



**HAL**  
open science

# Oxidation induced embrittlement in polypropylene

Bruno Fayolle

► **To cite this version:**

Bruno Fayolle. Oxidation induced embrittlement in polypropylene. Engineering Sciences [physics]. Arts et Métiers ParisTech, 2001. English. NNT : 2001ENAM0016 . pastel-00004023

**HAL Id: pastel-00004023**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00004023>**

Submitted on 15 Jul 2008

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

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

**École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**  
**Centre de Paris**

**THÈSE**

présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

de

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

Spécialité : MÉCANIQUE et MATÉRIAUX

par

**Bruno FAYOLLE**

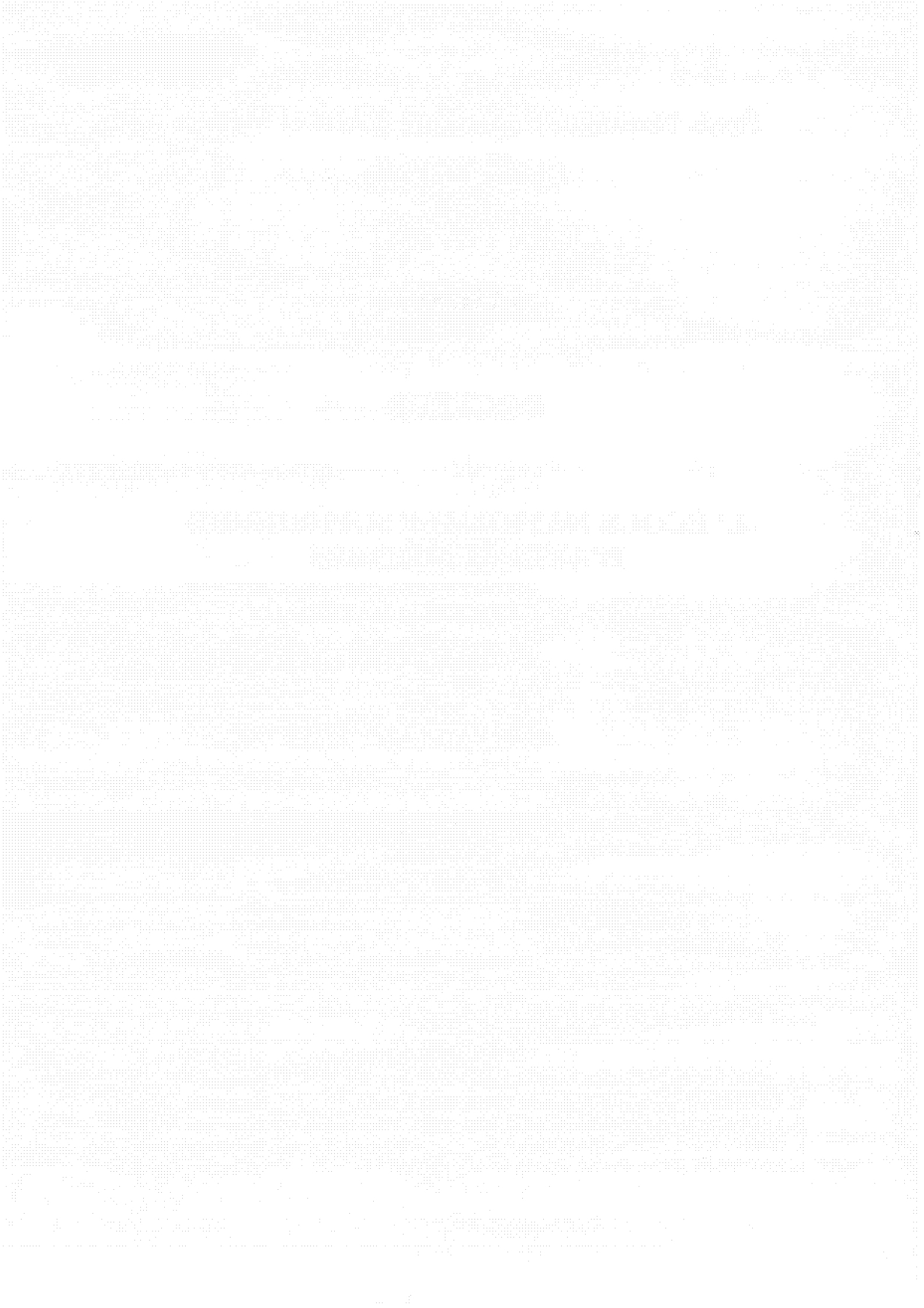
---

**Fragilisation du polypropylène induite  
par oxydation**

---

*Soutenue le 06 Novembre 2001 à L'E.N.S.A.M. devant le jury composé de :*

MM	J.L. GARDETTE (Professeur, UBP, Aubière).....	Président
	C. CRETON (Directeur de Recherche CNRS, ESPCI, Paris).....	Rapporteur
	R. SEQUELA (Directeur de Recherche CNRS, INSA, Villeurbanne).....	Rapporteur
	J. VERDU (Professeur, ENSAM, Paris).....	Directeur de thèse
Mme	L. AUDOUIN (Maître de Conférences, ENSAM, Paris).....	Co-directeur de thèse



**École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**  
**Centre de Paris**

**THÈSE**

présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

de

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

Spécialité : MÉCANIQUE et MATÉRIAUX

par

**Bruno FAYOLLE**

---

**Fragilisation du polypropylène induite  
par oxydation**

---

*Soutenu le 06 Novembre 2001 à L'EN.S.A.M. devant le Jury composé de :*

MM J.L. GARDETTE (Professeur, UBP, Aubière)..... Président  
C. CRETON (Directeur de Recherche CNRS, ESPCI, Paris)..... Rapporteur  
R. SEQUELA (Directeur de Recherche CNRS, INSA, Villeurbanne)..... Rapporteur  
J. VERDU (Professeur, ENSAM, Paris)..... Directeur de thèse  
Mme L. AUDOUIN (Maître de Conférences, ENSAM, Paris)..... Co-directeur de thèse





## Remerciements

Je remercie tout d'abord Jacques Verdu pour avoir accepté d'être mon directeur de thèse. Sa rigueur, sa disponibilité et sa bienveillance ont porté ce travail dans les conditions les meilleures. Je remercie également Ludmila Audouin pour son enthousiasme et sa gentillesse.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Jean-Luc Gardette pour avoir bien voulu présider mon jury de thèse et surtout pour l'intérêt qu'il a montré à notre étude.

Je veux exprimer ma gratitude envers Messieurs Costantino Creton et Roland Séguela pour avoir assuré la lourde tâche de rapporteur. Leur regard sur mes travaux et les remarques qu'ils m'ont prodiguées m'ont permis de renouveler ma vision du problème.

Je tiens enfin à remercier toutes les personnes, internes ou externes au laboratoire, qui par leur discussion, leur conseil ou leur soutien ont participé à ce travail.



## Sommaire

Introduction générale .....	1
Chapitre I : Etude bibliographique et programme de recherche	
1. Introduction .....	5
2. Mécanismes de rupture .....	6
2.1. Rupture fragile .....	6
2.1.1. Aspects phénoménologiques .....	6
2.1.2. Rupture en plasticité confinée .....	7
2.1.3. Modélisation de la craze .....	8
2.1.4. Critère de rupture .....	9
2.1.5. Influence de la masse molaire .....	10
2.2. Rupture ductile .....	14
2.2.1. Introduction .....	14
2.2.2. Déformation de la phase cristalline .....	15
2.2.3. Déformation de la phase amorphe .....	17
2.2.4. Influence de la structure sphérolitique .....	19
3. Transition ductile fragile du polypropylène .....	20
3.1. Sources de fragilisation .....	20
3.1.1. Conditions de sulfatation .....	20
3.1.2. Conditions de cristallisation .....	21
3.1.3. Influence de la masse molaire .....	22
3.1.4. Discussion .....	24
3.2. Topologie de la phase amorphe interlamellaire .....	24
3.2.1. Etat fondu .....	24
3.2.2. Cristallisation depuis l'état fondu .....	26
3.2.3. Détermination expérimentale de la connexion interlamellaire .....	28
3.2.4. Approche théorique de la connexion interlamellaire .....	29
3.2.5. Conclusion .....	31
4. Transition ductile-fragile induite par oxydation .....	32
4.1. Mécanisme d'oxydation .....	32
4.1.1. Actes élémentaires .....	32
4.1.2. Cinétique de l'oxydation .....	38
4.1.3. Modélisation cinétique (cas homogène) .....	40
4.2. Hétérogénéités de l'oxydation .....	43
4.2.1. Aspects phénoménologiques de l'hétérogénéité de l'oxydation .....	43
4.2.2. Modélisation de l'hétérogénéité .....	44
4.2.3. Discussion .....	48
4.3. Fragilisation induite par oxydation .....	49
4.3.1. Introduction .....	49
4.3.2. Fragilisation « globale ». Conséquences de la structure peau-cœur .....	49
4.3.3. Fragilisation « locale ». Aspects phénoménologiques .....	50
4.3.4. Fragilisation « locale ». Rôle des coupures de chaînes .....	51
5. Conclusion .....	53
6. Références bibliographiques .....	54

## Chapitre II : Matériau, méthodes expérimentales et numériques

1. Présentation du matériau .....	59
1.1. Choix du polymère et de la mise en œuvre .....	59
1.2. Mise en œuvre .....	59
1.3. Stabilisation .....	60
2. Préparation des échantillons .....	60
2.1. Extraction des additifs .....	60
2.2. Choix et conditions de vieillissement .....	61
3. Méthodes expérimentales .....	61
3.1. Echelle moléculaire .....	61
3.1.1. Spectroscopie infrarouge .....	61
3.1.2. Cartographie par micro-spectrophotométrie infra-rouge .....	63
3.1.3. Spectroscopie ultraviolette .....	64
3.2. Echelle macromoléculaire .....	64
3.2.1. Introduction .....	64
3.2.2. Chromatographie d'exclusion stérique (CES) .....	65
3.2.3. Rhéométrie à l'état fondu .....	65
3.3. Echelle microscopique .....	66
3.3.1. Microscopie optique .....	66
3.3.2. Microscopie électronique à balayage .....	66
3.4. Comportement mécanique .....	66
3.4.1. Appareil .....	66
3.4.2. Géométrie d'éprouvette .....	67
3.4.3. Conditions d'essai .....	67
4. Simulation numérique .....	67
5. Références bibliographiques .....	68

## Chapitre III : Caractérisation initiale

1. Introduction .....	70
2. Caractérisation physico-chimique .....	70
2.1. Masses molaires .....	70
2.2. Transitions .....	71
2.3. Morphologie cristalline .....	72
2.4. Influence du temps de recuit à 130°C .....	74
3. Comportement mécanique sous traction uniaxiale .....	75
3.1. Expos de la déformation macroscopique .....	75
3.2. Influence de la température de sollicitation .....	78
3.3. Limites .....	79
4. Résistance à la fissuration .....	81
4.1. Méthode du Travail Essentiel de Rupture (EWF) .....	81
4.1.1. Théorie .....	81
4.1.2. Relation avec les courbes $J$ - $\Delta a$ .....	82
4.1.3. Interprétation physique des paramètres EWF .....	84
4.2. Application aux films de 100 $\mu\text{m}$ .....	84
4.2.1. Courbes charge-déplacement .....	84
4.2.2. Domaines de validité .....	86
4.2.3. Variation de la géométrie .....	87
4.3. Sens physiques des paramètres EWF .....	88
4.3.1. Influence de l'orientation sur les paramètres EWF .....	88
4.3.2. Influence du temps de recuit à 130°C .....	89
4.3.3. Influence de la température et de la masse molaire .....	90

4.3.4. Discussion.....	92
5. Conclusion.....	93
6. Références bibliographiques.....	94

### Chapitre IV : Oxydation du polypropylène extrait

1. Evolution structurale au cours de l'oxydation.....	97
1.1. Evolution des groupements oxygénés.....	97
1.1.1. Nature et quantification des produits d'oxydation.....	97
1.1.2. Influence du temps d'exposition.....	99
1.1.3. Influence de la température.....	100
1.2. Evolutions des masses molaires.....	103
1.2.1. Bilan qualitatif.....	103
1.2.2. Influence de la température d'exposition.....	105
1.2.3. Discussion.....	106
1.3. Répartition spatiale de l'oxydation.....	108
1.3.1. Exposition à 110°C.....	109
1.3.2. Exposition à 70°C.....	110
1.3.3. Discussion.....	114
1.4. Conclusions.....	114
2. Processus de fragilisation.....	116
2.1. Evolution des propriétés mécaniques au cours de l'oxydation.....	116
2.1.1. Influence du temps d'exposition.....	116
2.1.2. Enveloppe de rupture.....	118
2.1.3. Influence de la température.....	119
2.2. Discussion.....	120
2.2.1. Source de fragilisation.....	120
2.2.2. Taille de défaut critique.....	121
2.2.3. Masse molaire critique $M_c$ .....	122
2.2.4. Micromécanisme de rupture.....	123
2.3. Conclusions.....	125
3. Références bibliographiques.....	125

### Chapitre V : Oxydation du polypropylène stabilisé

1. Introduction.....	128
2. Oxydation pendant la période d'induction.....	130
2.1. Outils analytiques.....	130
2.1.1. Consommation des stabilisants.....	130
2.1.2. Evolution de la concentration en groupements oxygénés.....	131
2.1.3. Evolution des masses molaires.....	132
2.2. Evolutions des propriétés mécaniques.....	133
2.2.1. Traction uniaxiale.....	133
2.2.2. Méthode EWF.....	134
3. Discussion.....	136
3.1. Distribution spatiale des coupures de chaînes.....	136
3.2. Consommation des stabilisants.....	136
3.3. Processus de fragilisation.....	138
3.4. Interprétation.....	138
4. Conclusion.....	141
5. Références bibliographiques.....	141

<b>Chapitre VI : Vers la prédiction de durée de vie</b>	
<b>1. Introduction</b> .....	<b>143</b>
<b>2. Modélisation cinétique</b> .....	<b>144</b>
2.1. Modèle en boucle fermée .....	144
2.2. Choix des valeurs de paramètres .....	145
2.2.1. Paramètres « matériaux » .....	145
2.2.2. Constantes cinétiques .....	146
2.3. Confrontation modèle - expérience .....	147
2.3.1. Evolution des masses molaires .....	148
2.3.2. Evolution des groupements CO .....	150
2.3.3. Influence de la température .....	151
2.4. Discussion .....	152
<b>3. Critère macromoléculaire pour la transition ductile fragile</b> .....	<b>152</b>
3.1. Détermination expérimentale de $M'_c$ .....	152
3.2. Interprétation de la masse molaire critique $M'_c$ .....	153
3.2.1. Comparaison des molécules liens .....	153
3.2.2. Rôle des enchevêtrements dans la connexion interlamellaire .....	154
3.2.3. Densité d'enchevêtrement .....	155
3.2.4. Notion de « nœuds » .....	155
3.3. Discussion .....	160
<b>4. Conclusion : prédiction de durée de vie</b> .....	<b>160</b>
<b>5. Références Bibliographiques</b> .....	<b>160</b>
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>162</b>
<b>Annexes</b> .....	<b>165</b>
Annexe 1 .....	165
Annexe 2 .....	173
Annexe 3 .....	178

## INTRODUCTION GENERALE

Une des conséquences majeures de l'oxydation des polymères est le processus de coupure de chaîne. C'est ce processus qui est souvent invoqué pour expliquer leur fragilisation limitant leur « durée de vie ». L'objectif de nos travaux sera de relier d'une façon quantitative l'évolution des produits d'oxydation et le processus de fragilisation. Cette compréhension est en effet fondamentale pour proposer une prédiction de durée de vie évitant tout empirisme.

Depuis une cinquantaine d'années, la très grande majorité des études traitant de l'oxydation des polymères, et du polypropylène en particulier, est issue du domaine de la chimie : Si le volume des publications concernant les actes élémentaires de l'oxydation est imposant, les études se focalisant sur le phénomène de fragilisation proprement dit est étonnamment faible. Cependant la nécessité de pouvoir prédire la durée de vie du polymère, autrement dit le moment de sa fragilisation, oblige à identifier et à relier d'une manière quantitative les différentes modifications responsables de cette fragilisation.

Outre le mérite de répondre à des attentes d'ordre pratique, cette approche permet d'aborder le problème de l'oxydation sous des angles nouveaux et est donc susceptible d'apporter des éléments inédits pour la compréhension du phénomène. En effet, aucun consensus sur la compréhension complète des mécanismes chimiques responsables de l'oxydation du polypropylène n'est apparu malgré tous les efforts déployés, la complexité et la diversité des phénomènes mis en jeu lors de l'oxydation pouvant en être la raison. C'est pourquoi il nous est apparu que le traitement du phénomène de fragilisation pouvait apporter une vision originale des processus à l'œuvre lors de l'oxydation.

Au sein de la communauté scientifique traitant ce type de problème est apparu un consensus de fait sur le choix du polymère étudié. Le polypropylène en effet apparaît comme le polymère « modèle » ou plus précisément « de référence ». Par ailleurs, le type de vieillissement le plus fréquemment traité est la thermooxydation : il est alors admis que le phénomène de coupures de chaînes est à la source de la fragilisation du polymère. Cependant c'est la répartition spatiale de ces coupures de chaînes qui fait polémique depuis la fin des années 80 : une répartition aléatoire conforte la vision d'un processus homogène conciliable avec l'utilisation des outils proposés par la cinétique chimique classique alors qu'une répartition hétérogène nécessite l'introduction de nouveaux concepts descriptifs. Les tenants de la seconde approche, essentiellement représentés par l'équipe de G. George, ont ainsi introduit la notion de « sites infectieux ». Parallèlement les résultats récemment obtenus au LTVP montrent que la cinétique chimique et la modélisation qui en découle décrivent avec succès les phénomènes observés expérimentalement : nous perséverons donc dans cette dernière approche.

La première partie consiste en une revue bibliographique des paramètres pertinents gouvernant la transition ductile-fragile des polymères linéaires et semi-cristallins en particulier. Par ailleurs, outre une revue des mécanismes radicalaires à l'œuvre lors de l'oxydation, une présentation du modèle



développé au LTVP nous permettra de préciser notre approche. Nous proposerons enfin une méthodologie globale permettant de prédire la fragilisation induite par oxydation.

La deuxième partie sera consacrée à la présentation des outils expérimentaux et numériques. On s'attachera ici à préciser les limites de chacun des outils et spécifiquement leur possibilité de suivre les modifications induites par l'oxydation.

Une troisième partie sera consacrée à une étude détaillée des caractéristiques du polypropylène utilisé. On s'attardera sur la détermination des propriétés de résistance à la fissuration par la méthode du travail essentiel de rupture (méthode EWF).

Lors de son utilisation le polypropylène est protégé de l'oxydation par l'ajout d'additifs appelés stabilisant. Cependant, par souci de simplification, nous étudierons tout d'abord le comportement du polypropylène extrait, c'est-à-dire sans stabilisant. Dans cette quatrième partie, nous tenterons d'établir des passerelles entre les modifications physico-chimiques que subit le polymère au cours de la dégradation oxydante et le processus de fragilisation.

Le cas de l'oxydation du polypropylène stabilisé fera l'objet de la cinquième partie. Nous examinerons en détail son comportement spécifique ce qui nous conduira à proposer diverses interprétations des phénomènes observés.

La dernière partie consistera en l'application de notre méthodologie pour prédire la durée de vie. A cette occasion, nous commenterons la confrontation des résultats obtenus par une simulation numérique à partir du modèle basé sur la cinétique chimique avec ceux obtenus expérimentalement. Une deuxième discussion portera sur l'établissement d'un critère « macromoléculaire » permettant de prédire la durée de vie du polypropylène.

## Chapitre I

<b>1. Introduction</b> .....	<b>5</b>
<b>2. Mécanismes de rupture</b> .....	<b>6</b>
2.1. Rupture fragile .....	6
2.1.1. Aspects phénoménologiques .....	6
2.1.2. Rupture en plasticité confinée.....	7
2.1.3. Modélisation de la craze.....	8
2.1.4. Critère de rupture.....	9
2.1.5. Influence de la masse molaire .....	10
2.2. Rupture ductile .....	14
2.2.1. Introduction.....	14
2.2.2. Déformation de la phase cristalline.....	15
2.2.3. Déformation de la phase amorphe.....	17
2.2.4. Influence de la structure sphérokitique.....	19
<b>3. Transition ductile fragile du polypropylène</b> .....	<b>20</b>
3.1. Sources de fragilisation.....	20
3.1.1. Conditions de sollicitation .....	20
3.1.2. Conditions de cristallisation.....	21
3.1.3. Influence de la masse molaire .....	22
3.1.4. Discussion .....	24
3.2. Topologie de la phase amorphe interlamellaire .....	24
3.2.1. Etat fondu .....	24
3.2.2. Cristallisation depuis l'état fondu.....	26
3.2.3. Détermination expérimentale de la connection interlamellaire.....	28
3.2.4. Approche théorique de la connection interlamellaire.....	29
3.2.5. Conclusion .....	31
<b>4. Transition ductile-fragile induite par oxydation</b> .....	<b>32</b>
4.1. Mécanisme d'oxydation .....	32
4.1.1. Actes élémentaires.....	32
4.1.2. Cinétique de l'oxydation.....	38

4.1.3. Modélisation cinétique (cas homogène).....	40
4.2. Hétérogénéités de l'oxydation.....	43
4.2.1. Aspects phénoménologiques de l'hétérogénéité de l'oxydation.....	43
4.2.2. Modélisation de l'hétérogénéité.....	44
4.2.3. Discussion.....	48
4.3. Fragilisation induite par oxydation.....	46
4.3.1. Introduction.....	49
4.3.2. Fragilisation « globale ». Conséquences de la structure peau-cœur.....	49
4.3.3. Fragilisation « locale ». Aspects phénoménologiques.....	50
4.3.4. Fragilisation « locale ». Rôle des coupures de chaînes.....	51
5. Conclusion.....	53
6. Références bibliographiques.....	54

## Chapitre I

### Etude bibliographique et programme de recherche

#### I. INTRODUCTION

Nous tenterons en premier lieu d'élaborer notre réflexion à travers des allers et retours entre différentes échelles : macroscopique à partir de la mécanique, morphologique et macromoléculaire en utilisant les outils proposés par la physique et enfin l'échelle moléculaire correspondant aux modifications chimiques induites par l'oxydation.

La première partie consistera à définir les mécanismes responsables de la rupture fragile et de la rupture ductile. Les mécanismes de déformation propres aux polymères semi-cristallins tels que le polyéthylène ou le polypropylène seront rappelés.

D'une façon non conventionnelle pour un travail traitant de l'oxydation du polypropylène, nous attarderons dans une deuxième partie sur les causes pouvant conduire à un comportement fragile. A travers ces différents résultats de la littérature, nous tenterons de mieux cerner les paramètres gouvernant la transition ductile-fragile du polypropylène et en particulier l'influence de la masse molaire. Une étude spécifique portant sur la connection interlamellaire sera proposée.

Nous effectuerons ensuite une revue sur les mécanismes d'oxydation et leurs conséquences sur les propriétés mécaniques. Cette partie détaillera tout d'abord les principaux mécanismes radicalaires identifiés lors de l'oxydation. L'approche par la cinétique chimique développée au LTVP sera ensuite examinée (une approche spécifique développée par l'équipe de G. George au Queensland University of Technology est présentée en Annexe 2). Nous traiterons enfin de la fragilisation du polypropylène et des relations permettant de relier quantitativement les processus d'oxydation et de fragilisation.

En conséquence de cette revue bibliographique, notre programme de recherche permettant de prédire la fragilisation induite par oxydation sera établi.

## 2. MECANISMES DE RUPTURE

On s'intéressera ici aux relations complexes qui lient un état structural donné d'un polymère (que ce soit à l'échelle macromoléculaire ou à l'échelle morphologique) à ses propriétés à la rupture. La complexité de ces relations peut s'expliquer par le fait que, pour les polymères semi-cristallins plus particulièrement, il est difficile de définir, d'une part leur état initial, d'autre part l'ensemble des mécanismes qui conduisent à leur rupture. C'est pourquoi notre objectif se limitera à cerner les variables pertinentes qui doivent entrer en jeu dans la compréhension du phénomène de fragilisation.

Nous ferons tout d'abord une brève revue des mécanismes de rupture des polymères linéaires. Le cas des semi-cristallins sera abordé en s'arrêtant plus particulièrement sur les mécanismes de déformation mis en jeu.

D'une manière générale, la rupture d'un polymère résulte d'une compétition entre deux processus:

- 1) Une rupture fragile se caractérisant par le fait que la plasticité est confinée. Le comportement macroscopique avant rupture est alors linéaire. La localisation des déformations se traduit par l'apparition de craquelures ou « crazing ».
- 2) Une rupture ductile se caractérisant par une plasticité étendue. Cette dernière est liée au développement du cisaillement. La résistance à la rupture est ici ainsi fortement liée à la capacité de développement de la plasticité à partir de la concentration de contrainte initiale. Le comportement macroscopique est fortement non linéaire.

### 2.1. Rupture fragile

Historiquement, l'étude des mécanismes qui conduisent à la rupture fragile des polymères s'est essentiellement concentrée sur les polymères amorphes (PS, PMMA...) testés à des températures d'essai inférieures à leur température de transition vitreuse.

#### 2.1.1. Aspects phénoménologiques

Un mécanisme spécifique de la rupture fragile a été mis en évidence : le craquelage ou *crazing* [1,2]. Le craquelage correspond à l'apparition de fibrilles de quelques nanomètres de diamètre (5-30 nm) reliant les deux lèvres de la fissure amorçant la rupture. Ces fibrilles sont en fait le résultat d'un phénomène de cavitation induit par un état de contrainte local de type hydrostatique résultant d'une concentration de contrainte initiale. Ce processus est en compétition avec une déformation ductile gouvernée par le cisaillement. La description phénoménologique du « crazing » a fait l'objet de nombreuses études [3] et semble bien établie : nous ne reviendrons pas en détail sur ce phénomène. Il apparaît que ce sont ces fibrilles, par leur rupture, qui provoquent la rupture macroscopique de la structure en question. Si l'on entend par rupture fragile l'absence de déformation plastique, le polymère présente au niveau des fibrilles un taux d'étirage  $\lambda_{\text{crazing}}$  très important. Pour le PS, par exemple,  $\lambda_{\text{crazing}}$  est proche du taux d'étirage maximal du réseau d'enchevêtrement  $\lambda_{\text{max}}$  [4]. Cependant, même si le seuil de plasticité est largement dépassé localement, le comportement macroscopique peut être considéré comme élastique : c'est l'hypothèse de plasticité confinée (figure 1-1).

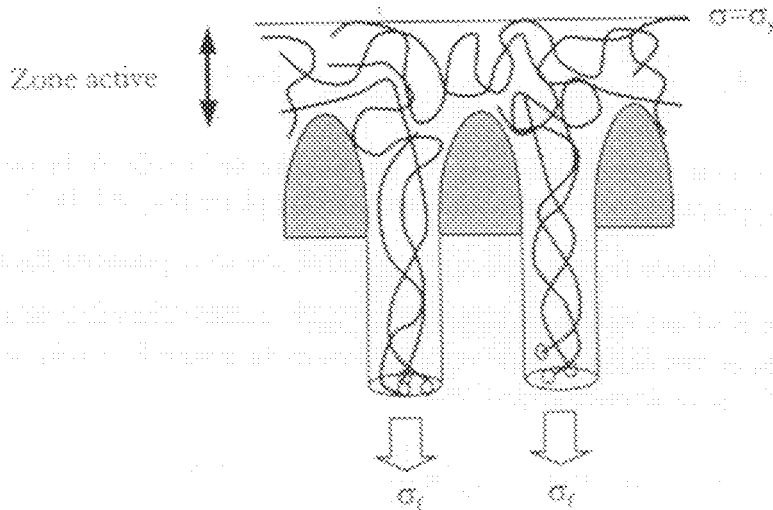


Figure 1- 1: Schématisation d'une craze,  $\sigma_c$  la contrainte s'exerçant sur les fibrilles constituant la craze.

Ce n'est qu'au début des années 90 [5,6] que sont présentés des modèles quantitatifs permettant de relier des paramètres moléculaires (en particulier la densité d'enchevêtrement  $\nu_e$ ) au taux de restitution d'énergie macroscopique  $G_c$ . Pour en saisir l'approche, nous allons décrire en trois étapes les relations nécessaires pour appréhender le modèle proposé par Brown et les hypothèses sur lesquelles il se fonde. Nous partirons pour cela des résultats présentés à l'Annexe 1 concernant la mécanique de la rupture en plasticité confinée.

### 2.1.2. Rupture en plasticité confinée

On modélise la « craze » par une zone de Dugdale-Barenblatt (voir Annexe 1) comme il est représenté à la figure 1-2 :

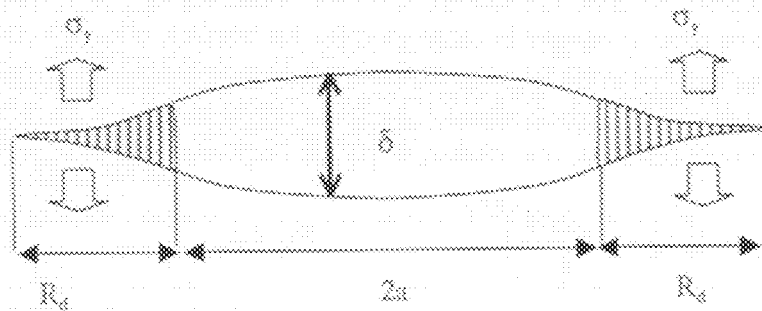


Figure 1- 2: Modèle de Dugdale-Barenblatt,  $2a$  étant la longueur de fissure,  $\delta$  étant l'ouverture de fissure et  $R_d$  la taille de zone plastifiée correspondant à la longueur de la craquelure.

Dans le cas où  $\sigma = \sigma_\infty$ ,  $\sigma$  étant la contrainte uniforme à l'infini (i.e. macroscopique) et  $\sigma_c$  la contrainte au seuil d'écoulement, le développement limité de l'équation A1-19 de l'Annexe 1 conduit à :

Si l'on considère que  $G_c$  correspond à la rupture de la première fibule (i.e. la plus étroite), il est donc nécessaire qu'il existe une concentration de contraintes dans la zone plastifiée (ou dans la craze) responsable de la rupture de la fibule. Brown propose de modéliser cette zone par un matériau élastique anisotrope maintenu entre deux frontières rigides (figure 1-3).

### 2.1.3. Modélisation de la craze

avec  $A$  : facteur de front fortement dépendant de la température et la vitesse de sollicitation  
 $\Gamma_0$  : tension de surface de Van der Waals  
 $U$  : énergie nécessaire pour couper une chaîne

$$\sigma_g = A \left( \Gamma_0 + \frac{1}{2} \frac{U}{d} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. 1-6}$$

Nous avons pour l'instant supposé que la contrainte d'interface entre la craze et le reste du matériau est proche de la contrainte au sein d'écoulement du matériau, nous reviendrons par la suite sur ce dernier point. Cependant cette contrainte, que l'on nommera  $\sigma_f$ , peut être définie comme la contrainte nécessaire pour propager la craze et créer les fibrilles, elle sera considérée comme constante tout le long des fibres de la craze.  $\sigma_f$  est fortement dépendant, en plus de la température et la vitesse de sollicitation, de la densité d'enchevêtrements,  $\nu_e$ , et de la distance entre deux enchevêtrements consécutifs sur une chaîne,  $d$ , [1] par l'équation suivante :

$$\sigma_f = \delta \sigma_y \left( 1 - \frac{\lambda}{Y} \right) \quad \text{Eq. 1-5}$$

$$\delta = \delta_0 \left( 1 - \frac{\lambda}{Y} \right) \quad \text{Eq. 1-4}$$

On relie  $\delta_0$  la largeur maximale de la craze avec  $\delta$  l'ouverture de fissure (CTOD) via le taux d'étrangement  $\lambda$  que subit le matériau contenant la craze par la relation suivante :

$$G_c = \delta \sigma_f \quad \text{Eq. 1-3}$$

Comme  $G_c = \frac{K_{Ic}^2}{E}$  en contrainte plane, on obtient la relation suivante :

$$\delta = 2\nu_y \left( \theta = \pi \text{ et } r = R_0 \right) \approx \frac{K_{Ic}^2}{E \sigma_f} \quad \text{Eq. 1-2}$$

On remarque que la taille de la zone plastifiée  $R_0$  est très proche de la taille de la zone obtenue par le modèle d'Irwin s'appliquant aux conditions de contrainte plane (Eq. A1-18 de l'Annexe 1) on notait que  $\frac{\delta}{\pi} \approx \frac{R_0}{1}$ . Une fissure de longueur  $a$ , comportant une zone plastifiée  $R_0$ , se présente donc comme une fissure élastique fixée de longueur  $a + R_0$ . Connaissant maintenant l'allure du champ des contraintes  $\sigma_y$  et des déplacements  $u$ , l'ouverture de fissure  $\delta$  se calcule facilement avec l'aide de l'équation 1-1 pour donner l'équation 1-2.

$$R_0 \approx \frac{\delta}{\pi} \left( \frac{K_{Ic}^2}{E \sigma_f} \right) \quad \text{Eq. 1-1}$$

Ce modèle prend en compte l'existence de fibrilles reliant perpendiculairement les fibrilles principales (« cross-tie fibrils ») [7] : ces fibrilles transversales permettent de transférer les contraintes le long de la craquelure et donnent naissance au champ de contrainte décrit à la figure I-3.

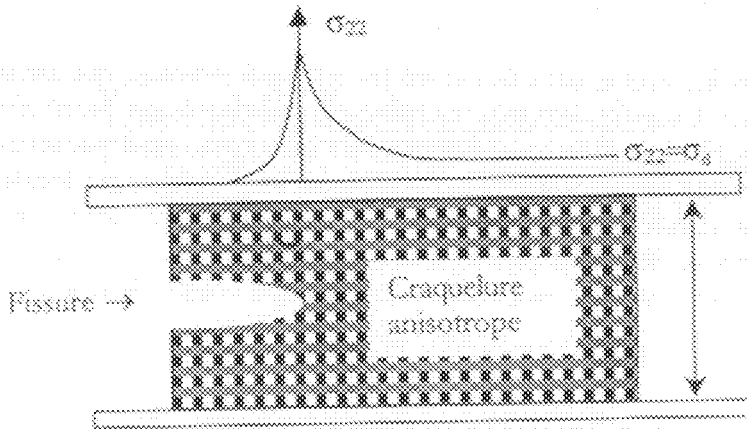


Figure I-3: Modélisation mécanique de la zone plastique.

En introduisant un taux de restitution d'énergie local,  $g$ , et un facteur de concentration de contrainte local  $k$ , et en analysant le champ de contrainte dans ce milieu anisotrope, on obtient une relation entre la contrainte maximale en tête de fissure,  $\sigma_f$ , et la largeur de la craze  $\delta_c$  [5]:

$$\sigma_f = \lambda \sigma_d \left( \frac{\delta_c}{2\pi D} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{\alpha} \right)^{1/4} \quad \text{Eq. I-7}$$

- avec  $\sigma_d$ : contrainte d'interface propageant la craquelure « fibril draw stress »
- $\alpha$ : facteur tenant compte de l'anisotropie de la « craze »
- $D$ : diamètre de la fibrille

Il nous reste enfin à relier  $G_c$  à  $\sigma_f$  grâce aux équations I-4 et I-5 via  $\delta_c$ , ce qui nous donne l'expression suivante :

$$G_c = \sigma_f^2 \frac{2\pi D}{\sigma_d \lambda^2 \alpha^{1/2}} \left( 1 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad \text{Eq. I-8}$$

**2.1.4. Critère de rupture**

Il nous reste à relier la contrainte  $\sigma_f$  au mécanisme de rupture d'une fibrille. Dans le cas de la rupture de chaîne,  $\sigma_f$  est proportionnelle à la densité surfacique de chaînes enchevêtrées,  $\Sigma$ , et de la force pour casser une chaîne (ou pour désenchevêtrer),  $f_c$ .

$$\sigma_f = \Sigma f_c \lambda = \frac{v_c d}{2} \Sigma f_c \lambda \quad \text{Eq. I-9}$$

On aperçoit alors une relation directe entre le taux de restitution d'énergie  $G_c$  et la densité surfacique de chaînes enchevêtrées grâce aux équations I-8 et I-9. Cette relation a permis à Brown, pour le PMMA, d'estimer  $f_c$  à une valeur tout à fait cohérente de  $3,5 \cdot 10^8$  N [5]. D'une façon plus générale, on retiendra l'expression suivante :



$$G_C \propto \frac{\sum^2 f_c^2}{\alpha_d} \quad \text{Eq. I-10}$$

La relation I-10 s'applique donc dans les cas de l'amorçage de la propagation de fissure dans un plan en plasticité confinée en faisant l'hypothèse que la rupture des fibrilles s'effectue par coupures de chaînes.

La rupture de fibrille peut aussi intervenir dans le cas où les enchevêtrements, qui assurent la cohésion du réseau, disparaissent. En effet, lorsqu'une chaîne est soumise à une force résultant d'un champ de contrainte, elle est susceptible de se dégager du « tube » constitué par les chaînes voisines [8] : il y a reptation forcée de la chaîne (« pull out ») et donc diminution locale de la densité d'enchevêtrements. Les conditions et la cinétique de cette reptation forcée ne sont cependant pas parfaitement connues. Pour prendre en compte le temps dans la modélisation du processus de rupture par désenchevêtrement, un coefficient de friction intermoléculaire doit être introduit [9].

Peut-on appliquer cette approche dans le cas des polymères semi-cristallins ? Si oui, elle s'appliquera de toute façon à une rupture fragile, c'est-à-dire lorsqu'ils seront sollicités à faible température (inférieure à la température de transition vitreuse) ou à vitesse très élevée. Des mesures de  $K_{IC}$  du PP pour des vitesses supérieures à 2 m/s ont confirmé quantitativement la modélisation proposée par H. R. Brown (eq. I-8) [10]. Gensler propose que la relation  $K_{IC} \propto v_p^{1/2}$  est valable pour de très nombreux polymères amorphes ou semi-cristallins [11]. Cette approche se base sur la présence d'une craquelure unique lors de sa rupture fragile, les fibrilles étant de même ordre de grandeur que dans les polymères amorphes. On remarquera ici qu'en dehors de  $\sigma_c$  prise égale à la contrainte au seuil  $\sigma_f$ , la structure cristalline n'est pas prise en compte : c'est donc la phase amorphe qui est censée déterminer les valeurs de ténacité.

Une autre forme de crazing a été mise en évidence dans les semi-cristallins : les diamètres des fibrilles sont alors de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . Ce « macrocrazing » se produit pour des vitesses de sollicitation très faibles à des températures fortement supérieures à  $T_g$  [12].

### 2.1.5. Influence de la masse molaire

Regardons maintenant l'influence de la masse molaire sur la ténacité des polymères amorphes. La figure I-4 illustre la variation de  $G_C$  en fonction de la masse molaire pour le PS. On peut distinguer trois domaines :

\* **Domaine I** :  $M < M_c$ , où  $M_c$  est la masse molaire critique bien connue des rhéologues pour lesquels la viscosité newtonienne  $\eta_0$  est liée à la masse molaire par une loi puissance :

$$\eta_0 = kM^\alpha \quad \text{Eq. I-11}$$

où  $\alpha < 1$  pour  $M < M_c$  et  $\alpha = 3,4$  pour  $M > M_c$

$M_c$  correspond au seuil au-delà duquel les chaînes deviennent capables de s'enchevêtrer et où le matériau acquiert une structure de réseau topologique qui va permettre l'étréage des chaînes sans lequel il n'y a pas de déformation plastique. Pour  $M < M_c$ , la ténacité ne sera reliée qu'à la contribution, comparativement très faible, des forces de Van der Waals ( $G_C$  est inférieure à 1 J/m<sup>2</sup> au point que l'on pourra le considérer comme nul).

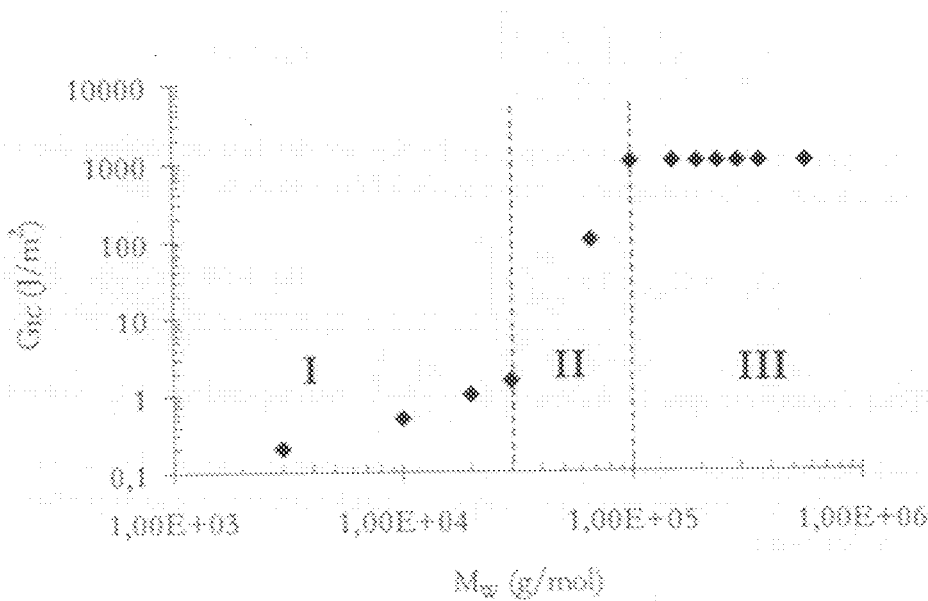


Figure I- 4: Variation de  $G_{IC}$  en fonction de la masse molaire pour le PS (♦) [13].

\* **Domaine III** : Pour  $M > 20M_c$ , on peut considérer que les chaînes constituent un réseau d'enchevêtrement idéal, la concentration en défauts que sont les extrémités de chaînes devenant négligeable.  $G_{IC}$  devient alors indépendant de la masse molaire et prend une valeur  $G_{IC\infty}$  caractéristique de la structure chimique du polymère par exemple  $G_{IC\infty} = 1 \text{ kJ/m}^2$  dans le cas du PS (Figure I- 4). Ce domaine III est le domaine d'application de la modélisation précédemment décrite aux paragraphes 2.1.2 et 2.1.3.

\* **Domaine II** : C'est le domaine de transition entre le domaine I et le domaine III. La densité d'enchevêtrement  $\nu_e$  passe progressivement de 0 à  $M_c^{-1}$  où  $M_c$  est la masse molaire entre nœuds dont on sait qu'elle est indépendante de la longueur des chaînes. Wu a proposé que cette masse molaire entre enchevêtrements ne serait dépendante que de la tortuosité des chaînes, on aurait [14]:

$$N_e = 3C_{\infty}^2 \tag{Eq. I-12}$$

où  $N_e$  est le nombre de segments capables de rotation dans la chaîne élastiquement active entre deux enchevêtrements avec  $N_e = hM_c/m$  où  $m$  est la masse molaire du motif monomère et  $h$  le nombre de segments capables de rotation dans le motif monomère.  $C_{\infty}$  est le rapport caractéristique de la chaîne, qui décrit sa flexibilité statique, c'est-à-dire sa tortuosité.

La question qui se pose ici est la suivante : Comment rendre compte quantitativement des variations des propriétés de ténacité (en l'occurrence  $G_{IC}$ ) avec  $M$  dans la domaine II sachant qu'en première approche, la densité d'enchevêtrement  $\nu_e$  est considérée constante dès lors que  $M > M_c$ ?

Pour rendre compte de cette dépendance, Kramer propose d'introduire une correction de la densité surfacique d'enchevêtrements en introduisant un paramètre  $q$  correspondant à la fraction d'enchevêtrements mécaniquement actifs au niveau de la craquelure [3],  $q$  étant de l'ordre de 0,6 pour le PMMA à température ambiante:

$$\Sigma_{\text{eff}} = q \Sigma \left[ 1 - \left( \frac{M_c}{qM_n} \right) \right] \quad \text{Eq. I-13}$$

Cette relation nous permet de rendre en compte de l'influence des fins de chaînes dans un réseau considéré comme parfait. Cette correction donne accès à l'évolution de  $G_{IC}$  par :

$$G_{IC} = G_{IC0} \left( 1 - \frac{M_c}{qM_n} \right)^2 \quad \text{Eq. I-14}$$

On précisera bien cependant que le facteur  $\left( 1 - \frac{M_c}{qM_n} \right)$ , correspondant à la correction de la densité d'enchevêtrements d'un réseau parfait par la présence de bouts de chaînes, n'est pas justifiable d'un point de vue strictement topologique. Considérons un réseau imparfait représenté par la figure I-5 ci-dessous :

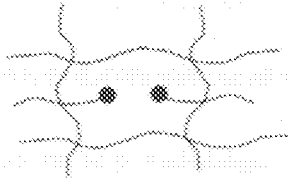


Figure I- 5: Influence des extrémités de chaînes sur la densité d'enchevêtrement.

A partir de la densité d'enchevêtrement du réseau imparfait  $v$ , il faut  $1/M_c$  jonctions de chaîne pour parvenir à un réseau d'enchevêtrement parfait présentant une densité d'enchevêtrements  $1/M_c$ .

On a alors 
$$\frac{1}{M_c} = v + \frac{1}{M_c} \quad \text{Eq. I-15}$$

D'où 
$$v = \frac{1}{M_c} \left( 1 - \frac{M_c}{M_n} \right) \quad \text{Eq. I-16}$$

On en déduit alors que le paramètre  $q$  est, topologiquement parlant, égal à l'unité. Cependant d'une façon générale dans la littérature, la valeur de  $q$  est fixée à 0,5 permettant d'obtenir une densité d'enchevêtrements nulle pour  $M = M_c = 2M_n$ .

L'équation I- 13 permet de prédire l'évolution du CTOD  $\delta$  en fonction de la masse molaire en nombre :

$$\delta = \delta_c \left( 1 - \frac{M_c}{qM_n} \right)^2 \quad \text{Eq. I-17}$$

Hui et Kramer [15] ont trouvé une bonne corrélation entre la relation ci-dessus (eq. I- 17) et les résultats expérimentaux de Döll [2]. Cependant ces auteurs n'utilisent pas la relation entre  $G_{IC}$  et la masse molaire (eq. I-14).

Les variations de  $G_{IC}$  en fonction de la masse molaire déduites de l'équation I-14 sont confrontées aux mesures expérimentales sur la figure I-6. On a utilisé ici deux valeurs pour le paramètre  $q$  : 0,5 habituellement proposé par la littérature et 1 selon le raisonnement présenté ci-dessus,  $G_{IC0}$  étant fixé à 1 KJ/m<sup>2</sup> et  $M_c$  à 17500 g/mol [16]. On note que les variations prédites ne parviennent pas à rendre compte de la brusque décroissance de  $G_{IC}$  en dessous d'une masse

molaire correspondante à la frontière du domaine II et du domaine III. Selon H. Brown, une meilleure estimation de l'effet de la masse molaire demanderait une meilleure connaissance de la force nécessaire au désenchevêtrement d'une chaîne en fonction de sa masse molaire, autrement dit de sa longueur [5]. Pour cela une meilleure connaissance des mécanismes de rupture des fibrilles est nécessaire.

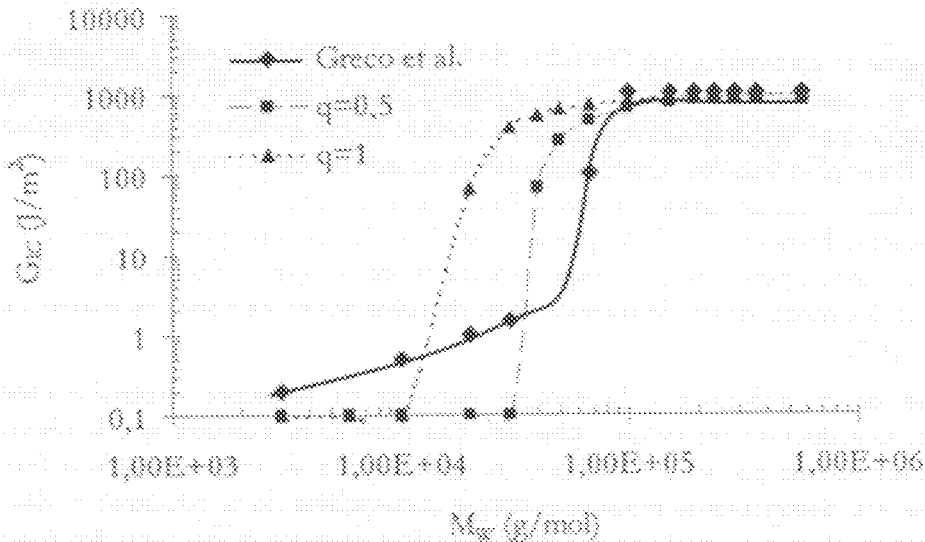


Figure I- 6: Variation de  $G_{IC}$  en fonction de la masse molaire pour le PS : (♦) Mesures expérimentales selon Greco et al. [13], (▲) selon l'équation I- 14 pour  $q=0,5$  et (■) selon l'équation I- 14 pour  $q=1$ .

Au début de ce paragraphe, la rupture fragile par « crazing » a été décrite comme un phénomène en compétition avec une déformation ductile gouvernée par le cisaillement. En gardant les paramètres ( $t, T$ ) constants, différents facteurs permettent de favoriser le premier mécanisme par rapport au second : si la densité d'enchevêtrement,  $\nu_e$ , augmente, la contrainte de propagation de la craze,  $\sigma_c$ , augmente parallèlement. C'est le rapport  $\sigma_c/\sigma_s$  qui gouvernera l'activation de la plasticité lors de la rupture [3]. On en conclura que les polymères fortement enchevêtrés subiront un cisaillement pour des températures inférieures à  $T_g$  alors que les polymères faiblement enchevêtrés subiront un crazing. Puisque Wu a montré que la densité d'enchevêtrement était une fonction croissante de la tortuosité des chaînes (eq. I-12), c'est en définitive cette dernière (essentiellement liée à l'écart énergétique entre les différentes conformations de la chaîne), qui est le paramètre structural fondamental gouvernant le comportement à la rupture.

Cependant, pour un polymère donné, l'influence de la masse molaire sur les propriétés mécaniques (ici  $G_{IC}$ ) ne semble pas très claire, en particulier le fait que  $G_{IC}$  diminue d'une façon catastrophique lorsque  $M < 20M_c$ .

## 2.2. Rupture ductile

### 2.2.1. Introduction

Si la rupture ductile se caractérise par l'étendue de la plasticité, la résistance à la rupture est alors essentiellement gouvernée par le fait que le matériau dissipe l'énergie en se déformant d'une manière irréversible. Les hypothèses de plasticité confinée et le formalisme correspondant (eq. I-1 et I-3) ne sont donc plus valables. Cette plasticité se rencontre en particulier dans les polymères semi-cristallins dont la phase amorphe est à l'état caoutchoutique à température ambiante, la rigidité étant essentiellement due à la phase cristalline. La fissure provoquant la rupture se propage dans une zone ayant subi un étirage fortement anisotrope (« fibrillar shear deformation zones ou DZs »), les mécanismes de rupture dans de telles zones ne sont pas encore clairement mis en évidence [17].

Une diminution de la résistance à la rupture apparaît en première approche comme une conséquence de la réduction du volume plastifié. On peut alors affirmer que la résistance à la rupture ductile est pilotée par les mécanismes de déformation du polymère. Nous ferons donc une brève revue des changements microstructuraux susceptibles de se produire et des variables qui y sont associées. Il ne sera traité ici que des polymères semi-cristallins pour des températures supérieures à leur  $T_g$  et plus particulièrement du polypropylène isotactique (iPP), le polymère de notre étude, et du polyéthylène haute (PE), ce dernier ayant fait l'objet de nombreuses études [18].

De par la nature composite des polymères semi-cristallins, il est difficile de relier une variable structurale et une propriété mécanique pour une température et une vitesse de sollicitation données et cela pour deux raisons :

- i) Les variables structurales sont nombreuses et interdépendantes. Les plus généralement retenues sont les masses molaires ( $M_w$  et/ou  $M_n$ ) [19,20], la densité d'enchevêtrements [21], la nature de la phase amorphe [22,23], le taux de cristallinité, l'épaisseur et la nature des lamelles cristallines [24], le diamètre des sphérolites, la nature des frontières intersphérolitiques [25]. Ces variables peuvent être classées en deux groupes : celui relevant de l'aspect proprement macromoléculaire et celui relevant de la structure cristalline elle-même. Outre la diversité de ces variables, c'est leur interdépendance qui complexifie le problème, en particulier entre la masse molaire et le taux de cristallinité. Cependant, en contrôlant la cinétique de cristallisation, Mandelkern propose d'isoler une variable donnée (la cristallinité en l'occurrence) et de suivre son influence sur une propriété mécanique spécifique [26].
- ii) Les propriétés mécaniques majoritairement étudiées dans la littérature sont déterminées par traction uniaxiale. Ce type de sollicitation, apparemment le plus simple, introduit cependant des complications si l'on désire accéder finement à une propriété intrinsèque au polymère. En effet l'état de contrainte développé dans le matériau lors d'un essai de traction induit pour des grandes déformations un phénomène de cavitation appelé microstriction (« microneck ») [27]. Ce dernier phénomène a conduit Argon et ses collaborateurs à réaliser des essais de compression en déformation plane ne présentant pas de microstriction : ces auteurs en déduisent que cette cavitation correspond à un

artefact de l'essai de traction uniaxiale [18]. Une autre méthode consiste à solliciter le polymère en cisaillement simple [28].

Malgré les réserves présentées ci-dessus, il devrait être cependant possible statistiquement de relier une variable microstructurale ou un mécanisme qui est associé à une propriété déterminée par traction uniaxiale. Pour cela, nous décrivons d'abord les différents mécanismes de déformation.

### 2.2.2. Déformation de la phase cristalline

Nous commencerons par une brève revue de la morphologie cristalline du iPP puis nous analyserons les mécanismes de déformations plastiques liés à cette phase cristalline. La atérorégularité du polypropylène étudié ici lui permet en effet de s'organiser parcellément en cristaux. L'architecture complexe de la phase cristalline peut être appréhendée à deux échelles différentes :

Une morphologie de type lamellaire constituée de chaînes alignées ou repliées sur elles-mêmes, la cohésion étant assurée par des liaisons de Van der Waals, l'épaisseur de ces lamelles ou cristallites étant d'une dizaine de nanomètres. Sans être exhaustif, les outils d'investigation à ce niveau sont la diffraction des électrons (MET) [29,30,31], la diffraction des rayons X (SAXS et WAXS)[32,33], la diffusion de neutrons (SANS)[34] et plus récemment la microscopie à force atomique (AFM) [35].

Une structure sphérolitique constituée par un arrangement spatial des lamelles cristallines, le diamètre des sphérolites pouvant varier de quelques microns à quelques centaines de microns selon les conditions de cristallisation. L'outil permettant de mettre en évidence cette superstructure est classiquement la microscopie optique et électronique après traitement chimique adéquat.

La structure cristalline se présente principalement sous trois formes appelées  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . La phase  $\alpha$  a été mise en évidence par Natta et Corradini [36] et se caractérise par son organisation de type monoclinique dont les paramètres de maille sont  $a=6,65 \text{ \AA}$ ,  $b=20,96 \text{ \AA}$   $c=6,5 \text{ \AA}$  et  $\beta=98,5^\circ$ . La maille est constituée d'hélices ternaires (i.e. trois unités monomères) droites ou gauches. Ces hélices résultent des conformations  $tg^+$  et  $g^-t$  permettant d'éviter les conflits d'encombrement stérique des groupes méthyles en position latérale. Pour une revue complète de l'arrangement moléculaire, on peut se référer aux travaux de Lotz et Wittman [37]. La phase  $\beta$ , pouvant apparaître sous certaines conditions de pression et de cisaillement lors de la mise en œuvre ou grâce à des agents nucléants spécifiques, constitue un exemple de structure cristalline frustrée, les paramètres de maille de cette structure n'ont été établis que récemment : ils ont pour valeurs  $a=b=11,01 \text{ \AA}$  et  $c=6,5 \text{ \AA}$  [38]. La phase  $\gamma$ , très rarement rencontrée, présente une structure triclinique dont les paramètres de maille sont  $a=6,55 \text{ \AA}$ ,  $b=21,57 \text{ \AA}$   $c=6,55 \text{ \AA}$   $\alpha=97,4^\circ$ ,  $\beta=98,9^\circ$  et  $\gamma=97,4^\circ$  dans laquelle on peut aussi distinguer une sous-structure orthorhombique de paramètres  $a=8,54 \text{ \AA}$ ,  $b=9,93 \text{ \AA}$  et  $c=42,41 \text{ \AA}$ .

Lors de la cristallisation, la naissance de ces structures cristallines s'effectue à partir de centres de nucléation (cette germination est habituellement attribuée à une impureté). La croissance des cristallites s'effectue par repliement des chaînes dans deux plans principaux (110) et ( $\bar{1}\bar{1}0$ ) [37]. La direction de croissance des cristallites est alors parallèle à la direction radiale du sphérolite en

cours de constitution et perpendiculaire à l'axe  $c$  correspondant à l'orientation principale des chaînes. Cependant il faut noter que ces mécanismes ont été déterminés pour des cristallisations à partir de polymères en solution et non à partir de l'état fondu, nous reviendrons plus loin sur ce dernier point.

Contrairement à la phase  $\beta$ , la phase  $\alpha$  qui nous intéresse a la spécificité de présenter un phénomène de branchement lamellaire, la figure I-7 propose une représentation tridimensionnelle de cette structure. Ce phénomène de branchement se manifeste pour toutes les conditions de cristallisation ce qui conduit à affirmer qu'il constitue une propriété intrinsèque au polypropylène isotactique [37]. Ce sont les valeurs voisines des paramètres  $a$  et  $c$  de la maille monoclinique permettant une homoépitaxie du PP qui sont à l'origine des branchements de lamelles tangentielles : ces branchements ont été interprétés comme des accidents dans l'alternance des hélices gauches et droites. Il apparaît alors logique que des cristallisations rapides favorisent les branchements et donc la quantité relative de lamelles tangentielles [30].

Comme il est représenté par le schéma de la figure I-7, ces branchements conduisent à deux orientations principales des lamelles (ou cristallites) lors de la croissance des sphéroblites : dans un premier cas la croissance s'effectue selon l'axe radial du sphéroblite et dans un second cas la croissance s'effectue perpendiculairement à l'axe dans les interstices laissés par les cristallites issues du premier cas.

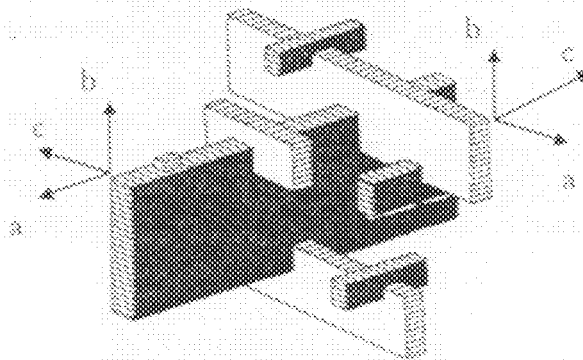


Figure I- 7: Représentation tridimensionnelle de la morphologie de type  $\alpha$  [37].

L'étude des mécanismes de déformation de la phase cristalline consiste en l'identification des modifications que subissent les cristallites lors de la déformation. Une littérature abondante existe sur ces mécanismes [18][39][40]. Cependant cette littérature concerne essentiellement le polyéthylène et très peu le polypropylène [41][44].

Il apparaît que la plasticité est fortement liée au cisaillement intralamellaire. Les plans de glissements possibles ne pouvant pas croiser la direction des chaînes (une liaison covalente étant plus forte qu'une liaison de Van der Waals), deux directions de glissement ont été identifiées : le long de l'axe des chaînes (« chain slip ») et perpendiculairement à celui-ci (« transverse slip »). Il apparaît que le glissement le long de l'axe des chaînes est le plus facile à activer. Ce système de glissement cristallographique principal est du type  $(100)[001]$  selon Aboulfaraj et al. [28]. Pour le iPP, la valeur de contrainte de cisaillement critique ( $\tau_c$ ) pour activer ce type de glissement a été évaluée à 22,6 MPa par Bartczak et Galeski en utilisant le critère de Coulomb [33]. Cette déformation par glissements est souvent assimilée aux mouvements de type dislocation bien connus dans les métaux. Il faut cependant signaler que ces mécanismes ont été mis en évidence

en traction uniaxiale. En compression ou en cisaillement, le mécanisme de cisaillement intralamellaire n'a pas été mis en évidence [41].

La répartition spatiale des glissements intralamellaires le long d'une cristallite peut s'effectuer selon deux modes : une répartition homogène et une répartition hétérogène [42]. Dans le cas du PE, le premier mode correspondrait plutôt à des faibles déformations et serait responsable d'un premier seuil et le second à des déformations plus importantes correspondant à un deuxième seuil [43]. Pour le iPP, une température de sollicitation supérieure à 60°C favoriserait le mode homogène [44].

Dans le cas du  $\alpha$ -iPP, la présence des lamelles tangentielles complexifie les mécanismes de déformation. En effet le cisaillement d'une lamelle radiale doit s'accompagner d'une déformation de la lamelle tangentielle voisine. Cependant le plan de glissement préférentiel d'une lamelle radiale ne sera pas le plan de glissement préférentiel de la plus proche lamelle tangentielle : on s'aperçoit ici du rôle de verrou des lamelles tangentielles dans le processus de propagation du cisaillement, le transfert des contraintes entre deux cristallites radiales n'étant possible qu'à travers la phase amorphe située entre deux lamelles tangentielles. On reliera ce raisonnement au fait que le  $\beta$  iPP est moins résistant au cisaillement (et donc plus ductile) que le  $\alpha$  iPP : les lamelles étant uniquement radiales, la coopérativité des mouvements correspondant aux plans de glissement cristallins est facilitée [28]. Une autre conséquence de la présence des lamelles tangentielles pour le  $\alpha$  iPP est le confinement de la phase amorphe qui pourrait expliquer la tendance à la cavitation interlamellaire lors de la déformation [17].

On conclura que :

- 1) La plasticité est associée à une activation de plans de glissements préférentiels.
- 2) La morphologie lamellaire conduit à une forte hétérogénéité des déformations.
- 3) La présence des lamelles tangentielles caractéristique du  $\alpha$  iPP conduit à solliciter fortement la phase amorphe.
- 4) Pour activer les mécanismes de déformation de la phase cristalline, la phase amorphe doit transmettre les efforts entre les cristallites. La déformation de la phase cristalline doit donc être intimement liée à la déformation de la phase amorphe : les propriétés de cette dernière sont alors fondamentales pour l'apparition de la ductilité.

On remarquera que ces deux derniers points ne favorisent pas le développement de la plasticité à une échelle macroscopique. Regardons maintenant plus précisément les modes de sollicitation de la phase amorphe interlamellaire.

### 2.2.3. Déformation de la phase amorphe

Pour des faibles déformations ( $\epsilon < 5\%$ ), la partie linéaire de la courbe correspond à la mise sous tension du polymère, on l'attribuera à la déformation de la phase amorphe interlamellaire : le polymère étant à l'état caoutchoutique, il est logique que cette phase se déforme prioritairement.

Mises en évidence par des études par SAXS et WAXS, des évolutions de la structure cristalline au cours de la sollicitation ont permis d'isoler trois mécanismes de déformation de la phase interlamellaire [45,42]. La phase amorphe peut être cisailée, tractionnée ou comprimée, on modélise ces différents modes de sollicitation par la figure ci-dessous. La structure des cristallites en ruban pivotant sur lui-même conduit à ces deux modes de sollicitation (figure 1-8). L'activation



de l'un des mécanismes dépend essentiellement de l'orientation des cristallites par rapport à l'axe principal de sollicitation défini macroscopiquement et des contraintes induites par les cristallites voisines. A chaque mode correspond un temps de relaxation différent [46].

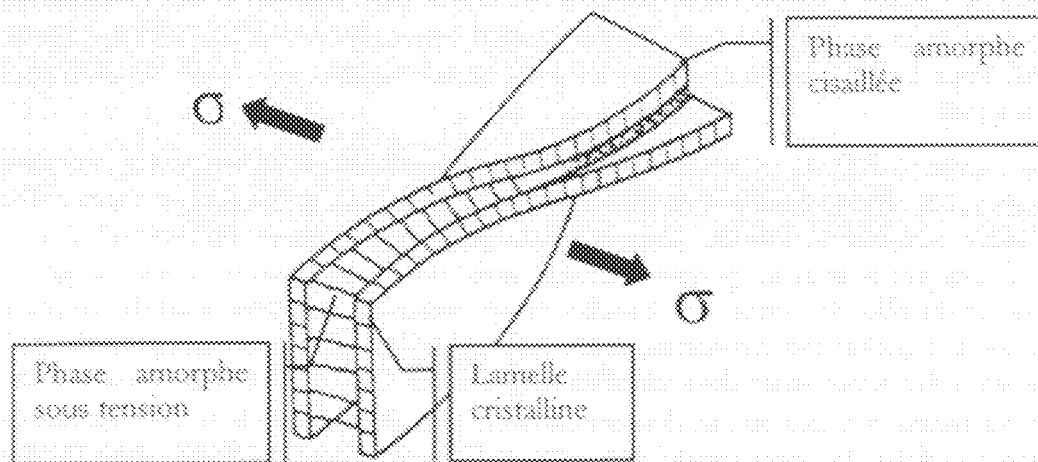


Figure I- 8: Différents types de sollicitation de la phase amorphe [41].

#### \* Cisaillement interlamellaire

La diminution de la longue période,  $L$ , conduit à penser que la phase amorphe subit un cisaillement dans une direction parallèle à la surface des cristallites [42]. Ce phénomène étant réversible, il a été attribué au caractère caoutchoutique de cette phase amorphe. Les interactions avec les cristallites voisines conduisent à une réorganisation par un glissement et une rotation des lamelles cristallines.

Bartzak et al. [47] se sont attachés à étudier spécifiquement l'évolution de la composante amorphe du PEHD sous compression en déformation plane afin d'éviter les artefacts induits par une sollicitation de traction. En utilisant une déconvolution du spectre obtenu par diffraction des RX, et une procédure permettant de distinguer les pics d'origine cristalline et le halo amorphe, ces auteurs ont mis en évidence l'existence de domaines où la phase amorphe est orientée sous forme d'une structure pseudo hexagonale, la direction des chaînes coïncidant avec la direction de l'écaulement. Le fait que les mécanismes soient fortement corrélés avec les mécanismes de déformation d'origine cristalline conduit les auteurs à conclure que les deux phases sont intimement connectées.

#### \* Séparation interlamellaire

Ce mode de sollicitation de la phase amorphe activé lors d'une traction uniaxiale (« tensile deformation ») a été proposé pour expliquer l'augmentation de la longue période déterminée par SAXS au cours de la déformation [45]. Ce mécanisme doit être dépendant du nombre et de la distribution des connections interlamellaires et de la largeur des cristallites. L'augmentation de la distance interlamellaire conduit à une variation de densité de la phase amorphe et donc à un phénomène de cavitation se traduisant par un blanchiment du polymère [18]. Le fait que ce processus soit largement réversible indique qu'il est gouverné par le comportement caoutchoutique de la phase amorphe. Clark a proposé que les lamelles cristallines puissent fléchir entre les ponts constitués par des molécules liens tendues [48]. Cependant, sachant que la force pour extraire une chaîne de la cristallite est inférieure à la force nécessaire pour casser une chaîne, on peut penser que la séparation interlamellaire est en fait un mécanisme d'extraction des chaînes (on reviendra ci-dessous sur ce phénomène). Selon Poppe et Keller [45], cet argument ne peut

être retenu du fait que cette séparation interlamellaire est largement réversible. Enfin, Plummer et al. ont mis en évidence par MET la séparation interlamellaire par étirage de la phase amorphe suivi d'une cavitation, et l'influence des conditions de cristallisation sur ce phénomène [17].

#### 2.2.4. Influence de la structure sphérolitique

Si l'échelle des lamelles cristallines est de l'ordre de la dizaine de nanomètres, l'organisation supramoléculaire sous forme de sphérolite complexifie la compréhension des mécanismes de déformation. Le diamètre des sphérolites dépend fortement des conditions de cristallisation du polymère : il peut varier de quelques microns (refroidissement très rapide) à plusieurs centaines de micromètres (cristallisation isotherme à une température légèrement inférieure à la température de fusion). Le caractère fortement anisotrope d'un sphérolite, induit par l'orientation majoritairement radiale des lamelles qui le constitue, conduit à activer plusieurs mécanismes de déformation à l'échelle lamellaire. En effet dans le cas du  $\beta$  iPP où les lamelles sont exclusivement dans la direction radiale, on observe un mécanisme de déformation par cisaillement interlamellaire ou par séparation interlamellaire selon les différentes régions du sphérolite [28]. La figure 1-9 résume et attribue les mécanismes mis en jeu selon la région du sphérolite lors d'un chargement de traction uniaxiale.

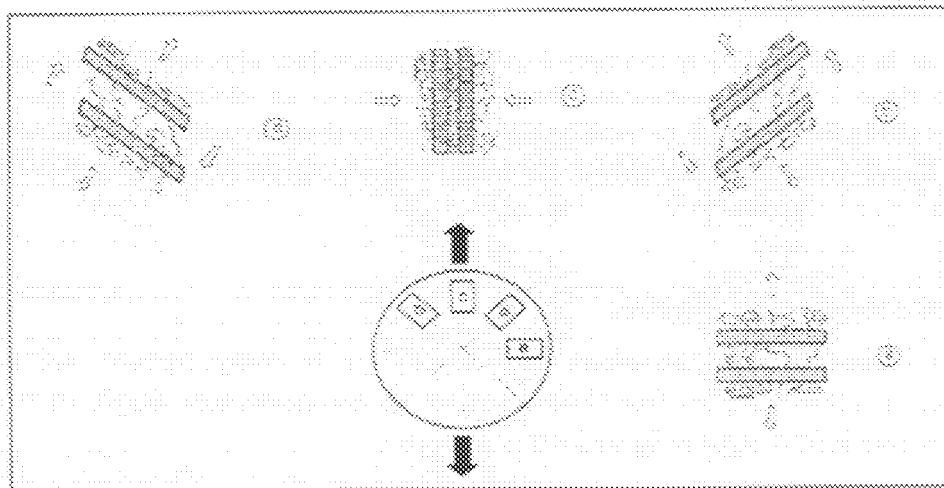


Figure 1- 9: Modes de sollicitation de la phase interlamellaire en fonction de sa position au sein d'un sphérolite de type  $\beta$  lors d'un chargement de traction uniaxiale selon Aboulfaraj et al. [28].

Il apparaît alors clairement que la phase amorphe subit la plus grande sollicitation de traction lors d'un processus de séparation interlamellaire. Les mécanismes d'endommagement conduisant à la rupture fragile seront donc liés au processus de séparation interlamellaire.

Pour conclure, si les mécanismes de déformation de la phase amorphe sont intimement liés à la déformation de la phase cristalline, on considérera par la suite que le mécanisme de déformation décisif pour l'apparition de la ductilité lors d'une sollicitation de traction uniaxiale est la séparation interlamellaire. En effet, lors de la séparation interlamellaire peut apparaître le processus de cavitation qui conduira, s'il s'amplifie, à un comportement de type fragile.

### 3. TRANSITION DUCTILE FRAGILE DU POLYPROPYLENE

#### 3.1. Sources de fragilisation

La fragilisation correspondra pour nous au fait que la plasticité ne peut se propager macroscopiquement. Pour mieux cerner le paramètre pertinent permettant d'expliquer une fragilisation induite par oxydation, nous allons donc d'abord passer en revue les facteurs extrinsèques au matériau (vitesses de sollicitation...) et les facteurs intrinsèques (cristallinité...) qui conduisent le polypropylène à présenter un comportement fragile.

##### 3.1.1. Conditions de sollicitation

On peut distinguer deux types de facteurs extrinsèques au matériau pouvant gouverner son comportement mécanique : un facteur géométrique déterminant l'état de contrainte que subit le matériau et un facteur lié aux conditions temps-température de l'essai mécanique.

###### Conditions de sollicitations mécaniques :

Une éprouvette de faible épaisseur conduira à un état de contrainte plan favorisant l'activation de la plasticité et donc à un comportement ductile. Inversement en déformation plane, l'état de contrainte favorisera une rupture par crazing par diminution des composantes déviatoriques. On s'attend donc qu'un matériau présente une transition fragile à ductile en dessous d'une épaisseur critique [49].

###### Conditions de sollicitations temps-température :

Pour résumer l'influence des paramètres extrinsèques sur le comportement mécanique du polypropylène, on schématise les frontières séparant un comportement fragile ( $\sigma = \sigma_f$ ) à un comportement ductile ( $\sigma = \sigma_d$ ) à la figure I-10 ci dessous :

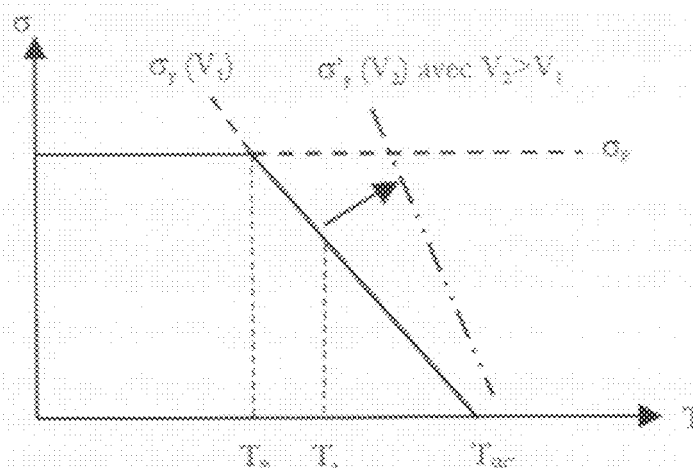


Figure I- 10 : Schématisation de l'influence de la température (T) et la vitesse de sollicitation (V) sur le comportement mécanique (T<sub>a</sub> : température ambiante).

En dessous de  $T_B$ , correspondant grossièrement à  $T_G$  pour le polypropylène, la phase amorphe ne présente plus la mobilité nécessaire aux mécanismes de déformation présentés au paragraphe précédent. Les mécanismes de rupture sont alors similaires à ceux qui existent pour les polymères amorphes comme le PS, à savoir le phénomène de crazing (voir § 1.1). Pour les mêmes raisons de mobilité moléculaire, des vitesses de sollicitation élevées (supérieures à 2 m/s) conduisent à un comportement de type fragile avec crazing [10] : le paramètre pertinent est alors la densité d'enchevêtrement à l'état fondu, la phase cristalline étant ignorée.

On connaît aussi une autre source de transition ductile à fragile. A la température ambiante et pour de très faibles vitesses de sollicitation, à l'instar du polyéthylène, on s'attend à ce que le polypropylène présente un mécanisme de rupture par crazing [12]. Pour expliquer ce phénomène de transition ductile-fragile à long terme, Lustiger a fait appel à la notion de reptation de chaîne [50] : lorsque la phase amorphe est à l'état caoutchoutique, les chaînes sont animées de mouvements de reptation lents. Par ce type de mouvement une chaîne peut se dégager des enchevêtrements (« pull out »). On voit que si le temps d'application de la contrainte est supérieure à  $\tau_e$ , le temps caractéristique de désenchevêtrement : la diminution de la densité d'enchevêtrements assurant la connexion interlamellaire conduira à une rupture fragile. Cependant on notera que ce même auteur ne prend pas partie entre le scénario de la rupture de chaîne ou celui introduisant le phénomène de désenchevêtrement [51].

Pour notre étude, l'utilisation de films de 100  $\mu\text{m}$  favorisera un état de contrainte plan et donc la ductilité. D'autre part, nous nous placerons dans la fenêtre temps-température correspondant à un comportement ductile du polymère ( $T_c$  dans la figure I-10).

### 3.1.2. Conditions de cristallisation

Un polypropylène de masse molaire donnée peut présenter un comportement fragile ou ductile selon les conditions de cristallisation qu'il a subies. Des auteurs ont étudié le comportement mécanique sous traction uniaxiale du polyéthylène en fonction de la morphologie cristalline (en particulier l'épaisseur de phase amorphe) obtenue par différentes conditions de cristallisation et cela pour des masses molaires variant entre 40 kg/mol et 351 kg/mol [20]. Il apparaît que les PE présentant une épaisseur de phase amorphe inférieure à 7 nm ont un comportement fragile, ce qui amène les auteurs à affirmer que c'est la nature de la phase interlamellaire qui détermine le comportement fragile ou ductile du polymère (la transition entre les deux comportements étant très étroite). Nous reviendrons sur ces travaux lorsque nous examinerons l'influence de la masse molaire. Par ailleurs, une vitesse de cristallisation très faible permettrait un désenchevêtrement par reptation des macromolécules lors de la croissance des cristallites par repliements de chaînes. Cette diminution de la densité d'enchevêtrement de la phase amorphe expliquerait alors la diminution de la ténacité pour une température de cristallisation croissante selon Plummer et al. [52].

Lors d'un recuit, l'apparition d'une nouvelle phase cristalline entraîne une diminution des capacités d'enrêlage. Certains auteurs font appel à un processus de cannibalisation entre les cristallites nouvellement formées et les cristallites initiales, ce cannibalisme expliquerait l'augmentation de l'épaisseur des lamelles et donc la diminution de la densité de chaînes liens [53].

