HAL
open science

Applications des méthodes de l'analyse thermique à l'étude du vieillissement des polymères

Mohamedou Isselmou Mohamed Habib

To cite this version:

Mohamedou Isselmou Mohamed Habib. Applications des méthodes de l'analyse thermique à l'étude du vieillissement des polymères. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2013. Français. NNT : 2013CLF22404 . tel-01544592

HAL Id: tel-01544592

https://theses.hal.science/tel-01544592v1

Submitted on 21 Jun 2017

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.

N° d'ordre DU 2404

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R Sciences et technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° d'ordre 773

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie-Physique

Par : **Mohamedou ISSELMOU MOHAMED HABIB**

Applications des méthodes de l'analyse thermique à l'étude du vieillissement des polymères

Soutenue publiquement le 05 décembre 2013 devant le jury composé de :

Président :	**Jean-Marie NEDELEC**	Professeur des Universités
Rapporteurs :	**Laurent GONON**	Professeur des Universités
	Isabelle ROYAUD	Professeur des Universités
Examinateurs :	**Mohamed BABA**	Professeur des Universités Directeur de thèse
	Laurent FERRY	Maître de conférences
	Sandrine THERIAS	Chargé de Recherche CNRS
Invités :	**Jean-Luc GARDETTE**	Professeur des Universités
	Jean-Pierre GROLIER	Professeur Emérite

Table des matières

Introduction 6

Le contexte et la justification de la thèse 6

Chapitre Premier 9

Bibliographie 9

1- Les différents types de vieillissement des polymères 11
a- Le vieillissement physique 11
a-1- Les relaxations de structures 13
a-2- Les processus d'absorption-désorption 13
a-2-1- Le vieillissement par absorption 13
a-2-2- Le vieillissement par désorption 15
b- Le vieillissement chimique 16
b-1- Photooxydation et thermooxydation 16
b-2- La radiooxydation 17
c- Principaux effets du vieillissement chimique sur l'architecture macromoléculaires 19
c-1- Coupures de chaînes 19
c-2- Réticulation 20
c-3- Impact du vieillissement chimique sur les propriétés thermomécaniques et d'aspect. 21
c-3-1- Température de transition vitreuse et température de fusion 21
c-3-2- Effet du vieillissement chimique sur la coloration du polymère 23
d- L'hydrolyse 24
e- le vieillissement artificiel accéléré 26
2- L'analyse thermique différentielle et le suivi du vieillissement des polymères 29
a- Vieillissement physique des polymères suivi par DSC 30
b- La méthode de l'OIT (Oxidation Induction Time) 35
c- La photoDSC 38
d- Le suivi de la cinétique de cristallisation 39
e- La thermoporosimétrie 42
e-1- Les aspects théoriques 43
e-2- Applications de la thermoporosimétrie à l'étude du vieillissement des polymères 48

Chapitre II 52

Vieillissement des polymères semi-cristallins : apport de la DSC à l'étude de la cristallisabilité 52

1- Partie expérimentale 58
a- Le matériau 58
a-1- Composition 58
a-2- Propriétés thermiques 58
b- La technique utilisée 59
c- Le spectre de la lampe 60
d- L'étalonnage en énergie de la lampe 62
2- Résultats expérimentaux : vieillissement du PB suivi par DSC 66
a- La procédure expérimentale 66
b- Les résultats obtenus 67
b-1- Application de la méthodologie dans le cas de la thermodation 67
b-2- Application de la méthodologie dans le cas de la thermooxydation 70
b-3- Discussion des résultats obtenus 71
c- Influences des paramètres expérimentaux 73

c-1- Influence de l'intensité de l'irradiation 73
c-2- Influence de la température d'irradiation 75
c-3- Influence de la température de cristallisation isotherme 76
d- Conclusion 77

Chapitre III 80

Etude du vieillissement des polymères semi-cristallins : effet de et sur la cristallinité 80

1- Les polymères étudiés 83
a- Le PLA 83
a-1- Caractéristiques physico-chimiques du PLA 83
a-2- Thermogramme DSC du PLA 84
a-3- Le spectre FTIR du PLA 86
b- Le PET 88
2- Etude des échantillons de PLA de cristallinité variable 89
a- Préparation des échantillons 89
b- Cristallinité relative du PLA calculée par IR et par DSC 90
c- Cristallinité totale du PLA 92
d- Conclusion 96
3- Etudes DSC et FTIR combinée : influence du taux de cristallinité sur la vulnérabilité à l'oxydation 96
a- Observations de deux échantillons de cristallinité très différentes 96
a-1- Vieillissement accéléré d'échantillons de PLA de cristallinité différente 97
a-2- Vieillissement naturel d'échantillons de PLA de cristallinité différente 98
a-3- Vieillissement accéléré d'échantillons de PET de cristallinité différente 99
b- Etude plus quantitative de l'influence de la cristallinité sur l'oxydation des polymères 100
c- Cas du PET 103
d- Influence de l'oxydation sur le taux de cristallinité du PLA 105
4- Conclusions 106

Chapitre IV 109

Analyse des propriétés thermo-optiques des polymères et application à l'étude du vieillissement 109

1- Bases théoriques 111
2- Principe de la technique 115
3- Applications 116
a- Suivi du jaunissement du PVC en cours de vieillissement thermique 116
a-1- Mécanisme de vieillissement du PVC 116
a-2- Méthodologie utilisée pour suivre le jaunissement du PVC par photoDSC 118
a-3- Résultats obtenus et discussion 120
b- Suivi de la morphologie d'un polymère semi-cristallin 122
b-1- Méthodologie 122
b-2- Les résultats obtenus et leur interprétation 124
4- Conclusion 126

Chapitre V 128

Diffusion de l'eau dans les polymères : application à l'étude du vieillissement 128

1- Thermoporosimétrie par intrusion forcée d'eau 130
a- Cellule de mise sous haute pression 131
b- Les polymères étudiés 132
2- Observation de l'eau confinée par DSC 132
3- Désorption de l'eau dans le PI 135
a- Programme de température 135
b- Exploration du matériau par la cristallisation de l'eau confinée 137
b-1- Corrélation entre les pics de cristallisation 137
b-2- Distribution des tailles des volumes où l'eau est confinée 138
b-2-1- Etalonnage de l'eau comme sonde de thermporosimétrie 138
b-2-2- Application aux PI et PDMS 141

- Cas du PI 142
- Cas du PDMS 143
c- Exploration du matériau par la fusion de l'eau confinée 145
4- Comparaison Thermoporosimétrie/ATG 148
5- Couplage Humidité/ATG 151
6- Données expérimentales accessibles par le couplage Humidité/ATG 152
a- Préparation de l'échantillon 153
b- Types de résultats obtenus par le couplage Humidité/ATG 155
b-1- Calcul de la solubilité et du coefficient de diffusion 155
- Calcul de la solubilité 155
- Calcul du coefficient de diffusion 158
b-2- Humidité et cristallinité 159
b-3- Humidité et vieillissement 162

VI- Conclusion générale et perspectives 166
1- Conclusions 167
a- La photoDSC 167
b- Combinaison DSC-FTIR 168
c- Propriétés thermo-optiques 169
d- Interaction Eau-polymère 169
2- Perspectives 170

ANNEXE I : Principes de certaines des techniques utilisées lors de cette thèse 175
1- L'analyse thermogravimétrique (ATG) 175
a- principe de l'ATG 175
b- stabilité des polymères à l'oxydation suivie par ATG 175
c- Le couplage Humidité/ATG 176
2- L'Analyse ThermoMécanique Dynamique (DMTA) et autres méthodes 179
3- La DSC 180
a- la DSC à flux de chaleur 180
b- la DSC à compensation de puissance 181
c- la DSC à modulation d'amplitude (). 182
d- la DSC à modulation de fréquence (Topem). 187

Annexe II : *Mesure de l'énergie d'activation de la diffusion de l'eau au sein du Poly-isoprène* 188

Annexe III : (publication en révison à PolymerDegradation and Stabilisation) 193

Introduction

Contexte et justification de la thèse

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans le cadre des activités du groupe de recherche "POlymères, Photochimie, Propriétés et Interfaces" (POPPI) qui est une composante de l'équipe "Photochimie" de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF). Ils visent à développer et à diversifier les techniques et outils d'observation et d'analyse des matériaux polymères en cours de vieillissement.

Historiquement, la stratégie adoptée pour l'étude du vieillissement des polymères au sein de ce qui était le Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (LPMM) se basait essentiellement sur l'observation de l'évolution de la chimie du matériau et la corrélation des résultats de cette observation avec la dégradation de propriétés d'usage du polymère. Pour observer l'évolution chimique des polymères les techniques spectroscopiques et notamment la spectroscopie vibrationnelle (IR) se sont révélées d'une très grande efficacité de par la richesse des informations auxquelles elles donnent accès et leur simplicité de mise en œuvre. Dans cette démarche, les échantillons sont soumis à des tests de vieillissement artificiel accéléré puis analysés par spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). L'identification et le suivi de la formation d'un produit de vieillissement (photoproduit) répondant à un certain nombre de critères permettent de comprendre l'évolution de la chimie de la matrice polymère et, moyennant quelques précautions de représentativité, de prédire des durées de vie. Des traitements chimiques (dérivation) réalisés sur la matrice polymère à différents stades de dégradation permettent de confirmer la nature des photoproduits.

Cette approche, corrélant des observations réalisées à l'échelle moléculaire avec l'évolution des propriétés macroscopiques du polymère (propriétés mécaniques, d'aspect...), doit être complétée pour rendre compte de la complexité des phénomènes. En effet, de nombreuses évolutions peuvent affecter la matrice polymère et avoir des répercutions sur les propriétés d'usage sans modifications décelables de sa structure chimique. Depuis quelques années, le groupe a pris l'option de diversifier non seulement les techniques d'observation mais aussi les échelles auxquelles ces observations sont réalisées. Dorénavant, trois échelles d'observation sont sondées: l'échelle moléculaire (la chimie), l'échelle réticulaire (le réseau) et

l'échelle macroscopique (propriétés d'usage). A l'échelle réticulaire, l'observation de la morphologie (organisation spatiale des macromolécules, répartition des zones cristallines et amorphes..) revêt une importance fondamentale. A cette échelle, la compréhension du rôle des interfaces entre charges et matrice, entre zones amorphes et zones cristallines..., dans les phénomènes de vieillissement ainsi que l'évolution de ces interfaces constituent une nouvelle voie de recherche ouverte au sein du groupe POPPI.

Les travaux de cette thèse visent à développer de nouvelles techniques et de nouvelles approches d'observation de la morphologie des polymères en cours de vieillissement. La chimie des polymères n'y sera pratiquement pas abordée si ce n'est pour rappeler quelques mécanismes généraux. Le fil conducteur de ces travaux est l'analyse thermique. Il s'agit d'extraire des informations pertinentes à partir des échanges thermiques entre un échantillon et le milieu extérieur. Ces échanges peuvent être le résultat d'une évolution intrinsèque et propre au matériau comme dans le cas de sa cristallisation ou de sa fusion. Dans ces cas les informations recueillies permettent d'évaluer la répartition des tailles et la morphologie des cristaux formés ou fondus. Ces échanges peuvent aussi provenir des transitions thermiques subies par une molécule sonde que l'opérateur à placée au sein de la matrice et qui renseignera sur la morphologie de cette dernière (tailles des mailles, des micro-vides...). C'est le cas des petites molécules comme l'eau et les solvants de gonflement tels les hydrocarbures.

Ces travaux renforcent aussi une nouvelle évolution dans la démarche d'observation proprement dite en développant les techniques de vieillissement in-situ. C'est ainsi que la photoDSC est utilisée pour, à la fois, faire vieillir artificiellement le polymère et l'analyser à des intervalles de temps réguliers.

Le manuscrit est organisé en quatre chapitres. Le chapitre premier fait un état de l'art non exhaustif des techniques d'étude du vieillissement des polymères basées sur l'analyse thermique. Le deuxième chapitre traite de la mobilité des chaînes polymères lors du vieillissement. Cette mobilité, affectée par les coupures de chaînes et les réticulations subies par le polymère, est observée par la mesure de l'aptitude du polymère à cristalliser (la cristallisabilité) après un temps de vieillissement. Ce chapitre sera aussi l'occasion de présenter les résultats d'une application du couplage entre le vieillissement et la mesure (photoDSC). Le troisième chapitre aborde l'influence réciproque de la cristallinité de polymères semi-cristallins et leur vulnérabilité à l'oxydation. Ce chapitre tente de contribuer aux débats sur la localisation de l'oxydation au sein de la matrice polymère. Au chapitre IV,

seront présentés les premiers résultats d'une nouvelle technique permettant de suivre les propriétés thermo-optiques d'un polymère pendant son vieillissement. Cette technique utilise la lampe de la photoDSC comme source d'excitation (échelon de lumière) et la DSC comme capteur de flux thermique. Lors de son vieillissement, le matériau peut jaunir, cristalliser, devenir translucide, opaque, réticuler ou subir toutes autres altérations chimiques ou physiques qui changent ses propriétés thermo-optiques et modifient la fraction du flux lumineux incident que le matériau absorbe et réémet sous forme de flux thermique. Cette technique permet de suivre la variation de ce flux thermique en utilisant la photoDSC. Le dernier chapitre présente les résultats obtenus lors de l'étude des interactions entre l'eau et le polymère. Il s'agit d'un couplage humidité/ATG/DSC.

Toutes ces techniques ont été appliquées au vieillissement des matériaux étudiés mais, au-delà de ce champ d'applications, le but est de montrer que ces techniques permettent de caractériser la morphologie des polymères.

Chapitre Premier

Bibliographie

1- Les différents types de vieillissement des polymères

Une particularité importante des polymères doit être gardée présente à l'esprit quand on étudie leur dégradation: ces matériaux sont utilisés la plupart du temps dans un état thermodynamiquement instable. En effet, tous les articles manufacturés en matériaux polymères l'ont été par des procédés de mise en forme au cours desquels une grande concentration de contraintes thermiques et/ou mécaniques a été générée à l'intérieur du matériau. Que ce soient les thermoplastiques, qui se ramollissent à chaud et prennent leur forme définitive en se refroidissant, ou les thermodurcissables, qui prennent leur forme définitive à chaud, le processus de mise enforme est toujours l'occasion de concentrer les contraintes à l'intérieur de la matrice polymère. L'accumulation des contraintes est due à la vitesse de refroidissement souvent très élevée dictée par la nécessité de la productivité industrielle. Cet état thermodynamiquement instable va évoluer d'autant plus rapidement que le matériau sera exposé à des agressions multiples générées par ses conditions d'usage. Les principaux agents de dégradation auxquels les polymères sont exposés sont la lumière, la température, l'oxygène et l'eau. On distingue trois types de vieillissement: le vieillissement physique, le vieillissement chimique et le vieillissement hydrique qui ne sont ni exclusifs ni indépendants les uns des l'autres.

a- Le vieillissement physique

Le vieillissement physique d'un polymère n'altère pas sa composition chimique. Cette notion recouvre l'ensemble des modifications lentes qui touchent la structure physique du matériau et qui pourraient se traduire par une variation dimensionnelle ou juste une réorganisation interne des chaînes polymères (1). Une augmentation de la cristallinité, une relaxation de contraintes thermiques ou mécaniques, un gonflement par absorption de petites molécules (eau, CO2, N2, hydrocarbures...), une migration d'additifs... sont autant de phénomènes que subissent les polymères en cours de vieillissement sans que leur chimie n'en soit profondément affectée. Ces phénomènes, à cause des gradients de contraintes qu'ils sont capables de générer, peuvent être, à eux seuls, à l'origine de fissurations, fluage, décoloration, pelage...etc. Une étude très détaillée du vieillissement physique a été menée par Struik (2) et a porté sur 35 matériaux dont de nombreux polymères synthétiques [Poly(chlorure de vinyle), PVC, Poly(méthacrylate de Méthyle), PMMA et Polycarbonate, PC], des macromolécules naturelles (sucres) mais aussi des métaux présentant des transitions vitreuses (Plomb). Une

autre revue de qualité comparable a été publiée par J. M. Hutchinson (3). De très grandes similitudes entre le vieillissement physique de l'ensemble de ces matériaux indépendamment de leur nature chimique ont été mises en évidence. Il ressort de cette étude que le moteur principal du vieillissement physique est la tendance des matériaux amorphes à revenir à un état d'équilibre qu'ils n'avaient pas atteint lors de leur refroidissement essentiellement pour des raisons cinétiques. Les effets du vieillissement sur les matériaux semblent être tellement généralisables que Struik (2) envisage de s'en servir comme méthode de datation pour les polymères.

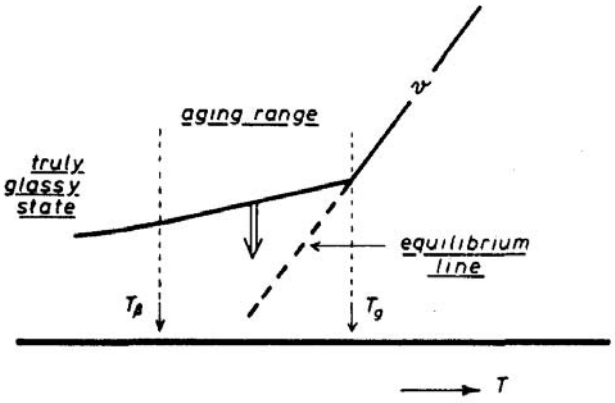


Figure 1: **Evolution du volume libre d'un polymère lors de son refroidissement de l'état liquide vers l'état amorphe. On voit que le volume libre de l'état amorphe est plus grand que celui de l'état d'équilibre (d'après (2)).**

Une notion fondamentale dans ce domaine est celle du volume libre. Le schéma présenté sur la figure 1 montre l'évolution du volume libre lors du refroidissement d'un polymère depuis l'état liquide. Dans un polymère amorphe à l'état liquide, la mobilité des molécules, les unes par rapport aux autres, est très importante. L'abaissement de la température provoque alors une contraction du volume et un ralentissement des mouvements. A partir d'une température caractéristique, appelée température de transition vitreuse T_g, la viscosité du liquide va rapidement augmenter et atteindre des valeurs de l'ordre de 10^{12} Pa.s. Le matériau est alors hors équilibre : il apparaît figé, toute réorganisation structurale étant interdite aux échelles de temps considérées, échelles de temps qui dépendent de la vitesse de refroidissement imposée. Le matériau devient donc amorphe, c'est-à-dire sans ordre à longue distance. Cet état amorphe (appelé aussi vitreux) n'est pas un état d'équilibre et il est abusif de parler de "transition" en évoquant la T_g, car une "transition" caractérise le passage d'un état d'équilibre vers un autre état d'équilibre.

Deux mécanismes de vieillissement physique peuvent être distingués: les processus de relaxation structurale dus à l'instabilité propre au matériau et qui ne s'accompagnent pas d'un transfert de masse et les processus d'absorption-désorption, lorsque l'environnement contient une espèce miscible au polymère, ce dernier l'absorbe jusqu'à ce que l'équilibre des potentiels chimiques soit atteint. Lors du vieillissement physique, le matériau "cherchera" à évoluer vers l'état d'équilibre (en pointillés)

a-1- Les relaxations de structures

Il s'agit de relaxations des contraintes structurelles accumulées lors de la mise en œuvre. Il peut s'agir de relaxations d'orientation pendant lesquelles les chaînes tendent à se "désorienter". C'est le cas de fibres textiles auxquelles on avait imposé une orientation particulière lors de la mise en forme. En vieillissant, les fibres se "désorientent". Mais il peut s'agir aussi, au contraire, d'une post-cristallisation. En vieillissant, le polymère cristallise. C'est le cas de polymères semi-cristallin qui ont été refroidis trop rapidement et n'avaient pas eu le temps de cristalliser. Le moteur de ces processus de relaxation est le retour à l'équilibre thermodynamique. Les polymères vitreux sont donc caractérisés par une structure désordonnée qui montre un état thermodynamique hors équilibre. Des mouvements moléculaires existent donc et permettent alors à la matière d'atteindre des états thermodynamiques plus stables. Des rotations isolées ou coordonnées de segments plus ou moins longs des chaînes de polymères constituent les principaux modes. Ces mouvements moléculaires sont activés par la température (4).

a-2- Les processus d'absorption-désorption

a-2-1- Le vieillissement par absorption

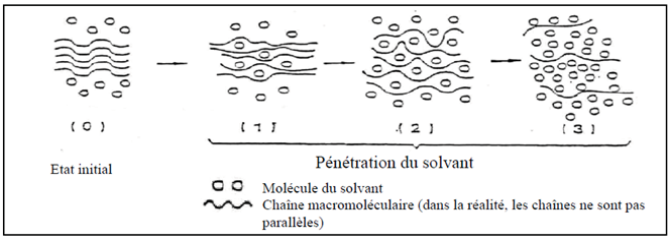


Figure 2 : Schéma de pénétration d'un solvant dans un polymère [d'après (1)]

Le vieillissement par absorption se produit quand un échantillon de polymère est mis en contact avec un milieu contenant de petites molécules qui sont miscibles avec lui (figure 2). Le potentiel chimique de la petite molécule va avoir tendance à s'égaliser à l'intérieur et à

l'extérieur du polymère d'où la dissolution de la petite molécule et sa diffusion au sein du polymère. Il peut s'agir de l'eau, d'un solvant ou tout simplement de O_2 ou de N_2.

Les conséquences de l'absorption de petites molécules par le polymère sont multiples et affectent considérablement les propriétés d'usage du matériau. Les deux plus importantes sont la plastification et le gonflement.

La plastification se traduit par un abaissement de la température de transition vitreuse. Lorsqu'on mélange deux composés ayant deux températures de transition vitreuse différentes, la transition vitreuse du mélange obtenu se situe entre celles des deux composés initiaux. Ici les composés initiaux sont le polymère et le solvant. Le solvant étant une petite molécule, sa transition vitreuse est généralement très basse. L'absorption de l'eau par les polymères, dont la température de transition vitreuse est supérieure à 120 K (1), va donc se traduire par l'abaissement de la transition vitreuse du polymère résultant.

Le gonflement, lui, résulte de l'interaction entre le polymère et le solvant. Ses conséquences vont dépendre de l'état où se trouve le polymère. Si le polymère se trouve dans sont état vitreux, état caractérisé par l'existence de volumes libres importants, le solvant présent dans la matrice polymère ne provoque pas de variations dimensionnelles importantes. C'est le cas de l'eau dans les matrices de composites. Si le polymère est semi-cristallin, seule la phase amorphe absorbe le solvant. La phase amorphe, sans aucun ordre, peut être considérée comme étant un liquide de viscosité infinie. On pourrait alors traiter ce problème comme s'il s'agissait d'interactions entre deux liquides de viscosités différentes. Mais la difficulté théorique résulte du fait qu'on est loin de l'équilibre thermodynamique (5). On peut, dans certains cas, observer une contraction de volume. L'eau provoque une légère plastification provoquant un léger "dégel" des chaînes polymères qui se réarrangent en comblant une partie du volume libre. Si le polymère se trouve initialement dans son état caoutchoutique, le gonflement se traduit par un étirement du polymère. Prenons l'exemple d'un polymère réticulé et supposons que le solvant utilisé soit un bon solvant du polymère linéaire. Ce solvant dissolvait le polymère avant que ce dernier ne soit réticulé. Au contact du polymère réticulé, le solvant aura tendance à pénétrer au sein du polymère pour le dissoudre et en séparer complètement les chaînes les unes des autres. Mais comme le polymère est réticulé, les nœuds de réticulation vont s'opposer à la dispersion des chaînes et un équilibre de gonflement va s'établir à un taux de gonflement qui dépendra de la qualité du solvant et de la densité de réticulation du polymère.

a-2-2- Le vieillissement par désorption

Il s'agit, très souvent, de la migration d'adjuvants et d'additifs tels que des stabilisants ou des antioxydants qui avaient été introduits dans la matrice polymère à différentes fins. Ce sont aussi des molécules très petites par rapport aux chaînes macromoléculaires. Ces molécules se trouvent hors équilibre thermodynamique puisque leur pression de vapeur dans l'environnement du polymère est nulle. Elles ont donc tendance à migrer vers l'extérieur pour équilibrer leur potentiel chimique.

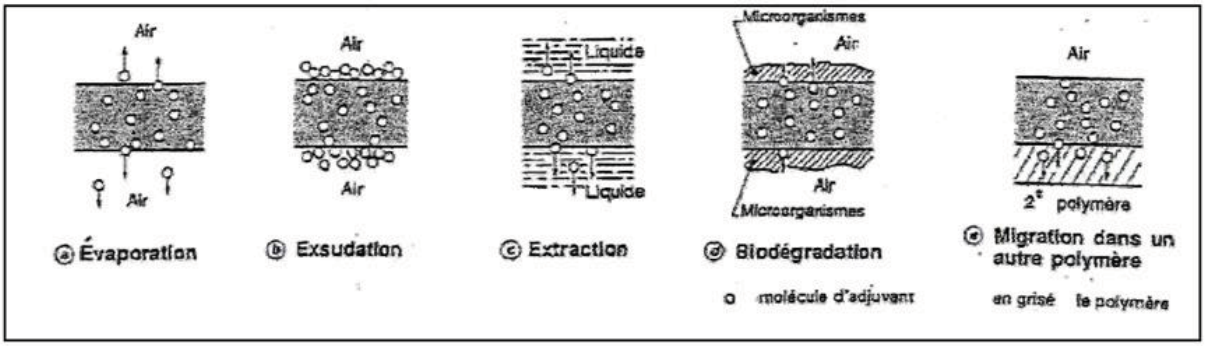


Figure 3. Les différents types de désorption d'adjuvants (d'après (1))

Différents processus de migration ont été identifiés, comme le montre la figure 3. L'évaporation se produit quand l'additif est volatil. A la traversée de l'interface, ces molécules se vaporisent. L'exsudation correspond au même phénomène, mais là l'adjuvant n'est pas volatil et reste donc sous forme d'une fine couche liquide à la surface du matériau. On parlera d'extraction quand le polymère est en contact avec un liquide où la concentration de l'additif est inférieure à celle du même additif au sein du polymère. Dans certains cas, le polymère se trouve en contact avec un milieu organique ou des organismes peuvent se développer. Par exemple, c'est le cas du PVC enterré ou immergé. Les microorganismes peuvent se nourrir de certains additifs présents à la surface du matériau (polyphénols, par exemple). Cette diminution de la concentration de l'additif se traduit par une chute de son potentiel chimique qui crée un gradient de concentration à l'origine de la migration de l'adjuvant. En fin, les additifs peuvent migrer d'un polymère à l'autre, toujours à la suite de l'existence d'un gradient de potentiel chimique.

La migration est le phénomène inverse de l'absorption. Aux conséquences inverses de celles de l'absorption, s'ajoutent, lors de la migration des additifs, la baisse de protection du polymère vis-à-vis des agressions contre lesquelles luttaient ces adjuvants. Cette migration des adjuvants a aussi des conséquences importantes sur l'environnement du matériau. C'est le

cas pour les emballages alimentaires où il y a un risque de retrouver les additifs dans le contenu de l'emballage (plastifiants dans le PVC, par exemple).

Le vieillissement physique, notamment par absorption et par relaxation de contraintes, peut avoir des conséquences notables sur les propriétés d'usage des polymères. Certaines controverses existent au sein de la communauté scientifique quant aux interrelations entre ces phénomènes de vieillissement physique et les propriétés mécaniques des matériaux. Verdu et *al.* (1) Ont consacré un chapitre des "*Techniques de l'Ingénieur*" à cette problématique. Ces auteurs rapportent des cas où les sollicitations mécaniques entrainent des ruptures de chaînes macromoléculaires (6) mais aussi le cas de l'école Soviétique dirigée par Zhurkov (7) qui considère que la rupture est un processus chimique obéissant aux lois de la cinétique chimique dans laquelle la contrainte mécanique intervient comme l'un des paramètres thermodynamiques au même titre que la température.

b- Le vieillissement chimique

Le vieillissement chimique touche à la constitution chimique du polymère. Le polymère peut soit réagir avec de petites molécules présentes dans son environnement telles que l'eau (hydrolyse) ou le dioxygène (oxydation) ou bien subir des coupures de chaînes et des recombinaisons en absence de ces petites molécules (photolyse, radiolyse, thermolyse...). Lors de ces processus chimiques, de nombreux sous-produits peuvent se former dont des composés volatils qui, à leur tour, peuvent réagir avec le polymère (auto-oxydation) ou quitter la matrice et se retrouver dans l'environnement (volatils). Dans la majorité des cas de vieillissement, plusieurs de ces facteurs interviennent de façon synergique. C'est ainsi que dans les conditions d'usage les plus courantes (vieillissement naturel), l'eau, le dioxygène, la lumière et la chaleur sont impliqués de façon concourante dans la dégradation des polymères. On parle alors de vieillissement hydrolytique, de photo-oxydation et de thermo-oxydation.

Les phénomènes de dégradations oxydantes peuvent être regroupés en trois grandes familles : la photooxydation, la thermooxydation et la radiooxydation.

b-1- Photooxydation et thermooxydation

En conditions de vieillissement environnemental, le vieillissement des matériaux polymères s'accompagne d'une modification de leurs fonctions chimiques, propriétés structurelles ainsi que fonctionnelles. Dans le cas d'un vieillissement sous lumière UV (rayonnement compris entre 295 et 400 nm) et en milieu oxydant (dioxygène ou air) le

matériau peut être soumis à des phénomènes de photo-oxydation et se dégrader via des mécanismes radicalaires en chaîne (8). Pour que ces mécanismes aient lieu, il faut impérativement que le matériau polymère absorbe une partie du rayonnement UV (entre 295 et 400 nm). Dans le cas contraire, c'est la présence d'impuretés chromophores (ou autres défauts) absorbant ce rayonnement UV qui amorceront les réactions radicalaires en chaîne et conduiront à la dégradation du matériau (9), comme schématisé sur la figure 4.

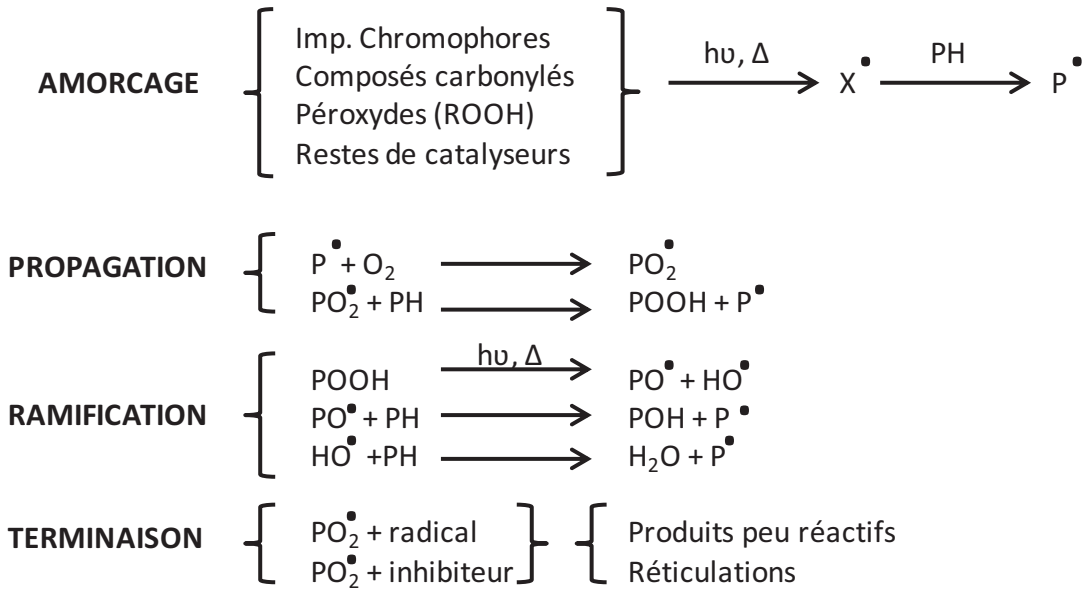


Figure 4. photo ox induite par impuretés chromophores [d'après (9)]

Le mécanisme présenté est valable pour la photo et thermooxydation. Il implique comme photo ou thermo-produits primaires les hydropéroxydes (POOH). Ces derniers, facilement décomposables thermiquement ou photochimiquement, vont conduire à la formation de photoproduits ou thermoproduits stables. Ces derniers seront responsables de la propagation des mécanismes de dégradation radicalaires en chaîne.

b-2- La radiooxydation

Les phénomènes d'ionisation chimique des molécules sont déclenchés par les rayonnements β et ɤ. Dans le cas des rayonnements β l'ionisation est issue de diffusion inélastique, pour les rayonnements ɤ ceux-ci sont dus à l'effet Compton. Ces processus

génèrent au sein de la molécule irradiée la formation de cations ainsi que la formation d'électrons. Il s'agit là de la radiolyse primaire :

$$AB\ (e^-, \gamma) \rightarrow AB^+ + e^-$$

L'énergie des électrons éjectés est trop importante pour être absorbée directement par une autre molécule. Ils éjectent alors à leur tour d'autres électrons et génèrent de multiples réactions d'ionisation. Lorsque l'énergie de l'électron éjecté est du même ordre de grandeur que celle des énergies de liaison, l'électron est thermalysé. Des phénomènes de capture d'électrons se déroulent aussi en parallèle de l'ionisation. Ces produits évoluent rapidement par des réactions secondaires (recombinaison, décomposition, dissociation…) et conduisent à la formation de radicaux.

$$AB\ (e^-, \gamma) \rightarrow AB^*, AB^{**}$$

$$AB^+ + e^- \rightarrow AB^*$$

$$AB + e^- \rightarrow AB^-$$

$$AB^{**} \rightarrow AB^* + e^- \rightarrow AB^*$$

$$AB^* \rightarrow A^\circ + B^\circ$$

$$AB^+ \rightarrow A^+ + B^\circ$$

$$AB \rightarrow A^+ + B^\circ$$

Les deux espèces A^+ et B° sont très réactives et à l'origine de la dégradation des matériaux. Les radicaux B° sont ainsi capables d'amorcer de nombreuses réactions chimiques telles que : dégradation, oxydation, réduction ou addition. En absence d'oxygène les radicaux peuvent aussi évoluer principalement de trois façons : par réticulation ou coupure de chaîne, par formation d'insaturations, formation de produits volatils de faibles masse molaire.

c- Principaux effets du vieillissement chimique sur l'architecture macromoléculaires

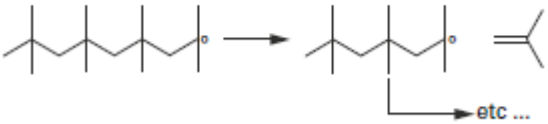
Les principaux effets du vieillissement (photochimique, thermique, en milieu oxydant ou non) sur la taille et la structure macromoléculaire des polymères sont : les coupures de chaîne, les recombinaisons. Ces dernières peuvent être sélectives ou statistiques. Dans le cas d'un vieillissement, ces processus peuvent avoir lieu de manière aléatoire au sein de la macromolécule. Les coupures ou recombinaisons sont donc majoritairement statistiques et nous pouvons donc parler de dégradation (pour les coupures de chaînes) et de réticulation (pour les recombinaisons).

c-1- Coupures de chaînes

Dans le cas d'un polymère linéaire, la dégradation par coupure de chaînes peut être schématisée de la façon suivante :

Les macromolécules voient leur longueur moyenne diminuer et leur nombre augmenter. En termes d'évolution des masses molaires les coupures de chaînes conduisent globalement à une diminution de la masse molaire moyenne en poids (M_w) et une augmentation de la masse molaire moyenne en nombre (M_n).

Parmi les mécanismes de coupures de chaîne possibles, on peut, notamment, citer les mécanismes dits de « dépolymérisation ». Ces derniers on généralement lieu à hautes températures. Par exemple, ils peuvent avoir lieu en position β d'un site réactif libérant des monomères (cas des polyacrylates)



Suite à un repliement de la chaîne macromoléculairesurelle-même ou un « backbitting » (la chaîne se mord la queue),la dépolymérisation libère des composés cycliques (cycles à 6 ou

plus). La dépolymérasation à haute température des polysiloxanes illustre parfaitement ce point (Figure 5).

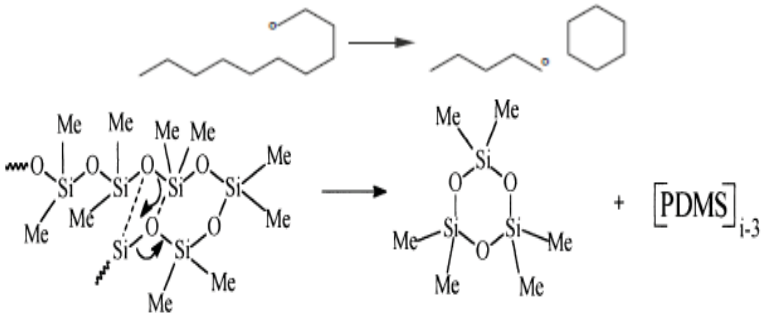
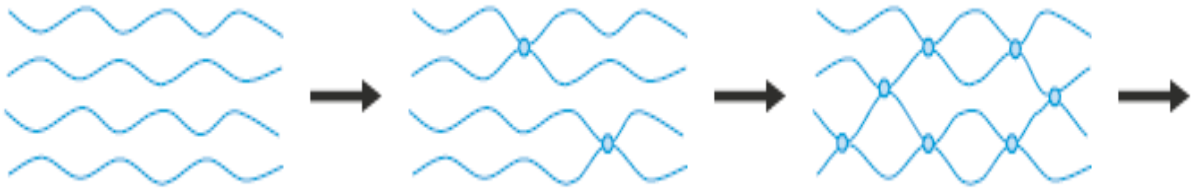


Figure 5. Mécanisme de dépolymérisation selon Camino et Grassie (d'après (10) et (11)].

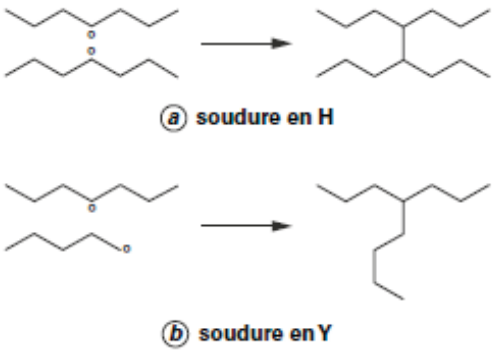
c-2- Réticulation

Dans le cas d'un polymère linéaire, la dégradation par réticulation des chaînes macromoléculaires peut être schématisée de la façon suivante :



Ainsi les macromolécules peuvent voir leur longueur moyenne augmenter et leur nombre diminuer. En termes d'évolution des masses molaires les réactions de réticulation intermoléculaires conduisent globalement à une augmentation de la masse molaire moyenne en poids (Mw) et une diminution de la masse molaire moyenne en nombre (Mn).

Différents types de recombinaisons ou réticulations peuvent être générés. Ces derniers dépendront de l'endroit où va avoir lieur la réticulation. Si celle-ci a lieu entre l'extrémité d'une chaîne et une seconde chaîne, on parle de réticulation en Y. Si elle a lieu entre deux chaînes et qu'elle n'implique pas les extrémités, on parle de réticulation en H.



Les réticulations peuvent aussi être intramoléculaires et générer la formation de cycles à 6 membres. Ce cas peut être illustré par le vieillissement thermique des polyacrylates à haute température. Lors du vieillissement deux unités voisines peuvent se condenser et former un cycle à 6 membres intramoléculaire comme illustré ci-après (Figure 6).

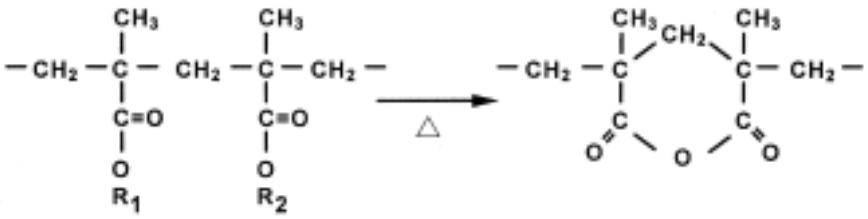


Figure 6 : Formation d'anhydrides dans les polymères de type acryliques.

Le cas de la réticulation en H peut être encore être illustré par le vieillissement thermique des polyacrylates (ex du PMMA). Lors d'un vieillissement thermique à haute température, l'oxydation des unités méthyle méthacrylate (MMA) peut conduire à la formation de fonction acide. A haute température ces fonctions acides peuvent se condenser entre elles et former des fonctions anhydrides. Si les deux fonctions sont portées par des chaînes macromoléculaires différentes on peut alors aboutir à un mécanisme de réticulation en H (12), (13), (14), (15).

c-3- Impact du vieillissement chimique sur les propriétés thermomécaniques et d'aspect.

c-3-1- Température de transition vitreuse et température de fusion

Nous avons vu précédemment que le vieillissement des polymères pouvait conduire à une forte modification de l'architecture macromoléculaire de ces derniers. Les principales conséquences étant des phénomènes de réticulation ou de coupure. Ces derniers conduisant à

une modification des Mn et Mw du polymère. En fonction de la nature du polymère (amorphe, thermoplastique, thermodurcissable …), ces phénomènes peuvent avoir un fort impact sur leurs transitions thermiques.

Dans le cas des matériaux amorphes, ceci est illustré par la loi de Fox Flory (16)

$$T_g = T_{g_\infty} - \frac{k}{M_w}$$

avec T_{g_∞} limite asymptotique à T_g,
k constante dépendant du polymère,
M_w masse molaire du polymère.

Cette loi traduit l'existence d'une relation entre température de transition vitreuse et l'évolution de la masse moléculaire. Ainsi une diminution de la masse molaire en poids du polymère étudié (suite à des coupures de chaînes) se traduit par une diminution de la température de transition vitreuse et inversement. On remarque alors que les coupures de chaînes ayant lieu sur le squelette macromoléculaire du polymère auront un impact plus conséquent sur la Tg que des coupures de groupement latéraux (généralement peut volumineux).

Dans le cas de matériaux semi-cristallins, la modification de l'architecture macromoléculaire peut entrainer la modification de température de transition autre que la T_g : la température de fusion Tf et/ou cristallisation Tc. Les phénomènes de dégradation des polymères en milieu oxydant (O_2) pour ce type de matériaux sont localisés au sein de la phase amorphe du polymère. En effet, ce type de dégradation étant lié à la diffusion de l'oxygène dans le matériau polymère, ce dernier ne peut avoir lieu en phase cristalline (trop dense pour que l'oxygène diffuse).

Par une modification de la phase amorphe (création de défauts) au voisinage des cristallites, il est possible que ces derniers exercent à l'état liquide une tension superficielle sur les cristallites. Dans ce cas ce processus entraine une diminution de la température de fusion. Suite à l'accumulation de défauts (produits d'oxydation), d'une modification de la mobilité des chaînes ou de l'apparition de courtes chaînes de polymère, il est également possible de réarranger la phase amorphe. Dans certains cas cette dernière peut partiellement cristalliser : on parle de chimie-cristallisation.

Tous ces phénomènes peuvent tendre à modifier le taux de cristallinité des matériaux semi-cristallin.Et par l'équation de Gibbs-Thompson (17) il est possible de relier la variation de Tf à l'épaisseur des lamelles cristallines, l.

$$T_f = T_{f_0}\left(1 - \frac{2\Delta H_s}{\ell \Delta H_{f_0}}\right)$$

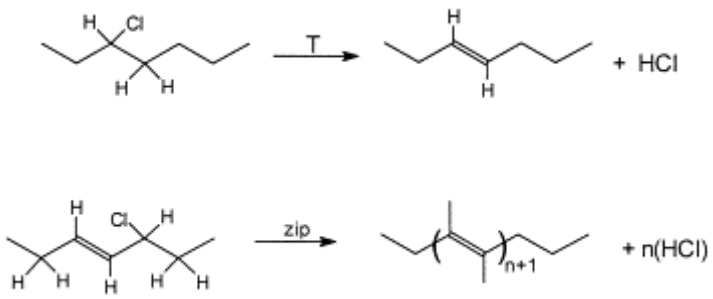
avec T_{f_0} température de fusion d'un cristal de taille infinie,

ΔH_s enthalpie liée à la surface de base des cristallites.

L'analyse du thermogramme de fusion permet également de déduire une distribution de la taille des cristallite (18).

c-3-2- Effet du vieillissement chimique sur la coloration du polymère

Le vieillissement chimique des matériaux polymère peut conduire à une modification des propriétés d'aspect telles que la perte de brillant, l'apparition de phénomènes de décoloration ou de coloration. Dans ce dernier cas, la modification de la structure chimique des polymères peut conduire à la formation de produits d'oxydation présentant une structure chimique hautement insaturée avec de fortes conjugaisons. Ces composés sont alors capables d'absorber le rayonnement UV (entre 300 et 400 nm) et une partie de la lumière visible (entre 400 et 800 nm), on dit qu'ils sont chromophores. L'augmentation du nombre de ces produits chromophores au cours du vieillissement se traduit par une augmentation de l'absorbance du matériau dans le visible et conduit à des phénomènes de coloration.



Par exemple le jaunissement dont l'apparition est mesurable en spectroscopie UV-visible en mesurant l'absorbance à 400 nm (dans le domaine du bleu, couleur complémentaire du jaune). Autre exemple, la photo et/ou thermo-oxydation du PVC (19), (20), (21), (22), (23),

(24), (25), (26), (27), (28), (29), (30), (31), (32), (33) conduit à des phénomènes de jaunissement (voir même noircissement) par l'augmentation de l'absorbance du matériau à des longueurs d'onde supérieurs à 400 nm.

L'origine de se phénomène provient de la modification de la structure chimique du PVC. Le vieillissement thermique se traduit par l'apparition de produits de dégradation de type polyènes (séquence d'insaturations éthyléniques conjuguées $-(C{=}C)_n-$, avec n = 2 à 10) suite à la déshydrochloration en « Zip » des motifs du PVC. Ces polyènes fortement conjugués sont responsables de l'augmentation de l'absorbance du matériau à $\lambda > 400$ nm et sont à l'origine de la coloration.

d- L'hydrolyse

L'hydrolyse est la coupure d'une liaison chimique par l'action de l'eau. C'est un cas particulier de solvolyse. Les polymères les plus concernés par l'hydrolyse sont les polyesters linéaires tels que le poly(téréphtalate d'éthylène), PET, le polycarbonate de bisphénol A, PC, le polycaprolactone, le polyuréthane ou tridimensionnels tels que les polyesters insaturés réticulés par le styrène, les polyamides, PA6, PA66 ou PA11, les polyimides ou les polymères cellulosiques

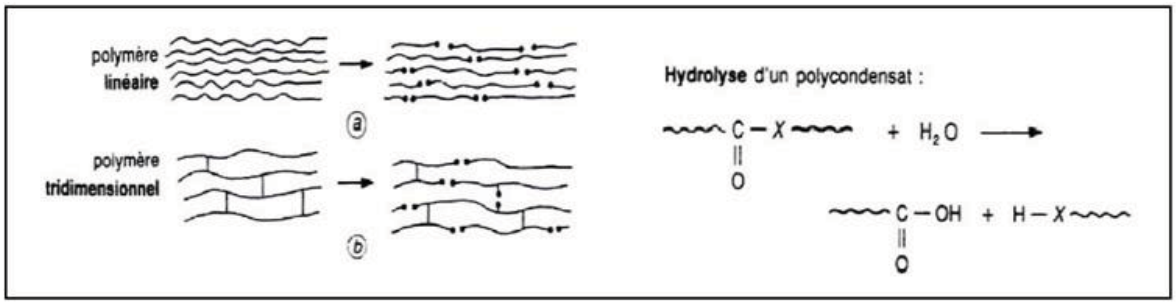


Figure 7. Mécanismes d'hydrolyse d'un polycondensat. "X" peut être un atome d'oxygène pour les polyesters ou d'azote pour les polyamides.

C'est une réaction ionique qui peut être catalysée par les acides ou les bases. Quand le polymère hydrolysé porte une fonction ester ou amide, il y a apparition d'un acide comme sous-produit, ce qui pourrait auto-catalyser la réaction. L'hydrolyse est impliquée dans les processus de vieillissement hydrique.

La vitesse et l'ampleur du vieillissement hydrique dépendent de l'accessibilité des sites réactionnels à l'eau. Or, le transport de l'eau au sein du polymère se déroule en deux temps : la solubilisation puis la diffusion (Figure 7). La solubilisation de l'eau dans le polymère dépend

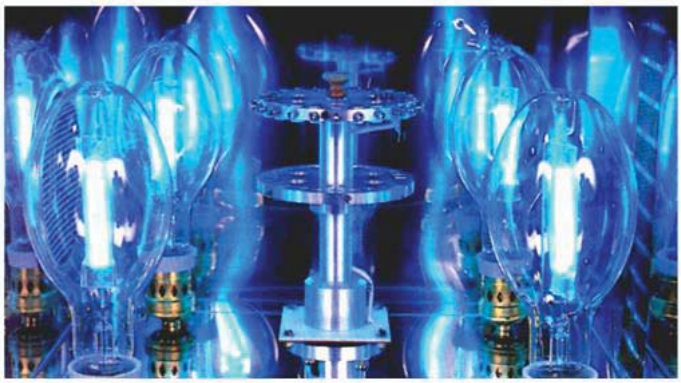
de l'affinité de ce dernier avec la molécule d'eau (polarité) alors que la diffusion dépend essentiellement de l'organisation spatiale des macromolécules et notamment de leur morphologie (cristallinité). Lors du vieillissement hydrique, nous assistons à une synergie catastrophique entre les processus physiques et chimiques. En pénétrant la matrice polymère, l'eau écarte les chaînes macromoléculaires et fait gonfler la partie du polymère en amont de son front de progression alors qu'en aval de ce front, le matériau est encore sec et contracté. Il s'en crée des tensions mécaniques qui peuvent provoquer des craquelures au sein de la matrice qui, à leur tour, favoriseront l'infiltration de l'eau. Dans la partie gonflée de l'échantillon, l'eau provoque des coupures par réactions chimiques. Ces coupures plastifient encore plus le matériau par abaissement de ses masses molaires, ce qui rend la pénétration de l'eau encore plus facile. Il convient de préciser ici que l'eau au sein du polymère se trouve, en général, à l'état gazeux. Ceci est attesté par sa faible solubilité généralement observée au sein de ces matériaux. Par exemple, l'un des polymères les plus sujets à hydrolyse est le polyamide 66 (PA66) et la solubilité de l'eau y est de 7% (5). Cet état gazeux de l'eau suppose qu'à la traversée de l'interface polymère/environnement, l'eau se soit vaporisée avant de se dissoudre dans la matrice. Il en découle que le vieillissement hydrique d'un polymère trempé dans de l'eau liquide sera comparable au vieillissement hydrique du même polymère dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau (humidité relative de 100%).

En plus de ces réactions d'oxydation et d'hydrolyse, qui ne sont d'ailleurs pas exclusives ni indépendantes l'une de l'autre, d'autres processus chimiques peuvent être la cause de vieillissement des polymères. On peut citer le vieillissement anaérobie, sous atmosphère inerte et à haute température, par exemple. On peut aussi citer le vieillissement sous les effets des radiations ionisantes dans des environnements nucléaires. La différence fondamentale entre ce type de vieillissement et le vieillissement photochimique classique (sous UV-Visible) réside dans la profondeur de pénétration de la radiation. Alors que les effets de la lumière UV-Visible sont, en général, limités aux premiers microns du matériau, les rayons gamma ou les électrons vont pénétrer à cœur du matériau et y provoquer des coupures aléatoires et isotropes de chaînes macromoléculaires. Alors qu'un profil d'oxydation est toujours observé lors d'un vieillissement photochimique, l'oxydation sous rayonnements ionisants est souvent homogène.

e- le vieillissement artificiel accéléré

Comme nous l'avons montré plus haut, la mise en forme des polymères et les contraintes de temps et de productivité qui sont liées aux secteurs industriels où ils sont utilisés font que ces matériaux se retrouvent, en condition d'usage, dans un état thermodynamiquement instable (état hors équilibre et métastable). De nombreuses stratégies de stabilisation ont été développées pour palier cette situation liée à la fabrication des objets en matériaux polymères. L'application de ces stratégies fait que la durée de vie des objets concernés est dorénavant remarquablement rallongée. Par exemple, dans le domaine du bâtiment, les fermetures (fenêtres, portes, clôtures...) bénéficient d'une garantie décennale. Du point de vue de la recherche, il devient alors nécessaire de mettre en place des stratégies de vieillissement accéléré pour observer, en un temps compatible avec les expériences en laboratoire, la dégradation du matériau et en évaluer la durée de vie.

Les stratégies de vieillissement accéléré les plus utilisées s'attachent à reproduire, le plus fidèlement possible en le démultipliant, le rôle de trois facteurs essentiels à savoir l'oxygène, la lumière et la chaleur (température) sachant que cette dernière joue souvent un rôle d'activation des phénomènes. Certains tests essayent de simuler aussi le rôle de l'eau et de l'alternance nuit-jour (aspersion d'eau, cycle irradiation/obscurité).



SEPAP 12/24

Wheather O meter

Figure 8:Deux exemples d'enceintes de vieillissement accéléré

Afin d'obtenir rapidement des informations sur le comportement des matériaux, il existe des appareils spécifiques permettant de réaliser des vieillissements accélérés. Ce vieillissement accéléré peut être naturel en utilisant des concentrateurs de lumière solaire (Q-TRAC, Floride) ou artificiels en faisant appel à des lampes manufacturées. On peut citer deux exemples de ces dispositifs, la SEPAP 12/24, mise au point au Laboratoire de Photochimie de

Clermont-Ferrand (34), (35) et l'enceinte Wheather O meter. Ces deux enceintes (Figure 8) sont actuellement commercialisées par la société ATLAS.L'enceinte de vieillissement Atlas de type SEPAP 12/24 est équipé de quatre lampes au mercure de moyenne pression (Novalamp RVC 400 W) placées de manières verticales aux quatre coins de la chambre de vieillissement. Les longueurs d'ondes inférieures à 295 nm sont filtrées par l'enveloppe en verre des lampes. L'irradiance dans la gamme de longueur d'onde de 300 à 400 nm est de 100 W/m². La température à la surface des échantillons est fixée à 60°C. Les échantillons sont retirés périodiquement afin d'être analysés.

Plusieurs types de problématiques sont soulevés par la multiplication de ces tests. Le premier type est relatif à la représentativité des tests accélérés par rapport à ce qui se passe réellement dans les conditions d'usage naturel. Pour la photo-oxydation, par exemple, les lampes utilisées délivrent-elles un spectre comparable en répartition d'énergie selon les longueurs d'onde au spectre solaire? Jusqu'à quel facteur d'accélération peut-on opérer sans déformer les phénomènes (excitation multi-photonique)? Quelle température maximale peut-on utiliser en vieillissement accéléré? Peut-on comparer des tests en vieillissement accéléré avec un vieillissement naturel d'un polymère indépendamment de l'état physique de ce dernier? Par exemple, quelle est la validité d'un vieillissement accéléré effectué à 60°C avec un polymère dont la température de transition vitreuse (T_g) est de 50°C et alors qu'il est utilisé naturellement à température ambiante, c'est à dire dans son état vitreux. Un deuxième type de problématique tient à l'observation lors du vieillissement accéléré. Quel est le paramètre pertinent dont le relevé et le suivi permettront de relier les résultats des tests accélérés à l'évolution des propriétés d'usage du matériau ? Certains auteurs préconisent l'observation des mêmes propriétés dans les deux conditions, naturelles et accélérées et l'établissement d'un facteur d'accélération à partir des deux types de tests. On pourrait, dans ce cas, mesurer, par exemple, le module de Young en fonction du temps lors d'un vieillissement naturel effectué sur un an et lors d'un vieillissement accéléré réalisé en 1000 heures et en faire le rapport. D'autres auteurs suggèrent de mener une réflexion préalable sur l'évolution chimique du polymère étudié, d'identifier un sous-produit issu du vieillissement du matériau et qui s'accumule au sein de sa matrice et suivre avec le temps la formation de ce sous-produit (photoproduit) par une méthode appropriée. Après avoir établi une corrélation entre la perte des propriétés d'usage et l'accumulation de ce sous-produit critique, il devient possible d'étudier le vieillissement en étudiant la cinétique de formation de ce dernier.

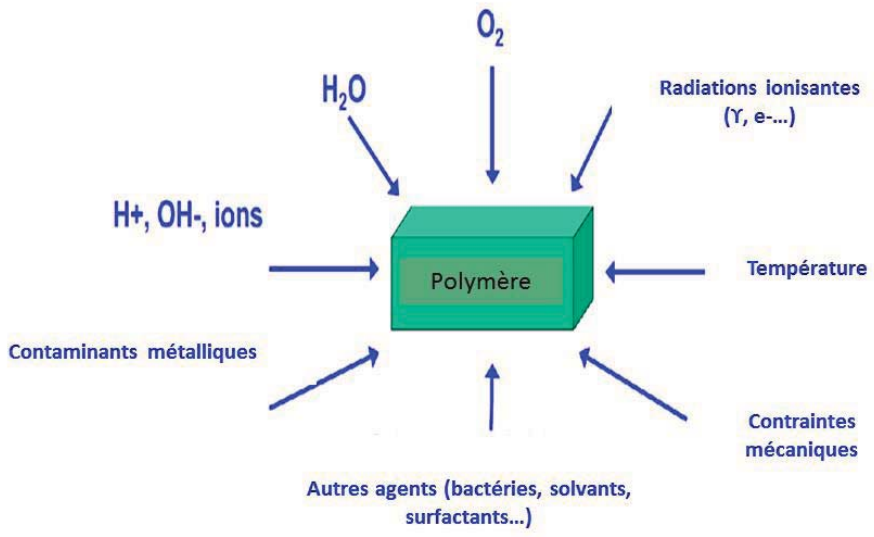


Figure 9: Différents types "d'agressions" subies par le matériau polymère lors de son cycle de vie.

Le troisième type de problématique est relatif à la prédiction de la durée de vie des polymères. Est-il possible de prédire la durée de vie d'un polymère? Est-il possible de modéliser les réactions qui interviennent lors du vieillissement d'un polymère et d'extrapoler les conclusions de cette modélisation à des temps longs? L'objection principale à cette démarche de modélisation réside dans la difficulté théorique à appliquer les résultats de la cinétique formelle (homogène) à un matériau hétérogène en évolution. Mais, pour les tenants de la modélisation, le milieu polymère hétérogène peut être considéré comme étant une infinité de microréacteurs homogènes auxquels la cinétique formelle est applicable.

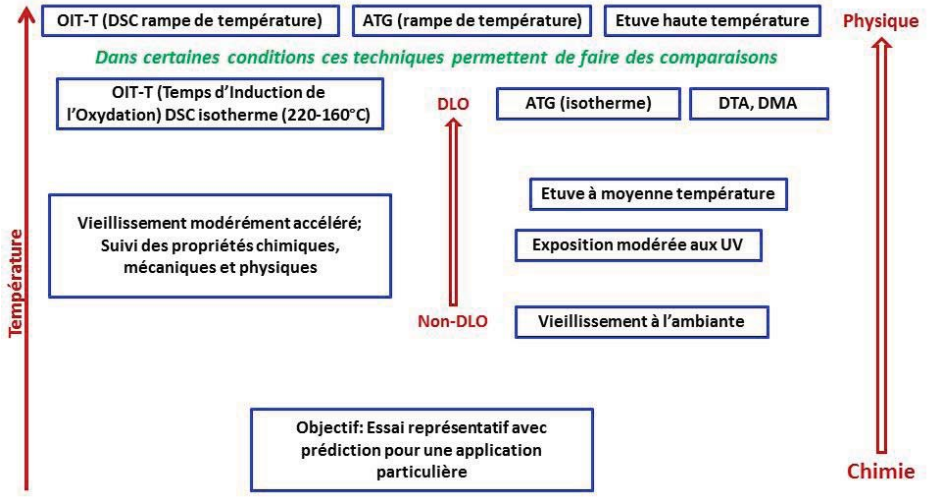


Figure 10: Influence des conditions du vieillissement accéléré ou des tests de durabilité sur la nature des transformations que subit le matériau. A basse température, les réactions chimiques sont lentes et la diffusion de l'oxygène ne constitue pas le facteur limitant. A haute température,

les réactions chimiques sont suffisamment rapides au point que c'est la diffusion de l'oxygène qui limite l'ensemble (36).

Comme le montre la figure 9, le polymère est en interaction avec un grand nombre d'agents de vieillissement. Ces interactions peuvent être d'ordre chimique et/ou physique. Elles dépendent grandement des états physiques de l'agent et du polymère.

Ainsi, Celina (36) relève deux situations remarquables lors du vieillissement accéléré ou lors de tests de durabilité d'un polymère: (i) quand la diffusion de l'oxygène n'est pas le facteur limitant (Non-DLO), dans ce cas c'est la chimie qui gouverne les processus et (ii) quand la diffusion de l'oxygène est le facteur limitant (DLO) et alors c'est la physique qui oriente les processus. La figure 10 résume ces considérations.

Quelle que soit l'acuité de ce débat, la confrontation des résultats d'un vieillissement accéléré à ceux d'un vieillissement naturel demeure la seule façon de valider les stratégies de vieillissement accéléré adoptées.

2- L'analyse thermique différentielle et le suivi du vieillissement des polymères

Le suivi du vieillissement des polymères a été l'objet d'un très grand nombre de stratégies analytiques allant des méthodes spectroscopiques (FTIR, RMN, RPE, Chimiluminescence) qui examinent le matériau au niveau moléculaire jusqu'au méthodes mécaniques (Traction, compression...) ou d'analyse d'aspect (Colorimétrie...) qui s'intéressent aux propriétés d'usage en passant par les méthodes thermiques et rhéologiques (Rhéologie, DMTA, DSC, ATG, AFM...) qui se focalisent sur l'évolution de la morphologie et de l'organisation spatiale des réseaux macromoléculaires. Dans cette thèse, nous nous focaliserons sur l'apport des analyses thermiques à l'étude et au suivi du vieillissement des polymères.

L'analyse enthalpique différentielle à balayage en température (en anglais, Differential Scanning Calorimetry ou DSC) est une technique d'analyse thermique largement utilisée dans le domaine des matériaux. La DSC est l'étude des échanges thermiques entre un échantillon soumis à un programme de température et le milieu extérieur. Ces échanges sont comparés à ceux qui se produisent entre une référence thermiquement inerte et le milieu extérieur d'où l'appellation "différentielle". Il existe plusieurs variantes de cette technique qui diffèrent par la nature de la grandeur physique primaire mesurée (température ou puissance) et par le type de

fonction mathématique que suit le programme de température appliqué (linéaire ou modulée). Les principes de ces variantes de la DSC sont présentés en annexe de la thèse.

a- Vieillissement physique des polymères suivi par DSC

Avant de présenter les applications de la DSC dans le domaine du vieillissement physique des polymères, nous présentons ici un thermogramme DSC typique d'un polymère semi-cristallin à savoir l'Acide PolyLactique (PLA).

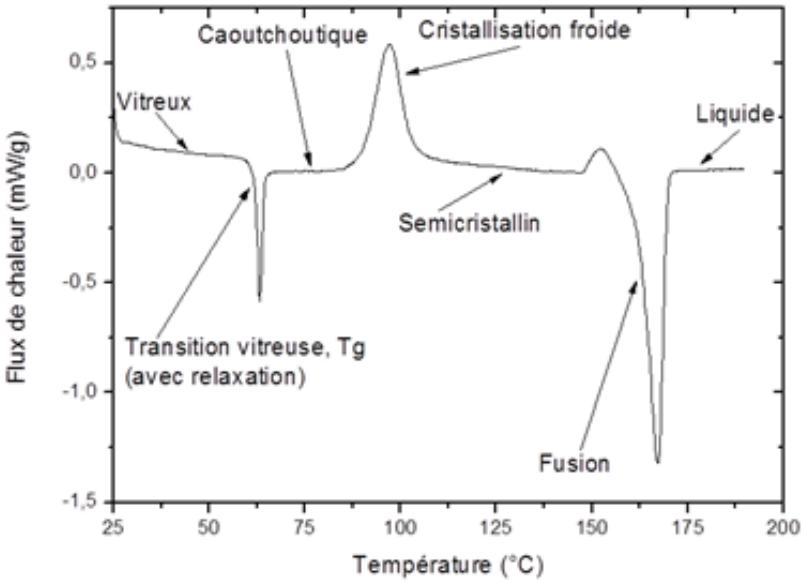


Figure 11:Thermogramme DSC d'un échantillon de PLA. Les pics orientés vers le bas représentent des phénomènes endothermiques et vers le haut ceux exothermiques. La vitesse de chauffe est de 5°C/min sous un flux laminaire d'air sec à 40 ml/min, (d'après (37))

On observe, sur la figure 11, les domaines classiques pour un polymère semi-cristallin à savoir: le domaine vitreux à des températures inférieures à la transition vitreuses (T_g = 62 °C), le domaine caoutchoutique, entre la T_g et la cristallisation froide (Tc_f = 99°C; ΔHc_f= 35,7 J/g), le domaine semi-cristallin entre la cristallisation froide et la fusion (T_f = 170°C; ΔH_f= 39,5 J/g) et enfin le domine liquide (fondu). On observe, confondu avec la transition vitreuse, un pic fin endothermique traduisant un phénomène appelé relaxation enthalpie. La cristallisation froide est un phénomène typique des polymères de hauts poids moléculaires. Lors du refroidissement du polymère fondu (liquide), ce dernier, à cause de ses grandes masses molaires et la grande longueur de ses chaînes macromoléculaires, n'a pas pu cristalliser. Le polymère liquide se fige alors dans un état désordonné qui est l'état vitreux. Quand on réchauffe ce polymère amorphe, ses chaînes commencent à vibrer puis finissent par acquérir suffisamment d'énergie pour commencer à se mouvoir et finissent, après le passage de la

transition vitreuse, par adopter des positions suffisamment favorables pour cristalliser. En effet, le phénomène de la cristallisation dépend beaucoup des conformations adoptées par les chaînes polymères. Certaines conformations sont favorables à la cristallisation et d'autres moins. Quand les chaînes acquièrent suffisamment de degrés de liberté, elles adoptent les conformations favorables et cristallisent.

Comme nous le rappelions plus haut, le vieillissement physique n'altère pas la composition chimique du matériau. On y distingue les processus de relaxation et les phénomènes d'absorption/désorption. Lors de phénomènes de relaxation, les contraintes thermiques et mécaniques, accumulées dans la matrice du matériau lors de sa mise en forme, sont relâchées.

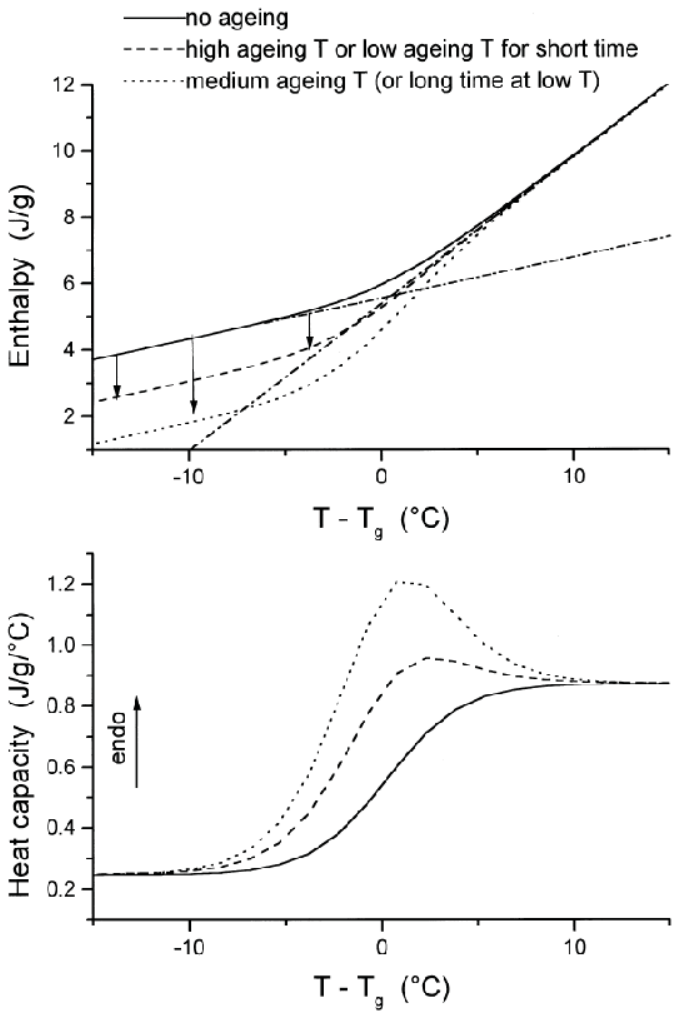


Figure 12: schéma explicatif du vieillissement physique d'un polymère amorphe. En haut, évolution de l'enthalpie, en bas, celle de la capacité calorifique (d'après (38))

Cette relaxation ne s'accompagne pas d'un transfert de matière. Dans sa revue sur le vieillissement physique des matériaux, Struik (2) présente une application intéressant de la DSC pour l'étude du vieillissement physique des polymères. Un polymère amorphe (PVC, PMMA, PS…) est maintenu pendant des durées variables à des températures inférieures à sa température de transition vitreuse (T_g). Après chaque temps de vieillissement, l'échantillon est réchauffé jusqu'à une température supérieure à sa T_g. Pour l'échantillon non vieilli, le passage par la T_g s'accompagne d'une simple variation de ligne de base traduisant une variation de capacité calorifique (Cp). Les échantillons vieillis, eux, présentent des thermogrammes DSC avec un pic endothermique se situant juste après le passage de la T_g. Ce pic est attribué au phénomène de relaxation enthalpique. Il est d'autant plus prononcé que la température de vieillissement est éloigné de la T_g et que le temps de vieillissement est long. Le sommet de ce pic peut aussi se déplacer vers les hautes valeurs de température en fonction du temps de vieillissement. Lorsque l'échantillon, soumis à un vieillissement isotherme à $T = T_v$, est réchauffé, on s'attend à ce qu'il revienne à l'équilibre, c'est-à-dire à l'état caoutchoutique/liquide, sur la droite en pointillés qui extrapole la droite d'équilibre sur la figure 12.

