

2-VIEILLISSEMENT CHIMIQUE OXYDANT

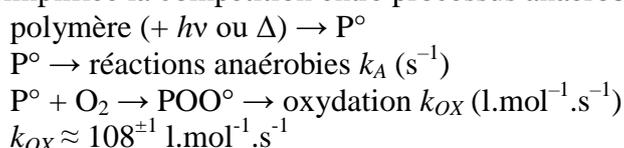
2.1 Rôle de l’oxygène

L’irradiation par rayonnements ionisants en atmosphère inerte peut conduire à des modifications importantes de structure des polymères dans des délais relativement courts, généralement en fonction inverse du débit de dose. Certaines de ces modifications peuvent être favorables, par exemple la radioréticulation du PE est utilisée industriellement pour améliorer certaines propriétés thermomécaniques de ce polymère.

En l’absence de radiations ionisantes, la plupart des polymères industriels sont quasi infiniment stables en atmosphère inerte, aux températures où ils sont utilisables (et même pour la plupart transformables), qu’ils soient ou non irradiés par UV de $\lambda \geq 300$ nm.

La présence d’oxygène modifie totalement la donne pour une raison principale : les réactions d’oxydation sont **autoentretenu**es et **autoaccélé**rées. L’oxydation peut donc avoir des conséquences catastrophiques, même si elle est initiée par très peu d’actes chimiques.

Une autre caractéristique des processus d’oxydation est illustrée par le schéma suivant présentant de manière ultrasimplifiée la compétition entre processus anaérobies et processus oxydants :



La concentration C en oxygène à l’équilibre est liée à la pression partielle p d’oxygène par la loi de Henry :

$$C = Sp \tag{36}$$

Le coefficient de solubilité S des polymères est de l’ordre de $10^{-7,5 \pm 0,5} \text{ mol.l}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ (tableau 2)

La concentration en oxygène dans l’air à pression atmosphérique est donc de l’ordre de $2 \times 10^{-3,5 \pm 0,5} \text{ mol.l}^{-1}$ et le rapport de vitesses des deux réactions est :

$$y = \frac{r_{OX}}{r_A} = \frac{k_{OX} C [P^\circ]}{k_A [P^\circ]} \approx \frac{2 \times 10^{4,5 \pm 1,5}}{k_A} \tag{37}$$

De deux choses l’une :

– soit la réaction anaérobie est un réarrangement du premier ordre. Alors il n’existe pratiquement pas de réaction de ce type qui ait une constante de vitesse k_A aussi élevée que $10^{4,5 \pm 1,5} \text{ s}^{-1}$ (dans un contexte de vieillissement tout au moins).

Tableau 2 – Solubilité de l’oxygène à 298 K dans quelques polymères courants (exprimée en cm3 gaz (STP)/(cm3 polymère.bar)

Polymères	S _{O2}
polybutadiène	0,097
polyisoprène (caoutchouc naturel) 1,4-cis	0,112
polyisobutylène	0,122
polyuréthane	0,048
poly(diméthyl siloxane)	0,126
polyéthylène HD	0,047
polyéthylène BD	0,065
polyoxométhylène	0,054
poly(éthylène téréphtalate)	0,069
polystyrène	0,055
poly(chlorure de vinyle)	0,029
poly(carbonate de bisphénol-A)	0,095
STP pour Standard Pressure and Temperature	

– soit la réaction anaérobie est une réaction bimoléculaire de terminaison, par exemple avec un autre radical P° . On aurait alors :

$$k_A = k_{bim} [P^\circ] \quad (38)$$

La constante de vitesse k_{bim} pourrait alors être du même ordre de grandeur que k_{OX} ou même légèrement supérieure. Mais, la concentration en P° étant beaucoup plus faible que la concentration en oxygène, on aurait toujours $r_A \ll r_{OX}$.

En d'autres termes, l'oxygène « capture » très facilement les radicaux P° dès lors que sa concentration dans le polymère est suffisante, ce qui est souvent le cas lorsque le polymère est à l'équilibre avec l'air à pression atmosphérique.

L'oxygène est donc un « poison » des réactions radicalaires anaérobies, ce qui est bien connu des spécialistes de la polymérisation.