Une température de cristallisation élevée amène à l'obtention de sphérolites présentant des diamètres importants. La soudure entre ces sphérolites apparaît alors comme un « maillon faible ». La faible vitesse de croissance des cristaux et donc des sphérolites entraîne une concentration de défauts (atactique, résidus catalytiques...) dans les zones intersphérolitiques [54]. La rupture fragile se caractérise alors par une rupture intersphérolitique [55]. Pour éviter

cette source de fragilisation, certains auteurs incorporent un copolymère à l'homopolymère de base : ce copolymère est alors perçu comme une impureté et est donc rejeté aux frontières des sphérolites lors de la cristallisation [25]. Le copolymère joue alors le rôle de lien entre les sphérolites et améliore donc la connection entre ces dernières. Cependant l'importance du rôle des zones intersphérolitiques décroît fortement lorsque le diamètre des sphérolites diminue. La taille critique en dessous de laquelle la rupture est intrasphérolitique a été estimée pour le PP à 80 nm [56,53] (bien qu'on puisse penser que la valeur de cette taille critique soit dépendante de la masse molaire). En ce qui nous concerne, nous n'étudierons que des polypropylènes présentant des diamètres de sphérolites inférieurs à la taille critique : l'échelle morphologique pertinente sera pour nous l'échelle de la cristallite.

### 3.1.3. Influence de la masse molaire

Regardons maintenant l'influence de la masse molaire et en particulier de la masse molaire en poids sur les propriétés mécaniques en traction uniaxiale et en résistance à la fissuration.

Il est connu que la résistance à la rupture augmente avec la masse molaire : l'explication la plus courante est que les longues chaînes participent à plusieurs cristallites et constituent ainsi des liens mécaniquement actifs permettant la propagation de la plasticité. Dès 1966, Keith et Padden ont noté que la concentration de « molécules lien » assurant la connection interlamellaire augmente d'une façon significative avec la masse molaire en poids  $M_w$  [57].

Brown et Ward ont étudié l'influence de la masse molaire pour des polyéthylènes ayant été cristallisés avec une faible vitesse de refroidissement [58] : A température ambiante, le PE présente un comportement ductile lorsque  $M_w = 220$  kg/mol et fragile lorsque  $M_w = 101$  kg/mol. D'un point de vue plus quantitatif, on sait que la masse molaire à partir de laquelle le comportement est ductile est dépendante de la morphologie cristalline et en particulier de l'épaisseur de la phase amorphe (fragile si  $l_c < 7$  nm) [20]. Cependant les PE de faible masse molaire ( $M_w = 40$  kg/mol) ont toujours un comportement fragile. Ces derniers auteurs proposent deux explications : c'est l'insuffisance du nombre des connections intercristallines et/ou des enchevêtrements qui conduit au comportement fragile.

Concernant le polypropylène isotactique, on remarquera que la masse molaire en poids est supérieure à 200 kg/mol pour la très grande majorité des études dans la littérature. Sugimoto et al. [59] ont étudié la ténacité pour différentes masses molaires en poids de 167 à 361 kg/mol, l'indice de polymolécularité restant constant à 4,5 : le polypropylène ayant une masse molaire de 167 kg/mol présente un comportement fragile alors que celui de 174 kg/mol est faiblement ductile, les masses molaires supérieures conduisent à un comportement fortement ductile. Bien que l'augmentation de masse molaire puisse être corrélée avec la diminution de la cristallinité et donc de la contrainte au seuil, ces auteurs montrent que le taux de cristallinité du polypropylène de 215 kg/mol parvient par recuit une valeur proche de 167 kg/mol, le comportement reste ductile pour le premier et fragile pour le second : nous en concluons que c'est la seule diminution de la masse molaire qui provoque la fragilisation.

Avella et al. ont suivi l'évolution de la résistance à la rupture en terme de  $G_c$  et du taux de cristallinité déterminé par AED en fonction de la masse molaire [19]. Leur résultat est reproduit à la figure I-11 ci-dessus.

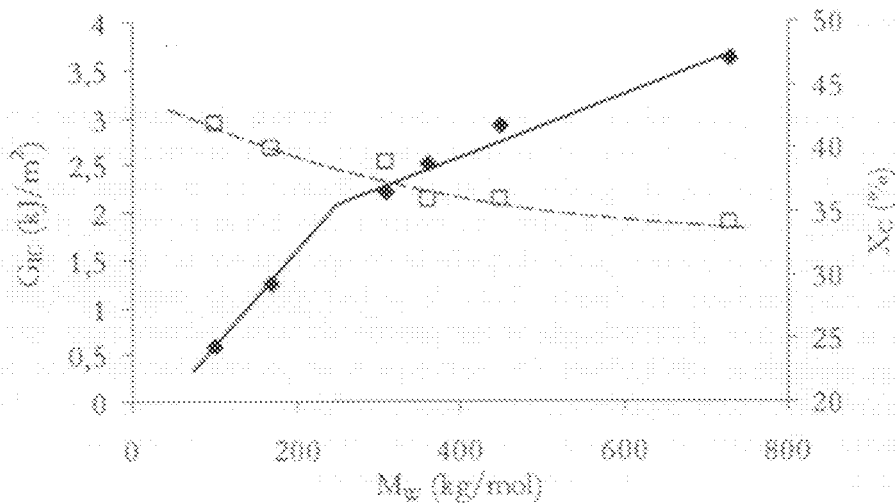


Figure I- 11: Variation du taux critique de restitution d'énergie  $G_{IC}$  (◆) et du taux de cristallinité  $X_c$  (◻) en fonction de la masse molaire en poids  $M_w$  pour le polypropylène selon Avella et al. [19].

Alors que  $X_c$  décroît faiblement, lorsque  $M_w$  diminue, on note une forte décroissance de  $G_{IC}$  lorsque la masse molaire en poids devient inférieure à 200 kg/mol bien qu'une transition ductile-fragile n'apparaissent pas clairement. L'absence d'une transition nette peut être attribuée aussi bien à la polymolécularité des polypropylènes utilisés ( $M_w/M_n$  entre 6 et 9), aux différentes morphologies obtenues ( $l_s$  comprise entre 7 et 8,4 nm) ou aux épaisseurs des éprouvettes retenues (3,5 mm).

Citons enfin les travaux de Gensler étudiant la variation de la déformation à la rupture en traction uniaxiale du polypropylène pour une large gamme de masses molaires (figure I-12) [11]. Il apparaît que le polypropylène présente un comportement fragile en dessous de 250 kg/mol. On notera cependant que les éprouvettes injectées avaient une épaisseur de 5 mm. Par rapport à un film de 100  $\mu$ m, cette épaisseur conduit à des hétérogénéités morphologiques et favorise un état de contrainte de type déformation plane, ce qui a pour effet de défavoriser la ductilité et donc, vraisemblablement de déplacer la transition ductile-fragile vers les hautes masses molaires.

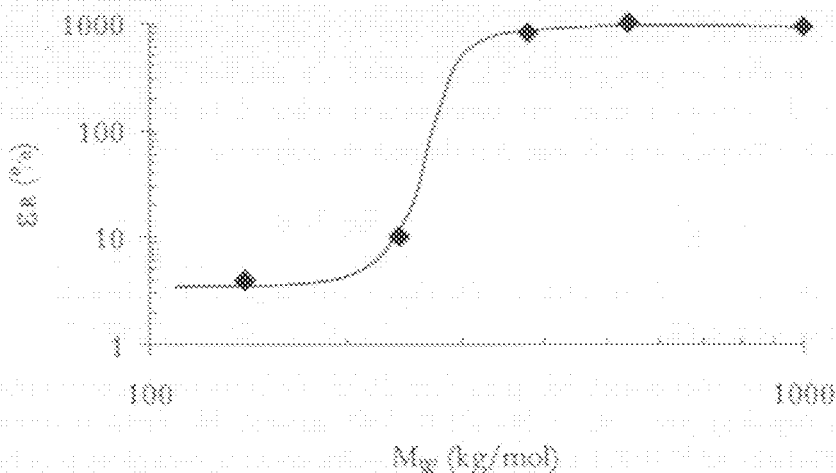


Figure I- 12 : Variation de la déformation à la rupture du polypropylène en fonction de la masse molaire en poids (à une vitesse de sollicitation de 10 mm/min) selon Gensler [11].

### 3.1.4. Discussion

Si on maintient les paramètres de sollicitation extrinsèques constants, il apparaît que le paramètre structural pertinent pour cerner la transition ductile-fragile est la connexion interlamellaire. Cependant, bien qu'il convienne de garder à l'esprit l'influence de la masse molaire sur la morphologie cristalline, il est possible, à partir de notre étude bibliographique, de donner un ordre de grandeur de masse molaire à partir duquel le comportement est ductile, conséquence d'une connexion interlamellaire suffisante. Pour le polyéthylène la masse molaire critique correspondant à la transition ductile-fragile serait proche de 100 kg/mol alors que pour le polypropylène, elle atteindrait 200 kg/mol. On remarquera en premier lieu que ces valeurs de masse molaire critique sont bien supérieures aux masses molaires critiques  $M_c$  liées à l'existence des enchevêtrements. Il convient maintenant de s'attarder sur la notion de « connexion interlamellaire », c'est ce que nous proposons au paragraphe suivant.

## 3.2. Topologie de la phase amorphe interlamellaire

Nous avons vu que la ductilité est activée lorsque la phase amorphe peut transférer les contraintes entre les cristallites, nous allons donc examiner la topologie des chaînes qui constituent cette phase amorphe et assurent la connexion interlamellaire.

La topologie des chaînes dans les polymères semi-cristallins a donné lieu à de nombreux débats depuis les années 50. Malgré cela, comme l'a précisé Mandelkern [26], une description quantitative de la structure des zones interlamellaires constitue encore un problème majeur à résoudre. Pour appréhender la phase amorphe, il nous est d'abord nécessaire de comprendre comment les chaînes macromoléculaires s'organisent pour former les cristallites à partir de l'état fondu. C'est pourquoi nous ferons une brève revue des concepts permettant de caractériser l'état fondu et des modèles topologiques des chaînes constituant la structure cristalline.

### 3.2.1. Etat fondu

Au-dessus de sa température de fusion, le polypropylène se présente sous forme de chaînes enchevêtrées. Comme introduit au paragraphe 1.1, la notion de densité d'enchevêtrement,  $\nu_e$ , caractérisant la densité du réseau formé, est directement reliée à la masse molaire entre enchevêtrements ( $M_e$ ) selon l'équation I-18 avec  $\rho$  la densité du polymère :

$$\nu_e = \frac{\rho}{M_e} \quad \text{Eq. I-18}$$

Notons qu'il s'agit ici de la densité en chaînes élastiquement actives. La densité en nœuds d'enchevêtrement serait égale à  $\nu_e/2$ .

Ainsi que nous l'avons dit précédemment,  $M_e$  peut être déduit de la masse molaire critique  $M_c$  par des considérations topologiques :  $M_e = M_c / 2 = 3500 \text{ g/mol}$ ,  $M_c$  étant déterminé par extrapolation de la loi d'échelle  $M^{-3/2}$  [16]. La densité d'enchevêtrement  $\nu_e$  sera alors proche de  $1,6 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$ .

Une autre voie pour accéder à la masse molaire entre enchevêtrements est de mesurer le module du plateau caoutchoutique et d'utiliser la loi de Flory (eq. I-10) :

$$G_N^0 = \frac{\rho RT}{M_e} \quad \text{Eq. I-19}$$

Selon plusieurs auteurs [60,61], la valeur du module au plateau est proche de  $8 \cdot 10^8$  Pa avec une masse volumique de  $750 \text{ kg/m}^3$  et pour une température de  $185^\circ\text{C}$ .  $M_e$ , déterminée avec l'équation I-19 est alors proche de  $3500 \text{ g/mol}$ , ce qui confirme l'hypothèse de la première méthode (à savoir  $M_e = M_w / 2$ ). Il faut cependant noter que la mesure du module est difficile pour deux raisons : l'indice de polymolécularité important et la fenêtre des mesures rhéologiques étroites. Pour Eckstein et al., il est impossible de mesurer d'une façon significative le début du plateau pour des polypropylènes conventionnels [62]. C'est pourquoi ces derniers auteurs ont utilisé des polypropylènes réalisés par catalyse métallocène présentant des hautes masses molaires, une distribution étroite et une tacticité parfaitement contrôlée. Dans ces conditions, la valeur de  $M_e$  est égale à  $6900 \text{ g/mol}$  pour le polypropylène isotactique [62] c'est-à-dire le double de la valeur habituellement utilisée.

Le rapport caractéristique d'une chaîne est défini par :

$$C_\infty = \lim_{N \rightarrow \infty} \left( \frac{r^2}{Nl^2} \right) \quad \text{Eq. I-20}$$

avec  $r$  la distance bout à bout,  $N$  le nombre de segments capable de rotation,  $l$  la longueur de la liaison. Pour le polypropylène isotactique  $C_\infty$  est proche de 5,5 [63].

Nous avons vu que Wu relie  $C_\infty$  à la densité d'enchevêtrement elle-même liée au le nombre de segments capables de rotation entre enchevêtrement [14]:

$$N_e = 3C_\infty^2 \quad \text{Eq. I-21}$$

Soit pour le PP  $M_e = 63 C_\infty^2$

L'application de cette relation avec les valeurs expérimentales de  $M_e$  ou de  $C_\infty$  et la dispersion observée sur les valeurs de  $M_e$  dans le cas du PP et peut être de  $C_\infty$  (nous disposons que d'une valeur pour le PP mais dans le cas du PE, Wu rapporte des valeurs de 5,7 [64] à 6,8 [14]) montrent qu'il est difficile d'aller au delà d'une estimation des ordres de grandeur dans ce domaine.

Appliquons l'équation I-20 pour  $N = N_e$  sachant que  $l$  la longueur d'un segment est proche de  $0,153 \text{ nm}$  pour trouver  $r$  qui correspond en fait à la distance entre enchevêtrements consécutifs sur une chaîne  $d_e$  définie à la figure I-13. On trouve alors une valeur de  $d_e$  proche de  $4,6 \text{ nm}$ .



Figure I- 13: Définition de la distance entre 2 enchevêtrements consécutifs le long d'une chaîne.



Le taux d'étirage est défini par le rapport entre la longueur de la chaîne entre deux nœuds du réseau ( $l_c$ ) et la distance entre ces deux derniers ( $d_c$ ) (eq. 1-22) :

$$\lambda_{max} = \frac{l_c}{d_c} \quad \text{Eq. 1-22}$$

La longueur de la chaîne entre deux nœuds du réseau ( $l_c$ ) étant égale à 25 nm pour  $M_c = 3,5$  kg/mol, on en déduit un taux d'étirage égal à 5,5 (eq. 1-22). Si cette valeur est minorée par un facteur de front égal à 1,25, elle est proche de celle trouvée expérimentalement par des mesures de taux d'étirage locaux de la phase amorphe du PP par TEM [21]. Ce qui conduit les auteurs à confirmer que la phase amorphe d'un polypropylène ayant subi un refroidissement rapide présente une topologie identique à l'état fondu. Cette affirmation est-elle compatible avec la formation des cristallites ?

### 3.2.2. Cristallisation depuis l'état fondu

Si l'on refroidit rapidement le polymère, les cristallites se forment à partir de centres de nucléation (voir § 1.2.2). La question est la suivante : lors d'une cristallisation rapide (notre cas), la mobilité des chaînes autorise-t-elle le mécanisme de repliement sur elles-mêmes et si oui dans quelles proportions ? La réponse à cette question d'une manière quantitative nous permettrait de déterminer la nature de l'interface zone amorphe/zone cristalline et donc le degré de connexion intercristalline. La majorité des études concernant ce sujet utilise le polyéthylène comme polymère modèle, on supposera que le polypropylène suit les mêmes processus que présentés ci-dessous.

D'un point de vue théorique, deux cas extrêmes peuvent être envisagés : le modèle en micelles frangées ou le modèle en chaînes repliées (« adjacent re-entry model ») (fig. 1.14) [65,66] :

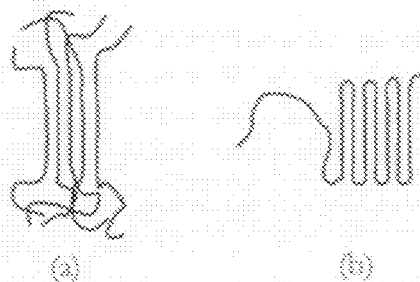


Figure 1- 14: Deux modélisations extrêmes de l'arrangement des chaînes participant à la phase cristalline : (a) : modèle en micelles frangées (« random switchboard model ») (b) modèle en chaînes repliées (« fully adjacent re-entry model »).

Dans le cas de la cristallisation en solution diluée, il apparaît logique que le polymère cristallise d'une manière proche du modèle en chaînes repliées. Dans le cas de la cristallisation à partir de l'état fondu, les obstacles topologiques comme les enchevêtrements seront favorables au modèle en micelles frangées. La réalité se situe forcément entre ces deux extrêmes :

- 1) Les arguments en faveur du modèle en chaînes repliées sont divers et contestables : la formation des repliements nécessite que la macromolécule considérée puisse se dégager des enchevêtrements liés aux macromolécules voisines or on sait que les temps de relaxation des mouvements de chaînes associés à la reptation sont supérieurs au temps caractéristique de la cristallisation [65]. DiMarzio a cependant proposé des mouvements de reptation inspirés de de Gennes permettant le processus de repliement [67]. Des

études par diffusion de neutrons (SANS) ont montré que le rayon de giration des macromolécules  $R_g$  n'est pas modifié lors de la cristallisation pour des masses molaires en poids  $M_w$  supérieures à 140 kg/mol [34], c'est-à-dire que pour  $M_w < 140$  kg/mol  $R_g$  tend vers  $l_c$  ( $l_c$  : épaisseur des cristallites) alors que pour  $M_w > 140$  kg/mol on a la relation  $R_g \propto M_w^{1/2}$ . On doit cependant tout de suite préciser que ces derniers résultats n'infirment pas l'hypothèse de la formation de repliements de chaînes que peut effectuer une macromolécule, autrement dit les études par diffusion de neutrons ne permettent pas de confirmer un modèle mais seulement d'en exclure certains [18].

- 2) L'existence de repliements de chaînes s'appuie sur différents arguments dont le principal est l'argument de la « densité » [68]. En effet s'il n'existe pas de repliement, alors toutes les chaînes qui participent aux cristallites doivent émerger du cristallite dans la région amorphe. Sachant qu'en première approximation la phase amorphe peut être considérée comme isotrope (conformation aléatoire des macromolécules), il apparaît que la densité de la phase amorphe doit être supérieure à la densité de la phase cristalline ce qui est contredit par l'expérience : le processus de repliement doit donc exister. Le retour d'une chaîne dans une même lamelle peut se réaliser de plusieurs manières comme le montre la figure I-15. Contrairement aux retours (c) et (d) (autrement appelés modèle « switchboard » par analogie aux câbles des anciens tableaux téléphoniques), les retours (a) et (b) sont favorables à la diminution de la densité de la phase amorphe. D'un point de vue quantitatif, Guttman et al ont estimé que 2/3 des retours doivent être de type adjacent, c'est-à-dire qu'ils ne donnent pas naissance à une boucle [69]. On notera cependant que ces études ne prennent pas en considération les extrémités de chaînes et ne peuvent donc pas rendre compte de l'influence de la masse molaire sur la proportion de chaque type de retour. On peut enfin ajouter que, selon Séguela et Kietzsch, la présence de ramification perturberait le mécanisme de repliement des chaînes [70].

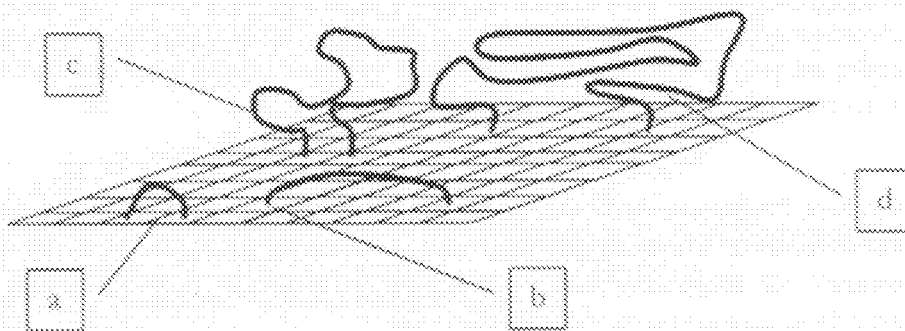


Figure I-15: Représentation d'une surface de cristallite et schématisation des quatre types de retour d'une chaîne dans une même lamelle : repliement adjacent (a), repliement non adjacent (b), boucle avec retour adjacent (c), boucle avec retour non adjacent (d).

Le rapport 2/3 s'explique par le fait que le repliement adjacent est la solution la plus évidente pour diminuer le flux de chaîne traversant la surface d'une cristallite. Cependant en prenant en considération l'énergie nécessaire à la formation d'un repliement adjacent, Khumar et Yoon réduisent ce rapport à 30% [71]. Les repliements adjacents apparaissent alors minoritaires par rapport aux autres types de retour. Un gradient de densité entre la phase cristalline et la phase amorphe isotrope doit donc exister ; ceci est confirmé par la présence d'une phase amorphe liée ou à faible mobilité à la surface des cristallites à laquelle on attribue une température de transition spécifique. Khumar et Yoon ont estimé théoriquement l'épaisseur de cette couche entre 1 à 3 nm

pour un polyéthylène avec une masse molaire infinie [71]. L'épaisseur de cette zone interfaciale a été confirmée expérimentalement à 2,5 nm dans le cas de polyéthylènes présentant des masses molaires supérieures à 100 kg/mol [26].

Plusieurs conséquences sur la topologie de la phase amorphe peuvent être tirées de cette analyse :

- Les enchevêtrements présents à l'état fondu sont rejetés dans la phase amorphe lors de la cristallisation rapide du polymère.
- Une proportion non négligeable de chaînes (2/3) sortant à la surface des cristallites doivent rentrer dans la même cristallite. Cependant la fraction de retour de type adjacent est faible : le modèle « switchboard » est donc majoritaire.
- Un gradient de densité existe entre la surface des cristallites et la phase amorphe isotrope (zone interfaciale).
- La connection entre les chaînes participant à la phase cristalline et les chaînes participant à la phase amorphe est forte grâce à la présence de boucles (le repliement adjacent étant très coûteux en énergie).

### 3.2.3. Détermination expérimentale de la connection interlamellaire

Diverses techniques ont été utilisées pour quantifier la fraction de chaînes participant à la connection interlamellaire. On retiendra cependant que ces mesures expérimentales supposent toujours une modélisation et donc des hypothèses simplificatrices. Pour le polyéthylène, selon la revue de Liu et Argon, la fraction de « molécules liens » varie entre 1 à 30% [18]. Spécifiquement aux mesures mécaniques, la valeur de cette fraction se situe entre 1 à 4%, cette faible valeur pouvant être expliquée par le fait que sont prises en compte uniquement les chaînes actives mécaniquement. Deux approches sont détaillées ci-dessous :

Ishikawa et al. étudient l'influence de la masse molaire moyenne en nombre sur la résistance des fibrilles reliant les deux lèvres d'une fissure [72] et concluent que la rupture de ces dernières est fonction du nombre de molécules liens. La fraction volumique  $\beta$  de molécules liens est déterminée à partir de la mesure du module élastique par :

$$\beta = \frac{(1 - X_c)E}{E_c - X_c E} \quad \text{Eq. 1-23}$$

où  $E$  est le module élastique et  $X_c$  le taux de cristallinité du polymère,  $E_c$  le module de la lamelle cristalline. Les auteurs en déduisent des fractions volumiques de molécules liens variant de 4 à 8 %.

Brown et Ward [58] relient les valeurs de contrainte à la rupture en traction uniaxiale à la concentration de molécules liens lors d'une rupture fragile. Cette concentration de molécules liens doit dépendre selon ces auteurs de la masse molaire simplement parce que la probabilité qu'une cristallite nucléée à partir d'une molécule donnée augmente avec la longueur de cette molécule. Autrement dit plus les chaînes sont longues plus elles peuvent participer à plusieurs cristallites et assurer la liaison entre ces cristallites. Cela conduit les auteurs à déterminer la fraction de molécules liens pour différentes masses molaires à l'aide de l'expression suivante :

$$\xi = \frac{C\sigma_c - \beta E_{vdw}}{\beta(E_T - E_{vdw})} \quad \text{Eq. I-24}$$

Avec  $\beta E_{vdw} = \sigma_{vw}$  : effort exercé sur une liaison de type van der Waals  
 $C$  : facteur de concentration de contrainte (entre 20 et 50)  
 $\beta E_T = \sigma_T$  : effort exercé sur une molécule lien

Le tableau I-1 donne les ordres de grandeurs et les résultats obtenus pour des polyéthylènes présentant une masse molaire en poids de 100 et 220 kg/mol, les valeurs d'  $E_{vdw}$  et  $E_T$  étant fixées.

$\beta$	C	$\xi$ (%)	
		$M_w = 100$ kg/mol	$M_w = 200$ kg/mol
0,1	20	4,1	7,5
0,1	50	14	23
0,2	20	0,7	2,4
0,2	50	5,8	10

Tableau I- 1: Variation des molécules liens en fonction des masses molaires pour le polyéthylène selon Brown et Ward [58].

Ces estimations indiquent que les chaînes pouvant être considérés comme molécules liens constituent seulement une faible fraction de la phase amorphe totale. Les deux méthodes détaillées ci-dessus ne précisent pas cependant la nature exacte de ces molécules liens mécaniquement actives : sont-elles constituées d'une seule chaîne ou d'un réseau de chaînes enchevêtrées ? Seule une approche plus théorique peut apporter des éléments de compréhension sur la nature de la connection interlamellaire.

### 3.2.4. Approche théorique de la connection interlamellaire

Le polypropylène est un polymère linéaire possédant une température de transition vitreuse d'environ  $-10^\circ\text{C}$ . Notre étude se limitant au comportement du matériau à température ambiante, la partie amorphe du polymère se situe à l'état caoutchoutique. Les concepts de l'élasticité caoutchoutique peuvent être alors utilisés en posant l'hypothèse que les chaînes sont gaussiennes. Dans ce contexte, on se propose d'appliquer au polypropylène la modélisation du parcours d'une chaîne entre deux surfaces permettant d'accéder à la nature et au nombre de connections interlamellaires possibles [69].

En considérant une chaîne infinie dans une conformation statistique, Guttman et DiMarzio ont proposé de simuler la marche aléatoire de cette chaîne sortant de la surface d'une cristallite. Deux types de simulation sont utilisées pour cela : les outils mathématiques de la méthode « Gambler's ruin » et la méthode Monte Carlo. On notera tout de suite que ces deux types de simulation donnent des résultats semblables. Par la méthode « Gambler's ruin », on a accès à différentes grandeurs : la probabilité d'obtenir une molécule lien  $P$ , ou la longueur moyenne d'une boucle  $\langle L \rangle$  [69].

$$\langle L \rangle = Zl/l \quad \text{Eq. 1-25}$$

$$P_l = C_w l/l_a \quad \text{Eq. 1-26}$$

avec  $l_a$  l'épaisseur de la phase amorphe,  $l$  la longueur d'une liaison et  $C_w$  le rapport caractéristique de la chaîne. La définition de molécule lien et de boucle est donnée à la figure I-16 : une molécule lien correspond ici à une et une seule macromolécule traversant la phase amorphe et reliant ainsi deux cristallites.

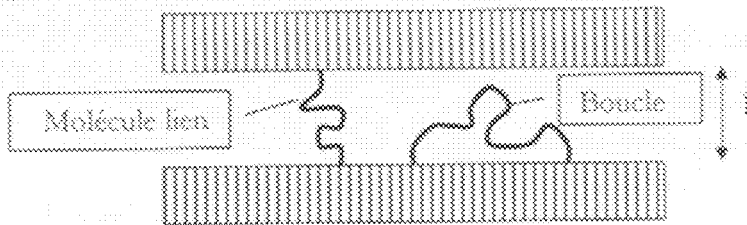


Figure I-16: Définition de « molécule lien » et de « boucle ».

Considérons par ailleurs que l'épaisseur de la phase amorphe ( $l_a$ ) est dépendante de la masse molaire ( $M$ ) selon une loi d'échelle indépendante de la vitesse de cristallisation proposée par Rault (eq. 1-27) [73]. La signification physique de cette loi de corrélation fait intervenir le piégeage des enchevêtrements dans la phase amorphe lors de la cristallisation:

$$l_a = \alpha M^{1/3} \quad \text{Eq. 1-27}$$

d'où  $P_l = C_w l / \alpha M^{1/3}$  Eq. 1-28

La figure I-17 applique les équations 1-27 et 1-28 permettant d'estimer la probabilité d'avoir une molécule lien en fonction de la masse molaire d'un polypropylène isomoléculaire avec  $C_w = 5,5$ ,  $l = 0,153$  nm et  $\alpha = 0,2$  [74]. On notera ici que l'influence de la zone interfaciale a été négligée.

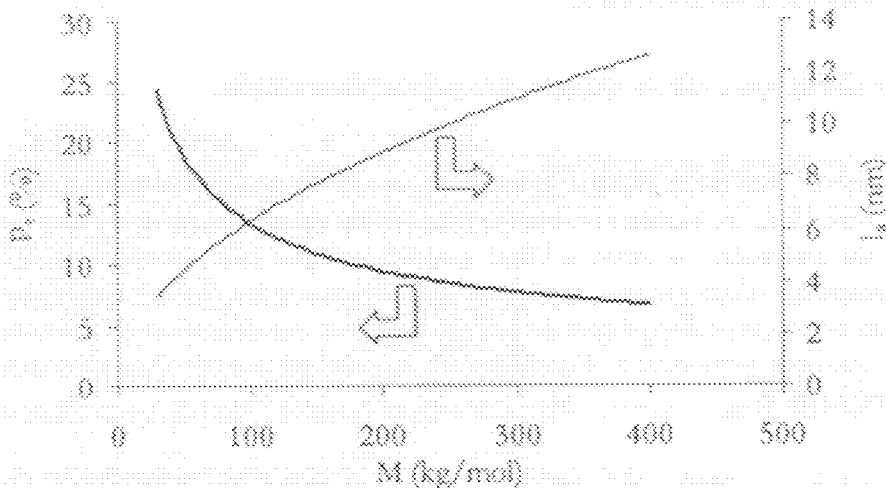


Figure I-17: Variation de la probabilité d'avoir une molécule lien  $P_l$  et de l'épaisseur de la phase amorphe ( $l_a$ ) en fonction de la masse molaire pour un polypropylène isomoléculaire à partir des équations 1-27 et 1-28.

Il apparaît que la probabilité d'avoir une molécule lien est inférieure à 10% pour les masses molaires supérieures à 200 kg/mol ou pour une épaisseur de phase amorphe supérieure à 8 nm. La probabilité  $P_l$  a été déterminée pour une chaîne infinie, il apparaît donc logiquement que la prise en compte de la présence des extrémités de chaînes aurait pour conséquence de diminuer  $P_l$ .

Cependant sachant que la taille d'une chaîne réelle de 100 kg/mol (son rayon de giration en l'occurrence) est largement supérieure à l'épaisseur de la phase amorphe, nous pouvons considérer cette correction comme négligeable (autrement dit à l'échelle de l'épaisseur de phase amorphe, les chaînes peuvent être considérées comme infinies) : l'influence de la masse molaire sur  $P$ , ne joue donc qu'à travers la valeur de  $l_c$  (eq. I-28). De plus la prise en compte de l'interface et donc une augmentation de la tortuosité de la chaîne serait en défaveur de l'existence de molécules lien.

Lacher et al. ont estimé par simulation numérique à partir des travaux de Guttman et al. la densité de liens entre deux surfaces selon que ces liens soient constitués d'une seule chaîne ou de chaînes enchevêtrées (i.e. boucles, appartenant à deux faces opposées, liées entre elles); il apparaît que le deuxième cas devient supérieur au premier lorsqu'on augmente la distance entre les deux surfaces [75].

D'autres approches ont été proposées pour accéder à la fraction de « vraies » molécules liens telle que nous l'avons défini à la figure I-16. Contrairement à l'approche détaillée ci-dessus qui considère des chaînes infinies, les approches suivantes sont basées sur le fait que l'augmentation de la longueur d'une chaîne doit favoriser la présence de ces molécules liens.

1) Selon Brown, cette fraction dépend du rapport entre la distance bout à bout des chaînes à l'état fondu et la longue période  $L$ . On retiendra que la probabilité d'avoir une molécule lien est toujours inférieure à 10% [12].

2) Geisde a proposé une relation basée sur la méthode « Gambler's ruin » en introduisant l'influence des extrémités de chaîne et les variations de l'épaisseur de la phase amorphe. Les calculs obtenus à partir de ce modèle montre que la probabilité de former une molécule lien est inférieure à 2% pour des taux de cristallinité variant de 50 à 85% et pour des masses molaires variant de 10 à 400 kg/mol [76].

### 3.2.5. Conclusion

D'après ces considérations théoriques, il apparaît donc que la probabilité d'avoir une vraie molécule lien est très faible (inférieure à 10%). Par ailleurs nous avons vu que les mécanismes de déformation de la phase amorphe sont fortement corrélés avec les mécanismes de déformation d'origine cristalline et donc que les deux phases doivent être intimement connectées. En considérant ces deux aspects, nous pouvons dire que la **connection interlamellaire** est assurée non pas par de vraies molécules liens mais par un **réseau d'enchevêtrements** préexistants dans le fondu (figure I-18).

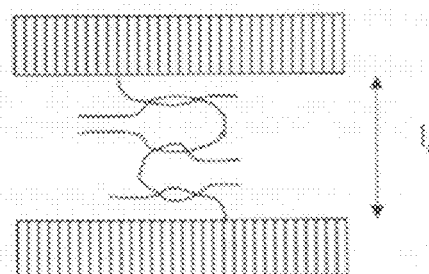


Figure I- 18 : Schématisation de la connection interlamellaire par un réseau d'enchevêtrements.

## 4. TRANSITION DUCTILE-FRAGILE INDUITE PAR OXYDATION

Notre objectif dans ce paragraphe est d'analyser les mécanismes qui conduisent à la fragilisation lors de l'oxydation d'un polymère semi-cristallin. On s'attachera ici à établir les fondements d'une approche reliant d'une manière quantitative les modifications chimiques induites par l'oxydation et les évolutions des propriétés mécaniques qui en découlent.

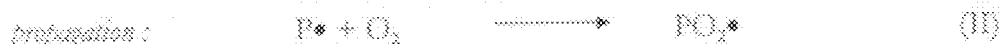
### 4.1. Mécanisme d'oxydation

Bien que l'oxydation des polymères hydrocarbonés ait suscité de très nombreuses études, aucun accord sur un schéma mécanistique précis ne s'est réalisé. C'est pourquoi nous nous limiterons ici à rappeler les principaux mécanismes responsables de l'oxydation et l'approche cinétique développée au LTVP.

#### 4.1.1. Actes élémentaires

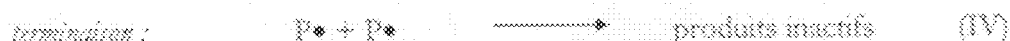
##### a) Aspects généraux

Bien qu'il n'existe pas d'accord, entre les chercheurs, sur un schéma mécanistique, il existe un consensus très général sur le fait que ce schéma doit être proche du schéma dit « standard », élaboré dans les années 40 par Bolland et Gee [77] et dont la base est une réaction radicalaire en chaîne avec une propagation à deux étapes :



Où  $\text{P}^\bullet$  est un radical alkyle résultant de l'arrachement d'un hydrogène au polymère (PH). La réaction (II) est très rapide, sa constante de vitesse  $k_2$  est de l'ordre de  $10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , autrement dit, dès lors que de l'oxygène est présent en quantité suffisante, tous les radicaux  $\text{P}^\bullet$  sont transformés quasi instantanément en  $\text{PO}_2^\bullet$  (peroxydes) et seules les réactions impliquant ces derniers sont à considérer. Nous verrons cependant que la faible diffusivité et la faible solubilité de  $\text{O}_2$  dans le polymère limitent fortement la disponibilité de  $\text{O}_2$  pour effectuer la réaction (II), de sorte que les réactions impliquant les radicaux  $\text{P}^\bullet$  sans  $\text{O}_2$  ne sont pas négligeables.

Dans les grandes lignes, un accord tacite existe également sur les réactions de terminaison qui, en l'absence de stabilisant, sont toujours des processus de désactivation par combinaison bimoléculaire de radicaux :



Généralement, et plus particulièrement dans le PP, on sait que  $k_4 \gg k_5$ . On présume que  $k_5$  est tel que  $k_4 > k_5 \gg k_6$ . Cependant cette hypothèse, avancée par Gillen et al. [78] est difficile à valider.

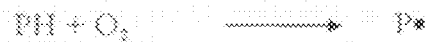
Nous n'entrerons pas ici dans les débats complexes relatifs aux mécanismes de terminaison : nous supposons, en première approche, qu'ils peuvent être représentés par les réactions (IV), (V) et (VI) dont les constantes de vitesse satisfont l'inégalité de Gillen et al.

L'acte élémentaire le plus controversé est de toute évidence l'amorçage, autrement la source de radicaux. Dans les premiers schémas mécanistiques, on considérait que les radicaux résultaient de la décomposition du polymère :

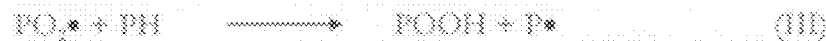


Cette réaction étant très lente par rapport aux autres, on peut considérer dans la plupart des cas que  $[PH] \sim [PH]_0$  constante et donc que la vitesse d'amorçage est constante, ce qui facilite considérablement les calculs de cinétique.

En considérant toujours la vitesse d'amorçage comme constante, certains auteurs suggèrent une interaction directe du substrat PH avec l'oxygène :



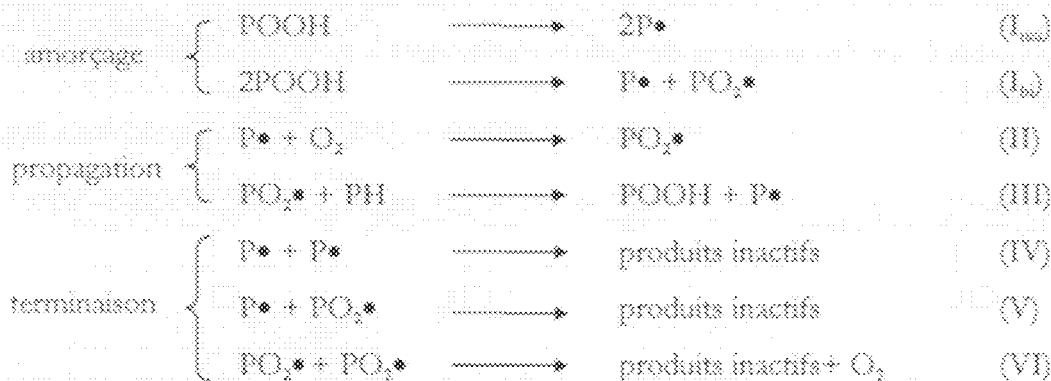
Ces réactions ont une réalité dans le cas de l'amorçage radiochimique ou de la dégradation thermique à température élevée ( $T > 200^\circ C$ ). Cependant, dans le cas de notre vieillissement thermique à basse température ou de la photooxydation dans l'UV solaire, il est clair que la décomposition des hydroperoxydes (POOH) est la principale source de radicaux, ce qui explique le caractère fortement accéléré des cinétiques d'oxydation et l'existence éventuelle d'une période d'induction. Si la concentration initiale en POOH est très faible, la vitesse initiale d'oxydation est très faible. Cependant, du fait de l'accumulation de POOH, la réaction s'autoaccélère. La fin de la période d'induction correspond au moment où la cinétique du processus adopte un régime stationnaire : la formation des POOH dans la propagation (III) est alors équilibrée par leur destruction dans l'amorçage (I).



On obtient alors : 
$$\frac{d[POOH]}{dt} = k_3 [PH][PO_2^*] - \delta k_1 [POOH]^2 \quad \text{Eq. I-29}$$

Où  $k_1$  et  $k_3$  sont respectivement les constantes de vitesse des réactions I et III.

L'amorçage va être uni ( $\delta=1, \alpha=2$  et  $\beta=0$ ) ou bimoléculaire ( $\delta=1, \alpha=1$  et  $\beta=1$ ). En définitive le schéma mécanistique va s'écrire :



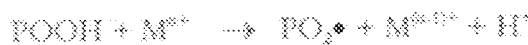
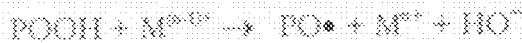
Ce schéma permet de décrire l'évolution du polymère à l'échelle moléculaire et la consommation d'oxygène que l'on peut coupler à la diffusion fickienne pour déterminer le profil de concentration de  $O_2$  dans l'épaisseur (eq. I-30).



$$\frac{\partial [O_2]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2} - k_2 [O_2] [P\bullet] + k_6 [PO_2\bullet]^2 \quad \text{Eq. I-30}$$

où D est le coefficient de diffusion de O<sub>2</sub> dans le polymère et x la coordonnée dans l'épaisseur.

On sait par ailleurs que si le polymère a été synthétisé par un procédé Ziegler-Natta, la concentration de résidus catalytiques (en l'occurrence une combinaison d'oxydes et d'halogénures métalliques provenant des complexes organo-aluminium-titane) a une valeur minimale de l'ordre de 1 ppm [79]. Les particules métalliques peuvent catalyser la décomposition des POOH suivant les réactions suivantes [80]:



Cependant, au sein d'un polypropylène raisonnablement propre, la nature exacte des premiers acres amorçant l'oxydation apparaît difficile à déterminer à cause de la multiplicité des réactions possibles et de leur faible taux de conversion par définition. D'un point de vue cinétique, sachant que les hydroperoxydes sont à l'origine du caractère auto-accélééré de l'oxydation, il apparaît licite de définir une concentration critique de POOH au delà de laquelle la contribution des espèces autres que les POOH à l'amorçage est négligeable. Nous reviendrons sur ce point au paragraphe 3.1.4.

### b) Cas du polypropylène

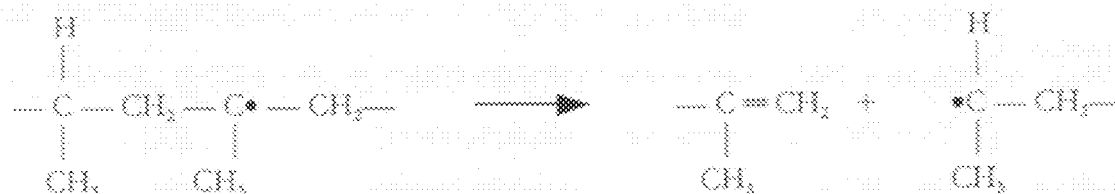
Le PP étant un polymère semi-cristallin, l'oxydation va être confinée dans la phase amorphe. Les particularités les plus importantes du PP tiennent à sa structure moléculaire et en particulier à la présence de CH tertiaires nettement plus réactifs que les CH secondaires et a fortiori, primaires (la réactivité étant une fonction décroissante de l'énergie de dissociation de la liaison C-H [81]).

La propagation va donc s'écrire :



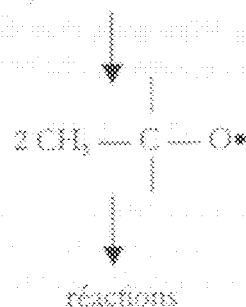
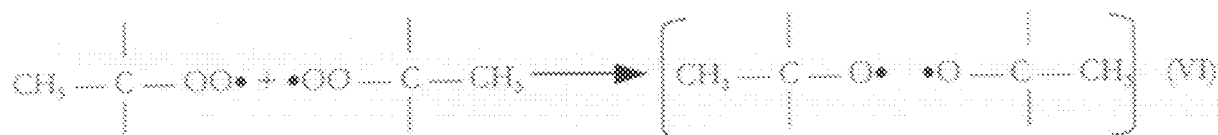
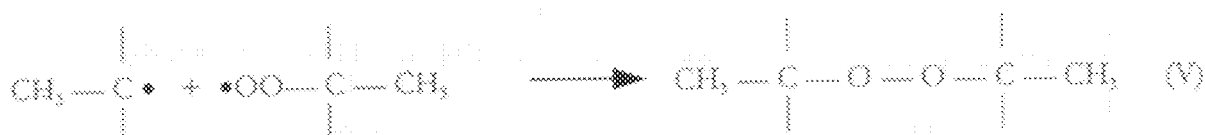
La sélectivité relativement élevée de cette réaction est bien démontrée depuis longtemps. Le fait que les sites actifs soient tertiaires a d'autres conséquences très importantes :

- 1) La possibilité que des coupures de chaînes s'effectuent à partir des radicaux alkyles par coupures β :



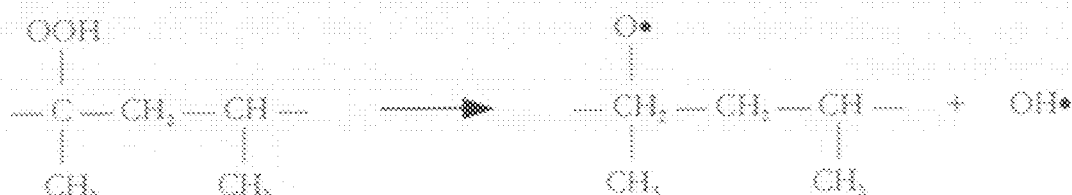
Cette réaction est exploitée industriellement pour la fabrication de PP de faible masse molaire par thermodégradation. On l'observe également en vieillissement radiochimique. Cependant son importance relative dans les conditions de thermoxydation à température modérée n'est pas clairement établie.

2) La faible efficacité des processus de terminaison :



Comme les deux radicaux n'ont pas la possibilité de se dismuter, ils ne peuvent en principe que se combiner pour donner un peroxyde. Cependant ce dernier est très instable et va donner lieu à la formation de radicaux PO• (alkoxydes) tertiaires.

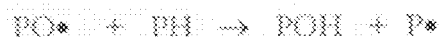
3) La formation de radicaux alkoxydes tertiaires donnent facilement lieu à des coupures de chaînes. Ces radicaux peuvent être formés lors de la terminaison (voir ci-dessus) mais ils sont surtout formés dans l'acte d'amorçage :



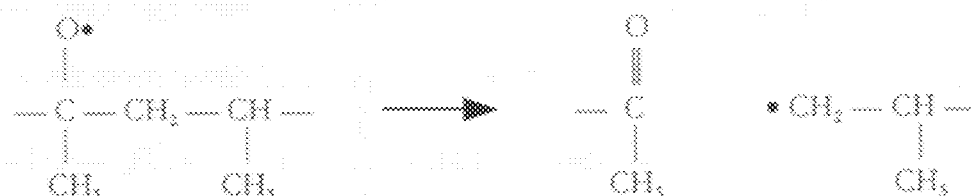
Les radicaux OH• n'ont pas d'autre voie que d'arracher un hydrogène pour donner une molécule d'eau :



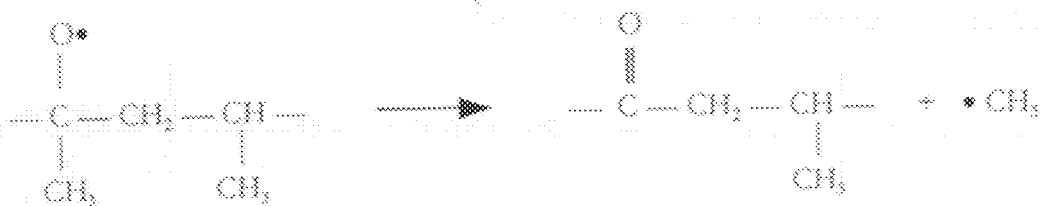
Les radicaux PO• ont deux voies (au moins) de réaction. La première est l'arrachement d'hydrogène :



La deuxième est la coupure β :



On pense généralement que la coupure β est la principale cause de coupure de chaîne dans l'oxydation du PP. Elle est cependant en compétition avec l'autre coupure β (sans coupure de chaîne) :



Cependant la coupure de chaîne est très vraisemblablement largement favorisée par rapport à l'éjection du radical méthyle (particulièrement en phase liquide [82]).

Puisque les alkoxydes PO• sont formés dans l'amorçage et la terminaison, on peut envisager d'écrire la vitesse de coupures de chaînes d'après le schéma mécanistique :

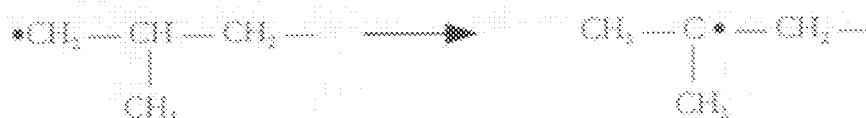
$$\frac{ds}{dt} = \gamma_1 k_1 [\text{POOH}] + \gamma_2 k_2 [\text{P}^\bullet][\text{PO}_2^\bullet] + \gamma_3 k_3 [\text{PO}_2^\bullet]^2$$

où  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  et  $\gamma_3$  sont les rendements de la coupures de chaîne dans les processus respectifs (I), (V) et (VI) en ne considérant ici, pour simplifier, que l'amorçage unimoléculaire,  $s$  étant le nombre de moles de coupures par unité de volume.

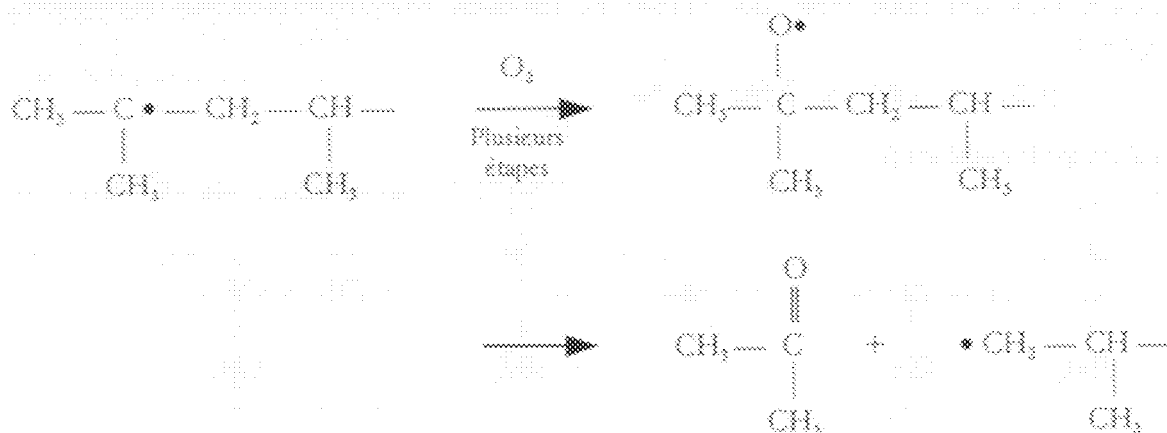
Dans l'hypothèse d'un processus de coupure statistique de chaîne non perturbée par une réticulation,  $s$  est relié aux évolutions des masses molaires par :

$$s = \beta \left( \frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n,0}} \right)$$

Dernière conséquence de la structure des radicaux alkoxydes : la coupure  $\beta$  conduit à un radical primaire qui joue probablement un rôle important car il peut s'isomériser rapidement par migration d'hydrogène :



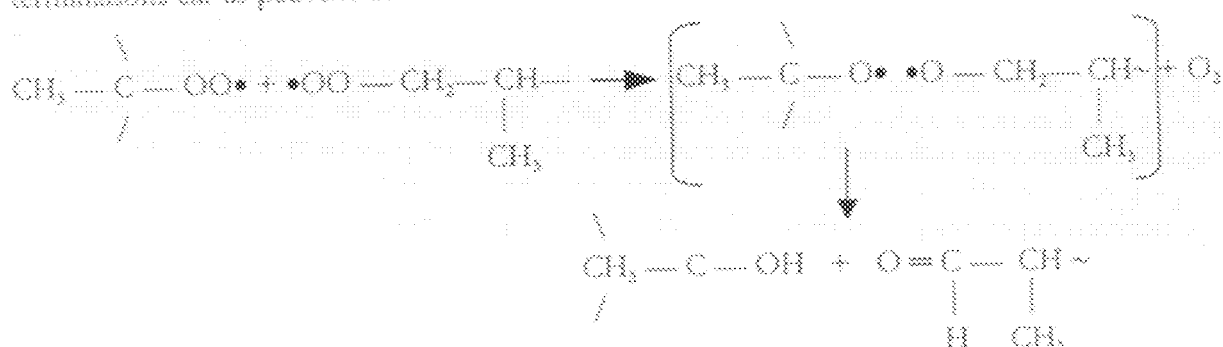
Cette réaction est thermodynamiquement favorisée car le radical tertiaire est beaucoup plus stable que le radical primaire. Notons que lorsque le radical résultant va s'oxyder, il va pouvoir conduire à un dégagement d'acétone [83], probablement responsable en grande partie de la perte de masse expérimentalement observée [84] :



Notons qu'il s'agit là d'un processus en "zip" puisque la réaction régénère le radical primaire à l'origine du processus, d'où le rendement élevé de la perte de masse. On peut cependant supposer qu'une partie des radicaux primaires va réagir avec  $\text{O}_2$  :



Ces radicaux sont de l'ordre de mille fois plus réactifs que les radicaux peroxytes tertiaires dans les terminaisons car ils peuvent donner lieu à des dismutations :



Il est facile d'imaginer que, même s'ils sont beaucoup moins nombreux que les radicaux tertiaires, ces radicaux primaires pourraient jouer un rôle crucial dans la terminaison de la chaîne. Pour l'instant, leur rôle n'a pas été pris en compte dans la modélisation cinétique où les radicaux tertiaires et radicaux primaires sont, en première approximation, considérés comme équivalents.

### c) Rôle des stabilisants

A cause de la présence des carbones tertiaires, nous avons vu que le polypropylène est sensible à l'oxydation. C'est pourquoi, dans la pratique, le polypropylène doit être « stabilisé ». On entend par stabilisation l'ajout d'additifs permettant de retarder l'oxydation du polymère. Ces additifs ou stabilisants peuvent être de nature différents : phénols à encombrement stérique et amine qui sont dits anti-oxygène primaires ou phosphites et sulfures qui sont dits anti-oxygènes secondaires. Certains antioxygènes comme les amines encombrées (HAS) sont multifonctionnels.

Un anti-oxygène primaire est essentiellement un interrupteur de la réaction de propagation en chaîne (réaction III) : il réagit préférentiellement sur les radicaux peroxydes  $\text{POO}\bullet$  suivant les réactions suivantes :



Les stabilisants les plus couramment utilisés sont de type phénol à encombrement stérique. La fonction phénol désactive le radical peroxyde par transfert d'un atome d'hydrogène.  $\text{A}\bullet$  est aussi susceptible de réagir avec un radical peroxyde pour donner des produits de stabilisation pouvant se décomposer à haute température. Cependant le devenir de ces produits de stabilisation dans le processus d'oxydation reste encore assez flou.

La stabilisation par amine encombrée (HAS) a été développée en particulier pour retarder la dégradation photo-chimique. Bien qu'il apparaisse que les mécanismes réactionnels ne sont pas bien compris, le radical nitroxyl est aussi capable de désactiver un radical alkyle  $\text{P}\bullet$  en plus des radicaux peroxydes  $\text{POO}\bullet$ . De plus des auteurs ont proposé un mécanisme de régénération du radical nitroxyl. Pour une vue complète des mécanismes possibles, on peut consulter les travaux de Rozantsev et al. [85].

Un antioxygène secondaire agit comme décomposeur d'hydroperoxydes : il empêche les réactions VII et VIII de ramification de s'effectuer. Ces stabilisants peuvent être principalement de deux types : les phosphites et les sulfures.

Exemple de réaction de stabilisation :



De plus les sulfures peuvent réagir avec les phénols ayant déjà capturé des radicaux pour régénérer les fonctions actives. Enfin précisons qu'un phénomène de synergie peut exister lorsque l'on effectue un mélange binaire de stabilisants. En effet on parle de synergie quand un tel mélange apporte un effet protecteur sur le polymère vis-à-vis de l'oxydation supérieur à la somme des protections apportées par les deux stabilisants utilisés séparément.

### 4.1.2. Cinétique de l'oxydation

L'allure de la variation de concentration en hydroperoxydes (X) et en produits stables d'oxydation (cétones) (Y) lors d'un vieillissement isotherme dans l'air est représentée à la figure I-19.

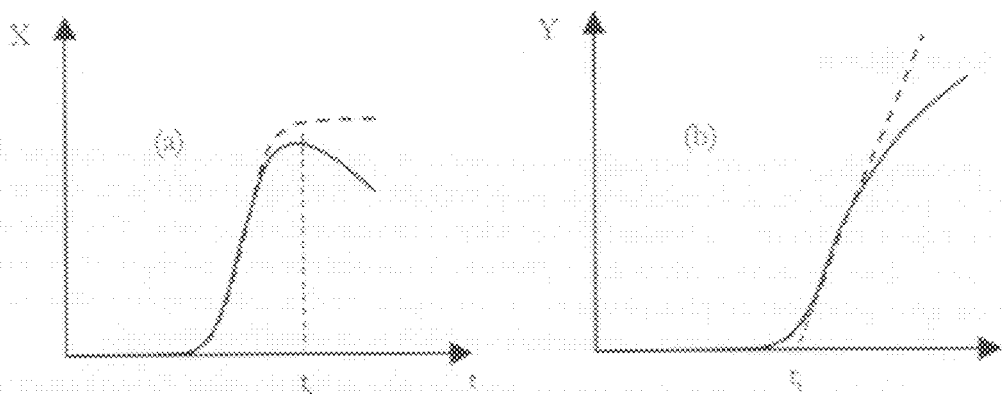


Figure I- 19: Variation de la concentration en hydroperoxydes (a) ou de cétones (b) en continu. Courbes générées théoriquement attendues lorsque la concentration en substrat (PH) est considéré constante (trait pointillé) et courbes expérimentales (trait continu).

On observe l'existence d'une période d'induction ( $t_i$ ) pendant laquelle aucune variation de concentration des espèces en question n'est décelable. La nature de cette période d'induction est fondamentale pour notre étude car nous verrons que la fragilisation a lieu au cours de celle-ci. Dès 1963, Reich et Stivala ont proposé que l'oxydation soit en fait autoaccélérée dès le début de l'oxydation et donc que la fin apparente de la période d'induction ne correspond alors qu'à la limite de sensibilité de la méthode utilisée pour suivre l'oxydation [86].

L'allure présumée de la variation de concentration des produits d'oxydation aurait l'allure présentée à la figure I- 20 dans un graphique semi-logarithmique :

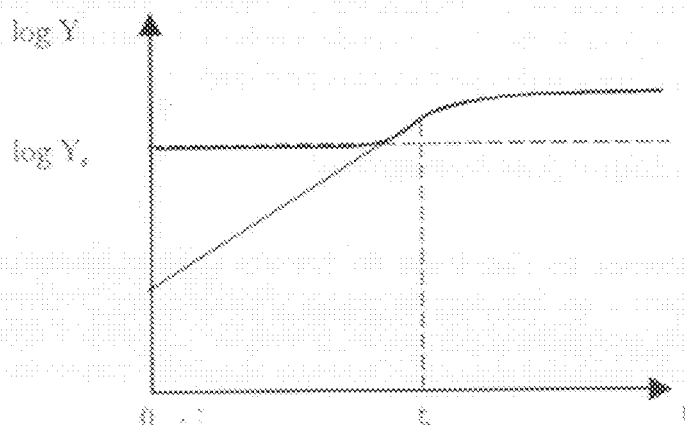


Figure I- 20: Allure de la courbe de variation de Y (fig. I- 18b) en coordonnées semi logarithmiques,  $Y_s$  étant le seuil de sensibilité de la méthode de dosage de Y. Le trait en gras correspond à la variation mesurée par cette méthode.

Définir la période d'induction à partir d'un seuil de variation de X et de Y va donc conduire à un résultat dépendant de la méthode de détermination de X et de Y. Il apparaît alors préférable de définir le temps d'induction comme étant le temps au bout duquel s'instaure un régime stationnaire. Il peut être déterminé graphiquement comme sur la figure I-19b (équivalente à l'intégrale de la courbe de la figure I-19a).

Nous verrons que dans certains cas (courbe en continu à la figure I-19a), l'état stationnaire correspondant à la constance de la concentration en POOH ou de la vitesse de formation des produits stables d'oxydation, n'est pas facile à observer expérimentalement car la réaction s'autoralentit (en raison, en outre, de la consommation du substrat PH).

Jusqu'à présent, les auteurs ont généralement procédé à la prédiction de durée de vie en assimilant cette dernière à  $t_i$ . A partir d'essais de vieillissement accéléré, on détermine  $t_i$  à différentes températures et on extrapole cette durée à la température ambiante. Les deux hypothèses de ce type d'approche sont alors :

- 1) Juste après la fin de période d'induction, le matériau évolue de façon catastrophique. La durée de vie, quel que soit le critère de fin de vie, est alors assimilée à  $t_i$ .
- 2)  $t_i$  obéit à la loi d'Arrhenius. Dans le cas du PP, nous verrons que l'énergie d'activation apparente varie un peu d'un auteur à l'autre, mais serait généralement de l'ordre de  $120 \pm 25$  kJ/mol.

La validité de ces deux hypothèses est cependant discutable (dans tous les cas cette validité résulterait d'une coïncidence). Comme on le verra plus loin, le critère de fin de vie pertinent pourrait se trouver nettement avant la fin de période d'induction et la distance entre ces deux événements pourrait fortement augmenter aux basses températures comme cela semble être le cas du polyéthylène réticulé [87]. D'autre part, pour que la loi d'Arrhenius s'applique réellement, il faudrait que  $t_i$  s'exprime par un simple produit du type :

$$t_i = k_1^{\alpha_1} k_2^{\alpha_2} \dots k_n^{\alpha_n}$$

où  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$  sont des exposants algébriques,  $k_1, k_2, \dots, k_n$  étant les constantes de vitesse du modèle. Ceci n'est cependant pas prouvé et il est possible que ce ne soit le cas que dans certains cas limites peu réalistes (excès de  $O_2$  par exemple).

Nous avons donc de bonnes raisons de rechercher un modèle cinétique pour représenter l'évolution du matériau en deçà de la fin de la période d'induction permettant d'appliquer des critères de fin vie pertinents (autrement dit ayant un sens physique).

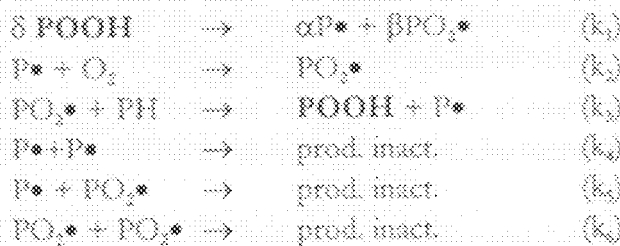
### 4.1.3. Modélisation cinétique (cas homogène)

Depuis une cinquantaine d'années, les chercheurs du domaine utilisent les concepts issus de la cinétique chimique pour décrire en fonction du temps d'exposition l'évolution des produits résultants de l'oxydation du polymère d'une façon quantitative [88,89]. Cette approche est macroscopique car basée sur la probabilité de collision entre réactifs en supposant l'uniformité de composition du milieu.

Il faut tout de suite préciser que, d'une manière générale, les valeurs des constantes cinétiques déterminées à partir d'un schéma réactionnel donné sont dépendantes du schéma lui-même. Cependant en recoupant les résultats expérimentaux des évolutions des différentes espèces, il est possible de parvenir à estimer des ordres de grandeurs pour chacune des constantes de vitesse. Nous reviendrons sur les critiques adressées à ce type d'approche pour traiter l'oxydation de polypropylène dans le paragraphe 4.2.

#### a) Modèle en boucle fermée

Nous avons vu que les hydroperoxydes jouaient un rôle majeur dans le processus d'oxydation. C'est pourquoi dans le cadre d'une modélisation cinétique, il apparaît logique de considérer que l'amorçage de l'oxydation s'effectue par décomposition des hydroperoxydes (Réactions VII et VIII). Selon la réaction III, l'arrachement de l'hydrogène (correspondant en fait à la consommation du polymère PH) par le radical peroxyde  $POO\bullet$  donne naissance à un hydroperoxyde  $POOH$ . De plus en considérant que le phénomène de thermolyse est négligeable à basse température (typiquement  $T < 150^\circ\text{C}$ , ce qui sera notre cas), on parvient au schéma réactionnel suivant [84] :



où la décomposition des hydroperoxydes ( $POOH$ ) est de nature unimoléculaire ( $\delta=1$ ,  $\alpha=2$  et  $\beta=0$ ) ou de nature bimoléculaire ( $\delta=2$ ,  $\alpha=1$  et  $\beta=1$ ). On voit ici que les  $POOH$  sont consommés à une vitesse  $\delta k_1[POOH]^{\delta}$  et sont créés à une vitesse  $k_3[PH][PO_2\bullet]$ .

A partir de ce schéma, on obtient un système de trois équations différentielles (non linéaires) comportant trois variables  $[P\bullet]$ ,  $[PO_2\bullet]$  et  $[POOH]$  et sept paramètres (à savoir les six constantes de vitesse et la concentration initiale en  $POOH$ ).

Dans le cas bimoléculaire, on a :

$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = -2k_1[\text{POOH}]^2 + k_2[\text{PO}_2 \cdot][\text{PH}]$$

$$\frac{d[\text{P} \cdot]}{dt} = k_1[\text{POOH}]^2 - k_2[\text{O}_2][\text{P} \cdot] + k_3[\text{PO}_2 \cdot][\text{PH}] - 2k_4[\text{P} \cdot]^2 - k_5[\text{P} \cdot][\text{PO}_2 \cdot]$$

$$\frac{d[\text{PO}_2 \cdot]}{dt} = k_2[\text{O}_2][\text{P} \cdot] - k_3[\text{PO}_2 \cdot][\text{PH}] - k_5[\text{P} \cdot][\text{PO}_2 \cdot] - 2k_6[\text{PO}_2 \cdot]^2 + k_1[\text{POOH}]^2$$

à  $t=0$  on a  $[\text{POOH}] = [\text{POOH}]_0$ , concentration initiale en hydroperoxydes.

S'il n'existe pas de solution analytique générale de ce schéma, des solutions particulières ont été proposées. Passons en revue les hypothèses simplificatrices possibles et leur limite :

- 1) Si l'oxygène est en excès, la rapidité de réaction des radicaux  $\text{P} \cdot$  avec l'oxygène peut permettre de considérer comme négligeable les réactions correspondant à  $k_4$  et  $k_5$ . Nous verrons cependant que dans le cas du polypropylène cette hypothèse n'est valable que pour des temps d'exposition inférieurs au temps d'induction.
- 2) L'état stationnaire est rapidement atteint conduisant à la constance de la concentration en radicaux, d'où :

$$\frac{d[\text{P} \cdot]}{dt} + \frac{d[\text{PO}_2 \cdot]}{dt} = 0$$

Cette hypothèse très couramment utilisée est sujette à caution : Nous allons voir que le matériau est déjà fragilisé avant que l'état stationnaire soit atteint.

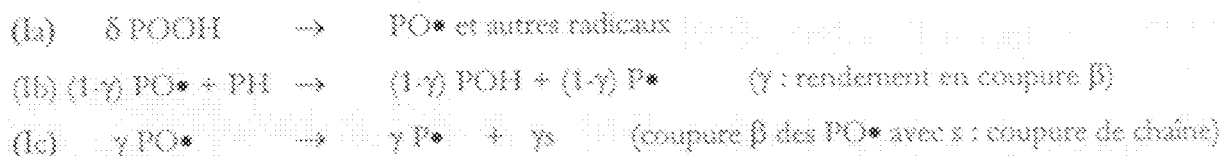
- 3) Les constantes de vitesse de terminaison sont telles que  $k_4^2 = 4k_5k_6$ . Cette condition a été récemment mise en cause par Gillen et al. [78].
- 4) On est en présence de longues chaînes cinétiques. En fait la longueur de chaîne cinétique diminue et tend vers  $1/2$  ou 1 selon que  $\delta = 1$  ou 2 lorsqu'on s'approche de l'état stationnaire [90].

On voit donc que si on parvient à des solutions analytiques du schéma proposé [91], elles ne seront que partielles, autrement dit valables que pour un domaine précis des temps d'exposition. Seule une solution numérique nous permettra de résoudre le schéma cinétique sans hypothèse restrictive et donc de décrire le processus d'oxydation pour tous les temps d'exposition.

#### b) Cinétique de coupures de chaînes

Comme on l'a vu au §4.1.1.b, les coupures de chaînes peuvent avoir pour origine divers actes élémentaires. Cependant, le principal mécanisme est vraisemblablement la coupure  $\beta$  des alcoxydes. Sachant que la principale sources de radicaux alcoxydes est la décomposition des POOH, il apparaît raisonnable de proposer en première approche le mécanisme suivant :





Soit l'équation bilan :



Si la résolution du schéma cinétique conduit à  $[\text{POOH}] = f(t)$ , l'équation ci-dessus permettra de déterminer alors le nombre de coupures de chaînes  $s = g(t)$ . Cependant nous ne savons rien de la compétition entre la réaction Ib et Ic et donc nous sommes dans l'incapacité d'estimer  $\gamma$  qui, dans l'état actuel de nos connaissances, va apparaître comme une constante ajustable dans le modèle. Dans le cas de la photo-oxydation du polypropylène, les déterminations expérimentales de masse molaire montrant que  $\gamma$  est de l'ordre de l'unité [92]. Il pourrait en être de même dans le cas de la thermooxydation du polyéthylène [93].

On dispose maintenant d'un modèle constitué par quatre équations différentielles (Cas bimoléculaire) dont les trois premières doivent être résolues simultanément :

$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = -2k_1[\text{POOH}]^2 + k_2[\text{PO}_2^\bullet][\text{PH}]$$

$$\frac{d[\text{P}^\bullet]}{dt} = k_1[\text{POOH}]^2 - k_2[\text{O}_2][\text{P}^\bullet] + k_3[\text{PO}_2^\bullet][\text{PH}] - 2k_4[\text{P}^\bullet]^2 - k_5[\text{P}^\bullet][\text{PO}_2^\bullet]$$

$$\frac{d[\text{PO}_2^\bullet]}{dt} = k_2[\text{O}_2][\text{P}^\bullet] - k_3[\text{PO}_2^\bullet][\text{PH}] - k_5[\text{P}^\bullet][\text{PO}_2^\bullet] - 2k_6[\text{PO}_2^\bullet]^2 + k_1[\text{POOH}]^2$$

$$\frac{ds}{dt} = \gamma k_1 [\text{POOH}]^2$$

Nous avons supposé dès le départ une répartition uniforme des réactifs, cette hypothèse étant fondamentale pour l'application des outils proposés par la cinétique chimique. Les modifications structurales et en particulier les coupures de chaîne doivent donc logiquement se produire d'une manière aléatoire dans le matériau. Nous verrons en effet que cette conséquence logique est cruciale pour le traitement quantitatif de la fragilisation du polymère. Mais le matériau est-il modifié d'une façon homogène? Autrement dit, y a-t-il des sources d'une éventuelle hétérogénéité spatiale de l'oxydation? Quelles en sont les conséquences pour l'utilisation de la cinétique chimique? La réponse à ces questions fera l'objet du paragraphe suivant.

## 4.2. Hétérogénéités de l'oxydation

L'hétérogénéité spatiale de l'oxydation recouvre deux types de phénomènes : l'oxydation contrôlée par la diffusion (échelle macroscopique) et l'oxydation intrinsèquement hétérogène. Si le premier phénomène est bien connu, les faits prouvant le second ne sont pas encore bien cernés.

### 4.2.1. Aspects phénoménologiques de l'hétérogénéité de l'oxydation

#### a) Oxydation contrôlée par la diffusion

Les réactions caractérisant l'oxydation thermique du polypropylène consomment de l'oxygène. Se pose alors la question de la diffusion de l'oxygène dans le matériau permettant d'alimenter le processus d'oxydation [94]. En effet si la consommation de l'oxygène est rapide et l'épaisseur assez élevée, alors la totalité de l'oxygène apportée par le processus de perméation est consommée dans une couche superficielle. Le polymère devient alors hétérogène avec une peau oxydée et un cœur non oxydé.

Dans le cas de la thermooxydation du polypropylène, différents auteurs ont estimé l'épaisseur critique en dessous de laquelle l'oxydation n'est pas contrôlée par la diffusion de l'oxygène. Boss et Chien ont étudié des films de 51 à 1905  $\mu\text{m}$  pour une température d'exposition de 150°C et ont trouvé que l'oxydation était contrôlée par la diffusion de  $\text{O}_2$  dans tous les cas [95]. De même on peut citer les travaux de Kryushkin et Shlyapnikov qui concluent l'épaisseur critique est de l'ordre de 35  $\mu\text{m}$  à 130°C [96].

#### b) Oxydation intrinsèquement hétérogène.

Sachant que la phase cristalline est imperméable à l'oxygène, il est bien connu que le processus d'oxydation se limite à la phase amorphe du polymère [97]. Nous avons donc dans tous les cas une oxydation pseudo-homogène. Cependant des auteurs ont mis en évidence une oxydation hétérogène à des échelles différentes de la morphologie lamellaire : on rappelle ici les principaux travaux les plus souvent cités dans la littérature.

Historiquement, les premiers travaux mettant en évidence une forme d'hétérogénéité sont ceux de Richters qui en utilisant un traitement par  $\text{SO}_2$  ont permis de révéler des zones oxydées sous forme de taches [98]. Ces taches ont été observées sur un film de polypropylène sans stabilisant (thermo-oxydation à 70°C) et correspondent à des domaines fortement oxydés. La visualisation de ces domaines utilise une technique de coloration spécifique : le film est traité par le dioxyde de soufre qui, en présence d'hydroperoxydes, se transforme en sulfates. Ce sont ces derniers qui donnent la coloration caractérisant l'oxydation concentrée dans les taches. Remarquons que ces dernières se répartissent sur le film et leur taille varie de 1 à 200  $\mu\text{m}$  et qu'elles présentent une fissuration radiale. L'auteur conclut que ce sont des particules métalliques qui amorcent l'oxydation et ceci est d'autant plus vrai si la température est inférieure à 110°C. On sait en effet que les ions métalliques sont des catalyseurs d'oxydation via la décomposition des hydroperoxydes.

Le traitement du polymère oxydé par du 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) ou du 1-diméthylaminonaphthyl-5-sulfonylhydrazine (DNSH) associé à la microscopie ultraviolette ont permis aussi de mettre en évidence des zones fortement oxydées [99,100]. L'oxydation a été réalisée sur des films de polypropylène présentant des sphéroïtes de diamètres de 100  $\mu\text{m}$  : les impuretés sont rejetées à la frontière des sphéroïtes et amorceraient l'oxydation localement. Sachant que pour obtenir des sphéroïtes de 100  $\mu\text{m}$ , la vitesse de cristallisation doit être faible (cristallisation isotherme à 130°C) et qu'il est donc normal de ségréger les impuretés aux frontières des sphéroïtes, les conclusions de ces auteurs sont-elles justifiées pour un polypropylène ayant subi une cristallisation rapide ?

Par utilisation de la chimiluminescence, Celina et George ont trouvé que différentes particules d'environ de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre de polypropylène non stabilisé ne présentent pas la même période d'induction (entre 1 heures et 3 heures à 150°C sous oxygène) [101]. L'analyse par chimiluminescence a permis d'autre part de mettre en évidence que l'oxydation ne démarre pas au même moment en tout point de la surface d'un film de PP, les zones intersphéroïtiques s'oxyderaient plus facilement [102].

Par microscopie RAMAN, Blakey et al. ont réussi à mettre en évidence une zone fortement oxydée à l'échelle du micron [103]. L'amorçage local de l'oxydation est le plus souvent attribué aux défauts de toute sorte : résidus catalytiques, fraction atactique ou autres impuretés... Ces faits expérimentaux peuvent-ils constituer l'élément crucial pour l'abandon de la cinétique chimique ?

La question sera pour nous de savoir si les hétérogénéités constatées pour le polypropylène non stabilisé consistent en des preuves suffisamment fortes (autrement dit **significatives**, quantitativement parlant) pour affirmer que les constantes cinétiques n'ont aucun sens physique pour décrire le processus d'oxydation.

#### 4.2.2. Modélisation de l'hétérogénéité

L'hétérogénéité de l'oxydation recouvre, nous l'avons vu, de nombreux phénomènes à des échelles diverses. Afin de procéder à une modélisation du processus, il convient d'effectuer une revue la plus large possible des cas de non uniformité spatiale de l'oxydation et ce que ces derniers impliquent en terme de stratégie de recherche.

On schématise à la figure 1-21 les scénari possibles quant à la répartition spatiale de l'oxydation symbolisée ici par des points représentant les actes chimiques élémentaires. Il est évident que pour pouvoir comparer les différents cas entre eux, on se placera à un même taux global d'avancement de l'oxydation (i.e. un même nombre d'actes chimiques).