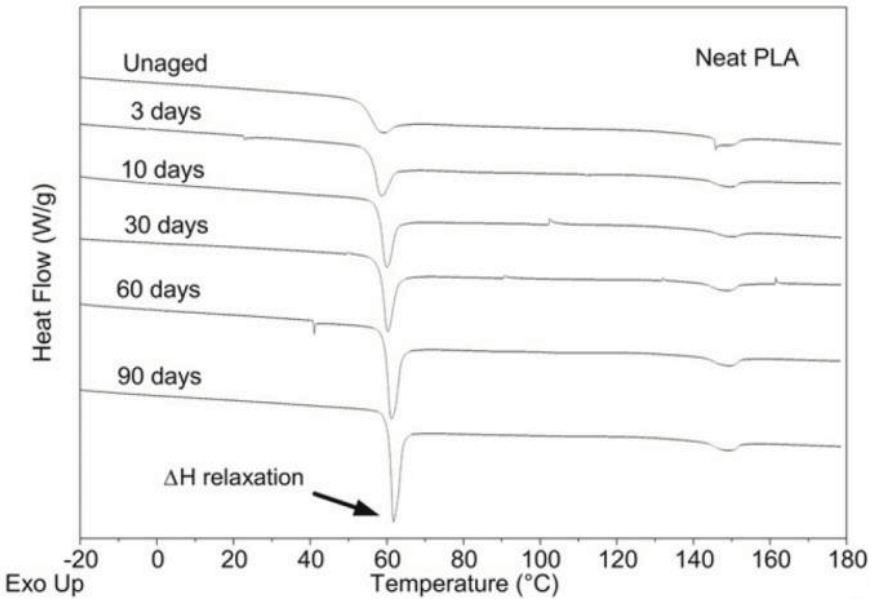


Figure 13: Vieillissement physique d'échantillons de PLA maintenus à 25 °C à des temps variables de 0 à 90 jours. On voit nettement l'augmentation du pic de relaxation enthalpique et le décalage de son sommet vers les hautes températures (D'après Burgos (39)).

En fait, sa mobilité moléculaire ayant diminuée, il ne peut réagir dans l'échelle de temps imposée par la vitesse de montée en température. Il va donc dépasser le point d'équilibre et y retourner de façon rapide sur la courbe liquide d'équilibre lorsqu'il disposera de suffisamment d'énergie thermique. Sur le thermogramme de la capacité thermique Cp = f(T), le phénomène se traduit par l'apparition d'un pic endothermique, aussi appelé pic de relaxation dont le maximum est T_p, au voisinage immédiat de la température de transition vitreuse T_g.

L'enregistrement de la surface de ce pic de relaxation en fonction du temps de vieillissement constitue un bon moyen de suivre le vieillissement physique du polymère. Une autre illustration de cette stratégie est montrée sur la figure 13 représentant le vieillissement physique d'échantillons de PLA. Burgos*et al.* (39) ont fait vieillir des échantillons de PLA à 25°C sous une atmosphère dont l'humidité est maintenue constante à 50%. Le test a duré 90 jours ponctués par des enregistrements des thermogrammes DSC à des intervalles de temps déterminés. Comme on peut le relever sur la figure 13, plus le temps de vieillissement est important, plus le pic endothermique lié à la relaxation est prononcé. Ce pic est superposé à la transition vitreuse et rend la détermination de la température de cette transition parfois difficile. Les auteurs de cette étude relèvent que l'importance de ce pic de relaxation dépend aussi de l'écart de température entre la transition vitreuse du polymère et la température de vieillissement choisie. Plus cet écart est important et plus le pic de relaxation est marqué. Pour mettre en évidence cette dépendance, ils ont fait vieillir des échantillons de PLA plastifiés par des oligomères dans les mêmes conditions que précédemment (25°C, 50% d'humidité relative). La transition vitreuse de ces polymères plastifiés étant aux environs de 30°C, l'écart entre cette dernière et la température de vieillissement est très faible (5°C) et les auteurs ont montré qu'aucun pic de relaxation n'était visible après 90 jours de vieillissement physique démontrant de la sorte que cet écart est la véritable force motrice de ce phénomène de relaxation.

Pour mieux visualiser les variations du pic de relaxation enthalpique, Qi *et al.* (40) ont développé une méthodologie à laquelle ils ont donné le nom de CDSC (Comparative DSC). Cette méthodologie consiste en l'utilisation d'un échantillon non vieilli comme référence. Cette échantillon aura été trempé auparavant et placé dans le creuset de référence. Etant donné le caractère différentiel de la DSC, le thermogramme résultant est la soustraction du signal de l'échantillon non vieilli de celui de l'échantillon vieilli. La figure 14 montre une illustration de cette méthodologie appliquée à l'étude de l'influence de la réticulation sur la cinétique de relaxation de résine époxy. Cette technique est censée éliminer le bruit de fond dû à l'appareil

DSC. Il faut, cependant, faire remarquer qu'elle ne pourrait être quantitative que dans le cas d'une symétrie absolue des deux échantillons utilisés, côté mesure et côté référence. En effet, une différence de masse ou de capacité calorifique constitue une dissymétrie dans le montage et pourrait, par exemple, se traduire par un pique qui ne serait pas lié au phénomène étudié à savoir la relaxation.

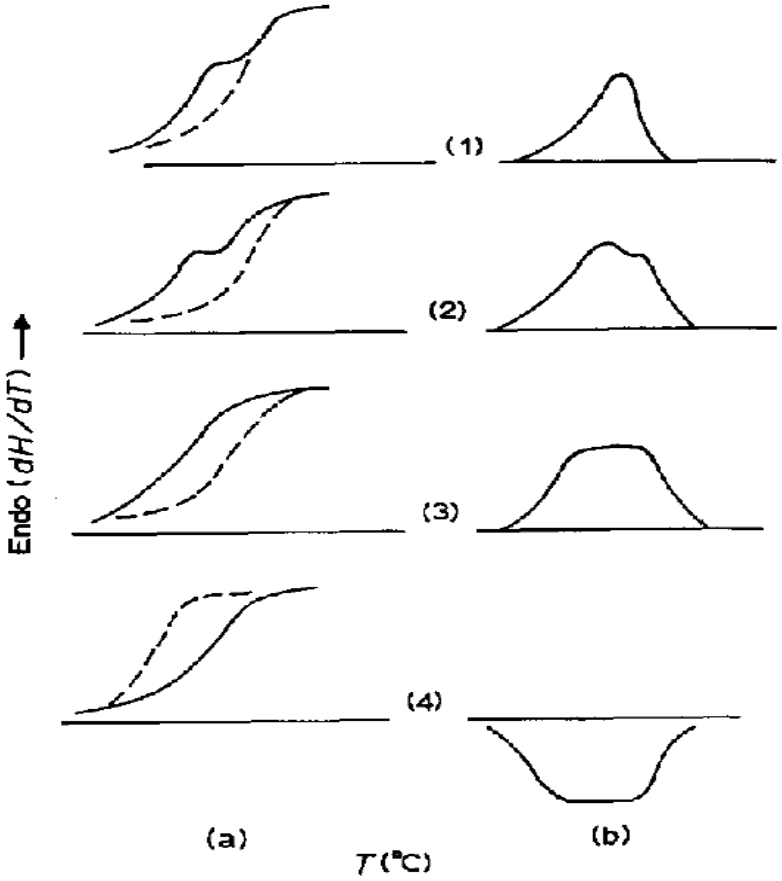


Figure 14: Illustration de la CDSC. A gauche (a) des thermogrammes de DSC classique où on montre, en pointillés, le signal de l'échantillon non-vieilli. A droite (b) les thermogrammes CDSC correspondant. (d'après Qi *et al.* . (40))

Le phénomène de relaxation enthalpique et sa relation avec le vieillissement physique des polymères ont été étudiés aussi par Canadas *et al.* (41). Ces auteurs ont corrélé les résultats obtenus par DSC (pic endothermique de relaxation) à ceux obtenus par TSPC (Thermally Stimulated Polarization Currents) et par TSDC (Thermally Stimulated Depolarization Currents). Dans le cas de la TSDC, les charges présentes dans l'échantillon (dipôles, charges…) sont polarisées à la température ambiante par un champ électrique intense puis cette polarisation est figée par une trempe thermique à très basse température. L'échantillon est alors réchauffé à vitesse constante ce qui provoque sa dépolarisation progressive. Le

courant de dépolarisation produit lors de cette montée programmée de la température est enregistré. Il contient de nombreuses informations sur la mobilité des chaînes polymères. Quant à la TSPC, elle consiste à polariser l'échantillon tout en le chauffant à vitesse de chauffe constante. Ces auteurs ont appliqué ces méthodes à des échantillons de polyéthylène téréphtalate amorphe (PET-a) (Figure 15). Les trois techniques mettent en évidence l'existence de pics de relaxation liés à la mobilité des chaînes ou des segments de chaînes. Les méthodes basées sur les courants thermiquement stimulés montrent l'existence de deux types de transitions. Une première transition dite « α » liée à la mobilité de l'ensemble de la chaîne et qui correspond à la transition vitreuse classique (82°C pour le PET). Une transition dite « ρ » apparaissant à plus haute température (94°C pour le PET) et qui traduit la mobilité des dipôles libres ou moins liés (bouts de chaînes…).

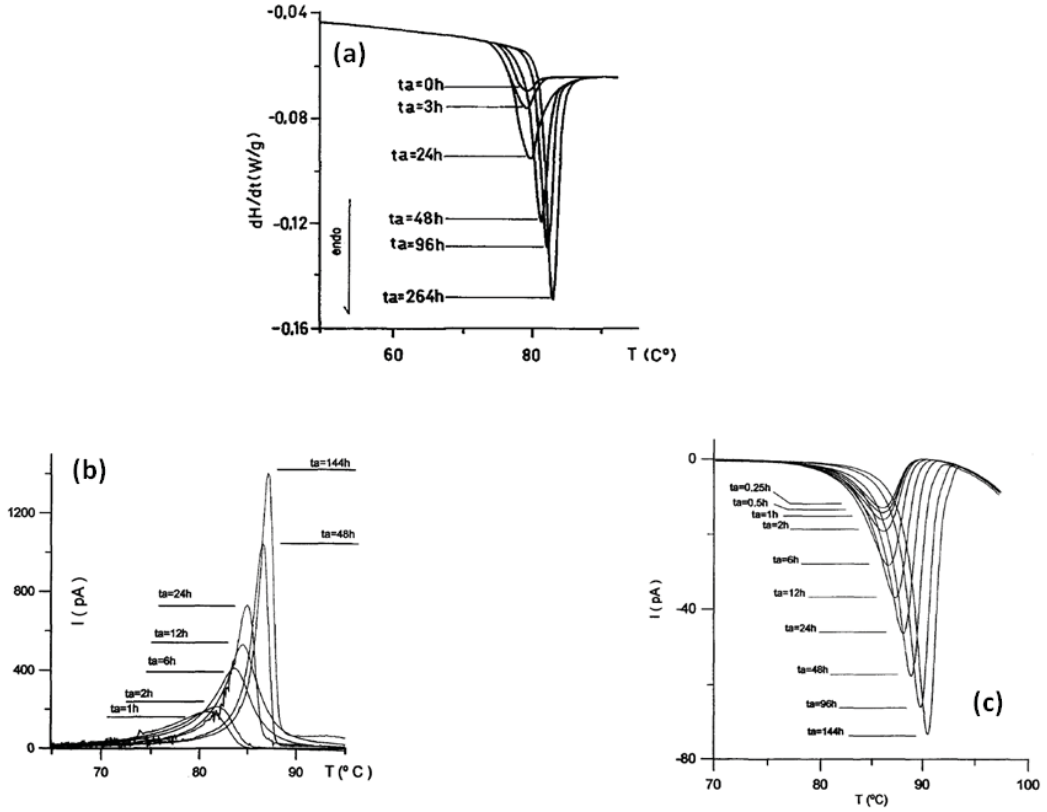


Figure 15 : Comparaison entre les signaux correspondant à la relaxation dans un échantillon de PET vieilli à 60°C pendant des temps variables. (a) : DSC, (b) : TSDC et (c) :TSPC.(Canadas *et al.* (41))

b- La méthode de l'OIT (Oxidation Induction Time)

La méthode dite de l'OIT est une méthode empirique basée sur la mesure du temps d'induction de l'oxydation du polymère fondu maintenu sous un flux de dioxygène. Cette

méthode a fait l'objet de la norme industrielle ISO/TR10837 (41). Elle est couramment utilisée dans les milieux de l'industrie des matières plastiques mais aussi dans certains laboratoires de recherche. Le polymère subit un premier segment de chauffage sous atmosphère inerte (N_2) jusqu'à sa fusion. Une fois fondu, le polymère est maintenu en isotherme sous flux de dioxygène jusqu'au démarrage de l'oxydation. Ce démarrage de l'oxydation se traduit, sur le thermogramme DSC, par un départ de pic exothermique. L'OIT est le temps entre la mise sous atmosphère oxydante et le début de l'oxydation.

Hoàng *et al.* (42) ont corrélé les résultats obtenus par cette technique à la concentration de hydroperoxydeset à celles des produits carbonylés lors du vieillissement de tuyaux de polyéthylène (PE) utilisés pour l'adduction d'eau. Le but de cette étude est le suivi de la perte des antioxydantspar lixiviation provoquée par l'eau à des températures allant jusqu'à 80°C. Les hydroperoxydes ont été dosés par iodométrie (43) et les carbonyles par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR. Les auteurs ont trouvé que les valeurs de l'OIT étaient directement proportionnelles aux concentrations des antioxydants. Plus il y a d'antioxydants restant dans la matrice, plus longtemps le polymère mettra à s'oxyder et plus l'OIT sera long. La figure 16 illustre le principe de cette technique.

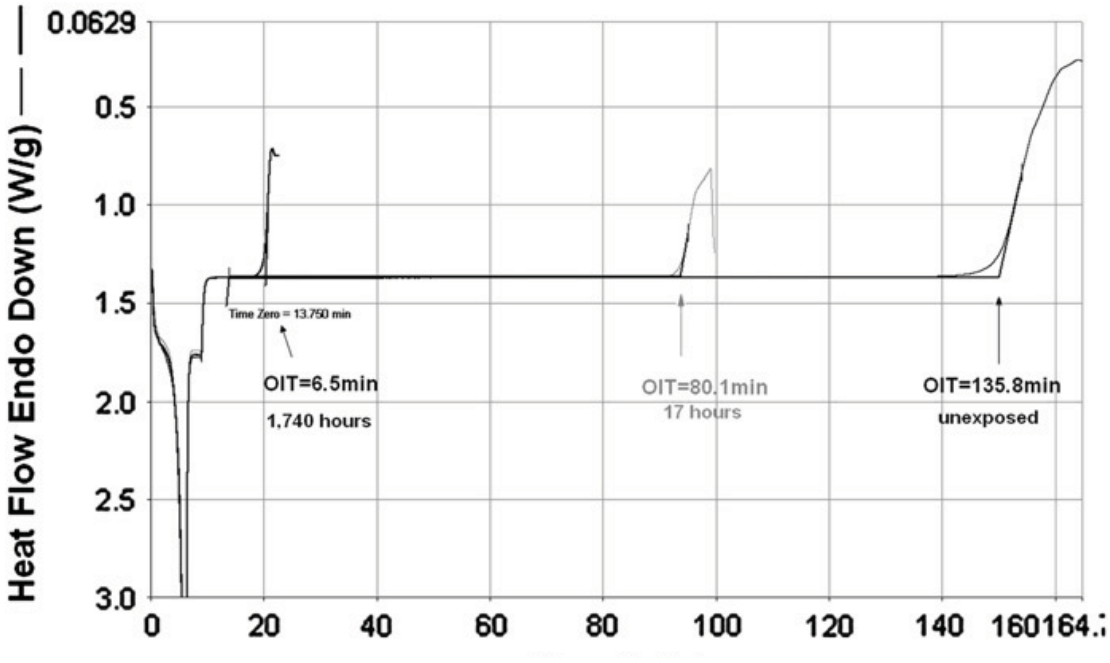


Figure 16: OIT d'échantillons de polyéthylène vieillis à différents temps. La partie à gauche de la figure représente le pic de fusion du matériau (l'axe des abscisses est gradué en minutes) (Hoàng*et al* (42)).

En faisant varier à la fois les températures et les durées de vieillissement des échantillons de PE (Figure 17), les auteurs ont pu accéder à des constantes de vitesse qu'ils

ont attribuées à la cinétique de migration des antioxydants hors de la matrice polymère. A partir du jeu de températures et de constantes de vitesse correspondantes, ils ont appliqué la loi d'Arrhenius pour évaluer l'énergie d'activation du processus d'appauvrissement du matériau en stabilisant. Connaissant la valeur de cette énergie d'activation, les auteurs ont calculé les constantes de vitesse de migration des antioxydants à d'autres températures et prédit les temps de vieillissement à ces températures.

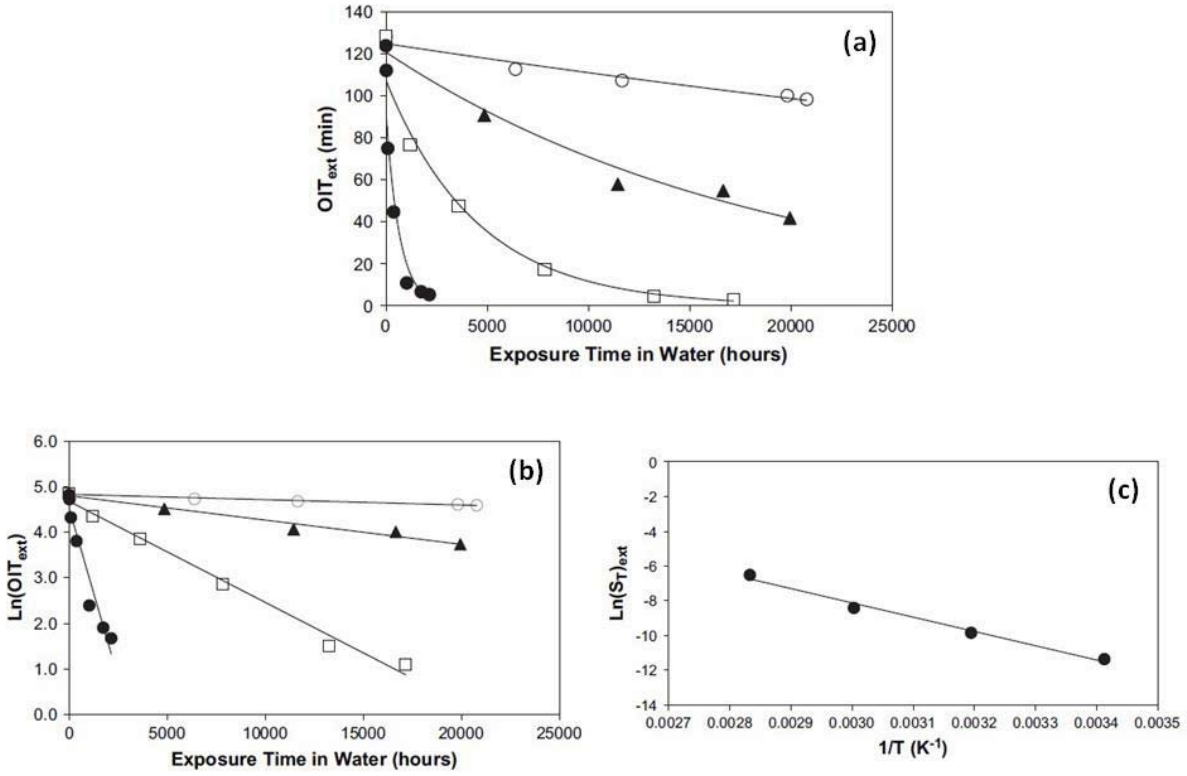


Figure 17 : détermination de l'énergie d'activation de la migration des antioxydants dans un échantillon de PE à partir de mesures d'OIT. a: Variation de l'OIT en fonction du temps de vieillissement à des températures variables (20, 40, 60 et 80°C). (b) : Variations du logarithme népérien de l'OIT en fonction du temps de vieillissement. Les pentes de ces droites permettent d'accéder aux constantes de vitesse (S_T). (c) : le graphe d'Arrhenius obtenu à partir des données précédentes. La pente de cette droite permet d'accéder à l'énergie d'activation ((Hoàng*et al* (42))..

Une telle méthodologie a été reprise par Geertz *et al.* (44). Il convient cependant de faire remarquer que cette méthode n'est applicable que pour les polymères dont le point de fusion est relativement élevé (polyoléfines) car elle est basée sur l'activation thermique de la réaction d'oxydation. Cette limitation aux hautes températures est un inconvénient pour cette

technique mais constitue aussi une source de critique possible qui fragilise les fondements de cette méthode. En effet, la méthode de l'OIT est basée sur la mesure du temps d'induction de l'oxydation du polymère à haute température (loin des températures d'usage), à l'état fondu (loin de l'état d'usage) et sous flux d'oxygène (loin de l'atmosphère d'usage). En plus, il a été rapporté (45) que l'efficacité de certains stabilisants dépendait de la température d'utilisation. Un antioxydant peut être efficace à la température ambiante (température d'usage) et totalement inopérant à haute température. Utiliser des résultats obtenus dans ces conditions pour opérer une prédiction parait problématique. D'autre part, l'utilisation de la loi d'Arrhenius suppose que l'on ait vérifié, au préalable, que l'énergie d'activation du processus étudié était bien constante tout au long du chemin réactionnel. L'hypothèse de base de cette méthode repose sur la proportionnalité qu'il y aurait entre la valeur de l'OIT et la concentration d'anti oxydant restant dans la matrice. Or, Richaud (46) a montré que cette proportionnalité n'était vérifiée que dans le cas du polymère non vieilli. Tout au plus cette méthode parait-elle attractive pour comparer les efficacités relatives d'anti-oxydants. C'est ce à quoi se sont limitées certaines équipes de chercheurs (47).

c- La photoDSC

La DSC peut être couplée à une source d'irradiation pour donner un dispositif appelé photo-DSC (ou UV-DSC). Les premières applications de la photo-DSC furent dédiées à la photo-réticulation des résines photodurcissables (48), (49), (50).

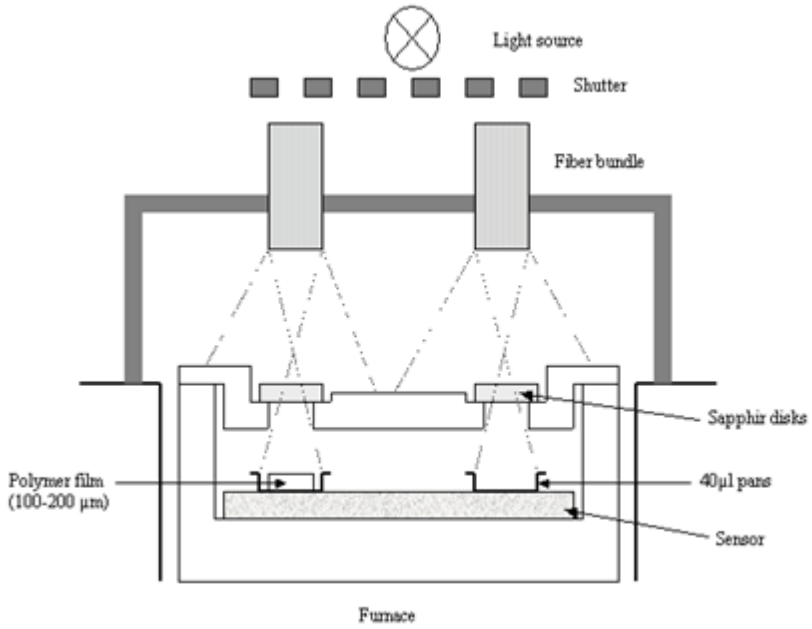


Figure 18 : Principe de la PhotoDSC

La Figure 18 présente le principe du montage de la photo-DSC. La source (lampe Xe-Hg) délivre une lumière polychromatique. Un diaphragme, d'ouverture modulable, permet de régler l'intensité de la lumière (0-2000 mW). Les deux fibres apportent, chacune, la même quantité de lumière sur chacun des creusets échantillon et référence, préservant ainsi le caractère différentiel de la mesure. Deux disques de saphir jouent les rôles de couvercle mais surtout de filtre de lumière. Le saphir coupe toutes les radiations de longueur d'onde inférieure à 300 nm. Les creusets, échantillon et référence (vide), sont en aluminium. Ils reposent sur le capteur formé de thermocouples sensibles aux échanges thermiques entre le matériau et le milieu extérieur. L'ensemble est dans un four dont la température est contrôlée et programmable de –150 à 600°C avec des vitesses de variation allant de 0,1°C/heure à 50°C/min. L'atmosphère du four est contrôlée par le débit et la nature du gaz de balayage.

Il y a une dizaine d'années, cette technique a été adaptée à l'étude du vieillissement des polymères au sein du Laboratoire de Photochimie de Clermont-Ferrand (51). Ainsi, le four de la DSC sert d'enceinte de vieillissement thermique et photochimique avec la possibilité de contrôler la température, l'atmosphère, l'intensité lumineuse et la durée de l'irradiation. Le capteur DSC sert d'outil d'analyse in situ. (52).

d- Le suivi de la cinétique de cristallisation

De nombreux polymères sont semi-cristallins. Leur morphologie présente des zones amorphes sans ordre à grande distance, des zones cristallines plus ou moins bien ordonnées et des zones inter-faciales. La même chaîne macromoléculaire peut se retrouver en partie dans une zone cristalline alors que certains de ses segments sont engagés une zone amorphe. La figure 19 montre un schéma qui illustre la morphologie de ces matériaux.

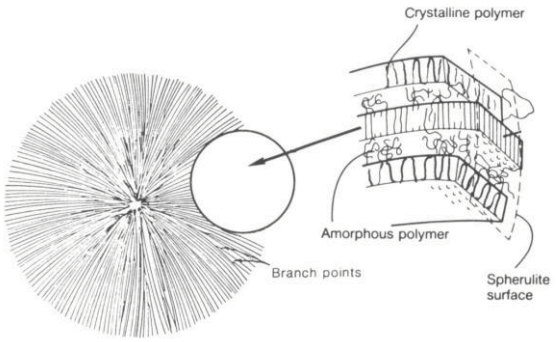


Figure 19: morphologie d'un polymère semi-cristallin

En utilisant la DSC, il est possible de définir le taux de cristallinité d'un polymère semi-cristallin par le rapport de son enthalpie de fusion (ΔH) à l'enthalpie de fusion du même polymère entièrement cristallisé ($\Delta H_{100\%}$).

$$\chi_{DSC} = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100\%}} \qquad \text{Equation 1}$$

Le processus de cristallisation d'un polymère semi-cristallin se déroule en deux étapes: la nucléation et la croissance des germes. La cinétique de cristallisation dépend essentiellement de la mobilité des chaînes macromoléculaires. Plus ces chaînes sont mobiles et plus facilement elles pourront adopter les configurations adéquates pour cristalliser. Or le vieillissement des polymères se traduit par des coupures de chaînes et des phénomènes de réticulation. Dans l'un et l'autre des cas, la mobilité des chaînes macromoléculaires est affectée. Il est donc compréhensible de chercher à suivre le vieillissement des polymères par l'étude de la cinétique de leur cristallisation. Avrami (53), (54), (55) avait modélisé la cristallisation des polymères semi-cristallins dès la moitié du 20 ème siècle. Nous présentons ici les grandes lignes de cette méthodologie qui a inspiré un grand nombre de travaux.

La cristallisation d'un polymère fondu s'accompagne d'un important dégagement de chaleur qui peut être mesuré par DSC. Le flux de chaleur échangé lors de ce changement d'état est proportionnel à la vitesse de cristallisation selon :

$$\frac{d(Q(t))}{dt} = Q_\infty \frac{d(\chi(t))}{dt} \qquad \text{Equation 2}$$

avec Q(t), chaleur produite par la cristallisation à un instant (t), $Q\infty$, chaleur totale de cristallisation, $\chi(t)$, cristallinité relative à un instant (t).

La cristallinité relative à un instant (t) se calcule à partir du thermogramme de cristallisation de la façon suivante :

$$\chi(t) = \frac{1}{Q_\infty} \int_0^t \frac{d(Q(t))}{dt} dt \qquad \text{Equation 3}$$

et

$$Q_\infty = \int_0^\infty \frac{d(Q(t))}{dt} dt \qquad \text{Equation 4}$$

Les valeurs de $\chi(t)$ varient de 0 à 1. Selon Avrami χ (t) prend l'expression suivante :

$$\chi(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad \text{Equation 5}$$

où *k* est la constante de vitesse et *n* le coefficient d'Avrami.

La valeur de n caractérise la morphologie des cristallites. Ainsi si n est égal à 1, il s'agirait de bâtonnets (une dimension). Si n vaut 2, les cristallites seraient sous forme de plaquettes (deux dimensions) et n valant 3 ou 4 seraient la caractéristique de structures cristallines en 3 dimensions.

Pour calculer k et n, on procède par linéarisation de l'équation 5:

$$\log\left[-\ln\left(1 - \chi(t)\right)\right] = \log(k) + nlog(t) \quad \text{Equation 6}$$

Ainsi, en traçant le membre gauche de l'équation 7 en fonction de log(t), il est possible de déterminer k et n; c'est le graphe d'Avrami. D'autre part, Avrami introduit la notion de temps de demi-cristallisation (t1/2) qui correspond au temps au bout duquel la cristallinité relative (χ(t)) atteint la valeur 0,5.

En égalisant χ(t) à 0,5 , on peut écrire :

$$t_{\frac{1}{2}} = \left(\frac{Ln(2)}{k}\right)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equation 7}$$

Avrami définit aussi la vitesse macroscopique de cristallisation comme étant l'inverse du temps de demi-cristallisation :

$$G_{1/2} = \frac{1}{\left(\frac{Ln(2)}{k}\right)^{1/n}} \quad \text{Equation 8}$$

$G_{1/2}$ caractérise le processus de cristallisation et notamment la plus ou moins grande difficulté avec laquelle le polymère va cristalliser.

Une revue détaillée des phénomènes de cristallisation peut être consultée à la référence (56). Un polymère semi-cristallin peut être caractérisé par son taux de cristallinité. Il peut aussi être caractérisé par la plus ou moins grande facilité qu'il a à atteindre ce taux de cristallinité. Cette notion, relative à l'aptitude du polymère à cristalliser, s'appelle la "cristalisabilité". Deux polymères pourraient avoir le même taux de cristallinité mais des "cristallisabilité" différentes s'ils atteignent ces taux à des vitesses différentes. La réticulation des polymères ou les coupures de chaînes que ces matériaux subissent en cours de vieillissement font varier grandement leur "cristallisabilité".

L'utilisation de la cristallisabilité pour suivre le vieillissement des polymères a été développée au laboratoire par Baba *et al.*et appliquée au poly(oxyde d'ethylène), PEO (52).Ces auteurs ont étudié aussi bien la photooxydation que la thermooxydation de ce polyéther. L'étude a été réalisée au sein d'un dispositif de photoDSC (51), (48) permettant l'irradiation de l'échantillon dans une grande plage de température (-90 à 500°C) et son analyse DSC. Le programme de température est construit de façon à maintenir l'échantillon (disque de 5 mm de diamètre sur 100 µm d'épaisseur) à la température de vieillissement choisie (de 10 à 150°C) pendant une certain temps (30 à 300 min) puis de le faire fondre (s'il n'était pas déjà fondu) avant de lui faire subir une re-cristallisation soit en mode isotherme soit en mode non-isotherme. Après cette étape de recristallisation, le cycle est relancé pour un incrément de temps de vieillissement additionnel. En procédant à des vieillissements avec et sans irradiation, ces auteurs ont pu évaluer la part de la thermooxydation dans le vieillissement photochimique. Ils ont aussi montré, notamment, que l'énergie d'activation du processus d'oxydation était la même qu'il s'agissait de photooxydation ou de thermooxydation (E_a=41 kJ/mol), En utilisant une gamme de PEO de masses molaires variables (M_w variant de 4 000 000 à 400 g/mol), ils ont montré aussi que la « cristallisabilité » (mesurée par la cristallinité observée après chaque temps de vieillissement) augmentait avec la diminution des M_w (jusqu'à 10 000 G/mol) puis diminuait par la suite (52).

e- La thermoporosimétrie

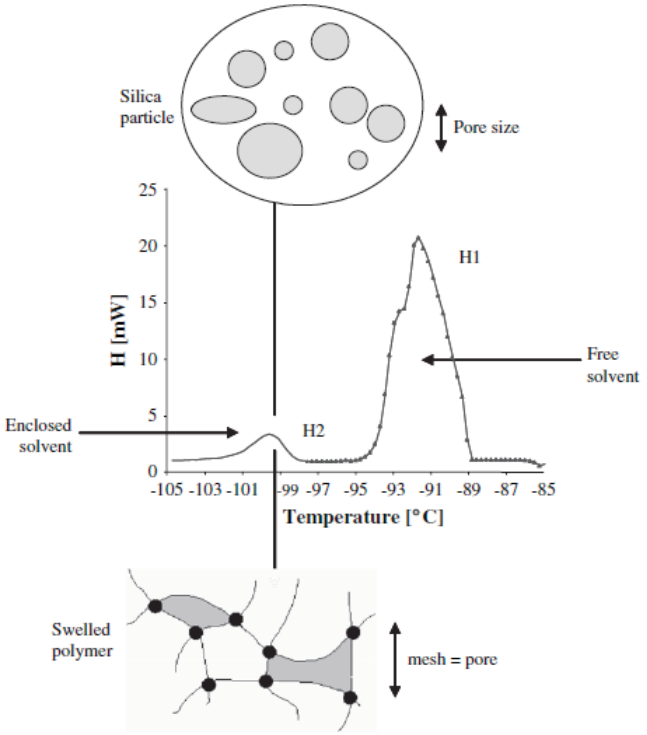


Figure 20 : thermogramme de n-heptane dans un échantillon de silice mésoporeuse. On distingue deux pics de cristallisation ; le pic du solvant libre (-91°C) et le pic du solvant confiné (-100°C). En bas le schéma d'un gel gonflé avec ses mailles confinant le solvant et en haut le schéma du milieu poreux avec ses pores remplis de solvant.

La thermoporosimétrie est une technique de détermination de distribution de tailles de pores qui utilise la DSC. Les bases théoriques et les premières applications de cette technique furent publiées à la fin des années 70 par l'équipe de Brun (57). Elle est basée sur la mesure de la variation des températures de transition thermiques (fusion, cristallisation, transition allotropiques...) des liquides confinés. Par exemple l'eau confinée dans un milieu poreux de taille moyenne de pore de 2,5 nm peut rester liquide jusqu'à -45°C. L'abaissement de la température de cristallisation de l'eau confinée est d'autant plus grand que le rayon des pores est petit.

La figure 20 illustre le principe de cette technique avec comme exemple de l'heptane confiné dans un échantillon de silice mésoporeuse. La figure montre aussi l'analogie entre les pores d'un milieu poreux rigide et les mailles d'un polymère réticulé et gonflé (gel).

e-1- Les aspects théoriques

Considérons un corps pur sous ses trois états : liquide, solide et gaz (figure 21)

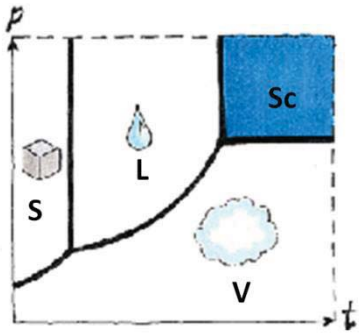


Figure 21. Diagramme de phases d'un corps pur (S: solide, L: liquide, V:vapeur et Sc:supercritique)

Pour chacune des trois phases, nous pouvons écrire :

$$d\mu_i = v_i dP_i - s_i dT_i \text{ Equation 9}$$

Où μi est le potentiel chimique de la phase i, vi son volume molaire, si son entropie molaire, Pi et Ti ses pression et température.

A l'équilibre, nous avons les conditions :

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \qquad et \qquad d\mu_1 = d\mu_2 = d\mu_3 \text{ Equation 10 et 11}$$

Pour deux phases en équilibre de part et d'autre d'une interphase, les pressions sont reliées par la relation de Laplace :

$$p_2 - p_1 = \frac{\gamma_{12} dA_{12}}{dV_2} \text{ Equation 12}$$

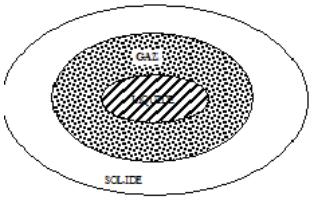
Où γ_{12} représente la tension superficielle à l'interphase 1-2, A_{12} est l'aire de cette interphase et V_2 le volume de la phase 2.

En combinant les équations (1), (2), (3) et (4), il vient :

$$\left(\frac{s_1 - s_3}{v_1 - v_3} - \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}\right) dT = \frac{v_3}{v_3 - v_1} d\left(\gamma_{13} \frac{dA_{13}}{dV_3}\right) - \frac{v_2}{v_2 - v_1} d\left(\gamma_{12} \frac{dA_{12}}{dV_2}\right) \text{ Equation 13}$$

On peut envisager quatre modes de coexistence entre les trois phases :

(i)- Le liquide (2) et le solide (3) sont séparés par du gaz (1)



En négligeant le volume molaire du liquide vlet celui du solide vs devant le volume molaire du gaz vg, la relation (5) devient :

$$dT = \frac{1}{\Delta s_f}\left[v_l d(\gamma_{gl} \frac{dA_{gl}}{dV_l}) - v_s d(\gamma_{gs} \frac{dA_{gs}}{dV_s})\right] \text{ Equation 14}$$

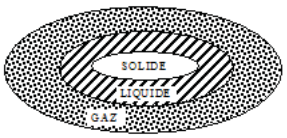
où Δsf= sl-ss est la variation d'entropie molaire de fusion.

Pour une goutte de liquide en équilibre avec un cristal dans leur vapeur et pour de faibles variations de la température du point triple, cette expression peut être intégrée en supposant v_l, v_s et Δ_{sf} constants :

$$\Delta T = (T - T_0) = \frac{2}{\Delta s_f}\left[v_l \frac{\gamma_{\lg}}{R_{\lg}} - v_s \frac{\gamma_{sg}}{R_{sg}}\right] \text{ Equation 15}$$

Où T_0 est la température du point triple normal et R le rayon de l'interphase.

(ii)- Le solide(2) et le gaz(3) sont séparés par le liquide(1)



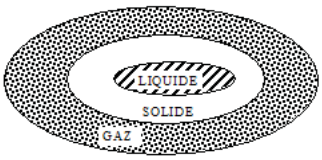
En plus des hypothèses précédentes, il est légitime de négliger, dans ce cas $\frac{s_l - s_g}{v_g}$ devant $\frac{s_l - s_g}{v_s - v_l}$ L'équation (4) devient :

$$dT = \frac{1}{\Delta s_f}\left[+v_s d(\gamma_{sl}\frac{dA_{sl}}{dV_l}) + (v_s - v_l)d(\gamma_{lg}\frac{dA_{lg}}{dV_g})\right] \text{Equation 16}$$

Pour une goutte de liquide renfermant un cristal dans leur vapeur et pour de faibles variations de la température du point triple, cette expression peut être intégrée en supposant v_l, v_s et Δs_fconstants :

$$\Delta T = \frac{2}{\Delta s_f}\left[v_l \frac{\gamma_{sl}}{R_{s1}} - (v_s - v_l)\frac{\gamma_{sg}}{R_{sg}}\right] \text{Equation 17}$$

(iii)- Les phases liquide(3) et gazeuse(2) sont séparées par la phase solide(1)



Avec des hypothèses identiques aux précédentes, la relation obtenue dans ce cas est la suivante :

$$dT = \frac{1}{\Delta s_f}\left[v_l d(\gamma_{sl}\frac{dA_{sl}}{dV_l}) + (v_s - v_l)d(\gamma_{sg}\frac{dA_{sg}}{dV_g})\right] \text{Equation 18}$$

Pour un cristal entouré de sa vapeur et renfermant une goutte de liquide et pour de faibles variations de la température du point triple, cette expression peut être intégrée en supposant vl, vs et Δsf constants :

$$\Delta T = \frac{2}{\Delta s_f}\left[v_l \frac{\gamma_{sl}}{R_{s1}} - (v_s - v_l)\frac{\gamma_{sg}}{R_{sg}} \right] \text{Equation 19}$$

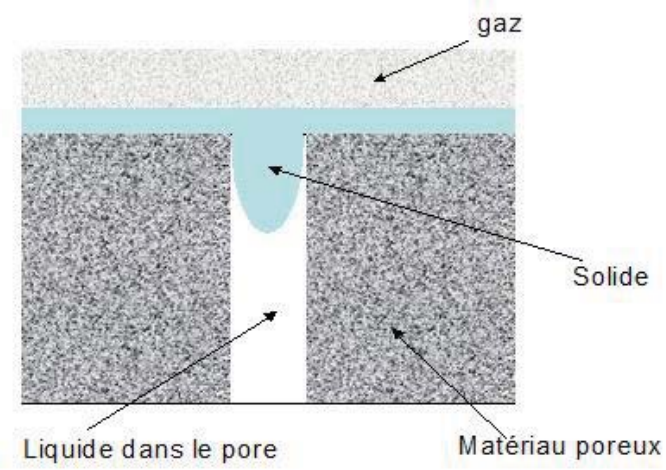
(iv)- Les trois phases sont toutes en contact

Ce dernier cas, dans lequel les trois interphases coexistent, est différent des trois précédents pour lesquels le système triphasé ne comportait que deux types d'interphases. Il faut noter toutefois que, si la forme de deux interphases 1-2 et 1-3, par exemple, est fixée arbitrairement, celle de la troisième est liée aux deux autres par la relation de Laplace (Equation 12) :

$$p_3 - p_2 = (p_3 - p_1) + (p_1 - p_2)$$
$$\gamma_{23}\frac{dA_{23}}{dV_3} = \gamma_{13}\frac{dA1_{13}}{dV_3} + \gamma_{21}\frac{dA_{21}}{dV_1} \quad \text{Equations 20 et 21}$$

Du fait de cette relation liant les courbures, la différentielle de la température du point triple d'un tel système peut être calculée indifféremment par l'une ou l'autre des trois relations qui conduisent évidemment au même résultat.

Il ressort de l'étude thermodynamique précédente que la variation de la température du point triple dépend à chaque fois des rayons de courbure de deux interphases du système. Une approche expérimentale possible consiste à fixer la valeur du rayon de courbure de l'une des interphases. L'idée est de saturer un milieu poreux à l'aide d'un liquide de façon à ce que ce dernier se trouve en excès après avoir rempli tous les pores du matériau. Lors du refroidissement du système, l'excès de solvant restant à la surface se solidifiera de façon à ce que l'interphase solide/gaz soit plane. Dans les pores, de forme supposée cylindrique, l'interphase solide/liquide aura la forme d'un ménisque d'autant plus prononcé que le rayon du pore sera petit, comme le montre la figure suivante :



Dans ce système,

la courbure de l'interphase liquide/solide est donnée par :

$$\frac{dA_{ls}}{dV_l} = -\frac{2}{R_{ls}} = -\frac{2}{r}\cos(\theta) \approx -\frac{2}{r} \quad \text{Equation 22}$$

Où θ est l'angle de mouillage à l'interphase liquide/solide et r est le rayon du pore supposé cylindrique.

la courbure de l'interphase solide/gaz est nulle.

Il s'en suit que :

$$\Delta T = -\frac{2v_l}{\Delta s_f}\frac{\gamma_{sl}}{r} \quad \text{Equation 23}$$

En réalité, tout le liquide confiné dans les pores ne subit pas le phénomène de solidification. Il subsiste une fine couche de produit, d'épaisseur t, qui se trouve dans un état adsorbé où son potentiel chimique est plus bas que celui qu'elle aurait eu si elle était à l'état solide.

En tenant compte de l'existence de cette couche, il vient :

$$r_p = \frac{-A}{\Delta T} + t \quad \text{Equation 24}$$

oùr_p est le rayon vrai du pore et $A = \frac{2v_l\gamma_{sl}}{\Delta s_f}$ est une constante dans le domaine de variation de la température du point triple du produit étudié. Dans la pratique, la relation entre rpet l'inverse de

ΔT n'est pas toujours linéaire. Très souvent une relation empirique sous formes d'une exponentielle empirique est obtenue. Les constantes *A* et *t* sont déterminées par étalonnage. On utilise pour cela un jeu d'échantillons (silice ou alumine) de distributions de tailles de pores connues (généralement déterminées par sorption de gaz).

e-2- Applications de la thermoporosimétrie à l'étude du vieillissement des polymères

Les premières applications de la thermoporosimétrie avaient porté sur les matériaux poreux rigides comme la silice et l'alumine (57), (58), (59) dont les distributions des tailles de pores ont été établies avec succès et comparées à celles calculées à partir des techniques de sorption de gaz ou d'intrusion de mercure. La technique connut un développement très rapide dû essentiellement à sa simplicité. Au début des années 2000, plusieurs équipes de chercheurs l'ont transférée aux milieux mous tels que les gels, les polymères gonflés, les émulsions et tous milieux présentant un liquide finement dispersé (60), (61), (62) , (63), (64), (65).

L'une des applications maintenant courante de la thermoporosimétrie à l'étude du vieillissement des polymères a porté sur le suivi de la réticulation de ces matériaux suite à leur oxydation (66). En effet, les polymères réticulés deviennent insolubles mais peuvent être gonflés par le solvant qui les dissolvait avant réticulation. Dans le polymère gonflé, le solvant est confiné au sein du réseau tridimensionnel que forment les chaînes macromoléculaires et les nœuds de réticulation. Plus le polymère est réticulé, plus ses mailles sont resserrées et plus le confinement du solvant est important. Le principe de l'étude repose sur l'enregistrement du thermogramme de cristallisation du solvant confiné dans le polymère gonflé. Le décalage vers les basse températures du pic de cristallisation sera d'autant plus important que les tailles des mailles seront faibles et donc que le polymère sera réticulé (67). L'intérêt de cette technique, outre la simplicité de sa mise en œuvre, est la possibilité qu'elle offre d'accéder à la distribution des tailles des mailles du réseau polymère. Il est cependant nécessaire d'étalonner les solvants pour déterminer leurs constantes « *A* » et « *t* » et ainsi pouvoir transformer les abaissements des températures de transitions mesurés en taille de maille. Cet étalonnage se fait par l'utilisation d'un jeu d'échantillons standards de silice dont

les distributions des tailles de pores ont été mesurées par adsorption de gaz. Baba *et al.* ont publié les constantes d'étalonnage de plus d'une dizaine de solvants dont le cyclohexane, le n-heptane, le tétrachlorure de carbone, les xylènes (ortho, para et méta), la décaline, les dérivés du benzène, le DMSO et le dioxane. Brun *et al.* ont publié l'étalonnage de l'eau et du benzène (67). L'étalonnage de l'acétonitrile a été publié par Wolf (68). L'inconvénient de cette technique, outre la nécessité de trouver le bon solvant de gonflement, est sa limitation au domaine mésoporeux (de 2 à 50 nm). Pour les mailles plus petites (micropores), la quantité de solvant imprégnant le polymère est trop faible pour être détectée. Pour les macropores (de tailles supérieures à 50 nm), le confinement n'est pas assez important pour que l'abaissement de la température de transition soit mesurable. Il convient aussi de relever le problème que pose la surfusion. En effet, il est fréquent d'observer un abaissement de la température de solidification d'un liquide pour cause de surfusion. Cet état de liquide surfondu est hors équilibre thermodynamique et se rompt brusquement à la suite d'une levée de blocage cinétique. Mais l'abaissement dû à cette surfusion ne doit pas être comptabilisé comme étant lié à la taille des mailles. Des procédures spécifiques ont été développées (69) pour contourner ce problème de surfusion. L'idée est de commencer par congeler l'ensemble de l'échantillon gonflé après l'avoir placé dans la capsule DSC en présence d'un excès de solvant. Dans cette capsule, coexistent deux types de solvant ; le solvant confiné présent dans le gel et le solvant libre restant à l'extérieur du gel. A partir des températures très basses où les deux types de solvant sont gelés, on augmente la température lentement jusqu'à faire fondre le solvant confiné mais pas le solvant libre. Dans la capsule DSC, on se retrouvera alors avec le solvant confiné liquide entouré d'une gangue de solvant libre encore solide. A ce moment, on lance un segment le refroidissement pour solidifier le solvant confiné. Cette solidification se fera sans surfusion grâce à la présence de cristaux de solvant libre qui serviront de germes pour enclencher la cristallisation à la température thermodynamique attendue.

Toujours pour suivre la réticulation des polymères au cours de leur vieillissement, la thermoporosimétrie permet de mesurer, de façon beaucoup plus simple que la gravimétrie classique, le taux de gonflement de ces matériaux. Le polymère gonflé est soumis à un programme de température permettant d'y solidifier le solvant de gonflement. La surface du pic du solvant libre permet de calculer, à l'aide de l'énergie massique de solidification, la masse de solvant correspondant. Grâce à une double pesée, on peut connaitre la quantité de solvant total et celle du polymère sec. Ces données permettent d'accéder à la quantité de solvant confiné. Le rapport de cette quantité de solvant confiné à la masse du polymère sec

donne le taux de gonflement. Cette technique a permis de suivre le taux de gonflement de l'EPDM (Ethylène Propylène Diène Monomère) en cours de vieillissement (70).

Chapitre II

Vieillissement des polymères semi-cristallins : apport de la DSC à l'étude de la cristallisabilité

La cristallisation des polymères semi-cristallins est un phénomène thermique qui se prête aisément au suivi par DSC. C'est un phénomène de structuration de la matière où le facteur cinétique joue un rôle prépondérant. En effet, pour que les chaînes polymères cristallisent, il est nécessaire qu'elles adoptent des conformations spatiales favorables où les interactions attractives (type Van der Waals, Keesom, London…) sont optimales. Mais cela nécessite que les chaînes macromoléculaires aient une mobilité importante. La notion de la « cristallisabilité » recouvre à la fois celle de la cristallinité du polymère et de son aptitude à cristalliser. Ce chapitre lui est consacré. Le polymère semi-cristallin peut cristalliser soit à partir de son état liquide (cristallisation classique, à partir du fondu) soit à partir de son état amorphe (cristallisation froide). L'idée ici est d'observer l'influence du vieillissement sur la capacité du polymère à cristalliser. En effet, lors de son vieillissement, le polymère subit de nombreuses modifications morphologiques dont les plus importantes sont les coupures de chaînes et les réticulations. On peut facilement imaginer, par exemple, que l'apparition de nœuds de réticulation au sein de la matrice polymère, à la suite de phénomènes d'oxydation, puisse se traduire par une réduction de la mobilité des chaînes macromoléculaires. Des travaux antérieurs, réalisés au sein de l'équipe « Photochimie » (71), avaient montré, sur l'exemple du Poly(oxyde d'éthylène), qu'une diminution de la longueur des chaînes macromoléculaires se traduisait par une augmentation de l'enthalpie de fusion donc de la cristallinité. Quand on fait fondre le polymère puis quand on le refroidit pour le faire cristalliser, ces chaînes à mobilité réduite auront plus de mal à se mouvoir et à adopter les conformations les plus favorables à la cristallisation. Il s'en suit que pour les faire cristalliser, il faudra abaisser encore plus la température. Il s'en suit aussi que les cristaux formés seront de plus en plus petits et imparfaits. Toutes ces conséquences induites par le vieillissement pourront être observées sur le thermogramme DSC de (re)cristallisation du polymère. Pour faire vieillir le polymère et l'observer en même temps, nous utilisons le couplage dit de "photoDSC" dont le principe est détaillé dans la partie bibliographique de cette thèse. Il s'agit d'une DSC couplée à un générateur de lumière. L'intensité de la lampe du générateur est régulée par l'ouverture, plus ou moins importante, d'un diaphragme qui laisse passer une partie plus ou moins importante de la lumière.

Cette lumière est transportée par deux fibres optiques, une pour l'échantillon et la seconde pour la référence, jusqu'à l'intérieur du four de la DSC. Pour assurer l'isolation thermique du four tout en laissant passer la lumière, un couvercle spécial a été réalisé. Il est muni de deux trous qu'obturent deux disques de saphir, le tout recouvert d'un disque de verre blanc. Les

deux disques de saphir sont positionnés aux verticales des creusets référence et échantillon. L'ensemble du dispositif est coiffé d'un cylindre en matière plastique noire qui permet de confiner la lumière à l'intérieur de l'appareil pour éviter toute exposition des opérateurs à de possibles radiations UV.

Nous avons choisi d'illustrer cette notion de cristallisabilité, comme application de la DSC à l'étude du vieillissement des polymères, par l'étude de la dégradation du polybutadiène (PB). Il s'agira de la dégradation par vieillissement photochimique et thermique.

La présence, au sein de la chaîne carbonée du polybutadiène, d'une double liaison tous les quatre atomes de carbone est la cause principale de la dégradation chimique de ce matériau. Cette dégradation commence par l'ablation d'un atome d'hydrogène placé en position « α » de la double liaison, ce qui donne naissance à un macroradical conjugué avec une double liaison carbone-carbone. Ce macroradical allylique peut suivre l'une des deux voies suivantes :

- soit ce radical réagit avec l'oxygène ambiant pour donner un macroradical péroxy qui évolue vers des scissions de chaînes et l'apparition de composés carbonylés avec comme résultante des coupures de chaînes ;

- soit, à condition que la concentration de ces macroradicaux ait atteint une certaine valeur, ce radical se recombine avec un autre pour conduire à des réticulations.

L'une des premières études de la dégradation du polybutadiène a été menée au sein du Laboratoire de Photochimie de Clermont-Ferrand (72), (73). Adam *et al*.ont travaillé sur le polybutadiène 1,2 alors que Jouanet al.ont étudié la dégradation de l'isomère 1,4. Même si l'étude avait porté sur la dégradation d'échantillons d'un terpolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), les auteurs ont montré que l'oxydation de ce matériau se passe essentiellement au sein des nodules de polybutadiène.

Comme le montre le schéma 1 (74), l'ablation d'un atome d'hydrogène en « α » de la double liaison conduit à un macroradical allylique stabilisé par mésomérie.

En réagissant avec le dioxygène, ce radical produit un péroxyradical qui se neutralise en captant un hydrogène pour former un hydropéroxyde.

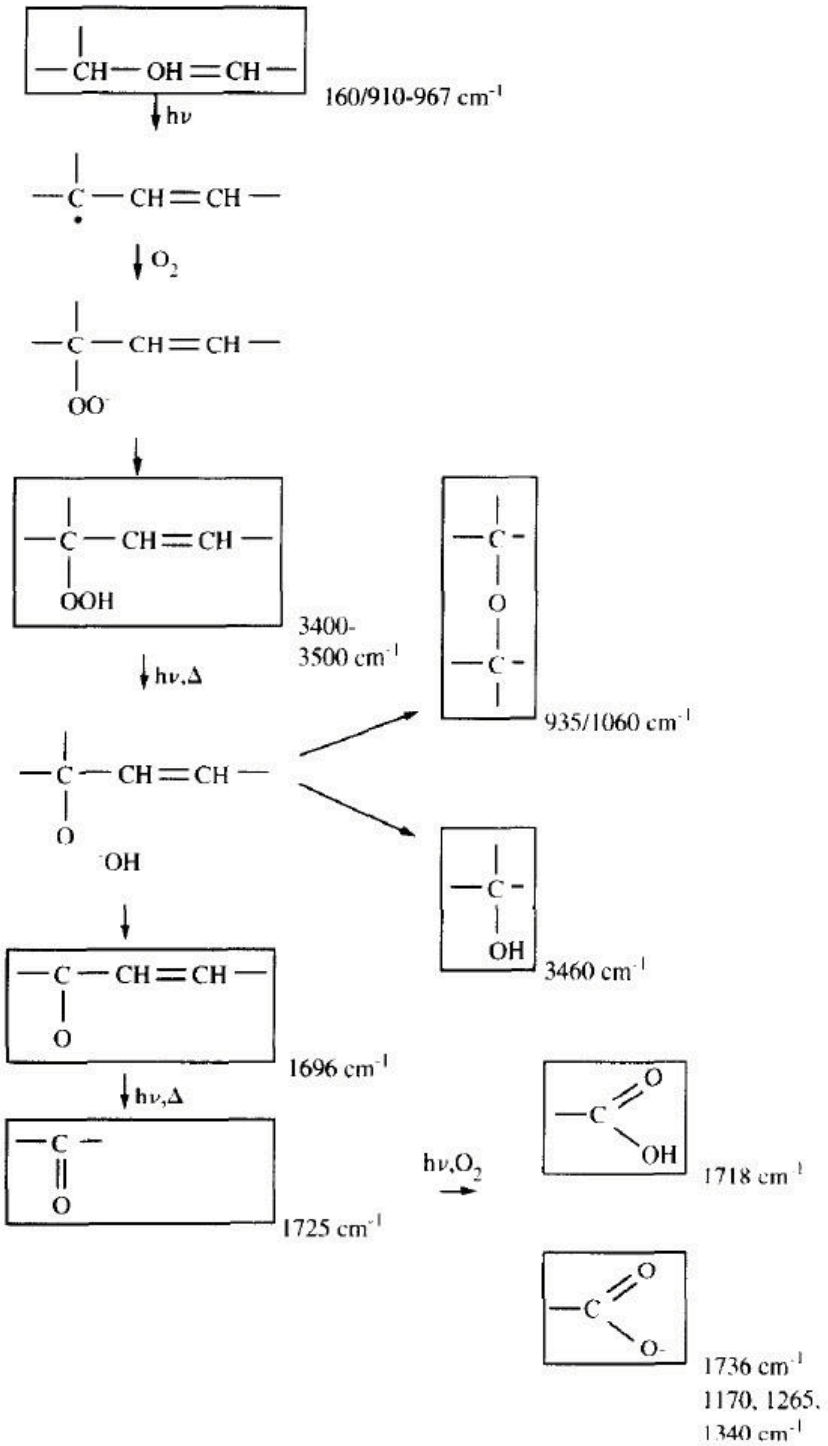


Schéma 1 : Mécanismes de dégradation photochimique et thermique du polybutadiène (d'après (74)). A côté de chaque fonction est indiqué le nombre d'onde de la vibration correspondante.

La décomposition photochimique ou thermique de l'hydropéroxyde conduit soit à un alcool allylique, soit à une cétone de chaîne soit, par recombinaison, à des éthers. Les cétones de chaînes peuvent subir, par la suite, des scissions pour former des acides.

Des cétones αβ-insaturées ont été observées lors de la photolyse ou la thermolyse du polybutadiène. Elles correspondent à un mécanisme dit en « en cage » impliquant une réaction entre l'hydroxyradical allylique et le radical hydroxy.

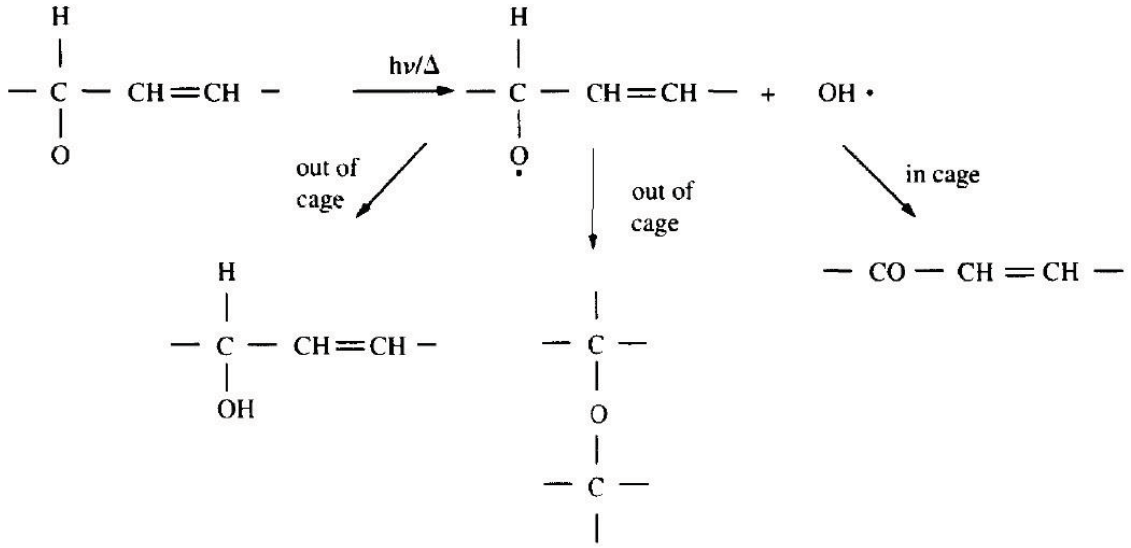


Schéma 2 : différentes voies réactionnelles possibles (d'après (74)).

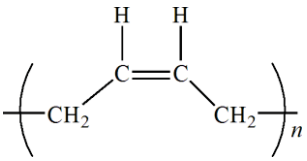
L'oxydation du polybutadiène a été largement suivie par spectroscopie infrarouge qui permet de suivre la disparition des doubles liaisons et l'accumulation des produits oxygénés au sein de la matrice polymère. Des études cinétiques à différentes températures ont permis de calculer des énergies d'activation des phénomènes impliqués dans le vieillissement du matériau (coupures de chaînes, réticulation…) (75). Quant à la DSC, elle a été utilisée par certaines équipes pour évaluer la stabilité du polybutadiène chargé par certains additifs ou ayant subi des traitements particuliers tels une réticulation par exemple (76). Cette étude a montré de façon très claire que la disparition des doubles liaisons (observée par infrarouge) était très bien corrélée avec l'augmentation de la transition vitreuse et à l'accroissement du module de Young du matériau. Mais dans la plupart de ces études, l'investigation avait porté sur le polybutadiène 1,2 qui est un thermoplastique avec une température de fusion très élevée (168°C) par rapport au polybutadiène 1,4 (-6,5°C) qui fait l'objet de ce chapitre.

1- Partie expérimentale

a- Le matériau

a-1- Composition

Le polybutadiène (plus couramment connu sous le cigle anglo-saxon BR pour ButadieneRubber) est un caoutchouc synthétique de large diffusion (pneumatique). Il est obtenu par synthèse catalytique (Ziegler Natta) à partir du butadiène (CH2CHCHCH2).



Le polybutadiène que nous avons utilisé lors de cette étude est un polymère majoritairement synthétisé en motif 1-4 cis. Sa composition est de 97% en motif 1-4 cis, 2% de motif 1-4 trans et 1% de motif 1-2. Ce polymère présente une masse molaire moyenne en poids de 455 Kg/mol et une masse molaire moyenne en nombre de 160 Kg/mol avec un indice de polydispersité de 1,8.

a-2- Propriétés thermiques

Les caractéristiques thermiques du polybutadiène étudié sont observables sur la figure 1 qui en montre le thermogramme DSC. A la température ambiante, le polymère se présente sous la forme d'une pâte très visqueuse et translucide. En mode dynamique (2°C/min), la cristallisation à partir du fondu culmine à -31°C et la fusion à -6,5°C. Il en découle l'existence d'un large domaine, entre -6,5 et -31°C, où le polymère est dans un état de liquide dit « surfondu ». En effet, lors du refroidissement du liquide, à partir de la température ambiante par exemple, la cristallisation aurait dû se produire à partir de -6,5 °C. Or, le matériau reste liquide (pâteux) jusqu'à -31°C. Ce domaine, où le polymère est surfondu, est propice à la cristallisation isotherme. Cela veut dire que si on refroidit le polybutadiène jusqu'à -25°C, par exemple, qu'on arrête le refroidissement à cette température et qu'on y maintient le système en isotherme, la cristallisation finira par se produire. C'est la cristallisation isotherme. Tout comme la cristallisation non-isotherme (dynamique), la cristallisation isotherme dépend de la morphologie du polymère. Elle dépend de la "cristallisabilité" du matériau. Le temps d'induction de cette cristallisation isotherme dépend de l'écart de température entre la température choisie (température de cristallisation isotherme, Ti) et la température de cristallisation "normale" (ici Tc= -31°C).

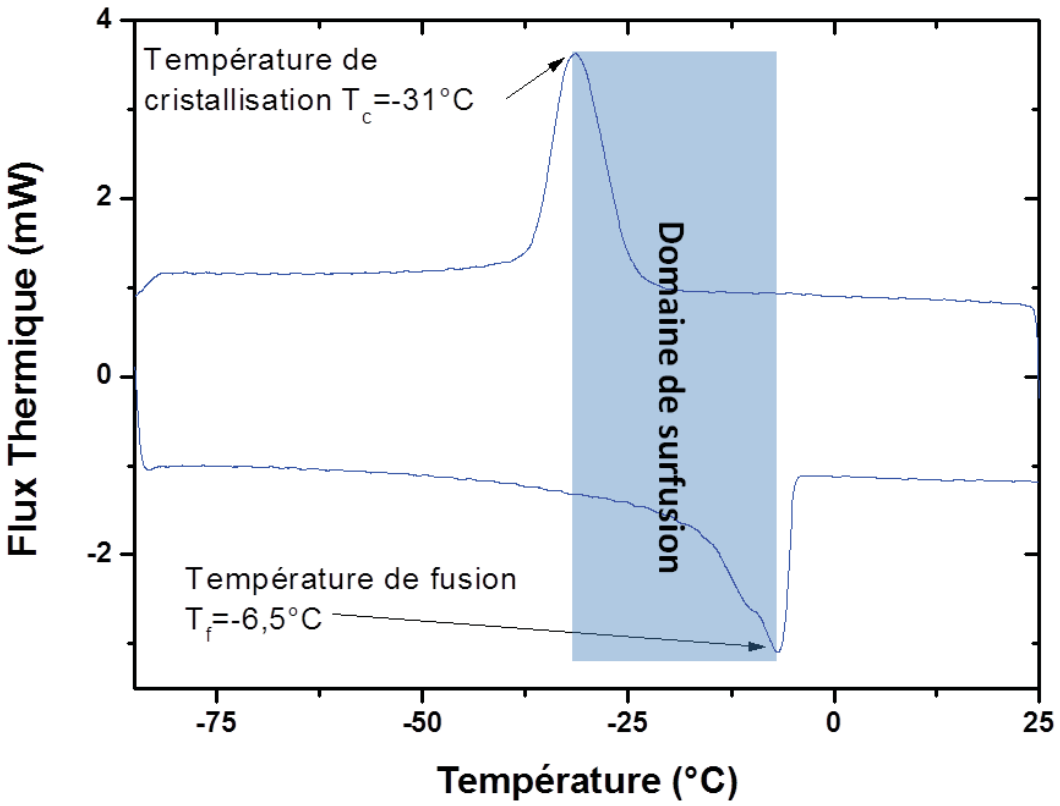


Figure 1. Thermogramme DSC du polybutadiène. (vitesse de variation de température de 2°C/min et flux d'air de 40 mL/min).

Plus cet écart est important, plus long sera le temps d'induction. Mais ce temps d'induction, à température de cristallisation isotherme fixée, dépend aussi de la mobilité intrinsèque des chaînes macromoléculaires. Plus cette mobilité est grande, plus le polymère cristallisera facilement et rapidement. La forme du pic de cristallisation et son étalement fournissent de précieuses informations sur la qualité et la distribution des tailles des cristaux formés. En effet, selon l'équation de Gibbs-Thomson, la distance interlamelaire (*l*) est inversement proportionnelle au décalage de température, ΔT, entre la température de cristallisation réelle, T_c, et la température de cristallisation du cristal parfait, T_0.

$$\Delta T = T_0 - T_c = T_0 \frac{4\sigma_{sl}}{\Delta H_f \rho_s} \frac{1}{l} \qquad \text{Equation 1}$$

Avec σ_{sl} tension superficielle entre les phases solide et liquide, ρs masse volumique du solide et ΔHf enthalpie massique de fusion du polymère.

b- La technique utilisée

Pour illustrer cette application de la DSC à l'étude du vieillissement des polymères, nous avons besoin de faire vieillir l'échantillon à étudier et de l'analyser par DSC. Nous

choisissons à cet effet la photoDSC. Mais pour mieux définir les conditions expérimentales, nous avons commencé par étalonner la lampe utilisée.

c- Le spectre de la lampe

Le générateur de lumière utilisé en photoDSC (Hammamtzu LC8) est équipé d'une lampe Xe-Hg basse pression qui délivre une lumière polychromatique dont le spectre doit être contrôlé de façon à se rapprocher, le plus possible, du spectre du soleil avant d'être utilisée comme source pour le vieillissement accéléré. Le spectre solaire est présenté sur la figure 3. On distingue sur cette figure le spectre solaire au dessus de l'atmosphère (en jaune) et au niveau de la mer (en rouge).

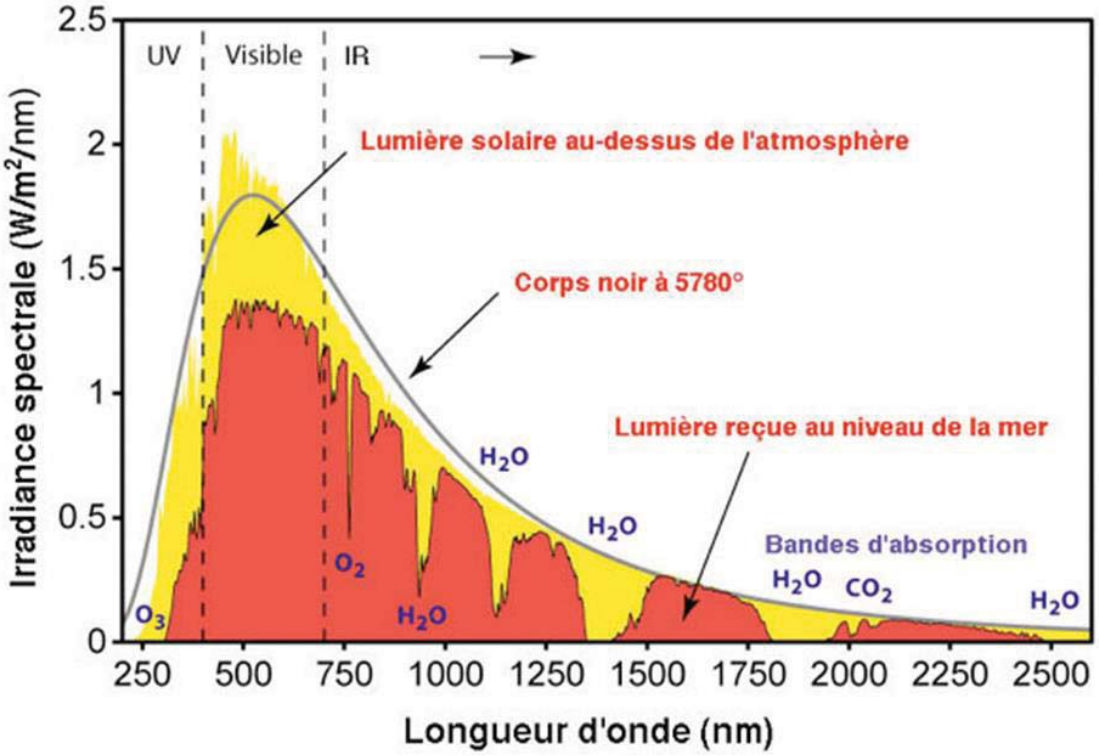


Figure 2. Spectres solaires au-dessus de l'atmosphère et au niveau de la mer comparés au spectre du corps noir correspondant.

Ces deux spectres sont comparés au spectre du corps noir correspondant qui aurait la même température que celle de la surface du soleil (5780°C). On relève, sur le spectre solaire au niveau de la mer, les bandes d'absorption des gaz les plus répandus dans l'atmosphère à savoir, la vapeur d'eau (H2O), le gaz carbonique (CO2) et le dioxygène (O2). On remarque aussi que le spectre solaire est centré, en intensité, sur 500 nm mais que son énergie, exprimée par la surface sous le spectre, est la plus importante dans le domaine du rouge et de l'infrarouge.

