



**HAL**  
open science

# Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence

Ludovic Douminge

► **To cite this version:**

Ludovic Douminge. Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence. Autre. Université de La Rochelle, 2010. Français. NNT : 2010LAROS295 . tel-00541017

**HAL Id: tel-00541017**

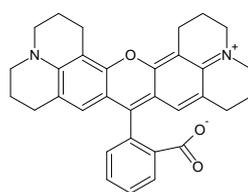
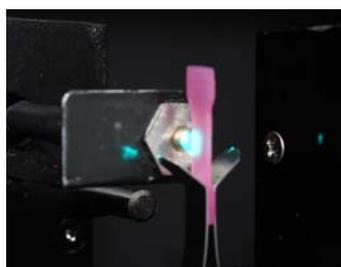
**<https://theses.hal.science/tel-00541017>**

Submitted on 29 Nov 2010

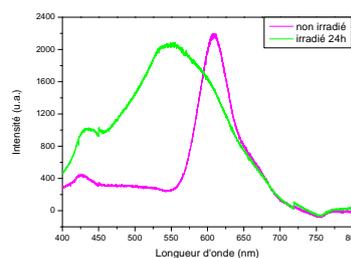
**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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.

**Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence**



Rhodamine 101



Soutenue publiquement le 28 Mai 2010 devant le jury composé de :

Jean Yves Cavaillé	Professeur, INSA Lyon	Président
Michel Orrit	Professeur, Université de Leiden	Rapporteur
Sylvie Castagnet	Chargée de Recherches CNRS, ENSMA Poitiers	Rapporteur
Bruno Bousquet	Maître de Conférences, Université Bordeaux 1	Examineur
Sandrine Thérias	Chargée de Recherches CNRS, Université de Clermont-Ferrand	Examineur
Xavier Feaugas	Professeur, LEMMA Université de La Rochelle	Examineur
Jacky Bernard	Professeur, LEMMA Université de La Rochelle	Directeur de Thèse
Stéphanie Mallarino	Maître de Conférences, LEMMA Université de La Rochelle	Co-directeur de Thèse



## Remerciements

*Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire d'Etudes des Matériaux en Milieux Agressifs (LEMMA) de l'université de La Rochelle.*

*Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Jacky Bernard et Mademoiselle Stéphanie Mallarino ainsi que Mr Xavier Feaugas le Directeur du laboratoire de m'avoir accueilli et accompagné tout au long de ce travail.*

*Mes remerciements vont également à Madame Sylvie Castagnet et Monsieur Michel Orrit pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail en acceptant d'être rapporteurs de cette thèse.*

*J'aimerais aussi remercier Madame Sandrine Thérias et Messieurs Jean Yves Cavallé et Bruno Bousquet pour avoir examiné mon travail.*

*Un grand merci également à toute l'équipe du laboratoire pour leur sympathie de tous les jours, et plus particulièrement à Mac Bruno sans qui tous les petits tracas techniques ne trouveraient jamais d'issue. Sans oublier les doctorants du laboratoire, ceux qui sont partis avant moi, Sylvain et Baptiste et celui qui reprend le flambeau, Simon, pour tous les bons moments passés ensemble.*

*Je ne peux pas oublier ma famille, en particulier mes parents qui m'accompagnent depuis 28 ans, merci. Enfin une dernière petite pensée à pantoufle et à Rabalou !*

*MERCI A TOUS ;-)*



# Table des Matières

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------	---

## Chapitre I :

### ***Connaissances actuelles sur les polymères semi-cristallins***

#### **I. STRUCTURE DU POLYETHYLENE** **7**

##### **I-1. DESCRIPTION MULTI-EHELLES DE LA STRUCTURE DU POLYETHYLENE** **8**

I-1.1. STRUCTURE MOLECULAIRE (ECHELLE I)	8
I-1.2. STRUCTURE CONFORMATIONNELLE (ECHELLE II)	10
I-1.3. STRUCTURE DES ETATS AMORPHE ET CRISTALLIN (ECHELLE III)	11
I-1.4. ARRANGEMENT DES CRISTAUX ET DE LA PHASE AMORPHE (ECHELLE IV)	12

##### **I-2. PROPRIETES PHYSIQUES** **13**

I-2.1. CRISTALLINITE ET FUSION	13
I-2.2. PROCESSUS DE RELAXATION	14

#### **II. VIEILLISSEMENT DES POLYMERES SOUS IRRADIATION UV** **16**

##### **II-1. GENERALITES SUR LE VIEILLISSEMENT DES POLYMERES SEMI CRISTALLINS** **16**

II-1.1. VIEILLISSEMENT PHYSIQUE	16
II-1.2. VIEILLISSEMENT CHIMIQUE	16

##### **II-2. PROCESSUS DE LA PHOTO-OXYDATION** **16**

II-2.1. PRINCIPE FONDAMENTAL	16
II-2.2. MECANISME DE COUPURES DE CHAINE	18
II-2.3. RETICULATION	19

##### **II-3. MECANISME DE LA PHOTO-OXYDATION DU POLYETHYLENE** **19**

#### **III. PROPRIETES MECANIQUES DES MATERIAUX SEMI CRISTALLINS** **23**

##### **III-1. MECANISMES MULTI ECHELLES DE DEFORMATION DES POLYMERES** **23**

III-1.1. DEFORMATION DE L'ECHANTILLON MASSIF (ECHELLE V)	23
III-1.2. DEFORMATION DES SPHEROLITES (ECHELLE IV)	24

III-1.3. DEFORMATION DE LA PHASE CRISTALLINE	25
III-1.4. DEFORMATION DE LA PHASE AMORPHE	26
III-2. THEORIE DE L'ACTIVATION THERMIQUE	27
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	31

<p><b><u>Chapitre II :</u></b></p> <p><b><i>La spectroscopie de fluorescence : principe et technique</i></b></p>
--

<b><u>I. THEORIE DE LA FLUORESCENCE</u></b>	<b>37</b>
I-1. PRINCIPE DE LA FLUORESCENCE	37
I-2. DUREE DE VIE ET RENDEMENT QUANTIQUE DE LA FLUORESCENCE	39
I-3. INTERETS DE LA SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE DANS L'ETUDE DES POLYMERES	41
I-3.1. PRINCIPES DE BASE	41
I-3.2. SENSIBILITE DES MOLECULES DE COLORANTS	42
<b><u>II. MONTAGE EXPERIMENTAL</u></b>	<b>43</b>
II-1. LES DIFFERENTS MODULES	43
II-1.1. SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE STATIQUE	44
II-1.2. ACCESSOIRE DE MICRO-TRACTION	45
II-2. LES LIMITATIONS	46
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	48

<p><b><u>Chapitre III :</u></b></p> <p><b><i>Caractérisation du matériau étudié</i></b></p>
---

<b><u>I. PREPARATION DES ECHANTILLONS</u></b>	<b>53</b>
I-1. CHOIX DES MATERIAUX DE BASE	53
I-2. MISE EN FORME	55

<b><u>II. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES ECHANTILLONS</u></b>	<b>57</b>
II-1. INSERTION DU COLORANT DANS LE POLYMERE	57
II-2. DIMENSIONS MOLECULAIRES	58
II-3. CARACTERISATION DE LA PHASE AMORPHE	58
II-4. CARACTERISATION DE LA PHASE CRISTALLINE	59
II-4.1. TAUX DE CRISTALLINITE	59
II-4.2. MESURE DE LA TAILLE DE LAMELLES	64
II-5. PRESENCE DES PRODUITS DE DEGRADATION DANS LES ECHANTILLONS MIS EN FORME	65
<b><u>III. PROPRIETES MECANIQUES DU MATERIAU</u></b>	<b>71</b>
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	73

**Chapitre IV :**

***Etude du photo-vieillissement du polyéthylène haute densité***

<b><u>I. ETUDE DU VIEILLISSEMENT PAR FLUORESCENCE</u></b>	<b>77</b>
I-1. TESTS PRELIMINAIRES CONDUISANT A LA VALIDATION DE LA TECHNIQUE DE FLUORESCENCE	77
I-2. ETUDE DU VIEILLISSEMENT DU POLYETHYLENE SOUS IRRADIATION UV PAR SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE	79
I-2.1. VIEILLISSEMENT DES ECHANTILLONS	79
I-2.2. SUIVI DU VIEILLISSEMENT DU POLYETHYLENE PAR SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE	80
<b><u>II. SUIVI DE LA DEGRADATION UV PAR DES TECHNIQUES D'ANALYSES COMPLEMENTAIRES</u></b>	<b>83</b>
II-1. ETUDE DU VIEILLISSEMENT DU POLYETHYLENE HAUTE DENSITE PAR SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE	83

II-2. ETUDE DU VIEILLISSEMENT DU POLYETHYLENE HAUTE DENSITE PAR SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE, CAS PARTICULIER D'UNE CAMPAGNE D'ESSAI	84
II-3. ETUDE DU VIEILLISSEMENT DU POLYETHYLENE HAUTE DENSITE PAR ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (AED)	87
II-4. SUIVI DE L'EVOLUTION DE LA MASSE MOLAIRE MOYENNE AU COURS DU VIEILLISSEMENT	89
<b><u>III. ETUDE MECANIQUE DES ECHANTILLONS DE POLYETHYLENE IRRADIES</u></b>	<b>90</b>
III-1. ESSAIS MECANQUES EN TRACTION UNIAXIALE, TAUX D'ECROUISSAGE	90
III-2. ETUDE DES VOLUMES D'ACTIVATION	93
III-2.1. PRINCIPE GENERAL DE LA THEORIE D'EYRING	93
III-2.2. VOLUMES D'ACTIVATION VISCOELASTIQUES	97
III-2.3. VOLUMES D'ACTIVATION VISCOPLASTIQUES	101
III-2.4. CORRELATION ENTRE L'EVOLUTION DU VOLUME D'ACTIVATION ET LA FLUORESCENCE	104
<b><u>IV. BILAN DE L'ETUDE DU VIEILLISSEMENT UV DES ECHANTILLONS DE POLYETHYLENE HAUTE DENSITE</u></b>	<b>106</b>
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	110

## **Chapitre V :**

### ***Etude de l'effet d'une contrainte mécanique sur la réponse en spectroscopie de fluorescence***

<b><u>I. CARACTERISATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE DE NOS ECHANTILLONS</u></b>	<b>115</b>
I-1. INFLUENCE DE LA VITESSE DE DEFORMATION	116
I-2. DETERMINATION DES DOMAINES DE DEFORMATION	116
I-2.1. MISE EN EVIDENCE DU DOMAINE VISCOELASTIQUE	117
I-2.2. MISE EN EVIDENCE DU DOMAINE VISCOPLASTIQUE	118

I-2.3. DETERMINATION DE LA TRANSITION ENTRE LE DOMAINE VISCOELASTIQUE ET VISCOPLASTIQUE.	119
<b><u>II. EFFET D'UNE DEFORMATION SUR LA REPOSE EN FLUORESCENCE</u></b>	<b>121</b>
II-1. METHODE DE MESURE	121
II-2. RESULTATS	121
<b><u>III. EFFET D'UNE CONTRAINTE SUR LA REPONCE EN FLUORESCENCE</u></b>	<b>124</b>
III-1. METHODE DE MESURE	124
III-2. INFLUENCE DE LA CONTRAINTE SUR LA FLUORESCENCE	124
III-3. RELAXATION DE CONTRAINTE	128
III-3.1. ESSAIS DE RELAXATION DE CONTRAINTE	128
III-3.2. ETUDE DE L'EMISSION DE FLUORESCENCE AU COURS D'UN ESSAI DE RELAXATION DE CONTRAINTE	129
<b><u>IV. ETUDE DU COMPORTEMENT EN FATIGUE PAR SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE</u></b>	<b>134</b>
IV-1. COMPORTEMENT EN FATIGUE DU POLYETHYLENE	134
IV-2. UTILISATION DE LA SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE DANS L'ETUDE DU POLYETHYLENE EN FATIGUE	135
IV-2.1. MODELE SIMPLIFIE DE CONTRAINTES INTERNES	136
IV-2.2. CALCULS DES CONTRAINTES INTERNES A PARTIR DES RESULTATS OBTENUS EN SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE	139
IV-2.3. COMPORTEMENT MECANIQUE DU POLYETHYLENE AU COURS DES CYCLES	143
<b><u>V. SYNTHESE DE L'ETUDE MECANIQUE PAR SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE</u></b>	<b>147</b>
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	148
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	150



## ***Introduction générale***

Les phénomènes de luminescence sont connus depuis l'antiquité, cependant la fluorescence ne sera décrite pour la première fois qu'en 1565 par N. Monardes à partir de l'émission d'une couleur bleuâtre à la surface d'une décoction de copeaux de bois. Le terme fluorescence sera introduit par G.G. Stokes en 1853. La compréhension de ces phénomènes physiques et plus particulièrement de la fluorescence moléculaire a conduit à de nouvelles applications. En particulier la grande sensibilité de la fluorescence d'une molécule à son microenvironnement explique le développement de l'utilisation de sondes fluorescentes dans de nombreux domaines : physique, chimie, médecine, environnement, etc..

Parallèlement au développement de nouvelles techniques d'analyses, les dernières décennies ont vu l'explosion de l'utilisation des polymères dans notre environnement. Cette forte croissance a conduit à de nombreuses études sur le vieillissement de ces nouveaux matériaux entraînant le développement de techniques et méthodes adaptées aux polymères.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la spectroscopie de fluorescence extrinsèque adaptée à l'étude de la dégradation des polymères, dégradation pouvant être d'origine photo-chimique ou mécanique. L'originalité de ce travail consiste dans l'utilisation d'une sonde fluorescente insérée dans une matrice solide, celle-ci donnant une réponse en corrélation directe avec son microenvironnement. Dans le but de développer cette technique nous nous sommes intéressés à un polymère modèle, le polyéthylène haute densité. Il appartient à la classe des semi cristallins et est présent partout autour de nous. Notre choix s'est porté sur lui pour diverses raisons, en particulier pour le grand nombre de travaux qui lui ont été accordés, aussi bien dans le cas d'un vieillissement photo-chimique que mécanique. A partir de ces données nous avons pu corréler les différents résultats obtenus en spectroscopie de fluorescence, dans le but de mieux comprendre les interactions physico chimiques qui se produisent entre la sonde fluorescente et le polymère.

Ce manuscrit s'articule en cinq chapitres, le premier est consacré à une description générale des matériaux polymères, et en particulier, notre matériau d'étude, le polyéthylène haute densité. Différents aspects sont abordés, dans le cadre de notre travail, une bonne connaissance des arrangements multi échelles est indispensable, mais également le comportement face à une attaque UV ou mécanique.

Le deuxième chapitre présente un rappel de la théorie de la fluorescence, et s'intéresse à l'utilisation de la spectroscopie moléculaire. Ce chapitre introduit également le montage expérimental utilisé pour l'acquisition de spectres de fluorescence ainsi que ses limites.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation physico chimique de notre matériau d'étude. En effet, il nous a été indispensable avant de commencer toute sorte de dégradation, de connaître au mieux les propriétés de nos échantillons. Les résultats obtenus dans ce chapitre constituent donc le point de départ de tous les autres essais.

A partir de ce stade les deux chapitres suivants présentent les résultats et les corrélations avec la spectroscopie de fluorescence.

Le chapitre IV s'intéresse au vieillissement photo-chimique du polyéthylène ; la sensibilité de la technique de fluorescence a pu être mise en évidence. L'utilisation de techniques d'analyses complémentaires a été nécessaire pour rapprocher les résultats obtenus en fluorescence des modifications physico chimiques que subit le polymère sous irradiation UV.

Le cinquième chapitre est consacré à l'influence de contraintes mécaniques sur la réponse en fluorescence de la sonde insérée dans le polymère. Nous nous sommes intéressés à différents types d'essais mécaniques, tels que la traction, la relaxation mais également des cycles en contrainte.

Le manuscrit se conclut par un bilan des résultats obtenus, mettant en avant la pertinence de la spectroscopie de fluorescence dans l'étude de la dégradation de polymères.



## **Chapitre I :**

### ***Connaissances actuelles sur les polymères semi-cristallins***

Ce premier chapitre est consacré à la description des polymères semi cristallins, et plus particulièrement du polymère qui nous intéresse dans le cadre de cette thèse, le polyéthylène. Nous aborderons dans un premier temps la description morphologique de ce type de polymère, basée sur une description multi-échelle. Puis nous traiterons successivement de deux modes de dégradation des polymères, à savoir le vieillissement UV et la sollicitation mécanique.

<b>I. STRUCTURE DU POLYETHYLENE</b>	<b>7</b>
<b>I-1. DESCRIPTION MULTI-EHELLES DE LA STRUCTURE DU POLYETHYLENE</b>	<b>8</b>
I-1.1. STRUCTURE MOLECULAIRE (ECHELLE I)	8
I-1.2. STRUCTURE CONFORMATIONNELLE (ECHELLE II)	10
I-1.3. STRUCTURE DES ETATS AMORPHE ET CRISTALLIN (ECHELLE III)	11
I-1.4. ARRANGEMENT DES CRISTAUX ET DE LA PHASE AMORPHE (ECHELLE IV)	12
<b>I-2. PROPRIETES PHYSIQUES</b>	<b>13</b>
I-2.1. CRISTALLINITE ET FUSION	13
I-2.2. PROCESSUS DE RELAXATION	14
<b>II. VIEILLISSEMENT DES POLYMERES SOUS IRRADIATION UV</b>	<b>16</b>
<b>II-1. GENERALITES SUR LE VIEILLISSEMENT DES POLYMERES SEMI CRISTALLINS</b>	<b>16</b>
II-1.1. VIEILLISSEMENT PHYSIQUE	16
II-1.2. VIEILLISSEMENT CHIMIQUE	16
<b>II-2. PROCESSUS DE LA PHOTO-OXYDATION</b>	<b>16</b>
II-2.1. PRINCIPE FONDAMENTAL	16
II-2.2. MECANISME DE COUPURES DE CHAINE	18
II-2.3. RETICULATION	19
<b>II-3. MECANISME DE LA PHOTO-OXYDATION DU POLYETHYLENE</b>	<b>19</b>
<b>III. PROPRIETES MECANIQUES DES MATERIAUX SEMI CRISTALLINS</b>	<b>23</b>
<b>III-1. MECANISMES MULTI ECHELLES DE DEFORMATION DES POLYMERES</b>	<b>23</b>
III-1.1. DEFORMATION DE L'ECHANTILLON MASSIF (ECHELLE V)	23
III-1.2. DEFORMATION DES SPHEROLITES (ECHELLE IV)	24
III-1.3. DEFORMATION DE LA PHASE CRISTALLINE	25
III-1.4. DEFORMATION DE LA PHASE AMORPHE	26
<b>III-2. THEORIE DE L'ACTIVATION THERMIQUE</b>	<b>27</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>31</b>

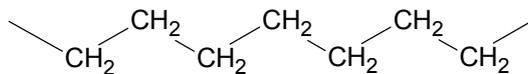
## I. Structure du polyéthylène

Polyéthylène est un nom générique utilisé afin de décrire les polyoléfines issues de la polymérisation de l'éthylène. Ce sont probablement les polymères les plus couramment utilisés, en effet ils sont employés pour la fabrication des sacs plastiques, des bouteilles d'emballage et de certains jouets. Il en existe de nombreux types mais ceux-ci sont généralement classés dans deux grandes familles qui se définissent en fonction de leur masse volumique :

- polyéthylènes basse densité ou PE-BD :  $0,92 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,94 \text{ g/cm}^3$ .
- polyéthylènes haute densité ou PE-HD :  $0,95 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,97 \text{ g/cm}^3$ .

En 2008, la quantité produite de plastiques synthétiques a été de 245 millions de tonnes. Le polyéthylène à lui seul représente un quart de cette production en raison de son faible coût de fabrication et de ses bonnes propriétés physiques et mécaniques. De plus ce polymère permet une mise en forme généralement aisée telle que l'extrusion ou l'injection. Il possède également d'excellentes propriétés d'isolation électrique et de résistance aux chocs et présente une grande inertie chimique et biologique (contact alimentaire).

Le polyéthylène est un matériau thermoplastique obtenu par polymérisation de l'éthylène ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) menant à des macromolécules composées par la répétition du motif  $-(\text{CH}_2)-$  (Figure I-1).



**Figure I-1 : Représentation semi-développée de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène.**

C'est en 1933 dans les laboratoires de la société anglaise I.C.I., que E. Fawcett et R. Gibson découvrent un procédé de fabrication du polyéthylène fondé sur la polymérisation radicalaire de l'éthylène à haute pression conduisant à des chaînes ramifiées. Cette synthèse sera utilisée à l'échelle industrielle à partir de 1939. L'architecture macromoléculaire irrégulière résultant de cette technique a pour conséquence une cristallisation difficile du matériau qui est alors appelé polyéthylène à basse densité (PEBD)

La découverte du PE-HD sous la forme d'un polyéthylène linéaire, appelé PE-L, date des années 50 et est due à quatre équipes appartenant à trois laboratoires différents. En 1945, Bailey et Reid de la Phillips Petroleum Company utilisent un catalyseur à base d'oxyde de nickel et d'oxyde de chrome pour synthétiser du PE-L. En 1950, Zletz de la Standard Oil of Indiana met au point un catalyseur à base d'oxyde de molybdène. En 1951, Hogan et Banks de la Phillips Petroleum Company améliorent le procédé existant par l'utilisation d'oxyde de chrome et d'oxyde d'aluminium. Enfin en 1953, Karl Ziegler, à l'Institut Max Planck, met au point un procédé basse pression utilisant un catalyseur appartenant à la famille de catalyseurs dits de Ziegler-Natta. De nouveaux catalyseurs furent développés dans les années 1990 par Dow et Exxon, ce sont les métallocènes, qui ont la particularité d'assurer un meilleur contrôle de la dispersion des masses moléculaires, de la dispersion des

comonomères le long de la chaîne et du degré de branchement long et branchement court du polyéthylène.

Aujourd'hui le PE-HD est obtenu par polymérisation cationique catalysée de l'éthylène. On utilise principalement les catalyseurs Ziegler-Natta et les catalyseurs au chrome. Les catalyseurs "Ziegler-Natta" (exemple le tétrachlorure de titane  $TiCl_4$ ) sont constitués d'un composé halogéné d'un métal de transition des groupes 4 ou 5 (titane, vanadium...) et d'un composé alkylé d'un métal des groupes 2, 12, 13 (béryllium, magnésium, zinc, aluminium...). Leur productivité est supérieure à 30 kg de polymère pour 1 g de catalyseur. Les catalyseurs au chrome sont des dépôts supportés d'oxyde de chrome, réduits et activés à haute température (400 à 800°C). En 2002, la production a été réalisée à 52 % en suspension, 38 % en phase gazeuse et 10 % en solution. En 2003 la production de polyéthylène haute densité s'élevait à 505000 tonnes uniquement pour la France.

### I-1. Description multi-échelles de la structure du polyéthylène

La structure du polyéthylène peut être décrite à différentes échelles, partant de la macromolécule pour arriver à l'échantillon macroscopique. Cinq échelles se distinguent, la structure moléculaire, directement issue des réactions de synthèse du polymère, la structure conformationnelle, c'est-à-dire l'arrangement spatial de la chaîne macromoléculaire, l'échelle des phases amorphe et cristalline, l'organisation entre elles sous forme de sphérolites constitue l'échelle microscopique, et enfin la dernière échelle représente l'échantillon macroscopique (Figure I-2).

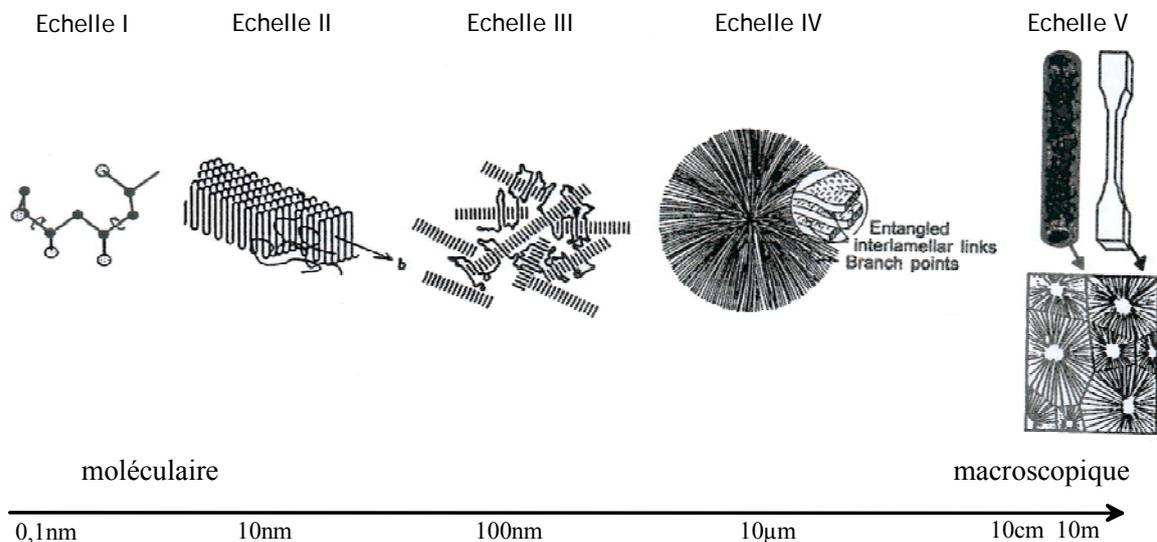


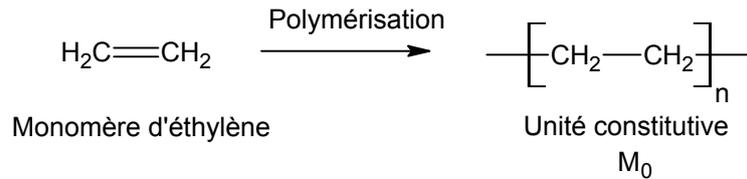
Figure I-2 : Représentation des différentes échelles structurelles d'un matériau polymère.

#### I-1.1. Structure moléculaire (échelle I)

Une macromolécule est constituée d'une chaîne principale appelée squelette sur laquelle des atomes de nature chimique différente ou des molécules peuvent se substituer de façon plus ou moins régulière, à certains atomes appartenant au monomère constitutif d'origine. Dans le cas où les

groupes d'atomes disposés latéralement sur le squelette ont une structure chimique identique à celle de la chaîne principale, on parle de ramifications ou de branches. La présence de ces substituants peut avoir deux effets, soit ils rendent la chaîne principale et l'ensemble des macromolécules plus mobiles et flexibles, soit au contraire ils tendent à rigidifier l'édifice macromoléculaire.

La macromolécule du polyéthylène est obtenue par la répétition de l'unité constitutive de masse molaire  $M_0$  (Figure I-3). Le nombre de répétition  $n$  de cette unité est appelé degré de polymérisation (DP). Il est donc possible de calculer la masse molaire de la macromolécule selon l'expression :  $M=n.M_0$ .



**Figure I-3 : Représentation de la polymérisation du polyéthylène.**

Au sein de cette macromolécule, l'association des atomes entre eux est réalisée par les forces chimiques de cohésion que sont les liaisons covalentes.

Dans le cas où le degré de polymérisation DP est très faible, il est facile d'obtenir un matériau où toutes les macromolécules ont la même masse. Ceci n'est plus vrai dans le cas d'un polymère réel, où la masse des chaînes est distribuée. Les polymères réels sont plus ou moins polydispersés, ce qui conduit à l'utilisation de la masse molaire moyenne en nombre  $\overline{M}_n$  et la masse molaire moyenne en poids  $\overline{M}_w$  [1]. Soit  $N_i$  le nombre de molécules de masse individuelle  $M_i$ , on définit alors  $n_i$  et  $w_i$  comme des fonctions de distribution normalisées telles que :

$$n_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i} \text{ et } w_i = \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} \quad (1.1)$$

A partir de ces fonctions de distribution, on peut calculer la masse molaire moyenne en nombre et la masse moyenne en poids qui sont respectivement :

$$\overline{M}_n = \sum_i n_i M_i = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (1.2)$$

Et

$$\overline{M}_w = \sum_i w_i M_i = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (1.3)$$

A partir de ces valeurs moyennes, il est possible de déterminer le coefficient de distribution des masses molaires, ou indice de polymolécularité correspondant au rapport :  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$  caractéristique de l'homogénéité des masses molaires. La masse molaire des chaînes macromoléculaires constitue

un paramètre très important conditionnant les propriétés d'un matériau polymère (en particulier les propriétés mécaniques).

### I-1.2. Structure conformationnelle (échelle II)

La chaîne macromoléculaire est caractérisée par une conformation locale qui correspond à l'orientation relative des segments et des groupes latéraux des chaînes. La conformation locale dépend de la structure covalente locale et des interactions entre atomes et groupements d'atomes. Elle résulte des possibilités de rotation autour des liaisons covalentes en fonction de l'encombrement stérique des différents groupements fixés sur la chaîne. Une seconde caractéristique des chaînes macromoléculaires est la conformation globale à l'échelle de la chaîne (Figure I-4). Elle définit la position relative des atomes de carbone constituant l'ossature de la chaîne. Dans le cas du PE, la chaîne macromoléculaire peut adopter deux conformations globales : en pelote statistique ou en zigzag plan (Figure I-5).

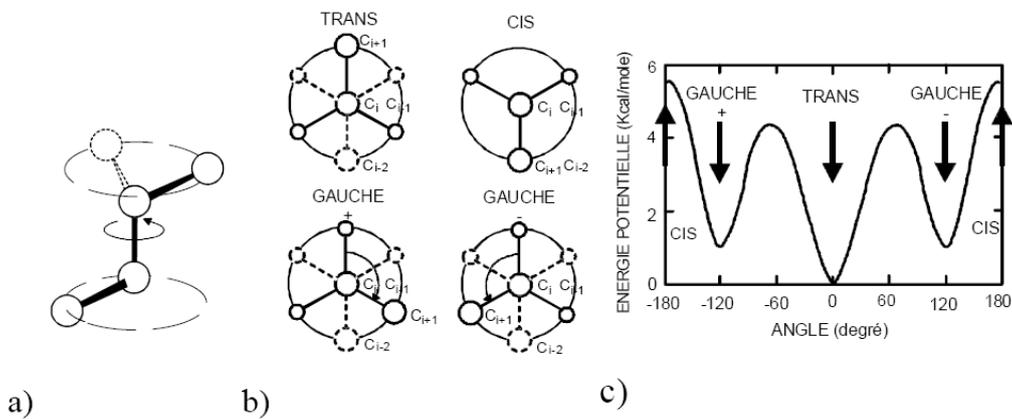


Figure I-4 : Conformations locales du polyéthylène a) Rotation d'une liaison covalente; b) Convention d'angle de Newmann; c) Potentiel d'interaction [2].

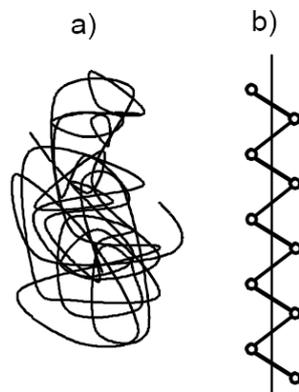


Figure I-5 : Conformations globales de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène; a) Pelote statistique; b) Zigzag plan.

L'arrangement de la chaîne macromoléculaire sous forme de pelote statistique concerne la phase amorphe du polymère, lui prodiguant la même conformation à l'état solide et à l'état fondu. Les

enchevêtrements joueront un rôle important dans le comportement mécanique du polymère en lui donnant des propriétés viscoélastiques [2, 3]. La structure conformationnelle de type zigzag plan concerne quand à elle la phase cristalline du polyéthylène.

### I-1.3. Structure des états amorphe et cristallin (échelle III)

La structure cristalline du polyéthylène est constituée par l'assemblage périodique de chaînes ayant une conformation régulière, liées entre elles par des liaisons faibles de Van Der Waals. La configuration la plus stable et la plus couramment rencontrée est la maille orthorhombique (Figure I-6), dont les paramètres déterminés par Bunn en 1939 [4] sont :  $a=0,740$  nm,  $b=0,493$  nm,  $c=0,253$  nm, l'axe  $c$  correspondant à l'orientation des chaînes macromoléculaires.

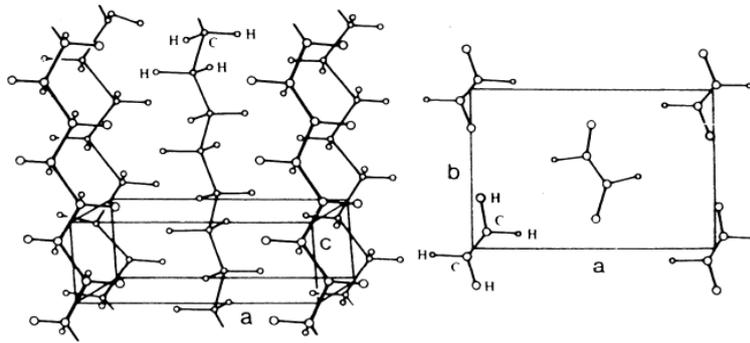


Figure I-6 : Maille cristalline du polyéthylène.

La phase amorphe, quant à elle est caractérisée par l'absence d'ordre à grande distance, c'est-à-dire, l'ordre des macromolécules par rapport à leurs proches voisins, à la différence d'un ordre à courte distance, qui décrit les états d'ordre qui ne se rapportent qu'aux premiers voisins. L'agitation thermique entraîne l'apparition et la disparition continue de ces ordres. A l'état amorphe, les macromolécules linéaires sont imbriquées de façon complexe et leur comportement dépend largement de la température. A haute température, elles adoptent une conformation en pelote statistique. Si l'on refroidit le polymère, l'état structural va se figer, c'est la transition vitreuse ( $T_g$ ).

Structurellement, cette zone amorphe est constituée de différents types d'organisation au niveau de ses chaînes : elle contient des boucles de chaînes repliées repénétrant dans les cristallites, des chaînes traversant plusieurs cristallites, des extrémités de chaînes et même des chaînes indépendantes [5]. De plus la phase amorphe est caractérisée par une entropie et une enthalpie plus élevées que la phase cristalline.

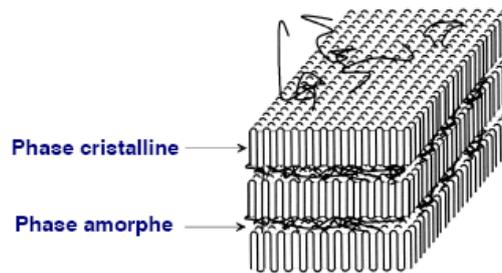
Une troisième phase, appelée interphase faisant l'intermédiaire entre la phase cristalline et la phase amorphe a pu être mise en évidence par spectroscopie Raman [6, 7]. Celle-ci est partiellement ordonnée et constituée de segments de chaîne en conformation trans.

La stabilité du polymère est assurée par les liaisons inter macromoléculaires de type Van der Waals entre les différents segments de chaîne. Celles-ci sont d'énergie beaucoup plus faible que les liaisons intra moléculaires de type covalente que l'on trouve entre les atomes constituant la chaîne (Tableau I-1).

Type de liaison	Covalente		Van der Waals		
	C – C	C – H	C...C	C...H	H...H
Energie (kJ/mol)	19,8	23,7	0,1 – 0,5	0,7 – 1,2	0,1 – 0,5
Distance (nm)	0,154	0,109	0,34 – 0,85	0,29 – 0,7	0,23 – 0,6

**Tableau I-1 : Energie et distance des interactions de Van der Waals et des liaisons covalentes.**

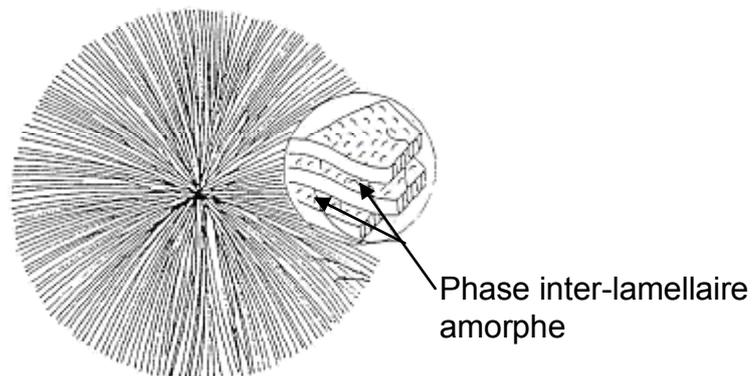
L'arrangement de ces phases pour constituer l'échelle IV se fait par une alternance de lamelles cristallines et de zones amorphes (Figure I-7), les lamelles cristallines étant connectées à la phase amorphe par des fragments de molécules appelées molécules de liaisons [2].



**Figure I-7 : Morphologie semi cristalline du polyéthylène.**

#### I-1.4. Arrangement des cristaux et de la phase amorphe (échelle IV)

Dans les polymères cristallisés à partir de l'état fondu comme le polyéthylène, les lamelles cristallines ainsi que la phase amorphe s'organisent en arrangements semi-cristallins dont la taille peut varier d'un micromètre à plusieurs millimètres. Les plus communément rencontrés sont les sphérolites (Figure I-8).



**Figure I-8 : Représentation schématique d'un sphérolite et des lamelles le constituant.**

Un sphérolite est un arrangement polycristallin, constitué de lamelles cristallines radiales séparées par la phase amorphe. Ils croissent à partir de leur centre avec une symétrie sphérique jusqu'à entrer en contact entre eux de façon à occuper tout l'espace disponible. La direction radiale correspondant à la

direction de croissance représente une direction cristallographique. Dans le cas du polyéthylène, cette direction correspond à l'axe b de la maille orthorhombique. Les propriétés optiques des sphérolites permettent d'en faire une observation optique entre polariseurs croisés présentant le plus souvent une extinction en croix de Malte (Figure I-9). Une autre méthode d'observation consiste à réaliser une attaque acide visant à dissoudre la phase amorphe, la visualisation est ensuite faite à l'aide d'un microscope à force atomique [8].

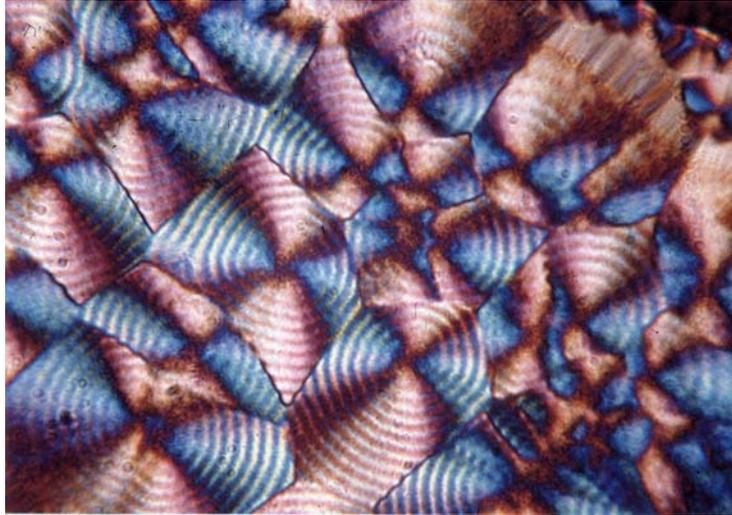


Figure I-9 : Sphérolites d'un polyéthylène observés en microscopie optique en lumière polarisée.

## I-2. Propriétés physiques

De nombreuses propriétés physiques des polymères ont été étudiées durant les dernières décennies, telles que la fusion, la cristallinité, les propriétés diélectriques etc... Dans le cadre de cette étude, nous allons uniquement nous focaliser sur les propriétés de cristallinité et des processus de relaxation, qui nous serviront dans la suite de l'étude pour suivre les différents phénomènes intervenant au cours des vieillissements (photochimique et mécanique).

### I-2.1. Cristallinité et fusion

La densitométrie permet d'obtenir le taux de cristallinité à partir de la détermination expérimentale de la masse volumique  $\rho$  du matériau et en considérant les masses volumiques de la phase amorphe ( $\rho_a$ ) et cristalline ( $\rho_c$ ). Les taux de cristallinité en masse  $X_{cm}$  et en volume  $X_{cv}$  sont donnés par les relations :

$$X_{cm} = X_{cv} \times \frac{\rho_c}{\rho} \quad (1.3)$$

$$X_{cv} = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (1.4)$$

Une deuxième méthode de mesure de la cristallinité utilise la diffraction des rayons X aux faibles angles. En effet à partir d'un diffractogramme, il est possible de déconvoluer un halo amorphe et des pics cristallins. Le taux de cristallinité en masse est alors déterminé à partir de l'aire totale des pics cristallins C divisée par l'aire totale de tous les éléments diffractant cristallins et amorphes C + A [9]:

$$X_{cm} = \frac{C}{C + A} \quad (1.5)$$

Nous pouvons également avoir accès au taux de cristallinité par analyse enthalpique différentielle (AED). En effet la mesure de l'enthalpie de fusion  $\Delta H_f$  du matériau permet de déterminer  $X_{cm}$  à partir de l'expression [10, 11] :

$$X_{cm} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \quad (1.6)$$

Avec  $\Delta H_f^\circ$  l'enthalpie de fusion du polyéthylène totalement cristallin, valeur égale à 285 J/g [11]. Différentes valeurs de cette enthalpie sont proposées dans la littérature, allant de 285 à 293 J.g<sup>-1</sup> [2, 10, 12, 13].

La température de fusion dépend directement de la taille des lamelles cristallines, ainsi du fait que le matériau possède une distribution de taille de lamelles, le processus de fusion se produit dans une plage de température dépendant de cette distribution. Il est alors possible de définir une température moyenne de fusion  $T_f$  qui est la température où le maximum d'énergie est absorbé par cette étape.

### I-2.2. Processus de relaxation

Dans le polyéthylène, il est généralement observé trois processus de relaxation :  $\gamma$ ,  $\beta$  et  $\alpha$  par ordre de température croissante. Ils sont observables par spectroscopie mécanique ou diélectrique.

La relaxation  $\gamma$  qui a lieu vers  $T_\gamma$  (ou  $T_g$ ) = -120 °C caractérise des mouvements moléculaires dans la phase amorphe. C'est la relaxation principale associée à la transition vitreuse. Plus le taux de cristallinité est élevé, moins le pic est intense et plus  $T_\gamma$  est importante. Cette température de transition vitreuse varie inversement avec la masse moléculaire en nombre. En outre, le nombre et la disposition des ramifications dans une macromolécule influent sur la transition vitreuse. D'un point de vue général, plus les branchements sont petits et symétriques, plus la température de transition vitreuse est faible. L'énergie d'activation de cette transition est comprise entre 50 et 100 kJ/mol.

La deuxième relaxation a lieu aux alentours de  $T_\beta$  = -20 °C. L'origine de cette transition est plus complexe, trois processus semblent y participer :

- i) des mouvements de segments de chaînes de la phase amorphe [14-16]
- ii) des mouvements de molécules de la région interfaciale phase amorphe/phase cristalline [15]
- iii) des mouvements de boucles de repliement « libres » dans les lamelles cristallines [14]

L'énergie d'activation de cette transition est comprise entre 120 et 400 kJ/mol.

La relaxation  $\alpha$  se produit entre  $T_\alpha = 50$  et  $100$  °C et s'explique par des mécanismes intralamellaires. Ils se caractérisent par des mouvements coopératifs impliquant toute la longueur des chaînes cristallines se traduisant par un glissement des chaînes par cisaillement. Plus le taux de cristallinité et l'épaisseur des lamelles augmentent, plus la transition  $\alpha$  est marquée et plus  $T_\alpha$  est élevée. L'énergie d'activation de ce processus est comprise entre  $100$  et  $400$  kJ/mol. Par ailleurs, cette relaxation  $\alpha$  se caractérise dans certains cas par l'apparition d'un second pic noté  $\alpha'$ . Plusieurs hypothèses sont émises pour expliquer ce phénomène. Ce second pic pourrait provenir d'une cristallinité hétérogène au sein du matériau, une hypothèse consiste à dire que le pic  $\alpha'$  provient de phénomènes de glissement à la surface des lamelles conduisant à une flexion de celles-ci. Une dernière approche suppose que  $\alpha$  provient d'un glissement inhomogène des lamelles et que  $\alpha'$  résulte au contraire d'un glissement homogène des lamelles [2].

## **II. Vieillessement des polymères sous irradiation UV**

### **II-1. Généralités sur le vieillissement des polymères semi cristallins**

Le vieillissement des thermoplastiques se manifeste par une dégradation souvent irréversible de leurs propriétés physiques, chimiques ou mécaniques. Ce phénomène de dégradation entraîne la notion de « durée de vie » du matériau, c'est-à-dire le temps nécessaire pour qu'une propriété atteigne un seuil critique en dessous duquel le matériau n'a plus les propriétés attendues.

Les différents mécanismes responsables de la dégradation des polymères peuvent être classés dans deux grandes catégories : les vieillissements physiques et chimiques.

#### **II-1.1. Vieillessement physique**

Par convention, on appelle vieillissement physique tout phénomène de vieillissement n'impliquant pas une altération chimique des macromolécules ou des additifs. On distingue :

- les vieillissements physiques avec transfert de masse dans lesquels de la matière est adsorbée ou désorbée par le matériau (pénétration de solvants, migration d'adjuvant,...).

- les vieillissements physiques sans transfert de masse pour lesquels il n'y a pas d'échange de ce type, ce qui concerne en particulier les vieillissements sous contrainte mécanique et les phénomènes de relaxation.

Le cas du vieillissement physique causé par une sollicitation mécanique sera abordé par la suite.

#### **II-1.2. Vieillessement chimique**

Le vieillissement chimique concerne quant à lui tous les phénomènes conduisant à une modification chimique du matériau. Dans la pratique, il s'agit le plus souvent d'un vieillissement entraîné par l'attaque d'un réactif chimique. On rencontre donc différents modes de dégradation, tels que thermochimique, radiochimique, hydrolytique ou photochimique. Dans le cadre de cette étude, c'est plus particulièrement le vieillissement photochimique qui nous intéresse.

## **II-2. Processus de la photo-oxydation**

### **II-2.1. Principe fondamental**

L'acte primaire de tout processus de photo-dégradation est l'absorption d'une énergie lumineuse dans l'UV ou dans le visible. Cette absorption est due à la présence de chromophores dans le matériau (impuretés, défauts, produits d'oxydation etc.) [17]. La molécule est alors portée en un temps très court dans un état excité, l'énergie potentielle de cet état excité peut atteindre une valeur très élevée de l'ordre de 400 kJ/mol (en comparaison, une élévation de température permet seulement d'atteindre une énergie potentielle inférieure à 100 kJ/mol). Ainsi la photo-oxydation autorise certains processus inexistant en thermo-oxydation [18].

La seule condition pour l'initiation du processus de photo-oxydation est que la radiation puisse promouvoir la molécule à l'état excité (Figure I-10).

D'après la loi de Planck :

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.7)$$

Avec  $E$  l'énergie,  $h$  la constante de Planck,  $\nu$  la fréquence,  $c$  la vitesse de la lumière et  $\lambda$  la longueur d'onde.

Il faut donc que la longueur d'onde du photon incident soit telle que :

$$\lambda < \frac{hc}{\Delta E} \quad (1.8)$$

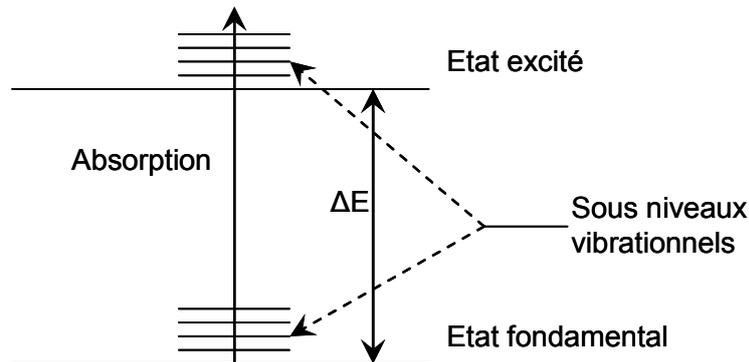


Figure I-10 : Promotion d'une molécule à l'état excité par l'absorption d'un photon.

Dans certain cas, l'énergie de l'état excité peut être transférée de l'espèce absorbante à une autre espèce éventuellement non absorbante (Figure I-11). Si D est la molécule donneuse et A la molécule accepteuse, la réaction peut être écrite comme ceci :  $D_0 + h\nu \rightarrow D^*$  et  $D^* + A_0 \rightarrow D_0 + A^*$ . Une molécule absorbante peut transférer l'énergie à une molécule non absorbante et lui donner la possibilité de réagir à partir de son état excité, ce qui lui aurait été impossible si elle était isolée.

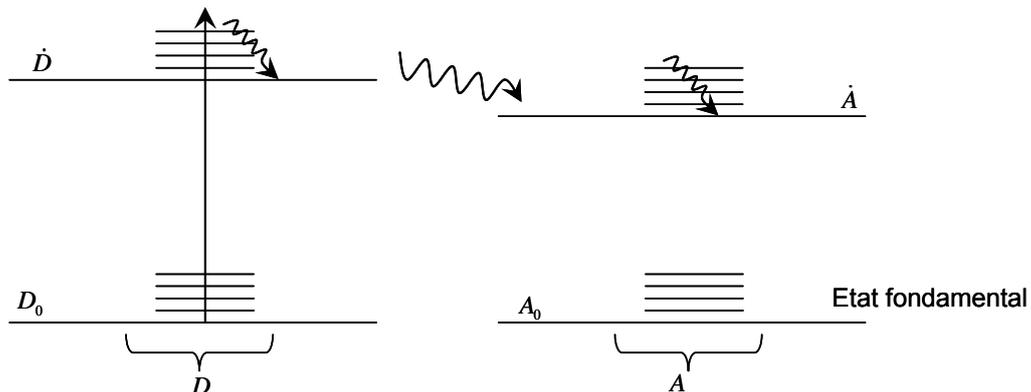


Figure I-11 : Principe d'un transfert d'énergie.