Dans le cas du vieillissement radiochimique du PE et de nombreux autres polymères, la réaction anaérobie est une réticulation par couplage de radicaux P° . Cette réaction va être inhibée par l'oxygène et ce dernier va conduire, entre autres réactions, à des coupures de chaînes, ce qui va se traduire par une évolution considérablement plus défavorable sur le plan des propriétés mécaniques.

Dans le cas du PMMA, la réaction anaérobie est une coupure de chaîne par réarrangement des radicaux primaires. L'oxygène va inhiber cette réaction et se comporter donc, dans ce cas de figure, comme un « stabilisant ».

2.2 Mécanisme et schémas de base

2.2.1 Hypothèses

Un schéma mécanistique est toujours une vision simplifiée de la réalité. Il est basé sur un nombre plus ou moins important d'hypothèses simplificatrices dont les principales sont rappelées dans le tableau 3 avec les auteurs des schémas correspondants.

Code	Hypothèse	Bolland 1946	Tobolsky 1950	Russel 1956	Mayo 1973	Davis 1982	Rincon 2001	PIMM 2008
U	Unicité du site réactif	oui	oui	non	oui	oui	oui	non
H	Homogénéité	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui
A	Vitesse d'amorçage constante	oui	non	oui	oui	oui	non	non
P	Stabilité des hydroperoxydes	oui	non	oui	oui	oui	non	non
C	Faible taux de conversion	oui	oui	oui	oui	oui	oui	non
L	Longue chaîne cinétique	oui	non	oui	non	oui	non	non
D	Absence de contrôle par la diffusion	oui	oui	oui	oui	non	non	non
S	État stationnaire	oui	oui	oui	oui	oui	non	non
T	$k_5^2 = 4k_d k_6$	-	-	-	-	oui	non	non
E	Excès d'oxygène	oui	oui	oui	oui	non	non	non

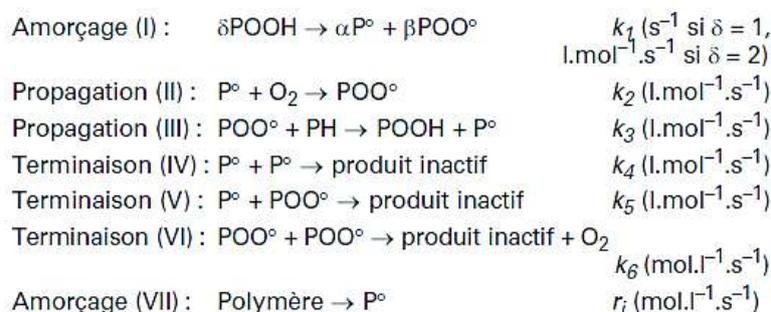
Tableau 3 – Principales hypothèses simplificatrices et auteurs des schémas correspondants

On peut voir l'histoire de la discipline comme une succession de tentatives d'élimination des hypothèses simplificatrices pour cerner de plus en plus près la réalité et prendre en compte un éventail de plus en plus large de conditions de vieillissement.

2.2.2 Schéma mécanistique et cinétique standard

Dans le cas de polymères saturés, un schéma relativement général, ayant fait ses preuves aussi bien dans le cas de la thermooxydation du PP que dans celle de composites polybismaléimide

– carbone ou de la radio – oxydation du PE comporte 7 réactions élémentaires :



Dans le cas de validité des hypothèses U (unicité du site réactif), H (réaction homogène) et C (faible taux de conversion), le schéma cinétique dérivé est constitué de 4 équations différentielles, une par espèce réactive :

$$\frac{d[P^\circ]}{dt} = \alpha k_1 [POOH]^\delta - k_2 C [P^\circ] - k_3 [POO^\circ][PH] - 2k_4 [P^\circ]^2 - k_5 [P^\circ][POO^\circ] \quad (39)$$

$$\frac{d[POO^\circ]}{dt} = \beta k_1 [POOH]^\delta + k_2 C [P^\circ] - k_3 [PH][POO^\circ] - k_5 [P^\circ][POO^\circ] - 2k_6 [POO^\circ]^2 \quad (40)$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -\delta k_1 [POOH]^\delta + k_3 [PH][POO^\circ] \quad (41)$$

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - k_2 C [P^\circ] + k_6 [POO^\circ]^2 \quad (42)$$

Avec D coefficient de diffusion de l'oxygène dans le matériau.

