

**1-VIEILLISSEMENT CHIMIQUE**

On appelle **vieillessement chimique** tout mode de vieillissement impliquant des modifications de la structure chimique des macromolécules. En milieu neutre, les macromolécules peuvent réagir sous l'effet de leur instabilité propre (en général aux températures supérieures à l'ambiante) ou sous l'effet d'irradiation par UV ou par radiations ionisantes.

**1. Vieillessement chimique non oxydant****1.1 Hydrolyse****1.1.1 Mécanisme**

Les polymères industriels concernés sont essentiellement :

– les **polymères comportant le groupement ester**, qu'il s'agisse de polyesters linéaires comme le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), le polycaprolactone ou le polycarbonate de bisphénol A (PC), de polyuréthanes – polyesters ou de polyesters tridimensionnels comme les polyesters insaturés réticulés par le styrène, ou les époxy réticulés par anhydrides ;

– les **polyamides**, par exemple PA6, PA66 ou PA11. D'autres polymères, comme les polyimides ou les celluliques, sont également susceptibles de subir une hydrolyse.

Le mécanisme général est donné figure 1. Comme il s'agit d'un mécanisme ionique, il est en général catalysé par des acides, (figure 2).

Lorsque le groupement réactif est un ester ou un amide, l'hydrolyse génère des acides ; elle est donc susceptible d'être autocatalytique. Cependant, l'importance de cet effet varie fortement d'un polymère à l'autre.

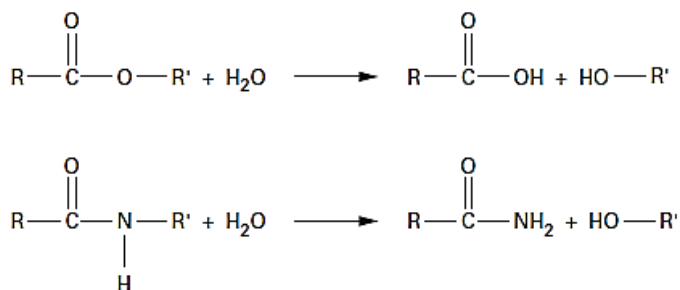
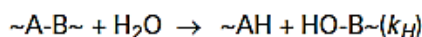


Figure 1 – Mécanisme général d'hydrolyse des polyesters et des polyamides

La réaction d'hydrolyse est équilibrée, la réaction inverse étant la polycondensation. Cependant, hydrolyse et polycondensation prédominent dans des domaines de température et de concentration d'eau différents. On verra que, dans les conditions d'utilisation, la polycondensation est pratiquement négligeable pour certains polymères, comme le PET ou le PC par exemple, alors qu'elle joue un rôle important pour d'autres polymères, comme le PA11 par exemple. Un paragraphe est consacré pour chaque cas et un troisième paragraphe à la cinétique contrôlée par la diffusion de l'eau.

**1.1.2 Hydrolyse non réversible**

On s'intéresse essentiellement au cas où l'acte d'hydrolyse entraîne une coupure de chaîne. On peut alors écrire :



avec  $k_H$  constante de vitesse ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ).

Puisque chaque acte d'hydrolyse entraîne une coupure de chaîne, la vitesse de coupure de chaîne s'écrit :

$$\frac{ds}{dt} = k_H[W][E] = k_H[W]([E]_0 - s) \quad (1)$$

avec  $s$  ( $\text{mol.l}^{-1}$ ) concentration en coupure de chaînes,  
 $[E]_0$  et  $[E]$  ( $\text{mol.l}^{-1}$ ) valeurs respectivement initiale et au temps  $t$  de la concentration en groupements hydrolysables,

$[W]$  (mol.l<sup>-1</sup>)      concentration en eau dans le polymère (considérée constante en première approche).

L'intégration conduit à :

$$\frac{s}{\rho} = [E]_0 [1 - \exp(-k_H [W] t)] \tag{2}$$

On sait que la fragilisation se produit à faible taux de conversion ( $s \ll [E]_0$ ). On peut donc utiliser l'approximation classique conduisant à :

$$s = k_H [W] [E]_0 t \tag{3}$$

Les équations ci-dessus valent pour tout polymère. Considérons maintenant le cas des **polymères linéaires**.

Rappelons que :

$$\frac{s}{\rho} = \frac{1}{M_N} - \frac{1}{M_{N0}} \tag{4}$$

avec  $M_N$  et  $M_{N0}$  (kg.mol<sup>-1</sup>)      masses molaires en nombre à  $t$  et à  $t = 0$ ,  
 $\rho$  (kg.l<sup>-1</sup>)      masse volumique.