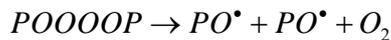
Par définition, le vieillissement par photo-oxydation se développe sous l'action conjointe des ultraviolets et de l'oxygène, ce qui en fait une des principales causes du vieillissement des polymères. Il appartient à la classe des vieillissements chimiques associés aux phénomènes d'oxydation. Contrairement au vieillissement physique, il entraîne des modifications chimiques des chaînes

macromoléculaires, de façon préférentielle en surface des échantillons. L'épaisseur dégradée étant fonction décroissante de la capacité d'absorption du matériau. Le facteur limitant de ce processus est donc la capacité de l'oxygène à diffuser dans le matériau [19, 20].

Pour décrire les réactions mises en jeu lors de la photo-oxydation, il est possible de se baser sur un schéma composé essentiellement de trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison.

- Amorçage : polymère ou impureté  $\rightarrow P^\bullet$
- Propagation :  $P^\bullet + O_2 \rightarrow PO_2^\bullet$   
 $PO_2^\bullet + PH \rightarrow PO_2H + P^\bullet$
- Terminaison :  $PO_2^\bullet + PO_2^\bullet \rightarrow$  produits inactifs

Divers mécanismes de terminaison peuvent être envisagés :



Ou  $P''HO^\bullet + P'O^\bullet \rightarrow P'' = O + P' - OH$  (dismutation)

La formation de produits tels que les hydroperoxydes ( $PO_2H$ ), les peroxydes ( $PO_2P$ ), les cétones ou les aldéhydes ( $P' = O$ ) ou les alcools ( $POH$ ) est donc envisageable avec ce processus standard.

Les phénomènes de dégradation mis en jeux lors de la photo-dégradation sont communs à tous les autres vieillissements chimiques et regroupent principalement les mécanismes de rupture de chaîne et de réticulation [21].

### II-2.2. Mécanisme de coupures de chaîne

Ce mécanisme de dégradation se traduit par une diminution de la masse moléculaire moyenne du polymère, il peut être schématisé par la Figure I-12 :

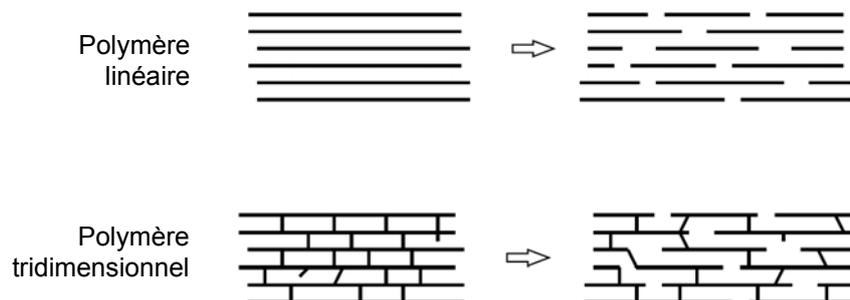


Figure I-12 : Processus de coupures de chaînes macromoléculaires.

Différentes techniques d'analyses permettent de caractériser le processus de rupture de chaîne suivant le type de polymère. Dans le cas d'un linéaire tel que le polyéthylène, les méthodes classiques de GPC et de viscosimétrie donnent accès à la mesure de la masse moléculaire. Dans le cas de

polymères tridimensionnels, les mesures de la température de transition vitreuse  $T_g$  (qui diminue avec le temps), et du gonflement (qui augmente) sont utilisables.

### II-2.3. Réticulation

C'est le processus inverse de la coupure de chaîne, il se traduit par la formation de ponts entre les segments voisins de macromolécules (Figure I-13).

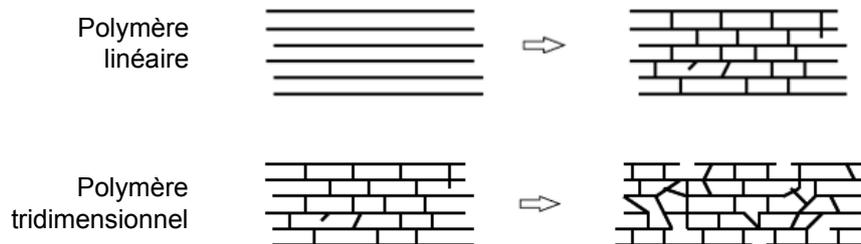


Figure I-13 : Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère.

Ce mécanisme de dégradation se traduit par une augmentation de la masse moléculaire moyenne à cause de l'association des différentes chaînes.

Cependant ces deux mécanismes interviennent dans la plupart des cas simultanément, rendant ainsi l'étude de la photo-dégradation des polymères complexes [20-22].

### II-3. Mécanisme de la photo-oxydation du polyéthylène

Dans le cas plus précis du polyéthylène, l'action des rayons solaires sur sa stabilité, ne peut être le résultat de l'absorption directe des rayons solaires par le polymère. En effet, le rayonnement solaire à la surface de la terre ne comporte pratiquement pas de photons de longueur d'onde inférieure à 290 nm or les polyoléfines dont fait partie le polyéthylène n'absorbent que dans les UV lointains ( $\lambda < 200$  nm) [23]. En conséquence leur vieillissement photochimique résulte de l'absorption du rayonnement solaire par des impuretés présentes dans le polymère [24]. Ces impuretés peuvent être de diverses origines : produits de dégradation qui peuvent être issus des processus de fabrication ou de stockage, restes de catalyseurs ainsi que les adjuvants. A titre d'exemple, les hydroperoxydes résultant de la thermo-oxydation du polyéthylène lors de sa mise en œuvre sont capables d'initier le processus de photo-oxydation en se décomposant en différents produits de dégradation, tels que l'acide carboxylique, l'alcool ou les cétones (Figure I-14) [25, 26].

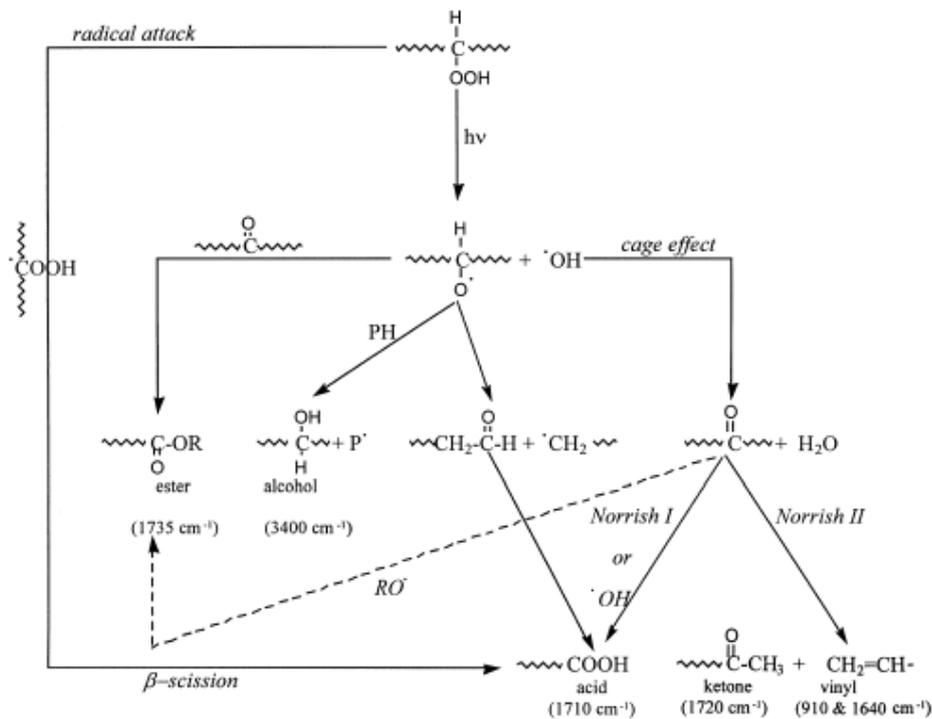
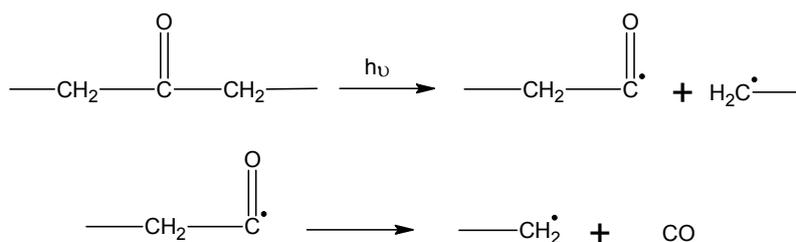


Figure I-14 : Processus de dégradation du polyéthylène.

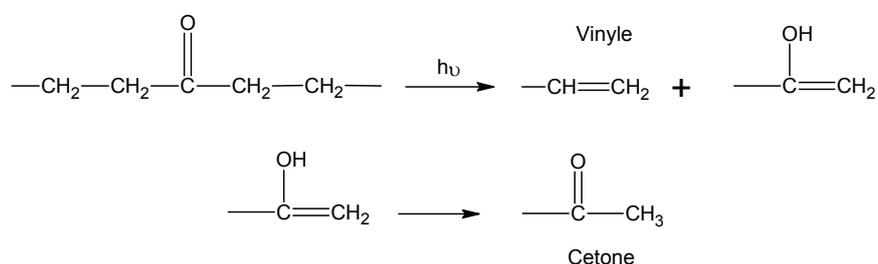
Il est couramment reconnu que les hydroperoxydes sont la clé du mécanisme de photo-oxydation, leur production est généralement suivie de leur décomposition. Un des modèles expliquant la photo-dégradation du polyéthylène se décompose en trois étapes distinctes [11]. Dans un premier temps la phase amorphe du matériau s'oxyde, mis en évidence par l'augmentation des groupes hydroperoxydes et carbonyles et par l'augmentation de la cristallinité. En effet la scission des chaînes moléculaires associée à la photo-oxydation rend la partie amorphe plus libre et mobile pour la recristallisation [10]. L'oxydation préférentielle de la phase amorphe par rapport à la phase cristalline dans les premiers instants d'exposition au rayonnement UV est la conséquence de la perméabilité de celle-ci vis-à-vis de l'oxygène. Dans un deuxième temps, ce n'est plus l'oxydation de la phase amorphe qui domine. L'augmentation des hydroperoxydes et l'apparition d'une phase insoluble, signe d'une réticulation indiquent une disparition du groupe cétone en accord avec les mécanismes de dégradation de type Norrish I et Norrish II.

Lorsque les groupes de carbonyles sont dégradés suivant le mécanisme Norrish I, les radicaux libres produits sont susceptibles d'attaquer les chaînes du polymère, conduisant à de la réticulation et à des ruptures de chaînes (Figure I-15). Ces deux phénomènes étant mesurables par des techniques d'analyses classiques, ils constituent une bonne piste pour suivre l'évolution de la dégradation du polyéthylène [20, 27, 28]. Ils ne sont cependant pas les seuls indicateurs, nous en présenterons d'autres dans la suite.



**Figure I-15 : Mécanisme de dégradation de type Norrish I conduisant à de la rupture de chaîne et de la réticulation [29, 30].**

Dans le cas d'une dégradation de type Norrish II, seul le processus de rupture de chaîne intervient, accompagnée par l'apparition de produit de dégradation vinyle et cétone (Figure I-16).



**Figure I-16 : Mécanisme de dégradation de type Norrish II conduisant à de la rupture de chaîne et à la production de vinyle et de cétone [29-31].**

Enfin dans un troisième temps, la chute de la masse molaire et l'augmentation appréciable de phase insoluble indiquent que la dégradation est gouvernée par le mécanisme Norrish I. Ce modèle en trois étapes semble cependant réducteur face à la complexité des mécanismes mis en jeu, en particulier en fonction des conditions d'exposition (température, atmosphère, longueur d'onde...). Il reste néanmoins un bon point de départ afin de décrire les différents phénomènes susceptibles d'intervenir durant la photo-oxydation, seule la cinétique des mécanismes reste le point faible de cette théorie. Le suivi de la dégradation des polymères consiste généralement en l'étude des produits de dégradation, celui-ci est facilement réalisable par des techniques d'analyses telles que la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF) [12, 13, 32, 33]. En effet, durant la photo oxydation du PE, des modifications au niveau de l'absorption infra rouge sont observées : une augmentation dans la région des carbonyles ( $1715\text{ cm}^{-1}$ ), dans la région des vinyles ( $909\text{ cm}^{-1}$ ), dans la région des hydroxyles ( $3370\text{ cm}^{-1}$ ) et dans la région des trans vinylènes ( $965\text{ cm}^{-1}$ ), et une diminution des vinylidènes ( $888\text{ cm}^{-1}$ ). Le changement de l'absorption dans la région des carbonyles est cependant le plus significatif. Il représente un bon indicateur de l'avancement du photo-vieillissement [34]. Une autre méthode de caractérisation de la dégradation consiste à suivre l'évolution du taux de cristallinité. Cette mesure est une bonne indication du mécanisme de rupture de chaîne, car en effet les chaînes plus courtes possèdent une meilleure mobilité facilitant ainsi leur réarrangement et conduisant au phénomène de cristallisation secondaire [24].

En résumé, les conséquences de la photo-oxydation sur l'état physico chimique des polymères sont généralement caractérisées uniquement par les produits de dégradation et le taux de cristallinité. Il existe donc peu d'informations sur les réarrangements moléculaires en terme de volume libre et de mobilité des chaînes. Ces deux aspects constitueront une partie de nos travaux.

### III. Propriétés mécaniques des matériaux semi cristallins

#### III-1. Mécanismes multi échelles de déformation des polymères

Les polymères semi cristallins tels que le polyéthylène haute densité possèdent une organisation en sphérolites composée de cristallites séparées par une phase amorphe. Lors d'une déformation mécanique, les deux phases, amorphe et cristalline, sont affectées en raison de l'interpénétration des deux réseaux [16]. De nombreux paramètres peuvent influencer le comportement mécanique de ces matériaux tels que le taux de cristallinité ou la taille et la distribution des cristallites. Un des plus influents reste néanmoins la dépendance temps – température inhérente à la phase amorphe pouvant modifier le comportement mécanique du matériau de vitreux à caoutchoutique [35].

Le comportement mécanique des polymères semi-cristallins dépend directement de la microstructure, il est donc nécessaire pour en avoir une bonne compréhension, d'en faire une description multi-échelle de la même façon que nous avons décrit leur structure. Les cinq même échelles sont à prendre en compte (Figure I-17) : une déformation macroscopique (échelle V) du matériau entraîne des mécanismes de déformation à l'échelle des sphérolites (échelle IV), des empilements de lamelles (échelle III), de la lamelle individuelle (échelle II), et de la chaîne macromoléculaire (échelle I) [36].

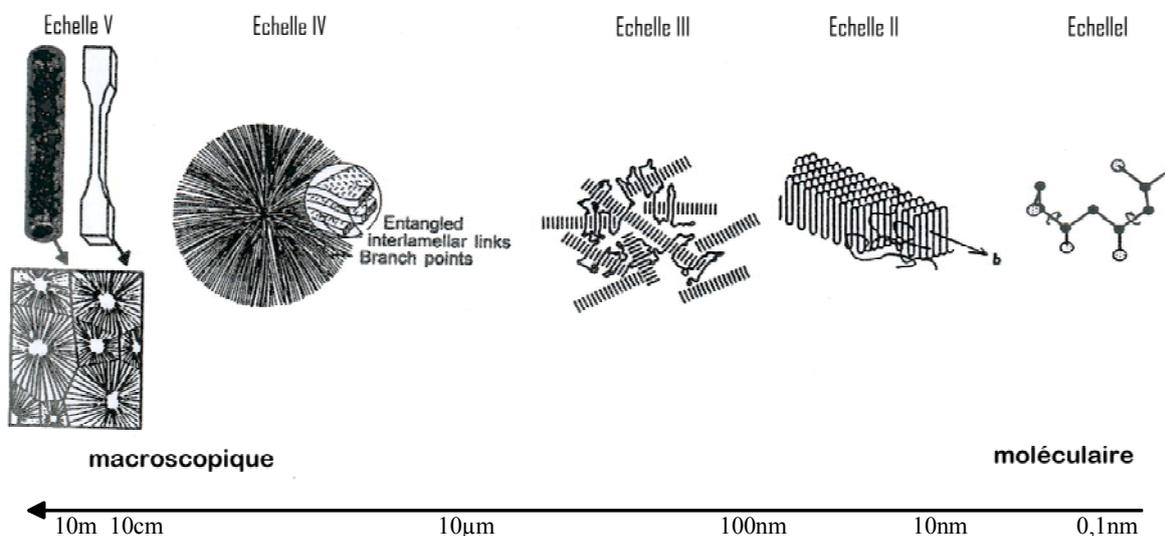


Figure I-17 : Représentation des différentes échelles structurelles d'un matériau polymère.

##### III-1.1. Déformation de l'échantillon massif (échelle V)

La compréhension des mécanismes de déformation uniquement basée sur l'étude de courbes contrainte-déformation est très complexe, notamment en raison du phénomène de striction. Pour répondre à ce problème, un large panel de tests est disponible : test de charge-décharge [37-40], test de relaxation de contrainte, fluage [39, 41, 42], test cyclique [43]...

Les progrès accomplis en termes de techniques d'analyse ont permis de développer de nouveaux moyens de contrôle des tests mécaniques ; la vidéo traction permet notamment de suivre l'évolution des déformations et contraintes vraies [44], c'est-à-dire en tenant compte des changements de section de l'échantillon.

### III-1.2. Déformation des sphérolites (échelle IV)

Lorsqu'un sphérolite est sollicité en traction uniaxiale, deux processus de déformation peuvent être envisagés, un processus homogène et un processus hétérogène. Les conditions expérimentales de l'essai mécanique conditionnent l'intensité relative de ces phénomènes homogène et inhomogène. La température constitue un paramètre très important : lorsque  $T$  est inférieure à la température de transition vitreuse  $T_y$ , la déformation est majoritairement hétérogène, alors que pour des températures supérieures, c'est le processus homogène qui prime.

La déformation homogène pure est caractérisée par des modifications réversibles se produisant dans toutes les régions du sphérolite qui évolue vers une forme ellipsoïdale avant d'être totalement détruit lors de la formation de la structure microfibrillaire si la contrainte est assez forte.

Lors d'une déformation inhomogène, les différentes zones sphérolitiques ne sont pas déformées simultanément, les régions perpendiculaires à la direction de traction sont étirées de façon irréversible, alors que les zones situées au sommet du sphérolite sont déformées de manière réversible comme dans le cas d'une déformation homogène. La localisation de la déformation se traduit par des processus de cavitation marqués. De plus à l'intérieur des sphérolites, la déformation des lamelles cristallines dépend de l'orientation des chaînes cristallisées par rapport à l'axe de sollicitation. On peut distinguer trois régions [5] (Figure I-18):

- une région équatoriale (Figure I-18 a) où les rayons du sphérolite et les lamelles cristallines sont quasiment perpendiculaires à la direction de traction. Dans cette région la déformation plastique par glissement intracristallin est très difficile. Le mécanisme le plus actif est la séparation interlamellaire qui peut donner lieu à la formation de microcavités.
- une région diagonale (Figure I-18 b et d) caractérisée par une orientation oblique des lamelles par rapport à la direction de sollicitation. Dans cette zone les lamelles sont à la fois soumises à un glissement interlamellaire et à une séparation interlamellaire pouvant conduire à la fragmentation de celle-ci. Le cisaillement provoque également le glissement dans la direction des chaînes entraînant un changement de leur inclinaison et de leur orientation qui tend à s'établir selon l'axe de traction.
- une région polaire (Figure I-18 c) où les lamelles sont quasiment parallèles à la direction de traction, une sollicitation mécanique extérieure entraîne donc le glissement inter lamellaire. Dans cette zone la compression latérale due au basculement des zones diagonales entraîne une fragmentation précoce des cristaux.

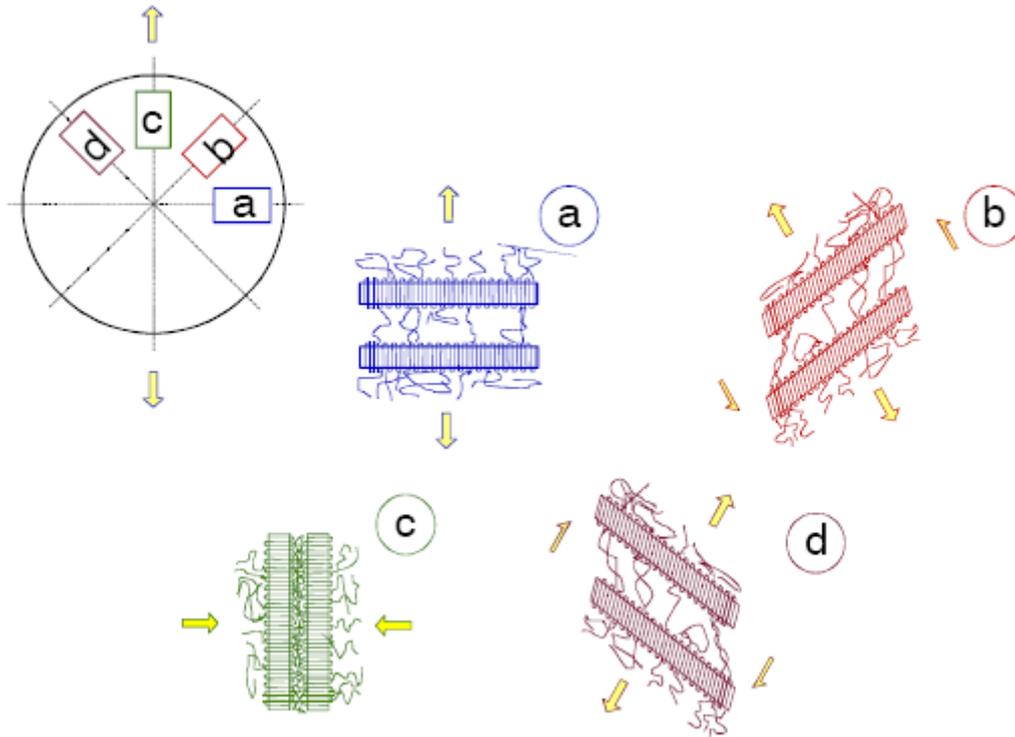


Figure I-18 : Déformation des régions (a) équatoriales, (b) et (d) diagonales et (c) polaires des sphérolites.

### III-1.3. Déformation de la phase cristalline

Un cristal polymère peut comme tout cristal se déformer par des mécanismes cristallographiques tels que le glissement, le maclage ou la transformation martensitique. Cependant la morphologie particulière des cristaux lamellaires à chaînes repliées induit un phénomène original de telle sorte que la destruction de ces cristaux aux fortes déformations conduit à leur transformation en une morphologie microfibrillaire.

Deux types de liaisons constituant les lamelles cristallines limitent les possibilités de glissements :

- les liaisons covalentes le long des chaînes
- les liaisons de Van der Waals entre les chaînes voisines

En effet l'énergie de cohésion des liaisons covalentes est si élevée que la formation de décrochements coopératifs sur les chaînes est impossible sous l'action d'une contrainte. Ainsi dans un cristal polymère, contrairement aux métaux, seuls sont actifs les systèmes de glissements dont le plan contient l'axe des chaînes macromoléculaires. Les scissions critiques résolues des systèmes de glissements dans les cristaux de polymères dépendent des liaisons de Van der Waals entre les chaînes macromoléculaires [2].

Dans les cristaux polymères, les études précédentes ont montré que les directions de glissements ont deux orientations possibles [36] (Figure I-19) :

- parallèlement aux chaînes (chain slip)
- perpendiculairement aux chaînes (transverse slip)

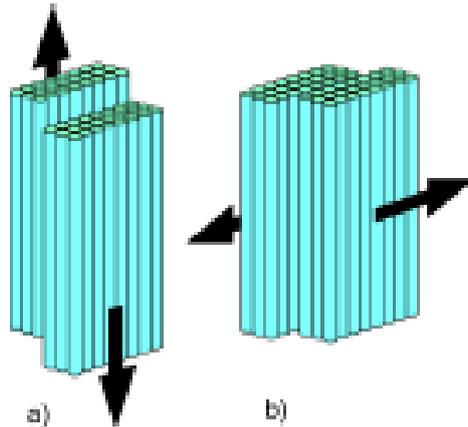


Figure I-19 : Glissement parallèle aux chaînes (a) ou perpendiculaire aux chaînes (b).

#### **Glissement parallèle aux chaînes :**

Le glissement dans la direction des chaînes se produit par translation d'une partie d'un cristal par rapport à l'autre, parallèlement à la direction des chaînes macromoléculaires. Traditionnellement l'axe  $\vec{c}$  de la maille cristalline est pris selon l'axe des chaînes, ce qui implique que les systèmes de glissement sont de type  $\{hk0\}\langle 001\rangle$ .

Dans le polyéthylène qui possède une structure orthorhombique les systèmes de glissement parallèles aux chaînes (chain slip) sont donc :  $(100)[001]$ ,  $(010)[001]$  et  $\{110\}[001]$ .

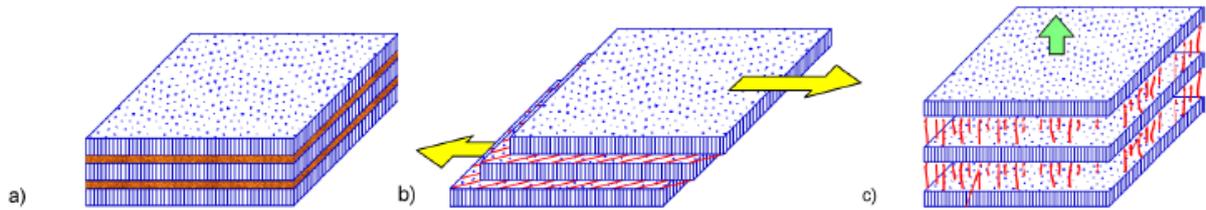
#### **Glissement perpendiculaire aux chaînes :**

Les molécules de polymère peuvent également glisser les unes par rapport aux autres dans une direction perpendiculaire à l'axe des chaînes (transverse slip), les systèmes de glissement sont alors  $(100)[010]$ ,  $(010)[100]$  et  $\{110\}\langle 110\rangle$ .

### **III-1.4. Déformation de la phase amorphe**

La phase amorphe du matériau est caractérisée par une partie libre contenant des enchevêtrements et une partie liée aux lamelles cristallines. Le rôle mécanique de cette phase est la transmission de contrainte d'une cristallite à une autre par l'intermédiaire de molécules de liens. Ces connexions interlamellaires sont des points de réticulation physique qui confèrent à la phase amorphe une certaine résistance mécanique.

Deux mécanismes de déformation de la phase amorphe impliquant les molécules de lien et les empilements de lamelles peuvent être rencontrés : le glissement interlamellaire et la séparation interlamellaire (Figure I-20) [18, 36].



**Figure I-20 : Mécanisme de déformation dans la phase amorphe interlamellaire : (a) état non déformé, (b) glissement interlamellaire et (c) séparation interlamellaire.**

### Le glissement interlamellaire

Le glissement interlamellaire correspond au cisaillement de deux lamelles cristallines parallèlement l'une à l'autre sous l'effet d'une contrainte appliquée (Figure I-20 b). Ce glissement est intégralement accommodé par un cisaillement simple de la phase amorphe intercalée entre les lamelles cristallines. Ce processus est favorisé par une élévation de température conduisant la phase amorphe à l'état caoutchoutique. Dans le cas du polyéthylène, c'est ce phénomène qui contrôle une partie de la déformation élastique.

### La séparation interlamellaire

La séparation interlamellaire se traduit par une variation de la distance entre deux lamelles lorsqu'une contrainte est appliquée perpendiculairement à la surface de ces lamelles. Cependant même lorsque la phase amorphe est à l'état caoutchoutique, ce mode de déformation nécessite des contraintes importantes en raison de la faible épaisseur de la couche amorphe interlamellaire par rapport à l'étendue des lamelles. En traction, ce type de déformation a généralement pour conséquence une diminution de la densité de la phase amorphe et la création de microcavités.

Il est généralement admis que le glissement interlamellaire est le mécanisme prépondérant à faible déformation, alors que la séparation interlamellaire domine dans le cas de déformation plastique, ou à plus grande échelle. On note parallèlement une évolution des sphérolites d'une forme sphérique à une forme ellipsoïdale [45].

## III-2. Théorie de l'activation thermique

En 1936, Eyring décrit l'écoulement des liquides en appliquant sa théorie de l'activation thermique au saut des molécules par-dessus les barrières d'énergie résultant de l'interaction entre celles-ci [46]. Ce concept a largement été étendu à la déformation des matériaux. Le seuil d'écoulement macroscopique est associé à la propagation de défauts de cisaillement sous l'action combinée de la contrainte et des fluctuations thermiques cohérentes, les obstacles locaux au mouvement étant caractérisés par une barrière d'énergie  $\Delta G_0$ . En prenant soin de se trouver dans de bonnes conditions expérimentales et dans un domaine restreint de température et déformation, il est possible d'établir une équation d'état entre trois variables  $(\sigma, \dot{\epsilon}, T)$  sous la forme d'une loi d'Arrhenius [47] :

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0(\sigma, T) \exp\left(\frac{-\Delta G(\sigma, T)}{k_b T}\right) \quad (I.9)$$

où  $\Delta G$  est l'enthalpie libre d'activation nécessaire pour franchir la barrière énergétique,  $\dot{\varepsilon}_0$  est fonction de la contrainte au seuil d'écoulement  $\sigma$  et  $k_b$  la constante de Boltzmann.

Les dérivées partielles à pression et structure constantes de l'énergie libre d'activation  $\Delta G_a$  fournissent des informations importantes sur la réponse non élastique du matériau.

Il est donc possible de définir ainsi le volume d'activation  $V_a$  :

$$V_a = -\left(\frac{\delta \Delta G_a}{\delta \sigma_a}\right)_{P, T, \mu_{structure}} \quad (I.10)$$

L'énergie libre d'activation étant calculée par l'expression suivante :

$$\Delta G_a = \left(\Delta H_{\text{exp}}(T) + x \sigma_a V_{\text{exp}}\right) \times (1-x)^{-1} \quad (I.11)$$

$$\text{Où } x = \frac{T}{\mu} \times \frac{d\mu}{dT} \quad (I.12)$$

Avec  $V_{\text{exp}}$  et  $\Delta H_{\text{exp}}$  représentant respectivement la sensibilité de la vitesse de déformation à la contrainte et à la température, et  $\mu$  représentant la réponse élastique du matériau.

$$\text{On obtient ainsi le volume d'activation } V_{\text{exp}} = kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}_p}{\partial \sigma_a}\right)_{T, \mu_{structure}} \quad (I.13)$$

A partir de la concordance des résultats des calculs de l'énergie libre d'activation selon l'expression (I.11) d'une part, et suivant une méthode d'intégration directe du volume opérationnel d'autre part, il est possible de déduire le domaine expérimental de températures où l'analyse thermodynamique est valide. Ce même domaine permet à  $V_{\text{exp}}$  de représenter physiquement un volume d'activation  $V_a$ . [48].

D'un point de vue cinétique, cette loi de comportement peut être réécrite :

$$\dot{\varepsilon}_p = N \varepsilon_0 \nu_{\text{def}} \quad (I.14)$$

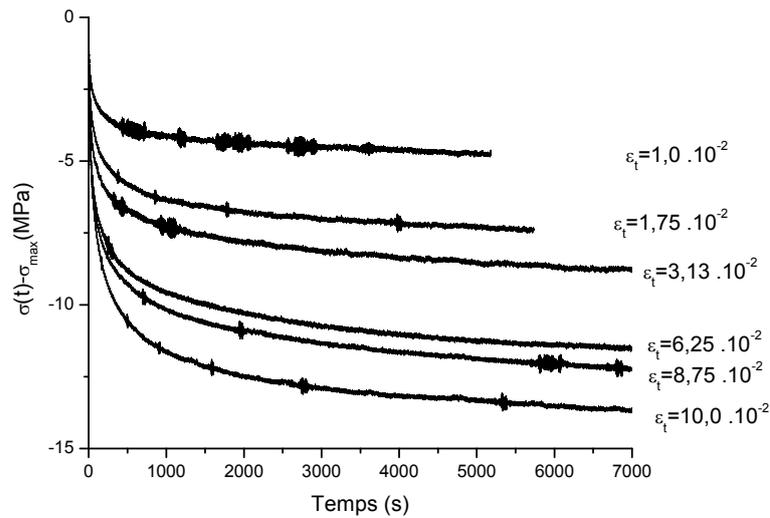
$N$  étant le nombre de défauts actifs,  $\varepsilon_0$  la déformation moyenne par événements élémentaires et  $\nu_{\text{def}}$  le taux d'activation, c'est-à-dire le nombre d'événements réussis par unité de temps. Ce dernier

$$\text{s'exprime comme : } \nu_{\text{def}} = \exp\left(\frac{-\Delta G}{k_b T}\right) \quad (I.15)$$

C'est-à-dire, une probabilité ou une fréquence d'événement.

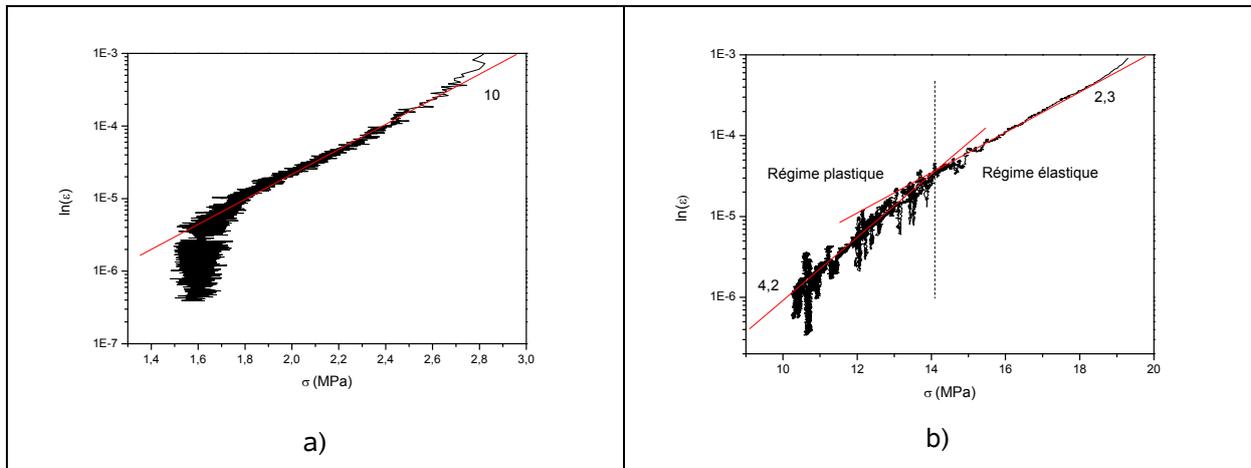
### **Méthode de détermination du volume d'activation :**

La théorie du volume d'activation est applicable dans le cas des polymères en considérant qu'il s'agit du volume balayé par un segment de chaîne pris entre deux points d'ancrages. Il peut aisément être obtenu à partir d'essais de relaxation. La méthode consiste au cours d'un essai de déformation à vitesse constante à stopper brusquement la déformation totale. La longueur totale de l'échantillon étant maintenue constante, ceci entraîne une relaxation, ainsi la contrainte diminue (Figure I-21).



**Figure I-21 : Superposition d'essais de relaxation réalisés pour notre étude sur des échantillons de PEHD. Vitesse de chargement  $v=1\text{mm/min}$ .**

On pourra donc obtenir le volume d'activation en traçant le graphique :  $\ln(\dot{\epsilon}_p) = f(\sigma)$ , et en calculant la pente de la droite.



**Figure I-22 : Graphique  $\ln(\dot{\epsilon}_p) = f(\sigma)$  pour deux déformations : a)  $\epsilon_t = 0,4 \cdot 10^{-2}$  et b)  $\epsilon_t = 7,6 \cdot 10^{-2}$  pour un échantillon de PEHD pur non irradié. Les pentes des courbes sont représentées par les droites en rouges.**

Notons, que dans le cas du PEHD, pour de faibles déformations, une seule pente peut être mesurée (Figure I-22 - a), celle-ci correspondant au volume d'activation affecté à la partie visco-élastique du matériau. Dans le cas d'une déformation plus importante (Figure I-22 - b), le graphique permet la mesure de deux pentes distinctes, correspondant aux parties visco-élastique et visco-plastique du matériau.

Ce type d'essai nous offre donc un moyen d'analyser les conséquences d'une dégradation physico-chimique (vieillissement UV ou mécanique) sur le degré de mobilité des chaînes macromoléculaires.

**Synthèse :**

Après avoir rappelé la complexité structurale des polymères semi cristallins, et en particulier celle du polyéthylène, nous avons fait un état de l'art des connaissances sur deux modes de dégradation : le vieillissement UV et l'endommagement mécanique. Il apparaît une méconnaissance des conséquences de ces modes de dégradations sur le volume libre et la mobilité des chaînes macromoléculaires.

## Références bibliographiques

- [1] Etienne, S. et L. David, *Introcudtion à la physique des polymères*. 2002: Dunod.
- [2] Addiego, F., *Caracterisation de la variation volumique du polyéthylène au cours de la déformation plastique en traction et en fluage*. 2006.
- [3] Rault, J., *Les polymères solides*. 2002: CEPADUES.
- [4] Bunn, C.W., *The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. The "shape" of the CH<sub>2</sub> group*. Transactions of the Faraday Society, 1939. **35**: p. 482-491.
- [5] Ehrenstein, G.W. et F. Montagne, *Matériaux polymères*. 2000, Paris: Hermes science.
- [6] Barron, D. et C. Birkinshaw, *Ultra-high molecular weight polyethylene - Evidence for a three-phase morphology*. Polymer, 2008. **49**(13-14): p. 3111-3115.
- [7] Lin, W., et al., *The application of Raman spectroscopy to three-phase characterization of polyethylene crystallinity*. Polymer Testing, 2007. **26**(6): p. 814-821.
- [8] Janimak, J.J., et al., *Spherulitic banding in metallocene catalysed polyethylene spherulites*. Polymer, 2001. **42**(10): p. 4675-4685.
- [9] Lahrouni, A. et J. Arman, *Etude de melanges de polyethylene et de polystyrene par diffraction de rayons X et par densimetrie*. European Polymer Journal, 1995. **31**(4): p. 347-352.
- [10] Wu, S., et al., *A study on ultraviolet irradiation modification of high-density polyethylene and its effect in the compatibility of HDPE/PVA fibre composites*. Materials Letters, 2003. **57**(18): p. 2647-2650.
- [11] Valadez-Gonzalez, A., et al., *Mineral filler influence on the photo-oxidation of high density polyethylene: I. Accelerated UV chamber exposure test*. Polymer Degradation and Stability, 1999. **63**(2): p. 253-260.
- [12] Mendes, L.C., et al., *Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City*. Polymer Degradation and Stability, 2003. **79**(3): p. 371-383.
- [13] Corrales, T., et al., *Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: Interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002. **147**(3): p. 213-224.
- [14] Pegoretti, A., et al., *Relaxation processes in polyethylene fibre-reinforced polyethylene composites*. Composites Science and Technology, 2000. **60**(8): p. 1181-1189.
- [15] Sirotkin, R.O. et N.W. Brooks, *The dynamic mechanical relaxation behaviour of polyethylene copolymers cast from solution*. Polymer, 2001. **42**(24): p. 9801-9808.
- [16] Fu, Q., et al., *Understanding of the tensile deformation in HDPE/LDPE blends based on their crystal structure and phase morphology*. Polymer, 2003. **44**(6): p. 1927-1933.
- [17] Tidjani, A. et R. Aranud, *Formation of treeing figures during the photooxidation of polyolefins*. Polymer, 1995. **36**(14): p. 2841-2844.
- [18] Yakimets-Pilot, I., *Elaboration d'un modèle viscoélastique et son application au comportement d'un polypropylène sous sollicitations mécaniques complexes et physico-chimiques*, 2004.

- [19] Shyichuk, A.V., et al., *Comparison of UV-degradation depth-profiles in polyethylene, polypropylene and an ethylene-propylene copolymer*. Polymer Degradation and Stability, 2005. **88**(3): p. 415-419.
- [20] White, J.R. et A.V. Shyichuk, *Effect of stabilizer on scission and crosslinking rate changes during photo-oxidation of polypropylene*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(11): p. 2095-2101.
- [21] Rivaton, A., et al., *Investigation of the photophysical processes and photochemical reactions involved in PVK films irradiated at  $\lambda > 300$  nm*. Macromolecules, 2003. **36**(15): p. 5815-5824.
- [22] Gulmine, J.V. et L. Akcelrud, *Correlations between structure and accelerated artificial ageing of XLPE*. European Polymer Journal, 2006. **42**(3): p. 553-562.
- [23] Gijsman, P. et A. Dozeman, *Comparison of the UV-degradation chemistry of unstabilized and HALS-stabilized polyethylene and polypropylene*. Polymer Degradation and Stability, 1996. **53**(1): p. 45-50.
- [24] Guadagno, L., et al., *Chemical and morphological modifications of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE)*. Polymer Degradation and Stability, 2001. **72**(1): p. 175-186.
- [25] Tidjani, A., *Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions*. Polymer Degradation and Stability, 2000. **68**(3): p. 465-469.
- [26] Gijsman, P. et J. Sampers, *The influence of oxygen pressure and temperature on the UV-degradation chemistry of polyethylene*. Polymer Degradation and Stability, 1997. **58**(1-2): p. 55-59.
- [27] Craig, I.H., et al., *Photo-induced scission and crosslinking in LDPE, LLDPE, and HDPE*. Polymer Engineering and Science, 2005. **45**(4): p. 579-587.
- [28] White, J.R. et A.V. Shyichuk, *Macromolecular scission and crosslinking rate changes during polyolefin photo-oxidation*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(7): p. 1161-1168.
- [29] Stark, N.M. et L.M. Matuana, *Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy*. Polymer Degradation and Stability, 2004. **86**(1): p. 1-9.
- [30] Roy, P.K., et al., *Studies on the photo-oxidative degradation of LDPE films in the presence of oxidised polyethylene*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(6): p. 1151-1160.
- [31] Sánchez-Solís, A. et M.R. Estrada, *On the influence of sands on low density polyethylene photodegradation*. Polymer Degradation and Stability, 1996. **52**(3): p. 305-309.
- [32] Carrasco, F., et al., *Artificial aging of high-density polyethylene by ultraviolet irradiation*. European Polymer Journal, 2001. **37**(7): p. 1457-1464.
- [33] Costa, L., et al., *Ultra high molecular weight polyethylene--II. Thermal- and photo-oxidation*. Polymer Degradation and Stability, 1997. **58**(1-2): p. 41-54.
- [34] Xingzhou, H., *Wavelength sensitivity of photo-oxidation of polyethylene*. Polymer Degradation and Stability, 1997. **55**(2): p. 131-134.
- [35] G'Sell, C.H., J.M., *Introduction à la mécanique des polymères*. 1994.

- 
- [36] Dupend-Brusselle, N., *Comportement viscoélastoplastique d'un polymère semi-cristalin, le polypropylène, avant la striction*, 2000.
- [37] Dusunceli, N. et O.U. Colak, *The effects of manufacturing techniques on viscoelastic and viscoplastic behavior of high density polyethylene (HDPE)*. *Materials & Design*, 2007. **29**(6): p. 1117-1124.
- [38] Dusunceli, N. et O.U. Colak, *High density polyethylene (HDPE): Experiments and modeling*. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 2006. **10**(4): p. 331-345.
- [39] Zhang, C. et I.D. Moore, *Nonlinear mechanical response of high density polyethylene. Part I: Experimental investigation and model evaluation*. *Polymer Engineering and Science*, 1997. **37**(2): p. 404-413.
- [40] Drozdov, A.D. et J.d. Christiansen, *Modelling the viscoplastic response of polyethylene in uniaxial loading-unloading tests*. *Mechanics Research Communications*, 2003. **30**(5): p. 431-442.
- [41] Beijer, J.G.J. et J.L. Spoormaker, *Modelling of creep behaviour in injection-moulded HDPE*. *Polymer*, 2000. **41**(14): p. 5443-5449.
- [42] Bonner, M., et al., *Creep behaviour of isotropic polyethylene*. *Journal of Materials Science*, 1999. **34**(8): p. 1885-1897.
- [43] Krzyrow, D.J. et C.M. Rimnac, *Cyclic steady state stress-strain behavior of UHMW polyethylene*. *Biomaterials*, 2000. **21**(20): p. 2081-2087.
- [44] Meyer, R.W. et L.A. Pruitt, *The effect of cyclic true strain on the morphology, structure, and relaxation behavior of ultra high molecular weight polyethylene*. *Polymer*, 2001. **42**(12): p. 5293-5306.
- [45] Halary, J.L., et al., *Mécanique des matériaux polymères*. Echelles ed. 2008: Belin.
- [46] Eyring, H., *Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates*. *Journal of Chemical Physics*, 1936. **4**: p. 283-291.
- [47] Cagnon, M., *Theorie de l'activation thermique*, in *Dislocation et déformation plastique*. 1979.
- [48] Escaig, B., *Thermodynamics of plastic flow*, in *Plastic Deformation of Amorphous and Semi-crystalline Materials*, B. Escaig et C. G'Sell, Editors. 1982, Les Editions de physique.



## **Chapitre II :**

### ***La spectroscopie de fluorescence : principe et technique***

L'objectif de nos travaux est principalement tourné vers le développement de la technique de spectroscopie de fluorescence afin d'étudier la dégradation du polyéthylène (tant photochimique que mécanique). Il est donc fondamental de faire un bilan sur la théorie de la fluorescence dans un premier temps et plus particulièrement la fluorescence de molécules incorporées dans des matrices polymériques.

<b>I. THEORIE DE LA FLUORESCENCE</b>	<b>37</b>
<b>I-1. PRINCIPE DE LA FLUORESCENCE</b>	<b>37</b>
<b>I-2. DUREE DE VIE ET RENDEMENT QUANTIQUE DE LA FLUORESCENCE</b>	<b>39</b>
<b>I-3. INTERETS DE LA SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE DANS L'ETUDE DES POLYMERES</b>	<b>41</b>
I-3.1. PRINCIPES DE BASE	41
I-3.2. SENSIBILITE DES MOLECULES DE COLORANTS	42
<b>II. MONTAGE EXPERIMENTAL</b>	<b>43</b>
<b>II-1. LES DIFFERENTS MODULES</b>	<b>43</b>
II-1.1. SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE STATIQUE	44
II-1.2. ACCESSOIRE DE MICRO-TRACTION	45
<b>II-2. LES LIMITATIONS</b>	<b>46</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>48</b>

## I. Théorie de la fluorescence

Les phénomènes de luminescence doivent être classés en fonction du mode d'excitation. En particulier, la fluorescence et la phosphorescence résultent d'une absorption de photons. On parle de façon générale de photoluminescence. L'absorption de photons qui conduit les espèces absorbantes dans un état excité, est l'un des phénomènes résultant d'une interaction de la matière avec la lumière. Par le passé, la fluorescence et la phosphorescence étaient distinguées uniquement sur une base expérimentale : la fluorescence était définie comme une émission de lumière qui disparaît lorsque cesse l'excitation, alors que la phosphorescence persiste un certain temps après l'excitation. De nos jours, cette distinction n'a plus de réalité physique car dans les deux cas l'émission dure plus longtemps que l'excitation [1].

En revanche, la première distinction théorique entre ces modes de photoluminescence sera faite par Francis Perrin : dans le cas de la phosphorescence, les molécules excitées passent par un état intermédiaire (état triplet) avant d'émettre un photon, contrairement à ce qui se produit lors d'une émission de fluorescence. Dans le cadre de cette thèse nous allons plus particulièrement nous intéresser à la fluorescence et à son application pour l'étude de la dégradation des polymères.

### I-1. Principe de la fluorescence

Lorsqu'une molécule est portée dans un état excité par absorption d'un photon, elle revient spontanément à l'état fondamental selon diverses voies, conduisant dans certains cas à une émission de fluorescence. Certaines molécules organiques possédant des cycles aromatiques ou plus généralement des systèmes  $\pi$  plus ou moins délocalisés ont cette propriété d'absorber une partie du spectre visible puis de retourner à l'état fondamental par émission d'un rayonnement fluorescent (Figure II-1).

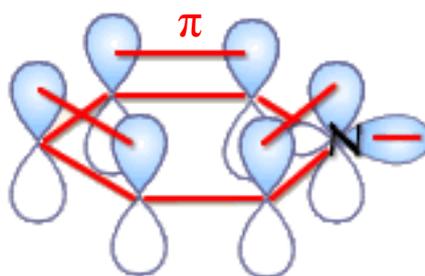


Figure II-1 : Schéma de la molécule de pyridine possédant un cycle aromatique et des liaisons  $\pi$ .

Le diagramme de Jablonski (Figure II-2) offre une vue d'ensemble des différents processus mis en jeu lors de l'absorption d'un photon. L'état fondamental, le premier et le deuxième état excité sont notés respectivement  $S_0$ ,  $S_1$  et  $S_2$ . L'émission de fluorescence est provoquée par la relaxation des molécules excitées de l'état  $S_1$  vers l'état  $S_0$  [2].