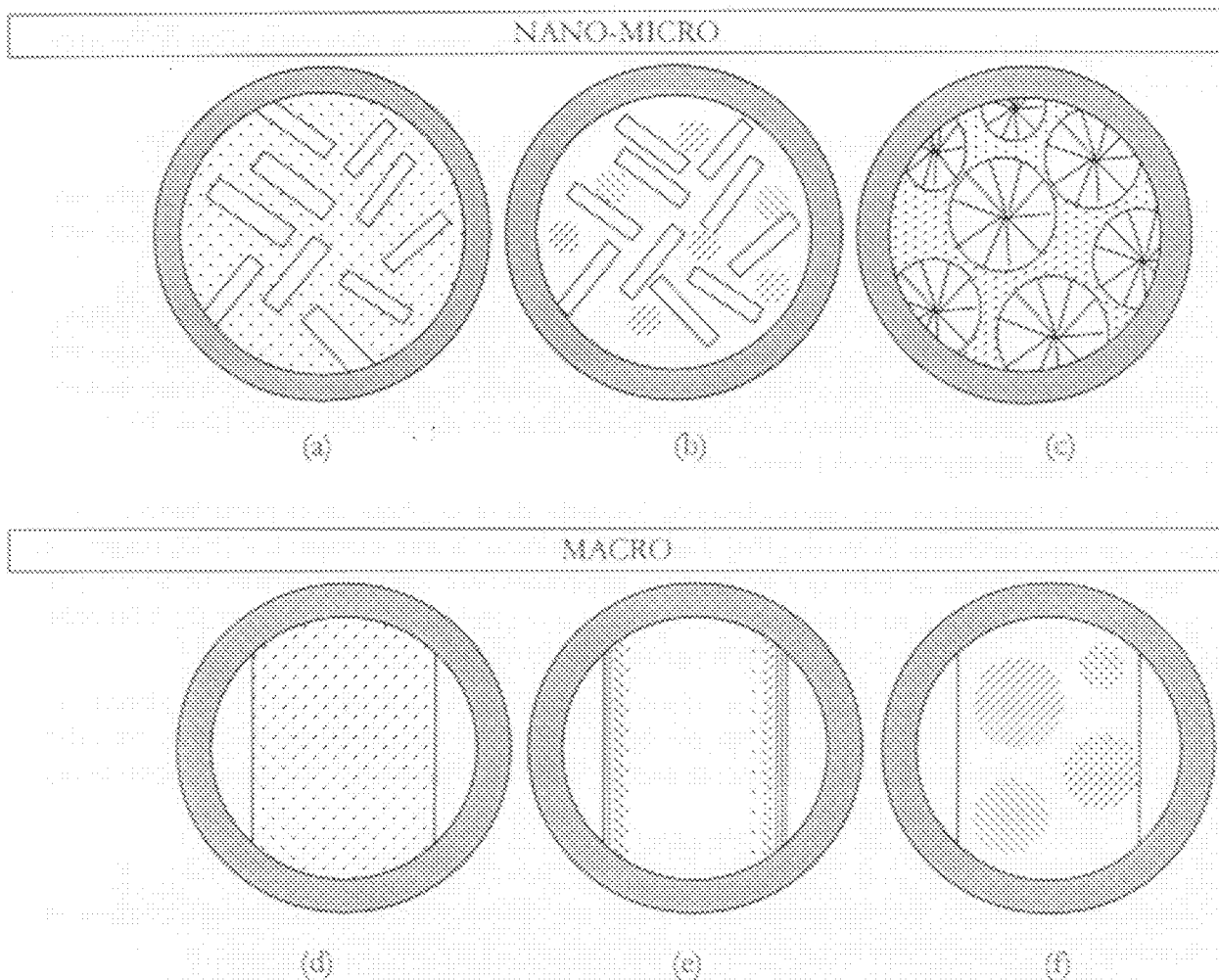


Figure I- 21: Schématisation des cas possibles (éventuellement observés) d'hétérogénéité. Les points représentent les actes chimiques.

- a) Dimension typique de la zone observée  $\sim 100$  nm. Les rectangles blancs sont les lamelles cristallines. La dégradation est uniforme dans la phase amorphe.
- b) Dimension typique de la zone observée  $\sim 100$  nm. La dégradation est localisée dans des micro (ou nano) domaines dans la phase amorphe.
- c) Dimension typique de la zone observée  $\sim 100$   $\mu\text{m}$ . La dégradation est localisée dans les zones intersphérolitiques (la phase amorphe intrasphérolitique n'est pas touchée par la dégradation).
- d) Dimension typique de la zone observée  $\sim 20$   $\mu\text{m}$ . (coupe dans l'épaisseur). La dégradation est homogène à grande échelle.
- e) Dimension typique de la zone observée  $\sim 200$   $\mu\text{m}$ . La dégradation est confinée dans la zone superficielle sur une couche de quelques micromètres.
- f) Dimension typique de la zone observée  $\sim 10$  cm. (surface d'un film par exemple). La dégradation est localisée dans des taches.

La cristallinité du PP interdit l'existence d'une dégradation homogène à toutes les échelles, cependant le cas a), assimilable à une suspension de particules non réactives dans une matrice régissant d'une façon homogène, peut être traité comme un cas homogène. Si c'est la concentration d'une espèce déterminée par une méthode de dosage macroscopique

(spectroscopie IR par exemple), alors la concentrations vraie dans la phase amorphe de l'espèce considérée sera :

$$C = C_0 / (1-X) \quad \text{Eq. I- 31}$$

La notion de concentration a ici un sens, la cinétique chimique classique peut être alors appliquée. Cependant, dans la suite de cette étude, nous ne ferons pas la correction proposée ci-dessus afin de rester homogène avec les résultats proposés par la littérature.

Le cas b), où l'oxydation génère des nano-hétérogénéités dans la phase amorphe interlamellaire, est plus complexe. Ici, de toute évidence, les hypothèses de base sur lesquelles la cinétique est construite ne sont plus valables. Expérimentalement parlant, il n'y a pas à notre connaissance pour l'instant de méthode d'observation directe permettant de différencier les cas (a) et (b). Nous aborderons plus loin les méthodes indirectes.

Le cas c), où l'oxydation est essentiellement localisée dans la phase intersphérolitique, a été abordé par des chercheurs Polonais [104]. Les études utilisant la microscopie UV [100] suggèrent ce type de comportement bien que les preuves expérimentales dans ce domaine ne soient pas vraiment claires. On peut en effet imaginer deux sous-cas semblables aux cas (a) et (b) à l'échelle du cristallite, selon que l'oxydation est homogène ou hétérogène.

A l'échelle macroscopique, il faut faire une distinction importante entre les cas où l'oxydation est homogène dans le plan de la surface exposée ((d) et (e)) et les cas où elle est localisée dans des taches circulaires dont le diamètre augmente avec le temps d'exposition, c'est typiquement le cas mis en évidence par Richter [98].

Considérons le tableau des différents cas suivants ou chaque type de distribution « micro » et associé à un type de distribution « macro ».

Macro \ Micro	(a)	(b)	(c)
(d)	Cas 1 (t)	Cas 3 (x,y,z,t)	Cas 7 (t)
(e)	Cas 2 (x,t)	Cas 4 (x,y,z,t)	Cas 8 (x,y,z,t)
(f)	Cas 3 (x,y,z,t)	Cas 3 (x,y,z,t)	?

Tableau I- 2 : Combinaison des différents cas possibles et variables à prendre en compte pour la modélisation.

**Cas 1:** L'oxydation est homogène à petite échelle dans la phase amorphe et à grande échelle dans la totalité du volume de l'échantillon. C'est le cas le plus simple auquel on peut appliquer directement le système d'équations différentielles dérivé du schéma mécanistique, la seule variable étant le temps.

**Cas 2 :** L'oxydation est homogène à petite échelle et contrôlée par la diffusion de  $O_2$ . Nous avons vu que c'est un cas relativement classique (épaisseur supérieure à 20  $\mu\text{m}$ ), pour lequel il va falloir coupler la diffusion et la consommation de  $O_2$ , soit pour le schéma choisi :

$$\frac{\partial [O_2]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2} - k_2 [O_2] [P^\bullet] + k_3 [PO_2^\bullet]^2 \quad \text{Eq. I- 32}$$

Où  $D$  est le coefficient de diffusion de  $O_2$ . Cette équation, ajoutée aux équations exprimant la variation de  $[P^\bullet]$ ,  $[PO_2^\bullet]$  et  $[POOH]$ , va permettre de déterminer la concentration de  $O_2$  à tout instant et en tout point de l'épaisseur de l'échantillon :  $[O_2]=f(x,t)$ . Le schéma cinétique permet d'exprimer les vitesses de réaction en fonction de  $[O_2]$  et donc de calculer ces vitesses. L'intégration de ces vitesses permet alors d'accéder au taux de conversion en tout point et à tout instant.

**Cas 3 :** L'oxydation s'amorce en des sites particuliers, la mobilité des espèces réactives est trop faible pour assurer l'homogénéisation du milieu réactionnel. L'oxydation se propage donc comme une épidémie autour de « centres infectieux ». On peut imaginer une multitude de sous-cas distincts selon que la distribution des sites infectieux est homogène à l'échelle méso-macroscopique (b) ou hétérogène à grande échelle (f) et selon que ce processus se superpose ou non à un processus homogène.

Il apparaît comme évident que, pour modéliser la cinétique de ces systèmes, il va falloir prendre en compte la distribution initiale des sites infectieux et la diffusivité des espèces réactives. De plus le modèle doit nécessairement utiliser les trois coordonnées de l'espace en plus du temps. Le schéma (f) peut être vu comme une étape avancée du schéma (b). Mais alors sont-ils compatibles avec l'existence d'un profil d'oxydation dans l'épaisseur (contrôlé par la diffusion de  $O_2$ ) schématisé par (e) ?

C'est en partant de l'hypothèse que l'oxydation se produit selon le schéma (b) que l'équipe de George a proposé un premier type de modélisation. Ce modèle « macroscopique » appelé « infectious spreading model » est détaillé avec un point de vue critique en Annexe 2 : sachant que les paramètres sont ajustés sur des mesures macroscopiques, cette modélisation homogénéise de fait l'oxydation pour pouvoir la traiter sans introduire de paramètre spatial [105]. Ce n'est que récemment qu'un modèle stochastique a été présenté en introduisant une répartition spatiale initiale de centres infectieux et une propagation radiale de ces derniers [106]. On fera remarquer que le diamètre maximum des microdomaines fortement oxydés doit nécessairement être inférieur à l'épaisseur caractéristique des profils d'oxydation (de l'ordre de 20 à 40  $\mu\text{m}$ ).

**Cas 4 :** L'oxydation se produit essentiellement dans la phase intersphérolitique. Si elle est homogène à grande échelle, on se retrouve dans le cas (a), la concentration locale des espèces réactives étant alors :

$$C=C_0/(1-\phi_s) \quad \text{Eq. I- 33}$$

où  $\phi_s$  est la fraction volumique des sphérolites.

Sachant que la diamètre des sphérolites est beaucoup plus grand que le diamètre des pelotes macromoléculaires, on s'attend à ce que ce type d'oxydation conduisent à des distributions bimodales des masses moléculaires. On s'attend également à ce que le processus de fragilisation favorise nettement les ruptures de type intersphérolitiques. Ces caractéristiques n'ont pas été observées expérimentalement [107].

**Cas 8 :** Ici, également, comme le diamètre des sphérolites est souvent de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de couche oxydée, le profil d'oxydation devrait présenter de très fortes irrégularités qui n'ont pas été observées expérimentalement.

### 4.2.3. Discussion

Il apparaît clairement que les cas 2 et 3 sont de loin les plus importants : c'est pourquoi deux types de modélisation correspondant à chacun de ces deux cas ont été développés et ce, sur des bases différentes. L'existence d'hétérogénéités n'est attestée de façon claire que dans le cas représenté par le schéma (f), cas qui fera l'objet d'un chapitre de la présente thèse. Cependant on verra dans ce chapitre que pendant la période d'induction qui précède l'apparition de ces hétérogénéités, l'oxydation est très probablement homogène pour nos films de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (schéma (a)).

Notons par ailleurs qu'il n'existe pas encore de modèle décrivant l'extension spatiale des domaines oxydés dans le cas 3. Même si l'équipe de George travaille activement à l'élaboration d'un tel modèle, la solution qu'ils ont proposée jusqu'à récemment consiste formellement en un modèle homogène (voir Annexe 2).

En fait, il est clair qu'une approche non empirique du problème nécessite l'utilisation d'un schéma dérivé du mécanisme radicalaire en chaîne, mais auquel on ajoute des termes liés aux diffusivités des espèces réactives propageant l'oxydation (radicaux et molécules) et des conditions initiales hétérogènes (présence de particules catalytiques, etc...).

Il apparaît donc que, quelle que soit la position adoptée en ce qui concerne la nature homogène ou hétérogène du vieillissement à petite échelle, il est nécessaire de passer par l'étude d'un schéma cinétique conventionnel car seule une analyse détaillée de ce schéma permettra d'aborder l'analyse du cas hétérogène.

D'une façon plus générale, nous pouvons justifier notre stratégie de recherche en nous basant sur le raisonnement suivant : La cinétique chimique conventionnelle nous permet d'élaborer un modèle non ad hoc. Ce modèle est confronté aux résultats expérimentaux. Si l'accord est bon, le modèle est retenu. L'absence d'accord pourra par contre être considérée comme un bon argument pour rechercher des modèles plus complexes, en particulier des modèles hétérogènes.

### 4.3. Fragilisation induite par oxydation

#### 4.3.1. Introduction

Il convient tout d'abord de rappeler que le vieillissement est un phénomène plus ou moins superficiel ce qui nous impose de faire la distinction entre fragilisation « locale » et fragilisation « globale ».

Par fragilisation « globale », nous entendons fragilisation d'un échantillon d'épaisseur suffisamment importante pour que s'y manifestent les gradients d'oxydation déjà décrits : un tel échantillon peut être décrit en première approximation comme constitué d'un substrat ductile/tenace, sur lequel se trouve une couche superficielle fragile. Des fissures se forment facilement dans cette dernière, le problème est alors de savoir si les fissures vont traverser le cœur ductile lorsque l'échantillon est mis sous contrainte. On voit ici que la fragilisation « globale » se résume à un problème de mécanique de la rupture, la couche superficielle jouant alors le rôle du défaut qui amorce la rupture macroscopique.

Le problème de la fragilisation « locale » pourrait aussi être appréhendé sous l'angle de la mécanique de la rupture s'il apparaît que le vieillissement (homogène à l'échelle méso), se traduit en fait par la formation de défauts à l'échelle micro. Alors la coalescence (ou la percolation) de ces défauts pourrait entraîner la fragilisation. On comprend facilement que cette approche soit préférée par les tenants des modèles hétérogènes de vieillissement [105].

Cependant, il ne faut pas exclure la possibilité que le problème de la fragilisation « locale » soit plutôt un problème de physique des polymères : les modifications structurales induites par le vieillissement entraîneraient une diminution de ténacité du polymère de sorte que des défauts initialement inactifs finiraient par devenir actifs dans l'amorçage de fissures. Bien entendu cette approche convient plutôt aux tenants des modèles homogènes de vieillissement.

L'un des principaux objectifs de cette thèse sera d'apporter de nouveaux éléments dans ce débat, les éléments disponibles étant résumés dans les paragraphes suivants.

#### 4.3.2. Fragilisation « globale ». Conséquences de la structure peau-cœur

Si l'oxydation est contrôlée par la diffusion de  $O_2$  (§ 2.2.1 de ce chapitre), on observe un phénomène de couche oxydée. Il est évident que la présence de cette couche oxydée est dramatique pour le comportement mécanique. Ces conséquences ont été étudiées en thermo-oxydation [108] ou en photo-oxydation [109] : la couche oxydée apparaît comme un défaut de surface et donc diminue d'une manière catastrophique la déformation à la rupture.

La couche oxydée (ou « peau ») s'accompagne d'un mécanisme de fissuration à cause d'une part de la fragilisation superficielle par coupures de chaîne et d'autre part des variations volumiques que l'oxydation impose au polymère [110].

Pour prendre en compte l'effet de la couche oxydée sur le comportement mécanique, certains auteurs ont proposé de simuler la présence de couche oxydée par un entaille approprié [111,112]. Schématiquement deux cas peuvent se présenter (figure 1-22) : a) la fissure parvenant à



l'interface s'étrécit b) au-delà de conditions critiques (épaisseur de la couche oxydée ou vitesse de fissuration), la fissure se propage dans la partie saine et entraîne la rupture de la pièce.

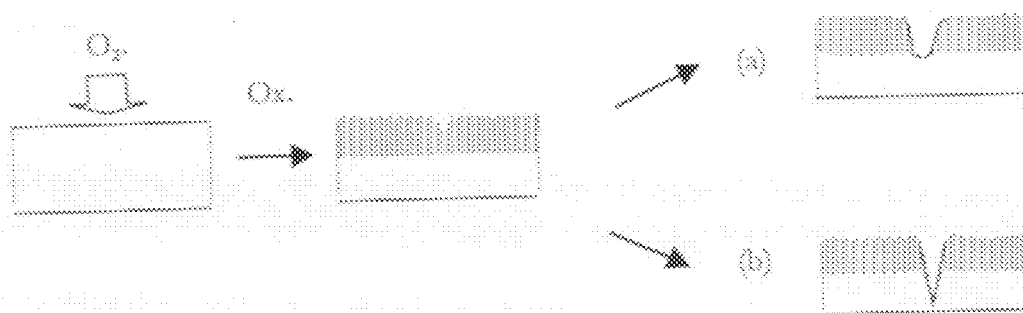


Figure 1- 22: Arrêt (a) et propagation (b) d'une fissure induit par l'apparition d'une couche oxydée.

Le matériau étant hétérogène, il apparaît évident qu'un essai mécanique (de type traction uniaxiale par exemple) apparaît impropre pour déterminer des relations structure-propriétés exploitables quantitativement.

Nous ne reviendrons pas dans la thèse sur ce phénomène qui pour l'essentiel nous paraît bien compris : notre objectif principal sera l'étude de la fragilisation locale. On s'attachera donc à vérifier que l'oxydation ne soit pas contrôlée par la diffusion de l'oxygène afin de considérer le matériau comme homogène.

### 4.3.3. Fragilisation « locale ». Aspects phénoménologiques

Nous nous intéresserons désormais seulement au comportement mécanique d'échantillons suffisamment minces pour que la dégradation puisse y être considérée homogène à l'échelle méso-macro.

Conformément aux résultats concernant l'évolution des propriétés mécaniques en traction uniaxiale au cours d'un vieillissement du polypropylène par thermoxydation [113], photooxydation [114] ou par radiooxydation [115], l'effet du vieillissement oxydant peut être résumé par les points suivants :

- 1) La fragilisation est un phénomène relativement brutal.
- 2) Les propriétés mécaniques aux faibles déformations (module et seuil) sont peu modifiées lorsque la fragilisation se produit.
- 3) La fragilisation intervient toujours à faible taux de conversion de l'oxydation dans le cas du PP ou du PE.
- 4) Le paramètre le plus sensible est la déformation à la rupture.

Le fait que la fragilisation soit un phénomène catastrophique suggère l'idée d'un phénomène de seuil en bon accord avec les principes de la mécanique de la rupture selon lesquels, pour une taille donnée de défauts, il y a une ténacité critique en deçà de laquelle le comportement est fragile. De même pour une ténacité donnée, il existe une taille de défaut critique, le lien entre les deux grandeurs étant, dans le cas d'un comportement linéaire, donnée par la relation de Griffith :

$$\sigma = \sqrt{\frac{G_c E'}{\pi a}} \quad \text{Eq. I- 34}$$

pour le cas d'une fissure de longueur  $2a$  dans une plaque soumise à une contrainte uniaxiale homogène  $\sigma$   $\gamma$  étant l'énergie liée à la création d'une surface et  $E'$  le module d'Young du matériau.

La fragilisation ( $t = t_f$ ) peut donc résulter de l'un des deux scénarii (ou d'une combinaison des deux) schématisés à la figure I- 23.

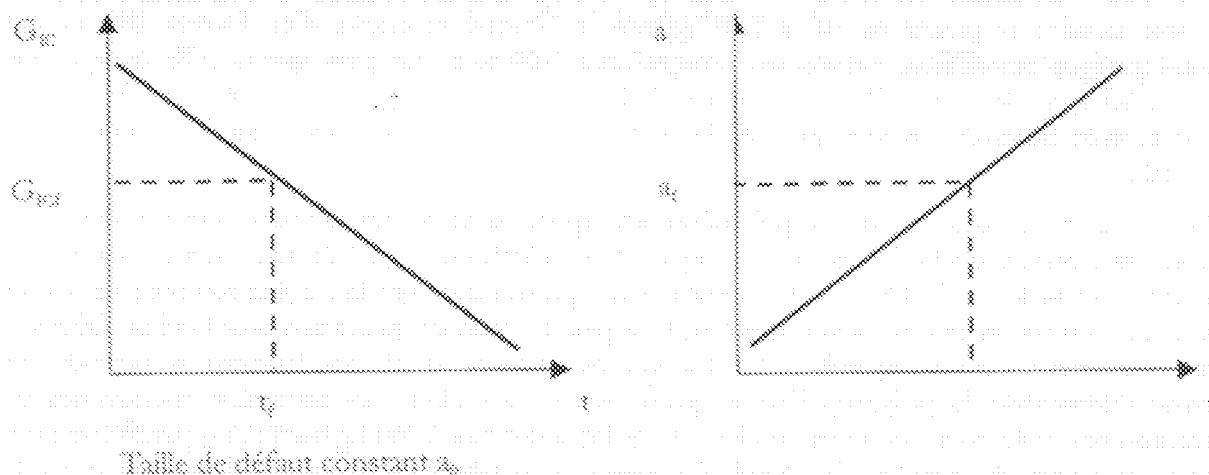


Figure I- 23 : Schématisation des deux scénarii extrêmes du processus de fragilisation selon le critère de Griffith.

Notons que le caractère brutal de la fragilisation suggère également l'idée que  $G_c$  ou  $a$ , la demi-longueur de fissure, pourraient varier de plusieurs ordre de grandeur dans un temps relativement court. Ceci ne paraît explicable que si le phénomène sous-jacent, quel qu'il soit, est lui même caractérisé par l'existence d'un seuil.

Dans le cas du scénario à ténacité constante (correspondant au modèle hétérogène), George et al. ont supposé que la fragilisation pourrait résulter de la coalescence (ou de la percolation) des microdomaines dont le diamètre croît avec le temps [106]. Selon ce scénario, la propagation du phénomène étant confinée dans l'espace interlamellaire, le seuil de percolation pourrait alors se situer à un taux d'avancement du processus prédit par un modèle statistique « non contraint » autrement dit où les microdomaines sont répartis aléatoirement dans le matériau. Ces auteurs identifient alors la relative soudaineté de la transition ductile-fragile telle qu'elle est observée sur les résultats d'essai de traction au seuil de percolation pouvant être défini à partir du modèle.

Cependant, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, le scénario à taille de défaut constante (correspondant au modèle homogène) n'est pas incompatible avec les caractéristiques observées de la transition ductile-fragile.

#### 4.3.4. Fragilisation « locale ». Rôle des coupures de chaînes

Dès 1965, Oswald et Turi ont proposé que la fragilisation est directement liée au processus de coupures de chaînes induit par l'oxydation [116]. Plus précisément ces auteurs affirment que les coupures de chaînes détruisent les molécules liens interlamellaires permettant l'activation des

processus de plasticité. D'une façon plus imagée, l'idée générale est que l'oxydation détruit le ciment amorphe assurant la cohésion de l'édifice semi-cristallin.

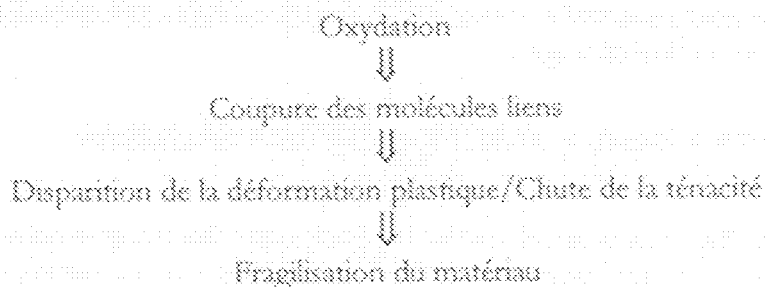
Dans ce cas, les relations structures-ténacité établies pour les polymères amorphes (§ 2.1.5), dans la mesure où elles sont transposables aux semi-cristallins (§ 3.1.3) nous donnent une première base pour le scénario « à taille de défaut constant », c'est-à-dire pour le modèle homogène. Revenons à la figure I-4 et considérons un échantillon de masse molaire initiale de l'ordre de  $10^6$  g/mol subissant un vieillissement par coupure de chaîne statistique. Sa masse molaire va diminuer, cependant, tant que cette dernière n'atteint pas  $\sim 10^5$  g/mol, la ténacité reste constante (autrement dit aucune modification du comportement à la rupture n'est observée). Lorsque la masse molaire va passer de  $10^5$  à  $5 \cdot 10^4$  g/mol, la ténacité va chuter d'un facteur 100, ce qui implique que des défauts initialement insignifiants (100 fois plus petit que la taille critique par exemple) vont devenir actifs en amorçage de fissure (en étant maintenant 100 fois plus grande que la taille critique). On voit qu'ici également la transition ductile-fragile peut être relativement brutale.

Les résultats obtenus pour les polymères amorphes sont-ils directement transposables aux polymères semi-cristallin ? Des éléments épars dans la littérature (§ 3.1.3) permettent une réponse positive. Dans le cas du PP, tous les praticiens ont pu observer que la fragilisation intervient à un taux de conversion de l'oxydation très bas, mais peu de données quantitatives ont été publiées sur le sujet, mentionnons cependant les travaux de Severini et al. qui étudient la dégradation environnementale du polypropylène et qui observent une chute des propriétés mécaniques en traction uniaxiale pour une masse molaire en poids inférieure à 200 kg/mol [117] parallèlement à une diminution de la polymolécularité. De même les résultats de Kagiya et al. montrent que la transition ductile fragile induite par radio-oxydation correspond à une masse molaire en poids de l'ordre de 180 kg/mol et à une dose de 20 kGy [118].

On voit que la rupture d'un nombre relativement faible de chaînes suffit à fragiliser le polymère : ce dernier se comporte comme si quelques chaînes jouant un rôle primordial dans la déformation plastique étaient plus sensibles que les autres à l'oxydation, ce qui apparaît difficile à justifier.

On notera que la première interprétation proposée par Oswald et Turi mentionnée plus haut [116] est contemporaine au modèle proposé par Peterlin qui introduit le concept de « molécules liens » [119]. Nous avons vu au § 3.2 le rôle crucial de ces molécules liens dans les mécanismes de déformation plastique du polypropylène : Si ces molécules liens sont sectionnées, elles ne peuvent plus alors transmettre les efforts permettant le cisaillement des zones cristallines. Ces molécules sont-elles particulièrement vulnérables à l'oxydation ? Leur configuration est-elle de nature à « amplifier » les effets d'un petit nombre de coupures de chaînes ? La masse molaire correspondant à la fragilisation est-elle dépendante de la morphologie cristalline ? Il n'y a pas à notre connaissance de réponse claire à ces questions qui vont constituer l'objectif principal de nos investigations.

Toujours est-il qu'il n'y a pas pour l'instant de raison forte de penser que le scénario « à taille de défaut constant » fondé sur la chaîne causale suivante, associée à un modèle cinétique « homogène », serait à rejeter :



Alors le modèle aurait essentiellement pour but de prédire le temps au bout duquel la masse molaire atteint la valeur critique  $M_c$  correspondant à la fragilisation. Cela signifie que le nombre de coupures de chaînes,  $n_c$ , à fragilisation sera toujours tel que :

$$n_c \leq \frac{1}{M_c} \approx \frac{1}{200} \text{ mol.kg}^{-1}$$

Cela signifie que le modèle devra fonctionner dans le domaine des très faibles taux de conversion, ce qui n'est pas le moindre enjeu de cette étude.

### 5. CONCLUSION

Dans ce premier chapitre, nous avons tout d'abord passé en revue les mécanismes responsables de la déformation plastique du polypropylène. Les facteurs influant sur la transition ductile-fragile ont été identifiés, en particulier la masse molaire. Il apparaît qu'en dessous d'une certaine masse molaire ( $M_w \approx 200\text{kg/mol}$ ), la diminution de la connexion interlamellaire ne permet plus d'activer le processus de cisaillement intralamellaire.

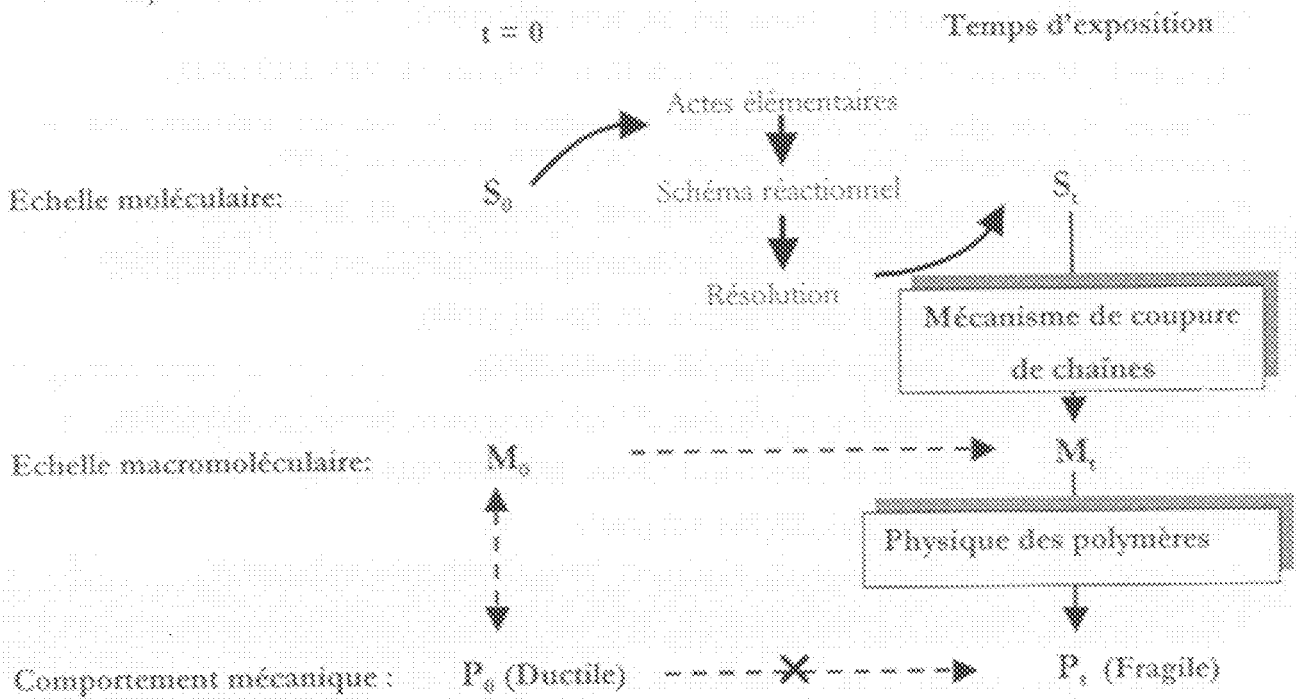


Figure I- 24: Schéma de principe pour prédire la fragilisation induite par oxydation. Le passage direct entre  $P_0$  et  $P_1$  correspondrait à une démarche empirique.

Nous avons vu ensuite que si l'oxydation du polypropylène a été largement étudiée, le phénomène de fragilisation qui en résulte n'est pas bien clair. C'est pourtant ce dernier point qui nous permettra de prédire la transition ductile-fragile et donc la durée de vie du polymère en relation avec un modèle cinétique.

Malgré les nombreuses critiques, nous persistons à penser que l'utilisation de la cinétique chimique apparaît comme le seul outil permettant de rendre compte du processus d'oxydation du polypropylène. En conséquence, notre programme de recherche peut être résumé par le schéma proposé à la figure I-24 : La chaîne de causalité conduisant à la fragilisation est représentée par les flèches.

## 6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- <sup>1</sup> Kramer E.J., *Advances in Polymer Science*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (Ed. H.-H. Kausch), Chap. 1 (1983).
- <sup>2</sup> Döll W., *Advances in Polymer Science*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (Ed. H.-H. Kausch), 106-168 (1983).
- <sup>3</sup> Kramer E.J., Berger L.L., *Advances in Polymer Science*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (Ed. H.-H. Kausch), Chap. 1 (1991).
- <sup>4</sup> Donald A. M., Kramer E.J., *Polymer*, **23**, 461-465 (1982).
- <sup>5</sup> Brown H.R., *Macromolecules*, **24**, 2752-2756 (1991).
- <sup>6</sup> Hui C.Y., Ruina A., Creton C., Kramer E.J., *Macromolecules*, **25**, 3948-3955 (1992).
- <sup>7</sup> Berger L.L., *Macromolecules*, **22**, 3162-3167 (1989).
- <sup>8</sup> De Gennes P.G., *J. Chem. Phys.* **55**, 572-577 (1971).
- <sup>9</sup> Sha Y., Hui C.Y., Kramer E.J., *J. Mater. Sci.*, **34**, 3695-3707 (1999).
- <sup>10</sup> Gensler R., Plummer C.J.G., Grein C., Kausch H.-H., *Polymer*, **41**, 3809-3819 (2000).
- <sup>11</sup> Gensler R. *The effect of the thermooxidative degradation on the mechanical performance and the microstructure of polypropylene*, Thèse de doctorat n°1863, EPFL, Lausanne, (1998).
- <sup>12</sup> Brown N., Lu X., Huang Y.L., Qian R., *Makromol. Chem. Symp.*, **41**, 55-67 (1991).
- <sup>13</sup> Greco R., Ragosta G., *Plastics and Rubber Processing and Applications*, **7**, 163-171 (1987).
- <sup>14</sup> Wo S., *J. Polym. Sci. Part B: Polymer physics*, **27**, 723-741 (1989).
- <sup>15</sup> Hui C.Y., Kramer E.J., *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 419-425 (1995).
- <sup>16</sup> Van Krevelen D.W., *Properties of polymers*, 3<sup>ème</sup> ed. Amsterdam, Elsevier, p. 465 (1990).
- <sup>17</sup> Plummer C.J.G., Kausch H.-H., *Macromol. Chem.*, **197**, 2047-2063 (1996).
- <sup>18</sup> Lin L., Argon A.S., *J. Mater. Sci.*, **29**, 294-323 (1994).
- <sup>19</sup> Avella M. dell'Erba R., Maruscelli E., Ragosta G., *Polymer*, **34**, 2951-2960 (1993).
- <sup>20</sup> Kennedy M.A., Peacock A.J., Mandelkern L., *Macromolecules*, **27**, 5297-5310 (1994).
- <sup>21</sup> Plummer C.J.G., Kausch H.-H., *J. Macromol. Sci.*, **B35** (3&4), 637-657 (1996).
- <sup>22</sup> Peacock A.J., Mandelkern L., Alamo R.G., Farou J.G., *J. Mater. Sci.*, **33**, 2255-2268 (1998).
- <sup>23</sup> Lu X., Wang X., Brown N., *J. Mater. Sci.*, **23**, 643-648 (1988).
- <sup>24</sup> Mandelkern L., Smith F.L., Fulla M., Kennedy M.A., Peacock A.J., *J. Polym. Sci. Part B Polymer Physics*, **31**, 491-493 (1993).
- <sup>25</sup> Lustiger A., Marzinsky C.N., Mueller R.R., *J. Polym. Sci. Part B Polymer Physics*, **36**, 2047-2056 (1998).
- <sup>26</sup> Mandelkern L., *Acc. Chem. Res.*, **23**, 380-386 (1990).
- <sup>27</sup> Sakaoku K., Peterlin A., *J. Polym. Sci. Part A2*, **9**, 895-915 (1971).
- <sup>28</sup> Aboulfaraj M., G'Sell C., Ulrich B., Daboun A. *Polymer*, **36**, 731-742 (1995).
- <sup>29</sup> Norton D.R., Kieffer A., *J. Polym. Sci. Part A2*, **26**, 704-712 (1985).

- 
- <sup>30</sup> Loos J., Petermann J., *Polymer*, **37**, 4417-4420 (1996).
- <sup>31</sup> Plummer C.J.G., Genisler R., Kausch H.-H., *Physica Scripta*, **T66**, 258-261 (1996).
- <sup>32</sup> Baltó-Calleja F.J., Peterlin A., *J. Polym. Sci. Part B Polymer Physics*, **B4(3)**, 519-540 (1970).
- <sup>33</sup> Bartczak Z., Galeski A., *Polymer*, **40**, 3677-3684 (1999).
- <sup>34</sup> Ballard D.G.H., Cheshire P., Longman G.W., *Polymer*, **19**, 379-385 (1978).
- <sup>35</sup> Castelein G., Coulon G., Abouifaraj M., G'Sell C., Lepleux E., *J. Phys. III France*, **5**, 547-555 (1995).
- <sup>36</sup> Natta G., Corradini P., *Del Nuovo Cimento Suppl.*, **15**, 40 (1960).
- <sup>37</sup> Lotz B., Wittman J.C., Lovinger A.J., *Polymer*, **37**, 4979-4992 (1996).
- <sup>38</sup> Lotz B. Kopp S., Dorset D., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **319 (IIB)**, 187 (1994).
- <sup>39</sup> Bartczak Z., Cohen R.E., Argon A.S., *Macromolecules*, **25**, 4692-4704 (1994).
- <sup>40</sup> Gaucher-Miri V., François P., Séguéla R., *J. Polym. Sci. Part B Polymer Physics*, **34**, 1113-1125 (1996).
- <sup>41</sup> Coulon G., Castelein G., G'Sell C., *Polymer*, **40**, 95-110 (1998).
- <sup>42</sup> Bowden P.B., Young R.J., *J. Mater. Sci.*, **9**, 2034 (1974).
- <sup>43</sup> Butler M.F., Donald A.M., Ryan A.J., *Polymer*, **38**, 5521-5538 (1997).
- <sup>44</sup> Séguéla R., Staniek E., Escaig B., Fillon B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1873-1888 (1999).
- <sup>45</sup> Pope D.P., Keller A., *J. Polym. Sci. Part B Polymer Physics*, **13**, 533 (1975).
- <sup>46</sup> Petermann L. Schultz J.M., *J. Mater. Sci.*, **13**, 50 (1978).
- <sup>47</sup> Bartczak Z., Galeski A., Argon A.S., Cohen R.E., *Polymer*, **37**, 2113-2123 (1996).
- <sup>48</sup> Clark E.S., *J. Macromol. Sci.* **B4**, 499 (1970).
- <sup>49</sup> Van der Sanden M.C.M., Meijer H.E.H., Tervoort T.A., *Polymer*, **34**, 2961-2970 (1993).
- <sup>50</sup> Lustiger A., Markham R.L., *Polymer*, **24**, 1647-1654 (1983).
- <sup>51</sup> Lustiger A., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **29**, 1047-1055 (1991).
- <sup>52</sup> Plummer C.J.G., Meru P., Cielrè-Mauroux N., Kausch H.-H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 489-500 (1995).
- <sup>53</sup> Schultz J.M., *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 770-785 (1984).
- <sup>54</sup> Knight J.B., Calvert P.D., Billingham N.C., *Polymer*, **26**, 1713-1718 (1985).
- <sup>55</sup> Friedrich K., *Advances in Polymer Science* (Ed. H.-H. Kausch), Springer Verlag Berlin, 225 (1983).
- <sup>56</sup> Way J.L., Atkinson J.R., Nutting J., *J. Mater. Sci.*, **9**, 293-299 (1974).
- <sup>57</sup> Keith H.D., Padden F.J., JR., Vadimsky R.G., *J. Polym. Sci. Part A2*, **4**, 267-281 (1966).
- <sup>58</sup> Brown N., Ward L.M., *J. Mater. Sci.*, **18**, 1405-1420 (1983).
- <sup>59</sup> Sugimoto M., Ishikawa M., Hatada K., *Polymer*, **36**, 3675-3682 (1995).
- <sup>60</sup> Baumgaertel M., Winter H.-H., *J. Non-Newt. Fluid. Mech.*, **44**, 15 (1992).
- <sup>61</sup> Carrot C., Reviron P., Guillet J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1887-1897 (1996).
-

- <sup>62</sup> Eckstein A., Suhm J., Friedrich C., Maier R.-D., Sassmannshausen J., Bochmann M., Mühlaupt R., *Macromolecules*, **31**, 1335-1340 (1998).
- <sup>63</sup> Kurata M., Tsunashima Y., *Polymer Handbook*, 3<sup>ème</sup> édition, Brandrup J., Immergut E.H., Ed., John Wiley, New York (1989).
- <sup>64</sup> Wu S., *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 823-830 (1992).
- <sup>65</sup> Flory P.J., Yoon D.Y., *Nature*, **272**, 226-229 (1978).
- <sup>66</sup> Guttman C.M., DiMarzio E.A., Hoffman J.D., *Polymer*, **22**, 1466-1479 (1981).
- <sup>67</sup> DiMarzio E.A., Guttman C.M., Hoffman J.D., *Faraday Disc.* **68**, 210 (1978).
- <sup>68</sup> DiMarzio E.A., Guttman C.M., *Polymer*, **21**, 733-744 (1980).
- <sup>69</sup> Guttman C.M., DiMarzio E.A., *Macromolecules*, **15**, 525-531 (1982).
- <sup>70</sup> Séguéla R., Rietsch F., *J. Mater. Sci.*, **23**, 415-421 (1988).
- <sup>71</sup> Komar S.K., Yoon D.Y., *Macromolecules*, **22**, 3458-3465 (1989).
- <sup>72</sup> Ishikawa M., Usui K., Kondo Y., Hatada K., Gima S., *Polymer*, **37**, 5375-5379 (1996).
- <sup>73</sup> Rault J., Robelin-Souffaché E., *J. Polym. Sci. Part B: Polymer physics*, **27**, 1349-1373 (1989).
- <sup>74</sup> Rault J., *Ann. Chim. Fr.*, **15**, 237-247 (1990).
- <sup>75</sup> Lacher R.C., Bryant J.L., Howard L.N., Summers D.W., *Macromolecules*, **19**, 2639-2643 (1986).
- <sup>76</sup> Gedde U.W., Janeson J.-F., *Polymer*, **26**, 1469-1476 (1985).
- <sup>77</sup> Bolland J.L.B., Gee G., *Trans. Farad. Soc.* **42**, 236-243 (1946) et **42**, 244-252 (1944).
- <sup>78</sup> Gillen K., Wise J., Clough R., *Polym. Deg. Stab.*, **47**, 149-161 (1995).
- <sup>79</sup> George G.A., Celina M., *Homogeneous and Heterogeneous Oxidation of Polypropylene*. Hamid S.H., editor. *Handbook of Polymer Degradation*, 2<sup>nd</sup> ed. New York : Marcel Dekker , Inc. , p. 293 (2000).
- <sup>80</sup> Ingold K.U., *Chemical Reviews*, **61**, 563-589 (1961).
- <sup>81</sup> Benson S.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 972-979 (1965).
- <sup>82</sup> Alara D.L., Mill T., Hendry D.G., Mayo F.R., *Adv. Chem. Series*, **76**, 40-57 (1968).
- <sup>83</sup> Cormereuc S., Vaillant D., Philippart J.L., Lacoste J., Lemaire J., Carlson D.J., *Polym. Deg. Stab.*, **57**, 175-182 (1997).
- <sup>84</sup> Rychly J., Marisova-Rychla L., Csmorova K., Achimsky L., Audouin L., Tcharhitchi A., Verdu J., *Polym. Deg. Stab.*, **58**, 269-274 (1997).
- <sup>85</sup> Rozantsev E.G., Kagan E. SH., V.D. Sholle, Ivanov, V.B., Smirnov V.A., *Discovery, Chemistry and Application of Hindered Amines* In Peter P. Klemchuk editor, *Polymer Stabilization and Degradation*, ACS Symposium Series 280, American Chemical Society, Washington, D.C. (1985).
- <sup>86</sup> Stivala S.S., Reich L., Kelleher P.G., *Makromol. Chem.*, **59**, 28-42 (1963).
- <sup>87</sup> Langlois V, Audouin L, Verdu J., *Polym. Deg. Stab.*, **40**, 399-409 (1993).
- <sup>88</sup> Mayo F.R. *Macromolecules*, **11**, 942-946 (1978).
- <sup>89</sup> Reich L., Stivala S. *Autoxidation of Hydrocarbons and Polyolefins*. New York : Marcel Dekker Inc. , (1969).

- <sup>90</sup> Verdu S., J. Verdu J., *Macromolecules*, **30**, 2262-2267 (1997).
- <sup>91</sup> Audouin L., Gueguen V., Tcharkhtchi A., Verdu J., *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **33**, 921-927 (1995).
- <sup>92</sup> Girois S., Audouin L., Verdu J., Delprat P., Marot G., *Polym. Deg. Stab.*, **51**, 125 (1996).
- <sup>93</sup> Iring M., Tudos F., Fodor Zs., Kelen T., *Polym. Deg. Stab.*, **2**, 143-153 (1980).
- <sup>94</sup> Billingham N.C., Calvert P.D., *The Physical Chemistry of Oxidation and Stabilisation of Polyolefins*, Scott G. editor. Developments in Polymer Stabilisation. London: Applied Science Publishers Ltd. p.139 (1980).
- <sup>95</sup> Bosa C.R., Chien J.C.W., *J. Polym. Sci. Part A-1*, **4**, 1543 (1966).
- <sup>96</sup> Kiryushkin S.G., Schlyapnikov Y. A., *Polym. Deg. Stab.*, **23**, 185 (1989).
- <sup>97</sup> Billingham N.C., Prentice P., Walker T.J., *J. Polymer Sci.: Symposium* **57**, 287-297 (1976).
- <sup>98</sup> Richters P., *Macromolecules*, **3**, 262-265 (1970).
- <sup>99</sup> Knight J.B., Calvert P.D., Billingham N.C., *Polymer*, **26**, 1713-1718 (1985).
- <sup>100</sup> Billingham N.C., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **28**, 145-163 (1989).
- <sup>101</sup> Celina M., George G.A., Billingham N.C., *Polym. Deg. Stab.*, **42**, 335-344 (1993).
- <sup>102</sup> Celina M., George G.A., Lacey D., Billingham N.C., *Polym. Deg. Stab.*, **51**, 115-124 (1996).
- <sup>103</sup> Blakey I., George G.A., *Polym. Deg. Stab.*, **70**, 269-275 (2000).
- <sup>104</sup> Mucha M., Kryzewski K., *Colloid Polym. Sci.*, **258**, 743-752, (1980).
- <sup>105</sup> George G.A., Celina M., Lerf C., Cash G., Weddell D., *Macromol. Symp.*, **115**, 69-92 (1997).
- <sup>106</sup> George G.A., Blakey I., Goss B., Grigg M., ACS Symposium San Diego, *Polymer Preprints*, **42(1)**, 402-403 (2001).
- <sup>107</sup> Van Schooten J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **4**, 122 (1960).
- <sup>108</sup> Wyzgoski M.G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1689-1704 (1981).
- <sup>109</sup> Kabelle M.S., White J.R., *Polym. Deg. Stab.*, **56**, 55-73 (1997).
- <sup>110</sup> Audouin L., Langlois V., Verdu J., de Bruijn J.C.M., *J. Mater. Sci.*, **29**, 569-583 (1994).
- <sup>111</sup> So P.K., Brooutman L.J., *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1173-1179 (1986).
- <sup>112</sup> Schoolenberg G.E., *J. Mater. Sci.*, **23**, 1580-1590 (1988).
- <sup>113</sup> Gijman P., Kroon M., Van Oorschot M., *Polym. Deg. Stab.*, **51**, 3-13 (1996).
- <sup>114</sup> Pabiet J., Verdu J., *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 32-37 (1981).
- <sup>115</sup> Wilski H., *Radiat. Phys. Chem.*, **29**, 1-14 (1987).
- <sup>116</sup> Oswald H.J., Turi E., *Polym. Eng. Sci.*, **5**, 152-158 (1965).
- <sup>117</sup> Severini F., Gallo R., Ipsale S., *Polym. Deg. Stab.*, **22**, 185-194 (1988).
- <sup>118</sup> Kagiya T., Nishimoto S., Watanabe Y., Kato M., *Polym. Deg. Stab.*, **12**, 261-275 (1985).
- <sup>119</sup> Peterlin A., *J. Polymer Sci.*, **C9**, 61 (1965).





## Chapitre II

<b>1. Présentation du matériau</b> .....	<b>59</b>
1.1. Choix du polymère et de la mise en œuvre .....	59
1.2. Mise en œuvre.....	59
1.3. Stabilisation .....	60
<b>2. Préparation des échantillons</b> .....	<b>60</b>
2.1. Extraction des additifs.....	60
2.2. Choix et conditions de vieillissement.....	61
<b>3. Méthodes expérimentales</b> .....	<b>61</b>
3.1. Echelle moléculaire .....	61
3.1.1. Spectroscopie infrarouge.....	61
3.1.2. Cartographie par micro-spectrophotométrie infra-rouge .....	63
3.1.3. Spectroscopie ultraviolette.....	64
3.2. Echelle macromoléculaire .....	64
3.2.1. Introduction.....	64
3.2.2. Chromatographie d'exclusion stérique (CES).....	65
3.2.3. Rhéométrie à l'état fondu.....	65
3.3. Echelle microscopique.....	66
3.3.1. Microscopie optique .....	66
3.3.2. Microscopie électronique à balayage .....	66
3.4. Comportement mécanique.....	66
3.4.1. Appareil .....	66
3.4.2. Géométrie d'éprouvette .....	67
3.4.3. Conditions d'essai .....	67
<b>4. Simulation numérique</b> .....	<b>67</b>
<b>5. Références bibliographiques</b> .....	<b>68</b>



## Chapitre II

### Matériau, méthodes expérimentales et numériques

#### 1. PRESENTATION DU MATERIAU

##### 1.1. Choix du polymère et de la mise en œuvre

Le matériau utilisé pour cette étude est un polypropylène (PP) homopolymère isotactique qui nous a été fourni par la société ATOCHEM sous la référence 3050 MNI. Il a été polymérisé selon un procédé Ziegler-Natta.

Un autre polypropylène fourni par la société ATOCHEM de référence 3400MAI se caractérisant par une faible masse molaire (comparativement au 3050MNI) a aussi été utilisé. Cependant le comportement de ce dernier vis-à-vis de l'oxydation n'a pas été étudié.

Pour nous libérer autant que possible des problèmes de gradient dans l'épaisseur de caractéristiques morphologiques ou simplement de concentration de produits d'oxydation, nous avons choisi de travailler sur des films d'épaisseur de 100  $\mu\text{m}$ . On verra plus loin que même dans des échantillons aussi minces, les gradients d'oxydation ne sont pas totalement évités. Le choix des films nous a naturellement conduit au choix de l'extrusion pour la mise en œuvre. Cependant l'extrusion implique des sollicitations thermiques qui, dans le cas du PP pur, conduiraient à une oxydation catastrophique. Il a donc été nécessaire d'utiliser un PP « stabilisé » et bien sûr d'éliminer ensuite les stabilisants résiduels pour l'étude de l'oxydation (PP « extrait »).

##### 1.2. Mise en œuvre

On détaille ici les conditions de mise œuvre du PP 3050MNI servant pour l'étude du vieillissement. Les conditions de mise en œuvre du 3400MAI sont similaires.

La réalisation du film a été effectuée sur une extrudeuse ANDOUART EX 11 équipée d'un banc de calandrage. Le polypropylène se présente sous forme de film extrudé constituant un long ruban d'une largeur de 25 cm. Les conditions de mise en œuvre du film sont résumées par le tableau II- 1 ci-dessous :

Produit	Corps Entrée (°C)	Corps Centre (°C)	Corps Sortie (°C)	Filière (°C)	Vitesse vis (tr/min)	Vitesse train de tirage (m/min)	Température de cylindre (°C)
3050 MNI 4P 1799	220	240	250	250	32,5	3,7	65/70

Tableau II- 1: Conditions de mise en œuvre des films de 3050 MNI.

Nous avons vérifié au moyen d'un palpeur l'épaisseur du film dans le sens de la largeur. Le profil du film est donné à la figure II.1. L'épaisseur est de  $100 \mu\text{m} \pm 1$ . La largeur utile du film est de 14 cm (de 6 cm à 20 cm).

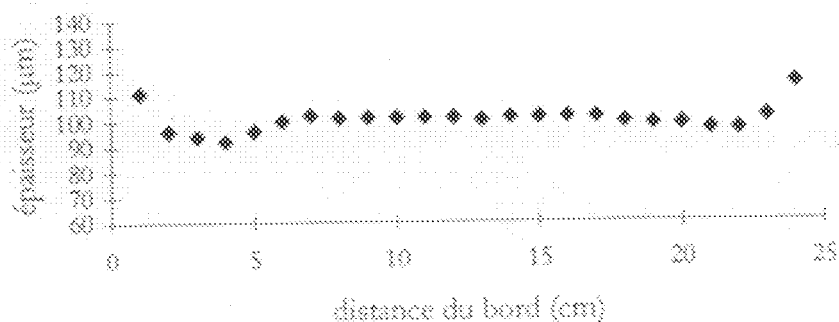


Figure II- 1: Epaisseur du film dans le sens de la largeur

Les conditions de mise en œuvre du 3400MA1 sont similaires (malgré une température de filière à  $230^{\circ}\text{C}$ ). Cependant il a été constaté que les films de 3400MA1 présentaient quelques infondus. En effet la diminution de la masse molaire entraînant une diminution de la viscosité, la température comme celle de la filière a dû être diminuée. Enfin, l'épaisseur des films obtenus est strictement identique pour les deux polypropylènes.

### 1.3. Stabilisation

Le polypropylène éradié ici comporte 0,5 % en poids d'un système de stabilisation (B225) constitué de :

- Un phénol de type Irganox 1010 (pentaéthyritétrakis-(3,5-di-tert-butylhydroxyphénylpropionate).
- Un phosphite de type Irgafos 168 (tris-(2,4-di-tert-butylphénylphosphite)).

Ces deux stabilisants donnent lieu à des synergies très efficaces (voir chapitre précédent).

## 2. PREPARATION DES ECHANTILLONS

### 2.1. Extraction des additifs

Les stabilisants ont été incorporés avant la mise en œuvre des films. L'étude de l'oxydation de ces films a été réalisée à partir du polypropylène d'origine, c'est-à-dire incluant des stabilisants, et du polypropylène dont nous avons extrait ces additifs lui permettant de résister à l'oxydation.

L'extraction des additifs s'effectue lors d'une exposition des films pendant 35 heures en Soxhlet avec un mélange ternaire de solvants (hexane 4, chloroforme 1, éthanol 1) [1] à une température de  $55^{\circ}\text{C}$ . Un séchage des films en étuve sous vide à  $40^{\circ}\text{C}$  pendant 48 h est nécessaire. La disparition de la bande caractéristique des noyaux aromatiques à 270-280 nm sur un spectre UV nous a confirmé la disparition d'additifs dans le polypropylène extrait.

## 2.2. Choix et conditions de vieillissement

Le choix de la température de vieillissement accéléré résulte d'un compromis : une température trop basse conduirait à des durées d'exposition rédhibitoires mais trop haute, elle risquerait de faire apparaître des phénomènes n'existant pas aux températures d'utilisation, par exemple la décomposition thermolytique du polymère. Dans le cas du PP, on dispose de nombreux résultats entre 100°C et 150°C [2], 150°C paraît un plafond raisonnable car correspondant au pied du pic de fusion ( $T_f \sim 165^\circ\text{C}$ ). Si le point de fusion est franchi ou même seulement approché, on s'attend en effet à des variations discontinues du comportement.

Il n'y a aucune raison de limiter le domaine de température vers le bas, cependant les études réalisées au dessous de 90°C sont rares. Nous avons pour notre part décidé d'aller jusqu'à 70°C, d'où le tableau II- 2 des températures d'exposition.

	Température d'exposition
PP extrait	70, 90, 110, 130, 150°C
PP stabilisé	130°C

Tableau II- 2: Récapitulation des températures d'exposition à l'air.

Les fibres sont exposées dans des étuves ventilées dans des boîtes de Pétri ou dans des montages en bois pour éviter tout contact avec des pièces métalliques pouvant catalyser l'oxydation.

## 3. METHODES EXPERIMENTALES

### 3.1. Echelle moléculaire

#### 3.1.1. Spectroscopie infrarouge

Pour suivre les modifications chimiques induites par l'oxydation, la spectroscopie infra-rouge apparaît comme l'outil le plus approprié.

Les spectres infrarouge ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier BRUKER modèle IFS 28 et enregistrés en mode absorbance. Le domaine balayé par le spectre s'étend de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ , avec une résolution spectrale de 4  $\text{cm}^{-1}$ . La figure II- 2 présente un spectre de polypropylène stabilisé. Le tableau II- 3 résume les attributions des principales bandes.

Toutes les mesures étant réalisées en transmission, on garde à l'esprit que les résultats correspondront à des valeurs moyennes sur l'épaisseur traversée par le faisceau. La figure II- 2 indique que le massif situé entre 2977 à 2830  $\text{cm}^{-1}$  est saturé et ne permet donc pas une étude quantitative dans cette zone. Nous discuterons dans le chapitre IV des différentes espèces formées lors de l'oxydation de la limite de sensibilité du dosage des espèces par voie spectrophotométrique IR.

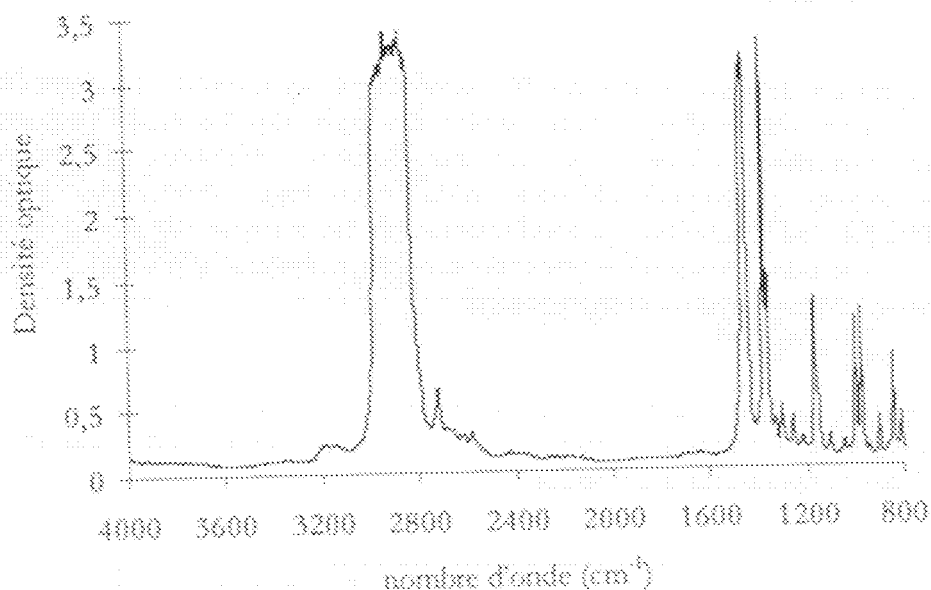


Figure II- 2: Spectre IR du polypropylène stabilisé non oxydé en mode absorbance.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attributions des fonctions
2977 à 2830 (massif)	$\nu_{\text{C-H}}$ et $\nu_{\text{C-H}}$ de $-\text{CH}_3$ , $-\text{CH}_2-$ , $-\text{CH}-$
1462 - 1449 (doublet)	$\delta_{\text{C-H}}$ de $\text{CH}_3$ , $-\text{CH}_2-$ (cisaillement)
1377 - 1360 (doublet)	$\delta_{\text{C-H}}$ de $-\text{CH}_3$
1304 à 1102	$\delta_{\text{C-H}}$ de $-\text{CH}_2-$
1167	$\delta_{\text{C-H}}$ de $-\text{CH}_3$ isolé

Tableau II- 3: Attribution des principales bandes d'absorption IR du polypropylène non extrait et non oxydé dans la région 1100-3000  $\text{cm}^{-1}$  [3].

Au cours du vieillissement, on mesure la densité optique (DO) des fonctions hydroxyles à 3410  $\text{cm}^{-1}$  (OH) et carbonyles à 1710  $\text{cm}^{-1}$  (CO) par la méthode des hauteurs définies par Achimsky [4]. La détermination de la densité optique permet par l'intermédiaire de la loi de Beer-Lambert d'accéder à une estimation de la concentration des deux espèces.

$$C = \text{DO}/(\epsilon.l)$$

avec DO : densité optique mesurée

$\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire d'une valeur de l'ordre de :

$$300 \text{ l. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1} \text{ pour les carbonyles à } 1710 \text{ cm}^{-1}$$

$$70 \text{ l. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1} \text{ pour les hydroxyles à } 3410 \text{ cm}^{-1}$$

l : épaisseur de l'échantillon (cm)

La spectrophotométrie IR a pour inconvénient de faire une mesure moyenne sur un volume important de matériau : c'est une mesure globale. Cette méthode n'est donc pas adaptée pour caractériser une répartition de l'oxydation de type hétérogène à petite échelle.

### 3.1.2. Cartographie par micro-spectrophotométrie infra-rouge

Cette technique permet de réaliser des cartographies reflétant la distribution spatiale des produits d'oxydation. Le faisceau incident est focalisé par l'intermédiaire d'un microscope, une table motorisée permet de translater l'échantillon et ainsi d'effectuer des mesures selon une direction spatiale avec un pas donné.

Pour déterminer le profil de distribution des produits d'oxydation dans l'épaisseur des films, une préparation spécifique des échantillons a été utilisée. Après vieillissement et mesure de la concentration moyenne dans l'épaisseur en transmission, les films sont inclus dans une résine. Après 24 heures à température ambiante correspondant à la réticulation de la résine, de fines lamelles de 35  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sont microtomées à partir de ces inclusions permettant des mesures IR dans la section du film. La figure II- 3 schématise le processus de mesure selon la direction de l'épaisseur de l'échantillon : un disque représente la surface soumise au faisceau IR (son diamètre de l'ordre de 20-30  $\mu\text{m}$ ) pour chacune des mesures réalisées tous les 10  $\mu\text{m}$ .

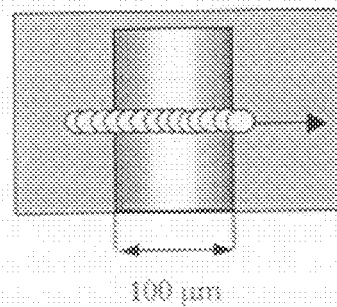


Figure II- 3 : Schématisation du trajet du faisceau IR dans la direction de l'épaisseur.

D'après la figure II- 3, il est facile de prévoir que les mesures au bord de l'échantillon ne vont pas être correctes : elles ne seront qu'une moyenne du bord de l'échantillon et de l'enrobage (ou du vide). C'est pourquoi une mesure précise au bord de l'échantillon nécessite un diamètre de faisceau le plus faible possible et donc une résolution spatiale la plus petite possible.

Les mesures par cartographie IR ont été réalisées sur un appareil de marque BRUKER IFS28 piloté par un le logiciel OPUS au LTVP.

Un des principaux défauts de la micro-spectroscopie IRTF est sa faible résolution spatiale, le critère physique limitatif est le critère de Rayleigh : la résolution se limite en première approche à la taille de la longueur d'onde. Dans le cas d'une source IR classique cette résolution spatiale serait de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$ . Dans la pratique, cette technique ne peut donc être utilisée pour déterminer des profils de produits d'oxydation sur une distance inférieure à 30  $\mu\text{m}$ . Deux techniques s'offrent alors à nous :

- La micro-spectroscopie IR à source synchrotron : en remplaçant la source interne par la lumière synchrotron, l'intensité reste concentrée dans un très petit domaine. Il sera alors possible de diaphragmer fortement tout en conservant un nombre suffisant de photons en raison de la directivité de l'émission. Des essais sont en cours au LURE (Orsay).
- La micro-spectroscopie RAMAN : les mesures ont été effectuées sur Renishaw Raman Microscope System 100 utilisant un microscope Olympus BH-UMA au Centre for Instrumental and Developmental Chemistry (Queensland University of Technology, Brisbane) : la résolution spatiale serait de l'ordre de 5 à 10  $\mu\text{m}$  [5]. La faible sensibilité de la spectroscopie RAMAN ne nous cependant pas permis de mettre en évidence des modifications malgré un taux de conversion global de l'oxydation relativement important.



### 3.1.3. Spectroscopie ultraviolette

Les spectres ultraviolet sont réalisés sur un spectrophotomètre Perkin Elmer modèle Lambda 5 et enregistrés en mode absorbance. On étudie un domaine de longueur d'onde s'étendant de 200 à 350 nm.

Dans le cas de polypropylène stabilisé, le spectre UV révèle un massif entre les longueurs d'onde 260 et 290 nm. Ce massif n'est plus détectable dans le cas du polypropylène extrait. Le tableau II-4 donne les attributions les longueurs d'onde caractéristique du mélange B225.

	$\lambda$ (nm)	attribution
Irganox 1010	274	Noyau phénolique
	284	
Irganox 168	274	

Tableau II- 4: Attribution des longueurs d'onde du mélange B225.

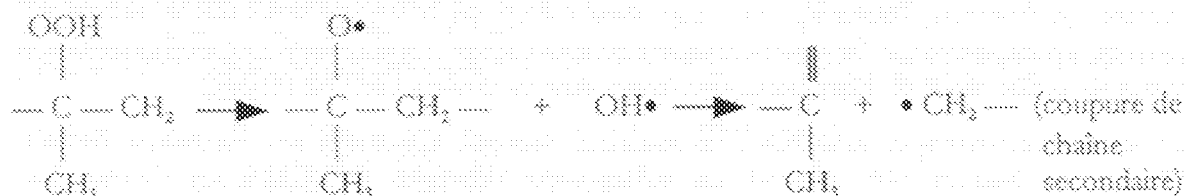
Au cours du vieillissement, nous suivrons la consommation de stabilisant à travers la densité optique déterminée pour les longueurs d'onde de 284 et 274 nm. De même que pour les mesures par IR, une estimation de la concentration de la fonction phénol peut être obtenue en utilisant la loi de Beer Lambert avec un coefficient d'extinction molaire proche de  $3400 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Cependant comme en spectroscopie IR classique, les mesures effectuées n'ont qu'une signification globale.

## 3.2. Echelle macromoléculaire

### 3.2.1. Introduction

Ici nous nous intéresserons aux variations de la distribution des masses moléculaires induites par l'oxydation. Du fait que le PP n'est pas soluble à température ambiante, les méthodes expérimentales quelles qu'elles soient (viscosimétrie, chromatographie d'exclusion stérique ou rhéométrie) impliquent nécessairement un séjour du polymère plus ou moins long à température élevée. Il va donc falloir éviter la présence de  $\text{O}_2$  pour ne pas oxyder une nouvelle fois le polymère. Bien qu'on puisse incorporer au polymère des doses relativement importantes d'anti-oxygène, ce dernier est-il capable d'empêcher les thermolyses secondaires, par exemple d'hydroperoxydes ?



Nous pouvons donc imaginer les cas suivants :

- i) Le processus de transformation des alkoxydes en alcool par le stabilisant phénolique est très efficace. Dans ce cas, les données des mesures de masses molaires sont correctes.
- ii) Ce processus n'est pas efficace, ce qui veut dire que le nombre  $s_c$  de coupures de chaînes enregistrées est surestimé :

$$s_c = s_r + s_t$$

où  $s_r$  : nombre réel de coupures résultant du vieillissement

$s_t$  : nombres de coupures résultant de thermolyses secondaires pendant la mesure

Pour l'instant, tout ce que nous pouvons dire est que  $s_c$  est probablement connu par excès, mais nous n'avons pas d'idée de l'erreur commise.

### 3.2.2. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Les masses moléculaires ont été déterminées au Groupement de Recherche de Lacq sur une chromatographe WATERS GPC-V utilisant une interface KEITHLEY 99. Les échantillons prélevés sont mis en solution (1 g/l) dans du trichlorobenzène à 145°C pendant 5 heures sous un courant d'azote. Afin d'éviter une oxydation supplémentaire, le trichlorobenzène est stabilisé avec 2 g/l d'un antioxygène phénolique, le 2, 6-di-tert-butyl-4-méthylphénol (BHT). Après filtrage pendant 45 minutes, 0,2 ml de cette solution sont injectés, l'analyse durant environ 40 minutes.

Le chromatographe est équipé d'un détecteur réfractométrique et viscométrique et d'une colonne PL gel mixed B de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre et de 60 cm de long, dont la phase stationnaire est du polystyrène-divinylbenzène. Une calibration spécifique au polypropylène est utilisée. On supposera ici qu'une faible oxydation du polypropylène n'aura pas d'influence significative sur la validité de la calibration.

### 3.2.3. Rhéométrie à l'état fondu

Cette technique vient en complément des mesures effectuées par GPC. Elle permet, à une constante près, de déterminer les masses molaires en poids ( $M_w$ ). On sait en effet que la viscosité newtonienne est directement reliée à  $M_w$  via la loi d'échelle :

$$\eta_0 = KM_w^\alpha \quad \text{Eq. II-1}$$

Où  $\eta_0$  est la viscosité au plateau newtonien (Pa.s)

K une constante dépendant uniquement de la température

$M_w$  la masse molaire en poids (g/mol)

$\alpha$  une constante égale à 3,4 pour  $M_w > M_c$ , bien que celle-ci puisse être légèrement supérieure (de l'ordre de 3,7) pour des polypropylènes présentant une large distribution des masses molaires [6]

Le rhéomètre est de type ARES et de marque Rheometrics. Les mesures de couple s'effectuent par l'intermédiaire d'un capteur 2STDK. Des plateaux de 25 mm de diamètre ont été utilisés et la distance entre plateaux a été choisie à 0,5 mm. Après balayage en déformation, la déformation maximale a été fixée à 10% pour maximiser les valeurs de couple lors les essais dynamiques.

Toutes les mesures de viscosité ont été réalisées à 210°C sous azote pour des vitesses de sollicitation variant de 0,1 rad/s à 512 rad/s, la limite inférieure étant déterminée par la limite de détection du capteur de couple. Sachant que notre polypropylène présentait un indice de polymolécularité important (de l'ordre de 6), l'existence du plateau newtonien n'est décelable que pour les plus faibles fréquences de sollicitation. C'est pourquoi les valeurs de  $\eta_0$  ont été déterminées à partir de l'extrapolation du modèle de Carreau de la forme suivante :

$$\eta^* = \eta_0 \left( 1 + (C_1 \omega)^2 \right)^{\frac{C_2-1}{2}} \quad \text{Eq. II-2}$$

Le paramètre K a été calculé pour le polypropylène stabilisé pour la température de 210°C, nous le considérerons constant et égal à  $1,072 \cdot 10^{-18}$  pour toutes les autres mesures réalisées à partir des polypropylènes oxydés.

Pour éviter les thermolyses secondaires à 210°C malgré une atmosphère sous azote, les films sont préalablement exposés dans une atmosphère chargée en  $\text{SO}_2$  afin de décomposer les hydroperoxydes présents dans le polymère [7].

Le fait que la CES et la rhéométrie donnent des résultats en bon accord bien que la procédure d'évitement des thermolyses secondaires soit nettement différente, semble indiquer que les résultats obtenus sont valables et peu affectés par les processus de dégradation pendant l'analyse.

### 3.3. Echelle microscopique

#### 3.3.1. Microscopie optique

Les observations ont été effectuées sur un microscope de marque Olympus (grossissement maximal de \*500) et couplé à une table motorisée à mouvements croisés. Un polarisateur a été employé pour mettre en évidence la structure spécifique des sphérolites et permettre ainsi la détermination de leur diamètre.

#### 3.3.2. Microscopie électronique à balayage

Les observations ont été réalisées en utilisant un microscope électronique à balayage de marque JEOL JSM 61000 avec une tension de 5 kV. Les films ont été déposés sur du scotch carbone et leur surface a été métallisée à l'or.

### 3.4. Comportement mécanique

#### 3.4.1. Appareil

Les essais mécaniques en température ont été réalisés sur une machine de traction de marque INSTRON modèle 4502 équipé d'une enceinte thermique, de mors mécaniques de 25 mm de large et d'une cellule d'effort 1 kN (5% d'erreur sur la valeur lue).

Les essais mécaniques à température ambiante ont été réalisés sur une machine de traction de marque INSTRON modèle 4301 équipé d'une cellule d'effort 1 kN (5% d'erreur sur la valeur lue) et de mors pneumatiques de 50 mm de large.

### 3.4.2. Géométrie d'éprouvette

Pour les essais de traction uniaxiale, les éprouvettes étaient de forme haltère avec une longueur utile de 25 mm et une largeur de 4 mm. Ces éprouvettes sont obtenues par poinçonnage (poinçon MTS H3 et presse manuelle). On notera que la qualité de découpe des éprouvettes est, pour notre étude, cruciale car elle détermine la valeur de la déformation à la rupture (plus particulièrement lors de la transition ductile-fragile).

Pour les essais EWF, nous invitons le lecteur à se référer au chapitre III pour la spécification de la géométrie des éprouvettes employées. L'entaillage est réalisé par cutter (lame neuve), le contrôle de la géométrie est réalisé grâce au microscope optique couplé à une table motorisée à mouvements croisés.

### 3.4.3. Conditions d'essai

On détaille ici les conditions des essais mécaniques qui ont permis de suivre la fragilisation du PP prélevé pour différentes durées d'exposition.

Pour les essais de traction uniaxiale, la vitesse de déplacement de la traverse a été choisie à 50 mm/min (vitesse de déformation nominale de  $33 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). Pour les essais EWF, la vitesse de déplacement de la traverse était de 5 mm/min. La température d'essai, quand elle n'est pas précisée, était égale 23°C.

## 4. SIMULATION NUMERIQUE

Les équations différentielles permettant de simuler l'évolution des produits d'oxydation au cours du temps sont non linéaires. Les solutions analytiques sans hypothèse simplificatrice n'existent pas. Nous avons donc utilisé pour les résoudre une méthode numérique au moyen du logiciel MATLAB.

On rappelle l'équation de base sur laquelle le modèle réaction-diffusion est fondé :

$$\frac{\partial [O_2]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2} - k_1 [P\bullet][O_2] + k_2 [PO_2\bullet]^2 \quad \text{Eq. II-3}$$

où  $x$  est la coordonnée spatiale suivant l'épaisseur

$[O_2]$  est la concentration d'oxygène à la coordonnée  $x$  et à l'instant  $t$

$D$  coefficient de diffusion (milieu isotrope)

$[P\bullet](x,t)$  et  $[PO_2\bullet](x,t)$  sont les concentrations des radicaux alkyles et peroxydes

L'équation II-3 est convertie en un système différentiel classique par la méthode des différences finies en discrétisant l'espace et en négligeant les termes d'ordre  $(\Delta x)^2$ ,  $j=1$  et  $j=N$  correspondant aux deux surfaces du film [8]. Le système s'écrit alors :

$$j=L, \dots, N \quad \frac{d[POOH]}{dt} = -2k_3 [POOH]^2 + k_4 [PO_2\bullet] [PH]$$

$$\frac{d[P\bullet]}{dt} = k_1 [POOH]^2 - k_2 [O_2][P\bullet] + k_3 [PO_2\bullet][PH] - 2k_4 [P\bullet]^2 - k_5 [P\bullet][PO_2\bullet]$$

$$\frac{d[PO_2\bullet]}{dt} = k_2 [O_2][P\bullet] - k_3 [PO_2\bullet][PH] - k_4 [P\bullet][PO_2\bullet] - 2k_4 [PO_2\bullet]^2 - k_5 [POOH][PO_2\bullet]$$

$$j=2, \dots, N-1 \quad \frac{d[O_{2j}]}{dt} = D \frac{[O_{2j+1}] - 2[O_{2j}] + [O_{2j-1}]}{(\Delta x)^2} - k_2 [O_{2j}][P\bullet] + k_3 [PO_2\bullet]$$

avec les conditions initiales suivantes :

pour  $t=0, j=1, \dots, N$  on a  $[POOH]_j = [POOH]_0, [O_2]_j = C_2$  et  $[P\bullet]_j = [PO_2\bullet]_j = 0$

et les conditions aux limites

pour  $t>0, j=1, N$  on a  $[O_{2j}] = C_2$

Les calculs ont été réalisés sur la version 6 de MATLAB avec l'aide d'ODE23s et ODE23tb, des solveurs d'équations différentielles rigides utilisant des méthodes numériques d'intégration. Ce sont des solveurs à pas temporels variables. Les deux algorithmes sont basés sur des méthodes de types Runge-Kutta, le second se caractérisant par sa formulation implicite avec comme première étapes une méthode des trapèzes et comme seconde étapes une formule de différenciation arrière d'ordre 2. On a vérifié que, pour chaque résolution, les résultats ne dépendent pas du type de solveur utilisé. La solution ne dépend plus du pas spatial choisi pour la discrétisation pour  $N > 20$ .

## 5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- <sup>1</sup> Zahradnickova A., Sedlar J., Dastych D., *Polym. Deg. Stab.*, **32**, 155-176 (1991).
- <sup>2</sup> Achimsky L., Audouin L., Verdu J., *Polym. Deg. Stab.*, **57**, 231-240 (1997).
- <sup>3</sup> Nakanishi K., Solomon P.H., *Infrared Absorption Spectroscopy second edition*, Ed. Holden-Day, INC Oakland (1977).
- <sup>4</sup> Achimsky L., *Etude critique de la thermo-oxylation du polypropylène*, Thèse Paris VI (1996).
- <sup>5</sup> Blakey I., George G.A., *Polym. Deg. Stab.*, **70**, 269-275 (2000).
- <sup>6</sup> Carrot C., Reveno P., Guillet J., *Journal of Applied Polymer Science*, **61**, 1887-1897 (1996).
- <sup>7</sup> Richters P., *Macromolecules*, **3**, n°2, 262-265 (1970).
- <sup>8</sup> Rincon-Rubio L.M., Fayoile B., Audouin L., Verdu J., *Polym. Deg. Stab.*, *en cours de publication* (2001).

## Chapitre III

1. Introduction .....	70
2. Caractérisation physico-chimique .....	70
2.1. Masses molaires .....	70
2.2. Transitions .....	71
2.3. Morphologie cristalline .....	72
2.4. Influence du temps de recuit à 130°C .....	74
3. Comportement mécanique sous traction uniaxiale .....	75
3.1. Etapes de la déformation macroscopique .....	75
3.2. Influence de la température de sollicitation .....	78
3.3. Limites .....	79
4. Résistance à la fissuration .....	81
4.1. Méthode du Travail Essentiel de Rupture (EWF) .....	81
4.1.1. Théorie .....	81
4.1.2. Relation avec les courbes J- $\Delta a$ .....	83
4.1.3. Interprétation physique des paramètres EWF .....	84
4.2. Application aux films de 100 $\mu\text{m}$ .....	84
4.2.1. Courbe charge-déplacement .....	84
4.2.2. Domaines de validité .....	86
4.2.3. Variation de la géométrie .....	87
4.3. Sens physiques des paramètres EWF .....	88
4.3.1. Influence de l'orientation sur les paramètres EWF .....	88
4.3.2. Influence du temps de recuit à 130°C .....	89
4.3.3. Influence de la température et de la masse molaire .....	90
4.3.4. Discussion .....	92
5. Conclusion .....	93
6. Références bibliographiques .....	94



## Chapitre III

### Caractérisation initiale

#### 1. INTRODUCTION

On caractérise dans ce chapitre les films de polypropylène 3400MA1 et 3050MN1 n'ayant subi aucune oxydation. Cette caractérisation se focalisera en particulier sur le 3050 MN1 dont on étudiera ultérieurement son comportement vis à vis de l'oxydation.