Et que le nombre de coupures à la fragilisation par chaîne moyenne en nombre initial est :

$$c_F = \frac{s}{\rho} M_{N0} = \frac{M_{N0}}{M_F} - 1 \tag{5}$$

Avec  $M_F$  masse molaire à la fragilisation

En appliquant un critère de fin de vie  $M_N = M_F$  sur la masse molaire (cf. [AM3151]), on en déduit la durée de vie  $t_F$  :

$$t_F = \frac{1}{k_H} \frac{1}{[W]} \frac{c_F}{DP_0 f} \tag{6}$$

avec  $k_H$  (l.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)      constante de vitesse d'hydrolyse,  
 $[W]$  (mol.l<sup>-1</sup>)      concentration en eau,  
 $DP_0$       degré de polymérisation moyen en nombre initial,  
 $f$       nombre de groupements hydrolysables par unité constitutive répétitive (UCR).

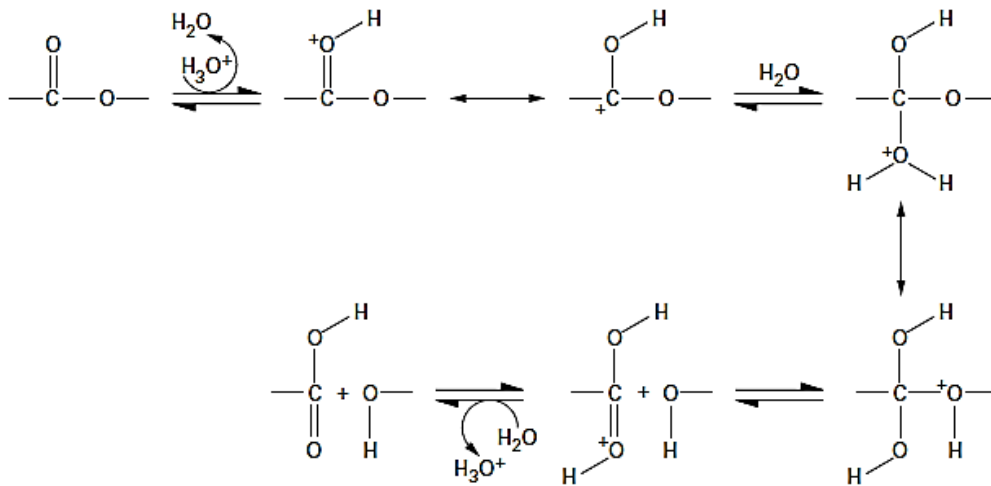


Figure 2 – Mécanisme d'hydrolyse acido-catalysée

On voit que la durée de vie est le produit de trois termes :

- $(1/k_H)$  est exclusivement fonction de la température ;
- $(1/[W])$  dépend de l'humidité ou de l'activité de l'eau et à un degré moindre de la température ;

– le troisième est exclusivement fonction de la structure du polymère.

En ce qui concerne le cas des **polymères tridimensionnels**, on se contente de considérer le cas de réseaux quasi idéaux à faible taux de conversion, pour lesquels chaque acte d'hydrolyse entraîne la disparition d'une chaîne élastiquement active (CEA). Soit  $v_A$  la concentration en CEA :

$$v_A = v_{A0} - \xi s \quad (7)$$

avec  $\xi = 3$  dans le cas de nœuds de réseau trifonctionnels,  
 $\xi = 1$  pour tout autre type de réseau.

On a donc :

$$v_A = v_{A0} - \xi [E]_0 [W] k_H t \quad (8)$$

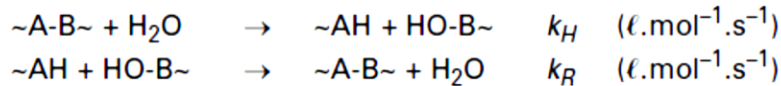
En prenant comme critère de fin de vie  $v_A = v_F$  pour la densité de réticulation, on obtient :

$$t_F = \frac{1}{k_H [W]} \frac{1}{\xi [E]_0} (v_{A0} - v_F) \quad (9)$$

$v_{A0}$  peut être déterminée par des méthodes physiques (élasticité caoutchoutique...). La démarche est donc la même que pour les polymères linéaires, mais la définition du critère de fin de vie  $v_F$  peut poser des problèmes.

### 1.1.3 Hydrolyse réversible

Lorsque l'équilibre hydrolyse-condensation est atteint à faible taux de conversion (cas du PA11, par exemple), la réaction de condensation doit être intégrée au schéma :



$$\begin{aligned} \frac{ds}{dt} &= k_H [E][W] - k_R [A][B] \\ &= k_H ([E]_0 - s) - k_R ([A]_0 + s)([B]_0 + s) \end{aligned} \quad (10)$$

Cette équation, qui possède une solution analytique, se simplifie lorsque les concentrations initiales en extrémités de chaînes  $\sim AH$  et  $HO-B \sim$  sont égales ( $[A]_0 = [B]_0$ ) :

$$\frac{ds}{dt} = k_H [W] ([E]_0 - s) - k_R ([A]_0 + s)^2 \quad (11)$$

L'équilibre ( $s = s_e$  pour  $t \rightarrow \infty$ ) est donné par :  $\frac{ds}{dt} = 0$

$$\text{D'où :} \quad \frac{[E]_0 - s_e}{([A]_0 + s_e)^2} = \frac{k_R}{k_H [W]} \quad (12)$$