La figure 2 détaille les spectres de la lampe de photoDSC mesurés par radiométrie. On y voit le spectre de la lumière de la lampe telle qu'elle arrive par les fibres optiques dans le four. Ce spectre de la lumière de la lampe non filtrée présente deux bandes intenses dans le domaine des UV (252 et 284 nm) qui doivent être éliminées ou atténuées avant toute utilisation comme source de vieillissement accéléré. En général, les spectres des sources utilisées pour les dispositifs de vieillissement accéléré sont exempts de raies ou de bandes de longueurs d'onde inférieures à 300 nm.

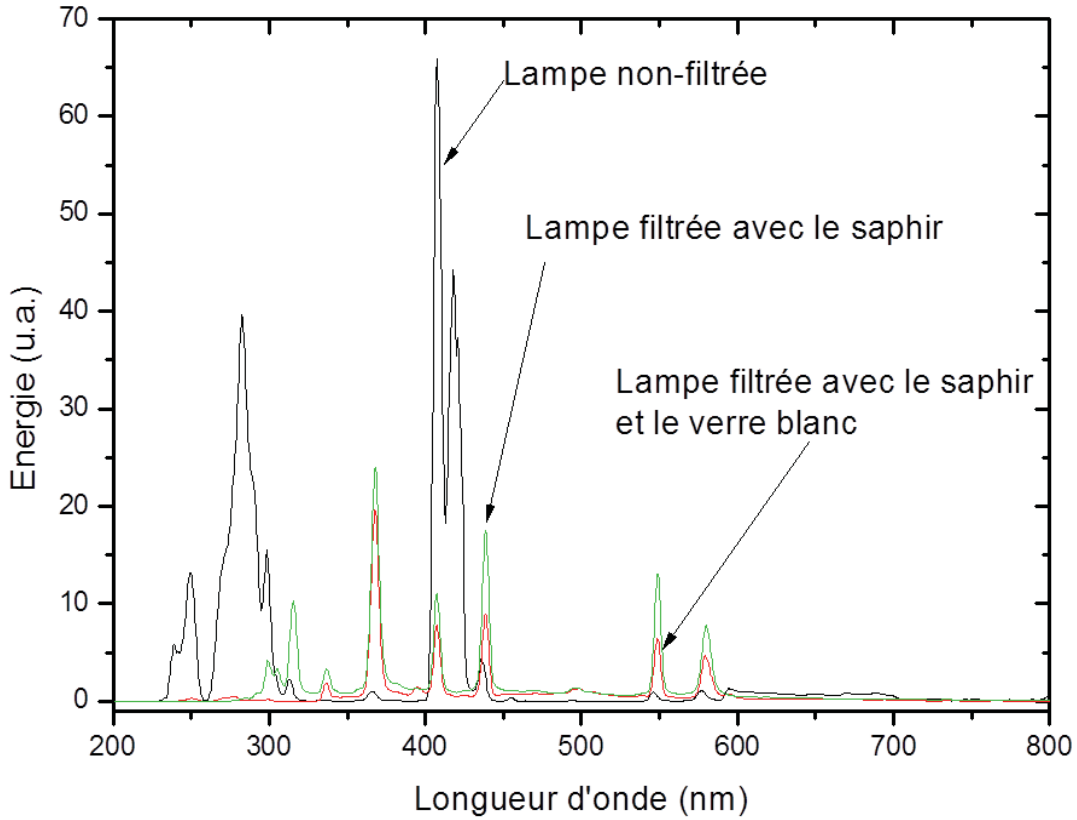


Figure 3. Spectres de la lampe Xe-Hg utilisée en photoDSC. On distingue 3 spectres: celui de la lampe à la sortie du diaphragme, celui filtré par le saphir et celui filtré par le saphir et le verre blanc.

La figure 3 montre l'effet de la filtration de la lumière de cette lampe par les fenêtres en saphir et en verre blanc. Les spectres de la source filtrée montrent qu'il n'y a plus de bandes de longueurs d'onde inférieures à 300 nm.

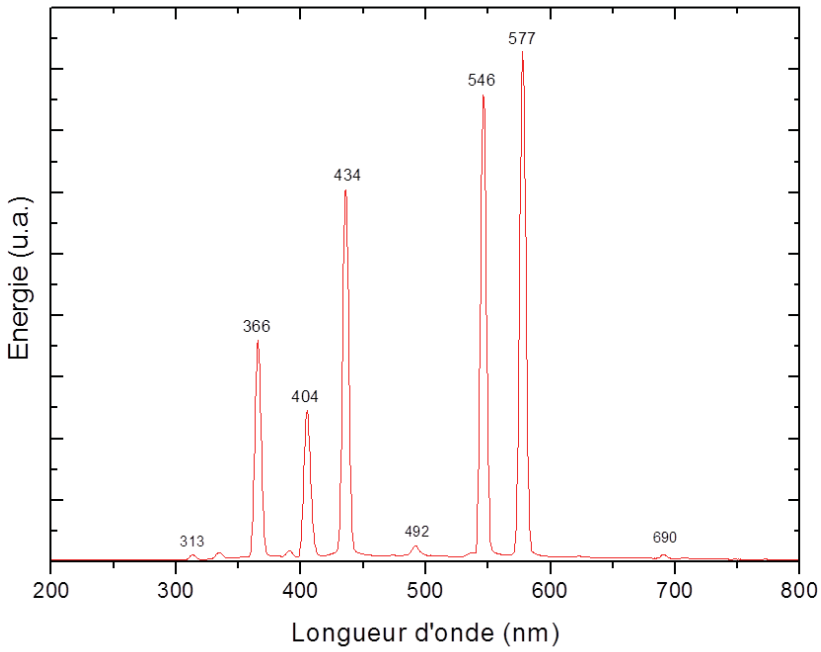


Figure 4. Spectre de la lampe (Hg, basse pression) utilisée au sein de l'enceinte d'irradiation SEPAP 12/24.

Le spectre de la lumière de lampe filtrée est très comparable, en termes de longueur d'onde, à celui de la lumière des lampes utilisées au sein des enceintes de photo-vieillissement accéléré SEPAP 12/24 présenté sur la figure 4.

d- L'étalonnage en énergie de la lampe

La photoDSC peut être utilisée comme dispositif de photo ou de thermovieillissement accéléré d'une très grande efficacité. On peut, notamment, y contrôler la température de vieillissement (de -150 jusqu'à 500°C), la nature de l'atmosphère (on peut imposer un balayage avec le gaz que l'on veut), l'intensité et la durée de l'irradiation que l'on veut imposer.

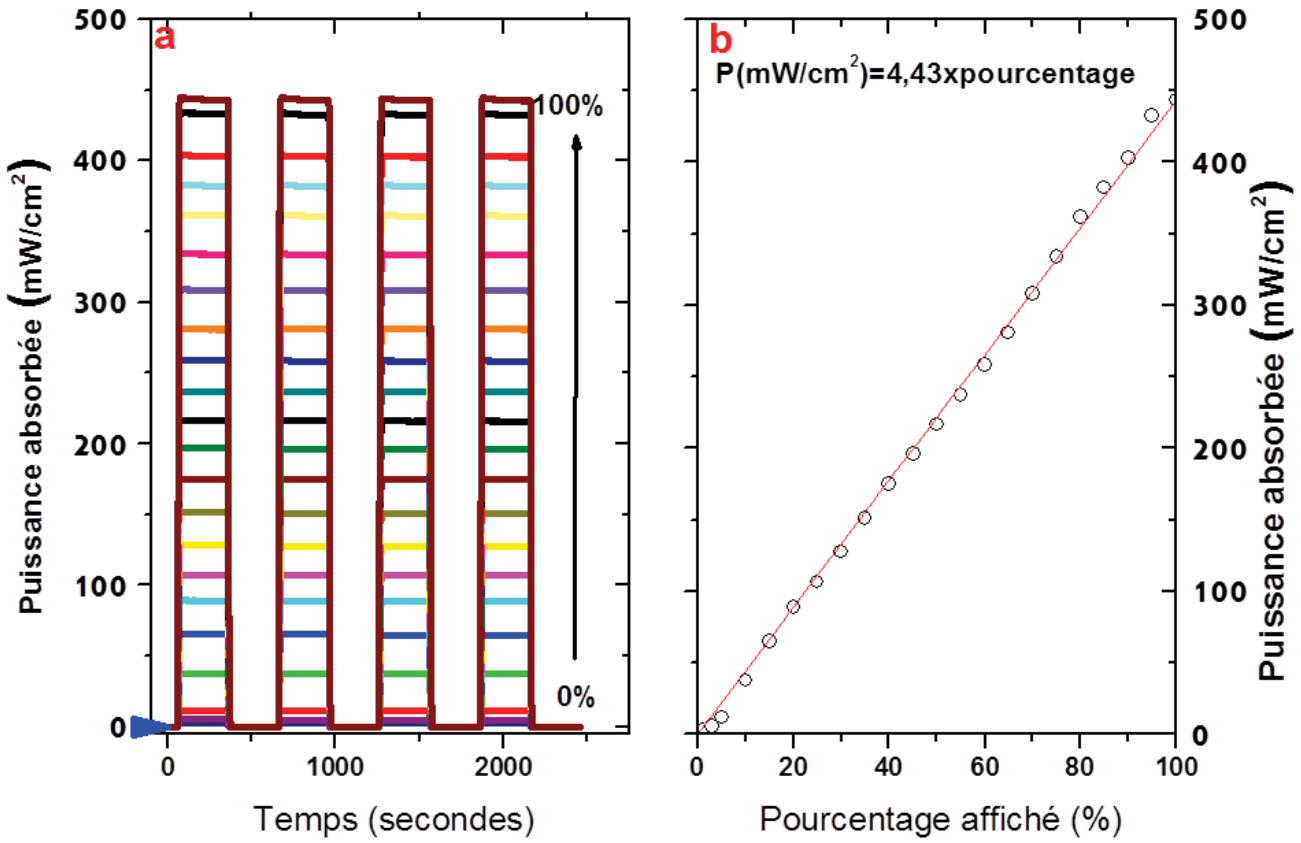


Figure 5.Etalonnage en puissance de la lampe Xe-Hg basse pression utilisée en photoDSC. (a) les flux thermiques correspondant à chaque pourcentage affiché par la lampe. Les quatre colonnes correspondent aux quatre essais réalisés pour chaque pourcentage. (b) la droite d'étalonnage donnant la correspondance entre le pourcentage affiché et la puissance réellement reçue par l'échantillon. La mesure a été faite ici à 30°C.

Mais il est nécessaire de connaitre, avec précision, la puissance réellement reçue par l'échantillon car il est impossible de se fier à la seule indication portée sur la lampe étant donnée la multiplication des filtres sur le trajet de la lumière. En plus, l'indication de la lampe ne donne que le pourcentage (%) de la puissance nominale et non la puissance elle-même. Pour procéder à cette calibration, nous avons décidé de profiter du capteur de flux thermique qui équipe la DSC pour mesurer la puissance lumineuse (qui est un flux d'énergie lumineuse) réellement reçue par l'échantillon. Pour effectuer cette mesure, nous avons recouvert le fond du creuset de l'échantillon de noir. Ainsi, la totalité de la lumière reçue par le creuset à travers les filtres sera transformée en flux de chaleur qui sera mesuré par le capteur DSC. Ce flux correspond à l'ordonnée du thermogramme DSC.

Il suffit alors de le diviser par la surface du fond du creuset échantillon peint en noir pour avoir la valeur du flux d'énergie réellement reçue par l'échantillon exprimé en mW/cm2. Nous avons suivi une telle méthodologie en faisant varier le pourcentage de la puissance nominale de la lampe par pas de 5%. Chaque mesure a été répétée 4 fois.

La mesure consiste en la réalisation de deux paliers isothermes pour chaque pourcentage: le premier en absence de lumière, le flux est alors nul, le second en présence de lumière.

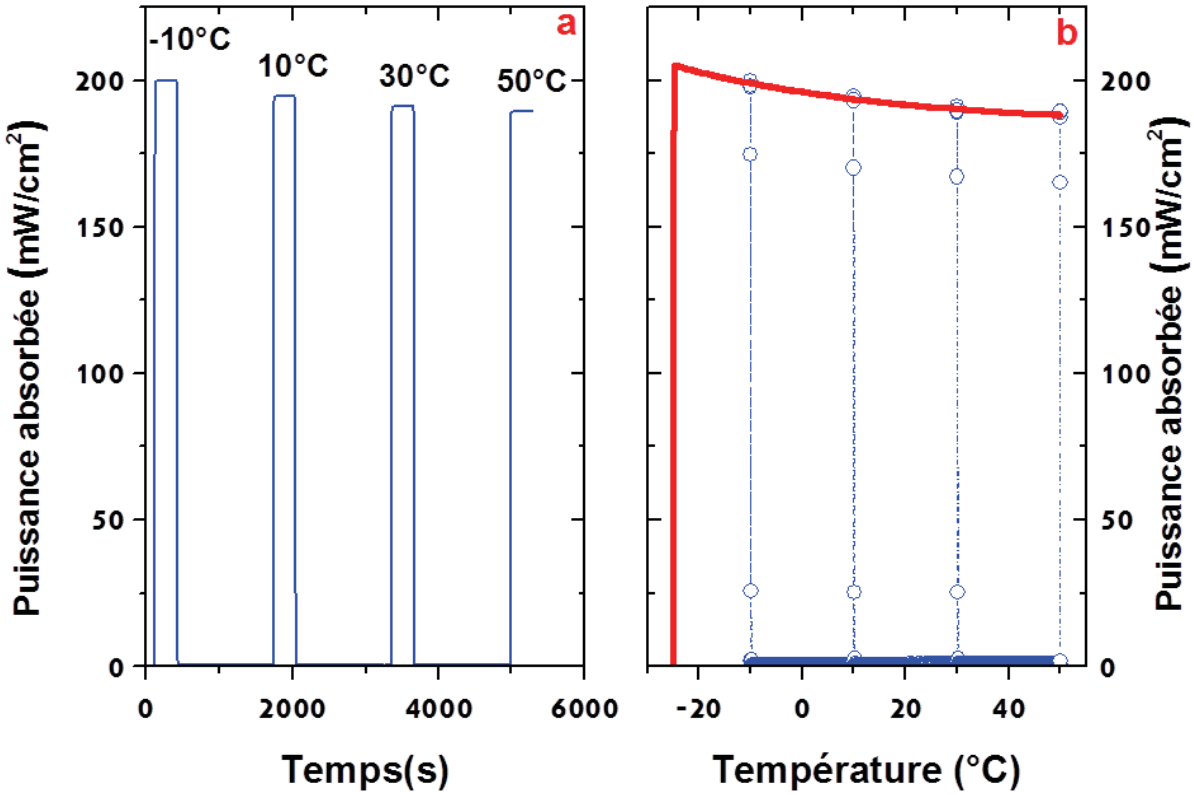


Figure 6. Influence de la température sur la puissance délivrée par la lampe et reçue par l'échantillon. Le pourcentage affiché par la lampe est ici de 43%. (a) Puissance reçue à différentes températures (-10, 10, 30 et 50°C). (b)En rouge évolution de la puissance reçue lors d'une variation continue de la température (de -25 à 50°C à 2°C/min). En bleu la puissance reçue à 4 températures discrètes (-10, 10, 30 et 50°C).

La mise en route de la lumière se traduit par un saut de flux puis l'établissement d'un nouveau palier. Après équilibre, la lumière est éteinte pour recommencer une nouvelle mesure. La figure 6(a) montre la succession des paliers correspondant à des valeurs croissantes du pourcentage de la puissance nominale de la lampe (de 0 à 100%). Les quatre colonnes correspondent aux quatre essais réalisés pour chaque pourcentage.

La partie (b) de cette figure correspond à la droite d'étalonnage proprement dite. Nous avons tracé ici la moyenne des quatre valeurs de palier obtenues pour chaque pourcentage en fonction des pourcentages affichés.

Nous obtenons une droite d'excellent coefficient de corrélation (R2=0,999) qui nous permet de relier l'affichage de la lampe à la puissance reçue par l'échantillon. On trouve la formule empirique suivante:

$$P\left(\frac{mW}{cm^2}\right) = 4{,}43.pourcentage \text{Equation 2}$$

La droite d'étalonnage qui vient d'être établie a été réalisée à 30°C. Nous avons voulu vérifier s'il y avait une variation des puissances reçues en fonction de la température de travail et si cette puissance était sensible au caractère dynamique ou isotherme de l'irradiation. Pour les besoins de cette vérification, nous avons fixé la valeur du pourcentage de puissance affiché à 43%, soit une puissance reçue de 190 mW/cm2 et avons fait varier la température. Cette variation de la température a été faite en deux modes, discret et continu. En mode discret, quatre valeurs de températures ont été sélectionnées à savoir -10, 10, 30 et 50°C. En mode continu l'enregistrement de la puissance a été fait pendant que la température augmentait de -25 à 50°C de façon continue et à une vitesse de 5°C/min.La figure 6 rassemble les résultats obtenus. Sur la partie (a) de cette figure, nous avons représenté les résultats obtenus en mode discret. Chaque palier correspond à la puissance reçue à une température donnée. On remarque la diminution continue de cette puissance quand on passe de -25 à 50°C. La partie (b) de la figure montre (courbe rouge) l'enregistrement en continu de la puissance pendant l'augmentation de la température de -25 à 50°C à 5°C/min. Là aussi, on observe la diminution monotone de cette puissance avec l'augmentation de la température. Nous avons superposé à cette variation continue de la puissance, les résultats obtenus en mode discret (en bleu). L'accord entre les deux résultats est remarquable. Il semble donc que la puissance reçue soit la même quel que soit le mode de variation de la température. Par contre, l'influence de la température sur la valeur de cette puissance reçue ne peut pas être négligée. Pour quantifier cette influence, nous avons modélisé la variation de la puissance reçue en fonction de la température (partie décroissante de la courbe en rouge).

La figure 7 fournit le résultat de cette modélisation. Une régression polynomiale des résultats expérimentaux permet d'écrire la relation empirique suivante:

$$P\left(\frac{mW}{cm^2}\right) = 0{,}003T^2 - 0{,}266T + 196 \quad \text{Equation 3}$$

avec T, température en °C. Cette variation de puissance en fonction de la température a été établie dans une plage de température s'étendant de -25 à 50°C et pour une valeur de

pourcentage affiché de 43%, soit 190 mW/cm^2. La variation sur cette plage de température est de 8%.

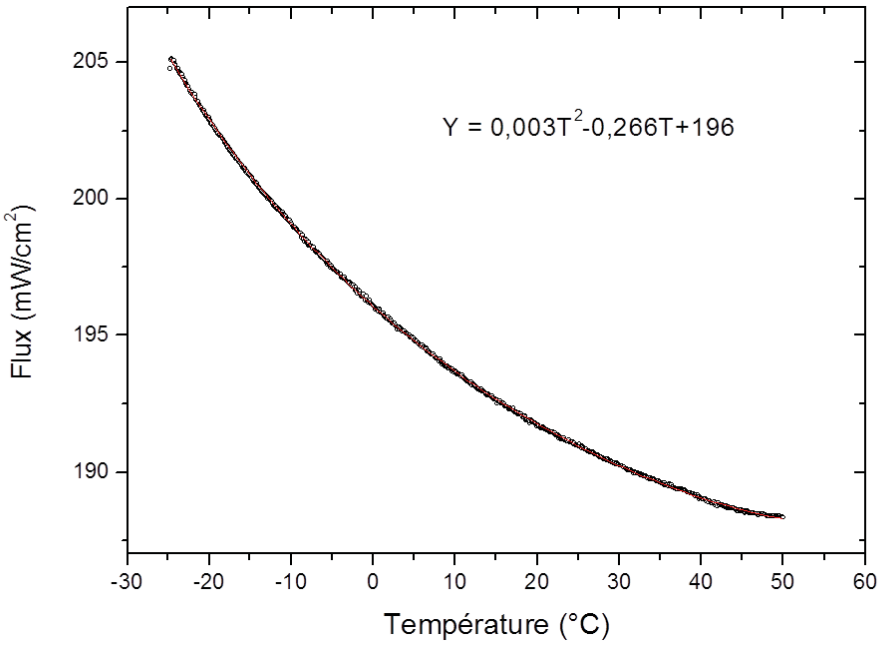


Figure 7. Variation de la puissance reçue en fonction de la température de travail. Le pourcentage affiché par la lampe était de 43% (190 mW/cm^2). La vitesse de variation de la température était de 5°C/min. En rouge, la courbe de régression polynomiale qui a donné l'équation rapportée sur la figure. Le coefficient de corrélation était de 0,9998.

2- Résultats expérimentaux : vieillissement du PB suivi par DSC

a- La procédure expérimentale

Il s'agit de faire vieillir un échantillon de PB au sein du four de la DSC et d'un suivre les variations des propriétés thermiques par la même technique d'analyse. L'échantillon, d'environ 10 mg , est étalé sur le fond du creuset DSC (40µl). Il est par la suite soumis à un programme de température et d'irradiation permettant de le faire vieillir à une température donnée (Ti) pendant un incrément de temps donné avant d'être analysé. L'analyse DSC consiste à faire subir à l'échantillon une cristallisation isotherme à une température comprise dans le domaine de surfusion (entre -6,5 et -31°C, voir figure 1). La figure 8 décrit un exemple du programme choisi.

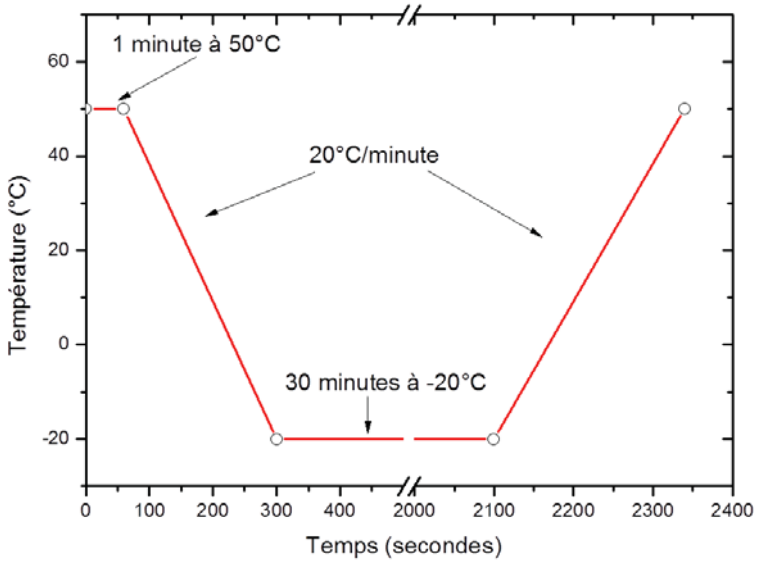


Figure 8. Programme de température permettant un vieillissement du polymère à 50°C pendant une minute suivi d'une cristallisation isotherme à -20°C pendant 30 minutes puis un retour à 50°C. Les rampes de température de 20°C/min permette d'éviter à l'échantillon de séjourner longtemps à des températures autres que celles choisies (50 et -20°C).

L'échantillon est vieilli à 50°C pendant 1 minute (incrément de temps d'irradiation). Après cet incrément d'irradiation, la lampe est éteinte et l'échantillon est refroidi rapidement (20°C/min) jusqu'à -20°C, température incluse dans le domaine de la surfusion. A -20°C, l'échantillon est maintenu 30 minutes, durée pendant laquelle il subira la cristallisation isotherme. Après l'achèvement de cette cristallisation isotherme (attesté par le retour de la courbe à la ligne de base), l'échantillon est réchauffé à 20°C/min jusqu'à 50°C où il subira un nouvel incrément de temps d'irradiation. Ce cycle est répété le nombre de fois nécessaire pour faire vieillir de façon notable l'échantillon.

b- Les résultats obtenus

b-1- Application de la méthodologie dans le cas de la thermodation

Les résultats primaires de cette étude consistent en l'acquisition des thermogrammes de cristallisation isotherme. A partir de ces thermogrammes, nous pouvons tirer des données relatives à la cinétique (vitesse de cristallisation, constante de vitesse…) de la cristallisation qui nous renseignent sur les effets du vieillissement sur l'état du réseau macromoléculaire et notamment sur l'existence ou non des coupures de chaînes ou de réticulation. Nous appliquons pour cela la méthodologie d'Avrami décrite dans la partie bibliographique de cette thèse et que nous illustrerons ici sur l'exemple du vieillissement du PB à 50°C, sous air et avec un incrément de temps d'irradiation de 1 minute (programme de température et de temps

d'irradiation de la figure 8). Les principales étapes de ce calcul sont rappelées ici et illustrées sur la figure 9. Après l'enregistrement des thermogramme DSC (figure 9a) de la cristallisation isotherme, ces derniers (qui représentent le flux de chaleur en fonction du temps) sont intégrés.

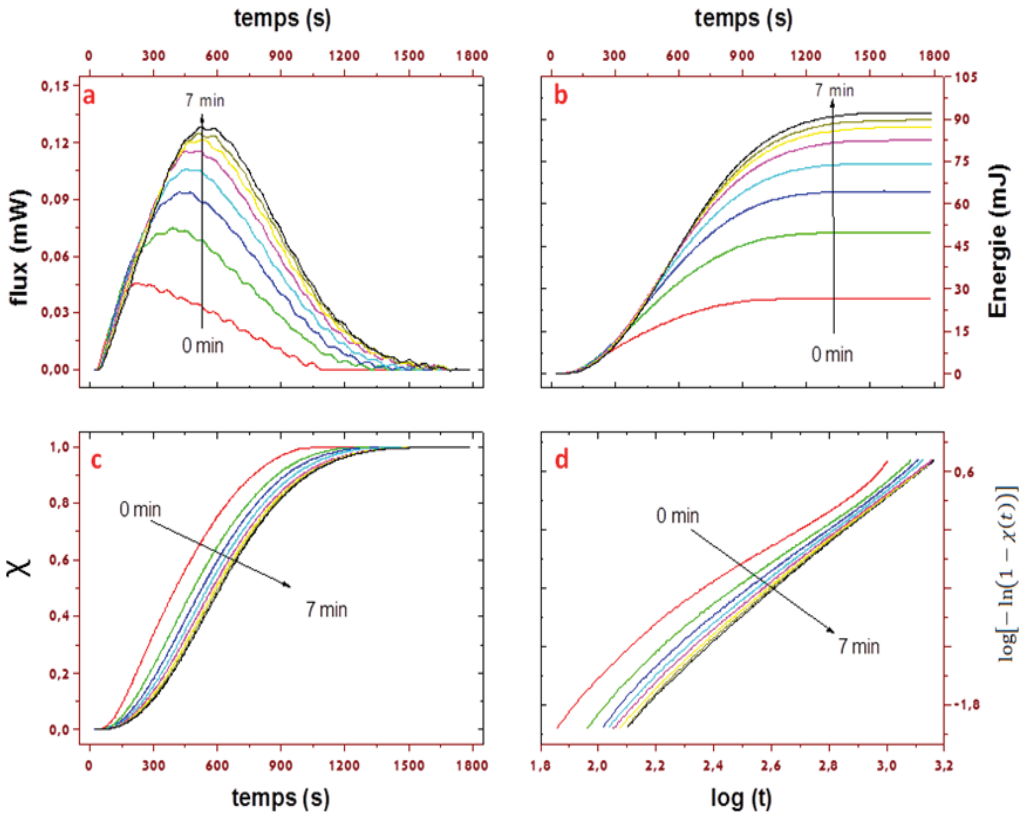


Figure 9. Cristallisabilité isotherme du polybutadiène soumis à la thermo-oxydation sous air à 50°C dans le four de la DSC. La cristallisation isotherme a été effectuée à -20°C. (a): thermogrammes DSC successifs enregistrés toutes les minutes. (b): intégration des thermogrammes. (a):cristallinité relative (χ(t)), obtenue par normalisation des courbes de (b). (c): graphes d'Avrami .

On obtient des graphes représentant la quantité de chaleur produite par la cristallisation froide en fonction du temps (figure 9b). Les courbes de ce graphe sont alors normées en divisant chacune par son maximum (plateau). On obtient alors les courbes représentant l'évolution de la cristallinité relative (χ(t)) en fonction du temps (Figure 9c). Or, selon Avrami (53). (54). (55) la cristallinité relative peut se mettre sous la forme :

$$\chi(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad \text{Equation 4}$$

où*k* est la constante de vitesse et *n* le coefficient d'Avrami.

Pour extraire *k* et *n*, on procède par linéarisation de l'équation 4:

$$\log\left[-\ln\left(1-\chi(t)\right)\right] = \log(k) + nlog(t) \quad \text{Equation 5}$$

On trace alors le membre gauche de l'équation 7 en fonction de log(t), pour avoir le graphe d'Avrami qui consiste en un ensemble de droites dont les ordonnées à l'origine permettent d'accéder aux valeurs de k et les pentes aux valeurs de n (Figure 9d).

Le coefficient d'Avrami, n, renseigne sur la morphologie des cristallites formées lors de la cristallisation isotherme et après chaque temps d'irradiation. La constante k est relative à la vitesse de la cinétique de cristallisation. Elle permet de suivre, au cours du vieillissement, la facilité ou la difficulté que rencontre le polymère pour cristalliser. Cette constante est liée, directement, à la cristallisabilité. Par ailleurs, il est possible d'utiliser les deux constantes (n et k) de façon conjointe pour calculer le temps de demi-cristallisation (t0,5) qui correspond à la durée au bout de laquelle, la moitié de la fraction cristallisable a subi la cristallisation. Le calcul de t0,5se fait selon l'équation :

$$t_{\frac{1}{2}} = \left(\frac{Ln(2)}{k}\right)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equation 6}$$

L'inverse du temps de demi-cristallisation permet de calculer la vitesse globale de cristallisation :

$$G_{1/2} = \frac{1}{\left(\frac{Ln(2)}{k}\right)^{1/n}} \quad \text{Equation 7}$$

Le temps de demi-cristallisation peut aussi être extrait directement des courbes de cristallinité relative (Figure ….c). Il suffit, pour cela, de lire ce temps correspondant à χ(t)=0,5. La comparaison des valeurs de $t_{0,5}$ obtenues par lecture directe et par calcul (équation 6) constitue un bon moyen de savoir si la cinétique de cristallisation isotherme suivait ou pas le modèle d'Avrami. Il faut préciser aussi qu'une autre façon de vérifier que la cinétique suivait le modèle d'Avrami est l'obtention ou non d'une droite en traçant le graphe d'Avrami.. Comme le montre la figure 9d, nous avons obtenu des droites mais seulement dans l'intervalle de χ(t) compris entre 0,01 et 0,99.

Les résultats des calculs effectués à partir des thermogrammes initiaux sont regroupés dans le tableau 1. On y retrouve les valeurs des coefficients d'Avrami (n), des constantes de vitesse (k), des temps de demi-cristallisation calculés et mesurés (t0,5), des vitesses globales de cristallisation (G) ainsi que les valeurs des énergies massiques de cristallisation. Pour juger

de la qualité des régressions linéaires, les coefficients de corrélation (R^2) correspondant à chaque droite d'Avram ont été rapportés.

Temps (min)	*n*	*log(k)*	*k(s^{-n})*10^8*	*R^2*	*$t_{0,5}$(s) Calculé*	*$t_{0,5}$(s) Mesuré*	*G*1000 (s-1) Calculée*	*G*1000 (s-1) Mesurée*	*Energie de cristallisation (mJ/g)*
0	*2,06*	*-5,55*	*282*	*0,991*	*414*	*404*	*2,42*	*2,48*	*1677*
1	*2,2*	*-6,11*	*77,6*	*0,996*	*507*	*487*	*1,97*	*2,05*	*3144*
2	*2,29*	*-6,43*	*37,2*	*0,997*	*547*	*527*	*1,83*	*1,90*	*4067*
3	*2,34*	*-6,62*	*24,0*	*0,997*	*577*	*555*	*1,73*	*1,80*	*4665*
4	*2,35*	*-6,67*	*21,4*	*0,997*	*589*	*577*	*1,70*	*1,73*	*5262*
5	*2,4*	*-6,85*	*14,1*	*0,998*	*613*	*592*	*1,63*	*1,69*	*5532*
6	*2,44*	*-6,98*	*10,5*	*0,998*	*624*	*606*	*1,60*	*1,65*	*5696*
7	*2,47*	*-7,07*	*8,51*	*0,998*	*628*	*614*	*1,59*	*1,63*	*5859*

Tableau 1. Données cinétiques relatives à la thermo-oxydation du polybutadiène à 50°C. "n" est le coefficient d'Avrami. "k" est la constante de vitesse de cristallisation. "R^2" est le coefficient de corrélation des droites d'Avrami. "$t_{0,5}$ calculé" est le temps de demi-cristallisation calculé à partir de "n" et "k" selon l'équation 8. "$t_{0,5}$ mesuré" est le temps de demi-cristallisation mesuré directement à partir de courbe de cristallinité relative (fig.9c). G est la vitesse de cristallisation. La dernière colonne donne les enthalpies de cristallisation mesurées à partir des courbes de la figure 9b.

b-2- Application de la méthodologie dans le cas de la thermooxydation

Pour réaliser des études en photooxydation, le programme de température est exactement le même que celui utilisé pour la thermooxydation à une seule différence pré qui est que pendant le segment isotherme à la température de vieillissement (voir figure 8), un incrément d'irradiation est appliqué à l'échantillon.

b-3- Discussion des résultats obtenus

Le premier fait remarquable à souligner ici est la grande sensibilité des propriétés thermiques du polybutadiène 1-4 cis à l'oxydation. En effet, comme le montre l'évolution des thermogramme de cristallisation isotherme (figure …a et dernière colonne du tableau 1), l'énergie de cristallisation augmente considérablement, passant du simple au triple après seulement 7 minute de temps de vieillissement. Cette augmentation de l'énergie de cristallisation traduit une augmentation de la cristallisabilité du matériau. Nous ne parlerons pas ici d'une augmentation de la cristallinité du PB car à 50°C ce matériau est à l'état liquide, comme l'atteste son thermogramme DSC (Figure 1). Le vieillissement n'a pas, dans ce cas, augmenté la cristallinité du polymère. Il n'y a pas eu de chimicristallisation, comme cela pourrait se produire dans le cas de la dégradation de certains polymères semi-cristallins vieillis à l'état solide tel le PET (77). Par contre, le polybutadiène vieilli à 50°C cristallise de plus et plus facilement quand on le maintien en isotherme à -20°C. C'est toute la nuance entre cette notion de cristallisabilité, qui traduit l'aptitude à cristalliser, et la cristallinité qui décrit l'état de cristallisation du polymère dans ses conditions d'usage.

Nous n'avons pas pu trouver, dans la littérature, une valeur de l'enthalpie de fusion du polybutadiène 1-4 cis complètement cristallin ($\Delta H100\%$, cristallinité de 100%). La raison à cette absence de données tient, probablement, au fait que cet élastomère est utilisé essentiellement à l'état liquide pâteux et jamais à l'état solide semi-cristallin. Nous avons, cependant, trouvé une valeur du $\Delta H100\%$ pour l'isomère 1-4 trans qui est de 69 J/g (78) ; (79). En supposant que les deux isomères aient des $\Delta H100\%$ comparables, la thermo-oxydation du polybutadiène 1-4 cis à 50°C fait passer sont potentiel de cristallinité de 2,5 à 8,5% en 7 minutes de vieillissement.

L'augmentation de la cristallisabilité traduit une augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires et, très probablement, l'existence de coupures de chaînes lors de cette thermo-oxydation. Cette vulnérabilité du PB à l'oxydation est attribuée à la présence au sein de la chaîne macromoléculaire de doubles liaison C=C et surtout de la présence d'atomes d'hydrogène labile en position « alpha » de ces doubles liaisons. Cette facilité de l'oxydation du PB a été maintes fois mise en évidence soit dans le PB seul ou dans les copolymères et les mélanges de polymères contenant le PB comme constituant (80) ; (81). Nous notons aussi que les sommets des pics de cristallisation isotherme du PB se décalent systématiquement vers les

temps longs, ce qui traduit la difficulté croissante que les cristaux ont pour se former et donc le ralentissement de la cinétique de cristallisation.

Le tableau 1 montre aussi l'évolution des constantes de vitesse (k) et des coefficients d'Avrami (n). Les valeurs de k varient de 282 à 8,5 10^-8 (s-n) traduisant une décélération de l'augmentation de la cristallisabilité en fonction du temps de vieillissement (la vitesse diminue). Quant aux valeurs de n, elles n'augmentent que très légèrement passant de 2 à 2,5 et montrant que la morphologie des cristallites ne subit pas de modifications importantes lors du vieillissement. La valeur de n=2 traduit le fait que les cristallites sont sous forme de plaquettes (2 dimensions).

En combinant les valeurs de k et de n selon l'équation … il a été possible de calculer les valeurs du temps de demi-cristallisation (t0,5) et de la vitesse global de cristallisation (G). Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 1. Comme s'y attendait, le temps de demi-cristallisation augmente avec le temps de vieillissement ce qui traduit la diminution de la vitesse globale de cristallisation.

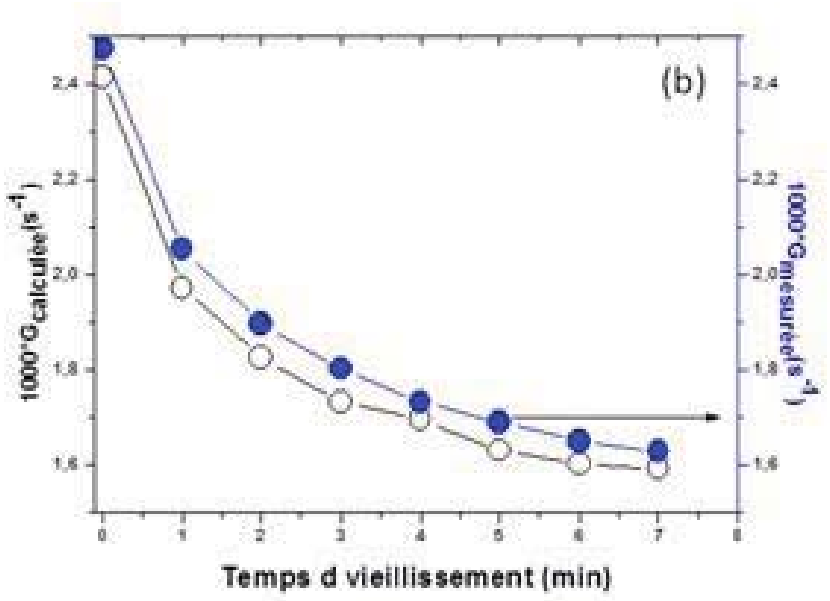


Figure 10: Evolution des vitesses de cristallisation et comparaison entre les valeurs calculées (ronds vides) à partir des droites d'Avrami et les valeurs mesurées (ronds pleins) directement sur les courbes de cristallinité relative

La figure 10 montre une comparaison graphique entre les valeurs de ces deux grandeurs cinétiques telles qu'elles sont calculées d'une part et mesurées directement sur les courbes de cristallinité relative.

Le bon accord entre ces deux séries de valeurs et le fait que le graphe d'Avrami présente des droites avec de bon coefficients de corrélation (voir table 1) montrent que la cristallisation isotherme du polybutadiène 1-4 cis suit le modèle d'Avrami.

Nous avons montré dans ce paragraphe que le suivi de la cristallisabilité d'un polymère semi-cristallin constitue une application très pertinente de la DSC à l'étude du vieillissement des polymères. Les modifications que subit la morphologie du matériau lors de son vieillissement (coupures de chaînes) ont une influence considérable sur son aptitude à cristalliser.

c- Influences des paramètres expérimentaux

Du point de vue de l'étude du vieillissement des polymères, trois facteurs peuvent avoir leur importance quant à l'utilisation de la photoDSC en mode de cristallisation isotherme. **Il s'agit de la température d'irradiation (T_{ir}) à laquelle le vieillissement a lieu, l'intensité de la lumière délivrée par la lampe et la température de cristallisation isotherme (T_{iso}), à laquelle la cristallisation se produit.** Nous nous proposons ici de donner une illustration de l'influence de chacun de ces trois facteurs sur l'exemple du vieillissement du polybutadiène 1-4 cis.

c-1- Influence de l'intensité de l'irradiation

Pour examiner l'influence de l'intensité de la source d'irradiation, nous avons soumis des échantillons de polybutadiène à des tests de vieillissement au sein du four de la DSC en faisant varier l'intensité de la lampe de 0 à 100% de sa valeur nominale, ce qui correspond, d'après l'étalonnage discuté dans les paragraphes précédents, à une gamme de flux lumineux variant de 0 à 443 mW/cm2. Pendant toutes ces expériences, la température du four était constante et fixée à 50°C. Les expériences de cristallisation isotherme ont toutes été réalisées à -20°C.

La figure 11 montre quelques uns des résultats obtenus. Sur la partie (a) de cette figure, nous rapportons l'évolution de l'enthalpie de cristallisation isotherme du polybutadiène réalisée à -20°C après différentes périodes de vieillissement à 50°C sans irradiation lumineuse (0% de flux). Il s'agit donc d'un test de thermo-oxydation à 50°C. Les résultats de ce test ont déjà été présentés dans le paragraphe précédent. Nous les reprenons ici à titre de comparaison avec la photo-oxydation. Il faut juste se rappeler ici de l'augmentation progressive de cette enthalpie de cristallisation au cours du vieillissement. La courbe d'évolution de cette enthalpie

est visible sur la figure 11d (0%, en rouge). Sur la partie (b) de cette figure 11, nous montrons les résultats obtenus pour le même type d'échantillon dans les mêmes conditions de température et de nature de l'atmosphère mais ayant subi une irradiation à 10% c'est à dire à 44,3 mW/cm2 pendant des durées s'échelonnant de 0 à 17 minutes. On observe dans ce cas, comme le montre la courbe correspondante sur la figure 11d (10%), que l'enthalpie de cristallisation commence à croître (comme ce fut le cas en absence de lumière) puis décroit régulièrement après le passage par un maximum atteint après 4 minutes d'irradiation. On remarque aussi, comme dans le cas de la thermo-oxydation, que les sommets des pics de cristallisation se décalent, systématiquement, vers les temps longs.

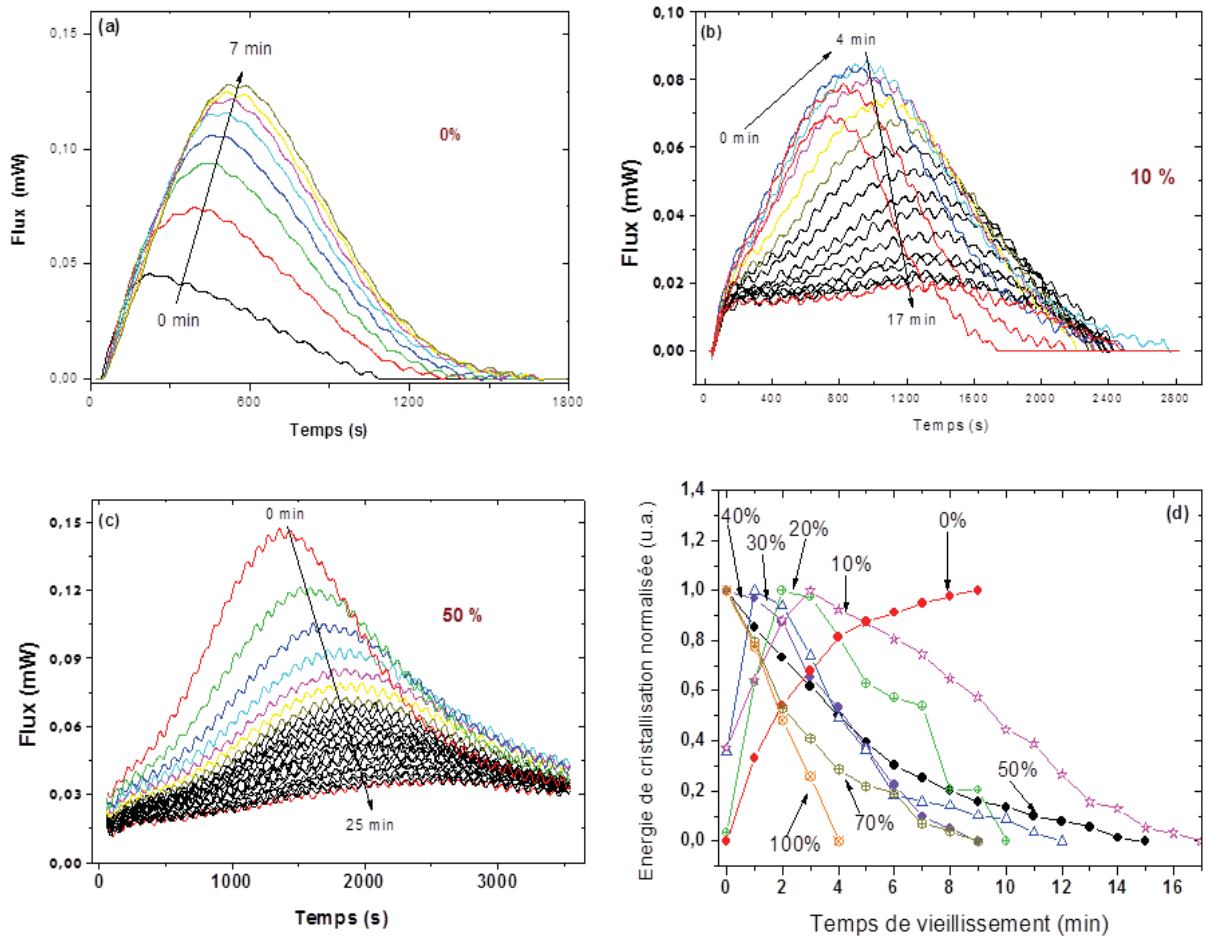


Figure 11 : Influence de l'intensité de la lampe sur la cinétique de cristallisation isotherme du polybutadiène vieilli au sein de la photoDSC à 50°C. On donne ici trois exemples de résultats obtenus à 0 (a), 10 (b) et 50% (c) d'éclairement (soit 0, 44,3 et 221 mW/cm2). Les tests de vieillissement ont été réalisés à 50°C et toutes les cristallisations isothermes ont été effectuées à -20°C. Les courbes en bas à droite représentent l'évolution des enthalpies de cristallisation au cours du vieillissement (surfaces sous les pics). Ces enthalpies ont été normées.

Quand on augmente l'intensité de la lampe, la phase de croissance de l'enthalpie de cristallisation disparaît complètement, comme le montre la figure 11c où le pourcentage imposé était de 50%. Ce comportement est aussi visible sur la figure 11d (50%, en noir). Globalement, en absence de lumière, nous n'observons pas de passage par un maximum (du moins pas dans les dix premières minutes). En présence de lumière, un maximum apparaît pendant une période d'autant plus courte que l'intensité est élevée. Ce maximum disparait à partir de 50% de l'intensité nominale.

L'augmentation de l'enthalpie de cristallisation traduit une augmentation de la fraction cristallisable du matériau et donc une augmentation de sa cristallisabilité. Cette augmentation de la fraction cristallisable est due à une augmentation de la mobilité des chaînes polymères. Cette augmentation de la mobilité est due à des coupures de chaînes qui se produisent en début d'oxydation. Cette phase de coupures de chaînes est, par la suite, suivie d'une phase de réticulation qui réduit la mobilité des chaînes et diminue la cristallisabilité. En absence de lumière, la cinétique de l'oxydation, activée par le seul effet de la température, ne serait pas assez rapide pour qu'en 8 minutes la phase de coupures de chaînes soit terminée. L'apport de la lumière provoque une accélération des phénomènes d'oxydation. Quand l'intensité de la lumière augmente cette accélération augmente encore jusqu'à atteindre une vitesse où la phase de coupures de chaîne devient pratiquement invisible. Les courbes de la figure 11d étayent cette explication. On voit, en effet, qu'à 0%, on est dans la phase d'augmentation de la cristallisabilité; à 10, 20 et 30% on a une phase d'augmentation de plus en plus courte suivie d'une phase de diminution; à 40% l'augmentation de la cristallisabilté commence à disparaître et pour les pourcentages supérieurs, seule une diminution continue est observée. Nous assistons ici à la compétition entre phénomènes de coupures de chaînes et de réticulation dont sont le siège les élastomères diéniques. L'intensité de l'irradiation joue donc un rôle primordial dans l'évolution de la cristallisabilité du polymère. Elle peut orienter le vieillissement soit vers les coupures de chaînes soit vers la réticulation.

c-2- Influence de la température d'irradiation

Pour observer l'influence de la température de l'irradiation sur le vieillissement du polybutadiène, nous avons fixé les deux autres paramètres à savoir, l'intensité de l'irradiation, fixée à 50%, et la température de la cristallisation isotherme, fixée à -20°C. Nous avons alors travaillé à trois températures différentes: 0, 15 et 40°C. Les résultats sont montrés sur la

figure 12. Quelle que soit la température d'irradiation, la diminution de la cristallisabilité est continue. Cette diminution est plus rapide à des températures plus élevées.

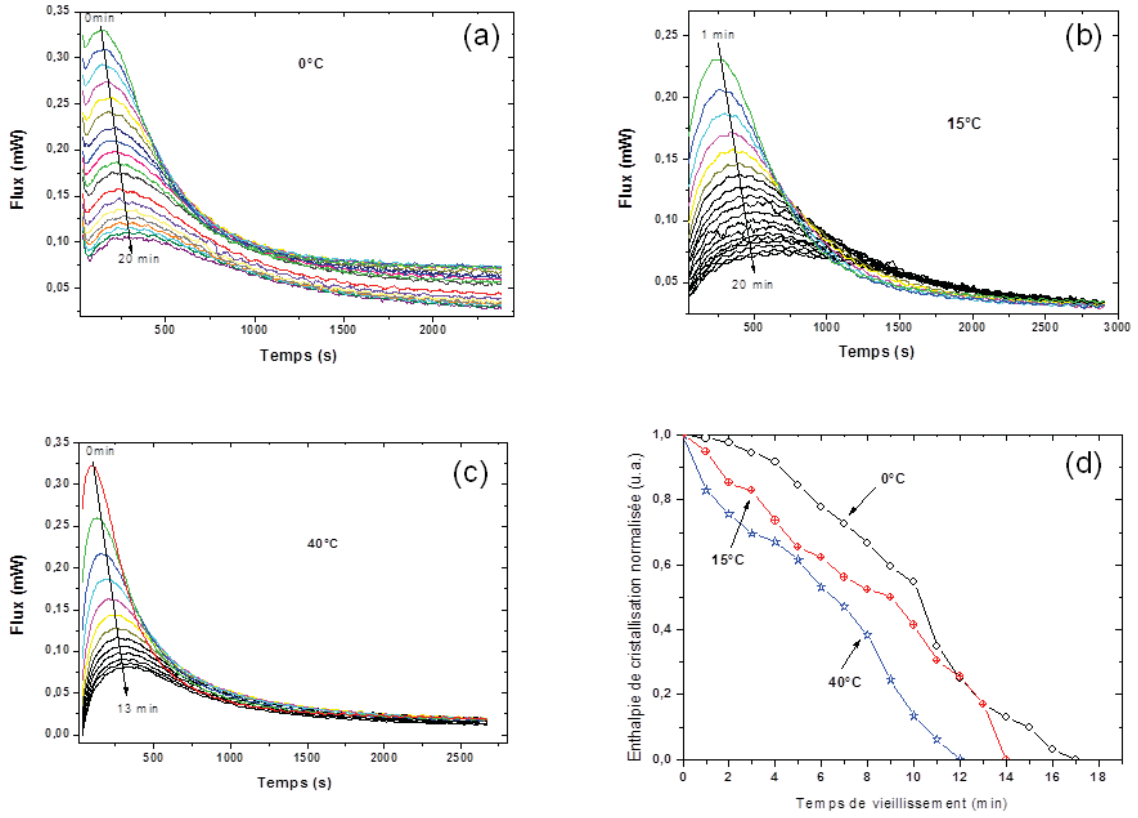


Figure 12. Influence de la température d'irradiation sur le vieillissement du polybutadiène. Les trois expériences (a, b et c) présentées ici ont été réalisées avec la même intensité de lumière (50% soit 221 mW/cm^2) et les cristallisations isothermes à la même température (-20°C). La courbe (d) montre l'évolution de l'enthalpie de cristallisation en fonction du temps d'irradiation.

c-3- Influence de la température de cristallisation isotherme

Trois températures ont été sélectionnées pour y effectuer la cristallisation isotherme après chaque période de vieillissement à 100°C et sous une intensité lumineuse de 50%. Ces températures sont de -20, -25 et -30°C. Nous montrons sur la partie (a) de la figure 13, le positionnement de ces trois températures sur le thermogramme DSC du polybutadiène. On voit que -20°C se situe au pied du pic de cristallisation, -25°C au bas et -30°C presqu'à son sommet. Les parties (b), (c) et (d) de la figure 13 montrent l'évolution des enthalpies de cristallisation isotherme. A -20°C, le maximum de cristallisation isotherme intervient après 1200 secondes et les thermogrammes sont très étalés. Cela démontre la difficulté que la cristallisation rencontre pour se mettre en place (temps longs) et la grande disparité dans les tailles des cristaux formés (grand étalement). Quand on se rapproche du sommet du pic, la

cristallisation isotherme démarre de plus en plus vite, comme le montre les partie (c) et (d) de la figure 13. Pour que la cristallisation isotherme se produise en des temps raisonnables tout en préservant la possibilité de suivre et d'exploiter les thermogrammes, il convient de se placer juste au "décollage" du pic de cristallisation dynamique, ici -25°C.

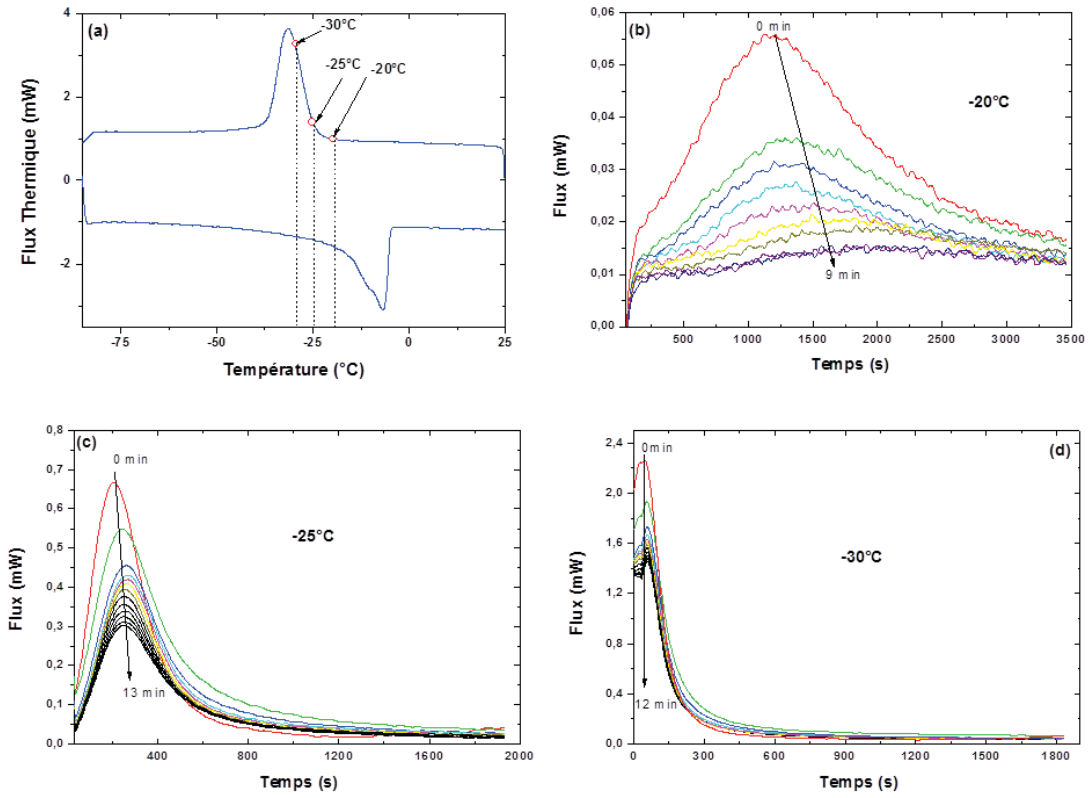


Figure 13. Influence de la température de cristallisation isotherme. L'intensité lumineuse est fixée ici à 50% et la température d'irradiation à 100°C. (a): thermogramme DSC du polybutadiène réalisé à 2°C/min. On y voit les positions respectives des trois températures de cristallisation isotherme choisies.

d- Conclusion

Pour conclure sur ce chapitre, nous avons démontré qu'avec le couplage photoDSC, il était possible de suivre le vieillissement d'un polymère semi-cristallin par le suivi de son aptitude d'un polymère à cristalliser, c'est-à-dire sa "cristallisabilité". Cette aptitude du polymère à cristalliser dépend des évolutions morphologiques qu'il aura subies lors du vieillissement. Ainsi toute réticulation se traduit par une réduction dans la mobilité des chaînes. Les coupures de chaînes se traduisent, elles, par une augmentation de la mobilité et donc de l'aptitude à cristalliser. Cette technique permet donc de faire vieillir (photochimiquement ou thermiquement) le polymère au sein du four DSC et de l'analyser in-situ.

Pour la cristallisabilité isotherme, nous avons montré que le polybutadiène suivait le modèle d'Avrami. Les données extraites de l'application du formalisme d'Avrami permettent d'accéder à la morphologie des cristaux formés et à la vitesse de cristallisation. Ces données morphologique se modifient lors du vieillissement et constituent donc un indicateur précieux de l'évolution de la matrice polymère lors de ce vieillissement.

Pour cette cristallisation isotherme, nous avons examiné l'influence de trois facteurs: l'intensité de l'irradiation, la température d'irradiation et la température de cristallisation isotherme. L'intensité de l'irradiation joue un rôle primordial dans cette technique. Ainsi avons-nous mis en évidence, dans le cas du polybutadiène, l'existence de deux étapes lors du vieillissement de ce matériau. Une première étape où la cristallisabilité augmente avec le temps de vieillissement. Cette étape a été attribuée à des coupures de chaînes. Une seconde étape où la cristallinité diminue a été attribuée à des réactions de réticulation.

La température de cristallisation isotherme est, elle aussi, importante. Il convient de la choisir juste au "décollage" du pic de cristallisation pour pouvoir observer la cristallisation isotherme en des temps raisonnables.

La température de vieillissement joue un rôle dans l'activation des phénomènes. En faisant varier la température d'irradiation sur un domaine plus important, il serait possible d'accéder aux constantes cinétiques de l'oxydation du matériau, telles que les constantes de vitesse et l'énergie d'activation mais aussi à la morphologie de cristaux formés au cours du vieillissement. Il est aussi possible de faire le même type d'investigation avec la cristallisation non-isotherme.

Le couplage de photoDSC constitue une combinaison d'une enceinte de vieillissement (thermique et photochimique) et d'un outil d'analyse (DSC). Le vieillissement est suivi in-situ avec la possibilité de contrôler la température, la nature de la lumière et son intensité, la nature de l'atmosphère de travail et la durée de l'analyse. Toutes les analyses peuvent être faites sur le même échantillon sans avoir à le bouger, ce qui offre la possibilité de réduire grandement les incertitudes de mesure et leur non reproductibilité.

Chapitre III

Etude du vieillissement des polymères semi-cristallins : effet de et sur la cristallinité

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus par une autre application de l'analyse thermique au suivi du vieillissement des polymères, il s'agit de l'étude de l'influence du taux de cristallinité des polymères semi-cristallins sur leur vulnérabilité vis-à-vis de l'oxydation et réciproquement, l'influence du vieillissement de ces matériaux sur leur taux de cristallinité.

Nombreuses sont les études (82), (83), (84), (85), (86), (87), (88), (89), (90), (91) qui concluent au fait que l'oxydation est limitée aux seules zones amorphes ou aux interphases zones cristallines- zones amorphes. Cette différence d'oxydabilité entre les deux phases du même matériau est couramment attribuée à l'imperméabilité des zones amorphes aux molécules telles le dioxygène. Mais, à notre connaissance, aucune étude systématique n'a encore été réalisée pour vérifier expérimentalement cette explication et étayer cette hypothèse. La raison principale de cette absence de données tient au fait qu'il était difficile de disposer d'échantillons de polymères semi-cristallins qui ne différeraient que par le seul taux de cristallinité. Or il est connu que les défauts et autres imperfections dans la structure physico-chimique d'un polymère, issus des conditions de la synthèse, peuvent jouer un rôle primordial dans son oxydabilité (92). Le cas du polypropylène a été rapporté (93) montrant que l'oxydation démarre préférentiellement au sein des zones atactiques du matériau. L'influence de la cristallinité de l'acide polylactique (PLA) sur sa biodégradabilité a été rapportée (94) mais il ne s'agit pas là de phénomène d'oxydation.

Dans ce chapitre nous montrerons comment, grâce à la DSC, il est possible de préparer un lot d'échantillons de polymères semi-cristallins de constitution rigoureusement identique et qui ne diffèrent que par leur taux de cristallinité. La cristallinité et l'oxydation de ces échantillons seront suivies par DSC et par IRTF.

Nous examinerons, dans cette optique, le cas de deux polymères semi-cristallins à savoir le Poly(Acide Lactique) (PLA) et le Poly(éthylène téréphtalate) (PET). Ces polymères ont été choisis car, du fait du phénomène de cristallisation froide auquel ils donnent lieu, ils peuvent facilement être obtenus avec différents taux de cristallinité. L'approche envisagée ici combine de façon originale deux techniques d'étude classiques dans le domaine du vieillissement des polymères à savoir la DSC et l'IRTF. Nous montrerons qu'il est possible de mesurer la cristallinité de ces matériaux par IRTF et d'accéder, par combinaison des deux techniques, à certaines de leurs propriétés intrinsèques (enthalpie de cristallisation du polymère totalement cristallisé, $\Delta H100\%$). Nous montrerons aussi qu'il est possible de suivre à la fois l'évolution

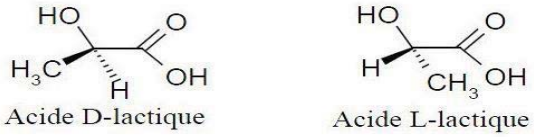
chimique d'un polymère en cours de vieillissement, par l'observation de l'accumulation des produits d'oxydation (CO, COOR...), et l'évolution de sa morphologie cristalline, par le suivi des bandes de vibration de son squelette carboné (domaine entre 1200 et 500 cm-1). Autrement dit, nous montrerons qu'il est possible de suivre, par cette technique, à la fois le vieillissement physique du polymère et son vieillissement chimique.

1- Les polymères étudiés

a- Le PLA

a-1- Caractéristiques physico-chimiques du PLA

C'est un polymère thermoplastique et semi cristallin. Il est biodégradable et biosourcé. Son monomère de départ est l'acide lactique (CH3CHOHCOOH) fabriqué par fermentation du maïs. Le monomère possède un carbone asymétrique permettant d'avoir deux types de polymères: le PLLA (de configuration L) et le PDLA (de configuration D).



Cependant, le polymère synthétisé directement à partir de l'acide lactique présente des masses molaires trop faibles et des propriétés thermomécaniques médiocres.

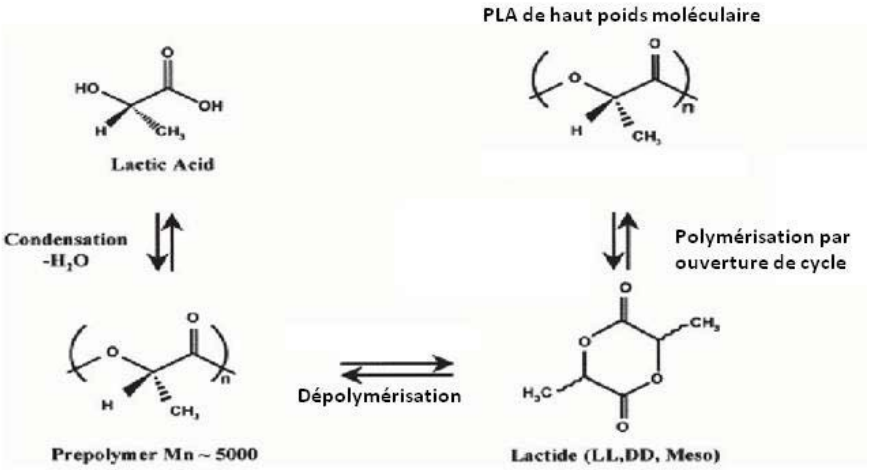


Schéma 1: Synthèse de PLA (d'après Vink et *al.*)

Pour obtenir le PLA industriel, le schéma de synthèse passe par un intermédiaire réactionnel appelé "lactide" obtenu par dépolymérisation du PLA obtenu à partir de l'acide lactique comme le montre le schéma 1.

Les propriétés thermomécaniques du PLA font de lui une alternative crédible aux polymères pétro-sourcés actuellement en circulation (95), (96), (97), (98), (99), (100), (101). Il remplace déjà le polyéthylène dans le domaine des sacs de supermarchés, boîtes à œufs... Il est utilisé pour fabriquer les fils de suture biorésorbables en chirurgie.

Le PLA utilisé dans cette étude est de type PLLA avec 1,4% d'isomère D. Pour rendre le PLA plus oxydable et pouvoir effectuer l'étude dans des temps raisonnables et compatibles avec la durée de la thèse, le PLA utilisé a été chargé à 3% de ZnO, réputé avoir un effet photocatalytique (102). La masse molaire en poids (Mw) du matériau a été déterminée par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC) et trouvée égale à 162 000 g/mol avec un indice de polydipersité (Mw/Mn) de 1,7. La viscosité relative du PLA fondu est de 3,94. Les échantillons se présentent sous la forme de films minces de 75 µm, obtenus par extrusion.

a-2- Thermogramme DSC du PLA

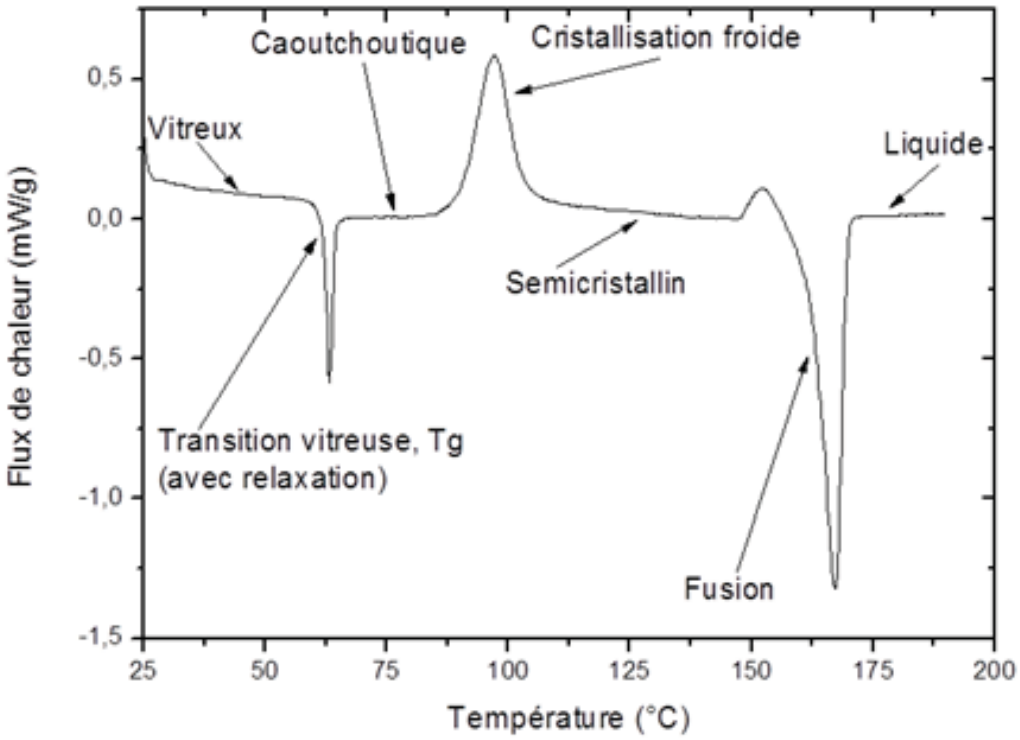


Figure 1: Thermogramme DSC du PLA/3%ZnO. Les pics orientés vers le bas représentent des phénomènes endothermiques et vers le haut ceux exothermiques. La vitesse de chauffe est de 5°C/min.

Le thermogramme du PLA utilisé lors de cette étude est présenté sur la figure 1. Ce thermogramme a été enregistré avec une vitesse de chauffe de 5°C/minute. Par convention du constructeur, un phénomène exothermique est représenté, sur le thermogramme, par un pic orienté vers le haut et un effet endothermique par un pic dirigé vers le bas.

On observe, sur ce thermogramme, les domaines classiques pour un polymère semi-cristallin à savoir: le domaine vitreux à des températures inférieures à la transition vitreuses (Tg = 62 °C), le domaine caoutchoutique, entre la Tg et la cristallisation froide (Tcf = 99°C;ΔH_{cf}= 35,7 J/g), le domaine semicristallin entre la cristallisation froide et la fusion (Tf = 170°C; ΔH_f= 39,5 J/g) et enfin le domine liquide (fondu). On observe, confondu avec la transition vitreuse, un pic fin endothermique traduisant un phénomène appelé relaxation enthalpique. Ce phénomène de relaxation correspond à la libération des contraintes emmagasinées par l'échantillon lors de sa mise en forme. Il peut s'agir de contraintes mécaniques ou thermiques. Cette libération de contraintes se traduit par une absorption d'énergie d'où le pique endothermique observé. Ce pic disparait si on fait subir à l'échantillon un deuxième cycle de refroidissement et de chauffage.

La cristallisation froide est un phénomène typique des polymères de haut poids moléculaire. Lors du refroidissement du polymère fondu (liquide), ce dernier, à cause de ses grandes masses molaires et la grande longueur de ses chaînes macromoléculaires, n'a pas pu cristalliser. Le polymère liquide se fige alors dans un état désordonné qui est l'état vitreux. Quand on réchauffe ce polymère amorphe, ses chaînes commencent à vibrer puis finissent par acquérir suffisamment d'énergie pour commencer à se mouvoir et finissent, après le passage de la transition vitreuse, par adopter des positions suffisamment favorables pour cristalliser. En effet, le phénomène de la cristallisation dépend beaucoup des conformations adoptées par les chaînes polymères. Certaines conformations sont favorables à la cristallisation et d'autres moins. Quand les chaînes acquièrent suffisamment de degrés de liberté, elles adoptent les conformations favorables et cristallisent. On dit que la cristallisation est sous contrôle entropique. Cette cristallisation, qui survient lors du chauffage, porte le nom de cristallisation froide parce qu'elle se produit au sein du polymère froid alors qu'une cristallisation classique se produit dans un polymère fondu et donc chaud.