Outre une caractérisation physico-chimique, nous nous attarderons sur le comportement mécanique des deux polypropylènes sachant que l'un diffère essentiellement de l'autre par la masse molaire. Le comportement mécanique sera tout d'abord étudié par traction uniaxiale. Les limites de cette méthode seront alors précisées. Ces limites nous conduiront à choisir une approche mécanique de la rupture pour étudier d'une manière plus rigoureuse le comportement à la rupture.

La mécanique de la rupture adaptée aux films de PP nécessite des approches particulières : nous avons choisi la méthode récente du travail essentiel de rupture (« EWF method ») qui propose une détermination expérimentale de la résistance à la fissuration dans le cas de la plasticité étendue (Annexe I). Cependant le sens physique des paramètres obtenus par cette méthode relativement récente ne fait pas l'objet d'un consensus de la part de la communauté scientifique traitant de ce type de problème. A travers une étude spécifique de l'influence de la température sur les paramètres EWF à partir de nos deux polymères d'étude, nous tenterons d'apporter quelques éléments de discussion concernant ce débat.

#### 2. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE

Ce paragraphe présente les caractérisations initiales des deux homopolymères de référence 3050MN1 et 3400MA1. Ces résultats nous permettront de discuter de l'influence de la structure du polypropylène sur les propriétés mécaniques.

##### 2.1. Masses molaires

Le tableau III-1 présente les masses molaires moyennes en poids et en nombre pour les deux polypropylène déterminées par chromatographie à exclusion stérique (CES) et rhéométrie.

	$M_w$ (kg/mol)	$M_n$ (kg/mol)	Indice de Polymolécularité
3050 MN1	270	55	6
3400 MA1	150		

Tableau III- 1: Masses molaires en poids ( $M_w$ ) et en nombre ( $M_n$ ) et indice de polymolécularité.



## 2.2. Transitions

A partir d'une analyse thermique par analyse enthalpique différentielle (AED) (Netzsch DSC 210), nous avons déterminé les températures de fusion ( $T_f$ ) et de cristallisation ( $T_c$ ) ainsi que les enthalpies de fusion ( $H_f$ ) et de cristallisation ( $H_c$ ) de chacun des polypropylènes.

Les conditions expérimentales étaient :

- une montée en température de  $-20^\circ\text{C}$  à  $190^\circ\text{C}$ , à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  sous azote.
- une descente en température de  $190^\circ\text{C}$  à  $25^\circ\text{C}$ , à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  sous azote.

	$T_f$	$T_c$	$H_f$	$X_c$ (%)	$H_c$
3050 MN1	$167^\circ\text{C}$	$113,3^\circ\text{C}$	$90,2 \text{ J/g}$	43%	$95 \text{ J/g}$
3400 MA1	$168^\circ\text{C}$	$127^\circ\text{C}$	$85 \text{ J/g}$	40%	$90 \text{ J/g}$

Tableau III- 2: Caractéristiques thermiques par AED. Le taux de cristallinité  $X_c$  est calculé à partir de l'enthalpie de fusion du PP 100% cristallin ( $209 \text{ J/g}$ ) [1].

Les mesures obtenues en AED ne permettent pas de conclure sur une différence de cristallinité significative entre les deux polypropylènes.

L'analyse du comportement visco-élastique aux petites déformations, caractérisé par DMA (Netzsch) en traction, donne accès à des grandeurs telles que la température de transition vitreuse  $T_g$  et la température de transition  $T_{sc}$ . Les variations de  $E'$  et de  $\tan \delta$  en fonction de la température pour une fréquence de 1 Hz sont reportées à la figure III-1 :

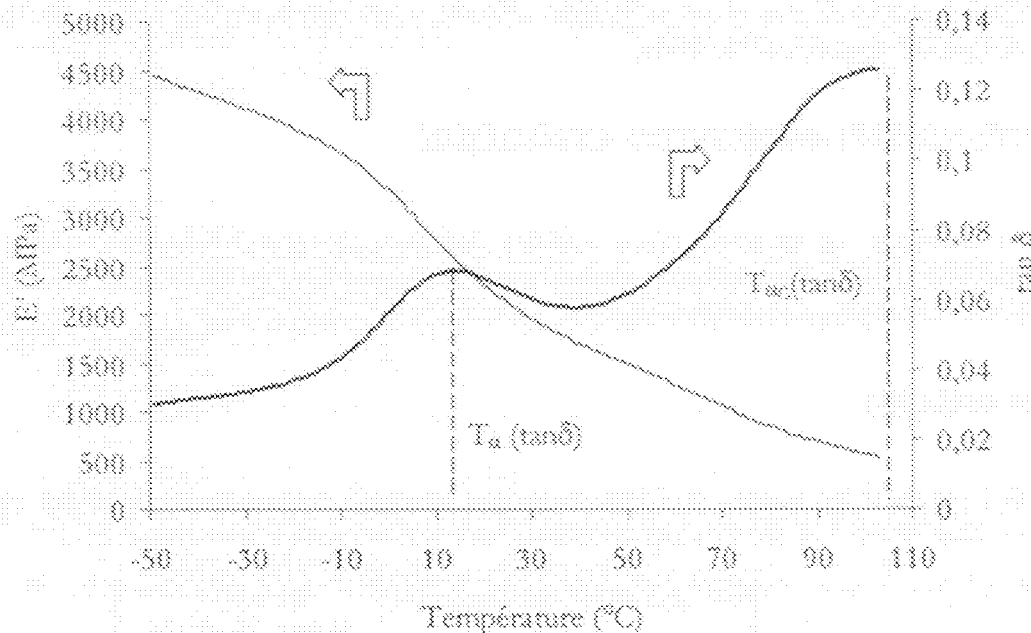


Figure III- 1: Spectre viscoélastique du 3050MN1 (1Hz) :  $E'$  (—) et  $\tan \delta$  (—).

Sur la figure III-1 sont indiquées les méthodes de détermination des différentes transitions :  $T_g$  associée à la température de transition vitreuse et  $T_{sc}$  associée à la température de transition secondaire température le plus souvent attribuée à la mobilité de la phase cristalline [2].

L'ordre de grandeur de chacune des températures est reporté dans le tableau III-3 :

	$T_{\alpha}$ (°C) (tan $\delta$ )	$T_{\text{acc}}$ (°C)
3050MN1	$14 \pm 2$	$\sim 110$
3400MA1	$14 \pm 1$	$\sim 100$

Tableau III- 3: Températures de transition à partir des mesures DMA à 1 Hz.

Ces résultats ne montrent pas d'influence significative de la masse molaire sur les transitions  $T_{\alpha}$  et  $T_{\text{acc}}$ . En effet cette dernière transition serait liée à la taille des cristallites et en particulier à leur épaisseur  $l_c$  qu'on fait indépendante de la masse molaire. On notera que le processus lié à  $T_{\text{acc}}$  débute dès 60°C, la distribution des transitions serait la conséquence de la distribution des épaisseurs  $l_c$  [2].

### 2.3. Morphologie cristalline

On s'intéresse ici plus spécifiquement à la morphologie cristalline du 3050MN1.

#### • Taux de cristallinité :

Le taux de cristallinité ( $X_c$ ) a été évalué par trois méthodes : par AED (voir tableau III-2), par l'analyse d'un spectre infra-rouge et par mesure de densité.

Par infra-rouge, le taux de cristallinité peut être déterminé à partir de deux pics spécifiques (997 et 972  $\text{cm}^{-1}$ ) et un pic de référence (917  $\text{cm}^{-1}$ ) [3] :

$$X_c (\%) = \left[ 109 \left( \frac{A_{997} - A_{917}}{A_{917} - A_{972}} \right) - 31,4 \right] \cdot 100$$

avec  $A$  représentant la densité optique de la bande

Le taux de cristallinité obtenu est alors de **66,5%**.

Par densité, la connaissance théorique de la densité de la phase amorphe (0,854) et de la phase cristalline (0,946) nous permet d'évaluer le taux de cristallinité [1]. La densité du PP (0,91) a été obtenue par la méthode de flottation dans un mélange d'heptane ( $d=0,685$ ) et de tétrachlorure de carbone ( $d=1,594$ ) à 19°C.

$$X_c (\%) = (d_{\text{crist}} - d) / (d_c - d) \cdot (d / d_{\text{amorphe}}) \cdot 100$$

avec  $d_a$  correspondant à la densité de la phase amorphe et égale à 0,854

$d_c$  correspondant à la densité de la phase cristalline et égale à 0,946

Le taux de cristallinité est déterminé alors à **65,4%**.

Les valeurs obtenues par les deux méthodes sont très proches. Cette proximité est explicable par le fait que la méthode IR a été étalonnée à partir de mesures de densité. On remarquera enfin le taux de cristallinité obtenu par AED ( $X_c \sim 43\%$ ) est classiquement inférieur à ceux obtenus par ces deux dernières méthodes.

- Nature de la phase cristalline

Les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X (WAXS) ne mettent pas en évidence de phase  $\beta$  (Angle de Bragg  $2\theta = 18,7^\circ$ ) [4]. Seuls les plans diffractants correspondant à la phase monoclinique  $\alpha$  sont nettement visibles. Ce résultat n'a rien de surprenant sachant que la phase  $\beta$  n'apparaît que pour des taux de cisaillement importants (ou sous forte pression) ou par l'ajout de nucléant spécifique.

- Epaisseur des cristallites

Il est connu que la détermination de l'épaisseur des lamelles cristalline peut s'effectuer par mesure des masses molaires après attaque chimique [5]. On propose ici d'utiliser l'oxydation comme mode d'attaque chimique. En effet nous avons vu que l'oxydation a pour conséquence de couper les chaînes dans la phase amorphe. Les masses molaires d'un polypropylène fortement oxydé doivent donc être le reflet de la structure cristalline.

La figure III-2 présente la distribution des masses molaires déterminées par CES du polypropylène 3050MN1 oxydés à  $130^\circ\text{C}$  pendant 3000 heures (Voir le chapitre V pour plus de précisions). A titre de comparaison, on a aussi inclus dans la figure III-2 la distribution du polypropylène non oxydé.

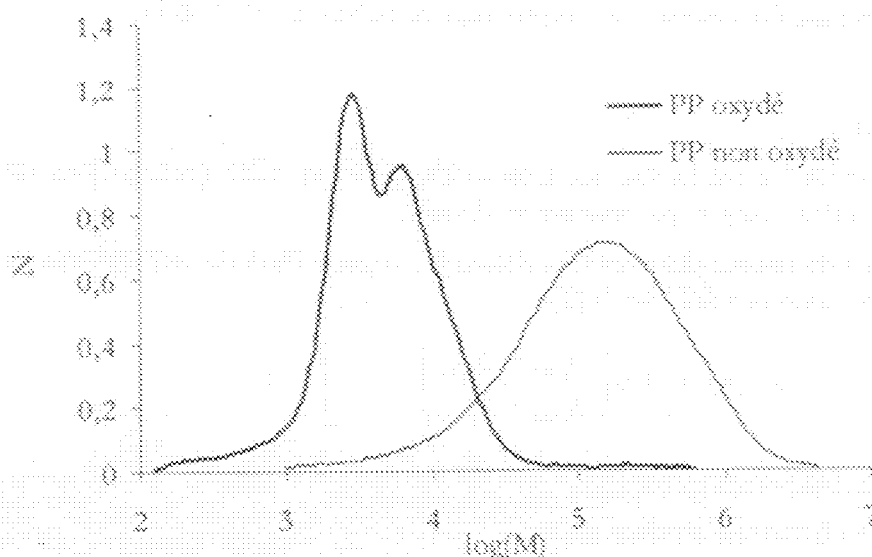


Figure III- 2: Distribution des masses molaires du polypropylène oxydé et du polypropylène non oxydé (3050 MN1).

La distribution des masses molaires met en évidence deux pics correspondant à des masses molaires de 1500 g/mol et 3000 g/mol. Il est remarquable que nous obtenions des résultats similaires à ceux obtenus par attaque chimique par Ballard et al. [5].

Si l'on admet que le pic de plus basse masse molaire (1500 g/mol  $\approx$  35 motifs monomères) correspond à la longueur de chaîne incluse dans la lamelle, selon l'axe  $c$ , que l'on connaît par ailleurs la géométrie de la maille cristalline de la phase  $\alpha$  ( $a = 6,65 \text{ \AA}$ ,  $b = 20,96 \text{ \AA}$   $c = 6,5 \text{ \AA}$  et  $\beta = 90,8^\circ$  [6]) et que la géométrie de la chaîne dans la maille est constituée d'hélices ternaires, i.e. trois unités monomères, alors on voit que la masse molaire résiduelle de 1500 g/mol doit correspondre à environ 12 mailles cristallines, ce qui donne une épaisseur de lamelle de 8 nm environ, valeur est tout à fait cohérente avec les résultats obtenus en diffusion centrale des rayons X (SAXS) par Ballard [5].

Quelle est la signification du deuxième pic à 3000 g/mol ? En remarquant que cette valeur est le double de la valeur du premier pic, plusieurs hypothèses sont possibles :

- i) Une fraction non négligeable de retours adjacents (ou replis de chaînes) n'a pas été coupée. La persistance de ce pic secondaire au cours de l'oxydation ou d'une attaque chimique apparaît cependant en contradiction avec le fait que le repli de chaîne soit un site préférentiel pour l'oxydation.
- ii) Il existe deux populations de lamelles présentant des épaisseurs différentes. On peut attribuer par exemple ces deux populations aux lamelles dans la direction radiale et aux lamelles dans la direction tangentielle des sphérolites. Cependant des études en TEM n'ont pas mis en évidence cette différence d'épaisseur entre les lamelles radiales et tangentielles [7].
- iii) Une fraction des chaînes participe à une structure spécifique composée par deux lamelles accolées [5].

Bien qu'il soit difficile de trancher entre ces trois propositions différentes, on perçoit ici les potentialités de l'utilisation du phénomène de coupures de chaînes induites par l'oxydation dans l'étude de la structure des polymères semi-cristallins.

#### 2.4. Influence du temps de recuit à 130°C

Pour l'étude de l'oxydation du polypropylène, des essais accélérés c'est-à-dire l'utilisation de températures d'exposition supérieures à la température ambiante sont nécessaires. La température maximale d'exposition sera pour nous de 130°C. Pendant l'exposition à cette température, il est connu que le polypropylène (ayant été refroidi rapidement) subit un recuit.

Les conséquences d'un recuit résultent de deux processus : Une augmentation de l'épaisseur des lamelles cristallines si  $T > T_m$  et/ou l'apparition d'une nouvelle population de cristaux.

Dans notre cas, un recuit à 130°C pendant 364 h du 3050MN1 conduit à une meilleure définition des pics obtenus en diffraction RX et à l'apparition d'un endotherme de fusion sur les thermogramme obtenus en AED. La figure III- 3 illustre cette modification en fonction du temps d'exposition.

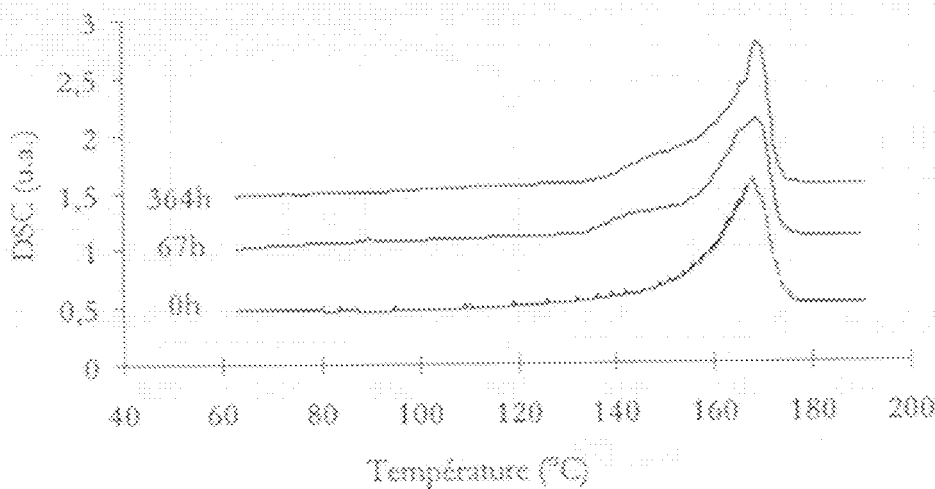


Figure III- 3: Influence d'un recuit à 130°C sur les spectres obtenus en AED.

La modification de la morphologie cristalline induite par un recuit à 130°C indiquerait une augmentation de la perfection cristalline (transformation smectique  $\gamma$  vers monoclinique  $\alpha$ ) et/ou l'apparition d'une nouvelle population de cristallites dans l'espace interlamellaire [8]. Il est aussi connu qu'un pic endotherme à une température identique à la température de recuit doit apparaître [2,9]. Cependant l'augmentation du temps de recuit à la température considérée doit décaler le pic endotherme vers de plus hautes températures.

Il apparaît donc que pour les températures étudiées, le PP est « morphologiquement vivant » : sa structure tend à s'ordonner sans que, cependant, la teneur de cristallinité n'augmente de façon importante. Il nous appartient de voir si ces modifications morphologiques liées à un recuit sont susceptibles ou non d'influencer le processus de vieillissement.

### 3. COMPORTEMENT MECANIQUE SOUS TRACTION UNIAXIALE

L'évaluation des conséquences de l'oxydation sur les propriétés mécaniques est habituellement basée sur le comportement sous traction uniaxiale. C'est pourquoi nous détaillerons les propriétés en traction uniaxiale de nos deux polypropylènes et les limites liées à leur mode de détermination.

Bien que la traction uniaxiale donne uniquement accès à l'élongation  $\lambda$ , nous discuterons, par abus de langage, des capacités d'étrépage en termes de taux de déformation  $\epsilon$ (%).

#### 3.1. Etapes de la déformation macroscopique

Le polypropylène 3050MN1 présente un comportement ductile à température ambiante. La ductilité du premier se traduit par une déformation à la rupture de plus de 800% (Figure III-4). On définit à cette occasion la déformation nominale  $\epsilon_n$  correspondant au fait que la striction a totalement envahi la longueur utile.

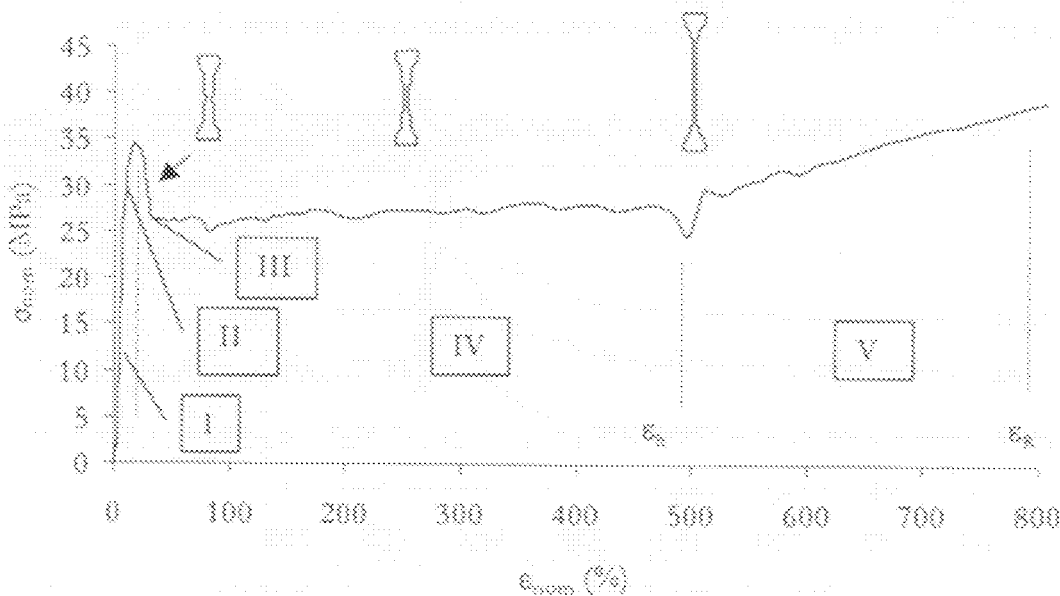


Figure III- 4: Paramètres et domaines déterminés à partir de la courbe contrainte-déformation en valeur nominale ( $v = 50$  mm/min).

A partir de la figure III- 4, 5 domaines peuvent être identifiés :

**Domaine I :** Pour une déformation comprise entre 0% et 8% (zone I sur la figure III-4) correspondant à la partie quasi linéaire de la courbe, la phase amorphe est mise sous tension, ce qui explique le caractère réversible du comportement à ce stade de déformation [10].

**Domaine II :** Pour une déformation comprise entre 8 et 13% (zone II sur la figure III- 4), les mécanismes de plasticité d'origine cristalline sont activés. Macroscopiquement, des bandes de cisaillement orientées à 45° par rapport à l'axe de sollicitation principale apparaissent. Elles prennent naissance à partir de défauts de bord le long de la partie utile de l'éprouvette de traction. En effet quelle que soit la méthode de découpe, de tels défauts existent toujours et induisent donc une concentration de contrainte permettant d'activer les bandes de cisaillement. Ces bandes de cisaillement localisent les glissements cristallins. La diminution de l'intensité des bandes de cisaillement avec la température (au-dessus de 60°C plus particulièrement) indique que le processus de cisaillement s'effectue de manière plus homogène. Ce phénomène peut être interprété ainsi : au-dessus de 60°C, le passage de la transition  $\alpha$ , correspondant à l'activation des mouvements moléculaires de la phase cristalline du iPP facilite les glissements cristallins [11] : la plasticité devient plus diffuse et donc l'intensité des bandes de cisaillement décroît.

**Domaine III :** Pour une déformation comprise entre 13 et 16 %, la plasticité envahit toute la section de l'éprouvette conduisant à l'apparition de la striction. Cette striction ou diminution de section provoque alors la décroissance de la charge induite par le déplacement imposé. L'apparition de la striction est donc directement liée au maximum de la charge enregistrée par la cellule d'effort : c'est ce maximum qui nous permet de définir arbitrairement la contrainte au seuil d'écoulement  $\sigma_y$ . Cette plasticité volumique implique nécessairement des glissements de type coopératif. Sachant que la plasticité s'est développée localement, une augmentation de la déformation conduit à une réorganisation de la structure par rotation des lamelles et cisaillement inter ou intralamellaire. Dans le cas du PE basse densité, la succession au cours de la déformation d'un processus de glissement isolé suivi de glissements collectifs peut être liée au phénomène de double scud [12]. Dans le cas de notre iPP, il est probable que ces deux processus soient très rapprochés l'un de l'autre pour deux raisons : d'une part le polymère est fortement cristallin et d'autre part la présence des lamelles tangentielles limite la propagation des glissements et diminue donc le taux de déformation nécessaire pour propager la plasticité [13].

**Domaine IV :** Pour une déformation supérieure à 16%, la polymère présente une structure fibrillée orientée dans la direction de la sollicitation. On notera cependant que cette zone correspond expérimentalement parlant à la propagation de la striction le long de la zone calibrée. La transition entre la structure lamellaire initiale et la structure fibrillée est souvent interprétée par le modèle de Peterlin [14]. Il introduit le concept de microfibrilles qui sont constituées de lamelles fragmentées formant des blocs cristallins alignés suivant la contrainte principale et reliés par des moléculaires liens (« tie molecules »). La déformation avant rupture s'effectuerait par glissements longitudinaux des microfibrilles. Ce modèle a été largement adopté pour expliquer la striction macroscopique (auparavant attribuée à une fusion locale du polymère). Malgré sa popularité, de nombreuses critiques lui ont été faites : la plus importante est que l'épaisseur des blocs constituant les microfibrilles diffère sensiblement de l'épaisseur des cristallites initiales (il n'y a pas d'effet de mémoire des cristallites initiales), l'épaisseur de ces blocs étant dépendante essentiellement de la température de déformation. Ce qui a conduit certains auteurs à faire appel à un processus d'amorphisation par déplèments des chaînes constituant les cristallites puis à un processus de recristallisation induite par l'orientation [15].



**Domaine V:** Les grandes déformations se caractérisent par une cristallisation induite par l'orientation maximale des macromolécules dans la direction de l'étirage ce qui explique la valeur très élevée des contraintes obtenues avant rupture. D'une façon générale, on peut affirmer que si les déformations à partir du seuil sont gouvernées par la phase cristalline alors les grandes déformations sont associées aux propriétés de la région amorphe [16]. En effet, c'est le comportement caoutchoutique de la phase amorphe qui piloterait les capacités d'étirage du réseau : le taux d'étirage augmente fortement avec la diminution de la masse molaire ( $M_w$  étant toujours supérieure à 100 kg/mol) pour une structure cristalline identique [16]. Ces derniers auteurs proposent que ce phénomène est lié à la diminution de la densité d'enchevêtrement sachant que  $\lambda_{max} \propto \nu_e^{-1/2}$ ,  $\lambda_{max}$  étant le taux d'étirage et  $\nu_e$  la densité d'enchevêtrement croissant avec la masse molaire (eq. I-16). En considérant le polyéthylène uniquement comme un réseau de chaînes enchevêtrées, des modèles ont été proposés notamment par Termonia et Smith, pour rendre compte du comportement sous traction uniaxiale [17,18,19].

Les mécanismes de rupture de la structure hyperorientée reste cependant flous. On a longtemps privilégié un mécanisme mécano-chimique tel que celui proposé par Zurkov [20], impliquant la formation de « submicrodéfauts » par propagation radicalaire à partir d'une coupure d'origine mécano-chimique (figure III-5).

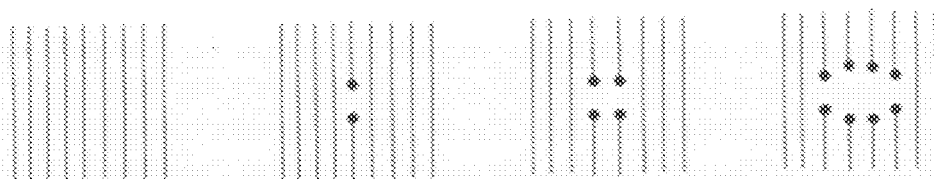
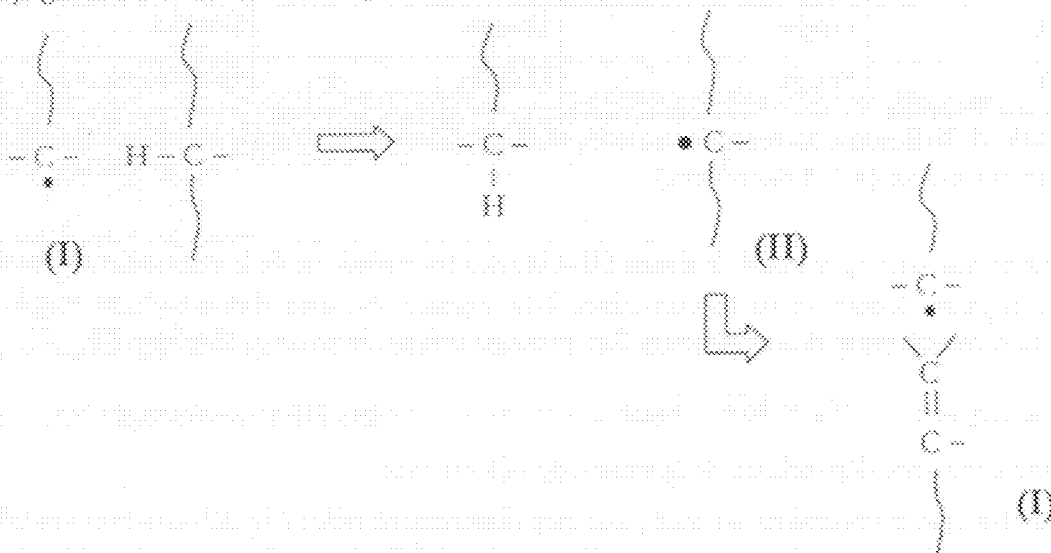


Figure III-5 : Schématisation de la formation d'un « submicrodéfaut » selon Zurkov [20].

La propagation résulterait de l'attaque des chaînes voisines par les radicaux primaires :



Le mécanisme le plus probable ferait intervenir un macroradical latéral (II) résultant de l'arrachement d'hydrogène par le radical primaire (I). Le macroradical (II) se stabiliserait ensuite



par coupure  $\beta$  en régénérant un radical (I), ce qui permettrait au processus de se propager. Notons que ce mécanisme serait mieux adapté au PP, pour lequel la coupure  $\beta$  est facile, qu'au PE pour lequel, par contre, on s'attend plutôt à un couplage par réticulation. Cette interprétation ne satisfait pourtant pas certains résultats expérimentaux obtenus à partir de fibres de PE très haute masse molaire [21] : l'énergie d'activation du processus (108 kJ/mol) correspondrait seulement au tiers de celle du processus de coupure de chaîne.

Notons que dans cette théorie, la rupture intervient lorsqu'il y a coalescence des « submicrodéfauts ». On pourrait dire qu'ici le défaut défectif est « intrinsèque » c'est-à-dire inhérent au mécanisme de déformation. Cependant, nous pouvons facilement imaginer un mécanisme de rupture faisant appel à des défauts extrinsèques (défauts de bord liés à la fabrication des éprouvettes). Le comportement pourrait être décrit par les étapes suivantes : pendant l'étréage, la ténacité, liée justement à la capacité résiduelle d'étréage des chaînes, diminue. La taille du défaut critique d'amorçage de fissure augmente donc avec l'étréage. La rupture macroscopique intervient lorsque cette taille de défaut critique devient égale à celle d'un défaut de bord préexistant. Comme la taille de ce dernier obéit à une statistique, la rupture présente une certaine dispersion (dans notre cas  $\epsilon_b = 870 \pm 50\%$ ).

### 3.2. Influence de la température de sollicitation

Le tableau III-4 résume qualitativement le comportement à la rupture des deux polypropylènes en fonction de la température. La première frontière correspondant à une température de  $0^\circ\text{C}$  peut être attribuée à la température de transition  $T_g$  alors que la deuxième frontière serait associée à  $T_{ac}$  (plus précisément au début de l'activation de celle-ci). Le résultat important sera pour nous que le 3400MAI (dont  $M_w \sim 150$  kg/mol) présente un comportement fragile en dessous de  $60^\circ\text{C}$ .

	$T(^{\circ}\text{C}) < 0^{\circ}\text{C}$	$0^{\circ}\text{C} < T(^{\circ}\text{C}) < 60^{\circ}\text{C}$	$T(^{\circ}\text{C}) > 60^{\circ}\text{C}$
3050 MNI	Fragile	Ductile	Ductile
3400 MAI	Fragile	Fragile	Ductile

Tableau III- 4: Influence la température de sollicitation sur le comportement à la rupture en traction uniaxiale ( $v = 5$  mm/min).

D'un point de vue plus quantitatif, la figure III-6 illustre les variations de la contrainte au seuil,  $\sigma_y$ , lors d'une rupture ductile et de la contrainte à la rupture,  $\sigma_b$ , lors d'une rupture fragile, en fonction de la température de sollicitation. Ces résultats suivent la relation classique [2].

$$\sigma_y \propto k(T - T_{ac}) \quad \text{Eq. III-1}$$

où  $k$  est une constante dépendante de la vitesse de déformation.

Il est alors clair que la contrainte au seuil peut être directement reliée à la déformation cristalline. A partir de la relation III-1,  $T_{ac}$  doit être de l'ordre de  $110^\circ\text{C}$ , c'est à dire une valeur identique à celle déterminée en viscoélasticimétrie. On peut en conclure qu'une fréquence de sollicitation de 1 Hz pour la DMA est équivalente à une vitesse de sollicitation de 5 mm/min (quasi-statique).

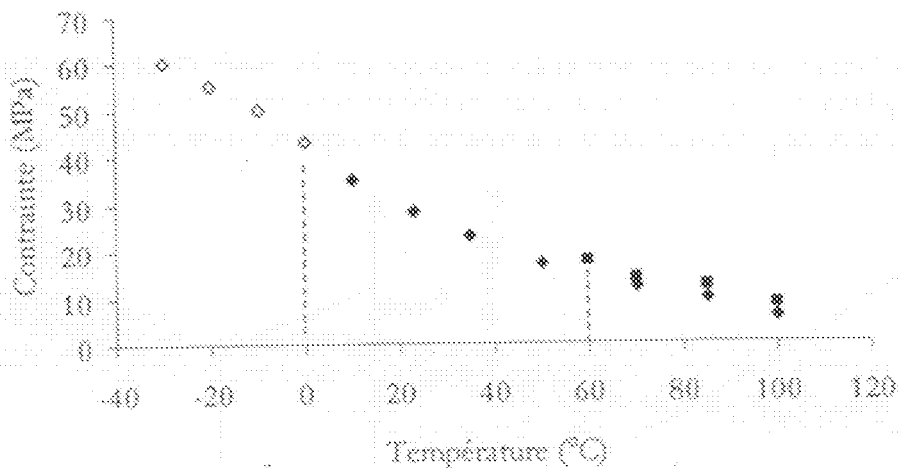


Figure III- 6 : Influence de la température de sollicitation sur la contrainte au seuil ( $\sigma_s$ ) pour le 3050MN1 (♦) et le 3400MA1 (■) et sur la contrainte à la rupture (fragile) pour le 3050MN1 (◇). Les lignes en pointillés indiquent les températures de transition ductile-fragile.

On notera que le 3400MA1 ne présente pas un comportement ductile à des températures inférieures à 60°C ce qui peut être attribué au fait que les mécanismes de déformation d'origine cristalline ne peuvent être activés à cause d'une connexion interlamellaire insuffisante. Sachant que des différences de morphologie cristalline entre nos deux polymères n'ont pu être mises en évidence, il apparaît logique de conclure que ce comportement fragile du 3400MA1 est essentiellement dû à sa relative faible masse molaire. On peut cependant objecter qu'une très faible variation de la morphologie cristalline peut être la cause principale de cette fragilisation en particulier une diminution de l'épaisseur de la phase amorphe,  $l_a$ , en se souvenant par exemple que  $l_a \propto M^{1/2}$ . Comment alors étudier l'influence de la masse molaire sur le comportement mécanique pour une morphologie cristalline constante? Nous verrons que l'oxydation du polymère peut constituer une réponse cette question.

### 3.3. Limites

Suivre le comportement mécanique au cours de l'oxydation suppose que les paramètres déterminés par la méthode choisie conservent un sens physique tout au long du processus de fragilisation. Nous avons vu que le paramètre mécanique permettant de suivre ce processus est la déformation à la rupture (plus précisément l'élongation maximale).

Deux types de critique peuvent apparaître dans la détermination de la déformation à la rupture en valeur nominale:

1) L'apparition de la striction après le seuil à l'écoulement (Domaine III à la figure III-4). La déformation est localisée dans la striction alors que la déformation nominale moyenne cette valeur sur toute la longueur utile de l'éprouvette : l'hétérogénéité de la déformation due à l'apparition d'une striction ne permet pas d'accéder directement à la déformation locale. Sachant que la striction modifie localement la section de l'éprouvette, il est évident que les valeurs de contrainte nominale (et donc de contrainte nominale à la rupture) doivent être utilisées avec précaution. Ce problème peut être en partie résolu par des mesures à l'aide de micro-grilles [22,23]. Une méthode par extensométrie vidéo donnant accès à la contrainte vraie par correction en temps réel de la section en maintenant la vitesse de déformation constante a été proposée par G'Sell et al. [24].

Pour illustrer les limites des valeurs nominales obtenues par les essais classiques, imaginons un processus de fragilisation diminuant linéairement la déformation vraie à la rupture (figure III-7a) et les conséquences de ce processus sur la déformation à la rupture nominale (figure III-7b).

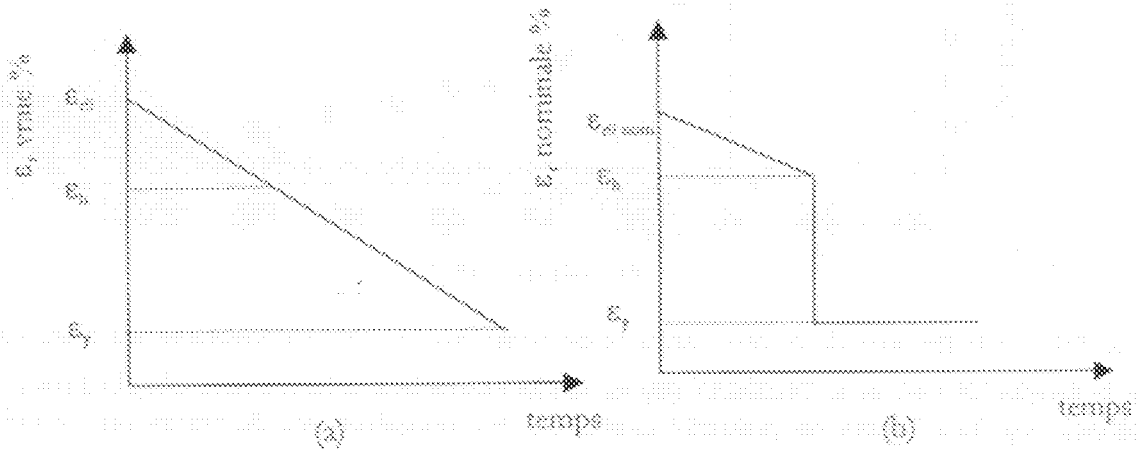


Figure III- 7 : (a) hypothèse : diminution progressive de la déformation à la rupture en valeur vraie, (b) évolution de la déformation à la rupture en valeur nominale.

L'hypothèse (a) doit se traduire nécessairement par une variation de  $\epsilon_{x_{nom}}$  discontinue, conséquence de l'hétérogénéité de la déformation. En effet, pour une déformation nominale légèrement supérieure à  $\epsilon_y$  (16% dans notre cas), la déformation vraie (ou locale) doit être proche de  $\epsilon_y$ . On en déduira qu'une valeur de  $\epsilon_{x_{nom}}$  comprise entre  $\epsilon_y$  et  $\epsilon_x$  et déterminée lors d'un suivi de fragilisation n'a pas de sens du point de vue « propriété matériau ». Une détermination expérimentale d'une telle valeur ne sera que la conséquence d'une statistique de défaut de bord. On voit ici qu'un critère de fragilisation défini par  $\epsilon_{x_{nom}}/2$  utilisé par de nombreux auteurs [25] nous apparaît comme totalement arbitraire. Pour illustrer la localisation de la déformation lors de l'essai de traction, nous avons mesuré la déformation entre deux points espacés d'une distance de 1 cm et en provoquant la striction entre ces points. Cette mesure locale, parallèlement à la mesure de la déformation nominale, a été réalisée par vidéo-traction (logiciel Appolor développé à partir des travaux de G'Sell et al. [24]). La figure III-8 représente la variation de la déformation nominale en fonction de la déformation locale.

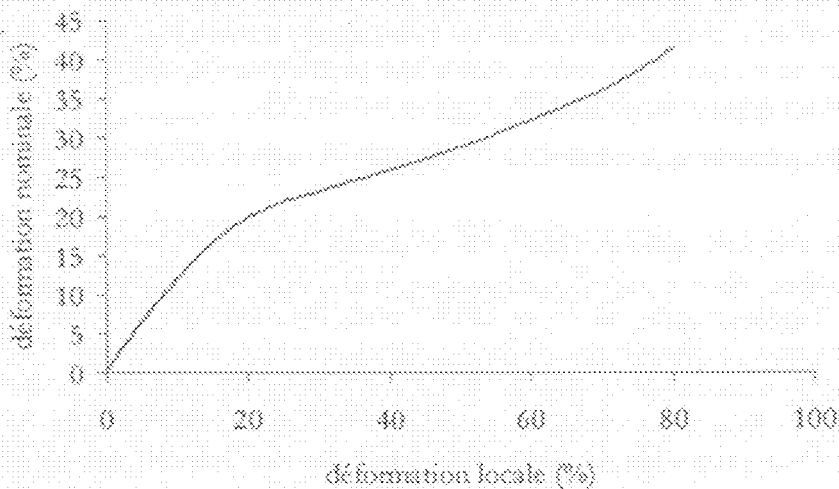


Figure III- 8 : Variation de la déformation nominale en fonction de la déformation locale ( $v = 5 \text{ mm/min}$ ).

Suivant la figure ci-dessus, il est clair que les deux types de déformation sont équivalents pour des valeurs inférieures à 16% correspondant au fait que la striction n'est pas nettement apparue. Au-dessus de cette valeur, la déformation locale augmente beaucoup plus rapidement que la déformation nominale. On peut cependant remarquer que cette déformation locale n'est en fait que la moyenne des déformations situées entre les deux points servant pour la vidéo-traction : en réalité l'écart entre la déformation nominale et la déformation vraie vue par le matériau au sein de la striction doit être encore plus important.

2) La deuxième critique consiste à penser que la rupture de l'éprouvette en traction est nécessairement amorcée par un défaut de bord. Bien que nous nous soyons efforcés de soigner la qualité de la découpe, la valeur de la déformation à la rupture est déterminée par celle-ci. Pour notre part, nous retiendrons que l'essai de traction uniaxiale est plutôt une mesure du taux d'étréage macroscopique : la rupture du polymère fortement orienté, présentant donc un comportement fragile, est amorcée par un défaut de bord. Les valeurs de déformation à la rupture ne sont donc que des indicateurs grossiers des capacités que le polymère a de se plastifier. La prise en compte de ces deux critiques nous a conduit à adopter une approche basée sur la mécanique de la rupture. Il s'agit alors d'introduire un défaut et de mesurer la résistance du polymère à la propagation de ce défaut.

## 4. RESISTANCE A LA FISSURATION

La mécanique linéaire de la rupture (MLR) ne prenant pas en compte l'énergie dissipée durant la plastification étendue du matériau au niveau du ligament, différents auteurs ont adopté une approche énergétique basée sur une idée de Broberg [26].

Pour un matériau présentant un comportement fortement ductile, le travail total de rupture n'est pas un paramètre intrinsèque au matériau. On détaille en annexe 1 les raisons pour lesquelles les paramètres classiques comme  $K_{IC}$  et  $G_{IC}$  sont exclus. Selon Broberg, le domaine plastique (ou non élastique) peut être divisé en deux domaines : un domaine proche de la pointe de fissure et un domaine éloigné de celle-ci où se produit la plasticité étendue. Cette approche globale et énergétique a le mérite de découpler le travail nécessaire pour que la fissure avance et le travail nécessaire à la plastification du matériau. En effet la plasticité se développant autour de la singularité n'est pas directement reliée au processus de rupture et est dépendante de la géométrie de la structure et du mode de chargement.

### 4.1. Méthode du Travail Essentiel de Rupture (EWF)

#### 4.1.1. Théorie

Historiquement, Cotterell et Reddel [27] ont proposé le concept de travail essentiel de rupture pour caractériser la rupture ductile en contrainte plane de plaques de métal. Cette approche a été ensuite adoptée pour les polymères fortement ductiles [28,29].

Le travail total de rupture ( $W_t$ ) est considéré comme la somme de deux termes attribués respectivement au travail nécessaire pour faire avancer la fissure ( $w_f$ ) et au travail nécessaire pour la création de la zone plastique autour de la fissure. On a alors:

$$W_t = W_e + W_p \tag{Eq III-2}$$

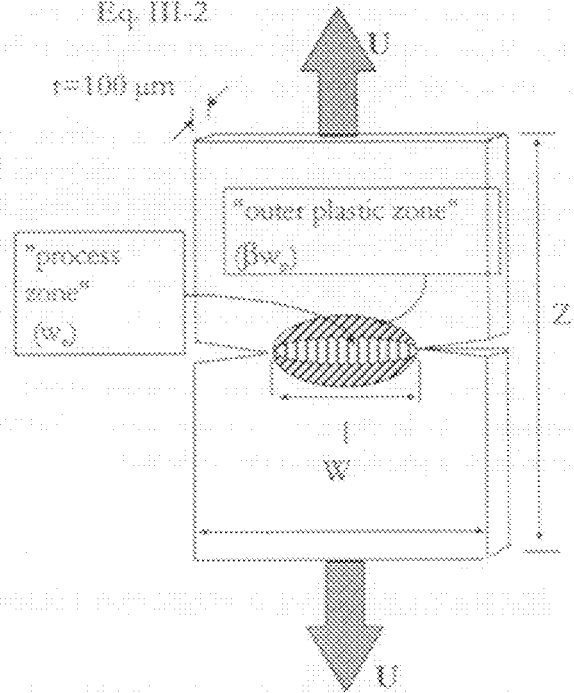


Figure III- 9: Schématisation de la plasticité pour une éprouvette de géométrie DENT.

Schématiquement, on distingue deux domaines : le premier domaine (appelé « process zone ») est caractéristique du processus de rupture en pointe de fissure alors que le deuxième représente la zone plastifiée envahissant la structure (appelé « outer plastic zone ») (figure III-9).

Selon Mai et Cotterel [28], pour une épaisseur donnée, le travail total ( $W_t$ ) est fonction de la longueur du ligament. Expérimentalement,  $W_t$  est déterminé à partir du travail total de rupture correspondant à l'aire sous la courbe charge ( $P$ ) – déplacement ( $U$ ) (eq. III-3). Rapportée à la section initiale ( $l$  longueur du ligament et  $t$  l'épaisseur du ligament) une relation linéaire peut être trouvée entre ce travail spécifique et la longueur du ligament  $l$  (eq. III-4). Le travail essentiel de rupture ( $w_e$ ) correspond au travail spécifique extrapolé pour une longueur de ligament nulle et le travail non essentiel ( $\beta w_e$ ) correspond au travail plastique autour de la fissure,  $\beta$  étant un facteur lié à la taille de la zone plastique (figure III- 10).

$$W_t = \int PdU = w_e l + \beta w_e l^2 \tag{Eq III-3}$$

$$\text{d'où } w_t = W_t/l = w_e + \beta w_e l \tag{Eq III-4}$$

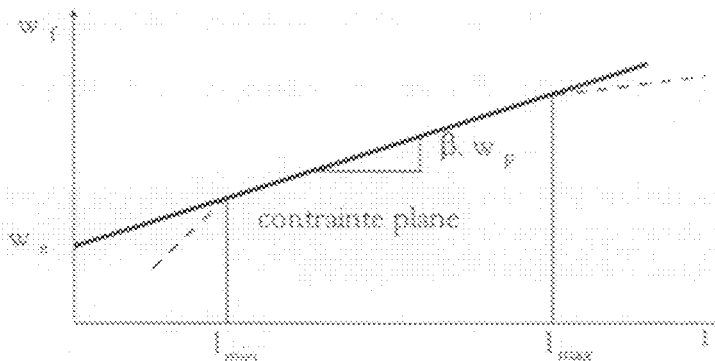


Figure III- 10: Variation linéaire de  $w_t$  en fonction du ligament en contrainte plane.

Le domaine linéaire où la méthode EWF est applicable est lié au fait que l'état de contrainte est plan. Pour une géométrie d'éprouvette donnée, il faut donc définir la plage de longueur des ligaments pour que la relation linéaire (eq. III-4) soit vérifiée.

#### 4.1.2. Relation avec les courbes J- $\Delta a$

L'identification, d'un point de vue expérimental, du travail essentiel de rupture ( $w_r$ ) en terme de  $J_c$  a été proposée par Paton et al. [30],  $J_c$  étant déterminé par extrapolation de  $J_k$  (J- $\Delta a$ ) pour une fissure nulle (voir l'Annexe 1 pour une introduction aux courbes J- $\Delta a$ ) :

$$J_k = J_c + \frac{dJ}{da} \Delta a \quad \text{Eq. III-5}$$

En première approximation,  $w_r$  peut être théoriquement associé à une énergie de création de surface alors que  $w_p$  peut être associé à une énergie de plastification (dans le volume). Cependant on peut penser que le travail essentiel de rupture comporte une composante liée à la plastification de la zone très proche de la pointe de la fissure. Théoriquement, Wu et Mai [31] proposent que le travail essentiel de rupture en mode I puisse être défini comme :

$$w_r = d \int_0^{\bar{\epsilon}} \bar{\sigma} d\bar{\epsilon} + \int_{\bar{\epsilon}_0}^{\bar{\epsilon}} \sigma(\Delta_1) d\Delta_1, \quad \text{Eq. III-6}$$

avec  $d$  la largeur de la « process zone » multipliée par l'épaisseur de l'éprouvette,  $(\bar{\sigma}, \bar{\epsilon})$  les contraintes et les déformations en valeurs vraies,  $\bar{\epsilon}_0$  et  $\bar{\epsilon}$  les valeurs vraies et nominales de la déformation au seuil d'écoulement,  $\sigma$  et  $\Delta_1$  la contrainte et l'ouverture de fissure dans la « process zone » (Figure III-11). Le premier terme de l'équation III-6 correspond au travail plastique et le second terme au travail de rupture dans la zone plastifiée.

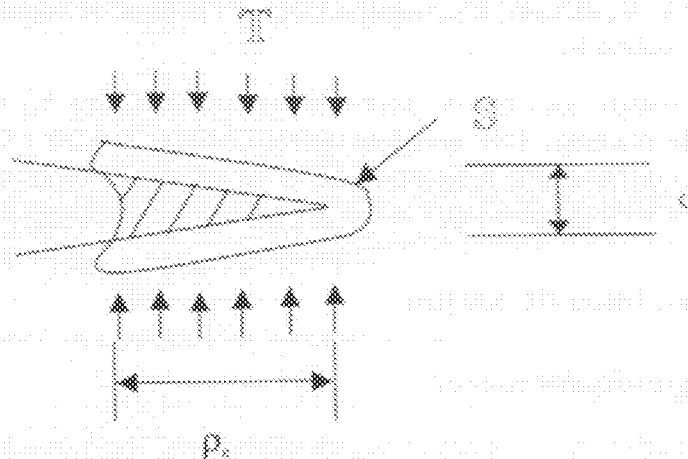


Figure III- 11: Schématisation de l'intégrale de contour et des paramètres de l'équation III- 6,  $p$ , correspondant à la longueur de la « process zone ».

Paton et al proposent alors [30]:

$$w_r = J_c + \frac{1}{2} \frac{dJ}{da} = w_p + \beta w_p \quad \text{Eq. III-7}$$

Ces équations montrent donc que dans le cas d'une propagation stable une relation linéaire entre  $w_r$  et  $J$  doit s'établir. Une extension de la méthode EWF pour un état de déformation plan (DP) a

été présentées par Saleemi [32], il trouve une bonne concordance entre le travail essentiel de rupture et  $J_{IC}$ . Si la relation entre  $J_{IC}$  et  $w_p$  a été confirmée, la relation directe entre  $dJ/dA$  et  $\beta w_p$  est sans doute à prendre avec précaution [33].

Pour conclure, l'avantage de la méthode EWF est que le paramètre géométrique n'est pas l'avancement de la fissure (courbes  $J-\Delta a$ ) mais la longueur du ligament initial et l'énergie totale de rupture. De plus les paramètres EWF, indépendants de la longueur du ligament par construction, sont accessibles expérimentalement de façon reproductible.

### 4.1.3. Interprétation physique des paramètres EWF

Le succès de la méthode EWF depuis le début des années 90 s'explique par sa relative simplicité expérimentale et théorique bien que le sens physique des deux paramètres ne soit pas parfaitement clair.

Le fait de disposer de deux paramètres complique en effet l'analyse en particulier le statut réel de  $w_p$  et de  $\beta w_p$  : sont-ils des paramètres strictement intrinsèques au polymère ou sont-ils des simples descripteurs semi-quantitatifs ? Actuellement deux écoles existent :

- La première considère que le paramètre fondamental est  $w_p$ .
- La deuxième école représentée par Vu-Khanh [34] considère plutôt que le paramètre intéressant est le terme  $\beta w_p$  qu'il nomme module de déchirement  $T_c$ . Selon cet auteur, l'énergie de rupture  $G_c$  peut se décomposer en deux termes :

$$G_c = G_1 + T_c A \quad \text{Eq. III-8}$$

avec  $A$  l'aire de rupture ( $A = \Gamma t$ ).

L'expression correspondante à l'équation III-8 est en fait identique à l'équation III-4 avec  $G_1 = w_p$  et  $T_c = 2\beta w_p/t$ . D'après Vu-Khanh,  $G_1$  correspondant à l'énergie de rupture à l'amorçage ne serait pas une grandeur utilisable.

Un consensus semble malgré tout exister pour affirmer que  $\beta w_p$  (ou  $T_c$ ) est une mesure des capacités dissipatives du matériau. Une question reste cependant ouverte : Comment évolue ce terme en fonction des conditions de sollicitations ? Nous tenterons d'apporter des éléments de réponse au paragraphe 4.3. Auparavant appliquons la méthode EWF à nos films de 100  $\mu\text{m}$ .

## 4.2. Application aux films de 100 $\mu\text{m}$

### 4.2.1. Courbe charge-déplacement

Les éprouvettes servant pour la caractérisation de la résistance à la fissuration sont de forme rectangulaire, 40 mm de large (cette largeur est déterminée par les mors pneumatiques à notre disposition) et 90 mm de longueur (la distance entre mors étant de 45 mm). Les entailles latérales sont situées perpendiculairement à l'axe de la machine de traction. Cette dernière condition est sans doute la plus déterminante et en même temps la plus difficile à réaliser.

Une des conditions de l'application du concept EWF est que le ligament doit être entièrement plastifié ( $2R_p > l_{\text{ligament}}$ ) et que cette zone plastifiée ne doit pas atteindre les frontières délimitant l'éprouvette selon le protocole ESIS [35]. Ces conditions sont largement vérifiées dans le cas de nos films (Figure III-12).

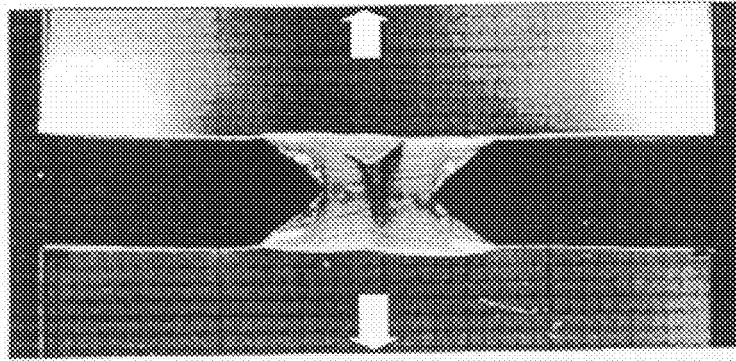


Figure III- 12 : Eprouvette DENT en déplacement imposé lors de la fissuration. Les flèche indiquent la direction de sollicitation.

Les entailles sont préparées à l'aide d'une lame de rasoir guidée en transparence par du papier millimétré, la longueur du ligament variant de 5 à 20 mm. Cette longueur, que l'on peut qualifier d'active, est contrôlée après essai par un microscope (via une caméra CCD) couplé à une table motorisée à mouvements croisés. Les différentes longueurs du ligament nous permettent d'accéder à la variation linéaire du travail spécifique de rupture (pour un état de contrainte plan).

Les éprouvettes entaillées subissent un déplacement imposé avec une vitesse constante de traverse de 5 mm/min. Le travail dissipé lors de l'essai est déterminé par intégration de la courbe charge-déplacement.

La figure III- 13 présente les courbes charge-déplacement pour des éprouvettes DENT ayant une longueur de ligament allant de 6 à 18 mm. La partie I correspond à la plastification totale du ligament et la partie II est caractéristique de la propagation stable de la fissure conduisant à la rupture complète de l'éprouvette.

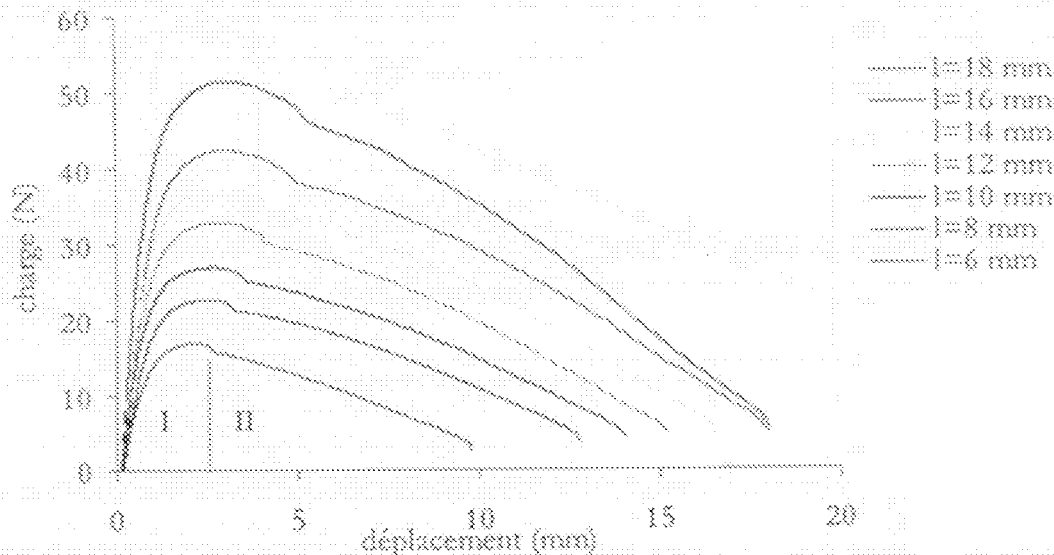


Figure III- 13 : Courbes charge-déplacement pour différentes longueurs de ligaments pour une géométrie DENT et vitesse de déplacement de 5 mm/min.

On remarquera que la charge maximum ne coïncide pas avec le début de propagation de la fissure et que cette dernière ne se propage donc que dans une zone où le polymère est fortement étiré. Dans le cas d'une éprouvette DENT, la charge maximum est atteinte lorsque les deux zones plastiques amorcées par les deux entailles se rejoignent. On définit à cette occasion la contrainte maximale ( $\sigma_m$ ) à partir de cette charge divisée par la section initiale ( $S_0$ ). L'essai n'est valable (au



sens où le travail dissipé pour la fissuration de l'éprouvette est indépendant de la longueur de ligament) que si ces deux zones plastiques s'interconnectent suivant l'axe horizontal défini par les deux entailles initiales et donc perpendiculairement à l'axe de sollicitation.

Enfin, le fait que la charge diminue linéairement au cours du déplacement indique que la fissure se propage avec une vitesse constante. A partir de la figure III-12, cette dernière est estimée à 6 mm/min sachant que la vitesse de déplacement est de 5 mm/min. Cependant, pour le ligament de 18 mm, une légère accélération de la propagation de fissure est décelable aux forts déplacements, c'est à dire lorsque l'éprouvette est sur le point d'être entièrement fissurée. C'est pourquoi nous nous limiterons à des longueurs de ligament de 18 mm pour conserver la linéarité et donc pouvoir déterminer les paramètres EWF avec une bonne précision.

#### 4.2.2. Domaine de validité

La limite inférieure de longueur de ligament est habituellement prise à partir de la transition contrainte plane/déformation plane (CP/DP) [35]. Cependant dans le cas des épaisseurs très faibles (100  $\mu\text{m}$ ), l'état de contrainte est toujours plan pour de très faibles longueurs de ligament. Pour  $l = 3$  mm par exemple, nous avons vu par observation au MEB que le faciès de rupture présente un profil circulaire caractéristique d'un état de contrainte plan. Cette non linéarité est confirmée par Levita et al. pour des ligaments compris entre 0 et 5 mm [36,37]. Ce dernier auteur propose alors que le travail spécifique de rupture ( $w_f$ ) peut être décrit par une fonction  $w_f = Al^n$  avec  $l$  la longueur de ligament,  $A$  et  $n$  des constantes ajustables. Nous prendrons pour notre part des ligaments supérieurs à 5 mm pour vérifier la linéarité.

On présente à la figure III- 14 la variation du travail spécifique de rupture ( $w_f$ ) et de la contrainte maximale ( $\sigma_m$ ) en fonction de longueur du ligament (PP 3050MNI).

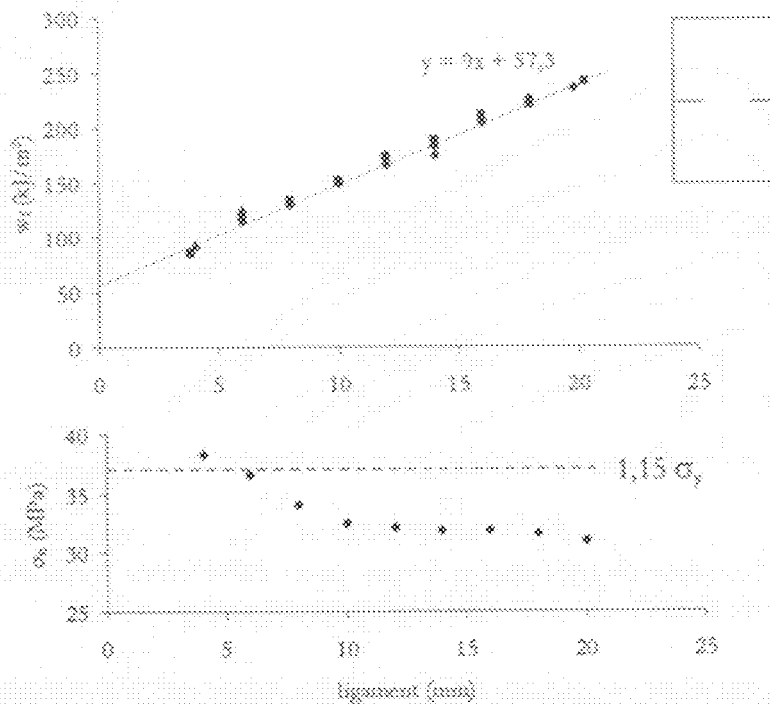


Figure III- 14: Variation du travail spécifique de rupture ( $w_f$ ) et de la contrainte maximale ( $\sigma_m$ ) en fonction de la longueur du ligament pour le PP 3050MNI pour une géométrie DENT,  $v = 5$  mm/min à température ambiante.

La longueur minimale de ligament doit respecter la condition  $\sigma_n < 1,15\sigma_c$  [35], cette condition est respectée dans notre cas pour une longueur supérieure à 6 mm. Pour la longueur maximale de ligament, les conditions sont un ligament totalement plastifié (ce qui est dans notre cas toujours vrai) et un ligament inférieur à la largeur de l'éprouvette divisée par trois (i.e.  $l < 40/3$ ) [35]. Cette dernière condition est totalement empirique : la linéarité est en effet observable pour des ligaments allant jusqu'à 18 mm. Dans notre cas, la longueur maximale du ligament est limitée par des considérations concernant la vitesse de propagation de fissure comme nous l'avons signalé au paragraphe précédent. En conclusion, nous utiliserons pour la suite de l'étude une gamme de longueur de ligament s'étendant de 6 mm à 18 mm.

### 4.2.3. Variation de la géométrie

$w_c$  et  $\beta w_c$  sont par construction des paramètres indépendants de la longueur du ligament. Cependant ces paramètres sont obtenus pour une épaisseur et une géométrie donnée. Dans la littérature, les géométries des éprouvettes utilisées peuvent être de 3 types normalisés : les DENT, les DCNT et les DSEN (Figure III- 15). Le protocole ESIS préconise l'utilisation de la géométrie DENT [35]. Les paramètres EWF sont présentés comme caractéristiques du matériau, il convient donc de vérifier l'influence de la géométrie sur ceux-ci. Outre les géométries classiques (DENT, DCNT et DSEN), une géométrie plus exotique a été testée (Specific) (Figure III- 15).

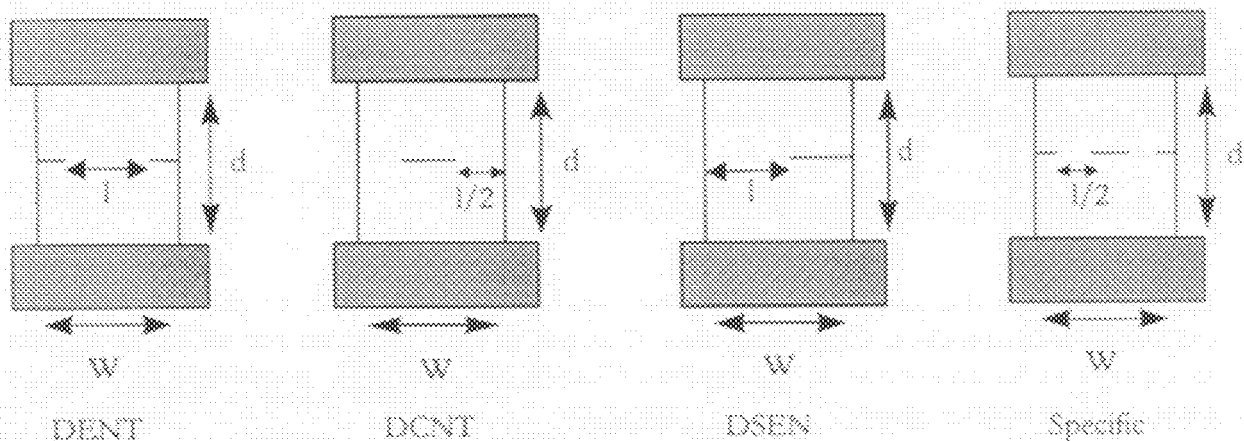


Figure III- 15 : Types de géométrie d'éprouvette testés.

On constate pour toutes les géométries une relation linéaire entre le travail spécifique de rupture et la longueur de ligament. Cette linéarité nous permet d'appliquer le formalisme EWF et donc d'extrapoler une valeur du travail essentiel de rupture. Les résultats sont récapitulés dans le tableau III- 5.

La première remarque est que la géométrie DSEN donne une valeur de  $w_c$  très importante, ceci est sans doute explicable par le fait que la géométrie n'est pas symétrique et donc ne génère pas un état de déformation uniforme dans le ligament plastifié.

Les trois autres géométries permettent d'extrapoler une valeur du travail essentiel de rupture proche de  $55 \text{ kJ/m}^2$ . Cette valeur est de l'ordre de grandeur des valeurs obtenues par Haschemi [38] pour des films de  $125 \mu\text{m}$  en PET, PEN, PI et PEEK (Géométrie DENT).

Geometrie	$w_p$ (kJ.m <sup>-3</sup> )	$\beta w_p$ (MJ.m <sup>-3</sup> )
DENT	56 ± 3	9 ± 0,7
DCNT	52 ± 4	10 ± 1,2
DSEN	151 ± 5	9,5 ± 1,3
Specific	51 ± 6	5 ± 2

Tableau III- 5: Récapitulatif de la variation des paramètres EWF avec une géométrie donnée ( $v = 5$  mm/min).

Cependant, dans le cas d'une géométrie DCNT, la zone plastique se répare jusqu'au bord de l'éprouvette et n'est donc pas théoriquement valable. La géométrie DENT apparaît donc comme la plus judicieuse pour la détermination des paramètres EWF. Par ailleurs la géométrie que nous avons nommée Specific donne des valeurs correctes mais augmente la dispersion sur l'obtention de  $w_p$ , et divise par 2 le terme  $\beta w_p$ , à cause du confinement de la plasticité (attribuable à la diminution du terme  $\beta$  correspondant au facteur géométrique de zone plastifiée). Enfin, il est remarquable que la multiplication des entailles n'entraîne pas de diminution de  $w_p$ .

En conclusion, on peut dire qu'une géométrie symétrique présentant un même état de concentration de contrainte initiale donnera des paramètres EWF équivalents. Augmenter le nombre de points de concentration de contrainte initiale reviendra à diminuer le terme  $\beta w_p$ , et donc à confiner la plasticité se développant au niveau du ligament. Pour la suite nous n'utiliserons que la géométrie DENT conformément à la norme ESIS [35].

### 4.3. Sens physiques des paramètres EWF

Le sens physique des paramètres EWF n'est cependant pas très clair, en particulier pour les polymères semi-cristallins. Il convient donc d'essayer de faire varier un par un les paramètres structuraux et les conditions de sollicitation. C'est ce que nous nous proposons de faire aux paragraphes suivants.

#### 4.3.1. Influence de l'orientation sur les paramètres EWF

Dans ce paragraphe, on regarde brièvement l'influence d'une présumée orientation inhérite par la mise en œuvre en utilisant la méthode EWF. On compare au tableau III-6 les paramètres EWF et en traction uniaxiale suivant la direction de l'extrusion.

Orientation	$\sigma_c$ (Mpa)*	$\epsilon_c$ (%)*	$w_p$ (kJ.m <sup>-3</sup> )	$\beta w_p$ (MJ.m <sup>-3</sup> )
DENT	30 ± 0,66	895 ± 76	56 ± 2	9 ± 1
DENT perpendiculaire	29,9 ± 0,43	861 ± 64	70 ± 3	6,5 ± 1

Tableau III- 6: Résistance à la fissuration selon l'orientation suivant la direction d'extrusion  $v = 25$  mm/min. (\* déterminée à partir d'essai de traction uniaxiale avec une vitesse de déplacement de traverse de 25 mm/min).

Il est remarquable que les paramètres en traction uniaxiale ( $\sigma_r$  et  $\epsilon_r$ ) ne permettent pas de détecter une orientation induite par la mise en œuvre alors que les paramètres EWF mettent en évidence une différence notable selon qu'on est parallèle ou perpendiculaire à la direction d'extrusion. Ce résultat confirme que les propriétés de résistance à la fissuration déterminées par la méthode EWF sont très sensibles aux variations structurales.

### 4.3.2. Influence du temps de recuit à 130°C

Au paragraphe 2.4, il est apparu qu'un recuit à 130°C modifiait la morphologie cristalline. Quelle est alors la conséquence de ces modifications sur les propriétés mécaniques ? Pour l'établir, nous avons déterminé l'évolution des propriétés déterminées par traction uniaxiale ( $\sigma_r$  et  $\epsilon_r$  en particulier) et par la méthode EWF. Les expériences ont été réalisées sur le 3050MN1, la stabilisation nous assurant qu'aucune oxydation ne s'est produite pendant une durée d'exposition à 130°C inférieure à 400 h (voir chapitre V).

Les évolutions de  $\alpha_r$  et  $\epsilon_r$  sont reportées à la figure III-16 et celles de  $w_r$  et  $\beta w_r$  à la figure III-17.

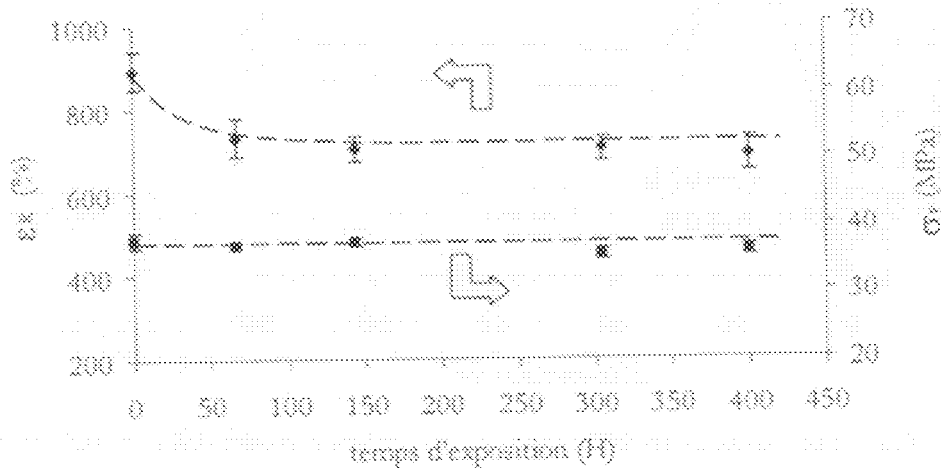


Figure III- 16 : Evolution de la contrainte au seuil et de la déformation à la rupture en fonction du temps d'exposition à 130°C.

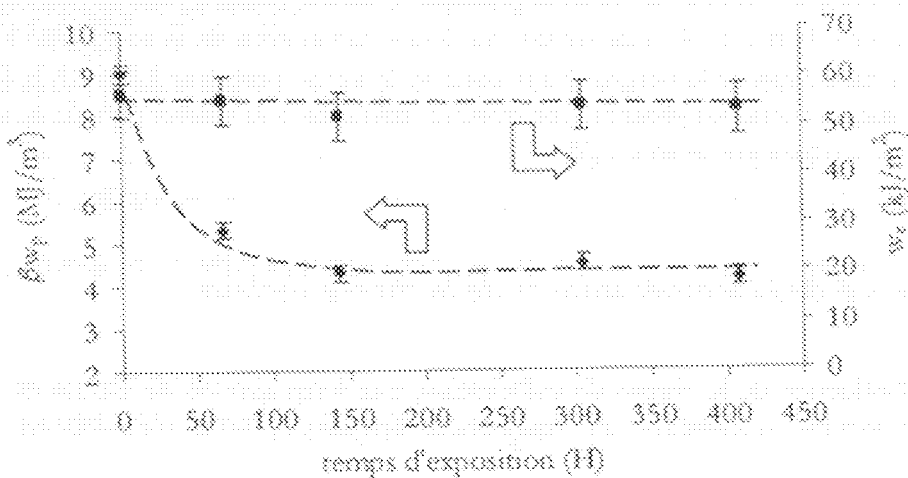


Figure III- 17 : Evolution de  $w_r$  et  $\beta w_r$  en fonction du temps d'exposition à 130°C.

Dans le cas de la traction uniaxiale, le seul paramètre modifié par le recuit est la déformation à la rupture. Avec la méthode EWF, seul  $\beta w_p$  évolue d'une façon significative (il est divisé par deux) dans les 100 premières heures d'exposition. Des auteurs ont montré qu'un recuit à 117 °C d'un polyéthylène basse densité ne diminue que le paramètre  $\beta w_p$  [39]. Cependant, dans une étude portant sur l'influence du recuit de films de PP et des conséquences sur les paramètres EWF, Ferrer-Balas et al. obtiennent un résultat inverse [40] :  $\beta w_p$  augmente avec un recuit (à 120°C ou à 140°C), ce dernier résultat pouvant être attribué au fait que le PP avant recuit est très peu cristallin.

On serait alors tenté, en première analyse, de relier  $w_p$  avec  $\sigma_p$  et  $\beta w_p$  avec  $\epsilon_p$ . Cependant l'augmentation de cristallinité (ou de perfection cristalline) doit augmenter l'énergie nécessaire pour le processus de plastification :  $w_p$  doit donc augmenter. Les résultats présentés par Ferrer-Balas [40] vont dans ce sens. Pour confirmer ceci, regardons à partir de la figure III- 18 l'influence du recuit sur la contrainte après striction (en supposant en première approche que la section est identique avec et sans recuit) : il est clair que  $w_p$  doit aussi augmenter dans notre cas.

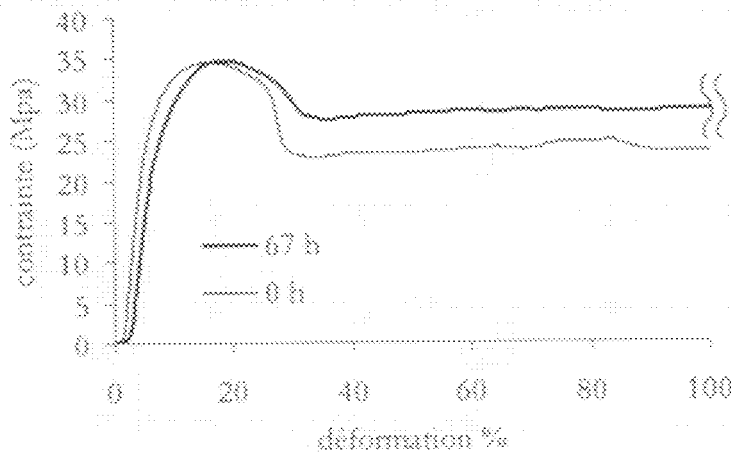


Figure III- 18 : Courbes contrainte-déformation en valeurs nominales avant et après recuit à 130°C.

A partir de ces constatations, la cause de la diminution de la ductilité ne peut être attribuée qu'au terme  $\beta$  correspondant à la taille de la zone plastique. Sachant que la contrainte au seuil ne varie pas, la décroissance de  $\beta$  est nécessairement due à une diminution de la contrainte à la rupture nécessaire pour faire avancer la fissure.  $\beta$  est donc ici le terme pertinent à relier à la fragilisation induite par le recuit. Cette fragilisation est souvent attribuée à la diminution de la connexion interlamellaire provoquée par le recuit [8].

#### 4.3.3. Influence de la température et de la masse molaire

Pour étudier l'influence de la vitesse de sollicitation, une large gamme de vitesse est nécessaire [41,42]. Cette gamme nécessitant un équipement spécifique, nous n'étudierons pas ici ce paramètre.

L'influence de la température a été étudiée récemment par Ferrer-Balas et al. [43] pour des films de PP de 90  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Ces auteurs obtiennent une décroissance du terme  $\beta w_p$  entre 50°C et

70°C. On se propose ici de compléter cette étude en y incluant l'influence de la masse molaire par l'intermédiaire de nos deux polypropylènes ( $M_w = 270$  kg/mol pour le 3050MN1 et  $M_w = 150$  kg/mol pour le 3400MA1).

La figure III- 19 illustre la variation de  $w_p$  avec la température pour une vitesse de sollicitation de 5 mm/min. L'incertitude importante sur les valeurs de  $w_p$  ne nous permet de déceler une diminution de ce terme que pour une température supérieure à 60°C.

