ductile

les flèches verticales symbolisent la rupture

2.1.3 Cinétique de vieillissement

Le moyen d'étude le plus répandu et le plus accessible est certainement la **calorimétrie différentielle à balayage** (ou DSC), qui permet d'étudier la variation d'enthalpie par unité de temps dH/dt pour une variation linéaire de la température, caractérisée par sa pente $q = dT/dt$.

Soit C_{pv} la capacité thermique massique à l'état vitreux, Kovacs propose un modèle à un paramètre :

$$\frac{dH}{dt} = C_{pv} H_{\infty} q - \frac{H - H_{\infty}}{\tau} \quad (1)$$

Avec H_{∞} enthalpie *massique* à l'équilibre (extrapolée à partir de la courbe relative à l'état liquide ou caoutchoutique),

H enthalpie *massique* au temps t ,

τ temps de relaxation.

Appelons $\delta = \frac{H - H_{\infty}}{H_{\infty}}$ (écart à l'équilibre thermodynamique) ; l'équation (1) devient :

$$\frac{1}{H_{\infty}} \frac{dH}{dt} = C_{pv} q - \frac{\delta}{\tau} \quad (2)$$

Notons que :

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{1}{H_{\infty}} \frac{dH}{dt} - \frac{1}{H_{\infty}} \frac{dH_{\infty}}{dt} = \frac{1}{H_{\infty}} \frac{dH}{dt} - C_{pl} q \quad (3)$$

Où C_{pl} est la capacité thermique massique à l'état liquide (ou caoutchoutique).

Les équations (2) et (3) donnent :

$$-\frac{d\delta}{dt} = (C_{pl} - C_{pv}) q + \frac{\delta}{\tau} = \Delta C_p q + \frac{\delta}{\tau} \quad (4)$$

Cette équation différentielle décrit la cinétique d'évolution du système.

On peut mesurer $\delta = f(t)$ à partir des *thermogrammes* et donc déterminer τ , ΔC_p étant connu et q fixé.

Les variations de τ avec la température peuvent être représentées par la **loi WLF** (William, Landel, Ferry).

Dans le cas de vieillissement *isotherme*, on a :

$$q = 0 \quad \text{d'où} \quad \frac{d\delta}{dt} = -\frac{\delta}{\tau}$$

L'allure des thermogrammes (avec montée en température programmée est présentée sur la figure 3. Le vieillissement se traduit par l'apparition d'un *endotherme* au voisinage immédiat de T_v , dont l'amplitude augmente avec l'avancement du processus de VRV. Ce comportement est qualitativement décrit par l'équation (4). Cependant il est bien établi que le modèle à un paramètre ne suffit pas pour décrire la totalité du phénomène qui est régi par un *spectre de relaxation* plutôt que par un temps unique.

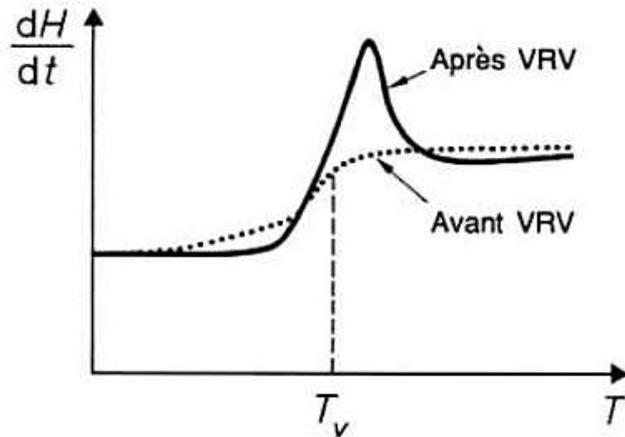


Figure 3 – Allure de thermogrammes d'un polymère amorphe au voisinage de T_v

2.2 Relaxation d'orientation

Lorsque, au terme des opérations de mise en œuvre, les macromolécules sont « figées » dans une configuration orientée, elles tendent à revenir à l'équilibre (*pelote isotrope*) dès que les conditions permettront une certaine mobilité moléculaire (température voisine de T_v ou supérieure, plastification par un solvant, etc.) Figure 4



Figure 4 – Schématisation d'une relaxation d'orientation

Sur le plan pratique, ce type de vieillissement se traduit essentiellement par des modifications dimensionnelles : on observe un retrait dans la direction d'orientation et un gonflement dans les directions perpendiculaires (si l'orientation est unidirectionnelle).