Dans le cas du PA11 :  $s_e \ll [E]_0$  et  $\sim AH$  et  $HO-B \sim$  sont les seules extrémités de chaînes, de sorte que :

$$[A]_0 + s_e = \frac{\rho}{M_{Ne}} \quad (13)$$

La masse molaire à l'équilibre est donc donnée par :

$$M_{Ne} = \left( \frac{k_R}{k_H [W] [E]_0} \right)^{1/2} \rho \quad (14)$$

$M_{Ne}$  devrait varier avec la température selon la loi d'Arrhenius, son énergie d'activation apparente étant :

$$E_{M_{Ne}} = \frac{1}{2}(E_R - E_H - E_W) \quad (15)$$

Avec  $E_R$ ,  $E_H$  et  $E_W$  énergies d'activation respectivement de  $k_R$ ,  $k_H$  et  $[W]$ .

Notons que si la masse molaire d'équilibre  $M_{Ne}$  est supérieure à la masse molaire à fragilisation  $MF$ , la durée de vie (liée à l'hydrolyse) devrait être infinie.

**Dans le cas du PA11** par exemple,  $EH$  et  $ER$  sont de l'ordre de 90 à 100 kJ.mol<sup>-1</sup> et  $EMNe$  est de l'ordre de 6 500 J.mol<sup>-1</sup>, autrement dit  $M_{Ne}$  augmente lentement lorsque la température diminue.

La concentration d'eau à l'équilibre est proportionnelle à l'activité  $a$  de l'eau :

$[W] = S a$  avec  $S$  coefficient de solubilité de l'eau dans le polymère.

Il existe donc une activité limite  $a_l$  telle que, selon l'équation (14) :

$$M_{N0} = \left( \frac{k_R}{k_H [E]_0 S} \right)^{1/2} a_l^{-1/2} \rho \quad (16)$$

La masse molaire devrait donc diminuer lorsque  $a > a_l$  et augmenter lorsque  $a < a_l$ .

### 1.1.4 Hydrolyse contrôlée par la diffusion

Le couplage diffusion-réaction s'écrit:

$$\frac{\partial [W]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [W]}{\partial z^2} - r(W) \quad (17)$$

avec  $D$  (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) coefficient de diffusion de l'eau dans le polymère,  
 $z$  (m) profondeur de la couche considérée dans l'épaisseur,  
 $r(W)$  (mol.l<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) vitesse de consommation d'eau.

On a donc dans le cas général :

$$\frac{\partial [W]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [W]}{\partial z^2} - k_H [E][W] + k_R [A][B] \quad (18)$$

Dans le cas de l'hydrolyse non réversible, ( $[E] \approx [E]_0 = \text{constante}$ ), on peut écrire  $r(W) = K[W]$  (pseudo-premier ordre). Dans ce cas, l'épaisseur de la couche dégradée est quasi-constante et de l'ordre de  $L_D$  telle que:  $\ell_D = (D/K)^{1/2}$  (19)

$\ell_D$  obéit à la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation  $E_{\ell_D}$  telle que :

$$E_{\ell_D} = \frac{1}{2}(E_D - E_K) \quad (20)$$

avec  $E_D$  (J.mol<sup>-1</sup>) énergie d'activation de la diffusion,  
 $E_K$  (J.mol<sup>-1</sup>) énergie d'activation de K.

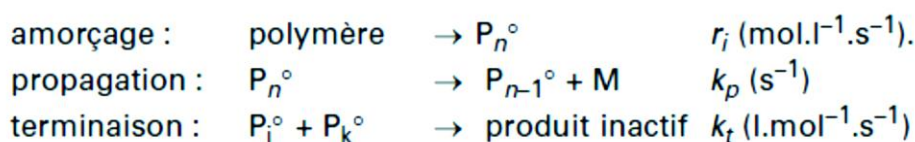
Comme, généralement  $E_D < E_K$ , l'épaisseur de la couche dégradée diminue lorsque la température augmente.

Dans le cas de l'hydrolyse réversible,  $r(W) \rightarrow 0$  lorsque  $t \rightarrow \infty$ , donc l'épaisseur de la couche dégradée augmente au cours du temps et tend à devenir égale à l'épaisseur de l'échantillon.

