



**HAL**  
open science

# Etude de l'impact des vieillissements photochimique, thermique et climatique sur les propriétés d'aspect de polypropylènes teintés masse colorés

Camille Rouillon

► **To cite this version:**

Camille Rouillon. Etude de l'impact des vieillissements photochimique, thermique et climatique sur les propriétés d'aspect de polypropylènes teintés masse colorés. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2015. Français. NNT : 2015CLF22636 . tel-03270839

**HAL Id: tel-03270839**

**<https://theses.hal.science/tel-03270839>**

Submitted on 25 Jun 2021

**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 : D.U. 2636

**UNIVERSITE BLAISE PASCAL**

U.F.R Sciences et Technologies

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES**

**N° 843**

**THESE**

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR D'UNIVERSITE**

*Spécialité : Chimie-Physique*

Par **Camille ROUILLON**

*Ingénieure ENSCCF*

**ETUDE DE L'IMPACT DES VIEILLISSEMENTS  
PHOTOCHIMIQUE, THERMIQUE ET CLIMATIQUE SUR  
LES PROPRIÉTÉS D'ASPECT DE POLYPROPYLÈNES  
TEINTÉS MASSE COLORÉS**

Soutenue publiquement le 7 Décembre 2015, devant la commission d'examen :

Président

**WONG WAH CHUNG Pascal** Professeur à l'Université Aix-Marseille

Rapporteurs

**FAYOLLE Bruno**

Professeur à Arts et Métiers ParisTech

**CHAZEAU Laurent**

Professeur à l'INSA de Lyon

Examineurs

**BUSSIÈRE Pierre-Olivier**

Maître de Conférences à l'ENSCCF

**GARDETTE Jean-Luc**

Professeur à l'Université Blaise Pascal

Membre invité

**DESNOUX Éric**

Ingénieur, Société Renault

**Document confidentiel jusqu'au 01/01/2021**







## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier vivement mes directeurs de thèse Pierre-Olivier Bussière et Jean-Luc Gardette pour m'avoir offert cette opportunité de thèse. Je les remercie de m'avoir fait confiance et donné des responsabilités dans la thématique POPPI, et de m'avoir généreusement transmis une formation scientifique de qualité. Je n'oublierai pas nos discussions constructives et votre soutien au quotidien, que ce soit pour la thèse ou les activités extra-doctorales.

Un grand merci à Eric Desnoux, pour ces 3 années et demi en tant qu'encadrant de stage puis encadrant industriel de thèse chez Renault. J'ai apprécié son soutien, à distance et au Technocentre. Plus particulièrement, je le remercie pour son implication et la valorisation de mes travaux au sein de Renault.

Je remercie l'ANRT qui a subventionné ce projet de recherche via le dispositif des Conventions Industrielles de Formation par la Recherche (CIFRE).

Mes sincères remerciements vont vers les membres du jury pour l'attention qu'ils ont porté à ce travail. A ce titre, je remercie chaleureusement Bruno Fayolle, Professeur à Arts et Métiers ParisTech, avec qui j'ai beaucoup apprécié échanger sur le PP lors des congrès auxquels nous avons participé, ainsi que Laurent Chazeau, Professeur à l'INSA de Lyon, d'avoir jugé ce travail et d'en être les rapporteurs. Je tiens à adresser mes amitiés à Pascal Wong-Wah-Chung, Professeur à l'Université d'Aix-Marseille, qui en plus de m'avoir enseigné la chimie analytique à l'ENSCCF, a examiné avec attention mon manuscrit de thèse et présidé le jury de soutenance. Leurs remarques étaient très complémentaires et ont permis d'éclaircir certains points de la thèse.

Je remercie mes collègues de Renault pour leur accueil au Technocentre : Alessandra pour nos moments « entre filles » et son soutien en tant que jeune ex-doctorante ! Alexandre qui m'a accueillie comme filleule à l'école de chimie, que j'ai suivi jusqu'en thèse sur le PP au Technocentre ;) ; Frédéric Rateau pour le partage de nos découvertes de pays plus ou moins lointain ; Franck Niveau et Jean-Marc Auriou pour nos diverses discussions sur le PP teinté masse vs peinture. Une pensée pour les IPOM: Alain, Cécile, Emmanuelle, Lucas et Véronique. Et enfin, je remercie Alain Sorel de m'avoir accueillie dans son équipe et assistée pour les tâches administratives.

Je remercie les membres du personnel technique de l'ICCF pour leur aide quotidienne au laboratoire, en particulier Claire Poncet-Masson « Bricol Girl », qui a plus d'une clé à molette dans sa poche, et Guillaume Voyard pour son soutien technique indispensable.

Mes sincères remerciements vont aussi vers les personnes qui m'ont aidée dans certaines expériences :

- Steeve Collin (CNEP) pour les essais de Chimiluminescence, sa formation AFM, et la transmission du flambeau des enceintes ;
- Claire pour les essais WOM et analyses associées ;
- Anne Guérin (Polytech Clermont) et Pr. Christophe Vial (Institut Pascal) pour les essais de rhéologie ;
- Jean-Marc Auriou et Christian Le Coguic pour avoir joué le jeu des experts lors des analyses de DSC et d'ATG au Technocentre ;
- Emmanuelle Cohen-Solal pour les clichés MEB au Technocentre ;
- Pascal Wong-Wah-Chung pour son aide et son expertise lors des analyses de SPME-GCMS ;
- Christine Taviot-Gueho pour les analyses par DRX (ICCF).

Je tiens à remercier Sandrine Therias en tant que responsable de la thématique POPPI (POLymères, Photochimie, Propriétés et Interfaces).

Je vais remercier tous les membres de l'Equipe Photochimie dans sa globalité pour m'avoir formée et pour les moments conviviaux que nous avons partagés.

Je m'adresse maintenant aux personnes avec qui j'ai eu la chance de tisser des liens forts pendant ces 3 (ou plus) dernières années.

Tout d'abord mes collègues de bureaux, celui d'avant-rédaction 100% masculin, Anthony The Great, spécialiste de réflexion diffuse, spéculaire, avec ou sans particules plus ou moins nanométriques, Alexis, Denix puis Ahmedou le célèbre joueur de foot. Puis pour le bureau VIP rédaction, ma bonne amie Nadou.

Je remercie Steeve pour toutes ces discussions sur la vie du doctorant CIFRE, ses précieux conseils de Dr. Cabillaud, et les midis agréables au labo.

Ensuite, les grands sportifs du dimanche, mais aussi du lundi, mercredi, vendredi et samedi (sous la pluie)... mes amis doctorants (ou docteurs) vététistes de la team des gros mollets, avec qui j'ai arpenté les volcans d'Auvergne à 2 roues, et même senti la douceur des rochers varois ! Alexis, mon « pote de thèse » et exceptionnel binôme de « soirée labo-Macdo », un Cabillaud-voisin de bureau qui a rendu la thèse beaucoup plus agréable !

Romain, jeune docteur barbu, sans qui les moments difficiles de la thèse auraient été moins vite oubliés ! Merci pour ton soutien du quotidien, tes attentions glacées et cocainées (sans sucre) de l'été-rédaction qui nous ont énormément aidés, et merci d'avoir accepté de jouer le jeu de la radio ;)

Bori, ma chère amie vététiste, merci pour ces belles randos dans le Puy de Dôme !

Ces nombreux coups de pédale ensemble ne seront pas les derniers...

Les collègues volleyeurs, touch-rugbymen ou ultimistes en fonction de la météo : Nadège, Tony, Jérém, Anthony x2, Romain, Claire, Audrey x2, Arthur, Alexis, Isa, Genia, Aurélien, Guillaume, Ahmedou,.... On n'aura peut-être pas gagné les Olympiades mais l'esprit était là !

Barbara pour les séances intenses de running à Clermont, Ceyrat ou Stockholm, et les objectifs toujours plus fous... promis on le fera ce semi-marathon ;) Et merci de m'avoir soutenue à 100% dans l'aventure MT180 !

Les Doct'Auvergne, Arthur, Alice, Noémie, Claire et Alexis, qui m'ont soutenue et lancée plus loin dans l'aventure Ma Thèse en 180 secondes. Tonton Roger, qui profite d'une retraite bien méritée, et moi-même en sommes reconnaissants !

La team Quoi d'neuf Doc, avec qui j'ai pris plaisir de partager les micros ces derniers mois, entre 2 pages de rédaction.

Du côté de la sphère privée, je pense très fort à mes amies de toujours, Camille, Charlotte, Sabine et Ophélie, dont l'amitié n'a pas de limites. J'ai une pensée reconnaissante envers ma famille et mes amis qui m'ont encouragée et soutenue jusqu'au bout de cette thèse. Merci à eux également d'avoir voté et partagé la vidéo de Tonton Roger jusqu'au bout de l'Europe ! Un grand merci à mon frère pour ses astuces en tout genre.

Je remercie Raf pour sa patience et toutes ses attentions pendant ces 3 années, malgré les 800 Km qui nous séparent. J'arrive !

Pour terminer, je tiens à remercier du fond du cœur mes chers parents qui sont pour moi un soutien sans faille.





# TABLE DES MATIÈRES

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1: ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
<b>INTRODUCTION</b>	<b>9</b>
<b>I. PRESENTATION DES MATERIAUX</b>	<b>10</b>
<b>I.1. Composition des pièces extérieures de carrosserie automobile</b>	<b>10</b>
<b>I.2. Polypropylène</b>	<b>10</b>
<b>I.3. Stabilisation</b>	<b>16</b>
I.3.1. Mécanisme d'action des antioxydants	17
I.3.2. Mécanisme d'action des anti-UV	18
I.3.3. Mécanisme d'action des HALS	20
<b>I.4. Coloration des polymères</b>	<b>21</b>
I.4.1. Colorants et pigments	21
I.4.2. Azoïques	22
I.4.3. Phtalocyanines	23
I.4.4. Dicétopyrrolopyrroles	24
<b>I.5. Pigments inorganiques et charges</b>	<b>25</b>
I.5.1. Noir de carbone	25
I.5.2. Dioxyde de Titane	25
I.5.3. Talc	25
<b>I.6. Phase élastomère</b>	<b>27</b>
<b>II. PROPRIETES DITES FONCTIONNELLES</b>	<b>29</b>
<b>II.1. Couleur</b>	<b>29</b>
II.1.1. Approche physique	29
II.1.2. Approche chimique	30
II.1.3. Approche physiologique	31
II.1.4. Représentation des couleurs	33
II.1.5. Discrimination des teintes	33
<b>II.2. Brillance</b>	<b>34</b>

<b>II.3. Propriétés mécaniques</b>	<b>36</b>
<b>III. APPROCHE MULTI-ECHELLES DU VIEILLISSEMENT DE L'ECHELLE MOLECULAIRE A MACROSCOPIQUE</b>	<b>38</b>
<b>III.1. Généralités</b>	<b>38</b>
<b>III.2. Impact du vieillissement sur la structure chimique</b>	<b>38</b>
<b>III.3. Impact du vieillissement sur l'architecture macromoléculaire</b>	<b>41</b>
<b>III.4. Impact du vieillissement sur les propriétés physico-chimiques</b>	<b>42</b>
<b>III.5. Impact du vieillissement sur les propriétés mécaniques</b>	<b>42</b>
<b>III.6. Impact du vieillissement sur les propriétés d'aspect</b>	<b>44</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>46</b>
 <b>CHAPITRE 2: TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	
<b>I. MATERIAUX ET MISE EN FORME</b>	<b>53</b>
<b>I.1. Formulations étudiées</b>	<b>53</b>
<b>I.2. Mise en forme des échantillons</b>	<b>56</b>
<b>II. TECHNIQUES DE VIEILLISSEMENT</b>	<b>58</b>
<b>II.1. Vieillissement photochimique accéléré</b>	<b>58</b>
II.1.1. Vieillissement en enceinte SEPAP 12/24	58
II.1.2. Vieillissement en enceinte SUNTEST XLS+	59
<b>II.2. Vieillissement photochimique accéléré en présence d'eau</b>	<b>59</b>
II.2.1. Vieillissement en enceinte Weather O'Meter	59
II.2.2. Cycles alternés SEPAP 12/24 et aspersion d'eau	60
<b>II.3. Vieillissement naturel</b>	<b>61</b>
<b>III. TECHNIQUES DE CARACTERISATION</b>	<b>62</b>
<b>III.1. Analyses spectroscopiques</b>	<b>62</b>
III.1.1. Spectroscopie Infrarouge	62

III.1.2. Spectroscopie UV-Visible _____	62
<b>III.2. Analyses chromatographiques : SPME-GC/MS _____</b>	<b>63</b>
<b>III.3. Analyses microscopiques _____</b>	<b>64</b>
III.3.1. Microscopie Optique _____	64
III.3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) _____	64
III.3.3. Microscopie à Force Atomique (AFM) _____	65
III.3.4. Profilométrie _____	67
<b>III.4. Analyses mécaniques _____</b>	<b>67</b>
III.4.1. Micro-dureté Vickers (Hv) _____	67
III.4.2. Nano-indentations par AFM _____	67
III.4.3. Analyse Thermo-Mécanique Dynamique (DMTA) _____	70
<b>III.5. Analyses thermiques _____</b>	<b>72</b>
III.5.1. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) _____	72
III.5.2. Analyse thermique par Microscopie à Force Atomique _____	73
<b>III.6. Analyses des propriétés d'aspect _____</b>	<b>74</b>
III.6.1. Mesure de la brillance spéculaire _____	74
III.6.2. Spectrocolorimétrie CIE L*a*b* _____	75
<b>III.7. Analyses rhéologiques _____</b>	<b>75</b>
<b>III.8. Chimiluminescence _____</b>	<b>76</b>

## **CHAPITRE 3: RELIER LES MODIFICATIONS DE LA STRUCTURE CHIMIQUE AUX PROPRIÉTÉS FONCTIONNELLES. CAS DU POLYPROPYLENE NON FORMULÉ**

<b>INTRODUCTION _____</b>	<b>83</b>
<b>I. DESCRIPTION DE L'ETUDE _____</b>	<b>85</b>
<b>II.INFLUENCE DE LA PHOTO-OXYDATION A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE.85</b>	
II.1. Evolutions des propriétés d'aspect _____	85
II.2. Modifications topographiques _____	87
II.3. Evolutions des propriétés mécaniques _____	89

<b>III. INFLUENCE DE LA PHOTO-OXYDATION A L'ECHELLE MACROMOLECULAIRE</b>	<b>95</b>
<b>III.1. Modifications d'architecture macromoléculaire</b>	<b>95</b>
<b>III.2. Phénomène de cristallisation</b>	<b>96</b>
<b>IV. INFLUENCE DE LA PHOTO-OXYDATION A L'ECHELLE MOLECULAIRE</b>	<b>101</b>
<b>IV.1. Evolutions de structure chimique</b>	<b>101</b>
<b>IV.2. Mécanismes de coupures de chaînes</b>	<b>106</b>
<b>V. CORRELATIONS ENTRE LES ECHELLES ET CHOIX DE CRITERES</b>	<b>109</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>113</b>
 <b>CHAPITRE 4: RELIER LES MODIFICATIONS DE LA STRUCTURE CHIMIQUE AUX PROPRIÉTÉS FONCTIONNELLES. CAS DU POLYPROPYLENE PIGMENTÉ</b>	
<b>INTRODUCTION</b>	<b>121</b>
<b>I. BRILLANCE</b>	<b>122</b>
<b>I.1. Vieillessement photochimique en conditions sèches</b>	<b>122</b>
I.1.1. Critère moléculaire	125
I.1.2. Critère physico-chimique	127
I.1.3. Critère mécanique	128
I.1.4. Corrélations entre les échelles	130
<b>I.2. Vieillessement photochimique en conditions humides, avec et sans aspersion</b>	<b>131</b>
I.2.1. Critère moléculaire	133
I.2.2. Critère physico-chimique	137
I.2.3. Corrélations, impact de l'eau	138
<b>II. COULEUR</b>	<b>140</b>
<b>II.1. Vieillessement photochimique des pigments</b>	<b>140</b>
II.1.1. Pigment Rouge « Haut de Gamme »	141
II.1.2. Pigment Rouge « Bas de Gamme »	143
II.1.3. Pigment Bleu	144
II.1.4. Pigment Jaune	145

II.1.5. Conclusions sur le vieillissement photochimique des pigments	146
<b>II.2. Vieillissement photochimique des formulations pigmentées</b>	<b>147</b>
II.2.1. Vieillissement photochimique en conditions sèches	147
II.2.1.1. SEPAP 12/24 vs. SUNTEST XLS+	147
II.2.1.2. Modifications de la couleur	149
II.2.2. Vieillissement photochimique en conditions humides, avec et sans aspersion	156
II.2.2.1. SEPAP 12/24 avec et sans aspersion	156
II.2.2.2. WOM avec et sans aspersion	158
<b>CONCLUSION</b>	<b>160</b>

## **CHAPITRE 5: VERS UNE FORMULATION INDUSTRIELLE**

<b>INTRODUCTION</b>	<b>167</b>
---------------------	------------

### **I. IMPACT DE LA STABILISATION SUR LE VIEILLISSEMENT PHOTOCHIMIQUE DE POLYPROPYLENE TEINTE DANS LA MASSE**

<b>I.1. Vieillissement en conditions sèches</b>	<b>168</b>
I.1.1. Modifications des propriétés d'aspect	168
I.1.2. Origine de la perte de la brillance initiale	171
I.1.3. Modifications de la structure chimique	175
<b>I.2. Vieillissement en conditions humides avec et sans aspersion</b>	<b>177</b>
I.2.1. Modifications des propriétés d'aspect	178
I.2.2. Modifications de la structure chimique	180

### **II. IMPACT DU TALC SUR LE VIEILLISSEMENT PHOTOCHIMIQUE DE POLYPROPYLENE TEINTE MASSE ET STABILISE**

<b>II.1. Modifications de la structure chimique</b>	<b>181</b>
<b>II.2. Critères physico-chimiques</b>	<b>184</b>
<b>II.3. Critères mécaniques</b>	<b>186</b>
<b>II.4. Suivi de la topographie</b>	<b>186</b>
<b>II.5. Propriétés d'aspect</b>	<b>190</b>
<b>II.6. Corrélations entre les phénomènes</b>	<b>192</b>

<b>CONCLUSION</b>	<b>195</b>
<b>CHAPITRE 6 : SYNTHÈSE ET PROTOCOLE</b>	
<b>INTRODUCTION</b>	<b>203</b>
<b>I. VIEILLISSEMENT EN CONDITIONS NATURELLES</b>	<b>204</b>
<b>I.1. Vieillissement naturel en France</b>	<b>204</b>
<b>I.2. Comparaison entre les vieillissements naturels à Clermont-Fd et à Séville</b>	<b>210</b>
<b>II. COMPARAISON ENTRE VIEILLISSEMENT NATUREL ET ARTIFICIEL</b>	<b>212</b>
<b>II.1. Stœchiométrie et mécanismes</b>	<b>212</b>
II.1.1. PP stabilisé <i>Stab Min</i>	213
II.1.2. PP stabilisé <i>Stab Min</i> et teinté Rouge HG	214
<b>II.2. Facteurs d'accélération</b>	<b>215</b>
II.2.1. PP stabilisé <i>Stab Min</i>	215
II.2.2. PP Stabilisé <i>Stab Min</i> + Rouge HG	218
<b>III. PROPOSITION D'UN PROTOCOLE</b>	<b>220</b>
<b>III.1. Principe du protocole</b>	<b>220</b>
<b>III.2. Caractérisations à l'état initial</b>	<b>221</b>
<b>III.3. Choix du système d'irradiation</b>	<b>222</b>
III.3.1. Système de vieillissement artificiel accéléré	222
III.3.2. Sites de vieillissement naturel	222
<b>III.4. Définition des valeurs seuils</b>	<b>223</b>
<b>III.5. Déroulement de l'étude</b>	<b>224</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>225</b>
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	<b>227</b>
<b>RÉFÉRENCES</b>	<b>233</b>





# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

---



Les matériaux polymères ont remplacé dans de nombreuses applications les matériaux inorganiques, mais sous l'impact de **contraintes** telles que la lumière solaire, la température, l'eau, la pollution, ou encore un environnement marin, les **polymères** subissent une **dégradation** souvent **irréversible** de leurs **propriétés fonctionnelles**. La question de leur **comportement à long terme**, en conditions d'utilisation ou de stockage, se pose donc. Afin de **prévoir la fin de vie** d'un matériau vis-à-vis d'une **propriété d'intérêt**, les chercheurs se sont intéressés aux **mécanismes chimiques** à l'origine de la dégradation de cette propriété, pour le matériau concerné. La démarche généralement adoptée pour répondre à cette problématique de durée de vie, est la recherche d'un **critère chimique unique** qui serait en lien de causalité directe avec **l'évolution de la propriété fonctionnelle**. Or, il s'avère que l'évolution d'une propriété peut avoir des origines diverses (chimique, physique, ...) et que la modification de la structure chimique du polymère peut avoir un impact sur plusieurs propriétés (mécanique, aspect, ...). L'étude des mécanismes à l'origine de la dégradation d'une propriété est donc importante, et la compréhension des phénomènes **à toutes les échelles** est indispensable pour la prévision de la durée de vie du matériau.

C'est dans cette optique que s'inscrit ce travail de thèse, avec comme matériau d'étude le **polypropylène**, souvent retenu comme polymère modèle. La propriété fonctionnelle visée est **l'aspect**, grandeur complexe mettant en jeu aussi bien des phénomènes physiques que chimiques, et dont le suivi analytique est compliqué par la définition des limites de sensibilité visuelle. L'enjeu de cette thèse est de **comprendre les mécanismes à l'origine de la perte des propriétés d'aspect de matériaux en polypropylène soumis à un vieillissement photochimique, en suivant une approche multi-échelles**.

Cette étude a été effectuée en partenariat avec le constructeur automobile Renault, très intéressé par l'utilisation du polypropylène teinté dans la masse pour des pièces extérieures de carrosserie, en remplacement de pièces peintes. Le polypropylène teinté dans la masse n'est utilisé en application extérieure que lorsqu'il est pigmenté avec du noir de carbone, pour des pièces telles que les boucliers ou les baguettes latérales. Substituer le noir de carbone par des pigments organiques réputés sensibles au vieillissement photochimique est un véritable défi. L'étude du vieillissement de tels matériaux ne peut être réalisée que sur la base d'une approche multi-échelles et multicritères qui permette de comprendre les mécanismes qui régissent les modifications d'aspect des pièces. L'objectif de ce travail est de proposer un

modèle analytique qui servira de base pour la mise en place d'un protocole d'étude du vieillissement de pièces en polypropylène teinté dans la masse.

Le manuscrit s'articule selon six chapitres :

**Un état de l'art** sur le comportement du polypropylène soumis à un vieillissement oxydatif sera décrit dans le premier chapitre. La première partie s'attachera à détailler la composition de pièces extérieures de carrosserie en polypropylène, puis les propriétés fonctionnelles généralement visées pour ce type de pièces seront décrites, à savoir aspect et propriétés mécaniques. Une dernière partie sera destinée à faire le point sur les connaissances dans le domaine du vieillissement oxydatif du polypropylène, selon différentes échelles d'analyse.

Le second chapitre sera dédié à la **description des matériaux et techniques** utilisés dans ce travail de thèse. Les informations en notre possession sur la composition des formulations industrielles seront présentées, et les systèmes d'irradiation artificielle et naturelle utilisés seront décrits. Enfin, toutes les techniques de caractérisation utilisées seront présentées.

Les résultats de **l'approche multi-échelles du vieillissement photochimique du polypropylène non formulé** seront décrits dans le troisième chapitre. Ces résultats serviront de base pour la suite de l'étude, en proposant un modèle analytique et les critères à suivre pour comprendre le vieillissement du polypropylène dans la plus simple des formulations. La perte des propriétés d'aspect sera reliée à la dégradation du polypropylène à toutes les échelles de mesure.

Dans le quatrième chapitre, la même méthodologie sera utilisée pour étudier le **vieillissement du polypropylène teinté dans la masse**, en s'attachant à distinguer l'impact de **l'ajout d'un pigment organique** sur l'évolution de la brillance de celle de la couleur. Le modèle analytique sera affiné en fonction des résultats obtenus pour ces formulations.

Les travaux rapportés dans le cinquième chapitre ont pour but de se rapprocher **d'une formulation de type industriel**, et décrivent le comportement du polypropylène **teinté dans**

**la masse et stabilisé**, soumis à des vieillissements photochimiques avec ou sans **aspersion d'eau**. Ensuite, l'impact du **talc** sur la dégradation de ces matériaux sera étudié, et les critères de suivi analytiques ajustés en fonction de la formulation.

Enfin, le sixième chapitre sera dédié à la synthèse des résultats issus **des expositions naturelles et artificielles**, et l'établissement de **corrélations** entre les critères précédemment choisis. A l'issue de cette comparaison entre systèmes d'irradiations, le **modèle analytique d'étude du polypropylène teinté dans la masse** sera proposé comme base pour l'établissement d'un **protocole d'étude et de suivi du vieillissement**.



# 1

## **ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

---



## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	<b>9</b>
<b>I. PRESENTATION DES MATERIAUX</b>	<b>10</b>
<b>I.1. Composition des pièces extérieures de carrosserie automobile</b>	<b>10</b>
<b>I.2. Polypropylène</b>	<b>10</b>
<b>I.3. Stabilisation</b>	<b>16</b>
I.3.1. Mécanisme d'action des antioxydants	17
I.3.2. Mécanisme d'action des anti-UV	18
I.3.3. Mécanisme d'action des HALS	20
<b>I.4. Coloration des polymères</b>	<b>21</b>
I.4.1. Colorants et pigments	21
I.4.2. Azoïques	22
I.4.3. Phtalocyanines	23
I.4.4. Diccétopyrrolopyrroles	24
<b>I.5. Pigments inorganiques et charges</b>	<b>25</b>
I.5.1. Noir de carbone	25
I.5.2. Dioxyde de Titane	25
I.5.3. Talc	25
<b>I.6. Phase élastomère</b>	<b>27</b>
<b>II. PROPRIETES DITES FONCTIONNELLES</b>	<b>29</b>
<b>II.1. Couleur</b>	<b>29</b>
II.1.1. Approche physique	29
II.1.2. Approche chimique	30
II.1.3. Approche physiologique	31
II.1.4. Représentation des couleurs	33
II.1.5. Discrimination des teintes	33
<b>II.2. Brillance</b>	<b>34</b>
<b>II.3. Propriétés mécaniques</b>	<b>36</b>

<b>III. APPROCHE MULTI-ECHELLES DU VIEILLISSEMENT DE L'ECHELLE MOLECULAIRE A MACROSCOPIQUE.</b>	<b>38</b>
III.1. Généralités	38
III.2. Impact du vieillissement sur la structure chimique	38
III.3. Impact du vieillissement sur l'architecture macromoléculaire	41
III.4. Impact du vieillissement sur les propriétés physico-chimiques	42
III.5. Impact du vieillissement sur les propriétés mécaniques	42
III.6. Impact du vieillissement sur les propriétés d'aspect	44
<b>CONCLUSION</b>	<b>46</b>

## **Introduction**

Les pièces extérieures de carrosserie automobile sont généralement composées d'une matrice polypropylène choc stabilisée et chargée par du talc. Ces pièces peuvent être peintes comme la carrosserie, malgré les faibles propriétés d'adhésion des polyoléfines, ou teintées dans la masse avec du noir de carbone et du dioxyde de titane. En raison de leur fort potentiel d'application dans le domaine de la personnalisation des véhicules à moindre coût, les pièces en polypropylène teinté masse coloré se présentent comme des candidats intéressants. Le teinté masse coloré en remplacement de la peinture permettrait une économie d'au moins 30 % sur les pièces extérieures de carrosserie. Substituer le noir de carbone, excellent absorbeur UV et jouant le rôle d'antioxydant, par des pigments organiques colorés réputés fragiles va modifier le comportement à long terme des pièces, et notamment modifier leur apparence.

Il convient de dresser un état de l'art sur le comportement du polypropylène teinté dans la masse face aux vieillissements oxydatifs auxquels il sera exposé en conditions d'usage. Dans la première partie de cette étude bibliographique, nous détaillerons la composition des matériaux généralement utilisés dans les applications destinées aux pièces extérieures de carrosserie, comme le bouclier et les baguettes latérales. Une seconde partie s'attachera à décrire les propriétés fonctionnelles de ces matériaux dans le cadre de cette thèse, à savoir l'apparence et les propriétés mécaniques. Enfin, une troisième partie visera à décrire l'influence du vieillissement sur les pièces en polypropylène, selon une approche multi-échelles.

## I. Présentation des matériaux

Cette partie sera consacrée à la présentation des matériaux utilisés dans les pièces extérieures de carrosserie automobile.

### I.1. Composition des pièces extérieures de carrosserie automobile

Les pare-chocs automobiles ne sont plus en acier chromé depuis les années 70, avec la mise sur le marché de Renault R5 dont le pare-chocs est pour la première fois en matériau plastique. On parle alors de « bouclier » pour sa fonction d'absorption des chocs.



**Figure I.1. A gauche, Renault Frégate de 1959 dont le pare-chocs est en acier chromé. A droite, Renault 5 de 1980 avec bouclier en plastique.**

Aujourd'hui, les pièces automobiles extérieures sont en polyoléfinnes thermoplastiques (TPO), qui désignent une matrice en polypropylène comportant une dispersion de copolymère EPR (Ethylene-Propylene Rubber) ou EPDM (Ethylene Propylene-Diene Monomer), allant de 20 à 40 % en masse. Ces nodules d'élastomère confèrent au matériau des propriétés de résistance au choc et à la rayure. L'ajout de talc en tant que renfort mécanique assure en plus une meilleure stabilité dimensionnelle en limitant les effets du retrait en sortie de moule. Les formulations sont stabilisées pour retarder la dégradation induite par la température et la lumière. Le noir de carbone, absorbeur UV et antioxydant, et le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) sont les principaux pigments minéraux classiquement incorporés à ces matériaux.

### I.2. Polypropylène

La synthèse du polypropylène isotactique (PPi), remonte à l'utilisation par G. Natta du catalyseur dit de « Ziegler-Natta » dans les années 50. Des catalyseurs plus récents, les métallocènes, permettent d'obtenir au choix du polypropylène isotactique ou syndiotactique [1] comme l'illustre la **Figure I.2**. La majorité des synthèses industrielles actuelles du polypropylène se fait par catalyse Ziegler-Natta.

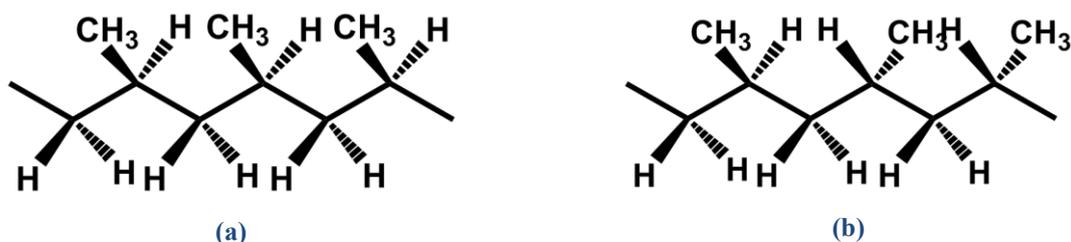


Figure I.2. Polypropylène isotactique (a) et syndiotactique (b)

Le polypropylène isotactique est un polymère thermoplastique semi-cristallin, appartenant à la famille des polyoléfines. Le terme thermoplastique qualifie l'aptitude d'un polymère à se ramollir par chauffage et se durcir au refroidissement. La mise en forme se fait donc à chaud au-dessus de la température de fusion  $T_f$ . La température de transition vitreuse  $T_g$  du polypropylène isotactique étant inférieure à la température ambiante, une réorganisation peut intervenir après la mise en forme. Le caractère semi-cristallin désigne l'arrangement des chaînes en zones cristallines où les macromolécules s'alignent en lamelles cristallines de forte cohésion, et en zones amorphes dans lesquelles les chaînes sont désordonnées. On caractérise le taux de cristallinité en masse  $x_c$  (en %) comme le rapport de la masse de phase cristalline à la masse totale du polymère. La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) ou la DSC sont généralement utilisées pour évaluer  $x_c$  et caractériser les arrangements cristallins. Comme dans le PE, le PET, le PA-6 ou encore le PA-6,6, des zones amorphes coexistent avec des domaines cristallins caractérisés par la température de fusion  $T_f$  [2]. La température de fusion du PP isotactique 100 % cristallin avoisine les 186 °C [3]. La cristallinité du PP isotactique se manifeste à trois échelles [2]:

- Celle du nanomètre, où les chaînes dans le cristal se développent en forme d'hélice, trois monomères étant nécessaires pour former une spire hélicoïdale comme représentée sur la **Figure I.3** ci-dessous, d'après les travaux de Natta et Corradini en 1960 [4].

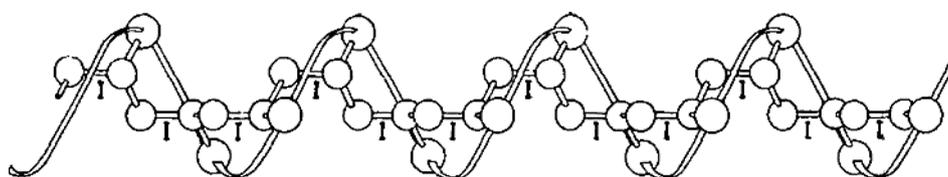


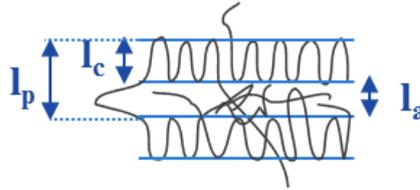
Figure I.3. Conformation d'une chaîne isotactique de polypropylène à l'état cristallin

Trois principaux types de cristaux peuvent alors apparaître:  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  [5-7]. La forme  $\alpha$ , de structure cristalline monoclinique, a été caractérisée pour la première fois par Natta en 1959 [8] et elle est décrite comme étant désordonnée. La phase  $\beta$  est quant à elle présente dans des polypropylènes d'isotacticité élevée. Géométriquement frustrée

(l'ordre local ne peut s'étendre dans l'espace) [9], la phase  $\beta$  est de structure hexagonale [7].