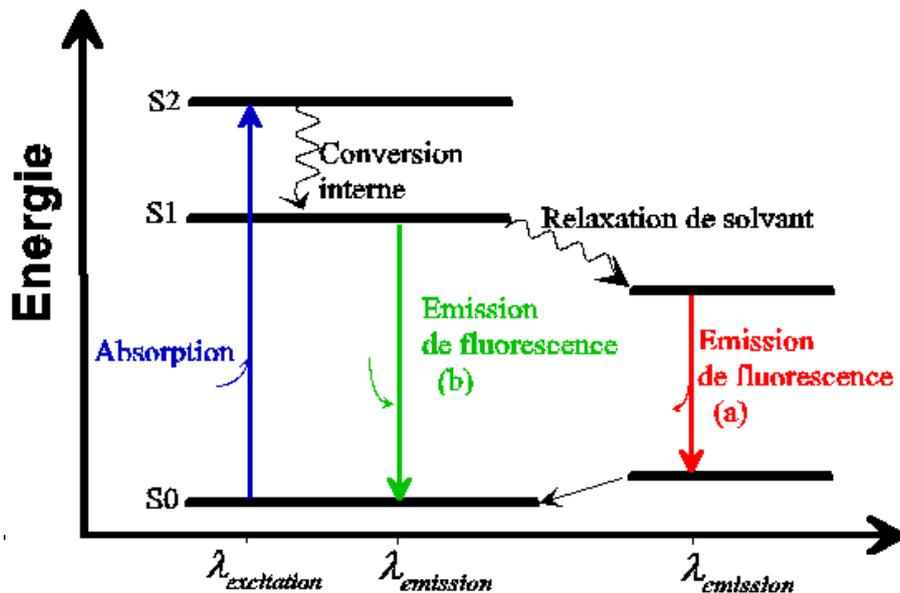


Figure II-2 : Diagramme de Jablonski [2].

Comparée au rayon d'excitation, le photon de fluorescence présente dans la majorité des cas un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. Ce phénomène, correspondant à une perte d'énergie, fut observé la première fois en 1852 par Stokes [3] (Figure II-3), et constitue une règle générale de l'émission de fluorescence pour toutes les molécules fluorescentes.

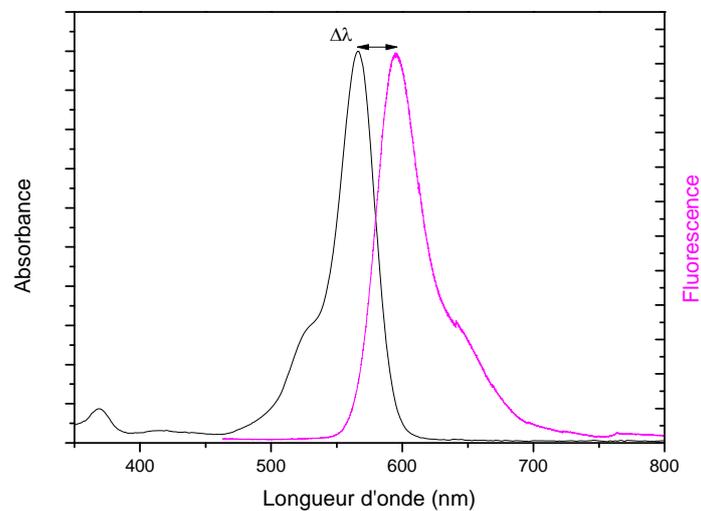


Figure II-3 : Spectre d'absorption et de fluorescence d'une molécule de rhodamine 101 dans l'éthanol à 25°C.  $\Delta\lambda$  représente le déplacement de Stokes.

Outre cet effet, dans certains cas utilisant une molécule fluorescente diluée dans un solvant, il est également possible d'observer un déplacement de Stokes associé à la relaxation du solvant [1]. L'absorption d'un photon par le fluorochrome conduit instantanément à la création d'un dipôle qui perturbe le proche environnement de la molécule fluorescente. En réponse, le solvant se réorganise

au voisinage du fluorophore, c'est l'effet de la relaxation du solvant. C'est plus particulièrement cette propriété qui confère à la spectroscopie de fluorescence son très grand nombre d'applications dans divers domaines tels que la physique, la chimie, la biologie, la médecine, etc.

## I-2. Durée de vie et rendement quantique de la fluorescence

La fluorescence peut être décrite par deux principales caractéristiques qui sont sa durée de vie et son rendement quantique. Afin de décrire ces deux grandeurs nous allons nous appuyer sur un diagramme de Jablonski modifié (Figure II-4)

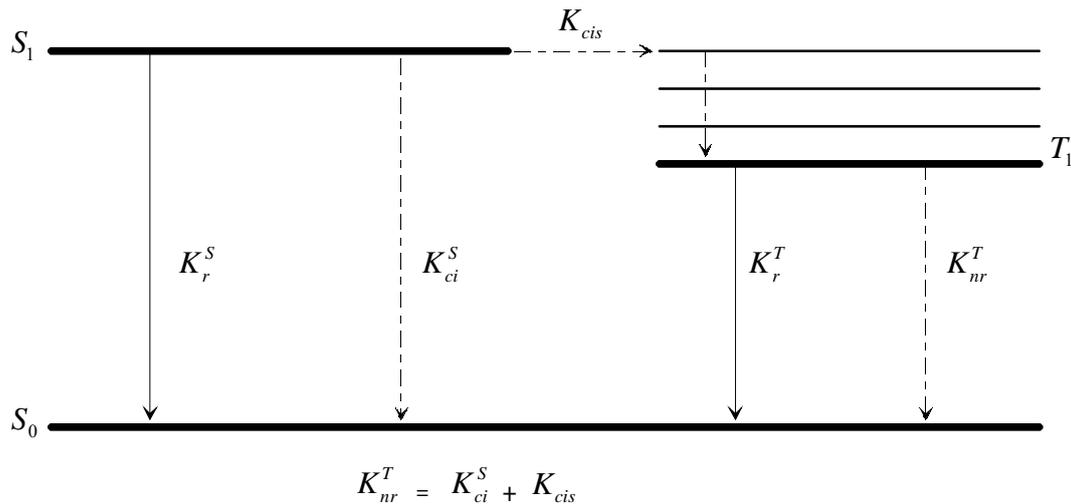


Figure II-4 : Schéma de Jablonski modifié.

Sur ce schéma on retrouve les différentes constantes :

$K_r^S$  : constante de vitesse pour la désexcitation radiative  $S_1 \rightarrow S_0$  avec émission de fluorescence.

$K_{ci}^S$  : constante de vitesse pour la conversion interne  $S_1 \rightarrow S_0$ .

$K_{cis}$  : constante de vitesse pour le passage inter système.

Pour les deux derniers processus non radiatifs, il est commode d'introduire une constante de vitesse globale de désexcitation non radiative telle que :  $K_{nr}^S = K_{ci}^S + K_{cis}$

Pour la désexcitation à partir du niveau  $T_1$  on trouve les constantes :

$K_r^T$  : constante de vitesse de désexcitation radiative  $T_1 \rightarrow S_0$ , avec émission de phosphorescence.

$K_m^T$  : constante de vitesse de désexcitation non radiative  $T_1 \rightarrow S_0$ .

Considérons une solution diluée de molécules de fluorescence M dont la concentration est [M]. Une impulsion lumineuse très brève fait passer à l'instant 0 un certain nombre de molécules M dans l'état excité  $S_1$  par absorption de photons. A partir de ce niveau, les molécules vont chercher à revenir à l'état fondamental  $S_0$  par des transitions radiatives ou non radiatives ou passer à l'état triplet T.

La vitesse de disparition des molécules excitées peut s'exprimer par l'équation différentielle suivante :

$$-\frac{d[M^*]}{dt} = (K_r^S + K_{nr}^S)[M^*] \quad (II.1)$$

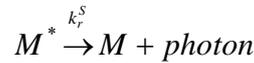
En intégrant cette équation, on obtient l'évolution temporelle de la concentration de molécules excitées  $[M^*]$ . En considérant  $[M^*]_0$  la concentration en molécules excitées à l'instant 0 résultant de l'impulsion lumineuse, on obtient :

$$[M^*] = [M^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_S}\right) \quad (II.2)$$

Où  $\tau_S$  représente la durée de vie de l'état excité  $S_1$  exprimée par :

$$\tau_S = \frac{1}{K_r^S + K_{nr}^S} \quad (II.3)$$

L'intensité de fluorescence est définie comme étant la quantité de photons émis par unité de temps et par unité de volume de solution selon le schéma suivant :



A l'instant  $t$  suivant une impulsion lumineuse, l'intensité de la fluorescence  $i_F$  est proportionnelle à la concentration instantanée de molécules encore excitées  $[M^*]$ . Le facteur de proportionnalité est exprimé par la constante de vitesse de désexcitation radiative  $K_r^S$ . On peut donc calculer l'intensité de la fluorescence ainsi :

$$i_F(t) = K_r^S [M^*] = K_r^S [M^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_S}\right) \quad (II.4)$$

On constate que cette intensité décroît de façon exponentielle. Si on fait la supposition que la seule voie de désexcitation à partir du niveau  $S_1$  est l'émission de fluorescence, la durée de vie est  $1/K_r^S$ , celle-ci est appelée durée de vie radiative et se note  $\tau_r$ .

Le rendement quantique est la deuxième grandeur permettant de décrire la fluorescence. Il se note  $\Phi_F$  et représente la fraction de molécules excitées qui retourne à l'état fondamental  $S_0$  avec émission de photon de fluorescence. Il est possible de l'exprimer à l'aide des constantes de vitesse par l'équation suivante :

$$\Phi_F = \frac{K_r^S}{K_r^S + K_{nr}^S} = K_r^S \tau_S \quad (II.5)$$

En d'autres termes, le rendement quantique de fluorescence est le rapport du nombre de photons émis et du nombre de photons absorbés. D'après l'équation (II.4), le rapport de la réponse impulsionnelle  $i_F(t)$  au nombre de photons absorbés est donné par :

$$\frac{i_F(t)}{[M^*]_0} = K_r^S \exp\left(-\frac{t}{\tau_S}\right) \quad (II.6)$$

L'intégration de cette relation sur toute la durée du déclin d'intensité nous donne le rendement quantique de fluorescence  $\Phi_F$  :

$$\frac{1}{[M^*]_0} \int_0^{\infty} i_F(t) dt = K_r^S \tau_S = \Phi_F \quad (II.7)$$

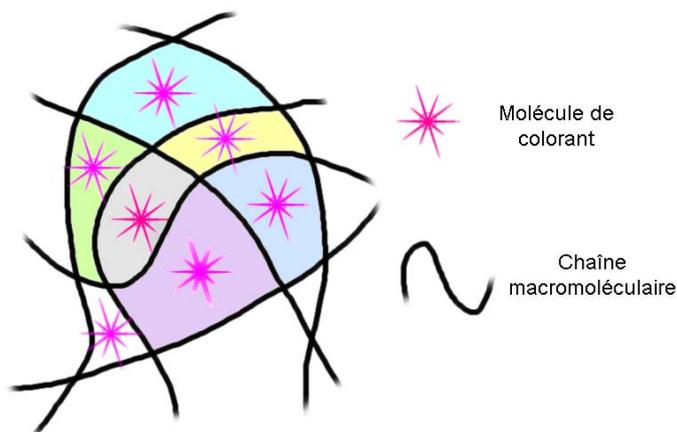
En utilisant la durée de vie radiative définie précédemment, le rendement quantique de fluorescence peut également s'écrire sous la forme :

$$\Phi_F = \frac{\tau_S}{\tau_r} \quad (II.8)$$

### I-3. Intérêts de la spectroscopie de fluorescence dans l'étude des polymères

#### I-3.1. Principes de base

Le succès considérable de la fluorescence moléculaire comme outil d'étude de systèmes vient de la haute sensibilité des techniques fluorimétriques, de la spécificité des modifications de caractéristiques de la fluorescence associée à l'environnement immédiat de la molécule émissive [4-6], et de la possibilité de fournir des informations spatiales et temporelles sur divers systèmes [7]. En comparaison avec d'autres techniques d'analyses telles que l'IRTF ou la DSC, la spectroscopie de fluorescence est beaucoup plus sensible et sélective, et présente également l'avantage d'être non destructive [8]. Dans certains cas particuliers, les polymères peuvent présenter une fluorescence intrinsèque [9], cependant celle-ci n'est pas la plus appropriée pour l'analyse de leurs propriétés et de leur évolution. L'incorporation de sondes fluorescentes est donc dans la plupart des cas nécessaire [6]. Ces molécules de colorant sont insérées entre les chaînes macromoléculaires (Figure II-5) et sont liées principalement par des liaisons de faible énergie de type Van der Waals. Quelles que soient les modifications externes apportées au matériau (vieillesse photochimique ou contrainte mécanique), les chaînes subissent des réorganisations qui font évoluer le microenvironnement autour des molécules de colorant. Ces changements locaux entraînent des modifications au niveau de l'émission de fluorescence. La longueur d'onde ainsi que l'intensité du pic et la durée de vie  $\tau_r$  sont les paramètres les plus couramment utilisés. Dans le cadre de cette étude nous allons nous restreindre à un seul de ces paramètres, la longueur d'onde d'émission. En suivant ses variations au cours de différents tests, il est possible de suivre les évolutions structurales qui interviennent [10]. Un des phénomènes les plus étudiés avec cette technique est la réaction de polymérisation [6, 8, 11, 12].



**Figure II-5 : Schéma d'insertion des molécules fluorescentes entre les chaînes macromoléculaires. Chaque molécule de colorant émet un rayonnement fluorescent fonction de son microenvironnement.**

### I-3.2. Sensibilité des molécules de colorants

La spectroscopie de fluorescence extrinsèque constitue une technique d'analyse performante pour l'étude des comportements physiques ou chimiques des polymères. En effet, l'émission fluorescente du colorant inséré dans les chaînes macromoléculaires est très dépendante de son microenvironnement. Celle-ci permet d'obtenir des informations sur les évolutions structurales du polymère, sur la cristallinité, la rigidité, etc. [10, 13]. L'apparition de nouvelles espèces durant la photo-oxydation entraîne également des modifications de fluorescence [14]. Le choix de la sonde fluorescence permet d'avoir accès à différents types d'informations en fonction de leur architecture. Il est possible de les classer en deux catégories : les molécules à transfert de charge (TC) et les molécules à résonance de charge (RC). Les molécules TC possèdent des systèmes D- $\pi$ -A ou D- $\sigma$ -A, alors que les molécules RC sont des sels organiques possédant des systèmes D- $\pi$ -A<sup>+</sup>X<sup>-</sup> [15]. Ces deux classes de colorant sont couramment utilisées pour suivre le processus de polymérisation ou caractériser les polymères. Cependant, Van Den Berg et al [16] ont réussi à établir une corrélation entre le vieillissement physique de polymères (PC et PMMA) et une modification de la couleur d'émission en utilisant une sonde fluorescente de 7-(diméthylamino)-1-méthylquino-linium tétrafluoroborate. Cette sonde présente l'avantage d'être très sensible aux changements de volume spécifique, et d'être stable photochimiquement et en température. Le vieillissement physique de la matrice polymère s'accompagne d'une diminution de la mobilité des groupes polaires qui entraîne un déplacement vers le bleu de l'émission de fluorescence, permettant ainsi son étude. La cristallisation des polymères peut également être observée par spectroscopie de fluorescence en réalisant un balayage en température. La sonde ayant une insertion préférentielle dans la phase amorphe, au passage de la température de cristallisation, le colorant se concentre donc dans cette phase [13, 17, 18]. Cet effet a pour conséquence une modification de la longueur d'onde d'émission. La spectroscopie de fluorescence extrinsèque constitue donc une technique d'analyse très sensible aux modifications de la matrice polymère et peut donc être un atout majeur pour l'étude des premiers stades de dégradation des polymères [10]

## **II. Montage expérimental**

Le montage expérimental développé dans ce travail est composé de différents modules, provenant tous de la société Jobin Yvon Horiba. L'intérêt d'un tel montage composé de différents modules individuels les uns des autres est la liberté de réglage. En particulier en ce qui concerne la sélection de la longueur d'onde d'excitation et son intensité. Dans un premier temps, nous décrivons ceux-ci, puis les éléments associés à la résolution de l'appareillage seront discutés.

### **II-1. Les différents modules**

La Figure II-6 présente une vue d'ensemble du montage expérimental composé de ses différents modules. La source lumineuse utilisée est une lampe à xénon haute pression offrant l'avantage d'un spectre continu de 250 nm environ jusqu'à l'infrarouge. Le premier monochromateur est utilisé pour régler le faisceau d'excitation. Il est équipé d'un réseau 1800 traits par millimètre permettant la sélection de la longueur d'onde et de deux fentes réglables pour modifier la puissance. Cette configuration permet d'obtenir une résolution de 0,3 nm sur la longueur d'onde d'excitation. Ce faisceau d'excitation est ensuite focalisé sur l'échantillon à analyser par un couple de lentilles convergentes. La fluorescence émise par l'échantillon est collectée par une fibre optique positionnée au plus près de la tranche de l'échantillon de façon à éviter au maximum de collecter le faisceau incident. Le faisceau de fluorescence est conduit par la fibre optique jusqu'à un monochromateur d'analyse en passant par un jeu de filtres passe haut permettant de limiter les parasites. Le monochromateur d'analyse est équipé d'une fente d'entrée réglable et d'un réseau 1200 traits par millimètre blazé à 700 nm. Un capteur CCD prend en charge l'acquisition du spectre de fluorescence. L'ensemble est piloté par un ordinateur par le biais du logiciel SynerJB de Jobin Yvon Horiba.

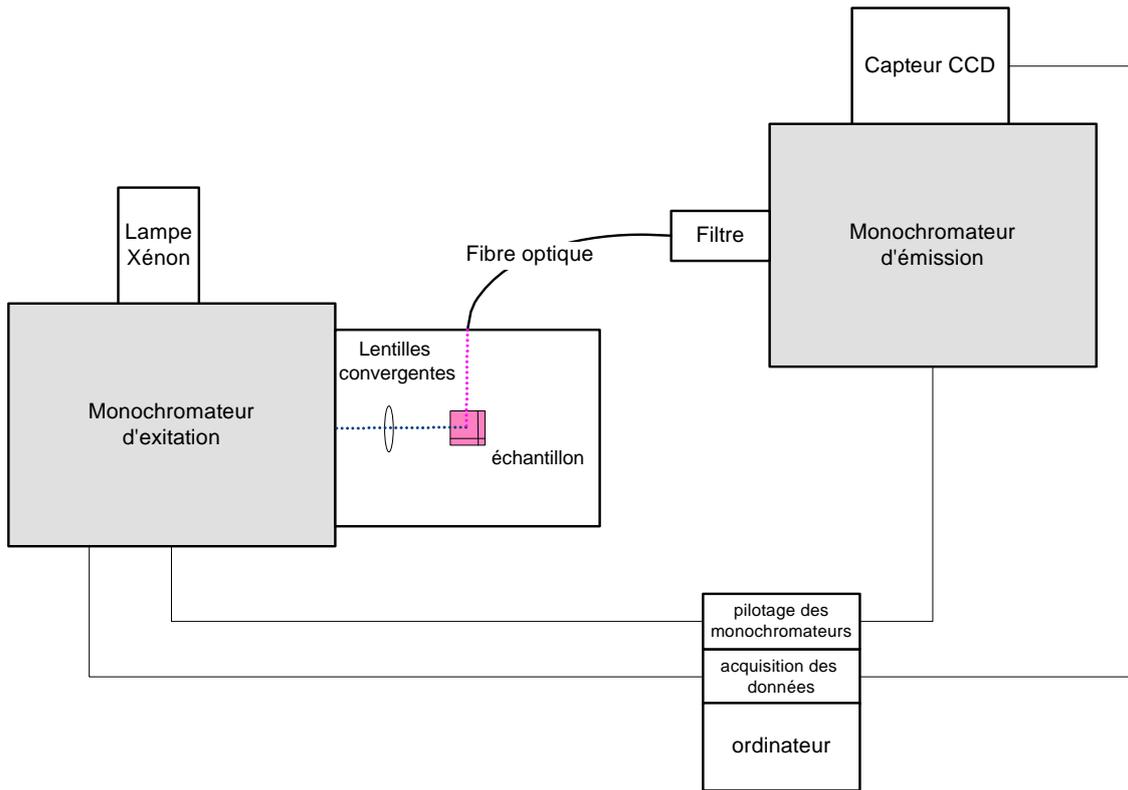


Figure II-6 : Schéma du montage expérimental.

### II-1.1. Spectroscopie de fluorescence statique

L'échantillon à analyser est fixé dans une enceinte porte échantillons étanche à tous rayonnements extérieurs (Figure II-7). Le faisceau d'excitation est focalisé sur l'échantillon par un système composé de deux lentilles convergentes et le signal de fluorescence est collecté par une fibre optique sur le côté de l'échantillon.

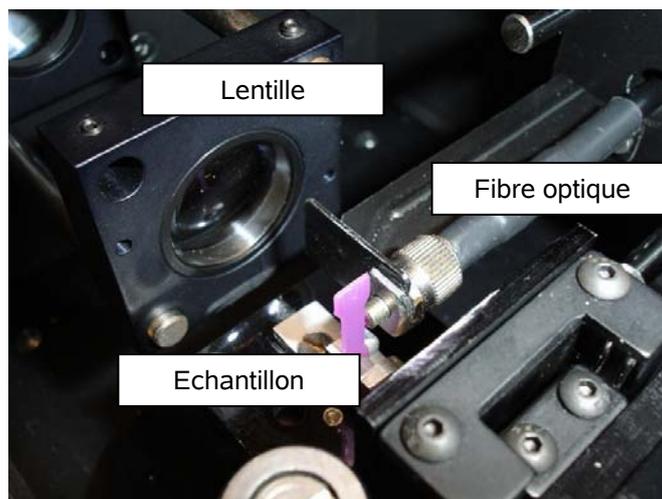


Figure II-7 : Photo du positionnement de l'échantillon dans la cellule d'analyse, ici une éprouvette de traction.

Ce montage permet l'acquisition de spectres de fluorescence sur des échantillons de polymères dopés en colorant fluorescent. Nous l'utiliserons pour étudier le vieillissement photochimique de nos éprouvettes. Le réglage de la position du réseau et des ouvertures de fentes du monochromateur d'émission permet de sélectionner la longueur d'onde d'excitation et sa puissance. Dans la plupart des analyses (sauf contre indication) nous travaillerons avec les réglages suivants (Tableau II-1):

Longueur d'onde d'excitation	filtre	Illuminateur		Détecteur	Bornes d'analyse		Temps d'acquisition
		Entrée	Sortie	Entrée	400 nm	750 nm	
350 nm	385 nm	1 mm	0,1 mm	0,5 mm	400 nm	750 nm	1 s

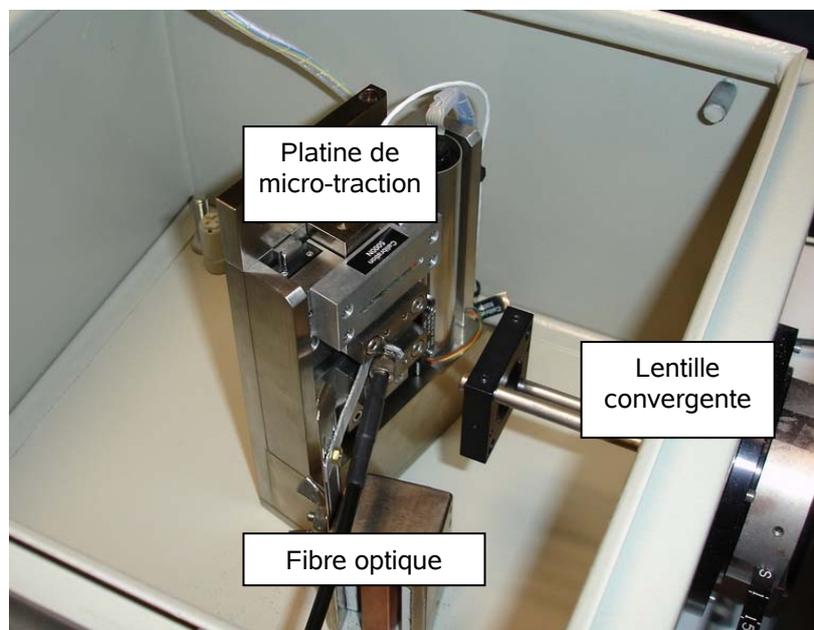
**Tableau II-1: Récapitulatif des paramètres d'acquisition des spectres de fluorescence.**

Ces réglages permettent de faire les analyses avec une taille de sonde de l'ordre du  $\text{mm}^2$ .

### II-1.2. Accessoire de micro-traction

Dans le but de suivre l'évolution de la fluorescence sur des échantillons sous contraintes, une deuxième enceinte d'analyses permet de positionner une platine de micro-traction (Figure II-8). Celle-ci offre la possibilité de faire différents tests mécaniques :

- déformation à vitesse constante
- relaxation de contrainte
- cycles de charge-décharge

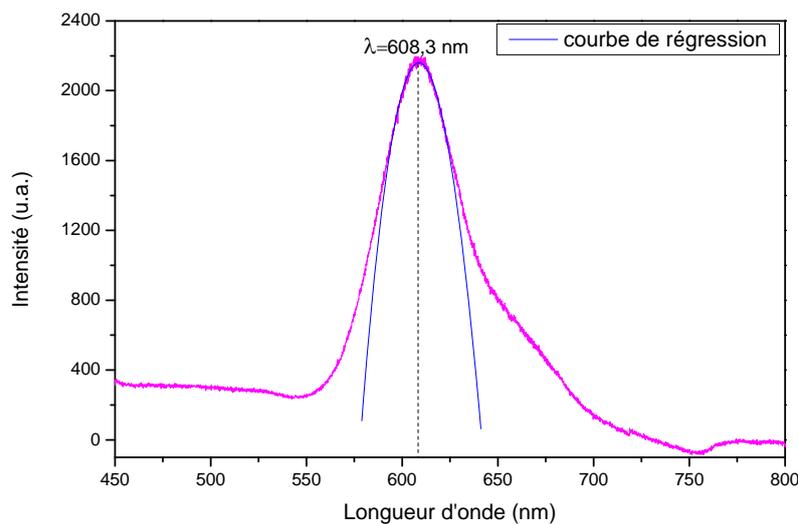


**Figure II-8 : Photo du positionnement de la platine de traction dans l'enceinte d'analyse de fluorescence.**

La machine de traction est une platine Microtest 5000 de la société Gatan, équipée d'un capteur de force de 5 KN et d'un extensomètre de résolution 3  $\mu\text{m}$ . Ses faibles dimensions nous permettent de la positionner de façon à focaliser le faisceau d'émission au centre des éprouvettes haltères. Le pilotage de la platine de traction est réalisé à partir d'un ordinateur portable avec le logiciel Deben Microtest. Notons que cette même platine de traction nous servira aussi à faire des essais mécaniques dits classiques sans mesure de fluorescence, notamment pour mesurer le module d'Young et les volumes d'activation à partir d'essais de relaxation.

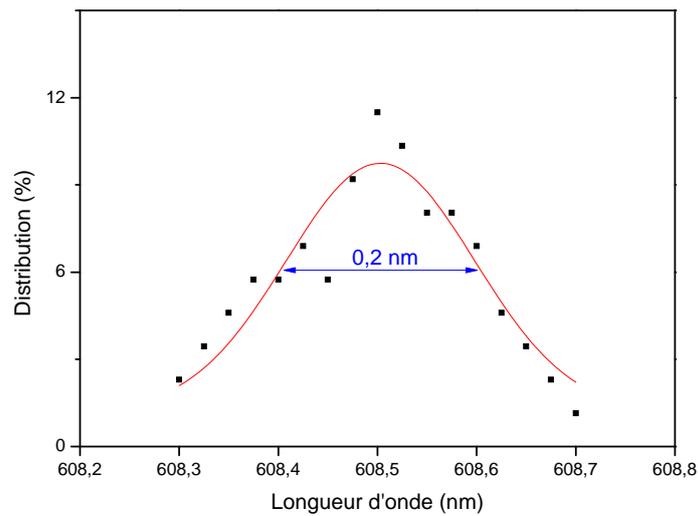
## II-2. Les limitations

La principale limitation de notre montage expérimental vient du positionnement de l'échantillon dans la cellule. En effet, la collecte du signal de fluorescence se fait par l'intermédiaire d'une fibre optique placée au plus près de l'échantillon. Ce paramètre limite la précision pour la mesure de l'intensité de l'émission de fluorescence. Nous allons donc nous focaliser dans ce travail, uniquement sur la mesure de la longueur d'onde ( $\lambda$ ).



**Figure II-9 : Spectre d'émission de fluorescence d'un échantillon de polyéthylène haute densité dopé en Rhodamine 101 à 0.05%. La courbe bleue représente la régression permettant de mesurer avec précision la position du pic de fluorescence.**

Pour augmenter la précision de la mesure de la position du pic de fluorescence, une courbe de régression est utilisée (Figure II-9). Avec cette méthode de mesure, la position du pic de fluorescence peut être donnée avec une résolution de 0,2 nm. La valeur de celle-ci a été mesurée en faisant des spectres successifs sur un même échantillon en un seul point. La Figure II-10 présente la dispersion des positions du pic de fluorescence. Cette dispersion peut être simulée à l'aide d'une loi de type gamma.



**Figure II-10 : Dispersion de la position du pic de fluorescence pour différents spectres réalisés sur un même échantillon en un seul point.**

A partir de cette simulation numérique, la largeur à mi hauteur nous donne la précision de la mesure :  $\Delta\lambda = 0,2 \text{ nm}$ . L'origine de cette dispersion, est due à la grande sensibilité de la technique. En effet, à température ambiante, l'agitation thermique donne une certaine mobilité aux molécules de colorant et aux chaînes macromoléculaires perturbant ainsi la mesure de la longueur d'onde fluorescente. Dans le cas idéal afin de diminuer cette perturbation, il serait intéressant d'abaisser la température et de diminuer la concentration en colorant [5, 19].

### **Synthèse :**

Après avoir fait de brefs rappels sur la théorie de la fluorescence, nous avons plus précisément développé nos attentes vis-à-vis de cette technique d'analyse, fixant ainsi notre axe principal de recherche sur la dépendance entre l'état microstructural et la longueur d'onde d'émission de la sonde fluorescente. Ce chapitre se termine sur la description du montage expérimental, des conditions d'acquisition et des limitations.

## Références bibliographiques

- [1] Lakowicz, J.R., *Principles of fluorescence spectroscopy*, ed. D.M. Hercules. 1983: Plenum.
- [2] Valeur, B., *Invitation à la Fluorescence moléculaire*. De Boeck ed. 2004.
- [3] Stokes, G.G., *On the change of refrangibility of light*. Philos. Trans. R. Soc. London, 1852. **142**: p. 463-562.
- [4] Bernard, J. et M. Orrit, *Optical detection of single molecules in solids*. Molecular crystals and liquid crystals, 1993. **236**: p. 29-36.
- [5] Orrit, M. et J. Bernard, *Single molecule spectroscopy in a solid*. Journal of Luminescence, 1992. **53**: p. 165-169.
- [6] Bosch, P., et al., *Fluorescent probes for sensing processes in polymers*. Chemistry - A European Journal, 2005. **11**(15): p. 4314-4325.
- [7] Goudket, H., *Etude de matériaux polymères, organiques et organo-minéraux, dopés par des colorants organiques: application à la réalisation de sources laser intégrées, 2004*.
- [8] Wang, Z.J., et al., *Fluorescence probes for monitoring polymerization processes*. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 1996. **34**(2): p. 325-333.
- [9] Hofstraat, J.W., et al., *Polymer characterization by fluorescence spectroscopy*, in *Applied Polymer Science: 21st Century*. 2000, Pergamon: Oxford. p. 829-850.
- [10] Peinado, C., et al., *Chemiluminescence and fluorescence for monitoring the photooxidation of an UV-cured aliphatic polyurethane-acrylate based adhesive*. Polymer Degradation and Stability, 2002. **77**(3): p. 523-529.
- [11] Paczkowski, J. et D.C. Neckers, *Following polymerization kinetics of multifunctional acrylates in real time by fluorescence probe methodology*. Macromolecules, 1992. **25**(2): p. 548-553.
- [12] Loutfy, R.O., *FLUORESCENCE PROBES FOR POLYMER FREE-VOLUME*. Pure and Applied Chemistry, 1986. **58**(9): p. 1239-1248.
- [13] Vigil, M.R., et al., *Photochemical sensing of semicrystalline morphology in polymers: Pyrene in polyethylene*. Macromolecules, 1997. **30**(17): p. 4871-4876.
- [14] Allen, N.S., et al., *Thermal and photooxidation of polypropylene influence of long-term ambient oxidation: spectroscopic, thermal and light scattering studies*. Polymer, 1996. **37**(12): p. 2323-2333.
- [15] Jager, W.F., et al., *Organic donor-acceptor salts: A new type of probe for monitoring photopolymerization processes*. Macromolecules, 1996. **29**(23): p. 7351-7355.
- [16] Van Den Berg, O., et al., *A wavelength-shifting fluorescent probe for investigating physical aging*. Macromolecules, 2006. **39**(1): p. 224-231.
- [17] Van Den Berg, O., et al., *Dielectric and Fluorescent Probes To Investigate Glass Transition, Melt, and Crystallization in Polyolefins*. Macromolecules, 2004. **37**(7): p. 2460-2470.
- [18] Talhavini, M., et al., *Translocation of fluorescent probes upon stretching low-density polyethylene films. Comparison between 'free' and covalently-attached anthryl groups*. Polymer, 1998. **39**(14): p. 3221-3232.

- [19] Orrit, M. et J. Bernard, *Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a p-terphenyl crystal*. Physical Review Letters, 1990. **65**(21): p. 2716-2719.



### **Chapitre III :**

#### ***Caractérisation du matériau étudié***

Ce chapitre est consacré à la caractérisation physico chimique de notre matériau, et plus particulièrement à l'étude des conséquences de l'ajout de la molécule de colorant dans les chaînes macromoléculaires du polyéthylène. Dans un premier temps nous décrirons le protocole utilisé pour la réalisation des échantillons. Puis une caractérisation physico chimique basée sur l'étude des deux phases amorphe et cristalline et sur la présence de produits de dégradation sera présentée. Pour finir, une troisième partie sera consacrée aux propriétés mécaniques du matériau.

<b>I. PREPARATION DES ECHANTILLONS</b>	<b>53</b>
<b>I-1. CHOIX DES MATERIAUX DE BASE</b>	<b>53</b>
<b>I-2. MISE EN FORME</b>	<b>55</b>
<b>II. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES ECHANTILLONS</b>	<b>57</b>
<b>II-1. INSERTION DU COLORANT DANS LE POLYMERE</b>	<b>57</b>
<b>II-2. DIMENSIONS MACROMOLECULAIRES</b>	<b>58</b>
<b>II-3. CARACTERISATION DE LA PHASE AMORPHE</b>	<b>58</b>
<b>II-4. CARACTERISATION DE LA PHASE CRISTALLINE</b>	<b>59</b>
II-4.1. TAUX DE CRISTALLINITE	59
II-4.2. MESURE DE LA TAILLE DE LAMELLES	64
<b>II-5. PRESENCE DES PRODUITS DE DEGRADATION DANS LES ECHANTILLONS MIS EN FORME .....</b>	<b>65</b>
<b>III. PROPRIETES MECANIQUES DU MATERIAU</b>	<b>71</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>73</b>

## I. Préparation des échantillons

L'objectif de nos travaux étant le suivi de la dégradation de certaines propriétés au cours du temps par implantation d'un traceur (molécule fluorescente), il apparaît important, dans un premier temps, de connaître précisément les propriétés physiques et microstructurales résultant de la phase d'élaboration et, dans un deuxième temps, d'évaluer les possibles modifications de ces propriétés lors de l'insertion des molécules fluorescentes (traceur). Ainsi seront présentées dans ce chapitre, les conditions d'élaboration des échantillons et les diverses caractéristiques de la microstructure (de l'échelle du monomère à celle du polymère). Et enfin pour terminer nous nous intéresserons à la localisation du colorant dans la structure du polymère et des conséquences de cet ajout sur ses propriétés.

### I-1. Choix des matériaux de base

Les deux constituants essentiels de notre étude sont d'une part le polymère (polyéthylène) et d'autre part le colorant, c'est-à-dire la molécule fluorescente qui va servir de traceur.

**Le polymère** à la base de notre étude est un polyéthylène haute densité provenant de la société Sigma Aldrich. Il possède une densité de 0,952 g/mL et un « melt index » de 12 g/10 min, index correspondant au débit de matière en gramme à travers un capillaire aux dimensions imposées par la norme ASTM D 1238 à 190°C sous une charge de 2,16 kg pendant 10 min. Plusieurs raisons ont conduit au choix de ce polymère. Le but premier de cette étude étant de développer la spectroscopie de fluorescence extrinsèque, il était primordial de retenir un matériau ne présentant pas de fluorescence intrinsèque. De plus le polyéthylène haute densité a été largement étudié durant les dernières décennies et constitue donc un matériau modèle. Dans le but d'identifier les additifs qui peuvent être présents dans notre polymère, la spectroscopie infra rouge a été utilisée.

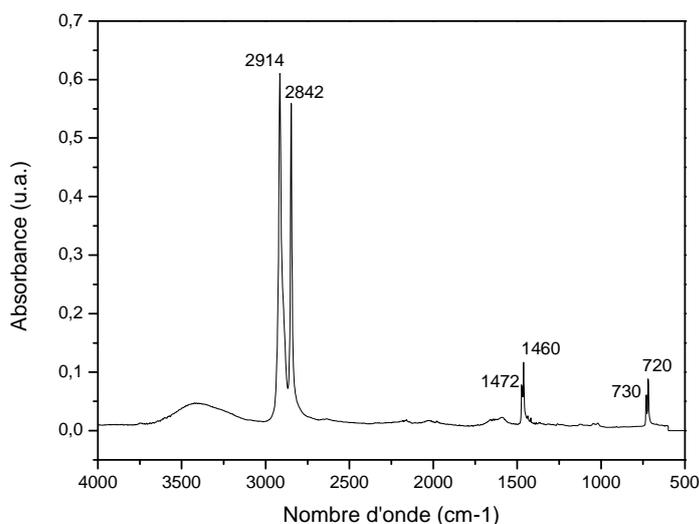


Figure III- 1 : Spectre infra rouge d'un échantillon de PEHD pur.

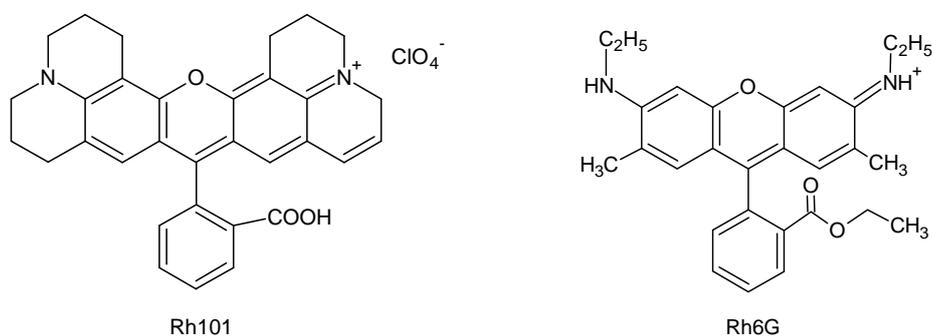
Les principales vibrations obtenues sur le spectre sont regroupées dans le Tableau III- 1 :

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Type de vibration
2914	$\nu(as)$ C-H
2842	$\nu(s)$ C-H
1472	$\delta$ C-H (phase cristalline)
1460	$\delta$ C-H (phase amorphe)
730	$\gamma$ C-H (phase cristalline)
720	$\gamma$ C-H (phase amorphe)

**Tableau III- 1 : Principales vibrations du PEHD**

Les résultats de l'analyse IRTF, ont permis de vérifier l'absence de charges et montre donc la pureté de notre polymère. Au vu des propriétés du polyéthylène haute densité, il nous a été nécessaire de sélectionner un colorant fluorescent à incorporer dans la matrice de polymère.

**Les colorants** retenus proviennent également de la société Sigma Aldrich et font partie de la famille des rhodamines : rhodamine 6G (Rh6g) et rhodamine 101 (Rh101) (Figure III-2). Ils ont été initialement sélectionnés pour leurs propriétés laser, c'est-à-dire un très fort rendement et une bonne résistance aux rayons ultra violets.



**Figure III-2 : Schéma des molécules de colorants : rhodamine 101 (Rh101) et rhodamine 6G (Rh6G).**

Notre choix s'est porté sur la rhodamine 101 après des manipulations préliminaires. En effet, cette dernière se révèle être un meilleur traceur du vieillissement du PEHD en spectroscopie de fluorescence, grâce entre autre à une plus forte sensibilité à son microenvironnement. De plus celle-ci semble présenter une meilleure résistance au photo-blanchiment comparée à la Rh6G (Figure III-3) et possède un rendement quantique de 0.92 dans l'éthanol à 20°C [1].

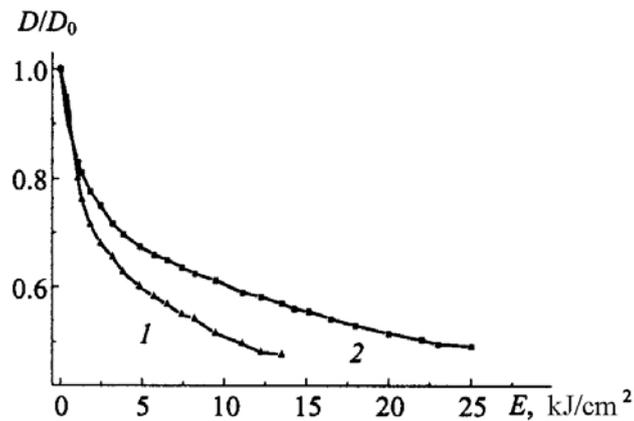


Figure III-3 : Courbes de photo-blanchiment des colorants en fonction de l'énergie absorbée; 1) rhodamine 6G, 2) rhodamine 101 [2].

## I-2. Mise en forme

Le polyéthylène haute densité pur se présente sous forme de granulés, le colorant est alors incorporé dans la matrice polymère à chaud (à 423K) avec une concentration de 0.05% en masse (500 ppm). Des essais préalables ont permis de sélectionner cette concentration. Lors du mélange, des bulles d'air sont incorporées aux échantillons, un traitement thermique (423 K) sous vide durant 7 heures est alors nécessaire. Des analyses AED préalables ont permis de vérifier la stabilité du polyéthylène à cette température durant 8 heures (Figure III-4). En effet le thermogramme obtenu présente un flux de chaleur massique nul, signe que le polyéthylène ne subit pas de dégradation au cours de la mise en forme.

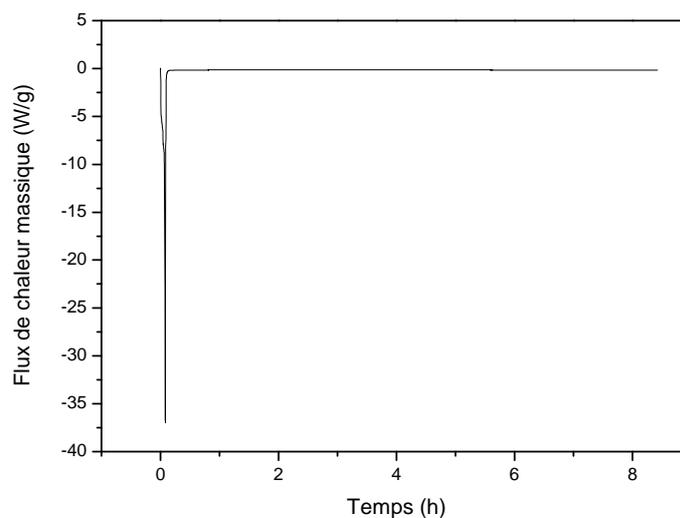
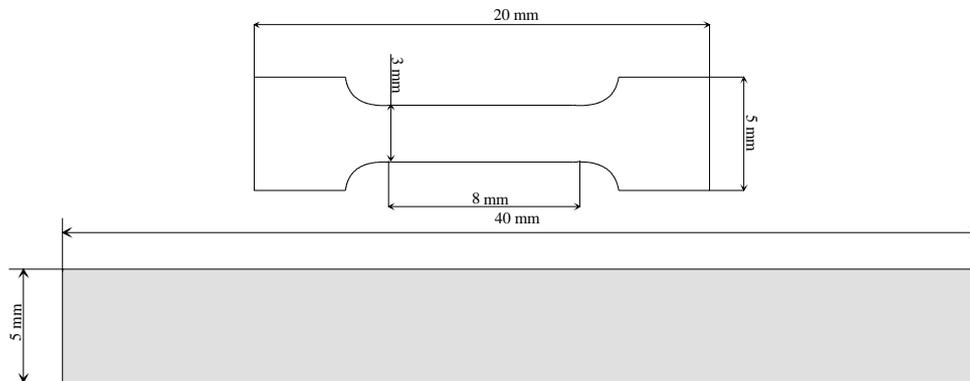


Figure III-4 : Thermogramme AED d'un granulé de PEHD. Analyse isotherme à 423 K pendant 8h permettant de vérifier la stabilité du PEHD au cours de la préparation des échantillons.

Les blocs de matière sont ensuite mis en plaque d'épaisseur  $e=0.90$  mm à l'aide d'une presse chauffante à 423K. La dernière étape de préparation des échantillons consiste à les découper grâce à des emporte pièces de forme haltère ou rectangulaire (Figure III-5) suivant les tests réalisés.



**Figure III-5 : Schémas et dimensions des échantillons utilisés.**

## II. Caractérisation physico-chimique des échantillons

Avant de commencer à étudier la dégradation de notre polymère, il est nécessaire, dans un premier temps, de caractériser nos échantillons après leur mise en forme. Nous nous sommes notamment intéressés à l'insertion du colorant dans la matrice polymère, et l'influence de celui-ci sur les propriétés physiques et chimiques du matériau. Nous avons également identifié la présence de produits de dégradation de type vinyle et carbonyle, ces valeurs nous serviront de référence.

### II-1. Insertion du colorant dans le polymère

La rhodamine incorporée dans le polymère lors de la mise en forme des échantillons se positionne entre les chaînes macromoléculaires pour donner un spectre de fluorescence représentatif de son proche environnement. De nombreux auteurs se sont intéressés à l'insertion d'une molécule de colorant dans une matrice hôte de polymère. Des calculs de volume peuvent être réalisés afin de montrer que les molécules de colorant s'insèrent préférentiellement dans la phase amorphe de notre polymère. En effet le polyéthylène cristallise dans une maille orthorhombique de paramètres  $a=0,740$  nm ;  $b=0,493$  nm et  $c=0,253$  nm. Cette maille possède deux motifs élémentaires, soit quatre atomes de carbone et huit atomes d'hydrogène. Le volume libre dans la maille,  $V_L$  peut donc être calculé selon la relation suivante :

$$V_L = V_M - V_m \quad (\text{III.1})$$

où  $V_M$  et  $V_m$  représentent respectivement le volume total de la maille ( $V_M = a \times b \times c$ ) et le volume des motifs constitutifs ( $V_m = 4 \times V_C + 8 \times V_H$ , avec  $V_C = 1,912 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$  le volume d'un atome de carbone et  $V_H = 0,1373 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$  le volume d'un atome d'hydrogène). Ainsi le volume libre est proche de  $83 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ , volume redistribué sur six sites octaédriques (O) et douze sites tétraédriques (T). En d'autres termes, deux volumes d'insertion sont disponibles dans la phase cristalline de dimensions respectives  $V_O = 13,8 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$  et  $V_T = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ . Il est donc maintenant envisageable d'évaluer la possible insertion de notre molécule fluorescente au sein de ces deux sites. Pour cela, le volume de la molécule de rhodamine 101 a pu être calculé par modélisation en dynamique moléculaire avec le logiciel Accelrys Discovery Studio. Nous obtenons un volume de  $380 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ . La molécule de rhodamine 101 possède donc un volume trop important pour pouvoir s'insérer dans la maille cristalline de notre polymère ; il semble donc que celle-ci soit uniquement positionnée dans la phase amorphe pour laquelle les volumes libres sont intuitivement bien plus importants que dans la phase cristalline (Figure III-6).

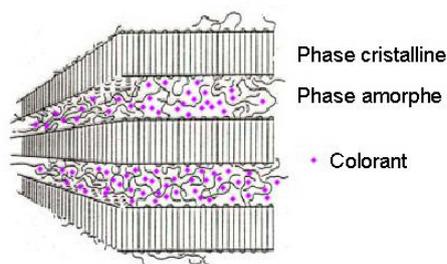


Figure III-6 : Schéma de la structure du polyéthylène et de l'insertion du colorant dans la phase amorphe.

Cette insertion préférentielle dans la phase amorphe de notre matériau, sera un paramètre important lors de l'étude de la dégradation sous UV, car c'est cette phase qui présente les premiers signes de dégradation, mais aussi lors de l'étude des propriétés mécaniques car cette phase, dite « molle », accommode l'essentiel de la déformation viscoplastique avant la striction.