On rencontre bien sûr également des cas de vieillissements par relaxation de contrainte avec des caractéristiques très similaires, la conséquence principale étant une déformation des pièces, accélérée par une élévation de température.

2.2.3 Chocs thermiques

Les matériaux polymères sont des isolants thermiques. Soumis à des variations rapides de température, ils vont donc subir des dilatations différentielles liées aux gradients de température dans l'épaisseur, ou à la coexistence de phases ayant des coefficients de dilatation très différents (composites à fibres de verre ou de carbone, polymères contenant des charges minérales, etc.). Le vieillissement « par chocs thermiques » résulte en fait d'un endommagement mécanique et peut être en principe prédit si l'on dispose des données relatives à la diffusivité thermique, à la dilatation et à la loi de comportement mécanique du matériau dans l'intervalle de température étudié.

3. Vieillissement par absorption de solvant

3.1 Mécanismes d'interaction polymère-solvant (Absorption, désorption)

Soit un échantillon de polymère de masse initiale m_0 . Supposons qu'il ne comporte pas de phase extractible dans le milieu étudié. Plaçons-le à l'instant $t = 0$ dans ce milieu (liquide ou vapeur) et étudions la variation de masse pendant l'exposition au solvant et pendant la dessiccation:

$$w = \frac{m(t) - m_0}{m_0}$$

Les principaux types de comportement observables sont représentés sur la figure 5, où nous distinguerons les cas suivants :

(a) **interaction physique pure**: elle est **réversible** (du moins du point de vue gravimétrique et en considérant un polymère initialement insoluble dans le milieu considéré) ;

(b) **réaction chimique conduisant à une augmentation de la masse sèche** (par exemple réaction d'addition ou réaction d'hydrolyse) ;

(c) **réaction chimique conduisant à une diminution de la masse sèche** [par exemple réaction de **dégradation** (coupure de la chaîne principale) en milieu liquide avec extraction des produits de réaction].

Revenons au cas (a) qui fait l'objet du présent paragraphe : la courbe correspondante nous permet de déterminer deux grandeurs :

— l'une, relative à l'équilibre atteint, w_∞ , qui caractérise la solubilité du solvant dans le polymère ;

— l'autre relative à la vitesse à laquelle cet équilibre est atteint, et qui dépendra essentiellement de l'épaisseur de l'échantillon et de la cinétique de diffusion, sur laquelle nous reviendrons plus loin.

Sauf cas très particulier, w_∞ est indépendant de la géométrie de l'échantillon et souvent peu dépendant de la température, ce qui n'est pas le cas de toutes les autres caractéristiques de la courbe.

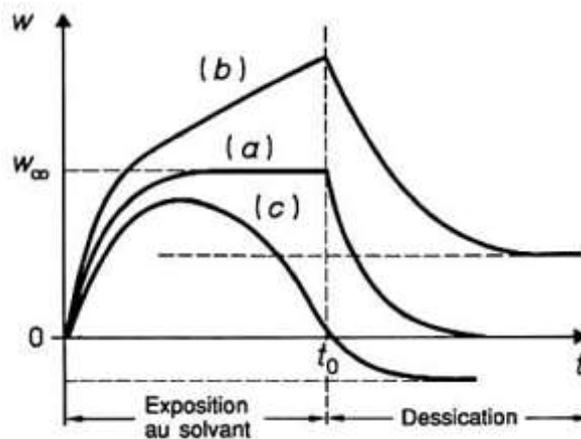


Figure 5 – Courbes d'absorption ($t < t_0$) et de désorption ($t > t_0$)

3.2 Conséquences physiques de l'absorption de solvant

3.2.1 Gonflement

La pénétration d'un solvant dans un polymère est schématisée sur la figure 6.