Le troisième type,  $\gamma$ , cristal triclinique, est préférentiellement formé sous des pressions supérieures à 200 MPa, quand le polymère est totalement cristallisé [10]. Le PPI synthétisé par la traditionnelle catalyse Ziegler-Natta cristallise généralement sous la forme stable  $\alpha$ , contrairement aux catalyseurs métallocènes qui favorisent la forme  $\gamma$  [11].

- Celle de quelques dizaines de nanomètres, qui correspond à l'épaisseur de la lamelle cristalline, caractérisant le repliement des chaînes. Entre deux lamelles se trouvent des zones interlamellaires amorphes. On peut décrire trois dimensions comme la **Figure I.4** le schématise :  $l_p$  la longue période,  $l_c$  l'épaisseur d'une lamelle cristalline et  $l_a$  l'épaisseur de l'amorphe interlamellaire.



**Figure I.4. Schéma de l'arrangement des chaînes au sein d'une lamelle cristalline**

Il est possible de relier l'épaisseur des lamelles cristallines  $l_c$  et l'épaisseur de la phase amorphe  $l_a$  au taux de cristallinité  $x_c$  :

$$l_p = l_c + l_a \quad (\text{équation I-1})$$

$$\frac{l_c}{l_p} = x_c \frac{\rho_a}{\rho_c - x_c(\rho_c - \rho_a)} \quad (\text{équation I-2})$$

Où  $\rho_a$  et  $\rho_c$  sont les masses volumiques respectives des phases amorphe et cristalline. On peut alors relier les épaisseurs de lamelle cristalline  $l_c$  et amorphe  $l_a$  au taux de cristallinité  $x_c$  par la relation :

$$\frac{l_c}{l_c + l_a} = \frac{x_c \rho_a}{\rho_c - x_c(\rho_c - \rho_a)} \quad (\text{équation I-3})$$

Classiquement, on accède à la longue période  $l_p$  par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) [12, 13], et la dimension  $l_c$  peut être déterminée par spectroscopie Raman [14, 15].

Il est aussi possible de relier l'épaisseur des lamelles cristallines  $l_c$  au point de fusion  $T_f$  grâce à la relation de Gibbs-Thomson :

$$T_f = T_f^0 \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f l_c} \right) \quad (\text{équation I-4})$$

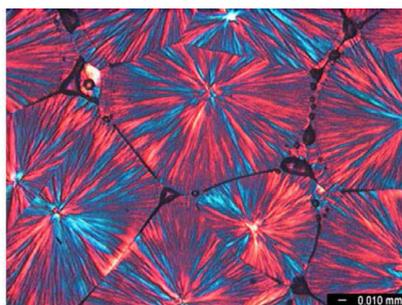
où  $T_f$  est le point de fusion d'une lamelle d'épaisseur  $l_c$ ,  $T_f^0$  le point de fusion d'un cristal infini à l'équilibre thermodynamique,  $\sigma_e$  l'énergie libre de surface et  $\Delta H_f$  l'enthalpie de fusion par unité de volume.

Les molécules-liens sont les chaînes interconnectant deux ou plusieurs lamelles cristallines, et jouent un rôle important dans le comportement des polymères aux grandes déformations. D'après l'approche de Huang et Brown [16], pour qu'une chaîne soit une molécule-lien, il faut que sa distance bout à bout soit supérieure ou égale à la somme d'une longue période et d'une lamelle, soit :

$$l = 2l_c + l_a = 2l_p - l_a \quad (\text{équation I-5})$$

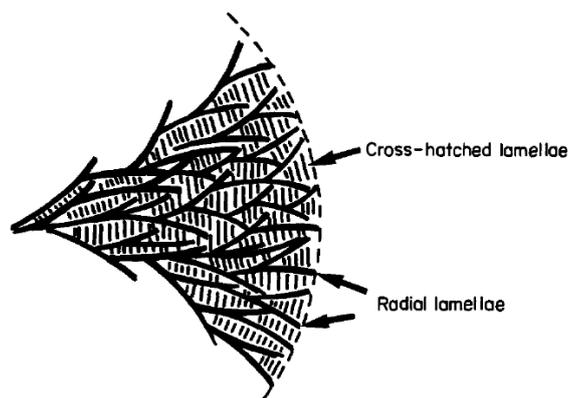
La littérature indique que les molécules-lien ne constituent qu'une petite fraction du nombre de chaînes [17].

- Celle du micromètre qui est l'ordre de grandeur d'un sphérolite [18], structure constituée d'une juxtaposition de lamelles suivant une distribution radiale par rapport à un germe central. Les sphérolites peuvent être observés par microscopie optique à lumière polarisée, comme on peut le voir sur la **Figure I.5** [19].



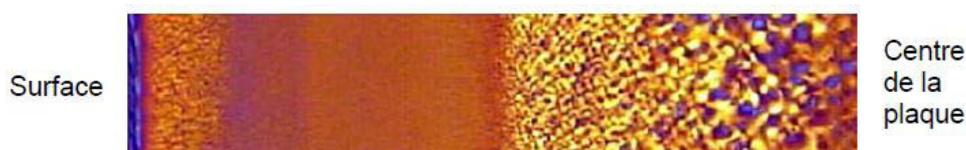
**Figure I.5. Sphérolites obtenus par cristallisation isothermale à 130°C, observés par lumière polarisée par Menyhárd *et al.* [19].**

Les formes  $\alpha$  sont caractérisées par la présence de cristallites transverses en plus de la structure principale de lamelles radiales, phénomène désigné par le terme « cross-hatching » comme représenté sur la **Figure I.6** [18]. La phase  $\beta$  ne présente qu'une lamelle radiale avec une alternative : soit une lamelle droite, soit une lamelle de type fibrille [10].



**Figure I.6. Représentation schématique du « cross-hatching »**

Le procédé de mise en œuvre des boucliers, le moulage par injection, induit des effets considérables de gradient de température, et des contraintes d'élongation ou de cisaillement [1]. Il en résulte de nombreux effets sur la morphologie du PPI [20], notamment un gradient de cristallinité et de taille de sphérolites depuis la paroi vers le cœur des pièces comme on peut le voir sur la **Figure I.7**. On parle alors de structure cœur-peau [21], même si le nombre de couches distinctes dans l'épaisseur des pièces injectées varie entre 2 et 5 selon les auteurs [21-23].



**Figure I.7. Micrographie en lumière polarisée de la demi-épaisseur d'une plaque de 1 mm d'épaisseur injectée en PPI, d'après [24]**

Comme expliqué par Verdu [25], les polymères semi-cristallins ne cristallisent jamais totalement lors de leur mise en œuvre, en raison d'irrégularités structurales qui ne peuvent s'insérer aux cristaux et en raison de l'existence d'enchevêtrements.

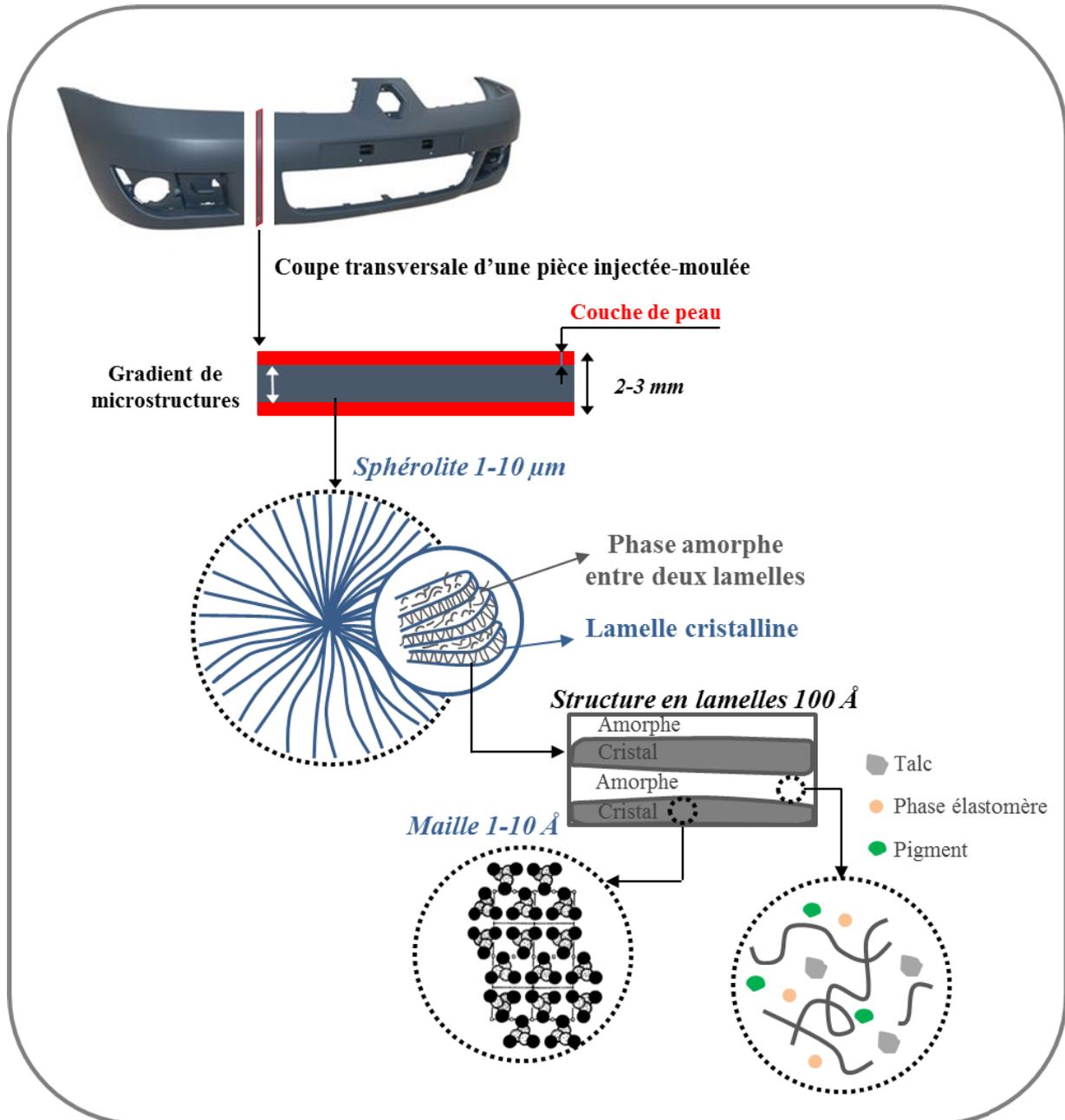
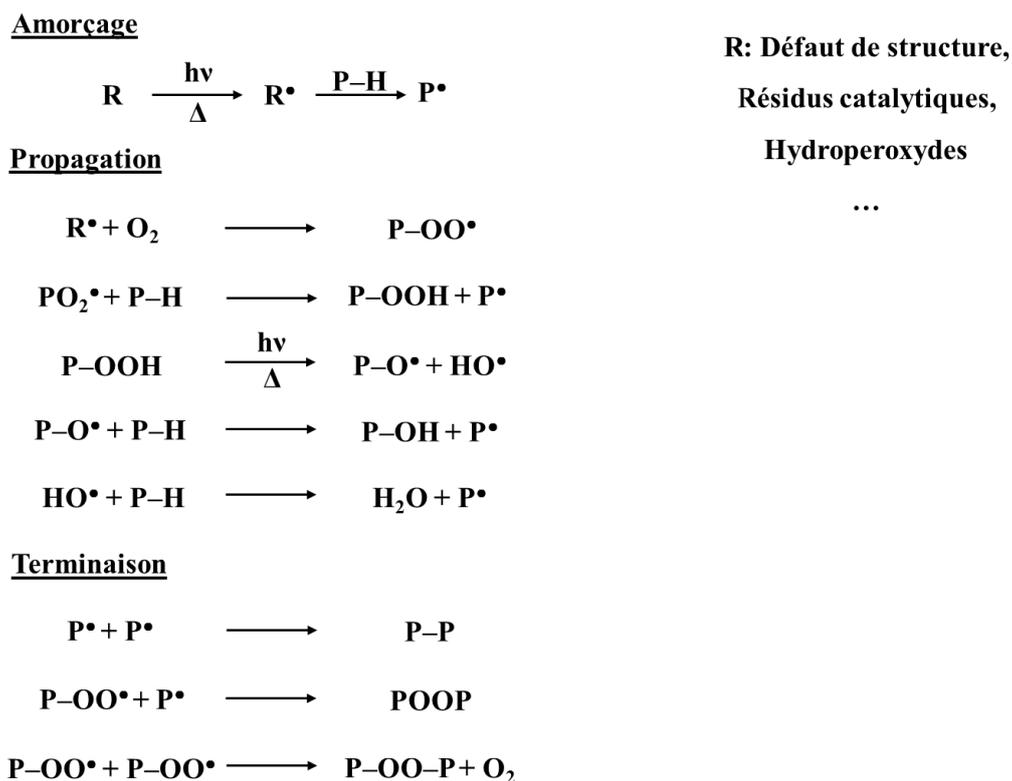


Figure I.8. Schéma récapitulatif de la morphologie d'un bouclier en Polypropylène injecté à différents niveaux d'échelle.

### I.3. Stabilisation

Soumis à des contraintes de type lumière, oxygène, température ou encore cisaillement, le polypropylène va subir une détérioration de ses propriétés fonctionnelles. Les mécanismes mis en jeu pendant l'étape de transformation (thermo-oxydation) et d'usage (thermo-oxydation et photo-oxydation) seront détaillés dans la partie III.2. De manière générale, l'oxydation des polymères met en jeu un mécanisme radicalaire en chaîne, schématisé en **Figure I.9**.



**Figure I.9. Mécanisme général d'oxydation des polymères**

D'après ce schéma, le processus d'oxydation radicalaire implique les espèces réactives  $O_2$ ,  $P^\bullet$ ,  $POO^\bullet$  et  $POOH$ . Les stratégies de stabilisation visent à agir sur des étapes clés de la dégradation, et donc sur chacune des espèces réactives impliquées dans le processus d'oxydation comme présenté en **Figure I.10**.

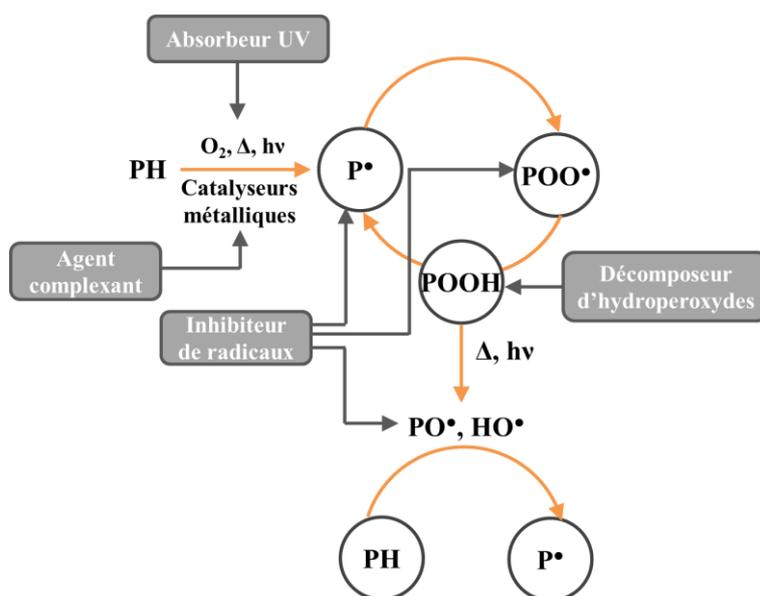


Figure I.10. Schéma général d'inhibition de l'oxydation des polymères

L'activité des stabilisants dans le polymère est limitée par trois phénomènes physiques :

- Leur solubilité, liée à la concentration maximale de stabilisant dans le polymère ;
- Leur volatilité, qui détermine la vitesse à laquelle le stabilisant va s'évaporer de la surface ;
- Leur diffusivité, qui correspond à la vitesse de migration du stabilisant du cœur vers la surface.

Nous détaillerons dans la suite de ce chapitre, trois classes de stabilisants classiquement employés dans les formulations de polypropylène : les antioxydants, les absorbeurs UV et les HALS (Hindered Amine Light Stabilizers).

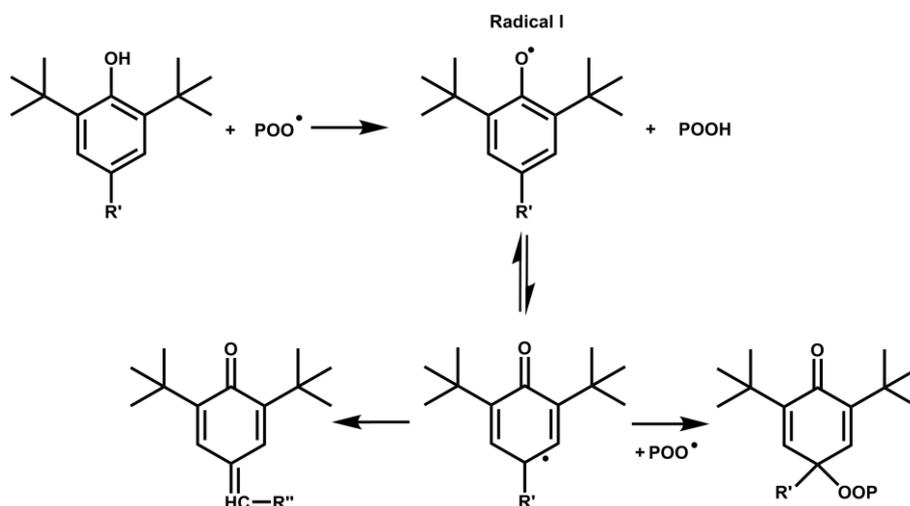
### I.3.1. Mécanisme d'action des antioxydants

Les antioxydants agissent principalement contre la thermo-oxydation lors de la transformation des polyoléfines à l'état fondu, lorsque le matériau est soumis à une dégradation thermique et à des contraintes de cisaillement, et agissant aussi lors d'une oxydation thermique ou d'une photo-oxydation en conditions d'utilisation.

#### Antioxydants primaires

Ces sont généralement des phénols à encombrement stérique, inhibiteurs radicalaires dont le rôle est d'interrompre la propagation du processus d'oxydation radicalaire en chaîne. Ils vont induire des terminaisons, dues à l'arrachement d'un atome d'hydrogène par un radical  $POO\bullet$  et former un radical stable  $I\bullet$ , comme le montre le mécanisme présenté en **Figure I.11**. Selon

le type de substitution du noyau aromatique, la stabilisation du radical formé sera plus ou moins importante. Gugumus [26] a montré que leur efficacité dépendait du nombre de groupes phénoliques servant de donneur d'hydrogène, et de leur encombrement stérique.



**Figure I.11. Mécanisme de stabilisation des antioxydants phénoliques du type propionate de 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl**

L'efficacité de l'antioxydant phénolique est liée à la stabilité du radical I, à sa mobilité moléculaire dans le polymère, et à sa vitesse d'évaporation.

### Antioxydants secondaires

Les phosphites de formule  $P(-OR)_3$  sont des réducteurs d'hydroperoxydes POOH (pour les réduire en alcools thermiquement stables). Ils réagissent de manière stœchiométrique et se transforment en phosphate selon le mécanisme de la **Figure I.12**.



**Figure I.12. Décomposition des hydroperoxydes par les phosphites**

On les classe parmi les antioxydants secondaires du fait qu'ils n'empêchent pas la formation des hydroperoxydes. La combinaison d'un phénol à encombrement stérique et d'un phosphite est plus efficace qu'un phénol seul.

### **I.3.2. Mécanisme d'action des anti-UV**

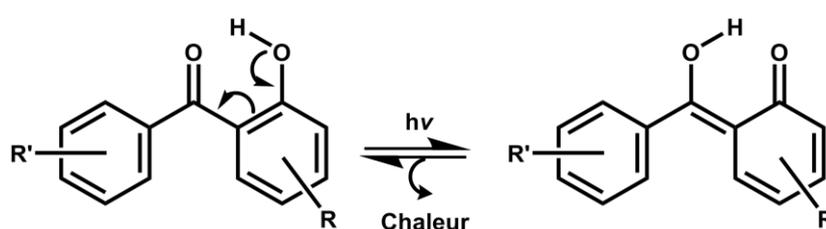
Les courtes longueurs d'onde (280-340 nm) ne représentent que 5% de l'énergie incidente de la lumière solaire mais elles sont largement responsables de la dégradation de la plupart des polymères. Les absorbeurs UV ont comme rôle dans la stabilisation photochimique de filtrer le rayonnement solaire, en absorbant les longueurs d'onde du proche UV (290-400 nm) grâce

à leur absorptivité molaire très élevée. Ils sont alors très efficaces à faibles concentration (Loi de Beer-Lambert II.1.2) [27].

Ils agissent lors de la première étape de photo-dégradation en diminuant la vitesse d'amorçage.

### Hydroxybenzophénones

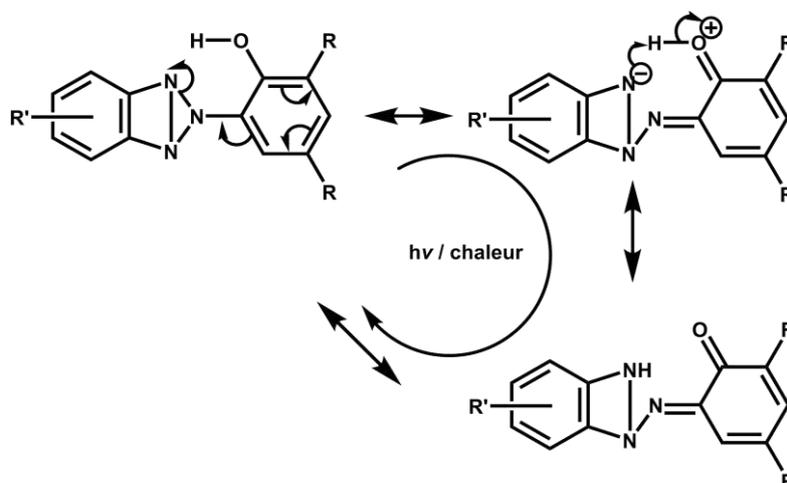
Les Hydroxybenzophénones, la plus ancienne structure des absorbeurs UV, sont largement répandues sur le marché. Leurs performances varient avec leur masse molaire (et donc leur volatilité), le nombre de chromophores par molécule et le domaine d'absorption UV. Leur mécanisme simplifié d'absorption du rayonnement UV et de désactivation de l'énergie absorbée est présenté en **Figure I.13**.



**Figure I.13. Mécanisme d'absorption UV des 2-hydroxybenzophénones**

### Benzotriazoles

De même que les hydroxybenzophénones, les benzotriazoles vont absorber les photons du proche UV, se placer dans un état excité et dissiper l'énergie par tautomérisation en régénérant la molécule de départ et libérant de la chaleur d'après le mécanisme de la **Figure I.14**.



**Figure I.14. Mécanisme d'absorption UV des benzotriazoles**

D'après la revue de Carlsson [28], les absorbeurs UV de type benzotriazole agissent exclusivement par absorption UV.

### I.3.3. Mécanisme d'action des HALS

Les HALS (Hindered Amine Light Stabilizers) ou amines à encombrement stérique, sont des inhibiteurs radicalaires. Tout comme les absorbeurs UV (0), ils doivent rester stables pendant la mise en œuvre du polymère. Leur structure est généralement basée sur la 2,2,6,6-tétraméthyle pipéridine, qui se transforme en dérivé nitroxylé  $\text{NO}\bullet$ , forme active, et créent des réactions de terminaison des radicaux  $\text{P}\bullet$  et  $\text{POO}\bullet$  avant de régénérer le radical nitroxyle. La **Figure I.15** présente le cycle de régénération des radicaux nitroxyles, introduit par Denisov en 1989 [29].

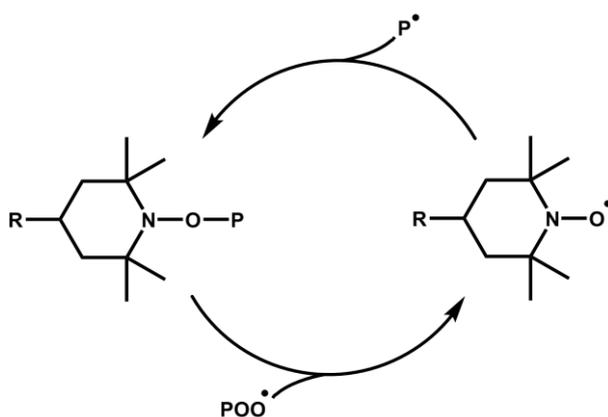


Figure I.15. Cycle de régénération des HALS [29].

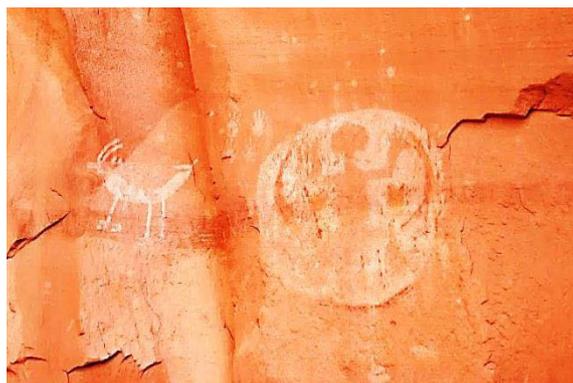
## I.4. Coloration des polymères

Pour réaliser la coloration des polymères, deux grandes familles de composés sont utilisées, qui se distinguent l'une de l'autre en fonction de leurs caractéristiques en terme de solubilité. Les colorants (« *dyes* » en anglais) sont des molécules solubles, alors que les pigments sont des molécules insolubles dans le milieu dans lequel ils sont incorporés. Dans les ouvrages anglo-saxons, les colorants (« *dyes* ») et les pigments appartiennent à la famille des « *colorants* ».

Les pigments sont des composés organiques ou inorganiques, et sont pratiquement insolubles dans le milieu dans lequel ils sont incorporés. La plupart des pigments inorganiques sont très résistants à la lumière et la température, et leur pouvoir couvrant est remarquable. Cependant, ils n'ont pas un pouvoir colorant suffisant. Les pigments inorganiques sont souvent ternes, et ne couvrent pas toute la gamme spectrale. En revanche, les pigments organiques présentent un pouvoir colorant très élevé et leurs couleurs sont éclatantes. Dans cette thèse, seuls des pigments organiques ont été étudiés, pour leur fort potentiel dans le domaine des teintés masse colorés.

### I.4.1. Colorants et pigments

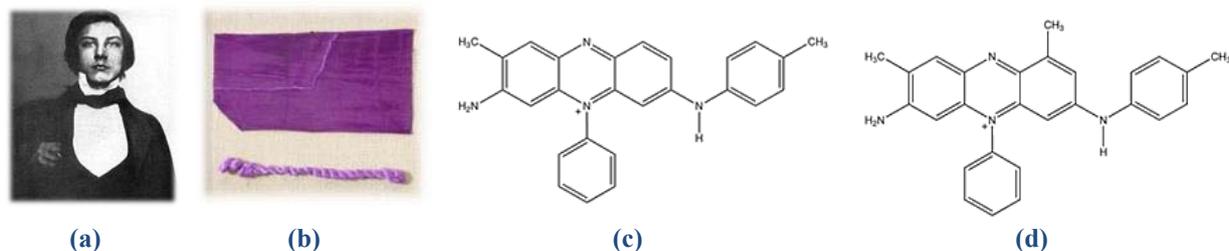
L'homme utilise la couleur depuis la préhistoire, se décorant le corps et ornant les parois des grottes avec des ressources naturelles d'origine botanique ou animale [31]. Le charbon de bois brûlé fût le précurseur du noir de carbone.



**Figure I.16. Peintures rupestres des Anasazi dans le canyon de Betatakin (XII<sup>e</sup>) – Navajo National Monument, AZ Etats-Unis. Rouillon Photography<sup>©</sup>.**

Les anciens Egyptiens ont probablement développé le premier pigment synthétique, le Bleu Egyptien, mélange de silicate de cuivre et de calcium, identifié sur des fresques et datant de 1000 ans av. J.-C.

Les débuts de l'industrie des colorants synthétiques sont attribués au chimiste britannique Sir William Henry Perkin (**Figure I.17 (a)**) pour sa découverte en 1856 d'un colorant pourpre qu'il nomma « Aniline Purple », reconnu plus tard sous le nom de Mauvéine. En cherchant à synthétiser de la quinine (antipaludique), une succession de réactions le mena à l'aniline, puis aux composés en **Figure I.17 (c)** et **(d)** à la couleur remarquable. Lancée sur le marché en 1857, la mauvéine rencontra un succès aussi vif que sa teinte, dont le plus bel exemple fût la robe en soie de la Reine Victoria lors du mariage de sa fille (**Figure I.17 (b)**).



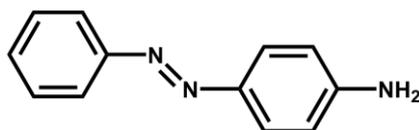
**Figure I.17. Découverte de la mauvéine par Sir William Henry Perkin en 1856 (a), Pièce de la robe en soie portée par la Reine Victoria en 1860 (b), Composés majoritaires de la synthèse de la Mauvéine (c) et (d).**

La recherche de nouveaux colorants synthétiques qui a suivi s'est concentrée sur l'aniline comme matière première.

Les colorants sont des composés solubles, principalement appliqués aux textiles à partir de solutions dans l'eau, étape pendant laquelle ils perdent leur structure cristalline [30]. Les pigments sont quant à eux insolubles, et sont incorporés par dispersion dans les peintures, les encres d'impression et les plastiques [31]. Les pigments organiques sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Ils peuvent exister sous plusieurs formes cristallines, et donc se présenter sous différentes couleurs, dont les stabilités à la lumière seront variables.

#### I.4.2. Azoïques

Dans la période « d'après-mauvéine », Peter Griess fit la découverte la plus importante dans la chimie de la couleur : les pigments azoïques. En 1858, le chimiste allemand démontre que le traitement d'une amine primaire aromatique avec de l'acide nitreux donne un sel instable (sel diazonium), utilisé pour préparer des composés très colorés. Le Jaune Aniline (4-aminoazobenzène) fût le premier pigment azoïque commercialisé. Sa structure est présentée sur la **Figure I.18**.



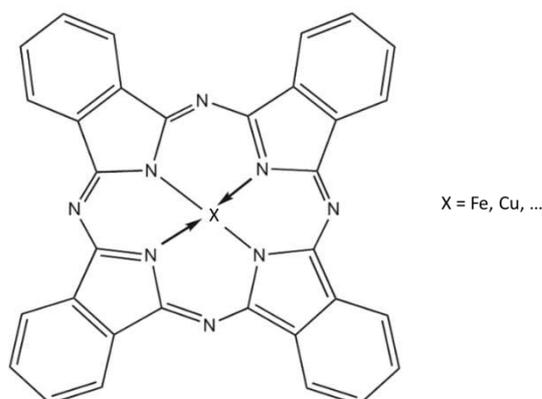
**Figure I.18. Structure chimique du 4-aminoazobenzène (Jaune Aniline)**

Les pigments azoïques sont de loin la classe la plus importante des pigments organiques, de par leur coût attractif, leur facilité de production à l'échelle industrielle, et leur polyvalence. Leurs nuances couvrent la gamme des jaunes au brun.

### I.4.3. Phtalocyanines

La découverte, accidentelle, des phtalocyanines, groupe de pigments organiques bleus et verts, remonte à la première moitié du XXe siècle. En 1928, des chimistes de Scottish Dyes ont isolé une impureté bleue de certaines cuves de phtalimides, dont la structure a été identifiée comme une phtalocyanine de fer II. Les recherches ont débuté à l'Imperial College de Londres. La structure des phtalocyanines a été élucidée par Robertson, et ce fût la première application de la cristallographie aux rayons X à la détermination de structure de molécules organiques.

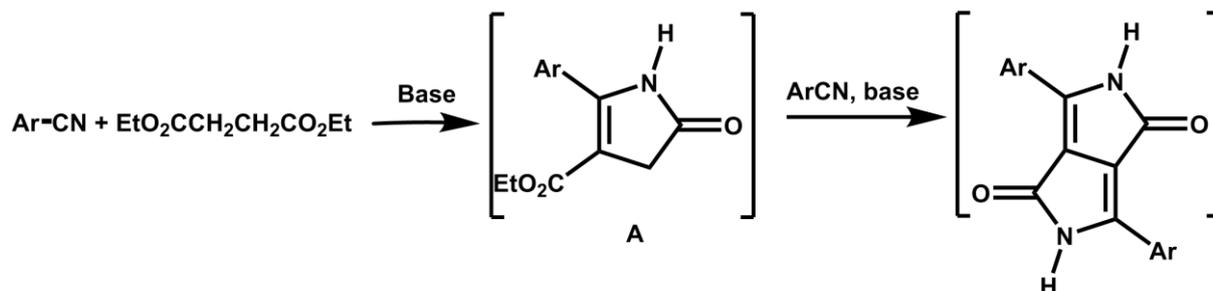
La phtalocyanine de cuivre, dont la structure est présentée sur la **Figure I.19**, est apparue comme étant le pigment bleu le plus important, d'une couleur intense aux excellentes performances techniques. Bien que les dérivés au cuivre aient trouvé leur place parmi les pigments, des complexes de phtalocyanines avec de nombreux autres métaux ont d'autres applications comme les photosensibilisateurs, les semi-conducteurs ou encore les catalyseurs [32].



**Figure I.19. Structure chimique d'une phtalocyanine**

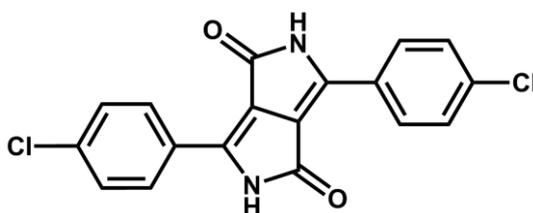
#### I.4.4. Dicétopyrrolopyrroles

Les dicétopyrrolopyrroles (DPP) ont été développés par les chercheurs de Ciba Geigy, qui ont mis en place leur synthèse à l'échelle industrielle [31]. La réaction présentée **Figure I.20** implique le traitement de succinate de diéthyle avec un cyanide aromatique en présence d'une base forte. L'intermédiaire A peut être isolé et utilisé pour synthétiser d'autres dérivés.