## 1.2 Processus thermochimiques

### 1.2.1 Dépolymérisation

On peut considérer que, dans le cas général, toute polymérisation radicalaire est réversible (figure 3). L'équilibre est déplacé vers la gauche (dépolymérisation) lorsque la concentration en monomère décroît et lorsque la température augmente, autrement dit dans les conditions de vieillissement thermique. Le schéma mécanistique le plus simple est le suivant :



Selon l'hypothèse d'état stationnaire, la concentration stationnaire en macroradicaux et la vitesse de formation du monomère M seraient :

$$[P^\bullet] = \sqrt{\frac{r_i}{2k_t}} \quad (21)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = k_p \sqrt{\frac{r_i}{2k_t}} \quad (22)$$

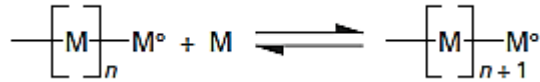


Figure 3 – Mécanisme de polymérisation/dépolymérisation

Le monomère s'éliminant par évaporation, la perte de masse est directement proportionnelle à la vitesse de dépolymérisation.

L'efficacité de cette dernière est caractérisée par la longueur de chaîne cinétique  $\Lambda$ :

$$\Lambda = \frac{k_p}{(2r_i k_t)^{1/2}} \quad (23)$$

La dépolymérisation est en compétition avec divers processus tels que les terminaisons et les réarrangements de macroradicaux. Elle prédomine dans les polymères caractérisés par une faible énergie de liaison monomère-monomère (typiquement  $E_d < 325 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) : par exemple, les polymères aliphatiques comportant des carbones quaternaires (PMMA, PiB, etc...) ou le polyoxyméthylène, pour lesquels  $\Lambda \geq 100$  alors que  $\Lambda \approx 0$  pour des polymères tels que le PE ou le PVC.

### 1.2.2 Réactions d'élimination séquentielle (*zip*) autres que la dépolymérisation

Lorsque la liaison la plus faible du motif monomère est une liaison latérale, elle va être préférentiellement rompue, ce qui entraîne dans certains cas un acte d'élimination conduisant à une double liaison. Lorsque cette double liaison déstabilise l'unité monomère adjacente, on se trouve dans une situation favorable à un processus d'élimination séquentielle conduisant à la formation d'un **polyène conjugué**. Comme dans le cas de la dépolymérisation, réactions de transfert et de terminaison vont se traduire par une diminution de la longueur de chaîne cinétique, et limitation de la longueur des polyènes conjugués (figure 4).

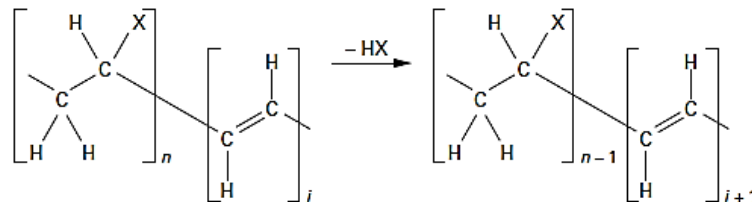


Figure 4 – Mécanisme d'élimination

Ce processus a été observé dans plusieurs polymères vinyliques comme le poly(acétate de vinyle) et le poly(alcool vinylique), mais il a surtout été étudié dans le **cas du PVC** ( $X = \text{Cl}$ ) pour lequel il a donné lieu à des centaines de publications. On a montré que le motif monomère régulier du PVC était relativement stable et que la réaction de « déshydrochloration en zip » s'amorçait au voisinage d'irrégularités structurales, en particulier de doubles liaisons dans la chaîne et en extrémité de chaîne. Ces dernières sont responsables du fait que la stabilité est une fonction croissante de la masse molaire comme le montre une comparaison des vitesses de dégagement de HCl de fractions d'un même échantillon de PVC (figure 5).

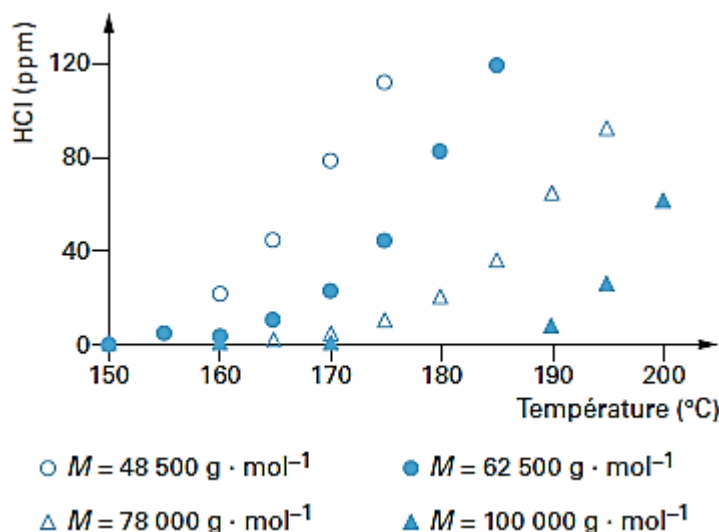


Figure 5 – Influence de la masse molaire sur la stabilité thermique

### 1.2.3 Réactions de cyclisation

Il existe des cas où, comme précédemment, les liaisons latérales sont plus réactives que les liaisons du squelette macromoléculaire, mais elles réagissent préférentiellement par cyclisation. L'exemple le plus connu est celui de la pyrolyse contrôlée du polyacrylonitrile (PAN) présenté figure 6.