Le processus peut atteindre un équilibre soit au stade (1) : faible valeur de w_∞ , soit au stade (2) : forte valeur de w_∞ , ou aller jusqu'au stade (3) : dissolution du polymère dans le solvant. On remarquera que ce processus diffère de celui de la mise en solution

de substances non macromoléculaires (par exemple sel dans l'eau), où le soluté est progressivement érodé par dissolution des couches superficielles. Ici, il y a **gonflement du polymère**, éventuellement jusqu'au stade (3) où il occupe tout le volume de la solution.

Dans la pratique, un gonflement, même limité, peut poser des problèmes, en particulier d'instabilité dimensionnelle et de développement de contraintes internes (voir plus loin).

Lorsque le taux de gonflement est important (typiquement plusieurs pour-cent en volume), on peut considérer, au moins en première approximation, que les volumes du polymère et du solvant sont additifs. Connaissant le gain de masse et la masse volumique du solvant, **on pourra donc estimer le taux de gonflement**.

Lorsque le taux de gonflement est faible (typiquement ≤ 3 % en volume), l'analyse devient plus compliquée car on ne peut plus négliger l'existence d'une fraction éventuelle de solvant occupant les microvides du polymère et ne participant donc pas au gonflement.

Dans ce cas, des mesures de masse volumique à l'état gonflé sont recommandées.

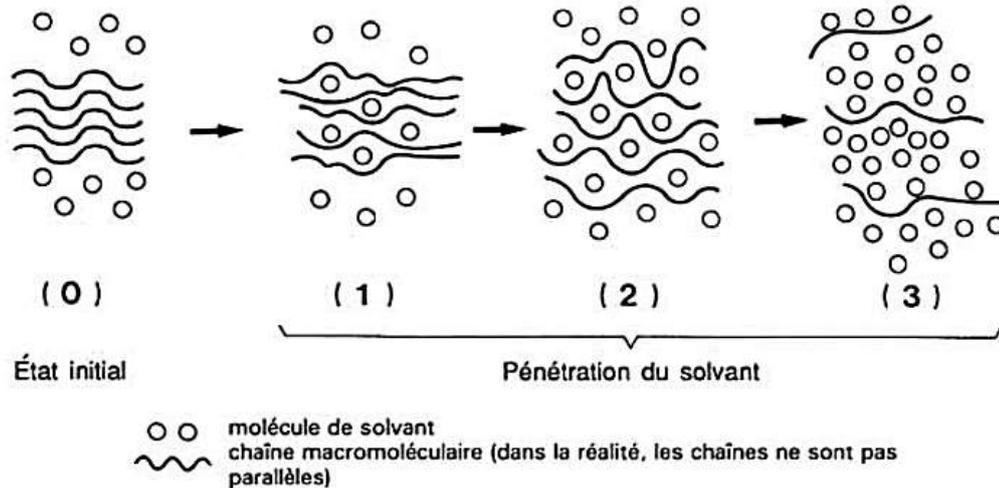


Figure 6 – Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère

3.2.2 Plastification

Nous conviendrons d'appeler *plastification* toute modification de la structure ou de la composition d'un polymère se traduisant par la diminution concomitante de la température de transition vitreuse et du seuil de plasticité ou d'endommagement.

Dans quelques cas, surtout aux faibles concentrations en agent pénétrant, on peut observer une *antiplastification*, où la diminution de T_v est accompagnée d'une augmentation de la rigidité et de la contrainte au seuil d'écoulement.

À titre d'exemple, nous avons reporté sur le tableau 1 les effets de l'absorption de quelques pour-cent d'eau sur les propriétés mécaniques et sur la température de transition vitreuse de quelques réticulats polyépoxydes amines.

Sigle du polymère (3)	Propriétés initiales			Propriétés après 500 h à 70 °C et 95 % d'humidité relative			
	T_v (°C)	E (MPa)	σ_R (MPa)	w (%)	T_v (°C)	E (MPa)	σ_R (MPa)
DGEBA-DDM	161	2 610	78,5	1,57	132	2 560	71,5
DGEBF-DDM	144	2 780	87	1,75	115	2 500	79
DGEBF-DDS	172	2 776	104,5	2,23	125	2 570	86,5
DGEBA-DDS	166	2 950	92	1,95	130	2 770	75
TGMDA-DDM	222	3 380	73,5	2,98	190	3 200	62
TGMDA-DDS	239	3 880	77,5	3,05	189	3 690	55
TGMDA-DDA	224	3 660	70	3,22	185	3 360	57
TGAP-DDM	227	3 730	87	3,70	146	2 980	55

(1) T_v température de transition vitreuse,
 E module d'Young,
 σ_R contrainte à la rupture en traction,
 w teneur massique d'eau absorbée.