## II-2. Dimensions macromoléculaires

Le polyéthylène haute densité est constitué d'un ensemble de chaînes macromoléculaires caractérisées par des masses molaires moyennes et un indice de polymolécularité. Ces grandeurs ont été évaluées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), cette technique permettant la séparation des molécules en fonction de leur taille et de leur volume hydrodynamique. Ces analyses ont été effectuées au laboratoire Catalyse, Chimie, Polymères et Procédés de Villeurbanne, en utilisant des colonnes constituées de particules poreuses pour la séparation des molécules. Les plus grosses, qui pénètrent statistiquement moins dans les pores, sont exclues et sont donc éluées les premières. Les petites et moyennes molécules sont éluées plus tardivement, car retenues par les pores des particules, leur migration est freinée. Les solutés sont donc élués dans l'ordre inverse des masses moléculaires.

Les analyses de chromatographie d'exclusion stérique ont été réalisées sur un ensemble WATERS GPCV2000 équipé d'une pompe, d'un détecteur réfractométrique et d'un viscosimètre, l'ensemble étant thermostaté à 150°C. Le solvant utilisé est le Trichloro-1,2,4 benzène stabilisé par du Butylhydroxytoluol à raison de 0,2 g/l et chauffé à 150°C. Il est ensuite délivré dans les colonnes avec un débit de 1 ml/min. L'étalonnage des détecteurs réfractométrique et viscosimétrique sont réalisés avec des standards en polystyrène.

Les résultats obtenus pour notre polyéthylène sont,  $\overline{M}_n = 10363 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $\overline{M}_w = 62872 \text{ g.mol}^{-1}$ , le rapport  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$  définit l'indice de polymolécularité ( $I_p$ ) qui dans notre cas est de 6,07.

## II-3. Caractérisation de la phase amorphe

La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) de la phase amorphe a été déterminée par analyse mécanique différentielle (AMD). Cette technique permet d'évaluer les différentes relaxations (Figure

III-7), et plus particulièrement la relaxation  $\gamma$ , appelée relaxation principale et associée à la transition vitreuse ( $T_g$ ). Les valeurs obtenues pour les échantillons de PEHD purs et colorés sont identiques :  $T_g=154$  K, l'insertion des molécules de colorant dans la phase amorphe ne semble donc pas affecter ses propriétés mécaniques.

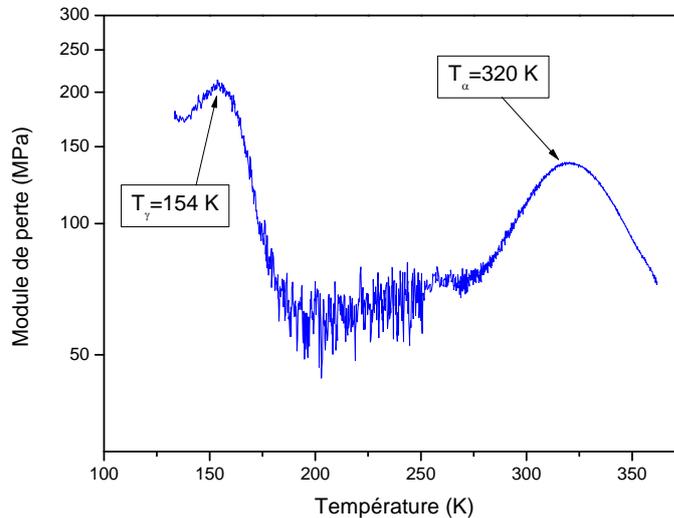


Figure III-7 : Analyse DMA d'un échantillon de PEHD réalisée entre 133 et 363 K.

A partir de ce même essai, il est possible d'obtenir les deux autres relaxations déjà présentées dans le premier chapitre. On observe la relaxation  $\alpha$  à  $T_\alpha = 320$  K, la transition  $\beta$  est plus difficile à observer mais semble se situer à  $T_\beta = 253$  K, ces deux transitions correspondant aux données trouvées dans la littérature.

## II-4. Caractérisation de la phase cristalline

### II-4.1. Taux de cristallinité

Le taux de cristallinité du matériau conditionne entre autres les propriétés mécaniques, il est donc primordial de connaître sa valeur, et ainsi de vérifier si l'ajout de colorant modifie la structure du polymère. Pour cela nous allons confronter différentes méthodes de mesure : la diffraction des rayons X (DRX), l'IRTF et l'AED.

**Mesure par DRX.** La technique de diffraction des rayons X permet non seulement de déterminer la maille cristalline de notre polymère mais également de mesurer le taux de cristallinité [3]. Le polyéthylène cristallise dans une maille orthorhombique. Les diffractogrammes de notre PE présentent 3 pics principaux situés à  $21,48^\circ$ ,  $23,84^\circ$  et  $36,2^\circ$  (Figure III-8). Les distances interréticulaires des différents plans de diffraction sont obtenues à partir de la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{III.2})$$

sachant que dans le cas d'une maille orthorhombique, la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  peut être déterminée avec la relation suivante :

$$\left(\frac{1}{d_{hkl}}\right)^2 = \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \quad (\text{III.3})$$

avec  $\theta$  : angle de diffraction et h,k,l : les indices de Miller.

a, b, c : paramètres de la maille cristalline pour notre polyéthylène : a=7,40 Å ; b=4,93Å et c=2,534Å [4].

Il est également possible de calculer les indices h, k et l des plans de diffraction. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III-2, ils sont en accord avec la littérature (fiche JCPDS 00-040-1995).

h	k	l	$d_{hkl}$	$\theta$
1	1	0	0,410	21,643
2	0	0	0,370	24,033
2	1	0	0,296	30,176

**Tableau III-2 : Caractéristiques de la maille cristalline du polyéthylène.**

La diffraction des rayons X permet également de calculer le taux de cristallinité ( $X_c$ ) de notre matériau. Celui-ci s'exprime comme le rapport de la masse cristalline sur la masse totale (Figure III-9) [5]. La valeur de  $X_c$  s'obtient en utilisant la formule suivante :

$$X_{cr} = \frac{A_{cr}}{A_{cr} + A_{am}} \quad (\text{III.4})$$

avec  $A_{cr}$  et  $A_{am}$  les aires respectivement de la phase cristalline et de la phase amorphe. Avec notre polymère nous obtenons un taux de cristallinité de 67%  $\pm$ 2. Ce taux de cristallinité n'est pas affecté par la présence du colorant.

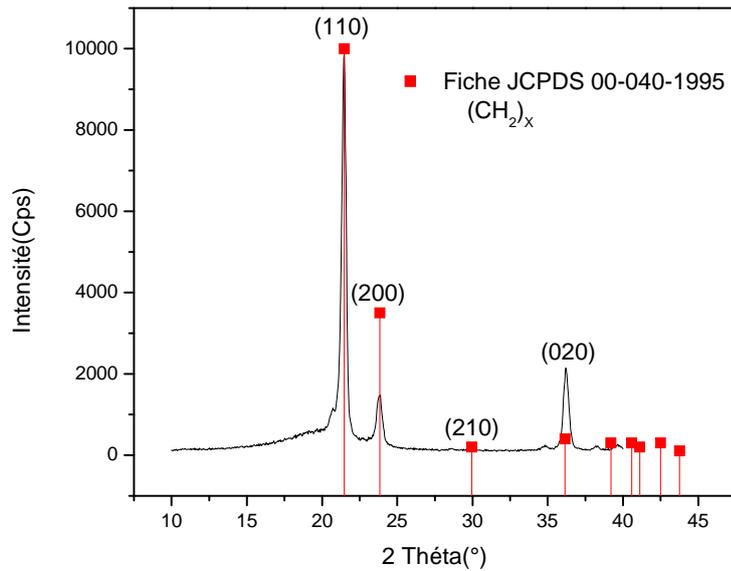


Figure III-8 : Diffractogramme du polyéthylène haute densité pur.

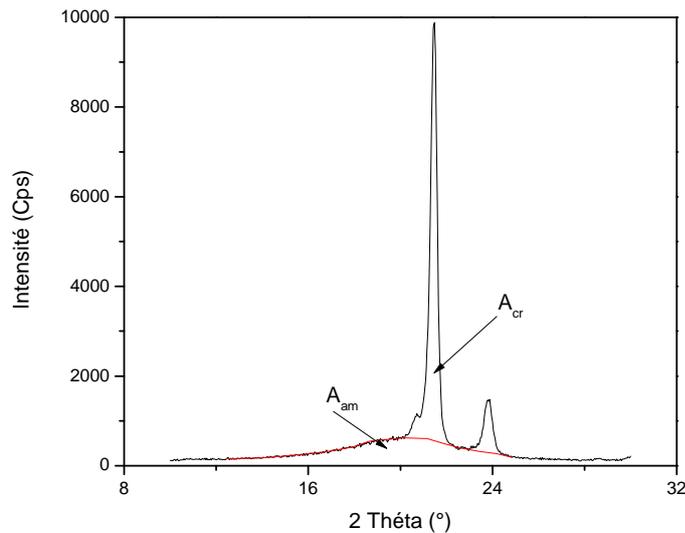


Figure III-9 : Diffractogramme élargi du PEHD pour calculer le taux de cristallinité.

**Mesure par IRTF.** Les spectres obtenus en IRTF constituent une alternative à la méthode de mesure du taux de cristallinité par DRX. La technique d'acquisition choisie pour l'étude de nos échantillons est l'ATR (réflexion totale atténuée), celle-ci a la particularité de donner une réponse surfacique (quelques micromètres d'épaisseur [6]). A partir de deux doublets observés à 1474-1464 et 730-720  $cm^{-1}$  (Figure III-10), correspondant à la partie cristalline (1474 et 730  $cm^{-1}$ ) et à la partie amorphe (1464 et 720  $cm^{-1}$ )[7], il est possible de réaliser deux mesures du taux de cristallinité selon la formule suivante [8] :

$$X_{cr} = 100 - \left( \frac{\left( 1 - \frac{I_a}{I_b} \right)}{1 + \frac{I_a}{I_b}} \times 1,233 \right) \times 100 \quad (III.5)$$

où  $I_a$  et  $I_b$  peuvent être déterminées soit à partir des bandes à 1474-1464  $\text{cm}^{-1}$ , soit à partir des bandes à 730 -720  $\text{cm}^{-1}$  respectivement (Tableau III-3), et représentent l'aire sous les pics. La constante 1,233 correspond à la relation des intensités de ces bandes pour un polyéthylène totalement cristallin. Le Tableau III-4 présente les différents résultats obtenus pour le taux de cristallinité. Nous pouvons remarquer un certain écart en fonction des bandes choisies. Ceci est directement corrélé avec le fait que certains auteurs aient démontré que l'utilisation des bandes à 1464 et 1474  $\text{cm}^{-1}$  mène à des résultats non fiables en raison de l'asymétrie de ces dernières [9, 10].

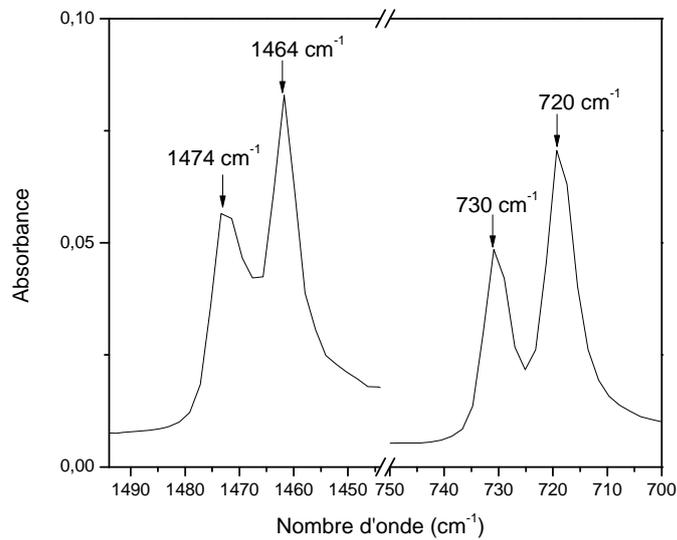


Figure III-10 : Spectre Infra Rouge à Transformée de Fourier d'un échantillon de polyéthylène pur.

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Groupement fonctionnel	Type de vibration
1474	-CH <sub>2</sub> -	C-H bending cristallin
1464	-CH <sub>2</sub> -	C-H bending amorphe
730	-CH <sub>2</sub> -	C-H rocking cristallin
720	-CH <sub>2</sub> -	C-H rocking amorphe

Tableau III-3 : Vibrations observées en spectroscopie infra rouge permettant de calculer le taux de cristallinité [8, 11].

Doublet	$I_a$	$I_b$	Taux de cristallinité $X_{cr}$
720-730 $\text{cm}^{-1}$	0,516	1,146	69 % $\pm 1$
1464-1474 $\text{cm}^{-1}$	0,819	1,968	67 % $\pm 2$

Tableau III-4 : Calculs des taux de cristallinité par IRTF.

**Mesure par AED.** La mesure du taux de cristallinité par AED présente par rapport aux deux autres techniques la particularité d'être une analyse massique et non surfacique des échantillons. A partir de la mesure sur le thermogramme de l'aire sous le pic de fusion (Figure III-11), nous obtenons un taux de cristallinité de  $X_{cr}=71\% \pm 1$  en utilisant la formule (1.6) avec  $\Delta H_f^0=285\text{ J/g}$  [12]. Les résultats obtenus ne présentent pas de différences entre les échantillons purs et les échantillons colorés. Cette technique nous permet également d'accéder à la valeur de la température moyenne de fusion des cristallites,  $T_f=404\text{ K}$  et à son énergie. Ces grandeurs ne sont pas affectées par la présence du colorant.

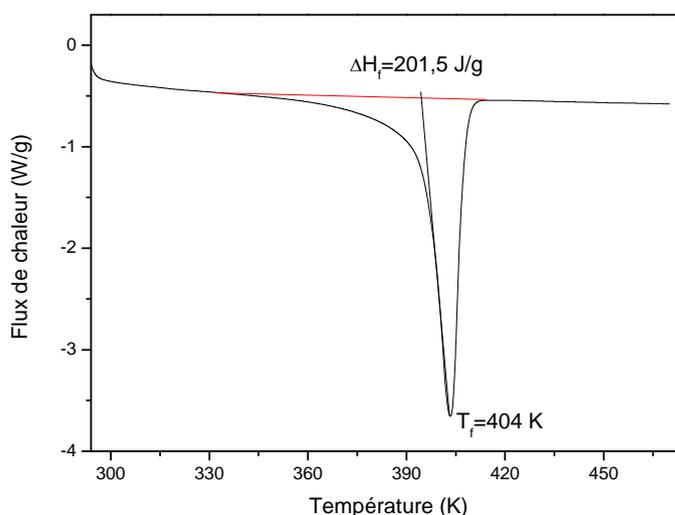


Figure III-11 : Thermogramme AED d'un échantillon de polyéthylène haute densité sans colorant. La vitesse de balayage utilisée est de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

**Bilan des taux de cristallinité.** Les trois méthodes de mesure du taux de cristallinité nous donnent des résultats semblables qui sont regroupés dans le Tableau III-5. De plus, en accord avec l'insertion préférentielle de la rhodamine dans la phase amorphe, le taux de cristallinité n'est pas affecté par la présence de colorant.

Technique d'analyse	Taux de cristallinité
AED	71 % ±1
DRX	67 % ±2
IRTF (720-730 cm <sup>-1</sup> )	69 % ±1
IRTF (1464-1474 cm <sup>-1</sup> )	67 % ±2

**Tableau III-5 : Bilan des résultats de la mesure du taux de cristallinité par les différentes techniques.**

Dans la suite les mesures du taux de cristallinité de notre matériau seront réalisées par AED de façon à obtenir une réponse correspondant à la globalité des échantillons et non uniquement à la surface. En effet nos résultats suggèrent que celui-ci est moindre au voisinage de la surface, ceci peut s'expliquer par la différence de vitesse de refroidissement entre la surface et le cœur des échantillons. Une vitesse inférieure au coeur du matériau permet aux molécules de mieux s'organiser, et ainsi d'augmenter le taux de cristallinité.

#### II-4.2. Mesure de la taille de lamelles

La température de fusion du polymère dépend de la taille des lamelles cristallines. Il est donc possible en partant de cette température mesurée en AED et du taux de cristallinité de calculer la taille des lamelles de notre matériau [13].

Le calcul théorique préliminaire de la densité est toutefois nécessaire :

$$\text{Sachant que : } X_m = \frac{\bar{V} - \bar{V}_a}{\bar{V}_c - \bar{V}_a} \text{ donc } X_m = \frac{m_c}{m} = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)} \times 100 \quad (\text{III.6})$$

Avec  $\bar{V}$ ,  $\bar{V}_a$ ,  $\bar{V}_c$  respectivement les volumes spécifiques du matériau, de la phase amorphe et de la phase cristalline. Ces volumes correspondent à l'inverse des densités correspondantes.

La densité de la phase cristalline peut être calculée à partir de la formule suivante :

$$\rho_c = \frac{nM_0}{N_a V_m} = \frac{2 \times 28}{6,02 \cdot 10^{-23} \times 0,0924 \cdot 10^{-27}} = 1,006 \text{ g} / \text{cm}^3 \quad (\text{III.7})$$

Avec  $V_m = 0,740 \times 0,493 \times 0,2534 = 0,0924 \text{ nm}^3$  le volume de la maille orthorhombique du polyéthylène [4],  $N_a$  le nombre d'Avogadro, n le nombre de motif présent dans une maille et  $M_0$  la masse molaire d'un motif.

Connaissant le volume spécifique de la phase amorphe,  $\bar{V}_a = 1,158 \text{ cm}^3 / \text{g}$  [14], il est possible de calculer celui du matériau :

$$\bar{V} = X_m(\bar{V}_c - \bar{V}_a) + \bar{V}_a \quad (\text{III.8})$$

$$\text{Avec } \bar{V}_c = \frac{1}{\rho_c} = 0,994 \text{ cm}^3 / \text{g} \quad (\text{III.9})$$

$$\bar{V} = 0,71 \times (0,994 - 1,158) + 1,158 = 1,042 \text{ cm}^3 / \text{g} \quad (\text{III.10})$$

Il est alors possible de calculer la valeur théorique de la densité de notre polymère :

$$\rho = \frac{1}{V} = 0,959 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{III.11})$$

Calcul de l'épaisseur des lamelles [15] :

d'après la relation de Gibbs-Thomson :

$$T_f = T_f^0 \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{\rho l \Delta H_m} \right) \quad (\text{III.12})$$

Avec  $T_f^0$  la température maximale de fusion,  $\sigma_e$  l'énergie de surface des faces de la lamelle,  $\Delta H_m$  l'enthalpie de fusion par unité de masse et  $l$  l'épaisseur moyenne des lamelles cristallines.

$$\text{On obtient : } l = \frac{T_f^0 2\sigma_e}{(T_f^0 - T_f) \rho \Delta H_m} \quad (\text{III.13})$$

Dans notre cas, l'enthalpie de fusion mesurée est massique, car elle est obtenue à partir d'essais réalisés en AED, et a pour valeur :  $\Delta H_m = 201500 \text{ J/kg}$ .

De plus,  $\rho = 959 \text{ kg/m}^3$ ;  $T_f = 404 \text{ K}$ ;  $T_f^0 = 414,4 \text{ K}$  et  $\sigma_e = 0.075 \text{ J/m}^2$  d'après la littérature [13].

$$l = \frac{414,4 \times 2 \times 0,075}{(414,4 - 404) \times 959 \times 201500} = 3,01 \cdot 10^{-8} \text{ m} = 30,1 \text{ nm}$$

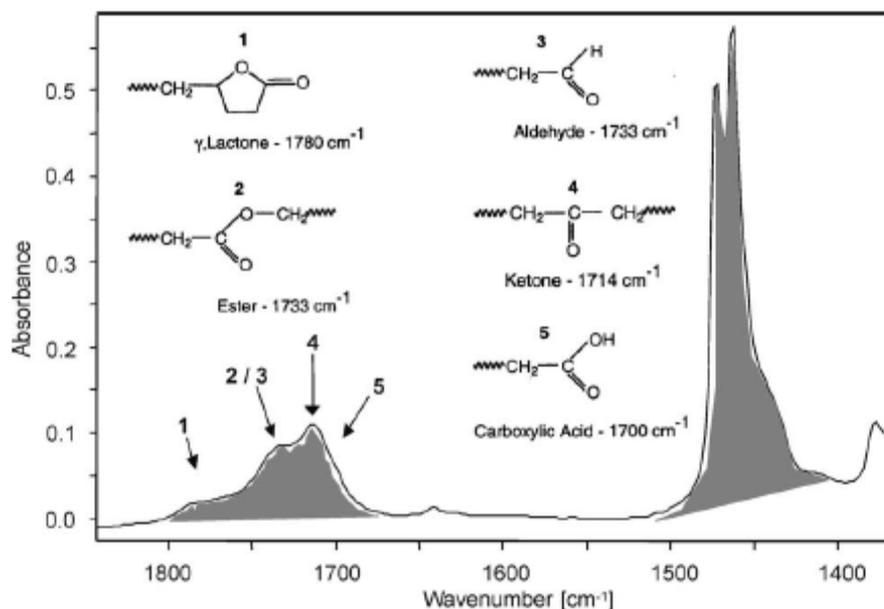
L'épaisseur moyenne des lamelles de nos échantillons de polyéthylène haute densité est donc de 30,1 nm, ce qui correspond aux valeurs trouvées dans la littérature [14].

## II-5. Présence des produits de dégradation dans les échantillons mis en forme

La mise en forme des échantillons étant réalisée en température, des produits de dégradation sont susceptibles d'être formés. Il est donc nécessaire de vérifier leur présence et de les quantifier comme référence avant de réaliser les irradiations. La bibliographie nous donne les bandes de vibration de différents groupes formés en IRTF. Deux bandes nous intéressent plus particulièrement, les vinyloxy situés à  $909 \text{ cm}^{-1}$  et les carbonyles. Le groupe carbonyle regroupe différents produits : ester, acide carboxylique, aldéhyde et cétone (

Figure III-12).

Dans notre cas les temps d'irradiation seront trop courts pour nous permettre d'identifier les produits séparément et les déconvoluer, nous allons donc nous intéresser aux carbonyles dans leur ensemble en mesurant entre  $1765$  et  $1705 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure III-12 : Spectre infra rouge identifiant les différents produits contenus dans la famille des carbonylés [16].**

La mesure des produits vinyliques et carbonylés passe par le calcul des indices  $I_{\text{vinyl}}$  et  $I_{\text{carbo}}$ . Ceux-ci sont calculés à partir de la mesure de l'aire sous les pics et normalisés par rapport à un pic situé à  $2912 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à une vibration de type élongation asymétrique de groupe fonctionnel  $\text{CH}_2$  qui est stable face à la photodégradation. Les indices sont calculés à partir des formules suivantes [8] :

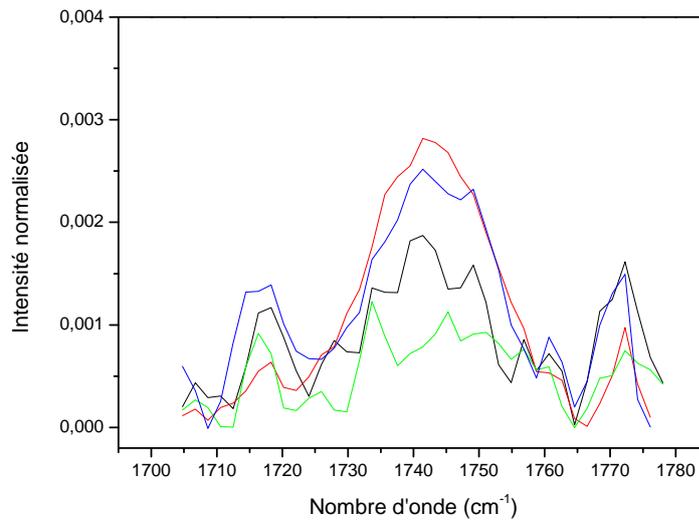
$$I_{\text{vinyl}} = \frac{A_{909}}{A_{2912}} \times 100 \quad (\text{III.14})$$

$$I_{\text{carbo}} = \frac{A_{1765-1705}}{A_{2912}} \times 100 \quad (\text{III.15})$$

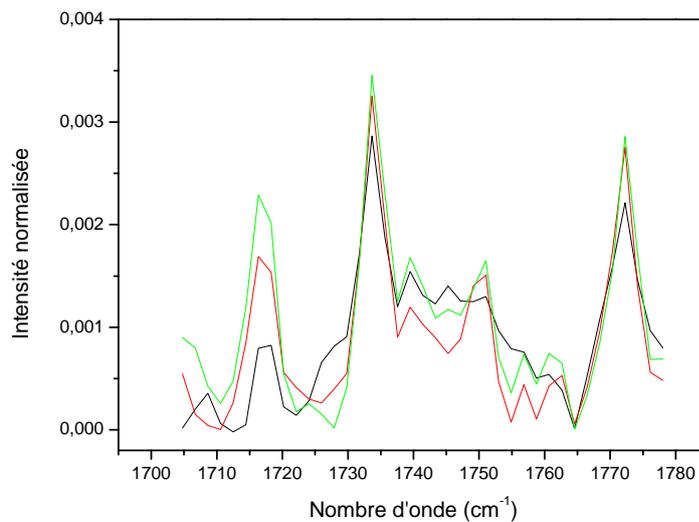
Avec  $A_{1765-1705}$ ,  $A_{909}$  et  $A_{2912}$  l'aire sous le spectre dans les régions  $1765-1705 \text{ cm}^{-1}$ ,  $909 \text{ cm}^{-1}$  et  $2912 \text{ cm}^{-1}$ . Cependant la mesure de l'aire sous les pics dans la région correspondant à la vibration des carbonylés s'est avérée délicate en raison de leur faible présence et des limites de sensibilité du spectrophotomètre infra rouge.

Les spectres sont réalisés avec un spectrophotomètre de marque Thermo Nicolet de type FT-IR Nexus en mode réflexion totale atténuée (ATR). Ce mode d'accumulation permet une analyse des échantillons en surface (la profondeur d'analyse est de quelques  $\mu\text{m}$ ). Les spectres sont acquis entre  $600$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$  et sont issus de la moyenne de 32 balayages.

Dans le cas de la mesure des aires sous les bandes carbonylés, une importante versatilité est observée entre les différents types d'échantillons. Les figures III-13 – III-16 présentent un extrait du spectre infra rouge centré sur la zone des carbonylés. La difficulté de la mesure provient de la forte présence de bruit dans le signal en raison d'une faible quantité de fonctions carbonylés dans les échantillons.



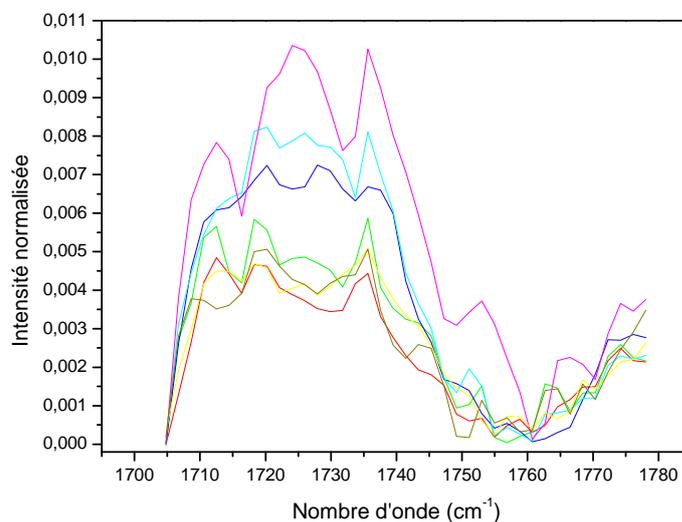
**Figure III-13 : Spectre IRTF centré sur la zone des produits de dégradation carbonyles. Granulé de PEHD pur non irradié. Quatre échantillons sont représentés**



**Figure III-14 : Spectre IRTF centré sur la zone des produits de dégradation carbonyles. Echantillon de PEHD pur mis en forme non irradié. Trois échantillons sont représentés.**

L'évolution entre les granulés et les échantillons mis en forme consiste essentiellement en une modification de l'allure du spectre, qui pourrait provenir de l'évolution de certains produits appartenant au groupe des carbonyles. Cependant, la valeur moyenne en index du groupe n'est pas affectée. Une déconvolution du groupe pourrait permettre de déterminer avec plus de précision l'évolution des différents produits constituant ce groupe, néanmoins au vu des très faibles valeurs d'intensité, nous avons privilégié les mesures moyennes regroupant l'ensemble des carbonyles.

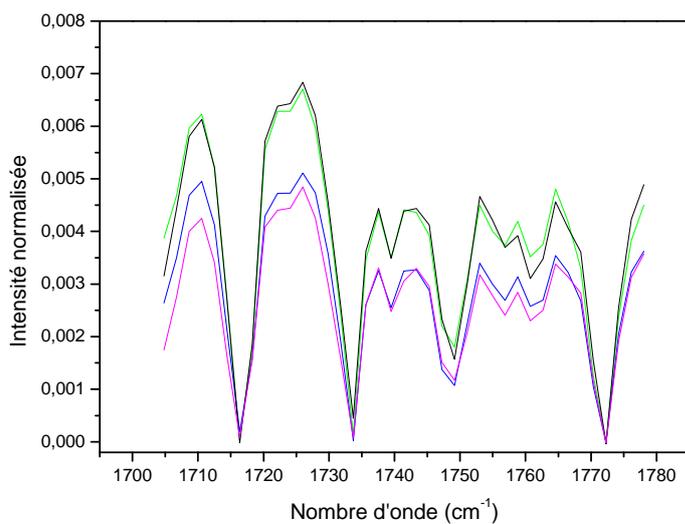
En comparaison avec les deux précédents spectres infra rouge, on peut observer sur des échantillons irradiés pendant une durée de 24 jours, à la longueur d'onde de 254 nm, une forte augmentation du signal, expression de la dégradation photochimique par l'augmentation des produits carbonyles (Figure III-15).



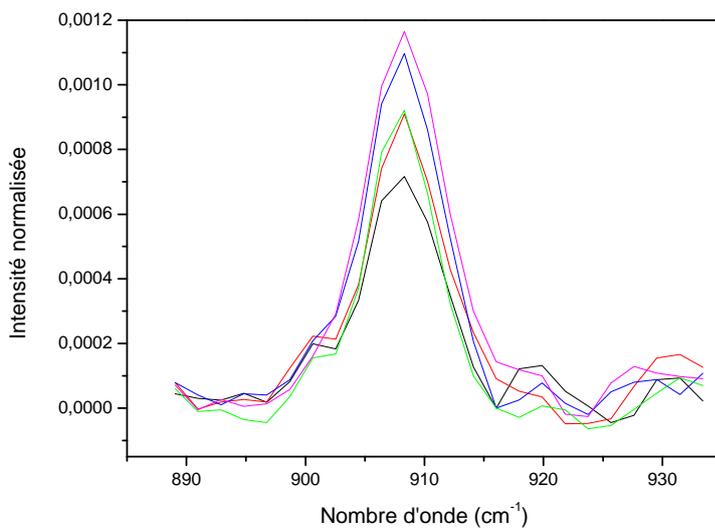
**Figure III-15 : Spectre IRTF centré sur la zone des produits de dégradation carbonyles. Echantillon de PEHD pur mis en forme et irradié 24 jours à  $\lambda=254$  nm. Sept échantillons sont représentés.**

La mesure globale de l'aire sous les bandes IRTF entre 1705 et 1765  $\text{cm}^{-1}$  semble donc bien représentative de la quantité de produits de dégradation de type carbonyle présente dans les échantillons. Les analyses IRTF nous conduiront donc dans la suite des chapitres à mesurer la totalité des carbonyles sans distinction des différents composés.

Une série d'essais a cependant attiré notre attention en présentant pour les échantillons mis en forme et non irradiés une forte teneur en carbonyle (Figure III-16). Cette augmentation des carbonyles comparée aux autres séries d'échantillons, vient vraisemblablement de la procédure de mise en forme. En effet, celle-ci est réalisée à haute température (423 K), exposant ainsi le polymère aux phénomènes de thermo-oxydation [6, 17, 18] et peut conduire à la formation de certains produits de dégradation. Néanmoins cette thermo-oxydation reste limitée comme ont pu le montrer les analyses réalisées en AED. Le cas des produits de dégradation de type vinyle ne pose aucun problème (en comparaison des carbonyles) en raison de l'apparition d'un pic unique situé à 909  $\text{cm}^{-1}$  (Figure III-17).



**Figure III-16 : Spectre IRTF centré sur la zone des produits de dégradation carbonyles. Echantillon de PEHD pur mis en forme non irradié issu d'une autre série. Quatre échantillons sont représentés.**



**Figure III-17 : Spectre IRTF centré sur la zone des produits de dégradation vinyles. Echantillon de PEHD mis en forme non irradié. Cinq échantillons sont représentés.**

Le Tableau III-6 rassemble les différentes valeurs des produits vinyle et carbonyle qui nous serviront de références pour l'étude de l'évolution des produits de dégradation au cours de l'irradiation.

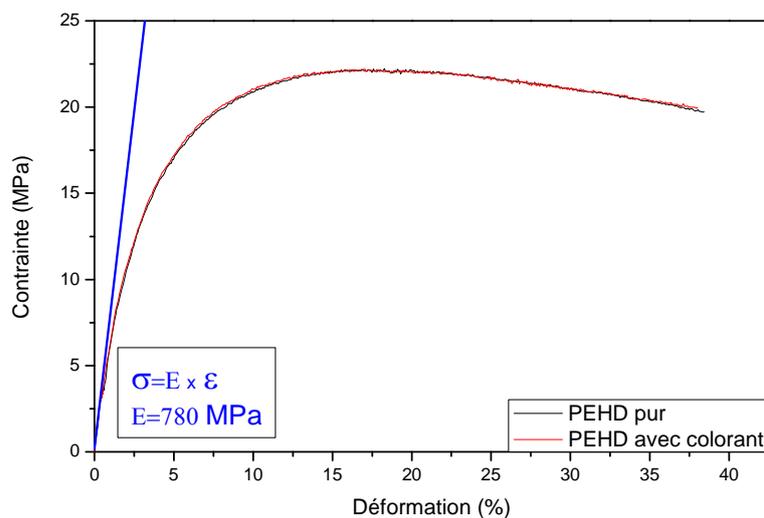
Echantillons	Index Vinyles	Index carbonyles
PEHD granulé	$0,09 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,07$
PEHD pur non irradié	$0,08 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,04$
PEHD + Rh101 (0,05%) non irradié	$0,07 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,01$
PEHD pur non irradié (série différente)	$0,08 \pm 0,02$	$0,9 \pm 0,2$

**Tableau III-6 : Index vinyle et carbonyle mesurés pour des échantillons de PEHD pur et rhodaminé non irradiés.**

### III. Propriétés mécaniques du matériau

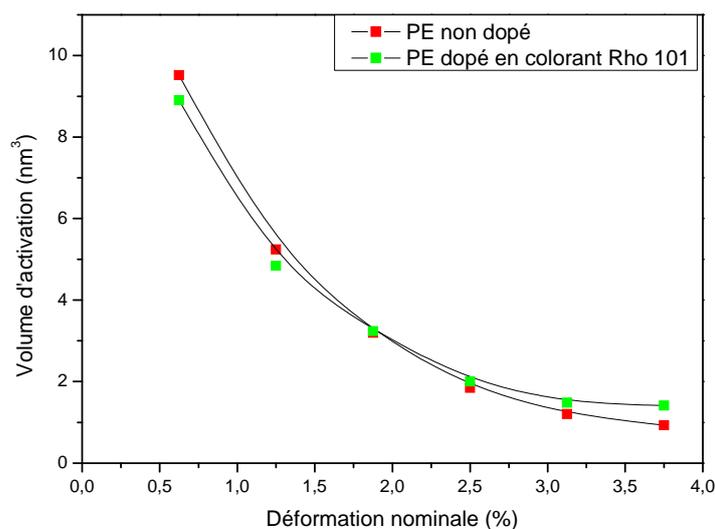
La platine de micro-traction utilisée avec le spectromètre de fluorescence nous permet également de faire des tests mécaniques « classiques » sur nos éprouvettes de polyéthylène. En particulier des essais préliminaires (mesure du module d'Young et des volumes d'activation) nous ont permis de vérifier l'intégrité des échantillons après incorporation du colorant fluorescent. Les courbes de traction réalisées à vitesse de déformation imposée (1mm/min) sur des échantillons de PEHD purs et colorés sont présentées sur la Figure III-18.

Cette confrontation ne permet pas de distinguer les courbes, démontrant ainsi la remarquable reproductibilité entre les deux échantillons. Par conséquent, la présence du traceur au sein de la phase amorphe n'affecte pas le comportement intrinsèque du matériau sous chargement mécanique. Le module d'Young est calculé en prenant la pente de la droite tangente à la courbe de traction passant par l'origine suivant la norme NFEN ISO 527. La valeur obtenue est de  $E=780$  MPa.



**Figure III-18 : Courbes de traction des échantillons de PEHD pur et coloré obtenues avec une vitesse de déformation de 1mm/min.**

La mesure du volume d'activation décrite dans le premier chapitre (III-2), représente le volume balayé par un fragment de chaîne compris entre deux points d'ancrage lors d'un processus de déformation. Il constitue un paramètre très sensible à la structure du polymère et nous renseigne sur la sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation. La Figure III-19 présente l'évolution de ce volume d'activation en fonction de la déformation appliquée pour un échantillon de PEHD pur et un échantillon de PEHD coloré avec de la rhodamine 101. Les deux courbes suivent la même diminution exponentielle avec l'augmentation de la déformation. Ce dernier résultat confirme que l'ajout de la molécule de colorant ne modifie pas la morphologie de notre matériau.



**Figure III-19 : Evolution du volume d'activation dans le domaine viscoélastique en fonction de la déformation imposée pour des échantillons de PEHD pur et coloré.**

### Synthèse

Un certain nombre de propriétés physico-chimiques de notre PEHD ont pu être caractérisées. La présence de molécules fluorescentes de rhodamine 101 ne semble pas affecter ses propriétés. En revanche nous noterons que suite au procédé d'élaboration de nos échantillons un indice de carbonyle marqué a pu être observé soulignant ainsi la présence d'une pré-oxydation lors de l'étape de mise en œuvre de nos échantillons.

## Références bibliographiques

- [1] Valeur, B., *Invitation à la Fluorescence moléculaire*. De Boeck ed. 2004.
- [2] Bezrodnyi, V.I., et al., *Spectral and generation properties of a nonsubstituted analog of rhodamine 101 in a polyurethane matrix*. Journal of Applied Spectroscopy, 2004. **71**(1): p. 68-72.
- [3] Lahrouni, A. et J. Arman, *Etude de melanges de polyethylene et de polystyrene par diffraction de rayons X et par densimétrie*. European Polymer Journal, 1995. **31**(4): p. 347-352.
- [4] Bunn, C.W., *The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. The "shape" of the CH<sub>2</sub> group*. Transactions of the Faraday Society, 1939. **35**: p. 482-491.
- [5] Guadagno, L., et al., *Chemical and morphological modifications of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE)*. Polymer Degradation and Stability, 2001. **72**(1): p. 175-186.
- [6] Costa, L., et al., *Ultra high molecular weight polyethylene--II. Thermal- and photo-oxidation*. Polymer Degradation and Stability, 1997. **58**(1-2): p. 41-54.
- [7] Zerbi, G., et al., *Structural depth profiling in polyethylene films by multiple internal reflection infra-red spectroscopy*. Polymer, 1989. **30**(12): p. 2324-2327.
- [8] Stark, N.M. et L.M. Matuana, *Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy*. Polymer Degradation and Stability, 2004. **86**(1): p. 1-9.
- [9] Colom, X., et al., *Changes in crystallinity of the HDPE matrix in composites with cellulosic fiber using DSC and FTIR*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2000. **19**(10): p. 818-830.
- [10] Kaci, M., et al., *Crystallinity Measurements of Unstabilized and HALS-stabilized LDPE Films Exposed to Natural Weathering by FT-IR, DSC and WAXS Analyses*. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2001. **6**(5): p. 455-464.
- [11] Otdak, D., et al., *Photo- and bio-degradation processes in polyethylene, cellulose and their blends studied by ATR-FTIR and raman spectroscopies*. Journal of Materials Science, 2005. **40**(16): p. 4189-4198.
- [12] Valadez-Gonzalez, A., et al., *Mineral filler influence on the photo-oxidation of high density polyethylene: I. Accelerated UV chamber exposure test*. Polymer Degradation and Stability, 1999. **63**(2): p. 253-260.
- [13] Addiego, F., *Caracterisation de la variation volumique du polyéthylène au cours de la déformation plastique en traction et en fluage*. 2006.
- [14] Halary, J.L., et al., *Mécanique des matériaux polymères*. Echelles ed. 2008: Belin.
- [15] Etienne, S. et L. David, *Introcudtion à la physique des polymères*. 2002: Dunod.
- [16] Gulmine, J.V., et al., *Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering*. Polymer Degradation and Stability, 2003. **79**(3): p. 385-397.
- [17] Gugumus, F., *Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state: Part 5. Kinetics of functional group formation in PE-HD and PE-LLD*. Polymer Degradation and Stability, 1997. **55**(1): p. 21-43.

- [18] Mendes, L.C., et al., *Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City*. Polymer Degradation and Stability, 2003. **79**(3): p. 371-383.

## **Chapitre IV :**

### ***Etude du photo-vieillissement du polyéthylène haute densité***

Ce premier chapitre de résultats a pour objectif de décrire le comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation UV grâce en particulier à la spectroscopie de fluorescence. Cette technique constitue l'axe principal de notre travail, le but étant de mieux comprendre les interactions entre les chaînes du polymère et la sonde fluorescente. La confrontation des résultats avec d'autres techniques d'analyses telles que la spectroscopie infrarouge, l'analyse enthalpique différentielle (AED) ou des essais mécaniques va nous permettre de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

<b><u>I. ETUDE DU VIEILLISSEMENT PAR FLUORESCENCE</u></b>	<b>77</b>
<b>I-1. TESTS PRELIMINAIRES CONDUISANT A LA VALIDATION DE LA TECHNIQUE DE FLUORESCENCE</b>	<b>77</b>
<b>I-2. ETUDE DU VIEILLISSEMENT DU POLYETHYLENE SOUS IRRADIATION UV PAR SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE</b>	<b>79</b>
I-2.1. VIEILLISSEMENT DES ECHANTILLONS	79
I-2.2. SUIVI DU VIEILLISSEMENT DU POLYETHYLENE PAR SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE	80
<b><u>II. SUIVI DE LA DEGRADATION UV PAR DES TECHNIQUES D'ANALYSES COMPLEMENTAIRES</u></b>	<b>83</b>
<b>II-1. ETUDE DU VIEILLISSEMENT DU POLYETHYLENE HAUTE DENSITE PAR SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE</b>	<b>83</b>
<b>II-2. ETUDE DU VIEILLISSEMENT DU POLYETHYLENE HAUTE DENSITE PAR SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE, CAS PARTICULIER D'UNE CAMPAGNE D'ESSAI</b>	<b>84</b>
<b>II-3. ETUDE DU VIEILLISSEMENT DU POLYETHYLENE HAUTE DENSITE PAR ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (AED)</b>	<b>87</b>
<b>II-4. SUIVI DE L'EVOLUTION DE LA MASSE MOLAIRES MOYENNE AU COURS DU VIEILLISSEMENT</b>	<b>89</b>
<b><u>III. ETUDE MECANIQUE DES ECHANTILLONS DE POLYETHYLENE IRRADIES</u></b>	<b>90</b>
<b>III-1. ESSAIS MECANIQUE EN TRACTION UNIAXIALE, TAUX D'ECROUISSAGE</b>	<b>90</b>
<b>III-2. ETUDE DES VOLUMES D'ACTIVATION</b>	<b>93</b>
III-2.1. PRINCIPE GENERAL DE LA THEORIE D'EYRING	93
III-2.2. VOLUMES D'ACTIVATION VISCOELASTIQUES	97
III-2.3. VOLUMES D'ACTIVATION VISCOPLASTIQUES	101
III-2.4. CORRELATION ENTRE L'EVOLUTION DU VOLUME D'ACTIVATION ET LA FLUORESCENCE	104
<b><u>IV. BILAN DE L'ETUDE DU VIEILLISSEMENT UV DES ECHANTILLONS DE POLYETHYLENE HAUTE DENSITE</u></b>	<b>106</b>
<b><u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u></b>	<b>110</b>

## I. Etude du vieillissement par fluorescence

### I-1. Tests préliminaires conduisant à la validation de la technique de fluorescence

Dans le chapitre précédent, le choix du polymère de base de l'étude a été discuté, celui-ci s'étant porté sur le polyéthylène haute densité qui présente la propriété de n'émettre aucun signal de fluorescence, même après irradiation. La Figure IV- 1 présente les spectres de fluorescence du PEHD dans trois états différents, pur non irradié, pur irradié pendant 24h et dopé en rhodamine 101 à la concentration de 500 ppm non irradié. Les deux premiers spectres ne présentent aucun signal de fluorescence, vérifiant ainsi les propriétés du polyéthylène haute densité. Le troisième spectre quant à lui montre clairement un signal de fluorescence avec une émission centrée autour de 610 nm, associée à la présence de la sonde fluorescente de rhodamine 101 dans la matrice polymère.

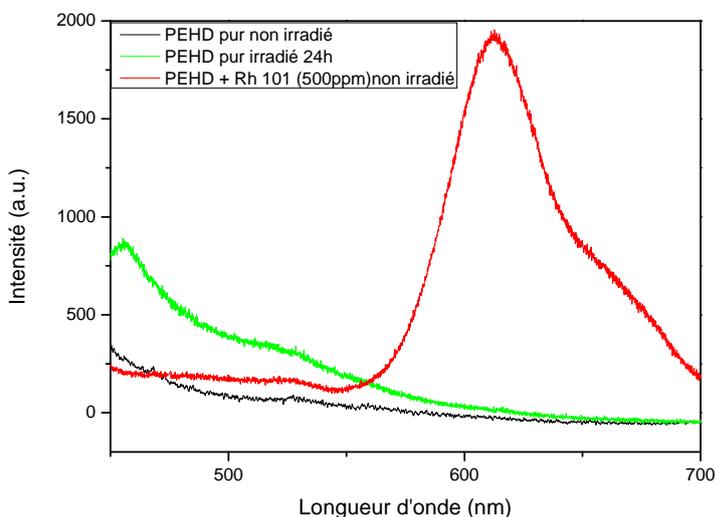
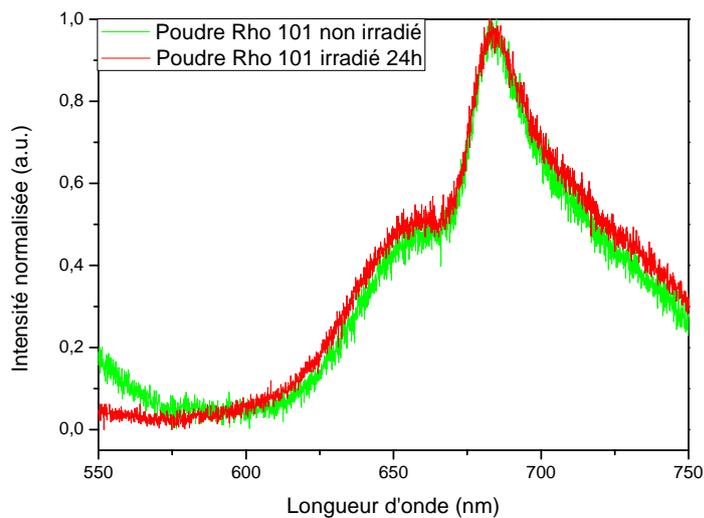


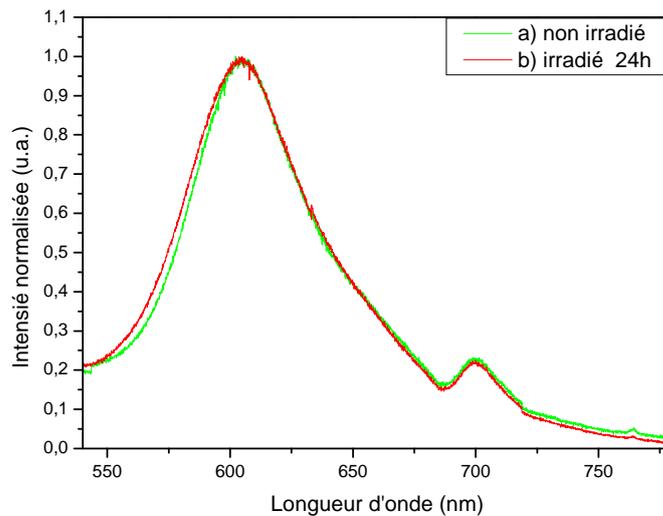
Figure IV- 1 : Spectres de fluorescence pour différents types d'échantillons de PEHD.

L'utilisation d'un colorant extrinsèque inséré dans une matrice polymérique pour la rendre fluorescente, pose la question de la stabilité du colorant, notamment au cours de l'irradiation. Notre but étant de suivre la dégradation du polymère, il est important dans un premier temps de vérifier l'évolution de la fluorescence de la rhodamine 101 sous forme de poudre durant une irradiation de 24 h à la longueur d'onde de 254 nm. La Figure IV- 2 présente les spectres de fluorescence du colorant, sur lesquels nous observons une parfaite superposition avant et après irradiation. Ce premier résultat confirme la stabilité de la rhodamine 101 en poudre face à une irradiation ultra violette, cependant dans le cadre de cette étude, il est également nécessaire de tester sa stabilité vis-à-vis du polymère.