Le polymère « échelle » obtenu est thermostable et constitue la première étape du processus qui conduit à des fibres de carbone. On note qu'un tel processus est peu probable dans un contexte de vieillissement. La formation d'anhydrides cycliques à partir de polymères comportant des acides ou esters latéraux relève également de cette catégorie de processus.

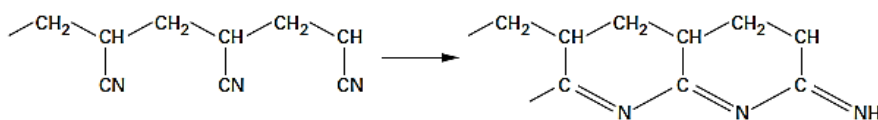


Figure 6 – Mécanisme de cyclisation du PAN

## 1.3 Processus radiochimiques

### 1.3.1 Rayonnements ionisants. Grandeurs caractéristiques

On appelle **rayonnements ionisants** les rayonnements de haute énergie, capables d'induire la formation d'ions au sein des matériaux. Ces rayonnements peuvent être de nature électromagnétique : rayons X et  $\gamma$ , ou de nature particulaire : électrons (rayons  $\beta$ ), protons, neutrons, ions lourds, etc...

Les particules légères (électrons, protons et neutrons) induisent les mêmes effets que les radiations électromagnétiques. Peu atténuées dans les épaisseurs de l'ordre du mm (usuelles pour des échantillons de polymère), elles induisent la formation d'espèces réactives distribuées de manière homogène dans tout le volume de l'échantillon. Il n'en est pas de même des particules lourdes, qui « creusent un tunnel » de diamètre nanométrique, dans le matériau, au voisinage de leur trajectoire. Il n'y a pas, à notre connaissance, de problème de vieillissement sous irradiation par des particules lourdes. Nous considérons donc que nous sommes toujours en présence d'un phénomène de vieillissement homogène, induit par l'interaction polymère-rayonnement. Il existe de nombreux résultats montrant que le mécanisme de vieillissement radiochimique est indépendant en première approximation de la nature (X,  $\beta$ ,  $\gamma$ , protons, neutrons) et du spectre de la radiation. Si les espèces résultantes des actes primaires de radiolyse sont des ions, elles se transforment rapidement, *via* une cascade de processus qui ne sont pas détaillés ici, en radicaux libres. On peut donc considérer que, malgré le nom donné aux radiations, le vieillissement en question est un **vieillessement radicalaire**.

Les réactions de radiolyse sont peu sélectives et affectent n'importe quel type de liaison, indépendamment de sa nature. Dans un polymère donné, l'importance de chaque type de groupement est *grosso modo* proportionnelle à sa concentration dans le matériau. La principale conséquence de cet état de fait est que les produits générés n'ont aucun effet sur le cours de la réaction, au moins à faible taux de conversion.

**Dose  $d$**  : on appelle dose l'énergie absorbée par unité de masse. L'unité de dose est le Gray (Gy). L'ancienne unité était le rad.

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J.kg}^{-1} = 100 \text{ rad}$$

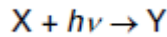
On considère que tous les polymères, placés dans les mêmes conditions par rapport à une source donnée, reçoivent la même dose. Cette règle, valable pour tous les polymères comportant les mêmes atomes, n'est qu'une approximation lorsque la composition atomique change et en particulier lorsque l'on incorpore des atomes lourds aux polymères.

**Débit de dose  $d'$**  : c'est la vitesse à laquelle la dose est déposée dans le matériau, l'unité est le Gray par seconde ( $\text{Gy.s}^{-1}$ ). A titre d'exemple, on relève les valeurs suivantes :

- radioactivité naturelle :  $10^{-10} \text{ Gy.s}^{-1}$  ;
- bâtiment d'un réacteur nucléaire en fonctionnement normal :  $10^{-5}$  à  $10^{-4} \text{ Gy.s}^{-1}$  ;
- bâtiment réacteur nucléaire en cas d'accident thermodynamique: jusqu'à  $1 \text{ Gy.s}^{-1}$ .

**Rendement radiochimique  $G$**  : c'est le nombre d'actes radiochimiques par unité d'énergie absorbée. Soit par exemple la réaction :

**Rendement radiochimique  $G$**  : c'est le nombre d'actes radiochimiques par unité d'énergie absorbée. Soit par exemple la réaction :



Avec  $h\nu$  rayonnement électromagnétique.

Soit  $y$  le nombre de moles de  $Y$  formées par unité de masse pour la dose  $d$ . Le rendement en  $Y$  est :

$$G(Y) = y / d \quad (24)$$

En système SI, le rendement radiochimique s'exprime en  $\text{mol.Gy}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  (en  $\text{mol.J}^{-1}$ ). Les valeurs de  $G(Y)$  s'échelonnent souvent entre  $10^{-8}$  et  $10^{-6} \text{ mol.Gy}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ . Traditionnellement, on l'exprimait en molécule par 100 eV absorbés, ce qui revient à multiplier la valeur SI par environ  $10^7$  donc d'avoir des valeurs proches de l'unité.