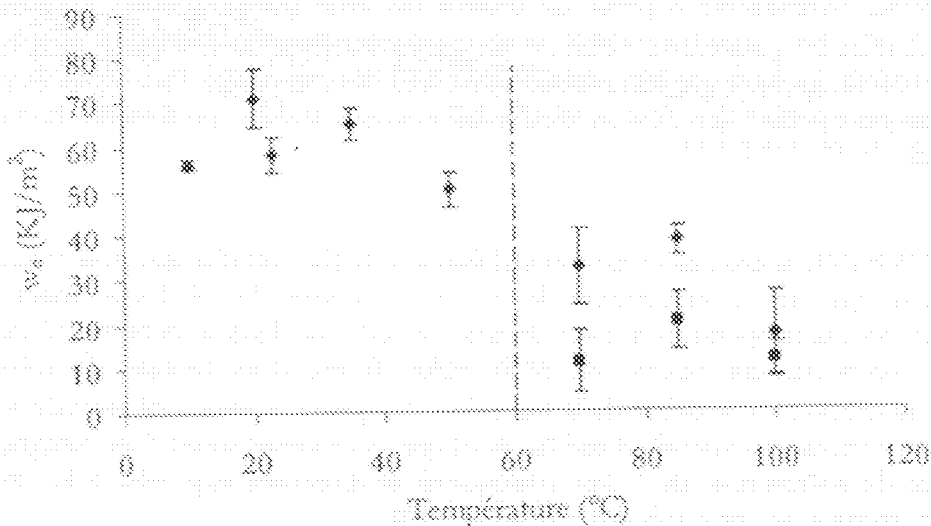


Figure III- 19 : Variation de  $w_p$  en fonction de la température pour le 3050MN1 (◆) et le 3400MA1 (■).

La variation de  $\beta w_p$  en fonction la température est reportée à la figure III- 20 (vitesse de sollicitation de 5 mm/min).

Entre la température de 0°C et 60°C,  $\beta w_p$  atteint une valeur maximale pour le 3050MN1 alors que le 3400MA1 présente toujours une rupture fragile (i.e.  $\beta w_p = 0$ ). Au-dessus de 60°C,  $\beta w_p$  décroît pour atteindre une valeur constante de 8 MJ/m² pour le 3050MN1 et de 6 MJ/m² pour le 3400MA1.

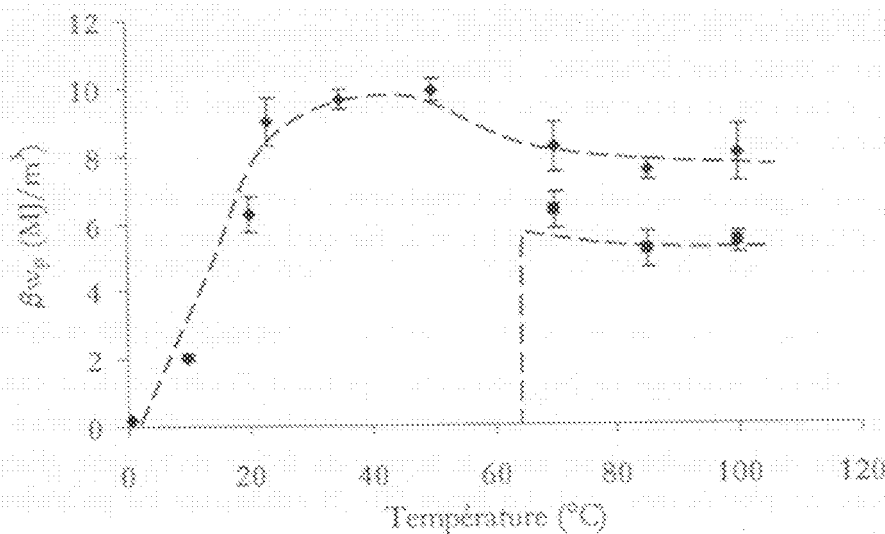


Figure III- 20 : Variation de  $\beta w_p$  en fonction de la température pour le 3050MN1 (◆) et le 3400MA1 (■).

Contrairement à Ferrer-Balas et al. où l'incertitude sur  $w_p$  n'est pas reportée, l'incertitude des nos mesures de  $w_p$  ne permet de conclure que sur une éventuelle variation de ce paramètre avec la température au voisinage d'une transition à 60°C. Par contre, conformément aux résultats de ces auteurs, il apparaît très nettement que le terme  $\beta w_p$  est largement dépendant de la température. Ces résultats indiqueraient que le terme  $\beta w_p$  donne plus de renseignement que  $w_p$  sur le processus de rupture et conforte donc l'approche proposée par Vu-Khan.

Au dessus de 60°C, température à partir de laquelle les deux polypropylènes présentent un comportement ductile, les paramètres EWF, et en particulier  $\beta w_p$ , du 3400MA1 sont toujours inférieurs au 3050MN1. Sachant que les contraintes au seuil des deux polymères sont très proches (Figure III- 5), on peut penser que c'est sa relative faible masse molaire qui diminue sa résistance à la rupture ductile du PP 3400MA1.

Concernant le 3050MN1, la croissance puis la stabilisation de  $\beta w_p$  est d'autant plus remarquable que, dans la même gamme de température, la contrainte au seuil décroît linéairement avec T (figure III- 6). De plus la température à partir de laquelle cette stabilisation débute, coïncide avec l'apparition du comportement ductile du 3400 MA1. Il est alors tentant de relier cette température de transition avec le début de la transition  $\alpha C$  que nous avons déterminée à 60°C à partir des spectres obtenus en viscoélasticité (sachant que nous avons montré au paragraphe 3.2 que la fréquence de sollicitation de 1 Hz correspond en première approche à la vitesse de sollicitation quasi statique de nos essais EWF (5 mm/min)).

On notera enfin les résultats proposés par Haschemi et Williams qui ont examiné l'influence de la température sur les paramètres EWF pour des films de polycarbonate : alors que  $w_p$  reste constant avec la température (de 25 à 125°C),  $\beta w_p$  est croissant avec la température [44]. Ces résultats semblent confirmer que la décroissance de  $\beta w_p$  que nous avons observé après 60°C est liée à la présence d'une phase cristalline.

#### 4.3.4. Discussion

Il apparaît tout d'abord de nos résultats que seul le paramètre  $\beta w_p$  permet de détecter des évolutions dans le processus de rupture. Ce paramètre est en effet beaucoup plus sensible que le paramètre  $w_p$ , le fait que la détermination de ce dernier provienne d'une extrapolation peut en partie expliquer ce constat.

Le terme  $\beta w_p$  est largement dépendant de la température. Comment alors expliquer la croissance de  $\beta w_p$  entre 0°C et 60°C pour le 3050MN1 puis le fait qu'il atteigne une valeur constante après 60°C ?

L'interprétation de ces variations de  $\beta w_p$  demande cependant d'isoler les deux composantes qui constituent ce paramètre. L'influence de la température sur le terme de dissipation plastique  $\beta w_p$  résulterait en effet de la combinaison entre le facteur de forme de la zone plastique ( $\beta$ ) et la densité d'énergie de plastification ( $w_p$ ). La figure III- 21 schématise les paramètres pilotant la zone plastique:

Supposons que la température ne modifie pas  $\sigma_k$  (figure III- 21). Schématiquement, si T augmente alors  $\sigma_p$  diminue d'où  $\beta$  augmente. Concernant  $w_p$ , deux cas sont alors possibles :

- 1) Si  $w_p$  reste constant alors  $\beta w_p$  augmente (correspondant à T variant de 0°C à 65°C).
- 2) Si  $w_p$  diminue par activation de la transition  $\alpha C$  alors  $\beta w_p$  varie moins fortement (correspondant à T variant de 65°C à 100°C).

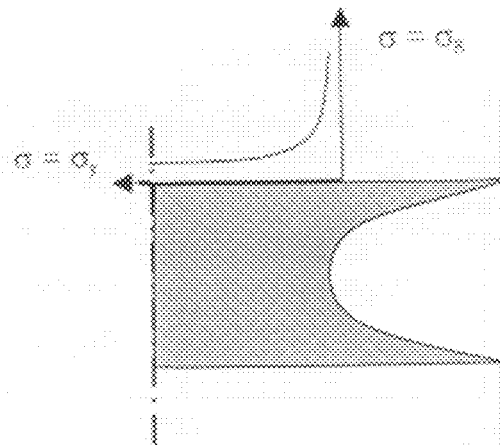


Figure III- 21 : Schématisation de la zone plastique lors de la propagation d'une fissure.

D'une manière plus générale, dans le cas du polypropylène, la décroissance de  $\beta w_p$ , correspondant à une fragilisation du matériau aurait alors trois origines :

- 1) une décroissance de  $\beta$  liée à une augmentation de  $\sigma_y$  par diminution de la température de sollicitation (0°C < T < 60°C).
- 2) une diminution catastrophique de  $\sigma_s$  ( $\sigma_s < \sigma_y$ ) à cause d'une masse molaire insuffisante ( $M_w < 200$  kg/mol) pour activer la plasticité.
- 3) une décroissance de  $w_p$  liée à une diminution de la densité du travail plastique par activation de la transition liée à la phase cristalline  $\alpha C$  (pour T supérieure à 60°C).

## 5. CONCLUSION

Deux polypropylènes sous forme de films de 100  $\mu m$  mais de masse molaire différente ont été caractérisés : sachant qu'il ont subi la même histoire thermomécanique, leur taux de cristallinité est similaire. A température ambiante, l'un présente un comportement fragile ( $M_w = 150$  kg/mol pour 3400MA1) et l'autre un comportement ductile ( $M_w = 270$  kg/mol pour le 3050MN1). Ce résultat est conforme aux données obtenues par la littérature (voir Chapitre §3.3.3) et nous laisse à penser que la masse molaire critique liée à la transition ductile-fragile doit être de l'ordre de 200 kg/mol.

Par ailleurs une détermination précise des propriétés à la rupture lorsque celle-ci est ductile nécessite une approche de type « mécanique de la rupture » : la méthode EWF apparaît alors comme la seule méthode expérimentale permettant d'obtenir des paramètres intrinsèques ( $w_p$  et  $\beta w_p$ ) lors d'une rupture en plasticité étendue. Cependant nos investigations sur le sens physique des paramètres EWF ont montré que seul le paramètre  $\beta w_p$  est intéressant pour caractériser finement la rupture de nos films de polypropylène.

La figure III- 22 résume l'influence de la masse molaire et de la température de sollicitation sur le paramètre  $\beta w_p$ , sachant que lorsque ce paramètre est égal à 0 le comportement est fragile. Il est



apparut que seul la paramètre  $\beta w_p$  présentait une variation significative sur une gamme de température variant de 0°C à 100°C. A partir de 60°C ce terme reste constant : ce phénomène a été interprété comme un résultat d'une compensation des variations opposées de  $\beta$  et  $w_p$ .

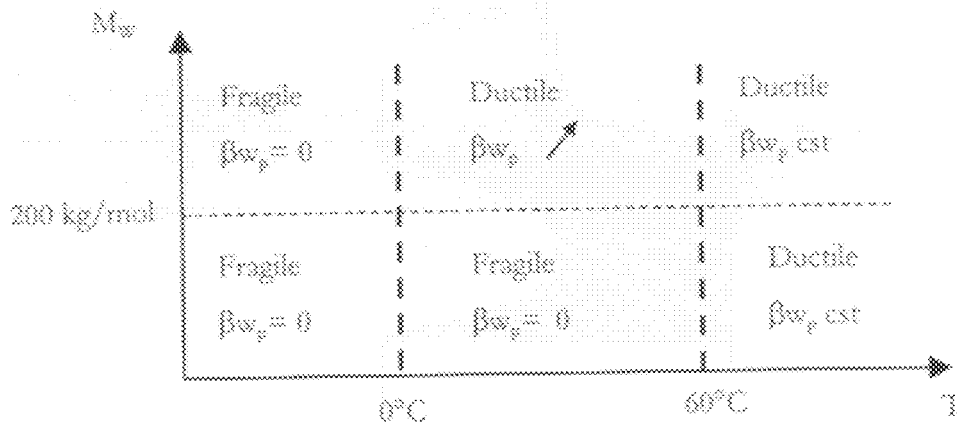


Figure III- 22 : Influence de la masse molaire et de la température sur le paramètre  $\beta w_p$ .

L'une des principales question que pose le schéma ci-dessus est relative à la valeur de la masse molaire critique correspondant à la transition ductile-fragile (à température ambiante) et dont nos résultats (et quelques résultats disponibles dans la littérature) montrent qu'elle est de l'ordre de 200 kg/mol. Nous avons vu au chapitre I que cette valeur dépendait de la morphologie [45]. Pour dégager clairement l'influence de la longueur des chaînes sur le comportement mécanique, il faut essayer d'effectuer des comparaisons à morphologie constante. C'est ce que nous proposons au chapitre suivant.

## 6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- <sup>1</sup> Van Krevelen D.W., Properties of Polymers, Elsevier, New-York, chap. 5 (1976).
- <sup>2</sup> Rauh J., Rev. Macromol. Chem. Phys., **C37**(2), 335 (1997).
- <sup>3</sup> Samuels R.J., Structured Polymers Properties, Ed. Wiley& Sons, New-York, (1974).
- <sup>4</sup> Alexander, Structured Polymer Properties Chap. 2, John Wiley& Sons, New-York (1969).
- <sup>5</sup> Balbard D.G.H., Longman G.W., Crowley T.L., Cunningham A., Polymer, **20**, 399-405 (1979).
- <sup>6</sup> Natta G., Corradini P., Del Nuovo Cimento Suppl., **15**, 40 (1960).
- <sup>7</sup> Norton D.R., Keller A., Polymer, **26**, 704 (1985).
- <sup>8</sup> Schultz J.M., Polym. Eng. Sci., **24**, 770-785 (1984).
- <sup>9</sup> Ferrer-Balas D., MasPOCH M.L., Martinez A.B., Santana O.O., Polymer, **42**, 1697-1705 (2001).
- <sup>10</sup> Lin L., Argon A.S., J. Mater. Sci., **29**, 294-323 (1994).
- <sup>11</sup> Séguela R., Starick E., Escuig B., Fillon B., J. Appl. Polym. Sci., **71**, 1873-1885 (1999).
- <sup>12</sup> Hise R., Hobeika S., Lynn C., Strobl G., Macromolecules, **32**, 4390-4403 (1999).
- <sup>13</sup> Aboulfiraj M., G'Sell C., Ulrich B., Dahoun A., Polymer, **36**, 731-742 (1995).

- 
- <sup>18</sup> Peterlin A., *J. Mater. Sci.*, **6**, 490-508 (1971).
- <sup>19</sup> Kestenbach H.-J., Petermann J., *Polymer*, **35**, 5217-5224 (1994).
- <sup>20</sup> Kennedy M.A., Peacock A. J., Mandelkern L., *Macromolecules*, **27**, 5297-5310 (1994).
- <sup>21</sup> Termonia Y., Smith P., *Macromolecules*, **20**, 835-838 (1987).
- <sup>22</sup> Termonia Y., Smith P., *Macromolecules*, **21**, 2184-2189 (1988).
- <sup>23</sup> Termonia Y., Allen R.S., Smith P., *Macromolecules*, **21**, 3485-3489 (1988).
- <sup>24</sup> Zhurkov S., *Int. J. Fract. Mech.*, **1**, 311 (1965).
- <sup>25</sup> Wang J., Smith Jr. K.J., *Polymer*, **40**, 7261-7274 (1999).
- <sup>26</sup> Baltà-Calleja F.J., Peterlin A., *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B4(3)**, 519-540 (1970).
- <sup>27</sup> De Candia F., Romano G., Russo R., Vittoria V., *Colloid & Polymer Sci.*, **265**, 696-703 (1987).
- <sup>28</sup> G'Sell C., Hiver J.M., Dahoun, Souhbi A., *J. Mater. Sci.*, **27**, 5031-5039 (1992).
- <sup>29</sup> Gillen K.T., Clough R.L., *Polym. Deg. Stab.*, **24**, 137-168 (1989).
- <sup>30</sup> Broberg K.B., *Int. J. Fract.*, **4**, 11-17 (1968).
- <sup>31</sup> Cotterell B., Reidel J.K., *Int. J. Fract.*, **13**, 267-277 (1977).
- <sup>32</sup> Mai Y.M., Cotterell B., *Int. J. Fract.*, **32**, 105-125 (1986).
- <sup>33</sup> Mai Y.M., Cotterell B., Horlyck R., Vigna G., *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 804-809 (1987).
- <sup>34</sup> Paton C.A., Hashemi S., *J. Mater. Sci.*, **27**, 2279-2290 (1992).
- <sup>35</sup> Wu J., Mai Y.W., *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2275-2288 (1996).
- <sup>36</sup> Saleemi A.S., Nairn J.A., *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 211-218 (1990).
- <sup>37</sup> Mai Y.-W., Powell P., *J. Polym. Sci., Part B Polymer Physics*, **29**, 785-793 (1991).
- <sup>38</sup> Vu-Khan T., *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, **21**, 83-90 (1994).
- <sup>39</sup> ESIS, *Test Protocol for Essential Work of Fracture Version 5* (1997).
- <sup>40</sup> Levita G., Parisi L., Marchetti A., *J. Mater. Sci.*, **29**, 4545-4553 (1994).
- <sup>41</sup> Levita G., Parisi L., McLoughlin S., *J. Mater. Sci.*, **31**, 1545-1553 (1996).
- <sup>42</sup> Hashemi S., *J. Mater. Sci.*, **32**, 1563-1573 (1997).
- <sup>43</sup> Casellas J.J., Frontini P.M., Carella J.M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 781-796 (1999).
- <sup>44</sup> Ferrer-Balas D., Maspoch M.L.L., Martínez A.B., Santana O.O., *Polymer*, **42**, 1697-1705 (2001).
- <sup>45</sup> Karger-Kocsis J., Czigány T., Moskala E.J., *Polymer*, **39**, 3939-3944 (1998).
- <sup>46</sup> Béguelin Ph., Grein C., Ferrez P., Plummer C.J.G., Kausch H.-H., Tézé L., Germain Y., 5<sup>th</sup> International Conference Deformation, yield and fracture of polymers, Cambridge (2000).
- <sup>47</sup> Ferrer-Balas D., Maspoch M.L.L., Martínez A.B., Ching E., Li R.K.Y., Mai Y.-W., *Polymer*, **42**, 2665-2674 (2001).
- <sup>48</sup> S. Hashemi, J.G. Williams, *Plastics, Rubb. & Comp.*, **29**, 294-300 (2000).
- <sup>49</sup> Mandelkern L., *Acc. Chem. Res.*, **23**, 380-386 (1990).
-



## Chapitre IV

<b>1. Evolution structurale au cours de l'oxydation .....</b>	<b>97</b>
1.1. Evolution des groupements oxygénés .....	97
1.1.1. Nature et quantification des produits d'oxydation .....	97
1.1.2. Influence du temps d'exposition .....	99
1.1.3. Influence de la température .....	100
1.2. Evolutions des masses molaires .....	103
1.2.1. Bilan qualitatif .....	103
1.2.2. Influence de la température d'exposition .....	105
1.2.3. Discussion .....	106
1.3. Répartition spatiale de l'oxydation .....	108
1.3.1. Exposition à 110°C .....	109
1.3.2. Exposition à 70°C .....	110
1.3.3. Discussion .....	114
1.4. Conclusions .....	114
<b>2. Processus de fragilisation .....</b>	<b>116</b>
2.1. Evolution des propriétés mécaniques au cours de l'oxydation .....	116
2.1.1. Influence du temps d'exposition .....	116
2.1.2. Enveloppe de rupture .....	118
2.1.3. Influence de la température .....	119
2.2. Discussion .....	120
2.2.1. Source de fragilisation .....	120
2.2.2. Taille de défaut critique .....	121
2.2.3. Masse molaire critique $M_c^*$ .....	122
2.2.4. Micromécanisme de rupture .....	123
2.3. Conclusions .....	125
<b>3. Références bibliographiques .....</b>	<b>125</b>



## Chapitre IV

### Oxydation et fragilisation du PP extrait

Ce chapitre sera consacré au processus d'oxydation et de la fragilisation qui en découle. Conformément à la stratégie définie à la fin du chapitre I, nous étudierons ce processus à différentes échelles (de l'échelle moléculaire jusqu'aux propriétés mécaniques). L'originalité de cette étude consistera à se focaliser sur les corrélations pouvant exister entre ces différentes échelles.

Les résultats qui seront présentés ne concerneront que le polypropylène 3050 MN1 extrait de ses additifs (essentiellement le système de stabilisants).

#### 1. EVOLUTION STRUCTURALE AU COURS DE L'OXYDATION

On entend par évolution structurale les modifications détectées à l'échelle moléculaire et à l'échelle macromoléculaire. Les outils d'investigation les plus appropriés sont la spectrophotométrie infrarouge (échelle moléculaire), la chromatographie d'exclusion stérique (CES) et la rhéométrie à l'état fondu (échelle macromoléculaire).

##### 1.1. Evolution des groupements oxygénés

L'oxydation du polypropylène donne naissance à des groupements oxygénés détectables par IR. On se propose donc de suivre ces modifications au cours du temps pour des températures d'exposition variant de 50°C à 150°C.

##### 1.1.1. Nature et quantification des produits d'oxydation

La figure IV-1 illustre les modifications des spectres IR au cours d'un vieillissement à 90°C. On distingue principalement trois zones :

- Une première bande assez large située entre 3700 et 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande est attribuée aux vibrations de valence de la liaison hydroxyle OH (alcools, acides carboxyliques, hydroperoxydes, eau...).
- La deuxième bande située entre 1850 et 1650  $\text{cm}^{-1}$  est liée aux vibrations des fonction carbonyles CO (aldéhydes, cétones, acides, ester, lactones...).
- Une augmentation de l'intensité située entre 1300 et 750  $\text{cm}^{-1}$  est attribuable aux vibrations de déformations des liaisons -C-O-C-.

Nous nous intéressons principalement aux deux premières bandes qui sont exploitables quantitativement. La largeur de ces deux premiers massifs peut s'expliquer par la diversité des espèces formées, nous ne détaillerons pas ici la grande diversité des produits d'oxydation. Par

ailleurs, il est difficile d'utiliser une bande de référence : si la bande à  $1256\text{ cm}^{-1}$  est souvent citée, elle est susceptible d'être modifiée (figure IV-1).

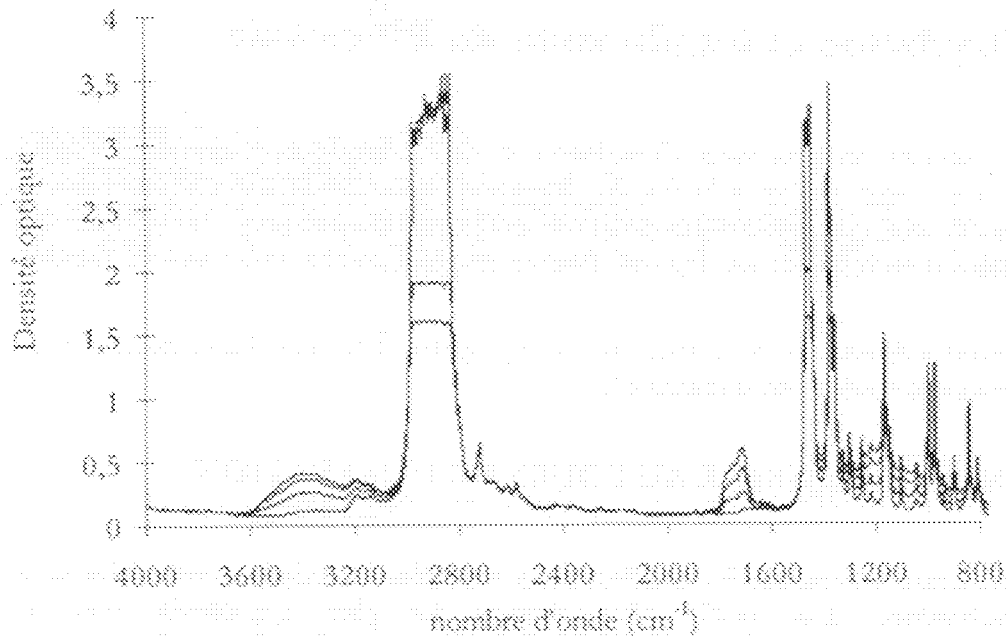


Figure IV- 1: Evolution au cours du temps (entre 0 et 302 h) du spectre IR d'un polypropylène exposé à  $90^{\circ}\text{C}$  (détail en figure IV- 2).

La figure IV- 2 propose un agrandissement des deux premières zones. Pour la zone de  $3000$  à  $3700\text{ cm}^{-1}$  associés aux groupements OH, on peut discerner un maximum vers  $3410\text{ cm}^{-1}$ . Pour la zone de  $1850$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$  associée aux groupements CO, un pic d'absorption émerge vers  $1710$ - $1714\text{ cm}^{-1}$ .

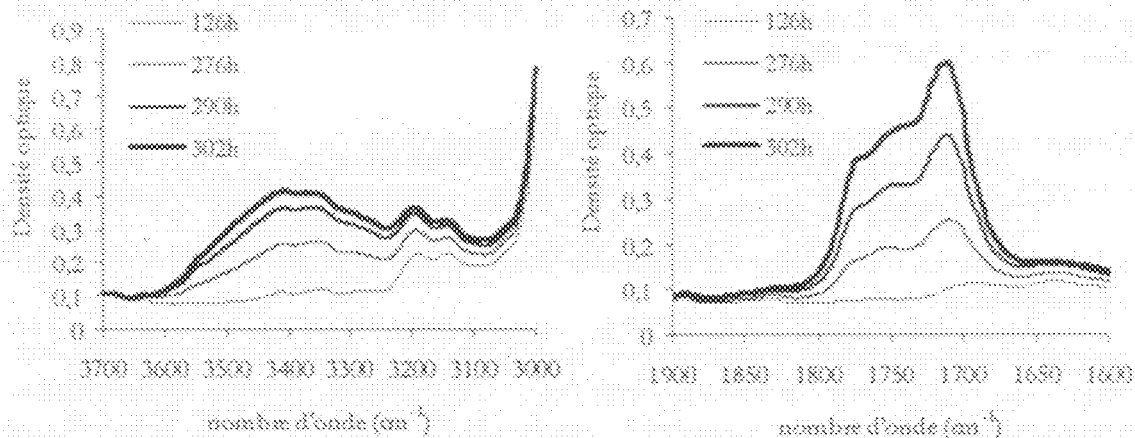


Figure IV- 2: Evolution du spectre IR au cours de l'oxydation à  $90^{\circ}\text{C}$  dans la zone de  $3000$  à  $3700\text{ cm}^{-1}$  et dans la zone de  $1600$  à  $1900\text{ cm}^{-1}$ .

Une analyse qualitative et quantitative précise de ces spectres sortirait largement du cadre de cette thèse et n'ajouterait probablement rien aux résultats abondants disponibles dans la littérature. Nous avons cependant souhaité tracer les spectres en termes semi-quantitatifs pour pouvoir disposer d'un ordre de grandeur des concentrations des espèces en question. On a procédé alors de la manière suivante :

L'absorbance est déterminée au maximum de la bande OH liés à  $3410\text{ cm}^{-1}$  et de la bande carbonyle à  $1710\text{ cm}^{-1}$ . A chacune de ces bandes on assigne une absorptivité molaire moyenne,  $\epsilon$ , pour l'espèce considérée :

$$\epsilon_{\text{OH}} (3410\text{ cm}^{-1}) \approx 70\text{ Lmol}^{-1}\text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \epsilon_{\text{CO}} (1710\text{ cm}^{-1}) \approx 300\text{ Lmol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$$

Pour les déterminations des absorbances, on utilise une ligne de base tangente au spectre. Cette procédure conduit via la loi de Beer-Lambert (voir chapitre II) aux valeurs de concentrations initiales suivantes :

$$[\text{OH}]_0 \approx 0,06\text{ mol/kg} \quad \text{et} \quad [\text{CO}]_0 \approx 0,02\text{ mol/kg}$$

Ces valeurs, qui n'augmentent pas lors des étapes initiales de l'oxydation, n'ont rien à voir avec cette dernière et sont plutôt à relier au processus de polymérisation. C'est pourquoi, dans notre étude, nous ne prendrons en compte que les variations de  $[\text{OH}]$  et de  $[\text{CO}]$  intervenant pendant l'oxydation, les concentrations initiales de ces espèces étant quasi nulles ou largement inférieures au seuil de détection IR. Ces variations de concentration seront notées par la suite  $\Delta[\text{OH}]$  et  $\Delta[\text{CO}]$ .

### 1.1.2. Influence du temps d'exposition

Les évolutions de la concentration des groupements OH et CO pour une température d'exposition de  $90^\circ\text{C}$  sont reportées à la figure IV-3.

La première remarque sur ces évolutions de groupements oxygénés est qu'elles présentent une première partie où l'oxydation n'a apparemment pas commencé, c'est ce que nous nommerons la période d'induction IR. Cette première partie est suivie d'une brusque augmentation jusqu'à une valeur asymptotique proche de  $0,5\text{ mol/kg}$ . Cette phase sigmoïdale peut être interprétée comme la succession rapide d'un comportement auto-accélééré puis auto-ralentit. Enfin une décroissance des concentrations peut être observée au-delà de ce plateau.

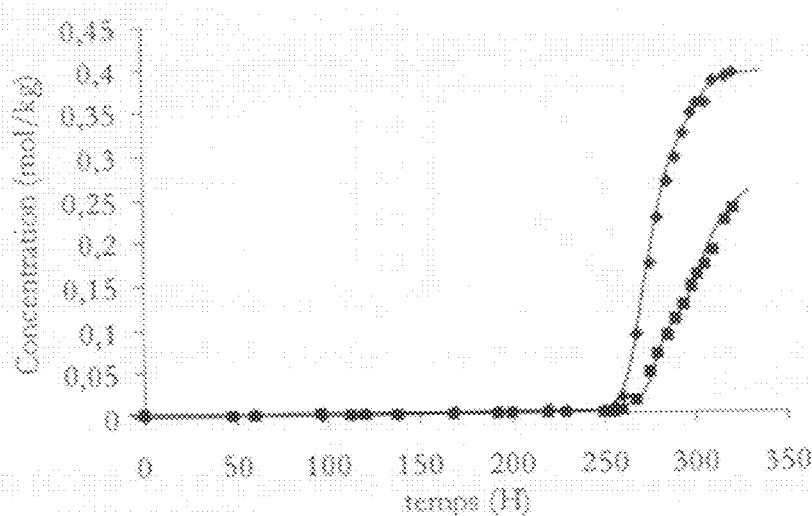


Figure IV- 3 : Evolution des concentrations  $\Delta[\text{OH}]$  ( $3410\text{ cm}^{-1}$ ) (♦) et  $\Delta[\text{CO}]$  ( $1710\text{ cm}^{-1}$ ) (■) pour une température d'exposition de  $90^\circ\text{C}$ .



La deuxième remarque est que la valeur de la période d'induction est en première approche indépendante de la nature de l'espèce choisie (OH ou CO). Les valeurs de la période d'induction sont déterminées arbitrairement comme l'intersection entre la tangente au point d'inflexion de la partie auto accélérée et l'horizontale passant par l'ordonnée initiale. A partir de la figure IV- 3, il est raisonnable d'estimer la période d'induction à 250 h. Cette valeur est supérieure à celle trouvée par Achimsky (de l'ordre de 180 h) [1] bien qu'on puisse la considérer comme du même ordre de grandeur compte tenu de l'influence de la température sur les valeurs de période d'induction.

### 1.1.3. Influence de la température

La figure IV- 4 résume les évolutions de concentration des groupements OH et CO pour des températures d'exposition de 70°C, 90°C, 110°C et 130°C.

Toutes les courbes présentent des allures similaires mais la durée de la période d'induction passe de quelques heures à 130°C, à plus d'un mois à 70°C, ce qui révèle le caractère fortement thermo-actif de la thermoxydation.

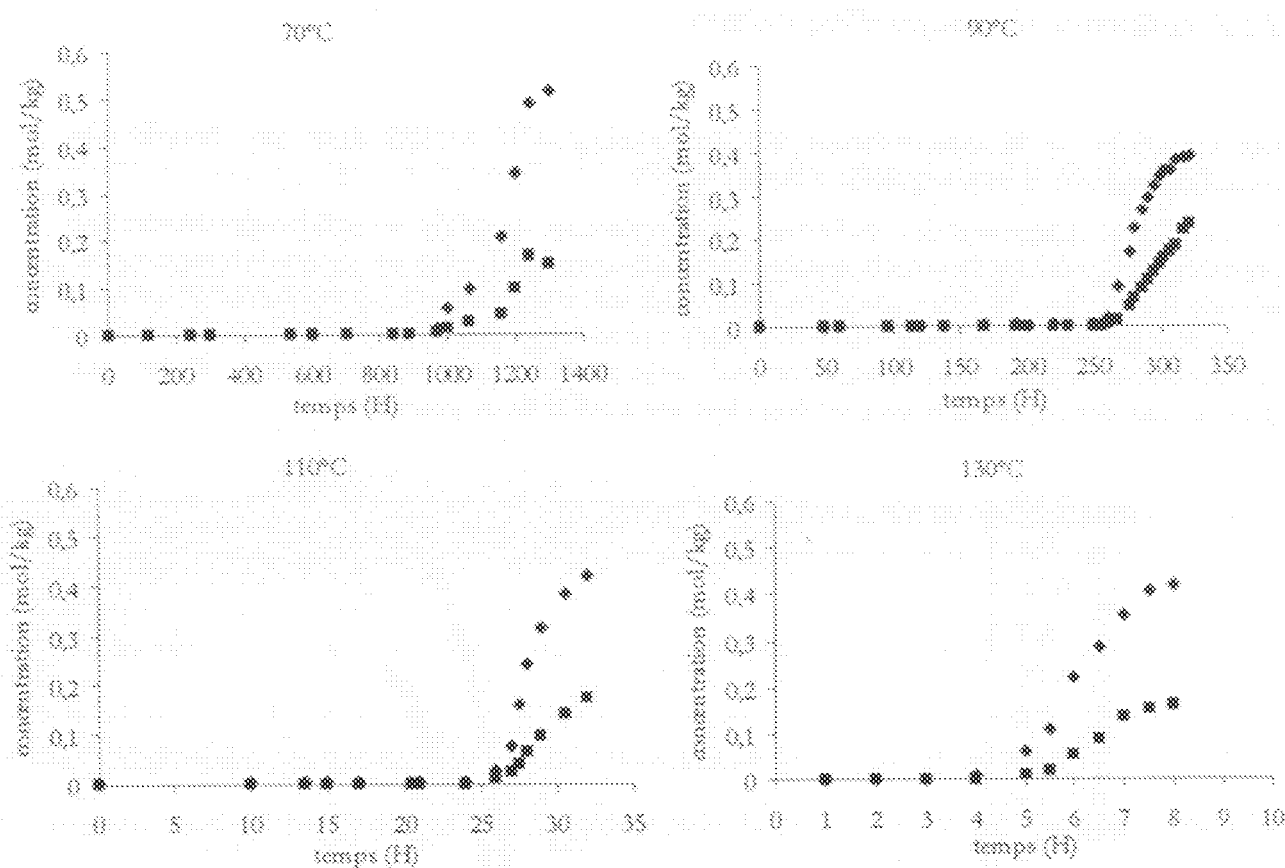
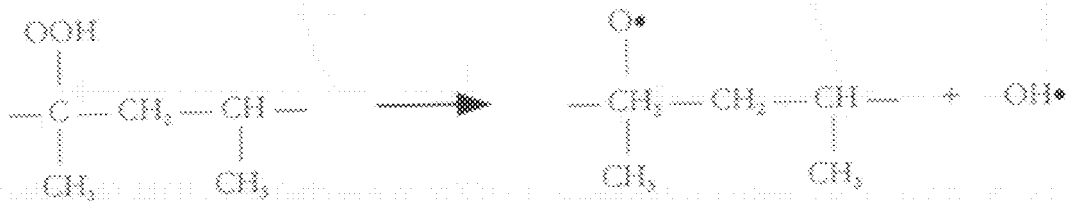


Figure IV- 4 : Evolution des concentrations  $\Delta[\text{OH}]$  ( $3410 \text{ cm}^{-1}$ ) ( $\blacklozenge$ ) et  $\Delta[\text{CO}]$  ( $1710 \text{ cm}^{-1}$ ) ( $\blacksquare$ ) pour des températures d'exposition de 70°C, 90°C, 110°C et 130°C.

Notons que, si comme cela a souvent été le cas, on considérait l'oxydation du PP comme un processus radicalaire à longue chaîne cinétique, les hydroperoxydes, produits de la propagation,

devraient largement prédominer sur les carbonyles, produits de l'amorçage et/ou de la terminaison. Tel n'est pas le cas ici, en tout cas après la fin de la période d'induction, où le rapport  $\Delta[\text{CO}]/\Delta[\text{OH}]$  est de l'ordre de 1/3 et varie peu d'une température à l'autre. En prenant en compte les incertitudes sur les déterminations quantitatives précédentes, on peut de toute façon affirmer que les groupements OH et groupements CO sont en concentration du même ordre de grandeur quand cette dernière est mesurable. Ceci indique nécessairement que la longueur de chaîne cinétique est faible, vraisemblablement proche de l'unité (i.e. autant d'actes d'amorçage / terminaison que d'actes de propagation) ce que prédit justement le modèle cinétique en boucle fermée [2].

Sur le plan mécanistique, ces résultats montrent que la décomposition des POOH n'est pas un acte rare. On peut l'écrire :

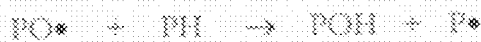


Et

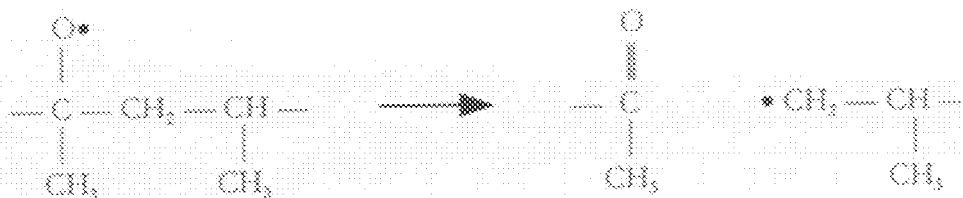


Chaque acte d'amorçage donne lieu à la formation d'une molécule d'eau qui va s'éliminer par évaporation.

C'est alors du comportement alkoyle ( $\text{PO}^\bullet$ ), très réactif, que tout dépend. S'il donne lieu qu'à des arrachements d'hydrogène, un hydroxyle est formé par chaque acte d'amorçage :



alors les carbonyles ne seraient formés, éventuellement, qu'au cours des terminaisons, il serait alors difficile d'imaginer que leur rendement est élevé. Mais les  $\text{PO}^\bullet$  peuvent également se réarranger par coupure  $\beta$  :



Cette réaction est d'une importance cruciale, d'abord parce qu'elle donne lieu à une coupure de chaîne, ensuite parce qu'elle constitue le point de départ d'une grande variété de processus (formation d'acides, de lactones, émission de volatils...).

Sur le plan cinétique, l'allure générale des courbes de la figure IV- 4 appelle les commentaires suivants.

Le comportement global est compatible avec les prédictions du modèle « en boucle fermée », selon lequel :

- Il n'y a pas de discontinuité à la fin de la période d'induction : l'oxydation est continuellement autoaccélérée pendant cette dernière, simplement les concentrations en OH et CO restent en deçà du seuil de détection de l'IR ( $\sim 0,01$  mol/kg).
- Le caractère sigmoïdal des courbes n'est pas prévu par la version la plus simple du modèle où l'on considère que, dans l'échelle des taux de conversion étudiés, la concentration en

substrat  $[PH]$  est constante. Dès lors que l'on va ajouter au modèle l'équation différentielle prenant en compte la consommation de substrat, on va générer des courbes sigmoïdales (Figure IV- 5) :

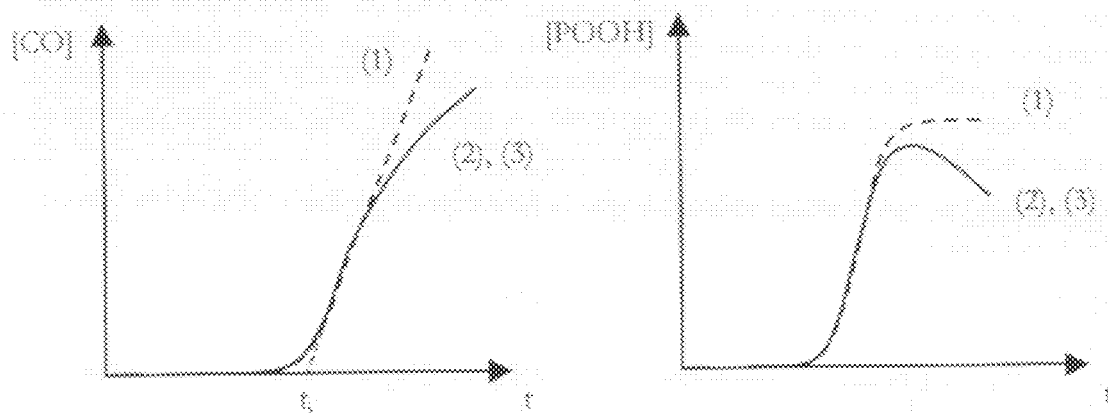


Figure IV- 5 : Allure des courbes d'évolution de  $[CO]$  (à gauche) et  $POOH$  (à droite). (1) modèle simplifié avec  $[PH]=\text{constante}$ , (2) modèle avec  $[PH]$  variable, (3) courbe expérimentale.

En ce qui concerne les carbonyles  $CO$ , le polymère semble se comporter comme l'on s'y attend, l'autoralentissement final étant plus fort que prévu parce qu'une partie importante des carbonyles s'élimine dans les produits volatils, en particulier sous forme d'acétone [3].

En ce qui concerne les hydroxydes  $OH$ , la situation est plus complexe : s'il ne s'agissait que d'hydroperoxydes, on devrait s'attendre aux courbes de la figure IV- 5 à droite. Mais il est probable que le pic  $OH$  (par IR) comporte deux composantes : une composante  $POOH$  se comportant comme prévu mais aussi une composante  $OH$  « stable » (alcool, acide) se comportant, elle, comme les carbonyles. Le résultat expérimental serait alors un mélange des deux composantes.

On récapitule au tableau IV- 1 les valeurs de période d'induction,  $t_{ind}$ , en fonction de la température d'exposition variant de  $50^{\circ}C$  à  $150^{\circ}C$ .

	$50^{\circ}C$	$70^{\circ}C$	$90^{\circ}C$	$110^{\circ}C$	$130^{\circ}C$	$150^{\circ}C$
$t_{ind}$ (heures)	$\sim 7000$	$\sim 980$	$\sim 250$	$\sim 25$	$\sim 5$	$\sim 1,5$

Tableau IV- 1 : Valeurs des périodes d'induction en fonction de la température.

On trace à la figure IV- 6, les valeurs de  $t_{ind}$  du tableau IV- 1 dans un graphe d'Arrhénius. L'énergie d'activation pour  $T < 90^{\circ}C$  est de  $81 \pm 5$  KJ/mol et pour  $T > 90^{\circ}C$  de  $119 \pm 8$  KJ/mol. Ces résultats sont tout à fait cohérents avec ceux disponibles dans la littérature. Ils confirmeraient que des polypropylènes d'origines différentes suivent un comportement similaire.

La rupture de pente de la figure IV- 6 nous permet de déterminer une température de transition autour de  $80-90^{\circ}C$  qui semble être une caractéristique de l'oxydation du polypropylène [4,5,6,7].

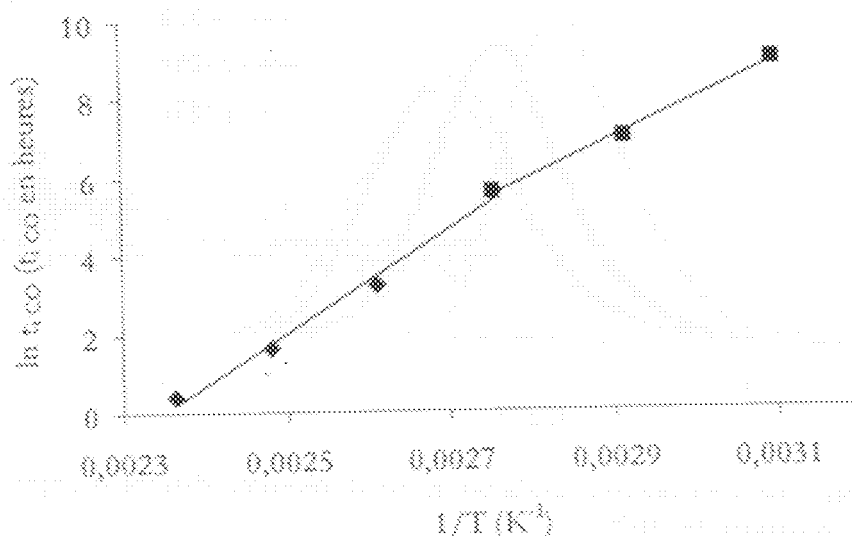


Figure IV- 6 : Influence de la température sur la durée de la période d'induction, pour  $T > 90^{\circ}C$  (◆) et pour  $T < 90^{\circ}C$  (■).

Plusieurs explications de ce phénomène peuvent être données : la première est d'origine physique et considère que la transition est liée à l'activation de la transition  $\alpha C$  évoquée au chapitre III. La deuxième est aussi d'origine physique et propose qu'à basse température l'oxydation soit contrôlée par la diffusion des espèces réactives. Cependant, dans les deux cas, la diminution de la mobilité moléculaire devrait surtout influencer les processus de terminaison alors que la valeur de la période d'induction est fortement liée à l'amorçage lequel, s'il est unimoléculaire, devrait être indépendant de la mobilité. La troisième est d'origine chimique et fait intervenir un passage d'un processus bimoléculaire à un processus unimoléculaire par augmentation de la température [7]. Nous verrons cependant plus loin que l'oxydation à basse température ( $T < 80^{\circ}C$ ) recèle encore des complications inédites.

## 1.2. Evolutions des masses molaires

Les mesures de masses molaires ont été réalisées selon deux méthodes expérimentales : la chromatographie d'exclusion stérique (CES) et la rhéométrie à l'état fondu (Rhéo), la dernière méthode donne accès uniquement à la masse molaire en poids  $M_w$ . Après un bilan qualitatif sur l'évolution de la distribution des masses molaires au cours de l'oxydation, nous suivrons  $M_w$  pour chacune des températures d'exposition.

### 1.2.1. Bilan qualitatif

La figure IV- 7 présente l'évolution de la distribution des masses molaires pour une température d'exposition de  $110^{\circ}C$ .

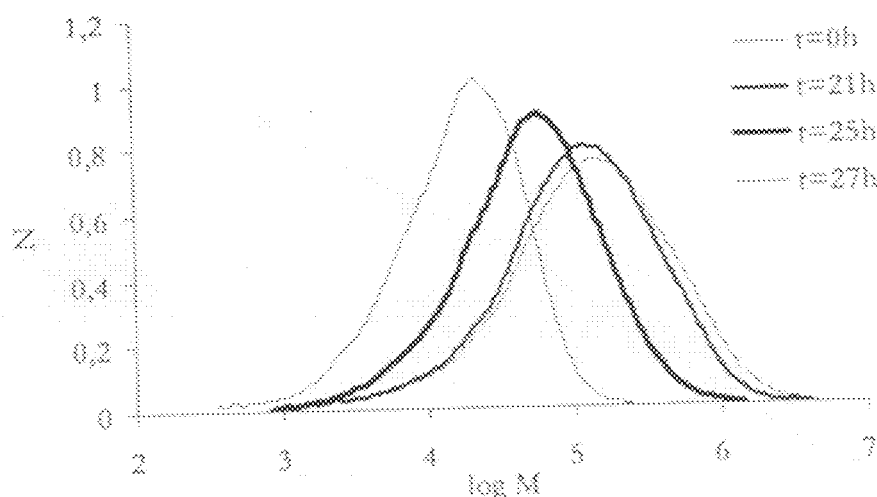


Figure IV- 7 : Distribution des masses molaires pour différentes durées d'exposition à une température d'exposition de 110°C.

Trois premières remarques peuvent être tirées de l'analyse de la figure IV-7. La première est la diminution globale des masses molaires induite par les coupures de chaînes. La deuxième est que la diminution de la largeur de la distribution et donc de la polymolécularité semble indiquer que ces coupures de chaînes affectent majoritairement les grandes chaînes, ce qui coïncide avec une distribution aléatoire des coupures [8]. La dernière remarque est qu'aucun pic secondaire n'apparaît à gauche du pic principal pouvant conduire à une distribution bimodale. Nous avons vu en effet qu'une telle distribution serait le résultat d'une oxydation hétérogène. On reviendra d'une façon plus quantitative sur ces résultats au paragraphe 1.3.1.

De fait du caractère statistique du phénomène de coupure de chaîne et de la polymolécularité de notre PP,  $M_w$  apparaît logiquement comme la variable la plus sensible pour détecter ces coupures et donc l'oxydation. C'est ce que confirment nos mesures par rhéométrie à l'état fondu illustrées à la figure IV- 8. On notera à cette occasion que l'apparition du plateau newtonien pour des fréquences de plus en plus élevées au cours de la dégradation indiquerait une diminution de la polymolécularité [9].

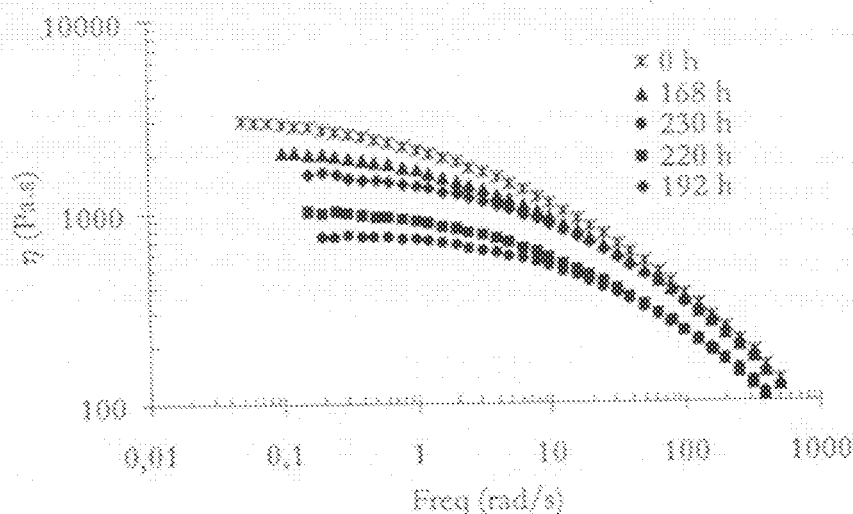


Figure IV- 8 : Viscosité dynamique en fonction de la fréquence pour différentes durées d'exposition à une température de 90°C.

### 1.2.2. Influence de la température d'exposition

La figure IV- 9 présente l'évolution de la masse molaire moyenne en poids pour différentes températures. Les valeurs de  $M_w$  ont été déterminées par rhéométrie à l'état fondu et par CES.

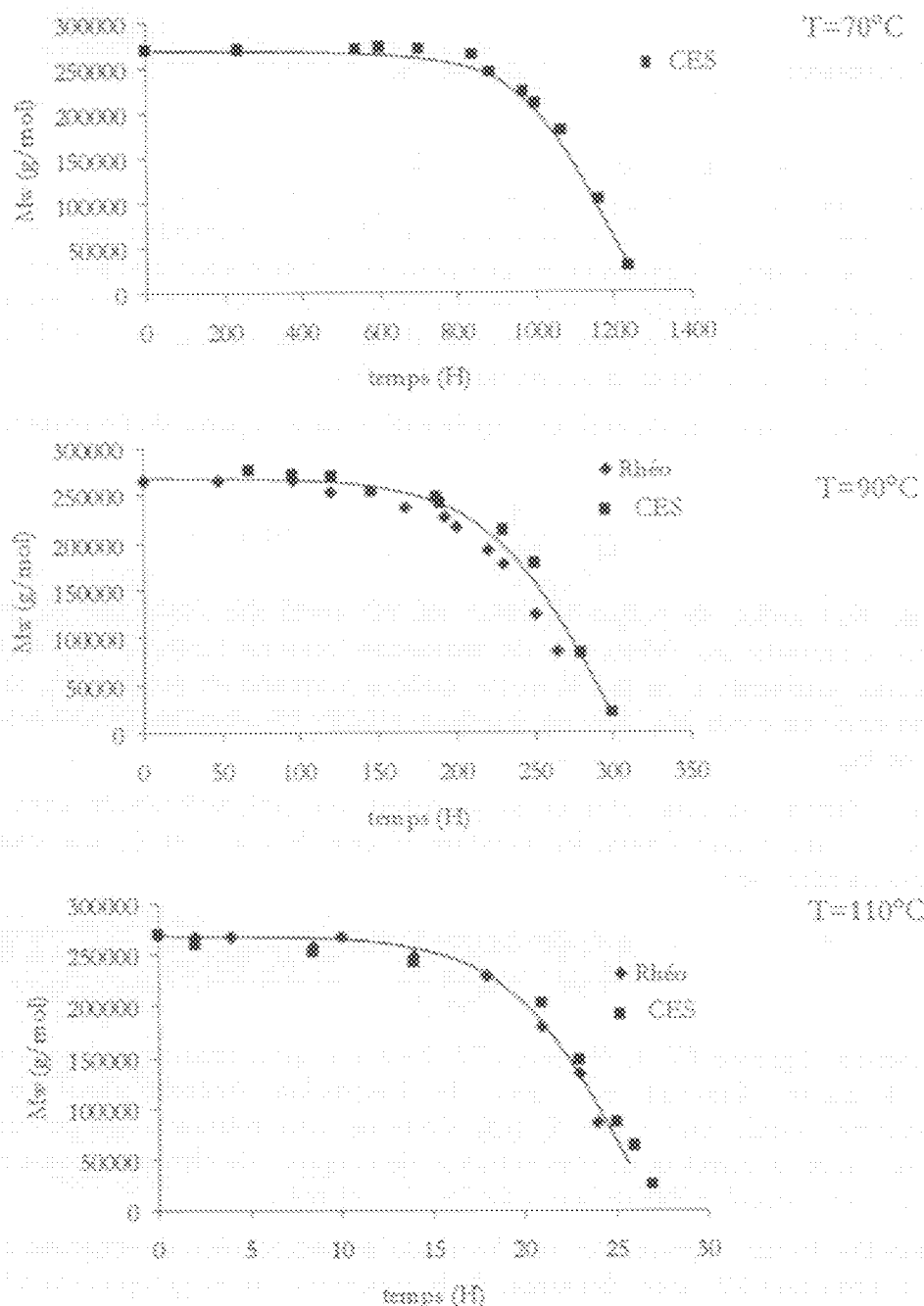


Figure IV- 9:  $M_w$  en fonction du temps pour des températures d'exposition de 70°C, 90°C, 110°C.

On note tout d'abord que les résultats obtenus par rhéométrie et par CES sont similaires. Ceci confirme que la rhéologie à l'état fondu est un excellent outil pour suivre une dégradation par coupures de chaîne [10]. Par ailleurs, pour les trois températures d'exposition, les évolutions de

$M_w$  au cours de l'exposition présentent la même allure, ce qui laisse donc penser que le même mécanisme est plus ou moins accéléré selon la température d'exposition. Ces évolutions, en comparaison des résultats obtenus par IR, donnent une autre image du processus d'oxydation : le processus semble débiter peu après le début de l'exposition et s'accélère progressivement.

Une des conséquences de cette nouvelle vision est qu'il apparaît difficile, à partir de ces données expérimentales, de déterminer précisément une période d'induction comme nous l'avons fait au paragraphe précédent.

### 1.2.3. Discussion

Nous savons que dans le cas de la thermodégradation du polypropylène, le phénomène de réticulation est minoritaire par rapport à celui de coupures de chaînes [11], c'est pourquoi nous négligerons d'éventuelles réactions, entre la radicaux alkyles en particulier, pouvant donner des réticulations. Par ailleurs, si l'apparition de groupement CO ne correspond pas forcément à une coupure de chaîne, il apparaît que la coupure de chaîne est un événement fréquent. Pour vérifier cette dernière hypothèse, comparons l'évolution de la concentration en CO (dosé par IR) et l'évolution de la concentration en coupures de chaînes (s).

La concentration en coupures de chaînes peut être déterminée à partir de l'évolution de la masse molaire :

$$s = \frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} \quad \text{Eq. IV-1}$$

A cause du fort indice de polymolécularité du PP initial (de l'ordre de 6), nos mesures précédentes ont montré aux faibles taux de conversion (ceux sur lesquels nous nous focalisons) que la variable pertinente n'est pas la masse molaire moyenne en nombre  $M_n$ , mais la masse molaire moyenne en poids  $M_w$ . Il nous faut donc estimer les coupures de chaînes à partir des variations de  $M_w$ .

D'après les relations de Saito [12] et en postulant une polymolécularité constante et une distribution de type Schulz-Zimm, les nombres d'actes de coupures (s) par unité de masse peuvent être calculés par :

$$s = 2 \left( \frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w0}} \right) \quad \text{Eq. IV-2}$$

Contrairement à l'équation IV-1, l'équation IV-2 est une approximation car nous avons vu que la polymolécularité diminue au cours de l'oxydation (théoriquement la valeur de polymolécularité devrait tendre vers 2) [13]. Cette dernière relation nous permet cependant d'estimer un ordre de grandeur de concentration de coupures de chaîne au cours du processus d'oxydation et en particulier lors de la fragilisation du polymère.

Sur la figure IV-10 sont représentées l'évolution de la concentration de coupures de chaînes (s) estimée par l'équation IV-2 et l'évolution de la concentration en groupement CO en échelle logarithmique pour deux températures d'exposition (90°C et 110°C). Cette figure nous amène aux trois conclusions suivantes :

- 1) Le résultat le plus important pouvant être tiré de la figure IV-10, est que l'oxydation est déjà auto-accelérée pendant la période d'induction déterminée par les mesures en IR. En

conséquence tout modélisation de l'oxydation doit décrire le processus dès le début de l'exposition.

- 2) Quelque soit la température (90°C ou 110°C), il est clair que le processus de coupure de chaînes présente un caractère autoaccélééré dès le début de l'exposition. De plus les valeurs de concentration de  $s$  et de CO sont du même ordre de grandeur lorsque ces dernières peuvent être mesurées ( $t > 250$  h pour 90°C et  $t > 25$  h pour 110°C) ce qui confirme que le processus de coupure de chaîne est très efficace même pour de faibles taux de conversion.
- 3) La figure IV- 10 nous permet enfin d'estimer le seuil de sensibilité de la spectroscopie IR à 0,01 mol/kg pour les groupement CO. L'IR ne peut donc décrire l'ensemble des processus d'oxydation, les mesures de masses molaires (en particulier  $M_w$ ) constitue sans doute le meilleur outil pour caractériser l'avancement de l'oxydation. Nous verrons que cette dernière constatation est fondamentale pour la compréhension du processus de fragilisation de notre PP.

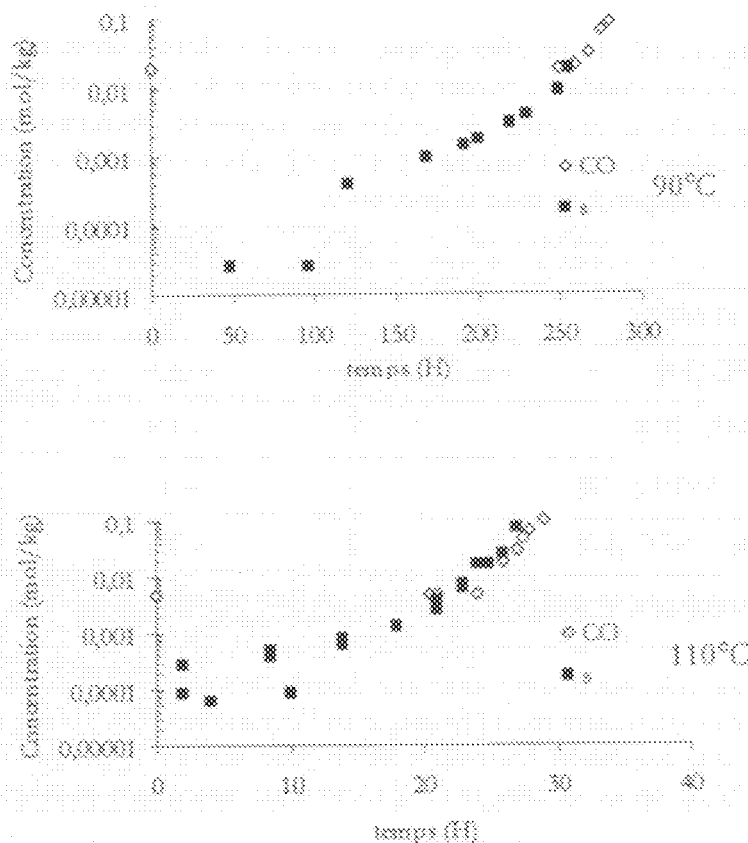


Figure IV- 10 : Evolution de la concentration en coupures de chaîne ( $s$ ) et de la concentration en groupement  $\Delta[\text{CO}]_{\text{IR}}$  pour deux températures d'exposition 90°C et 110°C.

Avons-nous le droit d'établir une relation directe entre l'apparition des groupements carbonyle et les coupures de chaînes ? Pour répondre à cette question nous avons reporté sur la figure IV- 11 la variation de la concentration en CO (plus précisément  $\Delta[\text{CO}]$ ) en fonction de la concentration en coupure de chaîne ( $s$ ) déterminée à partir de la mesures des masses molaires.



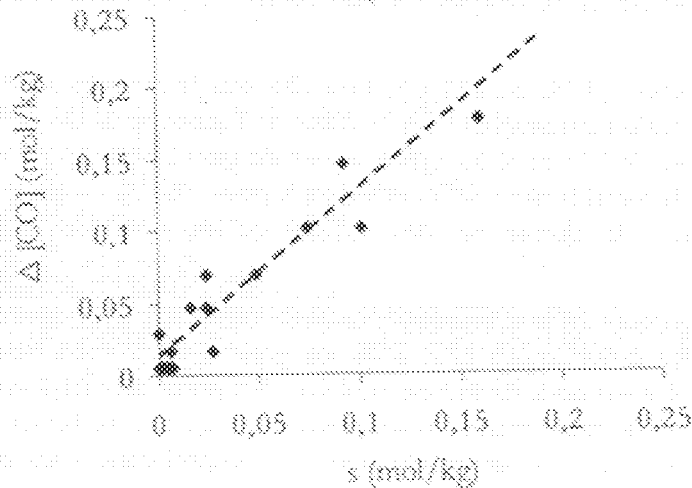


Figure IV- 11 : Variation de la concentration en coupures de chaîne en fonction de la concentration  $\Delta[\text{CO}]$  mesurée par IR à 90 et 110°C.

Il apparaît d'après la figure IV- 11 en effet qu'une corrélation directe entre ces deux grandeurs peut être trouvée ce qui nous conduit à penser qu'une majorité des coupures de chaînes sont des coupures  $\beta$ . Autrement dit la coupure de chaîne est largement favorisée par rapport à l'« éjection » du groupe méthyle (voir Chapitre I § 4.1.1 b)). On récapitule les valeurs du rapport  $\text{CO}/s$  obtenus par nous et disponibles dans la littérature.

	$\text{CO}/s$
iPP oxydé à 90 et 110°C	~ 1,2
iPP oxydé à 90°C [14]	~ 1,3
aPP oxydé à 120°C [15]	~ 1,3
PE oxydé (130 - 160°C) [16]	~ 1
iPP photooxydé à 70°C [17]	~ 2,5

Tableau IV- 2 : Valeur du rapport  $\text{CO}/s$  après la période d'induction.

Tous les raisonnements précédents supposent une distribution aléatoire des coupures de chaîne au sein du polymère et en particulier dans l'épaisseur de l'échantillon. On notera, à cette occasion, que si l'on considère une oxydation fortement hétérogène comme le propose G. George, les valeurs du rapport  $\text{CO}/s$  proposé au tableau IV-2 n'ont alors aucun sens physique.

### 1.3. Répartition spatiale de l'oxydation

En se basant sur les évolutions de la distribution des masses molaires pour la température d'exposition à 110°C, nous avons conclu que la distribution des coupures de chaînes est aléatoire. C'est ce que nous allons nous efforcer de vérifier dans ce paragraphe en utilisant différents outils expérimentaux, en particulier la microscopie IR nous permettant d'accéder à la distribution des produits d'oxydation dans l'épaisseur.

### 1.3.1. Exposition à 110°C

Il est bien connu que la principale source d'hétérogénéité de l'oxydation est le fait que celle-ci soit contrôlée par la diffusion de l'oxygène. L'utilisation de films de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur doit limiter ce phénomène. Cependant certains résultats de la littérature laissent à penser que l'épaisseur au dessus de laquelle l'oxydation est contrôlée par la diffusion de  $\text{O}_2$  est de l'ordre de 30-40  $\mu\text{m}$ . Il nous est donc apparu nécessaire d'étudier les profils de concentration des produits d'oxydation dans l'épaisseur de nos films.

On s'attend à ce qu'une augmentation de la température d'exposition favorise l'apparition de gradients de produits d'oxydation pour une même concentration globale. C'est pourquoi nous nous limiterons ici à une température d'exposition de référence, à savoir 110°C, en supposant que le gradient sera moins prononcé pour des températures plus faibles.

La cartographie IR est l'outil le plus couramment utilisé pour suivre l'avancement de l'oxydation dans l'épaisseur. On peut se référer au paragraphe 3.1.2 du chapitre II pour plus de détails expérimentaux. La figure IV- 12 illustre les variations de concentration en groupements OH sur les 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur du film de PP pour différentes concentrations moyennes de OH au cours de l'exposition.

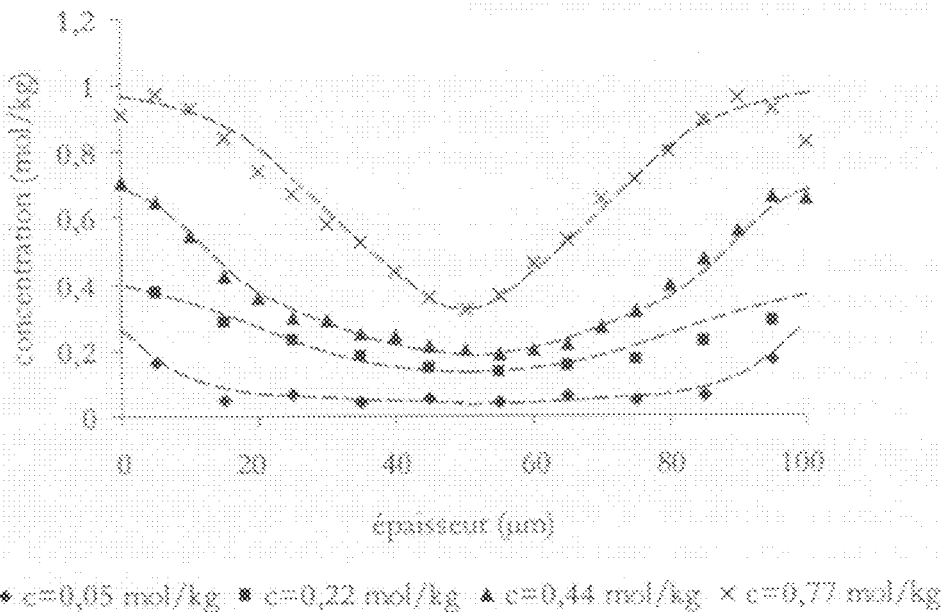


Figure IV- 12 : Variations de la concentration des groupements OH ( $3410 \text{ cm}^{-1}$ ) dans l'épaisseur pour différentes concentrations moyennes de OH ( $c$ ).

La figure IV- 12 montre clairement la présence d'un profil de concentration des produits d'oxydation. On note aussi que ce profil devient de plus en plus marqué avec le temps d'exposition. Il est cependant fondamental de remarquer que le profil apparaît peu après que la spectrophotométrie IR peut détecter l'oxydation. L'indice de polymolécularité est soumis à deux influences contradictoires : l'hétérogénéité dans l'épaisseur, qui contribue à l'augmenter, et le caractère aléatoire de la coupure de chaîne, qui contribue à le diminuer jusque, en principe, à la valeur asymptotique de 2 [13].

Les résultats de la figure IV- 13 montre qu'à l'évidence c'est la deuxième influence qui l'emporte dans le cas étudié, ce qui, notons-le, n'est possible que dans le cadre d'un processus de dégradation homogène à petite échelle.

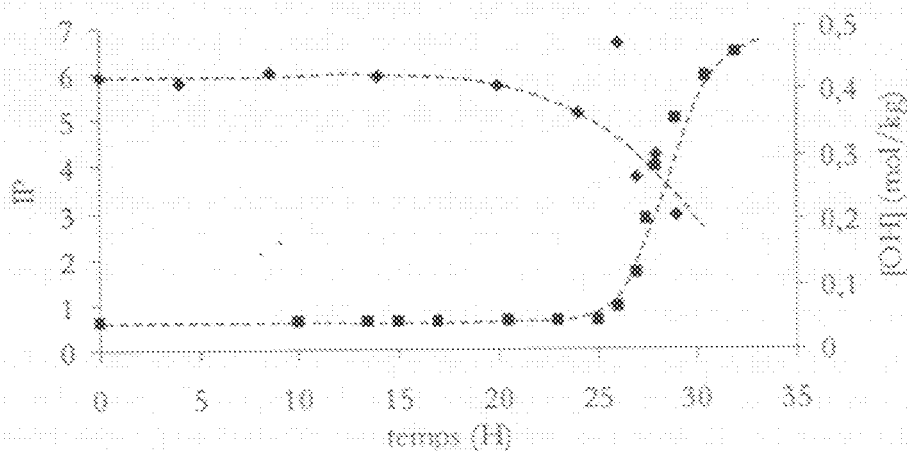


Figure IV- 13: Evolution de l'indice de polymolécularité (◆) et de la concentration globale en groupe OH (■) en fonction de temps.

Pour l'instant, nous retiendrons essentiellement de ces résultats que, pour les films de 100  $\mu\text{m}$  et l'exposition de 110°C, la distribution des produits d'oxydation (OH ou CO sachant que  $[\text{CO}]/[\text{OH}]=1/3$ ) dans l'épaisseur n'est pas homogène : un profil peut être nettement observé.

On s'attend par ailleurs à ce que les gradients d'oxydation soient d'autant plus marqués que la température d'exposition est élevée : une élévation de la température favorisera le processus d'oxydation par rapport au processus de diffusion de l'oxygène dans le polymère. Des températures inférieures à 110°C doivent donc conduire à une oxydation plus homogène dans l'épaisseur pour un taux de conversion global équivalent. Les résultats expérimentaux obtenus par Wier dans le cas de la thermooxydation d'élastomère vont dans ce sens [18]. Cependant certains résultats rapportés par Gugumus montrent que l'oxydation serait préférentiellement en surface pour des températures inférieures à 80°C (thermooxydation du polyéthylène) [19]. En conséquence nous allons maintenant nous focaliser sur la température d'exposition à 70°C.

### 1.3.2. Exposition à 70°C

De même que pour la température d'exposition à 110°C, les mesures de masse molaire réalisées par CES ont permis de suivre les variations de l'indice de polymolécularité au cours de l'exposition. La figure IV- 14 illustre les variations de cet indice et l'évolution de la concentration en groupe OH au cours de l'exposition à 70°C.

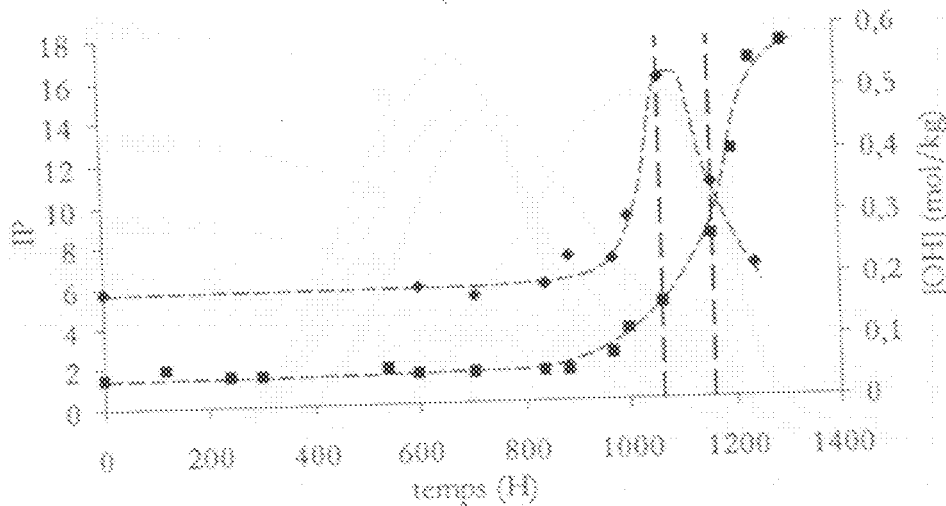


Figure IV- 14 : Indice de polymolécularité IP (◆) et concentration globale en groupes OH (■) en fonction du temps. Les lignes en pointillé indiquent les durées d'exposition de 1064 h et de 1160 h.

Ici, contrairement au cas précédent, on observe une très forte augmentation de l'indice de polymolécularité (IP), jusqu'à des valeurs de l'ordre de 15 après 1064 h. Par la suite, IP diminue pour atteindre une valeur proche de la valeur initiale après 1300 h. Il est impossible d'attribuer une telle augmentation de l'IP à autre chose qu'une forte hétérogénéité spatiale de l'oxydation. Ceci est confirmé par les profils d'hydroxyles de la figure IV- 15.

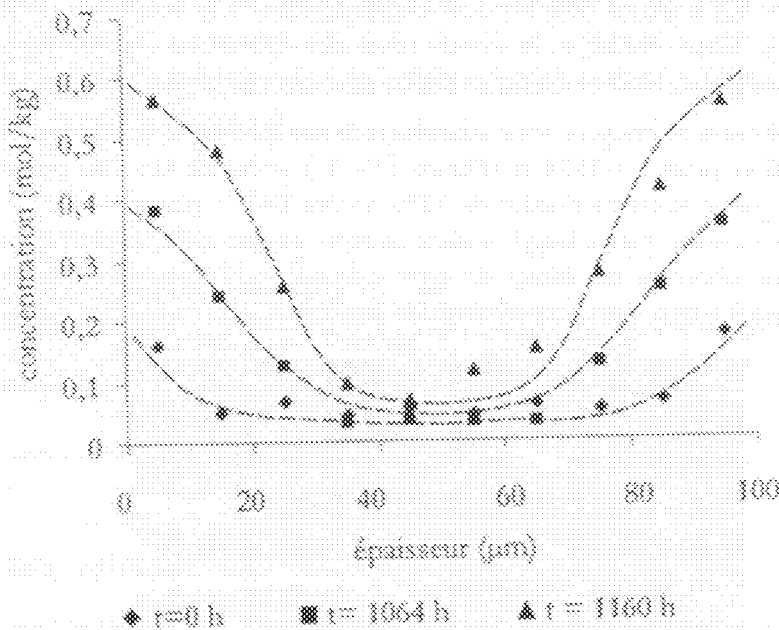


Figure IV- 15 : Variation de la concentration des groupements OH ( $3410\text{ cm}^{-1}$ ) dans l'épaisseur pour les durées d'exposition de 1064 h ( $[OH]_{\text{global}}$  de 0,15 mol/kg) et de 1160 h ( $[OH]_{\text{global}}$  de 0,27 mol/kg).

On observe effectivement un profil plus marqué qu'à  $110^{\circ}\text{C}$ , expliquant bien la différence de comportement. Les chromatogrammes CES (figure IV-16) apportent des informations complémentaires intéressantes.

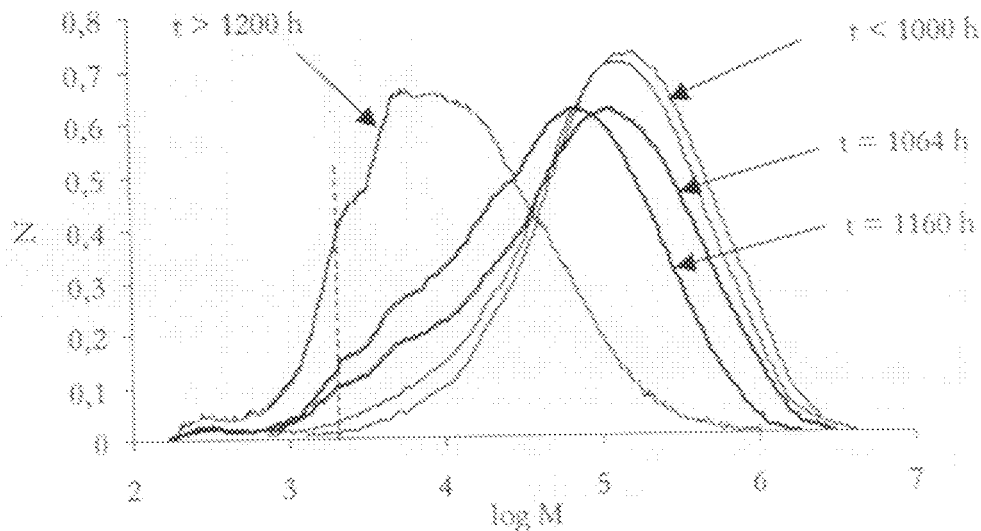


Figure IV- 16 : Distribution des masses molaires pour différents temps d'exposition à 70°C, en gras les durées d'exposition de 1064 h et 1160 h. La ligne en pointillé correspond à  $M \sim 1,5$  kg/mol.

Pour les échantillons les plus polymoléculaires ( $t = 1064$  h et  $t = 1160$  h), on observe l'émergence d'une distribution bimodale des masses molaires, la composante à basse  $M$  (1 à 10 kg/mol) étant de toute évidence liée à la forte oxydation superficielle, tandis que la composante à haute  $M$  ( $\sim 10^5$  kg/mol) correspond à une dégradation quasi homogène dans l'épaisseur.