**Figure I.20. Synthèse de pigments Dicétopyrrolopyrroles (DPP)**

D'un rouge éclatant, les DPP présentent des propriétés comparables à celles des phthalocyanines, d'où leur classement « pigments de hautes performances ». Leur excellente stabilité à la lumière et à la température a été expliquée par d'importantes forces intramoléculaires dues aux combinaisons de liaisons hydrogènes et de forces dipolaires existant à l'état solide. Le pigment rouge classé « Pigment Red 254 » selon le Color Index est présenté en **Figure I.21**.



**Figure I.21. Pigment Red 254**

## **I.5. Pigments inorganiques et charges**

Les additifs sont employés pour réduire le coût du matériau, accroître les propriétés mécaniques ou conférer de nouvelles propriétés (résistance au feu, renfort mécanique, stabilité dimensionnelle...). Nous détaillerons dans cette partie les additifs typiquement utilisés pour les applications de type bouclier.

### **I.5.1. Noir de carbone**

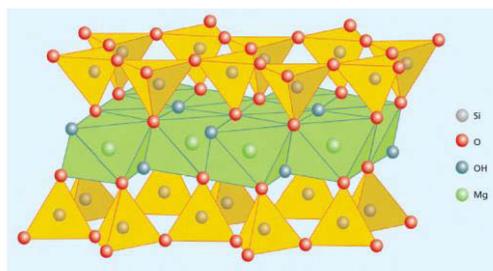
Le noir de carbone, utilisé comme pigment noir à fort pouvoir couvrant, a comme double intérêt de présenter un effet antioxydant grâce à des fonctions hydroxylées à la surface des particules et de jouer le rôle de filtre interne (absorbeur UV). Associé à des traitements thermiques particuliers, le noir de carbone favoriserait modestement la germination de la phase  $\beta$ , tout comme le carbonate de calcium. En revanche, l'émission de chaleur résultant de la désactivation des photons absorbés est susceptible de dégrader la matrice en raison d'une augmentation de la température au voisinage des grains de noir de carbone [33]. D'où la nécessité de bien disperser le noir de carbone dans la matrice polymère pour obtenir un effet de coalescence thermique et éviter l'existence de points chauds.

### **I.5.2. Dioxyde de Titane**

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est un pigment minéral blanc, diffusant (selon la taille des particules) fortement la lumière visible ce qui lui confère un pouvoir couvrant important. Grâce à sa forte absorption dans l'UV, ce pigment joue un rôle de filtre interne. En revanche, s'il n'est pas passivé (enrobage par de la silice ou de l'alumine), le  $\text{TiO}_2$  présente aussi un effet photocatalytique qui induit l'oxydation du polymère.

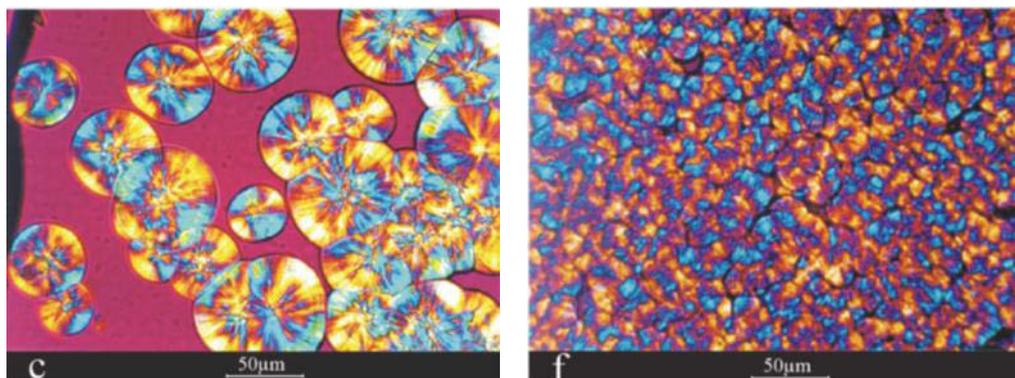
### **I.5.3. Talc**

Le talc est un minéral majoritairement composé de silicate de magnésium hydraté de formule  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , et d'une variété d'impuretés telles que des oxydes de fer, du carbonate de magnésium ou de la calcite par exemple. Le système cristallin du talc est constitué d'un empilement de feuillets composés de couches d'octaèdres OH-Mg-O prises en sandwich entre deux couches de tétraèdres Si-O (**Figure I.22**) [34]. La cohésion du cristal est assurée par de faibles forces de Van der Waals.



**Figure I.22. Structure cristalline du Talc**

En tant que charge dans les polymères, le talc augmente la rigidité, tout en améliorant la stabilité dimensionnelle (évitant le phénomène de retrait en sortie de moule). Les propriétés que le talc confère au composite dépendent de la taille et de la forme des particules, et donc de leur surface spécifique. Lorsqu'utilisé à un taux inférieur à 3 % en masse, le talc est considéré comme un agent nucléant, en favorisant la germination des phases  $\alpha$  ou  $\beta$  [35]. En outre, de nombreux auteurs ont mis en évidence ce rôle de nucléation, même à des taux allant jusqu'à 40 % [35-37]. Des clichés de microscopie optique (**Figure I.23**) pendant une cristallisation isothermale ont clairement mis en évidence l'augmentation de la densité de germes de nucléation accompagnant l'ajout de 0,5 % de talc. A cette observation s'ajoutent une élévation de la température de cristallisation, et une concentration importante en petites cristallites à la surface des lamelles de talc.



**Figure I.23. Clichés de microscopie optique à lumière polarisée d'un PP vierge (à gauche) et d'un PP contenant 0.5 % de talc (à droite) après 50 minutes de cristallisation isothermale à 200 °C [35].**

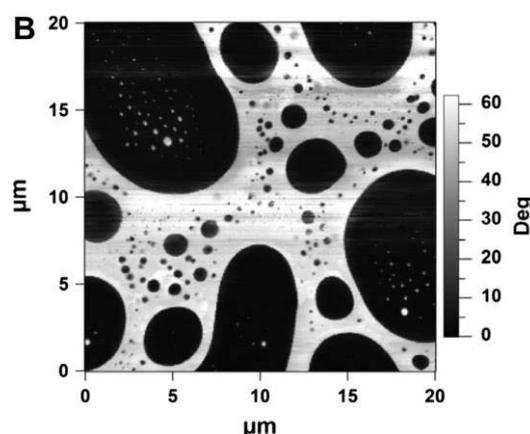
Naiki *et al.* [36] ont observé que la croissance de la lamelle cristalline se faisait depuis la surface du talc et perpendiculairement à celle-ci. Branciforti [37] a mis en évidence un gradient de cristallinité depuis le cœur jusqu'à la couche de peau des pièces moulées, et une orientation préférentielle des particules de talc parallèlement à la surface d'injection.

On peut constater un effet positif du talc sur le vieillissement quand il n'a pas d'impuretés, grâce à son fort pouvoir couvrant. Mais, en raison de la présence d'impuretés telles que des

métaux de transition (en particulier les oxydes de fer), le talc pourrait être aussi un inducteur de l'oxydation. De plus, comme l'a montré Delprat [33] en comparant les spectres IR de films chargés au talc avec et sans HALS, certains stabilisants seraient susceptibles de s'adsorber sur les parties polaires du talc, et donc diminuer leur efficacité. L'étude du photo-vieillessement de polypropylène chargé au talc a révélé la complexité des phénomènes mis en jeu : la forme des particules, leur granulométrie ou encore leur surface spécifique pourraient jouer un rôle dans la diminution de la tenue aux UV des PP chargés [33].

## I.6. Phase élastomère

Dans les applications industrielles, une phase élastomère est rajoutée par dispersion dans la matrice de polypropylène ou par contrôle de la synthèse pour améliorer la résistance aux chocs. Les élastomères sont une classe de polymères dont la température de transition vitreuse est bien inférieure à la température ambiante et dont les propriétés élastiques sont comparables à celle du caoutchouc. L'exemple le plus connu de ce type d'alliage est le Polystyrène (PS) choc où 2 à 10 % de polybutadiène sont incorporés à la matrice PS sous forme de nodules comme on peut le voir sur la **Figure I.24**.

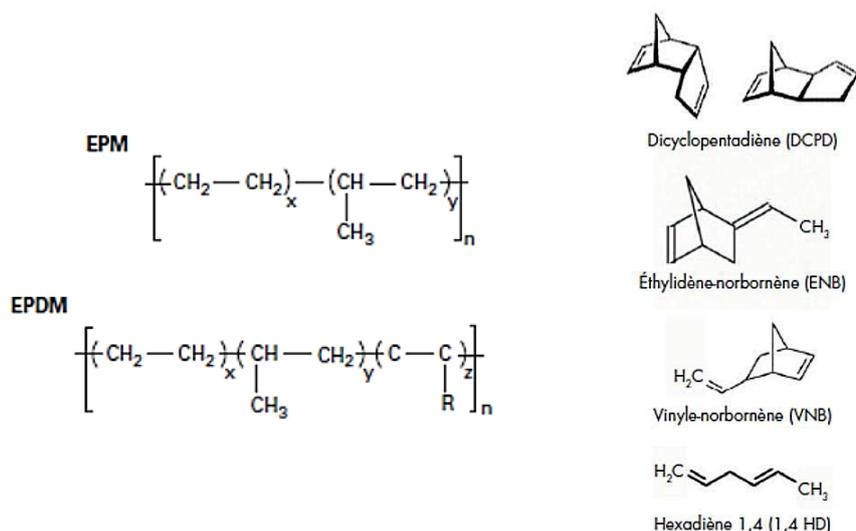


**Figure I.24.** Image de phase par AFM d'un alliage Polystyrène-Polybutadiène [38].

L'alliage présente une bien meilleure résistance aux chocs (Essai de choc Charpy entaillé : 5,5 kJ/m<sup>2</sup> pour un PS choc contre 1,8 kJ/m<sup>2</sup> pour un PS sans nodules) et limite la propagation des fissures [39]. L'inclusion d'un faible taux d'élastomère dans la matrice améliore la ténacité et la résistance à l'impact du matériau.

Les phases élastomères classiquement utilisées pour les applications pare-chocs sont du type EPR (Ethylene Propylene Rubber) ou EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer). Ce type de matériau, communément appelé PP choc, est obtenu par extrusion d'un « *masterbatch* » à

base de polyéthylène hautement chargé en nodules d'élastomère éthylène propylène et d'une base de polypropylène [40]. La chaîne principale est totalement saturée, les doubles liaisons étant localisées dans les chaînes latérales comme on peut le voir sur la **Figure I.25** (Gauche) où le groupement R comporte un diène.

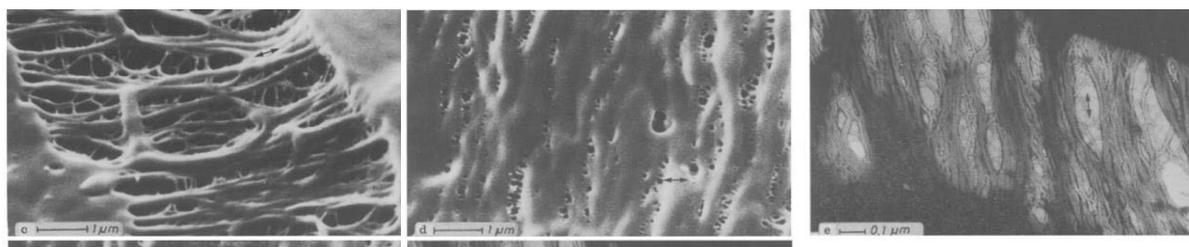


**Figure I.25.** Gauche : Structure des EPM et EPDM [41] ; Droite : Motifs des diènes utilisés dans la fabrication de l'EPDM [42].

L'EPR est obtenu en copolymérisant l'éthylène et le propylène dans des proportions variables, le polypropylène représentant 25 à 56 % des motifs [42].

L'EPDM peut être l'éthylidène-norbornène (ENB), le dicyclopentadiène (DCPD), le vinyl-norbornène (VNB) ou encore l'hexadiène 1,4 (1,4-HD) dont les structures sont présentées en **Figure I.25** (Droite) [41].

Les alliages de polypropylène-phase élastomère renforcés talc ont tendance à blanchir lorsqu'ils sont rayés [43]. Le blanchissement a tout d'abord été attribué au talc dans la rayure, mais des clichés par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont révélé que le blanchissement était dû, soit au craquellement, soit à la diffraction de la lumière due à la formation de fibrilles dans la rayure représentées sur la **Figure I.26**.



**Figure I.26.** Réseau de fibrilles dans des craquelures par cliché MEB [44]

## II. Propriétés dites fonctionnelles

Tout au long de la vie du véhicule, les boucliers et pièces extérieures de carrosserie en polypropylène doivent conserver leurs propriétés mécaniques, notamment la résistance aux chocs et l'aspect initial. Dans la partie qui suit, nous détaillerons les deux composantes principales de l'aspect : la couleur et la brillance, ainsi que les propriétés mécaniques attendues des pièces extérieures de carrosserie.

### II.1. Couleur

La couleur est à la fois une science, une technologie et un art. Le chimiste, le physicien, le chercheur en physiologie ou le sociologue ne s'accorderont pas sur une définition unique [45]. En effet, la couleur de la lumière renvoyée par la matière telle qu'elle est perçue par un observateur dépend de deux éléments :

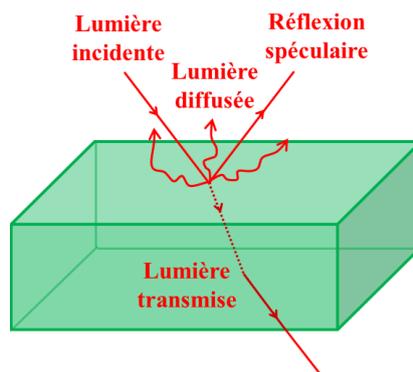
- la nature de la lumière qui arrive à l'observateur (élément extérieur à ce dernier) : approche physique et chimique
- le système biologique de perception visuelle (élément propre à l'observateur) : approche physiologique

En détaillant ces approches, nous décrirons la couleur en vue de mieux l'appréhender et la décrire dans un contexte de vieillissement de pièces colorées.

#### II.1.1. Approche physique

La matière, lumineuse que si elle est éclairée, est appelée *source lumineuse secondaire*, par opposition aux sources lumineuses primaires qui émettent de la lumière elles-mêmes (lampes, soleil, étoiles, etc...).

L'interaction de la lumière avec la matière peut être classée selon 3 groupes : la transmission, l'absorption et la réflexion. La lumière peut être réfléchi de deux façons : de manière spéculaire (Lois de Descartes) et de façon diffuse (réflexion diffuse). La réflexion spéculaire intervient à l'interface entre deux milieux d'indices de réfraction différents.



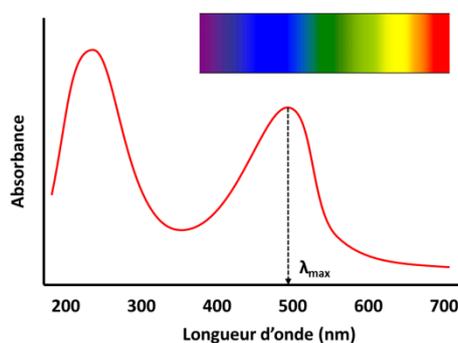
**Figure I.27. Interaction de la lumière sur un objet non opaque**

La lumière réfléchi de manière spéculaire ne pénètre dans le matériau que sur une profondeur de l'ordre d'une demi-longueur d'onde avant d'être réfléchi. La réflexion spéculaire est donc essentiellement un phénomène de surface. Sur un trajet aussi faible, les effets d'absorption sont négligeables et le spectre de la lumière réfléchi est identique à celui de la lumière reçue. Ainsi, lorsque la lumière qui éclaire l'objet est blanche, la réflexion spéculaire est blanche elle aussi.

La majorité des surfaces présentent des irrégularités. Si celles-ci sont de dimensions supérieures à la longueur d'onde du rayonnement incident, alors la lumière est diffusée, c'est-à-dire réémise dans toutes les directions.

### II.1.2. Approche chimique

C'est la structure chimique (c'est-à-dire la nature des atomes et des liaisons entre les atomes) du composé qui détermine son spectre de transitions électroniques. La couleur est liée aux transitions électroniques induites par l'absorption de la lumière visible par le composé. Elle peut être traduite par un spectre d'absorption, comme celui présenté en **Figure I.28**.



**Figure I.28. Spectre d'absorption UV-Visible d'un pigment rouge**

L'absorption est quantifiée par la loi de Beer-Lambert [46] :

$$\frac{I_t}{I_0} = 10^{-\varepsilon l M} \quad (\text{équation I-6})$$

ou

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I_t} \right) = \varepsilon l M \quad (\text{équation I-7})$$

Où A : Absorbance

$I_t$  : Intensité du rayonnement transmise à travers l'échantillon (film ou solution)

$I_0$  : Intensité du rayonnement incident

l : épaisseur de l'échantillon (cm)

M : concentration molaire ( $\text{mol L}^{-1}$ )

$\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire ( $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )

On peut associer la « force colorante » d'un pigment à l'aire sous la bande d'absorption. La forme de cette bande est directement liée au nombre de niveaux d'énergie vibrationnels des états électroniques fondamentaux et excités. La vivacité de la couleur est caractérisée par la forme de cette bande d'absorption : plus elle est étroite, plus la couleur du pigment est lumineuse et au contraire les bandes d'absorption larges sont caractéristiques des couleurs ternes (marron, bleu marine, vert olive) [31].

### II.1.3. Approche physiologique

La sensation de couleur résulte de l'interaction du rayonnement, porteur de l'information optique, avec les cellules photosensibles de la rétine qui transforment les messages reçus en impulsions électriques. Transmis par le canal des nerfs optiques, ces signaux sont acheminés vers le cortex visuel, partie du cerveau destinée à interpréter la stimulation nerveuse, qui conduit l'information vue dans le domaine des sensations.

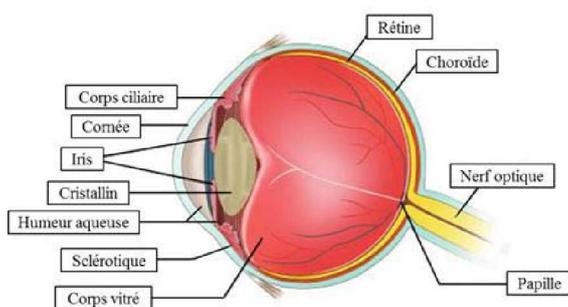
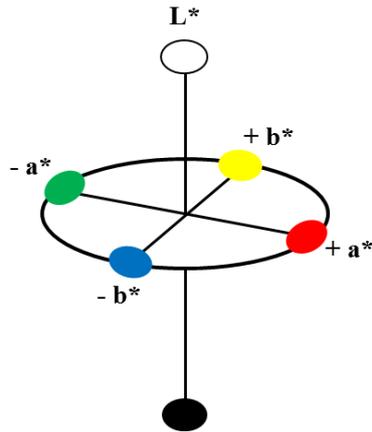


Figure I.29. Coupe horizontale schématique de l'œil humain

Le spectre de réflectance d'une surface contribue à notre perception de la couleur. Notre perception des couleurs est conditionnée d'une part par l'illuminant (source de lumière qui éclaire l'échantillon) et d'autre part par l'angle de champ visuel (l'observateur). Pour permettre la définition des conditions standard d'étude des couleurs, la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) a défini en 1976 un système appelé espace colorimétrique CIELAB (**Figure I.30**), incluant un illuminant standard et un observateur standard (angle de champ visuel).



**Figure I.30.** Espace colorimétrique CIE LAB [31]

### II.1.4. Représentation des couleurs

Plusieurs classements du domaine des couleurs ont été proposés, montrant que l'apparence visuelle est de nature tridimensionnelle. Les paramètres suivants peuvent être proposés :

- La teinte définie par les désignations rouge, bleu, vert, jaune, etc. et caractérisée par la longueur d'onde  $\lambda$  de la radiation monochromatique équivalente;
- La saturation ou degré de coloration, déterminée en général par la fraction de radiation blanche contenue dans le rayonnement coloré. On peut définir la saturation par la pureté colorimétrique  $p_c$  comme suit :

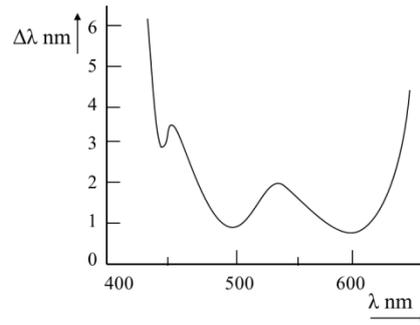
$$p_c = \frac{L_\lambda}{L_\lambda + L_{Bl}} = \frac{L_\lambda}{L} \quad (\text{équation I-8})$$

Où  $L$  est la luminosité,  $L_\lambda$  et  $L_{Bl}$  les luminances du rayonnement coloré et de la radiation blanche que la couleur contient ;

- La luminosité, résultant du niveau énergétique du rayonnement coloré relativement à celui du champ environnant, et définie comme la somme des luminances  $L = L_\lambda + L_{Bl}$ .

### II.1.5. Discrimination des teintes

La discrimination des teintes peut être envisagée de deux manières [47]: on peut soit déterminer les intervalles minimaux de longueurs d'onde de couleurs monochromatiques voisines, juste différenciables  $\Delta\lambda$ , soit trouver le nombre maximal de teintes dans le spectre visible que des observateurs doués d'une vue normale peuvent reconnaître sans erreur. Parmi les chercheurs ayant fait l'expérience suivant la première méthode, Wright et Pitt [48] ont proposé en 1934 les moyennes des discriminations de teintes monochromatiques comme on peut le voir sur la **Figure I.31**. Sur la courbe, les deux minimums à 490 (bleu-vert) et 590 nm (jaune) correspondent à des teintes sensibles aux modifications dans les deux sens du spectre. On distingue très bien un jaune pur d'un jaune orangé ou d'un jaune vert par exemple. En revanche, dans les domaines du bleu, vert ou rouge purs, la sensibilité à la modification de teinte est plus faible.



**Figure I.31. Moyennes des discriminations de teintes monochromatiques déterminées par Wright et Pitt [48]**

Pour résumer, la difficulté d'évaluer une couleur provient de :

- L'état de surface du matériau, qui sera directement lié au caractère spéculaire ou diffus de la réflexion ;
- La perception de la couleur, qui dépend des conditions d'illuminant et de l'observateur. Ainsi, il existe des couleurs métamères, d'apparence identique dans des conditions d'observation données et de spectres différents ;
- Dans les systèmes de représentation des couleurs, l'état de surface n'est pas pris en compte bien qu'il participe à la perception de la couleur et non à la couleur au sens physique du terme ;
- La sensibilité de l'œil humain dépend de la longueur d'onde et n'est pas linéaire comme l'illustre la **Figure I.31**.

## II.2. Brillance

La brillance permet d'évaluer la « qualité » d'une surface, c'est son caractère luisant que l'œil humain perçoit. Elle est directement liée au caractère spéculaire de la réflexion de la lumière à la surface de l'objet considéré, et donc à sa topographie.

La lumière peut interagir avec un milieu par diffusion élastique des photons, ceux-ci conservant la même énergie qu'ils avaient avant interaction. Deux lois d'optique doivent être considérées [49] :

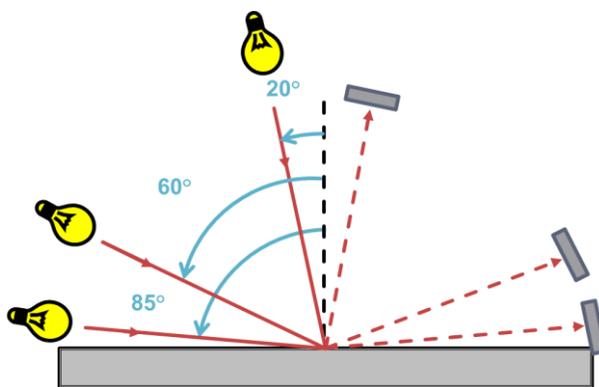
- la loi de la réflexion :  $\theta_i = \theta_r$ , où  $i$  et  $r$  sont les angles d'incidence et de réflexion respectivement ;
- la loi de la réfraction ou loi de Snell :  $n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t$  où  $i$  correspond au milieu incident et  $t$  le milieu dans lequel le faisceau est transmis.

La transition d'une surface lisse à rugueuse étant continue, il est difficile de fixer un critère d'acceptabilité. Cependant, Lord Rayleigh a considéré en 1901 qu'une surface était considérée lisse lorsque [50]:

$$h < \frac{\lambda}{8 \cos \theta} \quad (\text{équation I-9})$$

où  $h$  est la hauteur entre deux points,  $\lambda$  la longueur d'onde incidente et  $\theta$  l'angle d'incidence par rapport à la normale.

Pour mesurer la réflexion spéculaire, un faisceau lumineux est généré par une source incandescente grâce à un système de lentilles, qui éclaire la surface à analyser avec un angle  $\theta$ . Le faisceau est réfléchi de manière spéculaire sur l'échantillon, au même angle  $\theta$ . L'intensité du faisceau réfléchi mesurée est alors normalisée par rapport à l'intensité d'un standard mesurée dans les mêmes conditions, le résultat étant donné sur une échelle de 1 à 100 unités de brillance. Comme le montre la relation de Rayleigh (équation I-9), une surface apparaît plus lisse lorsqu'elle est observée à un angle plus grand, c'est-à-dire proche du rasant, et à des plus grandes longueurs d'ondes. Plusieurs géométries sont proposées dans les normes internationales, incluant les angles de 20°, 45°, 60° et 85 ° selon les niveaux de brillance mesurés, comme le montre la **Figure I.32**.



**Figure I.32. Schéma des différentes géométries de mesure de la brillance**

Les angles les plus grands (60, 85°) sont utilisés pour mesurer les surfaces les plus mates, et au contraire l'angle 20° permet d'analyser les grands brillants comme des surfaces peintes ou métalliques.

La quantification de la brillance dépend donc d'un grand nombre de variables dans la mesure comme les conditions d'illumination, l'angle de mesure, l'orientation de l'échantillon. Des conditions standardisées permettent de s'en accommoder.

### II.3. Propriétés mécaniques

La légèreté est l'un des atouts ayant permis l'essor des polymères dans les années 50, ceci malgré leur fragilité et leur faible tenue en température, par ailleurs souvent critiquées. Soixante ans plus tard, les polymères occupent une place notable parmi les matériaux de structure, dans pratiquement tous les domaines industriels. Ce sont en grande partie les recherches pluridisciplinaires incluant la synthèse macromoléculaire, la physico-chimie, la caractérisation, la mécanique des matériaux et leur mise en forme qui ont permis un tel développement aux polymères. L'analyse des propriétés mécaniques repose sur une approche multi-échelles visant à fournir une interprétation des propriétés macroscopiques à l'échelle moléculaire, en appui des mécanismes de déformation des chaînes macromoléculaires. Dès les années 40, les travaux du professeur Flory (Prix Nobel de Chimie 1974) sur la physique des polymères ont impulsé de multiples recherches.

De nombreux auteurs ont montré que les propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins étaient étroitement liées à leur morphologie [51, 52]. Notamment, la dureté d'un polymère semi-cristallin est relié au taux de cristallinité en volume  $v_c$  selon la formule [53]:

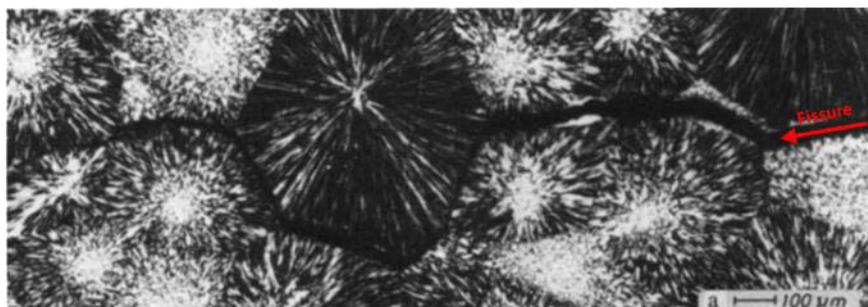
$$H = v_c H_c + (1 - v_c) H_a \quad (\text{équation I-10})$$

Où  $H_c$  et  $H_a$  sont les duretés respectives des phases cristallines et amorphes. Martinez Salazar *et al.* [54] ont proposé 30 MPa pour la valeur de  $H_a$ , et Baltá-Calleja *et al.* ont décrit la dureté de la phase cristalline suivant [55] :

$$H_c = \frac{H_c^\infty}{1 + \frac{2 \cdot \sigma_e}{\Delta h \cdot l_c}} \quad (\text{équation I-11})$$

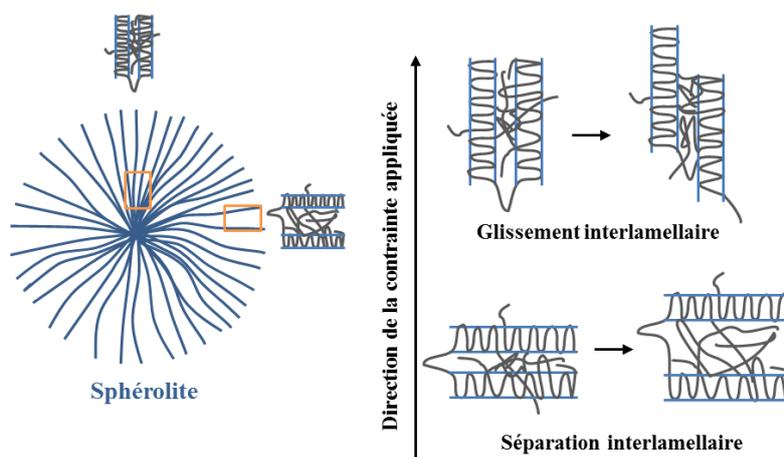
Où  $H_c^\infty$  est la dureté d'un cristal infiniment épais,  $\Delta h$  l'énergie requise pour la déformation plastique du cristal.

Lorsque la phase amorphe est vitreuse (basse température), les polymères semi-cristallins ont un comportement fragile et leur rupture intervient par fissuration. La propagation des fissures se produit dans la phase amorphe intersphérolitique, les sphérolites étant des domaines cristallins beaucoup plus cohésifs que l'amorphe [2]. Comme le montre le cliché de microscopie optique en **Figure I.33**, la fissure n'avance pas de manière linéaire mais se propage en contournant les obstacles que constituent les sphérolites.



**Figure I.33. Observation, par microscopie optique, d’une avancée de fissure intersphérolitique dans du PP, d’après [44].**

Lorsqu’un polymère semi-cristallin est déformé à une température supérieure à la température de transition vitreuse et inférieure à la température de fusion, la phase cristalline participe à la déformation plastique du matériau. La déformation plastique fait intervenir les lamelles cristallines et les chaînes amorphes de liaison interlamellaire « molécules lien ». L’organisation des lamelles en sphérolites modifie le comportement du matériau sous contrainte. Il est possible de distinguer deux processus de déformation : le glissement ou la séparation interlamellaire [56, 57]. Les lamelles les plus proches du centre sphérolitique vont subir un mécanisme de glissement des lamelles parallèlement les unes aux autres, conduisant au cisaillement des couches interlamellaires amorphes. Les lamelles équatoriales vont quant à elles se séparer lorsqu’une contrainte de traction est appliquée, les chaînes amorphes étant alors étirées, selon un mécanisme de séparation interlamellaire [56].



**Figure I.34. Mécanismes de déformation des lamelles constitutives d’un sphérolite en fonction de leur orientation par rapport à la direction de la contrainte appliquée**

Le type et l’échelle de mesure doivent être choisis en fonction du phénomène que l’on souhaite mettre en évidence. Le détail des essais mécaniques utilisés lors de cette thèse sera présenté au Chapitre 2.

### III. Approche multi-échelles du vieillissement de l'échelle moléculaire à macroscopique.

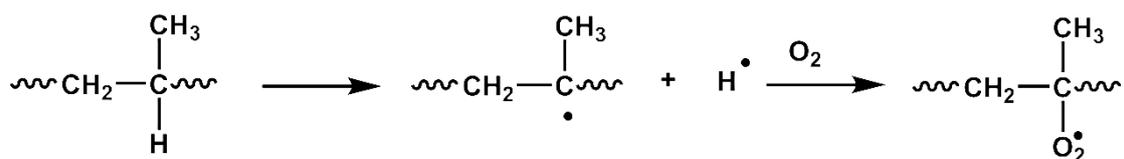
#### III.1. Généralités

L'oxydation des polymères n'est pas qu'un phénomène de surface, en raison du transport de l'oxygène dans le matériau. On peut toutefois mettre en évidence un gradient de concentration de O<sub>2</sub> depuis la couche superficielle où l'oxydation se produit, jusqu'au cœur du matériau [25]. La propagation de l'oxydation dans les couches profondes peut être facilitée par la présence de fissures, ou ralentie en raison de la présence de phase cristalline dans laquelle O<sub>2</sub> est insoluble.

Dans la partie qui suit, nous présenterons une revue bibliographique multi-échelles des effets de la photo-oxydation sur le polypropylène, depuis sa structure chimique jusqu'aux propriétés macroscopiques.