Il est utile de noter que la cristallinité du PLA augmente considérablement quand on passe de l'état caoutchoutique à l'état semi-cristallin, c'est à dire quand on passe de l'autre côté de la cristallisation froide.

a-3- Le spectre FTIR du PLA

Le spectre IR du PLA est présenté sur la figure 2. On y distingue une bande à 3500 cm^{-1} attribuée à la vibration harmonique des fonctions carbinyles, C=O.. Le grand massif centré sur 3000 cm^{-1} est attribué aux groupements alkyles (CH3 et CH). Le massif des carbonyles apparaît autour de 1750 cm^{-1}. Le PLA analysé ici est sous forme de film d'une épaisseur d'environ 75 µm ce qui paraît être une épaisseur trop importante pour cette technique étant donné la saturation de la plupart des bandes d'absorption.

Cependant, trois bandes de faible intensité apparaissent à 956, 922 et 895 cm^{-1} et ne saturent pas. Il s'agit de bandes liées à la morphologie du polymère et qui traduisent les vibrations de l'ensemble du squelette du matériau. Des résultats publiés dans la littérature (103), (104) montrent que les bandes à 965 et 895 cm^{-1} sont liées à la partie amorphe du polymère alors que celle centrée sur 922 cm^{-1}traduit l'absorption de la partie cristalline.

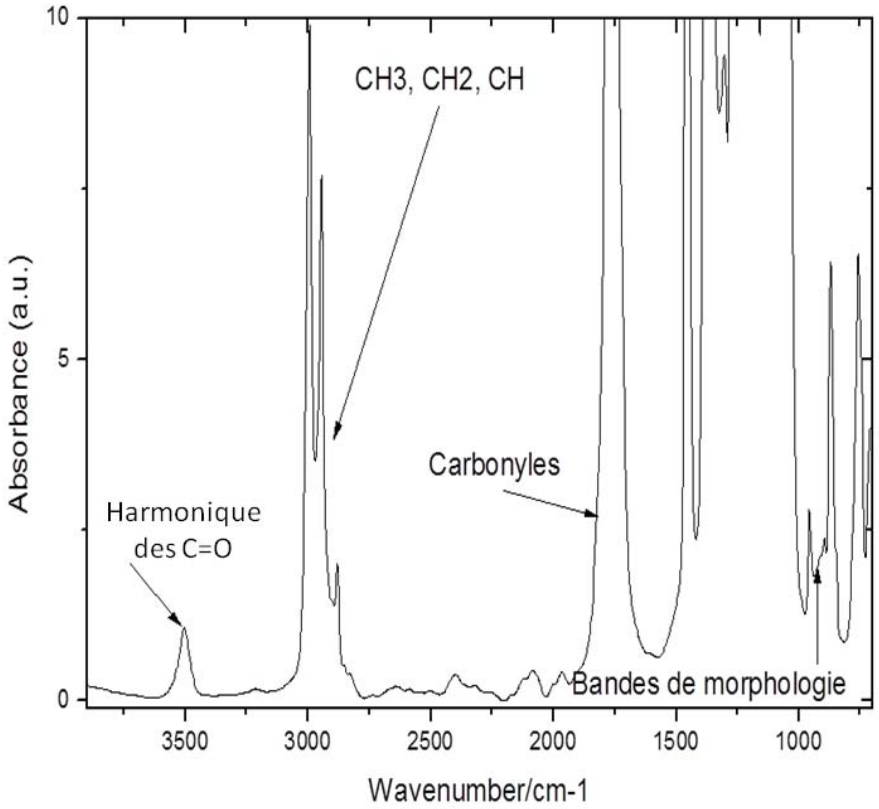


Figure 2: Spectre de vibration d'un film de PLA/3%ZnO (75µm)

Pour mieux mettre en évidence l'origine de ces trois bandes de vibration, il a été préparé deux échantillons de PLA l'un amorphe (5% de cristallinité) et le second plus cristallin (56%

de cristallinité). Pour préparer l'échantillon cristallin, le PLA a été chauffé jusqu'à 120°C, c'est à dire qu'on lui a fait subir une cristallisation froide alors que le chauffage de l'échantillon dit amorphe a été arrêté à 70°C, c'est à dire avant la cristallisation froide. Juste après la fin du chauffage, chaque échantillon a été refroidi très rapidement (40°C/min) pour éviter tout recuit.

Les spectres IR de chacun de ces deux échantillons ont été enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales et normées pour s'affranchir de l'influence de l'épaisseur. La normalisation des spectres a été réalisée en divisant l'ensemble de chacun d'entre eux par l'intensité de la bande à 3500 cm-1 attribuée à la vibration harmonique de la bande C=O. Ces fonctions carbonyles étant en très grand nombre au sein du polymère, leur concentration peut être considérée comme étant constante pendant le temps de vieillissement. Les bandes correspondantes ne sont donc pas modifiées par l'oxydation et demeurent proportionnelles à l'épaisseur du film étudié.

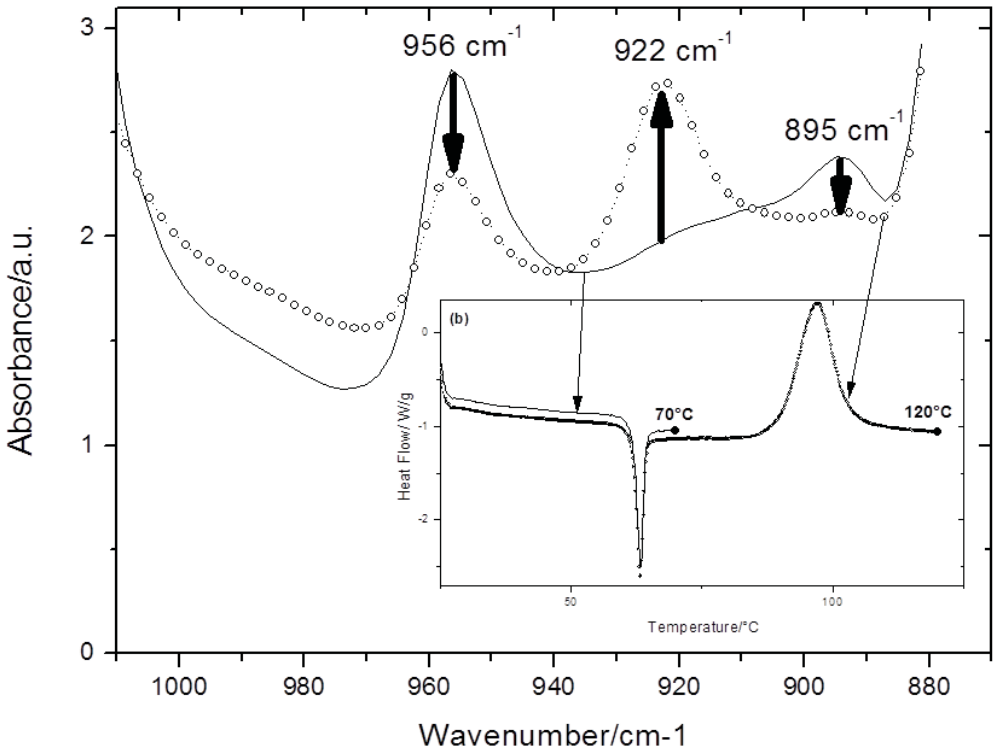


Figure 3: Spectres IR et thermogrammes DSC de deux échantillons de PLA/3%ZnO, l'un très amorphe (trait fin et continu) et l'autre très cristallin (cercle vide et trait en pointillé). L'échantillon très amorphe a été chauffé jusqu'à 70°C et celui très cristallin jusqu'à 120°C.

La figure 3 montre le détail de ces spectres dans le domaine des bandes de morphologie (1000-880 cm^{-1}) avec l'évolution des trois bandes à 956, 922 et 895 cm^{-1}. En passant de

l'échantillon le plus amorphe à l'échantillon le plus cristallin, on observe une augmentation de l'intensité de la bande à 922 cm^{-1} et une diminution concomitante de celles des autres bandes, 956 et 895 cm^{-1}.

b- Le PET

Le Poly (téréphtalate d'éthylène) (PET) est un polyester thermoplastique obtenu par polycondensation de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol. Les échantillons utilisés pour cette étude ont été fournis par le Groupe Barbier (France) et son sous la forme de films minces de 125 µm.

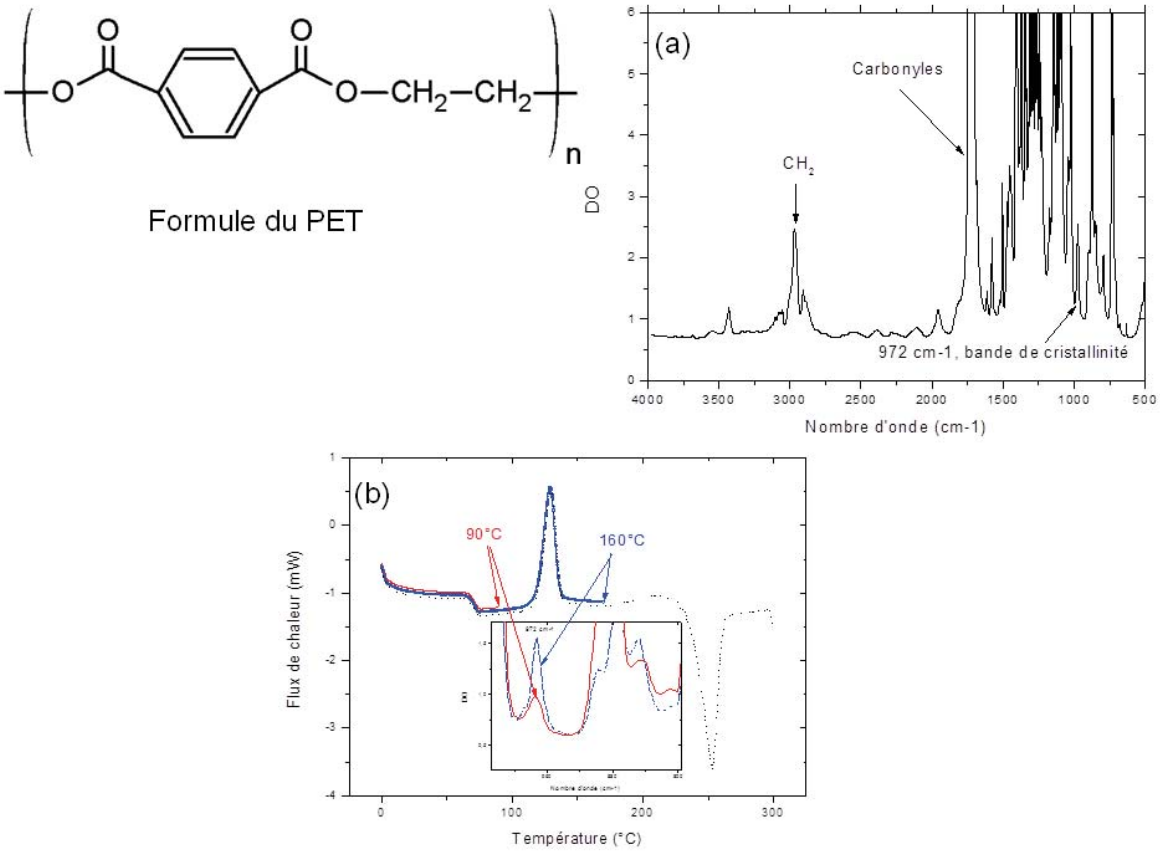


Figure 4. Spectre IRTF (a) et thermogrammes DSC (b) d'un échantillon de PET de 150 µm d'épaisseur. Sur la figure (b), ont été superposés trois thermogrammes l'un complet (pointillés), un deuxième arrêté à 160°C et un troisième arrêté à 90°C. Dans l'encadré sont présentés les spectres IR des échantillons correspondant aux deux derniers thermogrammes.

Le spectre de vibrations du PET est présenté sur la figure 4a. On observe les vibrations harmoniques des fonctions C=O vers 3400 cm^{-1}, des groupements CH2 autour de 3000 cm-1

et des fonctions carbonyles autour de 1750 cm^{-1}. Le domaine de vibrations du squelette carboné s'étend entre 1500 et 500 cm^{-1}. On y retiendra deux bandes, une centrée sur 972 cm^{-1} attribuée aux vibrations des groupements présents dans les zones cristallines et la seconde, centrée sur 898 cm^{-1}, liées aux fonctions figées dans les zones amorphes (105).

A l'instar du PLA, le PET présente toutes les transitions thermiques caractéristiques d'un polymère semi-cristallin. On observe sur son thermogramme successivement: une transition vitreuse située à 71°C, une cristallisation froide centrée sur 130°C et ayant une amplitude de 33,7 J/g puis une fusion intervenant à 254°C avec une enthalpie de fusion de 61,6 J/g. Dans la littérature, on relève une valeur de l'enthalpie de fusion du PET 100 % cristallin de$\Delta H100\%=140$ J/g (106).

2- Etude des échantillons de PLA de cristallinité variable

a- Préparation des échantillons

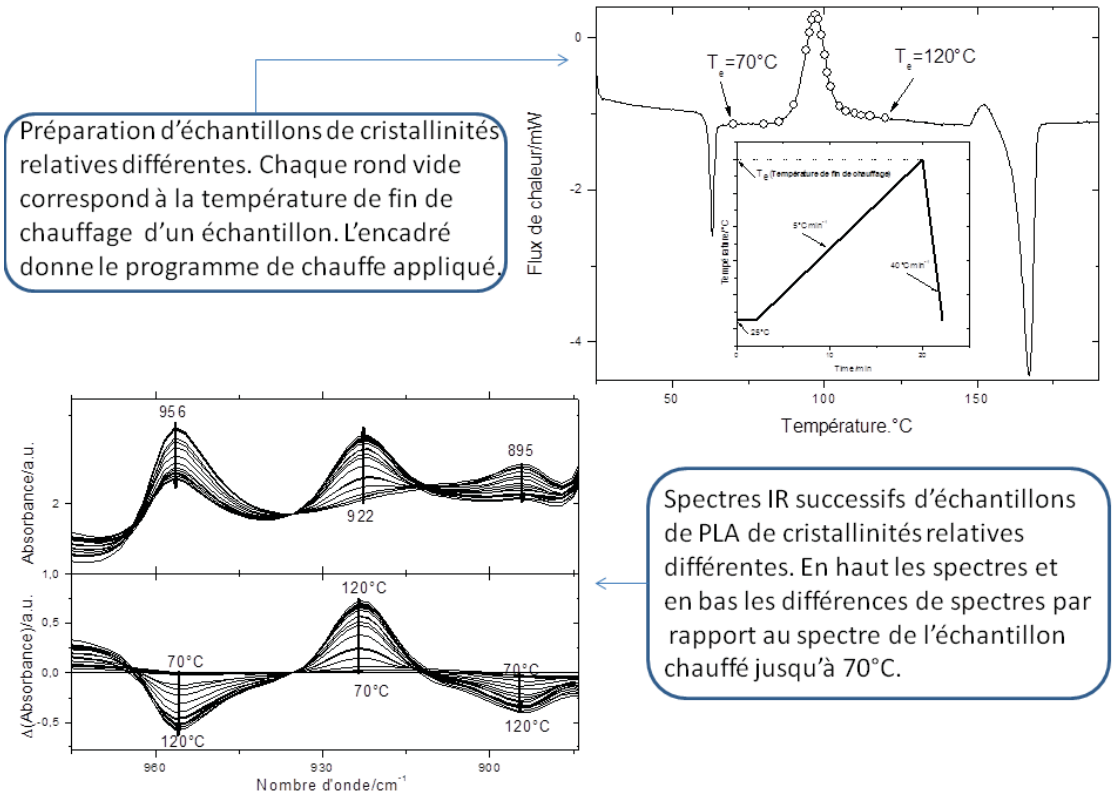


Figure 5: Spectres IR et thermogrammes DSC d'échantillons de PLA/3%ZnO de cristallinités relatives différentes.

Pour étudier l'effet de la cristallinité du PLA sur son oxydation, nous avons préparé une gamme d'échantillons de cristallinité variable.

Pour préparer ces échantillons de PLA de cristallinité variable, le matériau a été chauffé au sein du four DSC et le chauffage a été arrêté à des températures intermédiaires entre le début et la fin de cette cristallisation froide. Par exemple on peut réchauffer un échantillon de 25 à 100°C à 5°C/min, c'est à dire suffisamment lentement pour lui permettre d'amorcer une cristallisation froide. A 100°C, on stoppe le chauffage et on refroidit l'échantillon très rapidement pour qu'il ne continue pas à cristalliser. Si le réchauffage avait été arrêté à 120°C, le taux de cristallinité serait plus important car la cristallisation froide aurait été complète. En choisissant une température de fin de réchauffage entre 70 et 120°C on peut préparer des échantillons de cristallinité variable.

La figure 5 explique la procédure suivie pour préparer des échantillons de PLA présentant des valeurs de cristallinité relative croissantes. Il s'agit de la répétition, pour plusieurs températures de la procédure décrite par la figure 3.

Chaque échantillon est caractérisé par la température à laquelle son chauffage a été arrêté (Te). Te étant comprise entre le début de la cristallisation froide (70°C) et sa fin (120°C), la cristallinité relative variera de 0 à 100%. La partie gauche de la figure montre les spectres IR enregistrés pour chacun des échantillons ainsi que la différence de ces spectres avec celui de l'échantillon correspondant à 70°C.

b- Cristallinité relative du PLA calculée par IR et par DSC

On définit la cristallinité relative comme étant le gain de cristallinité acquise lors de la cristallisation froide. Ainsi, le polymère qui a été chauffé jusqu'à 70°C et qui n'a pas subi de cristallisation froide aurait une cristallinité relative nulle alors que celui qui a été chauffé jusqu'à 120°C afficherait une cristallinité relative de 100%. La cristallinité relative peut être calculée soit à partir des thermogrammes DSC soit à partir des spectres IR.

En utilisant le thermogramme DSC (comme celui représenté sur la figure 1), la cristallinité relative se définit suivant l'équation 1 :

$$\chi_r(DSC) = \frac{\int_0^T (dH_c/dt)dT}{\int_0^\infty (dH_c/dt)dT} \qquad Equation 1$$

Où $\chi_r(DSC)$ est la cristallinité relative mesurée par DSC, H_c l'énergie massique de cristallisation représentée par la surface sous le pic de cristallisation froide et T la température.

On peut aussi mesurer la cristallinité relative à partir des spectres infrarouges. Pour cela on soustrait le spectre de l'échantillon dont la cristallinité relative est nulle (celui chauffé jusqu'à 70°C) aux spectres des échantillons de cristallinité relative variable. A partir de ces différences de spectres IR, la cristallinité relative se définit suivant l'équation 2:

$$\chi_r(FTIR) = \frac{\Delta A_{922}}{(\Delta A_{922} + \Delta A_{956})} \text{Equation 2}$$

Où ΔA_{922} est la différenced'absorbance à 922 cm^{-1} entre le spectre IR enregistré après l'arrêt du chauffage à une température donnée (T) et celui enregistré pour une température d'arrêt de chauffage égale à 70°C. ΔA_{956}est la même différence d'absorbance mais relevée à 956 cm^{-1}. Cette dernière différence est négative parce qu'elle est relative à la partie amorphe qui diminue quand la température de fin de chauffage, T_e, augmente. On en prendra la valeur absolue.

Deux points remarquables peuvent être observés sur la partie gauche de la figure 5, l'un situé à 935 cm-1 et l'autre à 912 cm-1. Ces points sont des invariants du spectre de vibration. Les intensités qui leur correspondent sont constantes quelles que soient les variations de celles des bandes avoisinantes. On les appelle des points isobestiques. L'existence de ces points traduit l'égalité des coefficients d'extinction molaire, aux longueurs d'onde correspondantes, de la phase amorphe et de la phase cristalline. En effet, comme le prévoit la loi de Beer-Lambert, la densité optique (DO) qu'on appelle aussi absorbance est le produit du coefficient d'extinction molaire (ε, en L. mol-1 cm-1), de la concentration des centres absorbants (c en mol. L-1) et de la longueur du trajet optique (l en cm).

$$DO = \varepsilon cl \qquad Equation\ 3$$

Le trajet optique est le même d'un échantillon à l'autre. Il est égal à l'épaisseur du film analysé rendue identique par la procédure de normalisation. Les centres absorbants sont ici soit les zones amorphes soit les zones cristallines. La somme de ces centres est constante. L'existence de ces points isobestiquespermet donc de penser qu'il n'y a pas d'autres processus parasites de conversion de ces deux phases et que ces dernières se transforment l'une en l'autre de façon quantitative.

Des études de corrélations entre les trois bandes (956, 922 et 895 cm-1) ont permis de montrer que celles situées à 956 et 895 cm-1 étaient redondantes et représentaient le même phénomène à savoir la vibration de la partie amorphe du squelette de la macromolécule. Pour étudier la cristallinité relative du PLA, on se limitera à deux banà des, celle 956 cm-1 (les variations de cette bande sont plus marquées que celle à 895 cm-1), liée à la partie amorphe, et celle à 922 cm-1 à la partie cristalline.

Sur la figure 6 ont été représentées les valeurs de la cristallinité relative du PLA calculées d'un côté à partir de l'intégration partielle du pic de cristallisation froide présent sur le thermogramme DSC et de l'autre à partir des différences d'absorbance relevées sur les spectres IR. Un accord remarquable entre les deux ensembles de valeur a été observé validant l'utilisation de la spectroscopie IR pour l'étude de la morphologie des polymères semi-cristallins.

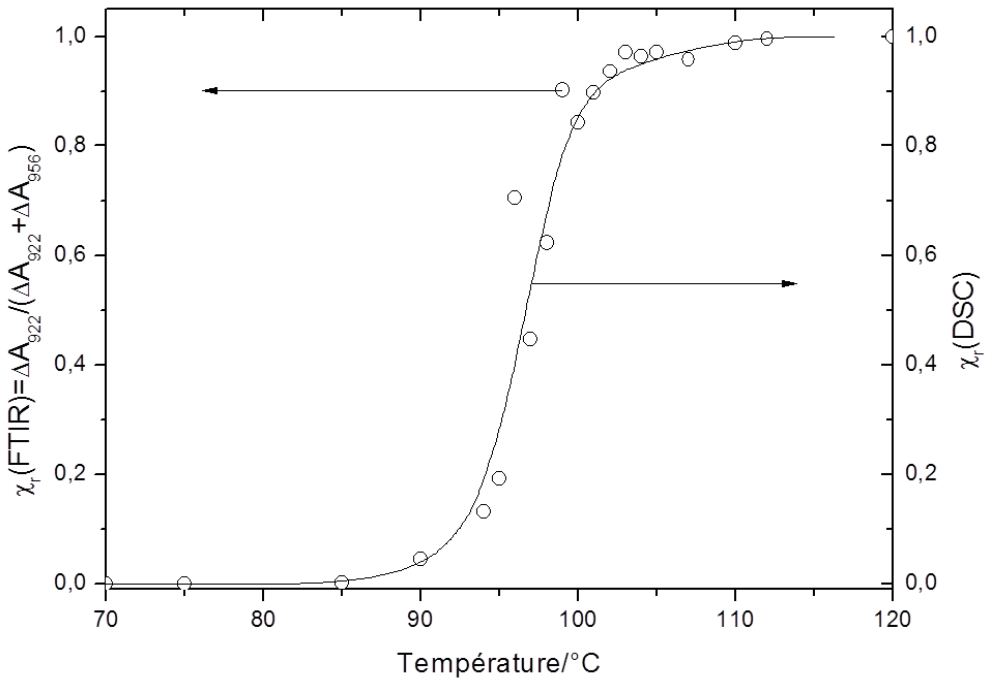


Figure 6: Comparaison entre les valeurs de cristallinité relative du PLA/3%ZnO calculées à partir des spectres IR (équation 2) et du thermogramme DSC (équation 1).

c- Cristallinité totale du PLA

La mesure de la cristallinité totale des polymères semi-cristallins (ou taux de cristallinité) est l'une des applications les plus courantes de la DSC. Cette mesure fait intervenir la

cristallisation froide et la fusion du polymère. Elle peut être exprimée par l'équation suivante où l'on tient compte de la température à laquelle on souhaite calculer la cristallinité:

$$\chi_{DSC}(T) = \frac{\Delta H_f - (1-\chi_r(T)) * \Delta H_{cf}}{\Delta H_{100\%}} \qquad \text{Equation 4}$$

Où $\chi_{DSC}(T)$ est la cristallisation totale à une température (T) donnée, ΔH_f l'enthalpie massique de fusion, $\chi_r(T)$ la cristallinité relative, ΔH_{cf} l'enthalpie massique de cristallisation froide et$\Delta H_{100\%}$ l'enthalpie massique de fusion du même polymère totalement cristallin.

La difficulté lors de l'utilisation de cette méthode réside dans l'obtention de la valeur de $\Delta H_{100\%}$. En effet, il est très difficile de synthétiser un polymère de haut poids moléculaire totalement cristallin.

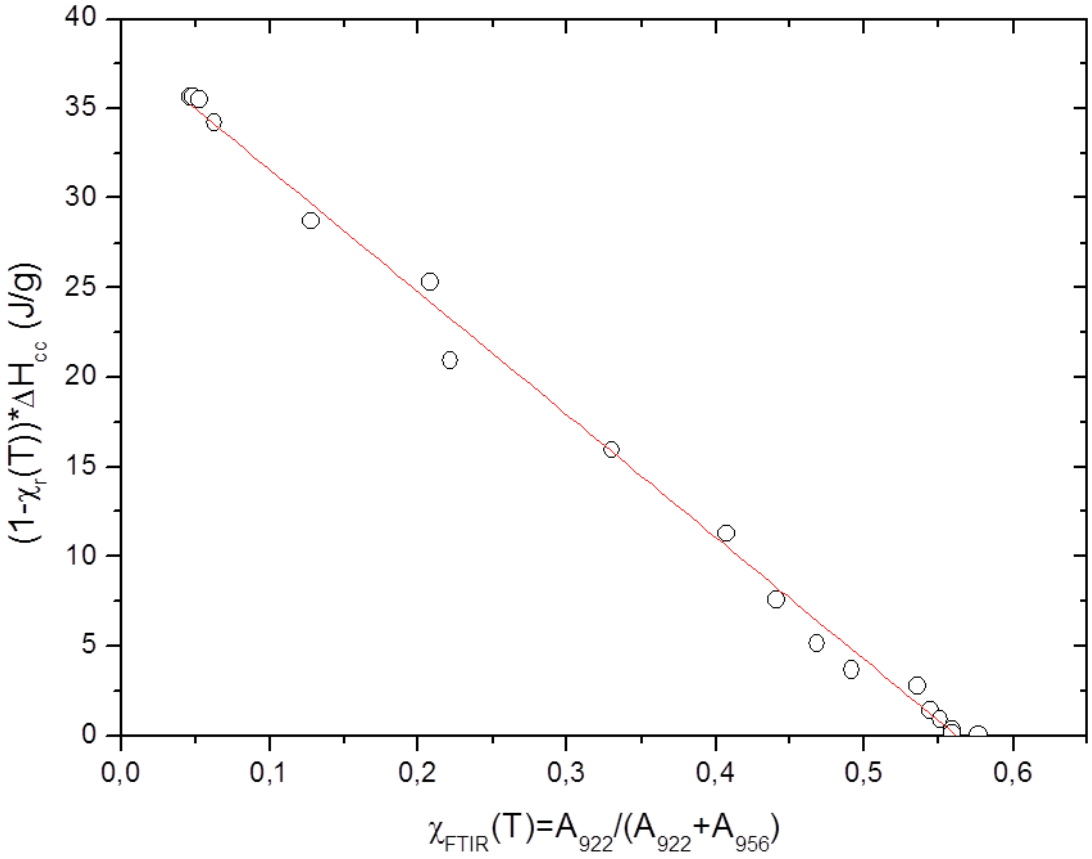


Figure 7: détermination graphique de l'enthalpie de fusion du PLA 100% cristallin

La grande longueur des chaînes macromoléculaires et la multiplication des défauts et autres irrégularités topologiques empêchent le polymère de cristalliser en totalité. Pour

contourner cette difficulté, il est proposé ici de combiner les résultats de la DSC et de la spectroscopie IR pour évaluer$\Delta H_{100\%}$. L'idée est d'admettre que le calcul de la cristallinité par spectroscopie IR a été validé et se servir de ces valeurs comme référence pour accéder indirectement à $\Delta H_{100\%}$. La cristallinité totale du PLA peut être calculée à partir des valeurs d'absorbance relevées sur les spectres (et non pas sur les différences de spectres) à 956 et 922 cm^{-1} en appliquant la formule suivante:

$$\chi_{FTIR}(T) = \frac{A_{922}}{(A_{922}+A_{956})} \qquad \text{Equation 5}$$

Où $\chi_{FTIR}(T)$ est la cristallinité totalecalculée par IR à une température donnée, A_{922} l'absorbance à 922 cm^{-1} (partie cristalline) et A_{956} l'absorbance à 956 cm^{-1} (partie amorphe). En égalisant les équations 4 et 5, on obtient l'équation 6oùla seule inconnue est $\Delta H_{100\%}$; toutes les autres grandeurs sont mesurables soit sur le thermogramme DSC soit sur les spectres IR:

$$\left(1-\chi_r(T)\right) * \Delta H_{cf} = \Delta H_f - \Delta H_{100\%} * \chi_{FTIR}(T) \qquad \text{Equation 6}$$

En traçant le membre droitde cette équation en fonction de $\chi_{FTIR}(T)$, on devrait obtenir une droite dont l'ordonnée à l'origine estΔH_f et la pente $-\Delta H_{100\%}$.

La représentation graphique de l'équation 6 est montrée sur la figure 6. On obtient bien une droite (R^2=0,995) d'équation:

$$Y = 38{,}4 - 68{,}4 * X \quad \text{Equation 7}$$

On en déduit que ΔH_f est égale à 38,4 J/g et $\Delta H_{100\%}$=68,4 J/g. La valeur extrapolée de l'enthalpie de fusion (ΔH_f) est en bon accord avec la valeur mesurée (39,5 J/g) ce qui valide la démarche.

Cependant, la consultation de la bibliographe (107), (108), (109), (110), (111), (112) révèle l'existence de trois valeurs très différentes publiées pour $\Delta H_{100\%}$: 93 J/g par Fisher (1973), 135 J/g par Myata (1998) et 75 J/g par Kantoglu (2002). On remarque que la valeur de $\Delta H_{100\%}$ mesurée lors de cette étude est basse par rapport à celles publiées dans la littérature scientifique mais aussi que les valeurs publiées sont très dispersées.

a. Confirmation de la valeur de ΔH100%

Il est possible de déterminer $\Delta H_{100\%}$ en combinant les données IR et les données DSC d'une autre façon. Dans un premier temps, on cherchera à établir une correspondance numérique entre la densité optique (DO) mesurée à 922 cm^{-1} (bande de cristallinité) et l'enthalpie de cristallisation froide mesurée sur le thermogramme DSC. Pour cela on trace le gain de cristallinité obtenu à la suite de la cristallisation froide en fonction de la variation de densité optique correspondante à 922 cm^{-1}. Cela revient à présenter autrement les données expérimentales de la figure 5. On s'attend à une relation de proportionnalité.

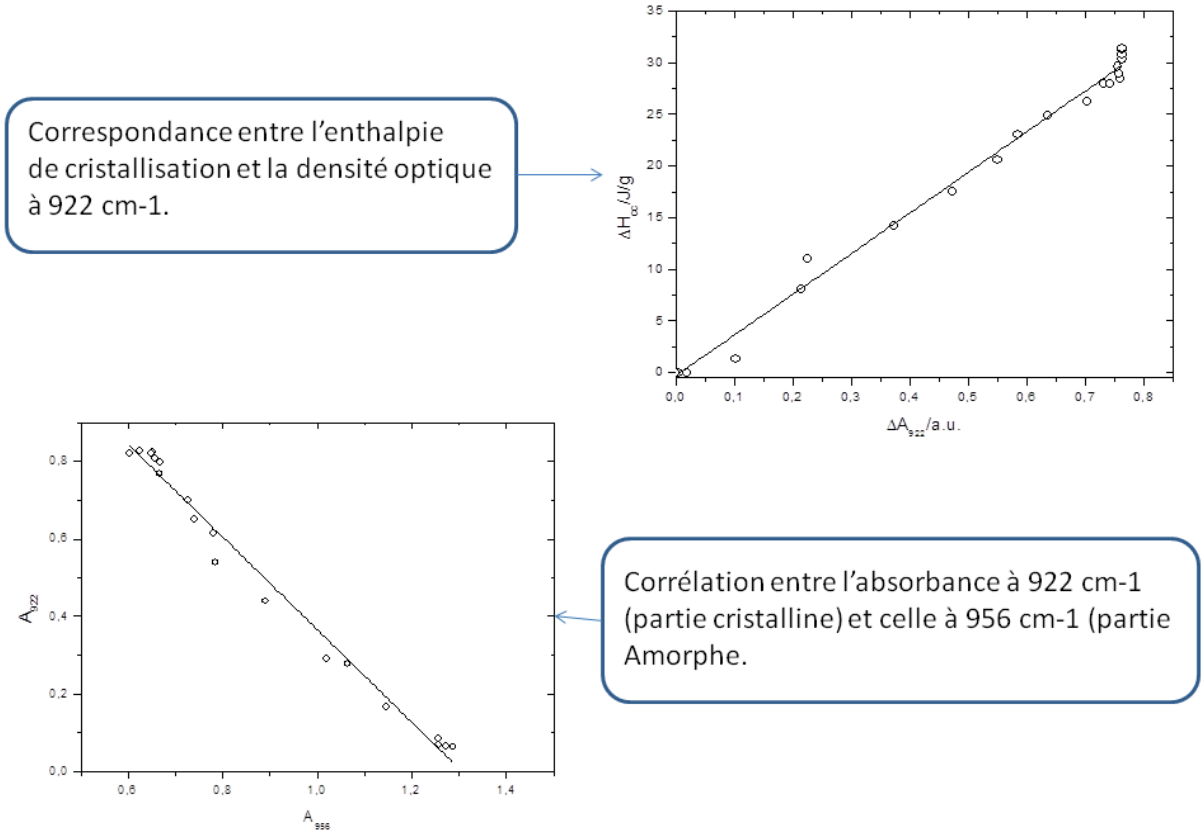


Figure 8: Détermination alternative $\Delta H_{100\%}$

La seconde étape de ce calcul nous amène à tracer l'évolution de l'intensité de la bande représentative de la partie cristalline du polymère (922 cm^{-1}) en fonction de celle de la partie amorphe (956 cm^{-1}). On s'attend à une corrélation négative étant donné le caractère antagoniste de ces deux bandes de vibration. Les résultats de cette approche sont rassemblés sur la figure 8. Ils confirment que le gain d'absorbance à 922 cm-1 (ΔA_{922}) est bien proportionnel au gain de cristallinité par cristallisation froide (ΔH_{cf}). On obtient la relation linéaire (R2=0,99) empirique suivante:

$$\Delta H_{cf}(^{J}/_{g}) = 39.4 * (\Delta A_{922}) \quad \text{Equation 8}$$

Sur la partie gauche de la figure est tracée l'évolution l'absorbance de la partie cristalline en fonction de celle de la partie amorphe. On obtient la relation linéaire suivante:

$$A_{922} = -1.2 * A_{956} + 1.56 \qquad \text{Equation 9}$$

L'équation 9 montre que quand l'absorbance de la partie amorphe (A_{956}) s'annule (ordonnée à l'origine), c'est à dire quand le polymère est complètement cristallin, l'absorbance à 922 prend la valeur de 1,56. Cette valeur de 1,56 correspond donc à l'absorbance du PLA 100% cristallin. On peut alors utiliser l'équation 8 pour convertir cette valeur d'absorbance en une valeur d'enthalpie de cristallisation qui est la même que l'enthalpie de fusion. On trouve par ce calcul que $\Delta H_{100\%} = 39{,}4 * 1{,}56 = 61{,}5\, J/g$.

d- Conclusion

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, très souvent réservée à l'étude de l'évolution chimique des polymères, a été utilisée ici pour suivre l'évolution morphologique du PLA. L'existence d'un point isobestique qui est un invariant du spectre de vibration permet d'observer la transformation des zones amorphes du polymère en des zones cristallines et permet de mesurer son taux de cristallinité. L'étude a été rendue possible grâce à la présence, pour le PLA, d'un phénomène de cristallisation froide très bien définie et reproductible. Il a ainsi été possible de préparer un important lot d'échantillons de cristallinité variable. La confrontation des données issues des spectres IR à celles extraites des thermogrammes DSC a permis d'accéder à une valeur expérimentale de l'enthalpie de fusion du PLA 100% cristallin.

3- Etudes DSC et FTIR combinée : influence du taux de cristallinité sur la vulnérabilité à l'oxydation

a- Observations de deux échantillons de cristallinité très différentes

Pour commencer cette étude, nous avons préparé deux échantillons de PLA et deux de PET avec des taux de cristallinité extrêmes. Les deux échantillons de faibles taux de cristallinité ont été réchauffés jusqu'à une température juste inférieure au début de la cristallisation froide. Ceux de plus grande cristallinité ont subi une cristallisation froide

complète. Le tableau1 donne les taux de cristallinité des deux paires d'échantillons calculés à la fois par DSC et par IRTF.

	PLA(60°C)	PLA(120°C)	PET(90°C)	PET(160°C)
χ_{FTIR}(%)	6	56	24	57
χ_{DSC}(%)	4	42	20	44

Tableau 1. Les taux de cristallinité des deux paires d'échantillons de PLA/3%ZnO d'un côté et de PET de l'autre. Les températures entre parenthèses sont celles de la fin du chauffage de chaque échantillon.

a-1- Vieillissement accéléré d'échantillons de PLA de cristallinité différente

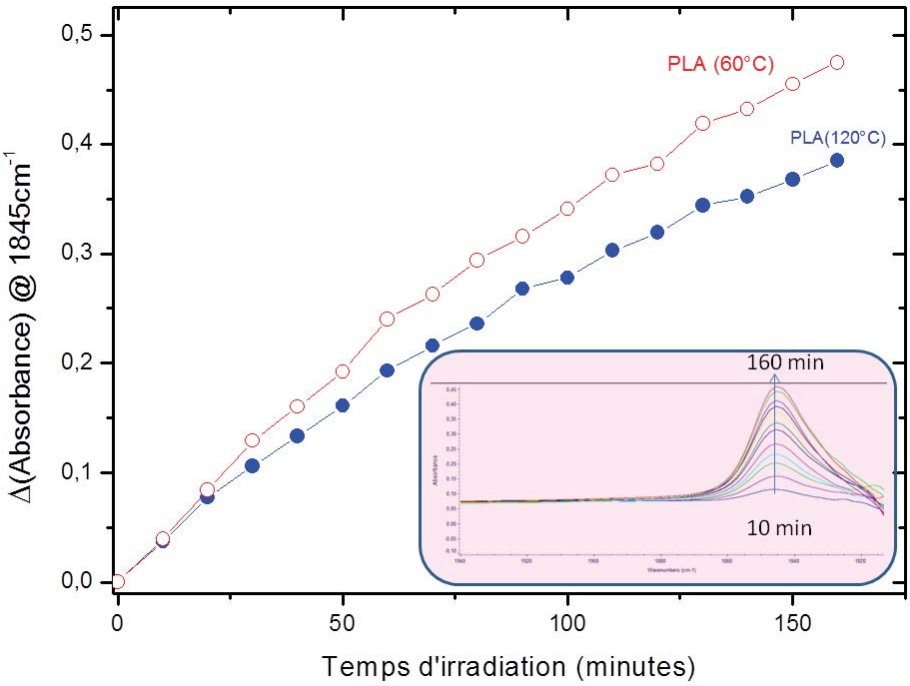


Figure 9. Evolution de l'absorbance à 1845 cm^{-1} en fonction du temps d'irradiation en photoDSC pour deux échantillons de PLA /3%ZnO ayant deux taux de cristallinité différents (PLA(60°C), 6%et PLA(120°C), 56%). L'irradiation a été réalisée sous air avec la lampe à 100% de sa puissance nominale (Soit 433 mW/m^2). La température d'irradiation était de 50°C. Dans l'encadré, on peut voir l'allure des bandes à 1845 cm^{-1}.

Les deux échantillons de PLA (PLA(60°C) et PLA(120°C)) ont été soumis au photo-vieillissement accéléré en utilisant le dispositif de photoDSC. Etant donnée la grande stabilité du PLA vis-à-vis de l'oxydation, la lampe a été réglée à son maximum de puissance (100%, 433 mW/m^2). La température a été fixée à 50°C soit 10°C en dessous de la température de transition vitreuse du PLA pour prévenir toute évolution de la cristallinité du matériau par recuit.

Le suivi par spectroscopie IR de l'oxydation du PLA se fait principalement par l'observation de deux bandes de vibrations; l'une, attribuée au peroxydes et leurs produits d'oxydation secondaires, est située à 3448 cm^{-1} et la seconde, liée à la formation de fonction anhydrides est localisée à 1845 cm^{-1}. Cette dernière bande apparait au pied du grand massif des carbonyles, il est indispensable de procéder à des différences de spectres pour observer son évolution dans les premiers temps de l'oxydation.

Nous avons rassemblé sur la figure 9 les résultats obtenus lors de ce premier test de photo-vieillissement accéléré de deux échantillons de PLA de cristallinité très différentes. On observe sur cette figure l'évolution de l'absorbance à 1845 cm^{-1} en fonction du temps d'irradiation ainsi que le profil de ces bandes. Il est manifeste, en observant ces courbes, que l'échantillon le plus cristallin (PLA (120°C)) s'oxyde moins vite que l'échantillon le moins cristallisé (PLA (60°C)).

a-2- Vieillissement naturel d'échantillons de PLA de cristallinité différente

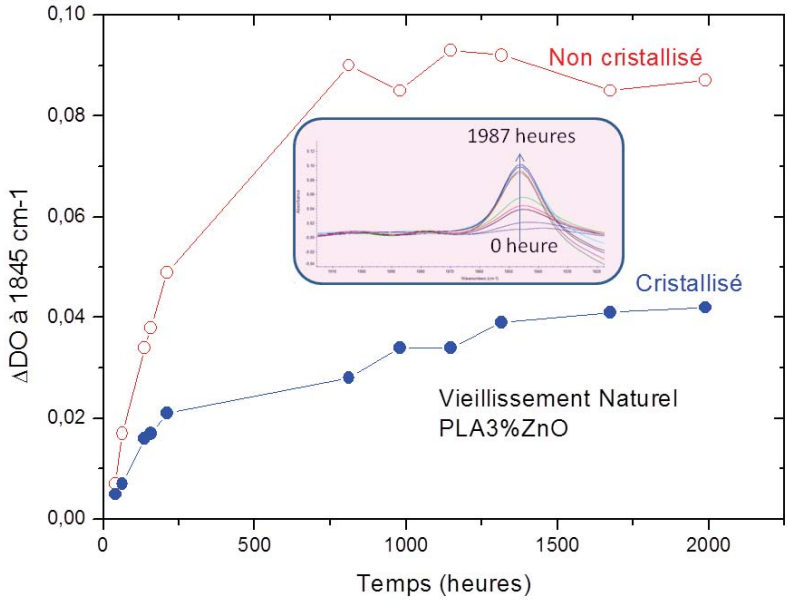


Figure 10. Evolution de l'absorbance à 1845 cm^{-1} en fonction du temps d'irradiation lors d'un vieillissement naturel (site du CNEP à Clermont-Ferrand) pour deux échantillons de PLA /3% ZnO ayant deux taux de cristallinité différents ("Non-cristallisé", 6%et "Cristallisé", 56%). Dans l'encadré, on peut voir l'allure des bandes à 1845 cm^{-1}.

Deux échantillons de PLA de cristallinité très différentes on été soumis, cette fois, à un test de vieillissement naturel. Nous avons choisi de faire ce test sur des échantillons de PLA chargés à 3% d'oxyde de zinc (ZnO) sous forme de nanoparticules (101), réputé avoir un effet photo-catalytique (102).

Nous avons vérifié que la présence de ces nanoparticules n'influe que très marginalement sur les taux de cristallinité des matériaux étudiés qui restent toujours égaux à 6% pour le moins cristallisé et 56% pour le plus cristallin. Les échantillons ont été montés sur des porte-échantillons fixés sur un présentoir orienté à 45° par rapport à la verticale et placé sur le toit du bâtiment du CNEP à Clermont-Ferrand (45°45'39.80"N;3°7'6.97"E). Les spectres IR sont enregistrés régulièrement sur une période de 2000 heures (2 mois et demi). Les résultats de ces tests sont présentés sur la figure 10. On constate, là aussi, que l'échantillon le plus cristallisé s'oxyde moins vite que l'échantillon le moins cristallin.

a-3- Vieillissement accéléré d'échantillons de PET de cristallinité différente

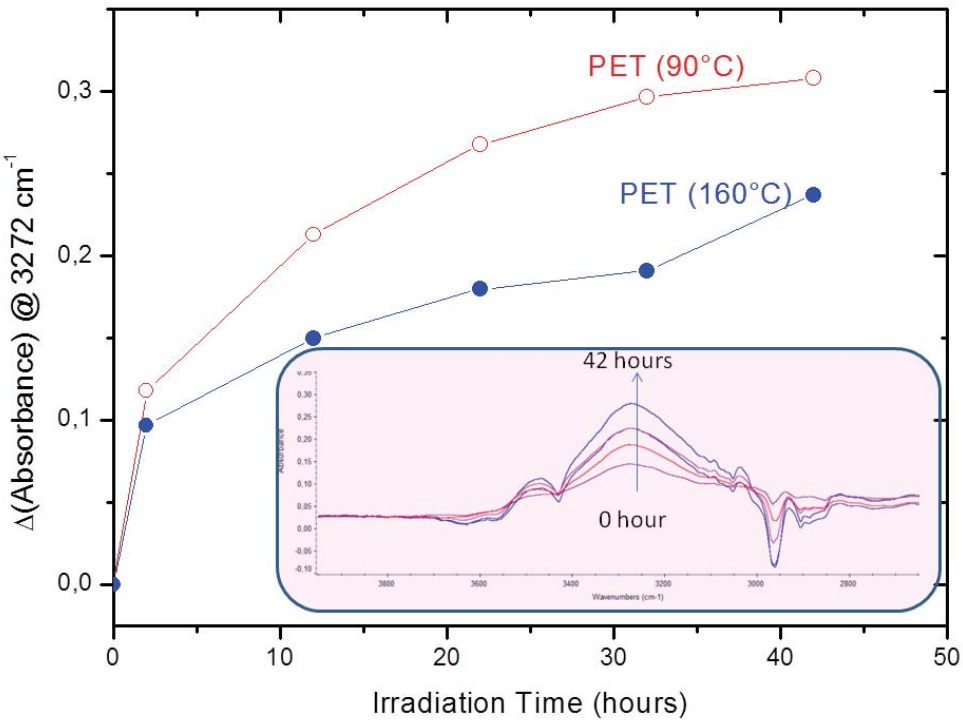


Figure 11. Evolution de l'absorbance à 3272 cm^{-1} en fonction du temps d'irradiation en SEPAP 12/24 pour deux échantillons de PET ayant deux taux de cristallinité différents (PET(90°C), 24%et PET(160°C), 57%). L'irradiation a été réalisée sous air à 60°C. Dans l'encadré, on peut voir l'allure des bandes à 3272 cm^{-1}.

Deux échantillon de PET de cristallinités différentes (PET (90°C), 24% et PET (160°C), 57%) ont été soumis à des tests de vieillissement accéléré dans une enceinte SEPAP 12/24 maintenue à 60°C sous air. Pour suivre l'oxydation du PET par spectroscopie IR, l'absorbance à 3272 cm^{-1} a été régulièrement relevée. La figure 11 rassemble les résultats obtenus lors de cette expérience. Comme pour le PLA vieilli de façon naturelle ou accélérée, l'oxydation du PET semble influencée par le taux de cristallinité du matériau; l'échantillon le plus cristallisé s'oxyde plus lentement.

b- Etude plus quantitative de l'influence de la cristallinité sur l'oxydation des polymères

Pour mener une étude plus quantitative de l'influence mutuelle de la cristallinité des polymères semi-cristallins et de leur oxydabilité, nous avons préparé un lot de 35 échantillons de PLA avec des taux de cristallinité qui s'échelonnent de 6 à 56%.

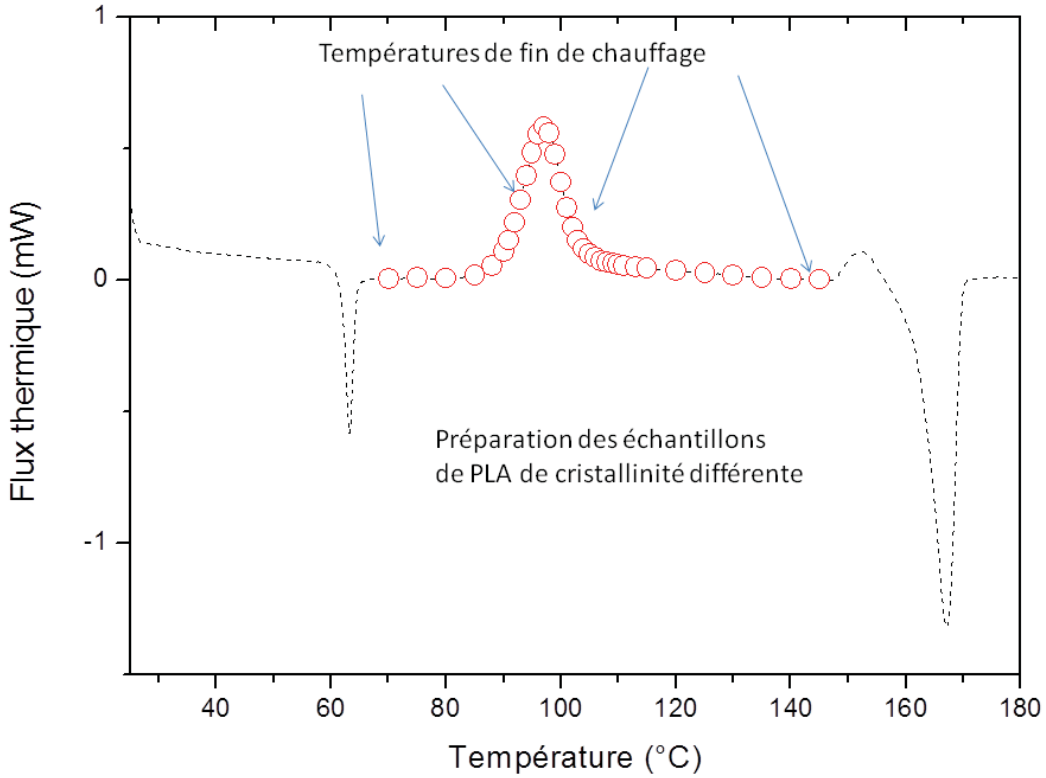


Figure 12. Procédure de préparation des échantillons de PLA/3%ZnO de taux de cristallinité différents. En pointillés, le thermogramme DSC du PLA/3%ZnO. Les ronds représentent les températures de fin de chauffage correspondantes à chaque échantillon.

La procédure appliquée pour la préparation de ces échantillons est la même que celle qui avait été choisie pour préparer les deux échantillons de cristallinités extrêmes discutés dans les paragraphes précédents sauf que les températures de fin de chauffage ont été choisies entre 70 et 150°C. La figure 12 illustre cette procédure en montrant les valeurs de ces températures et leur positionnement sur le thermogramme du PLA.

Les 35 échantillons de PLA ont été montés sur 35 porte-échantillons et placés sur une tourelle de SEPAP 12/24 dont la température est réglée à 60°C. Les spectres IR de l'ensemble des échantillons ont été enregistrés à 0, 5, 30 et 60 heures d'irradiation. Sur la figure 13 est montrée l'évolution de l'absorbance (différences) des bandes de vibration à 1845 cm^{-1} (anhydrides) et à 3448 cm^{-1} (hydroperoxydes, alcools) de l'ensemble des échantillons après 60 heures d'irradiation, en fonction de leur taux de cristallinité. Il est manifeste, d'après cette

figure, que le niveau d'oxydation atteint par le PLA diminue quand son taux de cristallinité diminue.

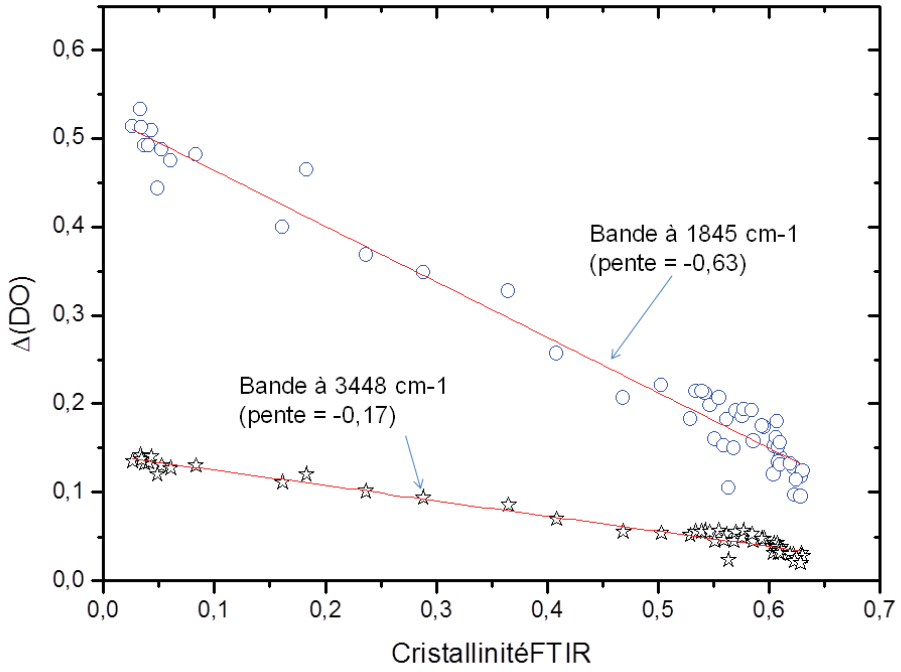


Figure 13. Niveau d'oxydation du PLA/3%ZnO en fonction du taux de cristallinité. Chaque point correspond à un échantillon. Les échantillons ont été vieillis en SEPAP 12/24 dans des conditions identiques (60°C, sous air, pendant 60 heures).

Le niveau d'oxydation du PLA diminue quand son taux de cristallinité diminue, comme l'atteste l'évolution des pics représentatifs des anhydrides et des hydropéroxydes montrées sur la figure 13. Les pentes des deux courbes sont cependant différentes; celle de la courbe des anhydrides (-0,63) est 4 fois plus grande que celle des hydropéroxydes (-0,17). Cette différence est à mettre en relation avec la différence des coefficients d'extinction molaires (ε) des différentes vibrations; la bandes des carbonyles (1845 cm^{-1}) est toujours très intense par rapport à la bande des OH (3348 cm^{-1}).

Ces résultats relatifs à l'oxydation du PLA en fonction de son taux de cristallinité peuvent donner lieu à une discussion plus approfondie. Si nous faisons l'hypothèse que seule la phase amorphe subissait l'oxydation, il serait plus judicieux, dans la loi de Beer Lambert, de ne tenir compte que du volume de cette dernière. La loi de Beer Lambert deviendrait donc :

$$\frac{\Delta A_{1845cm^{-1}}}{1-\chi} = \varepsilon c l \qquad \text{Equation 10}$$

Le tracé de $\Delta A_{1845cm}^{-1}/(1-\chi)$ en fonction χ est montré sur la figure 14. Nous remarquons que jusqu'à une valeur du taux de cristallinité de 37%, $\Delta A_{1845cm}^{-1}/(1-\chi)$ est pratiquement constante et a une valeur d'environ 0,52. Au-delà de cette valeur de 37%, c'est-à-dire quand le matériau devient très cristallin, $\Delta A_{1845cm}^{-1}/(1-\chi)$ chute considérablement. L'explication que nous pourrons donner à ce comportement tient à la limitation ou non de l'oxydation par la diffusion de l'oxygène. Avant cette valeur limite, le matériau est suffisamment peu cristallin pour que la concentration du dioxygène en son sein soit constamment suffisante pour provoquer son oxydation. La diffusion du dioxygène n'est alors pas le facteur limitant. Au-delà de cette limite, la diffusion de l'oxygène et sa solubilité dans le matériau dans son ensemble commence à limiter la vitesse de l'oxydation.

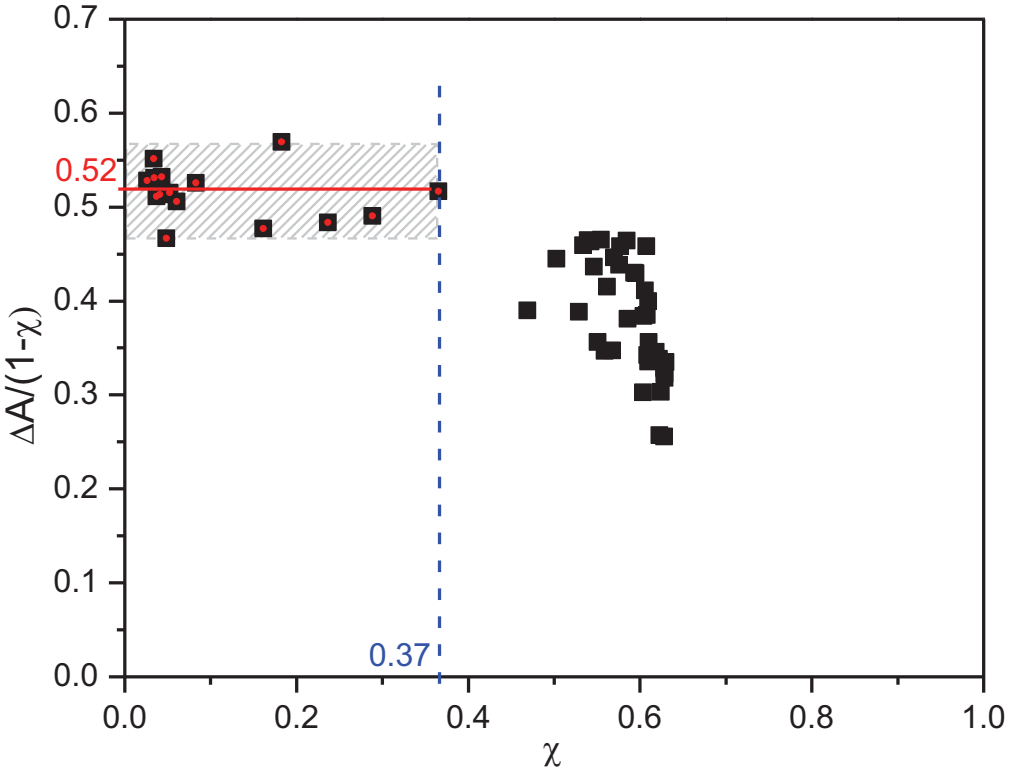


Figure 14 : Evolution de l'absorbance à 1845 cm^{-1} normalisée au volume de la phase amorphe en fonction du taux de cristallinité

Pour mieux visualiser la dépendance de l'oxydabilité du PLA au taux de cristallinité, nous avons rassemblé, sur la figure 15, trois séries de données relatives à ce matériau. Les trois séries de données sont tracées en fonction de la température de fin de chauffage (température à laquelle le réchauffage de chaque échantillon a été stoppé lors de sa préparation, cette température correspond en fait à un taux de cristallisation donné). La première série est composée des absorbances de l'échantillon à 1845 cm^{-1} enregistrées aux quatre temps

d'irradiation (0, 5, 30 et 60 heures). La deuxième série est la cristallinité des échantillons calculée à partir des spectres IR (bandes à 922 et 956 cm^{-1}). La troisième série est la partie du thermogramme DSC qui représente la cristallisation froide du PLA.

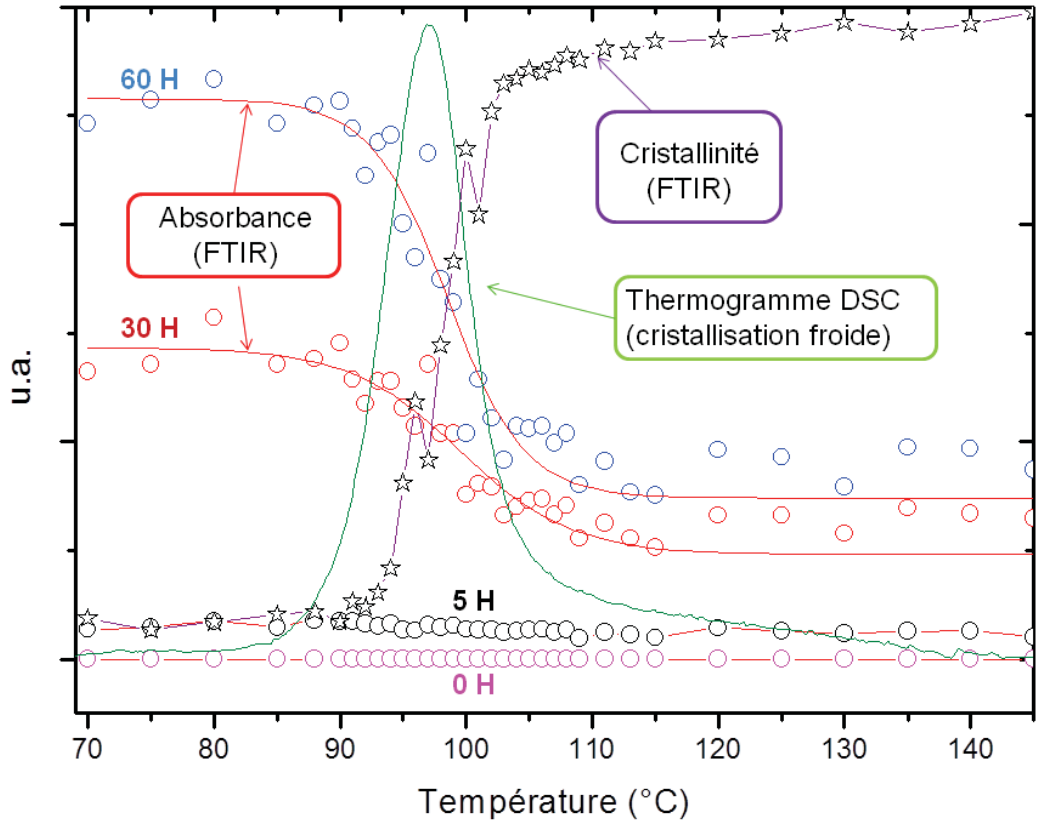


Figure 15. Cristallinité du PLA/3%ZnO et son absorbance en fonction de la température de fin de chauffage. Les ronds vides représentent l'absorbance à 1845 cm^{-1} à 0, 5, 30 et 60 heures d'irradiation en SEPAP. Les étoiles représentent la cristallinité FTIR. Le trait continu la partie du thermogramme DSC correspondante à la cristallisation froide.

Le pic de cristallisation froide (thermogramme DSC) partage le domaine de température en deux régions: avant ce pic le matériau est peu cristallin, après ce pic la cristallinité est maximale. Il est clair, d'après cette figure, que l'oxydabilité du PLA est plus importante dans le domaine de température où la cristallinité est moindre. Ces résultats confirment ceux déjà observés sur les deux échantillons de cristallinités extrêmes.

c- Cas du PET

Pour généraliser les observations faites à l'occasion de l'étude de l'influence du taux de cristallinité sur l'oxydabilité des polymères semi-cristallins, nous avons envisagé d'appliquer un protocole semblable au PET. Cependent, en dépit du fait que le PET présente des transitions thermiques semblables à celles que présente le PLA (Tg, cristallisation froide,

fusion cristalline...),son étude s'est avérée beaucoup plus délicate. La complication majeure, dans le cas du PET, avait résidé dans la difficulté que nous avons rencontrée à réaliser la trempe de ce matériau. Nous rappelons ici que le protocole de préparation des échantillons de taux de cristallinité variables prévoit que le matériau soit réchauffé jusqu'à une certaine température (entre 90 et 160°C pour le PET) où il acquiert un certain taux de cristallinité puis une trempe (-40°C/min) est opérée dans le but de figer le polymère dans l'état où il s'est trouvé à cette température. Or, même à 40°C/min, le PET amorce un début de cristallisation (cristallisation classique), visible par un léger pic exothermique sur l'enregistrement DSC. Nous avons donc été obligésde sortir l'échantillon très rapidement du four DSC dès qu'il avait atteint sa température de fin de chauffage pour le plonger dans un mélage d'eau et de glace. Il reste, cependant, que la qualité de la trempe demeure tributaire de la vitesse avec laquelle l'échantillon sera sorti du four et trempé dans le bain réfrigérant.

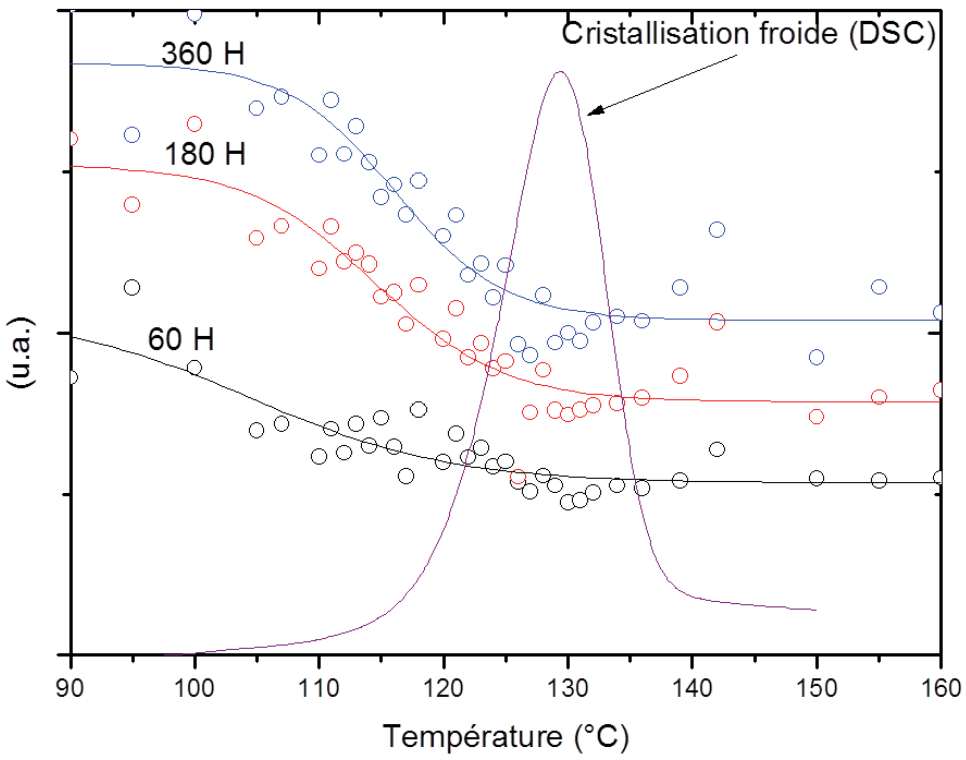


Figure 16. Absorbances (ronds vides) à 1845 cm^{-1} d'échantillons de PET en fonction de la température de fin de chauffage. Les courbes sont présentées pour 4 temps d'irradiation en SEPAP 12/24 (0, 5, 30 et 60 heures). La figure montre aussil'évolution de la cristallinité(FTIR) des échantillons en fonction de la température de fin de chauffage ainsi que la partie du thermogramme DSC correspondant à la cristallisation froide. L'échelle des ordonnées correspond, numériquement, à la fois à l'absorbance et à la cristallinité. Le pic de la cristallisation froide a été réduit en intensité.

La figure 16 rassemble les résultats obtenus pour le lot d'échantillons (35) de PET de taux de cristallinité variables irradiés dans une enceinte SEPAP 12/24 réglée à 60°C. On y distingue les courbes d'absorbance à 3272 cm^{-1} enregistrées après 60, 180 et 360 heures d'irradiation ainsi que le thermogramme de cristallisation froide du PET. On constate que, comme dans le cas du PLA, les échantillons de faible taux de cristallinité présentent un niveau d'oxydationélevé.

d- Influence de l'oxydation sur le taux de cristallinité du PLA

Dans les paragraphes précédents, nous nous sommes intéressés à l'effet de la cristallinité sur la vitesse et sur le taux de l'oxydation des polymères semi-cristallins. Les observations expérimentales nombreuses et concordantes ont montré que plus le polymère est cristallin

moins vite il s'oxyde. Dans ce paragraphe, nous voulons examiner l'effet réciproque, c'est à dire l'effet de l'oxydation sur le taux de cristallinité.

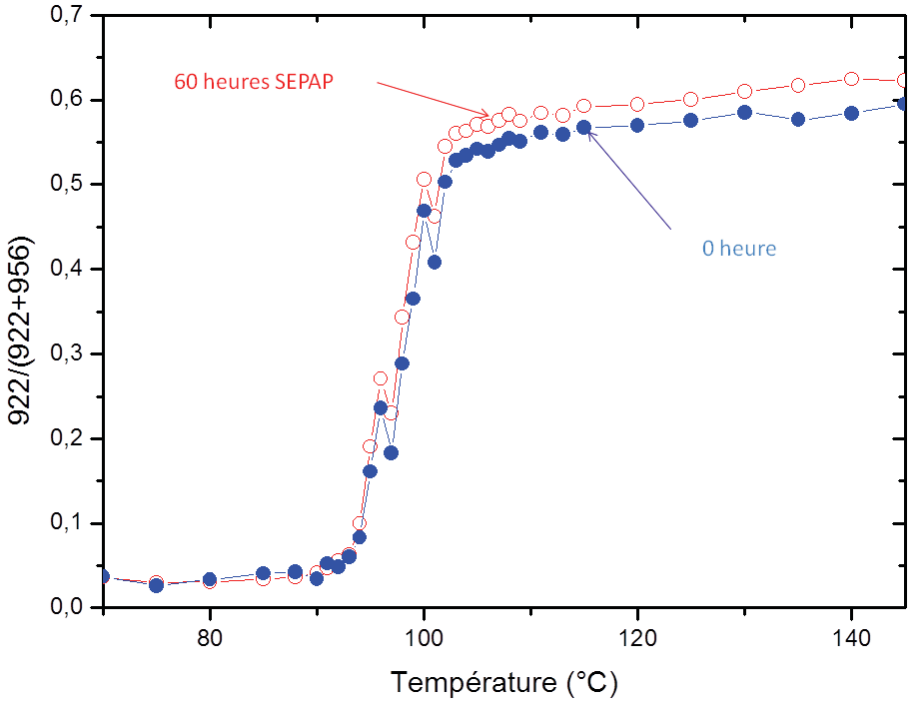


Figure 17. Influence de l'oxydation sur le taux de cristallinité du PLA. Les ronds pleins représentent la cristallinité des échantillons au temps initial et les ronds vides après 60 heures de vieillissement en SEPAP 12/24 à 60°C.