### 1.3.2 Exemple de schéma de réaction radiochimique

Le schéma de radiolyse suivant a une portée relativement générale.

Amorçage :	$\text{Polymère (PH)} + h\nu \rightarrow \text{P}^\circ$	$r_i \text{ (mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{)}$
Propagation :	$\text{P}^\circ + \text{PH} \rightarrow \text{PH} + \text{P}^\circ$	$k_p \text{ (l. mol}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{)}$
Réarrangement par coupure $\beta$ :	$\text{P}^\circ \rightarrow \text{P}^\circ + \text{s}$	$k_R \text{ (s}^{-1}\text{)}$
Terminaison par couplage :	$\text{P}^\circ + \text{P}^\circ \rightarrow \text{P-P (+x)}$	$k_c \text{ (l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{)}$
Terminaison par dismutation :	$\text{P}^\circ + \text{P}^\circ \rightarrow \text{F + PH}$	$k_d \text{ (l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{)}$

On en tire les vitesses suivantes.

**Vitesse de coupure de chaîne :**

$$\frac{ds}{dt} = k_R \left( \frac{r_i}{2(k_c + k_d)} \right)^{1/2} \quad (25)$$

**Vitesse de réticulation :**

$$\frac{dx}{dt} = \frac{r_i k_c}{2 k_c + k_d} \quad (26)$$

Lorsque le réarrangement par coupure  $\beta$  est facile (polymères subissant la dépolymérisation comme le PMMA ou le POM), c'est la coupure qui prédomine. En l'absence de coupure  $\beta$ , c'est la réticulation qui prédomine (cas du PE par exemple).

Dans le cas général, c'est la valeur de  $q = \frac{ds}{4dx}$  qui va déterminer la tendance :

- coupure prédominante si  $q > 1$  ;
- réticulation prédominante si  $q < 1$ .

Notons que :

$$q = \frac{1}{2} \frac{k_R}{k_L} \sqrt{\frac{k_e + k_d}{2}} \quad (27)$$

Transposée en termes de rendements radiochimiques, la relation de Charlesby-Pinner s'écrit :

$$w_S + w_S^{1/2} = \frac{G(s)}{2G(x)} + \frac{1}{M_{W0} G(x)d} \quad (28)$$

avec  $w_S$  fraction soluble,  $M_{W0}$  masse molaire moyenne en poids initiale,  $G(s)$  et  $G(x)$  rendements en coupures et en soudures de chaîne.

### 1.3.3 Relations structure-radiostabilité

Les comparaisons de stabilité sont délicates car le résultat dépend étroitement du critère choisi. Par exemple, si le critère est la fragilisation, les polymères réagissant par coupure vont apparaître systématiquement plus instables que les polymères réagissant par réticulation, alors que le classement serait tout autre si l'on comptait les actes chimiques indépendamment de leur nature.

Deux facteurs apparaissent assez clairement.

*a/ En ce qui concerne la stabilité globale, les polymères sont d'autant plus stables que la concentration en cycles aromatiques est élevée.*

Les structures aromatiques sont capables de dissiper l'énergie absorbée par des processus réversibles (fluorescence, phosphorescence) sans rupture de liaison. La résonance permet de répartir l'énergie absorbée sur toutes les liaisons du cycle dont la probabilité de rupture est ainsi diminuée.

*b/ En ce qui concerne la tenue à long terme des propriétés mécaniques à la rupture des polymères aliphatiques, c'est la probabilité de réarrangement par coupure  $\beta$  des radicaux « primaires » qui détermine essentiellement la tenue.*

Rappelons également que, toutes choses égales par ailleurs, selon un critère mécanique, un polymère initialement fragile est plus stable qu'un polymère initialement ductile. C'est ainsi que le PTFE, ductile avec une liaison monomère-monomère relativement faible, compte parmi les polymères industriels les moins stables alors qu'il est l'un des plus thermostables.

## 1.4 Processus photochimiques

### 1.4.1 Rayonnement UV et grandeurs caractéristiques

On appelle **rayonnement ultraviolet** le rayonnement électromagnétique de longueur d'onde comprise entre 100 et 400 nm.

Le spectre solaire s'étend entre 200 nm et l'infrarouge. La partie comprise entre 200 et environ 300 nm est filtrée par l'atmosphère terrestre (la couche d'ozone). Nous nous intéressons donc essentiellement aux longueurs d'ondes du proche UV :  $300 \leq \lambda \leq 400$  nm.