#### III.2. Impact du vieillissement sur la structure chimique

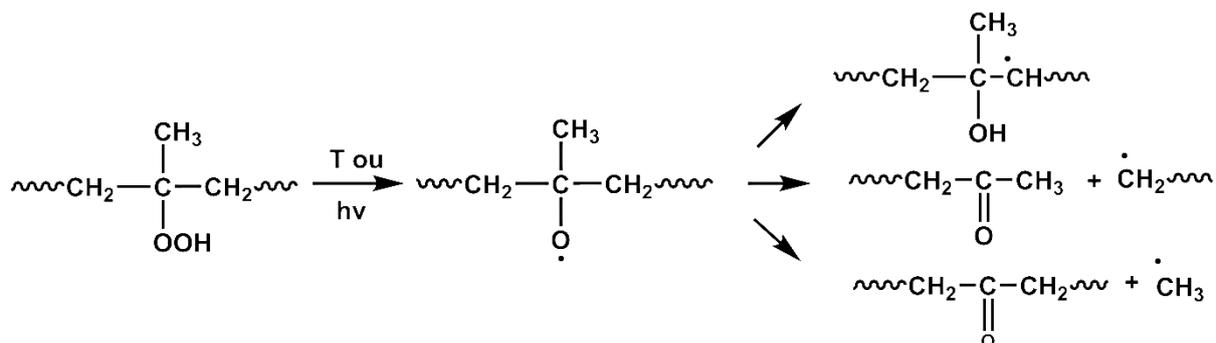
Les polyoléfines purement saturées comme le polypropylène ne devraient pas présenter d'absorption du rayonnement ultra-violet au-delà de 300 nm et, par conséquent, devraient être stables à la lumière solaire, puisque n'absorbant pas le rayonnement. Cependant, les impuretés chromophores résultant du passé thermique du polymère sont capables d'absorber l'énergie du rayonnement, et de subir des réactions photochimiques qui amorceront la photo-dégradation du PP [58]. Les oxydations thermique et photochimique sont de type radicalaire et peuvent être décrites par les quatre étapes que sont l'amorçage, la propagation, la ramification et la terminaison comme le détaille la **Figure I.9**. Le radical issu de l'amorçage va arracher un atome d'hydrogène sur la chaîne macromoléculaire, et engendrer la formation d'un macroradical de type primaire, secondaire ou tertiaire. Dans le cas du polypropylène, le radical majoritairement formé est tertiaire, issu de l'arrachement de l'hydrogène porté par le carbone tertiaire [59].



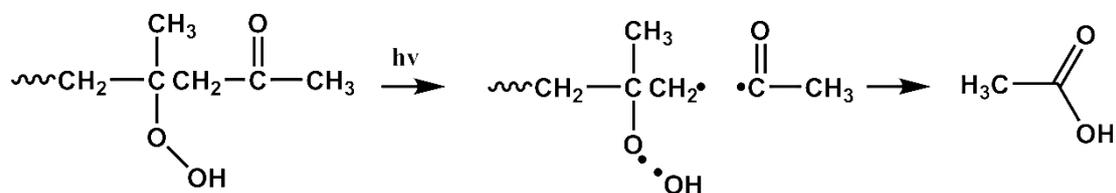
Les macro-radicaux formés lors de l'amorçage réagissent rapidement avec l'oxygène pour former des macro-radicaux peroxy, qui réagissent à leur tour sur la chaîne

macromoléculaire pour former des hydroperoxydes et de nouveaux radicaux alkyles. L'arrachement d'hydrogène par des radicaux peroxydes se fait par réaction intra-moléculaire, et conduit à des séquences d'hydroperoxydes adjacents.

Les cétones et les acides proviennent de la décomposition des hydroperoxydes tertiaires en radicaux alcoyles, dont la fragmentation en  $\beta$  est la principale voie de décomposition :

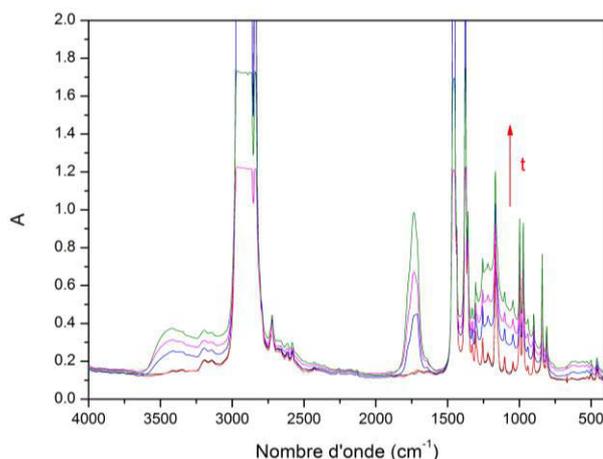


Sous l'action de la lumière, les cétones formées précédemment peuvent se décomposer selon les réactions de Norrish de types I et II. Philippart *et al.* ont mis en évidence la présence d'acide acétique dans la phase gazeuse, produit de la réaction de Norrish I des cétones de bout de chaîne [60]:



Depuis des années, de nombreuses méthodes ont été développées pour comprendre les mécanismes complexes à l'origine de l'oxydation du polypropylène. L'indice des Carbonyles « *Carbonyl Index* » est probablement l'indicateur le plus utilisé pour mesurer l'oxydation des polyoléfines comme le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP) [61]. Cependant, la mesure de l'absorbance des carbonyles par IR n'est pas appropriée pour détecter une dégradation précoce, le suivi des propriétés mécaniques pouvant révéler la perte des propriétés avant même la détection des carbonyles par spectrométrie IR [62].

La **Figure I.35** présente les spectres infrarouges d'un film de 50  $\mu\text{m}$  de PP stabilisé *Stab Min* au cours des irradiations en SEPAP 12/24.



**Figure I.35. Spectre Infrarouge par transmission d'un film de PP stabilisé *Stab Min* de 50 µm au cours des irradiations en SEPAP 12/24.**

Les hydroxyles absorbent vers  $3400\text{ cm}^{-1}$  et les produits carbonylés présentent une bande complexe dans la région  $1850\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ . On note aussi l'augmentation de la ligne de base entre  $1500$  et  $500\text{ cm}^{-1}$ .

Les réactions présentées plus haut mettent en évidence la formation de produits volatils. Les techniques de caractérisation de la photo-oxydation à l'échelle moléculaire doivent donc prendre en compte cet aspect, puisqu'une partie des photo-produits sont présents dans la phase gazeuse. Des techniques complémentaires à la spectroscopie Infrarouge telles que la consommation d'oxygène [63], l'analyse thermique, la spectroscopie, les méthodes chromatographiques, la chimiluminescence, la RMN, l'analyse de la phase gazeuse, le taux de dioxyde de carbone [64], la rhéologie à l'état fondu, des analyses mécaniques dynamiques (DMTA), de la diffraction des rayons X (DRX), des mesures de densité, des tests de traction...ont toutes le potentiel de caractériser les modifications du matériau pendant les étapes successives de la dégradation et ce, à différentes échelles. George, Celina et Billingham [65-67] ont notamment utilisé la chimiluminescence pour quantifier l'émission des photons dans le proche UV et le visible lors de l'oxydation des polymères. Cette technique, réputée pour être très sensible, présente l'inconvénient d'être destructive. Nous verrons dans le chapitre suivant que les mécanismes à l'origine de la chimiluminescence du PP sont controversés (Chapitre 2 III.7.), et que cette technique n'est que semi-quantitative. D'autre part, Philippart [60] a détecté des produits gazeux par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse. Cette étude a permis d'identifier de nombreux produits volatils et d'avoir une meilleure compréhension du mécanisme de photo-oxydation. En revanche, cette technique n'est pas quantitative.

La photo-oxydation du polypropylène met en jeu un mécanisme produisant des coupures de chaînes, on s'attend donc à des modifications de l'architecture macromoléculaire et notamment la diminution de la masse molaire.

### III.3. Impact du vieillissement sur l'architecture macromoléculaire

Les modifications de structure affectant la taille et l'architecture des macromolécules sont extrêmement importantes parce qu'elles ont des répercussions sur le comportement mécanique. On distinguera deux types de réactions : les coupures de chaînes et les réticulations. Comme présentée dans le paragraphe précédent, la photo-oxydation du polypropylène provoque en grande partie des coupures de chaînes.

Le polypropylène étant linéaire, chaque coupure de chaîne va créer une nouvelle macromolécule. On peut alors évaluer le nombre de coupures  $s$  d'après l'équation :

$$s = \frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} \quad (\text{équation I-12})$$

Où  $M_{n0}$  et  $M_n$  sont les masses molaires moyennes en nombre initiale et au temps  $t$ . Cette relation est valable quelle que soit le processus de coupure, statistique (toutes les liaisons réactives de la chaîne ont une égale probabilité de réaction) ou sélective. Dans le cas des coupures statistiques, celui du PP, l'impact de l'oxydation sur la masse molaire moyenne en poids peut être estimée grâce à la formule de Saito [68] :

$$\frac{s}{2} = \frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w0}} \quad (\text{équation I-13})$$

Cette relation permet d'envisager la mesure de masse molaire comme méthode de caractérisation des coupures de chaînes.

La spectroscopie Infrarouge peut nous donner accès à des informations sur l'architecture macromoléculaire, notamment sur l'arrangement du squelette. En 1972, Blais a proposé de suivre le rapport des absorbances à 997 et 974  $\text{cm}^{-1}$ , qu'il a relié au taux d'hélices dans le polymère [69]. L'absorption à 974  $\text{cm}^{-1}$  est due aux unités  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$  et par conséquent s'avère être une bande de référence convenable pour normaliser les spectres [70]. Le rapport des absorbances 997/974 est relié au taux d'isotacticité du polymère et au taux de cristallinité de l'échantillon [70]. Seuls les segments de chaînes isotactiques peuvent présenter une conformation hélicoïdale, et il a été proposé qu'au minimum 10 unités isotactiques soient nécessaires pour contribuer à l'absorption à 997  $\text{cm}^{-1}$  [69].

### III.4. Impact du vieillissement sur les propriétés physico-chimiques

Dans un article récent, Fayolle décrit la photo-oxydation du polypropylène par un mécanisme de coupures statistiques se traduisant par une diminution de la masse molaire. Les segments de chaîne sont alors libérés et s'intègrent aux cristaux déjà existants, phénomène appelé « chimicristallisation » [71]. L'espace interlamellaire se réduit et conduit à la fragilisation du polymère.

En combinant les équations (I-1) et (I-2) à celle de Gibbs-Thomson (I-4), il est possible d'évaluer les modifications des dimensions cristallines  $l_a$  et  $l_c$  au cours du vieillissement, par un suivi de la température de fusion  $T_f$ , par DSC par exemple. Comme l'ont remarqué Gedde et Ifwarson [72], l'application de la formule de Gibbs-Thomson dans un contexte de vieillissement peut ne pas convenir car l'énergie de surface, entre autres paramètres, est susceptible de varier. La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) est une autre technique permettant de suivre les évolutions des paramètres cristallins au cours du vieillissement [13], et notamment d'avoir accès à l'épaisseur de lamelle cristalline  $l_c$ .

### III.5. Impact du vieillissement sur les propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins dépendent de leur morphologie. Comme présenté au paragraphe II.3., il existe une relation de proportionnalité entre la dureté  $H$ , le taux de cristallinité  $v_c$  et l'épaisseur de la lamelle cristalline  $l_c$  [53] selon les équations (I-10) et (I-11). Il est alors possible de suivre les modifications de ces trois propriétés au cours de l'irradiation, par un suivi calorimétrique, spectroscopique ou mécanique.

Dans ce paragraphe, nous décrirons les mécanismes de rupture du polypropylène, induits par une dégradation photo-oxydante. Il convient dans un premier temps de définir les termes utilisés pour décrire la rupture du polypropylène. On différencie une craquelure (« craze » en anglais) d'une fissure (« crack » en anglais) par la présence de microvides et de fibrilles joignant les deux bords. Le rôle des fibrilles est essentiel car il permet à la craquelure de soutenir une charge dans la direction perpendiculaire à ses faces. L'influence de la morphologie, de la température et de l'environnement gazeux sur les mécanismes de craquèlement et de fracture de films de PP isotactiques a été examinée par Olf *et al.* [73]. En présence de sphérolites, ils ont observé que la longueur des craquelures était restreinte à celle d'un sphérolite, se propageant du centre du sphérolite et le long d'un rayon perpendiculairement à la direction de contrainte comme le montre la **Figure I.36**.

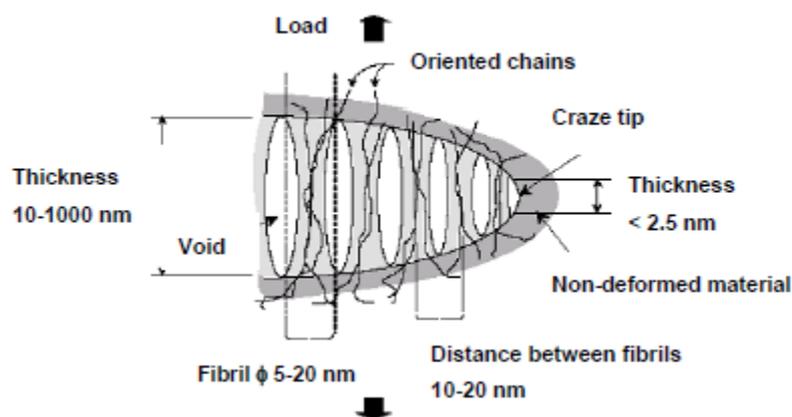


Figure I.36. Représentation de la structure idéale d'une craquelure [74]

D'après Machado [10], la déformation du PP intervient dans les zones amorphes interlamellaires, en combinant des mécanismes de séparation interlamellaire, de glissement interlamellaire, de rotation des lamelles et de cavitation **Figure I.34**.

Blais *et al.* [69] ont observé par MET une augmentation de la rugosité de la surface de films photo-oxydés. Ils observent des fissures d'environ 1  $\mu\text{m}$  de profondeur (mesurées par la longueur des ombres), dont la profondeur augmente avec la dégradation. Les fissures se forment généralement parallèlement à la direction de l'injection.

Friedrich [44] résume les phénomènes observés lors de la formation de craquelures et jusqu'à la rupture des polymères semi-cristallins:

- rupture des monocristaux et des lamelles par cisaillement et déplacement axial ;
- apparition de vides sous contraintes ;
- blanchissement sous contraintes ;
- formation d'alvéoles sur la surface de fracture.

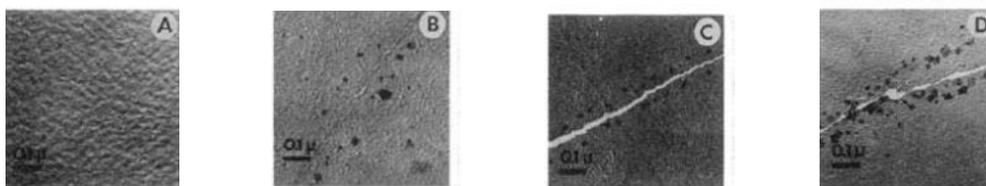


Figure I.37. Clichés de Microscopie Electronique en Transmission (MET) de films de PP photo-oxydés 6 h (A), 24 h (B), 32 h (C) et 48 heures (D). Après 24 heures, les fissures sont profondes d'environ 1  $\mu\text{m}$  [69]

Sous contrainte, les fissures se propagent rapidement puisqu'il ne reste que peu de matière amorphe pour subir la déformation plastique à la surface. Cependant, les mécanismes

d'endommagement sont modifiés par l'ajout d'une phase élastomère, comme c'est le cas du polypropylène « choc ». Dans la gamme de température d'usage, les nodules de phase élastomère sont dans leur état caoutchouteux ( $T_g < 0^\circ\text{C}$ ). Dans un polymère semi-cristallin renforcé choc, les particules d'élastomère peuvent jouer le double rôle d'amorceur en tant que site privilégié de contraintes, mais aussi d'inhibiteur à la propagation des fissures par absorption de l'énergie [75]. Le mode de rupture n'est plus fragile mais ductile.

### **III.6. Impact du vieillissement sur les propriétés d'aspect**

Ce travail de thèse est axé sur l'impact du vieillissement sur les propriétés d'aspect du polypropylène. D'après les paragraphes II.1. et II.2., nous avons vu que les sensations de brillance et de couleur ont plusieurs origines, physiologiques, chimiques ou physiques.

Considérons dans un premier temps une modification d'origine chimique. Le vieillissement oxydant des polymères peut entraîner la formation de produits chromophores, absorbant fortement dans le visible, ou au contraire une décoloration due à une diminution de la longueur de conjugaison des chromophores présents dans la structure chimique du polymère. Nous avons vu au paragraphe III.2. que les photo-produits étaient majoritairement des produits carbonyles. On peut s'attendre à ce que leur accumulation dans la matrice engendre une absorption « notable » à 400 nm, et donc un jaunissement. D'autre part, les pigments organiques incorporés au polypropylène lors de la mise en œuvre des matériaux de l'étude, absorbent dans le visible. En conditions de photo-vieillessement, leur structure chimique ou physique peut être modifiée ce qui peut entraîner une modification de leurs propriétés d'absorption du rayonnement lumineux incident, en d'autres termes de leur couleur.

Enfin, certains additifs de stabilisation (antioxydants) peuvent conduire à des produits conjugués, en raison même de leur mécanisme d'action, et donc à de la coloration.

Nous avons vu dans la partie précédente que le vieillissement photo-oxydant induisait des modifications des propriétés mécaniques, et donc de l'aspect de surface du matériau. L'apparition de défauts pouvant affecter l'aspect de surface d'un échantillon peut être due à : l'évolution de la rugosité (érosion, particules en surface), à la formation de fissures, à la

diffusion par des particules (talc, pigments, phase élastomère), à des changements de cristallinité (diffusion de la lumière par les lamelles).

En utilisant le critère de Rayleigh [50], il est possible d'estimer la taille  $h$  du plus petit défaut observable :

$$h < \frac{\lambda}{8 \cos \theta}$$

où  $\theta$  est l'angle incident et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayon incident. Grâce à cette relation, nous avons accès à la plus petite taille de défaut à même de modifier de manière visible la brillance de surface. Par exemple, pour une mesure de brillance à un angle de  $20^\circ$  d'illumination et une longueur d'onde de faisceau incident de 460 nm (maximum de la LED du brillancemètre), un défaut de dimension supérieure à 60 nm devrait modifier la brillance.

## Conclusion

Cette étude bibliographique a permis de présenter les différentes facettes de cette thèse. Dans un premier temps, la présentation du type de matériaux utilisés dans les pièces extérieures de carrosserie a permis de détailler le rôle de chacun des constituants. La matrice polypropylène a été décrite à plusieurs échelles, depuis sa structure chimique jusqu'à sa morphologie. Les différents stabilisants classiquement utilisés dans l'industrie des polyoléfinés ont été détaillés ainsi que leurs mécanismes d'action. Une revue bibliographique des grandes familles de pigments et colorants organiques a montré la diversité de ces composés. Ensuite, nous nous sommes intéressés aux propriétés fonctionnelles de ces matériaux, à savoir l'aspect et les propriétés mécaniques. Un des points importants de cette étude est la difficulté de réaliser une analyse pertinente de l'aspect, qui se doit de refléter ce que nous percevons. Brilliance et couleur étant étroitement liées, les suivis de leurs modifications ne peuvent être dissociés.

La troisième partie de cette étude bibliographique s'est attachée à décrire l'influence de la photo-oxydation sur toutes les échelles de mesure du matériau, de sa structure chimique à l'architecture macromoléculaire, jusqu'aux propriétés macroscopiques.

Il conviendra alors dans la suite de ce manuscrit de déterminer une méthodologie adaptée pour faire le lien entre une modification perceptible de l'apparence, et la dégradation de la matière à toutes les échelles de mesure. Des critères pertinents de suivi de la dégradation seront proposés, associés à des valeurs critiques pour chaque échelle de mesure, en vue de prévoir la perte des propriétés fonctionnelles des matériaux dans différentes conditions de vieillissement.





# 2

## **TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES**

---



**SOMMAIRE**

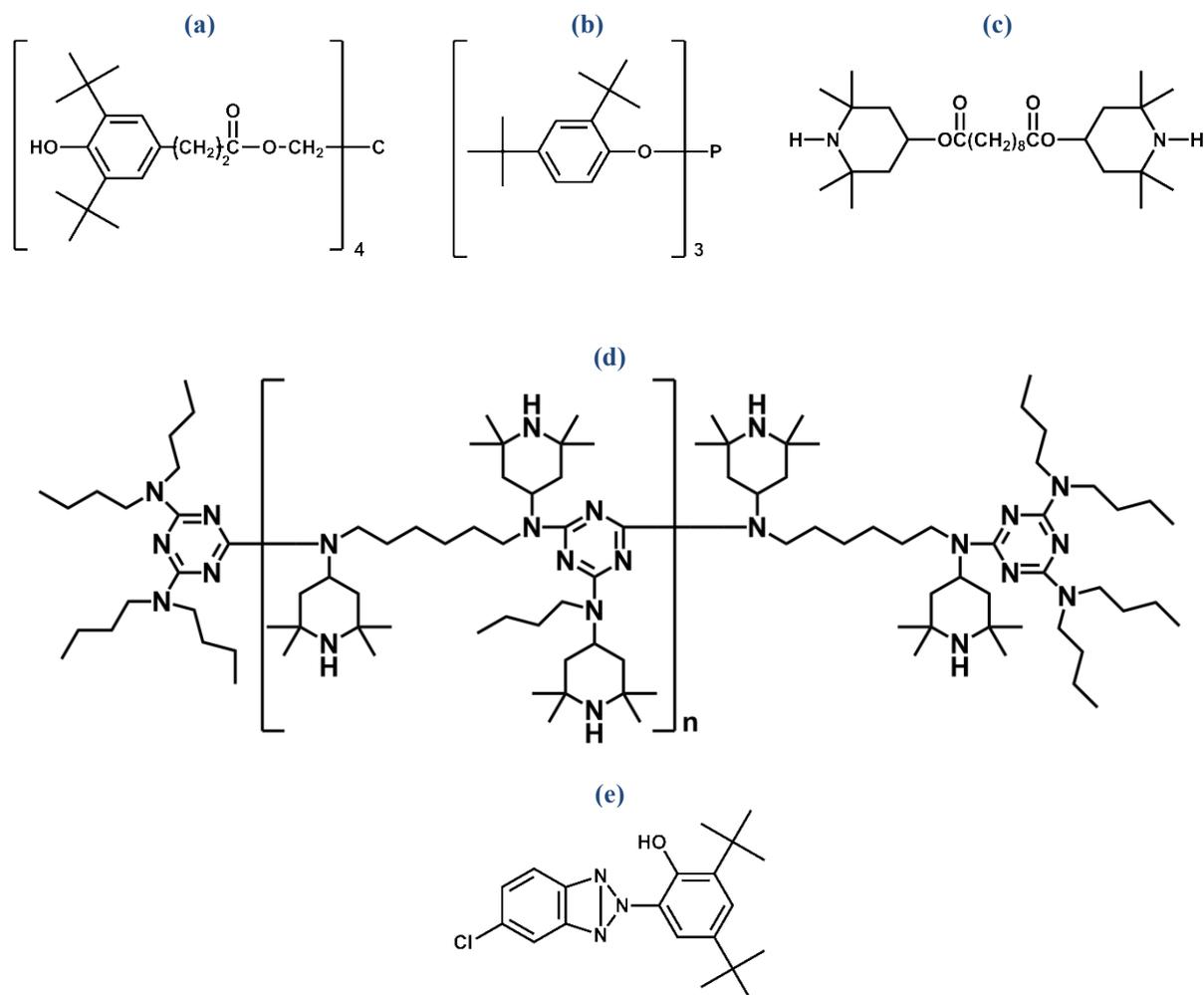
<b>I. MATERIAUX ET MISE EN FORME</b>	<b>53</b>
<b>I.1. Formulations étudiées</b>	<b>53</b>
<b>I.2. Mise en forme des échantillons</b>	<b>56</b>
<b>II. TECHNIQUES DE VIEILLISSEMENT</b>	<b>58</b>
<b>II.1. Vieillissement photochimique accéléré</b>	<b>58</b>
II.1.1. Vieillissement en enceinte SEPAP 12/24	58
II.1.2. Vieillissement en enceinte SUNTEST XLS+	59
<b>II.2. Vieillissement photochimique accéléré en présence d'eau</b>	<b>59</b>
II.2.1. Vieillissement en enceinte Weather O'Meter	59
II.2.2. Cycles alternés SEPAP 12/24 et aspersion d'eau	60
<b>II.3. Vieillissement naturel</b>	<b>61</b>
<b>III. TECHNIQUES DE CARACTERISATION</b>	<b>62</b>
<b>III.1. Analyses spectroscopiques</b>	<b>62</b>
III.1.1. Spectroscopie Infrarouge	62
III.1.2. Spectroscopie UV-Visible	62
<b>III.2. Analyses chromatographiques : SPME-GC/MS</b>	<b>63</b>
<b>III.3. Analyses microscopiques</b>	<b>64</b>
III.3.1. Microscopie Optique	64
III.3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	64
III.3.3. Microscopie à Force Atomique (AFM)	65
III.3.4. Profilométrie	67
<b>III.4. Analyses mécaniques</b>	<b>67</b>
III.4.1. Micro-dureté Vickers (Hv)	67
III.4.2. Nano-indentations par AFM	67
III.4.3. Analyse Thermo-Mécanique Dynamique (DMTA)	70
<b>III.5. Analyses thermiques</b>	<b>72</b>
III.5.1. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	72

III.5.2. Analyse thermique par Microscopie à Force Atomique _____	73
<b>III.6. Analyses des propriétés d'aspect _____</b>	<b>74</b>
III.6.1. Mesure de la brillance spéculaire _____	74
III.6.2. Spectrocolorimétrie CIE L*a*b* _____	75
<b>III.7. Analyses rhéologiques _____</b>	<b>75</b>
<b>III.8. Chimiluminescence _____</b>	<b>76</b>

## I. Matériaux et mise en forme

### I.1. Formulations étudiées

Une première phase de l'étude a été dédiée à des formulations modèles, visant à mettre en place le protocole expérimental. Trois packs de stabilisation ont été choisis, en faisant varier le type de stabilisants. La matrice polypropylène a été stabilisée de manière graduelle avec des antioxydants primaires et secondaires (du type Irganox 1010 « AO » et Irgafos 168 « PS »), des photo-stabilisants amines à encombrement stérique de haut poids moléculaire « HMW HALS » (High Molecular Weight Hindered Amine Light Stabilizer) et de bas poids moléculaire « LMW HALS » (Low Molecular Weight Hindered Amine Light Stabilizer), et un absorbeur UV (de type benzotriazole). Leurs structures chimiques sont détaillées en **Figure II.1**.



**Figure II.1.** Structure chimique (a) de l'Irganox 1010 ; (b) de l'Irgafos 168 ; (c) du Tinuvin 770 ; (d) du Chimassorb 200 ; (e) absorbeur UV de type benzotriazole.

Dans la suite de ce manuscrit, nous utiliserons la notation suivante :

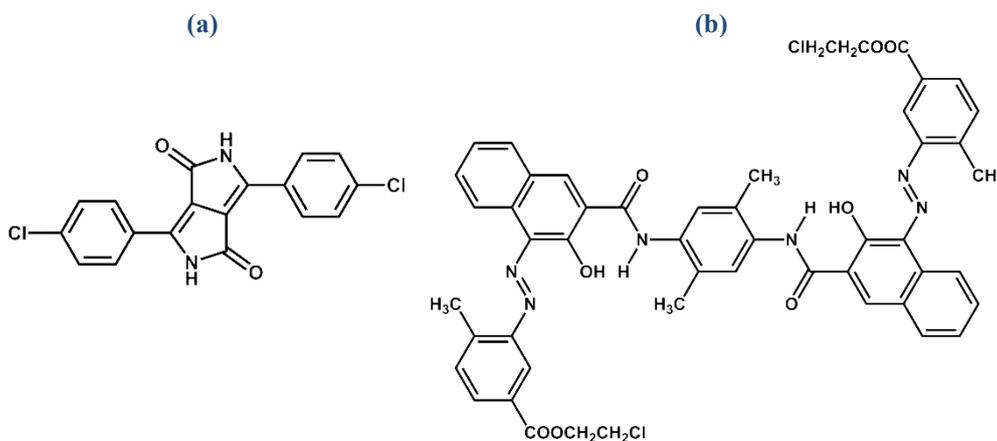
« *Stab Min* »: AO/PS

« *Stab Moy* »: AO/PS + LMW HALS + HMW HALS

« *Stab Max* »: AO/PS + LMW HALS + HMW HALS + UVA

Les concentrations en stabilisants sont volontairement faibles par rapport à des stabilisations de type industriel, pour permettre un suivi analytique à des temps raisonnables vis-à-vis de la durée d'une thèse. Les termes « *Stab Moy* » et « *Stab Max* » sont relatifs au nombre de stabilisants utilisés et non à leur concentration.

Ensuite, ces mêmes formulations ont été teintées dans la masse avec un pigment organique rouge dit « haut de gamme » dont le nom commercial est Irgazin Red K 3845 LW, et un pigment dit « bas de gamme » de nom commercial Cromophtal Red K 3830. D'après leur classification dans le « Color Index », nous avons pu avoir accès à leurs formules chimiques, reportées en **Figure II.2**.



**Figure II.2.** Structure chimique (a) de l'Irgazin Red K 3845 LW ; (b) de Cromophtal Red K 3830.

Les formulations pigmentées ont toutes le même pourcentage massique de pigments. Au total, 9 formulations ont été fournies par BASF pour la première phase de l'étude. Le détail des formulations se trouve dans le **Tableau II.1**.

Tableau II.1. Composition des formulations dans la première phase de l'étude

Formulation	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PP									
AO/PS									
HMW HALS									
LMW HALS									
Absorbeur UV									
Irgazin Red K 3845 LW									
Cromophtal Red K 3830									

Dans la seconde phase, deux packs de stabilisation ont été choisis : « *Stab Min* » et « *Stab Max* », et plusieurs couleurs de pigments organiques « hauts de gamme » ont été étudiées, au même pourcentage massique. Le rouge choisi est l'Irgazin K 3845 LW déjà étudié dans la première phase, un pigment bleu de type phtalocyanine nommé Heliogen Blue K 6907, et un pigment jaune appelé Cromophtal Yellow K 0990 FP. Leurs structures chimiques théoriques sont présentées dans la **Figure II.3**.

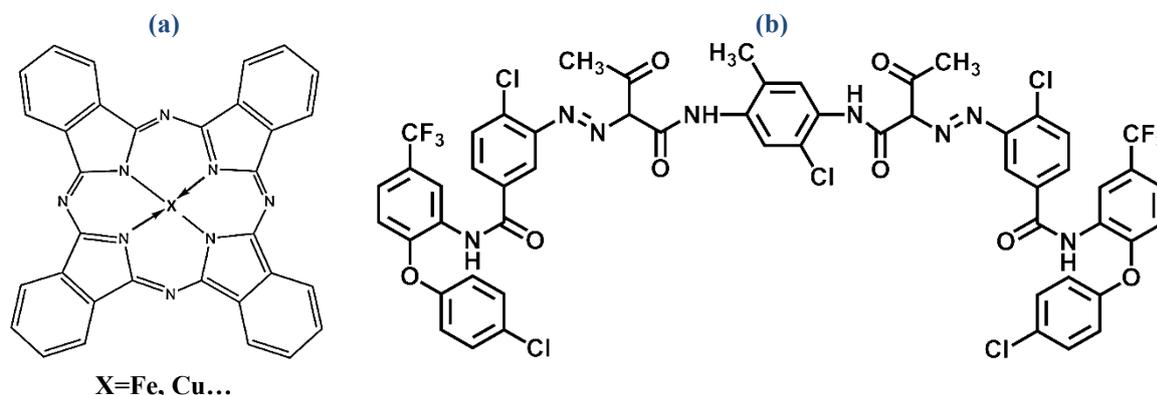


Figure II.3. Structure chimique (a) d'une phtalocyanine ; (b) de Cromophtal Yellow K 0990 FP.

Enfin, certaines formulations ont été chargées avec du talc et une phase élastomère pour se rapprocher d'une formulation industrielle. Le détail des formulations se trouve dans le

Tableau II.2.

Tableau II.2. Composition des formulations dans la seconde phase de l'étude

Formulation	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
PP	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
AO/PS	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
HMW HALS	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
LMW HALS	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Absorbeur UV	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Irgazin Red K 3845 LW	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Heliogen Blue K 6907	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Cromophthal Yellow K 0990 FP	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Talc + Phase élastomère	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

### I.2. Mise en forme des échantillons

Les formulations détaillées précédemment ont été fournies par BASF sous forme de plaques lisses de dimensions 60 mm x 60 mm x 2 mm.

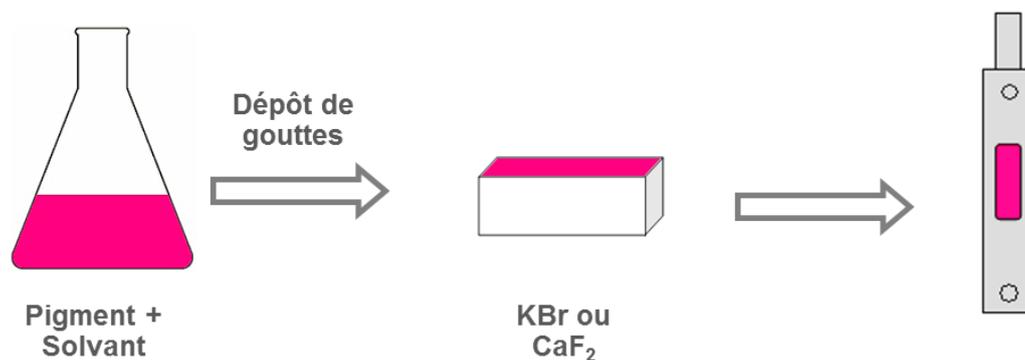


Figure II.4. Photographie des plaques de la seconde phase de l'étude

Les plaques lisses utilisées sans mise en forme supplémentaire ont été dédiées au suivi des propriétés d'aspect et des propriétés mécaniques. Des films d'épaisseur 50 à 100 µm ont été obtenus par pressage à 190 °C sous 200 bars.

Pour étudier le vieillissement des pigments hors matrice, plusieurs types d'échantillonnage ont été testés :

- Dépôt sur cristal de KBr et de CaF<sub>2</sub> : Le pigment sous forme de poudre est partiellement solubilisé dans du xylène, puis déposé sur un cristal de KBr ou de CaF<sub>2</sub>. Par évaporation sous hotte, une couche fine de pigment est fixée sur le cristal, l'accroche sur le KBr étant facilitée grâce à la rugosité de ce substrat.