La diminution l'indice de polymolécularité après 1160 h indique l'existence d'une état limite caractérisé par  $M \sim 1,5$  kg/mol ( $\log M \sim 3,2$ ) correspondant à la fraction cristalline stable (voir chapitre III § 2.5 ). Dans l'idéal, si la distribution des épaisseurs de lamelles cristallines était rigoureusement homogène, l'indice de polymolécularité devrait tendre vers l'unité.

Les observations physico-chimiques sont corroborées par les faciès de rupture (Figures IV- 17 et IV- 18). L'échantillon pour  $t = 1064$  h (Figure IV- 17) présente un comportement fragile, sa déformation à la rupture étant de l'ordre de 10% contre 800 % pour  $t = 0$  h. On voit sur cette figure que la rupture est de type « fragile » dans la zone superficielle, fortement oxydée, mais en profondeur on peut observer un faciès de type « ductile ». Notons que l'épaisseur de la zone « fragile » (10 – 20  $\mu\text{m}$ ) est en bon accord avec les profils IR.

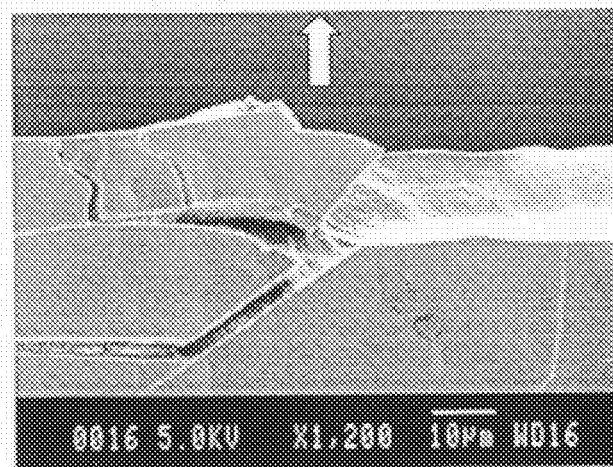


Figure IV- 17 : Profil de rupture après traction uniaxiale d'une éprouvette exposée 1064h à 70°C (La flèche indique la direction de sollicitation).

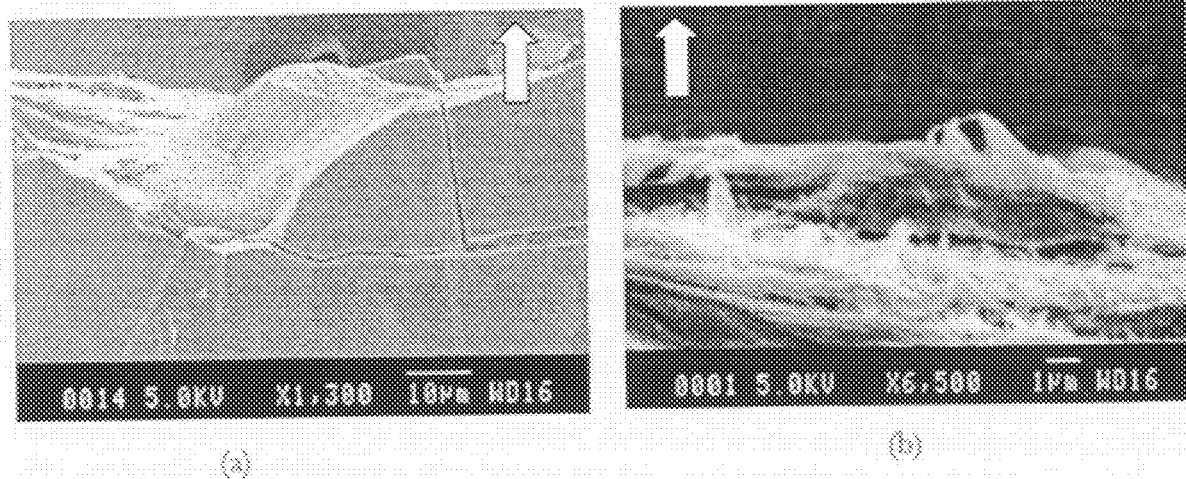


Figure IV- 18 : (a) Profil de rupture après traction uniaxiale d'une éprouvette exposée 1160h à 70°C. (b) Agrandissement de (a) (La flèche indique la direction de sollicitation).

Sur la figure IV- 18, on peut observer la facies de rupture de l'échantillon  $t = 1160$  h encore plus oxydé que le précédent. Ici, le faciès est « fragile » dans toute l'épaisseur du film. On peut mettre en évidence la présence de fibrilles de diamètre approchant les 100 nm (Figure IV 18 b) montrant que la fragilité peut être associée à l'existence d'un mécanisme de déformation plastique localisée tel que nous l'avons décrit au début du chapitre I.

Une vue plus générale de la surface du film (pour  $t = 1160$ h) est montrée à la figure IV- 19. On remarque ici la formation d'un réseau de fissures, comme dans le cas des pièces épaisses. L'origine d'un tel réseau doit être recherchée dans les variations de volume imposées par l'oxydation : la partie superficielle fortement oxydée par rapport au cœur subit un retrait contrarié par son adhésion à la partie centrale peu affectée.

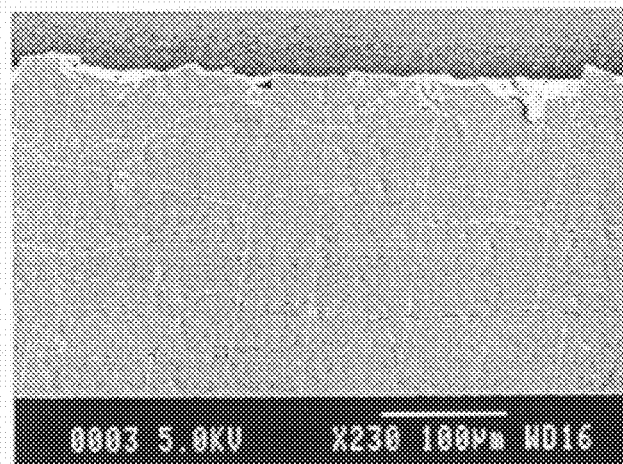


Figure IV- 19 : Surface d'une éprouvette exposée 1160 h à 70°C.

### 1.3.3. Discussion

Les résultats expérimentaux montrent que l'oxydation est répartie de façon non uniforme dans l'épaisseur du film de 100  $\mu\text{m}$  peu après la période d'induction déterminée par spectroscopie IR. On observe en effet que l'oxydation se produit majoritairement à la surface du film. Cette observation peut être facilement expliquée par le fait que l'oxydation est contrôlée par la diffusion d'oxygène sachant que l'épaisseur critique pour éviter ce contrôle est de l'ordre de 30-40  $\mu\text{m}$ .

Il est admis que le gradient de produit d'oxydation doit augmenter avec la température : la modification du couplage de l'oxydation (énergie d'activation apparente de 100 kJ/mol) et de la diffusion de l'oxygène par la loi de Fick (énergie d'activation de 35 kJ/mol) ainsi que des résultats expérimentaux vont dans ce sens. Cependant, nos résultats obtenus à 110°C et à 70°C indiquent l'inverse : une température d'exposition inférieure à 80°C conduit à la formation de fort gradient d'oxydation. Le même type de phénomène a été observé pour le polyéthylène par Gugumus [19]. Quelles pourraient être les causes de ce phénomène ?

- Gugumus propose que dans ces conditions de faibles températures l'oxydation soit amorcée à la surface (polluants...) et se propage au cœur par la diffusion des espèces réactives (POOH, P•...): l'oxydation n'est plus contrôlée par la diffusion de  $\text{O}_2$ . On a cependant du mal à penser que  $\text{O}_2$ , petite molécule, diffuse moins bien que des macro-radicaux.
- La deuxième hypothèse serait que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le polymère ne suit pas un comportement arrhénius en fonction de la température : les résultats expérimentaux sur ce sujet se limitant à des températures inférieures à 60°C, il est alors difficile de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse. Cependant il est tentant, en termes de mobilité moléculaire, de prévoir une rupture de pente liée à la transition  $\alpha\text{C}$  présentée au chapitre III. Une étude de l'influence de la température sur la diffusion de  $\text{O}_2$  dans les semi-cristallins comme le PP ou le PE permettrait de répondre à ces questions.

## 14. Conclusions

Nos résultats recourent qualitativement et quantitativement ceux de nombreux auteurs, montrant que l'on parle d'un comportement quasi universel du PP en thermo-oxydation.

La principale nouveauté, ici porte sur la détermination systématique des masses molaires permettant de mettre en évidence l'existence d'un processus très efficace de coupure de chaîne (pratiquement une coupure par groupement carbonyle). Il apparaît raisonnable d'attribuer la coupure de chaîne à un processus de réarrangement de radicaux alkoxydes tertiaires appelé « coupure  $\beta$  ».

La sensibilité des mesures de masse molaire, plus de cent fois supérieure à celle des mesures IR, permet d'observer des changements pendant la période d'induction et de confirmer ainsi que l'oxydation est continuellement autoaccélérée pendant cette dernière.

L'épaisseur des films (100  $\mu\text{m}$ ) avait été choisie en vue d'assurer l'homogénéité dans l'épaisseur de l'oxydation. Nos résultats montrent qu'il n'en est rien peu après la fin de la période d'induction, l'épaisseur de la couche oxydée étant de l'ordre de 30  $\mu\text{m}$ . Ceci peut se justifier théoriquement si la constante de terminaison  $\text{PO}_2^* + \text{PO}_2^*$  est plus petite de plusieurs ordres de grandeur que la constante de terminaison  $\text{P}^* + \text{P}^*$ , ce qui dans les conditions étudiées, est probablement vrai.

dans le cas du PP. Dans le chapitre VI, nous couplerons la cinétique d'oxydation et diffusion d'oxygène pour tenter de rendre compte des profils d'oxydation dans l'épaisseur.

Cependant, on peut tout de suite appliquer à l'oxydation des polymères une loi d'échelle simple :  $l = (D/k)^{1/2}$  [20] où  $l$  est l'épaisseur de la couche oxydée,  $D$  le coefficient de diffusion de  $O_2$  et  $k$  la pseudo-constante de vitesse du 1<sup>er</sup> ordre de la consommation de  $O_2$ . Puisque l'énergie d'activation de  $k$  (~ 100-120 kJ/mol) est plus élevée que celle de la diffusion de  $O_2$  (~ 35 kJ/mol), on s'attend à ce que le profil d'oxydation dans l'épaisseur soit plus marqué à 110°C qu'à 70°C. Or nous observons l'inverse. Nous avons dans la discussion avancé quelques points possibles d'explication de ce fait assez paradoxal mais des investigations supplémentaires seront probablement nécessaires pour l'élucider.

Il est intéressant de noter que dans le cas de l'oxydation de l'acier, la loi d'échelle  $l = (D/k)^{1/2}$  est vérifiée à 100°C et 150°C, mais pas à 200°C. Ceci est dû au fait que la diffusion de  $O_2$  dans l'acier est plus lente qu'au-dessus de 100°C. Ceci est dû au fait que la diffusion de  $O_2$  dans l'acier est plus lente qu'au-dessus de 100°C.

#### 4.2.2.2. Profil d'oxydation dans l'épaisseur

Le profil d'oxydation dans l'épaisseur est représenté sur la figure 4.2.2.2.1. On observe que le profil d'oxydation dans l'épaisseur est plus marqué à 110°C qu'à 70°C. Ceci est dû au fait que la diffusion de  $O_2$  dans l'acier est plus lente qu'au-dessus de 100°C.



Fig. 4.2.2.2.1. Profil d'oxydation dans l'épaisseur (à l'échelle réelle).

On observe que le profil d'oxydation dans l'épaisseur est plus marqué à 110°C qu'à 70°C. Ceci est dû au fait que la diffusion de  $O_2$  dans l'acier est plus lente qu'au-dessus de 100°C.

On observe que le profil d'oxydation dans l'épaisseur est plus marqué à 110°C qu'à 70°C. Ceci est dû au fait que la diffusion de  $O_2$  dans l'acier est plus lente qu'au-dessus de 100°C.

On observe que le profil d'oxydation dans l'épaisseur est plus marqué à 110°C qu'à 70°C. Ceci est dû au fait que la diffusion de  $O_2$  dans l'acier est plus lente qu'au-dessus de 100°C.



## 2. PROCESSUS DE FRAGILISATION

Simultanément avec l'étude physico-chimique, nous avons suivi les propriétés mécaniques des films au cours de leur exposition aux mêmes températures, à savoir de 70°C à 130°C. Outre le processus de fragilisation en lui-même, nous nous arrêterons sur les relations pouvant exister entre le comportement du polymère et l'évolution de son état structural étudié au paragraphe 1.

### 2.1. Evolution des propriétés mécaniques au cours de l'oxydation

Les propriétés mécaniques ont été déterminées par traction uniaxiale. Si cette méthode est critiquable et demande quelques précautions dans l'interprétation de ses résultats (Chapitre III § 3.3), la totalité des études traitant de la fragilisation des polymères ductiles s'y limite.

#### 2.1.1. Influence du temps d'exposition

On présente ici en détail les résultats obtenus pour la température d'exposition de 90°C. La figure IV- 20 illustre les variations de la contrainte au seuil et de la contrainte à la rupture en valeurs nominales.

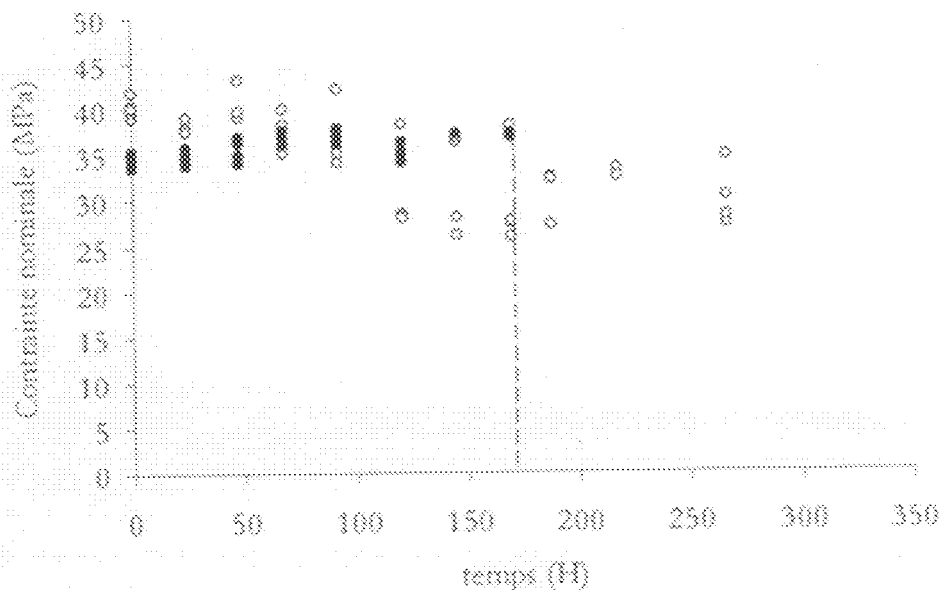


Figure IV- 20 : Evolution de la contrainte nominale au seuil  $\sigma_y$  (●) et de la contrainte nominale à la rupture  $\sigma_{rouvre}$  (○) au cours de l'exposition à 90°C. Après la ligne pointillée  $\sigma_y = \sigma_{rouvre}$ .

Pendant la période d'induction ( $t_{ind} \sim 250$  h), ni la contrainte au seuil, ni la contrainte à la rupture ne permet de déceler un processus de fragilisation. Si l'on considère que la contrainte au seuil est fortement liée à la morphologie cristalline, il est logique de supposer que les valeurs de cette contrainte ne permettent pas de détecter le processus d'oxydation s'effectuant seulement dans la phase amorphe.

Les valeurs de contrainte au seuil après 170 h (ligne pointillée à la figure IV- 20), se confondent dans leur détermination avec les valeurs de contrainte à la rupture, c'est donc que la déformation

à la rupture a subi des modifications significatives. L'évolution de la déformation à la rupture est représentée à la figure IV- 21. On indique aussi dans la même figure l'évolution de la concentration en groupements CO déjà vue à la figure IV- 3.

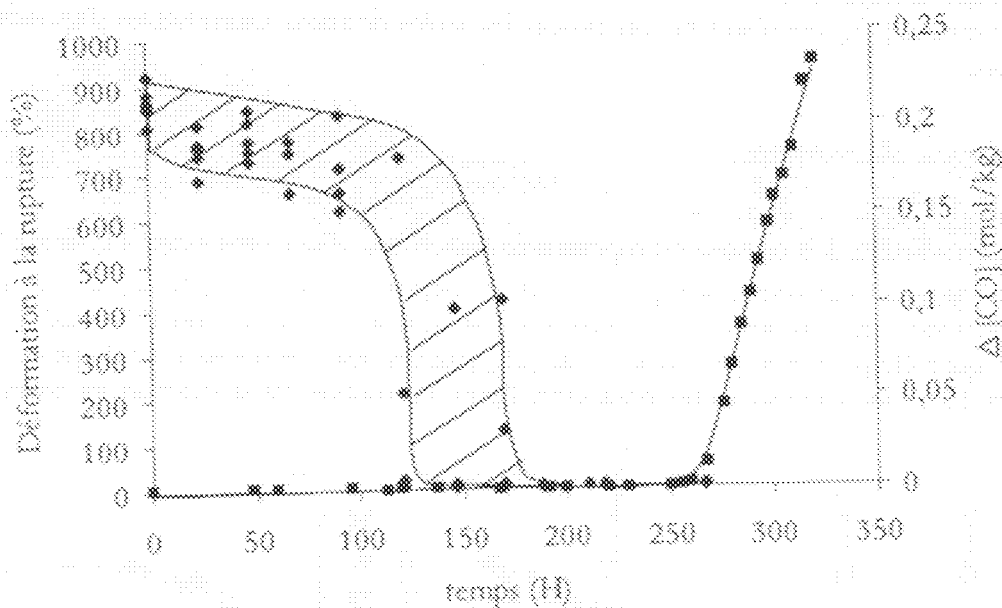


Figure IV- 21 : Evolution de la déformation à la rupture (◆) et de la concentration en groupements carbonyle par IR (■) au cours de l'exposition à 90°C.

La figure IV- 21 montre d'une manière claire que l'évolution de la déformation à la rupture présente une diminution catastrophique de 800% à 10% avant 200 h d'exposition. Cette diminution catastrophique constituera pour nous la transition ductile-fragile. Ce résultat nous amène à effectuer les remarques suivantes :

- Le paramètre pertinent pour détecter la transition ductile-fragile est la déformation à la rupture ( $\epsilon_b$ ). D'un point de vue du praticien, la seule prise en considération de la contrainte à la rupture ( $\sigma_b$ ) surestimerait fortement la durée de vie du polymère.
- Lors de la transition ductile fragile, la dispersion des valeurs pour  $\epsilon_b$  est très importante (entre 600% et 10%). Cette dispersion est inhérente au processus de fragilisation (son caractère catastrophique) et à la méthode de détermination elle-même (hétérogénéité de la déformation lors de la sollicitation).
- La fragilisation intervient pendant la période d'induction déterminée par IR ( $t_{CO} \sim 250$  h). On en déduit que le processus de fragilisation se produit à un très faible taux de conversion d'oxydation : En comparant la figure IV- 21 et la figure IV- 10, la concentration en coupures de chaîne est inférieure à  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/kg. Sachant que la concentration initiale en unités monomères est proche de 25 mol/kg, on peut estimer que le taux de conversion est inférieur à 0,05 %. Une autre façon d'envisager le processus de fragilisation est de comparer la concentration initiale de chaîne, égale à  $Mn^{-1} = 0,018$  mol/kg et la concentration en coupure de chaîne : la fragilisation du polymère se produit lorsqu'on a 1 coupure de chaîne pour 3 chaînes.
- Nous avons vu que les gradients d'oxydation dans l'épaisseur apparaissent après la période d'induction. Autrement dit l'oxydation peut être considérée comme homogène pendant la période d'induction. Le processus de fragilisation pourra être relié donc à une variable structurale du polymère car non induit par une couche oxydée superficielle.

- Il est évident, d'après nos résultats, que les mesures par spectroscopie IR ne peuvent en aucun cas prévoir le moment de la fragilisation puisque cette dernière se produit lorsque aucune modification des spectres IR n'est détectée.

Même si le fait que la fragilisation induite par oxydation du PP se produit pour de faibles taux de conversion est connu [15], ces résultats constituent les seules données quantitatives disponibles sur ce processus.

### 2.1.2. Enveloppe de rupture

L'évolution des propriétés à la rupture est représentée sous forme d'une enveloppe à la figure IV-22. Cette enveloppe est constituée des points correspondant aux couples  $(\sigma_{\text{br}}, \epsilon_{\text{br}})$  mesurés au cours de l'exposition, ces couples étant superposés à la courbe de traction du PP initial. Cette représentation qui a été proposée par Pabiot et al. [21], permet une vue d'ensemble du processus de fragilisation. Nous avons aussi inclus dans cette figure l'évolution de la striction au cours de l'exposition.

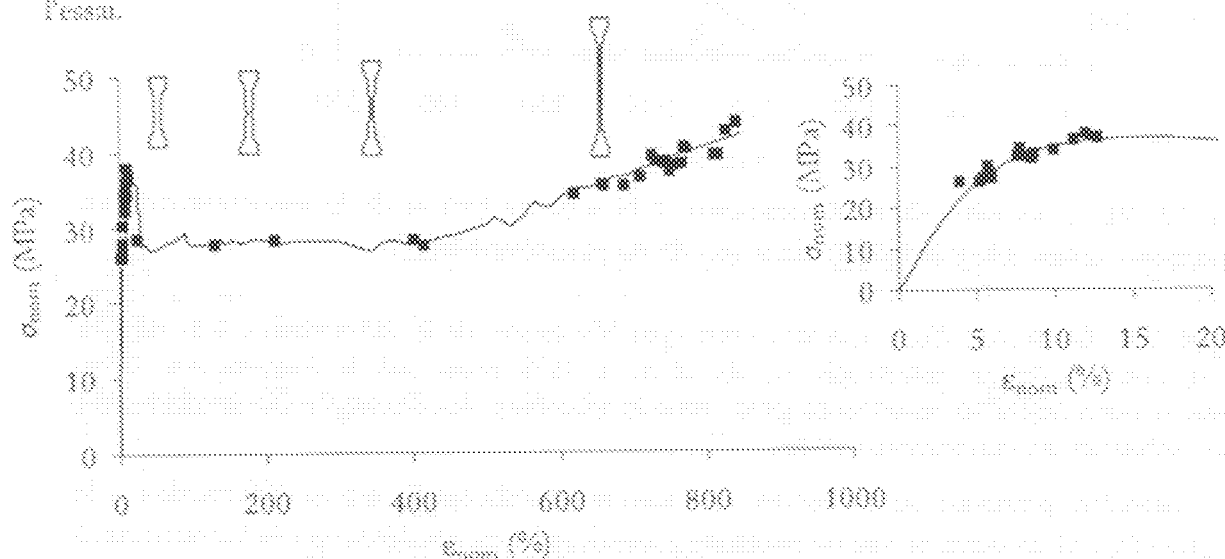


Figure IV- 22 : Enveloppe de rupture  $(\sigma_{\text{br}}, \epsilon_{\text{br}})$  (■) au cours d'une exposition à 90°C et courbe de traction du polypropylène initial (ligne continue) en valeur nominale. Est inclus un agrandissement pour les petites déformations ( $\epsilon_{\text{nom}} < 20\%$ ).

Comme on peut le voir à la figure ci-dessus, les couples  $(\sigma_{\text{br}}, \epsilon_{\text{br}})$  se superposent parfaitement à la courbe de traction du PP initial. Un premier groupe de points déterminé avant la transition ductile-fragile se situe aux grandes déformations ( $\epsilon \sim 800\%$ ) alors que qu'un deuxième déterminé après la transition est proche de la déformation au seuil ( $\epsilon_y \sim 15\%$ ).

Il est remarquable que malgré la dispersion de  $\epsilon_{\text{br}}$  observée précédemment, la totalité des couples  $(\sigma_{\text{br}}, \epsilon_{\text{br}})$  se superposent à la courbe initiale. Ce phénomène pourrait être interprété en termes de probabilité de présence de défauts critiques amorçant la rupture le long de la longueur utile de l'éprouvette, la taille de défauts critiques étant dépendante du comportement du polymère.

Quel est le statut des couples  $(\sigma_{\text{br}}, \epsilon_{\text{br}})$  pour lesquels  $\epsilon_{\text{br}}$  est compris entre 30% et 450% de déformation ? Il est clair à partir de la figure IV- 22 que ces déformations nominales n'ont aucun sens physique : ces valeurs correspondent à la fraction de la longueur utile où la striction s'est propagée. Autrement dit, si la striction n'arrive pas à se propager, la déformation à la rupture sera proche de 30% alors que localement la déformation aura pu atteindre plus de 400%. Quelle que

soit la cinétique du processus de fragilisation, son suivi par traction uniaxiale présentera obligatoirement un plateau ductile suivi d'un plateau fragile. On perçoit ici les limites de la traction uniaxiale que nous avons mentionnées au chapitre III au § 3.3.

Enfin, si l'on associe la probabilité de présence de défauts le long de la longueur utile à l'hétérogénéité des déformations et au caractère catastrophique de la fragilisation, il apparaît logique que pendant la transition ductile/fragile les valeurs de déformation à la rupture présentent une très forte dispersion.

Malgré ces critiques, l'essai de traction nous permet cependant de déterminer un régime ductile et un régime fragile. Le régime fragile se caractérise ici par des déformations à la rupture proches de  $\epsilon_r$ , c'est-à-dire juste avant l'apparition de la striction comme on peut le voir dans l'agrandissement proposé à la figure IV- 22. Si  $\epsilon_r$  peut être associé à l'activation des mécanismes de plasticité, la fragilisation induite par l'oxydation doit être comprise en termes de désactivation de ces derniers.

### 2.1.3. Influence de la température

On résume à la figure IV- 23 l'influence de la température d'exposition sur la durée d'exposition au-delà de laquelle le comportement est fragile. De même qu'à la figure IV- 20, l'évolution de la concentration  $\Delta[\text{CO}]$  est superposée à celle de la déformation à la rupture au cours de l'exposition pour chacune des températures.

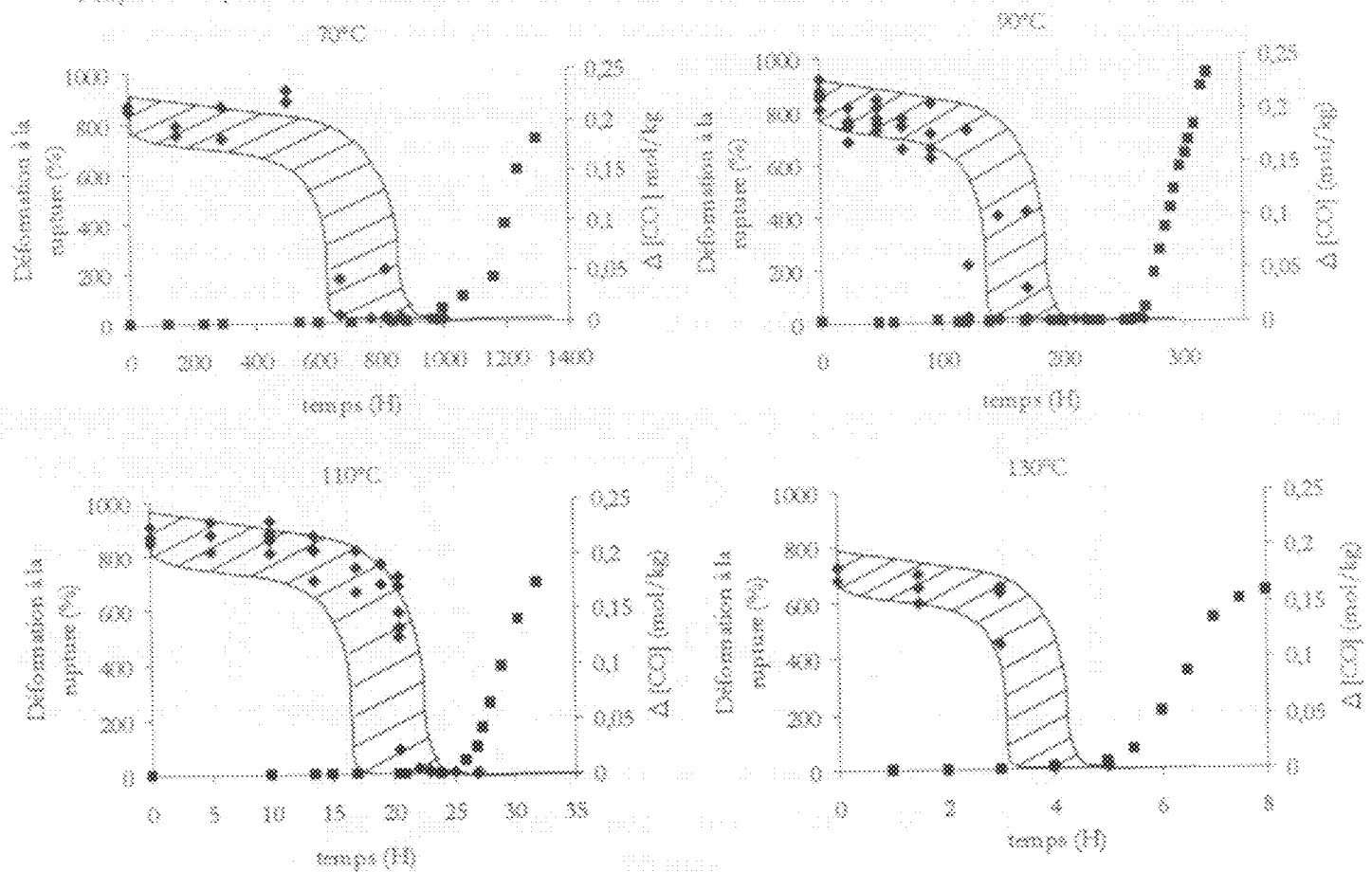


Figure IV- 23 : Evolution de la déformation à la rupture ( $\blacklozenge$ ) et de la concentration en groupements carbonyle par IR ( $\blacksquare$ ) pour des températures d'exposition de 70°C, 90°C, 110°C et 130°C.

Pour toutes les températures d'exposition étudiées ici, le processus de fragilisation a lieu pendant la période d'induction et présente la même allure. Aussi, toutes les remarques présentées au paragraphe précédent sont valables pour l'ensemble de ces températures. Vu la dispersion des valeurs de déformation à la rupture, on considérera l'écart relatif entre la transition ductile-fragile et la fin de la période d'induction comme indépendant de la température d'exposition.

Les graphiques présentés à la figure IV- 23 nous permettent d'estimer les temps d'exposition pour lesquels la transition ductile-fragile se produit. L'énergie d'activation apparente de ce processus est de l'ordre de 108 kJ/mol et donc est proche de celle observée pour la période d'induction.

## 2.2. Discussion

Dans ce paragraphe, nous allons tenter de relier quantitativement les modifications structurales à la fragilisation du polypropylène. Examinons pour cela tout d'abord toutes les modifications possibles pouvant être à la source de la fragilisation.

### 2.2.1. Source de fragilisation

Au chapitre I § 3.1, nous avons distingué trois sources de fragilisation : la première était principalement liée à la température de transition vitreuse, la deuxième aux conditions de cristallisation et la troisième aux masses molaires.

Une augmentation de la température de transition vitreuse peut être envisagée pour expliquer la fragilisation : l'apparition de groupements fortement polaires comme les OH pourrait être à l'origine d'une diminution de la mobilité moléculaire dans la phase amorphe. Sachant que le polypropylène présente un comportement fragile en dessous de 0°C et que nos essais ont été réalisés à température ambiante, une augmentation de 20° de  $T_g$  serait nécessaire au cours de la période d'induction. La figure IV- 24 présente l'évolution de  $T_g$  déterminée par viscoélasticimétrie au cours de l'exposition à 90°C.

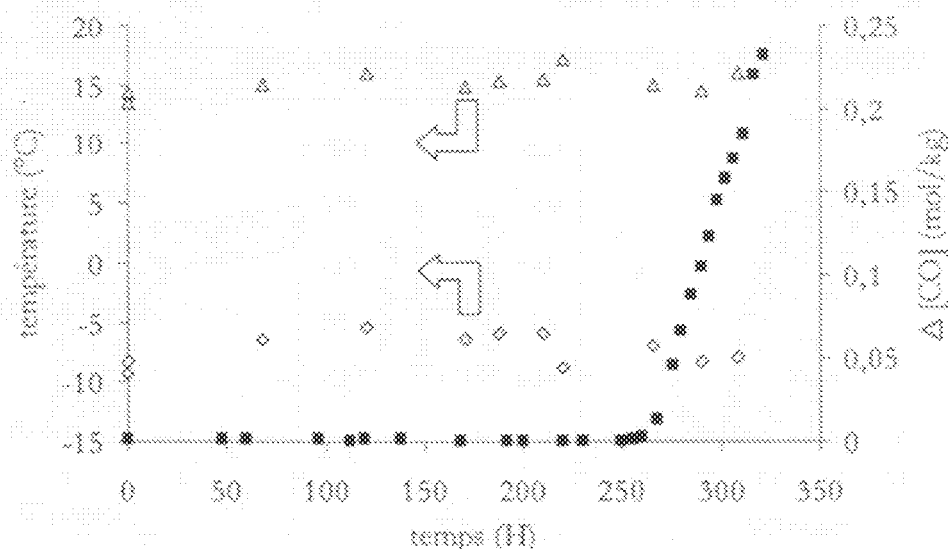


Figure IV- 24 : Evolution de  $T_g$  à partir de  $\tan \delta$  ( $\Delta$ ) et de  $E'$  ( $\diamond$ ) à 1Hz et de la concentration en groupements carbonyle ( $*$ ) (exposition à 90°C).

Aucune augmentation significative de  $T_m$  n'est observée pendant la période d'induction (figure IV- 24). Si une augmentation de  $T_m$  induite par l'apparition de produits d'oxydation est possible, elle est en tout cas insuffisante pour fragiliser le polymère.

Une modification de la morphologie cristalline et plus spécifiquement une augmentation de la cristallinité peut induire une fragilisation. Cependant aucune modification de l'enthalpie de fusion ou de la densité n'a été détectée pendant la période d'induction déterminée par IR [14]. Après la période d'induction, une augmentation de cristallinité a été souvent observée parallèlement à une chute de la température de fusion [14,22,23] : elle serait due à un processus de chimicristallisation correspondant au fait que les courtes chaînes s'organisent facilement en cristaux. Toujours est-il que ce phénomène se produit pour des taux de conversion élevés de l'oxydation et ne peut donc expliquer la fragilisation que nous observons pendant la période d'induction.

La troisième source de fragilisation possible est le processus de coupure de chaîne. C'est cette hypothèse qui est le plus souvent avancée dans la littérature. Deux scénarii sont alors possibles :

- i) Les coupures de chaînes sont concentrées dans des microdomaines fortement oxydés. Lorsque la taille de ces microdomaines atteignent une dimension critique, le polymère se fragilise d'une façon catastrophique [24]. On développe ce scénario où l'oxydation est donc supposée fortement hétérogène au §2.2.2.
- ii) Les coupures de chaînes sont réparties d'une manière aléatoire (oxydation homogène) : la masse molaire décroît pendant la période d'induction quelque soit la température d'exposition. On s'attardera sur cette hypothèse au §2.2.3.

### 2.2.2. Taille de défaut critique

L'hypothèse d'une taille de défaut critique fragilisant le polymère a été développée en se basant sur la supposition que l'oxydation est fortement hétérogène. La modélisation développée par l'équipe de G. George considère que l'avancement de l'oxydation doit être relié à la croissance de ces zones fortement oxydées (pour plus de détail sur ce modèle le lecteur peut se référer à l'Annexe 2). Cette modélisation suppose que la fraction des microdomaines ( $p_d$ ), que l'on peut ici assimiler à des défauts, est mesurable à partir du signal obtenu en chimiluminescence,  $I_{CL}$  [24]. Sachant que, théoriquement, le nombre initial de ces microdomaines est fixé dès le début de l'exposition, la fraction  $p_d$  est donc homogène au diamètre  $d$  des « défauts » :  $d \propto p_d \propto I_{CL}$ .

On schématise cette approche par la figure IV- 25, en notant bien que le polymère autour des domaines n'est pas oxydé et donc présente les propriétés mécaniques du polypropylène initial (en particulier ses propriétés de résistance à la fissuration). La taille de défaut critique,  $d_c$ , doit correspondre à la coalescence de ces domaines conduisant à la rupture macroscopique.

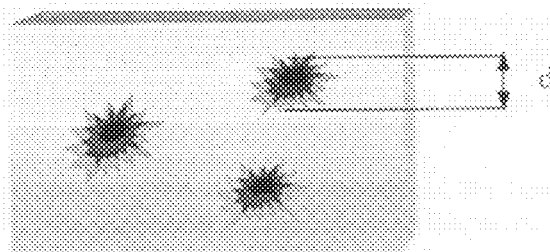


Figure IV- 25 : Schématisation de zones fortement oxydées de diamètre  $d$ .

La figure IV- 26 présente l'évolution de la déformation à la rupture et de  $I_{CL}$  au cours de l'exposition à 110°C. Les détails expérimentaux de la mesure de  $I_{CL}$  sont en Annexe 2.

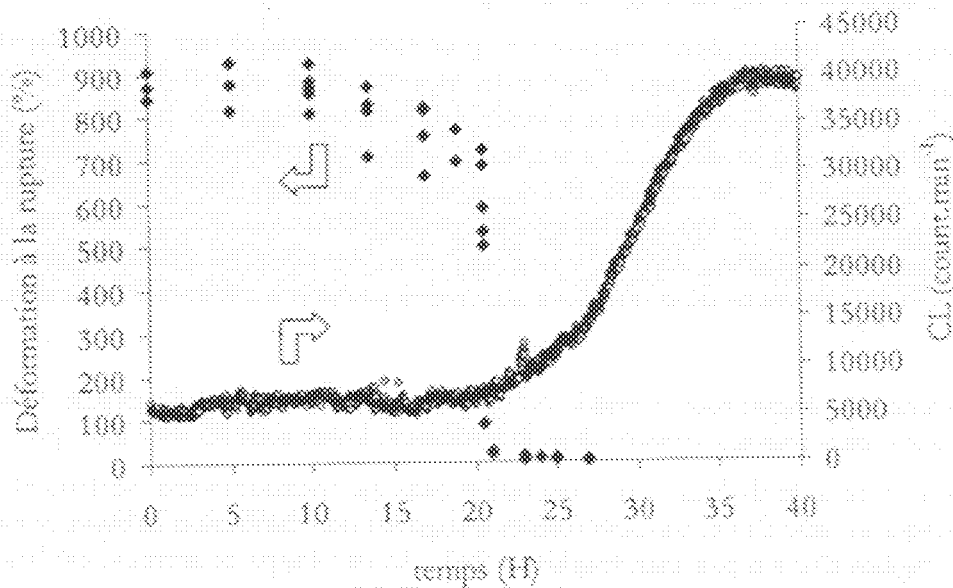


Figure IV- 26 : Evolution de la déformation à la rupture et du signal obtenu par chimiluminescence (CL) à 110°C.

On note à la figure IV- 26 que la transition ductile fragile se produit alors qu'aucune augmentation d' $I_{CL}$  n'a pas été détectée. Autrement dit, la fragilisation a lieu pour une fraction  $p_d$  qui n'est pas détectée par la chimiluminescence ( $p_d < 1\%$ ). Sachant qu'aucune estimation du nombre de domaines est réalisable expérimentalement, il nous est difficile de donner une valeur de diamètre de domaine,  $d$ , pour  $p_d = 1\%$ . Toujours est-il qu'il nous semble peu raisonnable qu'une si faible fraction de domaines fortement oxydés puisse conduire à la fragilisation que nous avons observée. On pourrait par exemple faire une analogie entre ces microdomaines et des charges minérales dont l'effet nocif par concentration de contrainte est bien connu. Il apparaît clairement qu'aux fractions volumiques considérées et même supérieures, les charges ne fragilisent pas le PP comme l'a montré par exemple Vu-Khanh et Fisa [25]. En l'absence d'informations plus précises sur ce sujet, nous rejetterons donc cette hypothèse.

### 2.2.3. Masse molaire critique $M_w^c$

La grandeur structural pertinente gouvernant le comportement du polypropylène doit être donc nécessairement liée à un processus de coupures de chaîne de type aléatoire. La figure IV- 27 présente la variation de la déformation à la rupture en fonction de la masse molaire en poids au cours de l'oxydation pour les température d'exposition de 70°C, 90°C et 110°C. La valeur de la déformation à la rupture du 3400MA1 est aussi reportée. On notera ici que les valeurs de  $\epsilon_b$  sont reportées en échelle logarithmique, ceci nous permettant de bien dissocier le régime fragile du régime ductile.

Il est remarquable que cette valeur est indépendante de la température d'exposition et semble donc pouvoir être liée à un état structural bien défini : La transition entre le régime ductile et le régime fragile coïncide avec une valeur de  $M_w$  de l'ordre de 200 kg/mol. Cette valeur de 200 kg/mol confirme les données expérimentales de différents auteurs dans le cas du vieillissement naturel [26] et de la radiooxydation [27] (Chapitre I).

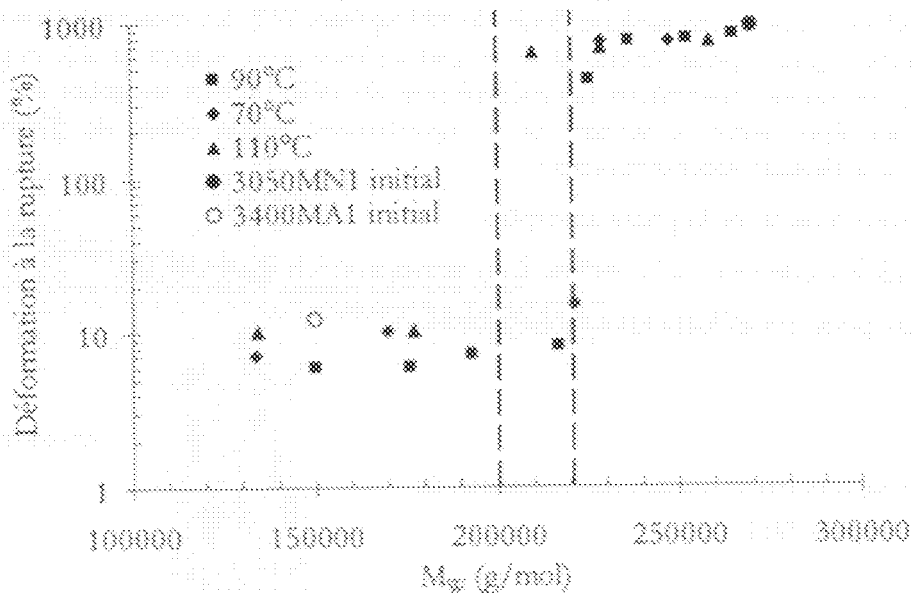


Figure IV- 27 : Déformation à la rupture en fonction de la masse molaire en poids.

Nous appellerons par la suite  $M_c$  la masse molaire correspondant à la transition ductile-fragile. Nous partons de l'idée, confortée par la littérature (Chapitre I) et par les résultats obtenus sur le PP 3400 MAI (Chapitre III), que  $M_c$  est une caractéristique intrinsèque du PP, indépendante du mode choisi pour faire varier la masse molaire. Cette remarque est importante car elle touche à l'universalité du critère de fin de vie  $M_w = M_c$ .

#### 2.2.4. Micromécanisme de rupture

Nous ferons appel dans ce paragraphe aux mécanismes de rupture fragile et ductile respectivement présentés au § 1.1 et au § 1.2 du chapitre I.

À une échelle macroscopique, la transition ductile-fragile déterminée par traction uniaxiale correspond au fait que la déformation (ou contrainte) à la rupture atteint une valeur proche de la déformation (ou contrainte) au seuil (Figure IV- 22). Il apparaît donc clairement que le passage de cette transition est lié à la perte des capacités que possède le polymère à développer les mécanismes de plasticité présentés au chapitre I. Sachant que le vieillissement thermo-oxydant (aux faibles conversions) ne modifie pas la structure cristalline et n'affecte que la phase amorphe, on peut en déduire logiquement que ce sont les variations des propriétés mécaniques de la phase amorphe qui sont responsables de la fragilisation.

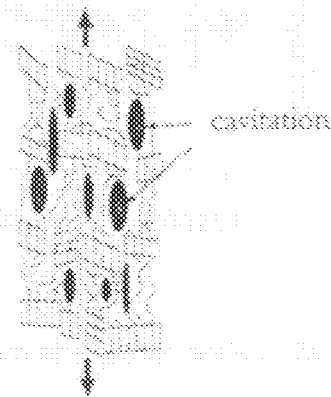
À une échelle microscopique, la diminution de la connexion interlamellaire doit conduire à l'apparition de craquelures comme nous l'avons observé à la Figure IV- 18b. Cependant au début du régime fragile ( $\epsilon_x \sim 13\%$ ) des moyens expérimentaux spécifiques doivent être mis en œuvre pour détecter l'apparition du processus de cavitation précédant la rupture. Zhang et al. ont étudié la transition ductile-fragile du polypropylène au cours de sa radiooxydation en utilisant simultanément la diffusion centrale des rayons X (SAXS) et une sollicitation en traction uniaxiale in situ [28]. À la température de 20°C, ces auteurs ont observé un comportement fragile à partir



d'une dose critique de l'ordre de 20 kGy, cette valeur est à rapprocher de celle trouvée par Kagiya et al. correspondant à une masse molaire finale de 180 kg/mol [27], les masses molaires initiales étant proches (250 kg/mol pour Zhang et al. et 230 kg/mol pour Kagiya et al.). A partir des spectres SAXS, les auteurs identifient les mécanismes de déformation au cours de l'essai de traction pour une éprouvette présentant un comportement fragile (dose de 50 kGy). Ces mécanismes se caractérisent successivement :

- 1) par la mise sous tension de la phase amorphe.
- 2) par la formation locale de cavités comme il est représenté à la figure IV-28.
- 3) par la rupture pour une déformation globale de 5%.

Figure IV- 28 : Schématisation des mécanismes de déformation, d'après [28].



La cavitation conduit à l'apparition de craquelures (voir Chapitre I § 1.1 et Figure IV-18b). L'apparition de ces mécanismes spécifiques de déformation explique pourquoi la rupture s'effectue lorsque, macroscopiquement, on atteint le seuil d'écoulement. Sachant que le mécanisme majoritaire sous sollicitation uniaxiale est le processus de séparation interlamellaire (voir Chapitre I § 1.2.2), on schématise grossièrement à la figure IV- 29 les processus conduisant à la rupture ductile ou fragile en considérant un volume élémentaire représentatif du polymère semi-cristallin.

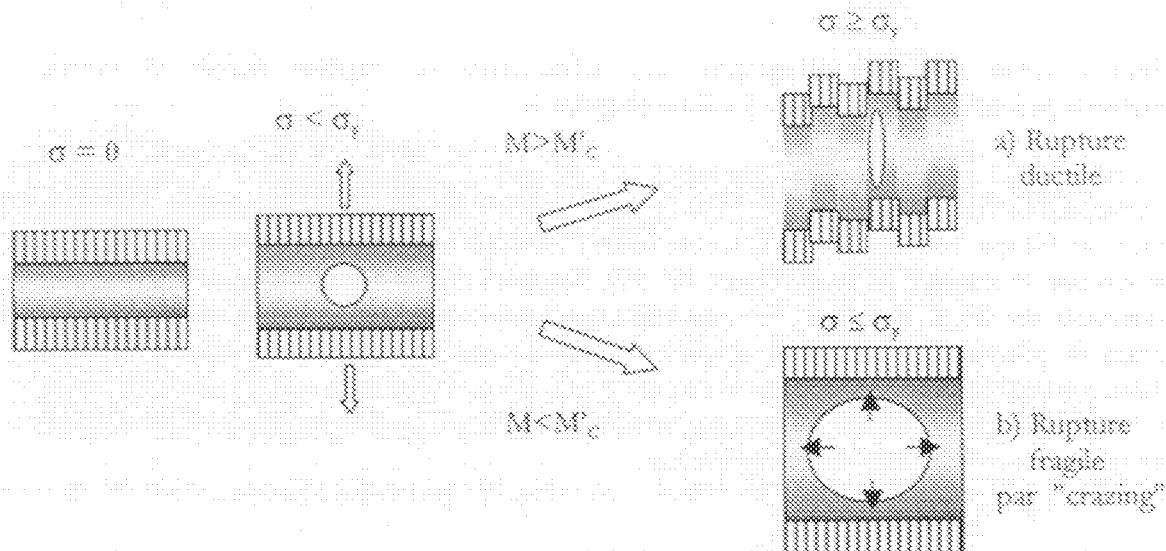


Figure IV- 29 : Micromécanismes conduisant à la rupture ductile (a) ou fragile (b) en fonction de la masse molaire au cours d'une sollicitation uniaxiale.

La transition ductile-fragile se résumerait à une compétition entre les capacités de la phase amorphe à transférer des contraintes pouvant cisailer les cristallites et la cavitation de cette phase

conduisant à une rupture macroscopique de type fragile. Comme il a été mentionné au § 1.2.2, le phénomène de cavitation interlamellaire a été amplement décrit par Plummer et Kausch [29].

A partir de ce scénario, il apparaît logique qu'une diminution de l'épaisseur des cristallites, et donc de la contrainte nécessaire au cisaillement de ces dernières, ait pour conséquence de défavoriser l'apparition de cavitation. Autrement dit, en première approximation, une diminution de la cristallinité ( $X_c$ ), conduisant à l'augmentation de la fraction de phase amorphe et donc à la diminution de son confinement, défavorisera la cavitation. Kagiya et al. ont en effet observé une augmentation de la dose critique d'irradiation (et donc une diminution de  $M'_c$ ) lorsque la fraction de phase amorphe augmente par l'ajout d'un copolymère au polypropylène de base [27]. Par ailleurs on sait qu'un polymère faiblement cristallin comme le polyamide parvient à sa transition ductile-fragile induite par hydrolyse lorsque sa masse molaire approche de  $M_c$  (masse molaire critique d'enchevêtrement) [30] alors qu'un polymère hautement cristallin comme le PTFE se fragilise sous irradiation si  $M_w < 1000$  kg/mol [31]. D'une façon générale, on s'attendrait donc que  $M'_c$  se rapproche de  $M_c$  lorsque la fraction cristalline du polymère diminue.

Enfin, une température de sollicitation ( $T_{sol}$ ) permettant d'activer la transition  $\alpha C$  ( $\sim 60^\circ C$ ) diminuera la contrainte de cisaillement des cristallites et favorisera la rupture ductile (Figure IV-28 b) : Nos résultats concernant l'influence de la température de sollicitation sur le comportement du 3400MA1 au chapitre III sont tout à fait cohérents avec ce scénario, il en est de même pour l'augmentation de la dose critique observée par Zhang et al. [28] lorsque  $T_{sol} > 60^\circ C$ .

### 2.3. Conclusions

Nos résultats montrent que le polypropylène se fragilise pendant la période d'induction déterminée par IR. Cette fragilisation étant nécessairement reliée au processus de coupure de chaînes, on a noté que le nombre de coupures de chaînes nécessaire pour parvenir à la transition ductile-fragile est inférieure à  $1/M'_c$  soit  $5 \cdot 10^3$  mol/kg ce qui est remarquablement faible en regard des possibilités de la plupart des outils analytiques et en regard de la concentration en chaîne élastiquement actives, de l'ordre de  $1/M_c \sim 3 \cdot 10^4$  mol/kg soit plus de 50 fois plus. On en tire l'impression, difficile à soutenir sur le plan théorique, que l'oxydation s'attaque de façon sélective à des sites « stratégiques » d'un point de vue mécanique.

En tout cas, il est clair que la compréhension de cette extrême sensibilité du comportement à la rupture à la coupure de chaîne est fondamentale pour notre étude. On pressent que cette compréhension passe par une connaissance détaillée de la topologie des chaînes dans la phase amorphe. De ce point de vue, la dégradation par coupures de chaînes « statistiques » pourrait se révéler être un outil intéressant pour l'étude cette topologie. Le chapitre VI nous donnera l'occasion de proposer différentes approches.

## 3. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- <sup>1</sup> Achinsky L., Audouin L., Verdu J., Polym. Deg. Stab., **57**, 231-240 (1997).
- <sup>2</sup> Audouin L., Gueguen V., Tcharkhtchi A., Verdu J., J. Polym. Sci. Part A Polymer Chemistry, **33**, 921-927 (1995).
- <sup>3</sup> Commerceuc S., Vaillant D., Philippart J.L., Lacoste J., Lemaire J., Carlson D.J., Polym. Deg. Stab., **57**, 175-182 (1997).

- <sup>4</sup> Gösman P., Hennekens J., Vincent J., *Polym. Deg. Stab.*, **39**, 271-277 (1993).
- <sup>5</sup> Tamblyn J.W., Newland G.C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2251-2260 (1965).
- <sup>6</sup> Richters P., *Macromolecules*, **3**, 262-265 (1970).
- <sup>7</sup> Achimsky L., Audouin L., Verdu J., Rychly J., Matisova-Rychla L., *Polym. Deg. Stab.*, **58**, 283-289 (1997).
- <sup>8</sup> Wyzgoski M.G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1689-1704 (1981).
- <sup>9</sup> Carrut C., Revenu P., Guillet J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1887-1897 (1996).
- <sup>10</sup> Verney V., Michel A., *Polymer Process Engineering*, **4(2-4)**, 321-335 (1986).
- <sup>11</sup> Iring M., Laszlo-Hedvig S., Kelen T., Tüdös F., Füzes L., Samay G., Bodor G., *J. Polym. Sci., Symp.*, **57**, 55-63 (1976).
- <sup>12</sup> Saito O., in *The radiation Chemistry of Macromolecules*, M. Dole (Ed.), Academic press, New York, Vol. 1, Chap 11, p. 223 (1972).
- <sup>13</sup> Schnabel W., *Aspects of degradation and stabilization of polymers*, H.H.G. Jellinek (Ed.), Elsevier, Chap. 4, p. 155 (1978).
- <sup>14</sup> Achimsky L., *Etude antéique de la thermo-oxydation du polypropylène*, Thèse de doctorat, Paris VI (1996).
- <sup>15</sup> Billingham N.C., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **28**, 145-163 (1989).
- <sup>16</sup> Iring M., Tüdös F., Fodor Zs., Kelen T., *Polym. Deg. Stab.*, **2**, 143-153 (1980).
- <sup>17</sup> Girois S., *Photooxydation du polypropylène : Aspects solitiques*, Thèse de doctorat, ENSAM Paris (1995).
- <sup>18</sup> Wise J., Gillen K.T., Clough R.L., *Polym. Deg. Stab.*, **49**, 403-418 (1995).
- <sup>19</sup> Guganus F., *Polym. Deg. Stab.*, **52**, 145-157 (1996).
- <sup>20</sup> Audouin L., Langlois V., Verdu J., De Bruijn J.C.M., *J. Mater. Sci.*, **29**, 569-583 (1994).
- <sup>21</sup> Pabiot J., Verdu J., *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 31-38 (1981).
- <sup>22</sup> Rabello M.S., White J.R., *Polym. Deg. Stab.*, **56**, 55-73 (1997).
- <sup>23</sup> Mathur A.B., Mathur G.N., *Polymer*, **23**, 54-56 (1982).
- <sup>24</sup> George G.A., Cefina M., Lerf C., Cash G., Weddell D., *Macromol. Symp.*, **115**, 69-92 (1997).
- <sup>25</sup> Vu-Khanh T., Fisa B., *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* **13**, 11-19 (1990).
- <sup>26</sup> Severini F., Gallo R., Ipsale S., *Polym. Deg. Stab.*, **22**, 185-194 (1988).
- <sup>27</sup> Kagiya T., Nishimoto S., Watanabe Y., Kato M., *Polym. Deg. Stab.*, **12**, 261-275 (1985).
- <sup>28</sup> Zhang X.C., Butler M.F., Cameron R.E., *Polymer*, **41**, 3797-3807 (2000).
- <sup>29</sup> Plummer C.J.G. Plummer, H.H. Kausch, *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 2047-2063 (1996).
- <sup>30</sup> Driancourt A., Dal Maso F., Chaupart N., *Modélisation des mécanismes de dégradation du PA11 en milieu aqueux et critère de déchéance*. Colloque JSTMM 97 Durabilité des matériaux de structure, Nabeul (Tunisie), 3-4 nov 1997.
- <sup>31</sup> Forsythe J.S., Hill D.J.T., *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 101-136 (2000).

## Chapitre V

1. Introduction .....	128
2. Oxydation pendant la période d'induction .....	130
2.1. Outils analytiques .....	130
2.1.1. Consommation des stabilisants .....	130
2.1.2. Evolution de la concentration en groupements oxygénés .....	131
2.1.3. Evolution des masses molaires .....	132
2.2. Evolutions des propriétés mécaniques .....	133
2.2.1. Traction uniaxiale .....	133
2.2.2. Méthode EWF .....	134
3. Discussion .....	136
3.1. Distribution spatiale des coupures de chaînes .....	136
3.2. Consommation des stabilisants .....	136
3.3. Processus de fragilisation .....	138
3.4. Interprétation .....	138
4. Conclusion .....	141
5. Références bibliographiques .....	141



## Chapitre V

## Oxydation du polypropylène stabilisé

## 1. INTRODUCTION

Dans la pratique, le PP est stabilisé par ajout d'anti-oxygènes dont l'effet principal est d'augmenter, parfois considérablement, la durée de la période d'induction et par conséquent la durée de vie.

Selon la vision la plus répandue du vieillissement de tels systèmes, la durée de vie coïnciderait avec la durée de la période d'induction laquelle correspondrait au temps de consommation quasi totale du stabilisant, au terme duquel le polymère se comporterait comme s'il n'était pas stabilisé. Autrement dit, l'évolution de l'oxydation d'une éprouvette stabilisé se déduirait de celle d'une éprouvette non stabilisé par une simple translation selon l'axe des temps dont l'amplitude serait fonction de l'efficacité du système de stabilisation (pour des conditions d'exposition fixées). Le problème de la prédiction de la durée de vie se réduirait donc à une recherche des relations entre la durée du « palier de stabilisation » et les caractéristiques du système de stabilisation. Cependant nous avons vu au chapitre précédent que la fragilisation intervenait avant la fin de la période d'induction. On peut donc légitimement se poser les questions suivantes : en est-il toujours ainsi pour les échantillons stabilisés ? L'écart entre durée de vie et durée de la période d'induction n'est-il pas augmenté ? Est-il toujours licite de considérer que l'oxydation est homogène ?

Les résultats expérimentaux obtenus sur nos échantillons montrent clairement que cette dernière question est un vrai problème. En effet que lorsque l'oxydation devient décelable visuellement (par coloration au dioxyde de soufre par exemple), typiquement au delà de 2700 h à 130°C (valeur à comparer à celle du temps d'induction de 4 h à 130°C pour le PP extrait), elle se répartit de façon hétérogène sur des taches circulaires (Figure V-1a) dont le diamètre augmente linéairement avec le temps. (Figure V-1b).

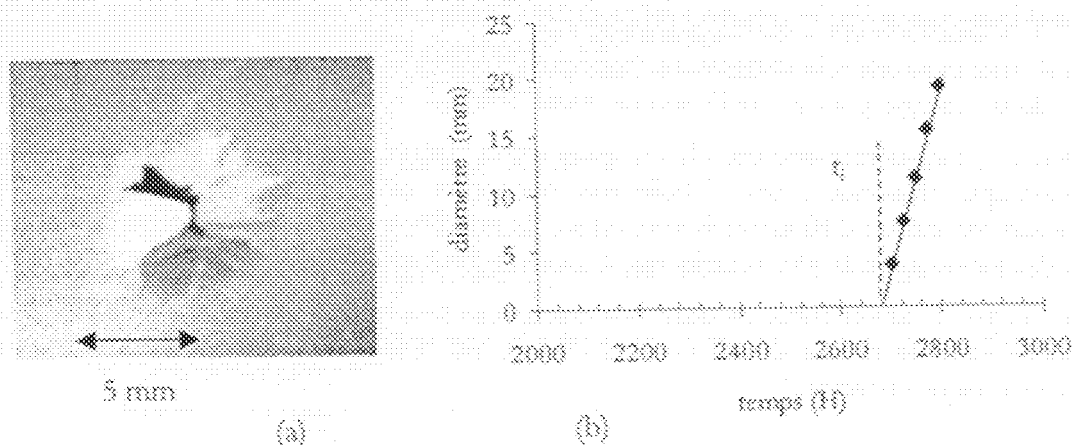


Figure V- 1: (a) Zone fortement oxydée ou « tache » pour une température de vieillissement de 130°C. (b) Evolution du diamètre d'une tache (◆) en fonction du temps d'exposition (130°C).

Nous n'entrerons pas dans le détail de l'étude de ces taches, qui a fait l'objet d'une étude spécifique et sera publié par ailleurs. En effet, dans l'optique de la durée de vie du PP stabilisé, le problème qui se pose avant tout est le suivant : la fragilisation est-elle la conséquence ou non d'une oxydation homogène ? Les deux alternatives possibles sont schématisées à la figure V- 2.

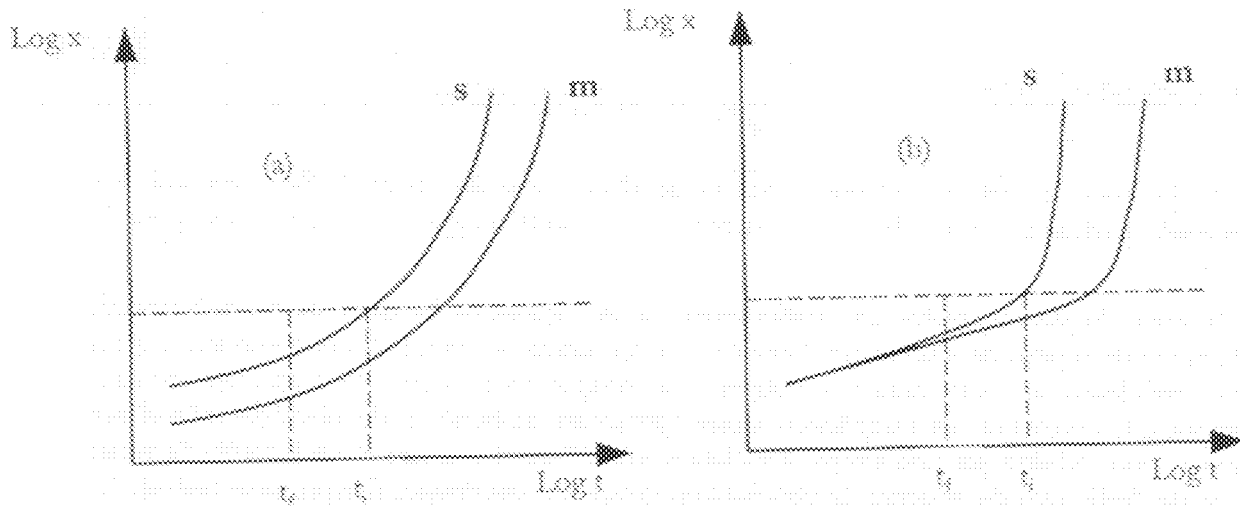


Figure V- 2 : Schématisation des deux cas de figure possibles de génération d'hétérogénéités macroscopiques lors de l'oxydation du PP :

- x : taux d'avancement de l'oxydation
- c : courbe relative au centre d'une tache
- m : courbe relative à un point loin du centre d'une tache
- t : temps d'incubation des taches
- t<sub>f</sub> : temps de fragilisation

la ligne horizontale pointillée correspond à la limite de sensibilité de la méthode de détermination de x.

Dans le cas (a), l'hétérogénéité préexiste dès le départ de l'oxydation. Dans le cas (b), le phénomène est quasi homogène pendant la période d'incubation des taches, cependant, la très forte accélération amplifie les petites hétérogénéités initiales et conduit à l'apparition des taches.

Il apparaît très important de déterminer dans quel cas nous nous trouvons car cela va déterminer le choix de la stratégie pour la prédiction de durée de vie :

Dans le cas (a) : le phénomène étant hétérogène à tout instant, il va falloir abandonner l'utilisation de la cinétique chimique à une échelle macroscopique et l'utiliser d'une manière locale en introduisant des termes diffusifs avec un jeu de conditions initiales hétérogènes (pourquoi les centres des taches sont-ils plus réactifs que le reste de l'échantillon ?).

Dans le cas (b) : le phénomène est quasi homogène pendant toute la durée de vie (le processus de fragilisation étant le critère de fin de vie). On pourra utiliser directement les concepts de la cinétique chimique classique.

Nous avons donc réalisé une étude détaillée de l'évolution du matériau pendant la période d'incubation des taches lors d'une exposition à 130°C pour tenter de déterminer dans quel cas de figure nous nous trouvons.

## 2. OXYDATION PENDANT LA PERIODE D'INDUCTION

Bien qu'aucune tache n'apparaisse pendant la période d'induction, l'oxydation doit s'amorcer dès la début de l'exposition. Sachant que le taux de conversion de cette oxydation doit être très faible, des outils analytiques performants sont nécessaires.

Nous reprenons les outils précédemment utilisés en y ajoutant une analyse par spectrophotométrie UV. Cette dernière technique nous permet de suivre la consommation des stabilisants pendant la période d'induction. Du point de vue de la fragilisation, une étude des propriétés à la rupture par la méthode du travail essentiel de rupture (EWF) en plus de la classique traction uniaxiale nous permettra de rendre compte des modifications de comportement mécanique induites par l'oxydation.

### 2.1. Outils analytiques

Dans ce paragraphe, les modifications structurales à l'échelle moléculaire sont suivies par spectroscopie IR et UV en mode transmission. Comme au chapitre précédent les masses molaires sont déterminées par CES et par rhéométrie à l'état fondu.

#### 2.1.1. Consommation des stabilisants

Dans notre cas le polypropylène est stabilisé par 0,5 % d'un mélange 1:1 d'Irganox 1010 et Irganox 168. La figure V- 3 illustre la décroissance des densités optiques lues à 274 et à 284 nm à partir des spectres obtenus par spectroscopie UV, la densité optique déterminée à 274 nm peut être reliée à la concentration en phosphite (Irganox 168) alors que celle à 284 nm peut être reliée à la concentration en phénol (Irganox 1010). La méthode de détermination de DO est indiquée en complément sur cette figure.

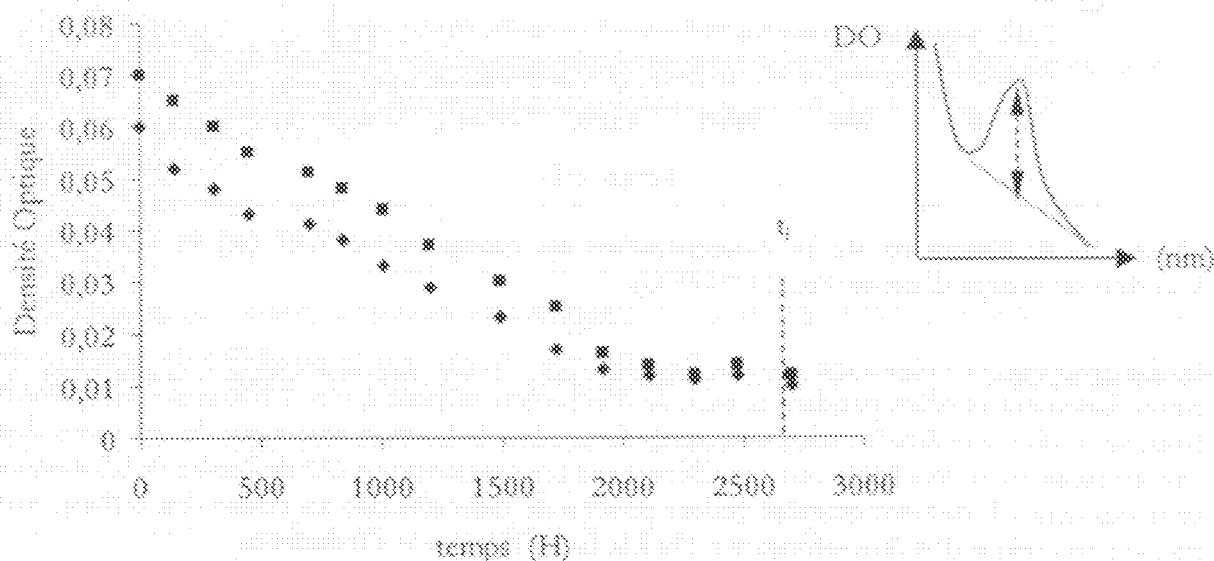


Figure V- 3: Evolution de la densité optique (DO) à 274 nm (■) et à 284 nm (◆) à 130°C.



Les deux stabilisants paraissent consommés à une vitesse quasi constante jusqu'à ce que leur concentration résiduelle soit inférieure à 20% de la concentration initiale. Au delà, leur vitesse de consommation paraît diminuer mais les incertitudes diverses (interférences avec une bande propre au polymère, avec les produits de réaction des stabilisants, problèmes liés au choix de la ligne de base...) sont telles que nous ne pouvons pas nous prononcer. En extrapolant la partie linéaire des courbes à densité optique nulle, on obtient un temps de l'ordre du temps d'induction précédemment défini (2700 heures), ce qui nous semble difficile à considérer comme une coïncidence. Nous reviendrons sur ce point au § 3.2.

### 2.1.2. Evolution de la concentration en groupements oxygénés

La spectroscopie IR ne nous est pas d'un grand secours. En effet, comme on le voit à la figure V-4, aucune évolution du spectre n'est décelable à  $1710\text{ cm}^{-1}$  et à  $3410\text{ cm}^{-1}$  pendant la période d'induction. Ceci nous indique que la concentration moyenne en carbonyles générés par l'oxydation est inférieure à  $5 \cdot 10^3\text{ mol/kg}$ , en prenant comme précédemment un coefficient d'extinction molaire de l'ordre de  $300\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  pour calculer la concentration en CO à partir de la densité optique lue à  $1710\text{ cm}^{-1}$ . La même observation peut être faite pour les groupements OH à  $3410\text{ cm}^{-1}$ . Dans ce cas, la sensibilité est 5 fois plus faible que pour les carbonyles puisque leur coefficient d'extinction molaire est de l'ordre de  $50\text{-}70\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

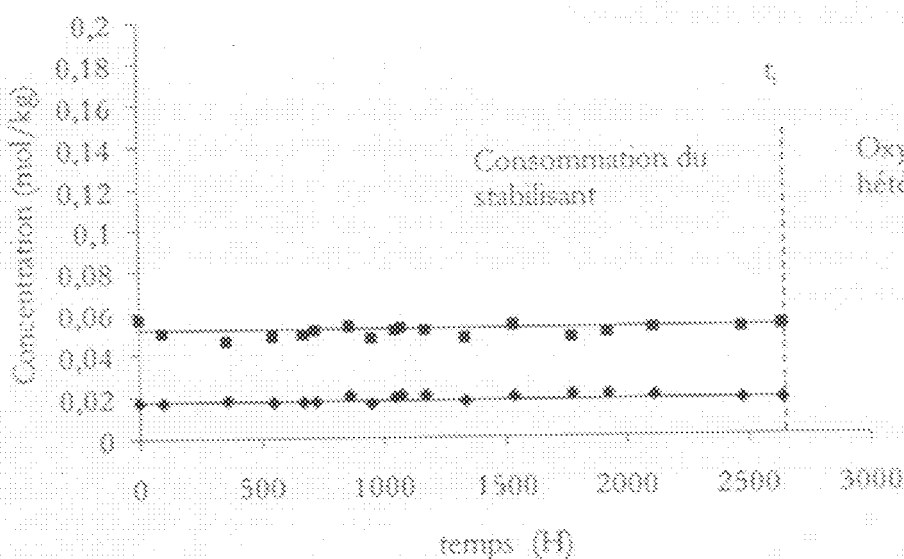


Figure V- 4: Evolution de la concentration en groupements OH (■) et CO (◆) en fonction du temps d'exposition ( $T=130^{\circ}\text{C}$ ).

Le fait qu'aucune modification n'a pu être détectée n'exclut pas la possibilité de présence de zones fortement oxydées pendant la période d'induction sachant que nos mesures sont globales (autrement dit à une échelle macroscopique). Cependant la fraction volumique de ces zones doit être nécessairement très faible : en considérant une concentration en CO de l'ordre de  $0,5\text{ mol/kg}$  dans ces zones fortement oxydées (valeur proche de celle obtenue au centre des taches), leur fraction volumique doit être inférieure à 1% à la fin de la période d'induction.

### 2.1.3. Evolution des masses molaires

L'analyse de l'évolution des masses molaires déterminées par CES est un bon outil, comme nous l'avons déjà vu, pour appréhender la distribution spatiale des coupures de chaînes. La figure V- 5 présente l'allure de la distribution des masses molaires à la fin de la période d'induction. A titre de comparaison, nous avons inclus dans cette figure la distribution initiale.

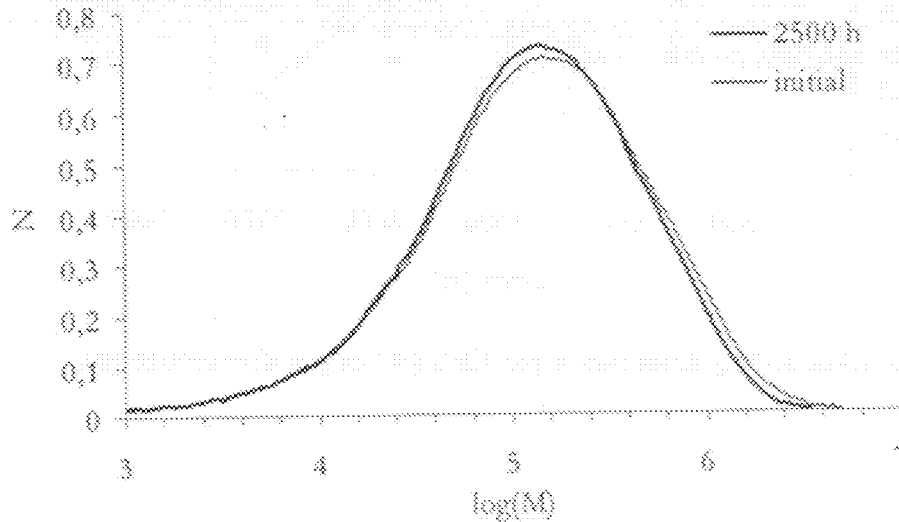


Figure V- 5: Variations de la distribution des masses molaires avant et après 2500 h d'exposition à 130°C.

La distribution des masses molaires est modifiée pendant la période d'induction. Cela indique que le processus de coupure de chaîne, et donc l'oxydation, s'est déjà amorcé pendant cette période contrairement à ce que les résultats par IR pouvaient faire croire.

La figure V- 5 montre que les coupures de chaînes affectent essentiellement les grandes chaînes. En effet, seule la population des chaînes présentant une masse molaire supérieure à 100 kg/mol décroît sensiblement. Aucun pic ou épaulement secondaire pour des faibles masses molaires n'est décelable, ce dernier pouvant être la preuve de l'existence d'une oxydation fortement hétérogène. On peut ajouter que le mode de détection de la CES (réfractométrie) devrait conduire à surestimer la fraction de faibles masses molaires : en effet les faibles masses molaires sont particulièrement riches en groupements oxygénés dont on sait qu'ils ont un incrément d'indice élevé, autrement dit qu'ils contribuent fortement au signal réfractométrique [1].

L'évolution de la distribution des masses molaires est donc conforme, au moins en première approximation, à un processus statistique de coupure et donc à une oxydation homogène. Il est alors logique de suivre la cinétique du processus de coupure de chaînes à travers l'évolution de la masse molaire en poids  $M_w$ . Cette évolution est présentée à la figure V- 6.

Sur la figure V- 6, on note tout d'abord le bon accord entre les résultats obtenus en CES et ceux obtenus en rhéométrie, ceci pouvant être expliqué par le fait que cette dernière méthode est très sensible, à travers  $\eta_p$  la viscosité newtonienne, aux masses molaires les plus élevées. Les résultats obtenus en CES ou en rhéométrie montre clairement que la décroissance de  $M_w$  s'amorce dès le début de l'exposition. A la fin de la période d'induction,  $M_w$  est proche de 230 kg/mol.

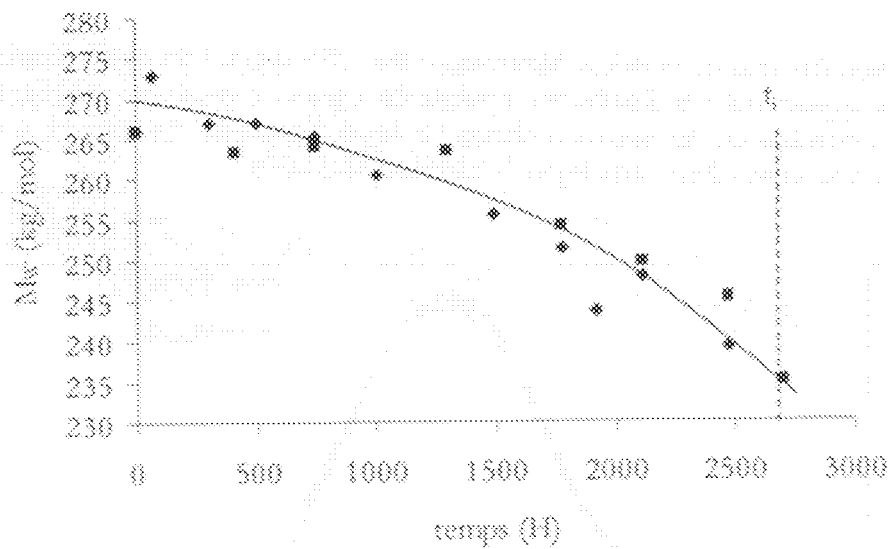


Figure V- 6: Evolution de  $M_w$  déterminée par CES (◆) et par rhéométrie (■).