Le rayonnement visible ( $\lambda \geq 400$  nm) et *a fortiori* l'IR ( $\lambda \geq 800$  nm) ne sont pas assez énergétiques pour induire un vieillissement photochimique significatif dans les polymères industriels). Il peut cependant induire des réactions dans certains colorants.

**Absorption des UV :** les radiations sont absorbées par un milieu donné selon la loi de Beer-Lambert :

$$dI = -kI dz \quad (29)$$

Avec  $dI$  intensité absorbée par une couche élémentaire d'épaisseur  $dz$  recevant l'intensité  $I$  à la distance  $z$  de la surface d'incidence.

L'intégration sur l'épaisseur  $L$  conduit à :

$$I_L = I_0 \exp(-kL) \quad (30)$$

Avec  $I_L$  intensité émergente (transmise),  $k$  ( $m^{-1}$ ) est un paramètre caractéristique du milieu.

$I_0$  est liée à l'intensité incidente  $I_i$  par :

$$\text{Avec } r \text{ facteur de perte } I_0 = I_i (1 - r) \quad (31) \text{ réflexion et à l'état de surface.}$$



L'intensité est un flux de puissance ( $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  ou  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ). On peut également l'exprimer en moles de photons (Einsteins) par unité de surface et de temps sachant que, pour une radiation monochromatique, énergie et longueur d'onde sont liées par la relation de Planck  $E = hc/\lambda$  soit :

$$E \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \approx 120/\lambda \text{ (\mu m)} \quad (32)$$

Avec  $h$  constante de Planck,  $c$  vitesse de la lumière.

Lorsque l'absorption est due à une espèce unique dans une matrice transparente, on peut écrire :

$$k = \varepsilon C \quad (33)$$

Avec  $C$  concentration de l'espèce absorbante,  $\varepsilon$  ( $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  ou  $\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ) absorptivité molaire caractéristique de cette espèce.

**Dose** : comme en radiochimie, la grandeur utilisée en cinétique est la dose  $d$  définie par :

$$\frac{\partial d}{\partial t} = \frac{dI}{\rho dz} = \varepsilon C I \quad (34)$$

Avec  $\rho$  masse volumique du matériau.

**Rendement quantique** : le rendement quantique  $Q$  est le nombre d'actes chimiques par quantum absorbé. Soit, si la vitesse de réaction est  $r$  ( $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et si  $d$  est exprimée en nombre de photons absorbés ( $\text{Einstein}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ), alors :

$$Q = \frac{r}{\rho d'} \text{ mol}\cdot\text{Einstein}^{-1} \quad (35)$$

Où la densité  $\rho$  est exprimée en  $\text{kg}\cdot\text{l}^{-1}$ .

#### 1.4.2 Absorption de l'UV par les polymères

On peut distinguer trois familles de polymères.

La **famille A** comporte tous les polymères dont le motif monomère est totalement dépourvu d'absorption dans l'UV solaire ( $\lambda \geq 300$  nm). Les polyoléfines (PE, PP, etc...), les élastomères hydrocarbonés (polybutadiène, polyisoprène, copolymères EP, etc.), les polymères fluorés (PVDF, PTFE, etc...) et bon nombre de vinyliques et d'acryliques (PVC, PVAC, PMMA, etc...), les polyamides aliphatiques (PA6, PA66, PA11, etc.) appartiennent à cette famille pour laquelle l'absorption d'UV ne peut être due qu'à des impuretés ou à des irrégularités structurales. En l'absence d'oxygène, ces polymères ne subissent aucun vieillissement sous UV solaire.

La **famille B** comporte tous les polymères aromatiques dont une bande d'absorption, propre au noyau benzénique, culmine généralement au voisinage de 270 – 280 nm mais comporte une partie significative à  $\lambda > 300$  nm. Certains de ces polymères sont photoréactifs dans l'UV solaire.

La **famille C** comporte les polymères dans lesquels on a délibérément introduit des groupements absorbants (et éventuellement photoréactifs dans l'UV solaire). On vise ainsi des propriétés particulières, par exemple fluorescence, phosphorescence, forte absorption UV en vue d'une stabilisation ou au contraire photodégradabilité. Dans ce dernier cas, les groupements en question sont le plus souvent des cétones introduites par copolymérisation dans des polymères de la famille A ou plus rarement de la famille B (polymères photodégradable).

#### 1.4.3 Réactions photochimiques en l'absence d'oxygène

Une présentation exhaustive de l'ensemble des processus photochimiques impliquant des polymères sortirait du cadre de ce dossier. Nous nous contentons de présenter deux types importants de réaction photochimique : le réarrangement de *Photo-Fries* et la photolyse des cétones macromoléculaires.