**Figure II.5. Mise en forme des pigments pour leurs vieillissements en phase solide**

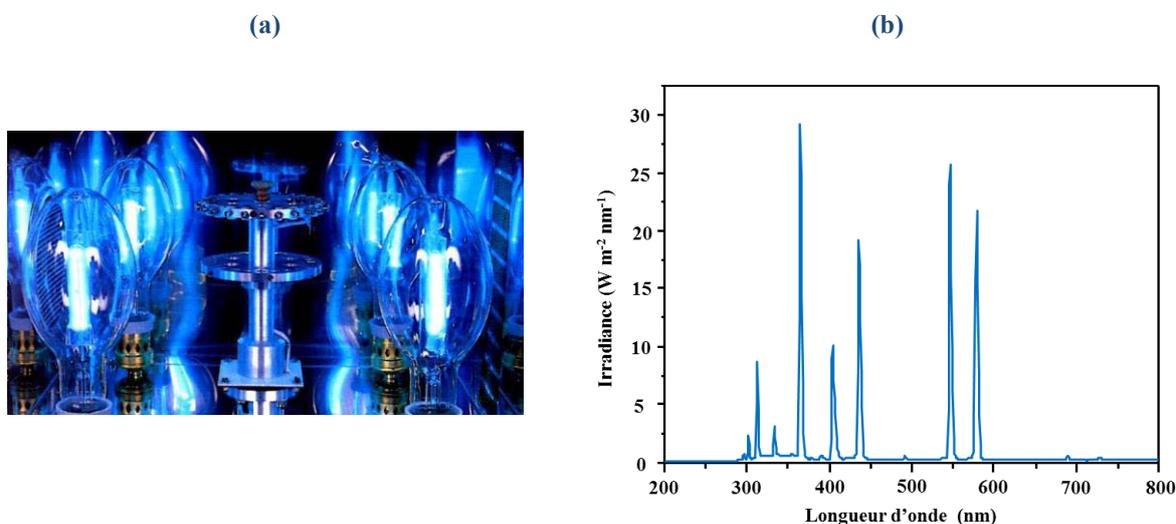
- Pastille de KBr : Un mélange de poudre de KBr (200 mg) et de pigment (2 mg) sont pressés à froid pendant 2 minutes sous 10 T.

## II. Techniques de vieillissement

### II.1. Vieillissement photochimique accéléré

#### II.1.1. Vieillissement en enceinte SEPAP 12/24

La SEPAP 12/24 est une enceinte de photo-vieillissement artificiel accéléré de la marque ATLAS/AMETEK. Quatre lampes « Polamp » 400 W à vapeur de mercure moyenne pression sont disposées aux quatre coins d'une chambre parallélépipédique, et enveloppées de verre borosilicaté pour filtrer les longueurs d'onde inférieures à 295 nm. Le spectre d'émission d'une lampe est présenté en **Figure II.6**.



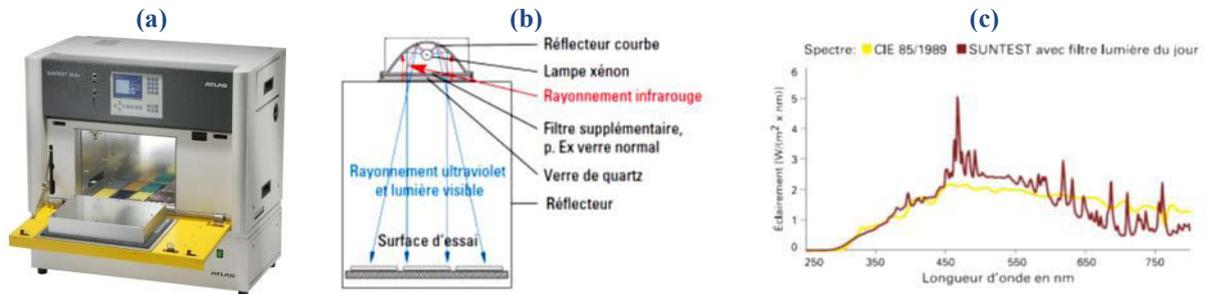
**Figure II.6. (a) Chambre d'irradiation d'une enceinte SEPAP 12/24 ; (b) Spectre d'émission d'une lampe « Polamp » 400 W.**

Les échantillons sont fixés sur un carrousel central tournant à la vitesse de 4 tours min<sup>-1</sup>. La température des échantillons est fixée à 60 °C et contrôlée par une sonde platine au contact d'un film de polyéthylène fixé sur le carrousel. Le taux d'humidité de la chambre n'excède pas 3 %.

La plupart des vieillissements ont été effectués en présence d'oxygène atmosphérique, pour étudier le photo-vieillissement. Des expériences de photolyse des pigments ont été menées, au cours desquelles les échantillons ont été irradiés sous vide secondaire, et donc en absence d'oxygène. Pour se faire, chaque échantillon est placé dans un tube en verre borosilicaté, au sein duquel un vide primaire est produit ( $P \approx 1$  Pa) grâce à une pompe à palettes. Ensuite, un vide secondaire est atteint ( $P \approx 10^{-4}$  Pa) grâce à une pompe à diffusion. Le tube est alors scellé, et fixé sur le carrousel de la SEPAP 12/24.

### II.1.2. Vieillissement en enceinte SUNTEST XLS+

Des essais de vieillissement, notamment des pigments seuls, ont été réalisés en enceinte SUNTEST XLS+ de la société ATLAS. Les échantillons sont posés à plat dans une chambre d'irradiation à l'intérieur de laquelle se trouve un tube arc xénon de 2200 W.



La lampe est filtrée « lumière du jour », de manière à éliminer les longueurs d'onde inférieures à 290 nm. La puissance de la lampe entre 300 et 800 nm peut être réglée entre 250 et 765 W m<sup>-2</sup>. Dans notre étude, les vieillissements ont été effectués à 60 °C (régulation à l'aide d'un corps noir) et à une puissance de 650 W m<sup>-2</sup> entre 300 et 800 nm.

## II.2. Vieillissement photochimique accéléré en présence d'eau

### II.2.1. Vieillissement en enceinte Weather O'Meter

L'enceinte Weather O'Meter WOM Ci35A est composée d'une lampe centrale à arc xénon, autour de laquelle est fixé le support rotatif porte-échantillons. La température est contrôlée par thermocouple au contact d'un panneau noir placé sur le support. La lampe est refroidie par circulation d'eau, et deux filtres interne et externe en borosilicate sont installés.

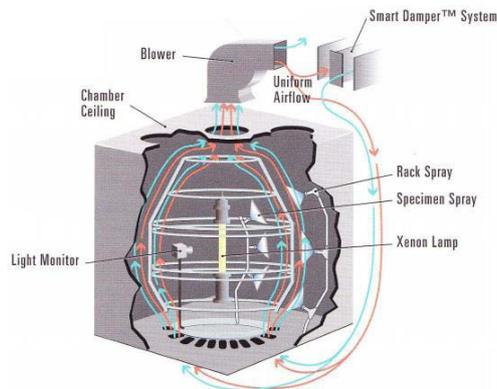


Figure II.8. Représentation d'une chambre d'irradiation de type WOM

Les paramètres réglables sont la température au panneau noir, la puissance de la lampe, le degré d'humidité relative et la durée des cycles d'aspersion.

Deux types d'essais ont été reproduits pour notre étude : avec et sans aspersion d'eau mais toujours avec une humidité relative de 50 %, selon la norme Renault D27 1911.

**Tableau II.3. Conditions d'essai WOM avec et sans aspersion, selon la norme Renault D27 1911.**

	WOM sans aspersion	WOM avec aspersion
Irradiance	0.55 W m <sup>-2</sup> à 340 nm	
Lampe et filtres	Xénon, Boro S/Boro S	
Température au panneau noir	70 ± 2°C	
Température au bulbe sec	50 ± 2°C	
Humidité relative	50 ± 5 %	
Cycles	102 min Lumière + 18 min Lumière et aspersion	

### II.2.2. Cycles alternés SEPAP 12/24 et aspersion d'eau

Un système externe d'aspersion d'eau a été mis au point afin de pouvoir étudier les influences alternées de la lumière et de l'eau sur le comportement des matériaux. Les cycles sont les suivants :

- Irradiation en enceinte SEPAP 12/24 (selon les conditions décrites au II.1.1.);
- Analyses phase sèche ;
- Aspersion d'eau déminéralisée à 60 °C des échantillons placés dans un bac ;
- Séchage en étuve à 60 °C ;
- Analyses après aspersion.

Les durées de cycles choisies ont été 50 heures d'irradiation puis 4 heures d'aspersion pour les formulations les moins stabilisées, et 100 heures d'irradiation puis 8 heures d'aspersion pour les formulations les plus stabilisées.

### II.3. Vieillessement naturel

Les essais de vieillissement naturel ont été menés sur plusieurs sites de climats différents. La première série d'échantillons a été installée en Décembre 2012 à Séville (Espagne), et la seconde série dès le premier été après la réception des échantillons de la deuxième phase en Juin 2014 au Centre National d'Evaluation de Photoprotection (CNEP) à Clermont-Ferrand (France). Sur ces trois sites, les échantillons sont disposés sur des racks orientés à 45 ° par rapport à la verticale.

**Tableau II.4. Détails des irradiances selon le type d'exposition**

<b>Exposition</b>	<b>Irradiance reçue par l'échantillon entre 300-400 W/m<sup>2</sup></b>
<b>Clermont-Ferrand, France</b>	45
<b>Séville, Espagne</b>	
<b>SEPAP 12/24</b>	100
<b>WOM (0.55W)</b>	66

### III. Techniques de caractérisation

#### III.1. Analyses spectroscopiques

##### III.1.1. Spectroscopie Infrarouge

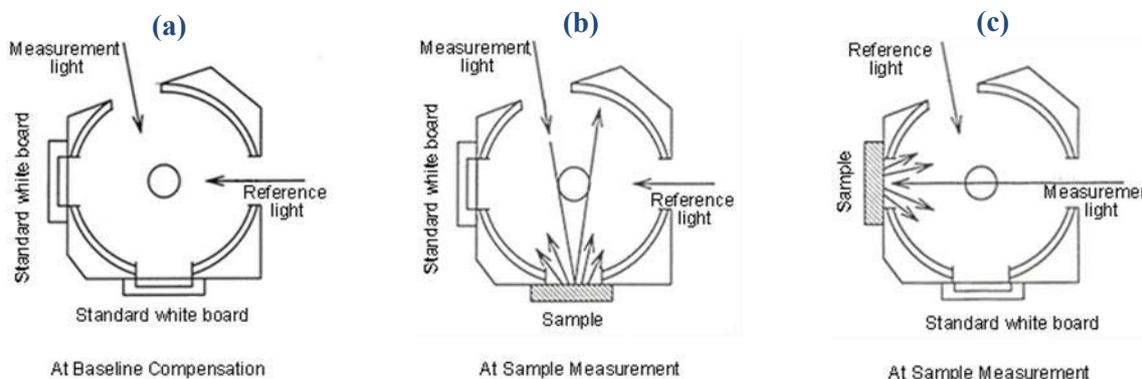
L'absorption des matériaux dans le domaine infrarouge est analysée par la technique de spectroscopie Infrarouge. Les spectres Infrarouge (IR) en transmission ont été enregistrés entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  par un spectrophotomètre Nicolet 6700 (Thermo Scientific) purgé à l'air sec. Dans notre étude, cette technique a été dédiée à l'analyse des films fins, des pastilles de KBr et des dépôts sur cristal (KBr,  $\text{CaF}_2$ ). Les spectres IR par réflexion (IR-ATR) ont été obtenus avec un spectrophotomètre Nicolet 380 (Thermo Scientific) entre 630 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  équipé d'un accessoire ATR diamant d'indice de réfraction élevé ( $n=2,4$ ). Cette technique a été utilisée pour l'analyse des plaques épaisses. Par pression à la surface de l'échantillon, le matériau est sondé sur ses 5 premiers microns environ. Les deux techniques sont non destructives, et tous les spectres sont enregistrés avec une accumulation de 32 scans et une résolution spectrale de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

##### III.1.2. Spectroscopie UV-Visible

La mesure de l'absorption des matériaux dans le domaine de longueurs d'onde 200-800 nm se fait par Spectroscopie UV-Visible. Les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Shimadzu UV 2600 équipé d'une sphère d'intégration (ouverture spectrale 5 nm ; pas de mesure 0,5 nm). Deux types de mesure ont été effectués dans cette étude :

- Spectre en transmission : l'ensemble du rayonnement traversant l'échantillon est analysé. Ce mode de mesure est utilisé pour l'analyse des films, des pastilles de KBr et des dépôts sur cristal (KBr,  $\text{CaF}_2$ ) ;
- Spectre en réflexion totale : le faisceau incident est envoyé à un angle de  $8^\circ$  par rapport à la normale de la surface de l'échantillon, ce qui permet la prise en compte des composantes diffuse et spéculaire de la réflexion par l'échantillon (**Figure II.9 (b)**). Ce mode de mesure permet de quantifier l'ensemble du rayonnement réfléchi par l'échantillon, quelle que soit la direction de réflexion ;

- Spectre en réflexion diffuse : dans cette configuration (Figure II.9.(c)), la composante spéculaire sort de la sphère d'intégration. Le faisceau réfléchi à 90° (brillance spéculaire) n'est alors pas pris en compte dans la mesure.

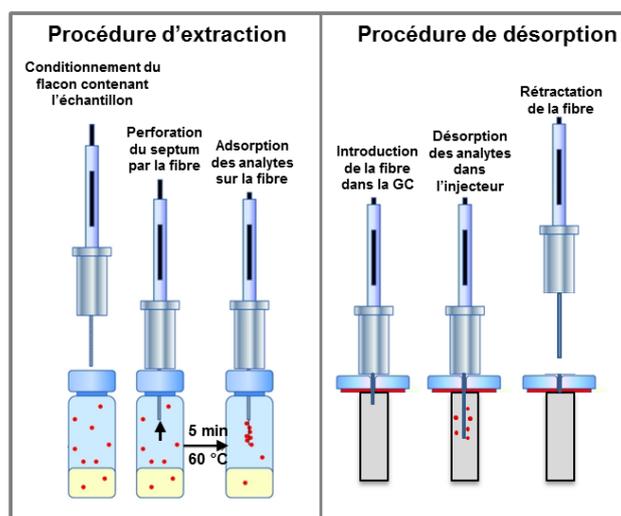


**Figure II.9. Principe de mesure en spectroscopie UV-Visible : (a) Compensation par une ligne de base (Standard BaSO<sub>4</sub>) ; mesure en réflexion totale (b) ; mesure en réflexion diffuse (c)**

Pour cette étude, les films ont été analysés par transmission et les plaques par réflexion totale.

### III.2. Analyses chromatographiques : SPME-GC/MS

La micro-extraction en phase solide (SPME : Solid Phase Micro-Extraction) a été développée à la fin des années 1980 par Arthur et Pawliszyn [76, 77]. Cette technique d'extraction de composés organiques sans solvant permet de concentrer les produits volatils émis lors du vieillissement du polypropylène. Les composés présents en phase gazeuse, solide ou liquide, vont s'adsorber sur une fibre de silice fondue revêtue d'un polymère. Après concentration sur la fibre SPME, les composés sont introduits dans l'injecteur d'un chromatographe en phase gazeuse (GC) par désorption thermique en mode espace de tête (head space).



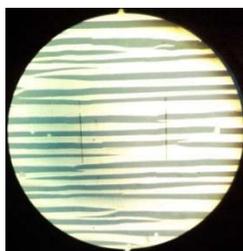
**Figure II.10. Procédure d'adsorption-désorption en SPME**

Pour notre étude, des films de polypropylène ont été irradiés dans des flacons en verre de 20 ml fermés hermétiquement par un septum. Au cours des irradiations en enceinte SEPAP 12/24, des composés volatils ont été formés et une partie a été libérée dans la phase gazeuse environnante. Un échantillon témoin a été irradié dans les mêmes conditions puis analysé par spectroscopie Infrarouge en transmission pour chaque temps d'irradiation afin de suivre l'accumulation des produits carbonyles détectables par IR. Les flacons scellés ont été incubés pendant 30 min à 60 °C pour permettre une meilleure extraction des produits piégés dans les films vers l'espace de tête. La fibre SPME (Carboxen-PDMS, 75 µm, Supelco) vient ensuite percer le septum et adsorber les produits de faible masse molaire pendant 5 min à 60 °C. Les volatils sont alors désorbés thermiquement à 280 °C pendant 6 s dans l'injecteur de la GC-MS. La séparation et l'identification des composés collectés ont été faite grâce à un chromatographe en phase gaz GC Network System 6890 N (Agilent Technologies), connecté à un spectromètre de masse network Mass Selective Detector MSD 5973, selon la procédure décrite par Larché [78].

### **III.3. Analyses microscopiques**

#### **III.3.1. Microscopie Optique**

Les clichés de microscopie optique ont été réalisés avec un microscope Leica Leitz DMRX.



**Figure II.11. Cliché par microscopie optique**

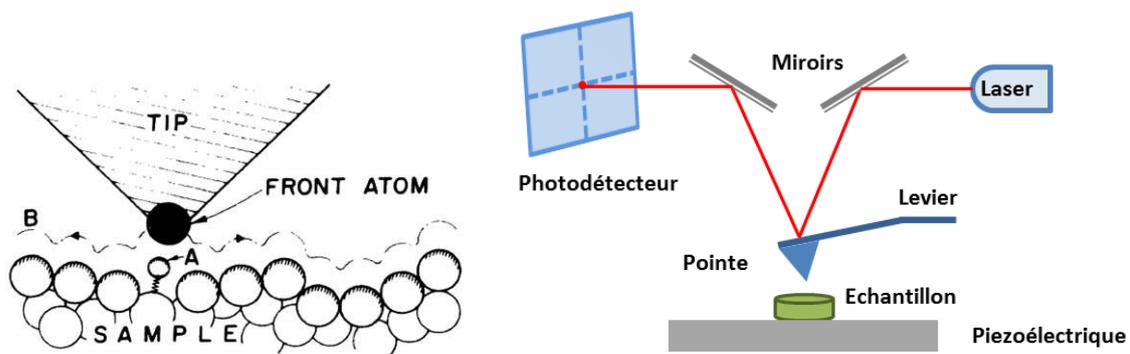
#### **III.3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) permet d'observer la topographie d'une surface, en utilisant le principe des interactions électrons-matière. L'image est formée en balayant un faisceau d'électrons accéléré par une tension relativement faible (<1 à 30 kV) et focalisé sur la surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés émettent un signal qui sera lié au contraste topographique et/ou chimique, et le signal lié aux électrons secondaires donnera un contraste essentiellement topographique. L'intensité du signal pour chaque point de l'échantillon dépend de la nature chimique du matériau analysé et de la topographie.

Les clichés présentés dans ce manuscrit ont été obtenus grâce à un microscope électronique à balayage ZEISS Supra 55VP sous « high vacuum » à 3 kV, associé à un détecteur d'électrons secondaires Everhart-Thornley. Les échantillons ont été au préalable métallisés par revêtement or puis fixés sur un film adhésif carbone.

### III.3.3. Microscopie à Force Atomique (AFM)

La Microscopie à Force Atomique a été introduite en 1986 par Binnig, Quate et Gerber [79], par application du concept de microscope à effet tunnel (STM « Scanning Tunneling Microscope ») permettant l'étude de surfaces de matériaux isolants à l'échelle atomique. Appartenant à la famille des microscopies à sonde locales, l'AFM est basée sur la mesure des interactions (forces de Van der Waals) entre les atomes d'une sonde ultrafine et ceux de la surface étudiée, comme le décrit la **Figure II.12**.



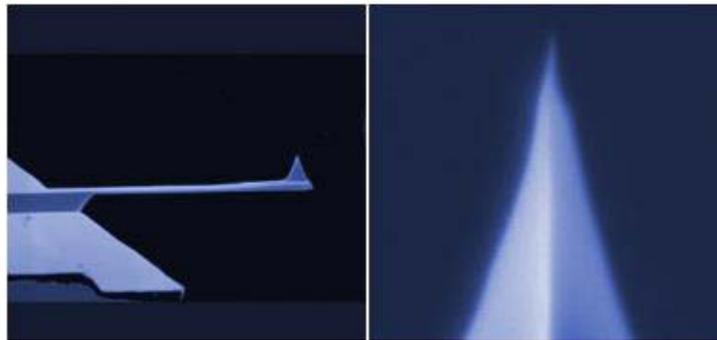
**Figure II.12.** Description du principe de la microscopie à effet tunnel (STM) et de l'AFM, d'après [79]

La sonde est constituée d'un levier au bout duquel se trouve une pointe très fine, dont le sommet est idéalement constitué d'un seul atome. En pratique, le rayon de courbure de l'extrémité des sondes varie de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres.

La déflexion ou la torsion de la pointe sous l'effet de la force d'interaction est mesurée par la déviation d'un faisceau laser réfléchi par l'extrémité du levier et collecté sur une diode photoélectrique.

Trois modes de balayage de la surface peuvent être utilisés en fonction des propriétés physiques et chimiques que l'on souhaite étudier (mécaniques, magnétiques, thermiques, adhésion, ...). On distingue :

- Le mode contact : la pointe « touche » la surface comme dans un dispositif palpeur, mode souvent couplé à des mesures simultanées de frottement, d'adhérence ou de raideur de contact ;
- Le mode contact intermittent « tapping » : le levier oscille à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. Les temps de contact très courts limitent les forces de frottement lors du balayage. Ce mode évite d'endommager les surfaces déformables, et est particulièrement adapté à l'étude des polymères. Quand la hauteur de l'échantillon est asservie à une amplitude constante, la phase du système peut révéler des hétérogénéités de surface correspondant à des propriétés physico-chimiques différentes.
- Le mode non contact : le levier oscille à sa fréquence de résonance, « loin » de la surface et à une faible amplitude. La topographie est analysée uniquement grâce à des interactions longue-distance de type attraction-répulsion.



**Figure II.13. Cliché d'une pointe TESP-SS : à gauche levier vue de côté, à droite pointe vue de dessus**

Dans le cadre de cette étude, les mesures ont été effectuées à l'aide d'un microscope à force atomique Multimode Digital Instrument Nanoscope IIIA (Veeco). Les images ont été enregistrées en mode tapping, avec des pointes TESP-SS (Bruker) dont le rayon de courbure nominal est de 2 nm, la constante de raideur de 42 N m<sup>-1</sup> et la fréquence de résonance de l'ordre de 320 kHz. La résolution latérale est de quelques nanomètres.

Le logiciel de traitement d'images NanoScope Analysis 1.40 nous permet d'évaluer la rugosité RMS ou  $R_q$  (moyenne quadratique « Root Mean Square ») de surface sur des images de 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$ , grâce à l'équation (II-1) :

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum(Z_i)^2}{N}} \quad (\text{équation II-1})$$

L'équation (II-1) représente l'écart-type des valeurs de Z (hauteur) dans l'image considérée, où  $Z_i$  est la hauteur pour chaque point considéré, au total N points.

### III.3.4. Profilométrie

Le profilomètre permet de mesurer la topographie de surface selon une ligne par balayage d'une pointe en diamant. Les variations de hauteur sont enregistrées sur l'appareil. Le profilomètre utilisé est un Alpha-Step IQ de marque KLA-Tencor. La force de la pointe a été fixée à 14,4 mg, la vitesse de déplacement à  $50 \mu\text{m s}^{-1}$ , la fréquence 100 Hz et la résolution 1  $\mu\text{m}$ .

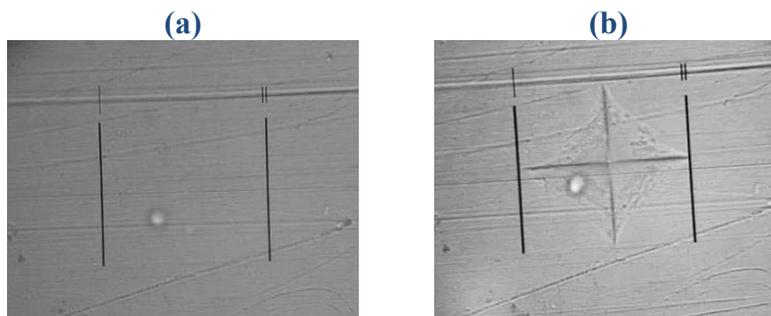
## III.4. Analyses mécaniques

### III.4.1. Micro-dureté Vickers (Hv)

La micro-dureté Vickers reflète la surface de pénétration d'un indenteur pyramidal dans un matériau sous l'effet d'une charge. Dans cette étude, les essais de dureté ont été effectués grâce à un microduromètre Shimadzu HMV. L'indenteur est un diamant de type Vickers, c'est-à-dire avec un angle de face de  $136^\circ$ . Il se déplace verticalement avec une résolution de l'ordre du nanomètre. Les indentations Vickers ont été faites sous une charge de 490,3 mN, maintenue pendant 10 s à la surface des échantillons. Le principe est de mesurer les diagonales de l'empreinte laissée par l'indenteur dans le matériau (**Figure II.14**), qui sont directement proportionnelles à la dureté de ce dernier. La micro-dureté Vickers ( $H_v$ ) s'exprime en MPa selon l'équation (II-2) :

$$H_v = 1,8544 \times 10^6 \frac{P}{d^2} \quad (\text{équation II-2})$$

Où la charge P est appliquée en N, et d est la longueur moyenne de la diagonale des indentations en mm.



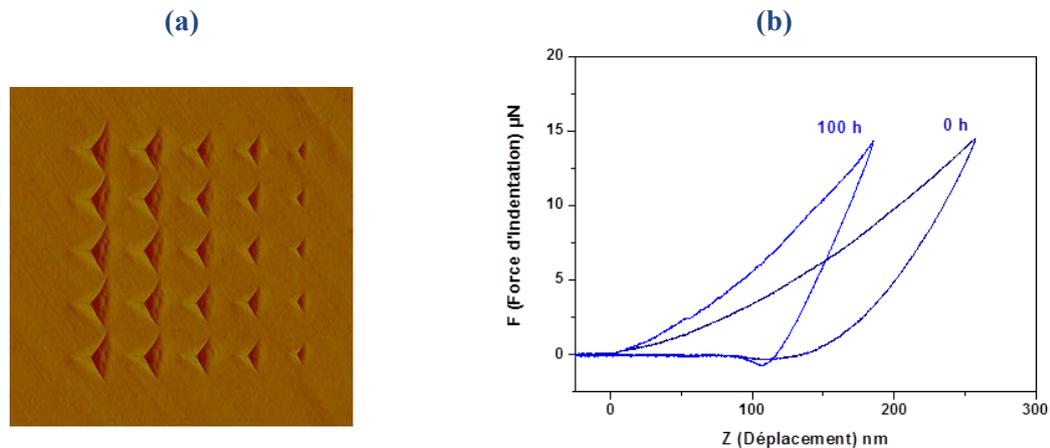
**Figure II.14. Clichés obtenus (a) avant et (b) après indentations par le micro-duromètre Vickers.**

La mesure des diagonales des empreintes a été faite immédiatement après l'indentation.

### III.4.2. Nano-indentations par AFM

Un des modes particuliers de la Microscopie à Force Atomique (III.3.2.) est l'étude des propriétés mécaniques à l'échelle nanométrique grâce à des mesures de nano-indentations.

Cette technique permet de mesurer la dureté d'une surface avec une résolution spatiale de quelques dizaines de nanomètres. La nano-indentation est basée sur l'étude des courbes approche-retrait (ou courbes de force) qui permettent de mesurer en un point les interactions pointe-surface en fonction de la distance entre la pointe et la surface. L'application de la pointe sur l'échantillon entraîne la formation d'une empreinte, ainsi qu'une déflexion du levier directement proportionnelle à la rigidité du matériau. Pour ce mode, l'indenteur est une pointe en diamant de type Berkovitch montée sur un levier en acier inoxydable dont la constante de raideur est de  $241 \text{ N m}^{-1}$ , la fréquence de résonance  $79 \text{ kHz}$ , et le rayon de courbure  $40 \text{ nm}$ .



**Figure II.15. (a) Image d'une matrice 5 x 5 indentations réalisées avec une force de 4 à 20  $\mu\text{N}$  ; (b) Courbe de Force-Déplacement.**

Avant chaque série de mesure, la déflexion de la pointe est calibrée sur une grille de silicium, considérée comme un milieu indéformable. Les indentations ont été faites à force constante, par grilles de 5 x 5 indentations d'une force allant de 4 à 20  $\mu\text{N}$  de manière à analyser différentes profondeurs du matériau. Les données extraites des courbes de force-déplacement ont été utilisées avec le modèle proposé par Oliver et Pharr [80]. Cette procédure est basée sur l'approche de Sneddon [81], pour laquelle la force est donnée comme une loi puissance du déplacement selon l'équation (II-3) :

$$F(h) = \alpha h^m \quad (\text{équation II-3})$$

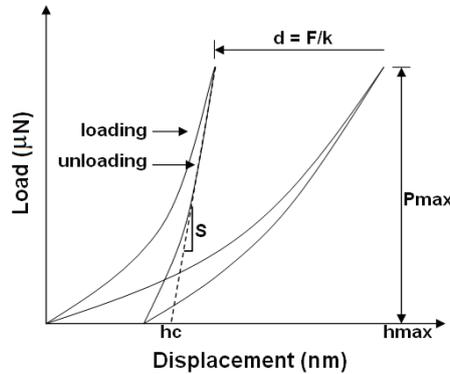
Où  $\alpha$  et  $m$  sont des constantes qui dépendent respectivement des propriétés mécaniques du polymère et de la géométrie de l'indenteur. Ce modèle suppose que la déformation de l'échantillon est purement élastique et indépendante du temps, que l'indenteur est un poinçon rigide et qu'il n'y a pas de bourrelet de déformation.

Les courbes Force-Déplacement  $F(z)$  issues des essais de nano-indentations peuvent être tracées, où  $z$  correspond au déplacement du piezoélectrique. Elles sont ensuite converties en courbes force-indentation  $F(h)$  où  $h$  représente la profondeur d'indentation, en soustrayant la

composante correspondant à la déflexion du levier aux courbes d'indentations grâce à l'équation (II-4) :

$$H = z - d = z - \frac{F}{k} \quad (\text{équation II-4})$$

Avec  $k$  la constante de raideur du levier de la pointe. Cette conversion est décrite par la **Figure II.16.** :



**Figure II.16. Conversion d'une courbe force-déplacement en courbe force-indentation**

On définit  $h_c$  la profondeur de contact correspondant à la profondeur de pénétration lorsque l'indenteur est en contact avec l'échantillon, selon l'équation (II-5) :

$$h_c = h_{max} - \frac{\varepsilon F_{max}}{S} \quad (\text{équation II-5})$$

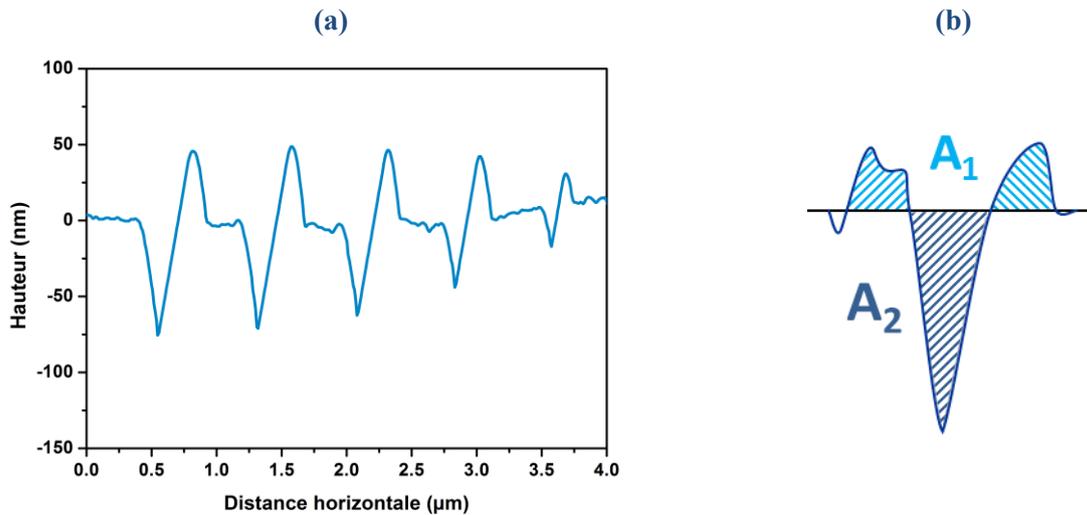
Où  $h_{max}$  est le déplacement de l'indenteur au maximum de force,  $\varepsilon$  un paramètre dépendant de la géométrie de l'indenteur ( $\varepsilon=0,75$  pour une pointe Berkovitch),  $F_{max}$  la force d'indentation maximale et  $S$  est la pente de la courbe de retrait. Grâce à la valeur de  $h_c$ , on peut calculer l'aire de l'empreinte laissée par l'indenteur  $A(h_c)$  :

$$A(h_c) = 24,56h_c^2 \quad (\text{équation II-6})$$

La nano-dureté peut alors être déduite grâce à l'équation (II-7) :

$$H = \frac{F_{max}(h_{max})}{A(h_c)} \quad (\text{équation II-7})$$

Les images enregistrées après les indentations renseignent également sur la rigidité du matériau. On peut tracer le profil des sections de nano-indentations, c'est-à-dire la hauteur en fonction de la distance horizontale d'une section comme le montre la **Figure II.17.**



**Figure II.17. (a) Profil d'un échantillon de PP vieilli 100 heures après nano-indentations par AFM ; (b) Calcul de la déformation plastique**

Les dimensions de l'empreinte laissée par l'indenteur renseignent sur l'évolution de la dureté, ainsi que sur la déformation plastique [82]. En effet, lors de la nano-indentation, le substrat subit une déformation qui comporte une composante élastique et une composante plastique. Le calcul de la déformation plastique  $p$  est alors défini selon l'équation (II-8) :

$$p = \frac{A_1}{A_2} \quad (\text{équation II-8})$$

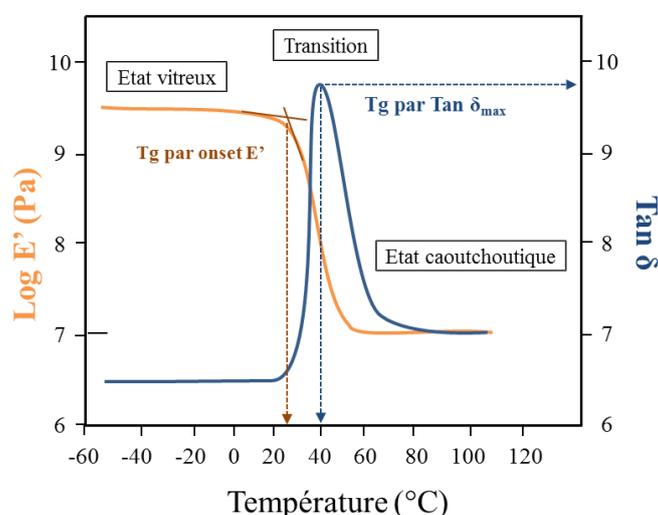
La zone  $A_1$  correspond à l'aire de ce que l'on appelle un bourrelet de déformation plastique, et la zone  $A_2$  rend compte de la pénétration de l'indenteur. Ce calcul est entre autres limité par un éventuel recouvrement de l'empreinte par réponse élastique, qui réduirait alors la taille de  $A_2$ .