Ce système est résolu avec les **conditions limites** suivantes :

$$-t = 0 \rightarrow [P^\circ] = [POO^\circ] = 0 \\ [POOH] = [POOH]_0$$

– La concentration d'oxygène C est égale à la concentration d'équilibre C_S pour la pression d'oxygène considérée pour toute distance z à la surface.

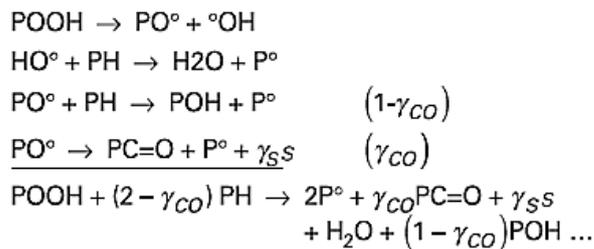
$$-t > 0 \rightarrow C = C_S \text{ à } z = 0 \text{ et } z = L \text{ (} L \text{ est l'épaisseur de l'échantillon)}$$

La réaction (I) et la réaction (VI) sont des réactions bilan

2.2.2.1 Décomposition des hydroperoxydes

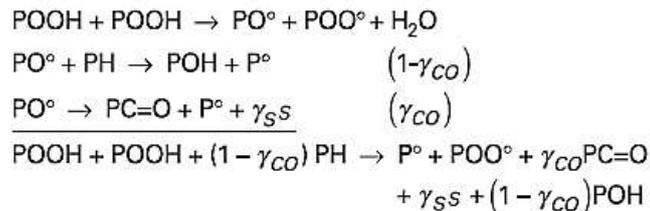
La décomposition des hydroperoxydes peut être unimoléculaire ($\delta = 1$, $\alpha = 2$, $\beta = 0$) ou bimoléculaire ($\delta = 2$, $\alpha = 1$, $\beta = 1$) :

Décomposition unimoléculaire

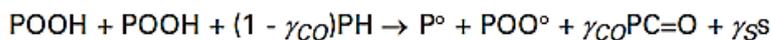


Ou plus simplement : $POOH \rightarrow 2P^\circ + \gamma_{CO} PC=O + \gamma_S s$

Décomposition bimoléculaire



Ou plus simplement :



Nota : s représente les coupures de chaînes

γ_{CO} et γ_S sont respectivement les rendements en carbonyle et en coupures de chaînes et ne sont pas nécessairement égaux.

Les POO° réagissent en fait par un processus bimoléculaire, pour former un tétrouxyde instable (figure 9). Celui-ci peut ensuite se décomposer pour générer deux radicaux alkoxy, que l'on considère

prisonniers d'une cage, en raison d'une mobilité moléculaire restreinte. La probabilité qu'ils réagissent quasi instantanément ensemble est élevée.

La paire de radicaux « en cage » peut évoluer selon trois voies différentes (figure 10) :

- couplage pour former un dialkylperoxyde (k_{61}) ;
- réaction de dismutation, autrement appelée réaction de Russel (k_{62}) ;
- diffusion hors de la cage conduisant à deux radicaux alkoxy capables de réamorcer des chaînes d'oxydation (k_{63}).

La constante de vitesse de terminaison apparente est une combinaison des constantes de ces réactions :

$$k_{6app} = \frac{k_{60}}{\left(1 + \frac{k_{63}}{k_{61} + k_{62}}\right) \left(1 + \frac{1}{2} \frac{k_{63}}{k_{61} + k_{62}}\right)} \quad (43)$$

Les paramètres cinétiques de différents thermoplastiques semicristallins récemment étudiés au laboratoire sont rassemblés dans le tableau 4.

La décomposition unimoléculaire est favorisée dans le cas de la photo-oxydation et dans certains cas de thermo-oxydation à température élevée ou quand les POOH sont particulièrement instables.

La décomposition bimoléculaire est favorisée en thermo oxydation à basse température.

La résolution numérique permet de prendre en compte simultanément les deux réactions.