(2) D'après des résultats d'essais (non publiés) obtenus dans les laboratoires de l'ENSAM et de l'IRCHA.

(3) DDA : dicyandiamide
 DDM : diaminodiphénylméthane
 DDS : diaminodiphénylsulfone
 DGEBA : diglycidyléther du bisphénol A
 DGEBF : diglycidyléther du bisphénol F
 TGAP : triglycidyl-*p*-aminophénol
 TGMDA : tétraglycidylméthylènedianiline

Tableau 1 – Effets de l'absorption d'eau sur les propriétés de quelques réticulats polyépoxydes-amines

3.2.3 Endommagement sous contrainte

3.2.3.1 Fissuration, craquelage

Les effets des solvants suivis d'endommagement peuvent être mis en évidence par une expérience très simple : une plaque de PMMA est sollicitée en flexion statique (figure 7a) dans des conditions où, au contact de l'air seul, aucun endommagement n'apparaîtrait, même à long terme. On dépose sur la partie la plus tendue un papier filtre imbibé d'isopropanol. Si le niveau de contrainte est suffisamment élevé, on peut observer la rupture de l'échantillon. Pour les échantillons moins sollicités, on observera l'endommagement schématisé sur la figure 7b, à savoir un réseau de fines craquelures (en anglais : *crazes*), perpendiculaires à la direction d'application de la contrainte, et prenant un aspect irisé en incidence rasante.

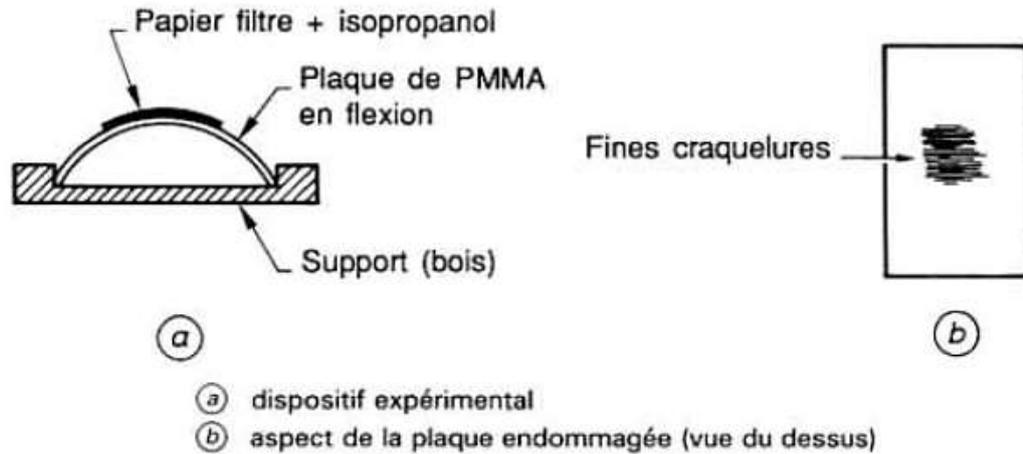


Figure 7 – Mise en évidence de l'endommagement sous contrainte en présence de solvant

4. Vieillissement par migration d'adjuvants

4.1 Mécanismes

Les principaux mécanismes physiques de perte d'adjuvants sont schématisés sur la figure 8.