**Figure IV- 2 : Spectres de fluorescence de rhodamine 101 sous forme de poudre, non irradié et irradié 24 h avec une longueur d'onde de 254 nm.**

Afin de vérifier cette autre caractéristique, un deuxième test a consisté à comparer la fluorescence entre un échantillon de PEHD non irradié dopé en colorant non irradié, avec un autre échantillon de PEHD également non irradié mais cette fois dopé avec un colorant irradié pendant 24 h avec une longueur d'onde de 254 nm. La Figure IV- 3 présente les spectres de fluorescence des deux échantillons, comme pour le test précédent, nous notons une parfaite superposition des deux courbes. A partir de ces deux premiers résultats, il est possible de conclure que l'irradiation UV n'affecte pas la fluorescence de la rhodamine 101, ce résultat constitue le point de départ indispensable de notre travail. Ainsi, l'utilisation de ce colorant inséré dans la matrice polymère, va nous permettre de suivre au cours d'un vieillissement UV l'évolution de la longueur d'onde de fluorescence, celle-ci pouvant donc être directement attribuée aux modifications que subit le polymère lors de l'irradiation et non à une dégradation du colorant. Des tests réalisés avec une longueur d'onde de 312 nm ont montré les mêmes résultats.



**Figure IV- 3 : Spectres de fluorescence d'échantillons de polyéthylène haute densité dopés en colorant rhodamine 101, a) échantillon non irradié et b) poudre de Rh 101 irradié pendant 24 h avant d'être incorporée dans le polymère.**

## I-2. Etude du vieillissement du polyéthylène sous irradiation UV par spectroscopie de fluorescence

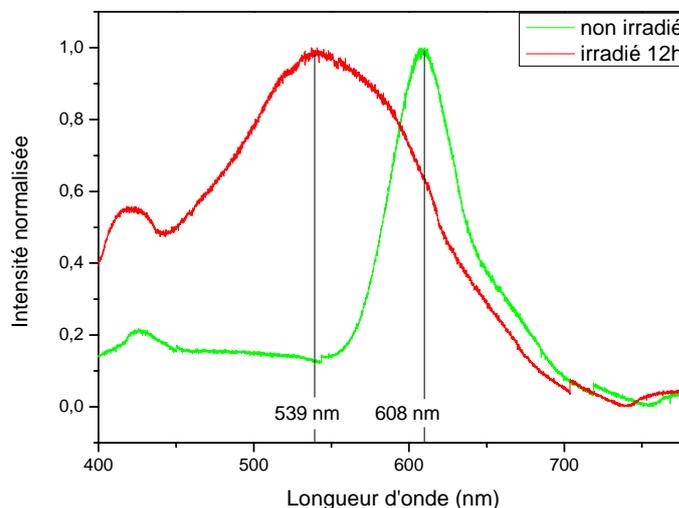
### I-2.1. Vieillissement des échantillons

Afin d'étudier le vieillissement du polyéthylène haute densité, les échantillons réalisés suivant la méthode décrite dans le précédent chapitre sont irradiés dans une enceinte avec une longueur d'onde monochromatique dans la gamme des ultra violet (254 et 312 nm ; correspondant respectivement aux UVC et aux UVB) et une température de 40 °C. L'utilisation des UVC n'est pas représentative d'un vieillissement naturel mais permet de mettre en évidence certains mécanismes de vieillissement et le développement de produits de dégradation, et plus généralement aide à la compréhension des mécanismes de vieillissement. La deuxième longueur d'onde correspondant aux UVB va nous permettre de nous rapprocher d'un vieillissement naturel. L'irradiation des échantillons est réalisée sur les deux faces de façon à avoir une dégradation la plus homogène possible.

La technique de fluorescence pour le suivi du vieillissement des polymères et en particulier du polyéthylène haute densité s'est montrée très sensible dès les premiers temps d'irradiation. En contre partie pour des durées plus longues elle atteint ses limites en montrant un plateau. Plusieurs raisons expliquent les limites temporelles de cette technique, une des plus évoquées dans la littérature est le photo blanchiment du colorant incorporé dans le polymère. Ce phénomène résulte de la conversion de la molécule fluorescente en une entité non fluorescente [1, 2]. Cependant, cette modification de la molécule de colorant affecte uniquement son rendement et non la position de son maximum de longueur de fluorescence, ainsi nos analyses basées sur cette position restent valides.

### I-2.2. Suivi du vieillissement du polyéthylène par spectroscopie de fluorescence

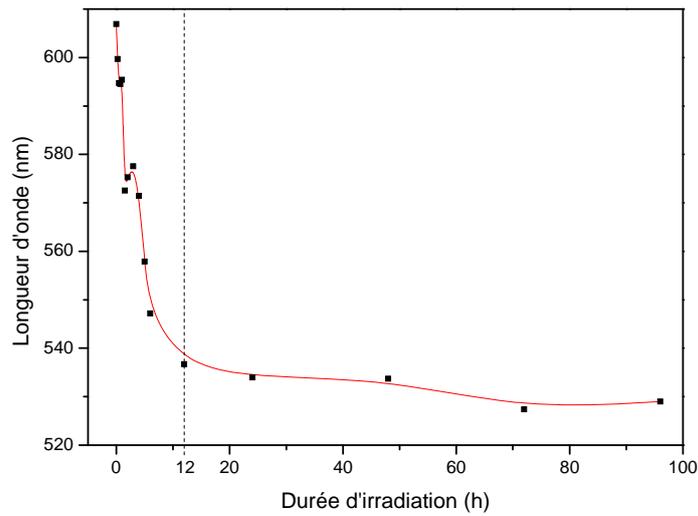
Le principe de base de la spectroscopie de fluorescence extrinsèque est l'analyse de l'émission de fluorescence d'une molécule de colorant insérée dans le polymère. Les modifications du spectre d'émission sont directement reliables à des modifications de la matrice polymère [3]. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés en particulier à la modification de la longueur d'onde d'émission fluorescente, notre montage ne nous permettant pas une calibration assez rigoureuse pour l'utilisation de la puissance d'émission [4]. La Figure IV- 4 présente deux spectres de fluorescence. Le spectre vert représente un échantillon de PEHD dopé en rhodamine 101 (500ppm) non irradié, le maximum de fluorescence de celui-ci se situe à 608 nm et constitue notre référence. Après 12 h d'irradiation UV avec une longueur d'onde de 254 nm, on obtient le spectre rouge décalé de 69 nm vers les faibles longueurs d'onde par rapport au spectre de l'échantillon non exposé aux UV (blue shift [5]).



**Figure IV- 4 : Spectres de fluorescence de deux échantillons de PEHD dopés en rhodamine 101 (500ppm), non irradié et irradié pendant 12h à 254 nm.**

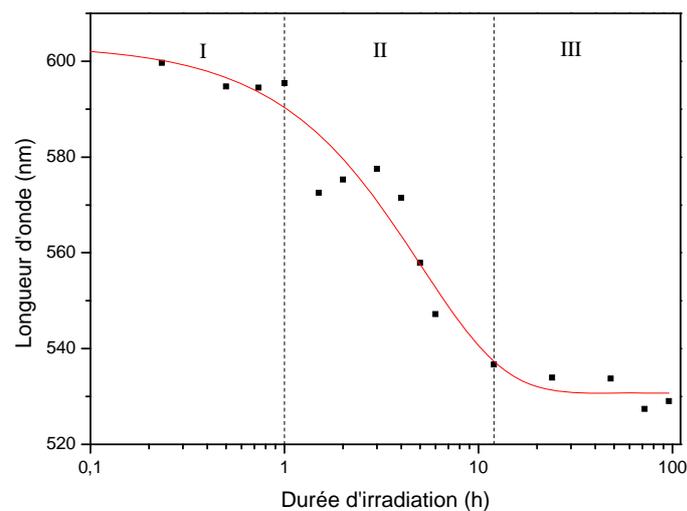
Notre étude va reposer sur l'analyse des modifications de la longueur d'émission fluorescente de la molécule de colorant. Afin de suivre cette évolution, les échantillons sont irradiés pendant différentes durées. La Figure IV- 5 présente l'évolution de la longueur d'onde d'émission en fonction du temps d'exposition au rayonnement (254nm).

Deux comportements se dégagent, durant les 12 premières heures, la longueur d'onde chute rapidement de 70 nm. La deuxième partie de la courbe montre une stabilisation de la longueur d'onde, cependant la technique montre ses limites après 96 h d'irradiation. En effet, le signal devient trop faible pour être analysé correctement, ce phénomène de perte d'intensité est appelé photo blanchiment [2]. Cette diminution de la longueur d'onde d'émission fluorescente est attribuée par certains auteurs à une augmentation de la viscosité dans la phase amorphe du matériau [4, 6, 7]. Compte tenu de ces résultats il semble que la spectroscopie de fluorescence soit capable de déceler les modifications du polymère qui interviennent durant les tous premiers instants de la dégradation.



**Figure IV- 5 : Evolution de la longueur d'onde du signal fluorescent émis au cours de l'irradiation UV.**

La représentation en échelle semi-logarithmique permet de mieux apprécier les modifications de la longueur d'onde pour les courts instants. La Figure IV- 6 met en avant trois zones distinctes à partir des changements de pentes. A partir des courbes représentées en échelle linéaire seulement deux comportements avaient pu être isolés, avant et après 12 h de dégradation, avec cette deuxième représentation, il est possible de dissocier la première étape en deux avec une frontière située à 1 heure d'irradiation. Durant cette première heure la diminution de la longueur d'onde se fait avec une cinétique plus lente que durant la deuxième étape, ceci est en accord avec un mécanisme de dégradation nécessitant un temps d'incubation avant de voir apparaître une modification plus prononcée du polymère.

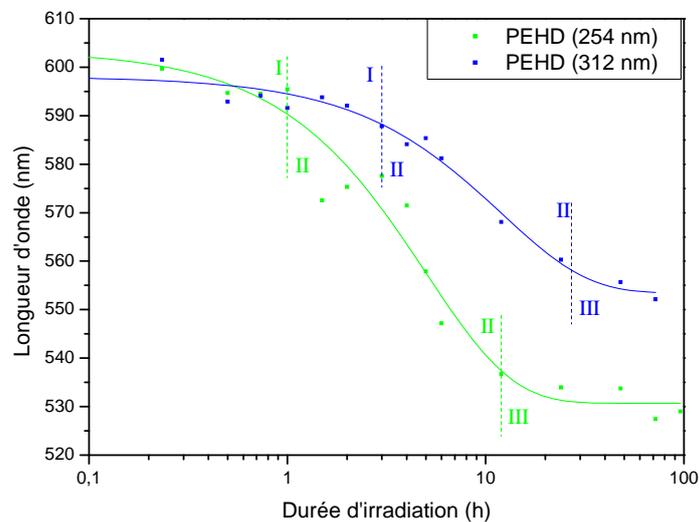


**Figure IV- 6 : Evolution de la longueur d'onde de l'émission de fluorescence représentée en fonction du logarithme de la durée d'irradiation UV.**

Afin de se rapprocher d'un comportement naturel de vieillissement, des échantillons ont subi une irradiation avec une longueur d'onde de 312 nm correspondant aux UVB. Sur la Figure IV- 7 la superposition de deux longueurs d'onde d'irradiation permet de comparer les deux comportements. Les mécanismes en trois étapes semblent être similaires, toutefois le temps d'incubation (domaine I) est plus long pour le vieillissement sous UVB (3h contre 1h pour les UVC), et la deuxième étape s'étend sur une durée plus longue (17h contre 11h pour les UVC).

Au vu des résultats obtenus avec la spectroscopie de fluorescence, il est très difficile de conclure sur les mécanismes de vieillissement qui engendrent les modifications de longueur d'onde d'émission fluorescente. Nous pouvons simplement mettre en avant la sensibilité de la méthode qui montre une évolution dès les premières minutes d'irradiation. Afin de corrélérer ces résultats avec le vieillissement des polymères, différentes techniques d'analyses ont été utilisées (IRTF, DSC, GPC et essais mécaniques). Chacune de ces techniques nous donnant accès à des résultats de différentes origines (chimique, physique ou mécanique), la confrontation de toutes ces données nous permettra d'envisager une interprétation des résultats obtenus en spectroscopie de fluorescence.

Il est à noter qu'à partir des résultats obtenus en spectroscopie de fluorescence l'utilisation de la longueur d'onde de 312 nm pour les irradiations présente une plus faible évolution que celle obtenue avec 254 nm. C'est pour cela que tous les résultats présentés par la suite ne concerneront que des irradiations réalisées avec cette longueur d'onde. De plus cette longueur d'onde permet de mettre en avant les mécanismes élémentaires de la photo-dégradation.



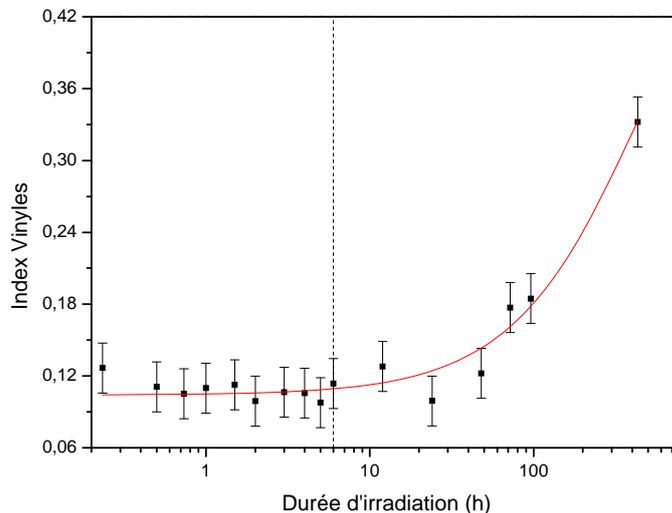
**Figure IV- 7 : Comparaison de la longueur d'onde de l'émission de fluorescence entre les deux longueurs d'onde d'irradiation UV 254 et 312 nm.**

## II. Suivi de la dégradation UV par des techniques d'analyses complémentaires

### II-1. Etude du vieillissement du polyéthylène haute densité par spectroscopie infra rouge

La spectroscopie infrarouge est la première technique complémentaire que nous avons utilisée. Cette technique d'analyse qui est l'une des plus employées dans l'étude du vieillissement des polymères [8-14] permet d'obtenir des informations chimiques sur le matériau, et en particulier dans notre cas nous sommes intéressés aux calculs des produits de dégradation carbonyles et vinyles [15-17]. L'étude de l'évolution des produits de dégradation de type vinyle ou carbonyle donne une bonne indication quant à l'avancement du vieillissement des polymères. En particulier certains travaux ont montré que la quantité de carbonyle peut être directement corrélée avec la dégradation du polyéthylène [15, 18, 19]. Grâce à ces mesures, nous pouvons être en attente d'obtenir des indications nous permettant d'avancer des explications sur les variations de la longueur d'onde d'émission fluorescente.

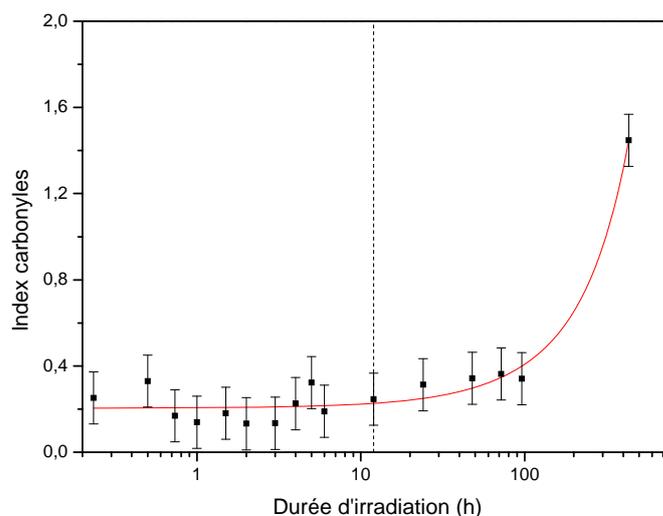
Les résultats obtenus sur la mesure de l'index vinyle sont présentés sur la Figure IV- 8, nous notons la présence de deux étapes distinctes. Les six premières heures peuvent être assimilées à un temps d'incubation pendant lequel, l'oxygène pénètre dans le matériau. Par la suite, la quantité de vinyle augmente de façon exponentielle dans la représentation semi-logarithmique.



**Figure IV- 8 : Evolution des produits de dégradation vinyle en fonction de la durée d'irradiation UV.**

Les résultats obtenus avec les carbonyles (Figure IV- 9) montrent une évolution similaire aux vinyles, avec les deux mêmes étapes successives, seule la frontière entre les deux étapes se trouve décalée dans ce cas à douze heures d'irradiation. L'oxydation des polymères suit un schéma précis que nous

avons décrit dans le chapitre I, ce schéma ne tient cependant pas compte de la cinétique, et en particulier des temps d'incubation nécessaires à la diffusion de l'oxygène entre les chaînes macromoléculaires. Ce temps de latence apparaît donc sous forme d'un plateau dans la représentation de l'évolution des produits de dégradation en fonction du temps d'irradiation. Passé ce temps de latence, l'oxygène commence son action de dégradation sur le polymère qui se caractérise entre autre par la formation des produits vinyle et carbonyle. De nombreuses études ont conduit à des résultats semblables, toutefois celles-ci sont basées sur des gammes de temps généralement plus importantes [8, 9, 11, 14, 16, 20-22].



**Figure IV- 9 : Evolution des produits de dégradation carbonyle en fonction de la durée d'irradiation UV.**

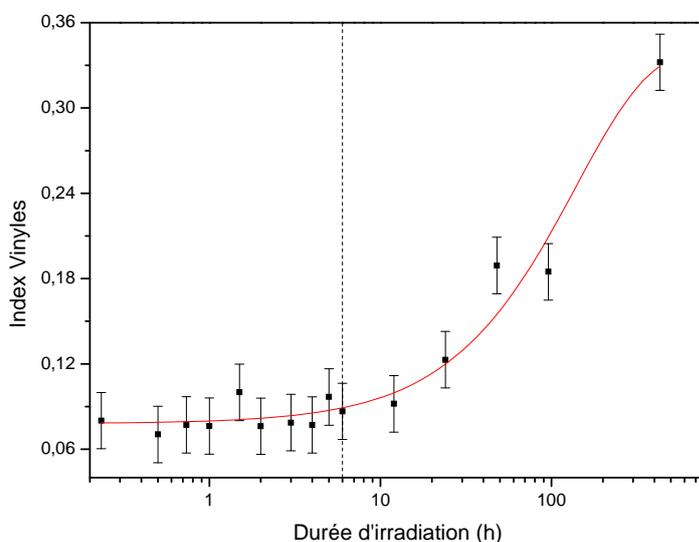
Si bien que dans notre cas, la corrélation avec les analyses en spectroscopie de fluorescence, n'est d'un apport que très limité. En effet, le premier palier en spectroscopie infrarouge correspondant au temps d'incubation s'étend sur une durée d'irradiation de 12 h. Ce plateau peut également être dû à la présence d'antioxydants dans notre polymère qui ralentissent le processus de vieillissement. Il serait nécessaire pour des études postérieures de réaliser une purification du polyéthylène afin de s'affranchir de ce type de phénomène.

Le signal ne présentant pas d'évolution avant 12h d'irradiation, correspondant à la limite de mesure en spectroscopie de fluorescence, il nous est donc impossible d'interpréter les deux premiers paliers de fluorescence avec cette technique complémentaire.

## **II-2. Etude du vieillissement du polyéthylène haute densité par spectroscopie infra rouge, cas particulier d'une campagne d'essai**

Une des campagnes d'essai a cependant montré un comportement différent durant les premières heures d'irradiation. Cette différence porte sur une plus grande quantité de carbonyles présente dans les échantillons avant irradiation que pour les autres campagnes. La quantité de produit vinyle reste

cependant la même que pour les autres campagnes, et présente une évolution semblable au cours de l'irradiation, avec deux étapes distinctes avant et après 6 h d'irradiation (Figure IV- 10).



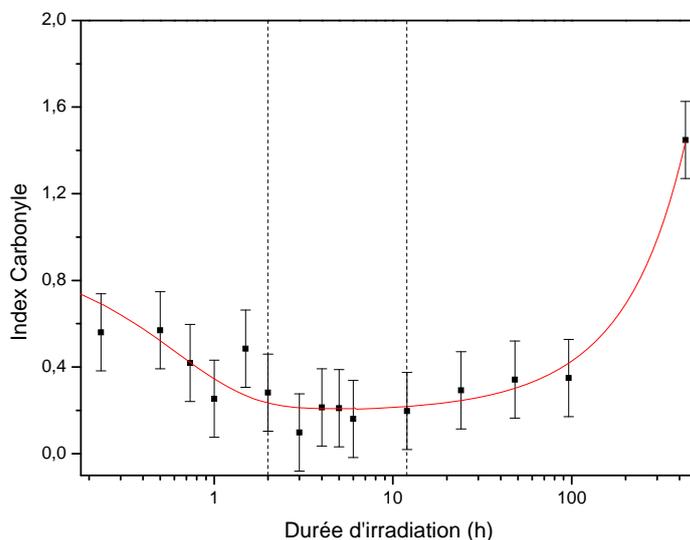
**Figure IV- 10 : Evolution des produits de dégradation vinyle en fonction de la durée d'exposition au rayonnement UV dans le cas particulier d'une campagne d'essais.**

La raison de la forte présence de produit de dégradation carbonyle dans les échantillons avant irradiation provient du protocole de fabrication. La mise en forme se fait sur une plaque chauffante à une température de 150°C, pour laquelle le polymère subit une thermo-oxydation importante qui engendre la formation de produits de dégradation de type carbonyles si la durée d'exposition est trop longue. Cependant nous avons choisi de conserver cette campagne d'essai car les premiers instants d'exposition aux UV montrent un comportement intéressant (Figure IV- 11). En effet durant les 2 premières heures d'irradiation, la quantité de carbonyle diminue, cette variation peut être attribuée à l'effet désoxydant particulier de la longueur d'onde UVC (254 nm) [23].

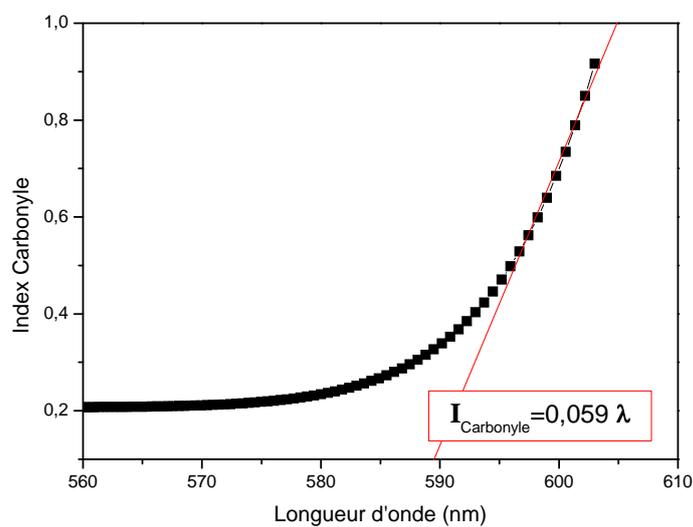
Dans ce cas particulier, il est possible de discriminer trois étapes similaires à celles identifiées en spectroscopie de fluorescence. La Figure IV- 12 présente la corrélation entre les deux techniques d'analyse. Une corrélation linéaire apparaît pour les longueurs d'onde élevées correspondant aux premiers instants de l'irradiation. Ce résultat semble être en accord sur le fait que la spectroscopie de fluorescence est sensible à la désoxydation du matériau, en effet la sonde fluorescente de rhodamine 101 est sensible à son environnement. Lorsque l'irradiation UV arrache des atomes d'oxygène aux chaînes macromoléculaires le voisinage des molécules de colorant s'en trouve modifié. Cependant cette explication semble être peu appropriée, car les mesures de fluorescence ont montré une parfaite reproductibilité pour toutes les campagnes d'essai. Seule l'évolution de l'index carbonyle présente une certaine versatilité dans les premiers instants de l'irradiation.

Les résultats obtenus en spectroscopie infra rouge ne nous ont donc apporté que très peu d'informations pouvant aider à l'interprétation des résultats de fluorescence. Néanmoins, l'IRTF étant une analyse chimique des échantillons, l'absence de concordance avec la fluorescence peut nous

mettre sur la piste d'une interprétation basée sur le comportement physique des nos échantillons. L'analyse enthalpique différentielle utilisée dans la partie suivante va nous permettre d'avoir accès à ces informations.



**Figure IV- 11 : Evolution du produit de dégradation carbonyle en fonction de la durée d'exposition au rayonnement UV. Cas particulier d'une campagne d'essais avec des échantillons initiaux possédant une forte quantité de carbonyle.**

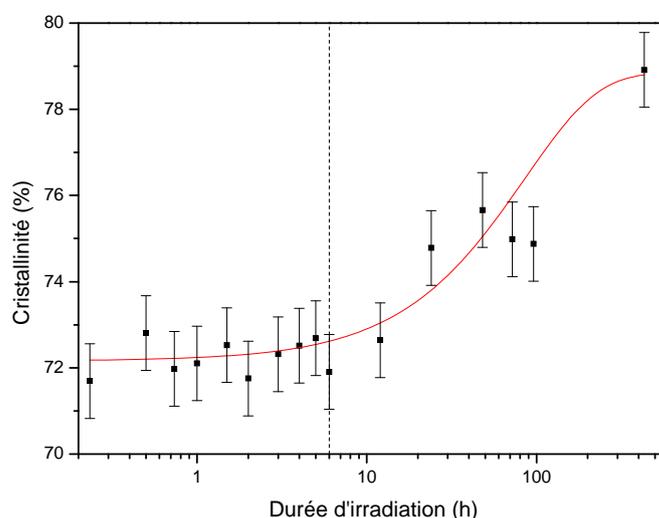


**Figure IV- 12 : Corrélation entre la quantité de produit de dégradation carbonyle présente dans le matériau et la longueur d'onde d'émission de la sonde fluorescente.**

### II-3. Etude du vieillissement du polyéthylène haute densité par Analyse Enthalpique Différentielle (AED)

La deuxième technique d'analyse complémentaire choisie pour mieux comprendre le comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation UV est l'analyse enthalpique différentielle (AED). Cette technique nous permet d'obtenir des informations sur la physique des échantillons et en particulier le taux de cristallinité (%Cr) et la température de fusion ( $T_f$ ).

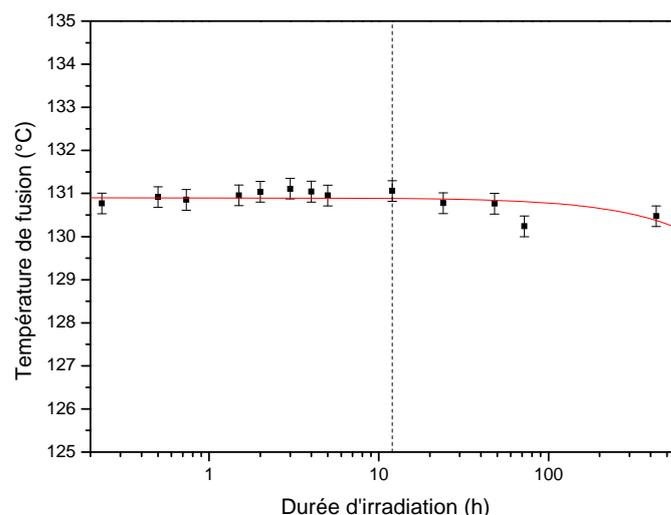
La Figure IV- 13 présente l'évolution du taux de cristallinité des échantillons en fonction du temps d'exposition aux rayons UV. Comme dans le cas des analyses en spectroscopie infra rouge, on observe deux étapes distinctes. Le taux de cristallinité reste stable autour de 72% durant les 6 premières heures, puis augmente de façon exponentielle dans la représentation semi logarithmique pour atteindre la valeur de 79% après 18 jours d'irradiation.



**Figure IV- 13 : Evolution du taux de cristallinité au cours de l'irradiation UV.**

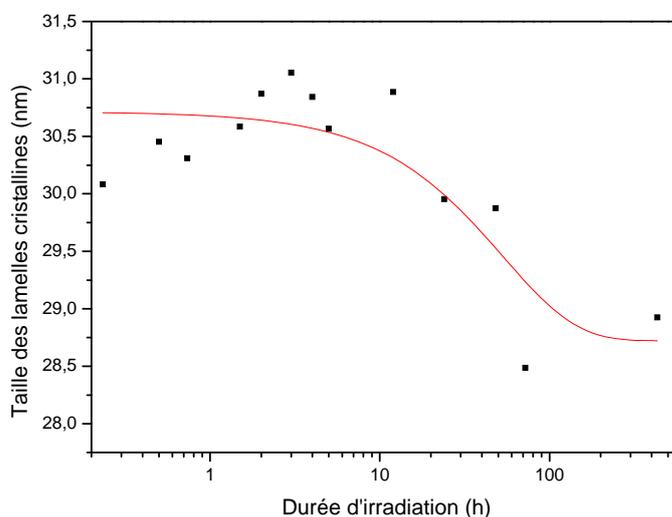
Cette augmentation du taux de cristallinité s'accompagne d'une légère diminution de la température de fusion (Figure IV- 14).

Dans la littérature, différents auteurs interprètent ces résultats par la modification des chaînes macromoléculaires du polymère due à l'irradiation UV. Les rayons UV provoquent des ruptures de chaînes ayant pour conséquence l'augmentation de la cristallinité [24]. En effet, dans la phase amorphe, les chaînes voient leur longueur diminuer, les rendant plus mobiles [15], et favorisant ainsi le phénomène appelé cristallisation secondaire [25], illustré ici par l'augmentation du taux de cristallinité après 6 h d'exposition.



**Figure IV- 14 : Evolution de la température de fusion des échantillons en fonction de l'irradiation UV.**

A partir des valeurs de température de fusion et de taux de cristallinité, il est possible de calculer la taille des lamelles cristallines. Les calculs préliminaires effectués sur des échantillons non irradiés avaient conduit à des tailles de lamelles de l'ordre de 30,1 nm. L'évolution de cette valeur au cours de la dégradation (Figure IV- 15) peut également être présentée en deux étapes, avec dans les premiers instants une stabilité suivie d'une diminution.



**Figure IV- 15 : Evolution de la taille des lamelles cristallines en fonction du temps d'irradiation UV, représentation en fonction du logarithme du temps.**

Cette évolution est bien en accord avec les premiers résultats de taux de cristallinité et de température de fusion. La rupture des chaînes macromoléculaires causée par le rayonnement UV conduit à des lamelles de plus petites dimensions ce qui joue sur la température de fusion et le taux de cristallinité.

Cependant même si tous les résultats obtenus en AED sont bien en accord avec les modèles déjà établis, la corrélation avec la spectroscopie de fluorescence reste difficile.

#### II-4. Suivi de l'évolution de la masse molaire moyenne au cours du vieillissement

Le suivi des masses molaires moyennes en poids du PEHD au cours de l'irradiation UV a été réalisé par GPC et montre une augmentation rapide de celles-ci à partir d'une heure d'exposition (Figure IV-16). Ces résultats sont en accord avec une augmentation de la longueur moyenne des chaînes macromoléculaires, pouvant être attribuée à des phénomènes de réticulation.

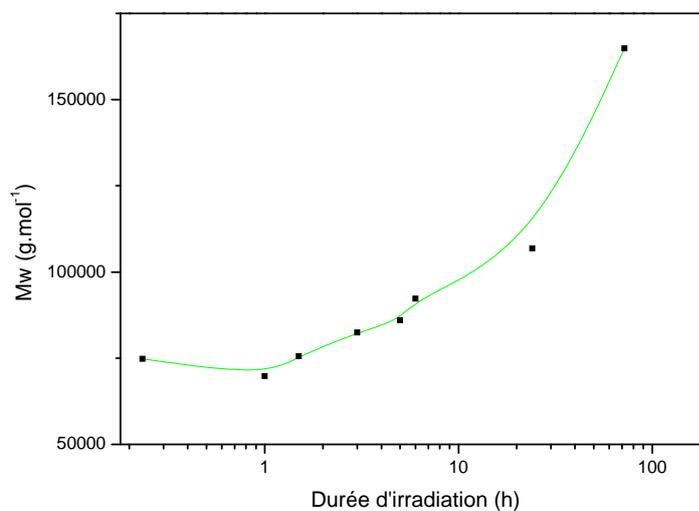


Figure IV- 16 : Evolution de la masse molaire moyenne en poids du PEHD en fonction du temps d'irradiation UV.

#### Bilan des techniques d'analyses complémentaires.

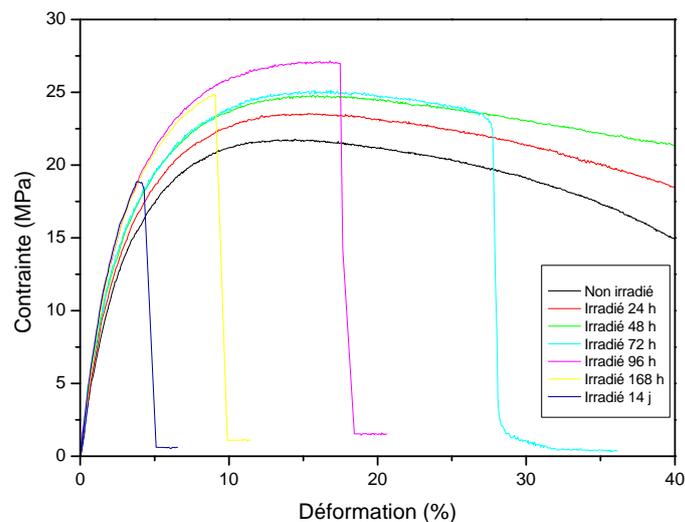
Les résultats obtenus avec les premières techniques d'analyse complémentaires ne nous permettent pas réellement d'établir une corrélation entre le photo vieillissement de nos échantillons de polyéthylène haute densité et la longueur d'onde de fluorescence émise par la sonde de Rhodamine 101. Ces techniques étant basées sur les propriétés physico chimiques des matériaux, il semble que la technique de fluorescence ne soit pas sensible à ces évolutions. Nous nous sommes donc intéressés à des tests mécaniques visant à décrire les évolutions structurales modifiant les mouvements possibles des chaînes macromoléculaires que subit le matériau au cours de l'irradiation.

### III. Etude mécanique des échantillons de polyéthylène irradiés

Cette partie s'intéresse à l'étude de l'évolution de certaines propriétés mécaniques du polyéthylène au cours de l'irradiation UV. A partir d'essais en traction uniaxiale nous nous sommes intéressés à comprendre les modifications physiques qui ont pu intervenir au sein des chaînes macromoléculaires de notre polymère durant l'irradiation. Il est important de noter que les essais mécaniques présentés dans cette partie sont réalisés dans le domaine avant striction. En effet étant donné l'insertion préférentielle du colorant dans la phase amorphe, nous nous sommes essentiellement intéressés à la déformation de cette phase [26].

#### III-1. Essais mécaniques en traction uniaxiale, taux d'écroutissage

Les essais mécaniques nous ont conduits dans un premier temps à nous intéresser aux courbes de contrainte-déformation (Figure IV- 17). Nous constatons un effet durcissant du vieillissement sur le matériau avec un gain de 6 MPa entre les échantillons non irradiés et irradiés 96 h pour la contrainte maximale. Il apparaît également une diminution de la déformation à rupture avec le vieillissement, cependant le module d'Young reste constant à 780 MPa.



**Figure IV- 17 : Courbe de contrainte déformation pour des échantillons de PEHD non irradiés et irradiés. Essais réalisés à la vitesse de 1mm/min.**

Pour les faibles durées d'irradiation (jusqu'à 48 h) les échantillons ne présentent pas de rupture mesurable avec le débattement de notre machine de traction, c'est seulement à partir de 72 h d'exposition aux rayons UV que ce phénomène intervient. La valeur de la déformation à rupture tend à diminuer avec la durée d'exposition (Figure IV- 18).

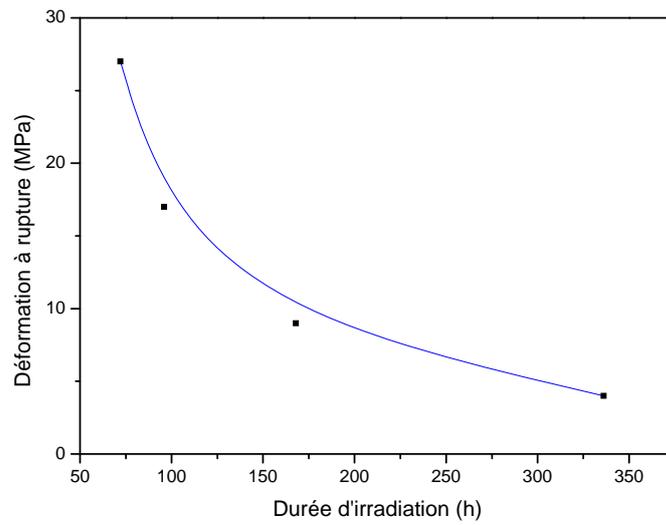


Figure IV- 18 : Evolution de la déformation à rupture en fonction de la durée d'irradiation.

Le calcul du taux d'érouissage  $\theta$  est réalisé à partir des essais mécaniques précédents  $\theta = \frac{d\sigma}{d\varepsilon}$ , et présenté sur la Figure IV- 19 en fonction de la contrainte  $\sigma$ .

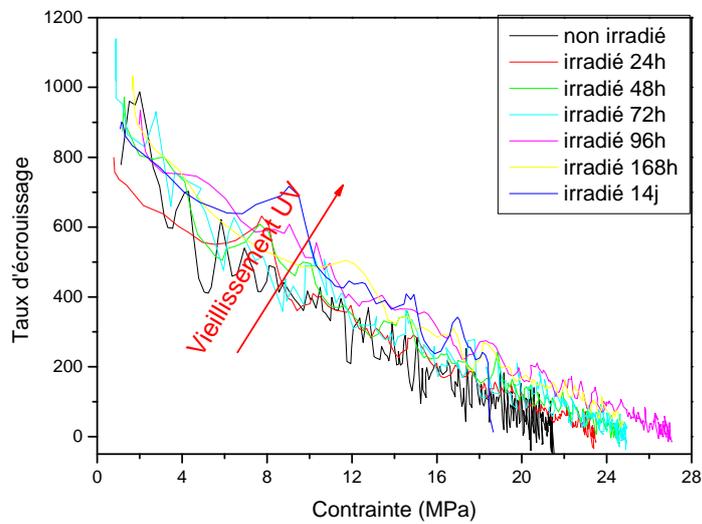


Figure IV- 19 : Evolution du taux d'érouissage en fonction de la contrainte appliquée pour différentes durées d'irradiation UV.

Les courbes de taux d'érouissage peuvent être décrites par une droite d'équation :

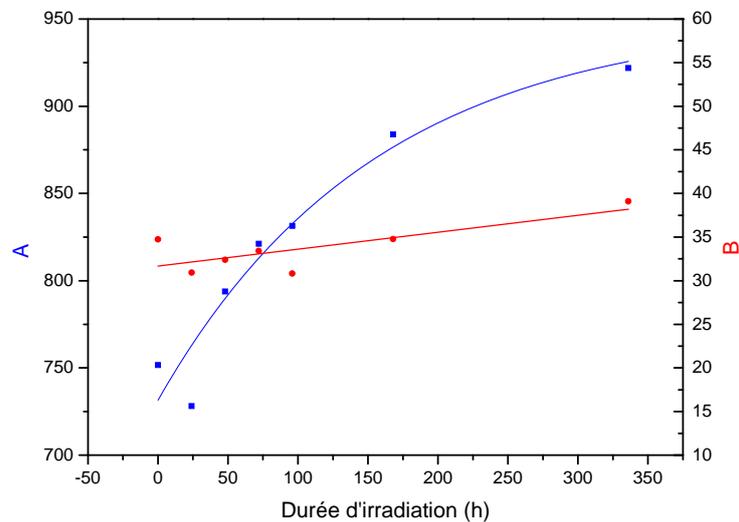
$$\theta = A - B \times \sigma \quad (IV-1)$$

Le Tableau IV- 1 présente les valeurs des constantes A et B obtenues :

Temps d'irradiation (h)	A	B
0	751,7	34,7
24	728,1	30,9
48	793,8	32,4
72	821,2	33,4
96	831,5	30,8
168	883,8	34,8
336 (14 jours)	921,9	39,1

**Tableau IV- 1 : Constantes A et B calculées à partir de régressions linéaires.**

L'évolution des constantes A et B en fonction de la durée d'exposition aux rayonnements UV est présentée sur la Figure IV- 20. Les constantes A et B présentent le même sens de variation mais avec des allures différentes. B augmente de façon linéaire, alors que la constante A présente une évolution exponentielle. L'irradiation UV semble donc jouer un rôle majeur sur les chaînes macromoléculaires de notre polymère en limitant leur degré de mobilité. Lors du vieillissement, différents processus chimiques interviennent en modifiant l'arrangement des chaînes, en particulier des ponts peuvent se créer entre elles avec des nœuds de réticulation. Tout ceci a pour conséquence la rigidification de l'ensemble que l'on observe aisément à partir des courbes de traction.



**Figure IV- 20 : Evolution des constantes A et B calculées à partir des courbes d'érouissage en fonction du vieillissement UV.**

A partir de ces constantes, il est possible d'envisager la conception d'un modèle rhéologique visant à décrire le comportement de notre polymère sous chargement mécanique. Les différents modèles couramment employés pour les polymères (Maxwell, Kelvin-Voigt, Zener) ont fait l'objet d'essais de corrélation avec les constantes A et B sans parvenir à un résultat satisfaisant. La modification d'un de ces modèles pourrait être envisagée comme solution.

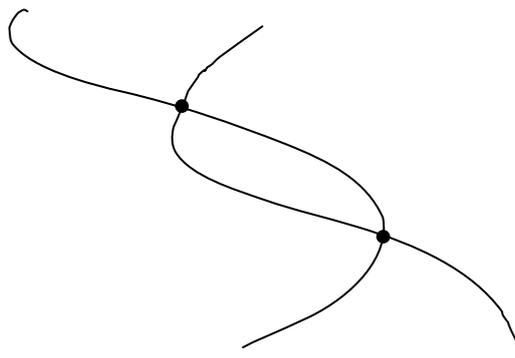
Ces résultats n'apportent pas de réponses précises sur les modifications de longueur d'onde d'émission de la sonde fluorescente. Il est donc nécessaire d'avoir recours à une technique plus sensible, nous permettant d'obtenir des informations sur les modifications subies par le polymère lors des premières heures de dégradation. Nous nous sommes donc intéressés aux mécanismes thermiquement activés et plus particulièrement aux volumes d'activation.

## III-2. Etude des volumes d'activation

### III-2.1. Principe général de la théorie d'Eyring

La théorie de l'activation thermique, introduite par Eyring en 1939 [27] décrit le mouvement d'une chaîne macromoléculaire par son glissement d'une position d'équilibre à une autre en passant par un état intermédiaire instable. Ce modèle a été initialement utilisé pour décrire l'effet de la température sur la viscosité des polymères fondus, mais permet également de se rendre compte des phénomènes associés à la déformation plastique des polymères solides.

Le modèle considère le glissement d'un segment d'une position stable à une autre. Dans le cas des polymères, ces segments de chaînes peuvent être considérés comme une corde ancrée à ses extrémités. Plusieurs formes d'ancrage sont possibles, les nœuds de réticulation sont souvent considérés. Cependant dans notre cas, le PEHD n'est pas un polymère réticulé, une autre forme de point d'ancrage doit donc être envisagée, dans ce cas, ce sont les enchevêtrements entre les chaînes du polymère qui assurent le rôle de nœuds de réticulation virtuels [28] (Figure IV- 21).



**Figure IV- 21 : Exemple d'enchevêtrement de chaînes macromoléculaires conduisant à l'apparition de points d'ancrages.**

Le passage entre ces deux états d'équilibre se fait par le franchissement d'une barrière d'énergie  $U_0$ .

La Figure IV- 22 présente en complément de cette barrière, son gradient,  $F_r = \frac{dU}{dx}$  représentant la force réagissant sur le système lorsque celui-ci se déplace sous l'action d'une contrainte. Le système se trouve à l'équilibre pour la position  $x$  telle que la force de réaction  $F_r$  soit égale à la force résultant de la contrainte appliquée ( $F_a = \sigma A$ ). Si on se place au point équilibre B, sous l'action d'une fluctuation thermique, le système peut basculer au point d'équilibre suivant B', dans ce cas l'énergie thermique nécessaire est représentée par l'aire hachurée en bleu :

$$\Delta H_a = \int_{x_1}^{x_2} (F_r - F_a) dx \quad (IV-2)$$

Conduisant à :  $\Delta H_a = \Delta H_r - \sigma v_a$  (IV-3)

avec  $\Delta H_r = \int_x^{x_0} F_r dx$  (IV-4)

représentant le travail contre la force de réaction pendant l'activation thermique : aire ABMB'A'.

et  $\sigma v_a = \sigma A(x_0 - x)$  (IV-5)

représentant le travail de la contrainte appliquée pendant l'activation thermique : aire ABB'A'.

la Figure IV- 22 présente également le mouvement d'un segment de chaîne du polymère devant la barrière d'énergie, on suppose deux cas possibles :

- Soit le système reçoit suffisamment d'énergie pour déplacer le segment de chaîne jusqu'à la barrière, et ainsi passer dans un second état équilibre. Au retrait de la contrainte appliquée le système se trouve dans un état d'équilibre différent de l'état initial, pouvant être exprimé comme une déformation viscoplastique.
- Soit l'énergie reçue est insuffisante, auquel cas le segment ne se déplace pas assez pour atteindre la barrière. Dans ce cas, lorsque la contrainte appliquée est supprimée, le système retourne dans son état d'équilibre d'origine. Ceci correspond à un état de déformation viscoélastique.

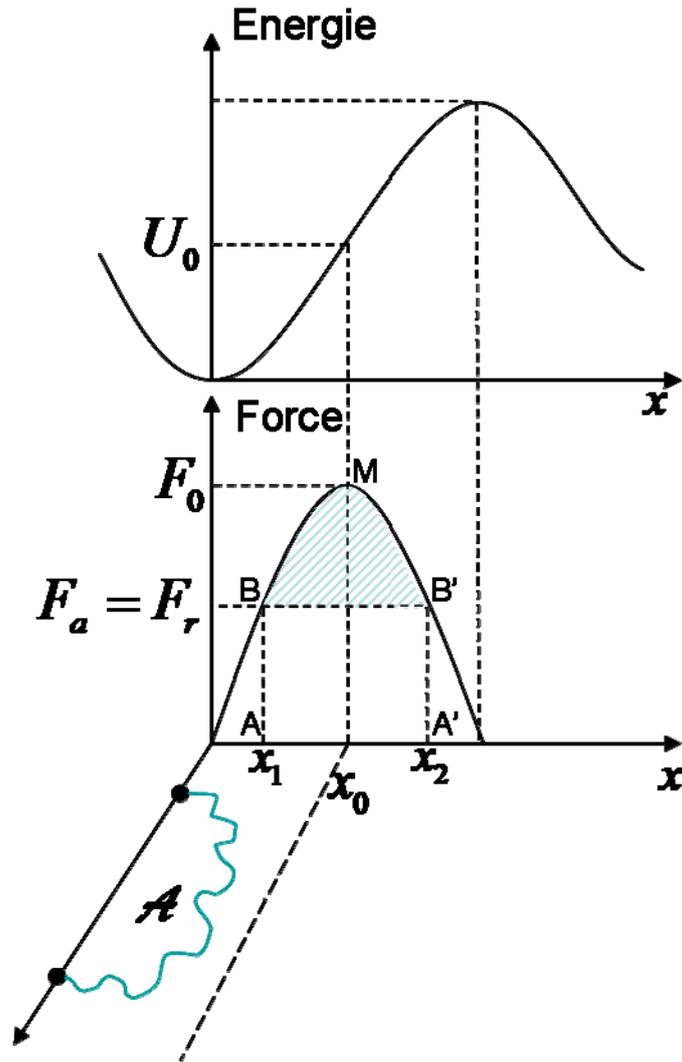


Figure IV- 22 : Profil de la barrière d'énergie à franchir lors d'un mouvement de chaîne et de la force de réaction correspondante.

En première approximation, nous allons considérer les chaînes confinées dans un « tube » formé par les chaînes voisines. A partir de cette représentation il est alors possible de calculer un volume d'activation  $V_a$ , produit de l'aire balayée par le segment de chaîne ( $A$ ) par le rayon du tube dans lequel ce segment est contenu.

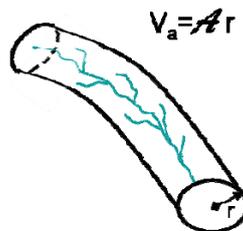


Figure IV- 23 : Représentation schématique d'un segment de chaîne macromoléculaire dans un tube de rayon  $r$ .