Nous avons, pour cela, rassemblé les valeurs des taux de cristallinité des 35 échantillons préparés à cet effet sur la figure 17. Ces taux de cristallinité ont été mesurés à partir des spectres IR des échantillons correspondants. Sur cette figure, nous comparons les taux de cristallinité avant oxydation et après 60 heures de vieillissement en SEPAP 12/24. Il semble y avoir eu une légère et systématique augmentation de la cristallinité. Cette augmentation nous semble trop faible pour servir de base pour une conclusion définitive. Surtout qu'un séjour de 60 heures du PLA à 60°C (proche de la T_g du polymère) pourrait, à lui seul et sans apport de lumière, provoquer une cristallisation du polymère. En effet, l'état vitreux est un état métastable et l'évolution vers l'état cristallin, plus stable, est thermodynamiquement favorisée.

4- Conclusions

Le taux de cristallinité est une donnée fondamentale pour la caractérisation d'un polymère semi-cristallin. La répartition de la matière en zones amorphes et zones cristallines de propriétés physiques différentes fait du polymère semi-cristallin un milieu hétérogène d'une grande complexité. Nous avons montré dans ce chapitre que la spectroscopie vibrationnelle

est capable de suivre à la fois les variations de la cristallinité du PLA et son évolution chimique.

La présence d'une cristallisation froide très prononcée et bien définie au sein de ces polymères semi-cristallins nous a permis de préparer un lot important d'échantillons de composition chimique identique mais de cristallinité différente. Ces échantillons ont été vieillis dans les mêmes conditions et à des temps d'irradiation variables. Le rapprochement entre les observations relatives à l'évolution de la morphologie du polymère (cristallinité) et les modifications de sa chimie (oxydation) a permis de montrer que l'oxydation se produit, préférentiellement, dans les zones amorphes.

La plus grande facilité d'oxydation que montrent les zones amorphes par rapport aux zones cristallines peut être expliquée par la plus grande vitesse de diffusion de l'oxygène au sein des premières (zones amorphes) par rapport aux secondes (cristallines). Il est, en effet, connu que l'oxygène diffuse plus facilement dans les zones amorphes qu'il ne le fait dans les zones cristallines (113).

Si l'effet du taux de cristallinité sur l'oxydabilité des polymères étudiés a été clairement démontré, l'effet réciproque n'a pas été prouvé. Dans les temps de vieillissement étudiés, l'oxydation n'a pas montré d'influence sur le taux de cristallinité; nous n'avons pas observé de "chimie-cristallisation" lors de cette étude.

Nous avons montré, dans ce chapitre, que l'analyse thermique peut être combinée à la spectroscopie infrarouge pour suivre les deux types de vieillissement des polymères semi-cristallins à savoir le vieillissement chimique et le vieillissement physique. Cette combinaison a aussi permis de montrer qu'il est possible de mesurer la cristallinité de ces matériaux par IR.

Chapitre IV

Analyse des propriétés thermo-optiques des polymères et application à l'étude du vieillissement

L'objet de ce chapitre est de présenter les résultats préliminaires obtenus lors de premiers essais d'une nouvelle technique mise au point au laboratoire. Le but de cette technique est de suivre l'évolution des propriétés thermo-optiques des polymères lors de leur vieillissement. Par propriétés thermo-optiques, nous entendons l'ensemble des interactions entre le polymère et la lumière en relation avec la température du matériau. Il s'agit de l'émissivité, de l'absorptivité, de la réflectivité, de la transmitivité mais aussi de toutes les propriétés qui sont la combinaison de ces processus à savoir la transparence, l'opacité, la translucidité, le jaunissement, le blanchissement.... Ces processus peuvent être le résultat d'une évolution chimique (apparition de groupements chromophores comme les doubles liaisons conjuguées, par exemple) ou physique (cristallisation, ségrégation, démixtion...) du polymère. Le principe de la technique consiste en la combinaison d'une source de lumière qui irradie un échantillon polymère posé sur un capteur de flux thermique (DSC). C'est une application du couplage PhotoDSC où on mesure la fraction du flux lumineux incident absorbée et transformée par l'échantillon en flux thermique.

1- Bases théoriques

Soit un échantillon (système) qui reçoit un flux incident de son environnement extérieur (Fi). L'échantillon est supposé en équilibre thermodynamique à une température (Ts). L'environnement (source d'irradiation) est lui à une température (Te). On supposera Te>Ts. Pour simplifier le problème, on supposera qu'il n'existe pas de milieu matériel entre le système et l'environnement. Le flux incident (Fi), après interaction avec l'échantillon, va se partager en trois composantes: un flux réfléchi (Fr), un flux absorbé (Fa) et un flux transmis (Ft). Le flux absorbé peut provoquer des réactions physico-chimiques au sein de l'échantillon et/ou élever sa température. Ces processus provoqués par le flux absorbé se traduisent par la réémission, par ce dernier, d'un flux appelé flux émis (Fe).

Par conservation de l'énergie, on peut écrire:

$$F_i = F_a + F_t + F_r \quad \text{Equation 1}$$

On définit l'absorptivité (α) comme étant la fraction du flux incident (F_i) absorbée par l'échantillon, latransmitivité (τ), la fraction de ce même flux incident transmise par l'échantillon et la réflectivité (ρ) la fraction réfléchie. En divisant (normalisant) l'équation 1 par F_i, on établit la relation entre ces trois grandeurs:

$$1 = \alpha + \rho + \tau \text{Equation 2}$$

On définit l'émissivité (ε) comme étant le rapport entre le flux émis (F_e) par une surface (A) d'un corps donné à celui qu'émettrait la même surface du corps noir (F_e^0) correspondant. L'équation de définition de l'émissivité est donc la suivante:

$$\varepsilon = \frac{F_e}{F_e^0} \text{ Equation 3}$$

Le flux émis (F_e) dépend de la température de l'échantillon (T_s) et peut être exprimé par:

$$F_e = A\varepsilon\sigma T_s^4 \text{ Equation 4}$$

oùA est l'aire émettrice (m^2), ε (sans unité), σ la constante universelle de Stefan-Boltzman ($5{,}670400.10^{-8}$ $Wm^{-2}K^{-4}$) et T_s température de l'échantillon. Il existe une relation entre les trois premières grandeurs thermo-optiques (α, ρ, τ) et l'émissivité (ε). Pour établir cette relation, il convient de supposer que l'échantillon est en équilibre thermodynamique avec son environnement. Dans une telle situation, il y a égalité entre absorptivité (α) et émissivité (ε), ce qui traduit la conservation de l'énergie et sa non-accumulation (ce qui est absorbé est entièrement réémis).

On peut donc écrire, successivement:

$$\varepsilon = \alpha \text{ Equation 5}$$

$$1 = \rho + \tau + \epsilon \text{ Equation 6}$$

L'ensemble de ces interactions entre l'échantillon et un flux incident provenant de son environnement peut être résumé par le schéma de la figure 1.

L'équation 3 définit l'émissivité d'un corps comme étant le rapport du flux qu'il émet à celui qu'émettrait un corps noir de même surface maintenu à la même température. Une définition analogue pourrait être énoncée pour l'absorptivité:

$$\alpha = \frac{F_a}{F_a^0} \text{Equation 7}$$

où α est l'absorptivité, F_a, le flux absorbé et F_a^0, le flux absorbé par le corps noir correspondant (même surface et même température).

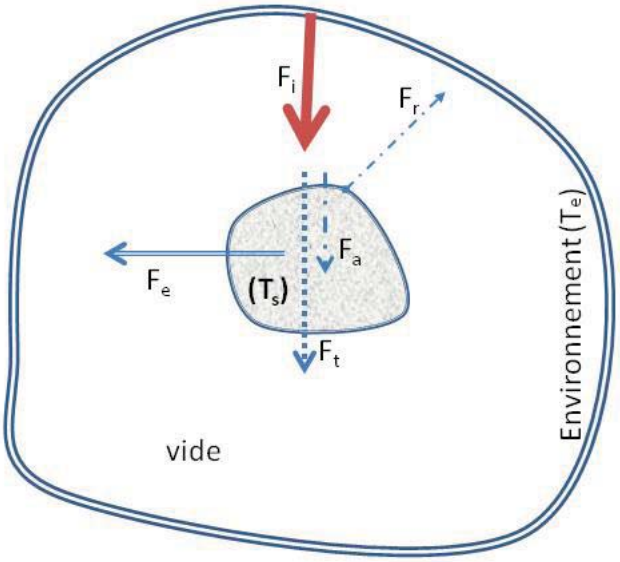


Figure1: interactions entre un échantillon (au milieu, température T_s) et un rayonnement incident (F_i) provenant de son environnement (température T_e). On suppose ici que T_s>T_e et que l'échantillon et son environnement sont séparés par le vide. On distingue le flux réfléchi (F_r), le flux absorbé (F_a), le flux transmis (F_t) et le flux réémis (F_e)

On définit le corps noir comme étant un corps hypothétique qui absorbe le rayonnement à toutes les longueurs d'onde et qui réémet le rayonnement à toutes les longueurs d'onde. Il découle de cette définition que pour le corps noir:

$$\varepsilon = \alpha = 1 \quad \text{Equation 8}$$

$$\rho = \tau = 0 \quad \text{Equation 9}$$

Ce que l'on peut énoncer plus simplement par "le corps noir absorbe tout, réémet tout, ne transmet rien et ne réfléchit rien".

Le corps noir est un concept théorique impossible à réaliser expérimentalement. Il est cependant possible de s'en approcher en réalisant le montage décrit sur la figure 2. Il s'agit d'une sphère isolée à l'extérieur et recouverte à l'intérieur par une couche d'une substance absorbante (noire, 99% d'absorption). La sphère est percée en un point par un trou de faible diamètre. Le faisceau incident (F_i) qui pénètre par le trou va être absorbé à 99%. Le 1% restant va être réfléchi (pas de transmission vers l'extérieur car la sphère est isolée) puis absorbé à 99% à son premier impact avec la paroi interne. Le résidu du flux incident va subir de nombreuses réflexion/absorption et finira par être quantitativement absorbé sans retrouver le trou de sortie. Dans ce montage, c'est le trou pratiqué dans la sphère qui modélise le corps noir et pas la sphère dans sa totalité. Ce trou est en contact avec son environnement extérieur. A l'équilibre, le trou va émettre en continu toute l'énergie qu'il aura emmagasinée. Ainsi, à

l'équilibre, ce système absorbe tout le rayonnement, quelle que soit la longueur d'onde et émet tout le rayonnement indépendamment de cette longueur d'onde.

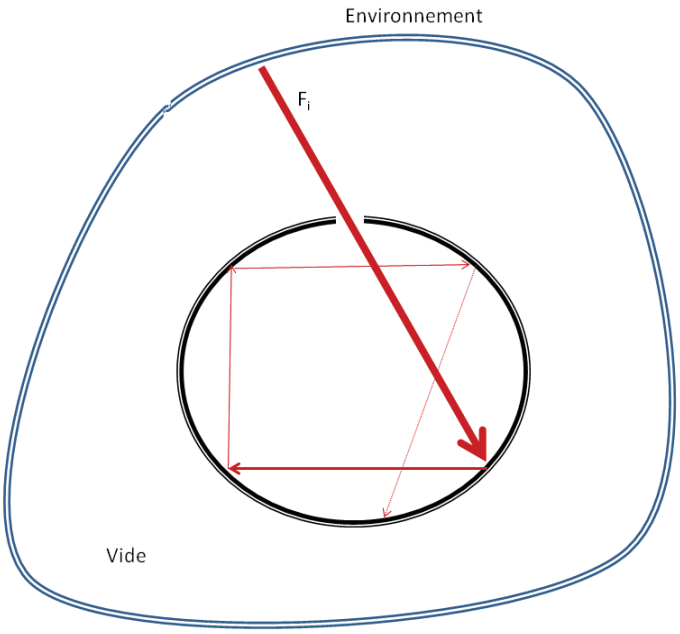


Figure 2: Représentation d'un corps noir. La sphère au milieu est recouverte d'une substance absorbante à 99%. Le rayon incident est absorbé à 99%. La partie réfléchie est ré-absorbée à 99 % et ainsi de suite jusqu'à absorption totale. Le corps noir est représenté par le trou en haut de la sphère. A l'équilibre thermodynamique, ce trou émet le rayonnement absorbé à toutes les longueurs d'onde.

Il existe de nombreuses méthodes directes ou indirectes pour mesurer les coefficients thermo-optiques des matériaux (114) La connaissance de ces coefficients et notamment celle des coefficients d'émissivité (ε) et d'absorption (α) est primordiale pour les mesures de télémétrie, de pyrométrie et de fluxmétrie. Les propriétés thermo-optiques des matériaux réels sont très souvent anisotropes. Elles dépendent de la direction de l'espace dans laquelle elles sont mesurées. Elles dépendent aussi de la longueur d'onde. Certains corps émettent plus intensément à une longueur d'onde plutôt qu'à une autre. Toutes dépendent de la température. C'est ainsi qu'on parlera d'émissivité ou d'absorptivité monochromatique, directionnelle, hémisphérique, totale.

Pour ce qui nous concerne et dans le cadre de cette thèse, nous nous limiterons à observer les variations globales des propriétés thermo-optiques d'un polymère soumis à des contraintes thermiques ou photochimiques sans chercher à mesurer séparément la part de l'émissivité, de l'absorptivité, de la réflectivité ou de la transmitivité du matériau.

2- Principe de la technique

Il s'agit d'une application du couplage Photo-DSC. Un générateur de lumière produit un faisceau incident généralement polychromatique. La lumière est guidée par deux fibres optiques jusqu'à l'intérieur du four d'un appareil DSC où l'une irradie le creuset référence tandis que la seconde éclaire la capsule contenant l'échantillon.

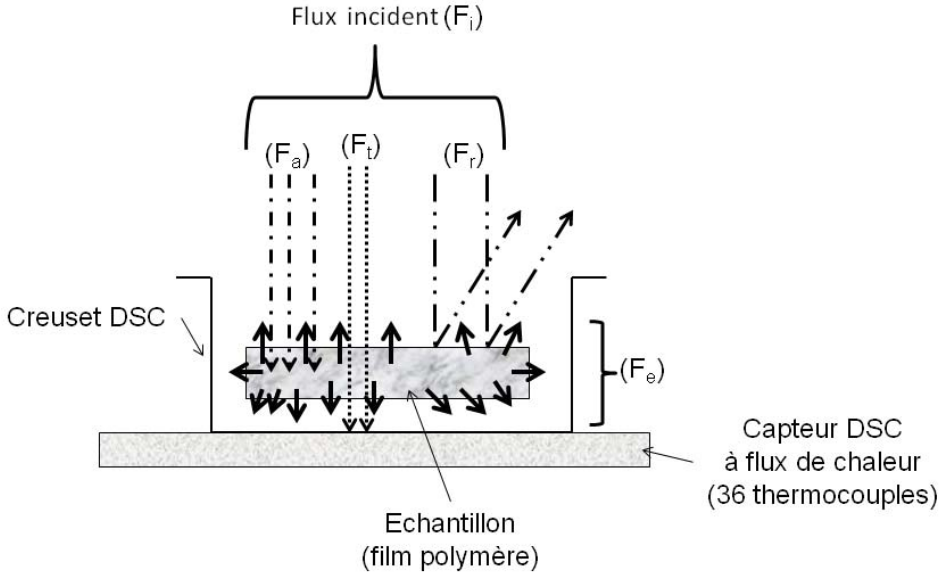


Figure 3. Principe de la mesure des propriétés thermo-optiques d'un polymère. On distingue le flux incident (F_i) ainsi que ses trois composantes: le flux réfléchi (F_r), le flux absorbé (F_a) et le flux transmis (F_t). On distingue aussi le flux réémis (F_e). Le capteur DSC à flux de chaleur enregistre une partie du flux réémis ainsi que le flux transmis.

Le four DSC est maintenu à une température constante et contrôlée. Grâce au générateur de lumière, il est possible de contrôler l'intensité du flux incident ainsi que la durée de l'irradiation. Le faisceau incident (F_i) va se décomposer en ces trois composantes attendues: le flux réfléchi (F_r), le flux absorbé (F_a) et le flux transmis (F_t). Le flux absorbé va se transformer en partie ou en totalité en flux émis (F_e) qui va être renvoyé dans toutes les directions. Comme le montre la figure 3, le capteur DSC à flux de chaleurva détecter la plus grande partie du flux émis par l'échantillon mais aussi l'ensemble du flux transmis (F_t) par ce dernier.

L'ensemble des flux impliqués dans l'interaction polymère/lumière dépendent des propriétés intrinsèquesdu matériau. Ainsi, le flux réfléchi va dépendre de l'état de surface du polymère (brillant, mâte), le flux absorbé de son spectre d'absorption (couleur), le flux transmis de sa transparence (indice de réfraction) et le flux émis de sa conductivité thermique.

Toutes ces propriétés du polymère étudié sont sujettes à des variations quand ce dernier est soumis au vieillissement thermique ou photochimique. L'application de cette technique aux polymères en cours de vieillissement pourrait donc être une source importante de données relatives aux processus qui s'y déroulent. Nous présenterons ici deux exemples d'application de cette technique à l'étude des polymères: le suivi du jaunissement d'un échantillon de PVC en cours de vieillissement thermique et celui du suivi des évolutions morphologiques subies par un échantillon de PLA soumis à un programme de température le faisant passer de l'état amorphe à l'état liquide en passant par la transition vitreuse, la cristallisation froide puis la fusion cristalline.

3- Applications

a- Suivi du jaunissement du PVC en cours de vieillissement thermique

a-1- Mécanisme de vieillissement du PVC

Le poly(chlorure de vinyle) (PVC) est l'un des polymères les plus répandus grâce à son faible coût de fabrication et ses bonnes propriétés chimiques et mécaniques. Ce polymère se retrouve aussi bien dans des applications extérieures où il est exposé aux intempéries et à la lumière qu'à l'intérieur. Cependant, lors de son vieillissement sous l'action de la chaleur et/ou de la lumière, le PVC subit un phénomène de jaunissement qui en limite les applications et oblige les utilisateurs à y introduire des charges pour compenser ce phénomène. De nombreuses études ont porté sur le vieillissement du PVC (27), (115), (116). D'après ces études, l'origine du jaunissement du PVC réside dans l'accumulation, au cours du vieillissement, de diènes conjugués au sein de la matrice. Ces diènes conjugués apparaissent par suite de l'ablation d'un atome de chlore (Cl•) qui se neutralise en arrachant un atome d'hydrogène en « α » du carboradical qu'il a engendré, ce qui aboutit à l'apparition d'une double liaison carbone-carbone. L'atome de chlore qui se trouve en « α » de la nouvelle double liaison devient encore plus facile à arracher. Son départ avec un autre atome d'hydrogène mène à la formation d'une nouvelle double liaison qui sera conjuguée avec la précédente. Le processus peut être réitéré un certain nombre de fois pour aboutir à la formation de diènes conjugués plus ou moins étendus. Pour le PVC, des séquences de 12 à 13 doubles liaisons ont été mises en évidence (32). Il est connu que plus le nombre de doubles liaisons conjuguées augmente, plus la molécule absorbe dans des grandes longueurs d'onde. Cet effet bathochrome finit par faire absorber le PVC dans le visible (bleu ou violet) d'où l'apparition de coloration au sein de ce matériau (jaune, couleur complémentaire du violet).

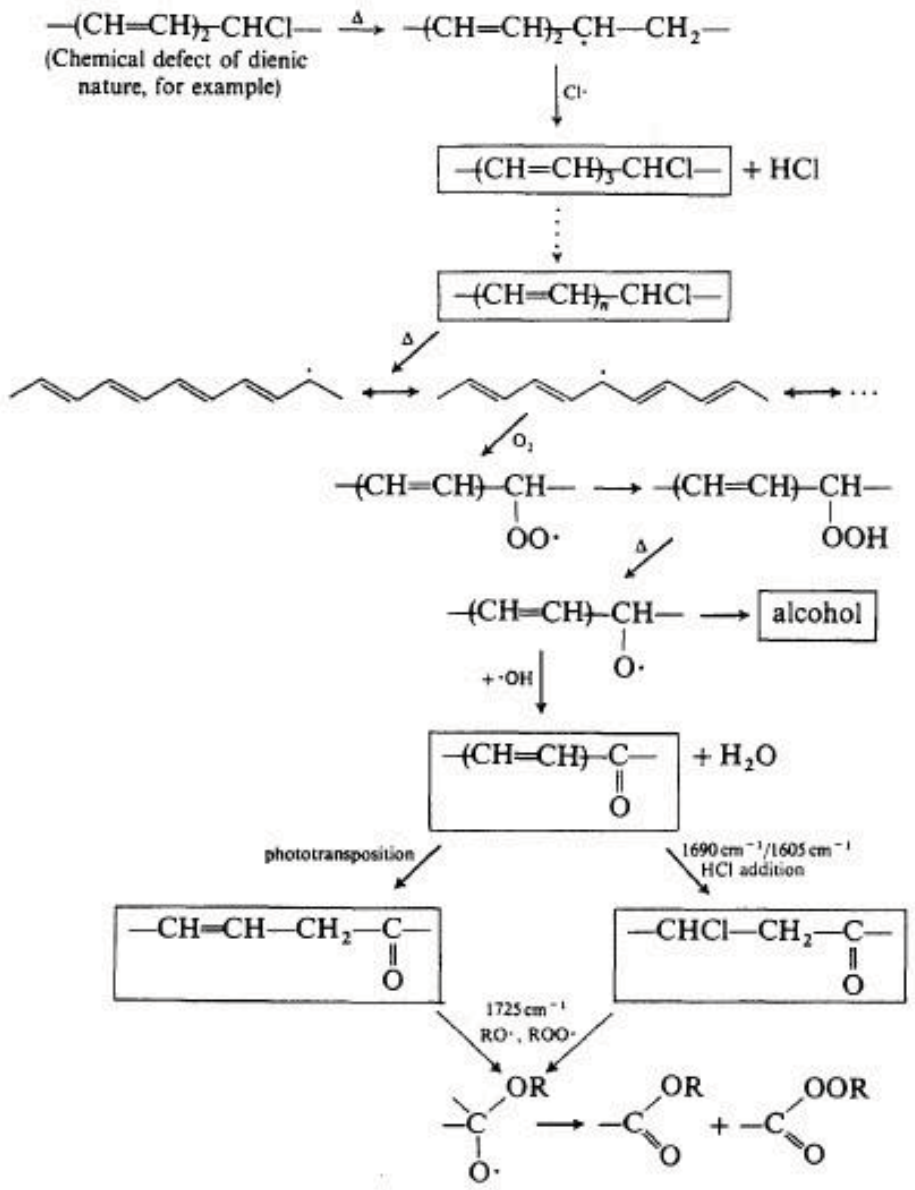


Figure 4: Mécanisme de dégradation thermique du PVC (d'après (116)

La figure 4 décrit le mécanisme de dégradation thermique du PVC. Les diènes formés vont finir par se dégrader à leur tour pour donner des produits d'oxydation plus classiques à savoir des cétones, des acides carboxyliques et des esters. Une autre méthode pour suivre le jaunissement du PVC est la colorimétrie. La figure 5 montre l'évolution, en fonction du temps, de la coloration d'échantillons de PVC vieillis à 80°C sous flux d'air. Après une première phase d'accélération de l'accumulation des chromophores, on note l'établissement d'un plateau.

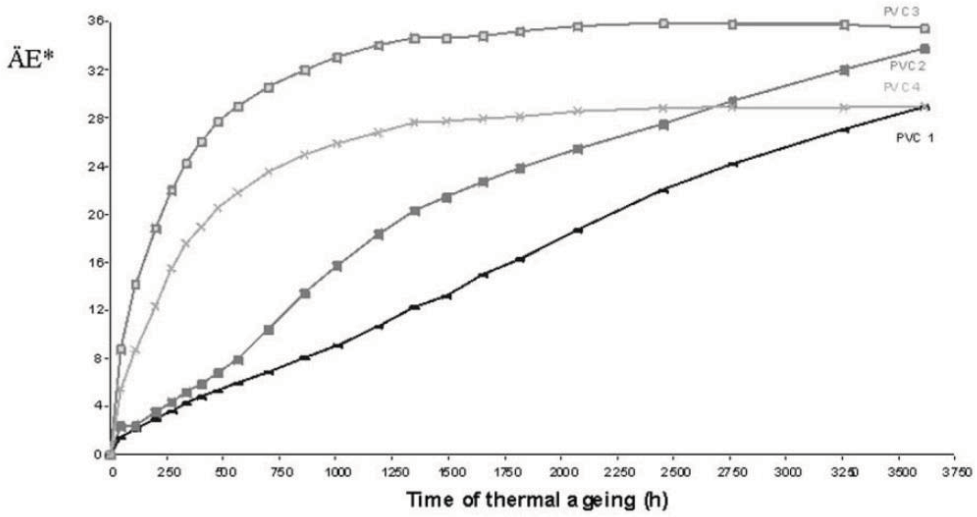


Figure 5: Variation de la coloration d'échantillons de PVC en fonction du temps de vieillissement à 80°C sous air (d'après (115)).

a-2- Méthodologie utilisée pour suivre la coloration du PVC par photoDSC

Un échantillon circulaire de 5 mm de diamètre a été découpé (à l'emporte pièce) dans un film de PVC de 150 micromètres d'épaisseur puis placé dans un creuset DSC en aluminium (40 µL). Du côté de la référence, le creuset est resté vide. Les couvercles des deux creusets ont été retirés. Un couvercle en argent muni de deux fenêtres circulaires placées à la verticale des creusets et fermées par deux disques de saphir permet de fermer le four de la DSC en assurant une étanchéité thermique tout en laissant passer la lumière. La lumière est apportée par deux fibres de verre positionnées, chacune, au-dessus d'un creuset. Cette lumière est produite par un générateur Hamamadzu qui permet de délivrer une intensité variable de 0 à443 mW/cm2.

Un étalonnage de cette source a permis de mesurer la densité de flux incident (mW/m2) réellement reçu par l'échantillon en tenant compte de la distance qui le sépare de l'extrémité des fibres de verre mais aussi de la présence des fenêtres de saphir. Pour mener cette expérience sur le PVC, la puissance de la lampe a été réglée à 50% de sa valeur nominale ce qui correspond à 221mW/m2.

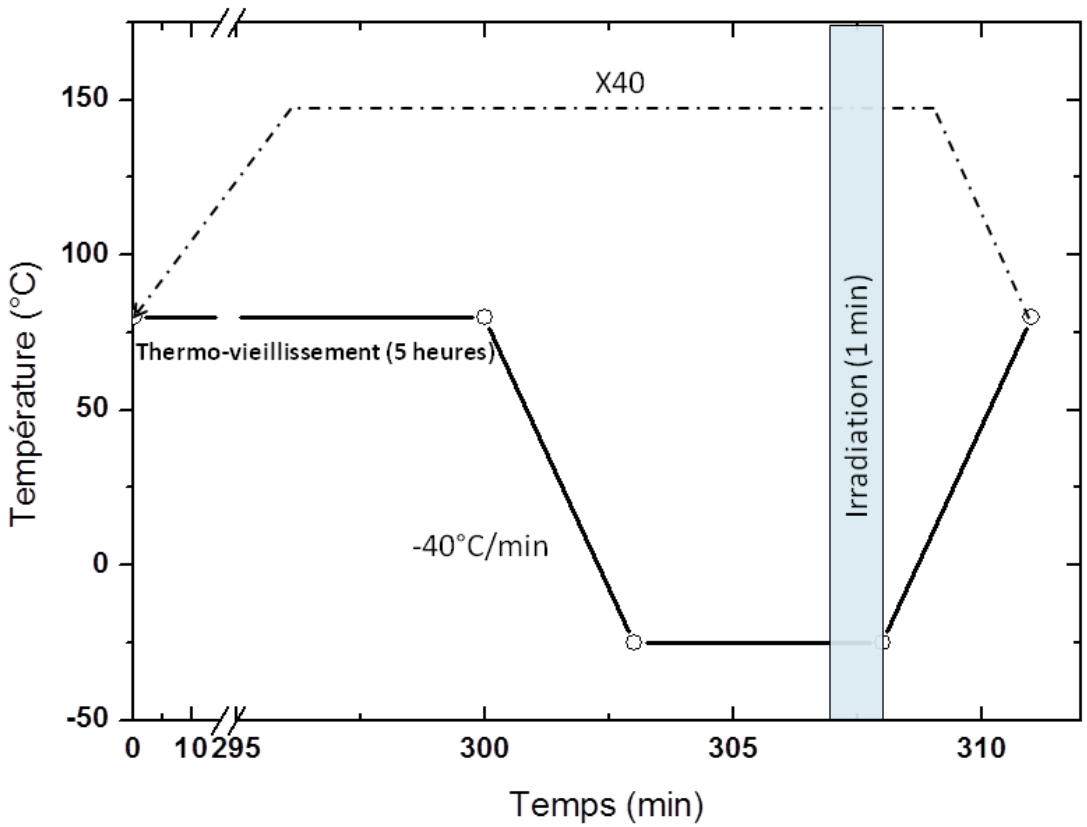


Figure 6. Programme de température et d'irradiation. On distingue: isotherme de thermo-vieillissement à 80°C de 5 heures, trempe à 40°C/min, équilibrage thermique de 5 minutes à -25°C, irradiation pendant une minute (50% de la puissance nominale) puis retour rapide à 80°C pour recommencer le cycle. Ce cycle est répété 40 fois.

Le but de cette expérience est de suivre le jaunissement que subit le PVC lorsque ce matériau est soumis à des conditions où il peut subir une oxydation. Nous choisissons ici d'étudier l'effet de la thermo-oxydation. C'est le four de la DSC qui nous servira d'enceinte de thermo-vieillissement accéléré. On choisit de maintenir la température à 80°C. C'est une température suffisamment élevée pour accélérer les processus et suffisamment en-dessous de la T_g du PVC (100°C) pour éviter un ramollissement et une déformation de l'échantillon. Un flux d'air sec de 40 mL/min permet de maintenir une atmosphère oxydante au sein du four. Le capteur DSC nous permettra de mesurer les flux résultants échangés entre l'échantillon et le milieu extérieur.

L'idée est de faire vieillir l'échantillon pendant des durées déterminées (5 heures). Après chaque durée de vieillissement, un échelon de flux incident (1 minute, 50%) est envoyé sur

l'échantillon et une mesure par DSC du flux de chaleur résultant est effectuée. Puis, l'échantillon est remis à vieillir pour une nouvelle durée. Pour éviter un éventuel photo-vieillissement que provoquerait l'irradiation, on choisit de se mettre à une température suffisamment basse pour que la cinétique de tels processus soit suffisamment ralentie pour pouvoir être négligée. Une température de -25°C a été choisie pour effectuer l'irradiation. Le programme de température et d'irradiation choisi est résumé sur la figure 6.

a-3- Résultats obtenus et discussion

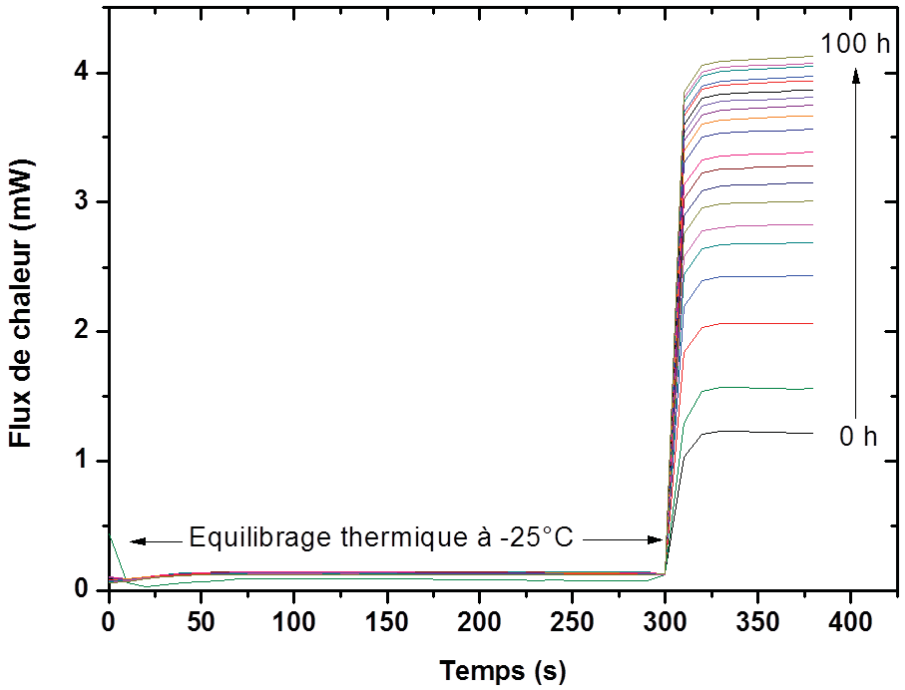


Figure 7. Thermogrammes DSC d'un échantillon de PVC enregistrés à -25°C. Les 5 premières minutes servent à réaliser l'équilibre thermique. Elles sont suivies d'une minute d'irradiation. Les thermogrammes sont enregistrés après chaque période de 5 heures de thermo-oxydation à 80°C sous air.

La figure 7 montre les thermogrammes DSC enregistrés à -25°C lors de la phase d'équilibrage thermique (5 minutes) puis d'irradiation de l'échantillon de PVC vieilli à 80°C après des incréments de temps successifs de 5 heures. L'établissement rapide de plateaux de flux thermique montre qu'un état d'équilibre thermodynamique est rapidement atteint, sans doute dû à la faible taille de l'échantillon (quelques milligrammes).

Les niveaux de ces plateaux, qui augmentent régulièrement avec le temps de thermo-oxydation puis se stabilisent vers les 100 heures de vieillissement, sont proportionnels aux flux d'énergie thermique absorbée puis dissipée par l'échantillon sous forme de chaleur. L'échantillon de PVC devient de plus en plus absorbant dans le visible, donc de plus en plus

en plus coloré suite à sa thermo-oxydation. L'intérêt ici est de combiner le vieillissement et l'analyse dans un dispositif expérimental unique.

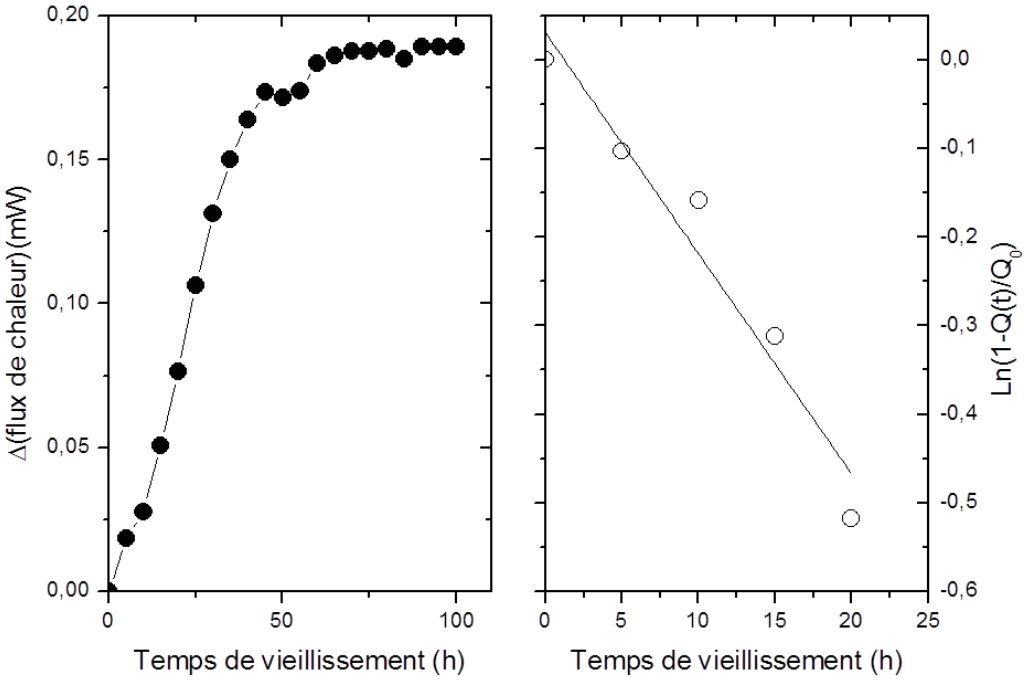


Figure 8. Cinétique de jaunissement du PVC thermo-oxydé à 80°C. La partie gauche représente l'accroissement de l'absorption du polymère en fonction du temps d'exposition à l'oxygène à 80°C. La partie droite montre le tracé de Ln(1-Q(t)/Q0) en fonction du temps de vieillissement. Le film de PVC avait une épaisseur de 150 µm.

Le jaunissement du polymère est visible à l'œil nu au bout de 100 heures de séjour à 80°C sous oxygène. Sur la figure 8 ont été rassemblés des résultats issus du traitement des thermogrammes présentés sur la figure 7. Sur la partie gauche de cette figure (symboles pleins) ont été représentées les différences de hauteurs des plateaux des thermogrammes de la figure 5 entre l'échantillon non vieilli (t=0 h) et les échantillons vieillis à des temps croissant,. Ces différences traduisent les accroissements des flux lumineux absorbés et transformés en flux thermique par l'échantillon donc le jaunissement. La courbe présente un accroissement régulier suivi d'une saturation notable à partir de 50 heures de vieillissement.

Sur la partie droite de la figure 8 est représentée l'évolution de $Ln(1-Q(t)/Q_0)$ en fonction du temps de vieillissement à 80°C. $Q(t)$ est l'accroissement de l'absorption du polymère au temps t et Q_0 est cet accroissement à un temps infini (100 heures ici). Les premiers points de cette courbe semblent suivre une loi linéaire compte tenu de la valeur du coefficient de corrélation (R^2) de 0,94 obtenue lors de la régression linéaire.

Il est possible de modéliser cette évolution en stipulant que le vieillissement du polymère s'accompagne de l'apparition de centres chromophores en quantité *Q(t)* qui augmente avec le temps de thermo-oxydation et qui culmine à une valeur de saturation Q_0. On peut alors écrire, en supposant que l'accumulation des produits (chromophores) suit une cinétique de premier ordre, que:

$$\frac{dQ(t)}{dt} = k(Q_0 - Q(t)) \quad \text{Equation 10}$$

avec*k* constante de réaction et *t* le temps de vieillissement.

L'intégration de l'équation 10 entre un temps donné (*t*) et un temps très longmène à:

$$Q(t) = Q_0(1 - \exp(-kt)) \text{ Equation 11}$$

La linéarisation de l'équation 11 permet d'écrire:

$$Ln\left(1 - \frac{Q(t)}{Q_0}\right) = -kt \quad \text{Equation 12}$$

On trouve, d'après la figure 8 que $k=0,024\ h^{-1}$.

Nous avons montré qu'il est possible, avec cette technique, de suivre la coloration d'un échantillon de PVC au cours de son vieillissement thermique. La valeur ajoutée de cette technique par rapport à la spectroscopie UV-visible réside dans la possibilité de suivre le vieillissement (thermique ou photochimique) in situ, sur le même échantillon et sans avoir besoin de le déplacer. Un autre avantage de cette technique est la possibilité qu'elle offre de travailler dans une large gamme de température (de -150° à +500°C). En travaillant à basse température, il est possible de découpler les effets purement attribuables à la lumière des effets purement thermiques.

b- Suivi de la morphologie d'un polymère semi-cristallin

b-1- Méthodologie

Le polymère étudié ici est le PLA. Le but de cette étude ne se limite pas au suivi du vieillissement. L'objectif est de montrer que, par cette technique, il est possible de suivre l'évolution de la morphologie et de la microstructure du polymère. Il serait, par la suite, possible de sélectionner les propriétés adéquates pour suivre le vieillissement du matériau. Par exemple, si le polymère, au cours de son vieillissement, est le siège d'une cristallisation, son indice de réfraction va être modifié et il sera possible de détecter et de suivre dans le temps

cette transformation, ce qui, a priori, n'est pas réalisable sur la base d'une analyse par simple spectrométrie de transmission UV-visible.

Il s'agit ici de suivre les variations des propriétés thermo-optiques d'un petit disque de PLA de 5 mm de diamètre et de 75 µm d'épaisseur quand il est soumis à une rampe de température allant de 40 à 200°C. Dans cette gamme de température, l'échantillon subira successivement une transition vitreuse (avec relaxation enthalpique), une cristallisation froide puis une fusion. Chacune de ces transitions thermiques modifiera l'interaction entre le polymère et le faisceau incident, ce qui se traduira par une variation de flux thermique échangé entre le matériau et le capteur DSC.

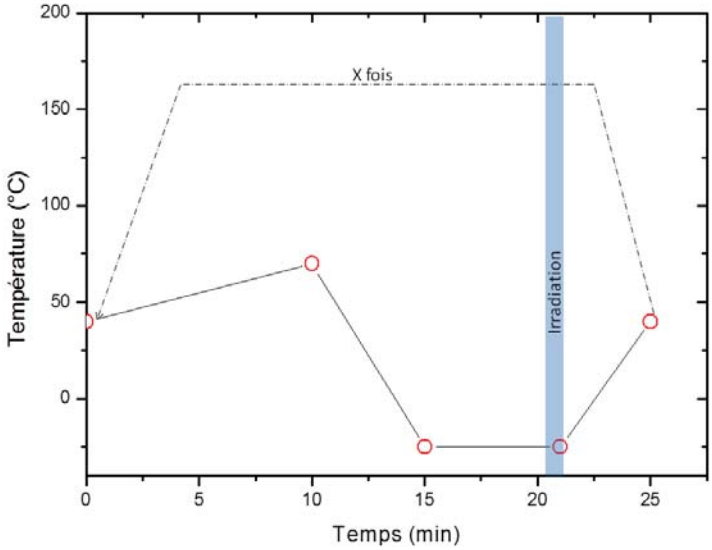


Figure 9. Programme de température et d'irradiation pour l'étude des évolutions morphologiques du PLA.

On part de 40°C et on chauffe jusqu'à une température T_e (2 ème point sur le graphe, à partir de la gauche). Arrivé à cette température, on refroidit rapidement (-40°C/min) jusqu'à -25°C où on attend 5 minutes pour établir l'équilibre thermique puis on irradie pendant 30 secondes avant de réchauffer l'échantillon à 40°C et de recommencer un autre cycle avec une température T_e supérieure. On fera ainsi varier T_e de 40 à 200°C.

Le programme de température et d'irradiation choisi permettra de balayer un domaine de température allant de 40°C (en dessous de la Tg) jusqu'à 200°C (au dessus de la Tf), par pas d'un ou deux degrés selon qu'on sera en présence de variations plus ou moins importantes des propriétés thermiques du polymère. Après chaque pas (1 ou 2 degrés), le polymère est trempé (40°C/min) depuis la température où il se trouve jusqu'à -25°C. A cette température, il subit une irradiation d'une demi-minute après 5 minutes d'équilibrage en température. Ce faible temps d'irradiation à une température si basse permet d'éviter toute photo-dégradation intempestive. La trempe permet de figer la morphologie du polymère dans l'état où elle se

trouve à la température de fin de chauffage. La figure 9 donne un résumé graphique du programme de température d'irradiation appliqué au PLA.

b-2- Les résultats obtenus et leur interprétation

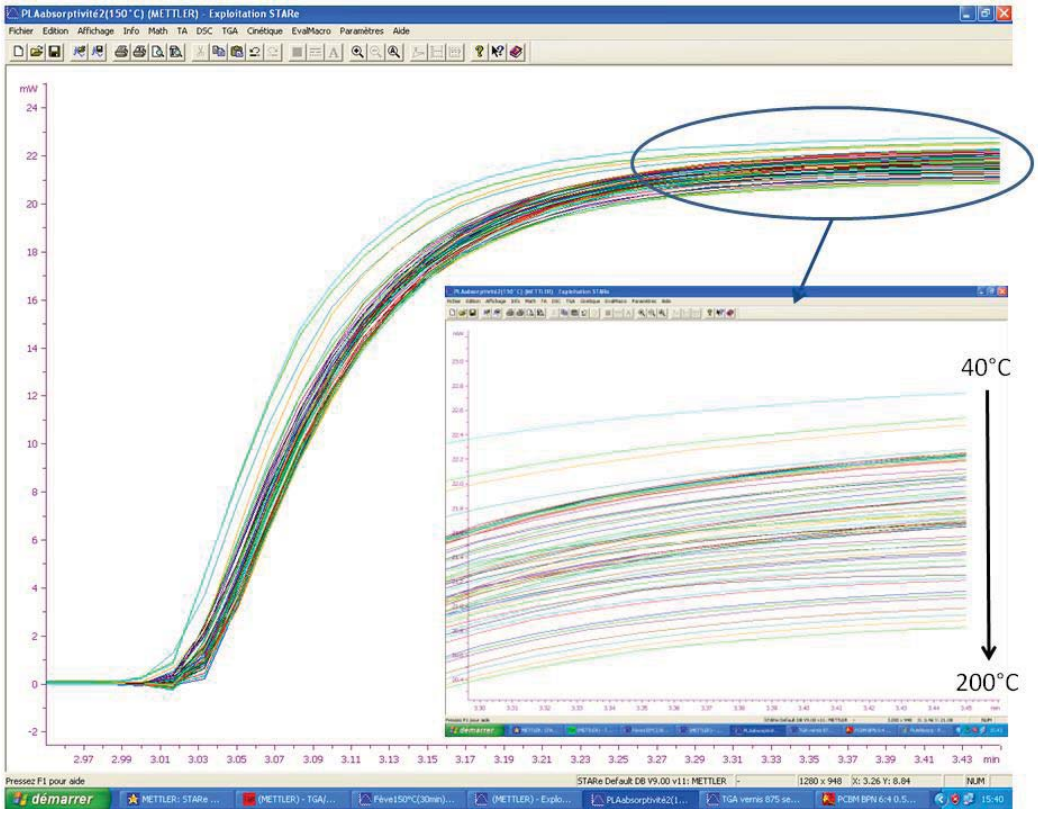


Figure 10. Copie d'écran montrant les thermogrammes DSC du PLA. Ces thermogrammes correspondent aux flux de chaleur enregistrés lors du segment d'irradiation à -25°C. Chaque thermogramme correspond à une température de fin de chauffage (T_e) comprise entre 40 et 200°C. L'insert correspond à un agrandissement de la partie "plateau de flux".

La figure 10 montre une capture d'écran où l'on peut observer les thermogrammes du PLA correspondant aux segments de l'irradiation (voir figure 9). Au cours de ces segments, l'échantillon est maintenu à -25°C pendant 5 minutes avant d'être irradié pendant 30 secondes. Ce traitement est réalisé après des segments de chauffage stoppés à différentes températures comprises entre 40 et 200°C. A chaque fois, le chauffage (5°C/min) est arrêté puis l'échantillon trempé (-40°C/min) jusqu'à -25°C pour subir un échelon d'irradiation (30 secondes à 50% de la puissance nominale de la lampe). Les enregistrements de la figure 10 représentent les thermogrammes de cette phase d'irradiation. Dans l'encadré de la figure, on distingue les "plateaux" du flux thermique DSC.

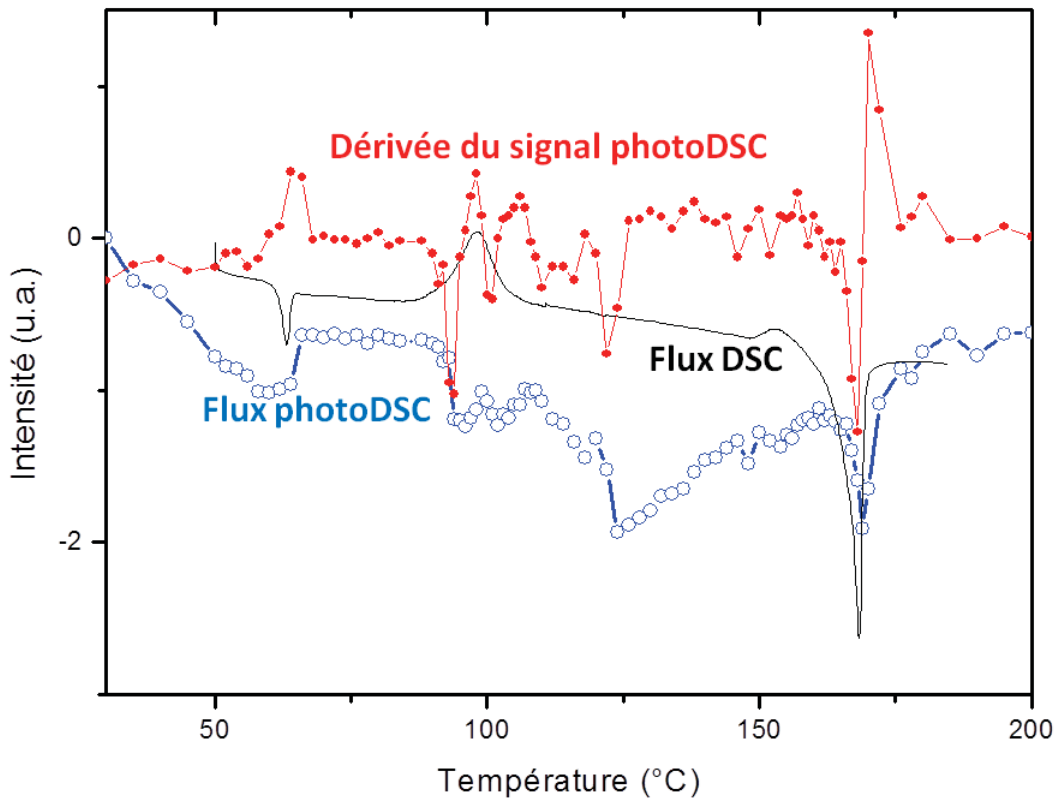


Figure 11. Comparaison entre le flux thermique issu de l'irradiation d'un échantillon de PLA (flux photoDSC, ronds vides) et le flux thermique d'une DSC classique (flux DSC, trait plein). A aussi été portée la dérivée du flux photoDSC. Le thermogramme DSC a été enregistré à 5°C/min.

On distingue des zones où les "plateaux" se resserrent révélant des plages de températures où les propriétés thermo-optiques du matériau varient très peu. Ce sont les domaines de températures où le polymère ne subit pas de transition notable (par exemple entre la T_g et la cristallisation froide ou entre la cristallisation froide et la fusion). Pour rendre mieux visibles les variations des propriétés du polymère, nous avons relevé les valeurs des plateaux et en avons soustrait celle du plateau à 40°C pris comme référence.

Ces variations de flux thermiques absorbés et réémis par l'échantillon sont regroupées sur la figure 11 où elles sont tracées (ronds vides) en fonction de la température de fin de chauffage (T_e). Sur cette même figure, nous avons aussi porté la dérivée de ces variations (ronds pleins) ainsi qu'un thermogramme DSC classique du PLA enregistré à 5°C/min.

En observant la figure 11, on peut remarquer que les différences de flux enregistrés lors de l'irradiation de l'échantillon de PLA (ronds vides) sont négatives à toutes les températures. Il semble donc que l'augmentation de la température de l'échantillon se traduit systématiquement par une diminution du flux réémis par ce dernier. Le flux photoDSC

diminue régulièrement jusqu'à la température de transition vitreuse (T_g), augmente brusquement au passage de la T_g, reste pratiquement constant jusqu'à la cristallisation froide à l'occasion de la survenue de laquelle il re-diminue puis ré-augmente pour diminuer de nouveau puis augmenter une nouvelle fois jusqu'à la fusion qui provoque une diminution brusque suivie d'une augmentation puis une stabilisation à l'état liquide. La dérivée du flux photoDSC rend cette évolution encore plus nette. En passant à la dérivée, les variations régulières sont transformées en constantes, les changements de pente en pics et les pics en doubles pics inversés.

Le flux photoDSC et sa dérivée reproduisent assez fidèlement l'ensemble des événements thermiques subis par l'échantillon. On y retrouve ainsi la transition vitreuse, la cristallisation froide et la fusion. On y relève même la relaxation enthalpique qui intervient juste après la T_g ainsi que le discret pic exothermique qui se produit juste avant la fusion. En plus des phénomènes observés sur le thermogramme de la DSC classique (trait continu sur la figure 9), le tracé du flux photoDSC présente un pic autour de 125°C. Il est probable que ce soit là un phénomène athermique (non détectable par la DSC classique) et qui se traduirait par une variation des propriétés thermo-optiques du matériau. Cet intervalle de température, entre la cristallisation froide et la fusion est le lieu de changements de conformations multiples dans l'hélice que forment les chaînes du PLA à l'état cristallin (117).

4- Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les premiers résultats d'une autre combinaison originale de la DSC et d'une source de lumière couplée. Cette combinaison permet, tout en faisant vieillir artificiellement le polymère, d'analyser sa réponse à une excitation lumineuse à des intervalles de temps réguliers. Avec cette technique, il est possible de suivre toute variation des propriétés thermo-optiques du matériau tel l'indice de réfraction, l'absorptivité, l'émissivité ou la diffusivité.

Le vieillissement est réalisé in-situ, sur le même échantillon, tout en maîtrisant les paramètres expérimentaux tels la température, l'atmosphère de travail, l'intensité d'irradiation...

Cette combinaison du capteur DSC à flux de chaleur d'une source de lumière mono ou polychromatique a été mise à profit pour suivre les variations des propriétés thermo-optiques des polymères au cours du vieillissement. Ces propriétés sont essentiellement l'émissivité, la

réflexivité, la transmitivité et l'absorptivité. Toutes ces propriétés évoluent au cours du vieillissement et provoquent des variations des propriétés d'usage.

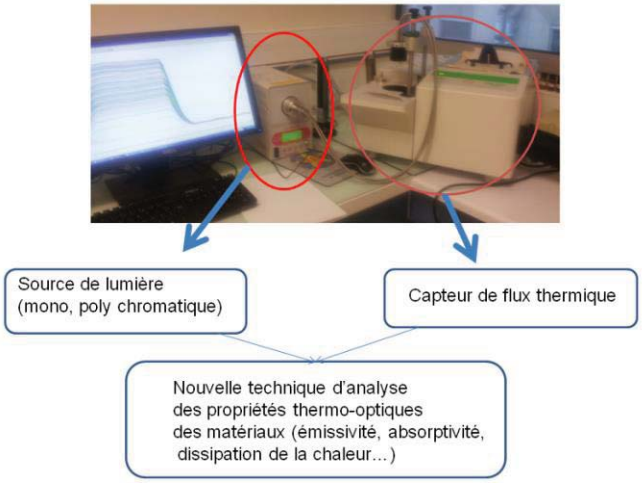


Figure 12. Les deux éléments de base de la technique de suivi des propriétés thermo-optiques des polymères.

Nous avons montré, dans ce chapitre, qu'il était possible de suivre la coloration d'un échantillon de PVC soumis à un vieillissement thermique. Le même protocole est applicable à toute variation de couleur, d'aspect, de rugosité subie par un échantillon de polymère en cours de vieillissement. Nous avons aussi montré que les variations de la morphologie (cristallisation, fusion, transition de phase...) sont parfaitement détectables et quantifiables par cette technique. Il s'agit donc d'une nouvelle méthode d'étude des polymères en cours de vieillissement.

Nous avons comparé la sensibilité de cette technique à celle de la DSC simple. Nous avons montré que toutes les transitions thermiques (détectables par la DSC) sont aussi détectées par cette technique car ces transitions s'accompagnent toujours d'une variation d'au moins l'une des propriétés thermo-optiques (émissivité, réflexivité, transmitivité ou absorptivité). Nous avons aussi montré que cette technique était capable de détecter les phénomènes athermiques qui s'accompagnent d'une modification de l'une de ces propriétés (indice de réfraction, par exemple).

Chapitre V

Diffusion de l'eau dans les polymères : application à l’étude du vieillissement

Ce chapitre sera consacré à l'étude des interactions entre la molécule d'eau et les polymères de façon générale et l'évolution de ces interactions au cours du vieillissement des polymères de façon particulière. Il sera pour nous l'occasion de présenter les premiers résultats obtenus avec deux techniques utilisant la molécule d'eau comme sonde de structure des polymères.

Il s'agit, d'une part, de la thermoporosimétrie par intrusion forcée de l'eau qui utilise la combinaison d'une cellule haute pression (600 bars) pour introduire l'eau dans le polymère et de la DSC pour la caractériser. Les propriétés thermiques de cette eau confinée, notamment ses températures de transition, sont porteuses de précieuses informations sur la structure du matériau qui la confine. On accèdera ainsi aux distributions de tailles des vides interstitiels, des mailles ou des pores dans lesquels l'eau est localisée.

D'autre part, il s'agit du couplage ATG/Humidité qui permet, par thermogravimétrie, de suivre l'adsorption et la désorption de l'eau sous atmosphère contrôlée en température et en humidité relative. Ce couplage permet d'accéder à la solubilité de l'eau dans les polymères ainsi qu'à son coefficient de diffusion au sein de ces matériaux. L'intrusion forcée de l'eau dans les polymères sera aussi utilisée pour en mesurer le coefficient de diffusion lors d'une expérience de désorption en ATG simple dont les résultats seront confrontés à ceux obtenus par désorption au sein de la DSC suivie par thermoporosimétrie.

L'évolution de la solubilité et du coefficient de diffusion de l'eau dans un échantillon de PLA en cours de thermo-oxydation sera présentée pour illustrer l'application du couplage ATG/Humidité dans le domaine de l'étude du vieillissement des polymères. Pour les autres techniques abordées dans ce chapitre, seules les perspectives d'applications dans ce domaine seront évoquées.

1- Thermoporosimétrie par intrusion forcée d'eau

La plupart des polymères organiques de synthèse sont hydrophobes. Leur faible affinité avec l'eau résulte de leur faible polarité. L'eau se comporte donc comme un non-solvant c'est à dire qu'elle ne dissout pas le polymère non réticulé, comme le ferait un bon solvant, et ne gonfle pas le polymère réticulé. L'intrusion de l'eau dans le polymère ne se fera donc ni facilement ni rapidement. Pour accélérer le processus, nous avons opté pour l'utilisation de la pression pour forcer l'intrusion de l'eau dans le polymère. L'idée est d'introduire l'eau sous pression et attendre que l'équilibre de sorption soit établi. Une fois cet équilibre atteint, on

décompresse le dispositif pour revenir à la pression atmosphérique. On attend alors qu'un nouvel équilibre de sorption s'établisse à la pression atmosphérique avant de mesurer la quantité d'eau adsorbée.

a- Cellule de mise sous haute pression

La figure 1 détaille le principe de la cellule haute pression. L'échantillon de polymère (rectangle de 5 mm de large sur 40 mm de long et 2 mm d'épaisseur) est introduit dans la cellule qui consiste en un tube d'acier inoxydable à base de nickel (Hastalloy: Ni 57.0, Mo 16.0, Cr 15.5, Fe 5.5, and W 3.8) de 80 mm de hauteur sur 10 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur. Cette cellule a été initialement conçue pour servir sur un transitiomètre haute pression et haute température mis au point et réalisé par Grolier et Randzio (118), (119).

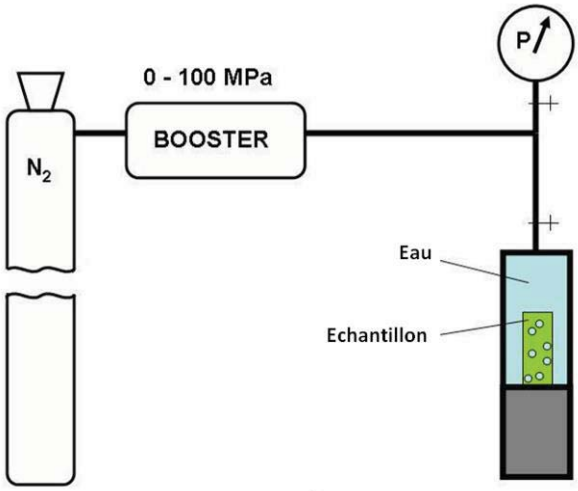


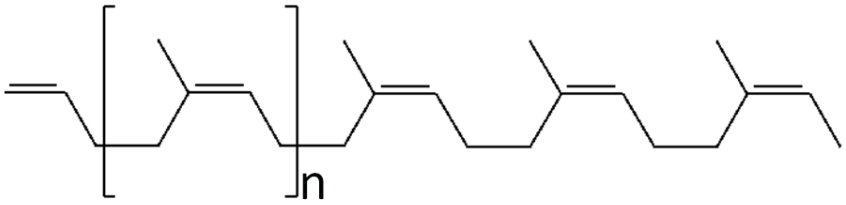
Figure 1: schéma de principe de la cellule haute pression pour l'intrusion forcée de l'eau dans un polymère. La bouteille de di-azote permet de faire fonctionner le "booster" qui un dispositif démultiplieur de pression. La cellule proprement dite est formée d'un tube en acier inoxydable (hastalloy) à l'épreuve de la pression.

Une bouteille de di-azote (200 bars) amorce un "booster", qui est un dispositif à deux étages permettant de démultiplier la pression pour l'amener jusqu'à 100 MPa. Une foisla pression souhaitée atteinte, la cellule est isolée avant d'être découplée du reste de dispositif, puis son étanchéité vérifiée. La cellule est alors placée dans une enceinte (étuve) maintenue à la température souhaitée pendant le temps voulu. Après le temps de séjour sous pression (en général entre 24 et 48 heures), la cellule est précautionneusement décompressée pour éviter que la détente du gaz ne provoque des dommages dans le matériau. Pour contrôler cette opération, la décompression est réalisée dans une bassine remplie d'eau afin de surveiller le débit d'air qui s'échappe.

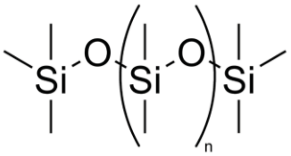
b- Les polymères étudiés

Nous avons appliqué cette technique à deux élastomères connus pour leur caractère hydrophobes, à savoir le polyisoprène (PI)et le polydimétylsiloxane (PDMS).

Le polyisoprène utilisé est de configuration 1-4 cis à 98%. C'est un matériau fourni par l'entreprise MICHELIN. Il a été vulcanisé et chargé avec du noir de carbone selon la formulation suivante: noir de carbone (50 parts), ZnO (4 parts), acide stéarique(2 parts), 6PPD (1.5 parts), soufre (2.4 parts) et CBS (2.4 part). La vulcanisation a été réalisée à 150°C.



Le PDMS utilisé a été fourni par la société SEDIVER. Il a été réticulé par décomposition de peroxyde de dicumyle (DCP) à 145°C.



2- Observation de l'eau confinée par DSC

Après intrusion forcée (600 bars) de l'eau et un séjour de 24 heures dans une étuve à 60°C suivi d'une décompression lente, les échantillons de PI et PDMS ont été laissés à la température ambiante sous pression atmosphérique dans des piluliersremplis d'eau pendant 24 heures. L'objectif est de laisser le temps à l'équilibre de sorption/désorption de l'eau de s'établir. En effet, la solubilité de l'eau sous 600 bars et 60°C, n'est pas la même que celle sous la pression atmosphérique et à l'ambiante. On suppose que l'excès d'eau, qui ne se serait pas évacué pendant la décompression, finira par le faire pendant le séjour de 24 heures dans le pilulier.

A l'équilibre de sorption/désorption, une certaine quantité d'eau, correspondant à la solubilité de ce liquide dans le polymère, se trouve confinée en son sein. Cette eau dissoute dans la matrice remplit les interstices, les pores, les mailles, et solvate les chaînes polymères en fonction de l'intensité des interactions entre elle et le matériau.La différence entre cette eau

et l'eau se trouvant à la surface du matériau et à l'extérieur de ce dernier est que l'eau confinée a une mobilité plus réduite que l'eau libre.

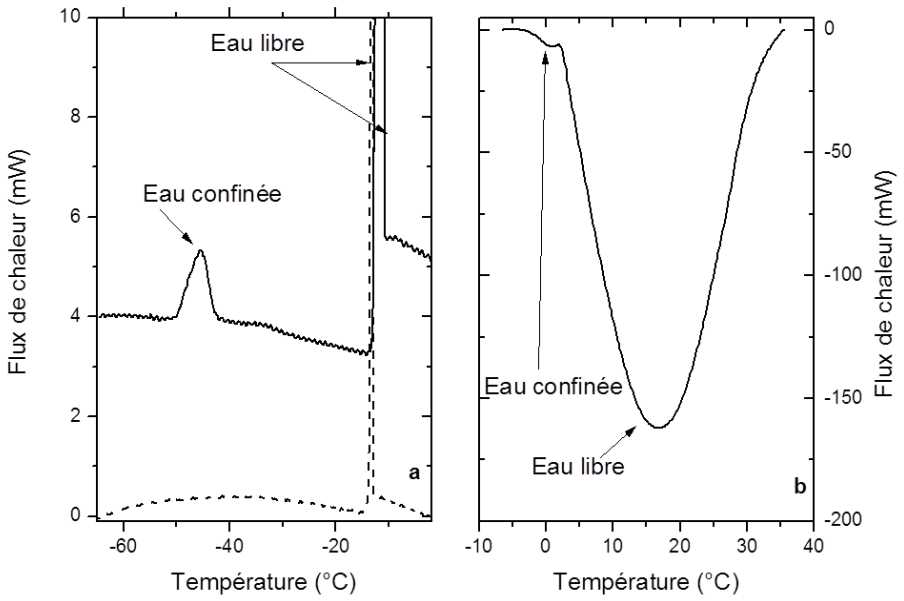


Figure 2. Thermogrammes DSC du polyisoprène enregistrés à 2°C/min sous un flux d'air de 40 mL/min. (a) Thermogrammes de cristallisation. En trait plein, le thermogramme du PI après intrusion d'eau sous pression. On y distingue le pic de l'eau confinée autour de -45°C et celui, plus intense, de l'eau libre à -11°C (à cause de la surfusion). En pointillés, le thermogramme du PI ayant séjourné 24 heures dans l'eau sous la pression atmosphérique et à 60°C. On remarque l'absence de pic d'eau confinée. (b) Thermogramme de fusion de l'eau dans le PI où l'eau a été introduite sous pression.

Cette réduction dans les degrés de liberté se traduit par une variation (abaissement) des températures de transition thermique, ici la fusion et la cristallisation. L'objectif ici est donc d'observer les transitions de cette part d'eau confinée pour les comparer à celle de l'eau libre.

On prélève un échantillon (10 mg environ) du polymère qui a été imbibé d'eau sous pression et on le place dans la capsule DSC en prenant soin d'y ajouter une ou deux gouttes d'eau supplémentaires pour que l'échantillon soit toujours en contact avec de l'eau liquide et éviter ainsi qu'il ne se dessèche de façon prématurée et non contrôlée. La capsule DSC est alors scellée avant d'être placée sur le capteur à l'intérieur du four.

Le programme de température appliqué aux deux échantillons consiste en un refroidissement depuis l'ambiante jusqu'à -70°C à 2°C/min suivi d'une augmentation de température de -70 à 25°C avec la même vitesse de variation de température.

La figure 2 montre les résultats obtenus pour le PI. On y compare, sur la partie gauche, le thermogramme obtenu pour le PI où l'eau a été introduite sous pression (trait plein) à celui

d'un échantillon de PI ayant séjourné le même temps (24 heures) dans l'eau à 60°C mais sous pression atmosphérique (trait en pointillés). Dans les deux cas on distingue un pic exothermique très intense situé à environ -10°C; c'est le pic de cristallisation de l'eau "libre". C'est l'eau qui est présente autour de l'échantillon ou à sa surface. Cette eau aurait dû cristalliser à 0°C mais à cause du phénomène de la surfusion, elle cristallise à plus basse température. Le phénomène de surfusion est ici attesté par le profil abrupt du pic exothermique observé; la rupture de la surfusion se fait de façon soudaine et totale. Un pic exothermique supplémentaire (voire même deux) apparait sur le thermogramme de l'échantillon du PI ayant subi la pression. Il est localisé autour de -45°C. Ce pic correspond à l'eau confinée à l'intérieur du matériau. Pour le PI n'ayant pas été soumis à une forte pression, ce pic est absent. La position de ce pic et sa forme, comme on le verra plus loin, sont liées à la distribution des tailles des volumes où l'eau est confinée. Sur la même figure 2 (b, droite) est présenté le thermogramme de fusion de l'eau pour l'échantillon ayant subi l'intrusion forcée de l'eau. On observe un très large pic précédé par un épaulement. Ce pic est attribué à la fusion de l'eau libre et l'épaulement à la fusion de l'eau confinée. On constate que l'épaulement se situe pratiquement à 0°C (avec une température de début à -5°C). Ce décalage important entre la température de cristallisation de l'eau confinée (-45°C) et sa température de fusion (-5°C) a déjà été relevé par Brun (120).qui l'avait attribué à l'écart à la sphéricité des volumes dans lesquels l'eau est confinée. D'après ces travaux, l'eau confinée dans des pores parfaitement sphériques devrait cristalliser à la même température que celle où elle fondrait. Tout décalage entre ces deux températures serait lié à un facteur de forme caractéristique de l'écart à la sphéricité.

Les résultats obtenus pour l'échantillon de PDMS sont rassemblés sur la figure 3. Là aussi, on observe que l'échantillon ayant séjourné 24 heures dans l'eau à la pression atmosphérique ne présente pas de pic d'eau confinée. Les deux thermogrammes présentent, en plus des pics de l'eau libres, des pics exothermiques situés autour de -60°C et qui sont attribués à la cristallisation du PDMS.

Il est donc démontré, à partir des résultats obtenus pour les deux échantillons, que l'intrusion de l'eau a bien lieu sous pression élevée et qu'elle ne se produit sous pression atmosphérique.

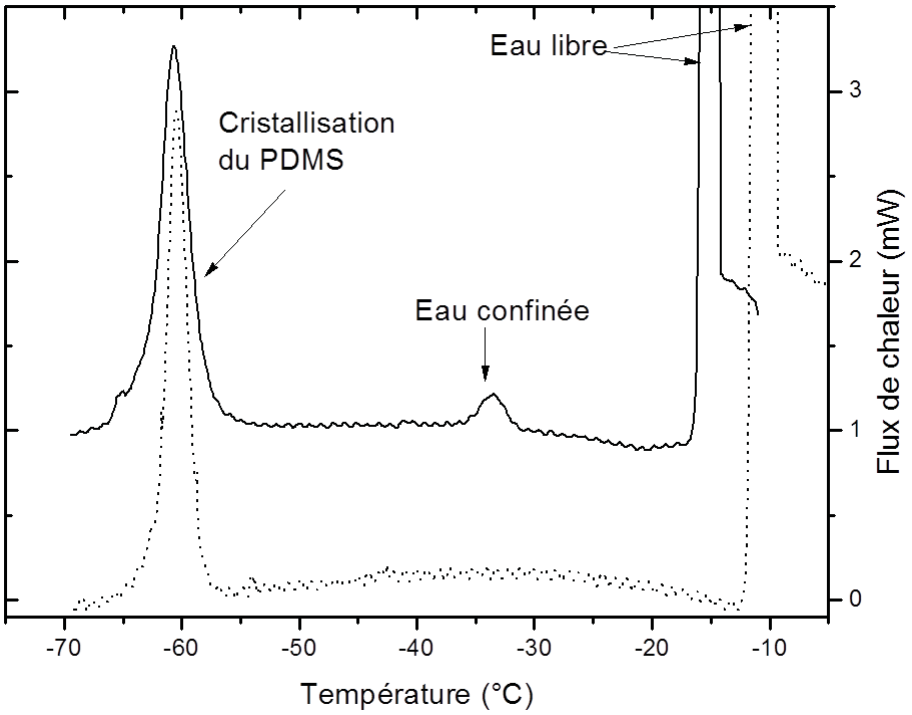


Figure 3. Thermogrammes DSC de cristallisation du PDMS enregistrés à 2°C/min sous un flux d'air de 40 mL/min. En trait plein, le thermogramme du PDMS après intrusion d'eau sous pression. On y distingue le pic de l'eau confinée autour de -33°C et celui, plus intense, de l'eau libre entre -12 et -15°C (à cause de la surfusion). En pointillés, le thermogramme du PDMS ayant séjourné 24 heures dans l'eau sous la pression atmosphérique et à 60°C. On remarque l'absence de pic d'eau confinée. Les pics à -60°C sont attribuables à la cristallisation du PDMS.