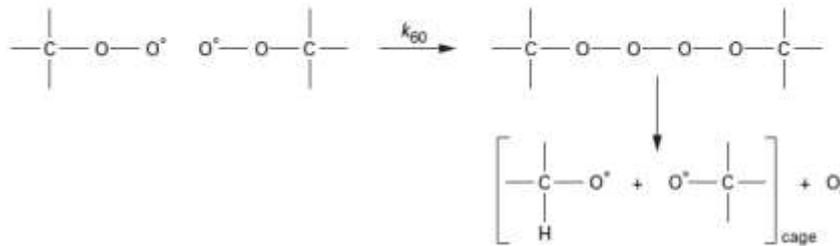


Figure 9 – Formation de radicaux alkoxy en cage à partir de deux peroxy POO°

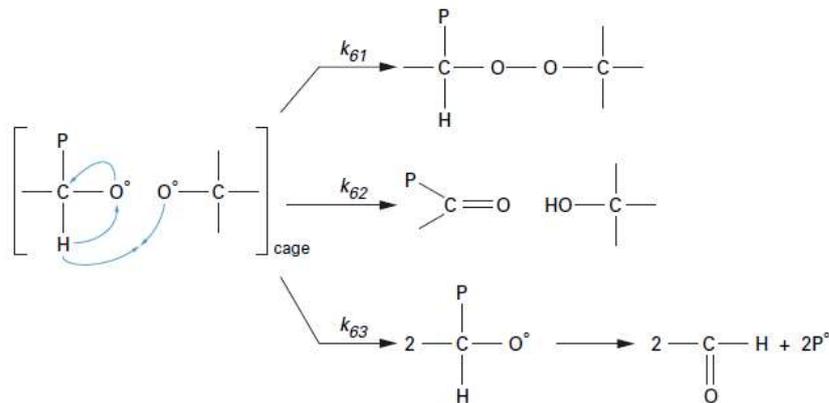


Figure 10 – Décomposition des alkoxy

2.2.2.2 Solutions analytiques

Dans pratiquement tous les cas de vieillissement thermique à température modérée et dans de nombreux cas de photo-oxydation, la réaction d'amorçage « extrinsèque » (VII) peut être négligée. Quel que soit le mécanisme responsable des premiers actes chimiques, les POOH prennent rapidement le relai et assument la quasi-totalité des actes d'amorçage. C'est à Tobolsky et coll. que nous devons le premier schéma avec amorçage exclusif par hydroperoxydes. En se plaçant dans le cas de l'excès d'oxygène et de l'état stationnaire pour la concentration de radicaux. Ces auteurs parviennent à une solution analytique pour la concentration en hydroperoxydes.

Dans le cas d'amorçage unimoléculaire :

$$[POOH] = [POOH]_{\infty} \left[1 - \exp\left(-\frac{k_7 t}{2}\right) \right]^2 \quad (44)$$

$$\text{AVEC} \quad [\text{POOH}]_{\infty} = \frac{k_3^2 [\text{PH}]^2}{k_7 k_6} \quad (45)$$

Dans le cas d'**amorçage bimoléculaire** :

$$[\text{POOH}] = [\text{POOH}]_{\infty} \frac{1}{1 + A \exp(-Kt)} \quad (46)$$

$$\text{Avec} \quad [\text{POOH}]_{\infty} = \frac{k_3 [\text{PH}]}{2\sqrt{k_7 k_6}} \quad (47)$$

$$A = \frac{[\text{POOH}]_{\infty} - [\text{POOH}]_0}{[\text{POOH}]_0} \quad (48)$$

$$K = k_3 [\text{PH}] \sqrt{\frac{k_7}{k_6}} \quad (49)$$

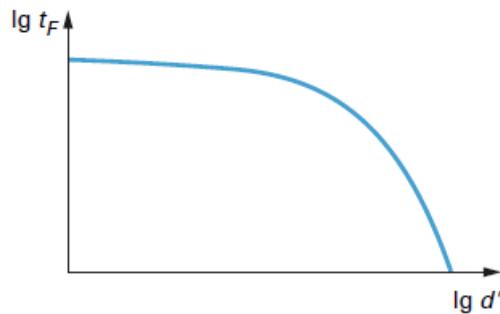


Figure 11 – Allure générale de la variation de la durée de vie t_F avec le débit de dose d' dans le cas d'un vieillissement oxydant sous irradiation UV ou ionisante

Dans le cas de la thermo-oxydation, on observe une période d'induction dont la durée est de l'ordre de $3/kI$ dans le cas de l'amorçage unimoléculaire et de l'ordre de $\ln([\text{POOH}]_{\infty}/[\text{POOH}]_0)/K$ dans le cas de l'amorçage bimoléculaire. L'autoaccélération au terme de la période d'induction est plus brutale dans le cas bimoléculaire que dans le cas unimoléculaire.