Il est donc possible à partir de la théorie d'Eyring de calculer le volume d'activation de la manière suivante :

$$V_a = \frac{\delta \Delta H_a}{\delta \sigma} \quad (IV-6)$$

L'utilisation de cette théorie dans la pratique demande cependant de mieux préciser la valeur de l'énergie d'activation thermique (l'aire hachurée). Pour cela, une approche simplifiée consiste à utiliser une fonction simple pour décrire la courbe  $F_r(x)$ . Par exemple, à partir d'une fonction carrée (Figure IV-24) :

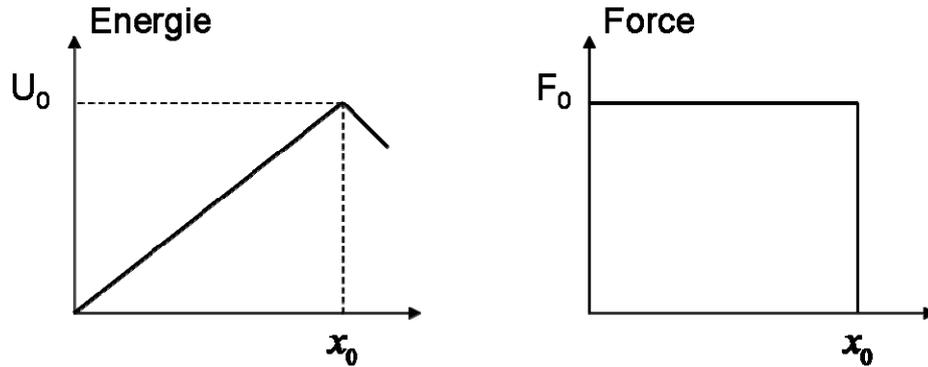


Figure IV- 24 : Profil de la barrière d'énergie et de la fonction force correspondante. La barrière a la forme d'un triangle, et la force, la forme d'un échelon.

On obtient :

$$U_0 = F_0 x_0 \text{ (hauteur de la barrière)} \quad (IV-6)$$

$$\Delta H_a = (F_0 - \sigma A) \times (x_0 - x) \quad (IV-7)$$

$$\text{avec } \frac{x_0 - x}{x_0} = \frac{F_0 - \sigma A}{F_0} \quad (IV-8)$$

$$\text{d'où } \Delta H_a = U_0 \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_m}\right)^2 \quad (IV-9)$$

$$\text{Avec } \sigma_m = F_0 / A \quad (IV-10)$$

$$\text{et le volume d'activation : } V_a = \frac{2U_0}{\sigma_m} \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_m}\right) \quad (IV-11)$$

Dans notre cas, l'utilisation de cette forme de barrière d'énergie n'a pas conduit à des résultats satisfaisants, nous avons donc utilisé une forme plus générale de  $\Delta H_a$  [29]:

$$\Delta H_a = U_0 \left[1 - \left(\frac{\sigma}{\sigma_m}\right)^p\right]^q \quad (IV-12)$$

Avec p et q des constantes décrivant le profil de la barrière,  $0 < p < 1$  et  $1 < q < 2$

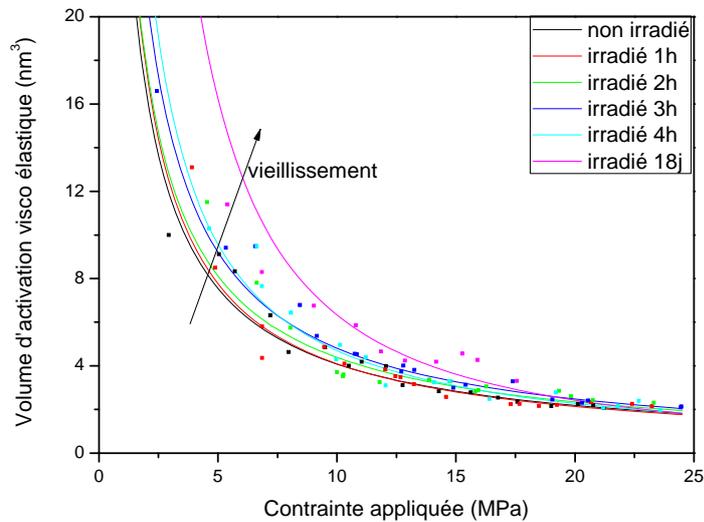
Le volume d'activation obtenu avec cette forme devient :

$$V_a = \frac{U_0}{\sigma_m} \times \left( \frac{\sigma}{\sigma_m} \right)^{p-1} \left[ \left( 1 - \frac{\sigma}{\sigma_m} \right)^p \right]^{q-1} \quad (IV-13)$$

A partir des essais mécaniques de relaxation réalisés sur nos échantillons de PEHD irradiés pour différentes durées, nous avons calculé les volumes d'activation suivant le principe établi dans le chapitre III. Deux volumes différents ont pu être calculés pour chaque contrainte appliquée, l'un correspondant à une déformation viscoélastique (pas de passage de la barrière d'énergie) et l'autre à une déformation viscoplastique (avec passage de la barrière d'énergie  $U_0$ ).

### III-2.2. Volumes d'activation viscoélastiques

Les mesures obtenues pour les volumes d'activation viscoélastiques sont regroupées sur la Figure IV-25. Elles indiquent que quelque soit la durée d'exposition au rayonnement UV les volumes d'activation diminuent fortement avec la contrainte pour des contraintes inférieures à 15 MPa, puis tendent à se stabiliser. Ce comportement provient de l'orientation des chaînes macromoléculaires sous l'effet de la contrainte appliquée pendant l'essai. L'orientation préférentielle dans le sens de la contrainte conduit à l'alignement des chaînes, diminuant ainsi leur espace de mobilité. L'exposition aux rayonnements UV semble conduire à une augmentation du volume. De façon à mieux mettre en évidence ce comportement, nous avons simulé mathématiquement ces courbes.



**Figure IV- 25 : Evolution du volume d'activation viscoélastique en fonction de la contrainte appliquée pour différentes durées d'irradiation UV à 254 nm.**

Une équation de type puissance permet de décrire au mieux l'évolution de ces volumes :

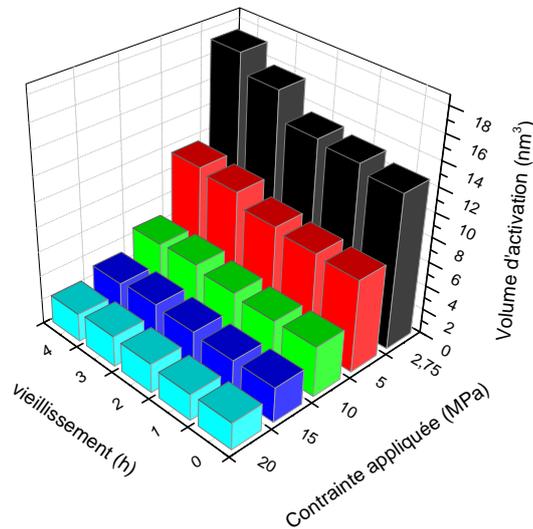
$$V_a = a \times \sigma^n \quad (IV-14)$$

avec a et n des constantes. Les différentes valeurs de ces constantes sont présentées dans le Tableau IV- 2.

$V_a = a \times \sigma^n$		
Temps d'irradiation (h)	a	n
0	34,9	-0,92
1	38,2	-0,96
2	37,6	-0,92
3	46,6	-0,97
4	56,5	-1,06
432 (18jours)	170,6	-1,41

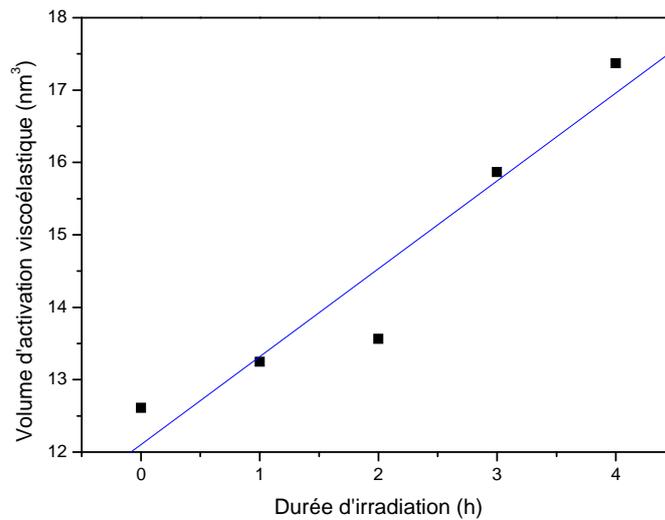
**Tableau IV- 2 : Evolution des constantes a et n en fonction de la durée d'exposition au rayonnement UV.**

A partir des équations décrivant l'évolution des volumes d'activation, cinq points sont extraits pour chaque durée de vieillissement, il est alors possible de représenter l'évolution des volumes à la fois en fonction du vieillissement et de la contrainte appliquée lors de l'essai (Figure IV- 26).



**Figure IV- 26 : Evolution des volumes d'activation simulés en fonction du vieillissement et de la contrainte.**

La Figure IV- 26 montre clairement la diminution du volume avec la contrainte (déjà observée sur la Figure IV- 25) et met en évidence son augmentation en fonction du vieillissement UV. Si on se focalise sur le volume d'activation viscoélastique mesuré pour une contrainte de 2,75 MPa, on remarque en fonction du temps d'irradiation une augmentation linéaire durant les quatre premières heures d'irradiation (Figure IV- 27).



**Figure IV- 27 : Evolution du volume d'activation viscoélastique sur des échantillons contraints à 2,75 MPa en fonction de la durée d'irradiation UV à 254 nm.**

Pour expliquer cette augmentation de volume d'activation, deux solutions peuvent être envisagées en terme d'énergie d'activation (Figure IV- 28). Le premier cas consiste en une modification de la barrière d'énergie  $x_0$  ; l'augmentation du niveau de cette barrière permet à la chaîne macromoléculaire de se déplier et de balayer une aire supérieure à celle d'un échantillon non irradié (Figure IV- 28-b). La deuxième solution envisageable est une augmentation de la distance entre deux points d'ancrage du fragment de chaîne (Figure IV- 28-c), ceci causé par la rupture de chaînes environnantes augmentant ainsi la longueur mobile disponible  $L_0$ . En effet, en considérant que les points d'ancrage des segments de chaîne sont majoritairement le résultat d'enchevêtrement entre les chaînes du polymère, lorsque sous l'action des rayons UV le phénomène de rupture de chaîne apparaît, certains points d'ancrage sont susceptibles de disparaître (Figure IV- 29).

L'utilisation de la théorie de l'activation thermique développée par Eyring ne nous a pas permis d'obtenir de résultats satisfaisants. En effet, pour suivre l'évolution des courbes de volume d'activation en fonction du vieillissement il est nécessaire de modifier les paramètres  $p$  et  $q$  de l'équation (IV-13), ce qui entraîne une modification de la forme de la barrière d'énergie, sans pour autant obtenir des résultats satisfaisants.

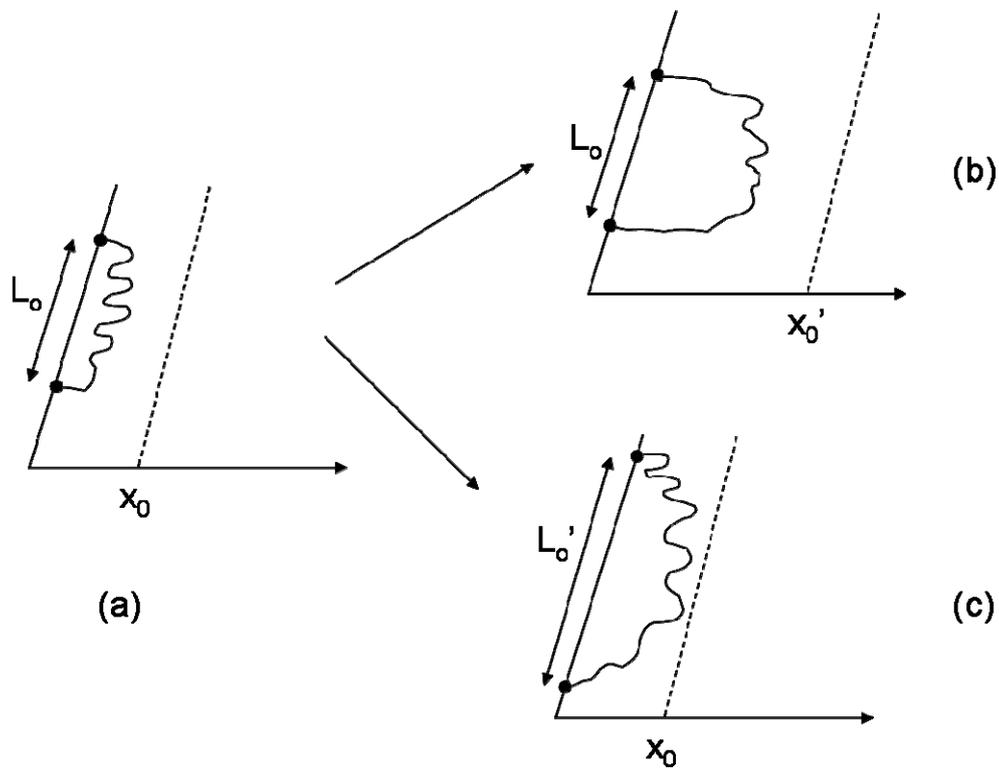


Figure IV- 28 : Schéma de l'évolution de l'aire balayée par un segment de chaîne sous contrainte au cours du vieillissement photo chimique. (a) : échantillon non irradié. (b) et (c) deux solutions possibles conduisant à l'augmentation de l'aire pour un échantillon irradié. (b) déplacement de la barrière d'énergie, (c) augmentation de la longueur du segment  $L_0$ .

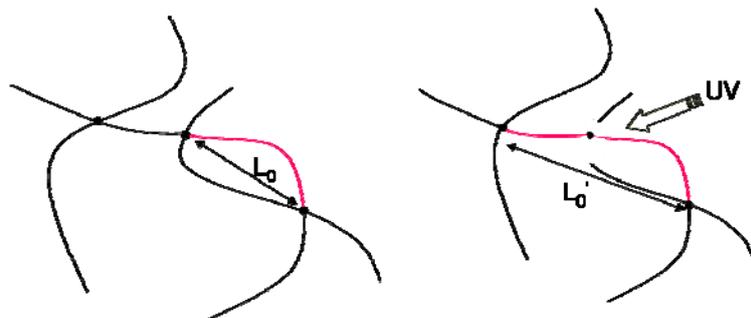
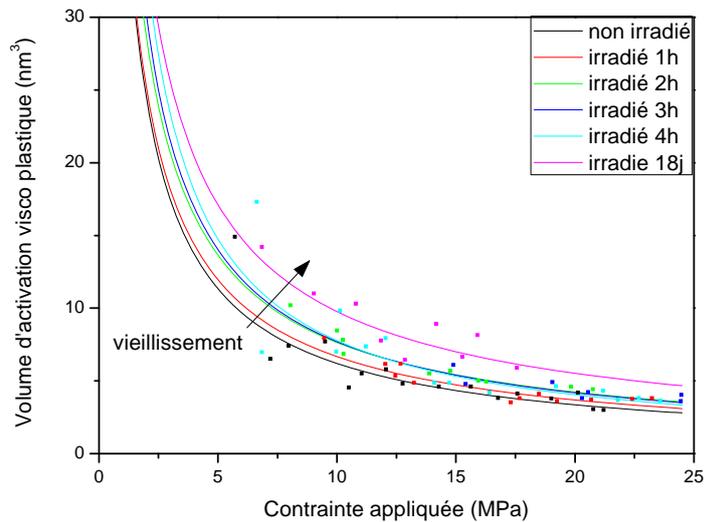


Figure IV- 29 : Représentation schématique de l'influence de la rupture de chaîne sur la longueur des segments

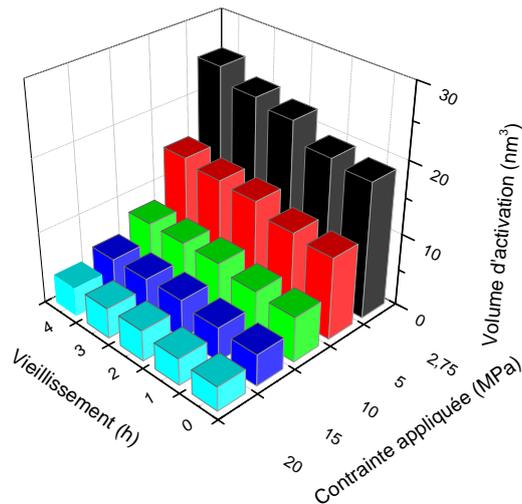
### III-2.3. Volumes d'activation viscoplastiques

Le volume viscoplastique subit une évolution semblable au volume viscoélastique, une chute rapide pour les faibles contraintes puis une stabilisation à partir de 15 MPa (Figure IV- 30). Le vieillissement UV semble conduire à une augmentation du volume d'activation. Cependant comme dans le cas des volumes d'activation viscoélastiques, pour mieux comprendre cette influence, nous avons décrit les courbes avec des équations de type puissance.



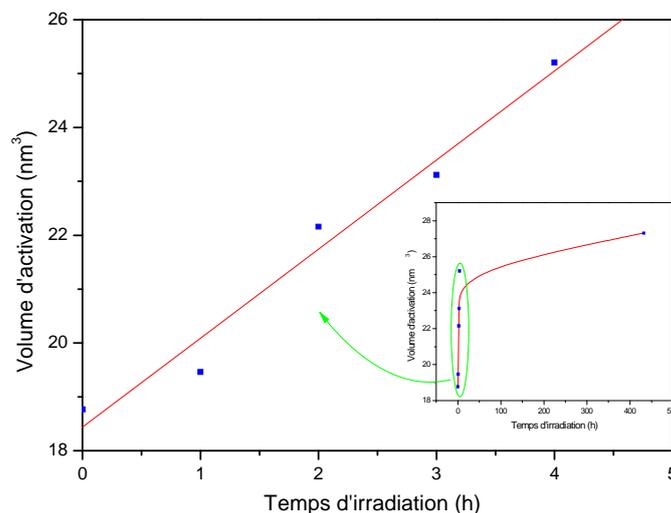
**Figure IV- 30 : Evolution du volume d'activation viscoplastique en fonction de la contrainte appliquée pour différentes durées d'irradiation UV à 254 nm.**

A partir de courbes obtenues par simulations mathématiques, cinq points sont extraits pour chaque durée de vieillissement. La Figure IV- 31 présente simultanément l'évolution des volumes d'activation en fonction de la contrainte appliquée et du temps d'irradiation. De la même façon que sur la Figure IV- 30, le volume chute rapidement avec la contrainte pour atteindre un palier autour de 5 nm<sup>3</sup>. L'augmentation de ce volume avec l'irradiation UV est également mise en évidence.



**Figure IV- 31 : Evolution des volumes d’activation simulés en fonction du vieillissement et de la contrainte.**

En s’intéressant plus précisément à l’évolution du volume d’activation en fonction de la durée d’irradiation pour une contrainte appliquée donnée (2,75 MPa), sur la Figure IV- 32, nous observons une augmentation linéaire du volume durant les quatre premières heures d’exposition. Passée cette première étape linéaire, l’évolution du volume semble se stabiliser pour atteindre 27 nm<sup>3</sup> après 18 jours. Une étude plus détaillée de l’évolution des volumes d’activation entre quatre heures et dix huit jours permettrait de mieux comprendre le changement de régime.

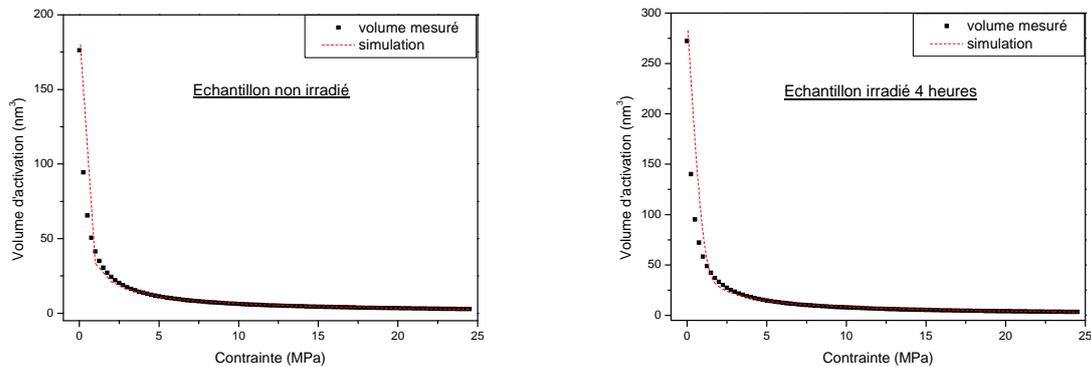


**Figure IV- 32 : Evolution du volume d’activation viscoplastique sur des échantillons contraints à 2,75 MPa en fonction de la durée d’irradiation UV à 254 nm.**

Les hypothèses envisageables pour expliquer l’évolution du volume sont les mêmes que celles développées dans le cas du volume viscoélastique (Figure IV- 28), à la différence près que désormais

la chaîne se déplace suffisamment pour atteindre la barrière d'énergie ( $x = x_0$ ) et passer à l'état d'équilibre suivant.

En utilisant la théorie de l'activation thermique énoncée plus tôt dans ce chapitre, il est possible de décrire l'évolution du volume d'activation en fonction de la contrainte appliquée pour les différentes durées d'exposition aux UV (Figure IV- 33). Les paramètres utilisés dans l'équation IV-13 sont présentés dans le Tableau IV- 3.



**Figure IV- 33 : Volume d'activation et simulation numérique, pour des échantillons non irradiés et irradiés 4heures.**

Paramètres	$U_0$	$\sigma_m$	p	q
Echantillon non irradié	290	45	0,4	1,5
Echantillon irradié 1h	315	45	0,4	1,5
Echantillon irradié 2h	355	45	0,4	1,5
Echantillon irradié 3h	360	45	0,4	1,5
Echantillon irradié 4h	370	45	0,4	1,5

**Tableau IV- 3 : Valeurs des paramètres utilisés pour la simulation numérique des volumes d'activation.**

Dans le cas des volumes d'activation viscoplastiques, la simulation numérique décrit son évolution en fonction de la contrainte, et permet de prendre en compte l'effet de l'irradiation UV en modifiant uniquement le paramètre  $U_0$  qui correspond à l'énergie de la barrière. Il apparaît donc que l'énergie nécessaire pour passer de la première position d'équilibre à la seconde augmente avec l'irradiation UV.

Nous avons déjà évoqué les deux possibles modifications qui engendrent une augmentation du volume d'activation, il est cette fois intéressant de corréliser ces hypothèses avec une augmentation de l'énergie  $U_0$ . Suivant la forme de la barrière d'énergie, une augmentation de  $U_0$  ne s'accompagne pas nécessairement d'un déplacement de celle-ci ( $x_0$ ). La Figure IV- 34 met en évidence une forme de barrière permettant l'augmentation de  $U_0$ , sans modifier  $x_0$ . Cette solution se rapproche donc de l'option d'une augmentation du volume par la libération de points d'ancrages (Figure IV- 28 c).

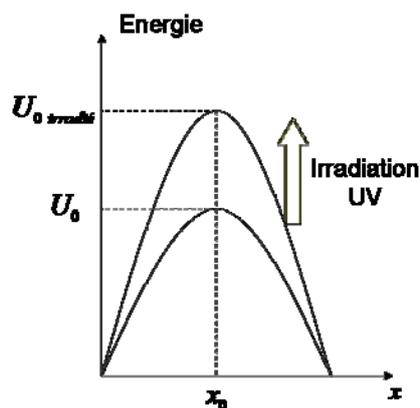


Figure IV- 34 : Modification de la barrière d'énergie visant à augmenter l'énergie  $U_0$ .

Ainsi les résultats mis en avant par l'évolution des volumes d'activation au cours d'une irradiation UV, semblent montrer des phénomènes de rupture de chaînes conduisant à la libération des chaînes voisines et augmentant leur mobilité. Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux déjà obtenus dans des études sur la diffusion de l'eau dans les polymères. Les résultats montrent une augmentation de la diffusion pour des échantillons irradiés, due à des modifications des chaînes du polymère [30].

#### III-2.4. Corrélation entre l'évolution du volume d'activation et la fluorescence

L'étude des volumes d'activation de notre polymère et leurs évolutions au cours du vieillissement UV, nous a conduit à des résultats portant sur les premiers stades de dégradation. Il est donc possible de les corrélés avec les résultats obtenus en spectroscopie de fluorescence sur la même plage de temps. La Figure IV- 35 présente les évolutions de la longueur d'onde de fluorescence et de l'énergie associée à la barrière en fonction du temps d'irradiation. Ces deux grandeurs subissent une variation linéaire en fonction du temps, la longueur d'onde diminue, alors que la barrière d'énergie augmente. Il est donc possible de représenter l'évolution de la longueur d'onde en fonction de la valeur de la barrière d'énergie (Figure IV- 36). Ainsi, la longueur d'onde d'émission fluorescente évolue en fonction de l'énergie en suivant l'équation linéaire suivante :  $\lambda = -0,45 \times U_0$ .

Ce résultat montre bien que la spectroscopie de fluorescence est une technique d'analyse sensible aux arrangements des chaînes macromoléculaires plus qu'à une modification chimique.

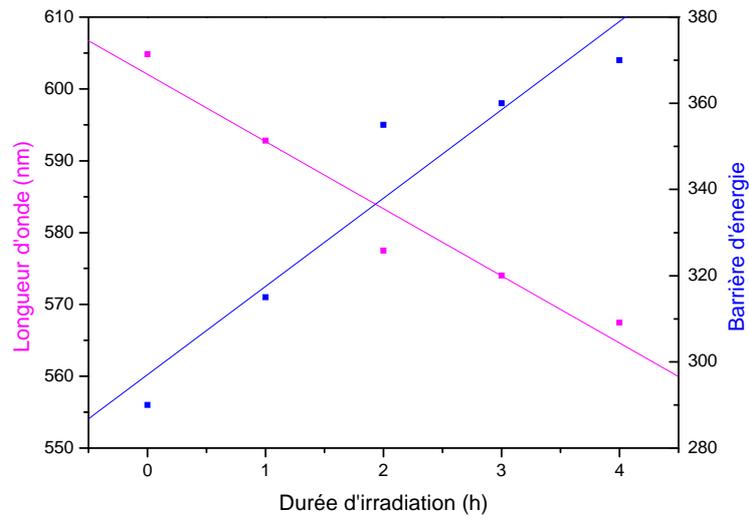


Figure IV- 35 : Evolutions comparées de la longueur d'onde d'émission et de la valeur de la barrière d'énergie en fonction de la durée d'irradiation UV.

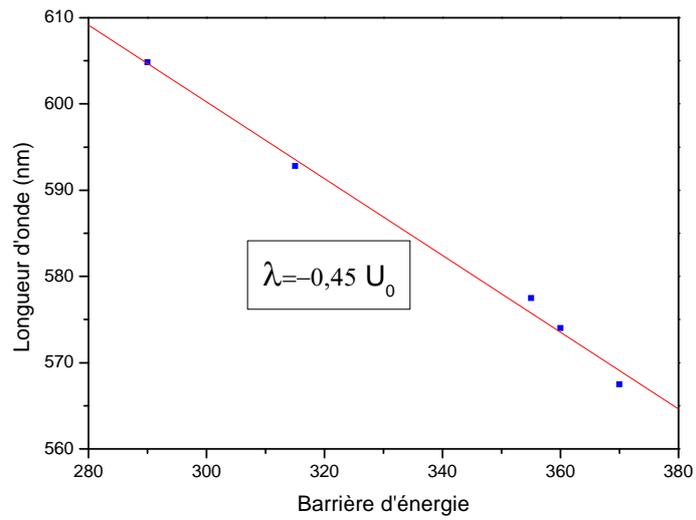
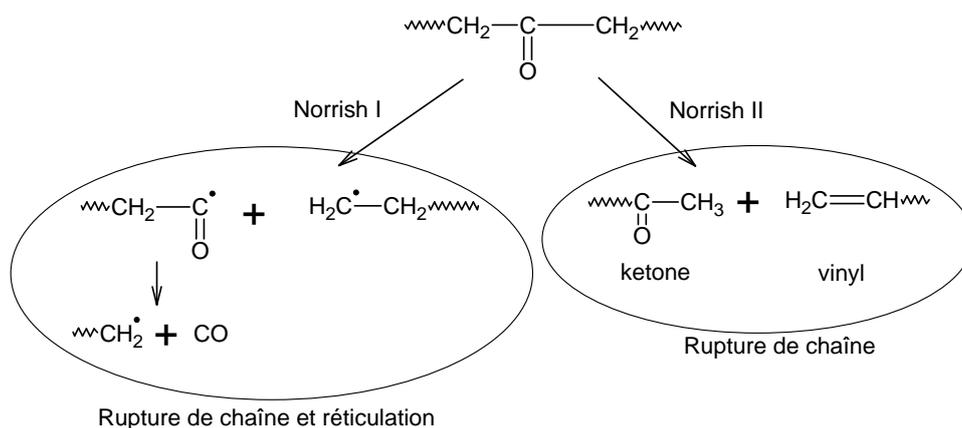


Figure IV- 36 : Evolution de la longueur d'onde d'émission de la sonde fluorescente en fonction de la valeur de la barrière d'énergie simulée avec la théorie de l'activation thermique.

#### **IV. Bilan de l'étude du vieillissement UV des échantillons de polyéthylène haute densité**

A partir des résultats obtenus par les différentes techniques d'analyse, nous allons envisager de faire un bilan visant à décrire les phénomènes physiques et chimiques qui interviennent lors de la photodégradation du polyéthylène haute densité. Dans le cadre de cette étude nous nous sommes intéressés à la spectroscopie de fluorescence extrinsèque en tant que technique d'étude du vieillissement du polyéthylène. Cette technique s'est révélée très sensible durant les premières heures d'irradiation, en montrant un décalage du pic de fluorescence de près de 70 nm. La molécule de colorant étant sensible aux modifications qui interviennent dans son proche environnement [31], cette modification dans l'émission fluorescente est le signe d'une évolution du polymère. Dans le but de mieux comprendre les mécanismes qui interviennent dans cette gamme de temps, différentes techniques d'analyses complémentaires ont alors été utilisées (IRTF, DSC et essais mécaniques). Dans la plus grande majorité des études menées sur le vieillissement des polymères, les durées de vieillissement sont très largement supérieures à la notre [8, 32], cette limite de temps nous étant dictée par la saturation de la spectroscopie de fluorescence. Les résultats obtenus en IRTF sont d'origine chimique et nous renseignent en particulier sur la formation des groupements chimiques vinyle et carbonyle. Ils montrent l'apparition du groupement vinyle à partir de 6 h d'exposition, suivi 6 h après de l'apparition du groupement carbonyle. Ceci semble être en accord avec un mécanisme de dégradation de type Norrish II dans les premiers temps avec l'apparition des vinyliques. Ce type de dégradation s'accompagne également de la rupture des chaînes macromoléculaires. Dans un deuxième temps la présence des carbonyles indique que le mécanisme de dégradation s'oriente plus vers du Norrish I, celui-ci s'accompagne également de rupture de chaîne mais aussi de réticulation (Figure IV- 37). La corrélation avec les résultats obtenus en DSC indique bien de par l'augmentation de la cristallinité après 6 h d'irradiation, un mécanisme de type Norrish I. En effet si le mécanisme de dégradation conduit à de la rupture de chaînes, celles-ci voient leurs longueurs diminuer, les rendant plus mobiles et favorisant la cristallisation secondaire. Au vu de ces résultats, l'hypothèse que la spectroscopie de fluorescence serait sensible aux ruptures de chaîne semble probable. La sonde fluorescente de rhodamine 101 incorporée dans la matrice du polymère renvoie un signal suivant son proche environnement, si les chaînes qui l'entourent voient leurs longueurs diminuer et se réarrangent, le signal de fluorescence s'en trouve modifié.



**Figure IV- 37 : Schéma de dégradation du polyéthylène passant par les mécanismes Norrish I et II [9].**

Les analyses effectuées en IRTF et DSC, bien que donnant des informations sur le vieillissement des polymères, ne nous renseignent pas sur la cause de la modification de la longueur d'onde d'émission de fluorescence de la rhodamine 101. De plus ces techniques sont relativement limitées dans le cas de l'étude des premiers stades de dégradation. Les essais mécaniques nous ont alors apporté des informations sur les modifications physiques, et en particulier sur les réarrangements des chaînes macromoléculaires que subissent les échantillons au cours des premières heures d'irradiation UV. L'évolution du volume d'activation montre une augmentation durant les quatre premières heures de vieillissement, qui a été reliée à l'augmentation de la barrière d'énergie à franchir pour déplacer un segment de chaîne macromoléculaire. Il nous a été alors possible de mettre en relation les modifications de longueur d'onde et de barrière d'énergie. De plus ce résultat est en accord avec les résultats obtenus en IRTF montrant une dégradation de type Norrish II associée à des ruptures de chaînes. La spectroscopie de fluorescence semble donc se montrer sensible au phénomène de rupture de chaîne. La saturation de cette technique intervient lorsque le mécanisme de vieillissement s'oriente vers le Norrish I à partir de 12 h d'irradiation avec l'action combinée de la réticulation conduisant à la création de points d'ancrage pour les segments de chaînes et de la rupture de chaîne. Comme nous l'avons déjà abordé dans le chapitre I, la dégradation des polymères est la combinaison de différents mécanismes en compétition, toute la difficulté repose donc sur la discrimination de ceux-ci. Chaque technique d'analyse ayant sa propre sensibilité à tel ou tel phénomène, le regroupement et la corrélation de tous les résultats obtenus sont indispensables pour une compréhension globale des mécanismes de dégradation du polyéthylène haute densité. Au sein de toutes ces techniques d'analyse, la spectroscopie de fluorescence apporte un nouveau type d'information sur le vieillissement du PEHD, en particulier pour les toutes premières heures. La Figure IV- 38 présente sur une échelle de temps les différentes techniques d'étude, cette figure met en évidence la nécessité de l'utilisation de plusieurs techniques pour la compréhension des mécanismes de dégradation des polymères.

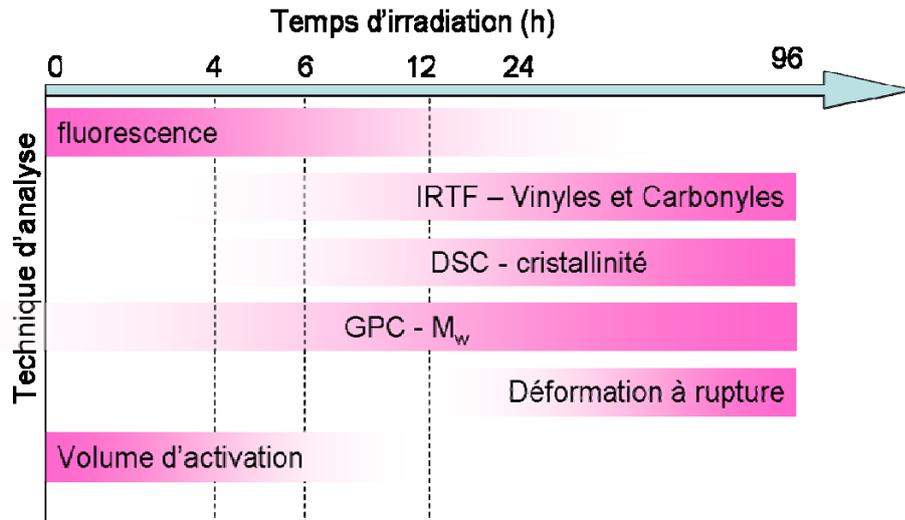


Figure IV- 38 : Evolution de la sensibilité de chaque technique d'analyse en fonction de l'échelle de temps.

Cependant il est également important d'utiliser des techniques de natures différentes, pour obtenir des renseignements aussi bien sur les modifications chimiques que physiques. Les différentes techniques utilisées dans cette étude afin de mettre en évidence l'intérêt de la spectroscopie de fluorescence sont regroupées dans le Tableau IV- 4. Ce bilan permet de mieux situer la spectroscopie de fluorescence parmi les autres techniques. Nous constatons que celle-ci se rapproche des essais mécaniques de mesure de volume d'activation. Cependant en terme de mise en œuvre la fluorescence reste beaucoup plus simple et ne nécessite qu'un nombre d'échantillons limité comparé aux essais mécaniques.

Technique d'analyse	Echelle	observations	interprétations
Fluorescence	Chaîne macromoléculaire locale	Diminution de la longueur d'onde d'émission	sensibilité aux réorganisations physiques
IRTF	Composés chimiques	Augmentation des composés vinyle et carbonyle	Apparition de fonctions chimiques dues à l'oxydation des chaînes
DSC	Arrangement cristallin	Augmentation du taux de cristallinité	Phénomène de cristallisation secondaire suite à de la rupture de chaîne
GPC	Chaîne macromoléculaire globale	Augmentation de la masse moléculaire moyenne en poids	La longueur moyenne des chaînes semble augmenter
Volume d'activation	Mouvement de segment de chaîne	Augmentation du volume d'activation et de la barrière d'énergie	Réorganisation physique

**Tableau IV- 4 : Bilan des différentes techniques d'analyse utilisées dans cette étude.**

Tous les résultats montrés dans ce chapitre mettent en avant l'intérêt de la spectroscopie de fluorescence extrinsèque, cependant une question reste ouverte sur le choix de la molécule fluorescente insérée dans le polymère, ce choix pouvant conditionner le type d'informations obtenues. Dans notre cas, avec la rhodamine 101, les résultats montrent une forte sensibilité aux réarrangements des chaînes macromoléculaires du polyéthylène haute densité.

## Références bibliographiques

- [1] Bezrodnyi, V.I., et al., *Spectral and generation properties of a nonsubstituted analog of rhodamine 101 in a polyurethane matrix*. Journal of Applied Spectroscopy, 2004. **71**(1): p. 68-72.
- [2] Zondervan, R., et al., *Photobleaching of Rhodamine 6G in Poly(vinyl alcohol) at the Ensemble and Single-Molecule Levels*. Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(10): p. 1657-1665.
- [3] Corrales, T., et al., *A chemiluminescence and fluorescence spectroscopy study: An investigation of photocrosslinking processes in polymer systems*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008. **200**(2-3): p. 201-208.
- [4] Wang, Z.J., et al., *Fluorescence probes for monitoring polymerization processes*. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 1996. **34**(2): p. 325-333.
- [5] Van Den Berg, O., et al., *A wavelength-shifting fluorescent probe for investigating physical aging*. Macromolecules, 2006. **39**(1): p. 224-231.
- [6] Hofstraat, J.W., et al., *Polymer characterization by fluorescence spectroscopy*, in *Applied Polymer Science: 21st Century*. 2000, Pergamon: Oxford. p. 829-850.
- [7] Jager, W.F., et al., *Organic donor-acceptor salts: A new type of probe for monitoring photopolymerization processes*. Macromolecules, 1996. **29**(23): p. 7351-7355.
- [8] Carrasco, F., et al., *Artificial aging of high-density polyethylene by ultraviolet irradiation*. European Polymer Journal, 2001. **37**(7): p. 1457-1464.
- [9] Costa, L., et al., *Ultra high molecular weight polyethylene--II. Thermal- and photo-oxidation*. Polymer Degradation and Stability, 1997. **58**(1-2): p. 41-54.
- [10] Gugumus, F., *Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state: Part 5. Kinetics of functional group formation in PE-HD and PE-LLD*. Polymer Degradation and Stability, 1997. **55**(1): p. 21-43.
- [11] Gulmine, J.V., et al., *Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering*. Polymer Degradation and Stability, 2003. **79**(3): p. 385-397.
- [12] Kaczmarek, H., et al., *Effect of short wavelength UV-irradiation on ageing of polypropylene/cellulose compositions*. Polymer Degradation and Stability, 2005. **88**(2): p. 189-198.
- [13] Otdak, D., et al., *Photo- and bio-degradation processes in polyethylene, cellulose and their blends studied by ATR-FTIR and raman spectroscopies*. Journal of Materials Science, 2005. **40**(16): p. 4189-4198.
- [14] Stark, N.M. et L.M. Matuana, *Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy*. Polymer Degradation and Stability, 2004. **86**(1): p. 1-9.
- [15] Guadagno, L., et al., *Chemical and morphological modifications of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE)*. Polymer Degradation and Stability, 2001. **72**(1): p. 175-186.
- [16] Sánchez-Solis, A. et M.R. Estrada, *On the influence of sands on low density polyethylene photodegradation*. Polymer Degradation and Stability, 1996. **52**(3): p. 305-309.

- [17] Tanaka, A., et al., *Influence of morphology on photo-degradation of low density polyethylene films*. Polymer Engineering and Science, 2000. **40**(9): p. 2007-2013.
- [18] Allen, N.S., et al., *Ageing and spectroscopic properties of polyethylenes: comparison with metallocene polymer*. Polymer Degradation and Stability, 2000. **67**(1): p. 57-67.
- [19] Valadez-Gonzalez, A., et al., *Mineral filler influence on the photo-oxidation of high density polyethylene: I. Accelerated UV chamber exposure test*. Polymer Degradation and Stability, 1999. **63**(2): p. 253-260.
- [20] Gijsman, P. et A. Dozeman, *Comparison of the UV-degradation chemistry of unstabilized and HALS-stabilized polyethylene and polypropylene*. Polymer Degradation and Stability, 1996. **53**(1): p. 45-50.
- [21] Gijsman, P. et J. Sampers, *The influence of oxygen pressure and temperature on the UV-degradation chemistry of polyethylene*. Polymer Degradation and Stability, 1997. **58**(1-2): p. 55-59.
- [22] Mendes, L.C., et al., *Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City*. Polymer Degradation and Stability, 2003. **79**(3): p. 371-383.
- [23] Wu, Q., et al., *Surface photo-oxidation and photostabilization of photocross-linked polyethylene*. Polymer Degradation and Stability, 2000. **68**(1): p. 97-102.
- [24] Yang, R., et al., *Effects of inorganic fillers on the natural photo-oxidation of high-density polyethylene*. Polymer Degradation and Stability, 2005. **88**(2): p. 333-340.
- [25] Craig, I.H., et al., *Photo-induced scission and crosslinking in LDPE, LLDPE, and HDPE*. Polymer Engineering and Science, 2005. **45**(4): p. 579-587.
- [26] Monasse, B., et al. *Simulation par dynamique moléculaire de la déformation élastique et plastique de polyéthylènes semi-cristallins*. in *18ème Congrès français de mécanique*. 2007. Grenoble.
- [27] Eyring, H., *Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates*. Journal of Chemical Physics, 1936. **4**: p. 283-291.
- [28] Kausch, H.H., et al., *Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques*, ed. T.d. matériaux. Vol. 14. 2001: presses polytechniques et universitaires romandes.
- [29] Kocks, U.F., et al., *Thermodynamics and kinetics of slip*. Oxford ed. 1975: Pergamon Press.
- [30] Malajati, Y., *Etude des mécanismes de photovieillissement de revêtements organiques anti-corrosion poue application comme peintures marines. Influence de l'eau*, 2009.
- [31] Bosch, P., et al., *Fluorescent probes for sensing processes in polymers*. Chemistry - A European Journal, 2005. **11**(15): p. 4314-4325.
- [32] White, J.R. et A.V. Shyichuk, *Macromolecular scission and crosslinking rate changes during polyolefin photo-oxidation*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(7): p. 1161-1168.



## **Chapitre V :**

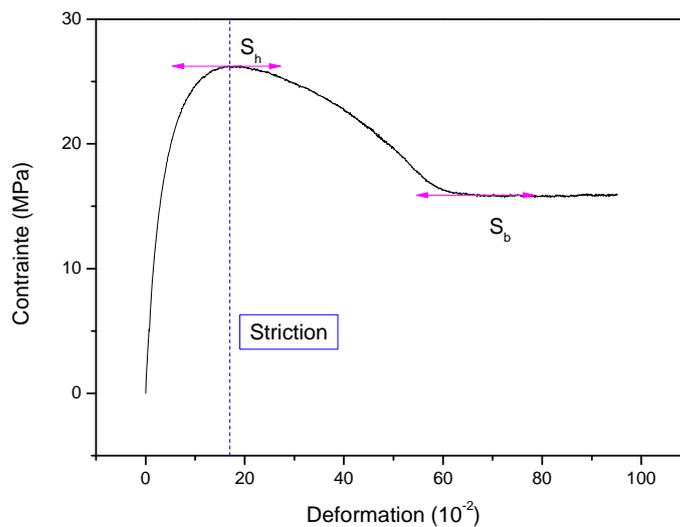
### ***Etude de l'effet d'une contrainte mécanique sur la réponse en spectroscopie de fluorescence***

Ce chapitre est dédié à l'étude du comportement mécanique du polyéthylène haute densité, et en particulier à l'influence d'une déformation ou d'une contrainte sur la réponse du colorant fluorescent inséré dans la matrice polymère. A partir de différents types d'essais nous allons tenter de corréler la longueur d'onde de fluorescence avec l'état de contrainte du matériau.

<b>I. CARACTERISATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE DE NOS ECHANTILLONS</b>	<b>115</b>
<b>I-1. INFLUENCE DE LA VITESSE DE DEFORMATION</b>	<b>116</b>
<b>I-2. DETERMINATION DES DOMAINES DE DEFORMATION</b>	<b>116</b>
I-2.1. MISE EN EVIDENCE DU DOMAINE VISCOELASTIQUE	117
I-2.2. MISE EN EVIDENCE DU DOMAINE VISCOPLASTIQUE	118
I-2.3. DETERMINATION DE LA TRANSITION ENTRE LE DOMAINE VISCOELASTIQUE ET VISCOPLASTIQUE	119
<b>II. EFFET D'UNE DEFORMATION SUR LA REPOSE EN FLUORESCENCE</b>	<b>121</b>
<b>II-1. METHODE DE MESURE</b>	<b>121</b>
<b>II-2. RESULTATS</b>	<b>121</b>
<b>III. EFFET D'UNE CONTRAINTE SUR LA REPOSE EN FLUORESCENCE</b>	<b>124</b>
<b>III-1. METHODE DE MESURE</b>	<b>124</b>
<b>III-2. INFLUENCE DE LA CONTRAINTE SUR LA FLUORESCENCE</b>	<b>124</b>
<b>III-3. RELAXATION DE CONTRAINTE</b>	<b>128</b>
III-3.1. ESSAIS DE RELAXATION DE CONTRAINTE ET VOLUME D'ACTIVATION	128
III-3.2. ETUDE DE L'EMISSION DE FLUORESCENCE AU COURS D'UN ESSAI DE RELAXATION DE CONTRAINTES	129
<b>IV. ETUDE DU COMPORTEMENT EN FATIGUE PAR SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE</b>	<b>134</b>
<b>IV-1. COMPORTEMENT EN FATIGUE DU POLYETHYLENE</b>	<b>134</b>
<b>IV-2. UTILISATION DE LA SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE DANS L'ETUDE DU POLYETHYLENE EN FATIGUE</b>	<b>135</b>
IV-2.1. MODELE SIMPLIFIE DE CONTRAINTES INTERNES	136
IV-2.2. CALCULS DES CONTRAINTES INTERNES A PARTIR DES RESULTATS OBTENUS EN SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE	139
IV-2.3. COMPORTEMENT MECANIQUE DU POLYETHYLENE AU COURS DES CYCLES	143
<b>V. SYNTHESE DE L'ETUDE MECANIQUE PAR SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE</b>	<b>147</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>148</b>

## I. Caractérisation du comportement mécanique de nos échantillons

Chaque matériau polymère possède ses propres caractéristiques mécaniques, mais peut également voir ses propriétés évoluer en fonction des conditions d'utilisation [1]. La détermination du comportement mécanique d'un matériau passe par différents types d'essais, dans notre cas nous nous sommes intéressés principalement à des essais de charge et de charge-décharge-recouvrance. Les premiers tests servent à fixer les conditions des suivants. En particulier, à partir d'un essai en traction (Figure V-1), il est possible de déterminer la contrainte et la déformation maximales atteintes au niveau du seuil d'écoulement haut ( $S_h$ ) également appelée striction. Celle-ci peut se définir comme le maximum atteint par la contrainte, c'est-à-dire le moment où  $\dot{\sigma}$  est nul (contrainte conventionnelle). Les valeurs des contrainte et déformation obtenues à la striction pour un échantillon de polyéthylène haute densité dopé en colorant rhodamine 101 à la concentration de 500 ppm sont  $\sigma_s = 26 \text{ MPa}$  et  $\varepsilon_s = 0,17$ . Rappelons que la présence du colorant n'affecte pas le comportement mécanique du matériau (cf. Chapitre III).



**Figure V-1 : Courbe de déformation d'un échantillon de polyéthylène haute densité.  $S_b$  et  $S_h$  représentant respectivement les seuils d'écoulement bas et haut.**

Le seuil d'écoulement bas ( $S_b$ ) marque le moment où la striction s'est complètement développée et commence à se propager. Notons que contrairement à la formation de la striction qui constitue un mécanisme hétérogène, sa propagation se fait par le biais de mécanismes homogènes.

## I-1. Influence de la vitesse de déformation

Les précédents essais ont été réalisés avec une vitesse de déformation de 1 mm/min, mais dans le but de déterminer la sensibilité à la vitesse de notre matériau d'autres essais ont été effectués avec une vitesse de déformation de 0,5 mm/min. la Figure V-2 présente l'influence de la vitesse de déformation sur la contrainte. Une multiplication de la vitesse de déformation par deux a pour conséquence une augmentation de la contrainte à striction de l'ordre de 8%. Cette modification est directement liée à la dépendance temps-température de notre matériau et traduit le comportement visqueux.