3- Désorption de l'eau dans le PI

L'idée, poursuivie ici, est de provoquer la désorption de l'eau confinée à l'intérieur du polymère. La diffusion de cette eau lors de ces expériences de séchage, l'évolution dimensionnelle (dégonflement, contraction...) de l'échantillon, la modification des distributions des tailles des vides qui emprisonnaient l'eau sont autant de paramètres dont l'observation pourrait être porteuse d'informations précieuses sur la structure du matériau.

a- Programme de température

Il s'agit de maintenir l'échantillon, préalablement imbibé d'eau par intrusion forcée, à une température donnée, sous une atmosphère ayant une humidité relative donnée et pendant un incrément de temps donné. Après chaque incrément de temps, l'échantillon est rapidement refroidi pour stopper la diffusion, puis l'eau confinée restante est analysée par enregistrement de ses thermogrammes de cristallisation et de fusion. La figure 4détaille le programme de température choisi. L'échantillon est placé dans une capsule DSC (100 µL) en aluminium.Une à deux gouttes d'eau sont ajoutée pour éviter toute desséchement intempestif. La capsule est scellée et un trou de 0,5 mm de diamètre y est pratiqué.

.

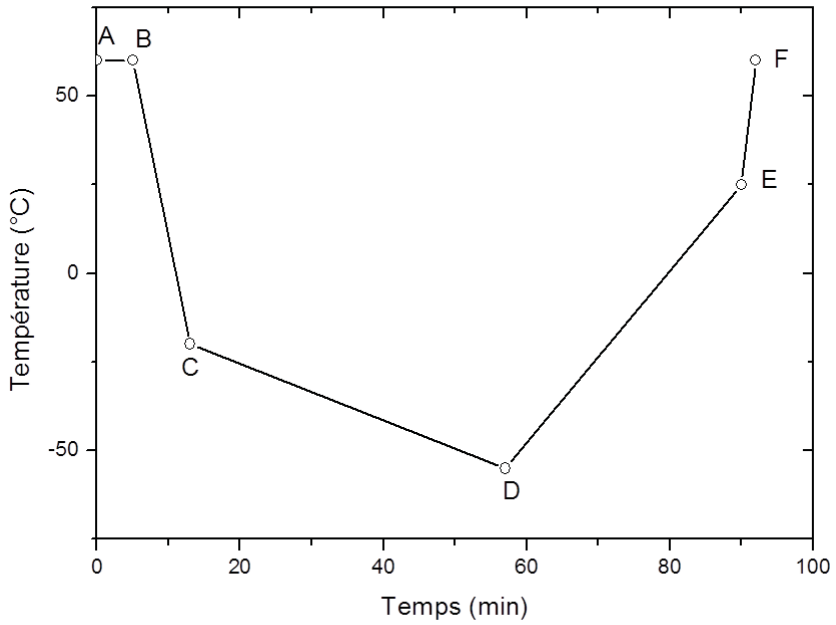


Figure 4. Programme de température appliqué pour l'étude de la désorption de l'eau confinée au sein des polymères.

"A-B" représente un segment isotherme correspondant à la température et à l'incrément de temps de désorption (de 2 à 10 minutes en fonction de la température de désorption choisie). De "B" à "C", l'échantillon est refroidi rapidement (40°C/min) jusqu'à -18°C pour arrêter la désorption. L'eau libre cristallise lors de ce segment après avoir subi un phénomène de surfusion. De "C" à "D", un refroidissement lent (0,7°C/min) jusqu'à -57°C permet d'enregistrer la cristallisation de l'eau confinée. Cette faible vitesse a été choisie lors d'études précédentes réalisées au sein de notre équipe (66).et correspond à un bon compromis entre une durée raisonnable de l'expérience et la nécessité de donner aux équilibresle temps de s'établir. C'est aussi la vitesse de refroidissement à laquelle les étalonnages des liquides-sondes de thermoporosimétrie ont été réalisés, cequi permet de transformer les thermogrammes de cristallisation en distributions de tailles de pores ou de mailles. L'échantillon est alors réchauffé de "D" à "E" (25°C) à 5°C/min pour enregistrer la fusion de l'eau confinée et libre. Des essais préliminaires ont montré que même à faible vitesse (0,7°C/min), le pic de l'eau confinée n'est pas séparé de celui de l'eau libre. C'est pour cette raison qu'une vitesse plus importante a été adoptée pour la fusion étant donné que la seule donnée à extraire du pic de fusion est l'enthalpie de transition de phase qui est proportionnelle à la masse d'eau, quelle que soit la vitesse de chauffe. On accèdera au picde

l'eauconfinéequand l'eau libre aura été épuisée par évaporation. A partir de 25°C (E), l'échantillon est rapidement réchauffé (40°C/min) jusqu'à la température de l'isotherme de désorption. Cette grande vitesse de chauffe limite l'évaporation à des températures intermédiaires. Une fois la température de désorption atteinte (F), un nouveau cycle est relancé. L'accumulation des incréments de désorption formera le temps total de séchage.

b- Exploration du matériau par la cristallisation de l'eau confinée

b-1- Corrélation entre les pics de cristallisation

Avant de sonder la texture du matériau par l'exploitation des variations des températures de ses transitions thermiques, nous avons vérifié qu'il pouvait exister des corrélations entre les évolutions des pics exothermiques observés.

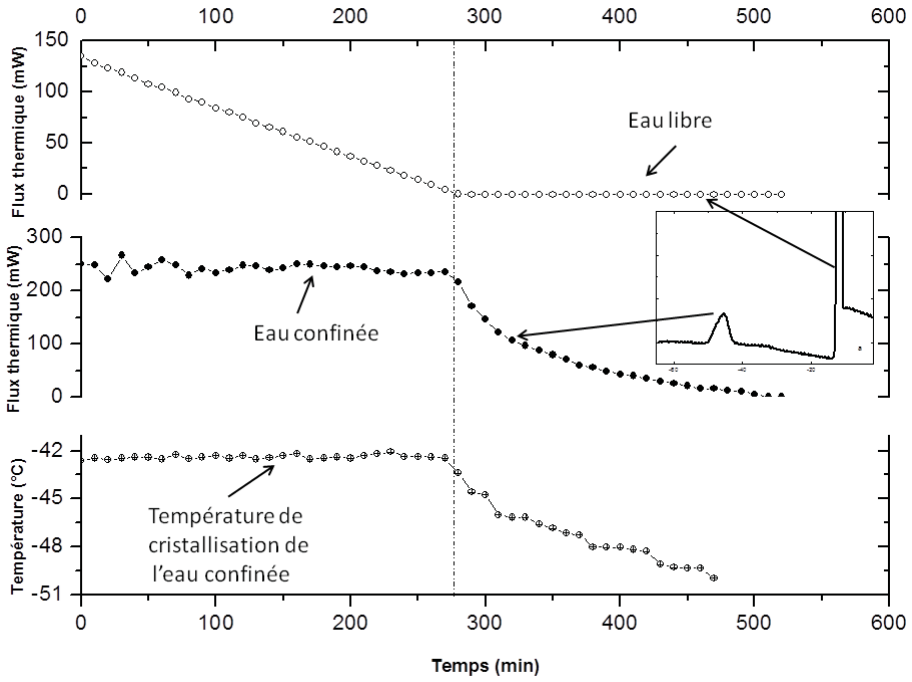


Figure 5. Corrélations entre les évolutions des pics de cristallisation. En haut (ronds vides) intensité du pic de l'eau libre. Au milieu (rond plein) évolution du pic de l'eau confinée. En bas (rond avec croix) évolution de la température du pic de l'eau confinée. Dans l'encadré on montre le thermogramme de l'eau où on distingue les pics de cristallisation des deux types d'eau. La température de séchage choisie ici était de 60°C.

La figure 5 montre l'évolution au cours du temps de séchage des intensités des deux pics de cristallisation, celui de l'eau confinée (-43°C) et celui de l'eau libre (-10°C). On constate que le pic de l'eau libre diminue régulièrement puis disparait complètement au bout des 275 premières minutes de temps de séchage cumulé. Pendant ces premières 275 minutes, le pic de l'eau libre reste quasiment constant en intensité et en température. Quand l'eau libre a été

complètement évaporée, le pic de l'eau confinée commence à diminuer et sa température à laquelle il apparaît commence à se décaler vers les faibles valeurs, passant de -43 à -50°C. La coïncidence de temps entre la disparition du pic de l'eau libre et le début de la diminution du pic de l'eau confinée montre que les deux types d'eau s'évaporent l'un après l'autre. La diminution du pic de l'eau confinée s'accompagne de la diminution de sa température de cristallisation. On montrera plus loin que ce léger décalage vers les basses températures est le signe d'une contraction du matériau à la suite du départ de l'eau confinée. Tout se passe comme si le PI avait été légèrement gonflé et se "dégonflait" suite à l'évaporation de cette eau confinée.

b-2- Distribution des tailles des volumes où l'eau est confinée

b-2-1- Etalonnage de l'eau comme sonde de thermporosimétrie

Nous avons mis en évidence, lors des paragraphes précédents, l'existence de l'eau confinée dans la matrice polymère. Cette eau occupe des volumes préexistants. Il peut s'agir de volume libre (exclu), d'interstices, de mailles du réseau polymère, de pores...Le but de ce paragraphe est de calculer les distributions des tailles de ces volumes Ce calcul sera mené selon la méthodologie de la thermoporosimétrie.

On va commencer par procéder à un étalonnage de l'eau qui a servi à gonfler les échantillons de PI. Nous aurions pu utiliser les relations empiriques déjà publiées par Brun **[** (120) pour l'eau. Mais l'eau confinée dans ces échantillons de PI n'est pas de l'eau pure, car elle a extrait une partie des charges et additifs contenus dans les matériaux étudiés (noir de carbone, DCP...).

Pour procéder à l'étalonnage, nous disposons d'un jeu de 5 échantillons de silice très monodisperses, synthétisés par technique de sol-gel (121) et dont les propriétés texturales ont été caractérisées par adsorption au di-azote en utilisant la méthode du BET **[**Brunauer S, Emmet PH, Teller E. J Am Chem Soc; 60:309–19, 1938.**]** pour le calcul de la surface spécifique et du BJH (122).pour l'estimation de la distribution des tailles de pores. Le tableau 1 rassemble les propriétés de ces échantillons étalons. Le principe de l'étalonnage consiste à enregistrer le thermogramme DSC de la cristallisation de l'eau confinée au sein des échantillons de silice de tailles de pores connues.

Sample	SSA	Porous volume	Average pore radius

reference	(m2/g)	(cm3/g)	(nm)
25	537	0,333	1,75
50	532	0,696	2,4
75	472,7	0,922	3,42
200	166,2	0,991	8,7
270	183,1	1,327	14,25

Tableau 1. Caractéristiques texturales du lot d'échantillons étalons de silice.

On relève, sur ces thermogrammes, la température de cristallisation de l'eau confinée, T. On trace l'évolution de R_p (rayon moyen des pores en nm) en fonction de l'inverse de ΔT, $\Delta T = T - T_0$ et T_0, la température de fusion de l'eau libre qui est égale à 0°C. Sur la figure 6a, sont portés les pics de cristallisation de l'eau confinée dans chacun des cinq échantillons étalons de silice. La température de cristallisation, T, est prise au sommet de chaque pic. La figure 6b montre la représentation graphique des rayons des pores (R_p en nm) en fonction de $1/\Delta T$ (en $°C^{-1}$). Le lissage des points expérimentaux de cette figure donne la relation empirique suivante:

$$R_p(nm) = 1.2 \exp\left(-\frac{18.8}{\Delta T}\right) \quad \text{Equation 1}$$

L'équation 1 permet de transformer les graduations de l'axe des abscisses du thermogramme DSC en une échelle exprimée en rayon de pores en nm. Pour avoir la distribution des tailles de pores, il convient de transformer les ordonnées du thermogramme DSC pour accéder à l'équation:

$$\frac{dV_p}{dR_p} = f(R_p) \quad \text{Equation 2}$$

où V_p est le volume des pores et R_p leur rayon.

Le volume des pores (Vp) est accessible par la mesure de la quantité d'eau qui y est confinée. Cette quantité d'eau confinée peut être déterminée par la mesure de l'énergie de cristallisation qui se dégage lors de la transition de phase. Cette énergie de cristallisation est représentée par l'aire sous le pic de cristallisation visible sur le thermogramme DSC. Cependant, pourpasser d'une énergie de cristallisation (grandeur extensive en joules) à une quantité de matière (exprimée en masse ou en volume), il est nécessaire de connaître l'énergie

de cristallisation massique ou volumique (en joule/Kg ou joule/cm3). Or, cette énergie de cristallisation n'est connue que pour l'eau libre, pour laquelle elle vaut 335 J/g à 0°C sous la pression atmosphérique. Dans le cas de l'eau confinée, la cristallisation se produit à des températures beaucoup plus basses (jusqu'à -50°C). Il convient donc de mesure cette énergie à différentes températures. Pour réaliser cette mesure, nous allons encore procéder par étalonnage. Le tableau 1 donne les volumes poreux des échantillons étalons de silice. Lors des expériences d'étalonnage, l'eau qui peut cristalliser dans ces échantillons se solidifie au sein des pores. Le volume de cette eau confinée qui cristallise est donc connu, et le thermogramme fournit l'énergie correspondante. Il faudra, cependant, tenir compte d'une couche d'eau qui reste adsorbée sur la paroi interne des pores de la silice et qui ne cristallise pas. Cette couche est, en général, d'un à deux nanomètres d'épaisseur. Pour tenir compte de cette partie de l'eau non cristallisable, on définit une "énergie de cristallisation apparente", notée "Wa". Wa est calculée en divisant l'énergie de cristallisation, correspondant à chaque pic, par le volume poreux de l'échantillon de silice correspondant. Le tracé de Wa en fonction de ΔT permet, comme le montre la figure 6c, d'accéder à la relation empirique suivante:

$$W_a({}^{J}/_{cm^3}) = 334\exp(0{,}049.\Delta T) \quad \text{Equation 3}$$

Pour terminer le calcul de la distribution des tailles des vides, on procède de la façon suivante:

$$dV_p = \frac{Y.d(\Delta T)}{W_a} \quad \text{Equation 4}$$

avec Y (en W/g) l'ordonnée du thermogramme pour un ΔT donnée.

En différentiant l'Equation 1, il vient que:

$$dR_p = \frac{18{,}8.R_p}{\Delta T^2} d(\Delta T) \quad \text{Equation 5}$$

D'où en combinant les équations 3, 4 et 5 et en posant b=1/18,8 , on peut écrire:

$$\frac{dV_p}{dR_p} = b\frac{Y.\Delta T^2}{W_a.R_p} \quad \text{Equation 6}$$

A utilisant les équations 1 et 6, il est donc possible de transformer le pic de cristallisation de l'eau confinée obtenu par DSC en une distribution des tailles des volumes confinants.

Pour tester la validité de cet étalonnage, nous avons imbibé d'eau un échantillon d'alumine mésoporeuse, dont la distribution des tailles des pores avait été établie par adsorption de gaz (BJH).

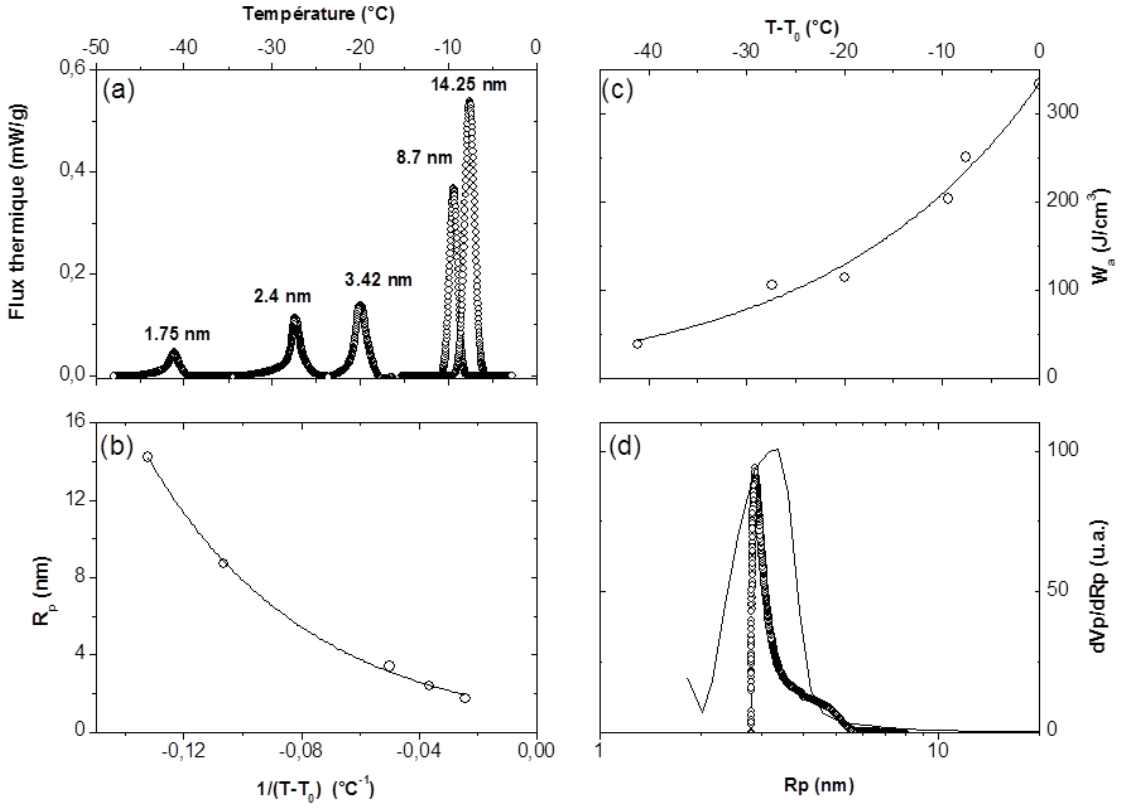


Figure 6. Etalonnage de l'eau utilisée en guise de sonde de thermoporosimétrie. (a) thermogrammes de cristallisation de l'eau confinée dans chacun des 5 échantillons standards de silice. Les valeurs sur chaque pic correspondent aux rayons moyens des pores. La vitesse de variation de température utilisée est de 0,7°C/min. (b) l'évolution du rayon des pores en fonction de l'inverse de ΔT. (c) L'évolution de l'énergie de cristallisation apparente (W_a) en fonction de ΔT. (d) comparaison entre deux distributions de tailles de pores d'un échantillon d'alumine; l'une (ronds vides) calculée par thermoporosimétrie, l'autre (trait plein) par adsorption de gaz (BJH).

Une fois l'échantillon entièrement imbibé d'eau, il a été soumis à un refroidissement à une vitesse de 0,7 °C/min, ce qui a permis d'enregistrer le pic de l'eau qui y est confinée. Ce pic a été, parapplication des équations 1 et 6, transformé en distribution de tailles de pores. La figure 6d montre la superposition des deux distributions; l'une (trait continu) obtenue par BJH et la seconde (ronds vides) obtenue par thermoporosimétrie. Le recouvrement mutuel des deux distributions valide l'étalonnage.

b-2-2- Application aux PI et PDMS

Deux échantillons, un de PI et un de PDMS, ont été saturé d'eau sous pression à 60°C pendant 24 heures. Nous envisageons ici d'observer l'évolution de la distribution des volumes

confinant l'eau dans chacun des deux échantillons lors d'opération de désorption de cette eau à 90°C.

- **Cas du PI**

Les thermogrammes de cristallisation de l'eau confinée sont ici centrés autour de -48°C. Les incréments de temps de séchage (temps de séjour de l'échantillon à 90°C pour chaque cycle) sont ici de 5 minutes. Au bout de 60 minutes de temps de séchage cumulé, l'eau confinée a complètement disparu. Les thermogrammes obtenus sont présentés sur la figure 7a. Ces thermogrammes ont été transformés, suivant le formalisme décrit dans le paragraphe précédent, en distributions de tailles de volumes confinants. Ces distributions sont présentées sur la figure 7b. On observe une diminution régulière des pics de cristallisation de l'eau confinée, attestant du séchage progressif de l'échantillon. L'eau confinée est séquestrée dans des volumes dont les rayons sont compris entre 1,70 et 1,85 nm.

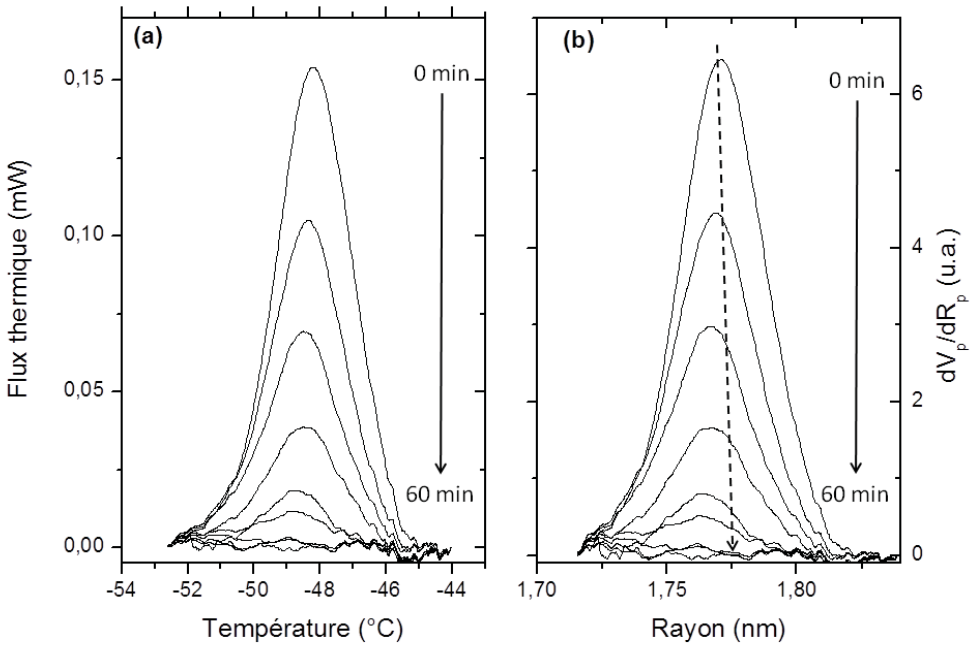


Figure 7. Séchage, à 90°C sous un flux d'air sec (40mL/min),d'un échantillon de polyisoprène vulcanisé et chargé avec du noir de carbone. (a) Evolution des thermogrammes de l'eau confinée, la vitesse de variation de température est de 0,7°C/min. (b) Evolution des distributions des tailles des microvides présents dans la matrice et où l'eau est confinée.

En adoptant la valeur de 0, 343 nm (123) pour le diamètre moléculaire de l'eau, on obtient que dans ces volumes confinants, présents dans la matrice du PI, il serait possible de "dissoudre" une dizaine de molécules d'eau. Il convient de faire remarquer ici que la thermoprosimétrie, comme d'ailleurs toutes les techniques d'analyse basées sur la sorption de

petites molécules ne mesure que la plus petite dimension caractéristique des pores, c'est à dire à l'endroit de leur plus faible diamètre (si le pore, par exemple, avait une forme en bouteille, la mesure accessible serait celle de la taille de son goulot). Les volumes réels peuvent donc être un peu différents de ce qui est mesuré mais la technique permet d'accéder à des tendances riches en informations. On observe, par exemple que les sommets des distributions des micro-videsprésents dans la matrice de PI, se décalent légèrement vers la gauche. Cette diminution a été estimée à environ 1% et correspondrait à un "dégonflement" du PI. Il n'est pas possible, à ce stade de l'étude, d'émettre des hypothèses sérieuses sur l'origine de cette variation dimensionnelle du polyisoprène (PI) par absorption d'eau. En effet, il s'agit d'une polyoléfine à priori hydrophobe, mais qui est chargée à 50 phr (partie pour cent parts) de noir de carbone avec la présence d'autres additifs listés en début de ce chapitre.

- **Cas du PDMS**

Un échantillon de PDMS, imbibé d'eau par mise sous pression pendant 24 heures dans une étuve à 60°C a été soumis au même programme de séchage que l'échantillon de PI dont les résultats ont été discutés au paragraphe précédent. La figure 8 présente à la fois les thermogrammes de cristallisation de l'eau confinée et les distributions des tailles des micro-vides correspondantes. Contrairement à ce qui a été observé dans le cas du PI, le séchage du PDMS s'accompagne d'une évolution des distributions de tailles des micro-vides beaucoup plus complexe. Les tailles des micro-vides sont globalement plus grandes dans le PDMS que dans le PI. Dans le PDMS, elles s'échelonnent de 1,85 à 2,2 nm alors qu'au sein du PI la fourchette était de 1,70 à 1,85 nm. Mais ce qui est le plus frappant dans cette comparaison, c'est l'évolution des distributions. Alors que dans le PI les distributions étaient monomodales et diminuaient de façon monotone (avec une légère tendance vers le dégonflement), celles du PDMS sont bimodales avec deux populations de tailles de micro-vides, l'une centrée sur 1,9 nm et la seconde sur 2,1 nm. Ces deux populations semblent, dans un premier temps, se comporter comme deux vases communicants, celles de plus grande taille (2,1 nm) se vidant dans la seconde (1,9 nm) avant que les deux ne s'évaporent complètement. Cette évolution est bien visible sur la figure 8. Globalement, l'évolution des distributions des tailles des micro-vides au sein du PDMS traduit un dégonflement plus important (environ 10%) que celui qui a été observé pour le PI (environ 1%).

Les volumes des micro-vides plus importants et un gonflement plus marqué peuvent être expliqués par une plus grande affinité entre le PDMS et l'eau qu'entre le PI et cette molécule.

En effet, la présence d'atomes d'oxygène ayant des doublets électroniques non partagés sont à l'origine d'une interaction attractive, par liaisons hydrogène, entre ce polymère et l'eau. Le phénomène de "vases communicants" est plus difficile à expliquer. On peut, cependant, évoquer le fait que (voir figure 3) que le cycle de séchage-cristallisation que subit régulièrement l'échantillon après chaque incrément, inclut une phase de cristallisation du PDMS au alentour de -60°C. Comme nous le verrons plus loin, la solubilité de l'eau dans les parties cristallines est plus faible qu'elle ne l'est dans les zones amorphes. La réorganisation de la morphologie du polymère suite à sa cristallisation peut bien être à l'origine d'une redistribution de l'eau en son sein. La cristallisation du PDMS s'accompagnant d'une baisse de solubilité de l'eau au sein du polymère, on devrait s'attendre à l'expulsion de l'eau excédentaire et donc une accélération du séchage. L'expulsion de l'eau excédentaire peut se faire non plus vers l'extérieur mais vers des zones de faible diamètre et jusque là non saturées. Il est aussi possible que cette réorganisation de la morphologie se soit traduite par l'apparition de micro-vides plus petits que ceux préexistant et que l'eau ait migré vers ces derniers avant de s'évaporer complètement.

L'observation de la figure 8 permet de comprendre l'intérêt de la transformation de l'ordonnée du thermogramme DSC en distribution de tailles de micro-vides et la nécessité d'utiliser W_a et non juste l'enthalpie de cristallisation de l'eau à 0°C. En effet, on aurait pu penser que le pic du thermogramme lui-même était une distribution de températures de cristallisation et qu'il aurait suffit de transformer l'échelle des températures en échelle de rayons (R_p) en appliquant l'équation 1. Cela aurait été possible si l'enthalpie de cristallisation avait été constante en fonction de la température. Si on observe la figure 8a et que l'on s'intéresse à la troisième courbe à partir de 0 min (courbe en gras), on constate que les deux populations (1,9 et 2,1 nm) présentent deux pics d'intensités à peu pré équivalentes.Sur la figure 8b, il est clairement observé que le pic de la population à 1,9 nm est beaucoup plus intense que celui de la population à 2,1 nm. Ceci est dû au fait que W_a diminue considérablement avec la température et que les pics à basse température se trouvent sous-estimés par le thermogramme. La cristallisation de l'eau confinée dans la matrice polymère peut être une source importante et précieuse d'information sur l'organisation de la matière à des échelles mésoscopiques. On accède, en utilisant l'eau comme sonde, aux distributions des tailles des micro-vides, à l'évolution de ces dernières... On peut aussi accéder à la solubilité de l'eau dans le polymère par la mesure, directe ou indirecte, de la quantité d'eau confinée.

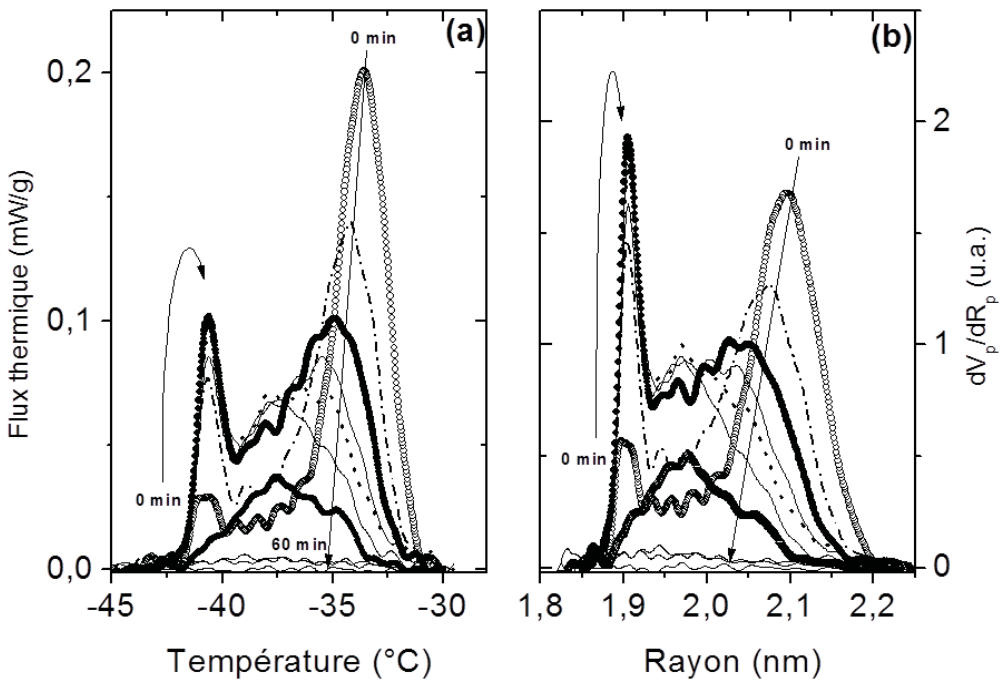


Figure 8. Séchage, à 90°C sous un flux d'air sec (40mL/min),d'un échantillon de PDMS réticulé au peroxyde de dicumyl (DCP) à 145). (a) Evolution des thermogrammes de l'eau confinée, la vitesse de variation de température est de 0,7°C/min. (b) Evolution des distributions des tailles des micro-vides présents dans la matrice et où l'eau est confinée.

Pourtant, la cristallisation est réputée être très tributaire de la cinétique et son usage est souvent limité par un manque de prévisibilité à cause du phénomène de la surfusion. En effet, il est difficile de prévoir à quelle température la rupture de la surfusion allait intervenir. Ceci est visible sur la figure 3 où l'eau libre cristallise à -12°C pour un échantillon et à -15°C pour le second. Mais l'eau confinée ne semble pas subir de surfusion. Une preuve irréfutable est donnée par le profil du pic de cristallisation de cette eau: sa forme arrondie tranche nettement avec le profil abrupt des pics de rupture de surfusion qui lui dénote d'une libération brusque d'énergie. Cette absence de surfusion dans les pores est due au fait que les parois de ces derniers jouent le rôle de germes qui amorcent la nucléation dès que les conditions thermodynamiques de cristallisation sont réunies.

c- Exploration du matériau par la fusion de l'eau confinée

Contrairement à la solidification (cristallisation), qui présente parfois des retards cinétiques (liquide surfondu), la fusion se produit toujours à la température thermodynamique attendue; il n'y a donc pas de "retard" à la fusion. En revanche, l'abaissement de température de la fusion, par effet de confinement, est toujours beaucoup plus faible que celui de la

température de la cristallisation. Il s'en suit que les pics de fusion de l'eau libre et de l'eau liée ne sont pas toujours bien séparés ce qui rend l'exploitation des thermogrammes souvent difficile. Mais l'avantage de ce faible abaissement est que l'énergie de fusion apparente (W_a) ne baissera pas beaucoup. En résumé, en choisissant d'utiliser la fusion comme transition thermique pour des études de thermoporosimétrie, on perdra en résolution mais on gagnera en sensibilité. Nous avons cherché à illustrer ici une autre application de la thermoporosimétrie par intrusion forcée de l'eau au sein des polymères. Il s'agit de la mesure du coefficient de diffusion de l'eau au sein de ces matériaux.

Nous choisissons de présenter les résultats obtenus pour d'un échantillon de PI qui a subi la même préparation déjà décrite dans ce chapitreà savoir intrusion forcée d'eau sous 600 bar puis séjour de 24 heures sous cette pression dans une étuve à 60°C. La figure 9 montre les thermogrammes de fusion obtenus lors des cycles de séchage de l'échantillon étudié à 90°C. Les incréments de temps de séchage étaient de 2 minutes. On observe des larges pics endothermiques qui diminuent rapidement d'intensité pour laisser se découvrir une succession de pics plus resserrés. Les premiers pics (larges) sont, en fait, la somme des pics de fusion des deux types d'eau, l'eau libre et l'eau confinée. Cela est visible à la présence de l'épaulement au pied gauche du pic. Au bout de 10 minutes de séchage, l'eau libre s'est complètement évaporée et ne reste plus que l'eau confinée qui s'évapore plus lentement.

La figure 10 montre une exploitation possible de ces thermogrammes. Sur la partie gauche, figure 10a, sont représentées les chaleurs de fusion de l'eau, telles que calculées à partir des thermogrammes DSC de fusion de l'eau (visibles sur la figure 9). Il s'agit, pour les cinq premiers points, des intégrales des pics dans leur ensemble, c'est à dire englobant la fusion des deux types d'eau (libre et confinée).

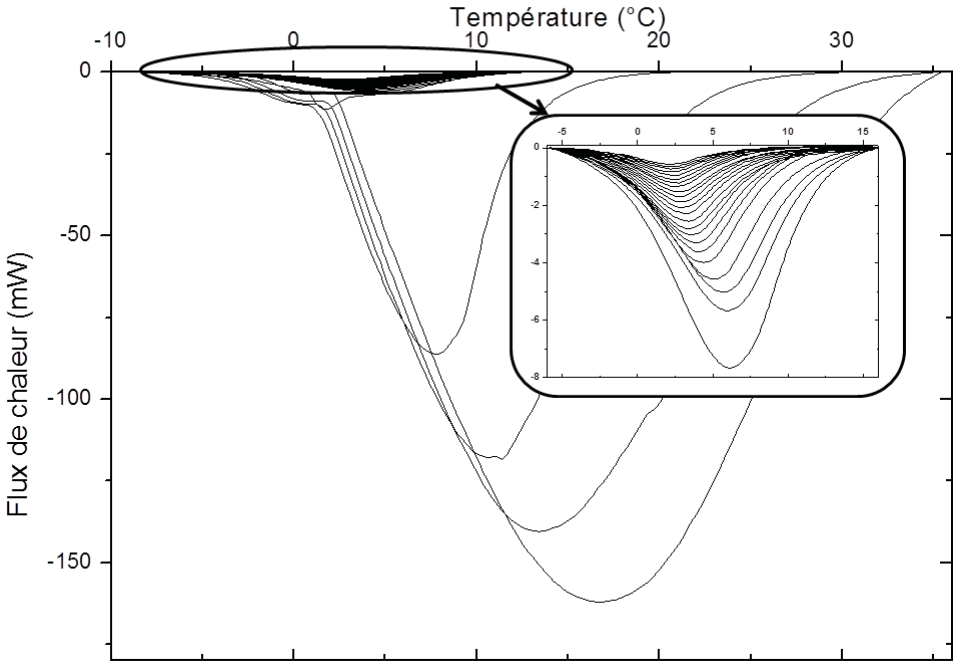


Figure 9. Thermogrammes de fusion de l'eau dans un échantillon de PI. La vitesse de chauffe était de 5°C/min, l'incrément de temps de séchage de 2 minutes et la température de désorption 90°C. Les pics larges représentent la somme des pics de l'eau libre et de l'eau confinée. L'encadré est un grossissement des pics de l'eau confinée. Le flux d'air sec était de 40 mL/min.

Après dix minutes de séchage, l'eau libre a disparu et seule persiste l'eau confinée, plus lente à s'évaporer. Nous avons déjà montré (voir figure 5) que l'évaporation des deux types d'eau se faisait de façon successive, c'est à dire que l'eau confinée ne commençait à s'évaporer qu'une fois l'eau libre complètement disparue. On observe sur la figure 10a que les régimes d'évaporation des deux types d'eau étaient très différents ce qu'atteste l'existence de deux pentes très différentes. Pour mieux quantifier la différence entre les deux régimes, nous avons normé les quantités d'eau restantes en divisant chaque énergie (Q(t)) par l'énergie initiale (Q_0). La figure 10b montre le résultat de cette normalisation. Pour une meilleure lisibilité, nous avons décalé l'origine des temps pour l'isotherme de désorption de l'eau confinée en la prenant à la fin de l'évaporation de l'eau libre. Le Q_0 utilisée pour cet isotherme de l'eau confinée correspond à la valeur de l'énergie calculée à partir du thermogramme à t=10 minutes, c'est à dire celui correspondant à l'épuisement de l'eau libre. Nous avons retranché cette valeur (correspondant à la quantité maximale d'eau confinée) à toutes les valeurs d'énergie relevées avant t=10 minutes. Cette correction nous permet de ne garder que l'énergie correspondant à l'eau libre pour l'isotherme correspondant à cette dernière.

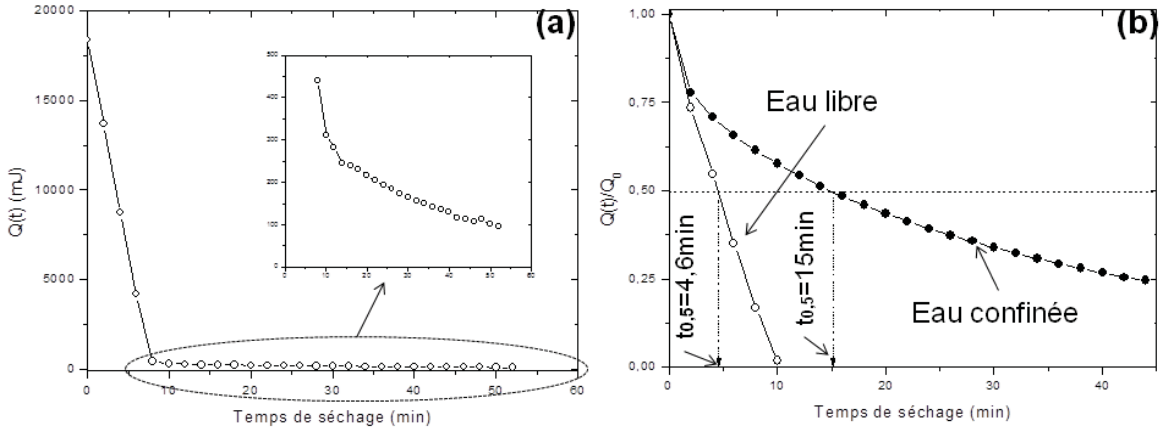


Figure 10. Quantités d'eau restantes en fonction du temps lors du séchage d'un échantillon de PI à 90°C sous flux d'air sec de 40 mL/min. (a): Enthalpies de fusion de l'eau restantes, calculées à partir des pics de fusion de la figure 9. Ces enthalpies sont proportionnelles aux quantités d'eau restantes au sein des échantillons (b): Les quantités d'eau sont normées. Les ronds vides représentent l'eau libre et les ronds pleins l'eau confinée. $t_{0,5}$ est le temps de demi-séchage, au bout duquel la moitié de l'eau s'est évaporée.

A partir des deux isothermes da la figure 10b, nous pouvons relever les valeurs des temps de demi-évaporation ($t_{0,5}$) correspondant au temps nécessaires à l'évaporation de la moitié de l'eau considérée. Pour l'eau libre, $t_{0,5}$ vaut4,6 minutes alors que pour l'eau confinée elle en vaut le triple. Le temps de demi-évaporation caractérise la vitesse à laquelle l'eau diffuse dans son milieu environnant. Il est clair ici que le confinement de l'eau au sein du polymère en ralentit la diffusion.

4- Comparaison Thermoporosimétrie/ATG

Nous utilisons ici l'Analyse thermogravimétrique (ATG) pour suivre la désorption (séchage) de l'eau présente dans un échantillon. Il suffit, pour cela, de suivre la perte de masse de l'échantillon provoquée par l'évaporation de l'eau à température constante (isotherme de désorption) sous une atmosphère contrôlée. Nous avons voulu appliquer cette approche à l'échantillon de PI étudié au paragraphe précédent et où l'eau avait été introduite sous 600 bars dans le but de comparer les résultats à ceux obtenus par thermoporosimétrie. L'analyseur ATG utilisé est couplé à une DSC ce qui permet de suivre le flux thermique échangé entre le four et l'échantillon en même temps que se perte de masse. Il aussi possible, grâce à ce dispositif, de suivre la température réelle de l'échantillon.

Nous avons choisi de travailler à 60°C sous une atmosphère composée du même air sec utilisé en DSC (thermoporosimétrie) avec un flux de 40mL/min. L'échantillon de PI était une

petite plaque rectangulaire (4x4x1mm) de 40,74 mg (polymère sec). Le creuset utilisé était en platine avec un couvercle muni d'un petit trou d'un millimètre de diamètre. Deux à trois gouttes d'eau (environ 30 mg) ont été ajoutées dans le creuset pour que l'échantillon soit toujours en présence d'un excès d'eau liquide et ainsi éviter toute évaporation prématurée.

La figure 11 rassemble les résultats obtenus lors de cette expérience. La partie haute de la figure (a) montre le thermogramme ATG qui représente la perte de masse subie par l'échantillon au cours du temps. On observe deux régimes distincts; le premier, entre 0 et 123 minutes, consiste en une perte de masse rapide et le second beaucoup plus lent s'échelonne sur plus de 1000 minutes. Le premier régime est attribué à l'évaporation de l'eau libre et le second, plus difficile, à l'eau confinée. Ce résultat confirme l'existence des deux types d'eau observés en thermporosimétrie.

La courbe au milieu de la figure 11 (b), est le thermogramme DSC enregistré pendant le séchage. Après un bref régime transitoire, le flux thermique se stabilise à un premier palier endothermique de valeur moyenne de -11,6 mW. Ce palier correspond au phénomène d'évaporation connu pour être endothermique. L'existence d'un palier de flux prouve que le système avait atteintun état quasi-stationnaire. Au bout de 123 minutes, un deuxième palier de flux remplace le premier. Ce deuxième palier s'établit à -3,4 mW et reste constant pendant pratiquement toute l'expérience. On retrouve dans ce thermogramme DSC les deux régimes attribués l'un à l'évaporation de l'eau libre (plus rapide et mettant en jeu un flux enthalpique plus important) l'autre, plus lent, à l'eau confinée. La partie basse de la figure 11 montre l'évolution de la température réelle de l'échantillon. Le four et le creuset référence sont maintenus à 60°C. Mais l'échantillon est le siège d'évaporation de l'eau. Ce phénomène étant endothermique, l'échantillon affichera une température plus faible mais constante. Là aussi, on observe les deux régimes. Les trois signaux (ATG, DSC et température de l'échantillon) sont fortement corrélés comme l'indique la flèche en pointillés.

Pour comparer les résultats des deux techniques, nous pouvons commencer par rapprocher les deux figures 10a et 11a. On retrouve dans chacune de ces deux figures les deux régimes d'évaporation, rapide pour l'eau libre et lente pour l'eau confinée.

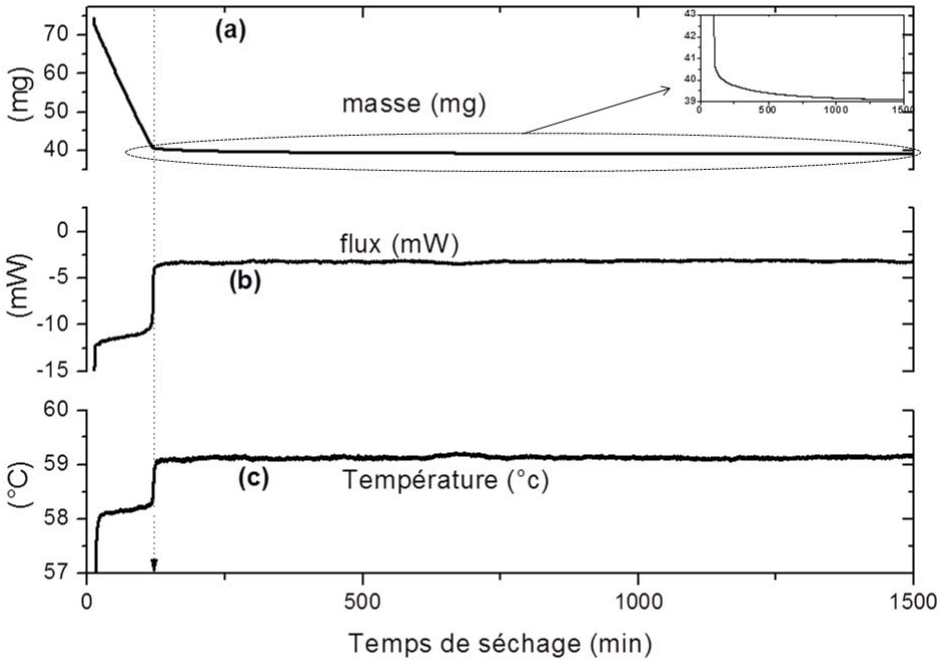


Figure 11. Isotherme de désorption de l'eau présente autour et dans un échantillon de PI où l'eau a été introduite sous pression. La température de l'isotherme est de 60°C. L'atmosphère est formée d'air sec (passage sur tamis moléculaire) à 40 mL/min. (a), le thermogramme ATG (perte de masse). L'encadré est un agrandissement de la partie indiquée. (b), le thermogramme DSC (flux). (c), la température de l'échantillon.

Mais pour rendre la comparaison plus quantitative, nous avons superposé les isothermes de désorption de l'eau confinée obtenus à partir des résultats de chacune des deux techniques. La figure 12 montre cette comparaison. Pour l'isotherme de désorption issue des résultats de thermoporosimétrie, nous avons divisé l'énergiecalculée à partir de chaque pic de fusion par celle correspondant au plus grand d'entre eux. Le pic le plus grand est celui de la quantité d'eau confinée initialement absorbée. Il est facile à déterminer une fois l'eau libre complètement évaporée.

Pour l'isotherme de désorption relatif à l'ATG, le calcul de Q_0, quantité d'eau confinée à l'origine des temps de l'évaporation de ce type d'eau, n'est pas aisé. En effet, il n'a pas été facile de trouver le point de raccordement exact entre les deux régimes de la figure 11a.

Nous avons dû procéder par extrapolation des deux portions de courbe pour en avoir le point d'intersection. Il s'avère, à partir de l'observation de la figure 12,que les deux isothermes de désorption sont différentes et s'écartent considérablement aux temps longs. En thermoporosimétrie, la désorption de l'eau confinée semble se dérouler beaucoup plus rapidement qu'au sein du four de l'ATG, à température et sous atmosphères identiques. L'explication la plus plausible à nos yeux résiderait dans la succession de cycles

évaporation/analyse. L'isotherme d'évaporation étant à 60°C, le temps de faire remonter la température de 0 à 60°C est un temps de désorption. Or seul a été pris en compte le temps passé à 60°C.

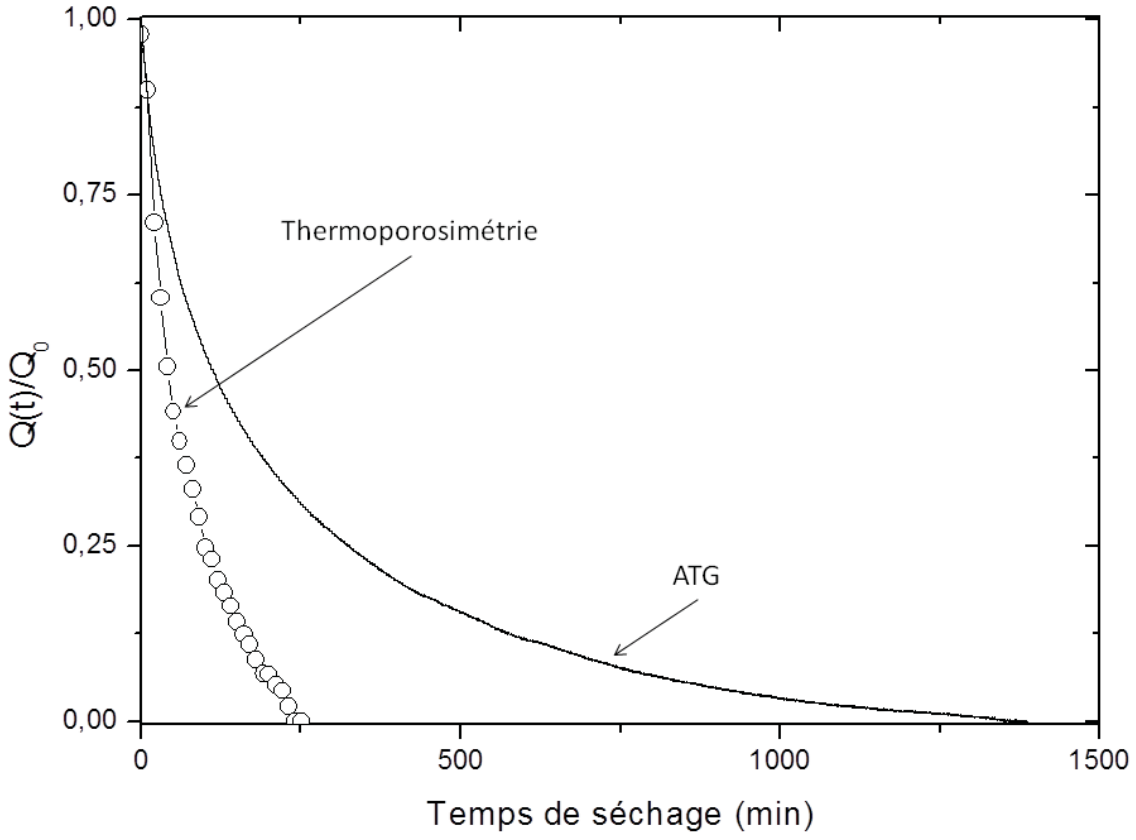


Figure 12. Comparaison entre les isothermes de désorption de l'eau confinée au sein d'un échantillon de PI soumis à l'intrusion forcée de l'eau; en trait continu, le résultat de l'ATG et en ronds vides celui de la thermoporosimétrie. La température de l'isotherme était de 60°C dans l'un et l'autre des cas et l'atmosphère était faite d'air sec circulant à un débit de 40 mL/min. Les isothermes sont normées.

5- Couplage Humidité/ATG

Le principe de la technique de couplage Humidité/ATG a déjà été exposé au premier chapitre. Il consiste à suivre la sorption de l'eau (adsorption ou désorption) par un échantillon maintenu à une température donnée dans une atmosphère à humidité relative contrôlée. Le suivi de la sorption se fait par gravimétrie (ATG). On distingue deux aspects dans ces processus de sorption:

-Un aspect dynamique caractérisé par la vitesse à laquelle les phénomènes de désorption ou de sorption se déroulent. Cet aspect est quantifié par la mesure du coefficient de diffusion (D en $m^2.s^{-1}$).

- Un aspect thermodynamique et stationnaire caractérisé par la quantité d'eau absorbée à l'équilibre à une température et une humidité relative données. Cet aspect est quantifié par la solubilité (S en $mol.L^{-1}.Pa^{-1}$) de l'eau dans le matériau étudié. Les deux aspects sont liés par la notion de perméabilité (P, en $mol.s^{-1}.m^{-1}.Pa^{-1}$) qui est le produit de S et D. Lors de son vieillissement, le polymère subit des modifications importantes dans sa morphologie (réticulation, coupures de chaînes, cristallisation...) qui se répercutent de façon plus ou moins prononcée sur son interaction avec l'eau et pourraient changer les processus de sorption de cette molécule. C'est cette problématique que nous examinerons dans ce paragraphe en présentant les résultats obtenus lors de l'étude, par couplage Humidité/ATG d'un échantillon de PLA.

Nous rappelons que le dispositif couplé Humidité/ATG que nous utilisons dispose d'un capteur DSC intégré formé de 6 thermocouples et mesurant le flux thermique échangé entre l'échantillon et le milieu extérieur.

6- Données expérimentales accessibles par le couplage Humidité/ATG

On définit l'humidité relative par la relation:

$$HR = \frac{P}{P_{sat}} 100 \quad \text{Equation 7}$$

avec$P$pression partielle de l'eau et P_{sat} pression de vapeur saturante de l'eau à la température de travail, T.

La pression de vapeur saturante, P_{sat}, peut être calculée par l'équation de Goff-Gratch:

$$\log(P_{sat}) = -7{,}90298\left[\frac{T^*}{T} - 1\right] + 5{,}02808\log\left[\frac{T^*}{T}\right] - 1{,}3816.10^{-7}\left[10^{11{,}344\left(1-\frac{T}{T^*}\right)} - 1\right] + 8{,}1328.10^{-3}\left[10^{-3{,}49149\left(\frac{T^*}{T}-1\right)} - 1\right]\log(p^*)$$

Équation (8)

avecp_{sat} la pression de vapeur saturante en hPa à la température T, température absolue et T^*=373,15 K et P^*= 1013,25 hPa.

a- Préparation de l'échantillon

La diffusion de l'eau au sein du polymère est régie par la deuxième loi de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Equation 9}$$

avec$C$ la concentration en eau (mol.L^{-1}), t le temps (s),x l'abscisse spatiale (m) et D le coefficient de diffusion (m^2.s^{-1}).

L'équation 9 possède une solution analytique si on considère que la diffusion se produit selon une seule direction. Pour satisfaire cette condition, il faut, par exemple, que l'échantillon se présente sous la forme d'un film dont l'épaisseur est négligeable devant la longueur et la largeur. Dans cette étude, nous avons préparé un échantillon de PLA sous forme d'un film de 150 µm d'épaisseur, 5 mm de largeur et 25 cm de longueur préparé par extrusion. Ce ruban est enroulé sur lui-même puis introduit dans le creuset d'ATG (on prend soin de ne pas trop serrer l'enroulement de façon à ce que le rouleau ne soit pas trop compact ; l'idéal est que le ruban puisse se détendre légèrement dans le creuset pour que la spirale qu'il fait ne soit pas à spires jointives ; cette précaution est respectée avec les dimensions que nous avons choisies ici). Les creusets utilisés (échantillons et référence) pour le couplage Humidité/ATG sont en platine. Ce choix est dicté par la nécessité d'éviter l'oxydation du creuset qui est non seulement cause de dégradation du métal mais aussi cause d'artefacts expérimentaux car elle s'accompagne d'une prise de masse étrangère à la sorption de l'eau étudiée. L'autre raison qui préside à ce choix est l'absence de toute porosité au sein de ces creusets de platine. En effet, les creusets d'alumine ou de silice, classiquement utilisés en ATG, sont poreux et leur utilisation en présence de l'eau présente l'inconvénient d'une prise d'eau, par les creusets eux-mêmes, ce qui risque de fausser les résultats. Nous aurions pu utiliser les creusets aluminium classiques de la DSC mais, ce faisant, nous risquons de cumuler les deux inconvénients à savoir l'oxydation et la présence d'alumine poreuse en surface du creuset. Les creusets sont munis de couvercles percés d'un trou d'un millimètre de diamètre.

Le film de PLA de 150µmX5mmX25cm a été soumis à un échelon d'humidité relative de 60% et une température d'isotherme de 40°C. La figure 13 montre des exemples des résultats obtenus pour cet échantillon de PLA. Dans la partie (d) de cette figure nous montrons

l'évolution de l'humidité relative au sein de l'enceinte du four ATG. Ce four est munie d'une sonde d'humidité relative positionnée le plus prés possible du creuset contenant l'échantillon. Sur cette partie (d), nous distinguons la courbe d'humidité relative telle que programmée en trait plein et la courbe réellement mesurée représentée en symboles pleins. Le programme d'humidité relative prévoit un premier segment de 45 minutes à une humidité relative de 10% suivi d'un deuxième segment de 100 minutes à 60% puis un retour à 10%. On observe que la courbe d'humidité réelleprésente une certaine inertie par rapport au programme. L'établissement de l'équilibre d'humidité programmée prend environ 10 minutes que ce soit dans le sens d'une augmentation (adsorption) ou d'une diminution (désorption).

Mais, au-delà de ces 10 minutes, l'humidité montre une très grande stabilité dans le temps. La partie (c) de la figure 13 montre l'évolution de la température de l'échantillon. En fait il s'agit de l'évolution de la différence de températures entre l'échantillon et la référence. Cette mesure différentielle de températures est réalisée grâce à des thermocouples placés à proximité de l'échantillon et de la référence.

C'est le signal classique de l'analyse thermique différentielle (ATD). Quand l'humidité relative (HR) passe de 10 à 60%, l'adsorption de l'eau au sein de l'échantillon provoque une légère augmentation de la température de l'échantillon par rapport à celle de la référence. Cette augmentation de la température est, d'après la figure,évaluée à 0,1 ±0,01°C.Cette augmentation de la température de l'échantillon s'estompe progressivement au fur et à mesure que le plateau de HR (60%) se met en place. Elle s'annule au bout de 30 minutes. Quand HR diminue de 60 à 10%, les phénomènes inverses se mettent en place: la désorption de l'eau refroidit l'échantillon et une différence négative de température s'établit entre lui et la référence. La partie (b) de la figure 13 représente le thermogramme DSC de la sorption de l'eau. L'adsorption de l'eau se traduit par un effet exothermique (pic vers le haut) et la désorption par un effet endothermique. La surface de surface de ces pics permet d'accéder à l'énergie de sorption et de désorption de l'eau. La courbe (a) est le créneau de sorption proprement dit. On y distingue la partie adsorption qui correspond au passage de 10 à 60% d'humidité relative et la partie désorption au passage de 60 à 10% de HR. On peut relever l'excellente concordance entre les quatre parties de cette figure. Comme le montrent les lignes en pointillés, les sauts d'humidité relative correspondent parfaitement aux variations de température, de flux et de prise ou perte de masse.

b- Types de résultats obtenus par le couplage Humidité/ATG

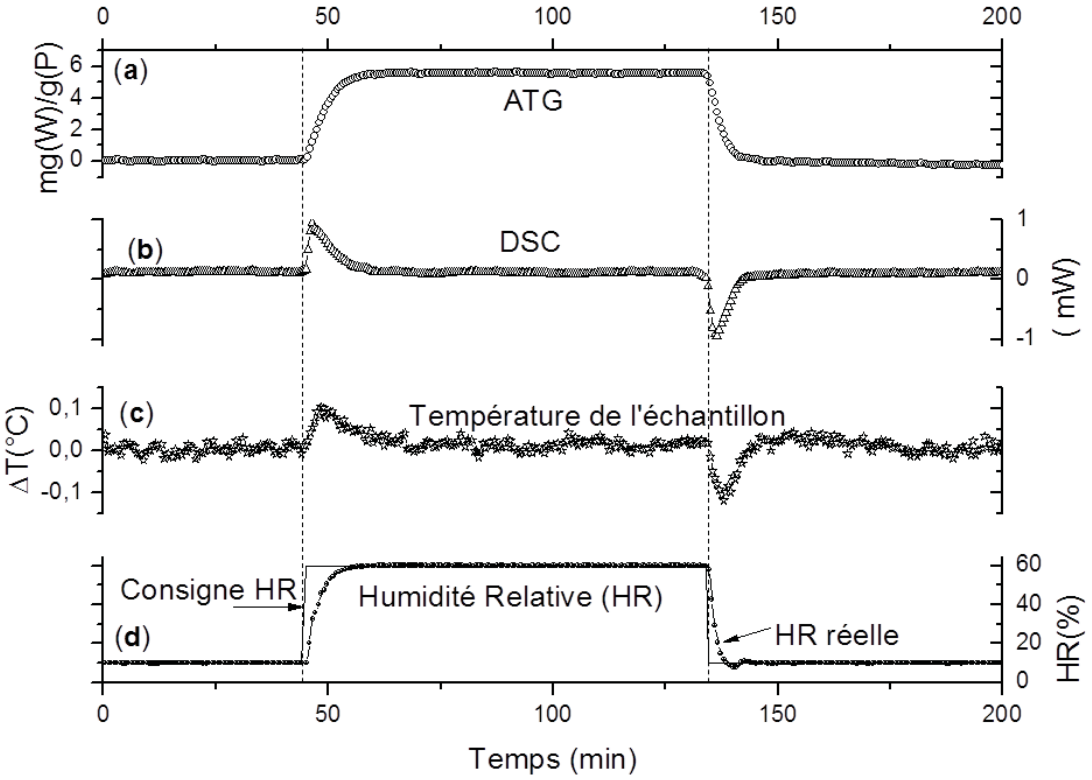


Figure 13.Résultats du couplage Humidité/ATG obtenus pour un échantillon de PLA à 40°C. On distingue en (a) le thermogramme ATG, en (b) le thermogramme DSC, en (c) la courbe de température de l'échantillon et en (d) les courbes d'humidité relative; celle programmée est en trait plein et celle réellement lue est en symboles pleins. Les traits en pointillés verticaux symbolisent le moment où l'humidité a été modifiée dans l'enceinte du four.

b-1- Calcul de la solubilité et du coefficient de diffusion

- **Calcul de la solubilité**

Pour calculer la solubilité de l'eau dans le polymère, il est nécessaire de tracer l'isotherme de sorption sur la plage la plus large possible d'humidité relative. La figure 14 montre les créneaux de sorption réalisés à 40°C et à différentes valeurs d'humidité relative (de 5 à 70%). L'ordonnée est exprimée en quantité d'eau adsorbée par gramme de polymère sec (mg(eau)/g(polymère)). L'isotherme de sorption correspond à la représentation de la hauteur des plateaux de ces créneaux en fonction de l'humidité relative. Cette représentation est montrée sur la figure 15. Pour exploiter cet isotherme, nous devons rappeler un certain nombre de définitions.

Si la sorption de l'eau dans le polymère suit la loi de Henry, on peut écrire:

$$C = Ha \qquad \text{Equation 10}$$

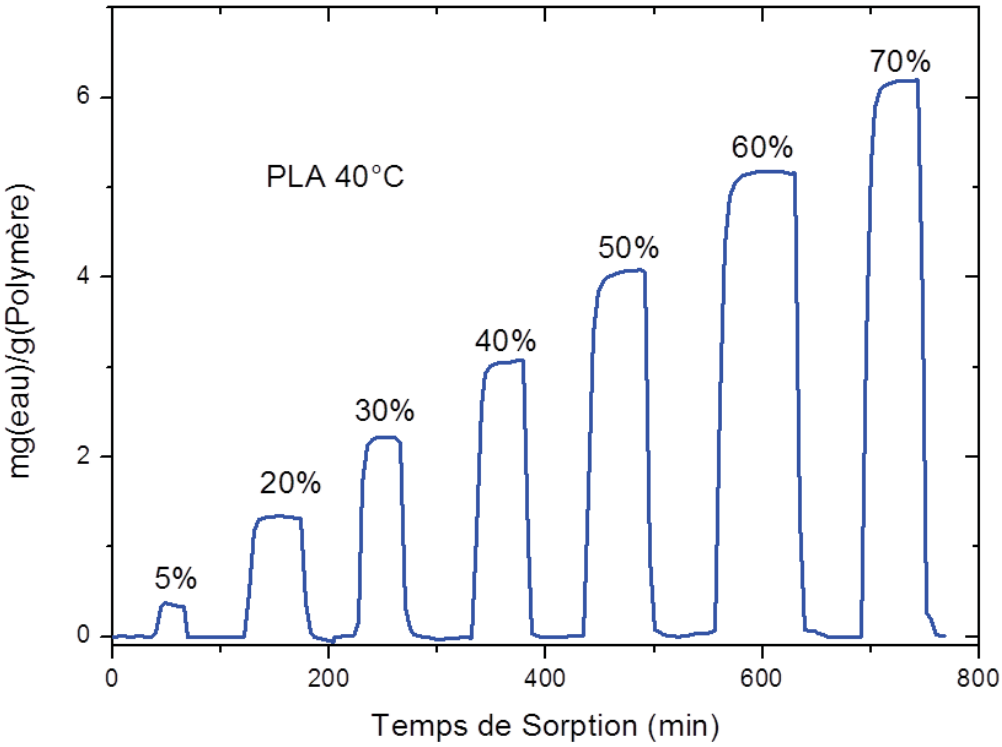


Figure 14. Créneaux d'humidité relative d'un échantillon de PLA à 40°C.

Où C est la concentration en eau dans le polymère à l'équilibre (valeur prise sur le plateau), H, la constante de Henry et a l'activité de l'eau.

En supposant que la vapeur d'eau se comporte comme un gaz parfait, on peut écrire:

$$a = \frac{P}{P_{sat}} \qquad \text{Equation 11}$$

oùP est la pression partielle de l'eau à l'équilibre de sorption et P_{sat} sa pression de vapeur saturante à la température de travail.

D'autre part, on définit la solubilité de l'eau dans le polymère, S, par la relation:

$$C = SP \qquad \text{Equation 12}$$

Comme le montre la figure 15, la concentration de l'eau au sein du PLA (C) semble évoluer de façon proportionnelle en fonction de l'humidité relative (HR).

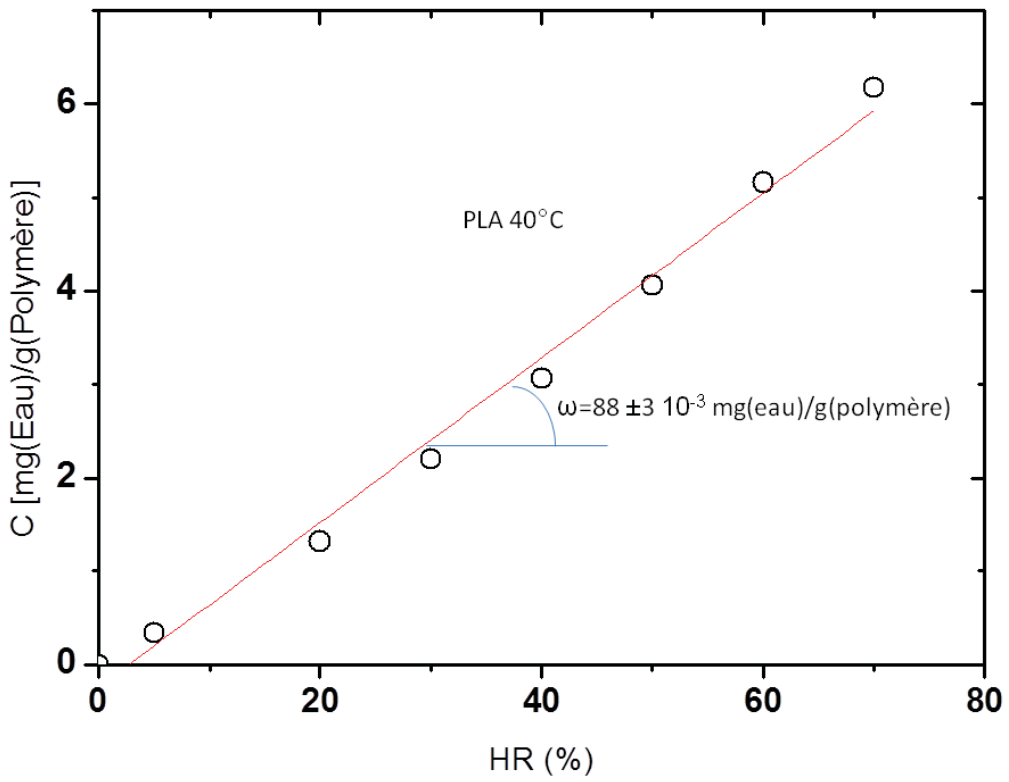


Figure 15. Isotherme d'adsorption de l'eau dans le PLA à 40°C. Les ronds vides sont les points expérimentaux et la droite est issue d'une régression linéaire appliquée à ces points expérimentaux.

En rapprochant les équations 7 et 12 et en tenant compte de la proportionnalité entre C (en mg(Eau)/g(polymère)) et HR, il vient:

$$S = 100\frac{\omega}{P_{sat}} \qquad \text{Equation 13}$$

où S est la solubilité de l'eau dans le polymère (en mg(eau).g(polymère)$^{-1}$.Pa^{-1}) et ω la pente de la droite sur la figure 15.

Grâce à l'Equation 8, on peut calculer la pression de vapeur saturante de l'eau à 40°C. On trouve P_{sat} *(40°C)*= 7347 Pa.

En utilisant l'équation de Goff-Gratch (En appliquant l'équation 13 et en utilisant la valeur de la pente de la droite de la figure 15, on trouve:

$$S=1{,}2 \pm 0{,}4.10^{-3}\text{mg(eau)/g(polymère)} \quad \text{Equation 14}$$

Il est possible de convertir cette valeur de la solubilité exprimée ici en milligrammes d'eau par gramme de polymère en une valeur exprimée en moles d'eau par litre. Il faudrait pour cela disposer de la valeur de la masse volumique du polymère. La solubilité, S', exprimée en mol/l peut être calculée à l'aide de la formule suivante:

$$S'\left(\frac{mol}{L}\right) = S\left(\frac{mg(eau)}{g(polymère)}\right).\frac{\rho\left(\frac{g}{cm^3}\right).10^{-3}}{18} \quad \text{Equation 15}$$

- **Calcul du coefficient de diffusion**

Le coefficient de diffusion D (en $m^2.s^{-1}$) caractérise la dynamique de transfert de l'eau au sein du polymère.Il caractérise notamment la cinétique de diffusion de l'eau quand l'humidité passe d'un pallier à un autre. Ce coefficient apparaît dans la formule de Fick (Equation 9). Pour résoudre cette équation, on se place dans l'approximation d'une diffusion unidirectionnelle en jouant sur la géométrie de l'échantillon de telle sorte que sa largeur et sa longueur soient très grandes par rapport à son épaisseur.