### 1.4.3.1 Réarrangement de Photo-Fries

Il se produit dans les esters, carbonates ou amides aromatiques. Il a surtout fait l'objet d'études détaillées dans le cas du polycarbonate de bisphénol A (PC) [5]. Le mécanisme est présenté figure 7. Le réarrangement conduit à une 2-hydroxy-benzophénone, puis à une 2,2'-hydroxy-benzophénone dont la caractéristique principale est l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire conférant à la molécule un fort pouvoir absorbant dans le proche UV combiné à une relative stabilité. Ces caractéristiques sont à l'origine de propriétés (auto)stabilisantes caractérisant les polymères en question. La couche superficielle des échantillons photoréagit et se transforme en écran opaque protégeant le reste du matériau. Le spectre des 2-hydroxy-benzophénone et surtout des 2,2'-hydroxy-benzophénone se prolonge dans la partie violette et bleue du visible. La réaction se traduit donc par un jaunissement plus ou moins prononcé. Cependant, comme le réarrangement se produit sans rupture de chaîne, les propriétés mécaniques sont préservées.

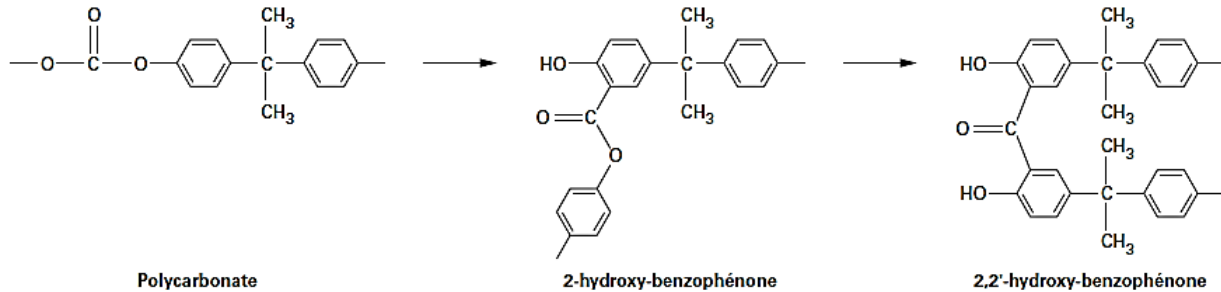


Figure 7 – Mécanisme de *Photo-Fries* pour le polycarbonate de bisphénol A

### 1.4.3.2 Photolyse des cétones

Elle résulte de leur absorption relativement faible mais centrée dans le proche UV ( $\lambda_{max} \approx 340$  nm ;  $\epsilon \approx 10$  à  $100$  l.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). La liaison C=O portée à l'état excité peut réagir selon plusieurs voies dont deux sont particulièrement importantes parce qu'elles conduisent à une rupture du squelette macromoléculaire par un mécanisme de Norrish-I (figure 8a) ou de Norrish-II (figure 8b).

Il est possible d'incorporer des cétones par copolymérisation à des polymères des familles A (en particulier polyéthylène) ou B (en particulier polystyrène) pour rendre ces polymères photodégradables.

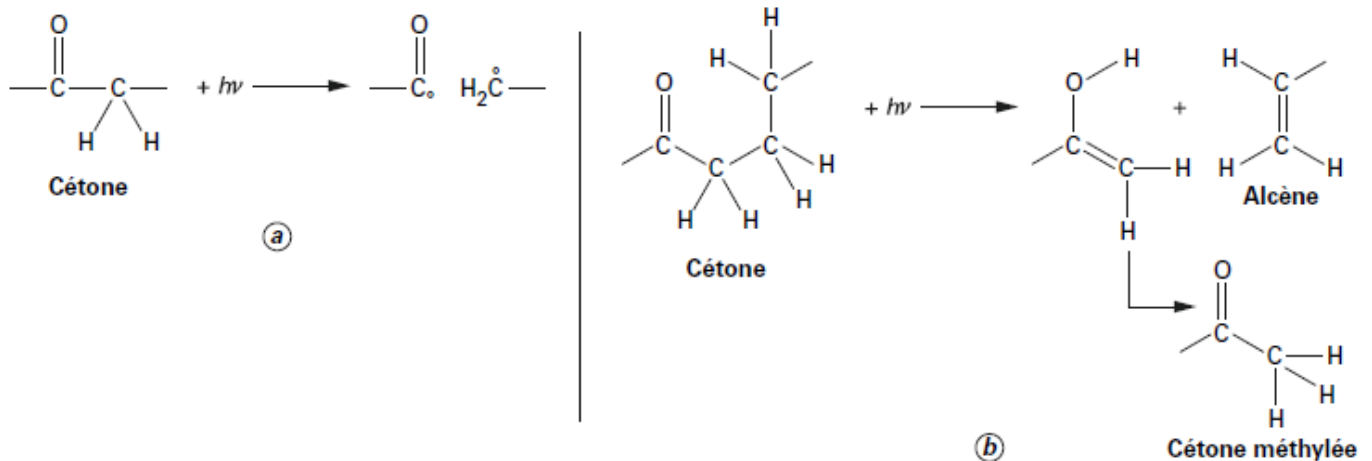


Figure 8 – Mécanismes de Norrish-I et Norrish-II