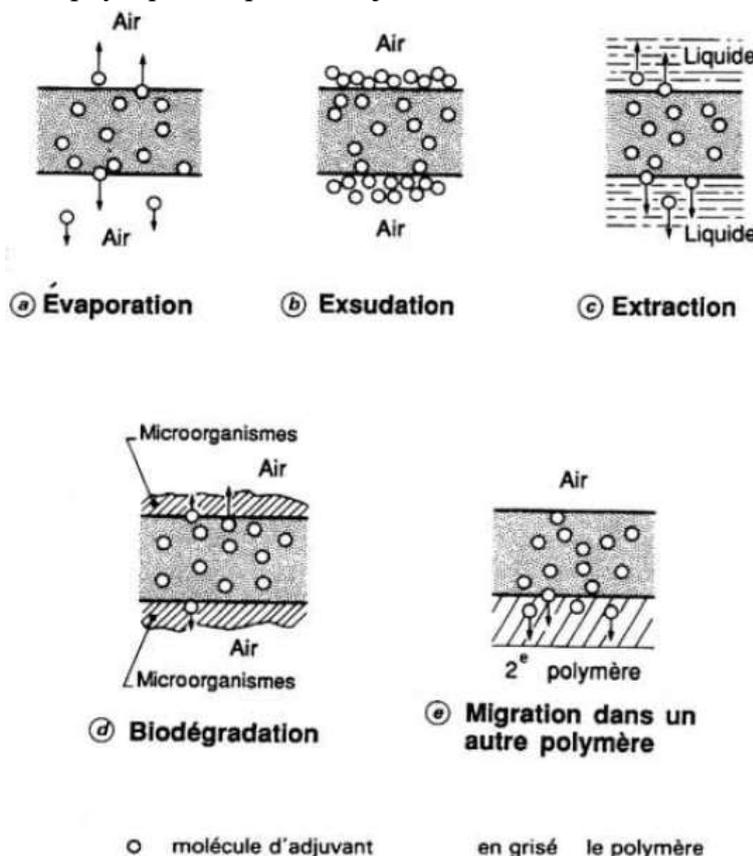


Figure 8 – Schématisation des différents mécanismes de perte d'adjuvants

Aspects généraux

Dans tous les cas, le départ de l'adjuvant se traduit par la perte des propriétés qu'il était censé apporter au polymère :

— **dans le cas de plastifiants**, on observera une diminution de l'allongement à la rupture, une augmentation de la température de transition vitreuse et du module d'Young, ainsi que l'apparition à terme d'un seuil d'écoulement bien marqué ;

— **dans le cas de stabilisants**, c'est bien sûr la stabilité chimique qui diminuera.

Dans de nombreux cas, la stabilité globale est gouvernée par la résistance à la migration des adjuvants.

Dans le cas *b* (exsudation), la formation d'un dépôt microcristallin ou d'une pellicule grasse à la surface peut constituer le problème majeur de l'utilisateur. Il en est éventuellement de même pour le cas *d* (invasion de la surface par des microorganismes, moisissures, champignons, etc.). Certaines propriétés électriques (résistance superficielle en particulier) peuvent être fortement affectées.

Dans le cas *c* (extraction), c'est la contamination du milieu liquide qui peut poser les problèmes les plus cruciaux, en particulier pour les emballages alimentaires ou pharmaceutiques, et pour les biomatériaux.

De même, dans le cas *e* (migration), on peut observer une contamination du 2^e matériau en contact intime avec un polymère plastifié (par exemple, polymères styréniques en contact avec du PVC souple).

Notons que la plupart de ces processus peuvent aussi trouver des applications pratiques. Nous en donnons quelques exemples ci-après.

* L'évaporation d'adjuvants (*a*) est utilisée dans le **système de sécurité pour la fermeture de bouteilles de gaz** : un tube mince en PVC contenant un plastifiant léger est mis en place par déformation sur le robinet et bloque son fonctionnement. Après évaporation du plastifiant, le tube se rétracte et devient fragile ; on ne pourra plus l'enlever qu'en le rompant.

* L'exsudation (*b*) est utilisée dans de nombreux domaines pour obtenir une modification de l'état de surface par des lubrifiants, des agents antistatiques ou antibuée, etc. Des huiles minérales, incorporées à des emballages d'éthylcellulose d'outils métalliques, permettent la **lubrification protectrice** de ces derniers.

* L'extraction d'adjuvants (*c*) est exploitée en particulier pour des **applications en médecine**.

Tous ces mécanismes font seulement intervenir un départ de molécules d'adjuvant présentes dans la zone superficielle de l'échantillon.