La résolution de l'équation de Fickpour une plaque semi-infinie et les détails de la méthode d'extraction du coefficient de diffusion à partir des données expérimentales sont donnés dans la thèse de Durier (124) et celle de Grégory Marque (125).

Nous reprenons ici le résultat final de ces calculs. La teneur moyenne en eau dans la plaque exposée sur ces deux côtés à une atmosphère maintenue sous une humidité donnée et où la pression partielle de l'eau est constante et égale à *P*, est donnée par l'expression suivante:

$$\frac{C(t)-C_0}{C_\infty-C_0} = \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{Dt}{e^2}} \quad \text{Equation 16}$$

où$C(t)$ est la concentration en eau au temps t, C_0, la concentration initiale en eau et C_∞, la concentration en eau à l'équilibre de sorption (pallier) et e, l'épaisseur de la plaque (film).

M_t et M_∞ représentent donc, respectivement, la quantité d'eau adsorbée dans l'échantillon à un temps t donné et à l'infini. Pratiquement, l'équation 16 est une normalisation des créneaux d'humidité présentés sur la figure 14.

La normalisation consiste à diviser chaque créneau par la valeur au pallier. Nous avons extrait l'un de ces créneaux que nous avons normé et que nous avons retracé en fonction de la racine carrée du temps, comme le montre la figure 16. D'après l'équation 16, la représentation graphique de M_t / M_∞ en fonction de la racine carrée du temps devrait être une droite (d'après

le modèle exposé dans les références (125), ce devrait être le cas pour M_t / $M_\infty \leq 0{,}5$). La pente de cette droite permet de calculer le coefficient de diffusion (*D*) si l'épaisseur (*e*) du film est connue. Le coefficient de diffusion (D) peut être calculé à partir de la pente (β) de la partie linéaire de la courbe représentée sur la figure 16.

Il s'exprime de la manière suivante:

$$D = \frac{\beta^2}{16}\pi e^2 \qquad \text{Equation 17}$$

avec β en $s^{-0,5}$, *e* en m, on exprime D en $m^2.s^{-1}$. L'application numérique, utilisant les données de l'expérience, nous permet d'accéder à la valeur du coefficient de diffusion du PLA à 40°C et sous une atmosphère d'humidité relative de 60%. On trouveD= 1,5 ±0,2.10^{-11} $m^2.s^1$.

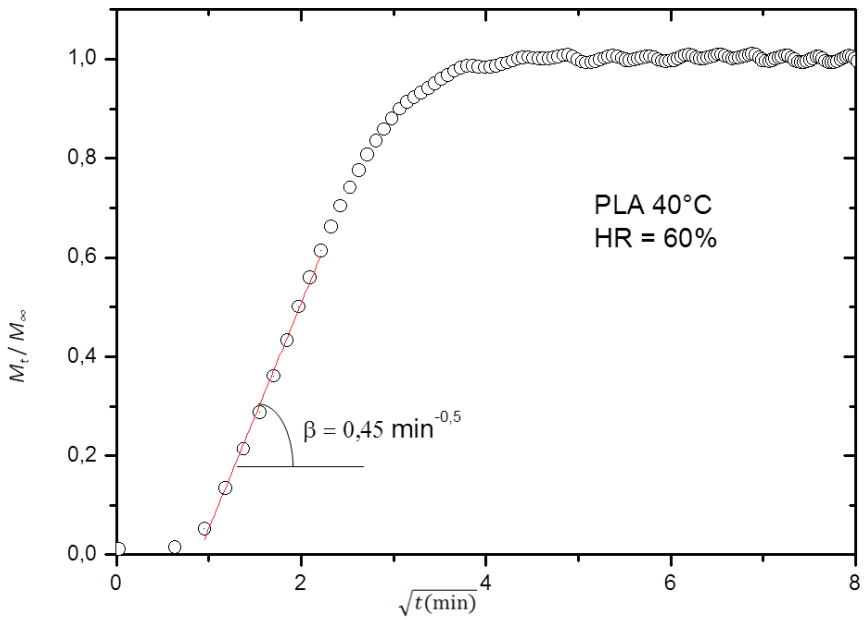


Figure 16. Créneau d'humidité à RH=60% et T=40°C. L'échantillon de PLA est un film de 150µm d'épaisseur, 5 mm de largeur et 25 cm de longueur. Le film était enroulé en spirale et introduit dans le creuset de l'ATG. Le coefficient de corrélation de la régression linéaire (trait plein) était de 0,995.

b-2- Humidité et cristallinité

Au chapitre II, dédié à l'influence du taux de cristallinité du PLA sur son oxydation, il a été montré que le polymère le plus cristallin s'oxyde plus lentement et plus difficilement. L'explication la plus largement admise est que la diffusion de l'oxygène constitue l'étape limitant la vitesse de l'oxydation. Il est communément admis que la diffusion (et la solubilité)

de l'oxygène dans les zones cristallines est extrêmement faible ; on comprend alors facilement que plus le matériau est cristallin, et plus lente est son oxydation.

Dans ce paragraphe, nous entreprenons d'évaluer la variation de l'interaction eau/polymère en fonction de la cristallinité du matériau. Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, le PLA est un polymère semi-cristallin présentant un phénomène de cristallisation froide très marqué et très reproductible.

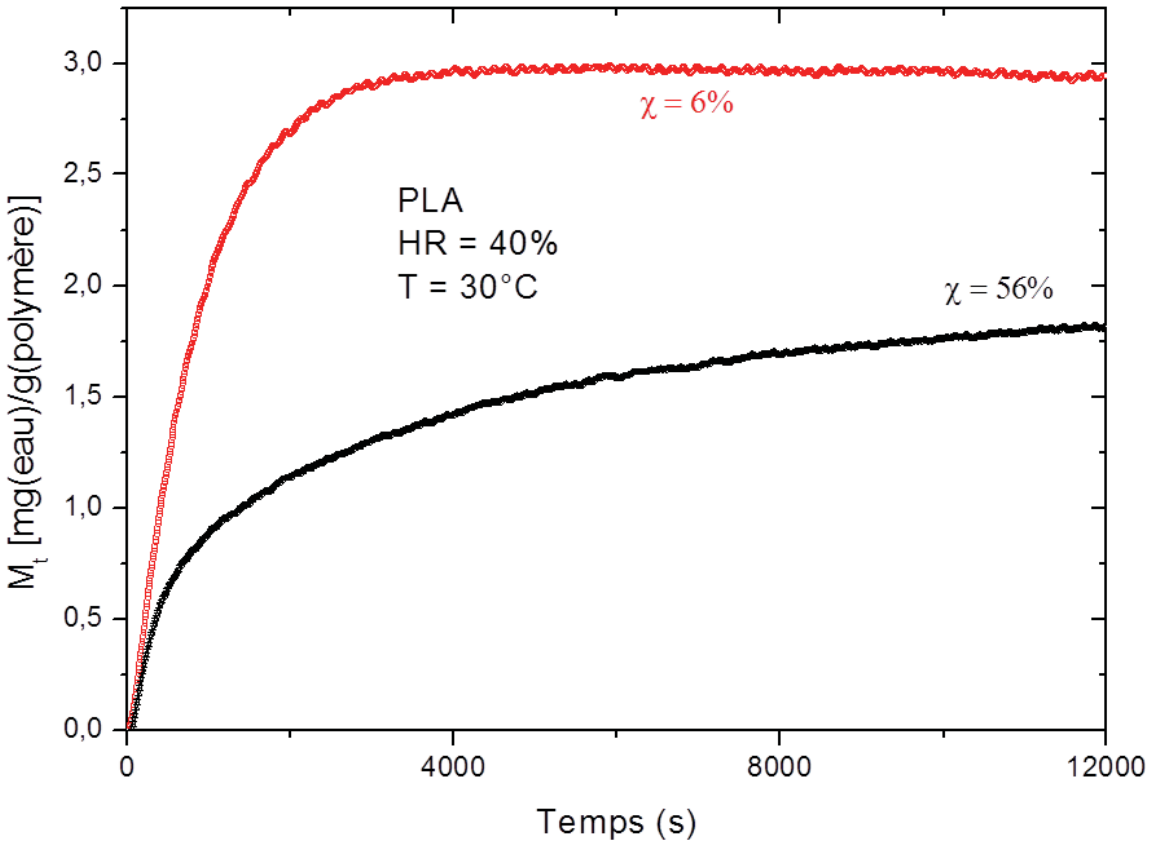


Figure 17.Créneaux d'humidité à RH=40% et T=30°C appliqués successivement à un échantillon de PLA peu cristallin (χ=6%) puis après qu'il ait subi une cristallisation froide portant son taux de cristallinité à χ=56%. L'échantillons était sous forme de film de 150µm d'épaisseur, 5 mm de largeur et 25 cm de longueur. Le film était enroulé en spirale et introduit dans le creuset de l'ATG.

Il est donc possible, par des traitements thermiques adéquats (recuit), de préparer des échantillons de cristallinité variable. Pour cette étude, nous avons travaillé sur le même échantillon dont nous avons fait varier la cristallinité entre deux valeurs extrêmes à savoir 6%et 56%. Ces taux de cristallinité ont été calculés par spectroscopie infrarouge utilisant les

bandes de morphologie situées à 922 cm-1 (bande de cristallinité) et 956 cm-1 (bande de la partie amorphe). La mesure du taux de cristallinité par DSC a donné 4 et 42%. La valeur de cristallinité de 6% est celle du film de PLA tel qu'il a été reçu. Cet échantillon a dû être trempé à la sortie de l'extrudeuse lors de sa mise en forme.

Il s'était donc refroidi rapidement et n'avait pas eu le temps de bien cristalliser lors de ce refroidissement, ce qui avait conduit à son faible taux de cristallinité. Pour accéder à la valeur de 56% de cristallinité, le même échantillon a été chauffé dans le four de la DSC jusqu'à 120°C à 5°C/min.

L'échantillon a été, par la suite, maintenu à cette température pendent deux heures. Le thermogramme DSC enregistré lors de l'étape de chauffage montre que l'échantillon avait bien subi une cristallisation froide autour de 100°C.

Avant d'être chauffé, l'échantillon de faible cristallinité (6%) a été soumis à un échelon d'humidité le faisant passer de 10 à 40% d'humidité relative dans une enceinte maintenue à une température de 30°C. C'est seulement après l'équilibre de sorption que l'échantillon a été chauffé pour augmenter son taux de cristallinité. Après avoir augmenté son taux de cristallinité, l'échantillon a été refroidi puis soumis au même échelon d'humidité que celui qu'il avait précédemment subi avant de cristalliser.

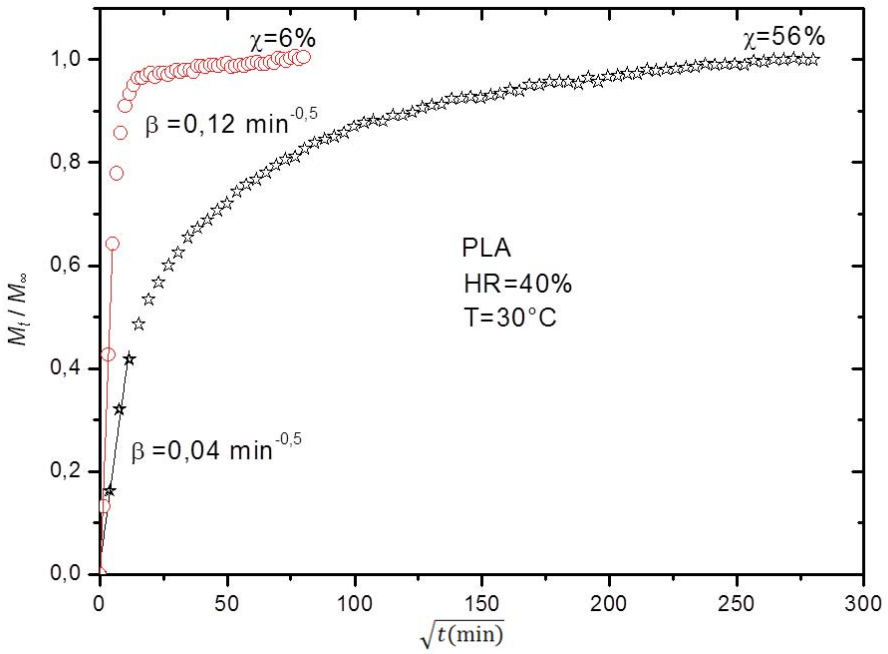


Figure 18.Créneaux d'humidité à RH=40% et T=30°C appliqués successivement à un échantillon de PLA peu cristallin (χ=6%, symboles ronds) puis après qu'il ait subi une

cristallisation froide portant son taux de cristallinité à χ=56.Les valeurs de β sont les pentes des courbes à l'origine. Les échantillons étaient sous forme de film de 150µm d'épaisseur, 5 mm de largeur et 25 cm de longueur. Les films étaient enroulé en spirale et introduit dans le creuset de l'ATG. Le coefficient de corrélation de la régression linéaire (trait plein) était de 0,992 et 0,995.

La figure 17 rassemble les résultats obtenus. On y distingue les prises d'eau en milligramme rapportées à un gramme de polymère. L'échantillon le plus cristallisé (56%) présente un plateau d'adsorption (M_∞) de 1,8 milligrammes d'eau par gramme de polymère sec alors qu'il en adsorbait initialement, avant de cristalliser, 3 milligrammes d'eau par gramme de polymère. Nous venons donc de montrer que la solubilité de l'eau dans le PLA est étroitement dépendante de son taux de cristallinité; plus le polymère est cristallin et moins il absorbe l'eau.

Les résultats présentés sur la figure 17 ont été retraités et mis en forme pour en extraire les valeurs du coefficient de diffusion(D), qui est, comme le montre l'Equation 17, proportionnel à la pente à l'origine de la courbe de la prise d'eau montrée sur la figure 18. La figure 18 est donc la représentation de la prise d'eau normalisée en fonction de la racine du temps de sorption. Il est clair, à partir de l'observation de ces courbes, que l'échantillon le plus cristallisé (56%)met beaucoup plus de temps à atteindre l'équilibre de sorption. Les pentes à l'origine (β)de ces courbes sont très différentes et permettent d'accéder aux coefficients de diffusion qui leur correspondent. On trouve: 1,1±0,3. 10^{-12} $m^2.s^{-1}$ pour l'échantillon le moins cristallisé (6%) et 1,2±0,2. 10^{-13} $m^2.s^{-1}$ pour l'échantillon de PLA le plus cristallin (56%). **L'eau diffuse donc plus facilement au sein du polymère amorphe qu'au sein du matériau cristallisé**.

Nous avons montré que l'augmentation de la cristallinité du PLA s'accompagne d'une diminution à la fois du coefficient de diffusion (D) de l'eau en son sein et de la solubilité (S) de cette dernière. **On en conclut que la perméabilité (P=DS) de l'eau diminue quand la cristallinité du polymère augmente**.

Cette conclusion à propos de l'eau, tirée ici à partir de résultats expérimentaux directs, rejoint celle que nous avions indirectement tirée à propos de la perméabilité d'une autre petite molécule qu'est le dioxygène (voir chapitre III).

b-3- Humidité et vieillissement

Nous avons cherché à examiner les conséquences du vieillissement thermique sur les interactions eau/polymère décrites dans les parties précédentes. Nous avons alors entrepris de mesurer la solubilité de l'eau ainsi que son coefficient de diffusion au sein d'un échantillon de PLA en cours de vieillissement thermique.Le PLA étant particulièrement stable vis-à-vis de

l'oxydation thermique, nous avons choisi de le faire vieillir à une température élevée pour en accélérer les processus. La température de vieillissement choisie était de 120°C (étuve ventilée). L'humidité relative de l'atmosphère sous laquelle les mesures de solubilité et de coefficient de diffusion ont été réalisées était de 40% et la température de travail de 30°C. Une première mesure a été faite sur l'échantillon encore à la température ambiante et avant tout séjour à 120°C. Cette échantillon est très peu cristallin (χ=6%). Sachant qu'à la température de vieillissement choisie (120°C), l'échantillon de PLA aura subi une cristallisation froide qui augmentera considérablement son taux de cristallinité (il passe de χ=6% à χ=56%), nous avons choisi de faire une mesure sur l'échantillon à peine vieilli (2 heures de vieillissement à 120°C) mais ayant subicette cristallisation froide. Etant donné que l'échantillon aura vieilli sous sa forme cristallisé, cette mesure après 2 heures de séjour à 120°C constituera une sorte de mesure à un temps de référence (t0).

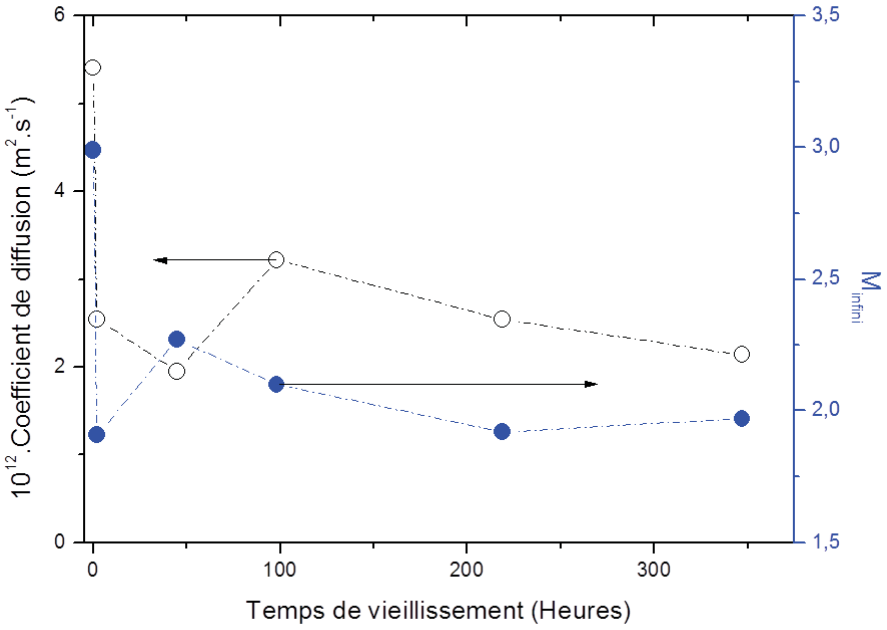


Figure 19. Evolution, en fonction du temps de thermo-oxydation, de la concentration maximale en eau (ronds pleins) et du coefficient de diffusion de l'eau (ronds vides) dans un échantillon de PLA vieilli à 120°C sous air. L'humidité relative était de 40% et la température de mesure de 30°C.

Quatre autres mesures ont été effectuées, sur le même échantillon à 45, 98, 219 et 347 heures de vieillissement à 120°C dans l'étuve ventilée.

Pour exprimer l'évolution de la solubilité en fonction du temps de vieillissement, nous avons relevé les valeurs des prises d'eau au plateau de sorption, (M_∞(mg(eau)/g(Polymère)). Cette grandeur est proportionnelle à la solubilité, comme le montre l'équation 13. Le calcul du coefficient de diffusion, D, a été mené comme décrit dans les paragraphes précédents. Il fait intervenir la pente du créneau d'humidité, représenté sur la figure 18 en fonction de la racine carrée du temps. La figure 19 rassemble les valeurs calculées pour les prises d'eau au plateau à différents temps de vieillissement mais aussi les coefficients de diffusion correspondants.

On constate, comme présenté dans les paragraphes précédents, une chute importante de la solubilité et du coefficient de diffusion de l'eau quand la cristallinité augmente. En effet le passage de l'échantillon de la température ambiante à une température de 120°C, même pour seulement 2 heures de temps, a fait chuter le coefficient de diffusion et la solubilité. Cette chute du coefficient de diffusion et de la solubilité de l'eau au sein du PLA n'est pas directement due au vieillissement proprement dit. Elle est clairement due à l'augmentation de la cristallinité consécutive au passage de l'ambiante à la température de vieillissement de 120°C qui s'accompagne d'une cristallisation froide. Comme le montre la figure 19, la solubilité (ronds pleins) et le coefficient de diffusion (ronds vides), évoluent très ,peu au cours de la durée de vieillissement thermique auquel l'échantillon a été soumis.

Il est donc clair que l'interaction eau/polymère est fortement dépendante de la morphologie du matériau (cristallinité, distribution des domaines amorphes et cristallins...). Tout vieillissement qui se traduit par une modification de la morphologie aura une influence sur la solubilité et la diffusion de l'eau au sein du polymère. Nous avons étudié ici le cas d'un échantillon de PLA vieilli à 120°C dont la cristallinité était au maximum de sa valeur (56%). Il se trouve que les tests de vieillissement accéléré classiques (SEPAP) se font à 60°C, soit dans le domaine de la Tg du PLA. A cette température, la cristallinité du PLA peut augmenter par recuit et donc la perméabilité de l'eau changera au cours du vieillissement.

En conclusion de cette partie, nous avons montré, sur l'exemple du PLA, que la solubilité, le coefficient de diffusion et donc la perméabilité de l'eau dans un polymère semi-cristallin diminuent quand la cristallinité du matériau augmente. Pour ce matériau très cristallin, cette perméabilité évolue très peu lors du vieillissement thermique. Nous avons montré que, par application de la DSC et en suivant le formalisme de la thermoporosimétrie, il est possible d'utiliser la molécule d'eau pour sonder la morphologie d'un polymère. L'observation des transitions thermiques d'une telle molécule, après qu'elle ait été confinée

dans le polymère, permet de calculer la distribution des tailles des micro-vides au sein du matériau. Nous avons montré qu'il était possible de suivre la désorption de l'eau confinée dans une matrice polymère et d'observer les variations dimensionnelles (dégonflement) de ce dernier lors de cette désorption.

VI- Conclusion générale et perspectives

1- Conclusions

Les travaux de cette thèse ont porté sur le développement des applications de l'analyse thermique à l'étude du vieillissement des polymères. Ils visent à développer des couplages entre les techniques de vieillissement accéléré et le suivi de ce vieillissement in-situ. Ils visent aussi à coupler différentes techniques pour observer à la fois la variation de la chimie et de la physique du polymère en cours de vieillissement.

Nous avons montré qu'il existe un grand nombre de méthodes, toutes basées sur la mesure des échanges thermiques entre un échantillon et son milieu extérieur, qui sont capables de fournir des renseignements pertinents sur le vieillissement des polymères. L'effet thermique mesuré peut être produit par les transitions thermiques subies par l'échantillon lui même (cristallisabilité) ou par les changements d'état subis par une sonde placée au sein de sa matrice (thermoporosimétrie) ou encore par la transformation d'une partie de la lumière que l'échantillon a absorbée en flux thermique (propriétés thermo-optiques).

a- La photoDSC

La DSC a été couplée à une source d'irradiation pour former un ensemble (PhotoDSC) permettant de réaliser des tests de vieillissement accéléré (photo-vieillissement et thermo-vieillissement) suivis d'une observation de l'évolution de la morphologie du polymère. Nous avons utilisé des programmes de température et d'irradiation spécifiques pour provoquer le vieillissement accéléré du matériau. Pour illustrer les possibilités de cette technique, nous l'avons testée sur le polybutadiène. Les conclusions suivantes peuvent être tirées de cette partie de l'étude:

a-1- L'aptitude du polymère à cristalliser à partir du fondu (cristallisabilité) est une propriété intéressante pour suivre les évolutions morphologiques (coupures de chaînes et réticulation) provoquées par le vieillissement au sein de la matrice des polymères semi-cristallin. Cette notion recouvre à la fois la cristallinité (aspect thermodynamique) et la vitesse de cristallisation (aspect cinétique). Elle est très sensible à la variation de la mobilité des chaînes polymères. Nous avons montré que l'application du modèle d'Avrami permet d'accéder à la vitesse de re-cristallisation (G) mais aussi à la géométrie des cristallites (n). L'évolution de G et de n au cours de vieillissement a été suivie pour le polybutadiène, G diminue et n reste pratiquement constant (de 2 à 2,5);

a-2- Nous avons examiné l'influence des différents facteurs expérimentaux liés à cette technique, notamment l'intensité de l'irradiation, la température de vieillissement et la température de re-cristallisation isotherme.

- Pour l'intensité de l'irradiation, il a été observé que, en fonction du temps de vieillissement, la cristallisabilité passe par un maximum pour les intensités moyennes (jusqu'à 40%) et décroit continument pour les fortes intensités. L'augmentation de la cristallisabilité, c'est à dire la facilité croissante du polymère à cristalliser à partir du fondu, a été attribuée à des coupures de chaînes et sa diminution à des phénomènes de réticulation. Ce résulte obtenu pour le polybutadiène, confirme un résultat précédemment obtenu au Laboratoire sur le cas du Poly(oxyde d'éthylène);

- Pour la température de vieillissement, on montre que plus cette température est élevée, plus la diminution de la taille des pics de cristallisation est rapide.

- Pour la température de cristallisation isotherme, nous avons montré, qu'il convenait de la choisir juste au "pied" du pic de cristallisation non-isotherme pour réaliser un compromis entre le temps de cristallisation (très long si on s'éloigne du pic) et la résolution des pics (très faible si on s'approche du sommet du pic).

La photoDSC permet de coupler le vieillissement accéléré et l'analyse du matériau tout en ayant la possibilité de faire varier la température (-150 à 500°C), la nature de l'atmosphère (oxydante, réductrice) et l'intensité de la lumière (0 à 443 mW/cm2).

b- Combinaison DSC-FTIR

Nous avons montré qu'il était possible d'utiliser le four de la DSC comme chambre de préparation d'échantillons de cristallinité variable à volonté puis d'étudier l'influence du taux de cristallinité sur l'oxydabilité de ces matériaux, après vieillissement en SEPAP, par spectroscopie infrarouge (IR). Nous avons illustré cette étude par deux exemples le PLA et le PET. Ainsi:

b-1- Nous avons confirmé que le spectre IR d'un polymère semi cristallin comme le PLA et le PET présente un domaine de vibration (900-500 cm-1) où les l'intensités des bandes sont très sensibles aux modifications de la morphologie (cristallinité...) du matériau (956, 922 cm-1 pour le PLA et 972 cm-1 pour le PET). Il est donc possible de suivre en même temps,

par FTIR, la chimie du polymère (bandes des carbonyles et des hydroxyles) et la modification de sa cristallinité au cours du vieillissement;

b-2- Nous avons confirmé qu'il était possible de mesurer la cristallinité du PLA à partir de son spectre IR. Nous avons comparé les cristallinités mesurées par DSC à celles mesurées par IR et obtenu un accord très satisfaisant;

b-3- Nous avons soumis des échantillons de PLA et de PET de cristallinités variables à des tests de photo-oxydation dans des conditions identiques (SEPAP). L'étude montre que les échantillons les plus cristallins s'oxydent moins vite que les échantillons les plus amorphes. Nous avons donc mis en évidence le fait que le taux de cristallinité a une influence importante sur l'oxydabilité. Cette absence d'oxydabilité des zones cristallines a été interprétée comme étant la conséquence de l'imperméabilité de ces dernières à l'oxygène;

b-4- Nous n'avons, par contre, pas mis en évidence l'influence de l'oxydation sur le taux de cristallinité (Chimie-cristallisation).

c- Propriétés thermo-optiques

Nous avons montré que la photoDSC peut aussi être utilisée pour, à la fois, faire vieillir un polymère (photo-vieillissement ou thermo-vieillissement) et en suivre les variations des propriétés thermo-optiques (émissivité, absorptivité, reflectivité, diffusivité). Les variations de ces propriétés influent grandement sur les propriétés d'usage (aspect, couleur...). Deux exemples ont été présentés:

c-1- Le suivi du jaunissement du PVC en cours de thermo-vieillissement;

c-2- Les transitions thermiques (Tg, cristallisation froide, fusion) d'un échantillon de

PLA ont été suivies. Les résultats ont été comparés à un thermogramme de DSC classique. On montre qu'avec cette technique, toutes les transitions thermiques sont observables et, en plus, il a été observé une transition supplémentaire qui semble athermique et qui correspondrait à une variation de morphologie qui se traduit par une variation d'une propriété thermo-optique (variation d'un indice de réfraction, par exemple).

d- Interaction Eau-polymère

L'eau, par son omniprésence et par ses propriétés intrinsèques, joue un rôle important dans les phénomènes de vieillissement des polymères. Elle intervient aussi bien comme agent

de vieillissement physique (absorption/désorption) que comme agent de vieillissement chimique (hydrolyse). Lors de cette thèse:

d-1- Nous avons montré qu'il est possible de mesurer la solubilité de l'eau et son coefficient de diffusion au sein des polymères par un couplage ATG/DSC/Humidité;

d-2- Nous avons montré, par le même couplage, que la solubilité de l'eau et son coefficient de diffusion diminuent quand le taux de cristallinité du polymère augmente. L'exemple du PLA a été étudié. L'eau se comporte donc comme l'oxygène de ce point de vue; Par contre, sur le cas du PLA déjà cristallisé, le vieillissement thermique ne modifie ni la solubilité, ni le coefficient de diffusion, du moins dans les temps étudiés;

d-3 Nous avons montré que la molécule d'eau peut être utilisée comme sonde de morphologie pour les polymères (thermoporosimétrie), y compris les plus hydrophobes (Polyisoprène). Les transitions thermiques de l'eau introduite au sein de la matrice polymère renseignent sur les tailles des mailles, des micro-vides et des distributions des tailles de ces volumes présents dans le polymère;

d-4 Nous avons suivi, par thermoporosimétrie, la désorption de l'eau préalablement introduite au sein du polymère. Cette désorption s'accompagne d'un dégonflement du polymère clairement observable sur les distributions des tailles des volumes qui confinent l'eau;

d-5 Nous avons comparé les isothermes de désorption de l'eau suivie par thermoporosmétrie (DSC) à celles réalisées par ATG. Nous avons trouvé que par DSC, la vitesse de désorption est plus rapide. Cette différence entre les deux isothermes a été attribuée au programme de température choisi en DSC.

L'ensemble de ces méthodes renseignent sur la morphologie des polymères et viennent en complément à la démarche, plus classique, consistant à étudier l'évolution de la seule chimie du polymère. Ces techniques peuvent être très facilement couplées à des vieillissements in-situ permettant de réaliser des tests de durabilité dans des conditions offrant une plus grande variabilité des conditions opératoires.

2- Perspectives

Lors de ce travail de thèse, nous avons privilégié la mise au point des techniques, la démonstration de leur pertinence quant à l'étude de la morphologie des matériaux en cours de

vieillissement par rapport à la comparaison des résultats obtenus avec ceux d'autres techniques déjà bien établies dans ce domaine. Ce travail pourrait être poursuivi afin de:

a- de comparer les résultats obtenus par l'étude de la "cristallisabilité" (chapitre II) à des résultats obtenus sur le même échantillon suivi par DRX. En effet, il existe un couplage DSC-DRX qui pourrait être utilisé à cette fin;

b- examiner l'effet de l'oxydation sur la cristallinité du PLA sur un temps plus long et en faisant varier la température de vieillissement. En effet, la température de 60°C est située dans le domaine de la Tg et il convient de faire les mêmes tests en dessous et au dessus de cette température;

c- réaliser des isothermes de désorption par thermoporosimétrie à des températures plus basses pour limiter l'évaporation intempestive de l'eau et confirmer ou infirmer l'interprétation des écarts par rapport aux résultats de l'ATG;

d- Utiliser la molécule d'eau pour sonder le vieillissement des polymères chargés au niveau de l'interface charge/polymère;

e- Comparer les résultats obtenus par mesures des propriétés thermo-optiques à des données mesurées par d'autres techniques.

VII- ANNEXES

ANNEXE I : Principes de certaines des techniques utilisées lors de cette thèse

1- L'analyse thermogravimétrique (ATG)

a- principe de l'ATG

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre l'évolution du poids d'un échantillon soumis à un programme de température (dynamique ou isotherme) et maintenu sous une atmosphère donnée (oxydante, inerte, hydratante...) .

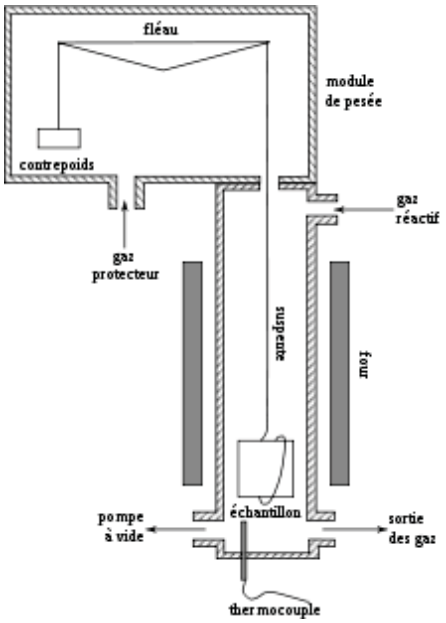


Figure 1: Schéma de principe de l'Analyse thermogravimétrique (ATG)

La figure 1 montre un schéma de principe de cette technique.

b- stabilité des polymères à l'oxydation suivie par ATG

De nombreux auteurs ont utilisé l'ATG pour évaluer la stabilité des polymères vis-à-vis de l'oxydation et pour comparer l'efficacité relative des antioxydants utilisés pour stabiliser ces matériaux (126); (127); (128); (129); (130); (131). Par des méthodes dites isoconvertionnelles, on arrive à accéder à de nombreux paramètres cinétiques tels l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel dans la formule d'Arrhenius. Il convient, cependant, de se poser la question de la représentativité de tels tests par rapport au vieillissement naturel, comme le fait Celina dans sa revue sur les méthodes de vieillissement accéléré (36).

L'ATG a aussi été, très avantageusement, couplée à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ATG-IRTF) (132); (133); (134) pour élucider les mécanismes de dégradation des certains polymères. Dans ce couplage, les gaz émis lors de la décomposition de l'échantillon sont envoyés dans une cellule IR. Ce dispositif permet de corréler les pertes de masse, mesurées par ATG, aux bandes de vibration caractéristiques de fonctions chimiques enregistrées en IRTF.

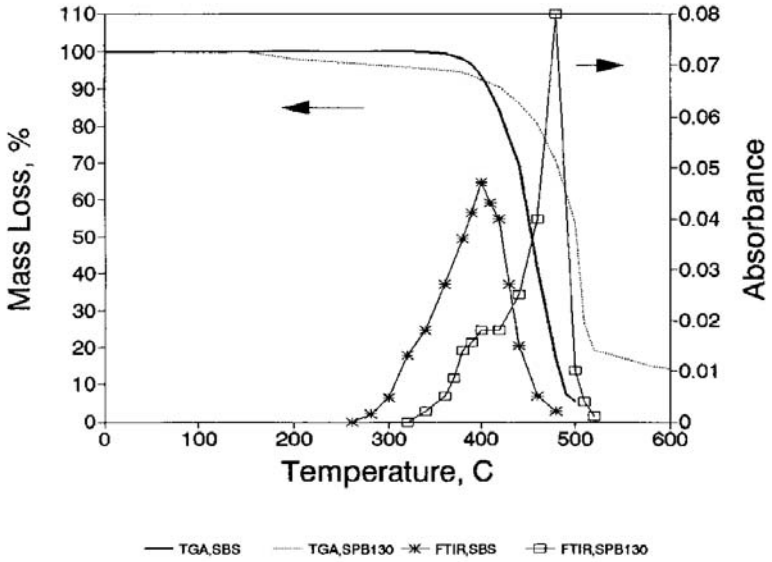


Figure 2: pertes de masse (ATG) et bandes de vibration IR obtenues lors d'une expérience d'ATG/IRTF. On voit que les sommets des bandes correspondent bien aux pertes de masse.

La figure 2 montre un exemple d'exploitation des résultats obtenus par un tel couplage. Les maxima des bandes de vibration IR (symboles) correspondent parfaitement aux pertes de masse relevées sur les thermogrammes ATG (lignes continues).

Plus récemment, la cellule de mesure utilisée lors du couplage ATG/FTIR pour analyser les gaz a été adaptée pour servir d'enceinte de vieillissement photochimique (135) en thermo et photo-oxydation.

c- Le couplage Humidité/ATG

Comme nous l'avons vu plus haut, l'eau est un facteur important dans le processus de vieillissement des polymères (vieillissement hydrique). L'eau agit comme agent de vieillissement chimique (hydrolyse) et physique (gonflement, absorption, désorption...). Par ailleurs, la diffusion de l'eau et sa solubilité au sein des polymères est une problématique

importante pour l'usage de ces matériaux et notamment dans leur fonction de barrière quand ils sont utilisés comme emballage.

Pour mener l'étude des interactions eau/polymère, un couplage entre un analyseur thermogravimétrique (ATG) et un générateur d'humidité est mis sur le marché. Les deux appareils sont reliés par l'intermédiaire d'une interface qui gère le taux d'humidité à l'intérieur du four de l'ATG et contrôle la composition des mélanges gazeux produits par le générateur.

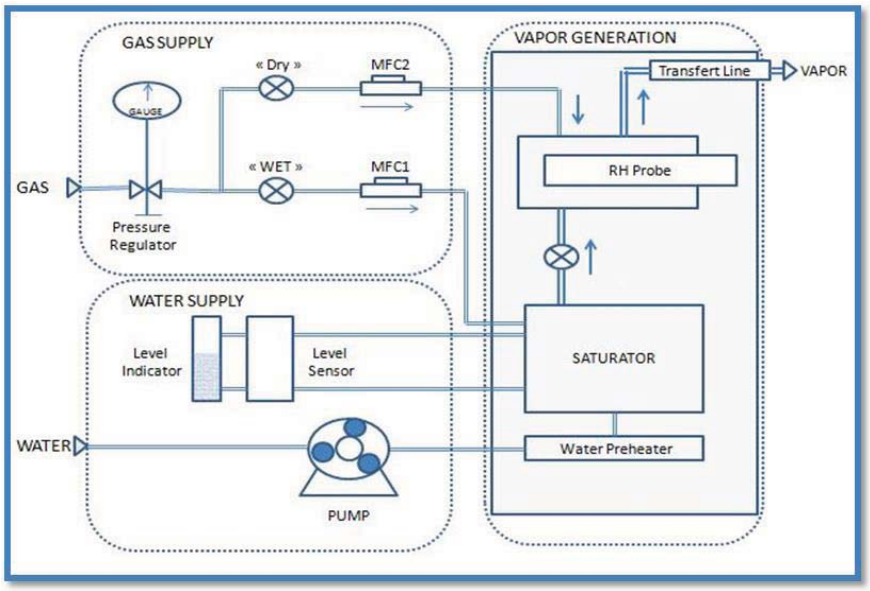


Figure 3. Schéma synoptique de la production de la vapeur d'eau à taux d'humidité contrôlé par le générateur de vapeur (HumiSys)

Pour produire une atmosphère à taux d'humidité contrôlé, le générateur mélange de la vapeur d'eau avec un gaz sec (N2 ou CO2). Comme le montre le schéma de la figure 3, deux lignes convergent vers la ligne de transfert. La première provient du gaz (Gas). Elle est divisée en deux affluents, le premier (wet) se charge en humidité en passant dans le saturateur alors que le second reste sec (dry). Le mélange de ces deux affluents permet de contrôler le taux d'humidité. La ligne qui provient de la réserve d'eau permet d'alimenter le saturateur. La difficulté principale de ce montage réside dans l'influence de la température. Il s'agit de "fabriquer" une atmosphère à un taux d'humidité donné et de la transférer depuis le générateur jusqu'au four de l'ATG sans provoquer de la condensation ni s'écarter de la température de consigne. Le transfert est assuré par une ligne thermostatée dédiée. Pour contrôler la qualité de l'atmosphère, une deuxième sonde d'humidité est placée à l'intérieur du four ATG. Elle permet un deuxième asservissement du générateur qui pourrait corriger le taux d'humidité réel et l'ajuster à la valeur de consigne.

Dans ce montage, l'ATG est utilisée comme microbalance permettant de suivre la prise ou la perte de masse de l'échantillon. L'analyseur ATG utilisé ici (Mettler Toledo) est couplé avec un dispositif DSC incorporé. Dans ce couplage, le bras de la micro-balance porte deux creusets, un pour l'échantillon et le second pour la référence. Comme en DSC classique, chaque creuset est posé sur une nappe de thermocouples permettant de mesurer le flux thermique échangé entre l'échantillon et la référence pendant l'exécution du programme de température. Le signal DSC apporte, pour cette application, des informations très utiles quant à l'absorption ou la désorption de l'eau.

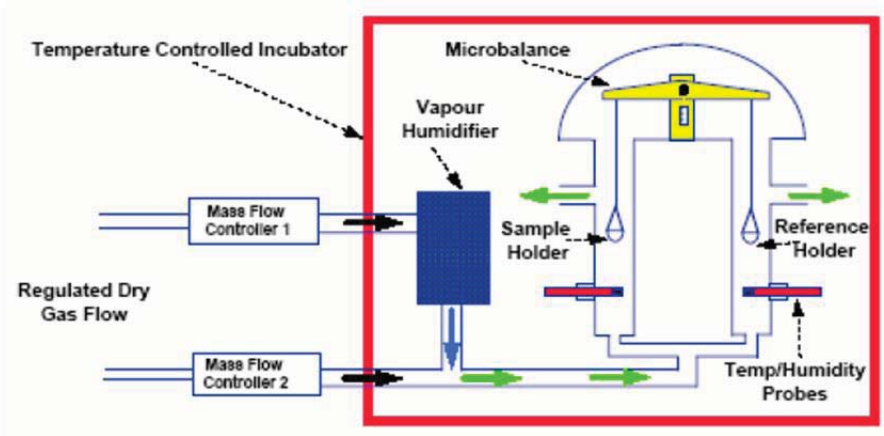


Figure 4. Schéma de principe d'un dispositif DVS (Dynamic Vapor System)

Pour étudier les phénomènes de sorption de l'eau par les matériaux, il existe un dispositif expérimental dédié appelé "DynamicVapor Sorption" (DVS) dont le schéma de principe est détaillé sur la figure 4. Il s'agit d'une micro-balance différentielle entourée d'une enceinte instrumentée permettant le contrôle et le maintien d'une atmosphère d'humidité relative donnée, la référence (136),donne quelques résultats obtenus par cette technique dans le cas du Nafion. On trouvera aussi les détails de l'utilisation de cet appareil dans la thèse de Grégory Marque (125)

2- L'Analyse ThermoMécanique Dynamique (DMTA) et autres méthodes

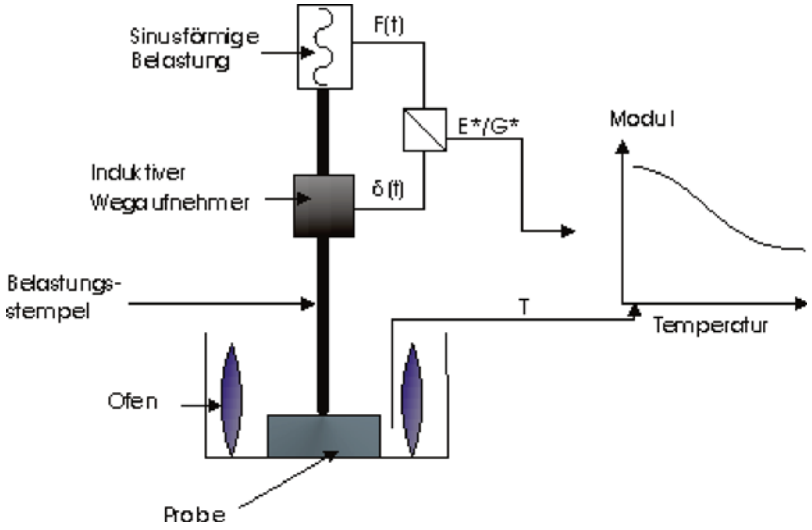


Figure 5: Schéma de principe de la DMTA

L'Analyse ThermoMécanique DynamiquL'analyse thermomécanique dynamique (DMTA) est une technique qui vise à déterminer à la fois les propriétés thermiques et mécaniques d'un matériau polymère. Elle procède par l'enregistrement de la réponse du matériau à une sollicitation mécanique dynamique de forme sinusoïdale en fonction du temps et de la température (voir figure 5). Les variations du module d'Young complexe (composantes de conservation et de perte) et du facteur d'amortissement permettent de déterminer les différentes transitions que subit un polymère en fonction de la température comme par exemple la transition vitreuse.

Ainsi, lors d'une analyse thermomécanique, une sollicitation dynamique est appliquée à un échantillon permettant de caractériser les phénomènes de relaxation associés à des transitions du type transition vitreuse (relaxation primaire) ou sans manifestation thermique (relaxations secondaires). Selon la gamme de températures considérée, dont dépend la viscosité du polymère, et les dimensions de l'échantillon, différents modes de sollicitation sont utilisés : flexion trois points, contrainte longitudinale, torsion, cisaillement entre plateaux parallèles (T > T g), simple ou double encastrement. L'enregistrement des composantes élastique et anélastique, respectivement en phase et en quadrature par rapport à la contrainte, en fonction de la température (fréquence fixe) ou de la fréquence (température fixe), donne accès aux modules mécaniques de conservation en cisaillement (G') et en élongation (E'), aux modules de perte correspondants (G'', E''), ainsi qu'à l'angle de perte tan δ = G'' / G'(ou E''/ E'). Les fréquences de sollicitation accessibles sont de l'ordre de 10-2 à 102 Hz.

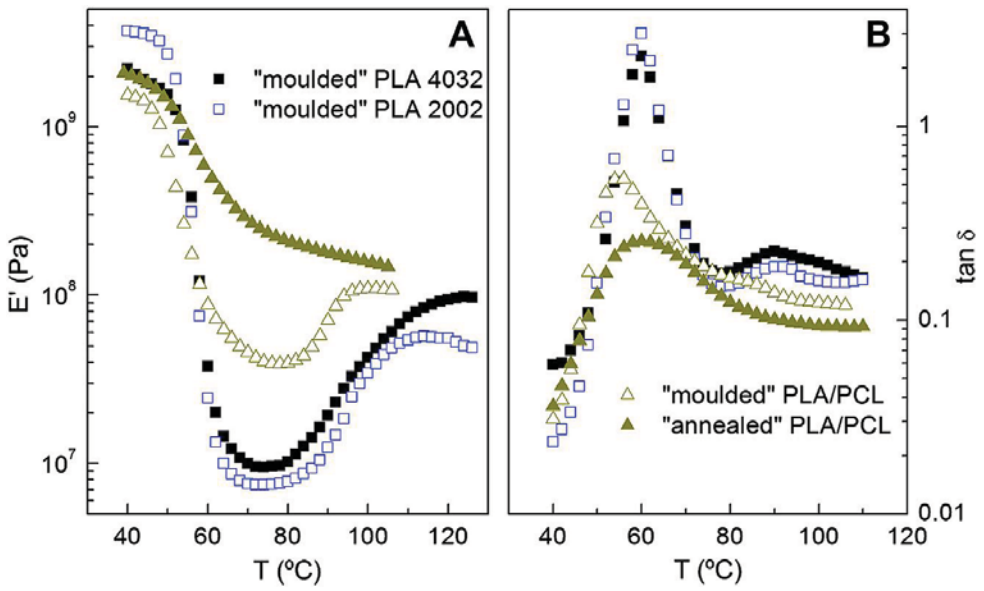


Figure 6: Exemple de résultats obtenus par DMTA pour différents échantillons de polymères

La figure 6 montre un exemple de résultats obtenus par DMTA. A gauche on voit l'évolution des modules élastiques (E') et à droite les déphasages exprimés par tangeante delta (tanδ) (137). La DMTA a été largement utilisée pour caractériser le vieillissement des matériaux polymères (138); (139); (140)

En plus de ces techniques d'analyses thermiques, le vieillissement des polymères fait l'objet d'études par grand nombre d'autres techniques analytiques parmis lesquelles on peut citer la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN), la Microscopie à Force Atomique (AFM), la spéctroscopie UV-Visible...

3- La DSC

a- la DSC à flux de chaleur

C'est le type de DSC le plus répandu et le plus courant que ce soit en recherche ou en industrie. Les deux creusets (échantillon et référence) sont placés dans un four programmable en température et muni d'un ensemble de thermocouples. La mesure primaire est une mesure de différence de températures entre l'échantillon (Ts) et la référence (Tr). Cette différence (Ts-Tr) est mesurée grâce aux thermocouples et est transformée par étalonnage en flux de chaleur (mW). La figure () explique comment on passe de la différence (Ts-Tr) au thermogramme. Sur la partie gauche est représentée l'évolution des températures de la référence (Tr) et de l'échantillon (Ts) en fonction du temps. La température de la référence suit celle imposée au

four (rampe croissante de température).La température de l'échantillon passe par un palier quand, par exemple, l'échantillon subit une fusion, phénomène endothermique (ou une cristallisation, phénomène exothermique). La différence (Ts-Tr) est représentée par les flèches orientées vers le bas. Sur la partie de droite est représentée l'évolution de (Ts-Tr) en fonction du temps ou de la température.

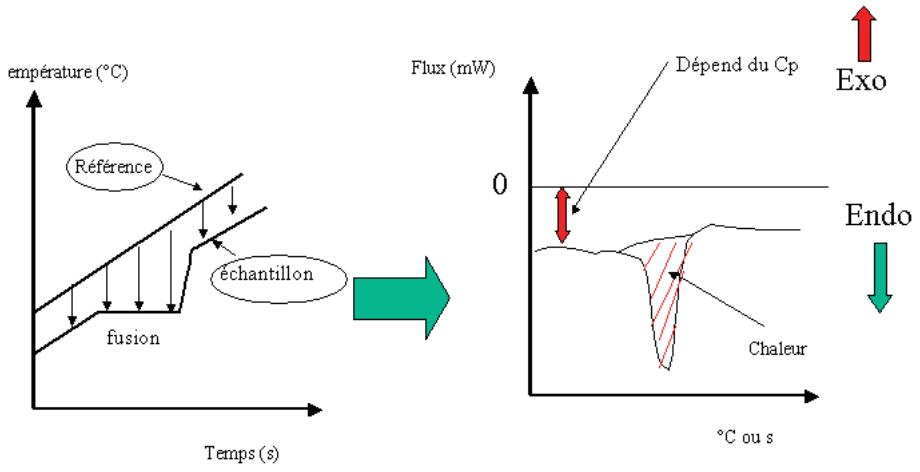


Figure 7: Principe de la DSC à flux de chaleur. A gauche les programmes de température suivis par la référence et l'échantillon et droite, le thermogramme obtenu.

On voit (figure 7) que le déséquilibre en température entre l'échantillon et la référence dure tout le temps que prend la transition. L'enregistrement de ce déséquilibre, appelé thermogramme DSC, présente un pic représentatif de la transition. L'intégrale du pic (flux multiplié par un temps) est proportionnelle à la chaleur échangée lors de la transition. Le décalage du thermogramme par rapport au zéro est proportionnel à la différence des capacités calorifiques (Cp_s-Cp_r). La différence de température mesurée est à l'origine d'un flux thermique dont la valeur est déterminée par étalonnage en utilisant des composés dont les énergies et les températures de transition sont connues avec précision (Indium, Zinc, Plomb...). Un dossier très complet sur la DSC et un ouvrage peuvent être consultés aux références (141)et (142).

b- la DSC à compensation de puissance

La DSC à compensation de puissance permet de mesurer directement la puissance échangée par l'échantillon avec le milieu extérieur lors d'une transition. Comme le montre la figure 8, deux résistance chauffantes additionnelles (heaters) distinguent le four de cet appareil par rapport au four de la DSC à flux de chaleur classique. Ce sont ces deux résistances qui assurent la compensation de puissance. Supposons, par exemple, que l'échantillon (placé à

droite dans le four) soit le siège d'un fusion. La fusion étant endothermique, la température de l'échantillon accusera un retard momentané par rapport à celle de la référence. Ce retard sera détecté parle thermomètre à résistance de platine (Pt resistancethermometer). L'appareil déclenchera alors la résistance chauffante placé sous le creuset échantillon pour "compensé" le retard. L'énergie nécessaire à compenser le retard est égale à l'énergie de la transition (ici la fusion). Quand, au lieu d'avoir affaire à un phénomène endothermique, l'échantillon subit une phénomène exothermique (cristallisation, par exemple), c'est la résistance chauffante placée sous le creuset de la référence qui se mettra en action pour compenser l'avance en température que connait l'échantillon à la suite de l'effet exothermique dont il est le siège. Etant donné que le dispositif mesure directement l'énergie échangée, il serait possible de se passer de l'étalonnage en énergie. Mais expérimentalement, il s'avère que les déséquilibres entre les creusets de la référence et de l'échantillon ne soient pas dus uniquement aux effets thermiques liés à la transition mais aussi à des dissymétries qui tiennent aux différences entre les masses et les capacités calorifiques des creusets.

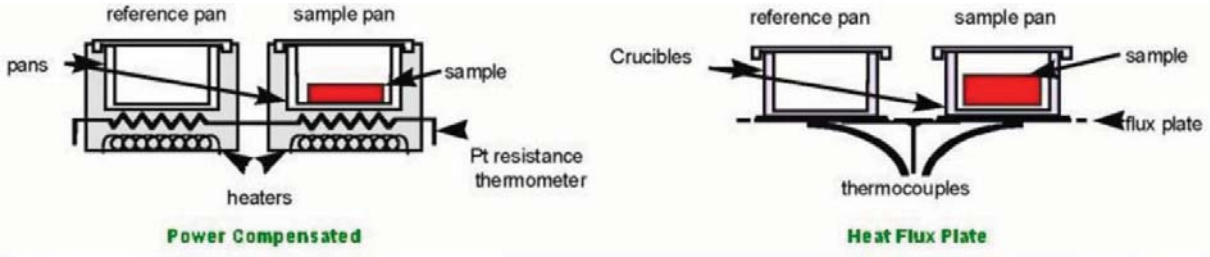


Figure 8: Principe de la DSC. A droite la DSC à flux de chaleur. A gauche la DSC à compensation de puissance.

c- la DSC à modulation d'amplitude ().

Les programmes de température utilisés en DSC sont classiquement faits d'une succession de rampes à pente positive ou négative et d'isothermes où la température est maintenue constante. Depuis deux décennies, une nouvelle approche de la DSC a été introduite par Reading et ses collaborateurs (143); (144); (145); (146); (147); (148) qui consiste en ce qui va porter plusieurs noms selon les constructeurs: TMDSC pour TemperatureModulatedDifferential Scanning Calorimetry, ADSC pour Alternative Differential Scanning Calorimetry...Pour explorer le caractère dynamique des phénomènes thermiques que subit un échantillon, une modulation sinusoïdale de la température (oscillation) est surimposée à la rampe linéaire conventionnelle. Les équations de base de la TMDSC découlent de ceux de la DSC conventionnelle et deviennent :

$$T_b(t) = T_0 + q.t + A_{T_b}.\sin(wt) \text{ (Equation 1)}$$

$$\frac{dQ}{dt} = C_p.[q + A_{T_b}.w.\cos(wt)] + f'(t,T) + A_k.\sin(wt) \text{ (Equation 2)}$$

$\frac{dQ}{dt}$ désigne le flux de chaleur total, A_{T_b} l'amplitude de modulation de la température du bloc chauffant, $w = \frac{2\pi}{p}$ la fréquence angulaire de modulation, p la période, q la vitesse de chauffe. Le terme $[q + A_{T_b}.w.\cos(wt)]$ représente la vitesse instantané, f'(t,T) la composante qui gouverne la réponse cinétique sans modulation de température et Ak l'amplitude de la réponse cinétique moyenne à la modulation de température. Ce dernier terme est souvent faible devant les autres ce qui permet de le négliger.

Le flux de chaleur exprimé par l'Equation 2 est donc la combinaison de deux signaux :

le signal de base, $C_p.q + f'(t,T)$ et le signal modulé $A_{T_b}.w.\cos(wt) + A_k.\sin(wt)$.

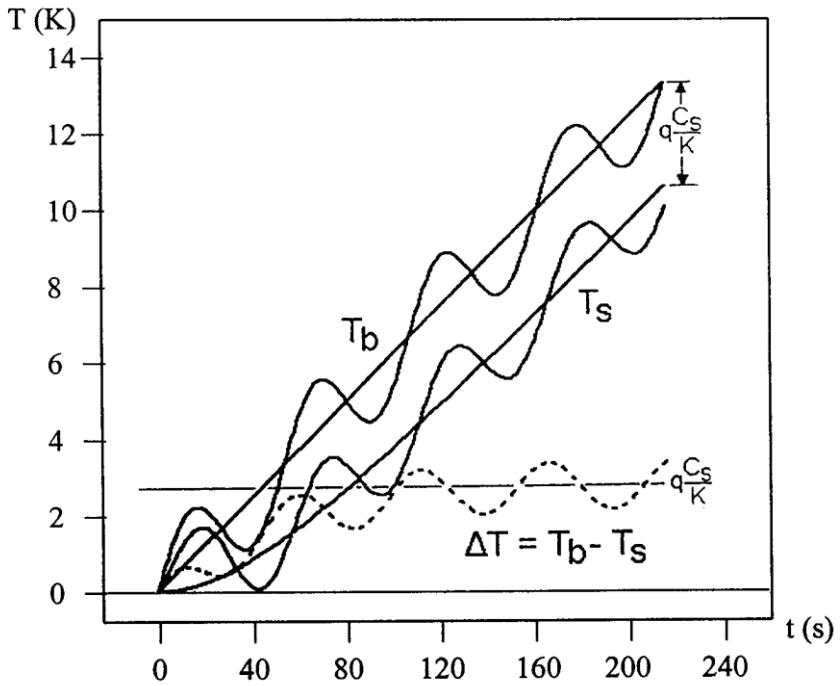


Figure 9 : Evolution de la température du bloc chauffant (T_b) et de l'échantillon (T_s) en TMDSC. La différence de ces deux températures est représentée en pointillés.

Les tracés obtenus en TMDSC sont tous calculés à partir de la connaissance des trois signaux que sont le temps, le flux thermique modulé et la température modulée de l'échantillon. Le traitement des signaux modulés de la température et du flux à l'aide de la Transformée de Fourier permet de déterminer les grandeurs moyennes correspondantes et les amplitudes des modulations associées. A partir du flux modulé, on accède ainsi au flux de chaleur global ou total (FC_{tot}). Ce flux de chaleur est similaire à celui obtenu en DSC conventionnelle. A partir de ce flux on peut calculer, moyennant un étalonnage adéquat, la capacité calorifique de l'échantillon.

Dans la technique TMDSC, la détermination de la capacité calorifique permet de séparer le flux se chaleur total (FC_{tot}) en deux contributions : la composante de chaleur spécifique (composante qui sera appelée « inversible ») et la composante cinétique (composante dite « non-inversible »). Quand on chauffe un échantillon dans un domaine de température où l'on observe aucune réaction chimique, alors l'énergie qu'il absorbe lorsque la température augmente est gouvernée par la capacité calorifique qui est elle-même déterminée par le mode de vibration existant dans le composé. Lorsque la température croît et qu'il y a réaction, l'énergie mise en jeu est de nature différente ; la vitesse de la réaction est gouvernée par la fraction de molécules qui ont suffisamment d'énergie pour passer la barrière d'activation (déterminé par la température à chaque instant). Ces deux phénomènes contribuent au signal du flux de chaleur mais ils répondent de manière différente aux changements de régime de chauffe. C'est pour cette raison que l'on peut séparer les deux phénomènes en TMDSC.

La composante inversible est en phase avec le signal enregistré. Les transitions qui dépendent de la vitesse de chauffe peuvent être « cyclisées » par une alternance chauffage-refroidissement. On peut citer, par exemple, la transition vitreuse et la fusion. Dans la majeure partie des cas, les phénomènes « inversibles » sont les transitions proches de la réversibilité thermodynamique. La composante « non-inversible » dépend uniquement de la température absolue et n'est pas en phase avec le signal. Les transitions dépendant de la température, une fois initiées, ne peuvent être « cyclisées ». En général, les transitions irréversibles en termes thermodynamiques apparaissent dans cette composante non-inversible.

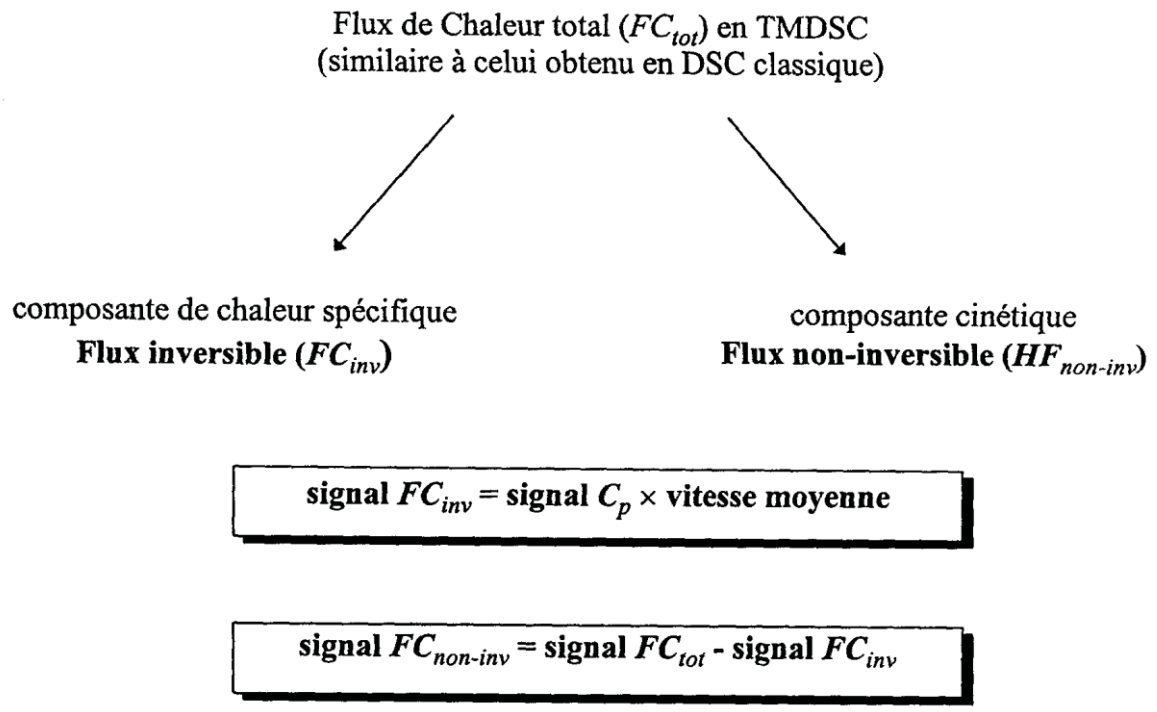


Figure 10 : Principe de la décomposition du flux de chaleur total (FC_{tot}) en ses deux composantes : le flux de chaleur inversible (FC_{inv}) et le flux de chaleur non-inversible ($FC_{non-inv}$)

On voit donc que, pour une même analyse thermique, alors que la DSC ne permet d'obtenir que le signal de chaleur total, la TMDSC présente l'avantage d'offrir une information plus ample à savoir le flux de chaleur modulé, le flux de chaleur moyen (similaire à celui de la DSC), la capacité calorifique, le flux de chaleur inversible et non inversible. Le principe de la détermination de ces deux dernières contributions est indiqué sur la **figure 10**.

La **figure 11**montre un exemple d'application. Un échantillon de PET, a été soumis à la TMDSC. Seul le domaine de température encadrant la transition vitreuse et la cristallisation froide (60°C à 140°C) a été exploré. La vitesse moyenne était de 2°C/min, l'amplitude de 0.5°C et la période de 60 s.La partie de la **figure 11**désignée par la lettre (**A**) représente le thermogramme TMDSC brut montrant le signal du flux de chaleur modulé. On y distingue, entre 70°C et 80°C une dépression correspondant à la transition vitreuse et à 120°C un pic exothermique correspondant à la cristallisation. L'exploitation de cet enregistrement, par application de transformée de Fourier, a permit d'obtenir les graphes repérés par (**B**), (**C**) et (**D**). La partie (**B**) montre le flux de chaleur total (FC_{tot}) qui est similaire à celui obtenu en DSC conventionnelle. On y distingue notamment une transition vitreuse superposée à un pic endothermique correspondant à des phénomènes de relaxation enthalpique des chaînes

macromoléculaires suivie du pic exothermique de la cristallisation froide. La séparation de ce signal en ses deux composantes, flux de chaleur inversible (FC_{inv}) et non-inversible ($FC_{non-inv}$), permet d'isoler le signal de la transition vitreuse de celui de la relaxation enthalpique.

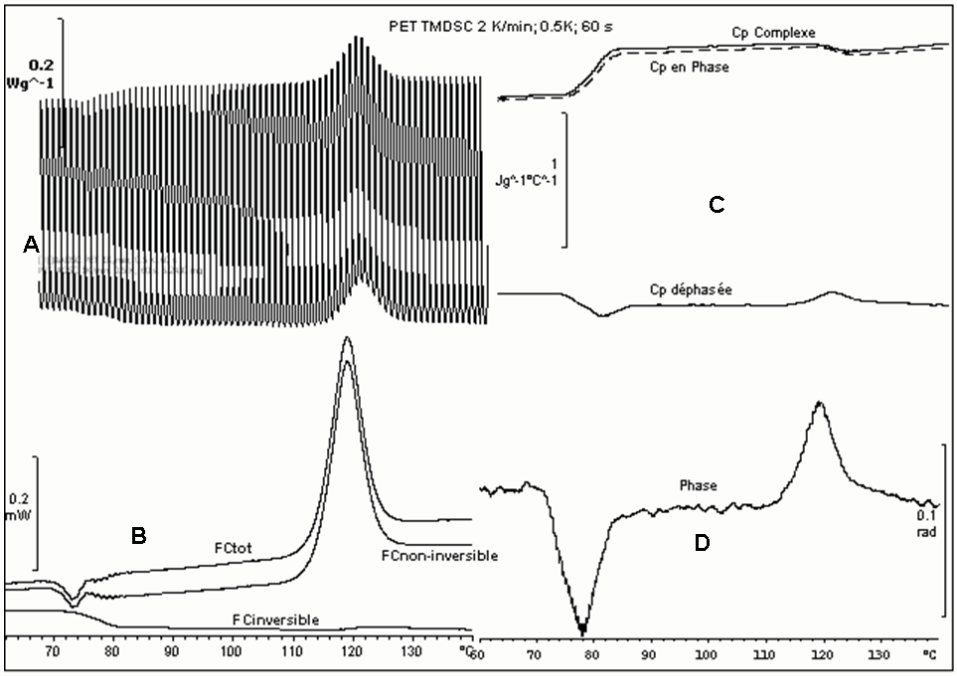


Figure11 : Thermogramme en TMDSC du PET avec une vitesse de chauffe moyenne (*q*) de 2°C/min, une amplitude (A_T) de 0.5 °C et une période (*p*) de 60 s. (A) représente le flux de chaleur modulé brut. (B) les flux de chaleur obtenus à partir de (A) par transformée de Fourier. (C) représente les signaux de capacité calorifique. (D) représente le déphasage ϕ de la température de l'échantillon.

En effet le FC_{inv} ne présente plus que la variation de ligne de base caractéristique de la transition de second ordre qu'est la transition vitreuse. La partie (**C**) montre les tracés de la capacité calorifique du matériau en fonction de la température. On y distingue la capacité calorifique globale (*Cp complexe*), sa composante en phase avec la sollicitation thermique et sa composante déphasée par rapport à cette même sollicitation. Le saut de *Cp*, caractéristique de la transition vitreuse est ici nettement défini. La partie (**D**) donne l'évolution du déphasage en fonction de la température. Les deux événements thermiques que sont la transition vitreuse et la cristallisation froide sont nettement visibles par des pics de phase particulièrement marqués.

d- la DSC à modulation de fréquence (Topem).

La DSC à modulation de fréquence est une évolution de la DSC à modulation de température (TMDSC). En plus de la modulation de l'amplitude des variations de température, comme c'est le cas en TMDSC, il est introduit une modulation de leur fréquence. Il est ainsi possible, par cette technique, de séparer les phénomènes sensibles à la fréquence des sollicitations thermiques de ceux qui ne le sont pas. Des revues détaillées sur cette technique peuvent être consultées aux références ((149) ; (150). La dénomination Topem est une marque du premier fabriquant à avoir mis cette technique sur le marché.

Annexe II : *Mesure de l'énergie d'activation de la diffusion de l'eau au sein du Poly-isoprène*

Lors du chapitre V qui traite de " Humidité, diffusion de l'eau et vieillissement des polymères", il a été abordé la problématique de la diffusion de l'eau au sein de polymères tels le PDMS et le PI. L'influence du vieillissement physique (augmentation de la cristallinité) sur la diffusion de l'eau et sur sa solubilité au sein du PI a été étudiée. Nous consignons, dans cette annexe des résultats complémentaires obtenus lors d'expériences de désorption de l'eau confinée au sein de la matrice PI.

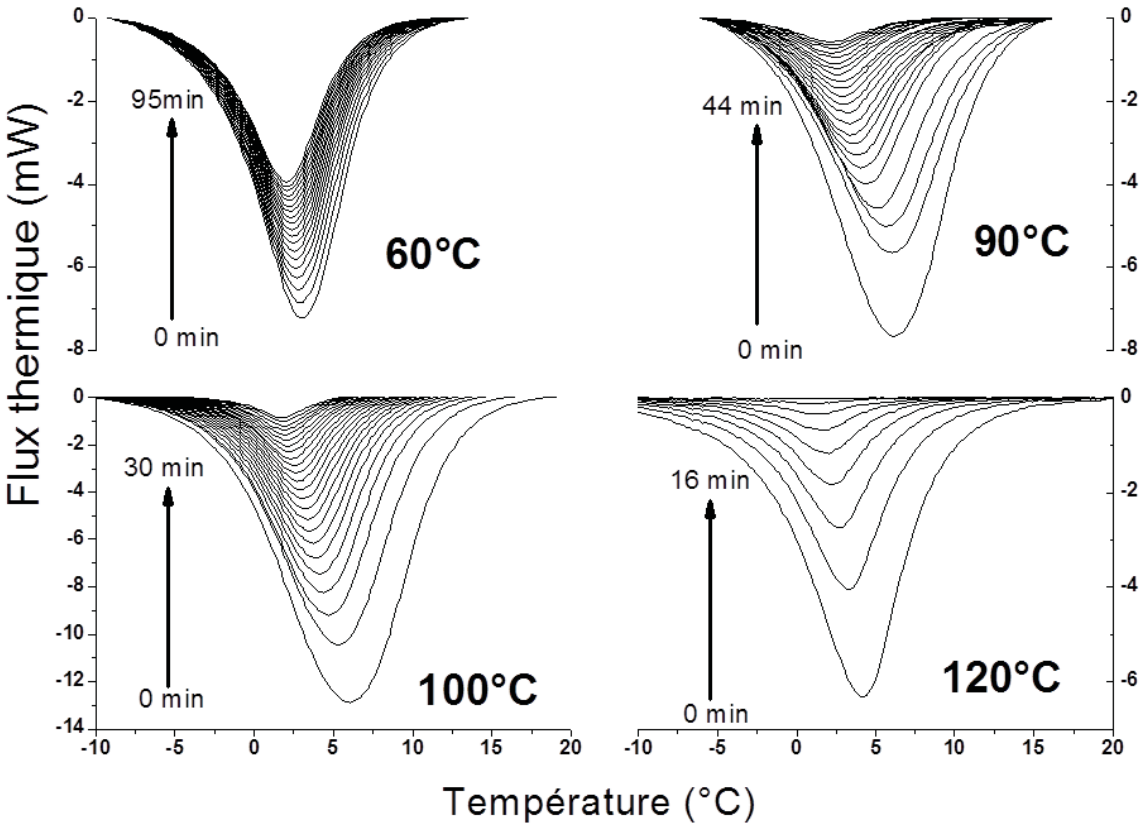


Figure 1.ThermogrammesDSC de fusion de l'eau confinée dans un échantillon de PI à différentes température (60, 90, 100 et 120°C). La vitesse de chauffe était de 5°C/min et le flux d'air de 15 mL/min.