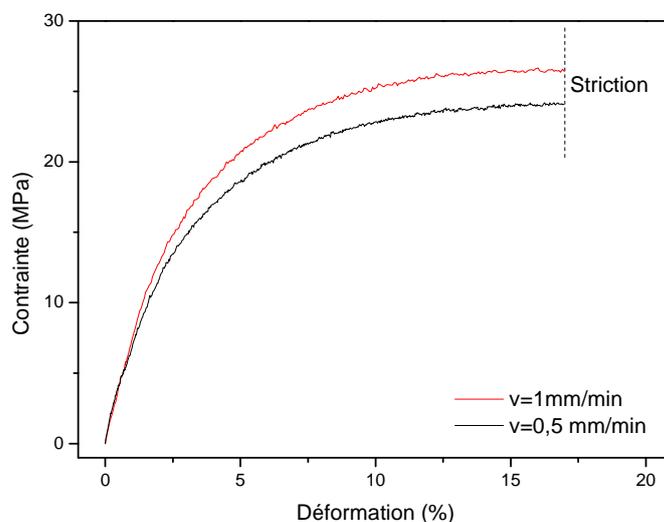
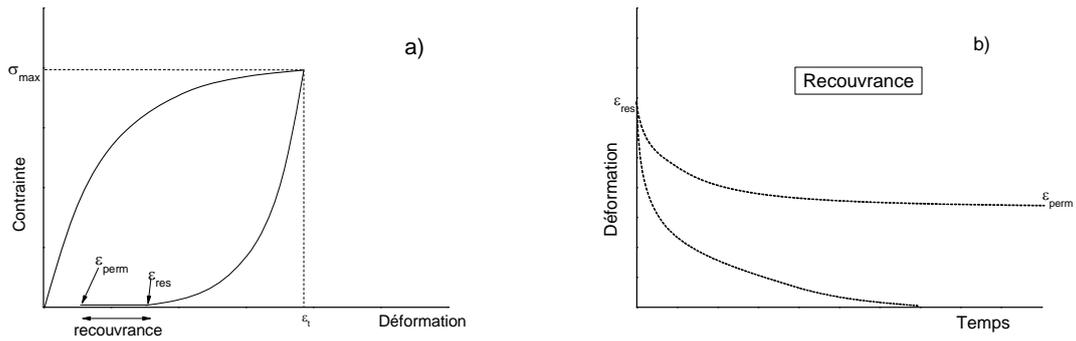


Figure V-2 : Courbes de déformation du polyéthylène haute densité menées à différentes vitesses.

## I-2. Détermination des domaines de déformation

La détermination du comportement visqueux d'un matériau s'effectue à partir d'essais mécaniques de charge-décharge-recouvrance [2, 3]. Les premiers essais de déformation ayant montré l'apparition de la striction pour un niveau de déformation d'environ 17%, les essais mécaniques suivants seront réalisés à des valeurs inférieures.

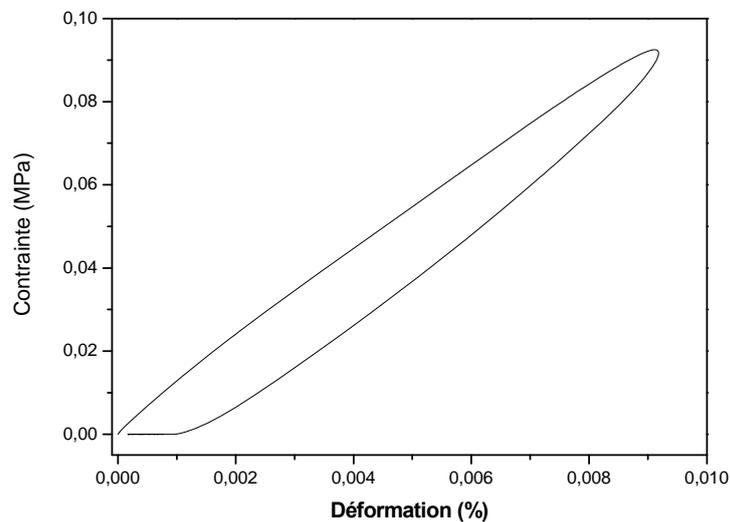
Les tests de charge-décharge-recouvrance peuvent se décrire en trois étapes (Figure V-3) : le matériau est tout d'abord sollicité en traction jusqu'à un certain niveau de déformation  $\epsilon_t$  correspondant à une contrainte  $\sigma_{\max}$ , puis la sollicitation est inversée, c'est la décharge. Une fois que le niveau de contrainte est revenu à 0, correspondant à une déformation résiduelle  $\epsilon_{res}$ , le matériau est laissé libre de se déformer à ce niveau de contrainte, c'est la phase de recouvrance. A la fin de la recouvrance le niveau de déformation stabilisé est appelé déformation permanente  $\epsilon_{perm}$  (Figure V-3 b), celle-ci caractérise l'irréversibilité de la déformation.



**Figure V-3 : Représentation schématique d'un essai de charge-décharge-recouvrance (a) et de la recouvrance (b).**

### I-2.1. Mise en évidence du domaine viscoélastique

Le premier domaine déterminé est le domaine viscoélastique qui correspond à de faibles sollicitations. Pour une déformation de  $9 \cdot 10^{-5}$ , une faible hystérésis est observée entre la courbe de charge et la courbe de décharge, de plus une déformation résiduelle non nulle subsiste en fin de décharge (Figure V-4). Cependant cette déformation est quasi complètement récupérée pendant la recouvrance (Figure V-5). La récupération de la déformation résiduelle à la fin de la recouvrance indique un comportement viscoélastique du matériau.



**Figure V-4 : Essai de charge-décharge-recouvrance réalisé à 1 mm/min.**

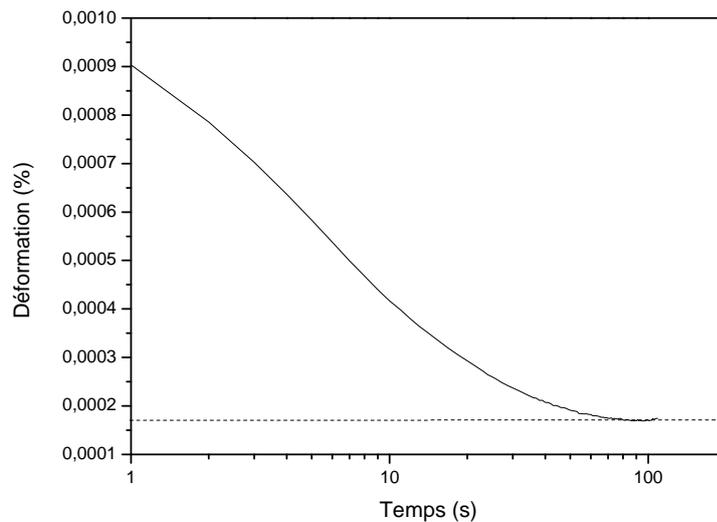


Figure V-5 : Recouvrance menée à la suite de l'essai de charge-décharge réalisé pour  $\varepsilon_t=9.10^{-5}$ .

### I-2.2. Mise en évidence du domaine viscoplastique

Pour des déformations plus importantes ( $\varepsilon_t = 5,5.10^{-3}$ ), le phénomène d'hystérésis est encore plus marqué, et la déformation résiduelle commence à être conséquente (Figure V-6).

Dans ce domaine de déformation,  $\varepsilon_{res}$  n'est pas complètement récupérée. Le niveau de déformation qui subsiste à la fin de la recouvrance (Figure V-7) appelé déformation permanente nous indique un comportement viscoplastique de notre matériau.

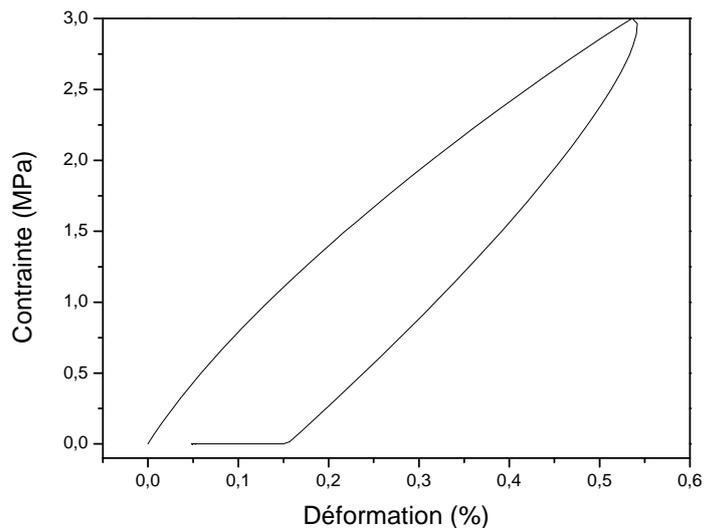


Figure V-6 : Essai de charge-décharge-recouvrance réalisé à 1 mm/min.

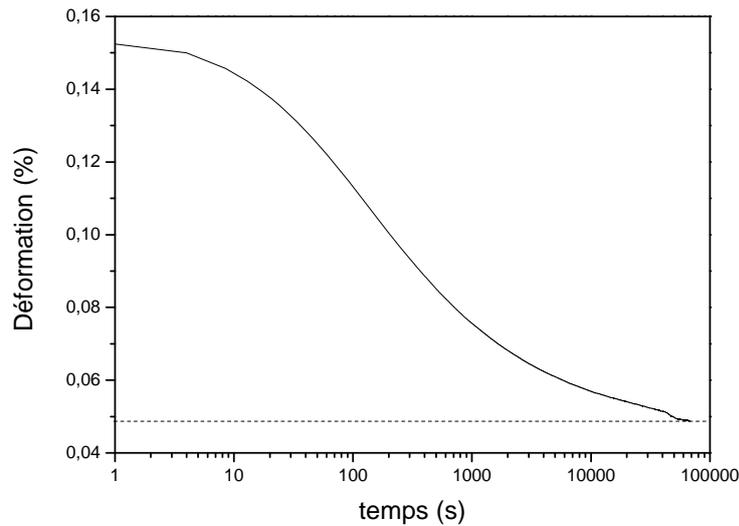


Figure V-7 : Recouvrance menée à la suite de l'essai de charge-décharge réalisé pour  $\varepsilon_t = 5,5 \cdot 10^{-3}$ .

### I-2.3. Détermination de la transition entre le domaine viscoélastique et viscoplastique

A partir des essais de charge-décharge-recouvrance, nous avons déterminé l'évolution des déformations résiduelles  $\varepsilon_{res}$  et permanentes  $\varepsilon_{perm}$  en fonction de la déformation totale  $\varepsilon_t$  et de la contrainte  $\sigma_{max}$  appliquées pendant l'essai (Figure V-8).

La transition entre les deux domaines viscoélastique (I) et viscoplastique (II) est donc obtenue pour les conditions :

$$\begin{aligned} \varepsilon_t &= 3,6 \cdot 10^{-3} \\ \sigma_{max} &= 2,2 \text{ MPa} \end{aligned}$$

Celles-ci sont déterminées avec une résolution sur les déformations de  $10^{-6}$ . Notons que contrairement au polypropylène semi cristallin étudié par N.Dupend-Brusselle [2], le domaine élastique est très difficilement dissociable du domaine viscoélastique et intervient pour de faibles conditions de chargement. Les valeurs obtenues dans le cas du PP sont de l'ordre de  $\varepsilon_t = 1,5 \cdot 10^{-2}$  et  $\sigma_{max} = 17 \text{ MPa}$ , pour un taux de cristallinité de 40%.

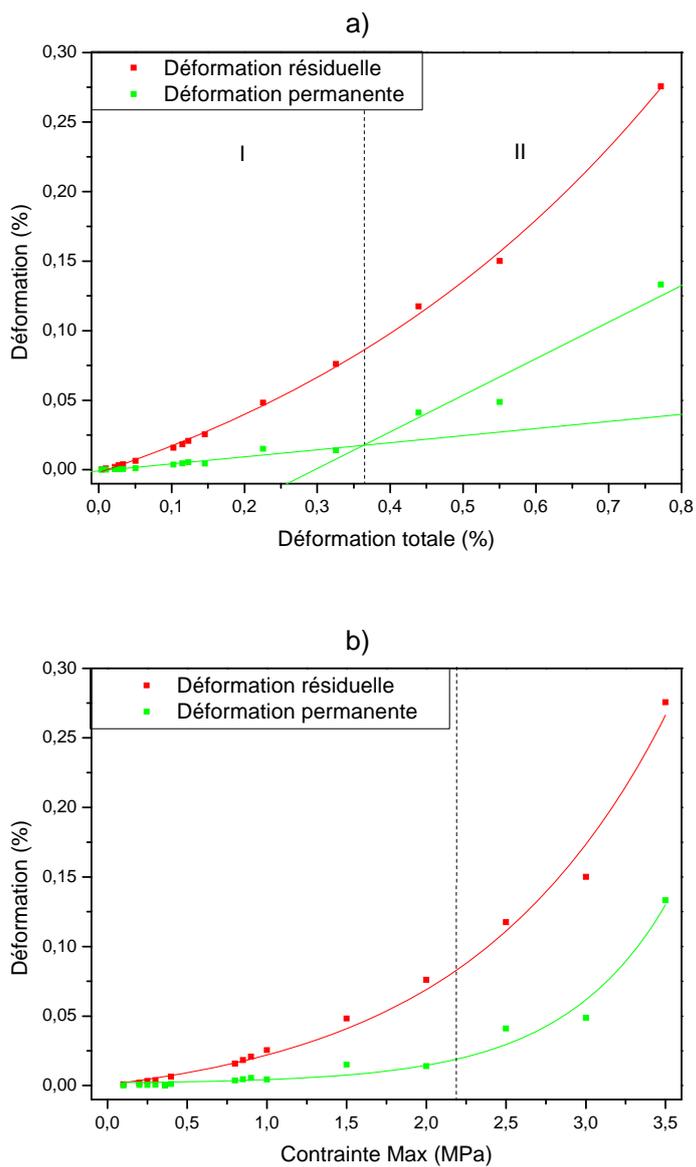


Figure V-8 : Evolution des déformations résiduelle et permanente en fonction de la déformation totale (a) et de la contrainte maximum (b).

## II. Effet d'une déformation sur la réponse en fluorescence

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes intéressés à la spectroscopie de fluorescence dans le cadre de l'étude du vieillissement photochimique du polyéthylène haute densité. A présent, en utilisant une méthodologie semblable, à savoir des échantillons de polymère dopés avec une sonde fluorescente, nous allons étudier l'effet d'une déformation appliquée à l'échantillon sur sa réponse en fluorescence.

### II-1. Méthode de mesure

Afin d'approcher l'effet d'une déformation, les échantillons de PEHD dopés en rhodamine 101, subissent une sollicitation uniaxiale dans la machine de micro traction leur imposant une déformation  $\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_{ve} + \varepsilon_{vp}$ , avec  $\varepsilon_e$ ,  $\varepsilon_{ve}$  et  $\varepsilon_{vp}$  respectivement la déformation élastique, viscoélastique et viscoplastique. Une fois déformés, ils sont retirés de la machine de traction, conduisant ainsi à une restauration de la déformation élastique  $\varepsilon_e$ , et sont fixés dans un étrier (Figure V-9) de façon à conserver la déformation résiduelle pendant l'analyse de fluorescence  $\varepsilon_{res} = \varepsilon_{ve} + \varepsilon_{vp}$ . Les analyses de la sensibilité de la fluorescence à un état de déformation se restreignent donc à l'étude de l'influence d'une déformation résiduelle sur l'émission de fluorescence.

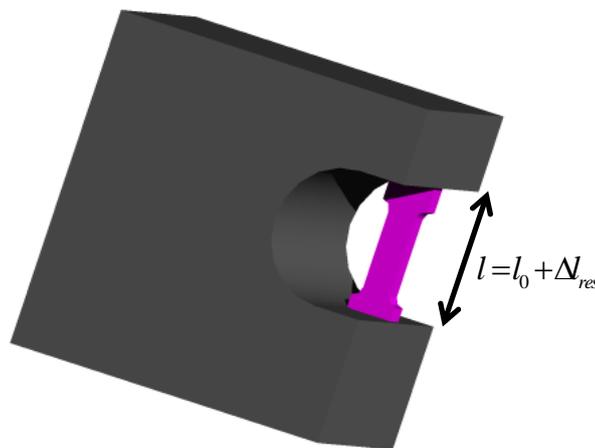
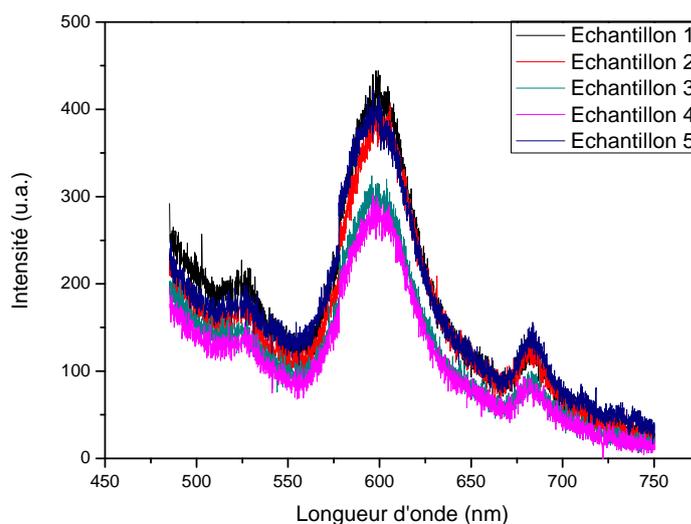


Figure V-9 : Schéma du porte échantillon permettant de conserver la déformation plastique pendant les mesures de fluorescence.

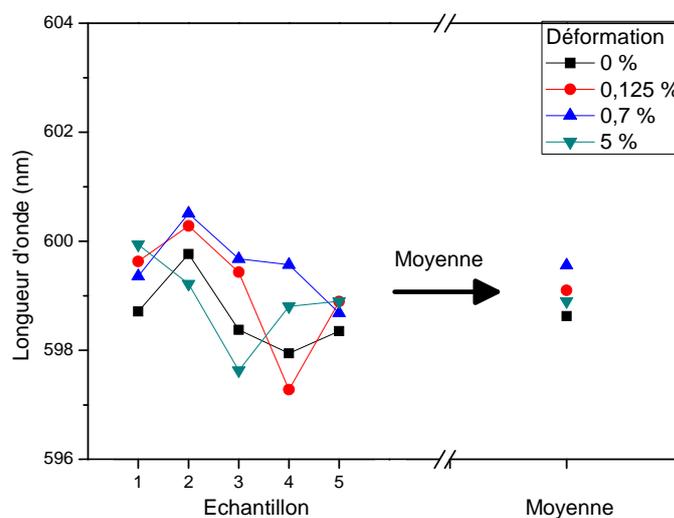
### II-2. Résultats

Une fois les échantillons déformés et fixés dans l'étrier, l'acquisition des spectres de fluorescence peut être réalisée, pour chaque taux de déformation. Cinq échantillons sont analysés, et pour chaque échantillon, cinq spectres sont accumulés et moyennés (Figure V-10).



**Figure V-10 : Spectres de fluorescence pour cinq échantillons de PEHD + Rh101 non déformés, chaque spectre est issu de la moyenne entre cinq acquisitions.**

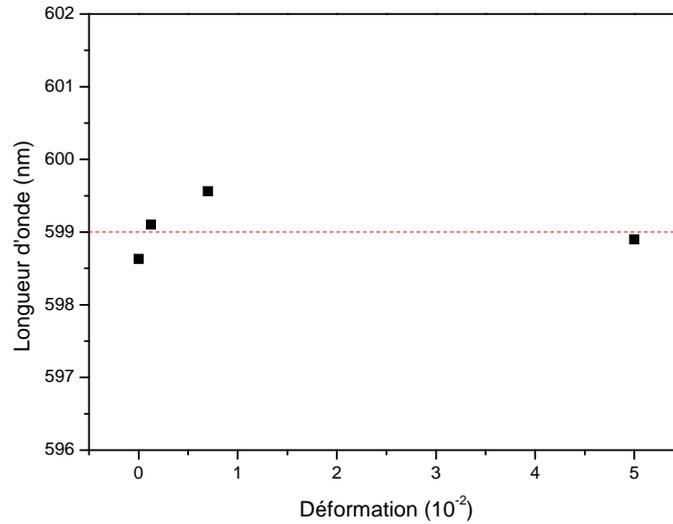
A partir des cinq spectres obtenus pour les cinq échantillons identiques, la moyenne de la position du pic de fluorescence est calculée (Figure V-11).



**Figure V-11 : Position du pic de fluorescence pour différentes valeurs de déformation résiduelle, moyenne sur cinq échantillons.**

La Figure V-12 présente l'évolution de la position du pic de fluorescence en fonction de la déformation appliquée, aucune tendance ne semble se dessiner. Toutes les valeurs de longueur d'onde calculées se trouvent autour de 599 nm quelque soit le taux de déformation appliqué à l'échantillon, et aucune évolution franche n'est visible. Il est cependant important de noter le déplacement global du pic de fluorescence vers des longueurs d'onde plus faibles, ce déplacement est dû à une diminution de la

concentration en colorant. En effet pour ces derniers échantillons, celle-ci est de 0.01% en masse, avec pour effet attendu une augmentation de la sensibilité de la technique, au détriment de la lisibilité des spectres. Cet effet n'étant que très faible, la concentration initialement choisie (0.05%) sera réutilisée par la suite.



**Figure V-12 : Evolution de la position du pic de fluorescence en fonction de la déformation totale appliquée.**

Au vu de ces premiers résultats, il semble que la spectroscopie de fluorescence ne soit pas une technique d'analyse sensible aux déformations résiduelles explorées. Dans le chapitre III, nous avons, à partir de différents calculs, conclu que le colorant était inséré uniquement dans la phase amorphe du matériau, il est donc possible d'envisager que les modifications structurales irréversibles subies par cette phase ne soient pas suffisantes pour observer une signature en fluorescence. Partant de ces résultats nous nous sommes intéressés à l'effet que pourrait avoir non pas une déformation mais une contrainte sur l'émission de fluorescence.

### III. Effet d'une contrainte sur la réponse en fluorescence

#### III-1. Méthode de mesure

Afin d'étudier l'effet d'une contrainte sur la réponse en fluorescence des échantillons, certaines modifications du spectrophotomètre ont dû être réalisées, notamment afin de pouvoir placer la platine de micro traction en face de la source lumineuse incidente. Les analyses de fluorescence sont donc réalisées sur les échantillons installés sur la platine de traction, il est alors possible de collecter simultanément les données mécaniques (contrainte et déformation) et le signal de fluorescence.

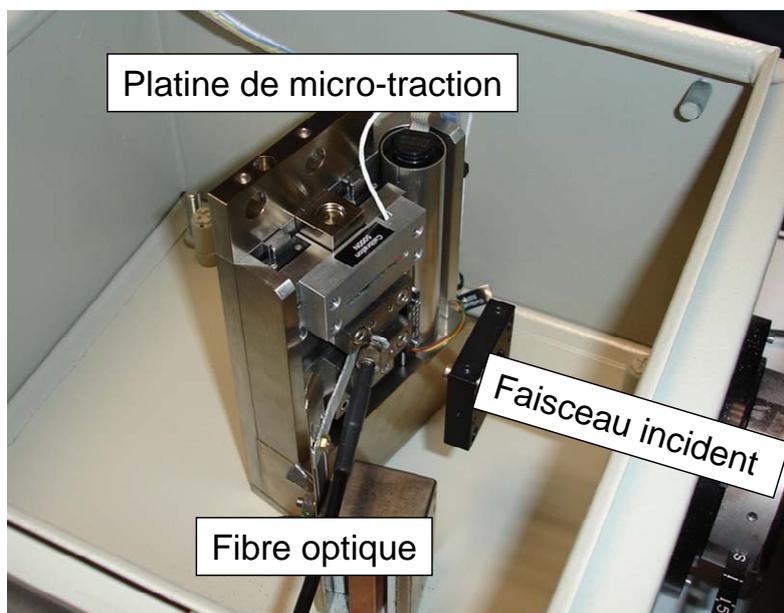
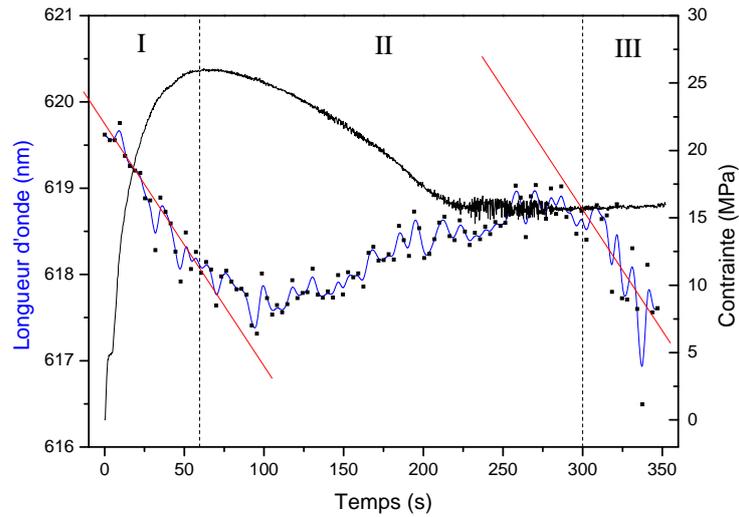


Figure V-13 : Photo de la platine de micro-traction dans le spectrophotomètre de fluorescence.

#### III-2. Influence de la contrainte sur la fluorescence

La collecte des spectres de fluorescence se fait à intervalle de temps régulier pendant toute la durée de la déformation de l'échantillon, il est alors possible de synchroniser les deux spectres. La Figure V-14 présente l'évolution de la longueur d'onde d'émission et de sa contrainte synchronisées en fonction du temps. Trois domaines différents apparaissent, dont deux présentant le même comportement en ce qui concerne la fluorescence. Les domaines I et III présentent une évolution similaire de la longueur d'onde de fluorescence en décroissance (pente identique). Au niveau de la mécanique, ces deux domaines correspondent à des zones de déformation homogène [4].

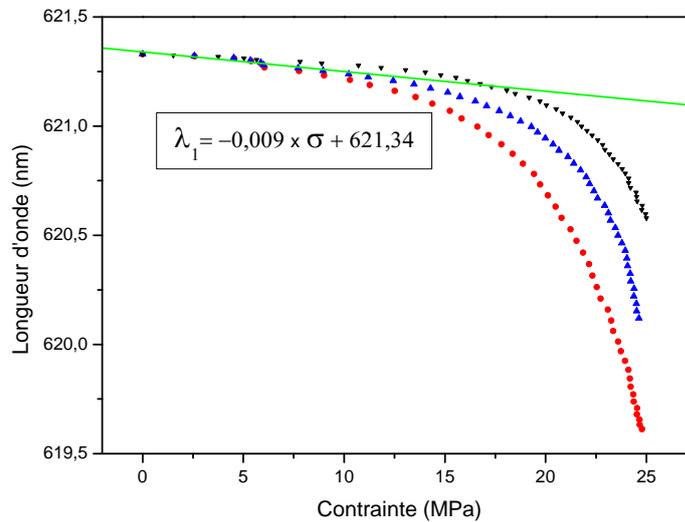
Le domaine II quand à lui correspond à une zone de déformation hétérogène [1] avec une évolution de la fluorescence aléatoire d'un essai à l'autre.



**Figure V-14 : Evolution du signal de fluorescence en fonction de la contrainte appliquée. Essai réalisé à  $v=1\text{mm/min}$ .**

Dans le domaine de déformation homogène I, il est possible d'exprimer la variation de la longueur d'onde en fonction de la contrainte appliquée (Figure V-15). A partir de ces corrélations, on note une évolution linéaire dans le domaine des faibles contraintes, on peut alors exprimer la longueur d'onde en fonction de cette contrainte suivant l'équation :

$$\lambda_1 = -0.009\sigma + 621,34 \quad (\text{V-1})$$



**Figure V-15 : Corrélation entre le signal de fluorescence et la contrainte, essai réalisé à  $v=1 \text{ mm/min}$ .**

Etant donné la sensibilité de notre matériau à la vitesse de déformation les mêmes essais ont été réalisés avec une vitesse de  $0,5 \text{ mm/min}$ , la Figure V-16 montre trois courbes de fluorescence en

fonction de la contrainte. Comme avec la vitesse précédente, une régression linéaire donne la sensibilité de la longueur d'onde d'émission vis-à-vis de la contrainte :

$$\lambda_{0,5} = -0,012\sigma + 615,01 \quad (V-2)$$

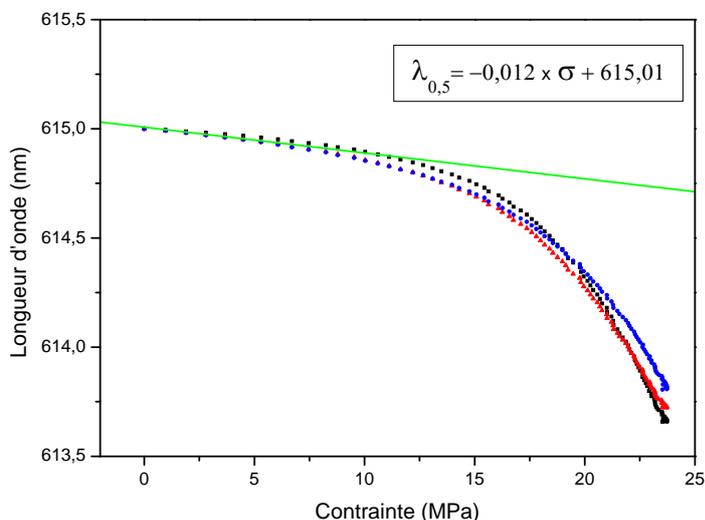


Figure V-16 : Corrélation entre le signal de fluorescence et la contrainte, essai réalisé à  $v=0,5$  mm/min.

La valeur de la longueur d'onde de la fluorescence à contrainte nulle est un paramètre difficile à maîtriser car il dépend directement de la concentration en colorant inséré dans le polymère. En revanche, la dépendance de la longueur d'onde en contrainte est reproductible. Sur la Figure V-17, sont représentées les deux régressions linéaires précédemment calculées, celles-ci forment un « champ » en fonction de la vitesse de déformation utilisée, elles représentent la sensibilité de la fluorescence vis-à-vis de la contrainte.

La sensibilité de la fluorescence est largement influencée par la vitesse de l'essai, il est cependant possible de regarder l'influence de la vitesse d'évolution de la contrainte  $\dot{\sigma}$  appliquée à l'échantillon. Celle-ci est calculée en faisant la dérivée de la contrainte en fonction du temps. Sur la Figure V-18, sont présentées les évolutions de la longueur d'onde et de la vitesse de contrainte en fonction de la contrainte appliquée au cours d'un essai en traction. La vitesse d'évolution de la contrainte relativement élevée pour les faibles contraintes, correspond à une déformation dans le domaine élastique. Dans la suite de l'essai, la vitesse chute fortement, lorsque la déformation du domaine visqueux commence à se produire. Dans le même temps la longueur d'onde de fluorescence évolue de plus en plus rapidement.

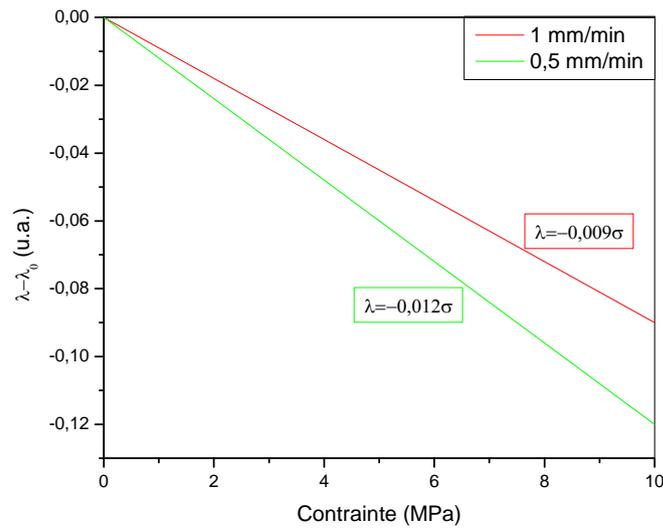


Figure V-17 : Comparaison des régressions linéaires entre la longueur d'onde de fluorescence et la contrainte pour les deux vitesses d'essai testées.

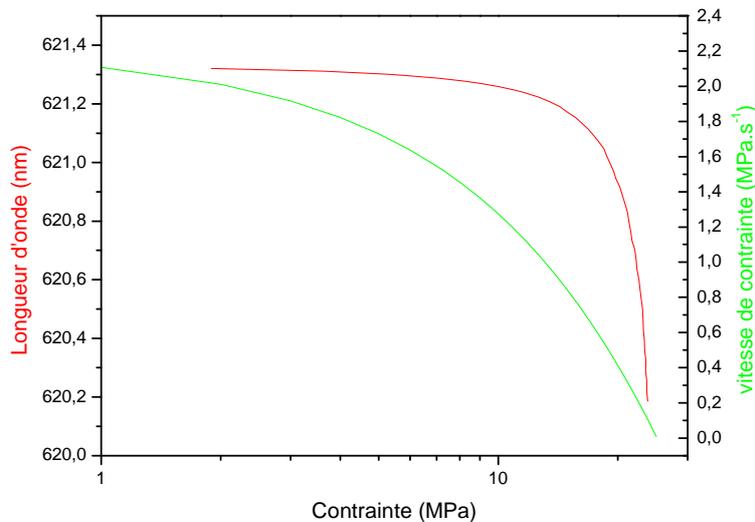


Figure V- 18 : Evolution de la longueur d'onde et de la vitesse de contrainte en fonction de la contrainte appliquée à l'échantillon au cours d'un essai en traction.

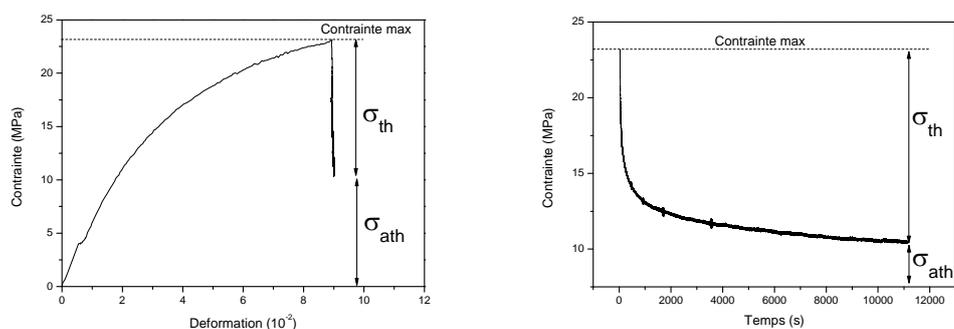
A partir de ces résultats, nous pouvons donc mettre en évidence l'influence de la vitesse d'évolution de la contrainte sur la fluorescence, et donc la possibilité d'établir une sensibilité de la longueur d'onde fonction de cette vitesse. Cette sensibilité sera caractérisée lors des essais de relaxation. Toutes les corrélations linéaires calculées précédemment ne sont valables que dans le domaine de déformation de pré-striction (I), à partir du domaine II l'évolution aléatoire de la longueur d'onde de fluorescence ne permet pas d'établir de loi. Ceci peut s'expliquer par le mécanisme de déformation hétérogène qui se produit lors de l'apparition de la striction.

Dans le domaine III la fluorescence montre une diminution de longueur d'onde similaire au domaine I, contrairement à la contrainte qui reste constante. Ce domaine de déformation, même s'il est homogène présente certaines particularités, il est le lieu de la propagation de la striction, ce qui correspond à la réorganisation des chaînes macromoléculaires pour finir par être toutes orientées dans la même direction, ce qui constitue dans le cas de notre technique d'analyse optique un paramètre destructif pour le positionnement du colorant dans la matrice polymérique.

### III-3. Relaxation de contrainte

#### III-3.1. Essais de relaxation de contrainte et volume d'activation

Les essais de relaxation de contrainte consistent à déformer un échantillon jusqu'à une valeur de contrainte choisie, puis à analyser l'évolution de cette contrainte en fonction du temps en restant à déformation constante. A partir de ces essais, il est possible de mettre en évidence une composante thermique  $\sigma_{th}$  et une composante athermique  $\sigma_{ath}$  de la contrainte appliquée (Figure V-19) [2].



**Figure V-19 : Courbes de contrainte déformation et de relaxation de contrainte avec les composantes thermique et athermique.**

La contrainte peut donc s'écrire sous la forme :  $\sigma = \sigma_{th} + \sigma_{ath}$

A l'issue de ces essais de relaxation, nous observons l'évolution de la contribution thermique et athermique en fonction de la déformation imposée (Figure V-20).

Il est possible de mettre en évidence deux comportements successifs dans l'évolution des contraintes thermique et athermique, dans un premier temps, les deux contraintes augmentent de façon linéaire, puis à partir d'une déformation de 5%, celles-ci se stabilisent autour de 10 MPa (faible écrouissage). La Figure V-21 présente l'évolution de ces deux contraintes en fonction de la contrainte appliquée. Notons que leurs évolutions sont très similaires, ce qui suggère que les processus thermique et athermique sont associés à un même « objet » à l'échelle physique du mécanisme de déformation, probablement la mobilité des chaînes dans la phase amorphe.

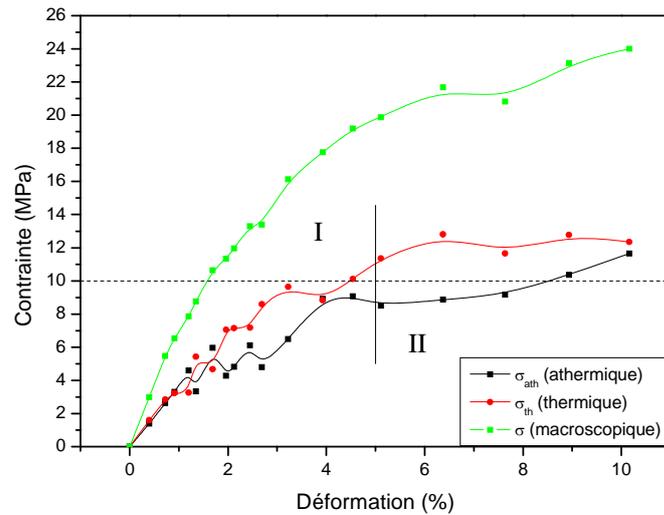


Figure V-20 : Evolution des contraintes macroscopique, thermique et athermique en fonction de la déformation appliquée.

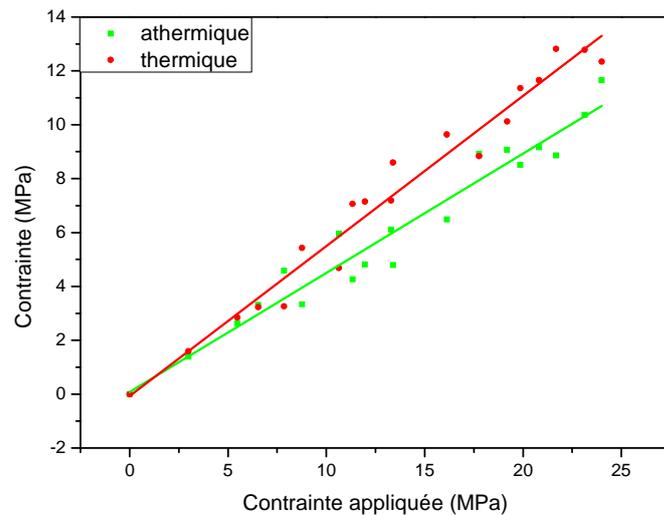
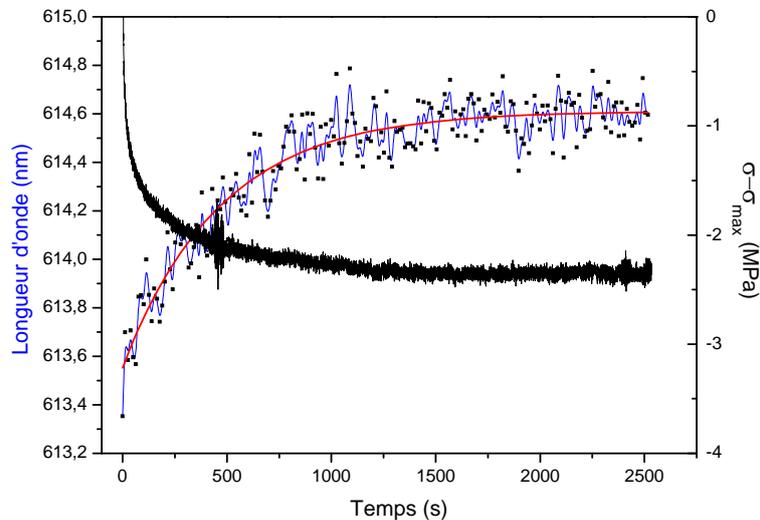


Figure V-21 : Evolution des contraintes thermique et athermique en fonction de la contrainte appliquée.

### III-3.2. Etude de l'émission de fluorescence au cours d'un essai de relaxation de contrainte

De la même façon que nous avons étudié l'évolution de la fluorescence au cours d'un chargement mécanique en fonction de la contrainte, nous allons à présent nous intéresser à son évolution au cours de la relaxation de contrainte. Les essais sont réalisés avec le même montage que les essais précédents, à la seule différence près, qu'une déformation est appliquée en début de l'essai et que l'on suit l'évolution de la longueur d'onde fluorescente au cours de la relaxation de la contrainte. La Figure V-22 présente les évolutions simultanées de la contrainte et de la longueur d'onde en fonction du temps au cours d'un essai réalisé sur un échantillon contraint à 5 MPa. On remarque un

comportement inverse de celui obtenu en déformation, à savoir, la longueur d'onde de fluorescence augmente au cours de la relaxation. En revanche son évolution en fonction de la contrainte est cohérente avec l'essai de traction,  $\lambda$  est une fonction décroissante de la contrainte.



**Figure V-22 : Evolution de la longueur d'onde de fluorescence et de la contrainte au cours d'un essai de relaxation de contrainte. Echantillon contraint à 5 MPa à la vitesse de 1 mm/min.**

Les essais ont été réalisés avec différentes contraintes initiales appliquées au matériau, 5, 10 et 12 MPa. La Figure V- 23 présente les trois essais de relaxation en parallèle, en décrivant l'évolution des vitesses de contrainte ( $\dot{\sigma}$ ), des contraintes ( $\sigma$ ) et des longueurs d'onde ( $\lambda$ ) pour chaque essai. La vitesse de contrainte au cours de la relaxation est calculée à partir de la dérivée par rapport au temps de la contrainte. Cette vitesse correspond à la vitesse d'évolution de la contrainte dans la phase visqueuse du polymère sans discriminer la phase viscoélastique de la phase viscoplastique.

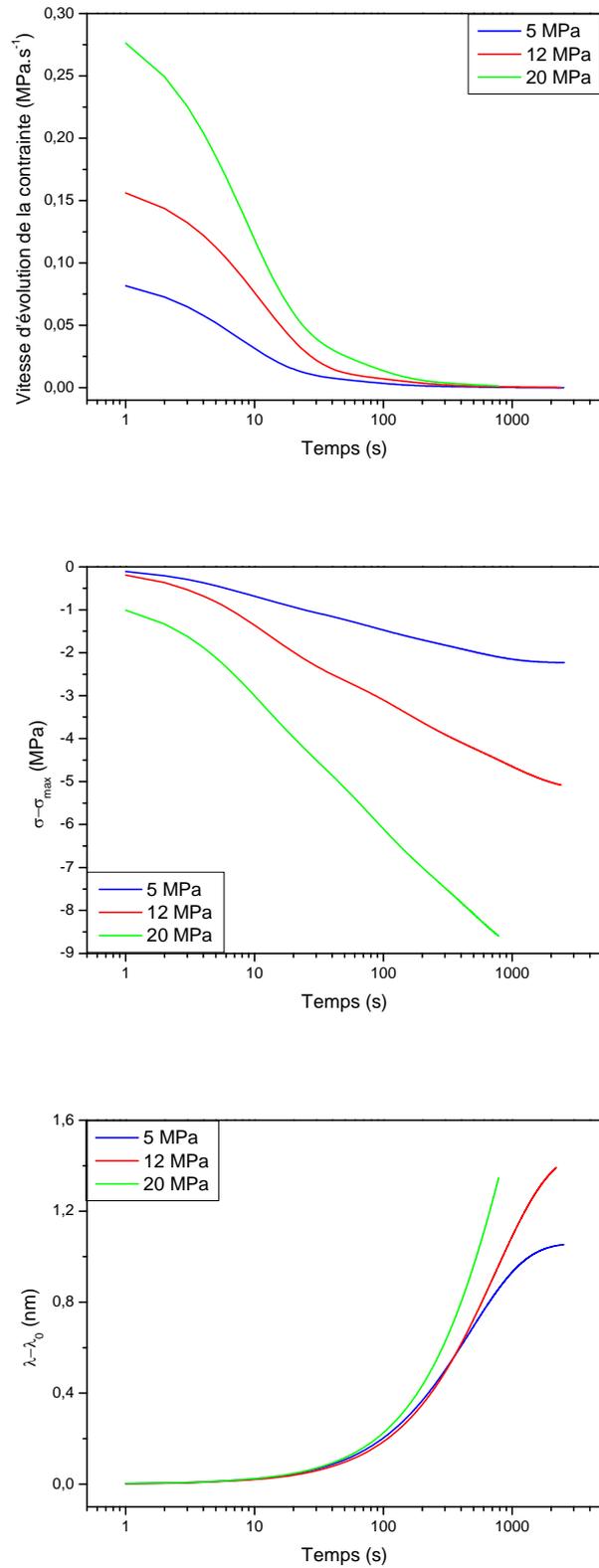
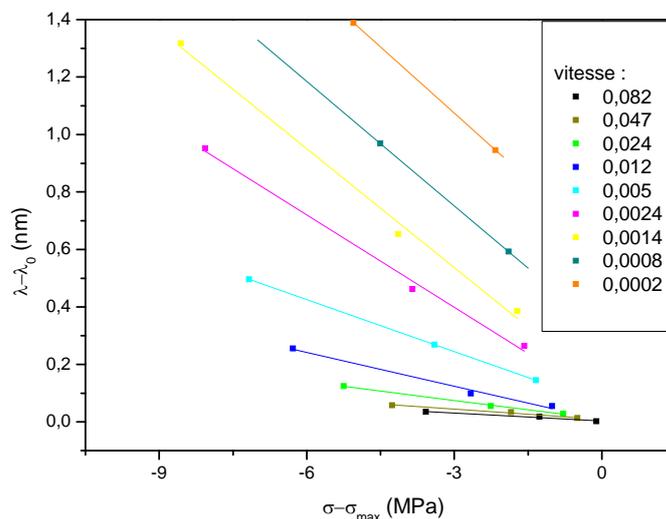


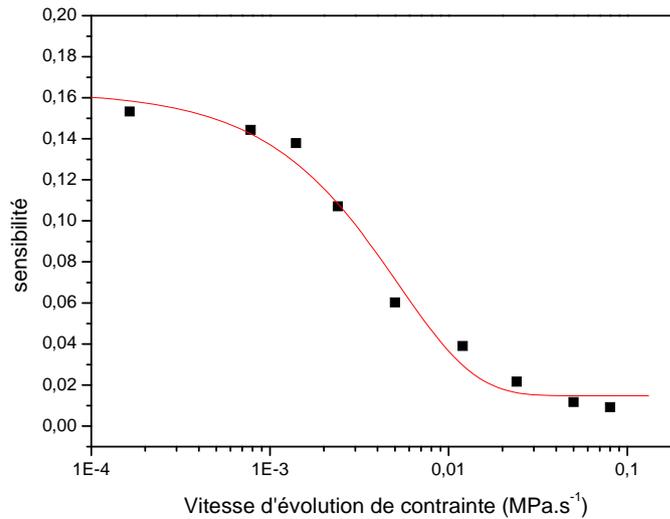
Figure V- 23 : Evolutions des vitesses d'évolution de la contrainte, des contraintes et des longueurs d'onde en fonction du temps pour trois essais de relaxation.

A partir de ces trois essais de relaxation, la corrélation de la longueur d'onde en fonction de la contrainte peut être effectuée pour différentes vitesses sélectionnées. La Figure V- 24 présente ces différentes corrélations pour des vitesses de déformation différentes. Pour chaque vitesse choisie, l'évolution de la longueur d'onde en fonction de la contrainte est linéaire, nous nous sommes donc intéressés à calculer les coefficients de régression linéaire.



**Figure V- 24 : Corrélation de la longueur d'onde avec la contrainte pour différentes vitesses d'évolution de la contrainte en MPa.s<sup>-1</sup>.**

L'évolution des différents coefficients directeurs des régressions linéaires, autrement dit, la sensibilité de la longueur d'onde vis-à-vis de la contrainte relaxée, est présentée en fonction de la vitesse de relaxation sur la Figure V- 25. Cette sensibilité présente un palier pour les faibles vitesses de contrainte, puis chute pour finir par se stabiliser à un autre seuil correspondant à de plus grande vitesse.



**Figure V- 25 : Evolution de la sensibilité de la fluorescence en fonction de la vitesse d'évolution de la contrainte au cours de la relaxation.**

La réponse obtenue en fluorescence est donc dépendante de la vitesse de contrainte, plus celle-ci est faible, plus la spectroscopie de fluorescence se montre sensible à la relaxation de contrainte. Il est donc possible d'établir une équation entre la longueur d'onde de la fluorescence et la contrainte dans le polymère en tenant compte de la vitesse de l'évolution de cette contrainte. L'équation est donc :

$$\lambda = \lambda_0 + S(\dot{\sigma}) \times \sigma \quad (\text{V-3})$$

Avec  $S(\dot{\sigma})$  le coefficient de sensibilité dépendant de la vitesse suivant l'équation :

$$S(\dot{\sigma}) = S_0 + A \exp\left(\frac{v - v_0}{t}\right) \quad (\text{V-4})$$

Cette équation permet de décrire non seulement le comportement en relaxation mais également celui en traction précédemment étudié. La vitesse de déformation lors des essais de traction est élevée par rapport aux relaxations, le coefficient de sensibilité doit donc être choisi avec précaution.