Dans tous les cas de vieillissement radiochimique et dans quelques cas de vieillissement thermo- ou photochimique, il faut prendre en compte l'**amorçage « extrinsèque »** dont la vitesse ri est proportionnelle au débit de dose. On s'attend alors à ce que la durée de vie varie avec la vitesse d'amorçage (ou le débit de dose) selon une courbe ayant toujours l'allure de la figure 11.

Dans un graphe logarithmique, cette courbe comporte trois parties :

- deux parties asymptotiques correspondant aux régimes cinétiques dans lesquels un mode d'amorçage (I) ou (VII) prédomine largement sur l'autre ;
- une partie transitoire correspondant au régime « mixte » dans lequel les deux modes d'amorçage ont une importance comparable.

L'asymptote horizontale correspond à la durée de vie en vieillissement thermique à la température considérée. L'asymptote oblique correspond au régime dans lequel la décomposition des POOH, trop lente, peut être négligée. Les deux régimes sont séparés par une zone de transition plus ou moins large correspondant au mode mixte.

2.2.2.3 Hétérogénéité de l'oxydation

L'équation (42) bilan de consommation d'oxygène comporte un terme diffusionnel (D est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le matériau et z est la profondeur de la couche élémentaire considérée). Le schéma cinétique doit donc être résolu en temps et en espace, ce qui oblige à utiliser une méthode de différences finies ou d'éléments finis pour la résolution. Prendre en compte le **couplage**

réaction-diffusion complique considérablement les calculs mais apporte une possibilité supplémentaire précieuse de validation du modèle par détermination expérimentale du profil d'oxydation dans l'épaisseur. La littérature regorge d'exemples de profils déterminés par des dosages sur coupes microtomiques, microscopie visible, IR ou Raman, imagerie en RMN, RPE ou chimiluminescence, mesures ponctuelles de module ou de dureté (micro- et nano-indentation, microscopie à force atomique, etc...).

2.2.3 Cooxydation

Le schéma standard s'applique dans le cas de validité de l'hypothèse U d'unicité du site réactif, c'est-à-dire dans le cas de polymères tels que le PE ou le POM, qui ne comportent qu'un type de liaison C-H et dans le cas de polymères comportant plusieurs types de liaisons C-H mais dans lesquels une de ces liaisons est nettement plus réactive que les autres. On néglige alors la contribution de ces dernières au processus d'oxydation. Il existe un large consensus pour ranger le PP dans cette catégorie. Divers auteurs ont montré que le C-H tertiaire était très majoritairement attaqué (typiquement à plus de 80 % lors de la thermo-oxydation à $T < 150$ °C). On considère, dès lors, que l'on se trouve dans un cas d'« homo-oxydation » et que le schéma standard s'applique, ce qui, à notre avis, n'est pas démontré.

Dans les cas n'appartenant pas aux catégories ci-dessus, **plusieurs sites différents mais de réactivités comparables**, coexistent, on se trouve dans un cas de cooxydation. Ces sites peuvent appartenir au même polymère ou à des comonomères dans un copolymère, ou au polymère et à un additif ou à une espèce migrant dans le polymère depuis l'environnement. Parmi les cas d'intérêt pratique, on peut citer :

- celui des copolymères, en particulier éthylène-propylène ;
- celui des polymères absorbant des carburants et soumis à un vieillissement thermique sous capot automobile.

Les premières approches cinétiques de la cooxydation [25] s'inspiraient directement des travaux sur la copolymérisation et considéraient :

- que les deux sites réactifs ne diffèrent que par la vitesse de propagation ;
- que la vitesse d'amorçage est constante ;
- que l'hypothèse d'état stationnaire est valide, ce qui est une vision très réductrice de la réalité, surtout dans un contexte de vieillissement thermique.