## 2.2. Evolutions des propriétés mécaniques

Nous avons établi au chapitre précédent que la fragilisation du PP se produit pour un très faible taux de conversion de l'oxydation. Les propriétés à la rupture ont donc été étudiées pendant la période d'induction à travers deux méthodes : la traction uniaxiale et la méthode du travail essentiel de rupture (EWF).

### 2.2.1. Traction uniaxiale

Sachant que seule la déformation à la rupture est la grandeur pertinente pour détecter la fragilisation lors d'un essai en traction uniaxiale, seule l'évolution de cette grandeur en fonction du temps d'exposition est reportée à la figure V- 7. Dans cette figure est aussi reportée la variation de la concentration en groupement CO déterminée à  $1710\text{ cm}^{-1}$  par IR.

Après une décroissance de 900 à 700% dans les 100 premières heures, que nous avons attribuée au recuit et donc à la réorganisation de la morphologie cristalline (voir chapitre III), la déformation à la rupture reste globalement stable pendant toute la période d'induction où  $\Delta[\text{CO}]$  reste nulle.

On notera qu'aucune variation de la contrainte au seuil n'est non plus détectable, c'est pourquoi elle n'est pas rapportée ici.

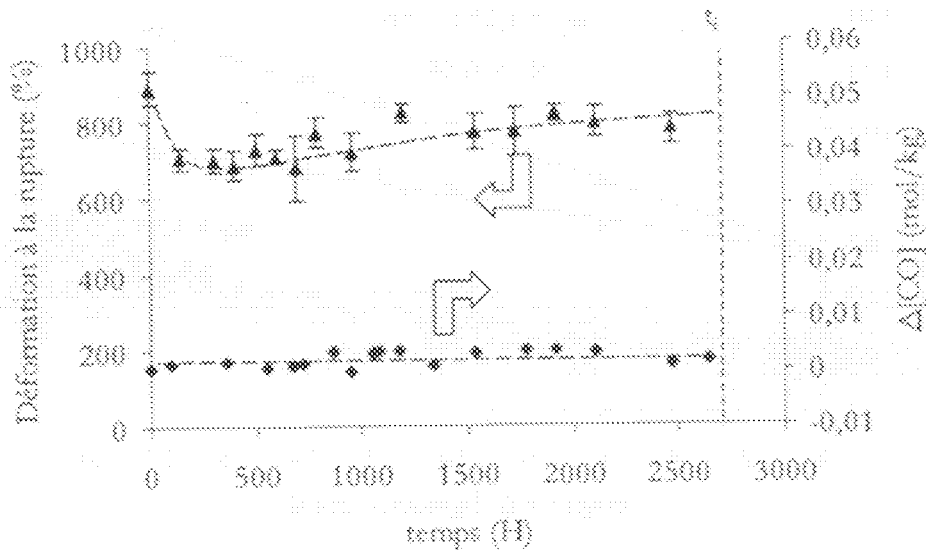


Figure V- 7: Evolution de la déformation à la rupture (▲) et de  $\Delta\text{CO}$  (◆) en fonction du temps d'exposition ( $T=130^{\circ}\text{C}$ ).

Sachant qu'à la fin de la période d'induction  $M_w$  est proche de 230 kg/mol et donc supérieure à  $M_c$  introduit au chapitre IV, le polymère présente logiquement un comportement ductile. Par ailleurs, nous n'avons pas indiqué à la figure V- 7 les valeurs de la déformation à la rupture après la période d'induction car l'apparition des taches rend caduc tout essai mécanique « global ». Il est évident que la présence d'une tache au niveau de la longueur utile de l'éprouvette de traction réduit fortement la déformation à la rupture.

### 2.2.2. Méthode EWF

Les propriétés à la rupture déterminées par traction uniaxiale ne donnent qu'une vision grossière des capacités d'un matériau à pouvoir résister à la fissuration. La méthode EWF apparaît comme la seule méthode permettant d'évaluer finement les propriétés à la rupture de nos films de PP.

Comme on l'a vu au chapitre III, deux paramètres caractérisent le comportement à la rupture du matériau : le travail essentiel de rupture  $w_e$  et le travail non essentiel de rupture  $\beta w_p$ . Alors que le premier paramètre doit être lié au processus de rupture proche de la fissure, le deuxième représente l'énergie absorbée par la zone plastique.

On rappelle que la détermination expérimentale de  $w_e$  et de  $\beta w_p$  suppose que l'énergie totale de rupture  $w_t$  varie linéairement avec la longueur de ligament  $l$  selon :

$$w_t = w_e + \beta w_p l \quad \text{Eq. V-1}$$

La figure V- 8 présente les variations de  $w_t = f(\beta)$  pour des durées d'exposition de 809 h (après recuit) et 2700 h, c'est-à-dire pendant la période d'induction. Chaque point correspond à la moyenne de 4 essais.

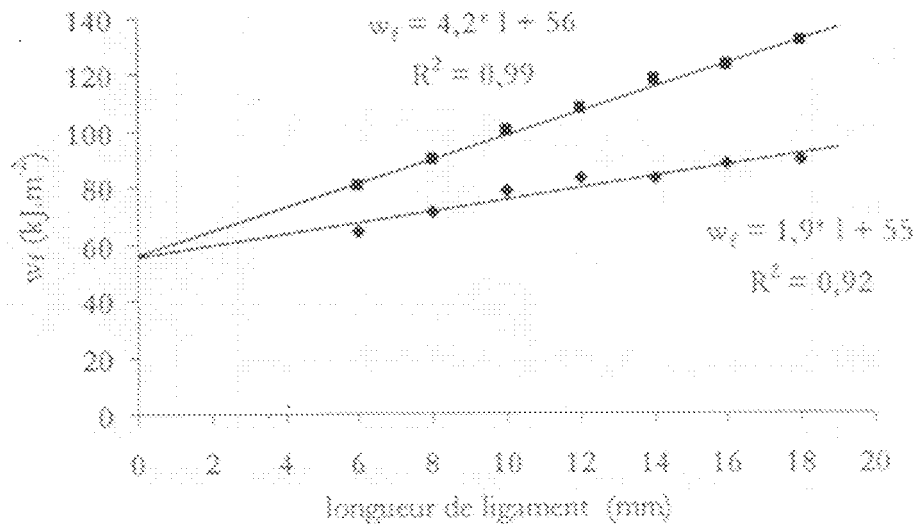


Figure V- 8:  $w_f$  en fonction de la longueur de ligament pour deux durées d'exposition : 809 h (■) et 2700 h (◆) à 130°C.

On observe clairement une diminution du terme  $\beta w_f$  (de 4,2 à 1,9 MJ/m<sup>2</sup>) alors que  $w_f$  n'est pas modifié pendant toute la durée d'exposition. Sachant que la morphologie cristalline n'est pas modifiée par l'oxydation, la décroissance de  $\beta w_f$  ne peut être attribuable qu'au terme  $\beta$ . On en conclut que l'évolution de  $\beta w_f$  correspond à une diminution de la zone plaquée lors de la propagation de la fissure et donc à une fragilisation du matériau. Cette constatation confirme nos résultats obtenus au chapitre III :  $\beta w_f$  apparaît comme le seul paramètre intéressant dans la méthode EWF [2] et plus particulièrement ici pour la détection des modifications structurales qu'a pu subir le polymère.

La figure V- 9 illustre les évolutions de  $w_f$  et de  $\beta w_f$  pendant la période d'induction. Si aucune variation de  $w_f$  n'est détectable, l'évolution de  $\beta w_f$  nous renseigne sur la cinétique du processus de fragilisation.

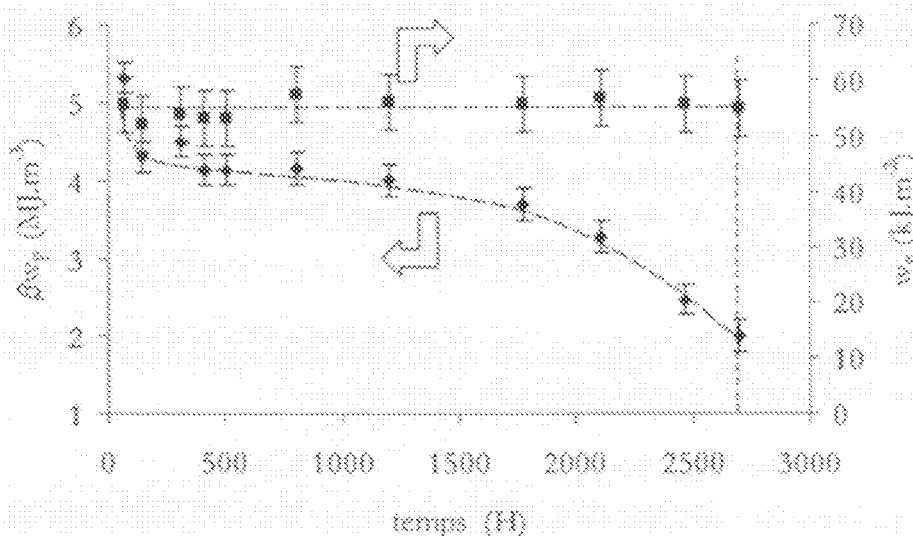


Figure V- 9: Evolution de  $w_f$  (■) et de  $\beta w_f$  (◆) à 130°C.

Comme on a déjà pu le noter à partir des évolutions de la déformation à la rupture, les premières centaines d'heure correspondant au recuit se traduisent par une décroissance de  $\beta w_p$ . Après 500 h d'exposition la décroissance de  $\beta w_p$  ne peut être attribuable qu'au processus de coupure de chaînes.

### 3. DISCUSSION

L'ensemble de nos résultats est compatible avec l'hypothèse d'une oxydation homogène pendant la période d'induction. Les raisons nous conduisant à cette conclusion peuvent être résumées en trois points :

#### 3.1. Distribution spatiale des coupures de chaînes

L'absence de pic ou d'épaulement, dans la région des faibles masses molaires, qui correspondrait à des zones fortement oxydées. On peut toujours objecter que ces dernières existent mais que leur fraction volumique très faible les rend indétectables par CES faible (on a estimé cette fraction à moins de 1 %). Outre la difficulté de bâtir une théorie sur un paramètre inobservable, on est confronté aux problèmes suivants :

- i) La variation de  $M_w$  fait apparaître l'existence d'un processus homogène de coupure de chaîne aléatoire (ou quasi aléatoire), se superposant à l'éventuel processus hétérogène déjà mentionné ? La question est dès lors la suivante : le processus de coupure de chaînes homogène ne suffit-il pas à expliquer le comportement observé, en particulier la fragilisation ? Nous verrons plus loin qu'une réponse positive peut être apportée à cette question, ce qui conduit logiquement à relativiser l'intérêt d'une recherche approfondie sur l'existence et les conséquences d'une éventuelle oxydation hétérogène.
- ii) Supposons malgré tout que cette dernière existe. Pour qu'elle ait des conséquences sur le comportement mécanique, compte tenu de la faible fraction volumique affectée, il faudrait que les domaines oxydés soient peu nombreux mais de grande taille ou de petite taille mais selon un réseau avec une topologie spécifique pour que leur seuil de percolation soit atteint à une fraction volumique inférieure à 1%.

On voit qu'en définitive les conditions de validité d'une théorie de la fragilisation du PP par oxydation hétérogène (à petite échelle) sont extrêmement contraignantes, difficiles à vérifier sur le plan expérimental et difficiles à justifier sur le plan mécanistique.

#### 3.2. Consommation des stabilisants

La majeure partie du stabilisant est consommée à la fin de la période d'induction (figure V-10), résultat difficile à concilier avec l'hypothèse d'une dégradation hétérogène affectant moins de 1% du volume de l'échantillon. En effet, nous pouvons imaginer deux cas extrêmes, tous deux défavorables à cette hypothèse :

- i) La diffusivité du stabilisant D dans la matrice PP est tellement faible qu'il peut être considéré comme immobile dans l'échelle de temps considérée (2700h à 130°C). Alors l'oxydation de 1 % du polymère en volume doit conduire (schématiquement) à la consommation de 1% du stabilisant.
- ii) La diffusivité du stabilisant est tellement élevée, par rapport aux dimensions impliquées et à l'échelle de temps du phénomène, que la diffusion « gomme » à tout instant les hétérogénéités qui tendent à se former. Dans ce cas, les microdomaines particulièrement oxydables vont être constamment alimentés en stabilisant grâce à l'effet « réservoir » des zones voisines et ce phénomène va tendre à homogénéiser la distribution des vitesses d'oxydation. L'évolution de la concentration en coupures de chaînes pourrait être alors corrélée à la consommation de stabilisant (figure V- 10).

A 130°C, le temps d'induction,  $t_i$ , est de l'ordre de  $10^7$  s, la diffusivité d'un antioxydant de volume molaire moyen est de l'ordre de  $10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s [3]. L'ordre de grandeur de la distance L sur laquelle la diffusion peut homogénéiser la distribution spatiale des concentrations de stabilisant dans cette échelle de temps est donnée par :

$$L^2 \approx Dt_i \quad \text{Eq. V- 2}$$

Soit  $L \approx 1$  mm. Or nous nous attendons à ce que les zones fortement oxydées, si elles préexistent pendant la période d'induction, aient une taille largement inférieure à 1 mm (Figure V- 4). On peut donc conclure que, pendant la période d'induction, le stabilisant est distribué de façon quasi homogène dans le volume de l'échantillon, ce qui est peu compatible avec l'hypothèse d'une dégradation hétérogène. Il en est bien sûr autrement après la fin de la période d'induction car, l'oxydation s'accroissant de façon considérable (et l'échelle de temps de la consommation de stabilisant diminuant d'autant), la diffusion deviendra incapable d'homogénéiser la distribution du stabilisant résiduel sur des distances supérieures à une petite fraction de millimètre.

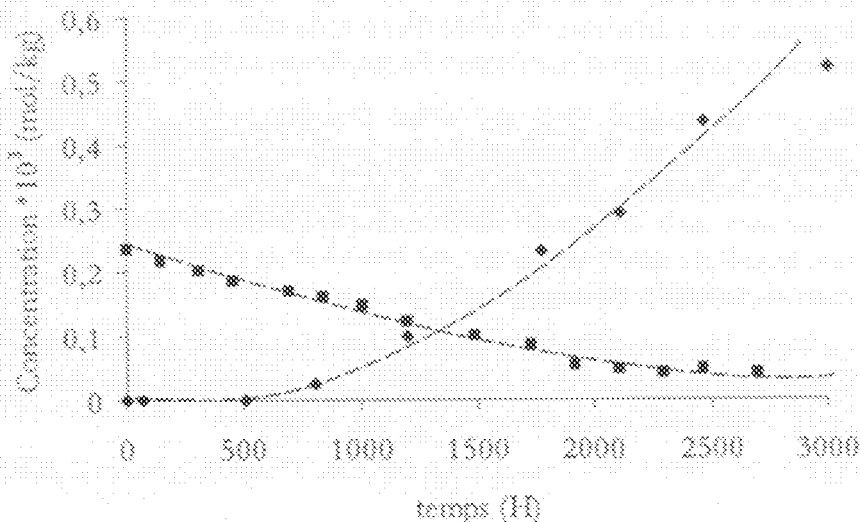


Figure V- 10: Evolution de la concentration en phénol ( à partir de la densité optique déterminée à 284 nm,  $\epsilon=3400$  Lmol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>)(\*) et en coupure de chaîne (♦) à 130°C.

### 3.3. Processus de fragilisation

La fragilisation s'effectue d'une manière progressive. Les résultats obtenus par traction uniaxiale au chapitre IV donnant l'impression que le processus de fragilisation est catastrophique. Cette brusque transition entre un comportement ductile et un comportement fragile pourrait être alors interprétée par le fait qu'une zone fortement oxydée atteint une taille critique pouvant amorcer la rupture macroscopique [4]. La décroissance progressive de  $\beta w_p$  au cours de la période d'incubation des taches donne une autre image du processus de fragilisation : Pour illustrer cela, nous avons reporté les variations de  $\beta w_p$  en fonction de  $M_w$  à la figure V- 11. Une diminution de  $M_w$  s'accompagne d'une diminution du terme  $\beta w_p$ . Sachant que le terme  $w_p$  est relié à la déformation de la phase cristalline (Chapitre III), cette diminution est attribuable à la décroissance de  $\beta$  correspondant au confinement de la plasticité lors de la rupture. Comment alors expliquer que cette fragilisation se produit pour une si faible variation de  $M_w$  ? Il faut alors se rappeler que le polymère présente un comportement fragile (i.e.  $\beta w_p = 0$ ) pour  $M_w < 200$  kg/mol (Chapitre IV). Nous en concluons que le comportement du polymère est très proche de la transition ductile fragile. Autrement dit, la décroissance de  $\beta w_p$  serait les signes avant-coureurs de cette transition. Les résultats obtenus par la méthode EWF nous amène donc à penser que la fragilisation correspond à une décroissance de la ténacité du matériau plutôt qu'à une augmentation de la taille de défauts.

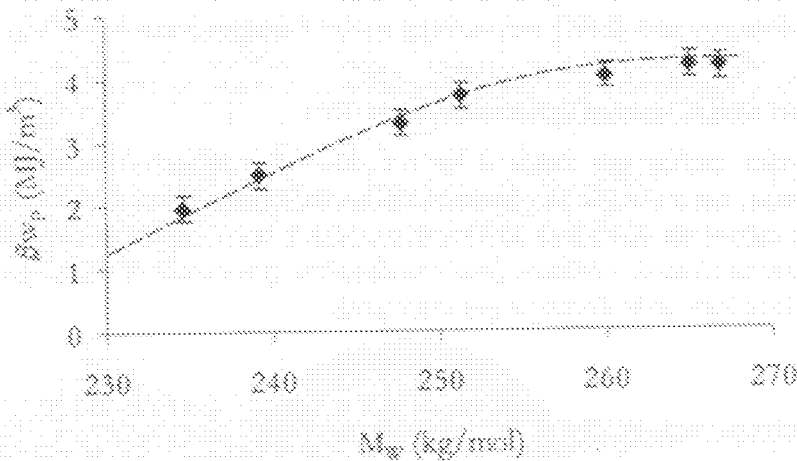


Figure V- 11: Variation de  $\beta w_p$  (♦) en fonction de  $M_w$  pendant la période d'incubation.

### 3.4. Interprétation

L'apparition de zones fortement oxydées peut être expliquées de deux manières différentes. La première approche, apparemment la plus simple, est de considérer que l'oxydation est hétérogène dès le début de l'exposition. La seconde consiste à penser que l'oxydation est globalement homogène pendant la période d'incubation  $t_i$  et que les hétérogénéités constatées sont induites par des fluctuations de la concentration en stabilisant et par la cinétique fortement non linéaire de l'oxydation.



## Approche 1 :

L'oxydation résulte d'un amorçage à partir de défauts comme des résidus catalytiques provenant de la polymérisation comme  $Ti^{3+}$  [5]. Dans ce cas, l'oxydation est fortement hétérogène pendant la période d'induction de 2700 h pour la température d'exposition de 130°C. Selon ce scénario, la consommation de stabilisant doit être particulièrement rapide à proximité du défaut, la diffusion du stabilisant ne parvenant pas à homogénéiser sa distribution spatiale, comme il est schématisé à la figure ci-dessous.

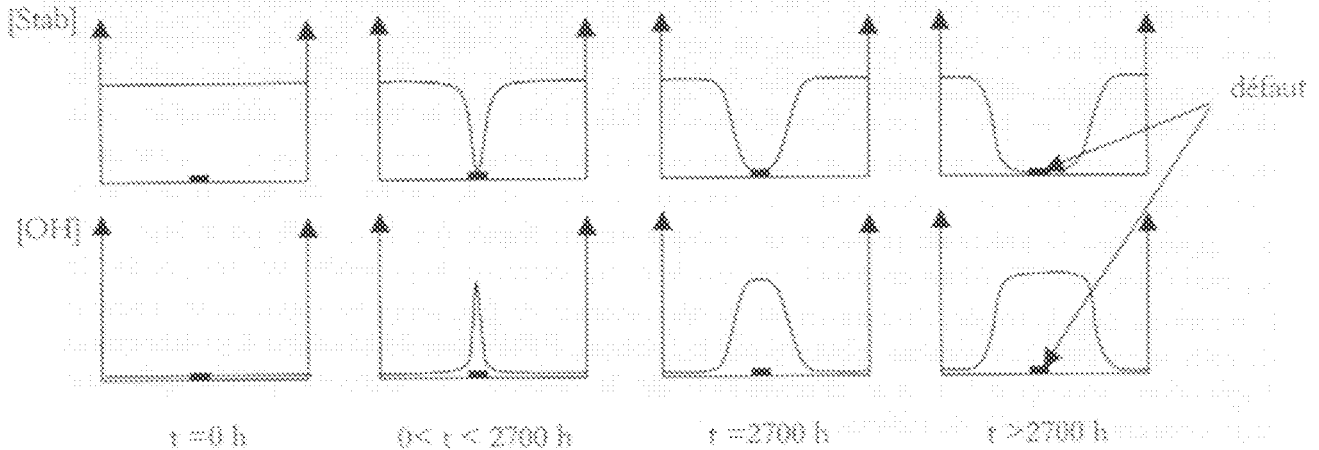


Figure V- 12: Schématisation de la répartition spatiale de la concentration en stabilisant [Stab] et en produit d'oxydation [OH] selon l'approche 1 (exposition à 130°C).

Ce scénario nous amène à faire les trois remarques suivantes :

1) L'apparition des taches est reliée à la présence de défauts initialement présents. Expérimentalement, on a vu que la présence de bords libres diminue fortement le temps d'apparition des taches de 2700 h à 1500 h. Ce constat est compatible avec ces effets de bords qui constituent alors des défauts (espèces réactives provenant de la coupure mécanochimique de chaînes lors de la découpe par exemple).

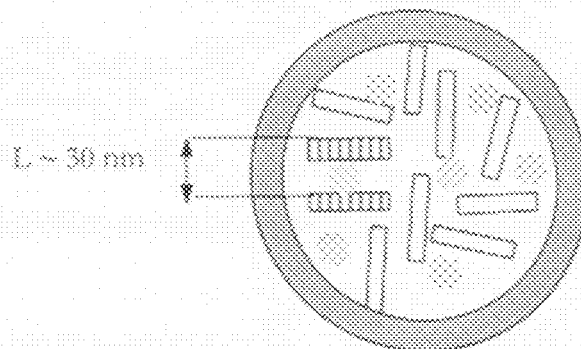


Figure V- 13 : Schématisation de zones fortement oxydées dont le diamètre est inférieur à la longue période  $L$ . Les rectangles représentent les cristallites d'une épaisseur de l'ordre de 10 nm.

2) Quelle taille maximale peuvent avoir ces zones à la fin de la période d'induction ? Malgré que l'étude de la distribution des masses molaires ne fait pas apparaître une population de petites chaînes correspondant aux zones fortement oxydées, on peut objecter que ces courtes chaînes ne peuvent être détectée par CES. Cependant nous avons vu que telles zones se caractérisent par une distribution bimodale traduisant la morphologie

cristalline inoxydable (Chapitre 3 §2.3). La présence de ces zones doit donc se concrétiser par l'apparition de pics à 1,5 et 3 kg/mol si les zones ont un diamètre supérieur à la longue période  $L$  (figure V- 13). Vu que ces pics n'apparaissent pas à la fin de la période d'induction, on en conclut que le diamètre de ces zones doit être inférieur à la longue période ( $\sim 30$  nm).

3) Connaissant le coefficient de diffusion du stabilisant, le temps nécessaire pour gommer une hétérogénéité de 30 nm étant de l'ordre de 800 heures ( $D \approx 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $130^\circ\text{C}$ ) (Eq. V- 2): le scénario schématisé à la figure V- 12 n'est guère réaliste. Comment alors concilier une consommation homogène de stabilisant et l'apparition d'une oxydation fortement hétérogène ? C'est notre deuxième approche.

### Approche 2 :

Une oxydation quasi homogène couplée à une faible variation locale de la concentration en stabilisant donne naissance à des zones fortement oxydées. Autrement dit, au-dessus d'une certaine concentration locale de produit d'oxydation (par exemple une concentration critique d'hydroperoxyde  $[\text{POOH}]_c$ ), on retrouve localement le caractère auto-accélééré de l'oxydation du polypropylène sans stabilisant. D'un point de vue mathématique, un tel caractère est dominant quand le processus cinétique est non linéaire et donc très sensible aux conditions initiales [6]. Ce scénario est schématisé à la figure V- 14 : une consommation homogène de stabilisant pendant la période d'induction suivie de la formation de taches dont l'apparition est induit par une faible fluctuation de la concentration en stabilisant.

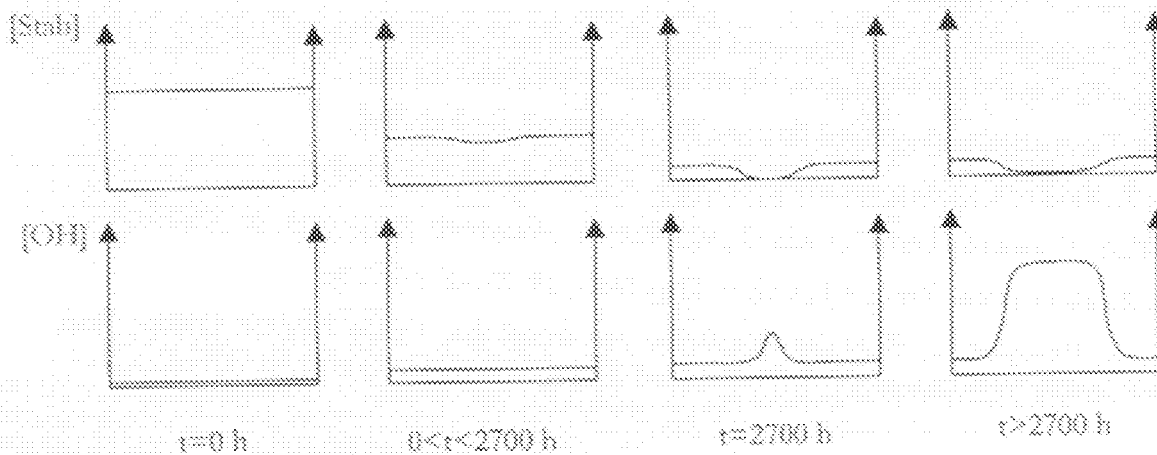


Figure V- 14: Schématisation de la répartition de la concentration en stabilisant [Stab] et en produit d'oxydation [OH] au cours de l'exposition à  $130^\circ\text{C}$  selon l'approche 2.

Comme il est représenté à la figure V- 14, l'oxydation et la consommation de stabilisant s'effectuent d'une manière quasi homogène pendant la période d'incubation ( $t < 2700$  h). Une faible fluctuation de la concentration en stabilisant quand celui-ci est globalement consommé a pour conséquence que l'oxydation s'autoaccélère localement en présentant les caractéristiques détaillées au chapitre précédent. Cette auto accélération locale de l'oxydation conduit alors à la formation de zones fortement oxydées.

## 4. CONCLUSION

Au delà d'une période d'incubation de l'ordre de 2700 h à 130°C, l'oxydation du PP stabilisé étudiée semble se dérouler selon le processus hétérogène imaginé par George [4] : des domaines fortement oxydés croissent de manière quasi isotrope à partir de « sites infectieux » en petit nombre.

Cependant, les analyses physico-chimiques réalisées montrent sans ambiguïté que, pendant la période d'incubation, l'oxydation est homogène (aux échelles pertinentes en ce qui concerne le phénomène de fragilisation) : le stabilisant est quasi totalement consommé, la distribution des masses molaires subit les variations attendues d'un processus de coupure de chaîne aléatoire et la ténacité en terme de  $\beta_w$  diminue de façon progressive (et non catastrophique comme semble l'indiquer l'essai de traction).

Nous sommes dès lors fondés à utiliser les concepts et méthode de la cinétique chimique pour modéliser les évolutions structurales du polymère en vue de prédire sa durée de vie à fragilisation, traitement qui fera l'objet du prochain chapitre.

## 5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- <sup>1</sup> Kamiya Y., Niki E. Aspect of Deg. And Stab. Of Polymers, chap. 3, pp 80-143 Ed. H.H.G. Jellinek Elsevier Sci. Publ. Compagny, Amsterdam, Oxford, N. Y. (1978).
- <sup>2</sup> Vu-Khan, Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 21, 83-90 (1994).
- <sup>3</sup> Schwarz T., Steiner G., Koppelman J., J. Appl. Polym. Sci., 38, 1-7 (1989).
- <sup>4</sup> George G.A., Celina M., Lerf C., Cash G., Weddell D., Macromol. Symp., 115, 69-92 (1997).
- <sup>5</sup> Gajman P., Hennekens, Vincent J., Polym. Deg. Stab., 39, 271-277 (1993).
- <sup>6</sup> Nicolis G., Prigogine I., *Exploring Complexity: An introduction*, Verlag Munich (1989). Trad. française: *à la rencontre du complexe*, coll. Philosophie d'aujourd'hui, PUF, p. 212 (1992).

## Chapitre VI

<b>1. Introduction</b> .....	<b>143</b>
<b>2. Modélisation cinétique</b> .....	<b>144</b>
2.1. Modèle en boucle fermée .....	144
2.2. Choix des valeurs de paramètres .....	145
2.2.1. Paramètres « matériau » .....	145
2.2.2. Constantes cinétiques .....	146
2.3. Confrontation modèle - expérience .....	147
2.3.1. Evolution des masses molaires .....	147
2.3.2. Evolution des groupements CO .....	148
2.3.3. Influence de la température .....	150
2.4. Discussion .....	151
<b>3. Critère macromoléculaire pour la transition ductile fragile</b> .....	<b>152</b>
3.1. Détermination expérimentale de $M_c^*$ .....	152
3.2. Interprétation de la masse molaire critique $M_c^*$ .....	152
3.2.1. Coagulation des molécules liens .....	153
3.2.2. Rôle des enchevêtrements dans la connexion intersubcellulaire .....	153
3.2.3. Densité d'enchevêtrement .....	154
3.2.4. Notion de « nœuds » .....	155
3.3. Discussion .....	159
<b>4. Conclusion : prédiction de durée de vie</b> .....	<b>160</b>
<b>5. Références Bibliographiques</b> .....	<b>160</b>



## Chapitre VI

## Vers la prédiction de durée de vie

## I. INTRODUCTION

Notre objectif global étant de prédire la durée de vie à la fragilisation, on rappelle ici que notre méthodologie consiste à relier quantitativement les modifications induites par l'oxydation à l'échelle moléculaire à la transition ductile fragile du polymère à l'échelle macroscopique.

La figure VI-1 précise les différentes étapes de notre méthodologie proposée à la fin du chapitre I. Cette méthodologie est le fondement de notre modèle permettant de prédire la durée de vie  $t_f$ . Chacune des étapes doit en principe pouvoir être validée (ou invalidée) par l'expérience d'une façon indépendante.

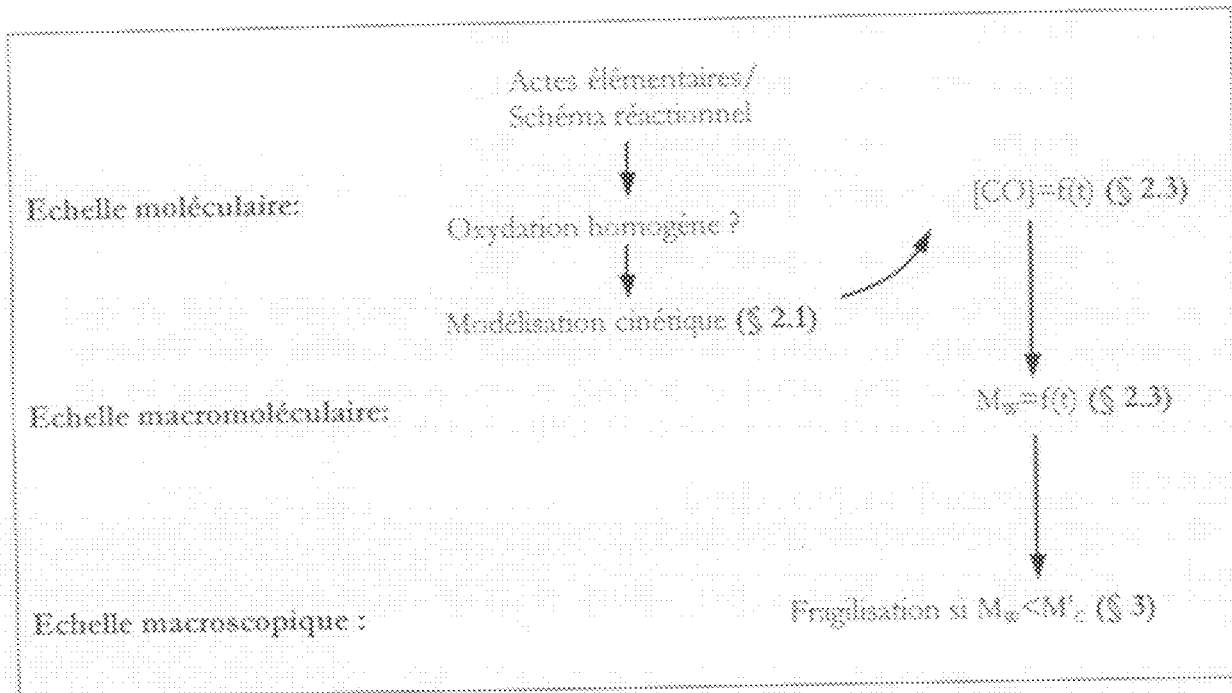


Figure VI- 1 : Méthodologie pour prédire la durée de vie à la fragilisation induite par oxydation. A chacune des étapes est attribué le numéro de paragraphe correspondant.

Les données analytiques recueillies lors de l'étude de la thermooxydation de films de PP stabilisés ou non stabilisés montrent clairement que, tout au long de la durée de vie (selon un critère mécanique pertinent) du matériau, le processus est homogène ou quasi-homogène, ce qui justifie donc :

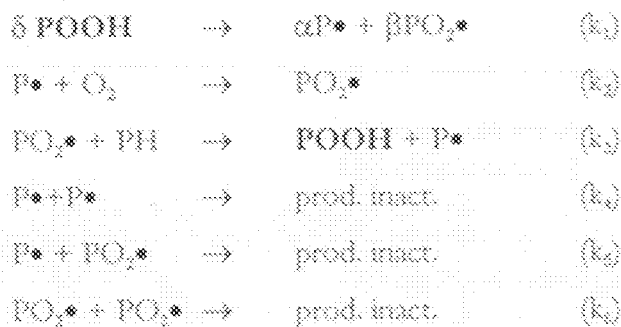
- La mise en œuvre d'un modèle cinétique classique.
- L'utilisation des concepts usuels de physique des polymères (relations structure-propriétés) pour établir un critère valable de fin de vie.

## 2. MODELISATION CINÉTIQUE

L'établissement d'un modèle cinétique suppose au préalable le choix d'un schéma réactionnel. Nous nous limiterons ici au schéma en boucle fermée. Ce schéma couplé à la diffusion de l'oxygène a en effet fait preuve d'un bon pouvoir prédictif bien qu'il n'ait été utilisé qu'avec des hypothèses simplificatrices (hypothèse de l'état stationnaire en particulier [1]). On se propose ici de l'utiliser sans hypothèses simplificatrices et de le confronter à l'ensemble de nos résultats expérimentaux concernant le polypropylène extrait.

### 2.1. Modèle en boucle fermée

Ce modèle est basé sur un amorçage s'effectuant par décomposition des hydroperoxydes (POOH). Le caractère auto-catalytique provient du fait la réaction produit son propre amorceur, en l'occurrence les hydroperoxydes. On rappelle l'ensemble des mécanismes intervenant dans ce schéma réactionnel [2]:



On ne s'intéressera ici qu'à la décomposition bimoléculaire ( $\delta=2$ ,  $\alpha=1$  et  $\beta=1$ ) des hydroperoxydes (POOH). Le système de trois équations différentielles (non linéaires) comportant trois variables  $[\text{P} \bullet]$ ,  $[\text{P O}_2 \bullet]$  et  $[\text{P O O H}]$  et sept paramètres (à savoir les six constantes de vitesse et la concentration initiale en POOH) s'écrit de la manière suivante:

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{P O O H}]}{dt} &= -2k_1[\text{P O O H}]^2 + k_3[\text{P O}_2 \bullet][\text{P H}] \\
 \frac{d[\text{P} \bullet]}{dt} &= k_1[\text{P O O H}]^2 - k_2[\text{O}_2][\text{P} \bullet] + k_3[\text{P O}_2 \bullet][\text{P H}] - 2k_4[\text{P} \bullet]^2 - k_5[\text{P} \bullet][\text{P O}_2 \bullet] \\
 \frac{d[\text{P O}_2 \bullet]}{dt} &= k_2[\text{O}_2][\text{P} \bullet] - k_3[\text{P O}_2 \bullet][\text{P H}] - k_5[\text{P} \bullet][\text{P O}_2 \bullet] - 2k_6[\text{P O}_2 \bullet]^2 + k_1[\text{P O O H}]^2
 \end{aligned}$$

à  $t=0$  on a  $[\text{P O O H}] = [\text{P O O H}]_0$ , concentration initiale en hydroperoxydes.

Dans le cas où l'oxydation est contrôlée par la diffusion de  $\text{O}_2$ , on doit introduire l'équation suivante assurant le couplage de la réaction et de la diffusion :

$$\frac{\partial [\text{O}_2]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [\text{O}_2]}{\partial x^2} - k_2[\text{O}_2][\text{P} \bullet] + k_3[\text{P O}_2 \bullet]^2$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion de  $\text{O}_2$  dans le polymère et  $x$  la coordonnée dans l'épaisseur.

La résolution de ce système différentiel sans hypothèses simplificatrices implique nécessairement une résolution numérique. On renvoie au Chapitre II § 6 pour les méthodes de résolution d'un tel système.

## 2.2. Choix des valeurs de paramètres

La complexité du mécanisme d'oxydation demande l'introduction de nombreuses constantes. Cependant leur sens physique doit permettre de déterminer leur ordre de grandeur indépendamment du modèle où elles interviennent. Ces paramètres peuvent être classés en deux catégories distinctes.

### 2.2.1. Paramètres « matériau »

La modélisation portera sur nos films de polypropylène extrait ( $X_c \approx 60\%$ ) présentant une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$ . On considérera pour les calculs une masse molaire en poids initiale de 270 kg/mol et une densité du polymère proche de 1.

On résume au tableau VI-1 les valeurs de nos différents paramètres « matériau » que l'on considérera indépendants de la température pour la modélisation.

La concentration en sites oxydables du polypropylène [PH] peut être facilement estimée en connaissant la concentration en carbones tertiaires présents dans l'unité monomère ( $M=42$  g/mol). On en déduit [PH]  $\approx 25$  mol/kg, le faible taux de conversion de l'oxydation nous permettant de considérer cette valeur constante.

Des valeurs de concentration d'oxygène à l'équilibre ( $C_o$ ) d'un polypropylène contenant 6 % en poids d'un comonomère statistique, ont été récemment proposées par Beltrame pour des températures variant de 12 à 29°C [3]. Leur extrapolation à des températures supérieures à 80°C donne des valeurs de l'ordre de  $10^{-3}$  mol/l. Par ailleurs, Van Krevelen a proposé des expressions semi empiriques de cette concentration (en fonction en particulier de taux de cristallinité) [4], on obtient alors des valeurs proches de  $3 \cdot 10^{-4}$  mol/l pour des températures se situant entre 80 et 150°C. On considérera ici  $C_o$  constant avec la température.

$X_c$ (%)	$M_{w0}$ (kg/mol)	[PH] (mol/l)	$C_o$ (mol/l)	[POOH] $_0$ (mol/l)
60	270	25	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$< 10^{-5}$

Tableau VI- 1 : Valeurs des paramètres « matériau » indépendants de la température utilisés pour la modélisation.

La concentration initiale en hydroperoxyde [POOH] $_0$  est très délicate à déterminer expérimentalement à cause de sa très faible valeur. Elle doit, par exemple, être inférieure aux limites de sensibilité des méthodes comme la spectroscopie IR ou le titrage iodométrique (de l'ordre de  $10^{-5}$  mol/l). En fait, cinétiquement parlant, la valeur de [POOH] $_0$  doit être considérée comme prenant en compte toutes les espèces présentes initialement dans le polymère pouvant amorcer l'oxydation : résidus catalytiques issus de la polymérisation, POOH formés pendant la mise en œuvre...

La détermination des coefficients de diffusion de  $O_2$  dans le PP demande tout d'abord certaines précisions. La très grande majorité des coefficients de diffusion disponibles dans la littérature a été déterminée expérimentalement pour des températures variant de 20 à 60°C : les valeurs sont comprises entre  $10^{-10}$  et  $10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s [3,5]. Leur extrapolation à des températures supérieures (80-150°C) suppose une caractère arrhiénien et la connaissance de leur énergie d'activation, cette dernière pouvant varier de 35 à 46 kJ/mol : un choix précis de valeur de D paraît alors illusoire. C'est pourquoi nous privilégierons une des rares valeurs de D obtenues expérimentalement à



une température proche de 100°C proposées par Denisov [5] à savoir  $7.10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s. Le tableau VI- 2 récapitule les valeurs de D en fonction de la température.

T (°C)	90	110	130	150	E <sub>0</sub> (kJ/mol)
D(O <sub>2</sub> ) (m <sup>2</sup> /s)	$3,6.10^{-11}$	$7.10^{-11}$	$9,6.10^{-11}$	$1,5.10^{-10}$	35

Tableau VI- 2 : Valeurs des coefficients de diffusion en fonction de la température.

### 2.2.2. Constantes cinétiques

La complexité du choix de la valeur des constantes cinétiques provient du fait que leur détermination expérimentale est liée au mécanisme réactionnel auquel elles sont associées. Cependant les nombreux résultats existant dans la littérature nous permettent d'accéder à leur ordre de grandeur. S'il ne s'agit pas pour nous de faire une revue de l'ensemble des valeurs disponibles, nous nous sommes attachés à conserver cet ordre de grandeur. On résume au tableau VI- 3 les valeurs des constantes cinétiques des 6 réactions et leur énergie d'activation respective que nous utiliserons pour notre modélisation.

La détermination de la constante  $k_1$  correspondant à la décomposition des hydroperoxydes a fait l'objet de nombreuses études. En considérant la décomposition unimoléculaire,  $k_1$  serait de l'ordre de  $10^3 - 10^4$  s<sup>-1</sup> pour des températures autour de 100°C [6,7]. L'énergie d'activation d'un tel processus a été estimé par Stannet et al. [8] en utilisant un composé modèle (1,4-diméthylcyclohexane hydroperoxyde) : elle serait proche de 120 kJ/mol pour un processus bimoléculaire (à comparer à la valeur de 137 kJ/mol proposée pour un processus unimoléculaire).

La réaction entre l'oxygène et le radical P\* est très rapide : la constante de vitesse  $k_2$  doit être proche de  $10^5$  l/mol.s [9] et l'énergie d'activation varie selon les auteurs de l'ordre de 0 à 30 kJ/mol [10,11].

T (°C)	$k_1$ (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$k_2$ (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$k_3$ [PH] (s <sup>-1</sup> )	$k_4$ (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$k_5$ (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$k_6$ (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
70	$8,2.10^7$	$6,9.10^8$	0,1	$6,9.10^7$	$6,9.10^6$	$6,9.10^5$
90	$1,1.10^4$	$8,4.10^8$	0,24	$8,4.10^7$	$8,4.10^6$	$8,4.10^5$
110	$1.10^4$	$1.10^8$	0,75	$1.10^8$	$1.10^7$	$1.10^6$
130	$7,6.10^4$	$1,2.10^8$	1,12	$1,2.10^8$	$1,2.10^7$	$1,2.10^6$
150	$4,7.10^5$	$1,3.10^8$	2,15	$1,3.10^8$	$1,3.10^7$	$1,3.10^6$
Energie d'activation (kJ/mol)	130	10	46	10	10	10

Tableau VI- 3 : Valeurs des constantes cinétiques utilisées pour la simulation.

La constante de propagation  $k_4$  a été estimée proche de 1 l/mol.s pour des températures entre 110 et 140°C et une énergie d'activation de l'ordre de 38 kJ/mol [6]. Cette réaction de consommation des PO<sub>2</sub>\* est en compétition avec la réaction de terminaison liée à  $k_6$ . Ces mêmes auteurs estiment cette dernière constante à  $10^6$  l/mol.s.

En ce qui concerne les réactions de terminaison faisant intervenir des radicaux alkyles, on s'attend à que leurs constantes de vitesse  $k_4$  et  $k_5$  soient très élevées. Gillen et al. proposent que lorsqu'une réaction de terminaison se produit entre deux radicaux différents, la constante de vitesse de cette réaction doit être proche de celle faisant intervenir uniquement le radical le plus mobile (en l'occurrence P\*): on choisira donc  $k_4/k_5=10$ . Nous utiliserons aussi l'hypothèse proposée par ces auteurs:  $k_4/k_6=10^6$  [12]. L'énergie d'activation de ces processus de terminaison serait de l'ordre de 12 kJ/mol [11].

### 2.3. Confrontation modèle - expérience

Nous avons proposé au chapitre I que la vitesse des coupures de chaînes pouvait s'écrire  $\frac{dM}{dt} = \gamma k_7 [\text{POOH}]^2$  avec  $\gamma$  que nous savons proche de l'unité (on prendra ici  $\gamma=1$ ). Après la résolution du système différentiel, il est facile de simuler l'évolution de la concentration en coupures de chaînes et donc des masses molaires (via l'équation IV-2). On se limitera ici à la période d'induction sachant que l'oxydation peut y être considérée comme homogène dans l'épaisseur du film.

Notre température d'exposition de référence dans ce paragraphe est 110°C. Notre méthodologie a été de déterminer la valeur de  $[\text{POOH}]_0$  à partir de l'évolution des masses molaires pendant la période d'induction. On compare ensuite l'évolution de la concentration en CO déterminée à partir du modèle aux résultats expérimentaux obtenus par IR.

#### 2.3.1. Evolution des masses molaires

Les figures VI- 2 et VI- 3 présentent les évolutions des masses molaires et des coupures de chaînes obtenues expérimentalement et prédites par le modèle pendant la période d'induction en ajustant les valeurs de  $[\text{POOH}]_0$  de  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l et de  $k_7[\text{PH}]$  à  $0,75 \text{ s}^{-1}$ .

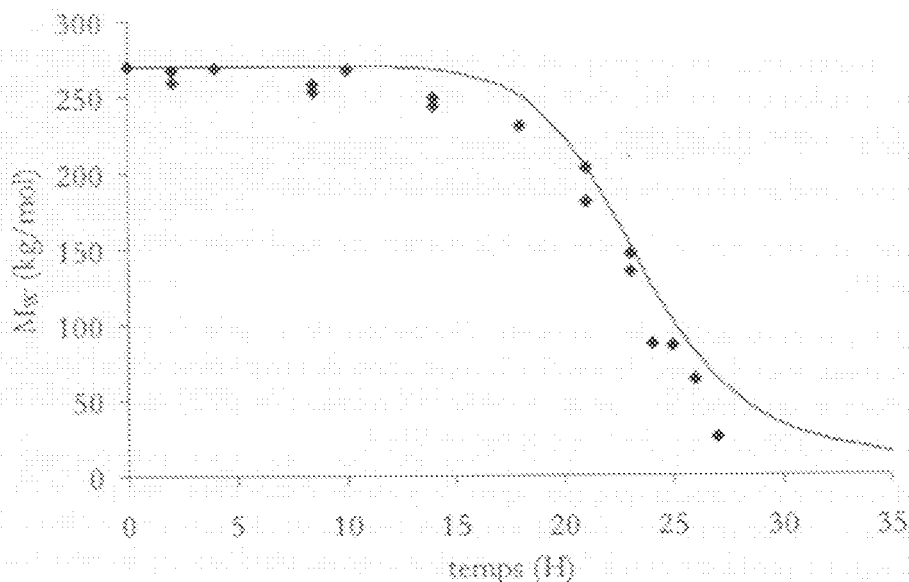


Figure VI- 2 : Evolution des masses molaires pendant la période d'induction : (◆) expérience et (—) modèle, pour une température de 110°C.

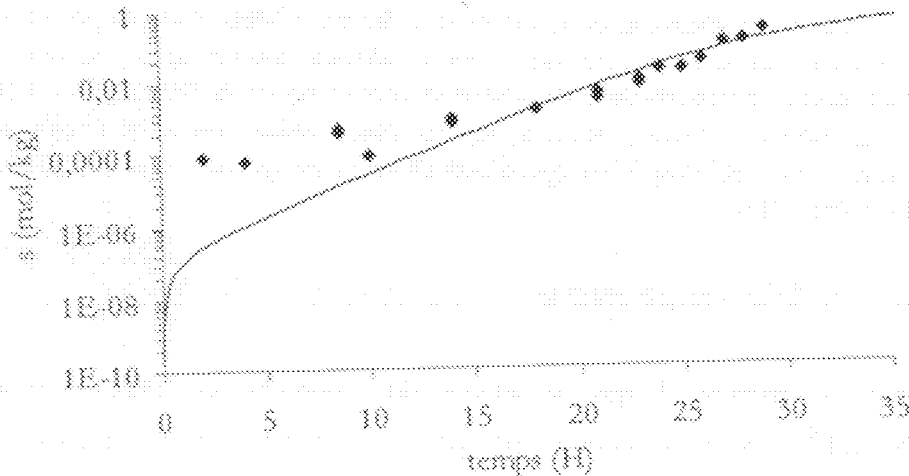


Figure VI- 3 : Evolution de la concentration en coupure de chaîne pendant la période d'induction (◆) expérience (—) modèle pour une température de 110°C.

La figure VI- 2 montre que pour des valeurs raisonnables de  $[POOH]_0 = 5.10^{-4}$  mol/kg et  $k_d[PH] = 0,75$  s<sup>-1</sup>, le modèle parvient à décrire la décroissance de  $M_w$  pendant la période d'induction. La figure VI- 3 illustre le caractère continûment autoaccélééré de la réaction de coupure de chaînes pour la même période. Pour des temps d'exposition inférieurs à 15 h (ou des concentrations de  $s$  inférieures à  $10^{-4}$  mol/kg), le désaccord entre l'expérience et le modèle proviendrait du fait que les valeurs de concentration sont inférieures au seuil de sensibilité des méthodes expérimentales (CES et Rhéométrie).

Nous fixons, pour la suite,  $[POOH]_0$  à une valeur de  $5.10^{-4}$  mol/kg et  $k_d[PH]$  à  $0,75$  s<sup>-1</sup>.

### 2.3.2. Evolution des groupements CO

Pour les mêmes paramètres, on se propose de prédire l'évolution de la concentration en CO mesurée expérimentalement en IR, c'est-à-dire après la période d'induction. Le choix des groupements CO provient du fait que :

- ce sont des produits d'oxydation stables dont la concentration est mesurable par IRTF.
- le rapport  $[CO]/s$  est de l'ordre de 1,2 déterminé expérimentalement au § 1.2.3 du chapitre IV.

Pour prédire  $[CO]$  il nous suffit de connaître l'évolution de  $s$  après la période d'induction. Cependant il convient tout d'abord de vérifier la répartition de l'oxydation dans l'épaisseur après la période d'induction du point de vue du modèle : l'évolution de  $[CO]$  au cours du temps et dans une épaisseur de 100  $\mu$ m est illustrée à la figure VI- 4.

La figure VI- 4 montre clairement que, peu après la période d'induction, un profil d'oxydation s'établit. L'épaisseur de couche oxydée est alors de l'ordre de 35  $\mu$ m (en utilisant le critère  $[CO]=0,4$  mol/kg). Ce profil est tout à fait compatible avec les résultats expérimentaux obtenus au chapitre IV § 1.3.1 compte tenu des incertitudes pour la détermination de la concentration des produits d'oxydation dans l'épaisseur.

A partir de la figure VI- 4, il est facile de déterminer la concentration moyenne en CO dans l'épaisseur,  $[CO]_{moy}$ , et de comparer l'évolution de cette concentration avec nos résultats expérimentaux. C'est ce que nous proposons à la figure VI- 5.

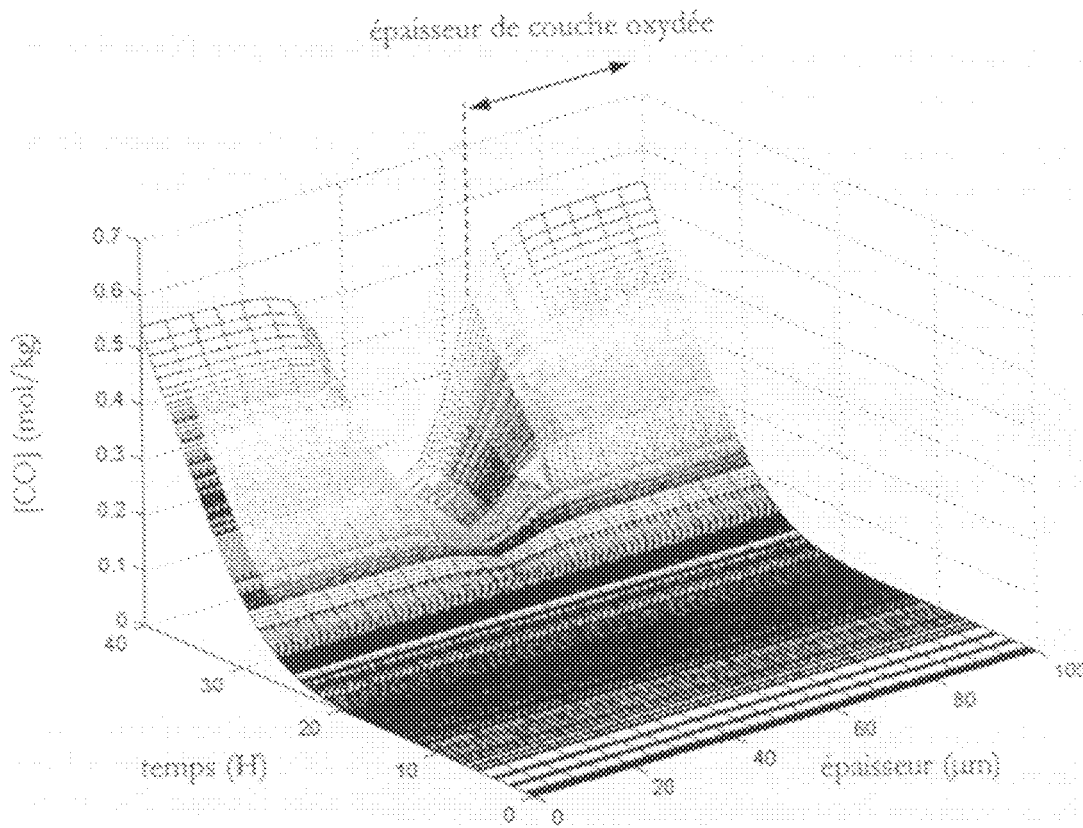


Figure VI- 4 : Modélisation de l'évolution de  $[CO]$  dans l'épaisseur et dans le temps pour une température d'exposition de  $110^{\circ}C$ .

La figure VI- 5 récapitule les évolutions de  $M_w$  déjà vues au paragraphe précédent et de  $[CO]_{\text{moy}}$  prédites par le modèle et déterminée expérimentalement. On rappelle que si l'ajustement de l'évolution des masses molaires sur les données expérimentales a permis de déterminer  $[POOH]_0$  et  $k_i(PH)_0$ , les évolutions de  $[CO]_{\text{moy}}$  ont été calculées sans ajuster de paramètre.

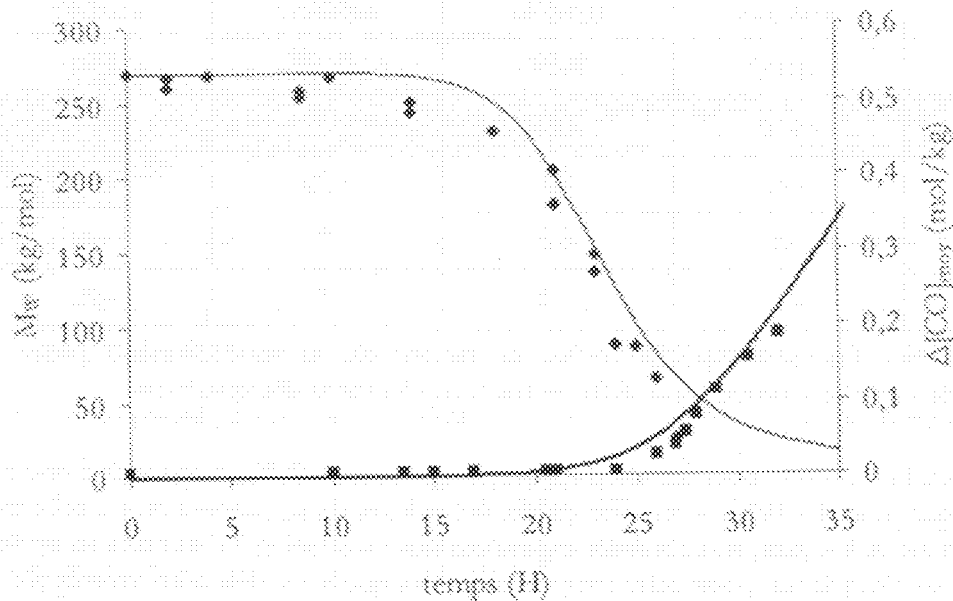


Figure VI- 5 : Evolution de  $M_w$  expérience ( $\blacklozenge$ ) modèle (—) et de  $[CO]_{\text{moy}}$  expérience ( $\blacksquare$ ) modèle (—) pour une température de  $110^{\circ}C$ .

La figure VI- 5 montre le bon accord entre l'expérience et la modélisation pour l'évolution de  $[\text{CO}]_{\text{max}}$ . Dans les deux cas,  $t_{\text{CO}} \approx 25$  h.

Le tableau VI- 4 résume les valeurs expérimentales (figures IV- 21 et IV- 4) et issues de la modélisation, et indique la présence éventuelle d'un gradient d'oxydation pour  $t > t_{\text{CO}}$ .

	expérience	modèle
$t_{\text{CO}}$ (h)	~ 25	25
Couche oxydée pour $t > t_{\text{CO}}$ ( $\mu\text{m}$ )	~ 30	~ 35

Tableau VI- 4 : Valeurs expérimentales et issues de la modélisation pour  $t_{\text{CO}}$  et pour l'épaisseur de couche oxydée à 110°C.

### 2.3.3. Influence de la température

Regardons maintenant l'influence de la température d'exposition sur les résultats obtenus avec la modélisation. On se limitera ici à des températures se situant entre 70°C et 150°C, les valeurs des paramètres cinétiques étant résumées au tableau VI- 3 et en particulier l'énergie d'activation de chacun.

Le tableau VI- 5 donne les valeurs de  $t_{\text{CO}}$  expérimentales (figure IV- 4) et théoriques telles que nous les avons précédemment définies. Nous avons aussi reporté l'épaisseur de couche oxydée déterminée par la modélisation de la même manière qu'à la figure VI- 4 (les profils en fonction du temps et de l'épaisseur pour chacune des températures sont en Annexe 3).

T (°C)	$t_{\text{CO}}$ (H)		Couche oxydée ( $\mu\text{m}$ )	
	expérience	modèle	expérience	modèle
70	~1000	1600	10-20	non
90	~250	240	*	non
110	~25	25	~30	~35
130	~5	6,5	*	~30
150	~1	1,2	*	~25

Tableau VI- 5 : Valeurs expérimentales et issues de la modélisation pour  $t_{\text{CO}}$  et l'épaisseur de couche oxydée pour différentes températures d'exposition.

Si l'on note un bon accord pour les températures supérieures à 90°C, il apparaît d'une manière significative que pour  $T=70^\circ\text{C}$ , le modèle prédit des valeurs de  $t_{\text{CO}}$  supérieures à celle trouvées expérimentalement. De plus, nos résultats expérimentaux au chapitre IV ont mis en évidence de très nets profils d'oxydation pour cette température alors que le modèle n'en prévoit pas.

## 2.4. Discussion

Il apparaît donc que le modèle proposé permet :

- De générer, pour toutes les grandeurs importantes, des courbes cinétiques présentant les mêmes caractéristiques que les courbes expérimentales, à savoir : existence d'une période d'induction suivie d'un régime stationnaire, caractère auto-acceléré de la cinétique pendant la période d'induction etc. ...
- De prédire, avec une bonne précision, les profils d'oxydation dans l'épaisseur.

Le modèle est cependant encore perfectible, en particulier en ce qui concerne les températures d'exposition inférieures à 90°C. Sans entrer dans les détails de l'analyse cinétique qui sortirait du cadre de cette thèse, on peut mentionner que selon les résultats récents obtenus au laboratoire, le modèle mécanistique le plus pertinent comporterait probablement les deux mécanismes possibles d'amorçage :



Ceci permettrait de résoudre quelques problèmes de détail, en particulier le fait que le comportement du PP présente des aspects typiques des deux mécanismes : le fait que la durée de la période d'induction est sensiblement indépendante de la concentration initiale en POOH est caractéristique du mécanisme unimoléculaire, alors que le caractère très brutal de l'autoaccélération à la fin de la période d'induction est plutôt typique de l'amorçage bimoléculaire. La coexistence des deux mécanismes résoudrait bien cette apparente contradiction : au début de l'exposition, les POOH étant en très faible concentration, donc isolés les uns des autres, l'amorçage est essentiellement unimoléculaire. Cependant, les POOH s'accumulent et lorsque, schématiquement  $[\text{POOH}]$  devient supérieure à une valeur critique  $[\text{POOH}]_c$  telle que :

$$[\text{POOH}]_c = \frac{k_1}{2k_2} \quad \text{Eq. VI-1}$$

la décomposition bimoléculaire devient prédominante par rapport à la décomposition unimoléculaire et la réaction s'accélère fortement. Il est vraisemblable que la coexistence des deux mécanismes explique l'existence d'un changement de régime cinétique tel que celui observé vers 80-90°C [13].

Pour le moment, ce modèle n'a pas été mis en œuvre dans sa totalité, il est trop tôt pour juger des progrès éventuels qu'il apportera en prédiction de durée de vie même s'il ne fait pas de doute qu'il se traduira par une amélioration.

Avec les améliorations prévues, le modèle nous paraît de nature à satisfaire la plupart des exigences des chimistes mais dans la démarche de prédiction de durée de vie, un point problématique demeure : le critère de fin de vie. Tant que nous n'aurons pas compris le mécanisme de fragilisation dans ses détails, nous ne pourrons en effet pas savoir avec certitude si la valeur de  $M_c$  est universelle ou si elle est propre à une famille restreinte d'échantillon de PP. Dans ce dernier cas, quelles sont alors les limites de ladite famille et comment va varier  $M_c$  au delà de ces limites ? Le paragraphe suivant est consacré à cette question.

### 3. CRITERE MACROMOLECULAIRE POUR LA TRANSITION DUCTILE FRAGILE

#### 3.1. Détermination expérimentale de $M_c^*$

La figure VI- 6 rappelle les données expérimentales obtenues au chapitre IV et V permettant de relier les propriétés à la rupture du PP en fonction de sa masse molaire en poids ( $M_w$ ). Dans toutes les conditions d'exposition, il est clair que le PP présente un comportement fragile en dessous de 200 kg/mol. L'évolution de  $\beta w_p$  nous permet de détecter la perte de ductilité avant la transition ductile-fragile déterminée par traction uniaxiale.

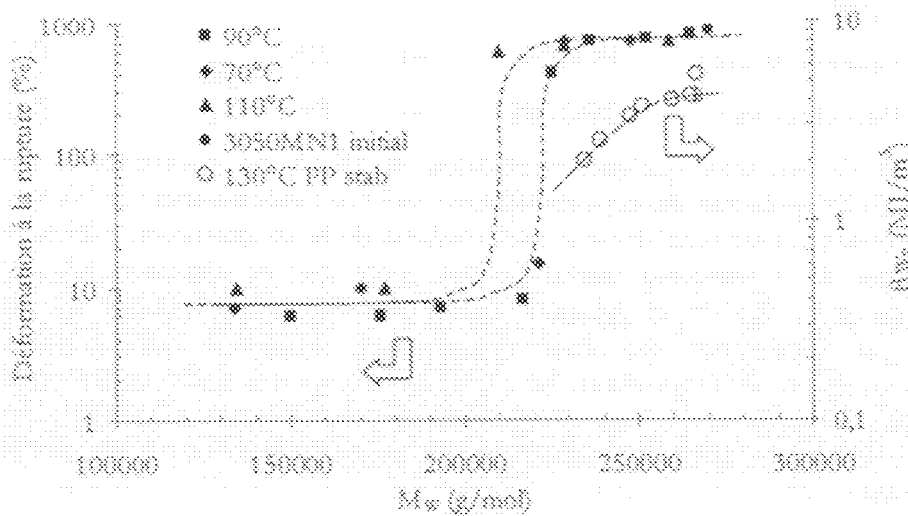


Figure VI- 6 : Variations de la déformation à la rupture (symboles pleins) et de  $\beta w_p$  (O) en fonction de la masse molaire  $M_w$  pour différentes températures d'exposition.

Par ailleurs, nos résultats et ceux de la littérature (chapitre I et III) nous laissent à penser que cette valeur de 200 kg/mol est une caractéristique intrinsèque au PP. Comprendre le processus de fragilisation du polypropylène aux faibles taux de conversion de l'oxydation revient alors à se poser une question beaucoup plus générale : pourquoi le comportement du polypropylène est-il fragile lorsque  $M_w < 200$  kg/mol ?

Pour tenter d'apporter des éléments de réponse, nous allons raisonner sur la structure topologique de la phase amorphe sachant que la fragilisation ne peut être que la conséquence d'une diminution de la connection interlamellaire induite par des coupures de chaînes « statistiques ». On notera bien ici que le critère macromoléculaire recherché sera un critère spatial : il ne dépendra donc pas du temps et ne sera valable que pour les vitesses de sollicitation mécanique utilisées ici.

#### 3.2. Interprétation de la masse molaire critique $M_c^*$

L'invariance de la valeur de  $M_c^*$  à 200 kg/mol pour le polypropylène justifie que le critère à l'échelle macromoléculaire soit une masse molaire critique et non un nombre de coupures de

chaînes critique. Dans ce cas, quelle signification physique doit-on attribuer à cette masse molaire critique  $M_c$  ? Quatre types d'hypothèse sont possibles :

### 3.2.1. Coupure des molécules liens

Une première hypothèse part de l'idée que la capacité de la phase amorphe à transférer les efforts entre les cristallites repose en fait sur une faible fraction des chaînes (< 10% estimée aux paragraphes §1.3.3 et §1.3.4 du chapitre I) : les « macromolécules liens » interconnectant les cristallites schématisées à la figure VI- 7 [14].

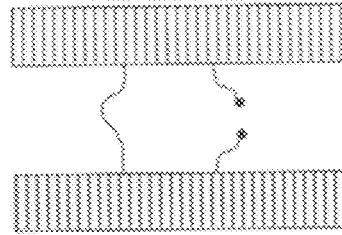


Figure VI- 7 : Schématisation de la connection interlamellaire par « macromolécule lien » (avant et après dégradation).

Si, pour une raison ou une autre, ces chaînes étaient particulièrement vulnérables à l'oxydation, la fragilisation pourrait intervenir à un faible taux de conversion de l'oxydation et comme en principe, les « macromolécules liens » appartiennent à la fraction des macromolécules les plus longues,  $M_w$  devrait décroître plus rapidement que  $M_n$ , comme on peut l'observer expérimentalement. Notons que ce type de dégradation « sélective » serait difficile à distinguer d'une dégradation « aléatoire » dans le contexte de notre étude (distribution initialement très large, incertitude importante sur  $M_w$ ...). Cependant, cette hypothèse, si elle résout apparemment le problème, le remplace en fait par un autre non moins difficile : Pourquoi la dégradation des chaînes « liens » serait-elle favorisée par rapport à celle des autres chaînes mécaniquement inactives de la phase amorphe ? Dans l'état actuel de nos connaissances, il semble que cette question constitue une impasse, ce qui nous a conduit à explorer d'autres voies et à étudier en détail le réseau d'enchevêtrement de la phase amorphe.

### 3.2.2. Rôle des enchevêtrements dans la connection interlamellaire

Nous avons vu au chapitre I que la connection interlamellaire doit être assurée non pas par de vaines « macromolécules liens » mais par un réseau d'enchevêtrement préexistant dans le fondu. (Figure VI- 8).

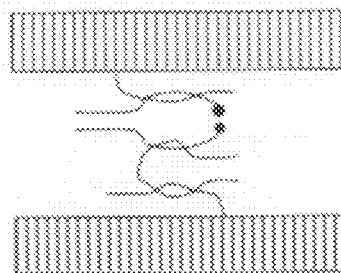


Figure VI- 8 : Schématisation d'un ensemble d'enchevêtrements rendu inactif mécaniquement par une coupure de chaîne.





Sachant que les coupures de chaînes sont réparties de façon homogène dans la phase amorphe, la valeur de  $M'_c$  doit donc pouvoir être reliée au nombre nécessaire d'enchevêtrements mécaniquement actifs pour transférer les contraintes.

Si que la grande période est de l'ordre de 30 nm et que la distance entre enchevêtrement dans le fondu,  $d_e$ , est alors de l'ordre de 5 nm : on estime donc le nombre d'enchevêtrement participant à l'ensemble,  $b$ , égal à 6. On propose alors la relation :

$$M'_c = \frac{b}{\lambda} M_c \quad \text{Eq VI- 2}$$

Où  $\lambda$ , tel que  $0 < \lambda < 1$ , est un facteur prenant compte le fait que la fragilisation intervient avant que la totalité des liens interlamellaires soient rompus (fraction critique de lien interlamellaire) et que certaines chaînes ne soient mécaniquement actives.

Cette théorie a l'avantage de rendre compte du fait que  $M'_c > M_c$  (ici,  $M'_c$  est au moins supérieur à  $bM_c$ , c'est-à-dire  $\sim 6M_c$ ), cependant, dans l'état actuel de nos connaissances, elle ne permet pas de préciser la valeur de  $\lambda$ .

C'est pourquoi, il nous a paru intéressant d'envisager des théories impliquant seulement la phase amorphe et ne faisant appel qu'à des grandeur physico-chimiques accessibles.

### 3.2.3. Densité d'enchevêtrement

A la fin du chapitre IV, nous avons interprété la fragilisation comme résultant d'une compétition entre le cisaillement intralamellaire et le phénomène de cavitation interlamellaire. Pour  $M_w < M'_c$ , une contrainte proche de  $\sigma_c$ , favorise le grossissement des cavités (figure VI- 9) :

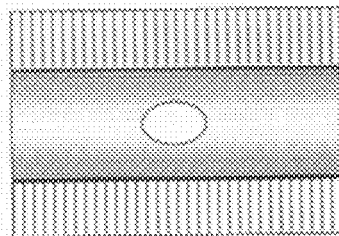


Figure VI- 9 : Schématisation de la cavitation pour  $M_w < M'_c$ .

Raisonnons à l'échelle du réseau d'enchevêtrements pour expliciter la transition correspondant à  $M'_c$ . De la même manière que pour les polymères amorphes, la contrainte  $\sigma_c$  nécessaire pour propager une craquelure est proportionnelle à la densité d'enchevêtrement,  $\nu_e$  (voir Chapitre I) [15] :

$$\sigma_c \propto (\nu_e d_e)^{1/2} \quad \text{Eq VI- 3}$$

avec  $d_e$  la distance entre enchevêtrements consécutifs sur une chaîne.

Une caractéristique intrinsèque du polymère est  $M_e$  : masse molaire entre enchevêtrement, essentiellement liée à la structure du motif monomère et du rapport caractéristique de la chaîne, c'est-à-dire sa tortuosité [16]. La densité d'enchevêtrement est liée à la masse molaire  $M$  par une relation du type :

$$v_c = v_{c0} \left( 1 - \frac{M_c}{qM} \right) \quad \text{Eq. VI-4}$$

où  $v_{c0} = 1/M_c$  est la densité d'enchevêtrement d'un polymère infiniment long et  $q$  est un facteur de l'ordre de l'unité (voir Chapitre I § 2.1.5).

Les équations VI-2 et VI-3 nous permettent d'évaluer la variation de la contrainte  $\sigma_c$  donnant naissance à la cavitation en fonction de la masse molaire. Cette variation est représentée à la figure VI-10 pour les deux valeurs de  $q$  étudiées au chapitre I (avec  $M_c = 3,5$  kg/mol).

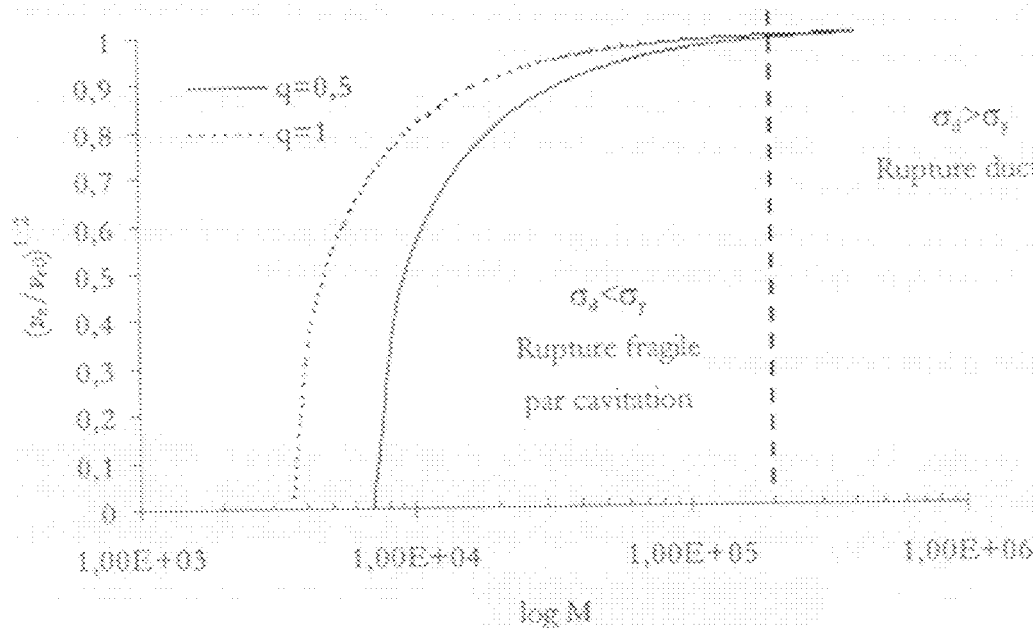


Figure VI-10: Densité d'enchevêtrement en fonction de la masse molaire pour  $q = 0,5$  et  $q = 1$ . La ligne en pointillé correspond à la transition ductile-fragile ( $M_g = M'_c = 200$  kg/mol).

La figure VI-10 montre que la densité d'enchevêtrement et donc la contrainte  $\sigma_c$  ne diminuent significativement que pour des masses molaires inférieures à 100 kg/mol que ce soit pour  $q=0,5$  ou pour  $q=1$ . La variation de la densité d'enchevêtrement ne peut donc pas expliquer la rupture fragile pour des masses molaires inférieure à  $M'_c$ . Les grandes chaînes doivent donc avoir un rôle particulier dans l'augmentation de la contrainte  $\sigma_c$  permettant une rupture ductile, l'échelle du réseau d'enchevêtrements n'est donc pas pertinente.

### 3.2.4. Notion de « nœuds »

Plaçons nous maintenant à l'échelle d'un ensemble d'enchevêtrements. Pour assurer une bonne cohésion entre un ensemble d'enchevêtrements permettant le transfert des contraintes entre les cristallites, on peut imaginer la présence de longues chaînes renforçant considérablement la structure du réseau d'enchevêtrement. Autrement dit, cette cohésion à longue distance entre les enchevêtrements est dépendante de l'existence de longues chaînes pouvant relier les « îlots » de chaînes enchevêtrées entre eux. Le couplage entre les chaînes enchevêtrées, et donc les

propriétés de la connection interlamellaire, doit pouvoir être associé à une masse molaire critique  $M_c$ .

Ce type de problème est semblable à celui de l'existence de temps de relaxation très longs ne pouvant pas être expliquée par la théorie de la réptation ( $\alpha > \alpha_{app}$ ) : la persistance d'enchevêtrements est alors interprétée par la nature spécifique d'enchevêtrements [17], par un mécanisme de liaisons entre les boucles [18] ou par la présence de nœuds liés aux très longues chaînes [19].

Détaillons cette dernière approche.

On suppose tout d'abord que la masse molaire critique  $M_c$  doit être proportionnelle à  $M_e$  la masse critique entre enchevêtrement. Pour estimer  $M_c$  (ou  $\alpha N_c$ ), on exprime le volume de Van der Waals d'une chaîne de longueur  $\alpha N_c$  [19].

$$V_w = \alpha N_c d^3 \quad \text{Eq. VI-5}$$

avec  $d$  le diamètre apparent de la chaîne de longueur  $\alpha N_c$ ,  $N_c$  étant le nombre de motifs entre enchevêtrements.

Exprimons par ailleurs le volume  $V$  du cube dont un côté correspond à la distance entre enchevêtrements  $r$  (figure VI-11) :

$$V = r^3 = (C_w N_c l^2)^{3/2} \quad \text{Eq. VI-6}$$

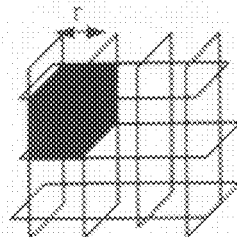


Figure VI-11 : Représentation cubique d'un réseau d'enchevêtrement.

En égalant les deux volumes, on obtient la relation suivante,  $\alpha$  apparaissant alors identique au nombre magique  $\nu$  proposé par Rault [20,21] :

$$\alpha = C_w^{3/2} N_c^{1/2} \left(\frac{l}{d}\right)^2 = \nu \approx 25 \quad \text{Eq. VI-7}$$

D'après Rault, le polymère fondu est équivalent à  $\nu$  réseaux interpénétrés de maille  $r$ ,  $\nu$  étant égal à 25 quelle que soit la nature du polymère.