La désorption de cette eau a été suivie par DSC. Ces expériences ont été réalisées à différentes températures ce qui a permis d'accéder aux valeurs des coefficients de diffusion à ces différentes températures et de calculer une valeur pour l'énergie d'activation de la diffusion de l'eau au sein de ce type de matériaux. Les expériences de désorption ont concerné des échantillons de PI où l'eau avait été introduite sous pression (600 bars) comme décrit au chapitre V. La désorption a été réalisée à 8 températures différentes (50, 60, 70, 80, 90, 100,

110 and 120°C). Sur la figure 1, nous montrons les résultats pour quatre des huit températures sélectionnées. Il s'agit des thermogrammes DSC de l'eau confinée. On observe la diminution progressive des surfaces des thermogrammesqui sont proportionnelles à la quantité d'eau restante après chaque temps de séchage. Il est intéressant de noter la difficulté que cette eau rencontre à s'évaporer à travers la matrice polymère. Même à 120°C, température supérieure à la température d'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique, l'eau met 16 minutes pour s'évaporer d'un échantillon de 0,5 mm d'épaisseur.

La procédure de calcul des coefficients de diffusion (D) à partir de ces thermogrammes DSC est expliquée au chapitre V. Elle fait appel à la représentation graphique de l'équation 1

$$Ln\left(1-\frac{M_t}{M_\infty}\right)=Ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right)-\frac{\pi^2 Dt}{h^2} \qquad \text{Equation 1}$$

Où Mt est la quantité d'eau confinée restante au temps t et M∞ la quantité d'eau maximale absorbée par l'échantillon au temps initial, h est l'épaisseur de l'échantillon et D le coefficient de diffusion.

Au temps de demi-désorption (t0.5), la moitié de l'eau initialement confinée s'est évaporée. On peut alors écrire l'équation 2, qui fournit un autre moyen d'accéder au coefficient de diffusion.

$$t_{0.5}=\frac{\pi h^2}{64D} \qquad \text{Equation 2}$$

La figure 2 donne une représentation graphique de la partie gauche de l'équation 1 en fonction du temps de séchage et ce pour chacune des huit températures sélectionnées. On constate, à chaque fois, l'existence d'une relation linéaire entre ces deux grandeurs. Le tableau1 fournit les valeurs expérimentales extraites de ces expériences. Il regroupe, notamment les valeurs des pentes de ces droites qui contiennent les valeurs de D. En effet, on voit que:

$$B=\frac{-\pi^2 D}{h^2} \qquad \text{Equation 3}$$

où B est la pente de l'une des droites représentées sur la figure2.

Le tableau 1 regroupe aussi les valeurs du coefficient de diffusion calculé à partir de l'équation 2 qui met en jeu le temps de demi-désorption.

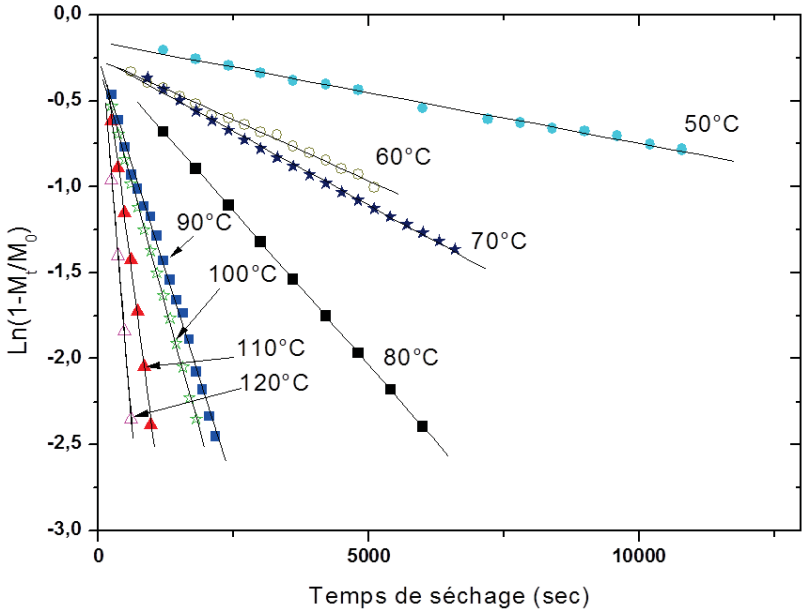


Figure 2: Graphes représentant Ln(1-Mt/M∞) en fonction du temps de séchage, t, à différentes températures.

A t=0, toutes les droites convergent vers un point unique très proche de la valeur théorique attendue de Ln(8/□^{2})=-0,2. Les valeurs des coefficients de diffusion calculées à partir de $t_{0.5}$, c'est-à-dire pour $Ln(1-M_t/M_\infty)$ = -0,65, sont assez proches de celles calculées à partir des pentes des droites.

T (°C)	B (s^{-1})	R^2	D ($cm^2.s^{-1}$)	$t_{0.5}$	$D_{0.5}$ ($cm^2.s^{-1}$)
50	-5.88×10^{-5}	0.996	5.96×10^{-8}	9051	5.43×10^{-8}
60	-1.41×10^{-4}	0.997	1.43×10^{-7}	3078	1.60×10^{-7}
70	-1.72×10^{-4}	0.998	1.74×10^{-7}	2577	1.91×10^{-7}
80	-3.58×10^{-4}	0.999	3.63×10^{-7}	1234	3.99×10^{-7}
90	-9.95×10^{-4}	0.997	1.01×10^{-6}	440	1.12×10^{-6}
100	-1.14×10^{-3}	0.999	1.16×10^{-6}	360	1.37×10^{-6}
110	-2.44×10^{-3}	0.998	2.47×10^{-6}	282	1.74×10^{-6}
120	-3.84×10^{-3}	0.999	3.89×10^{-6}	173	2.84×10^{-6}

Tableau 1. Valeurs du coefficient de diffusion, D, calculées à partir des pentes des droites de la figure 2. R2 est le coefficient de corrélation obtenu pour chaque droite. t0.5 est le temps de demi-désorption et D0.5 est le coefficient de diffusion calculé à partir de l'équation 2 et correspondant à chaque temps de demi-désorption.

Nous disposons donc de huit valeurs de coefficient diffusion de l'eau dans le Poly-isoprène mesurées à huit températures différentes. En supposant que la diffusion soit thermiquement activée, il est possible de calculer l'énergie d'activation correspondante en appliquant la méthode d'Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right)$$ Équation 3

Où Ed est l'énergie d'activation de la diffusion, T la température, R la constante des gaz parfaits et D0 un facteur pré-exponentiel.

Le tracé de Ln(D) en fonction de l'inverse de la température (1/T) est montré sur la figure 3. Ce graphe d'Arrhenius a été tracé pour les deux jeux de valeurs de D, celui obtenu à partir des pentes des cinétiques et celui calculé à partir de t0.5.Dans chacun des deux cas, nous obtenons une droite avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,99.A partir des pentes de ces droites, nous avons pu calculer Ed et avons trouvé63 kJ/mol à partir des pentes et 59 kJ/mol à partir de $t_{0.5}$.

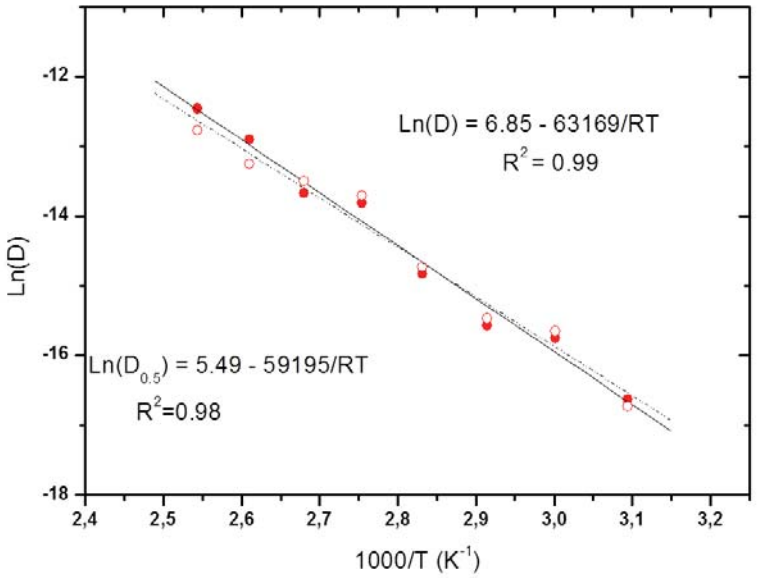


Figure 3. Graphe d'Arrhenius pour la diffusion de l'eau au sein du Poly-isoprène. Les symboles vides représentent les données issues du calcul de D à partir de la valeur de t0.5 selon l'équation 2 et les symboles pleins à partir des pentes des droites de la figure 3.

Annexe III : (publication en révison à PolymerDegradation and Stabilisation)

The influence of crystallinity on the photooxidation of semi-crystalline polymers

Mohamedou Ould ISSELMOU [1,3], Pierre-Olivier BUSSIERE [2,3], Jean-Luc GARDETTE [1,3], Sandrine THERIAS [1,3*] and Mohamed BABA [1,3*]

[1] Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand

[2] Clermont Université, ENSCCF, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand

[3] CNRS, UMR 6296, ICCF, BP 80026, F-63171 Aubière

Abstract

The aim of this article was to study the impact of crystallinity on the photooxidation of semi-crystalline polymers. The study was performed for two semi-crystalline polymers, polylactide (PLA) and poly(ethyleneterephthalate) (PET). Cold crystallization was used to prepare samples with different degrees of crystallinity (6 to 62 %). The degree of crystallinity was adjusted using the furnace of a differential scanning calorimeter (DSC). Photochemical aging was conducted in a SEPAP 12/24 device and also using a PhotoDSC. The oxidation of the samples was measured by infrared spectroscopy. It was shown that the crystallinity strongly affected the photochemical oxidation. The extent of oxidation was found to dramatically increase for decreasing levels of crystallinity. A clear correlation was found between the oxidation rate on the one hand and the crystallinity on the other. This effect was attributed to the very weak oxygen permeability of the crystalline parts, which decreases the total volume available for oxidation to occur.

Keywords: PLA, Crystallinity, PhotoDSC, DSC, IRTF

**Corresponding authors: Mohamed.baba@univ-bpclermont.fr and sandrine.therias@univ-bpclermont.fr*

I- Introduction

Semi-crystalline polymers are composed of well ordered crystalline domains and amorphous domains in which there is no particular order.Polymer crystalline phase is considered to be impermeable to small molecules [1,2,3,4,5,6,7,8,9,10], which means that oxidative ageing (photochemically or thermally initiated) is expected to only occur in the amorphous domains. Surprisingly, the relative sensitivity to photo oxidation of the amorphous and crystalline portions of a semi-crystalline polymer to oxidation is not really documented, because it is difficult to compare polymer samples with the same chemical structure and having different crystallinity. The amount and the nature of the chemical defects, which are known to play an important role in the oxidation of polymers [11], are indeed depending on the procedure that allows for the polymer to be synthesised and processed.

The distribution of oxidative degradation in polypropylene has been monitored using ultra-violet microscopy [12]. It was shown that oxidation initially favoured the atactic fraction of the polymer. The influence of the structure on the post-irradiation effects in γ-irradiated PP has been previously reported [13]. The free radicals trapped in the crystalline area were shown to be the main cause for the post-irradiation oxidation observed in the case of γ-irradiated PP. No notable post-irradiation effect was observed in the case of amorphous PP or after exposure to UV of amorphous, isotactic and smectic PP.Previous attempts to study the impact of the crystallinity on the photo oxidation of polypropylene, by comparing atactic PP (amorphous) with isotactic PP (semi-crystalline), were unsuccessful because the two polymers did nothave exactly the same chemical structure. The influence of crystallinity on the biodegradation rate of PLA has been reported [14], but the problem is different, it is not a matter of oxidation. As far as we know, there are no scientific publications that report on the influence of crystallinity on the photooxidation.

This paper aims to address this topic by examining the photo oxidation of twopolymers,polylactide (PLA)and poly(ethyleneterephthalate) (PET) with crystallinity that can be modulated. Both polymers aresemi-crystalline polyesters, with well-definedthermaltransitionsand these polymers exhibit coldcrystallization,in which heating the polymer results in crystallisation immediatelyafter the glass transition.This cold crystallisation phenomenon allows for the preparation of polymer samples of varyingcrystallinity, by stopping the heating process at a given temperature. Tostudy the influence ofcrystallinityonthe oxidation level of the polymer, each set of samples was subjected to the sameagingconditionsand was monitoredover time. Photochemical degradationwasconducted

using variousaccelerated artificial devices. Instead of neat PLA, a PLA/ZnOnanocomposite was used to take advantage of the photocatalytic effect of ZnO, because without ZnO, the photo-oxidation of PLA occurs too slowly[15]. Fourier transform infrared spectroscopy was used to monitor theoxidationof the polymers as well asthe crystallinity of thesample. Differential scanning calorimetry (DSC)wasusedto prepare samplesofvariablecrystallinity.

II- Experimental

1- Materials

The Poly(L,Lactide) used in this study, hereafter called PLA (NatureWorks LLC), was of a grade suitable for the production of films (4032D) according to the Certificate of Analysis, which reported the following characteristics: relative viscosity = 3.94; D isomer = 1.4%; residual monomer = 0.14%.To produce films, PLA/ZnOnanocomposites were kindly supplied by Materianova (UMons) and were produced by melt-compounding PLA with up to 3% ZnOnanofiller in Leistritz twin-screw extruders (type ZSE 18 HP-40D, screw diameter (D) = 18 mm, L/D = 40)[16]. The melt flow index (MFI-ISO 1133: 190°C, 2.16 kg, ø= 2.1 mm) of the PLA used for extrusion was 3.4 g/10 min. After drying (under vacuum, overnight, 80 °C), 75-µm-thick films were obtained using a DSM twin-screw microextruder (batch volume: 15 ml screw speed: 70 rpm, temperature of molten polymer: 185-190 °C) equipped with a special die (width: 35 mm, die opening: 0.4 mm) and a DSM Xplore microfilm device (speed: 200 mm/min, torque of winding unit: 40-50 N mm). The molecular weight (M_w) of selected films, as determined by size exclusion chromatography (SEC) with tetrahydrofuran (THF) as the eluent, was 162 000 g/mol, and the dispersity index (M_w/M_n) was 1.7. PET films were kindly supplied by Barbier Group (France) in the form of thin uniform films with a thickness of 125 µm.

2- Methods

- Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC analyses were performed with a Mettler Toledo DSC823 instrument that had been calibrated with a metallic standard (In, Pb, Zn) and n-heptane for measuring temperature and enthalpy. The apparatus was equipped with an Intracoolerset, which enabled a scanning temperature range of -90 to 600 °C and a heating ramp range of 0.1 to 50 °C/min. For all experiments, the purge reactive gas was nitrogen (40 ml/min), and the protective gas was dry air (200 ml/min). For each DSC experiment, a disc of 1 to 2 mg of material was used. The

StarSoftware program was used to record and analyze the data derived from the DSC experiments.

- *FTIR measurements*

FTIR spectra were measured in transmission mode using a Nicolet 6700 spectrometer (Thermo Fisher Scientific) with unpolarised light and a MCT detector. The spectra were collected with a nominal resolution of 4 cm^{-1} and an average of 32 scans. Before recording each spectrum, the chamber was purged with dry air until all traces of moisture were removed. The removal of water was verified by collecting spectra during the purge and monitoring the decrease in the 3660 and 1625 cm^{-1}bands, which are ascribed to water molecule vibrations.

- *Photo-aging*

Accelerated photo-aging was performed either in a SEPAP 12/24 orin a photo-DSC device. The SEPAP 12/24 is a temperature-controlled enclosure (60 °C) that contains four lamps rated at 400 W each that emit light at wavelengths above 300 nm [17]. The PhotoDSC device used in this study has already been described in our previous papers [18,19]. This device combines light irradiation (a Hamamatsu light generator equipped with a Lightningcure200 source (Xe/Hg, "medium pressure")) and DSC analysis applied to a single sample. The lamp power was set to its maximum (43 mW/cm^2), and the temperature was set to 60 ° C. An air flow of 40 ml/min was maintained over the sample.

III- Results and discussion

1- Sample preparation

Samples of varying crystallinity were prepared inside the DSC oven. In a first time we prepared two PLA samples with either a high crystallinity or a low crystallinity. To prepare a highly crystalline PLA, the sample was heated to 120 °C at 5 °C/min, followed by rapid cooling (40 °C/min). At 120 °C, the PLA underwent cold crystallization, and a high degree of crystallinity (56%) was produced. In order to obtain lower cristallinity, the heating was stopped at 70 °C, and acrystallinity of 6% was obtained.

The same procedure was applied to prepare a set of PET samples with two different degrees of crystallinity by selecting an end heating temperature within the range of 90 to 160 °C.

To further clarify the impact of crystallinity on the oxidation of PLA, a second series of33 samples with PLA crystallinity ranging from 6 to 62% was prepared following the same procedure as described just above.

2- Measurements of crystallinity

The IR spectra of the two semi-crystalline materials showed features at low wavenumbers (960-830 cm^{-1}) that were very sensitive to the degree of crystallinity (Figures 1 and 2). These features were assigned to the backbone stretching and CH_3 rocking. For PLA, the absorption band at 922 cm^{-1} was assigned to the 10_3 helical chain conformation of the α crystal, whereas the band at 956 cm^{-1} was ascribed to the amorphous phase [20,21,22]. For PET,the intensity of the band at 972 cm^{-1} increased as the degree of crystallinity of the material increased. Figures 1 and 2 show that the intensities of the bands at 922 and 972 cm^{-1} were greater for the PLA and PET samples heated to 120 and 160 °C, respectively. These samples had the highest degree of crystallinity. For PLA, the bands at 956 and 875 cm^{-1} decreased in intensity as the crystallinity of the sample increased. These bands are associated with the amorphous portion of the material. These two bands give the same result, thus only the 956-cm^{-1} band was used for analysis.

The crystallinity of the PLA and PET samples was calculated from the DSC thermogram or FTIR spectrum based on the two relationships given below in equations 1 and 2:

$$\chi_{FTIR}(T) = \frac{A_{cryst}}{(A_{cryst}+A_{amorph})} \qquad \text{Equation 1}$$

where$\chi_{FTIR}$is the degree of crystallinity measured from the IR spectrum, and A_{cryst} and A_{amorph} are the absorptions corresponding to the IR bands assigned to the crystalline and amorphous regions of the material, respectively. For PLA, the IR band assigned to the crystalline part was located at 922 cm^{-1}, whereas the band at 956 cm^{-1} was assigned to the amorphous part [20]. For PET, the two bands analysed were located at 973 and 898 cm^{-1} [23], respectively for the crystalline and the amorphous parts:

$$\chi_{DSC}(T) = \frac{\Delta H_m - \left(1-\chi_r(T)\right) * \Delta H_{cc}}{\Delta H_{100\%}} \qquad \text{Equation 2}$$

whereΔH_m (39.5 J/g) is the melting enthalpy of PLA; ΔH_{cc} (35.7 J/g) is the enthalpy of cold crystallization; $\Delta H_{100\%}$(93 J/g [24] is the enthalpy of fusion of the completely crystalline PLA; and $\chi_r(T)$ is the relative degree of crystallinity as defined in Equation 3.

$$\chi_r(T) = \frac{\int_0^t (dH_c/dt)dt}{\int_0^\infty (dH_c/dt)dt} \qquad \text{Equation 3}$$

where$H_c$is the cold crystallization enthalpy and t is time.

For PET, ΔH_m=61.6 J/g, ΔH_{cc}=33.7 J/g, and $\Delta H_{100\%}$=140 J/g [25]. Table 1 shows the degree of crystallinity for the four samples, with the values calculated by equations 1 and 2.

3- Photooxidation experiments

In a first time, we focused on the study of the four samples, exposed to light irradiation in the photoDSC apparatus.

The oxidation of the PLA samples was monitored by infrared spectroscopy. The carbonyl absorption band at 1845 cm^{-1}, attributed to the anhydride groups formed by photooxidation of the PLA matrix [26], was used to follow the oxidation. For PET, the band at 3270 cm^{-1} attributed to the formation of hydroxyl groups [27], was used. Figures 3 and 4 display the photo-oxidation results for the two pairs of semi-crystalline polymer samples exposed to light irradiation in the photoDSC apparatus.

The kinetic curves presented in figures 3 and 4 indicate that, for both polymers, the rates of oxidation dramatically increase with decreasing degree of crystallinity. However the situation could be further complicated if heterogeneous oxidation aspects are considered. Such effects, which are well known, occur if the rate at which oxygen is consumed by the oxidation process is higher than the rate at which oxygen is brought into the polymer by diffusion processes. Such an effect is enhanced when the crystallinity increases, since the tortuosity increases, which decreases the diffusion coefficient. The literature on this subject is very extended (see for example ref. [28]). For that reason, we proceeded to a more detailed study of the effect of cristallinity, focused on PLA.

4- Study of PLA

To further clarify the impact of crystallinity on the oxidation of PLA, we prepared a series of33 samples with PLA crystallinity ranging from 6 to 62%. The procedure used to obtain samples with different cristallinities was identical to that used for the PLA and PET samples, as described above. A heating end temperature range of 60 to 120 °C was chosen, as shown in Figure 5.

The 33PLA samples with different crystallinity were submitted to irradiation in the SEPAP 12/24 accelerated aging chamber, with a sample temperature of 60 °C. In these conditions of irradiation, the light intensity is much more less than in the photoDSC device, which means that longer exposure times are required to produce oxidation. Modifying the light intensity would then permit us to point out eventual oxygen diffusion limited effects that would complicate the observations of the impact of the crystallinity. The IR spectra were recorded

after 0, 5, 30, and 60 hours and the oxidation was measured at 1845 cm^{-1}. Meanwhile, the crystallinity of the samples was calculated from the IR spectra using Equation 1.

Figure 6 shows the evolution of the oxidation for the 33 samples after an irradiation time that was 60 hours. The □(absorbance) at 1845 cm^{-1} was plotted against the crystallinity of the samples, which revealed that the rate of oxidation decreased as the degree of crystallinity of the PLA increased.

More comments can be done on the basis of the results given in figure 6. Comparison with the data of figure 3 is interesting. It was observed in fig. 3 that an absorbance of 0.5 was reached after around 175 hours in the case of the sample with a crystallilnity of 4%. At the same time, the absorbance was around 0.4 for the more crystalline sample (42%). Figure 6 shows that the absorbance was around 0.25 for the 42 % sample. This result indicates that the oxidation of the most crystalline sample was under evaluated in the case of the irradiation performed using the photoDSC. This reflects a limitation of the oxidation in the case of the more crystalline PLA irradiated in the harshest conditions of light intensity.

The variations of the absorbance reflect variations of the oxidation products concentrations. The hypothesis that was made was to consider that oxidation only occurs in the amorphous phase. The absorbance (proportional to the concentration since according to Beer-Lambert law $A=\varepsilon\ C\ l$, ΔA is proportional to the concentration)given in figure 6 was plotted as an amount of products being formed in the total volume of the polymer. The volume of the amorphous phase decreases when the crystallinity increases, and it would be more informative to plotthe measured absorbance normalised to the fraction of the amorphous phase$\frac{\Delta A}{1-\chi}$. The results are shown in figure 7, which shows $\frac{\Delta A_{1845\mathrm{cm}-1}}{1-\chi}$ plotted as a function of the crystallinity degree. This figure shows that $\frac{\Delta A_{1845\mathrm{cm}-1}}{1-\chi}$, which is proportional to the concentration of oxidation products in the amorphous phase, is constant and equal to 0.52 for values of the crystallinity below around 37%. Above this value, $\frac{\Delta A_{1845\mathrm{cm}-1}}{1-\chi}$dramatically decreases.

These results indicate that the concentration (determined for a given volume of the amorphous phase) is constant in a domain of crystallinity below 37%, which confirms that oxidation only occurs in the amorphous phase. This also shows that the rate of oxidation of the amorphous part of PLA isnot limited by oxygen diffusion, for crystallinity below 37%, and for irradiations performed in the SEPAP unit in the standard conditions. In this case, as the

concentration is constant, the amount of oxidation photoproducts is then directly proportional to the amount of amorphous phase in the polymer.

For PLA with crystallinity above 37 %, one observes a dramatic decrease of the concentration of oxidation product in the amorphous phase. As shown above (section 3), this effect can be explained by consideringthat the oxidation is limited by the diffusion of oxygen, as a result of the increase of crystallinity that makes the oxygen diffusion coefficient decrease [28].

To provide an overview, all of the results of this experiment are summarised in Figure 7. This figure displays the evolution of the absorbance at 1845 cm^{-1} as a function of the heating end temperature, which determines the degree of crystallinity. The evolution of this band is shown for five selected irradiation times (0, 5, 20, 30, and 60 hours). In this figure, we also display the DSC thermogram of PLA, including the peak of cold crystallization (98 °C). This peak divides the temperature range into two distinct regions.

The first region, prior to the cold crystallisation peak, corresponds to temperatures at which the samples are less crystalline. The second region, after the peak of cold crystallisation, corresponds to PLA sam (138)ples with a higher degree of crystallinity. To emphasise this distinction, we superimposed the crystallinity curves calculated for each sample from the IR spectra.

Figures 6 to 8 demonstrate that the most crystalline PLA samples exhibited a lowest rate of oxidation. The oxidation rates displayed a sharp decrease that was clearly correlated with the increase in crystallinity which occurred after cold crystallisation. These observations are likely related to the oxygen permeability of the polymer matrix.

IV- Conclusion

In this paper, we have shown that it was possible to adjust the level of crystallinity of PLA and PET by employing cold crystallization, which is clearly defined and reproducible. Many studies have focused on the permeability of semi-crystalline polymers to oxygen and it is well known that the oxygen permeability depends on the degree of crystallinity of the polymer. The results reported in this manuscript clearly demonstrate that the amount of oxidation photoproducts formed under exposure of PLA and PET depends on the crystallinity of the samples. It was shown that the higher the degree of crystallinity of the polymer, the lower the oxygen permeability, the less the amount of oxidation photoproducts. However this effect is made rather complex, as the decrease of the diffusion coefficient is likely to provoke oxygen diffusion limited effects that make the situation by far more complex.

Figures captions

Figure 1: DSC thermograms and IR spectra (insert) of two PLA samples heated to 70 °C and 120 °C.

Figure 2: DSC thermograms and IR spectra (insert) of two PET samples heated to 90 °C and 160 °C

Figure 3: Variations of absorbance at 1845 cm^{-1} for the two PLA samples with different degrees of crystallinity: 6% (empty symbols – PLA 60°C) and 56% (full symbols- PLA 120°C). The insert shows the IR domain between 1900 and 1500 cm^{-1}

Figure 4: Variations of absorbance at 3270 cm^{-1} for two PET samples with different degrees of crystallinity: 24% (empty symbols – PET 160°C) and 57% (full symbols – PET 90°C). The insert shows the IR domain between 3800 and 3200 cm^{-1}

Figure 5: DSC thermogram of the PLA samples. Each circle corresponds to an end heating temperature for one of the 35 PLA samples with differing degrees of crystallinity

Figure 6: PLA Absorbance at 1845cm^{-1} vs. degree of crystallinity for the 33 samples.

Figure 7: Normalised absorbance $\frac{\square\square_{1845cm-1}}{1-\square}$vs. crystallinity χ for the 33 PLA samples

Figure 8: Photo-oxidation of PLA samples at four time points (0, 5, 30 and 60 hours). The temperature axis corresponds to the end heating temperature, which determines the degree of crystallinity

Table 1: Crystallinity of the PLA and PET samples

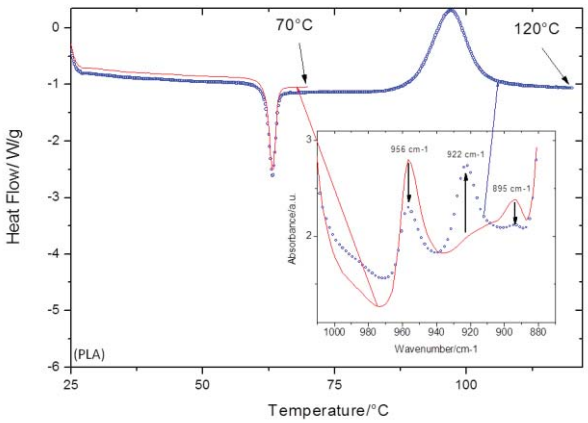


Figure 1: DSC thermograms and IR spectra (insert) of two PLA samples heated to 70 °C and 120 °C.

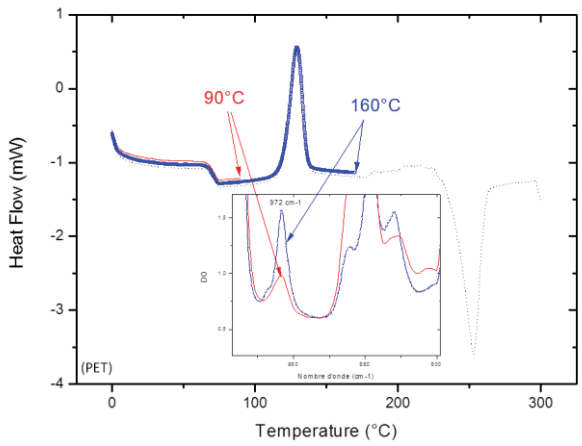


Figure 2: DSC thermograms and IR spectra (insert) of two PET samples heated to 90 °C and 160 °C.

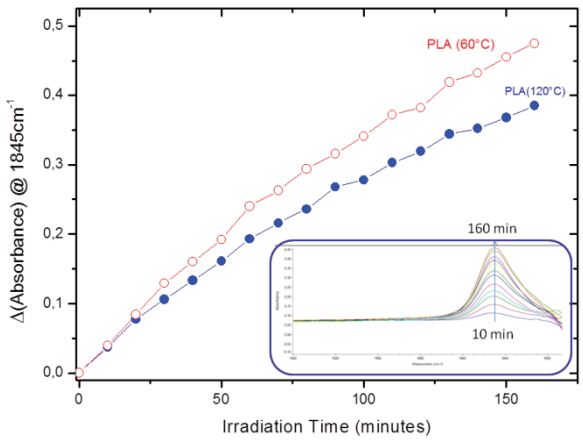


Figure 3: Variations of absorbance at 1845 cm^{-1} for the two PLA samples with different degrees of crystallinity: 6% (empty symbols – PLA 60°C) and 56% (full symbols- PLA 120°C). The insert shows the IR domainbetween 1900 and 1500 cm^{-1}

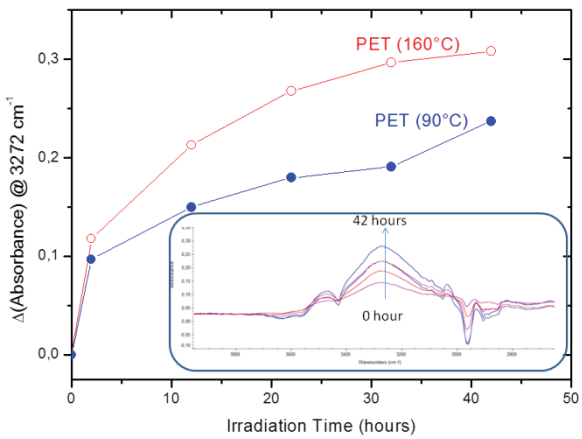


Figure 4: Variations of absorbance at 3270 cm^{-1} for two PET samples with different degrees of crystallinity: 24% (empty symbols – PET 160°C) and 57% (full symbols – PET 90°C). The insert shows the IR domainbetween 3800 and 3200 cm^{-1}

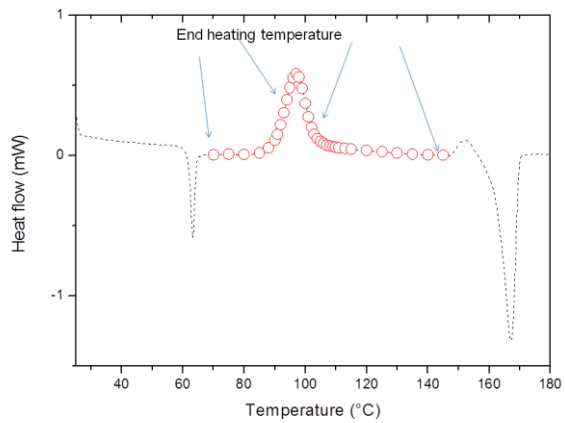


Figure 5: DSC thermogram of the PLA samples. Each circle corresponds to an end heating temperature for one of the 33 PLA samples with differing degrees of crystallinity

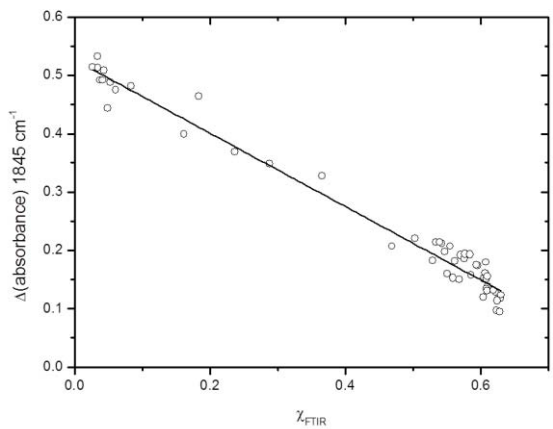


Figure 6: PLA Absorbance at 1845cm^{-1} vs. degree of crystallinity for the 33 samples.

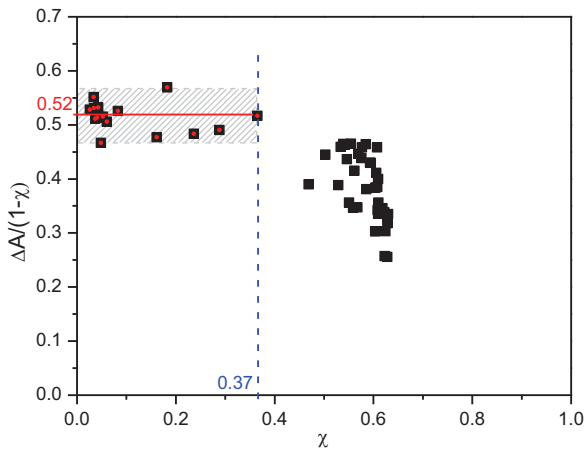


Figure 7: Normalised absorbance $\frac{\square\square_{1845cm-1}}{1-\square}$ vs. crystallinity χ for the 33 PLA samples.

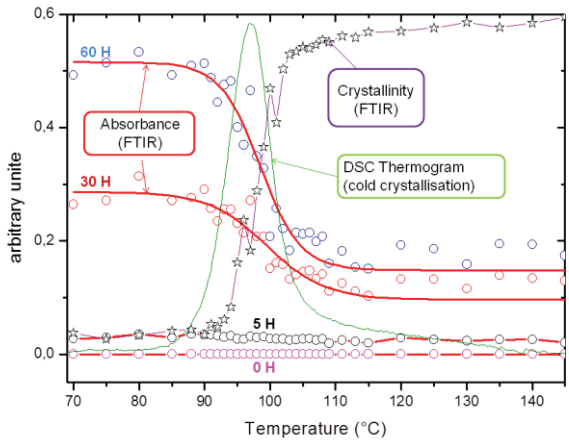


Figure 8: Photo-oxidation of PLA samples at four time points (0, 5, 30 and 60 hours). The temperature axis corresponds to the end heating temperature, which determines the degree of crystallinity.

Table 1: Crystallinity of the PLA and PET samples

	PLA(60°C)	PLA(120°C)	PET(90°C)	PET(160°C)
χFTIR(%)	6	56	24	57
χDSC(%)	4	42	20	44

References

[1] Crank J, Park JS. Diffusion in polymers, London: Academic Press, 1968.

[2] C D'Aniello, L Guadagno, G Gorrasi, V Vittoria. Influence of the crystallinity on the transport properties of isotactic polypropylene. Polymer 2000 ; 41: 2515–2519

[3]E Picard, E Espuche, R Fulchiron.Effect of an organo-modified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties. Applied Clay Science 53 (2011) 58–65

[4]YoshimitsuSakaguchi. Effects of polymer structure and thermal treatment on gas permeability of poly(ether ketone)s. Polymer 1993 ; 34 :562-566

[5]S Subramanian, JC Heydweiller, SA Stern. Dual mode sorption kinetics of gasses in glassy polymers. J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 1989; 27: 1209-1220

[6]JG Bitter. A. Effect of crystallinity and swelling on the permeability and selectivity of polymer membranes. Desalination 1984; 51: 19-35

[7]WR Vieth, WF Wuerth. Transport properties and their correlation with themorphology of thermally conditioned polypropylene. J. Appl. Polym. Sci.1969; 13: 685-712

[8] AS Michaels, JA Barrie, WR Vieth, Diffusion of gases in polyethylene terephthalate. J ApplPhys 1963; 34: 1-13.

[9] JA Slee, GAJ Orchard, DI Bower, IM Ward. The transport of oxygen through oriented poly(ethyleneterephthalate). J PolymSci, Part B: PolymPhys 1989; 27: 71-83

[10] A Polyakova, RYF Liu, DA Schiraldi, AHiltner, E Baer. Oxygen-Barrier Properties of Copolymers Based on Ethylene Terephthalate. J PolymSci: Part B: Polymer Phys 2001; 39: 1889–1899

[11] M Gardette, A Perthue, JL Gardette, T Janecska , E Földes , B Pukánszky, S Therias. Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. PolymDegrad Stab 2013 ; 98: 2383-2390

[12] JB Knight, PD Calvert, NC Billingham. Localisation of oxidation in polypropylene. Polymer 1985; 26 :1713-1718

[13] A Rivaton, D Lalande, JL Gardette. Influence of the structure on the γ--irradiation of polypropylene and on the post-irradiation effects. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 2004 ; 222 :187-200

[14] R Pantani, ASorrentino. Influence of crystallinity on the biodegradation rate of injection-mouldedpoly(lactic acid) samples in controlled composting conditions. PolymDegrad Stab 2013 ; 98 :1089-1096

[15] S Therias, JF Larche, PO Bussiere, JL Gardette, M Murariu, P.Dubois,Photochemical behavior of polylactide/ZnOnanocomposite films. Biomacromol 2012; 13(10) : 3283-3291

[16]M Murariu, A Doumbia, L Bonnaud, AL Dechief, Y Paint, M Ferreira, C Campagne, E Devaux, Ph Dubois. High-performance Polylactide/ZnOnanocomposites designed for films and fibers with special end-use properties. Biomacromol 2011; 12 : 1762-1771.

[17] JL Philippart, C Sinturel, JL Gardette. Influence of light intensity on the photooxidation of polypropylene.PolymDegrad Stab 1997; 58: 261-268

[18]F Fraisse, S Morlat-Therias, JL Gardette, JM Nedelec, and M Baba. In Situ Kinetics Study of the Accelerated Aging of Poly(ethylene oxide) Using PhotoDSC. J PhysChem B 2006; 110: 14678-14684

[19]M Morel, J Lacoste and M Baba. Photo-DSC I: a new tool to study the semi-crystalline polymer accelerated photo-ageing. Polymer 2005; 46: 9274-9282

[20] V Krikorian, DJ Pochan. Crystallization Behavior of Poly(L-lactic acid) Nanocomposites: Nucleation and Growth Probed by Infrared Spectroscopy. Macromolecules 2005; 38:6520–6527

[21]J Zhang, CLi, Y Duan, Abraham J Domb, Y Ozaki. Glass transition and disorder-to-order phase transition behavior of poly(l-lactic acid) revealed by infrared spectroscopy. Vibrational Spectroscopy 2010; 53: 307-310

[22]N Vasanthan, O Ly.Effect of microstructure on hydrolytic degradation studies of poly (l-lactic acid) by FTIR spectroscopy and differential scanning calorimetry. PolymDegrad Stab 2009; 94: 1364-1372

[23]PG Karagiannidis, AC Stergiou, GP Karayannidis. Study of crystallinity and thermomechanical analysis of annealed poly(ethylene terephthalate) films. EurPolym J 2008; 44: 1475–1486

[24]EW Fischer, H J Strezel, G Wegner. Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions.Kolloid-Z.u.Z. Polymere 1973; 251: 980-990

[25]I Ozen, G Bozoklu, C Dalgicdir, O Yucel,EUnsal, M Cakmak, YZ Menceloglu. Improvement in gas permeability of biaxially stretched PET films blended with high barrier polymers: The role of chemistry and processing conditions. EurPolym J 2010; 46: 226-237

[26] M Gardette, S Therias, JL Gardette, M Murariu, P Dubois .Photooxidation of polylactide/ calcium sulphate composites. PolymDegradStab 2011 ; 96 : 616-623.

[27] T Grossetête, A Rivaton, JL Gardette, CE Hoyle, M Ziemer, DR Fagerburg, H Clauberg. Photochemical degradation of poly(ethylene terephthalate)-modifiedcopolymer. Polymer 2000; 41: 3541–3554

[28] AV Cunliffe, A Davis. Photooxidation of thick polymer samples. Part II: The influence of oxygen diffusion on the natural and artificial weathering of polyolefins. PolymDegradStab 1982; 4: 17-37

Références Bibliographiques

1. *B Fayolle, J Verdu; Vieillissement physique des matériaux polymères; Technique de l'Ingénieur, AM 3150, (2005).*

2. *L C E Struik; Physical Aging in Plastics and Other Glassy Materials; Polymer Enginieering and Science, March, Vol. 17, N°3, (1977).*

3. *J M Hutchinson; physical aging of polymers; Prog. Polym. Sci., Vol. 20, 703-760, (1995).*

4. *K Arabeche Thèse à l'université de Rouen sur les « Etude de la mobilité moléculaire dans des systèmes amorphes complexes : multicouches de polycarbonate de bisphénol A /polyméthacrylate de méthyle (PMMA) soutenue en juin (2011).*

5. *N Akele, F Thominette , D Paris, M F Pays, J Verdu et J Mater. – Sci. Lett. 15, 1001-1002, (1996).*

6. *H H Kausch, J. Polym. Sci. Symp. 32, 1(1971).*

7. *S N Zhurkov; Kinetic Concept of the Strength of solids; International journal of Fracture Mechanics, 1, 311, (1965).*

8. *B Ranby, J F Rabek; photodegradation, photo-oxidation and photostabilization of polymers; Wiley-Interscience, p. 573, (1975).*

9. *J L Bolland and G Gee, Transactions of the Faraday Society, 42, 236-243, (1946).*

10. *G Camino, S M Lomakin, M Lazzari, Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects, Polymer, 42, p. 2395-2402, (2001).*

11. *N Grassie, K F Francey; The thermal degradation of polysiloxanes Part 3: Poly(dimethyl/methyl phenyl siloxane); Polymer Degradation and Stability, 2, p. 53-66, (1980).*

12. *C McNeill, S Ahmed, L Memetea; I. An FTIR spectroscopic investigation of structural ..l; II Thermal degradation of vinyl acetate methacrylic acid copolymer and homopolymers; Polymer degradation and stability, 47, p 423-433, (1995).*

13. *C A Fyfe, M S McKinnon; Investigation of the thermal degradation of poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid) by high-resolution carbon-13 CP/MAS NMR spectroscopy; Macromolecules, 19, p. 1909-1912, (1986).*

14. *M Lazzari, O Chiantore; Thermal-ageing of paraloid acrylic protective polymers; Polymer, 41, P. 6447–6455, (2000).*

15. *J M Cervantes-Uc, J V Cauich-Rodrıguez, W A Herrera-Kao, H Vazquez-Torres, A Marcos-Fernandez; Thermal-ageing of paraloid acrylic protective polymers; Polymer Degradation and Stability, 93, p. 1891–1900, (2008).*

16. *T G Fox, P J Flory; Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene; Journal of Applied Physics 21: 581–591, (1950).*

17. *C L Jackson, G B McKenna; The melting behavior of organic materials confined in porous solids; J. Chem. Phys. 93 (12): 9002–9011, (1990).*

18. *B Wunderlich, Macromolecular physics. Crystal melting. vol. III, Acad. Press, N.Y. (1980).*

19. *K P S Kwei, J. Polym Sci A, 7, p. 1073, (1969).*

20. *M Balandier, C Decker, Eur. Polym J, 14, p. 995, (1978).*

21. *C Decker, M Balandier, Eur. Polym J, 18, p. 1085, (1982).*

22. *D Braun, E Bezdadea, G Holzer, Die Angew. Makromol. Chem, 106, p. 47, (1982).*

23. *C Decker; Photodegradation of PVC. In: Owen ED, editor. Degradation and stabilization of PVC; London: Elsevier Applied Science, p. 81–136, (1984).*

24. *C Decker, Eur. Polym. J, 20 (2), p. 149, (1984).*

25. *J F Rabek, B Rånby, T A Skowronski, Macromolecules, 18, p. 1810, (1985).*

26. *J L Gardette, J Lemaire, Polym Degrad. Stab., 16, p. 147, (1986).*

27. *J L Gardette, S Gaumet, J Lemaire, Macromolecules, 22, p. 2576, (1989).*

28. *J Li, D Zhou, D Zhao, Polym Degrad. Stab., 30, p. 335, (1990).*

29. *J Li, D Zhou, D Zhao, Polym Degrad. Stab., 31, p. 1, (1991).*

30. *S Gaumet, J L Gardette, Polym Degrad. Stab., 33, p. 17, (1991).*

31. *C Anton-Prinet, J Dubois, G Mur, M Gay, L Audouin, J Verdu, Polym Degrad. Stab., 60, p. 275, (1998).*

32. *J L Gardette, J Lemaire,, Polymer Degradation and Stability, 34, p.135-167, (1991).*

33. *M Veronelli, M Mauro, S Bresadola, Polymer Degradation and Stability, 66, p. 349-357, (1999).*

34. *J Lemaire, R Arnaud, J L Gardette, J Lacoste, Hi Seinera; Zuverlässigkeit der methode der photo-schnellalterung bei polymeren. (Reliability of the accelerated photoageing method); Kunststoffe, German Plastics (int Ed.), 76, 149-153 (1986).*

35. *J Lemaire, R Arnaud, J L Gardette, Rev. Gen. Caoutch. Plast. p. 613, (1981).*

36. *C M Celina; Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction; Polymer Degradation and Stability 98, 2419-2429, (2013).*

37. *P O Bussière, S Therias, J L Gardette, M Murariu; P Dubois and M Baba, Effect of ZnO nanofillers treated with triethoxy caprylylsilane on the isothermal and non-isothermal crystallization of poly(lactic ....; Phys.Chem Chem Phys 12, 12301-12308, (2012.*

38. *D Wayne, Cook, M Mehrabi, H Graham, Edward; Ageing and yielding in model epoxy thermosets; Polymer 40, 1209–1218, (1999).*

39. *N Burgos, Verónica P. Martino, A Jiménez; Characterization and ageing study of poly(lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid.; Polymer Degradation and Stability 98, 651-658, (2013).*

40. *Z N Qi, Z H Wan and Y P Chen; A Comparative DSC Method for Physical Aging Measurement of Polymers; Polymer Testing 12, 185-192, (1993).*

41. *J C Cafiadas, J A Diego, M Mudarra and J Belana; Comparative TSPC, TSDC and DSC physical ageing studies on PET-a; Polymer Vol. 39 No. 13, pp. 2795-2801, (1998).*

42. *M Eric, Hoàng, D Lowe; Lifetime prediction of a blue PE100 water pipe; Polymer Degradation and Stability 93, 1496–1503, (2008).*

43. *AG Davies, editor; Organic peroxides. London: Butterworths&Co Ltd; p.193, (1961).*

44. *G Geertz, R Bruell, J Wieser, R Maria, M Wenzel, K Engelsing.; Stabiliser diffusion in long-term pressure tested polypropylene pipes analysed by IR microscopy; Polym Degrad Stab, 94:1092, (2009).*

45. *J Pospisil, Z Horak, J Pilar, N C Billingham, H Zweifel and S Nespurek; Influence of testing condition on the performance and durability of polymer stabilisers in thermal oxidation; Polymer Degradation and Stability 82, 145-162,(2003).*

46. *E. Richaud; Kinetic modeling of phenols consumption during polyethylene thermal oxidation; European Polymer Journal 49, 2223-2232, (2013).*

47. *NS Allen, E Hoang, CM Liauw, M Edge, E Fontan; Influence of processing aids on the thermal and photostabilisation of HDPE with antioxidant blends; Polymer Degradation and Stability, 72(2):367–76, (2001).*

48. *B Nearingburg and A L Elias; Characterization of surface plasmon energy transduction in gold nanoparticle/polymer composites by photo-DSC; Thermochimica Acta 512, 247–253, (2011).*

49. *A Nebioglu, and D Mark. Soucek; Reaction kinetics and network characterization of UV-curing polyester acrylate inorganic/organic hybrids; European Polymer Journal 43, 3325–3336, (2007).*

50. *M Gurtekin, N Kayaman-Apohan, M V Kahraman, Y Menceloglu , A Gungor; UV curable sulfonated hybrid materials and their performance as proton exchange membranes; Reactive & Functional Polymers 69, 698–704,(2009).*

51. *M Morel, J Lacoste, M Baba; Photo-DSC I: A new tool to study the semi-crystalline polymer accelerated photo-ageing; Polymer 46, 9274–9282, (2005).*

52. *F Fraisse, J M. Nedelec, J P Grolier and M Baba; Isothermal Crystallization Kinetics of In Situ Photo and Thermo Aged Poly(Ethylene Oxide) Using PhotoDSC; Phys. Chem. Chem. Phys. 9, 2137-2141, (2007).*

53. *M. Avrami, J. Chem. Phys. 7, 1103, (1939).*

54. *M. Avrami, J. Chem. Phys. 8, 212, (1940).*

55. *M. Avrami, J. Chem. Phys. 9, 177, (1941).*

56. *E Piorkowska, A Galeski, J M Haudin; Critical assessment of overall crystallization kinetics theories and predictions; Prog. Polym. Sci. 31, 549–575,(2006).*

57. *M Brun, A Lallemand, J F Quinson and C Eyraud; A new method for the simultaneous dtermination of the size and shape of pores: the thermoporometry; Thermochemica Acta 21, 59-88, (1977).*

58. *M. Brun; Etude des transformations solide↔solide et solide↔liquide de quelques n-alcane en milieu poreux par analyse calorimétrique différentielle; Thermochimica Acta, 44, 289-302, (1981).*

59. *B Martinie, M Brun, M Repellin and J F Quinson; Etude des transition de phase liquide↔solide↔solide dans un cristal ionique finement divisé dans un matériau poreux. Cas du nitrate d'argent; Thermochimica Acta, 59, 175-191, (1982).*

60. *P O Bussière, B Mailhot, A Rivaton, M F Barthe, J L Gardette , M Baba; Photocrosslinking of poly(N-vinylcarbazole): Implementing a complementary set of techniques to characterize the three-dimensional network formation;93, 1376-1382, (2008).*

61. *P Valot, M Baba, J M Nedelec, N Sintes-Zydowicz; Effects of process parameters on the properties of biocompatible Ibuprofen-loaded microcapsules; International Journal of Pharmaceutics 369, 53–63, (2009).*

62. *J F Pilichowski, M Morel, F Tamboura, S Chmela, M Baba, J Lacoste; Crosslinking and ageing of 13C labelled polyisoprene part 1:Synthesis and polymerisation of 4-13C-isoprene; Polymer Degradation and Stability 95, (2010).*

63. *K Ishikiriyama, A Sakamotoa, M Todokia, T Tayamab, K Tanakab, T Kobayashib; Pore size distribution measurements of polymer hydrogel membranes for artificial kidneys using differential scanning calorimetry; thermochimica acta 267, 169-80, (1995).*

64. *N Billamboz, M Baba, M Grivet and J M Nedelec; A General Law for Predictive Use of Thermoporosimetry as a Tool for the Determination of Textural Properties of Divided Media J Phys Chem B, 105,12032, (2004).*

65. *JJ M Nedelec and M Baba; On the use of monolithic sol-gel derived mesoporous silica for the calibration of thermoporisemetry using various solvents; J. Sol-Gel Sci. Techn., 31, 169, (2004).*

66. *M Babaa, J M Nedelec, J Lacoste, J L. Gardette, M Morel; Crosslinking of elastomers resulting from ageing: use of thermoporosimetry to characterise the polymeric network with n-heptane as condensate; Polymer Degradation and Stability 80, 305–313, (2003).*

67. *M Baba, J M Nedelec, J Lacoste, J L Gardette; Calibration of cyclohexane solid–solid phase transition thermoporosimetry and application to the study of crosslinking of elastomers upon aging; Journal of Non-Crystalline Solids 315, 228–238, (2003).*

68. *M Wulff; Pore size determination by thermoporometry using acetonitrile; Thermochimica Acta 419, 291–294, (2004).*

69. *R Michael. Landry; Thermoporometry by differential scanning calorimetry: experimental considerations and applications; Thermochimica Acta 433, 27–50, (2005).*

70. *M Baba, J L Gardette, J Lacoste; Crosslinking on ageing of elastomers II. Comparison of solvent freezing point depression and conventional crosslinking evaluatione; Polymer Degradation and Stability, volume 65, issue 3, p. 415-420 ,(1999).*

71. *F Fraisse, S Morlat-Therias, J L Gardette, J M Nedelec, and M Baba; In Situ Kinetics Study of the Accelerated Aging of Poly(ethylene oxide) Using PhotoDSC; J Phys Chem B 110, 14678-14684, (2006).*

72. *C Adam, J Lacoste and J Lemaire ; Photo-oxidation of Elastomeric Materials: Part IV Photo-oxidation of 1,2-Polyhutadiene ; Polymer Degradation and Stability 29, 305-320, (1990).*

73. *X Jouan, J L Gardette ; Photo-oxidation of ABS: Part 2-Origin of the photodiscoloration on irradiation at long wavelengths ; Polymer Degradation and Stability 36, 91-96, (1992).*

74. *J L Gardette, B Mailhot and J Lemaire ; Photooxidation mechanisms of styrenic polymers ; Polymer Degradation and Stability 48, 457-470, (1995).*

75. *M Coquillat, J Verdu, X Colin, L Audouin, R Nevière ; Thermal oxidation of polybutadiene. Part 2: Mechanistic and kinetic schemes for additive-free non-crosslinked polybutadiene; Polymer Degradation and Stability 92, 1334-1342, (2007).*

76. *FJ Erik, Rettler, T Rudolph, A Hanisch, S Hoeppener, M Retsch,Ulrich S. Schubert, Felix H. Schacher ; UV-induced crosslinking of the polybutadiene .; polymer 53, 5641-5648, (2012).*

77. *A Ballara J Verdu; Physical Aspects of the Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate; Polymer Degradation and Stability 26, 361-374, (1989).*

78. *J Finter, G Wegner. Macromol Chem; 182,1859, (1981). .*

79. *X Yang, J Cai, X Kong, W Dong, Gao Li, Wei Ling, Enle Zhou; Size-affected crystallization of trans-1,4-polybutadiene; European Polymer Journal 37, 763-769, (2001).*

80. *B Zümreog caronlu-Karan, Ç Bozkurt and Y Imamoglu; Degradation of Sulfur-Crosslinked cis-1,4 Polybutadiene By Metathesis Catalysts ; Polymer Journal 24, 25-29, (1992).*

81. *S Duh, T Ho, J R Chen and C Shan Kao ; Study on Exothermic Oxidation of Acrylonitrile-butadienestyrene (ABS) Resin Powder with Application to ABS Processing Safety ; Polymers 2, 174-187, (2010).*

82. *J Crank, J S Park; Diffusion in polymers; London: Academic Press, (1968).*

83. *C D Aniello, L Guadagno, G Gorrasi, V Vittoria; Influence of the crystallinity on the transport properties of isotactic polypropylene; Polymer 41, 2515–2519, (2000).*

84. *E Picard, E Espuche, R Fulchiron; Effect of an organo-modified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties; Applied Clay Science 53, 58–65, (2011).*

85. *Y Sakaguchi; Effects of polymer structure and thermal treatment on gas permeability of poly(ether ketone)s.; Polymer, 34, 562-566, (1993).*

86. *S Subramanian, J C Heydweiller, S A Stern; Dual mode sorption kinetics of gasses in glassy polymers ; Polym Sci Part B Polym Phys, 27, 1209-1220, (1989).*

87. *J G Bitter; A Effect of crystallinity and swelling on the permeability and selectivity of polymer membranes; Desalination 51, 19-35, (1984).*

88. *W R Vieth, W F Wuerth; Transport properties and their correlation with themorphology of thermally conditioned polypropylene; J. Appl. Polym. Sci; 13: 685-712. (1969).*

89. *A S Michaels, J A Barrie, W R Vieth; Diffusion of gases in polyethylene terephthalate.; J Appl Phys 1-13, 34, (1963).*

90. *J A Slee, G A J Orchard, D I Bower, I M Ward; The transport of oxygen through oriented poly(ethyleneterephthalate; J Polym Sci, Part B: Polym Phys; 27, 71-83, (1989).*

91. *A Polyakova, RYF Liu, D A Schiraldi, A Hiltner, E Baer; Oxygen-Barrier Properties of Copolymers Based on Ethylene Terephthalate; J Polym Sci: Part B: Polymer Phys: 39, 1889–1899, (2001).*

92. *M Gardette, A Perthue, J L Gardette, T Janecska , E Földes , B Pukánszky, S Therias; Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content; Polym Degrad Stab; 98, 2383-2390, (2013).*

93. *J B Knight, P D Calvert, N C Billingham; Localisation of oxidation in polypropylene; Polymer 26, 1713-1718, (1985).*

94. *R Pantani, A Sorrentino; Influence of crystallinity on the biodegradation rate of injection-moulded poly(lactic acid) samples in controlled composting conditions ; Polym Degrad Stab, 98, 1089-1096, (2013).*

95. *R Pantani, F De Santis, A Sorrentino, F De Maio , G Titomanlio; Polymer Degradation and Stability; 95, (7): 1148-1159, (2010).*

96. *P Dubois, M Murariu. JEC Composites Magazine; 45, 66-69, (2008).*

97. *LT Lim, R Auras, M Rubino. Progress in Polymer Science; 33, (8):820-852, (2008).*

98. *S Solarski, M Ferreira , E Devaux , G Fontaine, P Bachelet, S Bourbigot, R Delobe, P Coszach, M Murariu, A Da Silva Ferreira , M Alexandre, P Degee, P Dubois. Journal of Applied Polymer Science; 109(2), 841-851, (2008).*

99. *S Solarski, F Mahjoubi, M Ferreira, E Devaux, P Bachelet, S Bourbigot, R Delobel, P Coszach, M Murariu, A Da silva Ferreira, M Alexandre, P Degee, P Dubois. Journal of Materials Science; 42(13), 5105-5117, (2007).*

100. *M Murariu, L Bonnaud, P Yoann, G Fontaine, S Bourbigot, P Dubois. Polymer Degradation and Stability; 95(3), 374-381, (2010).*

101. *A Murariu, L Doumbia, A L Bonnaud, Dechief , Y Paint, M Ferreira, C Campagne, E Devaux, P Dubois. Biomacromolecules; 12(5), 1762-1771, (2011).*

102. *C Dwivedi, N Raje, J Nuwad, M Kumar, Parma Nand Bajaj Chemical Engineering Journal, Volumes 193–194, Pages 178-186, (2012).*

103. *V Krikorian and Darrin J. Pochan, Crystallization Behavior of Poly(L-lactic acid) Nanocomposites: Nucleation and Growth Probed by Infrared Spectroscopy; Macromolecules 38, 6520–6527, (2005).*

104. *N Vasanthan, O Ly; Effect of microstructure on hydrolytic degradation studies of poly (l-lactic acid) by FTIR spectroscopy and differential scanning calorimetry; Polymer Degradation and Stability, 94 (9), 1364-1372, (2009).*

105. *G Panagiotis. Karagiannidis, C Anagnostis. Stergiou, P George. Karayannidis, European Polymer Journal 44, 1475-1486, (2008),.*

106. *I Ozen, G Bozoklu, C Dalgicdir, O Yucel, E Unsal, M Cakmak, Y Z Menceloglu, Eur.Polym.J. 46, 226, (2010).*

107. *W Fischer, Hans J Strezel and G Wegner, Kolloid-Zu Z Polymer, 251, 980-990, (1973).*

108. *M Pyda, R C Bopp and B Wunderlich, J Chem. Thermodynamics 36, 731-742, (2004).*

109. *A Magon and M Pyda, Polymer 50, 3967-3973, (2009).*

110. *O Kantoglu, O Guven, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 197. 259-264, (2002).*

111. *T Miyata and T Masuko, Polymer 39, 5515-5521,(1998).*

112. *G L Loomis, J R Mudoch and K H Gardner, Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 31, 2709, (1990).*

113. *AV Cunliffe, A Davis; Photooxidation of thick polymer samples. Part II: The influence of oxygen diffusion on the natural and artificial weathering of polyolefins; PolymDegradStab 4, 17-37, (1982).*

114. *Thèse de Eric Péquignot, Détermination de l'émissivité et de la température des surfaces continentales. Application aux sondeurs spatiaux infrarouges HIRS et AIRS/IASI, Ecole Polytechnique, (2006).*

115. *L Pimentel Real, J L Gardette; Ageing and characterisation of PVC-based compounds utilised for exterior applications in the building construction field 1: Thermal ageing; Polymer Testing 20, 779-787, (2001).*

116. *J Lemaire, R Arnaud and J L Gardette; Low Temperature Thermo-oxidation of Thermoplastics in the Solid State; Polymer Degradation and Stability 33, 277-294, (1991).*

117. *J Zhanga, C Li, Y Duana, Abraham J. Dombb, Y Ozakic, Vibrational Spectroscopy 53, 307-310, (2010).*

118. *S L Randzio, Thermochimica Acta, 300(1-2,), 29-41, (1997).*

119. *J P Grolier, F Dan Thermochimica Acta, Volume 450, Issues 1–2, 15 November, Pages 47-55,(2006).*

120. *M Brun, A Lallemand, J F Quinson and C Eyraud, Thermochimica Acta, 21, 59–88, (1977).*

121. *L L Hench. In;: Sol–gel silica: processing, properties and technol-ogy transfer; New York: Noyes Publications, (1998).*

122. *E P Barret, L G Joiner, P P Halenda, J. Am. Chem. Soc., 73, 373-380, (1951).*

123. *Y Marcus, The Properties of Solvents, vol. 4, England, John Wiley & Sons Ltd, 239 p. (ISBN 0-471-98369-1), (1999).*

124. *A L Durier,. Ph.D. Thesis: Contribution à l'étude de l'intéraction contraintes-diffusion dans les polymères. Ecole Nationale Supérieure d'arts et métiers, Paris, (2008).*

125. *G Marque, Absorption de l'eau par les polymères, Thèse, l'université de Savoie, 2 avril (2009).*

126. *D F Wu, L Wu, M Zhang, Y L Zhao, Polym. Degrad. Stab. 93, 1577–1584 (2008).*

127. *D F Wu, L Wu, L F Wu, M Zhang, Polym. Degrad. Stab. 91, 3149–3155, (2006).*

128. *F J Gotor, J M Criado, J Malek K Koga J. Phys. Chem. A 104, 10777-10782, (2000).*

129. *S Perinovic, B Andricic, M Erceg, Thermochim. Acta 510, 97-102, (2010).*

130. *A Khawan, D R Flanagan, J Phys. Chem. B 110, 17315-17328, (2006).*

131. *H E Kissinger, Anal. Chem. 29, 1702-1706, (1957).*

132. *A Charles, Wilkie; TGA/FTIR: an extremely useful technique for studying polymer degradation; Polymer Degradation and Stability 66, 301-306, (1999).*

133. *R H Aguirresarobe, L Irusta, M J Fernandez-Berridi ; Application of TGA/FTIR to the study of the thermal degradation mechanism of silanized poly(ether-urethanes) ; Polymer Degradation and Stability 97, 1671-1679, (2012).*

134. *R Valapa, G Pugazhenthi, V Katiyar; Thermal degradation kinetics of sucrose palmitate reinforcedpoly(lactic acid) biocomposites ; International Journal of Biological Macromolecules 65, 275–283, (2014).*

135. *C Madeleine-Perdrillat, F Delor-Jestin, P O Bussière, P de Sainte Claire, J F Pilichowski, M Baba ; Simultaneous UV or thermal exposure and IR detection of evolvedvapours: new tool for studying polymer.; Chimstry 278, 53-59, (2014).*

136. *Y Li, Q Trong Nguyen, C Lixon Buquet, D Langevin, M Legras, S Marais Journal of Membrane Science, Volume 439. Pages 1-11, 15 (2013).*

137. *F Cock, A A Cuadri, M García-Morales, P Partal, Thermal; rheological and microstructural characterisation of commercial biodegradable polyesters ; Polymer Testing 32, 716–723, (2013).*

138. *A Aref-Azar, F Arnoux, F Biddlestone, J N Hay ; Physical ageing in amorphous and crystalline polymers. Part 2. Polyethylene terephthalate ; Thermochimica Acta 273, 217-229(1996).*

139. *S Berthumeyrie, A Colin b, C Esparcieux, M Baba,F Catalina, P O Bussiere, S Therias, Photodegradation of tetramethylpolycarbonate (TMPC) 98, 2081-2088, (2013).*

140. *J F Larché, P O Bussière, J L Gardette ; Photo-oxidation of acrylic-urethane thermoset networks. Relating materials properties to changes of chemical structure; Polymer Degradation and Stability 96, 1438-1444, (2011).*

141. *Techniques de l'Ingénieur ; Méthodes thermiques d'analyse ; Référence 42384210/p. 1205.*

142. *C G Mothe. A D Azevedo ; Análise Térmica de Materiais. São Paulo (Brazil) ; iEditora, 300 p. (ISBN 85-87916-20-3), (2002).*

143. *A.S. Luyt, H.C.M. Vosloo, M. Reading ; Thermoanalytical characterization of polyphenylacetylene III. Use of modulated differential scanning calorimetry (MDSC) ; Thermochimica Acta 320, 135-140(1998).*

144. *E Gmelin; Classical temperature-modulated calorimetry; A review, Thermochimica Acta, 304/305, 1-26, (1997).*

145. *P Cukor, M Rubner, J Polym. Sci.: Polym.Chem. 18 909, (1980).*

146. *B Wunderlich, Y Jin A Boller Thermochim. Acta 238 277, (1994).*

147. *A Boller, Y Jin, B Wunderlich, J Therm. Anal. 42307, (1994).*

148. *M Reading,D Elliott, V L Hill, J Therm. Anal. 40, 949, (1993).*

149. *J E K. Schawe,T Huetter, C Heitz, I Alig, D Lellinger ; Stochastic temperature modulation: a new technique in temperature modulated DSC ; Thermochim. Acta 443, 230–238, (2006).*

150. *S Fraga, J M. Montserrat, Hutchinson; TOPEM, a new temperature modulated DSC technique – application to the glass transition of polymers; J. Therm. Anal. Calorim. 87, 119-124, (2007).*

Applications of thermal analysis methods to the study of aging of polymers

RÉSUMÉ

Ce travail de thèse s'articule autour de l'apport des techniques de l'analyse thermique à l'étude et au suivi des phénomènes de vieillissement thermique et photochimique des matériaux polymères. Après une étude bibliographique sur l'état de l'art dans ce domaine, la thèse a présenté les résultats obtenus lors de l'application de l'Analyse Thermique Différentielle (DSC) à l'étude du vieillissement de ces matériaux. Le travail de cette partie a porté sur la cristallinité du Poly (Acide Lactique) (PLA) et du Poly (Ethylène Téréphtalate) (PET). Une corrélation a été établie entre les résultats issus de la DSC et ceux obtenus par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) en ce qui concerne l'évolution de la cristallinité au cours du vieillissement du polymère. Une seconde partie du travail a porté sur le suivi des propriétés thermo-optiques par photo-DSC. Ce travail a été illustré par l'étude du Poly (Chlorure de Vinyle) (PVC). Une dernière section de ce travail s'est attachée au suivi, par DSC et par Analyse Thermogravimétrique (ATG), de la diffusion de l'eau dans la matrice polymère en cours de vieillissement. Ici, c'est la technique dite thermoporosimétrie qui a été choisie. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus par le couplage ATG-DSC-Humidité. Le travail, dans cette partie, a porté sur le PolyIsoprène (PI) et sur le PolyDiMéthylSiloxane) (PDMS).

Mots clés : Analyse thermique, vieillissement thermique, vieillissement photochimique, polymères, dégradation.

ABSTRACT

This work focuses on the contribution of thermal analysis techniques to the multi-scale study and monitoring of the phenomena of thermal and photochemical aging of polymer materials.
After a bibliographic study on the state of the art in this field, the thesis presented the results obtained during the application of the Differential Scanning Calorimetry (DSC) to the study of the aging of these materials. First of all, this part focused on the crystallinity of Poly (Lactic Acid) (PLA) and Poly (Ethylene Terephthalate) (PET). A correlation was established between the results obtained from the DSC and those obtained by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) with respect to the evolution of the crystallinity during aging of the polymer.
Furthermore, our work focused on the follow-up of the thermo-optical properties by photo-DSC. This work was illustrated by the study of Poly (Vinyl Chloride) (PVC).
A final section of this work focuses on the DSC and ThermoGravimetric Analysis (TGA) monitoring of the diffusion of water in the polymer matrix during aging. Here, the technique known as Thermoporosimetry was chosen. The results were compared with those obtained by coupling ATG-DSC-Moisture. The type of products which are chosen in this part of study, were Polyisoprene (PI) and on PolyDiMethylSiloxane (PDMS).

Key words: Thermal analysis, thermal aging, photochemical aging, polymers, degradation.