### III.4.3. Analyse Thermo-Mécanique Dynamique (DMTA)

L'analyse thermo-mécanique dynamique DMTA (Dynamic Mechanical and Thermal Analysis) permet d'étudier les propriétés viscoélastiques des matériaux, à partir de tests de fluage, relaxation ou oscillation. Le principe est d'appliquer une déformation oscillante  $\varepsilon$  à un matériau, et d'analyser la contrainte résultante  $\sigma$ , en fonction de la température.

Sont caractérisées la capacité du matériau à dissiper l'énergie sous forme de chaleur (amortissement) et son aptitude à la déformation élastique (élasticité) [83]. Ce type d'analyse donne alors accès à la relaxation des chaînes de polymère, et aux changements de volume libre qu'il peut y avoir. Les systèmes de sollicitation sont variés : flexion trois points, traction, compression entre deux plans parallèles, cisaillement sandwich etc... .

La DMTA est typiquement utilisée pour mesurer la température de transition vitreuse des polymères ( $T_g$ ). En réalité, c'est un processus de relaxation et non une transition qui est caractérisé. La température à laquelle se produit ce processus de relaxation  $T_\alpha$  dépend de  $T_g$ , de la fréquence de mesure et de l'amplitude du saut de module associé à  $T_g$  (effet de couplage mécanique). Sa valeur peut être assimilée à la température au maximum du pic du facteur de friction interne  $\text{Tan } \delta$  ou à l'onset de la chute du module élastique  $E'$ . La DMTA peut être un outil puissant pour estimer  $T_g$  au moyen des valeurs de  $T_\alpha$  pour les polymères semi-cristallins pour lesquels l'incrément de chaleur spécifique à la transition vitreuse mesurée par DSC est généralement mal défini.



**Figure II.18. Exemple de thermogramme obtenu par DMTA**

Dans le cas de notre étude, les échantillons ont été sollicités en mode flexion « Dual Cantilever » à l'aide d'une DMA Q800 de marque TA Instruments. Les mesures ont été réalisées sur des éprouvettes rectangulaires (35 mm x 12 mm x 2 mm), découpées à la scie à partir des plaques de polypropylène. Les essais ont été réalisés à fréquence et amplitude fixe, avec un balayage en température, dont les paramètres étaient les suivants :

- Fréquence de sollicitation : 1 Hz
- Amplitude de sollicitation : 0,05 %
- Rampe de température : de -30 à 130 °C, 2°C.min<sup>-1</sup>

### III.5. Analyses thermiques

#### III.5.1. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

L'analyse thermique par DSC (Differential Scanning Calorimetry) permet de mesurer les transitions thermiques d'un polymère, lorsqu'il est soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère contrôlée. Le principe est de mesurer le changement de flux de chaleur entre un creuset de référence vide et un creuset contenant une masse connue de polymère. La DSC permet de détecter les processus exothermiques (cristallisation) ou endothermiques (fusion) subis par l'échantillon au cours du programme de température, et d'avoir accès à plusieurs caractéristiques du polymère :

- $T_g$  : température de transition vitreuse
- $T_f$  : température de fusion
- $T_c$  : température de cristallisation
- $\Delta H$  : enthalpie de réaction

La chaleur de fusion  $\Delta H_f$  permet de déterminer le degré de cristallinité du polymère en divisant par la chaleur de fusion du même polymère 100 % cristallin.

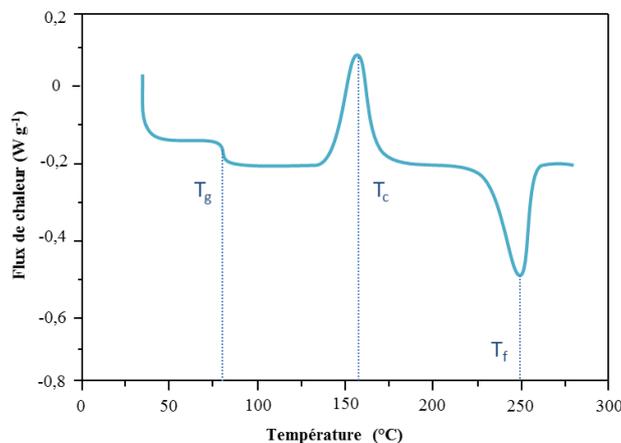
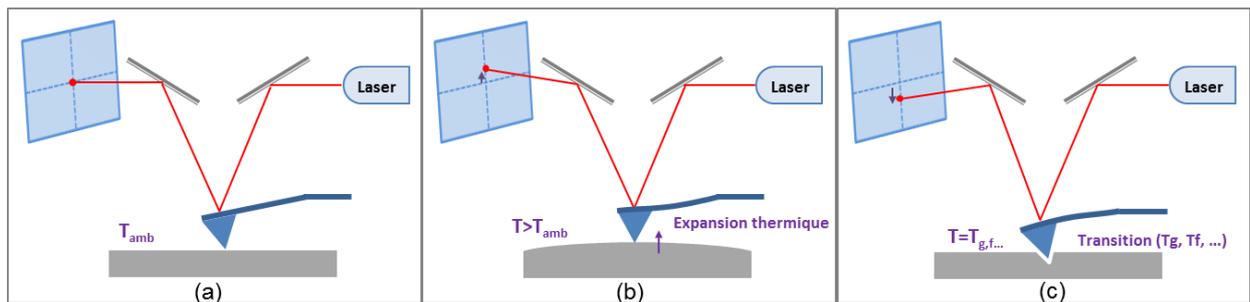


Figure II.19. Exemple de thermogramme par DSC d'un échantillon de PET

Les analyses ont été réalisées avec une DSC 822 de la marque Mettler Toledo, équipée d'un système de refroidissement Intracooler permettant de refroidir jusqu'à  $-70^{\circ}C$ . Les échantillons ont été placés dans des creusets en aluminium de 40  $\mu L$  (environ 10 mg), mesurés sous flux d'air en mode dynamique. Le programme de température utilisé est un chauffage de  $40^{\circ}C$  à  $210^{\circ}C$  à  $10^{\circ}C \cdot min^{-1}$ , puis un refroidissement de  $210^{\circ}C$  à  $40^{\circ}C$  à  $-10^{\circ}C \cdot min^{-1}$ , et une seconde chauffe identique à la première.

### III.5.2. Analyse thermique par Microscopie à Force Atomique

Une analyse thermique locale à l'échelle nanométrique des polymères peut être faite grâce à un module spécifique de Microscopie à Force Atomique : le mode VITA. Cette mesure locale permet d'analyser les couches superficielles de l'échantillon avec une résolution spatiale de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Un courant électrique est appliqué à la pointe, dont la température va augmenter par effet Joule. En calibrant la pointe sur des échantillons étalons de  $T_g$  connue, une relation de proportionnalité peut être établie entre la tension appliquée et la température de la pointe. L'échantillon au contact de la pointe va gonfler sous l'effet de la température par expansion thermique, et sera détecté par la déflexion du levier sur la photodiode. Lorsque la pointe atteint une température de transition du polymère (transition vitreuse, fusion), la pointe va alors pénétrer dans l'échantillon ce qui entraînera une déflexion négative du levier.



**Figure II.20. Fonctionnement du module VITA (a) balayage à température ambiante, (b) lors de l'augmentation de température, (c) lorsque la pointe atteint une température de transition du polymère ( $T_g$ ,  $T_f$ )**

Les mesures ont été effectuées avec l'AFM Multimode Nanoscope IIIA équipé d'un module Vita (Veeco). Les pointes utilisées sont du type Vita MM-NANOTA-200 ayant un levier de  $150\ \mu\text{m}$  et dont la constante de raideur est comprise entre  $0,5\ \text{N m}^{-1}$  et  $3\ \text{N m}^{-1}$ . Avant chaque série de mesure, la pointe a été calibrée avec 3 polymères étalons ; du polycaprolactone ( $T_f = 55\ \text{°C}$ ), du polyéthylène ( $T_f = 116\ \text{°C}$ ) et du polyéthylène téréphtalate ( $T_f = 235\ \text{°C}$ ). Le programme de température appliqué allait de  $45\ \text{°C}$  à  $200\ \text{°C}$  avec une rampe de  $5\ \text{°C s}^{-1}$ .

### III.6. Analyses des propriétés d'aspect

#### III.6.1. Mesure de la brillance spéculaire

La mesure de la brillance spéculaire permet de suivre à l'échelle macroscopique des changements d'état de surface au cours du vieillissement. Un rayonnement lumineux est généré par une source incandescente et mis en forme par un système de lentilles en un faisceau parallèle qui frappe la surface de l'échantillon à un angle  $\Theta$  [84]. Le faisceau qui est réfléchi de manière spéculaire sur la surface au même angle  $\Theta$  va rentrer dans le photo-détecteur. L'intensité récupérée est normalisée par rapport à l'intensité d'un échantillon standard mesuré dans les mêmes conditions, et le résultat mis sur une échelle allant de 1 à 100 unités de brillance. Un verre noir poli est généralement utilisé comme standard de réflectance. Le brillancemètre utilisé est un micro-TRI-Gloss de marque BYK-Gardner, avec 3 angles d'illumination possibles : 20°, 60° et 85°.

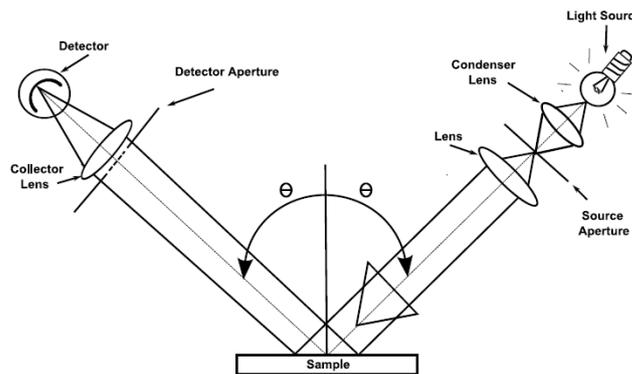


Figure II.21. Schéma illustré d'un brillancemètre, d'après [84]

D'après le critère de Rayleigh (équation I-9), une surface apparaîtra plus lisse lorsqu'elle sera observée d'un angle plus grand. Ainsi, la brillance d'une surface augmente quand elle est mesurée à un angle proche du rasant. Une surface rugueuse va disperser la lumière dans des directions non-spéculaires, ce qui va réduire la valeur de la brillance mesurée. L'équation de Rayleigh montre qu'à un angle et une longueur d'onde donnés, la transition d'une surface lisse à rugueuse se fera lorsque la variation de hauteur moyenne atteindra une valeur critique  $h$ . D'autre part, la distribution de la lumière réfléchie de manière diffuse n'est pas considérée avec cette technique. Or, la distribution peut affecter de manière significative l'apparence d'un matériau. Par exemple, une surface avec des variations périodiques va diffuser la lumière dans une direction étroite mais non spéculaire, ce qui peut avoir un effet indésirable sur l'apparence lorsque la surface est observée à des angles particuliers.

Les trois valeurs de brillance sont systématiquement notées pour chaque échantillon. La brillance à un angle de 20° étant la plus sensible, les modifications les plus précoces seront détectées par un suivi dans cette géométrie.

### III.6.2. Spectrocolorimétrie CIE L\*a\*b\*

Un spectrocolorimètre est un appareil destiné à mesurer la réflexion ou la transmission spectrale des matériaux colorés. Il est constitué d'un système de dispersion de la lumière (monochromateur), de sources lumineuses et d'un détecteur.

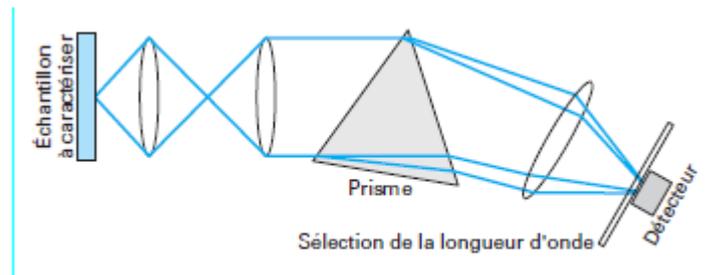


Figure II.22. Schéma de principe d'un spectrocolorimètre

Après correction de la répartition spectrale d'émission de la source lumineuse, la réponse de l'échantillon colorée est donnée pour chaque longueur d'onde sous un éclairage parfaitement blanc.

Pour cette étude, un spectrocolorimètre portatif Spectro-Guide sphere gloss de marque BYK a été utilisé, de géométrie 45/0. La géométrie 45/0 illumine l'échantillon à la normale par rapport à l'échantillon. La mesure est faite à un angle d'observation de 45° et sous l'illuminant D65 (Lumière du jour). La réflexion spéculaire n'atteint pas le système optique de détection, cette géométrie s'approchant plus des conditions d'observation pour comparer des couleurs.

Les données générées par le spectrocolorimètre sont les coordonnées L\*, a\*, b\* du référentiel CIELAB.

### III.7. Analyses rhéologiques

La rhéologie permet d'étudier la déformation et l'écoulement des polymères en termes d'élasticité et de viscosité des matériaux. Leur réponse à l'application d'une contrainte mécanique (force) ou d'une déformation (déplacement) sera caractérisée par un comportement élastique (solide idéal de Hooke), visqueux (liquide idéal de Newton), ou une combinaison des deux appelée comportement viscoélastique. La viscosité est une mesure de la résistance d'un matériau à l'écoulement ; elle reflète la dissipation de l'énergie mécanique résultant de sa conversion irréversible en chaleur. A contrario, l'élasticité illustre un stockage

réversible d'énergie mécanique qui résulte de contributions enthalpiques, mais surtout entropiques. D'un point de vue physique, le comportement viscoélastique à faible déformation est donc la traduction des mouvements moléculaires au sein du matériau. La rhéologie donne accès à la dynamique moléculaire des polymères fondus et permet de caractériser l'architecture des macromolécules et la distribution des masses molaires lorsque les temps caractéristiques des sollicitations mécaniques sont du même ordre de grandeur que ceux des réarrangements inter- et intramoléculaires.

Le rhéomètre utilisé pour cette étude est un AR 1000-N (TA Instruments, USA), utilisé avec une géométrie plan-plan (diamètre 25 mm, entrefer 0,75 mm) à 170 °C au moyen d'un four ETC (environmental test chamber) en mode oscillatoire avec des fréquences angulaires comprises entre 0,05 et 628,3 rad s<sup>-1</sup>.

Les résultats sont illustrés par une représentation de Cole-Cole [85], où la viscosité imaginaire  $\eta''$  (représentative de la réponse élastique) est exprimée en fonction de la viscosité réelle  $\eta'$ . L'intersection entre l'axe des abscisses et le demi-cercle des données correspond à la viscosité à cisaillement nul  $\eta_0$ .

#### Principe de superposition Temps-Température (TTS)

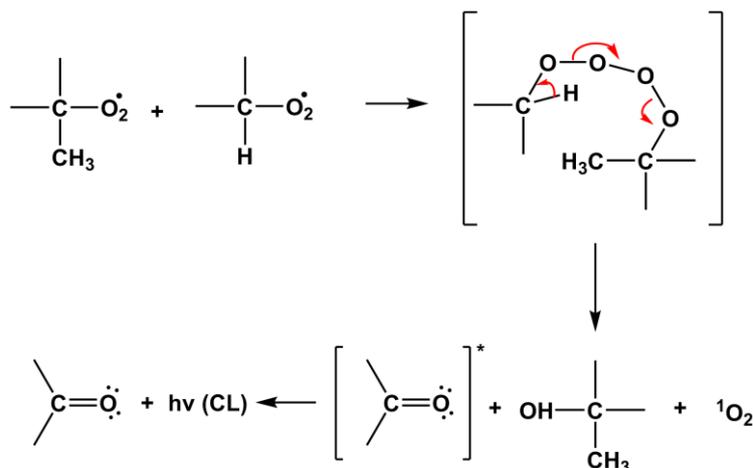
Il existe une équivalence entre le temps de sollicitation et la température environnante pour un matériau viscoélastique. La TTS se traduit par la superposition des courbes à différentes températures T sur une des courbes choisie comme référence, par une translation horizontale d'un facteur suivant les équations d'Arrhénius ou le modèle WLF (Williams, Landel et Ferry) [86]. Une courbe maîtresse est alors générée pour obtenir des caractéristiques viscoélastiques du polymère sur une gamme de fréquences élargie par rapport aux possibilités de mesure des rhéomètres. La distribution des masses molaires a été déterminée à partir du spectre de relaxation continu obtenu grâce au logiciel Rheology Advantage V5.7.0 (module Data Analysis).

### **III.8. Chimiluminescence**

Un processus est dit chimiluminescent (CL) lorsqu'il conduit à l'apparition d'une espèce dans un état électronique excité, dont le retour à l'état fondamental génère l'émission d'un photon par fluorescence ou phosphorescence.

Dans le cas des polymères, la chimiluminescence est provoquée par l'émission de lumière qui accompagne la décomposition thermique des produits d'oxydation (hydroperoxydes). Le mécanisme de production de chimiluminescence dans les polyoléfinés a souvent été décrit par

une terminaison bi-moléculaire des radicaux peroxy, dont au moins un des deux étant primaire ou secondaire, pour produire un carbonyle à l'état triplet et de l'oxygène singulet moléculaire, d'après le mécanisme de Russel [87] :



**Figure II.23. Mécanisme de Russel de production de chimiluminescence par terminaison d'un radical peroxy secondaire ou tertiaire, pour donner une cétone à l'état excité triplet émettant un photon  $h\nu$ . Un alcool et de l'oxygène singulet moléculaire sont aussi produits lors de la réaction [88].**

L'intensité de chimiluminescence est alors une mesure indirecte du taux de coupures de chaînes par oxydation dans un polymère.

Le mécanisme de Russel est remis en cause dans le cas du polypropylène puisque les radicaux peroxy issus de la photo-oxydation du PP sont majoritairement tertiaires. L'interprétation de la forte émission de chemiluminescence du PP serait que les radicaux peroxy engendrent des coupures de chaînes par coupure en  $\beta$ , pour donner des cétones de bout de chaîne et un radical alkyl de bout de chaîne. Ce radical alkyle réagirait alors avec l'oxygène pour donner un radical peroxy primaire ou secondaire, responsable de la chimiluminescence [89].

Les analyses de chimiluminescence ont été réalisées au CNEP (Centre National d'Evaluation de Photoprotection) sur un appareil CLA-FS3 commercialisé par TOHOKU Electronic Industrial. La chambre d'essai CLS-ST3 a été placée sous flux continu d'azote ( $50 \text{ ml min}^{-1}$ ), et à température constante de  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ . Un photomultiplicateur compte le nombre de photons émis par seconde entre  $300 \text{ nm}$  et environ  $850 \text{ nm}$ . Les données sont collectées par le logiciel DASH M1 de Tokohu Electronic Industrial Co., Ltd. Les signaux de chimiluminescence ont été intégrés en suivant la méthode Simpson, qui consiste à ajuster les points expérimentaux à un polynôme quadratique.



# 3

**RELIER LES MODIFICATIONS  
DE LA STRUCTURE CHIMIQUE  
AUX PROPRIÉTÉS  
FONCTIONNELLES. CAS DU  
POLYPROPYLENE NON  
FORMULÉ.**

---



**SOMMAIRE**

<b>INTRODUCTION</b>	<b>83</b>
<b>I. DESCRIPTION DE L'ETUDE</b>	<b>85</b>
<b>II. INFLUENCE DE LA PHOTO-OXYDATION A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE</b>	<b>85</b>
II.1. Evolutions des propriétés d'aspect	85
II.2. Modifications topographiques	87
II.3. Evolutions des propriétés mécaniques	89
<b>III. INFLUENCE DE LA PHOTO-OXYDATION A L'ECHELLE MACROMOLECULAIRE</b>	<b>95</b>
III.1. Modifications d'architecture macromoléculaire	95
III.2. Phénomène de cristallisation	96
<b>IV. INFLUENCE DE LA PHOTO-OXYDATION A L'ECHELLE MOLECULAIRE</b>	<b>101</b>
IV.1. Evolutions de structure chimique	101
IV.2. Mécanismes de coupures de chaînes	106
<b>V. CORRELATIONS ENTRE LES ECHELLES ET CHOIX DE CRITERES</b>	<b>109</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>113</b>



## Introduction

Bien qu'amplement étudié, la prévision de la durée de vie du polypropylène sous lumière solaire est complexe et toujours très difficile à obtenir en raison du nombre de processus impliqués dans la photo-oxydation. Une méthodologie efficace est nécessaire pour permettre la détection précoce de la dégradation. Depuis des années, de nombreuses techniques ont été développées dans ce but, et ont permis de mieux comprendre les mécanismes complexes régissant la dégradation oxydative du polypropylène. En outre, aucune corrélation quantitative n'a vraiment été donnée entre les diverses techniques et surtout entre les différentes échelles de mesure. Seule une étude multi-échelles peut permettre de relier, voire de corréler les mécanismes chimiques à l'origine de la dégradation aux propriétés fonctionnelles du matériau, et de valider des critères pertinents de quantification du vieillissement et un protocole de suivi du vieillissement.

Ce troisième chapitre est consacré à l'étude multi-échelles du photo-vieillissement du polypropylène non formulé. L'objectif est de mettre en place un protocole analytique sur des formulations modèles, en vue de l'appliquer à des systèmes plus complexes (stabilisés et/ou colorés, avec ou sans talc) et de diversifier les contraintes dans la suite du manuscrit. Le déroulement de l'étude se fera à trois niveaux comme le décrit la **Figure III.1**:

- à l'échelle macroscopique avec le suivi des propriétés fonctionnelles (couleur, brillance), topographiques et mécaniques ;
- à l'échelle macromoléculaire en étudiant les changements d'architecture et le processus de chimicristallisation ;
- à l'échelle moléculaire pour identifier les mécanismes à l'origine de la dégradation des propriétés d'aspect.

Pour chaque échelle, des critères de suivi seront retenus et associés à des valeurs seuils permettant de prévoir la perte des propriétés d'aspect.

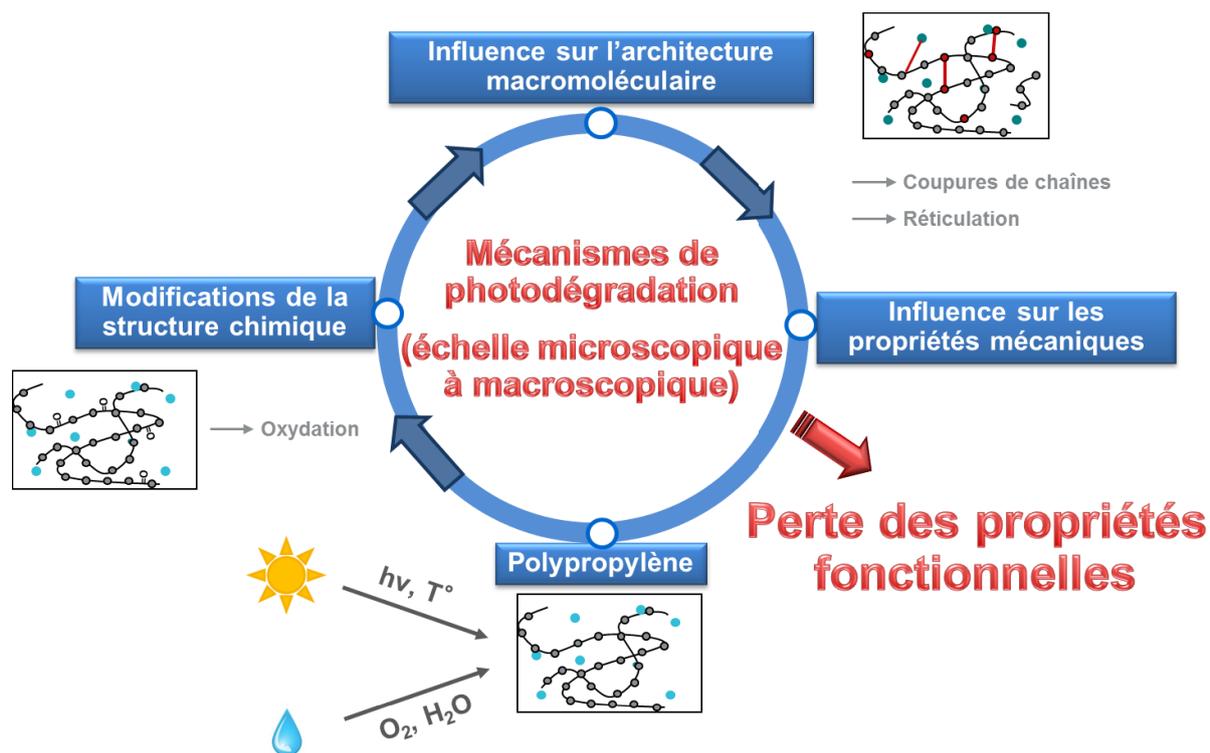


Figure III.1. Schéma récapitulatif de la démarche multi-échelles suivie pour l'étude des mécanismes de photo-dégradation du polypropylène.

## I. Description de l'étude

Des vieillissements photochimiques en milieu sec ont été réalisés au moyen d'une enceinte SEPAP 12/24, enceinte de vieillissement photochimique accéléré décrite dans le Chapitre 2 (II.1.1). Les échantillons étudiés correspondent aux formulations 1 des tableaux II.1 et II.2, c'est-à-dire une matrice en polypropylène stabilisé *Stab Min* (avec un antioxydant primaire et un antioxydant secondaire « AO/PS »), sous forme de films et de plaques d'épaisseurs respectives 50  $\mu\text{m}$  et 2 mm.

## II. Influence de la photo-oxydation à l'échelle macroscopique

### II.1. Evolutions des propriétés d'aspect

Le suivi des propriétés d'aspect (brillance, couleur) au cours du vieillissement est représenté sur la Figure III.2. Trois angles de mesure de la brillance ont été utilisés : 20°, 60° et 85°. La géométrie 20° nous permettant de détecter les plus faibles changements de brillance, c'est donc cette mesure qui sera utilisée dans la suite du manuscrit.

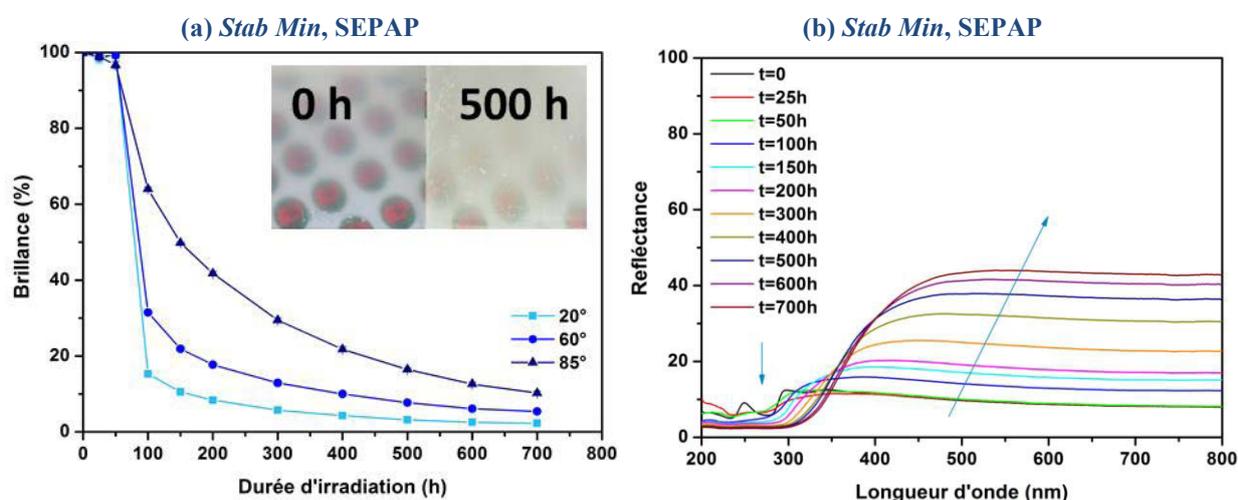
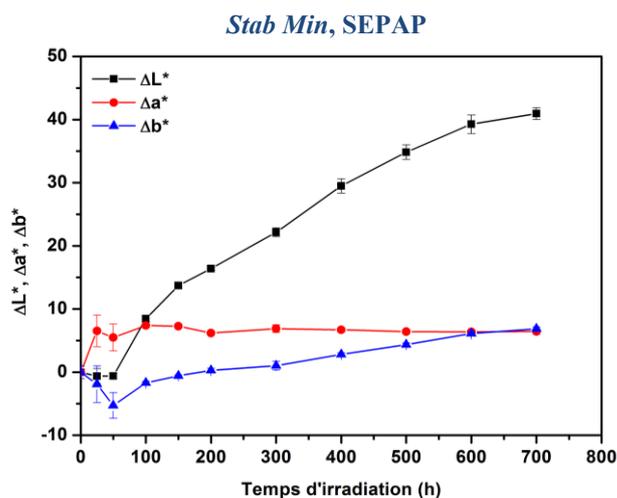


Figure III.2. (a) Evolution de la brillance à 20°, 60° et 85° d'une plaque en PP stabilisé *Stab Min* au cours du vieillissement en SEPAP 12/24. Les valeurs de brillance sont exprimées en pourcentage par rapport à l'instant initial. En haut à droite : photo d'une plaque avant et après vieillissement. (b) Spectres UV-Visible par réflexion des plaques de PP stabilisé *Stab Min* au cours du vieillissement en SEPAP 12/24.

Les résultats de la Figure III.2 indiquent une perte brutale de l'apparence initiale, dès les 100 premières heures d'irradiation. Les plaques, initialement translucides, passent d'un état de surface brillant à diffusant.

Cette perte rapide et irréversible de la brillance est confirmée par un suivi en spectroscopie UV-Visible par réflexion. L'augmentation de la réflectance, se traduisant par le déplacement de la ligne de base dans le visible, ce qui traduit le fait que la lumière n'est plus réfléchi à la surface des plaques de manière spéculaire, mais diffuse [90].

La spectrocromimétrie, décrite au Chapitre 2 (Chapitre 2 III.6.2) transcrit le spectre obtenu par réflexion entre 400 et 700 nm en 3 coordonnées colorimétriques  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ . La **Figure III.3** présente leur évolution en fonction du temps d'irradiation.



**Figure III.3.** Evolution des coordonnées  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  d'une plaque de PP stabilisé *Stab Min* au cours du vieillissement.

La coordonnée  $L^*$  traduit la clarté (axe noir-blanc),  $a^*$  désigne la coordonnée sur l'axe vert-rouge, et  $b^*$  sur l'axe bleu-jaune. Le premier constat est que  $\Delta L^*$  semble suivre l'évolution de la brillance. Après 50 heures d'irradiation, la brillance à  $20^\circ$  chute de 85 % et  $\Delta L^*$  augmente de 10 unités. Les coordonnées  $a^*$  et  $b^*$  évoluent dès les premières heures d'irradiation, puis semblent se stabiliser après les 100 premières heures. Ce premier « saut » des coordonnées  $a^*$  et  $b^*$  pourrait provenir d'une réorganisation des chaînes après la mise en forme.

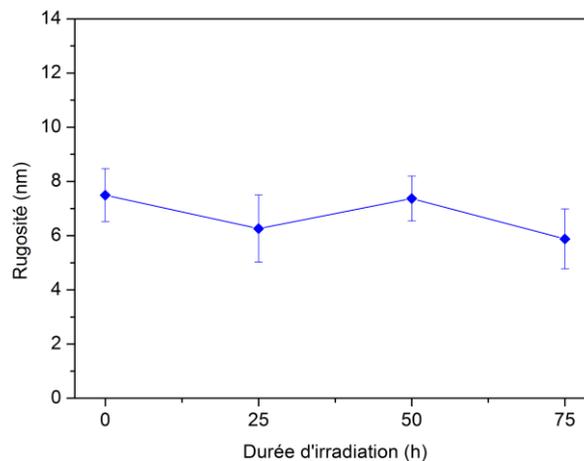
Comme rappelé précédemment, le photo-vieillessement entraîne une modification importante de l'aspect des pièces, phénomène qui reflète une altération de l'état de surface des échantillons. Les trois techniques de caractérisation présentées dans cette partie sont uniquement spectroscopiques, et ne permettent pas d'analyser pleinement la perte des propriétés d'aspect. Des analyses topographiques vont nous permettre de faire le lien entre un changement de réflexion de la lumière à la surface des plaques et une modification de l'état de surface.

## II.2. Modifications topographiques

La perte observée de 85 % de la brillance initiale pourrait être corrélée à l'apparition de défauts à la surface des échantillons. Le terme « défaut » s'entend ici comme une irrégularité de surface. En utilisant le critère de Rayleigh [50] (équation I-9), il est possible d'estimer la taille  $h$  du plus petit défaut observable, pouvant affecter la brillance.

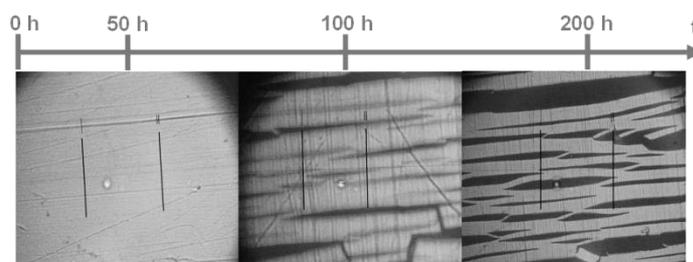
$$h < \frac{\lambda}{8 \cos \theta}$$

Le brillancemètre illumine l'échantillon à un angle de  $20^\circ$  par rapport à la normale à la surface, à une longueur d'onde de 460 nm. Alors, selon le critère de Rayleigh, un défaut de dimension supérieure à  $h$  de 60 nm pourrait modifier la brillance. Un des moyens d'étudier les modifications de l'état de surface est le suivi de la rugosité. L'évolution de la topographie a été étudiée par AFM en mode imagerie. Grâce à des images de  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ , la rugosité a été estimée sur des échantillons irradiés.