Récemment, toutes ces hypothèses ont été supprimées dans le cas d'une étude des copolymères EPR. En considérant que seuls deux sites : le méthylène >CH-H et le méthyne >C(CH₃)-H tertiaires sont réactifs (le méthyle est négligé), on parvient à un schéma mécanistique comportant 30 réactions et à un schéma cinétique comportant 9 équations différentielles dont la résolution numérique conduit à une simulation correcte de la réalité expérimentale.

Il faut noter que, selon cette approche, le polypropylène est considéré ici comme étant un « copolymère » (50/50) d'unités -CH₂- et d'unité -CH(CH₃)- subissant une cooxydation.

2.3 Relations structure-stabilité

Les relations structure-stabilité à l'oxydation sont complexes, d'abord parce que le mécanisme est lui-même complexe puisque la vitesse d'oxydation (ou le temps d'induction) dépend d'au moins trois paramètres. Par exemple, dans le modèle le plus simple, correspondant à la première colonne du tableau 3, la **vitesse d'absorption d'oxygène r_{OX}** serait :

$$r_{OX} = k_3 [PH] \sqrt{\frac{r_i}{2k_6}} \quad (50)$$

Pour une vitesse d'amorçage r_i donnée, la vitesse globale d'oxydation dépend donc de trois paramètres :

- la constante de vitesse k_3 de propagation par arrachement d'hydrogène ;
- la concentration [PH] en hydrogènes labiles ;
- la constante de vitesse de terminaison par combinaison des POO° (k_6).

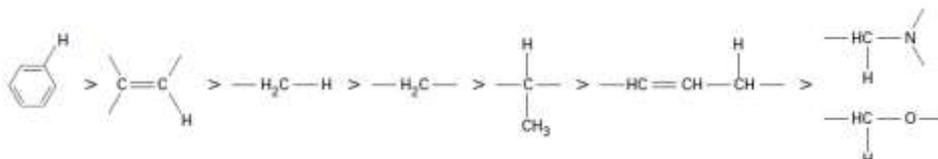


Figure 12 – Ordre de stabilité des hydrogènes face à une attaque radicalaire

Dans les cas où l'on a pu le vérifier, il est effectivement apparu que la vitesse d'oxydation est une fonction croissante de la concentration en hydrogènes labiles. Par exemple dans les copolymères éthylène-propylène (EPR), l'hydrogène le plus réactif est l'hydrogène tertiaire de l'unité propylène et l'on observe bien que la vitesse d'oxydation est une fonction croissante de la concentration en propylène.

Il apparaît que k_3 décroît exponentiellement avec l'énergie de dissociation, dans l'ordre donné par la figure 12.

Cependant, en ce qui concerne la constante k_6 de terminaison, les relations structure-réactivité sont nettement moins claires. La terminaison peut s'effectuer par plusieurs voies différentes. L'une de ces voies est la dismutation. Dans le PP, où elle ne peut s'effectuer faute d'hydrogène secondaire, la terminaison est beaucoup plus lente que dans le PE. Le PP est donc plus oxydable que le PE pour deux raisons : la propagation y est plus rapide et la terminaison y est plus lente et c'est cette dernière caractéristique qui joue le rôle le plus important.

La diversité des voies de réaction n'est pas le seul facteur influent : **l'encombrement stérique des radicaux** joue probablement un rôle. Mais le rôle le plus important est généralement joué par la **mobilité moléculaire**. Alors que cette dernière a peu d'influence sur la propagation, elle joue un rôle majeur dans la terminaison car cette dernière, impliquant des espèces très rares (les radicaux) donc avec une probabilité de rencontre faible, va fortement dépendre de la diffusion des radicaux, laquelle est directement liée à la mobilité moléculaire. Rien ne permet d'affirmer que, dans tous les cas, une modification de structure affecterait k_3 , k_6 et [PH] dans le même sens.

Pour parvenir à un **classement indiscutable des stabilités à l'oxydation**, il faudrait d'abord disposer d'un critère universel indiscutable, or un tel critère n'existe pas. Certains polymères peuvent être jugés stables parce que leur forte imperméabilité à l'oxygène confine l'oxydation dans une couche superficielle assez mince pour que l'oxydation n'ait pas de conséquences importantes sur les propriétés mécaniques, la variation de masse ou toute autre caractéristique moyennée sur l'épaisseur. A vitesse de réaction égale, tous les polymères ne se fragilisent pas de façon identique. Le PP, par exemple, se fragilise à des taux d'oxydation à peine mesurables, alors que d'autres polymères, comme le PS par exemple, nécessitent un avancement plus important du processus d'oxydation pour présenter une variation sensible de leurs propriétés mécaniques. A température élevée, dans les conditions typiquement accessibles à la thermogravimétrie programmée, les praticiens classent souvent les stabilités à partir des pertes de masse. Un tel classement n'a de sens que lorsque l'on connaît les mécanismes de formation des produits volatils et leur relation avec la structure.