Parallèlement, Bayer propose que si une chaîne présente une longueur correspondant à 25 fois la distance entre enchevêtrements, il se forme le long de cette chaîne 25 enchevêtrements avec les chaînes voisines. Le volume  $V$  de cette chaîne assurant la liaison entre les « îlots » d'enchevêtrements correspond alors au volume déterminé par la distance entre enchevêtrements. Ces liaisons seront par la suite appelées « nœuds ».

On peut résumer l'approche de Bayer par le tableau VI- 6 ci-dessous :

	Volume de Van der Waals	Volume expansé	Type de réseau
$M_c$	$V_w = N_c l d^2$	$V = v^3 = (\alpha \sqrt{M_c})^3$	1 <sup>er</sup> ordre "enchevêtrement"
$M'_c$ (25 $M_c$ )	$V_w = 25 N_c l d^2$	$S_c^3 = (\alpha \sqrt{M_c})^3 = (5r)^3$	2 <sup>ème</sup> ordre "nœud"

Tableau VI- 6: Récapitulation des volumes correspondant aux deux types de réseaux possibles [19] ( $\alpha$  : rigidité de la chaîne).

Si deux chaînes sont enchevêtrées avec une autre, elles forment une paire d'enchevêtrements pour  $M > M_c$ . En fait beaucoup d'autres chaînes doivent intervenir dans cette distance déterminée par cette paire d'enchevêtrements par interpénétration des réseaux. Quand la longueur d'une chaîne atteint une valeur critique  $M'_c$ , les paires d'enchevêtrements peuvent être jointes entre elles en formant des « nœuds »;  $M'_c$  correspondrait au seuil de percolation du réseau de « nœuds ». Ces nœuds peuvent être décrits comme une superstructure formée d'un réseau d'enchevêtrements (figure VI- 12).

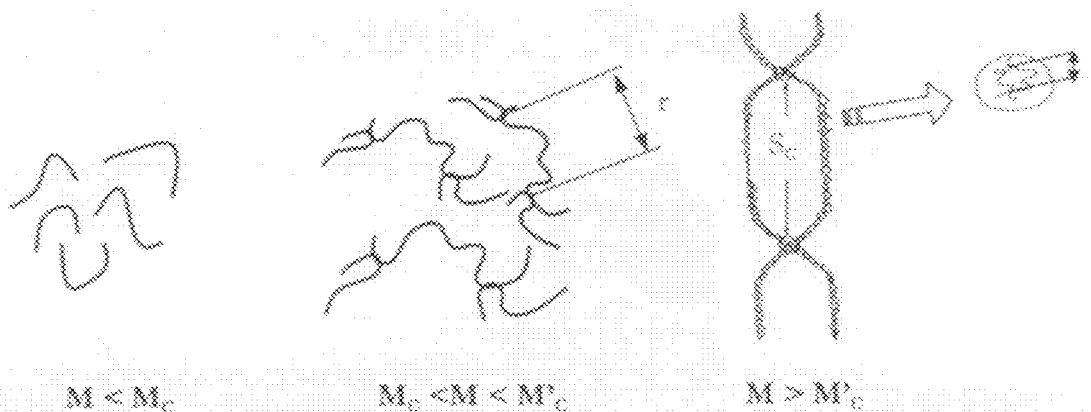


Figure VI- 12 : Schématisation du type de réseau en fonction de la masse molaire :  $M_c < M < M'_c$  réseau d'enchevêtrement,  $M > M'_c$  superstructure d'un nœud composé d'enchevêtrements d'après Bayer [22].

Bayer justifie l'existence de ces nœuds par ses résultats expérimentaux de recouvrance élastique du polyéthylène : la variation de cette recouvrance en fonction de la masse molaire en poids montre une transition pour  $M = M'_c \approx 25M_c$ . De plus le spectre des temps de relaxation du PE à l'état fondu pour  $M > 25 M_c$  met en évidence la contribution de temps de relaxation très longs attribués à la présence de ces nœuds.

Nos résultats peuvent aussi constituer une preuve de l'existence de nœuds pour  $M > 25M_c$ . En effet, de même que les enchevêtrements, les nœuds présents dans le fondu doivent être rejetés dans la phase amorphe lors d'une cristallisation rapide. C'est donc la présence des nœuds qui assure la cohérence nécessaire pour transmettre les efforts entre les cristallites et donc la plasticité (Figure VI- 13) :

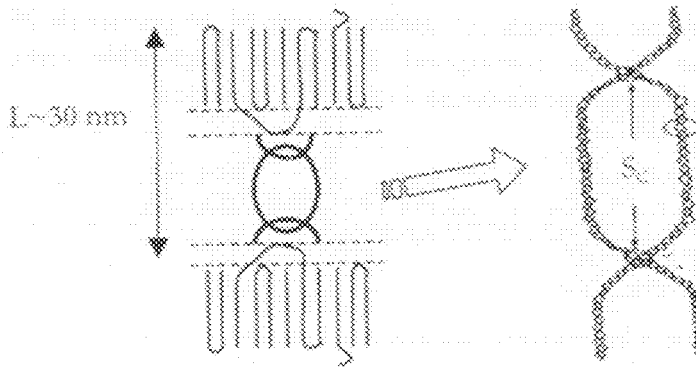


Figure VI- 13 : Schématisation du renforcement de la connection interlamellaire par la présence de « nœuds ».

Concernant le polypropylène, la masse molaire critique pour la présence de ces nœuds semble identique à la masse molaire critique  $M_c$  correspondant à la transition ductile-fragile que nous avons déterminée. Avec  $M_c \approx 200$  kg/mol et  $M_w = 7$  kg/mol, on vérifie en effet :

$$M_w \approx 25M_c \quad \text{Eq. VI- 8}$$

Résumons les preuves expérimentales qui sont compatibles avec l'existence de la superstructure « nœuds » pour  $M_w > 25M_c$ :

- L'existence de temps de relaxation très longs : il est plus facile de déenchevêtrer une chaîne d'un réseau d'enchevêtrement quand les nœuds n'existent pas, lorsque  $M < M_c$ . Selon des expériences de recouvrance élastique, Bayer et al. ont trouvé que  $M_c(\text{PE}) \sim 25M_w(\text{PE}) \sim 100$  kg/mol [22].
- La présence de « nœuds » justifie que le taux de restitution d'énergie  $G_{re}$  atteigne une valeur asymptotique pour des masses molaires supérieure à  $20M_c$  dans le cas du PMMA : la correction de la densité d'enchevêtrement (Eq. VI- 4) pour expliquer la décroissance de  $G_{re}$  avec la masse molaire nous apparaît alors comme une correction *ad hoc*.
- La fragilisation de polymères semi-cristallins pour  $M_w \gg M_c$ . On compare au tableau VI- 7 les valeurs de  $25M_c$  et la masse molaire en dessous de laquelle le polymère est fragile  $M_f$  : l'accord entre ces grandeurs est tout à fait correct.

	$M_c$ (kg/mol)	$25 M_c$ (kg/mol)	$M_f$ (kg/mol)
PE	~ 4	~100	~ 100 (Chapitre I)
PP	~ 7,1	~180	~ 200 (Chapitre I, III et IV)

Tableau VI- 7 : Comparaison des valeurs de  $25M_c$  et de la masse molaire correspondant à la transition ductile-fragile  $M_f$ .

Cette approche nous amène cependant à faire quelques remarques : si l'existence de tels nœuds permet d'expliquer beaucoup de phénomènes, l'existence des nœuds pour  $M > 25M_c$  est-elle pour autant justifiée théoriquement ? Autrement dit, pourquoi le seuil de percolation correspondant à l'apparition d'un réseau de nœuds est atteint lorsque  $M$  est proche de  $25M_c$  ? Le fait que le volume de cette chaîne correspond à l'espace disponible entre les enchevêtrements nous apparaît insuffisant pour répondre à ce type de question.

### 3.3. Discussion

Si la connexion interlamellaire est le plus souvent attribuée à l'existence de « tie-molecules » dont la définition est plutôt floue dans la littérature, notre étude par dégradation par coupures de chaînes statistiques nous permet de préciser cette notion :

- La connexion interlamellaire est majoritairement assurée par la présence d'enchevêtrement existant au préalable dans la fondu.
- La densité d'enchevêtrement n'est pas le paramètre pertinent pour relier quantitativement la diminution de la masse molaire et la transition ductile-fragile.
- Le fait que nous trouvons que la transition ductile-fragile se produit pour  $M_w = M'_c \sim 25M_c$  est en accord avec l'existence pour  $M_w > M'_c$  d'une superstructure que Bayer appelle « nœud », consistant en la liaison d'un ensemble d'enchevêtrements et permettant ainsi une cohésion suffisante pour activer les mécanismes de déformation plastique.

Par ailleurs, le fait que  $M'_c$  ait la même valeur que la variation de la masse molaire soit obtenue par synthèse (Chapitre I et III) ou par dégradation oxydante (Chapitre IV) confirme bien ici que la transition ductile-fragile est liée à la longueur des chaînes plutôt qu'à la morphologie cristalline. On rappellera que la dégradation oxydante (à basse température) est probablement l'un des meilleurs moyens de faire varier la masse molaire sans affecter de façon importante la morphologie.

Si la relation  $M'_c \sim 25M_c$  se voit confirmée, elle ne prend toutefois pas en compte deux facteurs pouvant influencer la transition ductile-fragile des polymères semicristallins :

- 1) La vitesse de sollicitation mécanique : elle ne peut être introduite qu'en connaissant le processus de rupture à savoir un processus par coupure de chaîne ou par désenchevêtrement. On peut par exemple penser que la présence de nœuds supprime tout phénomène de désenchevêtrement sur une grande gamme de vitesse malgré la mobilité moléculaire de la phase amorphe à température ambiante.
- 2) La morphologie cristalline : si deux grandes familles peuvent être distinguées, la première étant les polymères peu cristallins (PA...) avec  $M_p \sim M_c$  et la deuxième étant les polymères fortement cristallins (PP, PE...) avec  $M_p \sim M'_c$ , peut-on prévoir des sous-groupes dans cette dernière famille ? Une étude comparative de la transition ductile-fragile induite par oxydation entre un PP présentant une phase  $\alpha$  et un PP ne comportant qu'une phase  $\beta$  pourrait apporter des réponses à ce type de questionnement.

#### 4. CONCLUSION : PREDICTION DE DUREE DE VIE

Le modèle cinétique prédisant l'évolution de  $M_w$  au cours du temps d'exposition, il est alors facile, en utilisant le critère de transition ductile-fragile  $M_w^* = 25M_c$ , de déterminer la durée de vie,  $t_f$ , du PP lors de son oxydation. Les valeurs de  $t_f$  prédites par le modèle et trouvées expérimentalement au chapitre IV sont rapportées au tableau VI- 8 pour des températures supérieures à 80°C. A titre de comparaison, nous avons aussi inclus les valeurs de période d'induction  $t_{ind}$  expérimentales et issues de la modélisation.

T (°C)	$t_f$ (H)		$t_{ind}$ (H)	
	expérim	modèle	expérim	modèle
90	170 ± 10	180	~250	240
110	20 ± 2	21	~25	25
130	4 ± 0,5	4,8	~5	6,5

Tableau VI- 8 : Valeurs expérimentales et issues de la modélisation pour  $t_f$  et  $t_{ind}$  pour différentes températures d'exposition.

Il apparaît donc que le modèle proposé permet de prédire, au moins à  $T > 80^\circ\text{C}$ , la durée de vie à fragilisation avec une très bonne précision en utilisant un minimum de paramètres ajustables et en utilisant une démarche dont toutes les étapes élémentaires sont en principe testables expérimentalement de façon indépendante.

#### 5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- <sup>1</sup> Colin X., *Modélisation cinétique de la thermo-oxylation de matériaux polymères et composites à hautes performances thermomécaniques*, thèse de doctorat, ENSAM Paris (2000).
- <sup>2</sup> Rychly J., Matsova-Rychla L., Camarova K., Achimsky L., Audouin L., Tcharkhitchi A., Verdo J., *Polym. Deg. Stab.*, **58**, 269-274 (1997).
- <sup>3</sup> Beltrame P.L., Citterio C., Testa G., Seves A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 1941-1949 (1999).
- <sup>4</sup> Van Krevelen D.W., *Properties of Polymers*, 3rd ed. Elsevier, New York (1976).
- <sup>5</sup> Denisov E. T., *Polymer Oxidation and Antioxidant Action*, Hamid S.H., editor. Handbook of Polymer Degradation, 2<sup>nd</sup> ed. New York : Marcel Dekker , Inc. , p. 392 (2000).
- <sup>6</sup> Chien J.C.W., Boss C.B., *J. Polym. Sci. Part A1*, **9**, 3091-3101 (1967).
- <sup>7</sup> Shlyapnikov Y.A., Bogaevskaya T.A., Kiryushkin S.G., Monakhova T.V., *Europ. Polym. J.*, **15**, 737-742 (1979).
- <sup>8</sup> Stannet V., Mesrobian R.B., *Disc. Faraday Soc.*, **14**, 9 (1953).
- <sup>9</sup> Kamiya Y., Niki E., in *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*, Ed. H.H.G. Jellinek, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam Oxford New-York 1978, Chap. 3, 79-147.



- 
- <sup>10</sup> Reich L., Stivala S.S., in *Autoxidation of Hydrocarbons and Polyolefins, Kinetics and Mechanisms*, Ed. Marcel Dekker, INC., New York 1969, Chap. 2, 31-127.
- <sup>11</sup> Stivala S.S., Kimura J., Gabbay S.M., in *Degradation and Stabilisation of Polyolefins, Thermal degradation and oxidative processes* Applied Science Publishers New York Chap. 3 (1983).
- <sup>12</sup> Gillen K., Wine J., Clough R., *Polym. Deg. Stab.*, **47**, 149-161 (1995).
- <sup>13</sup> Achimsky L., Audouin L., Verdo J., Rychly J., Matsova-Rychla L., *Polym. Deg. Stab.*, **58**, 283-289 (1997).
- <sup>14</sup> Oswald H.J., Turi E., *Polym. Eng. Sci.*, **5**, 152-158 (1965).
- <sup>15</sup> Kramer E.J., *Advances in Polymer Science*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (Ed. H.-H. Kausch), Chap. 1 (1983).
- <sup>16</sup> Wu S., *J. Polym. Sci. Part B: Polymer physics*, **27**, 723-741 (1989).
- <sup>17</sup> De Gennes P.G., *Macromolecules*, **17**, 703-704 (1984).
- <sup>18</sup> Mac Arthur A., Stephens H.L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1561-1571 (1983).
- <sup>19</sup> Bayer R.K., Liebentraut F., Meyer T., *Colloid Polym. Sci.*, **270**, 331-348 (1992).
- <sup>20</sup> Rault J., *C.R. Acad. Sc. Paris, t. 300, Série II, n°10*, 433-436 (1985).
- <sup>21</sup> Rault J., *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **23**, 229-247 (1987).
- <sup>22</sup> Bayer R.K., *Colloid Polym. Sci.*, **272**, 910-932 (1994).

## CONCLUSION GENERALE

Au moment où nous avons débuté cette étude, l'importance technologique du vieillissement oxydant du polypropylène était reconnue depuis longtemps et avait donné lieu à une littérature des plus fournie et presque exclusivement axée sur des enjeux d'ordre mécanistique : identification des produits d'oxydation, proposition de schémas réactionnels pour rendre compte de leur formation, recherche des espèces instables responsables des premiers actes chimiques, analyse des mécanismes de chimiluminescence, etc... Le domaine de la cinétique est dominé par la controverse relative à l'homogénéité/hétérogénéité de l'oxydation à petite échelle, cependant il existe un quasi consensus pour utiliser les concepts de la cinétique « homogène » dès lors qu'il s'agit de modéliser l'hétérogénéité à grande échelle, c'est-à-dire les gradients de produits d'oxydation dans l'épaisseur induit par le contrôle de la cinétique par la diffusion de l'oxygène. En ce qui concerne les conséquences du vieillissement sur les propriétés mécaniques, tout ou presque reste à faire : trouver des méthodes d'essai plus pertinentes que la traction uniaxiale universellement utilisée mais sujette à caution, et établir les relations entre l'état structural et la fragilisation du polymère de manière à pouvoir mettre en œuvre des modèles cinétiques usés de l'analyse chimique du processus couplés avec des critères de fin de vie pertinents du point de vue de l'utilisateur.

Si l'on se place du point de vue de l'ingénieur, la démarche de prédiction de durée de vie peut être résumée par les étapes suivantes :

- 1) Analyse des produits de réaction à l'échelle moléculaire (le motif monomère étant la « cible » du processus d'oxydation) conduisant à la proposition de mécanisme réactionnel.
- 2) Analyse des produits de réaction à l'échelle macromoléculaire (c'est-à-dire la distribution des masses molaires) pour l'identification des étapes du mécanisme précédemment établi responsables des actes de coupures de chaînes ou de réticulation.
- 3) Analyse « cartographique » des produits d'oxydation permettant de détecter d'éventuelles hétérogénéités et leur quantification de leur distribution spatiale, le résultat de cette analyse déterminera le choix de l'approche cinétique.
- 4) Modélisation cinétique de l'évolution de l'état structural à l'échelle moléculaire et macromoléculaire.
- 5) Caractérisation mécanique d'échantillons vieillis et d'échantillons vierge « modèles ».
- 6) Etablissement des relations entre la structure à l'échelle macromoléculaire et le comportement mécanique.
- 7) Mise en œuvre du modèle cinétique avec un critère de fin de vie mécanique pertinent et vérification expérimentale de sa validité.

Chacune des étapes de cette démarche recèle des enjeux scientifiques, nous avons pour notre part tenté d'apporter une contribution sur toutes les étapes exceptées la première qui a déjà fait, et continue à faire l'objet d'une littérature très abondante. Notre contribution à chacune des autres étapes peut être brièvement résumée par :

**Etape 2 :** Nous avons tenté de développer les mesures de masses molaires, assez rares dans le cas du PP, et de mettre en évidence l'intérêt de la rhéométrie à l'état fondu dont la simplicité et la sensibilité en font un substitut intéressant à la CES. Nous avons montré que, dans les conditions étudiées, le rapport concentration en carbonyles/nombre de coupures de chaînes

est proche de l'unité ce qui conduit à suggérer que la coupure  $\beta$  des radicaux alkoxydes est vraisemblablement fréquente et constitue le principal mécanisme de coupure de chaîne.

**Etape 3 :** Nous avons réuni un faisceau d'arguments, dont les principaux sont issus de l'analyse des variations de polymolécularité, montrant que l'oxydation est probablement homogène à petite échelle (nanométrique). Bien sûr, elle est hétérogène à l'échelle morphologique car confinée dans la phase amorphe, mais ce type d'hétérogénéité ne s'oppose pas à l'utilisation des concepts proposés par la cinétique chimique classique.

**Etape 4 :** Compte tenu des résultats de l'étape précédente, nous avons modélisé l'oxydation par le schéma en « boucle fermée », déjà étudié au LTVP mais que nous avons complété en prenant en compte la diffusion de l'oxygène. Modèle et résultats expérimentaux, montrant que l'épaisseur de la couche oxydée est plutôt faible (quelques dizaines de microns), sont en excellent accord pour ce qui est du domaine de température 90-150°C. Une discontinuité, déjà mise en évidence par plusieurs auteurs, existe entre 70 et 90°C. Nous avons suggéré que la prise en compte simultanée de l'amorçage par décomposition uni et bimoléculaire des hydroperoxydes pourrait suffire à modéliser correctement cette discontinuité dont l'étude détaillée nécessitera une recherche complémentaire.

**Etape 5 :** Après avoir critiqué l'essai de traction uniaxiale dont nous avons montré qu'il induit artificiellement une transition ductile-fragile brutale, nous nous sommes orientés vers la méthode du travail essentiel de rupture (EWF), dépourvu des artefacts de la traction. Il apparaît qu'à travers le terme  $\beta w_p$ , correspondant à l'énergie volumique absorbée par la zone plastique, cette méthode est très sensible : une décroissance de ce terme est en effet mesurable bien avant que la traction ne révèle la fragilisation (cette dernière étant elle-même nettement plus précoce que l'apparition des carbonyles détectés par IR et souvent considérés, jusqu'ici, comme le meilleur critère de fin de vie).

**Etape 6 :** C'est essentiellement au niveau de cette étape que nous avons essayé d'apporter une contribution théorique originale, l'enjeu principal étant d'expliquer pourquoi le PE se fragilise à un taux de conversion aussi faible de l'oxydation. La fragilisation intervient en effet lorsque la masse molaire atteint 200 kg/mol, c'est-à-dire presque trente fois la masse molaire critique « rhéologique » liée au réseau d'enchevêtrement. Nous avons examiné plusieurs hypothèses, parmi lesquelles l'idée que les « liens » interconnectant les lamelles cristallines comporteraient plusieurs (~6) jonctions d'enchevêtrement, la rupture d'une seule entraînant la destruction du « lien » et donc la perte de la plasticité. Une autre idée, inspirée de travaux sur le PE, serait basée sur le fait que la phase amorphe peut être décrite comme un « réseau de réseau » dont la connectivité à grande échelle pourrait être détruite par un faible nombre de coupures de chaînes.

**Etape 7 :** Nous avons donné enfin quelques exemples du pouvoir prédictif du modèle élaboré sur la base de travaux antérieurs au LTVP, complétés par nos propres résultats. Le modèle est capable de générer des courbes cinétiques ayant l'aspect des courbes expérimentales : courbes sigmoïdales avec une période d'induction plus ou moins longue, de donner les bons ordres de grandeur pour les temps d'induction, les masses molaires et enfin la durée de « mécanique », et cela pour différentes températures d'exposition. En même temps, le modèle prédit le profil de concentration des produits d'oxydation dans l'épaisseur de l'échantillon, ce qui, à notre avis, constitue un critère particulièrement sévère pour vérifier sa validité.

Nous sommes cependant encore loin de maîtriser parfaitement tous les aspects de la prédiction de durée de vie : certains points sont à approfondir, d'autres encore non abordés à développer. Parmi ces sujets, certains nous paraissent particulièrement cruciaux :

- Analyse détaillée des mécanismes de déformation de la phase amorphe précurseurs de la plasticité accompagnée d'une caractérisation précise des propriétés de la phase amorphe assurant la connexion interlamellaire (prise en compte en particulier de l'influence de la distribution des masses molaires). De ce point de vue, la dégradation contrôlée s'avère être un outil intéressant car elle peut être vue comme des « nanociseaux » coupant les chaînes dans la phase amorphe sans modifier la morphologie cristalline. En effet une modification de la structure moléculaire ou macromoléculaire à la synthèse permet difficilement de travailler à morphologie constante. Si la thermooxydation n'est pas forcément l'outil idéal à cause des effets de recuits, la photooxydation et peut-être la radiooxydation à faible dose (pour minimiser l'introduction de défauts dans la phase cristalline) constituent sans doute des solutions plus rigoureuses.
- Amélioration du modèle cinétique de base. Bien que dans sa forme la plus simple, il est révélé des qualités prédictives indéniables, ce modèle est perfectible pour prendre en compte de plus en plus de détails du comportement du polymère. On a mentionné en particulier la possibilité de faire coexister des mécanismes d'amorçage de type unimoléculaire et bimoléculaire. Mais les progrès les plus décisifs viendront probablement de l'étude d'une détermination par méthode inverse des constantes cinétiques utilisées par le modèle, c'est-à-dire utiliser le modèle pour évaluer, à partir des résultats expérimentaux, chacune des constantes de vitesse élémentaires. Si cette approche nécessite à terme un approfondissement considérable des méthodes numériques, elle nous permettrait d'augmenter notre degré de confiance dans les prédictions obtenues.
- Incorporation au modèle des réactions de stabilisation. Ce travail nécessaire, l'étude du PP non stabilisé restant académique, a déjà débuté au LTVP mais il s'agit sans doute d'une étude à longue haleine compte tenu de la variété des systèmes disponibles, la multiplication et la complexité des réactions possibles et de leurs éventuels interactions.

Au terme de cette étude, nous avons le sentiment que si le vieillissement chimique des polymères est typiquement un problème d'ingénieur, il se révèle d'une richesse remarquable par les nombreux passages d'échelle qu'il nécessite, par la multidisciplinarité et par la complexité des problèmes mis en jeu. S'il est longtemps resté un domaine exclusivement réservé aux chimistes, nous espérons avoir montré aux mécaniciens qu'ils peuvent y trouver des sujets dignes d'intérêt.



## Annexe 1

### Choix d'un critère de rupture *Application au film de polypropylène*

#### 1. INTRODUCTION

Nous proposons ici une mise en perspective des outils classiques et les développements récents de la mécanique de la rupture. Leur détermination expérimentale et leur domaine de validité seront examinés. Nous montrerons enfin en quoi l'approche de la méthode du travail essentiel de rupture (méthode EWF) apparaît comme la seule méthode permettant de caractériser d'une façon quantitative la rupture de film en polypropylène à température ambiante.

##### 1.1. Mécanique linéaire de rupture (MLR)

Dans le cas où le matériau se présente sous forme de film mince, les contraintes transversales peuvent être négligées, on considérera donc par la suite que l'état des contraintes est globalement plan ( $\sigma_z = 0$ ). De plus, lors de l'essai de traction à déplacement imposé, la fissure se propage perpendiculairement à la direction du déplacement, c'est-à-dire dans son propre plan, ceci confirme que la rupture s'effectue en mode I.

Par une analyse du champ des contraintes au voisinage du front de fissure, on définit le facteur d'intensité de contraintes reliant les paramètres de chargement et la géométrie de la structure entaillée. Si l'on considère que la pointe de la fissure constitue une singularité, le terme prépondérant de cette singularité est alors en  $1/(r)^{3/2}$  (coordonnées cylindriques). Près de la fissure, le champ des contraintes est donc décrit par une fonction en  $1/(r)^{3/2}$ .

$$K_I = \lim_{r \rightarrow 0} \sigma_i \sqrt{2\pi r} \quad \text{Eq. A1-1}$$

Pour le cas d'une fissure de longueur  $2a$  dans une plaque soumise à une contrainte uniaxiale homogène  $\sigma$ , on a :

$$K_I = \sigma(\pi a)^{1/2} \quad \text{Eq. A1-2}$$

avec  $\sigma$  : contrainte imposée macroscopiquement  
 $a$  : demi-longueur de l'entaille

On détermine le paramètre  $K_{Ic}$ , valeur critique du facteur d'intensité de contrainte pour laquelle il y a amorçage de la fissuration de la structure en mode I. Ce facteur, théoriquement indépendant de la géométrie de la structure entaillée, constitue ainsi un paramètre intrinsèque au matériau caractérisant sa résistance à la fissuration.  $K_{Ic}$  relie par exemple un état de contrainte donné ( $\sigma$ ) à une taille de défaut critique.

Expérimentalement, la détermination du facteur d'intensité de contraintes critique en mode I peut être effectuée à partir du maximum de la courbe force-déplacement [1] lors d'un essai de traction à déplacement imposé:

$$K_{IC} = f \cdot \frac{F_{\max}}{BW^{3/2}} \quad \text{Eq. A1-3}$$

avec  $F_{\max}$  : force maximum sur force déplacement  
 $W$  : largeur de l'éprouvette  
 $B$  : épaisseur de l'éprouvette  
 $f$  : facteur géométrique dépendant du rapport  $a/W$

La validité de cette approche présuppose que la valeur du facteur d'intensité de contraintes, et notamment sa valeur critique notée  $K_{IC}$ , soit une caractéristique intrinsèque au matériau et donc indépendante de la dimension de la fissure. Par extension, s'il existe une zone plastique très faible par rapport à la taille de la structure, la méthode peut être considérée comme valable à titre comparatif.

Dans les années 20, Griffith [2] a été le premier à proposer une interprétation énergétique de la propagation et à introduire le concept de taux de restitution d'énergie. L'approche est globale dans le sens où elle considère l'énergie totale restituée lors de l'avancée de la fissure, cette énergie est égale à un terme noté  $G$ .

En mode I, il est aisé de démontrer que  $G_{IC}$  est directement relié à  $K_{IC}$  selon que l'on se place en déformation plane ou en contrainte plane. Nous donnons ci-dessous, à titre indicatif, la relation valable en contrainte plane :

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E} \quad \text{Eq. A1-4}$$

Avec les équations A1-2 et A1-4, on a :

$$G_c = 2\gamma = \frac{\sigma^2 \pi a}{E} \quad \text{Eq. A1-5}$$

d'où la formule de Griffith :

$$\sigma = \sqrt{\frac{2\gamma E}{\pi a}} \quad \text{Eq. A1-6}$$

On prendra conscience ici des approximations induites par la formule de Griffith :

- le champ de contrainte est en  $1/(r)^{1/2}$ .
- l'expression du champ des contraintes est réduite au développement du premier terme du développement limité.
- le comportement du matériau est purement élastique.
- la plaque est infinie.
- la contrainte ( $\sigma$ ) est uniaxiale et homogène.
- la propagation est liée à la création de surface.

Cependant, s'il y a présence de plasticité lors de la fissuration de la structure (ce qui est en fait toujours le cas), la signification physique du taux d'énergie de restitution d'énergie élastique  $G$  précédemment définie est problématique. Ainsi pour prendre en compte le phénomène de plastification du matériau, l'approche énergétique de Griffith qui correspond à l'énergie nécessaire pour propager la fissure doit-elle prendre en compte l'énergie dissipée par la déformation plastique.

Cette énergie due à la déformation plastique peut être introduit par le terme  $\gamma_p$  qui s'additionne à l'énergie de surface  $\gamma$ . La condition de propagation de fissure devient alors :

$$G - 2\gamma_p > 2\gamma \quad \text{Eq. A1-7}$$

Pour certains polymères (en particulier fortement ductiles comme le polyéthylène ou le polypropylène), la plastification en pointe de fissure apparaît comme non négligeable. Le terme  $\gamma_p$  devient alors prépondérant par rapport au terme  $\gamma$ . La résistance à la propagation de fissure de ces polymères est alors élevée non pas parce qu'ils présentent un taux de restitution d'énergie élastique critique  $G_c$  apparemment élevé mais parce qu'ils sont susceptibles d'importantes déformations plastiques en pointe de fissure. On remarquera qu'ici la signification énergétique de la rupture dans le cadre du bilan présenté précédemment n'est plus très claire, la plasticité étant un phénomène irréversible et volumique.

Pour caractériser de tels polymères par une approche de la mécanique de la rupture, on doit tenir compte du rôle de la zone plastique et donc la quantifier. Cependant nous verrons plus loin que cette zone plastique varie selon la géométrie de la structure étudiée, il est donc difficile de déterminer un paramètre de rupture intrinsèque au matériau et de pouvoir ainsi déterminer expérimentalement l'énergie correspondant à la création de surface ( $\gamma$ ) et l'énergie correspondant à la plasticité ( $\gamma_p$ ).

## 1.2. Domaine d'application

Le problème est de savoir si les paramètres présentés ci-dessus peuvent caractériser la rupture de films entaillés de polypropylène. Dès le début des années 70, différents auteurs [3,4] a montré que la mécanique linéaire de la rupture ne peut s'appliquer pour les polymères présentant un comportement ductile. En effet une zone plastifiée très importante se forme à la pointe de la fissure ce qui a pour conséquence que le facteur d'intensité de contrainte critique ( $K_{Ic}$ ) varie avec la longueur de l'entaille (2a). Autrement dit, dans un matériau ductile, le travail de rupture n'est pas constant et donc la théorie linéaire élastique de la rupture n'est pas appropriée.

Deux cas peuvent alors se présenter si la rupture est du type ductile :

- Si la zone plastifiée reste petite devant la taille du ligament, on peut envisager une extension de la théorie linéaire.
- Par contre si la zone plastifiée est envahissante alors la théorie linéaire est complètement inadaptée, une autre méthodologie doit être utilisée.

## 2. CRITERES DE RUPTURE DUCTILE

Les solutions proposées dans le cadre de la mécanique de la rupture linéaire ne sont que des approximations face à une réalité plus complexe. En effet pour de nombreux polymères, on observe une zone plastifiée en pointe de fissure, c'est-à-dire que sous l'effet de concentration de contraintes le matériau subit des déformations irréversibles qui modifient totalement le champ de contrainte.

Cependant cette zone plastifiée peut être considérée comme faible, voire très faible, par rapport à la longueur de la fissure et aux dimensions de la structure (typiquement c'est le cas du PMMA ou du PS). Les concepts décrits plus haut permettent alors de caractériser, au moins à titre comparatif, la ténacité des matériaux polymères qu'ils soient soumis à un état de contrainte plan



(CP) ou à un état de déformation plan (DP). Nous étudierons dans un premier temps le cas de la rupture ductile en plasticité confinée et dans un deuxième temps le cas de la rupture ductile en plasticité étendue.

## 2.1. Extension de la théorie élastique linéaire

Si la zone plastique est faible devant le reste de la structure, différents modèles existent, moyennant quelques hypothèses, pour décrire le champ de contraintes en élastoplasticité et donc caractériser les conditions critiques du chargement conduisant à la rupture.

### 1) Modèle d'Irwin

Si l'on considère le matériau parfaitement plastique (en utilisant le critère de Tresca en l'occurrence,  $\sigma_y$  étant sa limite élastique), Irwin montre que l'on peut encore appliquer la théorie élastique linéaire en lui apportant un facteur de correction [5].

$$R_y = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{K}{\sigma_y} \right)^2 \quad \text{Eq. A1-8}$$

Ce facteur  $R_y$  est utilisé pour s'approcher du cas réel où la plasticité en pointe de fissure devient non négligeable. On identifie alors le comportement de la structure ayant une longueur de fissure  $2a$  à celui d'une structure de fissure fictive de longueur  $2(a+R_y)$  régie par la théorie de la mécanique de rupture linéaire (Fig. A1-1). La zone plastique  $R_{2D}$  correspond alors environ à deux fois le facteur de correction :

$$R_{2D} = \frac{1}{\pi} \left( \frac{K}{\sigma_y} \right)^2 \quad \text{Eq. A1-9}$$

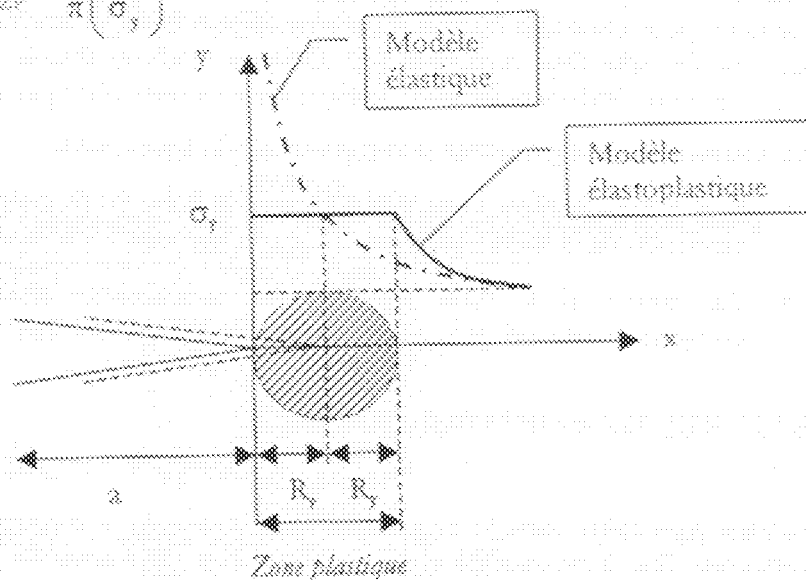


Figure A1-1: Description de la distribution des contraintes  $\sigma_y$  en pointe de fissure.

### 2) Modèle de Dugdale-Barenblatt

Ce modèle [Dugdale 1960]<sup>8</sup> a été utilisé dans le cas de l'étude de la fissuration du PMMA [7] du PET [4] et du PP pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) [8]. On verra comment est utilisé ce critère pour relier certains paramètres matériaux au taux de restitution d'énergie  $G_c$  dans le cas du crazing (voir chapitre I).

La plasticité confinée en pointe de fissure est alors modélisée par la superposition d'efforts égaux à la limite d'élasticité du matériau sur une longueur  $R_p$ , taille de la zone plastique.

Le modèle de Dugdale est en effet bien adapté pour décrire les craquelures (ou « crazes ») au voisinage du front de fissure. On détermine alors la taille de la zone plastifiée  $R_p$  en fonction de la contrainte appliquée macroscopiquement et de la longueur de la fissure  $2a$ .

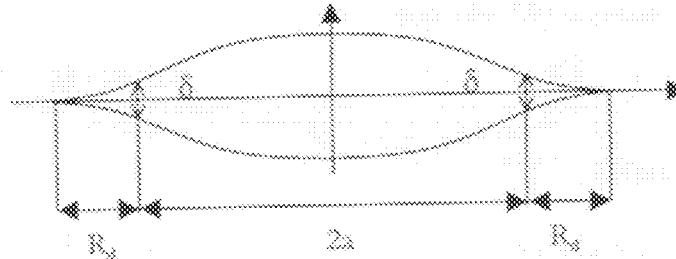


Figure A1- 2: schéma de la fissure ouverte dans le modèle de Dugdale-Barenblatt

La zone plastique ( $R_p$ ) déterminée analytiquement est donnée par l'expression suivante :

$$R_p = a \left( \frac{1}{\cos\left(\frac{\pi\sigma}{2\sigma_y}\right)} - 1 \right) \quad \text{Eq. A1- 10}$$

- avec  $\sigma$  : contrainte appliquée
- $\sigma_y$  : contrainte au seuil d'écoulement
- $a$  : demi longueur de l'entaille

Concernant la limite de validité des deux modèles présentés ci-dessus, on trace la variation de la zone plastique en fonction de la contrainte appliquée à partir des équations A1-9 et A1-10 [9]. La comparaison des deux modèles montre que ces solutions ne s'appliquent bien que lorsque la contrainte appliquée ne dépasse pas le tiers de la limite d'élasticité. Or si l'on fait l'analogie, en première approximation, entre la limite d'élasticité et la contrainte au seuil d'écoulement, nous trouvons dans notre cas que la contrainte appliquée est légèrement supérieure à la contrainte au seuil et donc que ces modèles extrapolés de la théorie linéaire de la rupture ne sont pas appropriés. En effet le polypropylène exhibe un comportement fortement ductile et est donc susceptible de se plastifier sur une grande étendue au voisinage d'une fissure. Ainsi Snyder [8] montre-t-il bien expérimentalement que le modèle de Dugdale utilisé en contrainte plane ne peut être appliqué dans le cas du polypropylène à des températures supérieures à  $T_g$ .

Nous devons alors utiliser une approche énergétique pour prendre en compte la plasticité non confinée et ainsi identifier un paramètre de rupture s'approchant le plus possible des propriétés de résistance à la fissuration de notre matériau.

## 2.2. Mécanique de la rupture en comportement non linéaire

La mécanique de la rupture en comportement non linéaire nous permet d'appréhender le cas où la taille de la zone plastique n'est plus négligeable devant la longueur de la fissure ou du ligament. Différents outils permettent de caractériser une plasticité envahissante : l'intégrale de contour  $J$  (dite de Rice) et la méthode du travail essentiel de rupture (EWF).

Rappelons le principe de l'intégrale de contour  $J$ , aussi appelée intégrale de Rice [10]. On considère ici que le matériau a un comportement élastique non linéaire (faisons l'hypothèse que le chargement est radial et qu'il n'y ait pas de déchargement). Rice a montré que la variation d'énergie au cours d'une avancée virtuelle de fissure est égale à la valeur d'une intégrale de contour, indépendante du contour d'intégration choisi.

On définit une densité élastique ( $W$ ) telle que :

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial W}{\partial \epsilon_{ij}} \quad \text{Eq. A1-11}$$

L'intégrale  $J$  s'exprime alors :

$$J = \int_{\Gamma} \left( W dy - T \frac{\partial u_i}{\partial x} dx \right) \quad \text{Eq. A1-12}$$

avec  $T$  vecteur contrainte en un point  $M$  du contour  $\Gamma$  avec la normale tournée vers l'extérieur et  $u_i$  le vecteur déplacement au même point (voir figure A1-3).

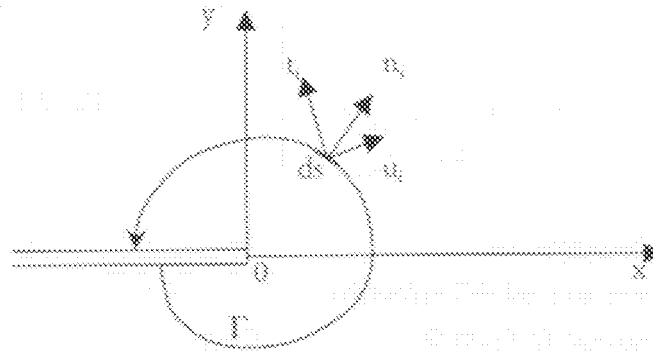


Figure A1-3: Notations pour définir l'intégrale de contour  $J$  (Eq. A1-12).

$J$  correspond alors à un taux de libération d'énergie lors d'une avancée infinitésimale de la fissure en élasticité non linéaire rapporté à l'épaisseur,  $e$ , de l'éprouvette, soit :

$$J = -\frac{1}{e} \frac{dU}{da} \quad \text{Eq. A1-13}$$

$U$  étant l'énergie potentielle et  $da$  l'avancée de fissure.

On notera cependant que la première définition théorique de  $J$  ne s'applique que pour un solide présentant un comportement élastique (linéaire ou non linéaire), son application à un comportement plastique ne sera donc qu'une extrapolation de cette théorie (en s'interdisant par exemple tout déchargement).

Expérimentalement, la détermination de  $J$  et de sa valeur critique  $J_c$  permettant de caractériser la résistance à la fissuration d'un matériau ductile n'est pas évidente. Nous présentons deux méthodes pour la détermination de  $J_c$  en mode I. L'inconvénient commun aux deux méthodes est qu'il est nécessaire de suivre la propagation de la fissure au cours du chargement.

### 1) L'approche de Landes et Bangley

Conformément à l'équation A1-13, cette méthode demande une détermination graphique du terme  $dU/da$  [11]. Cette détermination s'effectue à partir de courbes charge-déplacement pour différentes longueurs de ligament et en suivant la propagation de la fissure au cours de l'essai

(Figure A1-4 (a)). U sera alors déterminée par l'aire sous la courbe charge déplacement. Des courbes interpolant toutes les mêmes valeurs de longueur de fissure peuvent être construites.

L'établissement de ces courbes suppose de connaître la longueur de la fissure au cours de sa propagation.  $J_k$  est d'une façon approximative une fonction de l'avancée de la fissure [12].

$$J_k = J_c + \frac{dJ}{da} \Delta a \quad \text{Eq. A1-14}$$

Le paramètre  $J_c$  est obtenu alors par extrapolation pour  $\Delta a$  égal à zéro (Figure A1-4 (b)). La mesure de l'avancée de la fissure et donc la valeur de  $\Delta a$  nécessaire pour la détermination de  $J_c$ , est cependant difficile d'accès d'une façon précise à cause de l'émoussement à la pointe de la fissure.

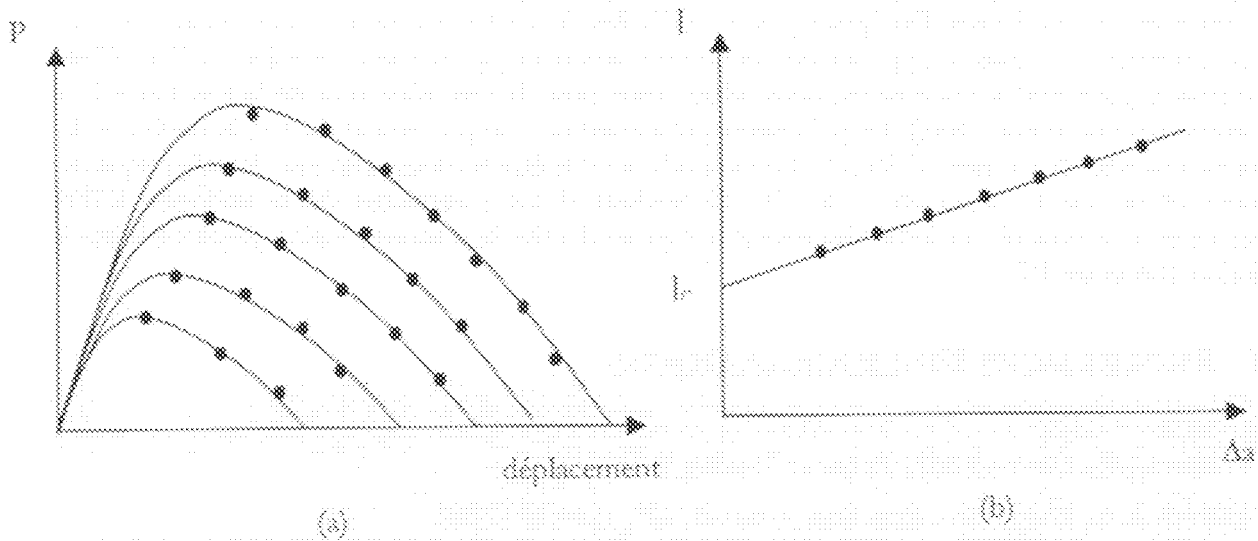


Figure A1- 4: (a) Courbes charge-déplacement avec suivi de la propagation de la fissure où chaque point correspond à un déplacement de la fissure pour une longueur donnée, (b) Courbe  $J$ -  $\Delta a$  et détermination de  $J_c$ .

## 2) Courbe R

La deuxième approche s'effectue à partir d'essais interrompu : les éprouvettes, présentant une longueur  $a$  et une largeur  $W$ , sont chargées pour différentes valeurs de déplacement produisant des avancées de fissures,  $\Delta a$ , et sont ensuite déchargées. Après déchargement et cryofracture, les valeurs de  $\Delta a$  sont ensuite mesurées. Les valeurs de  $J$  pour chaque  $\Delta a$  sont déterminées à partir de l'aire mesurées sur les courbes charge-décharge ( $U$ ) selon la relation :

$$J = \frac{K U(\Delta a)}{e(W-a)} \quad \text{Eq. A1-15}$$

$K$  étant une constante dépendante de la géométrie de l'éprouvette.

La détermination de  $J_c$ , à partir des courbes  $J$ -  $\Delta a$ , a fait l'objet de nombreuses propositions [13] : nous ne serons pas ici exhaustif sur ce point. Par exemple, dans le cas d'une propagation stable de la fissure, une méthode pour la détermination de  $J_c$  est donnée par la norme ASTM E-813-81 [14].  $J_c$  est déterminée dans cette norme par l'intersection de la courbe  $J=2\sigma_y \Delta a$  (« blunting line ») caractérisant l'émoussement en fond de fissure et de la courbe  $J$ - $\Delta a$  caractérisant la propagation de la fissure en déformation plane. Cependant il est connu [15,16] que l'utilisation de la courbe ayant pour équation  $J=2\sigma_y \Delta a$  est inappropriée pour la rupture ductile en contrainte plane.

En comparaison des nombreuses normes ou proposition de construction et d'exploitation des courbes  $J$ - $\Delta a$ , la méthode du travail essentielle de rupture (EWF) apparaît comme bien plus pragmatique et plus simple d'un point expérimentale. De plus l'utilisation de l'intégrale  $J$  pour évaluer et prédire la résistance à la rupture des matériaux en grande plasticité demande beaucoup de circonspection [9]. C'est pourquoi nous nous limiterons à la méthode EWF au chapitre III.

### 3. CONCLUSION

Les outils provenant de la mécanique linéaire de la rupture (MLR ou son extension possible en plasticité confinée) ne permettent pas de caractériser d'une façon intrinsèque les propriétés à la rupture de films de polypropylène. Les outils proposés par la mécanique non linéaire de la rupture et en particulier l'intégrale  $J$  sont difficiles à mettre en œuvre d'un point de vue expérimentale. De plus, il apparaît que la détermination de  $J_c$  reste encore sujet à débat. C'est pourquoi, pour toutes ces raisons, nous adopterons pour la caractérisation de la résistance à la rupture (en contrainte plane) des polymères présentant un comportement ductile, la méthode du travail essentiel de rupture (EWF). Cette méthode semble être la plus pertinente dans l'optique de notre étude sur la dégradation du PP. Cependant si les paramètres de la méthode EWF permettent de caractériser intrinsèquement la rupture ductile, leur interprétation physique laisse à désirer (Chapitre III).

### 4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- <sup>1</sup> Williams J.G., Cavood M.J., *Polymer Testing*, **9**, 15 (1990).
- <sup>2</sup> Griffith A.A., *Phil. Trans. Roy. Soc., series A*, **221**, 163-198 (1920).
- <sup>3</sup> Vincent P.L., *Polymer*, **12**, 534 (1971).
- <sup>4</sup> Ferguson R.J., Williams J.G., *Polymer*, **14**, 103-106 (1973).
- <sup>5</sup> Irwin G.R., *J. of Applied Mechanics*, **24**, 361-364 (1957).
- <sup>6</sup> Dodgile D.S., *J. Mech. Phys. Solids*, **8**, 100 (1960).
- <sup>7</sup> Dell W., *Advances in Polymer Science*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (Ed. H.-H. Kausch), 106-168 (1983).
- <sup>8</sup> Snyder J., Hiltner A., Baer E., *J. Mater. Sci.*, **27**, 1969-1977 (1992).
- <sup>9</sup> François D., Pineau A., Zaoui A., *Comportement Mécanique des Matériaux, Viscoplasticité, endommagement, mécanique de la rupture, mécanique du contact*, ed. Hermès, p.355 (1993).
- <sup>10</sup> Rice J.R., *J. Applied Mechanics*, **35**, 379-386 (1968).
- <sup>11</sup> Landes J.D., Begley J.A., *ASTM STP 514* (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, pp. 24-39 (1972).
- <sup>12</sup> Paris P.C., Tada H., Zahoor A., Ernst H., in *Elastic-Plastic Fracture*, ASTM STP, **668**, 5 (1979).
- <sup>13</sup> Paton C.A., Hashemi S., *J. Mater. Sci.*, **17**, 2279-2290 (1992).
- <sup>14</sup> ASTM E813-81, *Annual Book of ASTM Standards, Part 10* (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1987) pp. 810 (1981).
- <sup>15</sup> Narisawa I., *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 41-51 (1987).
- <sup>16</sup> Fukuhara N., *Polymer Testing*, **18**, 135-149 (1999).

## Annexe 2

### « Infectious spreading model »

En considérant l'oxydation du polypropylène comme un processus hétérogène, Celina et George ont proposé un modèle basé sur des modèles épidémiologiques (« Infectious spreading model ») [1].

#### 1. THEORIE

Ces auteurs considèrent que l'oxydation est amorcée dans des domaines (de diamètre entre 10 et 30 nm) répartis aléatoirement dans le polymère. L'oxydation étant supposée très avancée dans ces domaines, ces derniers doivent contenir une forte concentration de produits d'oxydation de faibles masses molaires. Ces produits ont alors une mobilité suffisante (comparé aux chaînes de polymères non oxydés) pour pouvoir migrer dans des domaines adjacents. Cette migration explique la croissance des domaines très oxydés et donc la propagation de l'oxydation. Dans le cas de la thermoxydation, la nature de ces produits d'oxydation présentant une faible masse molaire peuvent être diverses : macro radicaux ou hydroperoxydes.

Le modèle se plaçant à une échelle microscopique comporte trois types d'espèces : une fraction  $p_1$  représentant la fraction de polymère non oxydé, une fraction  $p_2$  représentant la fraction de polymère en cours d'oxydation et une fraction  $p_3$  représentant la fraction de polymère complètement oxydé. L'oxydation du polymère résulte alors de l'évolution de chaque fraction au cours du temps d'exposition, sachant qu'à tout instant  $p_1 + p_2 + p_3 = 1$  :



Où  $b$  et  $\alpha$  sont respectivement les coefficients de conversion de  $p_1$  en  $p_2$  et de  $p_2$  en  $p_3$ ,  $b$  et  $\alpha$  étant exprimés en  $s^{-1}$ . On introduit la fraction  $p_3$  correspondant la proportion initiale en zones infectées (i.e. fortement oxydées). A  $t = 0$ , on a  $p_1 = 1 - p_3 = 1$ .

La vitesse de décroissance de la fraction  $p_1$  varie selon l'expression suivante :

$$-\frac{dp_1}{dt} = bp_1p_2 = bp_1(1 - p_1) \quad \text{Eq. I-1}$$

Par intégration entre  $(1 - p_3)$  et  $p_1$ , de l'équation I-1, on a :

$$p_1 = (1 + e^{bt})^{-1} \quad \text{Eq. I-2}$$

avec  $a = \ln[(1 - p_3)/p_3]$  et  $p_3 = (1 + e^a)^{-1}$

La vitesse de croissance de la fraction  $p_3$  est donnée par :

$$\frac{dp_3}{dt} = \alpha p_2 \quad \text{Eq. I-3}$$

La vitesse de croissance de la fraction  $p_2$  est donnée par :

$$\frac{dp_i}{dt} = bp_i p_i - \alpha p_i \quad \text{Eq. 1-4}$$

avec les équations 1-1 et 1-4, on obtient :

$$\frac{dp_i}{dt} = bp_i (1 + e^{bt-\alpha t})^{-1} - \alpha p_i \quad \text{Eq. 1-5}$$

L'intégration de l'équation 1-5 entre la fraction initiale  $p_0$  et la fraction infectée  $p_i$  à l'instant  $t$ , donne l'équation 1-6:

$$\ln \frac{p_i}{p_0} = (b - \alpha)t + \ln p_i + \ln(1 + e^{-bt}) \quad \text{Eq. 1-6}$$

Sachant que  $p_0$  est petit alors  $(1 + e^{-bt}) \approx 1$ , l'équation 1-6 devient :

$$p_i = p_0 p_0 e^{(b-\alpha)t} \quad \text{Eq. 1-7}$$

Par intégration de l'équation 1-3, la fraction fortement oxydée  $p_d$  est alors égale à :

$$p_d = \alpha \int_{p_0}^{p_i} p_i dt \quad \text{Eq. 1-8}$$

On obtient ainsi successivement les fractions  $p_0$ ,  $p_d$  et  $p_i$  en fonction de  $\alpha$ ,  $b$  et  $p_0$ .

## 2. IDENTIFICATION DES PARAMETRES

### 2.1. Sens physique des paramètres

Pour utiliser ce modèle, les deux paramètres  $\alpha$  et  $b$  doivent être ajustés sur des résultats expérimentaux obtenus pour une température donnée,  $p_0$  étant fixé. On doit cependant auparavant attribuer une grandeur physique à chacune des fractions. George et al ont proposé que le signal émis par chimiluminescence ( $I$ ) pourrait être une bonne mesure de  $p_i$  [2]:

$$I = \phi r p_i \quad \text{Eq. 1-9}$$

Dans ce cas  $p_i$  serait proportionnelle à la concentration en hydroperoxyde (POOH). En fait le mécanisme d'oxydation responsable du signal n'est pas encore bien connu : récemment Blakey et George ont proposé que  $I$  ne puisse être relié à  $p_i$  mais plutôt à  $p_d$ , autrement dit que  $I$  serait proportionnel à la concentration en groupements carbonyles [3]. Ces auteurs ont aussi observé que le signal CL est plus intense lorsque le polypropylène est dopé avec du 2,10-diphénylanthracène (DPA). Les auteurs attribuent cet effet par la réaction du DPA avec les groupes peroxydes formés lors de la réaction d'oxydation selon un mécanisme d'échange d'électron amorcé chimiquement (mécanisme CIEEL). C'est pourquoi il conviendrait d'ajuster  $p_i$  à partir du signal CL lors de l'oxydation du PP dopé par du DPA et ainsi déterminer  $\alpha$ ,  $b$  et  $p_0$ . Le signal CL lors de l'oxydation du PP non dopé serait alors proportionnel à la concentration en CO : ce qui tendrait à prouver le fait que  $I_{\text{polypropylène}} \propto [\text{CO}]$ , [CO] étant mesuré simultanément par IRTF en émission. On fera cependant remarquer cette comparaison est basée sur l'allure des évolutions des deux grandeurs et non sur leurs valeurs ( $I_{\text{polypropylène}}$  et [CO] étant exprimés en unités arbitraires), ce qui conduit malgré les auteurs à affirmer que  $I_{\text{polypropylène}} \propto \text{CO} \propto p_d$ . De plus les mesures par IRTF en émission ne permettent de suivre les régions vers  $3400 \text{ cm}^{-1}$  permettant de suivre l'évolution des groupements OH.

## 2.2. Expérimental

Les expériences de chimiluminescence consistent à mesurer le flux de photon et d'enregistrer son intensité en fonction du temps. Les mesures sont réalisées en isothermie sous air (110°C et 130°C). La détection est assurée par un photomultiplicateur à cathode frontale, sensible dans le proche UV et le visible. Le signal CL est enregistré avec une période de 60 s. L'acquisition des données s'effectue grâce à un programme développé par I. Blakey. Les films de 100 µm de PP extrait ont été découpés afin d'obtenir une surface de l'ordre de 6 mm<sup>2</sup>. Le signal mesuré correspond donc à la moyenne du signal émis depuis cette surface.

## 2.3. Résultats

A partir d'un essai à une température d'exposition de 130°C réalisé par nos soins, la figure A2-1 montre la variation de  $I$  au cours de l'oxydation et illustre la méthode de détermination des paramètres  $\alpha$  et  $b$ . On notera que la variation de  $I$  au cours de l'exposition dans cette figure est homogène à la variation de la concentration en POOH ou en CO selon les différentes interprétations disponibles dans la littérature.

Pour déterminer  $\alpha$  et  $b$ , il suffit de tracer  $\ln(I_{\max}/I)$  en fonction de  $(t_{\max}-t)$ ,  $I_{\max}$  correspondant au maximum de la courbe expérimentale et  $t_{\max}$  le temps associé à  $I_{\max}$ . On notera toutefois que cette opération revient à normaliser les grandeurs physiques.

Si on considère qu'à  $I_{\max}$   $dp_i/dt=0$  alors les équations 1-7 et 1-9 nous donnent :

$$\ln(I_{\max}/I) = \ln \alpha/b + (b-\alpha)(t_{\max}-t) \quad \text{Eq. 1-10}$$

Une fois connus les paramètres  $\alpha$  et  $b$ , les paramètres  $a$  et  $p_0$  peuvent être calculés ainsi que  $p_1$ . On donne à titre indicatif les valeurs obtenues pour chacun des paramètres déterminées à partir des courbes de chimiluminescence du PP dopé par du DPA (Tableau A2-1) pour différentes températures d'exposition obtenues par Idriss Blakey.

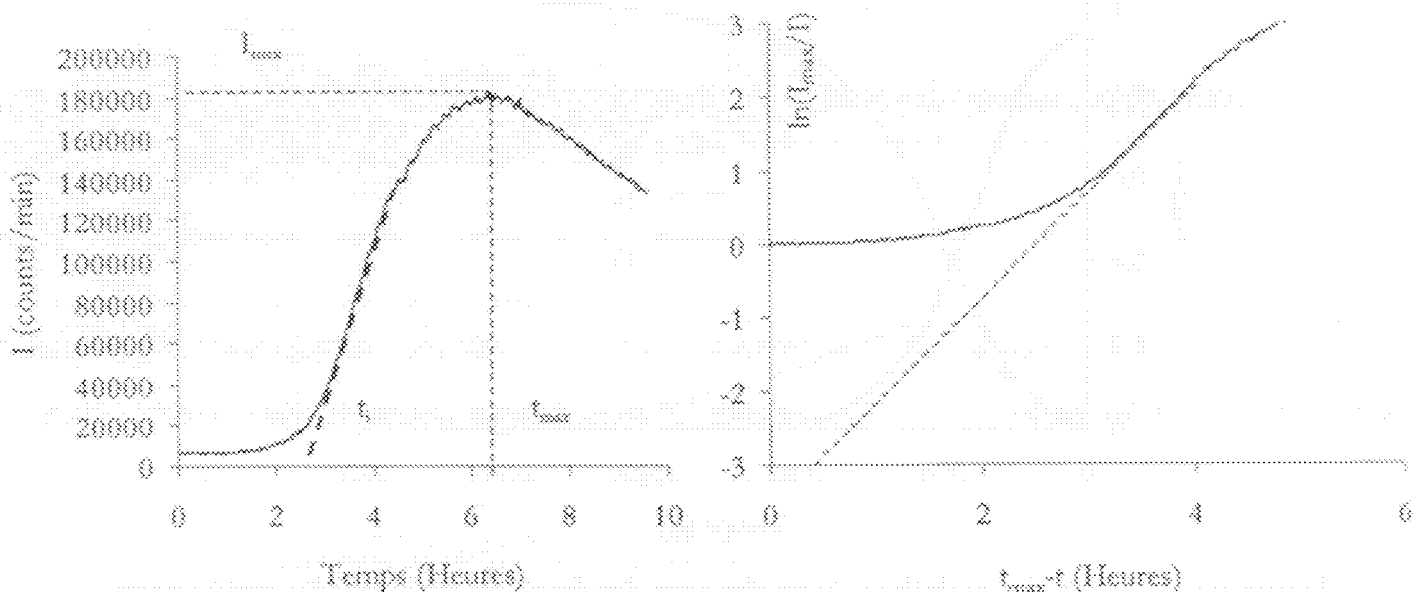


Figure A2- 1: (a) Variation de  $I$  au cours de l'oxydation (130°C sous air) et définition de  $I_{\max}$ ,  $t_{\max}$  et de  $t_i$  la période d'induction. (b) Méthode de détermination des paramètres  $\alpha$  et  $b$  par régression linéaire suivant l'équation 1-10.



Température (°C)	100	120	130	140	150
$\alpha$ (s <sup>-1</sup> )	0,000148	0,000705	0,000903	0,00166	0,00167
b (s)	0,000237	0,00111	0,00181	0,00344	0,00647
$p_0$ (%)	0,0245	0,262	0,893	1,48	3,59

Tableau A2- 1: Valeurs de paramètres du modèle calculées à partir des courbes de chimiluminescence du PP dopé par du DPA pour des températures variant de 100 à 150°C [4].

La méthode de détermination des paramètres et des valeurs obtenus pour ces derniers nous conduit à faire les trois remarques suivantes :

- 1) La première remarque est que les paramètres  $\alpha$ , b nous apparaissent de même nature que des constantes cinétiques traitant d'une oxydation homogène. Ces paramètres permettent cependant de décrire :  $I_{\text{max}} \propto [\text{CO}]_{\text{max}} \propto p_0$  et  $I_{\text{max}} \propto p_0$ .
- 2) La deuxième remarque concerne le paramètre  $p_0$  : ce paramètre a été défini comme la fraction initiale de zones infectées, il ne doit donc pas dépendre de la température d'exposition. En consultant le tableau 1-2 on note, au contraire, que  $p_0$  varie de 0,0245 % à 3,59 % (il est même surprenant que ce paramètre suive la loi d'Arrhénius avec une énergie d'activation de l'ordre de 130 KJ /mol).
- 3) La troisième et dernière critique est que les paramètres du modèle sont déterminés à partir de  $I_{\text{max}}$  c'est-à-dire bien après la période d'induction alors que les modifications entraînant la fragilisation se produisent pendant la période d'induction (voir Chapitre IV).

L'allure des variations des trois fractions au cours du temps à la température de 150°C est présentée à la figure A2-2.

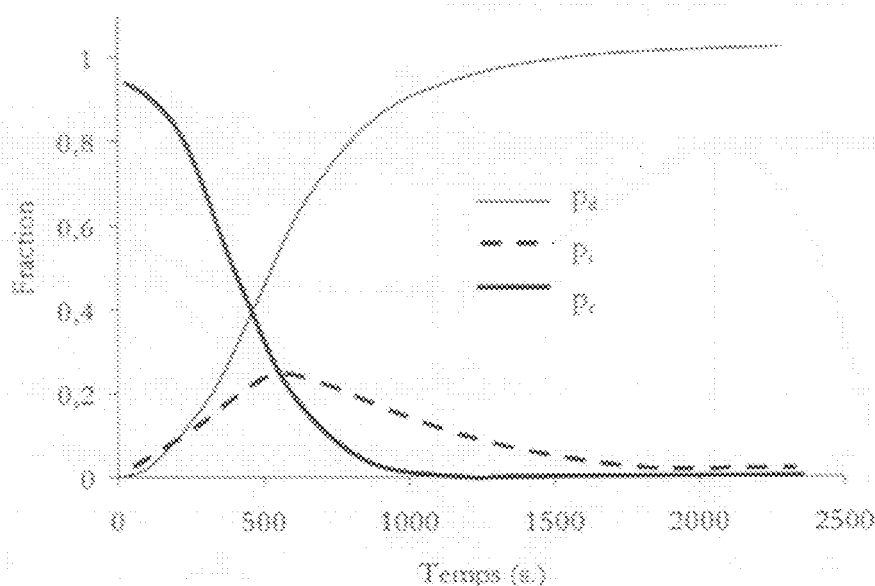


Figure A2- 2: Allure des variations pour chacune des fractions au cours du temps pour une température de 150°C selon I. Blakey [4].

D'autres modèles sont disponibles dans la littérature. Les deux principaux ont été proposés par Rychlý et Rychlá [5] et Gugumus [6]. Alors que le premier tente d'introduire les constantes cinétiques dans la modélisation hétérogène, le deuxième correspond à une version simplifiée du modèle proposé par George et al. en ne considérant que deux fractions équivalentes à  $p_1$  et  $p_2$ . De même que le modèle présenté en détail plus haut, ces modèles introduisent des paramètres ayant un sens physique indéterminé.

### Références bibliographiques

---

- <sup>1</sup> Celina M., George G.A., Polym. Deg. Stab., **50**, 89-99 (1995).
- <sup>2</sup> George, G.A., Celina, M., Lerf, C., Cash G., Weddell D., Macromol. Symp., **115**, 69-92 (1997).
- <sup>3</sup> Blakey I, George G. A. à paraître dans Macromolecules (2001).
- <sup>4</sup> Blakey I, Aspects of the Oxidative Degradation of Polypropylene, B. App. Sci. (App. Chem.) Hons., Queensland University of Technology (2001).
- <sup>5</sup> Matisova-Rychlá L., Rychlý J., Polym. Deg. Stab., **67**, 515-534 (2000).
- <sup>6</sup> Gugumus F., Polym. Deg. Stab. **52**, 159-170 (1996).



### Annexe 3

## Influence de la température d'exposition sur la distribution des produits d'oxydation

On étudie ici l'influence de la température d'exposition sur la distribution des produits d'oxydation dans l'épaisseur des films de 100  $\mu\text{m}$  de polypropylène prédite par la modélisation. Sachant que la modélisation ne prédit pas de gradient d'oxydation pour des températures inférieures à 90°C, on se limitera ici aux températures de 110°C, 130°C et 150°C. Les paramètres utilisés pour la modélisation sont détaillés au chapitre VI. Le tableau A3 ci-dessous récapitule les valeurs de période d'induction et les épaisseur de couche oxydée en fonction de la température. Par convention, la couche oxydée est la couche dans laquelle  $[\text{CO}] > 0,4 \text{ mol/kg}$ .

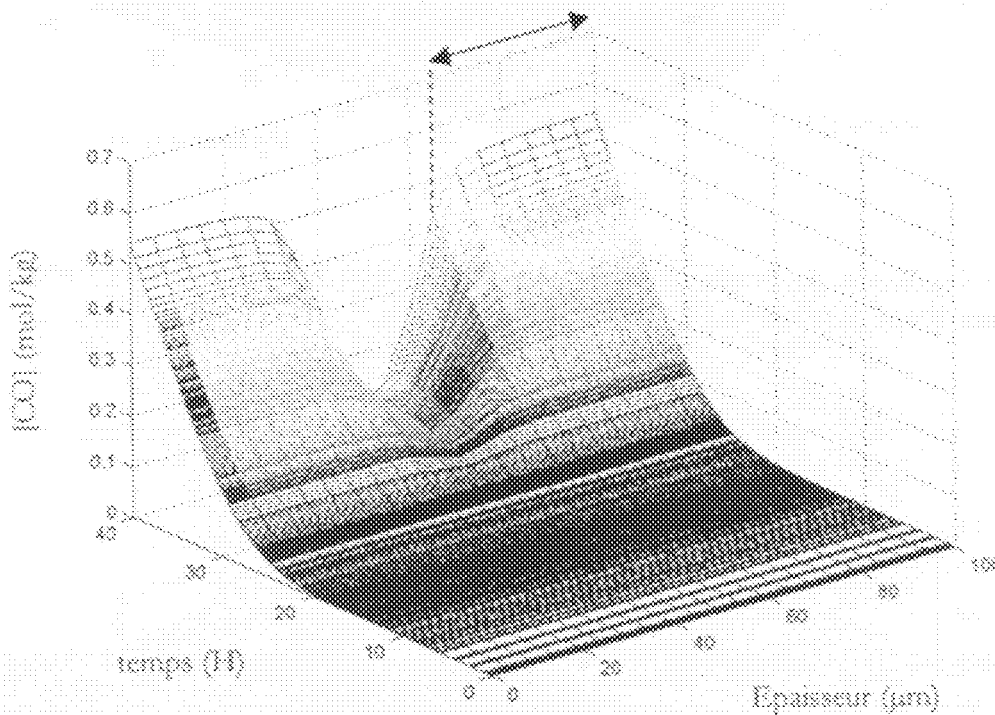


Figure A3- 1: Evolution de la concentration en groupement CO dans une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  au cours d'une exposition à 110°C.

T (°C)	$t_{\text{CO}}$ (H)		Couche oxydée ( $\mu\text{m}$ )	
	<i>expérience</i>	modèle	<i>expérience</i>	modèle
110	~25	25	~30	~35
130	~5	6,5	*	~30
150	~1	1,2	*	~25

Tableau A3- 1: Valeurs expérimentales et issues de la modélisation pour  $t_{\text{CO}}$  et l'épaisseur de couche oxydée pour différentes températures d'exposition.

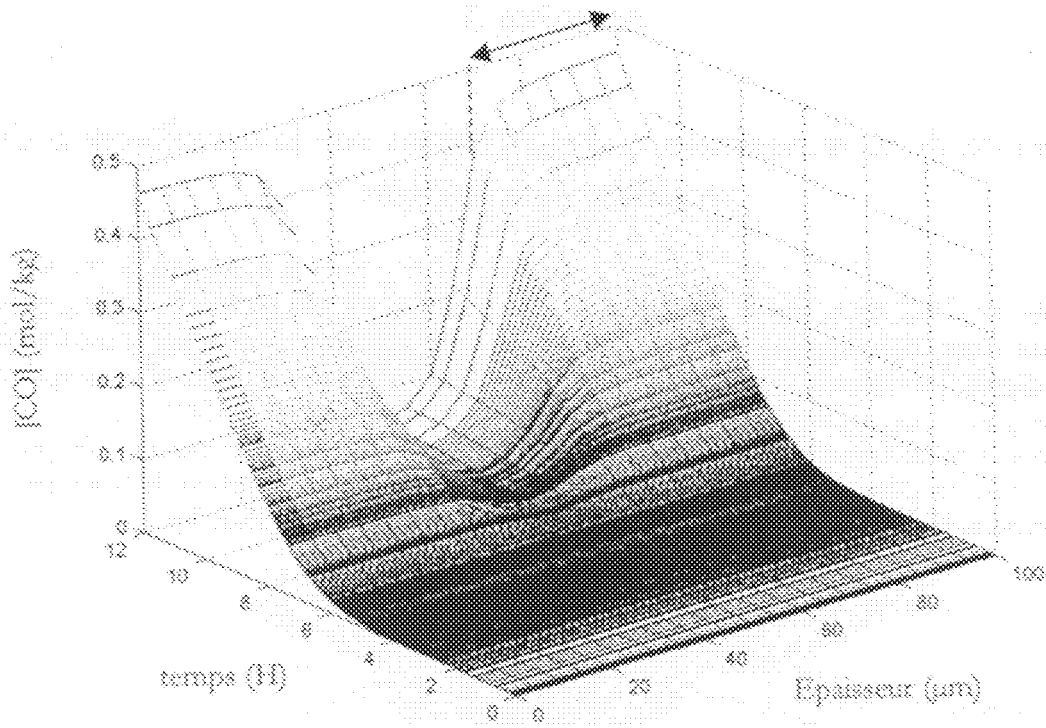


Figure A3- 2 : Evolution de la concentration en groupement CO dans une épaisseur de 100 µm au cours d'une exposition à 130°C.

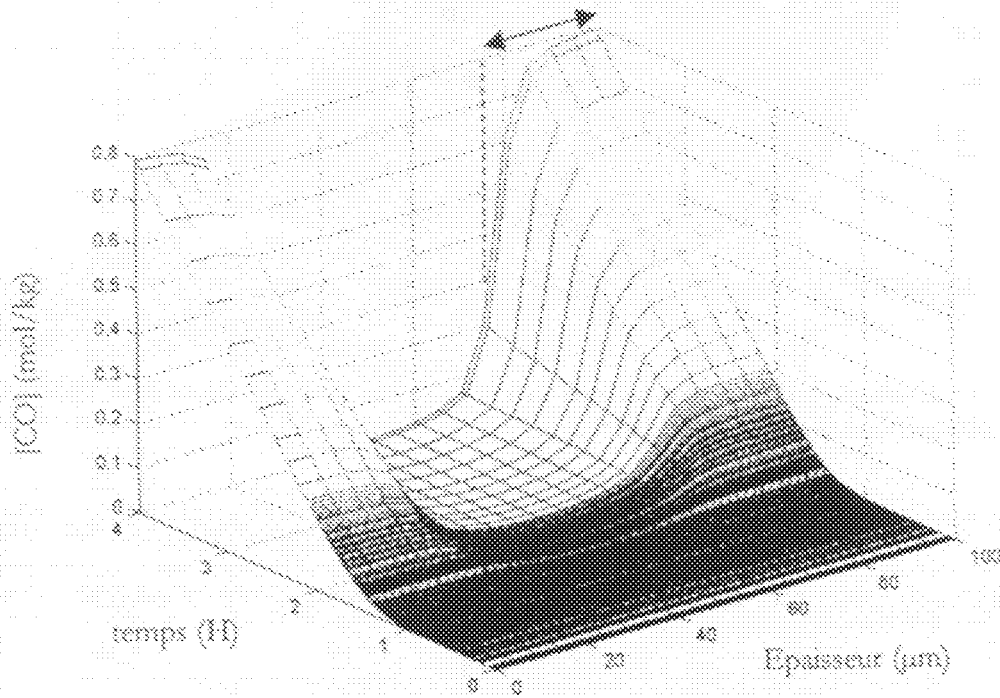


Figure A3- 3 : Evolution de la concentration en groupement CO dans une épaisseur de 100 µm au cours d'une exposition à 150°C.

## RESUME

Nous avons étudié le vieillissement thermooxydant de films de polypropylène isotactique (iPP) dans l'intervalle de température 70-150°C par des méthodes classiques (spectrométrie IR, essai de traction) et moins courantes (mesure de masse molaire), voire relativement nouvelles (travail essentiel de rupture EWF).

Il apparaît que le polymère, initialement fortement ductile, adopte un comportement fragile (en traction) alors que le phénomène d'oxydation est encore indétectable par IR. Cette fragilisation, correspondant à une localisation de la déformation plastique, apparaît comme une conséquence d'un processus de coupure de chaîne de type aléatoire : la transition ductile-fragile se manifeste lorsque la masse molaire en poids atteint une valeur critique  $M_w^c \approx 200$  kg/mol, ce qui est compatible avec les données disponibles sur des échantillons vierges de masse molaire variable. Ce résultat est donc difficile à concilier avec les théories, courantes dans la littérature, selon lesquelles la fragilisation serait attribuable à la formation de défauts induits par oxydation hétérogène à petite échelle. L'analyse approfondie des résultats suggère au contraire que l'oxydation est homogène (dans la phase amorphe) et affecte la connectivité interlamellaire dont on connaît le rôle crucial dans le processus de déformation plastique. Partant de ce constat, nous avons élaboré un modèle cinétique rendant compte de l'évolution de la structure, en particulier de la masse molaire, dans lequel un couplage réaction-diffusion permet de prédire la distribution des produits d'oxydation à tout instant. Nous avons utilisé ce modèle pour prédire la durée de vie, le critère de fin de vie étant la fragilisation, soit  $M = M_w^c$ . La confrontation avec l'expérience (allure des courbes cinétiques, valeur des durées de vie, profil de distribution des produits d'oxydation dans l'épaisseur) démontre les capacités prédictives du modèle dont la caractéristique principale est qu'il ne comporte pas de paramètre empirique.

**Mots clés :** Fragilisation, polypropylène, oxydation, cinétique, durée de vie.

---

## ABSTRACT

The thermooxidative ageing of polypropylene (PP) films, in the 70-140°C temperature range, has been studied by common (FTIR spectrophotometry, tensile testing) and less common (molecular mass measurements, Essential Work of Fracture) methods.

It appears that the polymer, initially very ductile, adopts a brittle behaviour in tensile test, whereas oxidation remains undetectable by FTIR measurements. This embrittlement, corresponding to a localization of the plastic deformation, appears to be linked to a random chain scission process: ductile-brittle transition occurs when the weight average molecular weight reaches a critical value  $M_w^c \approx 200$  kg/mol. This value is consistent with the available data on virgin samples of different molecular weight. This result is difficult to reconcile with the theories, frequently found in the literature : according to them, embrittlement would be due to the formation of defects induced by heterogeneous oxidation at small scale. On the contrary, a detailed analysis suggests that oxidation is rather homogeneous in the amorphous phase and affects the interlamellar connectivity whose crucial role in plastic deformation process is well known. Taking in account this result, a kinetic model is proposed. It predicts structural changes, especially the molecular weight evolution and the thickness distribution of oxidation products through a diffusion-reaction coupling. This model allowed us to give lifetime predictions using embrittlement at  $M = M_w^c$  as endlife criterion. The comparison with experimental results (shape of kinetic curves, lifetime values, thickness profile of degradation products) demonstrates the good predictive value of the model. It is noteworthy that this model is not build from empirical parameter.

**Keywords:** Embrittlement, polypropylene, oxidation, kinetic, lifetime.