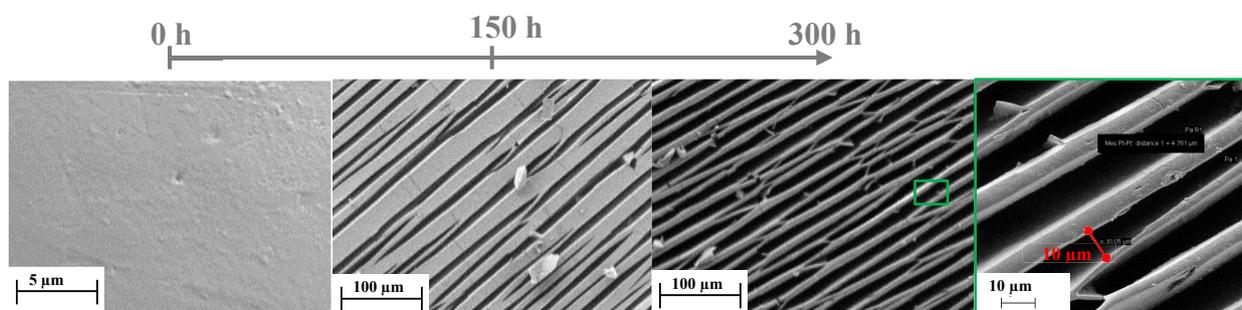
**Figure III.4. Evolution de la rugosité estimée par AFM sur des images de  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$**

Ces résultats nous montrent que la rugosité estimée à l'échelle nanométrique par AFM n'évolue pas jusqu'à la perte de brillance, et n'atteignent donc pas la valeur critique  $h$  de 60 nm. Par conséquent, la chute brutale de la brillance après 50 heures d'irradiation ne provient vraisemblablement pas d'une modification de la rugosité. Cependant, en utilisant la microscopie optique, des fissures sont mises en évidence au cours du vieillissement comme le montre la **Figure III.5**.



**Figure III.5. Clichés de microscopie optique (Grossissement x 40) au cours du vieillissement**

On voit qu'avant 50 heures d'irradiation, aucune fissure n'est visible par microscopie optique. Après 100 heures, on commence à observer des fissures, puis leur densité et leur épaisseur augmentent au cours du temps d'irradiation. Ces fissures sont orientées dans la même direction, suggérant que les contraintes à l'origine de ce réseau de fissures ont été relâchées dans la même direction. Des clichés MEB présentés dans la **Figure III.6** confirment l'apparition de ce réseau ordonné de fissures.



**Figure III.6. Clichés MEB d'une plaque de PP stabilisé *Stab Min* au cours du vieillissement**

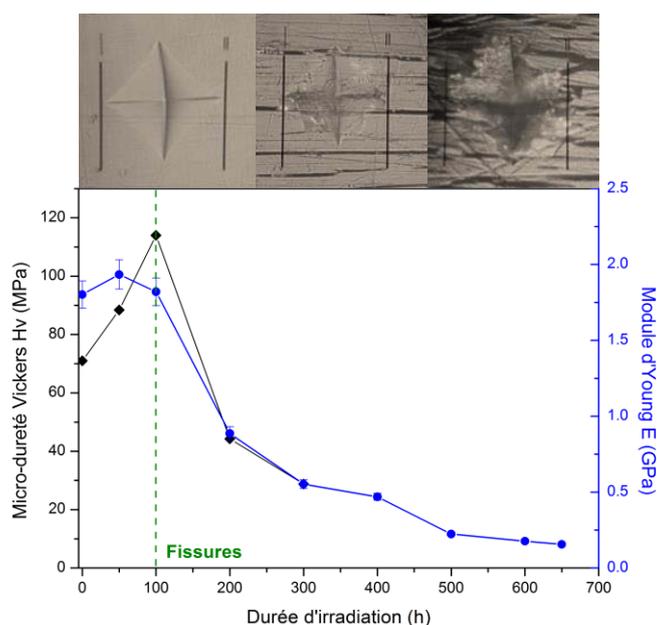
Au cours du vieillissement, la densité de fissures augmente ainsi que leur largeur. Aucun cliché n'a permis de mettre en évidence la taille de défaut critique ( $h=60$  nm) pouvant avoir un impact sur la brillance, les fissures étant déjà beaucoup plus larges. Il est important de rappeler que la limite de résolution spatiale du MEB est d'environ 100 nm, ce qui ne permet pas la détection de la dimension critique  $h$  de 60 nm.

La réflexion de la lumière à la surface des plaques n'est plus spéculaire mais diffuse. Alors, l'œil, comme le brillancemètre, verra la plaque devenir mate et non plus brillante.

Une perte de quelques microns d'épaisseur a également été mesurée par profilométrie à la surface des plaques après 300 heures d'irradiation. Après des temps d'irradiation plus longs, une diminution de l'épaisseur et une forte érosion ont été observées, ce qui peut expliquer pourquoi la brillance continue de baisser et atteint une valeur proche de zéro après 700 heures.

### II.3. Evolutions des propriétés mécaniques

Afin de caractériser l'évolution des propriétés mécaniques au cours du temps de vieillissement, des mesures de micro-dureté ont été faites à la surface de plaques photo-oxydées. La longueur des diagonales des empreintes laissées par l'indenteur dans le polymère est directement proportionnelle à la dureté. Ces valeurs ont été comparées à des valeurs de module d'Young obtenues par des essais de DMTA (**Figure III.7**).



**Figure III.7. Evolutions de Micro-dureté Vickers (en noir) et module d'Young (en bleu) en fonction du temps d'irradiation ; clichés par microscopie optique des empreintes laissées par l'indenteur :  $t_0$ , 100 h, 200 h.**

Dès le début de l'irradiation et jusqu'à 100 heures d'irradiations environ, la dureté augmente jusqu'à un changement de régime, puis diminue, ce temps correspondant au moment où des fissures commencent à être visibles sur les clichés de microscopie optique. On peut constater que l'empreinte d'indentation avant vieillissement n'est pas rigoureusement carrée, ce qui révèle une légère déformation plastique. Entre 50 heures et 100 heures d'irradiation sur les plaques, des fissures apparaissent et l'indentation révèle une rupture fragile. Lors du retrait du diamant, la surface est arrachée ce qui rend difficile la mesure des diagonales de l'empreinte, et éventuellement une sous-estimation de la micro-dureté. En parallèle, le module d'Young augmente légèrement dès le début du vieillissement, puis chute progressivement après environ 100 heures d'irradiation jusqu'à atteindre une valeur minimale d'environ 0,2 GPa après 500 heures d'irradiation.

Les mesures de micro-dureté que nous avons réalisées rendent compte des propriétés mécaniques sur les 10 à 20 premiers microns proches de la surface ; les essais de DMTA en flexion donnent une valeur moyenne du module d'Young sur toute l'épaisseur de la plaque (3 mm).

Comme nous le verrons par la suite, le photo-vieillessement oxydant du polypropylène est un phénomène qui ne concerne que quelques centaines de microns de profondeur depuis la surface exposée. Cette hétérogénéité de l'oxydation, bien connue [33], résulte d'une limitation de la vitesse d'oxydation par la diffusion de l'oxygène. Les modifications qui se produisent à la surface sont alors diluées car le cœur du polymère n'a pas été modifié. Ceci explique que l'augmentation de module en début de vieillissement soit proportionnellement plus faible comparée à l'augmentation de dureté Vickers présentées sur la **Figure III.7**.

Plusieurs auteurs ont montré la corrélation entre la morphologie et les propriétés mécaniques des polymères [91,92]. En particulier, la dureté d'un polymère semi-cristallin est reliée au taux de cristallinité en volume  $v_c$  et à la dureté des phases cristalline et amorphe respectivement  $H_c$  et  $H_a$  [93] selon l'équation (I-10) (Chapitre 1 II.3):

$$H = v_c H_c + (1 - v_c) H_a$$

De plus, la dureté de la phase cristalline peut être calculée à partir de l'équation (I-11) (Chapitre 1 II.3):

$$H_c = \frac{H_c^\infty}{1 + \frac{2 \cdot \sigma_e}{\Delta h \cdot l_c}}$$

Grâce à ces deux équations et en supposant que  $H_a$  est constante au cours du temps d'irradiation, la cristallinité du polypropylène a pu être estimée grâce aux données issues des expériences de DSC. La nano-dureté a été évaluée par AFM à différents temps de vieillissement. Grâce au modèle expérimental proposé par Oliver & Pharr [80], les données issues des courbes force-distance peuvent être utilisées de manière pseudo-quantitative pour estimer la nano-dureté (Chapitre II III.4.2.). Les résultats des 3 calculs de dureté sont reportés dans le **Tableau III.5**.

**Tableau III.5. Valeurs nano-dureté estimée par nano-indentations par AFM, de micro-dureté Vickers, et de dureté calculée à partir des données de DSC et grâce aux équations (I-10) et (I-11), pour des échantillons de polypropylène à plusieurs temps d'exposition en SEPAP 12/24.**

t (h)	H <sub>AFM</sub> [MPa]	H <sub>v</sub> [MPa]	H <sub>DSC</sub> [MPa]
0	20 ± 2	73 ± 4	96 ± 5
25	24 ± 2	86 ± 4	100 ± 5
50	31 ± 3	120 ± 6	102 ± 5
75	44 ± 3	117 ± 6	103 ± 5
100	45 ± 5	118 ± 6	105 ± 5

Ce tableau indique des écarts importants entre les valeurs de dureté initiale, la nano-dureté étant 3,5 fois plus faible que micro-dureté Vickers, et 5 fois plus faible que celle calculée par DSC. Cette différence peut être attribuée aux types d'échantillons analysés et de l'épaisseur sondée (**Tableau III.6**).

Dans le cas de la micro-dureté Vickers et de la nano-dureté, l'analyse concerne la surface exposée d'une plaque épaisse obtenue par injection, qui est indentée par un indenteur pyramidal dont la profondeur de pénétration a été estimée à 250 nm pour la nano-indentation par AFM et 16 µm pour la micro-dureté. En raison de l'effet cœur-peau dû à la transformation, la surface est moins cristalline que le cœur du matériau [21]. Dans le cas des films obtenus par compression à chaud, la cristallinité est optimale et homogène dans toute l'épaisseur (50 µm).

**Tableau III.6. Profondeur analysée pour chaque type de dureté avant irradiation**

Epaisseur analysée (µm)		
Nano-dureté AFM	Micro-dureté Vickers	Dureté par DSC
0,25 µm	16 µm	50 µm

La mesure par AFM concerne donc la couche de peau, peu cristalline, donc de dureté plus faible. La mesure par micro-dureté Vickers prend en compte la couche de peau, mais également la couche plus cristalline située sous cette couche de peau. Cela contribue donc à une augmentation de la dureté ainsi mesurée. La mesure par DSC, et donc la dureté mesurée sur des films de 50 µm, conduit à une valeur de la dureté plus grande, puisqu'elle concerne un échantillon plus cristallin.

Le deuxième constat qui découle des résultats présentés dans le **Tableau III.5** est que l'augmentation de dureté n'a pas la même ampleur selon la technique utilisée. Par nano-indentations, la dureté augmente de 125 % en 100 heures, de 60 % par micro-dureté, et de seulement 10 % par analyse thermique par DSC sur les films.

L'ampleur des variations des valeurs obtenues par nano-indentation est liée au fait que les zones analysées sont sélectionnées. En effet, avant indentations, une image par AFM est enregistrée et les indentations sont réalisées sur une zone non fissurée, c'est-à-dire une zone où les propriétés mécaniques sont maximisées.

Une autre explication des différences relevées entre les trois techniques vient de la méthode utilisée pour le calcul de la dureté par DSC. Les équations (I-10) et (I-11) ont été utilisées, ainsi que 3 paramètres  $l_c$ ,  $v_c$ ,  $\sigma_e$ , qui évoluent avec le temps d'irradiation. L'épaisseur de lamelle cristalline  $l_c$  a été obtenue en combinant les équations (I-2), (I-10) et (I-11), la température de fusion  $T_f$  et le taux de cristallinité en volume  $v_c$  étant tous deux issus des thermogrammes de DSC, et considérant la longue période  $l_p$  constante au cours du vieillissement. Les modifications d'énergie libre de surface  $\sigma_e$  avec le temps d'exposition ont été estimées sur la base des mêmes mesures de DSC, ainsi que le taux de cristallinité en volume  $v_c$  décrit par :

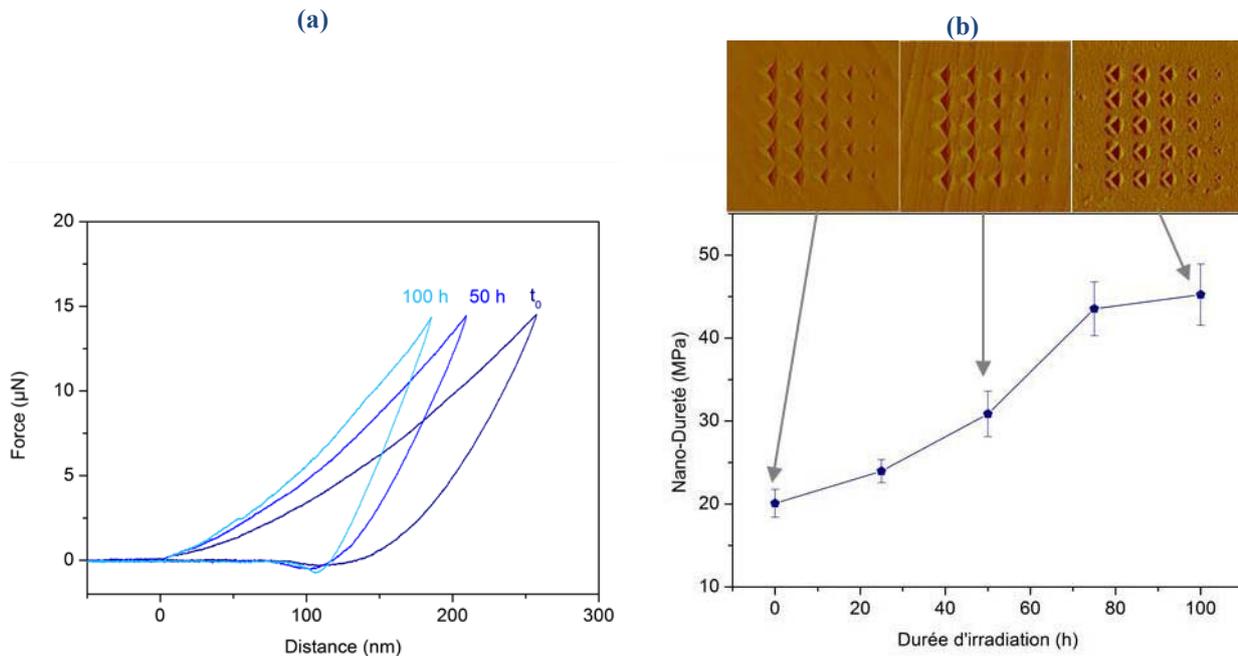
$$v_c = \frac{\rho}{\rho_c} x_c \quad (\text{équation III-1})$$

Par conséquent, les calculs de dureté ne reposent que sur les données de DSC et sur la valeur de la dureté d'un cristal infiniment épais  $H_c^\infty$  proposé par Flores et al. [93].

Une autre source d'erreur pourrait venir de la dureté de la phase amorphe  $H_a$  dont la valeur de 30 MPa a été proposée dans la littérature [54], et qui a été supposée constante. Or, la dégradation a lieu dans la phase amorphe car les zones cristallines sont imperméables à l'oxygène contrairement aux phases amorphes [25] ; on peut donc s'attendre à ce que la dureté  $H_a$  évolue au cours de la photo-oxydation. De plus, l'équation (I-10) ne prend pas en compte l'existence de molécules-lien reliant les régions interlamellaires. En effet, ces molécules-lien forment un pont entre les cristallites [94], et peuvent supporter la force appliquée [95]. Ces structures, qui font partie de la phase amorphe, devraient renforcer le matériau et donc la dureté devrait être supérieure à la valeur calculée.

Pour toutes ces raisons, les résultats de dureté doivent être considérés avec précaution. Quoiqu'il en soit, la tendance indique que la surface des matériaux durcit jusqu'à atteindre une certaine limite où les contraintes internes sont alors relâchées par fissuration [96].

Les courbes de force enregistrées lors des essais de nano-indentations par AFM sont illustrées en **Figure III.8**.



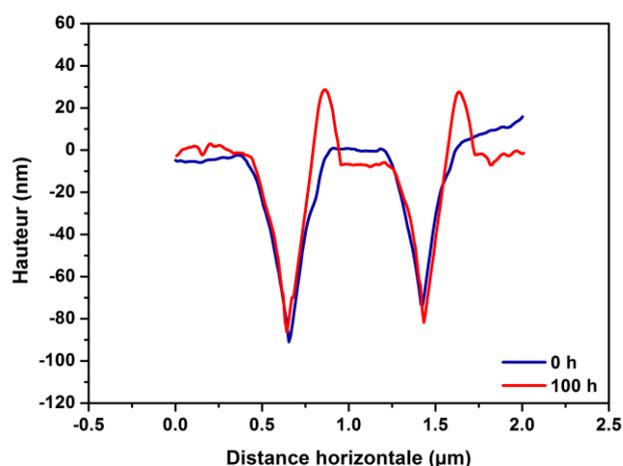
**Figure III.8. (a) Courbes Force-Distance obtenues par nano-indentations (AFM) pour différents temps d'irradiation ; (b) Evolutions de la nano-dureté de polypropylène déterminée par nano-indentations (AFM) avec une force de 15 μN, et images de phase des empreintes laissées par l'indenteur (0 h, 50 h, 100 h).**

D'après Butt et al. [97], il est possible d'obtenir des informations sur le comportement plastique-élastique des matériaux à partir des courbes force-distance. On distingue deux comportements extrêmes :

- Dans le cas d'un matériau purement élastique, les courbes d'approche et de retrait sont superposées ;
- Si l'échantillon se déforme plastiquement, il subit une déformation permanente lors du retrait de la pointe, et les courbes d'approche-retrait ne sont pas superposées.

La plupart des matériaux polymères présente un comportement intermédiaire. Dans le cas du polypropylène, la pente à la courbe de retrait augmente avec le temps de vieillissement, et l'aire entre les courbes d'approche et de retrait diminue. Ces évolutions caractérisent une augmentation des propriétés mécaniques de surface (dureté et module d'Young), et un comportement élastique plus prononcé. Une déflexion négative apparaît au cours du vieillissement, caractéristique d'un phénomène d'adhésion entre la pointe et la surface [98].

Le troisième type d'information fournie par une expérience de nano-indentations est donné par l'image enregistrée après indentations. Comme le montrent les images de phase en **Figure III.8 (b)**, la forme de l'empreinte laissée par l'indenteur change au cours du vieillissement. A l'instant initial, l'empreinte est pyramidale et reflète parfaitement les dimensions de la pointe diamant. Après 50 heures, les bords de l'empreinte sont moins marqués, on parle de « bourrelet de déformation plastique ». A partir de ces images, les modifications de la surface peuvent être décrites en traçant la hauteur en fonction de la distance horizontale d'une section avant et après vieillissement comme présenté en **Figure III.9**.



**Figure III.9. Profil de nano-indentations d'un échantillon de polypropylène non vieilli et photo-vieilli 100 heures en SEPAP 12/24.**

Les profils de nano-indentations renseignent sur la déformation plastique  $p$  en calculant le ratio des aires des bourrelets de déformation par rapport à l'aire de l'empreinte, et sur la dureté qui est liée à la profondeur d'indentation à force constante. D'après la **Figure III.9**, les profondeurs d'indentations restent constantes pour chaque force appliquée avant et après 100 heures d'irradiation, ce qui correspond à une dureté invariante, contrairement aux calculs effectués précédemment. Or, des bourrelets de déformation plastique sont visibles, et de dimensions non négligeables, marquant le phénomène de déformation plastique. La

profondeur de l’empreinte d’indentation a été réduite par déformation plastique, ce qui fausse l’estimation de la dureté sur les profils d’indentations. En revanche, les courbes force-distance rendant compte du comportement du matériau simultanément aux indentations (on compare le comportement du matériau par rapport à la pointe donc à une référence), sont intrinsèquement plus viables.

### III. Influence de la photo-oxydation à l’échelle macromoléculaire

#### III.1. Modifications d’architecture macromoléculaire

Des essais de rhéologie dynamique ont été effectués au cours du photo-vieillessement pour détecter les changements d’architecture macromoléculaire. La représentation de Cole-Cole permet de prédire l’évolution des composantes réelle et imaginaire de la viscosité complexe en mode oscillatoire : si le diagramme est en arc de cercle dans le plan complexe, le système étudié n’est pas réticulé, alors qu’une ligne droite est caractéristique d’un réseau. A partir de cette représentation, deux paramètres de distribution peuvent être obtenus :

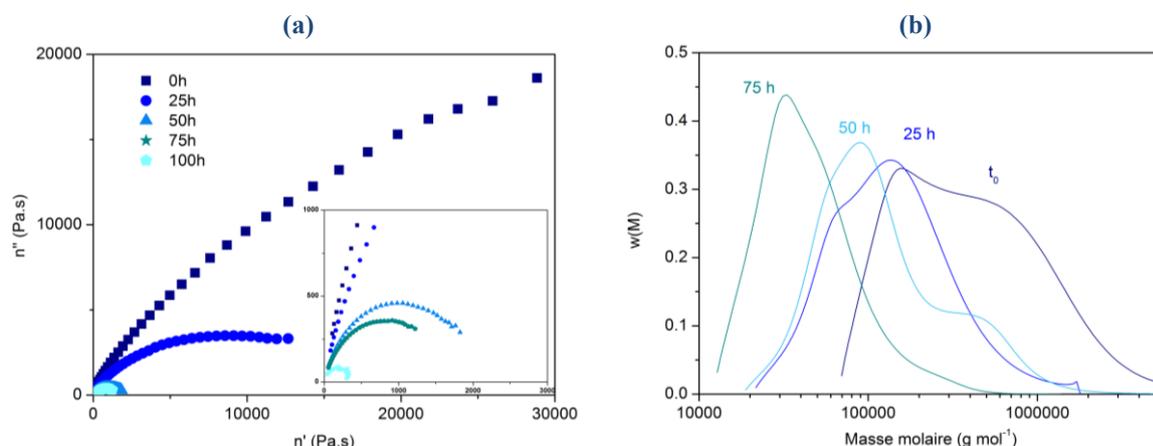
- la viscosité à cisaillement nul  $\eta_0$  (point d’intersection entre le demi-cercle et l’axe des réels) qui est proportionnelle à la masse molaire en étendant la relation de Mark-Houwink établie pour la viscosité intrinsèque [99]:

$$\eta_0 = KM^{3.4} \quad (\text{équation III-2})$$

où K est une constante donnée pour une famille de polymères;

- le paramètre de distribution  $h$  (angle entre le rayon du cercle passant par l’origine et l’axe des abscisses) est relié à la distribution des masses molaires : plus  $h$  est grand, plus la distribution des masses est large.

La viscoélasticité du polypropylène a été mesurée en rhéométrie plan-plan en régime oscillatoire. Les résultats sont présentés dans le diagramme Cole-Cole en **Figure III.10**.

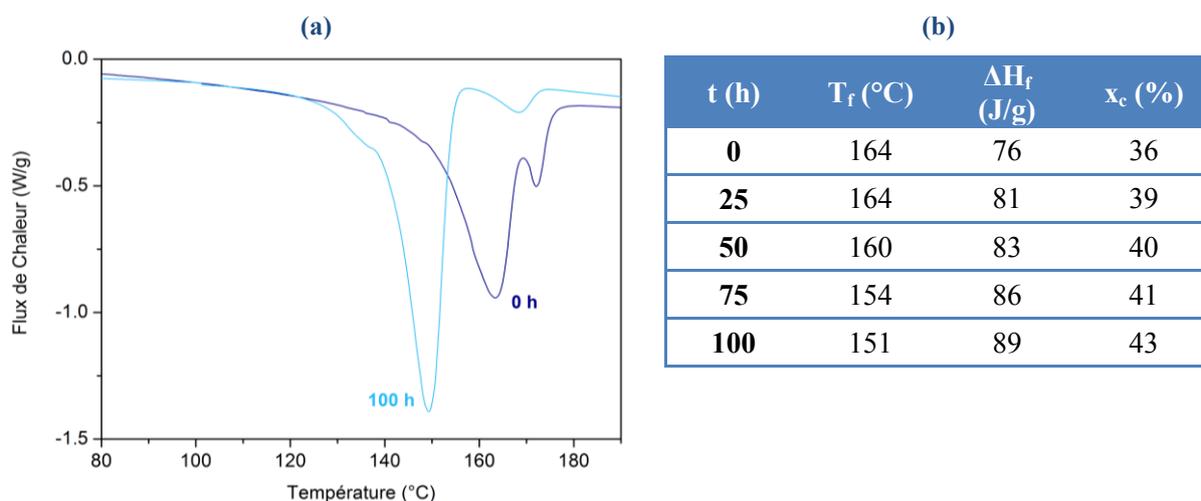


**Figure III.10. (a) Représentation Cole-Cole pour du polypropylène photo-oxydé de 0 à 100 heures, analysé à 170°C ; (b) Distribution des masses molaires estimée à partir des courbes maîtresses générées lors de la superposition temps-température**

D'après la **Figure III.10 (a)**, la représentation Cole-Cole n'est pas un arc de cercle, ce qui traduit une viscosité à cisaillement nul tendant vers une valeur infinie, caractéristique d'un système dense. Ce comportement s'atténue au cours du vieillissement, signifiant alors une augmentation de la mobilité molaire qui peut résulter de coupures de chaînes dans le milieu. Grâce au principe de superposition Temps-Température (TTS), des courbes maîtresses ont été générées et nous ont permis de proposer une estimation de la distribution des masses molaires pour plusieurs temps de vieillissement (**Figure III.10 (b)**). Les résultats indiquent que la distribution des masses se resserre et ils confirment la diminution de la masse molaire moyenne au cours du vieillissement. Les essais de rhéologie dynamique suggèrent que le polypropylène se dégrade par un mécanisme de coupures de chaînes, dès les premières heures d'irradiation.

### III.2. Phénomène de cristallisation

Les propriétés thermiques des films et des plaques de polypropylène ont été analysées par DSC et DMTA à plusieurs temps de vieillissement. Les flux de chaleur pendant la première chauffe par DSC sont présentés en **Figure III.11**. Les températures de fusion  $T_f$ , les enthalpies de fusion  $\Delta H_f$  et la cristallinité  $x_c$  extraites des thermogrammes sont listées dans le tableau de la même figure. La cristallinité est calculée comme le rapport de l'enthalpie de fusion de l'échantillon sur l'enthalpie de fusion d'un polypropylène isotactique 100 % cristallin ( $\Delta H_f^{100\%}=209$  J/g [100]).



**Figure III.11. (a) Thermogrammes par DSC d'un film de polypropylène avant vieillissement et après 100 heures d'exposition en SEPAP 12/24 ; (b) Tableau des données extraites des thermogrammes par DSC, T<sub>f</sub> la température de fusion (°C), ΔH<sub>f</sub> l'enthalpie de fusion et x<sub>c</sub> la cristallinité (%).**

Les thermogrammes indiquent que le pic de fusion est décalé vers les basses températures lorsque le polypropylène a été photo-oxydé. Les chaînes macromoléculaires semblent s'organiser en nouvelles entités, dont la fusion se passe à plus basse température [101]. D'après Fayolle [71], un faible décalage du pic principal vers les basses températures suggère que l'oxydation se passe aux interfaces des cristaux de haut point de fusion. En utilisant l'équation de Gibbs-Thomson (équation I-4), il est possible d'estimer l<sub>c</sub> l'épaisseur d'un cristal à partir de l'enthalpie de fusion ΔH<sub>f</sub> et de la température de fusion T<sub>f</sub> obtenus par DSC :

$$T_f = T_f^0 \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f l_c} \right)$$

Le calcul pour un échantillon de polypropylène non vieilli donne une épaisseur d'environ 11,8 nm, ce qui est en accord avec les données de la littérature [13, 102].

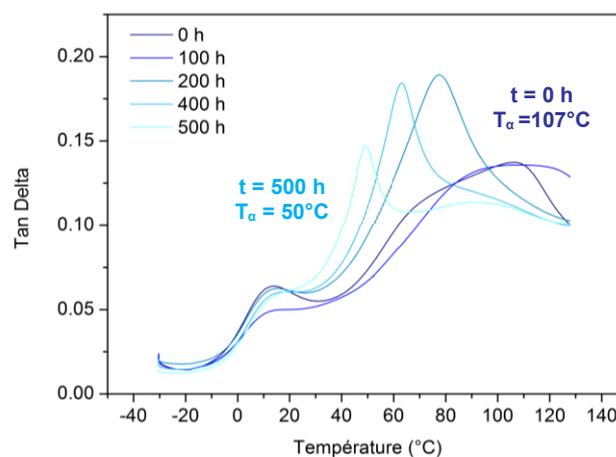
Il est largement accepté que la photo-dégradation du polypropylène se passe dans la phase amorphe, mais aussi dans le repli des lamelles [103]. Cela a pour conséquence une augmentation de l'énergie libre de surface des cristaux σ<sub>e</sub> avec le temps d'irradiation, qui se traduit par la diminution de la température de fusion. La mesure de cette température de fusion est donc le simple reflet des changements d'énergie libre de surface. L'équation de Gibbs-Thomson (équation I-4) seule ne permet pas le calcul des épaisseurs des lamelles cristallines l<sub>c</sub> au cours du vieillissement. Cependant, les équations (I-2) et (I-11) nous

permettent d'évaluer la longue période  $l_p$  et l'épaisseur de la couche amorphe  $l_a$  à plusieurs temps d'exposition. En combinant ces trois équations, la DSC permet l'estimation des distributions des épaisseurs de cristaux au cours du vieillissement [104]. Considérant la longue période constante au cours des irradiations [71], les données extraites des thermogrammes de DSC nous ont permis d'estimer les épaisseurs de lamelle pour plusieurs temps de vieillissement, présentées dans le **Tableau III.7** :

**Tableau III.7.** Estimation des dimensions de lamelles d'après les données collectées par DSC et les équations (I-2), (I-10) et (I-11). Les paramètres pour l'équation de Gibbs-Thomson sont :  $T_m^0=457$  K,  $\sigma_c=49,6 \cdot 10^{-3}$  J m<sup>-2</sup> et  $\Delta H_m=209$  J g<sup>-1</sup> [105]. Les densités amorphe et cristalline pour le PP sont respectivement de 0,852 g cm<sup>-3</sup> et 0,922 g cm<sup>-3</sup> [106].

t (h)	Epaisseur d'une lamelle cristalline $l_c$ (nm)	Epaisseur de l'amorphe interlamellaire $l_a$ (nm)
0	11.8	22.1
25	12.5	21.4
50	12.9	21
75	13.4	20.5
100	13.9	20

Les résultats présentés dans le **Tableau III.7** confirment que l'épaisseur des lamelles cristallines  $l_c$  augmente, au détriment de l'espace interlamellaire  $l_a$  [71]. Ce comportement a été confirmé par DMTA. On peut observer en **Figure III.12** un décalage du pic de Tan  $\delta$  vers les basses températures, accompagné d'un affinement du pic.



**Figure III.12.** Thermogramme par DMTA (Tan  $\delta$  en fonction de la température) d'une plaque de PP au cours du vieillissement

La  $T_g$  obtenue par DMA se situe entre 10 et 20°C, gamme de température supérieure à celle généralement déterminée par DSC étant donné que les différences de sollicitation entre les

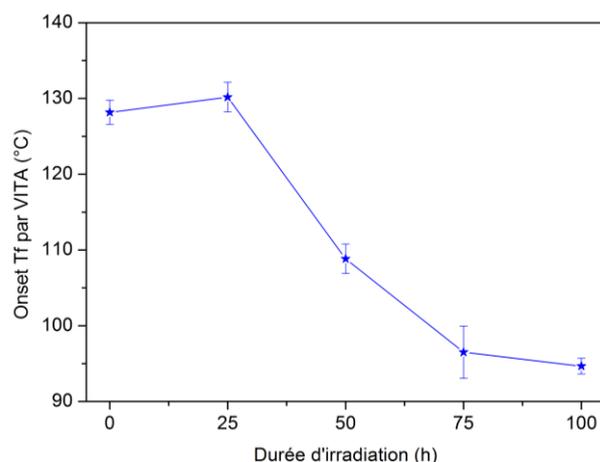
deux techniques. On peut remarquer un décalage de la  $T_g$  avant vieillissement et après 100 heures d'exposition. Ce phénomène pourrait se corrélérer au saut de coordonnées  $a^*$  et  $b^*$  du référentiel CIE  $L^*a^*b^*$  après le premier point de mesure sur la **Figure III.3**. D'autre part, des essais en étuve sous vide à 60°C ont confirmé l'hypothèse de la réorganisation des chaînes dans les premières heures de vieillissement.

Le pic de  $\text{Tan } \delta$  dans la gamme 37 - 82 °C peut être attribué à la relaxation  $\alpha$  [107], qui n'existe qu'en présence de phase cristalline [108], et qui peut être comparé à la température de fusion  $T_f$  obtenue par DSC. Le décalage de ce pic vers les basses températures, ainsi que la modification de son épaisseur traduit une augmentation de la mobilité moléculaire, qui serait cohérent avec un mécanisme de coupures de chaînes.

Nous pouvons déduire de cette étude à l'échelle macromoléculaire que **le taux de cristallinité globale du polypropylène augmente lors de sa photo-oxydation.**

La comparaison entre les différentes échelles de mesure des propriétés mécaniques au paragraphe II-3 a mis en évidence la présence d'un profil de dégradation. Il est important de tenir compte des épaisseurs analysées pour comparer nos mesures. En effet, des films fins (50  $\mu\text{m}$ ) ont été analysés par DSC, des plaques épaisses (2 mm) ont été sollicitées en flexion « Dual-Cantilever » par DMTA. Le taux de matière dégradée n'est évidemment pas le même dans les deux types d'analyse, puisque par DSC, l'échantillon est analysé dans toute son épaisseur, alors que la surface dégradée est « diluée » dans l'épaisseur de la plaque pour l'analyse par DMTA.