Malgré toutes les réserves faites ci-dessus, il apparaît que le classement le plus consensuel de stabilité thermique en présence d'oxygène pourrait être le suivant.

On retrouve donc *grosso modo* le classement des valeurs de k_3 .

Si une explication existe pour cette coïncidence, elle n'est certainement pas simple.

Encadré 51 – Classement de stabilité thermique

Polymères sans hydrogène (PTFE)

> Polymères exclusivement aromatiques (PEEK, PES, PPS)

> Polymères aromatiques avec des méthyles (polysulfones et polycarbonate à base de bisphénol A)

≥ Polymères comportant exclusivement des méthyles (Polydiméthylsiloxane)

> Polymères comportant exclusivement des méthylènes et des méthyles (PE, PMMA)

> polymères comportant des CH tertiaires (PP, P4MP)

> polymères comportant des hétéroatomes N ou O (polyéthers, polyamides, etc...)

≥ polymères comportant des CH en position allylique (polydiènes, copolymères du butadiène, etc...).

2.4 Prédiction de la durée de vie en vieillissement oxydant

On a vu dans le paragraphe 2.3 comment lier une évolution structurale à une variation des propriétés d'utilisation. Il s'agit ici d'intégrer ce type de relation au modèle cinétique introduit au paragraphe 2.2.2 équations (39) à (42)). Nous nous contentons, à titre d'exemple, de traiter le cas des coupures et soudures de chaînes.

Les équations (39) à (42) décrivent l'évolution des concentrations d'espèces réactives P° , POO° , $POOH$ dans les couches élémentaires à la profondeur z . Il s'agit maintenant d'établir la relation entre les nombres s et x de coupures et de soudures de chaînes, en faisant des hypothèses sur leurs mécanismes de formations respectifs.

Supposons par exemple que :

- les coupures (s) résultent exclusivement de la décomposition des $POOH$;
- les soudures (x) proviennent seulement du couplage de radicaux P° .

Dans un contexte d'amorçage par décomposition bimoléculaire des $POOH$, on aurait alors :

$$\frac{ds}{dt} = \gamma_1 k_1 [POOH]^2 \quad (51)$$

$$\frac{dx}{dt} = \gamma_4 k_4 [P^\circ]^2 \quad (52)$$

On peut déterminer s et x par intégration et utiliser les équations de Saito pour déterminer MN et MW les masses molaires en nombre et en poids. On a ensuite deux cas de figure.

■ Pour les **propriétés qui varient de façon monotone** avec la masse molaire, on peut établir la loi cinétique d'évolution de ces propriétés.

Par exemple, dans le cas de la température de transition vitreuse T_g où T_{gF} représenterait une valeur limite de fin de vie telle que définie dans [AM3151].

Le modèle conduit à :

$$s(t) = \frac{1}{M_N(t)} - \frac{1}{M_{N0}}$$

$s(t)$ permet de calculer $M_N = f(t)$

$$\text{soit } T_g = T_{g\infty} - \frac{k_{FF}}{M_N(t)}$$

$$T_g = T_{g0} - k_{FF}s$$

$$\text{Finalement, } t = t_F \Leftrightarrow s = s_F \Leftrightarrow T_g = T_{gF}$$

Pour les **propriétés qui varient de façon discontinue** avec la masse molaire, par exemple l'allongement à la rupture qui subit une chute brutale pour $M_W = M_F$.

Le modèle conduit à

$$s(t) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M_W(t)} - \frac{1}{M_{W0}} \right)$$

$s(t)$ permet de calculer $M_W = g(t)$

$M_W(t)$ permet de calculer $t_F = g^{-1}(M_F)$

Avec g^{-1} fonction réciproque de g .

Ces principes peuvent être généralisés à tous les cas de figure, pourvu que les relations structures-propriétés soient connues.