Au cours de la relaxation, la vitesse de contrainte chute rapidement dans les premiers temps pour finir par se stabiliser après deux minutes de relaxation. Des modèles développés à partir d'études sur le polypropylène mettent en évidence une phase amorphe biphasée, constituée d'une phase amorphe dure et d'une phase amorphe souple [5, 6]. Ce modèle basé sur l'étude des relaxations de contrainte met en avant deux régimes de relaxation [2, 7], l'un rapide dans les premiers instants qui affecte la phase amorphe souple puis dans un deuxième temps un plus lent concernant la phase dure qui peut être considérée comme une interphase.

L'équation (V-3) traduit une sensibilité de la fluorescence aux réorganisations des chaînes à l'échelle de la phase amorphe. Cette dernière n'est pas seulement sensible à la contrainte, mais aussi à la vitesse à laquelle l'énergie est transmise au système.

## **IV. Etude du comportement en fatigue par spectroscopie de fluorescence**

Après avoir mis en évidence une relation entre la longueur d'onde d'émission fluorescente et la contrainte appliquée, nous allons nous intéresser au comportement de notre matériau lors d'une sollicitation cyclique en contrainte. Lors de ces essais la longueur d'onde d'émission sera suivie en continu, et nous tenterons d'en expliquer les variations à l'aide des phénomènes mécaniques intervenant dans le matériau.

### **IV-1. Comportement en fatigue du polyéthylène**

Les études du comportement en fatigue du polyéthylène ou plus généralement d'un polymère semi cristallin portent sur l'analyse des réponses viscoélastique et viscoplastique du matériau. Au cours des dernières décennies, plusieurs études se sont intéressées aux relations entre la structure des matériaux polymères et leurs propriétés mécaniques [8-10], notamment, l'influence de la structure des chaînes sur la morphologie cristalline et les propriétés mécaniques des cristallites qui en découlent, mais également l'effet de la morphologie cristalline sur les réponses viscoélastique et viscoplastique des polymères semi cristallins.

La littérature décrit les polymères semi cristallins comme des matériaux biphasés constitués d'un squelette cristallin baigné dans une matrice composée de chaînes à l'état caoutchoutique [4, 11], lorsque ceux-ci se trouvent à une température supérieure à la température de transition vitreuse. Le réseau ainsi décrit est relativement hétérogène dû aux interactions entre les chaînes de la phase amorphe et les lamelles cristallines de différentes dimensions arrangées en sphérolites. La réponse viscoélastique alors obtenue pour ce type de matériaux est associée à la phase thermiquement activée du réseau.

Les études du comportement en fatigue sont essentiellement basées sur deux types de tests, l'un piloté en déformation et l'autre en contrainte. Dans le premier cas, l'échantillon est déformé avec une vitesse  $\dot{\varepsilon}$  jusqu'à une déformation  $\varepsilon_{\max}$  puis la sollicitation est inversée et la déformation diminue jusqu'à une valeur de contrainte  $\sigma_{\min}$  (on utilise couramment  $\sigma_{\min} = 0$  [12]). Dans le deuxième cas, le pilotage est effectué en contrainte, l'échantillon est donc déformé avec une vitesse  $\dot{\varepsilon}$  jusqu'à un taux de contrainte  $\sigma_{\max}$ , puis la déformation diminue jusqu'à une valeur de contrainte  $\sigma_{\min}$ . Ce deuxième test est également appelé test de rochet [13], c'est plus particulièrement celui auquel nous nous sommes intéressés pour différentes valeurs de  $\sigma_{\max}$  et pour  $\sigma_{\min} = 0$ . Ce type d'essai a la particularité de développer du fluage plastique (ou déformation progressive), correspondant à l'augmentation de la déformation moyenne au cours des cycles [14].

## IV-2. Utilisation de la spectroscopie de fluorescence dans l'étude du polyéthylène en fatigue

En utilisant le même montage que précédemment, nous nous sommes intéressés à l'effet d'une sollicitation cyclique de l'échantillon sur sa réponse en fluorescence. Les essais de cyclage (Figure V-26) sont réalisés pour des contraintes inférieures à la contrainte de striction  $\sigma_s$  déterminée plus tôt dans ce chapitre (§ I).

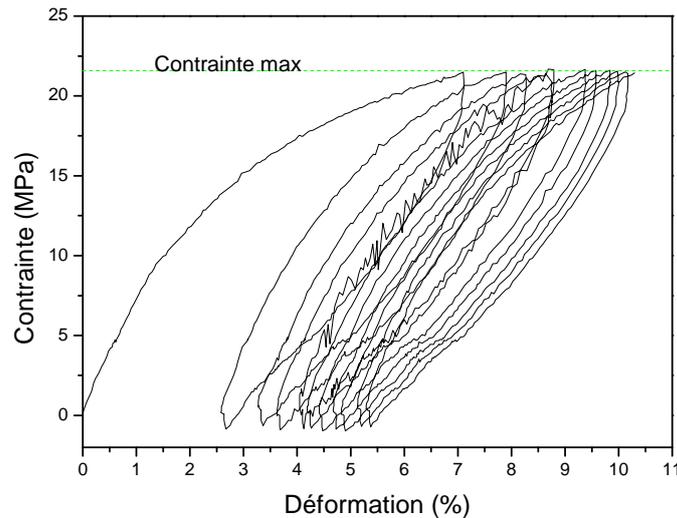


Figure V-26 : Cycle de charge décharge.

La Figure V-27 présente l'évolution de la longueur d'onde du signal fluorescent au cours d'un essai mécanique de cyclage. On observe une modulation de la longueur d'onde en fonction de la contrainte, en effet celle-ci tend à diminuer lors du chargement et à augmenter pendant la décharge. Cependant en valeur moyenne (la courbe rouge sur la figure) la longueur d'onde augmente au cours des premiers cycles puis tend à se stabiliser. Ceci se caractérise à chaque fin de cycle mécanique, lorsque la contrainte redevient nulle par un signal de fluorescence différent de celui de début de cycle. Ce résultat indique donc une évolution de la microstructure du polymère au cours de chaque cycle. La contrainte étant nulle à chaque fin de cycle, les modifications structurelles qui interviennent au cours des cycles tendent à créer des contraintes internes dans les différentes phases du matériau.

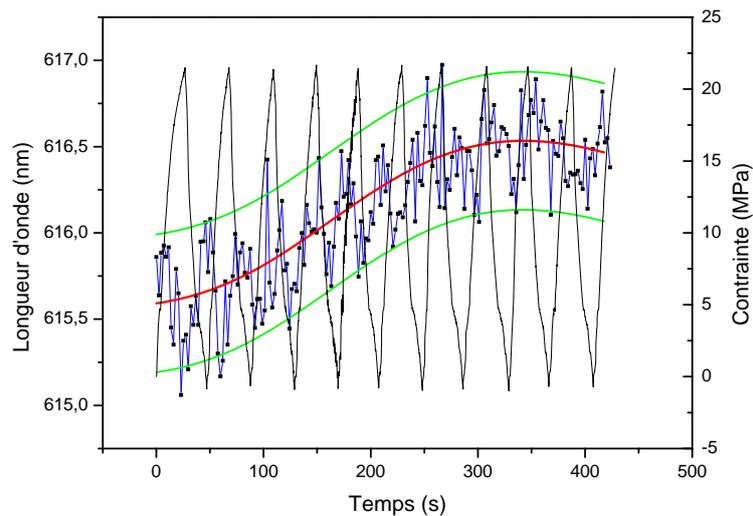


Figure V-27 : Corrélation en fonction du temps de l'évolution de la longueur d'onde de fluorescence et de la contrainte appliquée au cours de cycle de charge et décharge. Réalisée sur 10 cycles.

#### IV-2.1. Modèle simplifié de contraintes internes

Dans le but d'expliquer le comportement des contraintes internes dans notre matériau, nous allons utiliser un modèle biphasé très simplifié, composé de deux phases en parallèles.

En supposant un système composé de deux phases  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  soumis à l'action d'une force  $F$  (Figure V-28), il est possible de calculer les contraintes internes dans chacune des phases.

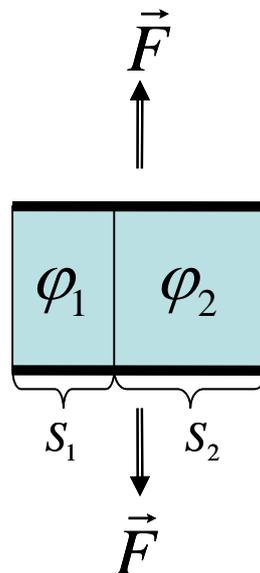


Figure V-28 : Schéma d'un système biphasé soumis à l'action d'une force  $F$ .

La contrainte appliquée au système s'exprime de la façon suivante :

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{F_1}{S} + \frac{F_2}{S} \quad (\text{V-5})$$

Il est alors possible d'exprimer cette contrainte par la somme des contraintes dans chacune des deux phases (amorphe et cristalline) :

$$\sigma = \frac{F_1}{S_1} \left( \frac{S_1}{S} \right) + \frac{F_2}{S_2} \left( \frac{S_2}{S} \right) \quad (\text{V-6})$$

$$\sigma = \sigma_1 f_1 + \sigma_2 f_2 = \sigma_1 (1 - f_2) + \sigma_2 f_2 \quad (\text{V-7})$$

avec  $f_1 + f_2 = 1$  qui représente la fraction de surface de chaque phase. On obtient ainsi l'expression de la contrainte dans la phase amorphe  $\sigma_1$  et dans la phase cristalline  $\sigma_2$  :

$$\boxed{\sigma_1 = \sigma - f_2 (\sigma_2 - \sigma_1)} \quad (\text{V-8})$$

$$\boxed{\sigma_2 = \sigma - f_1 (\sigma_1 - \sigma_2)} \quad (\text{V-9})$$

avec  $\sigma_{i1} = f_2 (\sigma_2 - \sigma_1)$  et  $\sigma_{i2} = f_1 (\sigma_1 - \sigma_2)$  les contraintes internes dans chaque phase.

Une particularité de cette état de contrainte est que quelque soit la contrainte appliquée, l'état de contrainte interne est en moyenne nulle :  $f_1 \sigma_{i1} + f_2 \sigma_{i2} = 0$  (V-10)

Si on se place dans le cas de l'élasticité linéaire pour des systèmes en parallèles, les déformations  $\varepsilon_1$  de la phase amorphe et  $\varepsilon_2$  de la phase cristalline sont identiques.

$$\boxed{\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2} \quad (\text{V-11})$$

Les contraintes dans chaque phase peuvent donc être calculées suivant :

$$\sigma_1 = E_1 \times \varepsilon_1 = E_1 \times \varepsilon \quad (\text{V-12})$$

$$\sigma_2 = E_2 \times \varepsilon \quad (\text{V-13})$$

La contrainte globale est donc :

$$\sigma = (E_1 \times f_1 + E_2 \times f_2) \varepsilon \quad (\text{V-14})$$

Il est donc possible à partir des relations (V-8) et (V-9) d'exprimer les contraintes internes dans les phases amorphe et cristalline :

$$\boxed{\sigma_{i1} = f_2 (E_2 - E_1) \varepsilon} \text{ et } \boxed{\sigma_{i2} = f_1 (E_1 - E_2) \varepsilon} \quad (\text{V-15}) \quad (\text{V-16})$$

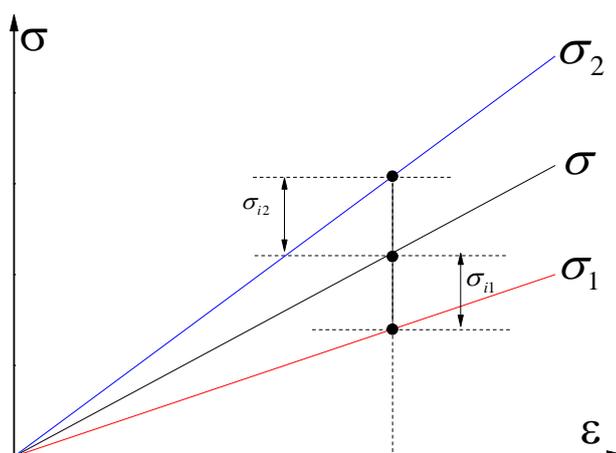


Figure V-29 : Représentation schématique des contraintes internes dans un matériau biphasé.

Dans la phase amorphe  $\varphi_1$ ,  $\sigma_{i1}$  diminue la contrainte appliquée ce qui constitue un effet pénalisant pour la déformation, à l'inverse dans la phase cristalline  $\varphi_2$ ,  $\sigma_{i2}$  augmente la contrainte appliquée, et favorise la déformation.

Ce modèle ne représente qu'un cas très particulier de la mécanique des polymères en supposant que les deux phases subissent la même déformation. En réalité les mécanismes sont beaucoup plus complexes et les phases amorphes et cristallines répondent chacune différemment en terme de déformation, c'est ce que l'on signifie généralement par la notion d'incompatibilité de déformation. Cependant, il est possible de rapprocher le taux de cristallinité de la contribution de chacune des phases (Figure V-30). Ainsi  $f_1$  et  $f_2$  représentent non plus la fraction de surface, mais la participation de chaque phase dans le mécanisme de déformation, dans notre cas nous utilisons le taux de cristallinité (70%). Nous retiendrons que l'état de contrainte macroscopique s'exprime comme la moyenne des contraintes dans chacune des phases et que l'état de contrainte interne est en moyenne nulle. Dans notre cas il en résulte :

$$\begin{cases} f_1 = 0,30 \\ f_2 = 0,70 \end{cases} \text{ et donc } \sigma_{i1} = \frac{7}{3} \sigma_{i2} \quad (\text{V-17})$$

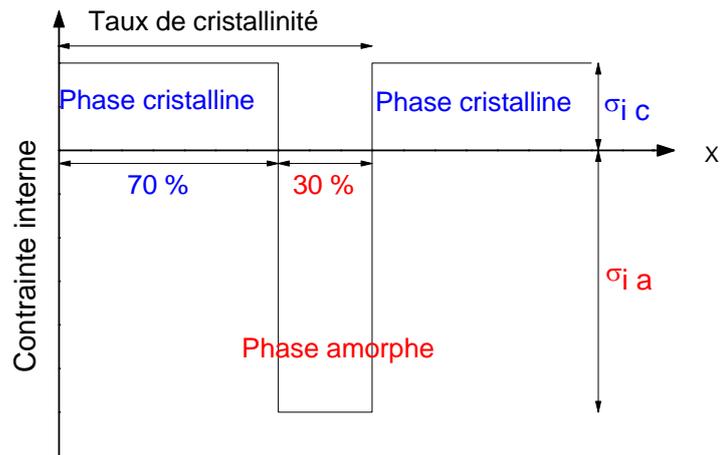


Figure V-30 : Modèle composite des contraintes internes se développant dans les phases amorphe et cristalline.

#### IV-2.2. Calculs des contraintes internes à partir des résultats obtenus en spectroscopie de fluorescence

Dans le but de calculer les contraintes internes dans notre matériau à l'aide de la spectroscopie de fluorescence, nous allons utiliser l'évolution de la longueur d'onde au cours des cycles. La Figure V-31 présente deux cycles de charge décharge, les points 1, 3 et 5 correspondent à une valeur de contrainte appliquée nulle.

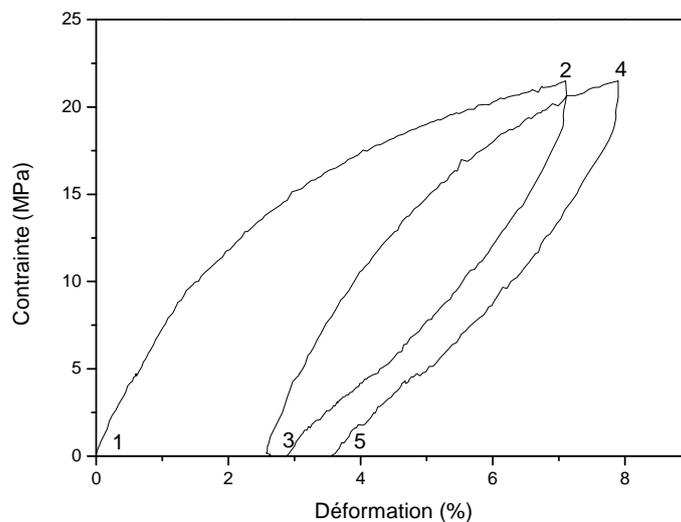
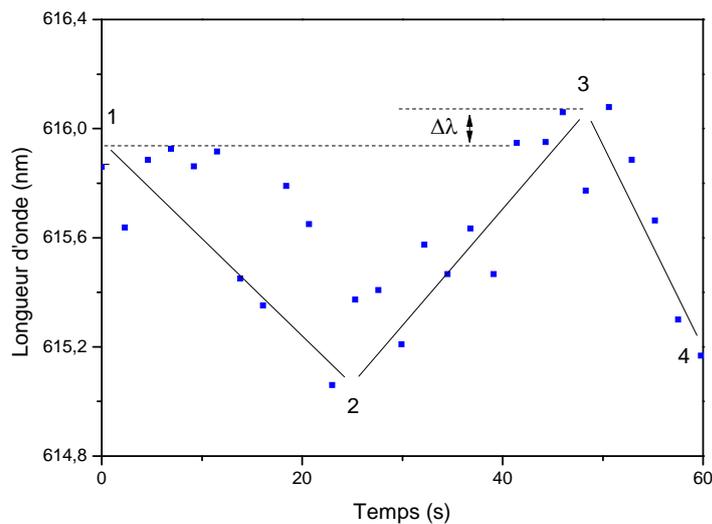


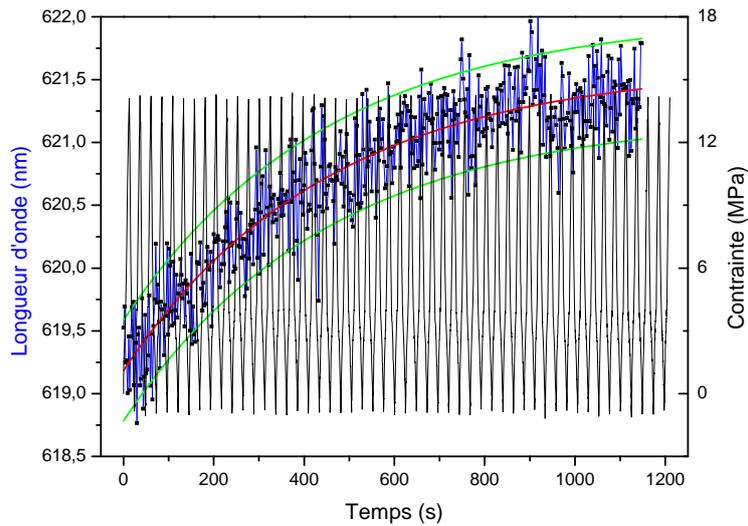
Figure V-31 : Représentation de deux cycles de charge décharge successifs, les points 1 à 5 sont les points caractéristiques pour identifier les différentes phases du test.

La Figure V-32 présente l'évolution de la longueur d'onde de fluorescence, les points 1 à 4 portés sur la figure correspondent aux points de la Figure V-31. Nous pouvons observer entre les points 1 et 2 une diminution de la longueur d'onde (simultanée à une augmentation de la contrainte) et entre les points 2 et 3 une augmentation de celle-ci. Cependant dans le but de calculer la valeur de la contrainte interne nous allons nous intéresser aux points 1 et 3 qui comme nous l'avons dit avec la figure précédente se trouvent dans le même état de contrainte appliquée nulle. Entre ces deux points nous observons une différence de longueur d'onde  $\Delta\lambda$  qui ne peut être qu'associée à une modification de l'état de contrainte au sein de la phase amorphe.  $\Delta\lambda$  est donc une signature du développement de contraintes internes au sein de cette phase.



**Figure V-32 : Evolution de la longueur d'onde de fluorescence au cours d'un test de charge décharge. Les points 1 à 4 correspondent aux points caractéristiques présentés sur la Figure V-31.**

Lors d'un essai plus complet, réalisé sur 50 cycles de charge décharge (Figure V-33), il est possible de calculer l'évolution de  $\Delta\lambda$  en fonction du nombre de cycle. Cette évolution est déterminée par un traitement des données des longueurs d'onde de fluorescence à l'aide d'une loi exponentielle de la forme  $\lambda = \lambda_0 + A \times \exp(R \times t)$  (tracée en rouge) avec  $\lambda_0$  la longueur d'onde avant le premier cycle et  $A$  et  $R$  des constantes. Cette loi est ensuite translatée pour correspondre aux maxima de longueur d'onde à chaque cycle (tracé en vert), son symétrique correspondant aux minima est également représenté. A partir de cette loi exponentielle, il est possible de calculer  $\Delta\lambda$  à chaque instant  $t$  et en utilisant la correspondance entre le temps et le nombre de cycle, nous obtenons ainsi une évolution de  $\Delta\lambda$  en fonction de  $N$ .



**Figure V-33 : Corrélation en fonction du temps de l'évolution de la longueur d'onde de fluorescence et de la contrainte appliquée au cours de cycle de charge et décharge. Essai réalisé sur 50 cycles.**

A partir de cette évolution de la longueur d'onde, nous nous sommes intéressés au calcul des contraintes internes. Dans l'étude de l'évolution de la longueur d'onde en fonction de la contrainte appliquée au matériau nous avons obtenu des relations linéaires entre  $\lambda$  et  $\sigma$  (relation V-3), il est donc possible de les appliquer ici pour calculer les contraintes internes dans la phase amorphe. Dans le cas des essais en fatigue, nous comparons l'évolution de la contrainte interne entre deux états à contrainte extérieure nulle, le choix du coefficient de sensibilité de la fluorescence doit donc se faire en fonction de la vitesse d'évolution de la contrainte interne. Celle-ci étant supposée faible, nous allons utiliser la valeur maximale de  $S(\dot{\sigma})$  obtenue sur le palier des faibles vitesses :  $S(\dot{\sigma}) = 0,16$ .

Les contraintes internes dans la phase amorphe peuvent donc être calculées avec la relation :

$$\sigma_{i-a} = \frac{\Delta\lambda}{S(\dot{\sigma})} \quad (\text{V-18})$$

La valeur de la contrainte interne dans la phase cristalline est ensuite calculée à partir de la relation V-14 obtenue précédemment. La Figure V-34 présente l'évolution des contraintes internes dans les phases amorphe et cristalline en fonction du nombre de cycle de charge décharge pour une contrainte maximum de 17 MPa. Il est possible de remarquer que ces contraintes internes augmentent rapidement au cours des cycles de charge décharge et semblent finir par se stabiliser.

La Figure V-35 présente les évolutions comparées des contraintes internes dans les deux phases pour trois valeurs de chargement ( $\sigma_{\max}$ ) en fonction du nombre de cycle. Sur cette figure, l'influence de la contrainte maximale lors des cycles apparaît comme un facteur majeur dans l'évolution des contraintes internes.

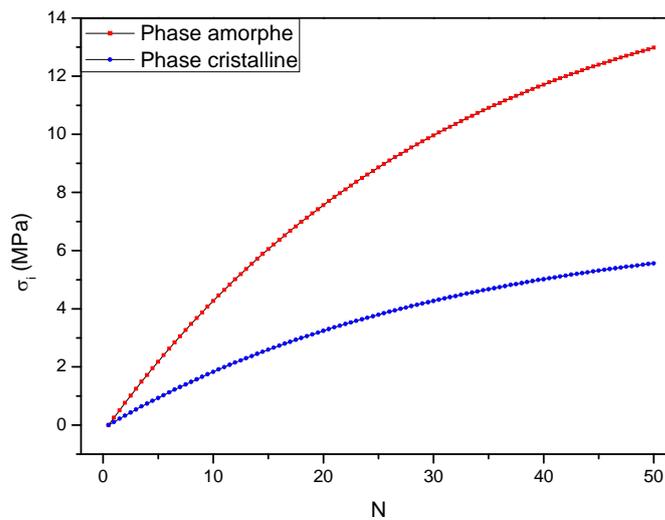


Figure V-34 : Evolution des contraintes internes dans la phase amorphe et dans la phase cristalline en fonction du nombre de cycle N.

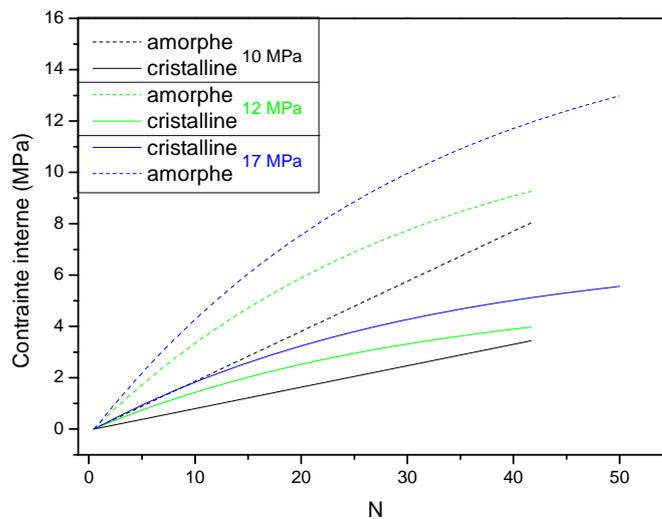


Figure V-35 : Evolution des contraintes internes dans les phases amorphe et cristalline en fonction du nombre de cycle N pour différentes valeurs de contraintes appliquées.

A partir de la mesure de l'évolution de la longueur d'onde de fluorescence au cours des cycles mécaniques, il apparaît donc possible de calculer les contraintes internes qui se développent dans le matériau. Pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, une étude du comportement mécanique de nos échantillons a été réalisée.

### IV-2.3. Comportement mécanique du polyéthylène au cours des cycles

Afin de corréler les résultats obtenus en spectroscopie de fluorescence avec le comportement mécanique du polyéthylène, nous nous sommes intéressés au comportement des échantillons au cours des cycles et plus particulièrement aux déformations absolue  $\epsilon_a$  et de rochet  $\epsilon_r$  (Figure V-36)

avec  $\epsilon_a = \frac{\epsilon_{\max} - \epsilon_{\min}}{2}$  et  $\epsilon_r = \epsilon_{\max}$ .

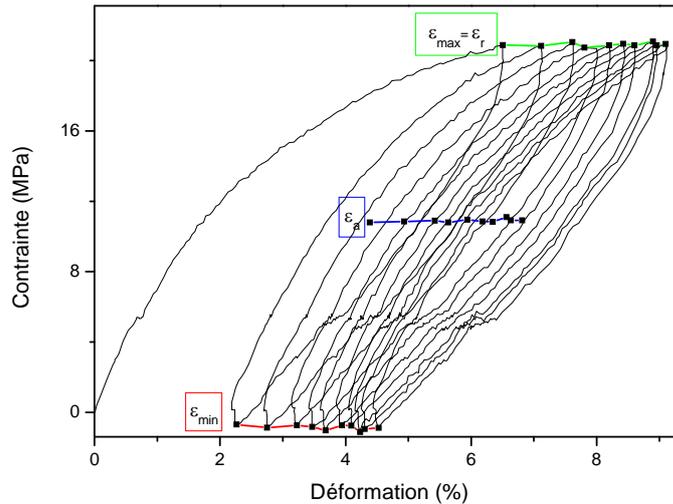


Figure V-36 : Cycle de charge décharge. Les évolutions de  $\epsilon_a$ ,  $\epsilon_r$  sont présentées sur les cycles.

Les figures Figure V-37 et Figure V-38 montrent respectivement les évolutions des déformations absolues et de rochet au cours de cycles. Un comportement similaire peut être observé, pour les deux déformations, avec une brutale augmentation au cours des cinq premiers cycles puis une tendance à la stabilisation. La contrainte appliquée lors du chargement joue directement sur les déformations absolue et de rochet en favorisant l'augmentation de ces déformations.

Pour mieux comprendre le comportement de notre polymère au cours des cycles, la vitesse de déformation a été calculée en réalisant la dérivée de la déformation en fonction du temps. La Figure V-39 présente les évolutions de ces vitesses de déformation en fonction du temps pour les trois essais réalisés à 10, 12 et 17 MPa de contrainte maximale appliquée pendant les cycles.

Deux domaines peuvent être identifiés, dans les premiers temps, correspondant aux premiers cycles, la vitesse chute rapidement, puis commence à se stabiliser à une valeur limite. Nous nous sommes alors intéressés à ces valeurs limites de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte appliquée (Figure V-40).

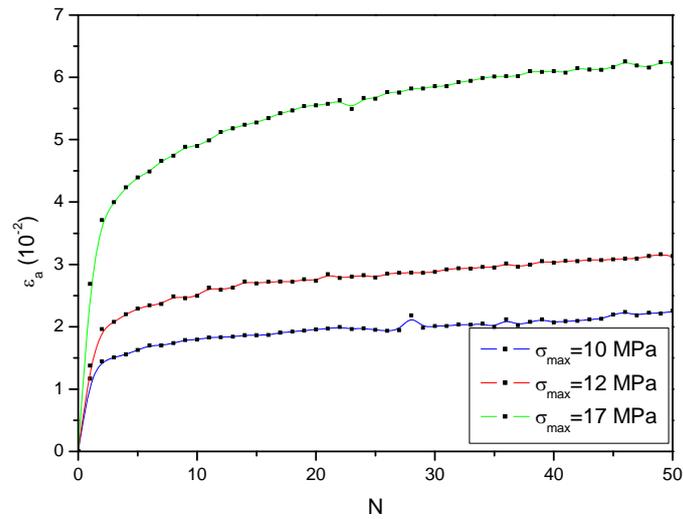


Figure V-37 : Evolution de la déformation absolue  $\epsilon_a$  au cours des cycles de charge décharge  $N$  pour différentes valeurs de contrainte maximum.

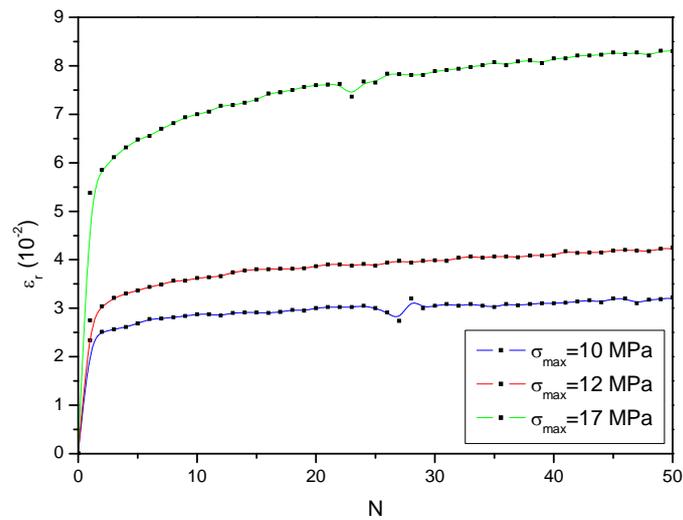


Figure V-38 : Evolution de la déformation de rochet  $\epsilon_r$  au cours des cycles de charge décharge  $N$  pour différentes valeurs de contrainte maximum.

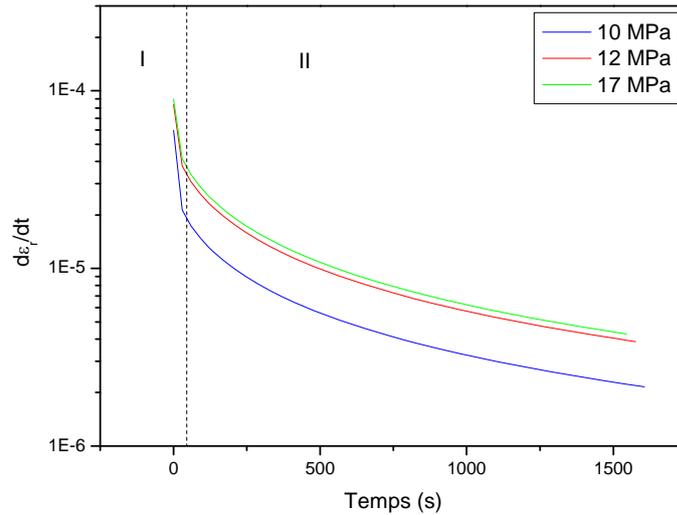


Figure V- 39 : Evolution de la vitesse de déformation au cours des cycles de charge décharge en fonction du temps.

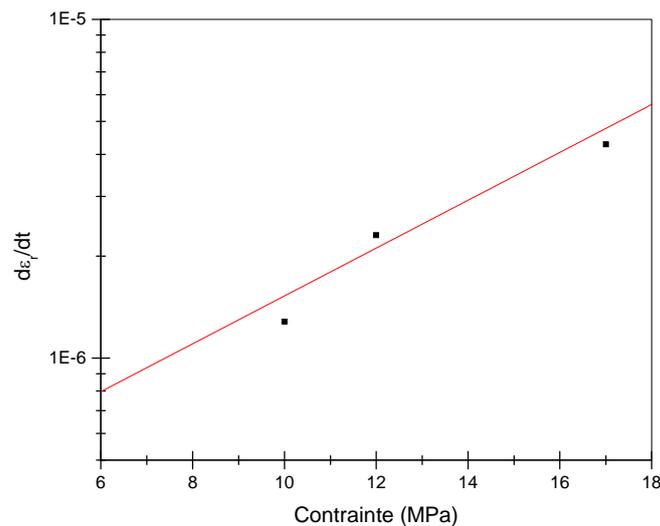


Figure V- 40 : Corrélation de la vitesse de déformation limite en fonction de la contrainte appliquée pendant les cycles.

A partir de cette droite, il nous est possible, comme dans le cas du photo vieillissement de calculer un volume d'activation du processus mis en jeu lors des essais cycliques. Le volume calculé ici est de  $0,67 \text{ nm}^3$ . Ce volume correspond à l'aire que peuvent balayer les chaînes macromoléculaires lors du processus de rochet. Comparé aux volumes obtenus dans le chapitre IV pour un échantillon non irradié, celui-ci est beaucoup plus faible, signe du réarrangement des chaînes à courte distance au cours de l'essai cyclique. La corrélation des évolutions de  $\sigma_i$  et  $\frac{d\epsilon_r}{dt}$  en fonction de N semble démontrer que la diminution de la vitesse de rochet en stade I est associée à une augmentation des

contraintes internes au sein de la phase amorphe. Le stade II correspond à une stabilisation de la vitesse de rochet et de l'état de contrainte déchargée. Ces premiers résultats semblent démontrer une forte corrélation entre les processus de rochet et l'évolution, voir les fluctuations des contraintes internes. A ce stade de travail, toutes interprétations resteraient purement spéculatives.

## **V. Synthèse de l'étude mécanique par spectroscopie de fluorescence**

Dans ce chapitre nous avons voulu nous intéresser à l'influence d'une sollicitation mécanique extérieure sur la réponse en fluorescence des échantillons de polyéthylène haute densité dopés en rhodamine. Dans un premier temps nous avons caractérisé les différents domaines de déformation de nos échantillons, et nous avons ainsi pu établir la limite entre le domaine viscoélastique et le domaine viscoplastique. La connaissance de cette limite nous a alors permis de mieux comprendre le comportement de notre polymère au cours des essais mécaniques suivants.

Les premiers tests réalisés ont tenté d'établir une relation entre l'émission de fluorescence et la déformation subie par le matériau, cependant ces essais n'ont pas montré de résultats satisfaisants. La déformation des échantillons n'ayant pas d'influence sur leurs réponses en fluorescence, nous avons choisi d'étudier la dépendance en contrainte. Cette fois-ci dès les premiers essais la réponse en fluorescence des échantillons s'est trouvée modifiée par la contrainte appliquée. Cette corrélation entre longueur d'onde et contrainte est linéaire et dépendante de la vitesse de chargement, nous avons donc pu établir une équation décrivant ce comportement. Les essais de relaxation de contrainte ont également montré la sensibilité de la technique, cependant dans ce cas l'élaboration d'une équation décrivant la dépendance contrainte, longueur d'onde fut plus délicate. En effet l'influence de la vitesse déjà établie pour les essais de traction n'est plus suffisante en relaxation, nous avons donc dû faire intervenir la vitesse d'évolution de la contrainte  $\dot{\sigma}$ . La nouvelle équation ainsi établie décrit non seulement les essais de relaxation de contrainte mais également les essais de traction par simple ajustement du coefficient de sensibilité  $S(\dot{\sigma})$ . Ces deux premières études mécaniques ont bien montré comme l'étude du photo-vieillessement une très forte sensibilité de cette technique d'analyse aux modifications microstructurales subies par le polymère.

Dans le but d'aller plus loin, nous avons réalisé des essais en fatigue en suivant l'évolution de la longueur d'onde. A partir de ces essais il est apparu une modification de la fluorescence au cours des cycles de chargement, nous avons donc établi une relation entre la longueur d'onde émise et les contraintes internes qui se développent dans le matériau au cours de l'essai. La spectroscopie de fluorescence semble donc être une technique d'analyse en mesure d'étudier l'évolution des contraintes internes dans un polymère, chose relativement difficile à obtenir avec des techniques classiques.

## Références bibliographiques

- [1] Dusunceli, N. et O.U. Colak, *The effects of manufacturing techniques on viscoelastic and viscoplastic behavior of high density polyethylene (HDPE)*. Materials & Design, 2007. **29**(6): p. 1117-1124.
- [2] Dupend-Brusselle, N., *Comportement viscoélastoplastique d'un polymère semi-cristalin, le polypropylène, avant la striction, 2000*.
- [3] Dupend-Brusselle, N., et al., *Mechanical Behavior of a Semicrystalline Polymer before Necking. Part I: Characterization of Uniaxial Behavior*. Polymer Engineering and Science, 2001. **41**(1): p. 66-76.
- [4] Fu, Q., et al., *Understanding of the tensile deformation in HDPE/LDPE blends based on their crystal structure and phase morphology*. Polymer, 2003. **44**(6): p. 1927-1933.
- [5] Lai, D., et al., *A non-linear viscoelastic model developed for semi-crystalline polymer deformed at small strains with loading and unloading paths*. Materials Science and Engineering A, 2005. **405**(1-2): p. 266-271.
- [6] Yakimets, I., et al., *Model to predict the viscoelastic response of a semi-crystalline polymer under complex cyclic mechanical loading and unloading conditions*. Mechanics of Time-Dependent Materials, 2007. **11**(1): p. 47-60.
- [7] Yakimets-Pilot, I., *Elaboration d'un modèle viscoélastique et son application au comportement d'un polypropylène sous sollicitations mécaniques complexes et physico-chimiques, 2004*.
- [8] Bubeck, R.A., *Structure-property relationships in metallocene polyethylenes*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2002. **39**(1): p. 1-28.
- [9] Lin, L. et A.S. Argon, *Structure and plastic deformation of polyethylene*. Journal of Materials Science, 1994. **29**(2): p. 294-323.
- [10] Meijer, H.E.H. et L.E. Govaert, *Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties*. Progress in Polymer Science, 2005. **30**(8-9): p. 915-938.
- [11] Hobeika, S., et al., *Temperature and strain rate independence of critical strains in polyethylene and poly(ethylene-co-vinyl acetate)*. Macromolecules, 2000. **33**(5): p. 1827-1833.
- [12] Meyer, R.W. et L.A. Pruitt, *The effect of cyclic true strain on the morphology, structure, and relaxation behavior of ultra high molecular weight polyethylene*. Polymer, 2001. **42**(12): p. 5293-5306.
- [13] Chen, X. et S. Hui, *Ratcheting behavior of PTFE under cyclic compression*. Polymer Testing, 2005. **24**(7): p. 829-833.
- [14] Drozdov, A.D. et J.d. Christiansen, *Cyclic viscoplasticity of high-density polyethylene: Experiments and modeling*. Computational Materials Science, 2007. **39**(2): p. 465-480.

***Conclusions et perspectives***

L'objectif de ce travail consistait à développer et utiliser la spectroscopie de fluorescence extrinsèque afin d'étudier la dégradation des propriétés intrinsèques des polymères. En s'appuyant sur un matériau modèle, le polyéthylène haute densité, l'influence d'une irradiation UV et d'une sollicitation mécanique sur nos échantillons a pu être étudiée.

La spectroscopie de fluorescence est une technique très utilisée et qui trouve des applications dans de nombreux domaines. A partir de ces connaissances, nous nous sommes intéressés à une utilisation originale appliquée à l'étude des polymères solides. En se basant sur la théorie de la fluorescence moléculaire, l'insertion d'une molécule de colorant dans une matrice de polymère permet d'obtenir une réponse sur l'évolution du proche environnement de la molécule fluorescente. Le choix du matériau de base s'est naturellement porté sur le polyéthylène haute densité, d'une part pour ses propriétés optiques et d'autre part pour le grand nombre d'études qui lui ont déjà été consacrées. Le colorant quant à lui a été choisi après plusieurs essais, de façon à répondre au mieux aux conditions choisies pour cette étude. Ainsi il nous a été possible de contrôler la fluorescence du polyéthylène par l'utilisation d'une molécule de colorant.

A partir d'échantillons rendus fluorescents par l'insertion d'un colorant, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'influence d'une irradiation UV, simulant le photo-vieillessement qui représente un des facteurs majeurs de la dégradation des polymères. Les résultats obtenus ont montré la très grande sensibilité de la technique ; capable dès les premières heures de mettre en évidence des modifications de la longueur d'onde d'émission fluorescente. Des techniques d'analyses complémentaires telles que les infra rouges, la DSC ou des essais mécaniques ont alors été utilisées dans le but de corréler les résultats obtenus en spectroscopie de fluorescence avec des modifications physico chimiques subies par le polymère. Les résultats obtenus par ces techniques d'analyse ne nous ont pas permis d'avancer d'explications sur l'évolution de la fluorescence au cours de l'irradiation. Deux phénomènes peuvent être mis en cause, d'une part la faible sensibilité de ces techniques pour les premiers stades de dégradation, et d'autre part la sensibilité de la molécule fluorescente à détecter les mêmes modifications physico-chimiques que ces techniques. Au vu de tous ces résultats il semble que la fluorescence ne soit pas sensible aux modifications chimiques du matériau, mais plus aux modifications physiques. Nous nous sommes donc naturellement orientés sur des essais mécaniques et en particulier la mesure des volumes d'activation et de l'évolution de la barrière d'énergie en fonction du temps d'irradiation. A partir de ces derniers résultats, il nous a été possible de corréler les modifications de fluorescence avec des réarrangements microstructuraux des chaînes du polymère. Le spectre de fluorescence ne subit des modifications que dans les premiers temps de vieillissement, ce qui peut être interprété comme étant associé à des modifications physiques n'intervenant que lors des premiers stades de la dégradation, ou comme étant associé à une perte de propriété de fluorescence de la molécule de rhodamine. Ce dernier point semble cependant peu crédible car le phénomène de blanchiment intervient bien plus tard.

Ces résultats sont obtenus avec un colorant fluorescent appartenant à la famille des rhodamines, l'utilisation d'un autre type de colorant pourrait permettre l'accès à d'autres informations, telles que

l'évolution des groupements chimiques. Une future étude permettrait d'ouvrir des perspectives de développement de cette technique d'analyse en proposant différents types de colorant ayant chacun leur propre sensibilité. Des études précédentes ont déjà montré la sensibilité de la spectroscopie de fluorescence face à la réticulation de certains polymères, chaque colorant semble donc montrer une sensibilité propre. Notre colorant ayant montré de bonnes aptitudes pour la détection des phénomènes physiques, nous avons tout naturellement choisi de nous intéresser à l'influence d'une contrainte externe sur la réponse en fluorescence.

Le comportement mécanique de nos échantillons a été étudié dans une deuxième partie en s'intéressant à la réponse de la molécule fluorescente insérée dans le polymère. Différents types d'essais ont été mis en oeuvre, permettant de comprendre au mieux le comportement mécanique de notre matériau. Les premiers essais, réalisés en traction uniaxiale, ont montré la sensibilité de la spectroscopie de fluorescence vis-à-vis de l'état de contrainte des échantillons, contrairement à l'état de déformation. Dans la continuité de ces résultats, les essais de relaxations ont également démontré la dépendance entre contrainte et longueur d'onde d'émission fluorescente, mais aussi sa sensibilité à la vitesse de chargement ( $\dot{\sigma}$ ). Cette dépendance entre la fluorescence et l'état de contrainte est attribuée aux réarrangements des chaînes macromoléculaires lors d'une sollicitation mécanique externe. Ces modifications entraînant des changements dans le microenvironnement de la molécule de colorant, celle-ci voit sa longueur d'onde se modifier. Cette dépendance longueur d'onde/contrainte nous a permis d'explorer de nouvelles voies de compréhension du comportement des polymères sous chargement cyclique. L'évolution de la longueur d'onde de fluorescence au cours de ces essais a pu être reliée à l'évolution des contraintes internes dans la phase amorphe. Un modèle composite simplifié nous a de plus permis d'évaluer la contrainte interne dans la phase cristalline lors de chargements mécaniques. Au vu de ces premiers résultats la spectroscopie de fluorescence semble permettre l'accès à la mesure des contraintes internes dans un polymère, mesure difficilement réalisable par des essais mécaniques classiques.

L'objectif de ce travail a été de développer la spectroscopie de fluorescence extrinsèque pour l'étude de la dégradation des polymères, les résultats montrent une très grande sensibilité aux événements microstructuraux intervenants dès les premiers instants lors d'une sollicitation mécanique ou d'une irradiation UV. Ce travail constitue une base pour de futures études, celui-ci étant uniquement associé à un matériau modèle, l'extension vers d'autres types de polymères semble tout particulièrement indiquée, toutefois celle-ci ne pourra se faire sans précaution à prendre sur les propriétés à la fois du matériau et du colorant inséré. L'utilisation en tant que technique d'analyse complémentaire, ultra sensible et non destructive, n'est toutefois pas envisageable dans l'immédiat, mais les enjeux de son développement à court ou moyen terme ouvrent la voie à de nouveaux travaux.





## Résumé

De par leur diversité et leur large gamme d'applications, les polymères se sont imposés dans notre environnement. Dans le cas d'applications techniques ces matériaux peuvent être exposés à des environnements agressifs conduisant à une altération de leurs propriétés. Les effets de cette dégradation sont reliés à la notion de durée de vie, c'est-à-dire au temps nécessaire pour qu'une propriété atteigne un seuil en dessous duquel le matériau devient inutilisable. Le suivi du vieillissement des matériaux polymères présente donc des enjeux importants. La spectroscopie de fluorescence est une technique qui permet d'apporter certaines réponses à ce problème.

Dans le cadre de cette étude, l'accent a été porté sur l'utilisation de la spectroscopie de fluorescence pour l'étude des phénomènes intervenant lors de l'irradiation UV ou de la sollicitation mécanique d'un polymère. Dans le cas du polyéthylène haute densité, l'absence de signal fluorescent intrinsèque impose l'ajout d'un colorant. Ce colorant donnant une réponse en fluorescence dépendant de son microenvironnement, toutes modifications des chaînes du polymère engendrent un déplacement du pic de fluorescence de la sonde. Ce travail peut être séparé en deux grandes parties indépendantes, d'un côté l'influence du vieillissement UV sur la réponse fluorescente et de l'autre l'influence d'une sollicitation mécanique. Dans la première partie, l'utilisation de techniques complémentaires telles que l'IRTF ou l'AED a permis de corréliser les différents résultats avec les mécanismes de vieillissement connus du polyéthylène. Les résultats obtenus dans cette partie montrent la grande sensibilité de la spectroscopie de fluorescence aux réarrangements microstructuraux intervenant dans le matériau. Dans la seconde partie, la dépendance entre la contrainte appliquée au matériau et la longueur d'onde de fluorescence a permis à partir de modèles simples d'évaluer les contraintes internes qui se développent au cours d'une sollicitation cyclique.

**Mots clés :** spectroscopie de fluorescence, PEHD, photo dégradation, comportement mécanique.

## Abstract

Due to their diversity and their wide range of applications, polymers have emerged in our environment. For technical applications, these materials can be exposed to aggressive environment leading to an alteration of their properties. The effects of this degradation are linked to the concept of life duration, corresponding to the time required for a property to reach a threshold below which the material becomes unusable. Monitoring the ageing of polymer materials constitute a major challenge. Fluorescence spectroscopy is a technique able to provide accurate information concerning this issue. In this study, emphasis was placed on the use of fluorescence spectroscopy to study the phenomena involved in either the UV radiation or mechanical stresses of a polymer. In the case of high density polyethylene, the lack of intrinsic fluorescent signal leads to the use of a dye. This dye gives a fluorescent response depending on its microenvironment. All modifications in the macromolecular chain generate a shift of the fluorescent peak. This work can be dissociated in two major parts, on one hand the influence of UV aging on the fluorescent response and in another hand the influence of mechanical stresses. In the first part, complementary analyses like FTIR or DSC are used to correlate fluorescent results with known photo degradation mechanisms. The results show the great sensibility of the technique to the microstructural rearrangement in the polymer. In the second part, the dependence between the stress and the fluorescence emission gives opportunity to evaluate internal stresses in the material during cyclic solicitations.

**Keywords:** fluorescence spectroscopy, PEHD, photo degradation, mechanical behaviour.