Une troisième méthode a été utilisée pour mesurer les propriétés thermiques à l'extrême surface du polypropylène, à savoir l'analyse thermique par AFM (mode VITA). Cette technique permet de caractériser les transitions thermiques des polymères telles que le point de fusion  $T_f$  ou la température de transition vitreuse  $T_g$ , en limitant la mesure aux premiers nanomètres en surface de l'échantillon. En appliquant un programme à la pointe de température, une déflexion sera détectée lors d'une transition thermique. La **Figure III.13** présente l'évolution de la température de fusion du polypropylène déterminée par AFM au cours du photo-vieillissement.



**Figure III.13. Evolution de la température de fusion  $T_f$  (onset) mesurée par AFM (analyse thermique VITA) au cours du photo-vieillissement en SEPAP 12/24.**

Si l'on compare la température de fusion d'un échantillon de polypropylène non vieilli mesurée par AFM (128 °C) à celle par DSC (164°C), on note un écart très important. La mesure des températures de transition des polymères dépend largement des conditions opératoires, et notamment du programme de température utilisé. Par AFM, une rampe de chauffe de 5°C s<sup>-1</sup> est appliquée à la pointe, contre une vitesse de 10°C min<sup>-1</sup> en DSC. D'autre part, lors de la mesure par AFM, la pointe est chauffée et on peut observer sa déflexion lorsqu'une transition thermique du polymère est atteinte. Or, pour éviter que la pointe ne s'enfonce trop dans l'échantillon au risque de l'endommager, elle est rétractée immédiatement. On doit considérer que la mesure de la  $T_f$  par AFM peut être comparée à l'onset du pic de fusion par DSC, correspondant au début du phénomène de fusion (cristaux de plus petites dimensions). Outre ces différences de températures pour le PP non vieilli, les évolutions de  $T_f$  sont comparables quelle que soit la technique de caractérisation, et synonymes d'une augmentation de la mobilité moléculaire.

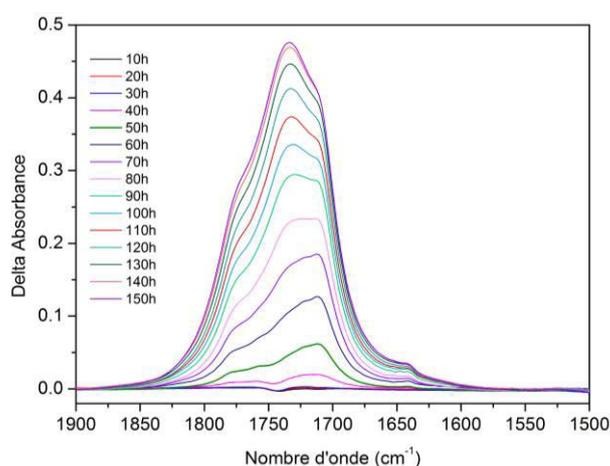
D'un point de vue macromoléculaire, toutes nos analyses confirment que **la photo-oxydation du polypropylène entraîne une augmentation de la cristallinité. Ce phénomène est appelé « chimicristallisation »**, et a été décrit dans la littérature dans le cadre de l'oxydation des polyoléfines [109]. Dans une revue du même auteur [71], la dégradation du polypropylène est décrite par un mécanisme de coupures aléatoires, entraînant la diminution de la masse molaire puis un phénomène de chimicristallisation. Ainsi, l'espace interlamellaire est réduit, et conduit à la rupture comme l'a montré le suivi des propriétés mécaniques dans la section précédente (II-3).

## IV. Influence de la photo-oxydation à l'échelle moléculaire

### IV.1. Evolutions de structure chimique

Depuis les années 70, la photo-oxydation du polypropylène est classiquement suivie par mesure de l'absorbance à  $1712\text{ cm}^{-1}$  en spectroscopie infrarouge, correspondant aux produits carbonylés tels que les acides carboxyliques, les esters, les lactones etc.... Pour uniformiser les méthodes de suivi, l'indice des carbonyles a été proposé par Mellor en 1973 [61], et a été considérablement utilisé depuis [110-112].

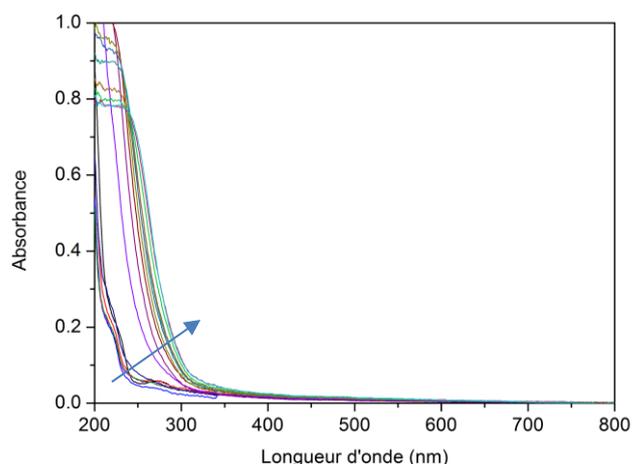
L'accumulation des produits carbonylés dans un film de  $50\text{ }\mu\text{m}$  au cours de son photo-vieillessement est présentée en **Figure III.14**.



**Figure III.14. Spectre Infrarouge de différence  $A(t)-A(t_0)$  dans la région  $1900-1500\text{ cm}^{-1}$  d'un film de polypropylène photo-oxydé.**

Le premier constat est que les spectres présentent une bande complexe de photo-produits dans la région  $1900-1500\text{ cm}^{-1}$ , phénomène connu depuis des années [113]. La bande des carbonyles est convoluée puisque trois photo-produits majoritaires absorbent dans la même région, c'est-à-dire les acides carboxyliques sous forme dimère ( $1712\text{ cm}^{-1}$ ) [114], les esters ( $1735\text{ cm}^{-1}$ ) [115], et les  $\gamma$ -lactones ( $1780\text{ cm}^{-1}$ ) [116]. Aucun produit carbonylé n'est détecté avant 40 heures d'exposition, et le pic d'absorption maximale semble s'inverser des acides dimères aux esters après 80 heures d'irradiation.

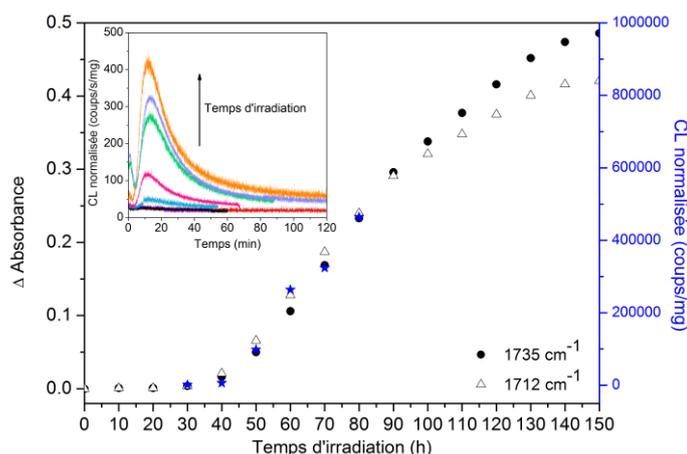
Un suivi par spectroscopie UV-Visible nous permet de détecter l'apparition de produits absorbants. Les spectres UV-Vis sont présentés en **Figure III.15**.



**Figure III.15. Spectres UV-Visible d'un film de polypropylène de 50 µm au cours de son vieillissement en SEPAP 12/24.**

Les films ne présentent pas d'absorption dans le visible ( $\lambda \geq 400$  nm), ils sont donc incolores. Les spectres UV montrent un décalage du front d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde, sans dépasser la limite du visible à 400 nm. Cette observation traduit la formation de produits d'oxydation, confirmée par la spectroscopie infrarouge.

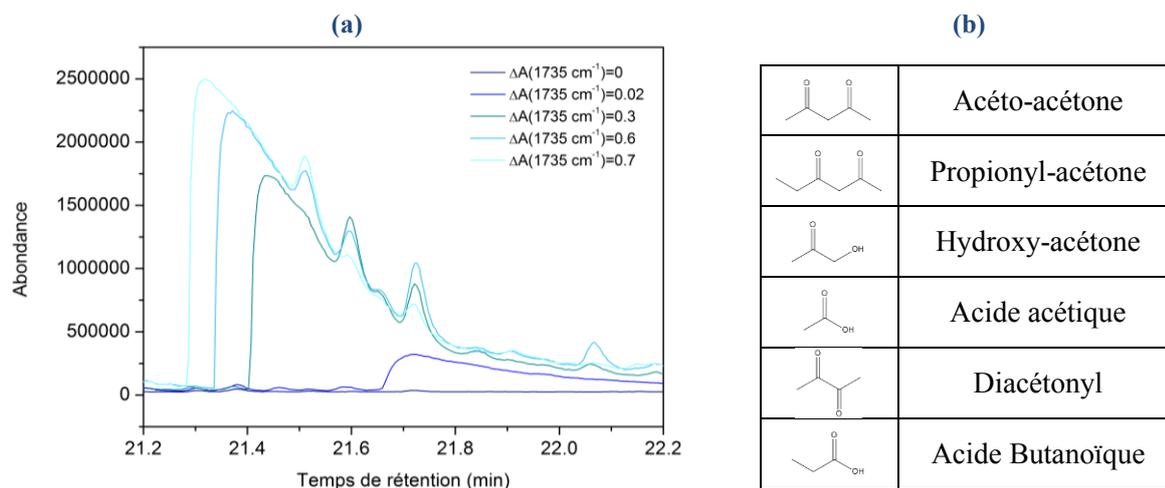
Ashby a proposé une autre technique très sensible pour suivre l'oxydation des polymères : la chimiluminescence (CL) [117]. Depuis lors, la chimiluminescence a été très valorisée, en particulier par George et son équipe [118-120]. Des expériences de chimiluminescence, considérée comme une technique pointue pour suivre la dégradation des polymères [120], ont été menées sur des films de polypropylène à plusieurs temps d'exposition. La **Figure III.16** compare la variation de l'absorbance par infrarouge à  $1712\text{ cm}^{-1}$  et  $1735\text{ cm}^{-1}$ , et l'intensité de chimiluminescence en fonction du temps d'irradiation.



**Figure III.16. Evolutions de l'absorbance à  $1735\text{ cm}^{-1}$  (●) et  $1712\text{ cm}^{-1}$  (Δ) en fonction du temps d'irradiation, et comparées à la modification de l'intensité de chimiluminescence (★). Encart: Chimiluminescence normalisée (coups/s/mg) pour différents temps d'irradiation.**

On peut voir que les données obtenues par chimiluminescence suivent exactement celles de spectroscopie infrarouge. Par conséquent, la détection des hydroperoxydes ou toutes autres espèces oxydées [89] dans ce cas n'est pas plus sensible que celle des carbonyles, donc la période d'induction déterminée par spectroscopie infrarouge est équivalente à celle obtenue par chimiluminescence, c'est-à-dire 40 heures. A partir de cette comparaison, nous pouvons conclure que la chimiluminescence ne peut pas nous fournir de critère plus précoce de détection de la photo-oxydation du polypropylène que la détermination des produits d'oxydation par spectroscopie infrarouge.

Il y a été montré dans les années 90 [60] que la photo-oxydation du polypropylène génère une quantité non négligeable de produits de faible masse molaire. Pour identifier le produit volatil majoritaire, des analyses chromatographiques en phase gazeuse ont été effectuées grâce à la méthode d'extraction SPME couplée à des analyses GC-MS. Des films ont été irradiés en SEPAP 12/24 dans des flacons en verre scellés hermétiquement, et analysés à plusieurs temps d'irradiation. Seule une partie des chromatogrammes est présentée en **Figure III.17**, correspondant aux temps de rétention entre 21,2 et 22,2 min pour se focaliser sur le produit majoritaire:

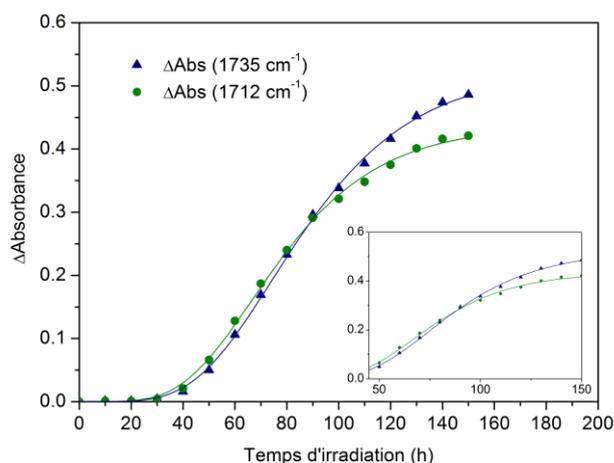


**Figure III.17. (a) Chromatogrammes de phase gazeuse de produits issus de la photo-dégradation du polypropylène pour plusieurs temps d'irradiation en SEPAP 12/24. La légende indique l'absorbance à 1735 cm<sup>-1</sup> d'un film témoin irradié dans les mêmes conditions ; (b) Principaux produits volatils identifiés par Micro-Extraction en Phase Solide après 50 h d'irradiation.**

Ces chromatogrammes ont montré que le produit volatil majoritaire est l'acide acétique, détecté dès 25 heures d'exposition. Le tableau de la même figure liste les autres produits volatils détectés en quantité importante. Grâce à cette analyse des produits volatils, il est évident que la photo-oxydation débute dès le début des irradiations puisque l'acide acétique est détecté dès 25 heures, alors qu'aucune des précédentes mesures (IR, CL) n'avait détecté de photo-produits avant 40 heures d'irradiation.

Les chromatogrammes obtenus par SPME confirment les observations d'autres auteurs [60], et indiquent que dès le début des expositions, plusieurs produits de faible masse molaire sont formés dans la matrice polymérique.

Ce résultat nous permet de mieux comprendre le décalage progressif du maximum d'absorption montré sur les spectres de la **Figure III.14**, qui avait déjà été observé [113] mais jamais expliqué. La **Figure III.18** confirme l'inversion des maximums d'absorbance à 1735 cm<sup>-1</sup> et 1712 cm<sup>-1</sup> au cours du photo-vieillessement d'un film de polypropylène :



**Figure III.18. Evolution des absorbances à 1735 cm<sup>-1</sup> et 1712 cm<sup>-1</sup> d'un film de polypropylène de 50 µm au cours des irradiations en SEPAP 12/24.**

La SPME a montré que l'acide acétique était formé dès les premières heures de vieillissement. Une partie de l'acide acétique est piégée dans le polymère et s'accumule, participant à l'absorption maximale à 1712 cm<sup>-1</sup>, tandis qu'une petite portion migre et s'évapore en phase gazeuse. On peut alors considérer que l'acide acétique atteint une concentration maximale dans le polymère, à partir de laquelle il migre dans l'atmosphère environnante. Au contraire, les groupes esters détectés à 1735 cm<sup>-1</sup> font partie de produits de chaîne, empêchant toute migration. Cette inversion de maximum 1712 cm<sup>-1</sup>/1735 cm<sup>-1</sup> intervient lorsque l'absorbance atteint une valeur entre 0,2 et 0,3 (pour un film de 50 µm), ce qui correspond à une concentration critique. Cette concentration critique a été confirmée en faisant varier l'épaisseur des films utilisés jusqu'à 100 µm, en vérifiant qu'il n'existait pas de profil de dégradation jusqu'à cette épaisseur.

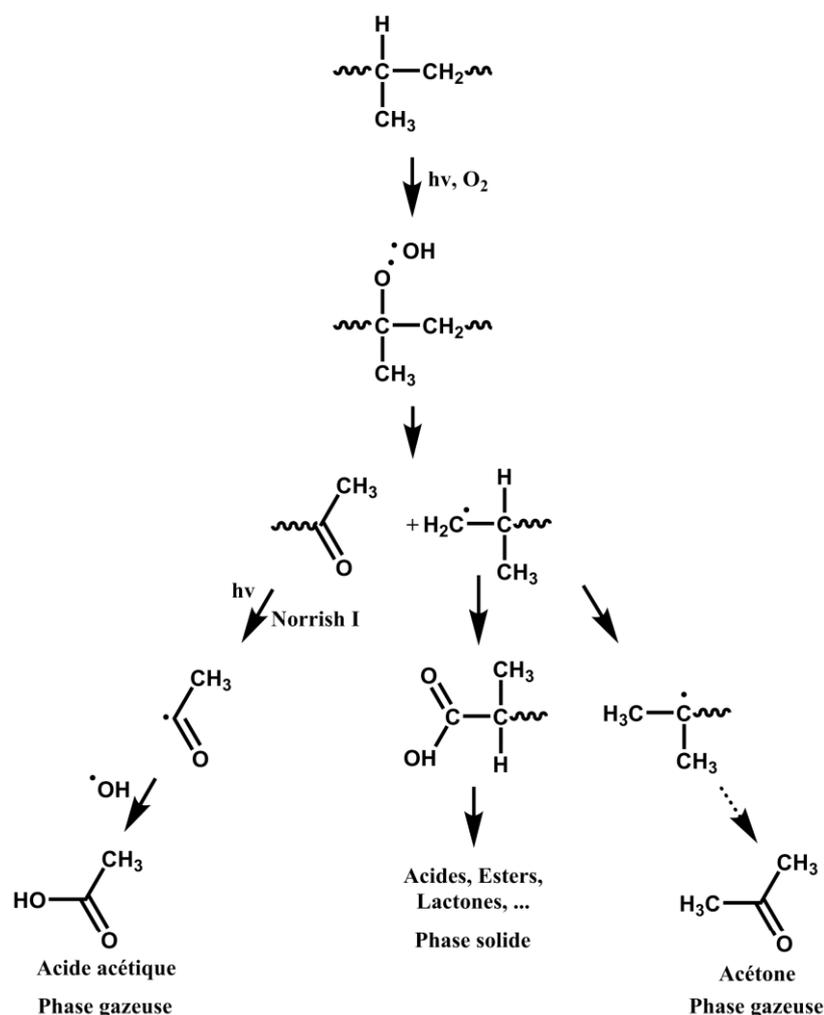
Avant cette concentration, les acides sont les photo-produits majoritaires responsables de la forme de la bande des carbonyles. Passé ce seuil, une partie des acides formés est perdue puisqu'ils s'évaporent d'après les produits volatils détectés par SPME dans la phase gaz. Seuls les photo-produits macromoléculaires c'est-à-dire les groupes esters continuent de s'accumuler dans le film : on voit donc la bande des carbonyles augmenter à 1735 cm<sup>-1</sup>.

Au regard de ces résultats, la fiabilité de cette bande à 1712 cm<sup>-1</sup> peut être remise en cause comme critère de quantification de l'oxydation du polypropylène. Puisqu'une part significative des produits d'oxydation n'est pas détectée par spectroscopie infrarouge, l'absorbance à 1712 cm<sup>-1</sup> ne peut pas être considérée comme une sonde efficace pour mesurer le degré de dégradation. Ce constat est particulièrement vrai lorsque l'on se focalise sur la

durée de la période d'induction. Ce n'est pas la sensibilité de l'IR pour détecter l'oxydation du polypropylène qui est remise en cause, mais la manière dont l'IR est utilisée qui doit être examinée avec précision. Nous devons donc trouver un critère de suivi pertinent nous permettant de détecter les modifications les plus précoces résultant de la photo-oxydation.

#### IV.2. Mécanismes de coupures de chaînes

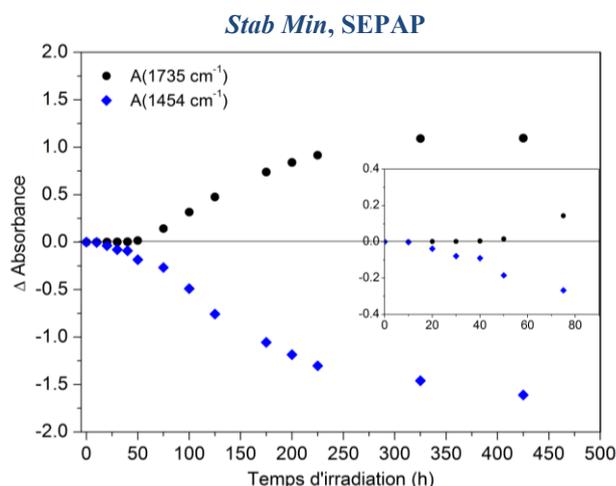
Grâce aux résultats exposés précédemment et à une étude de la littérature [113], un mécanisme plus efficace de la photo-oxydation du polypropylène est présenté en **Figure III.19**:



**Figure III.19. Mécanisme de la photo-oxydation du polypropylène**

Le mécanisme présenté ci-dessus indique que les produits volatils majoritaires, c'est-à-dire l'acide acétique et l'acétone, portent des fonctions CH<sub>3</sub>. Il semblerait judicieux de suivre la modification des bandes de vibrations associées au groupement méthyle du polypropylène.

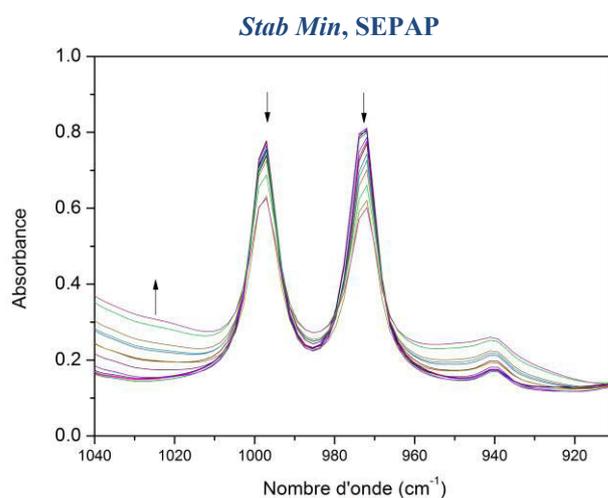
La **Figure III.20** compare les variations des absorbances à  $1735\text{ cm}^{-1}$  et  $1454\text{ cm}^{-1}$  (vibration asymétrique du C-H méthyle) au cours des irradiations :



**Figure III.20.** Evolutions de l'absorbance de la bande C=O à  $1735\text{ cm}^{-1}$  (●) et CH<sub>3</sub> à  $1454\text{ cm}^{-1}$  (◆) d'un film de polypropylène au cours de son vieillissement en SEPAP 12/24.

On voit grâce à cette figure que la bande de vibration des CH<sub>3</sub> à  $1454\text{ cm}^{-1}$  diminue comme supposé dans le paragraphe précédent, et que cette diminution est détectée avant qu'une bande C=O n'apparaisse. Les variations de l'absorbance des groupes méthyles peuvent alors être considérées comme une sonde pour suivre la photo-oxydation du polypropylène. Cependant, nous devons nous assurer que cette diminution d'absorbance à  $1454\text{ cm}^{-1}$  est bien corrélée aux modifications des propriétés fonctionnelles du matériau.

La spectroscopie infrarouge permet de s'intéresser à la morphologie du polymère, et d'estimer les modifications de la fraction cristalline résultant de la photo-oxydation grâce au rapport entre les bandes  $997\text{ cm}^{-1}$  et  $973\text{ cm}^{-1}$  comme décrit au Chapitre 1.III.3. [70].

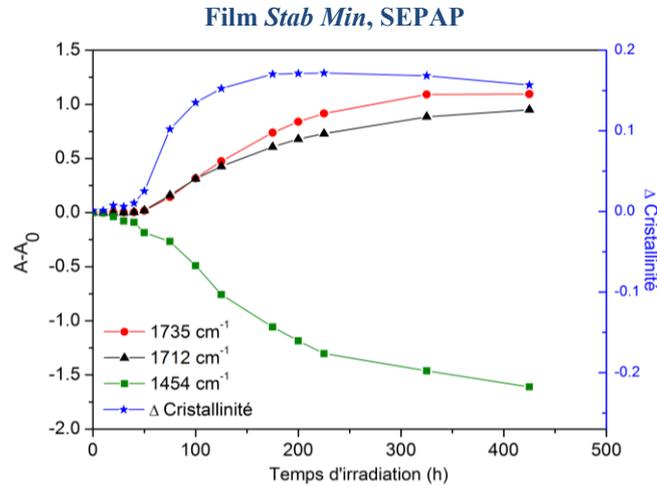


**Figure III.21.** Spectre infrarouge par transmission d'un film de PP stabilisé *Stab Min* entre  $910$  et  $1040\text{ cm}^{-1}$  au cours des irradiations en SEPAP 12/24.

Le  $\Delta$ Cristallinité peut être obtenu grâce à l'équation (III-3) [121-123]:

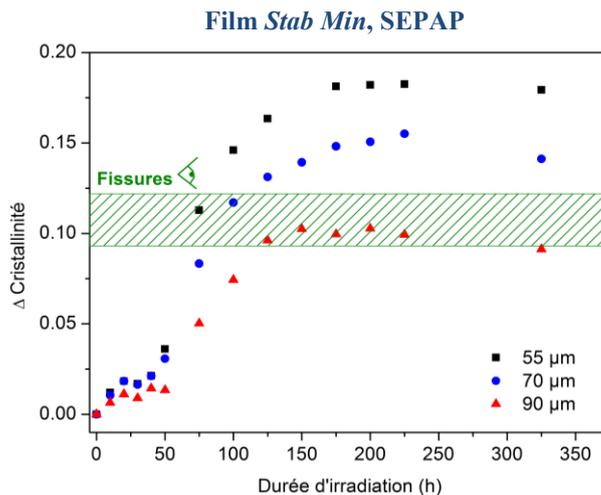
$$\Delta\text{Cristallinité} = \left( \frac{A_{998\text{ cm}^{-1}}}{A_{973\text{ cm}^{-1}}} \right)_t - \left( \frac{A_{998\text{ cm}^{-1}}}{A_{973\text{ cm}^{-1}}} \right)_{t_0} \quad (\text{équation III-3})$$

Les variations de cristallinité évaluées par spectroscopie infrarouge sont présentées en **Figure III.22** et comparées aux variations des bandes carbonyles et méthyle :



**Figure III.22.** Variations d'absorbance d'un film de PP de 50 µm stabilisé *Stab Min* à 1735 cm<sup>-1</sup> (●), 1712 cm<sup>-1</sup> (▲), 1454 cm<sup>-1</sup> (■) et  $\Delta$ Cristallinité (★).

L'irradiation entraîne la formation de fissures à la surface des échantillons de polypropylène. Les fissures peuvent être décelées à l'œil nu dans le cas des films et l'on note que les fissures deviennent visibles quand l'augmentation de cristallinité atteint 8 à 10 %, et cela quelle que soit l'épaisseur du film (50 à 100 µm), comme illustré en **Figure III.23**.



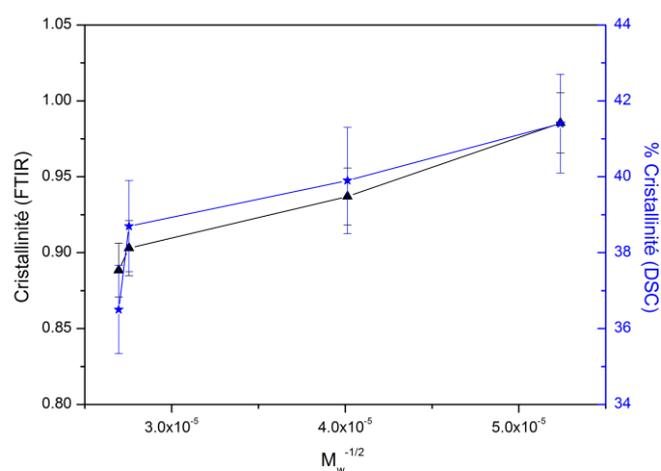
**Figure III.23.** Evolution de  $\Delta$ Cristallinité de films de PP en fonction du temps d'exposition en SEPAP 12/24 d'épaisseurs 55 µm (■), 70 µm (●) et 90 µm (▲). La zone verte correspond au seuil de perception d'une fissure à l'œil nu.

Ceci suggère qu'une corrélation existe entre les variations de cristallinité et la formation de fissures.

## V. Corrélations entre les échelles et choix de critères

Dans la partie qui suit, nous nous focaliserons sur les liens quantitatifs entre la chimie de la photo-oxydation et la dégradation résultante des propriétés du polypropylène. Les critères proposés pour quantifier le vieillissement devront être corrélés à toutes les échelles de mesure, avec pour objectif l'explication de la perte des propriétés d'aspect.

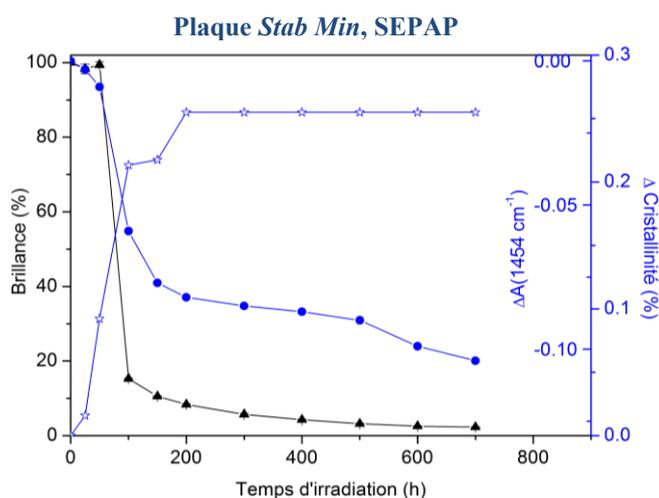
- A l'échelle moléculaire, le « pourcentage de fonctions  $\text{CH}_3$  » diminue comme le montre la **Figure III.20**, en raison de la perte de produits de faible masse molaire et de l'oxydation en  $\alpha$ . La formation des produits d'oxydation s'accompagne de coupures de chaînes. Des fissures sont détectées lorsque l'absorbance des  $\text{CH}_3$  à  $1454\text{ cm}^{-1}$  a diminué d'environ 10 % par rapport à sa valeur initiale, dans le cas de films de  $50\text{ }\mu\text{m}$ .
- A l'échelle macromoléculaire, des coupures de chaînes ont pu être mises en évidence grâce à des mesures rhéologiques. La cristallinité des échantillons irradiés a pu être déterminée par plusieurs méthodes. La **Figure III.24** montre que, comme anticipé [25], le taux de cristallinité varie linéairement avec  $M_w^{-1/2}$ .



**Figure III.24.** Cristallinité estimée par IR ( $\blacktriangle$ ) et par DSC ( $\star$ ) sur des films de  $50\text{ }\mu\text{m}$ , en fonction de  $M_w^{-1/2}$  calculé à partir des données de rhéologie.

- La mobilité macromoléculaire augmente en s'accompagnant d'une diminution des masses molaires, et en particulier  $M_w$  (**Figure III.10**), les propriétés physico-chimiques sont affectées. La DSC a permis de mettre en évidence le phénomène de chimicristallisation, avec un épaissement des lamelles cristallines d'environ 1,6 nm (soit 13 % de plus que sa valeur initiale) lorsque les fissures apparaissent. La cristallinité globale, obtenue à partir des spectres IR ou des thermogrammes de DSC, augmente d'au moins 5 %.
- En augmentant, la cristallinité renforce la surface du polymère jusqu'à une valeur maximale où les contraintes sont dissipées par fissuration. Les mesures de microdureté indiquent une augmentation de 40 MPa avant d'atteindre un plateau.
- Les fissures sont à l'origine de la perte de la réflexion spéculaire, engendrant la matification de la surface. En utilisant le critère de Rayleigh, nous avons déterminé la dimension critique d'un défaut ayant un impact sur la mesure de la brillance comme étant 60 nm.

Dans ce chapitre, seuls des résultats de spectroscopie IR et UV par transmission ont été présentés. Or, la propriété fonctionnelle étant la brillance, il convient de vérifier que les critères choisis en IR sont valables par mesure en réflexion sur des plaques (IR-ATR). La **Figure III.25** présente l'évolution de la brillance à  $20^\circ$  et des critères  $\Delta$  Cristallinité et absorbance à  $1454\text{ cm}^{-1}$  mesurés par IR-ATR en fonction du temps d'irradiation pour une plaque de PP stabilisé *Stab Min* :



**Figure III.25.** Evolution de la brillance à  $20^\circ$  ( $\blacktriangle$ ), du  $\Delta$ Cristallinité ( $\star$ ) et des variations d'absorbance à  $1454\text{ cm}^{-1}$  ( $\bullet$ ) mesurés par IR-ATR sur une plaque de PP stabilisé *Stab Min* en fonction du temps d'exposition en SEPAP 12/24.

Ces résultats confirment qu'une augmentation de 5 % de cristallinité précède la perte brutale de brillance, et le critère CH<sub>3</sub> mesuré grâce à la bande à 1454 cm<sup>-1</sup> par IR-ATR évolue dès le début des expositions.

Les différents critères utilisés à toutes les échelles de mesure et leurs valeurs seuils correspondantes pour chaque technique sont résumés dans le **Tableau III.8**.

**Tableau III.8. Valeurs seuils de suivi de la fissuration du polypropylène**

Critère: Fissuration (75 h d'irradiation)		
Phénomène	Technique	Seuil
Coupures de chaînes	IR	%CH <sub>3</sub> ≤ 90 %
Cristallinité	IR	ΔCrist <sub>FTIR</sub> ≥ 0.08
	DSC	Décalage T <sub>f</sub> : -10°C (164 à 154°C)
	DSC	%Crist <sub>DSC</sub> ≥ 5 %
	DSC	ΔI <sub>c</sub> ≥ 13 %
Modifications de propriétés mécaniques	Micro-Hv	ΔH <sub>v</sub> ≥ 40 MPa
Fissuration	Microscopie Optique	Critère de Rayleigh: $h \geq 60$ nm
Perte de brillance	Brillancemètre	ΔB20° = - 85 %

Afin de récapituler les phénomènes de chimicristallisation à l'origine de la fissuration, le schéma en **Figure III.26** rappelle quelles sont les profondeurs analysées pour chaque technique, en fonction des temps caractéristiques d'exposition en SEPAP 12/24 pour une plaque de PP stabilisé *Stab Min*.

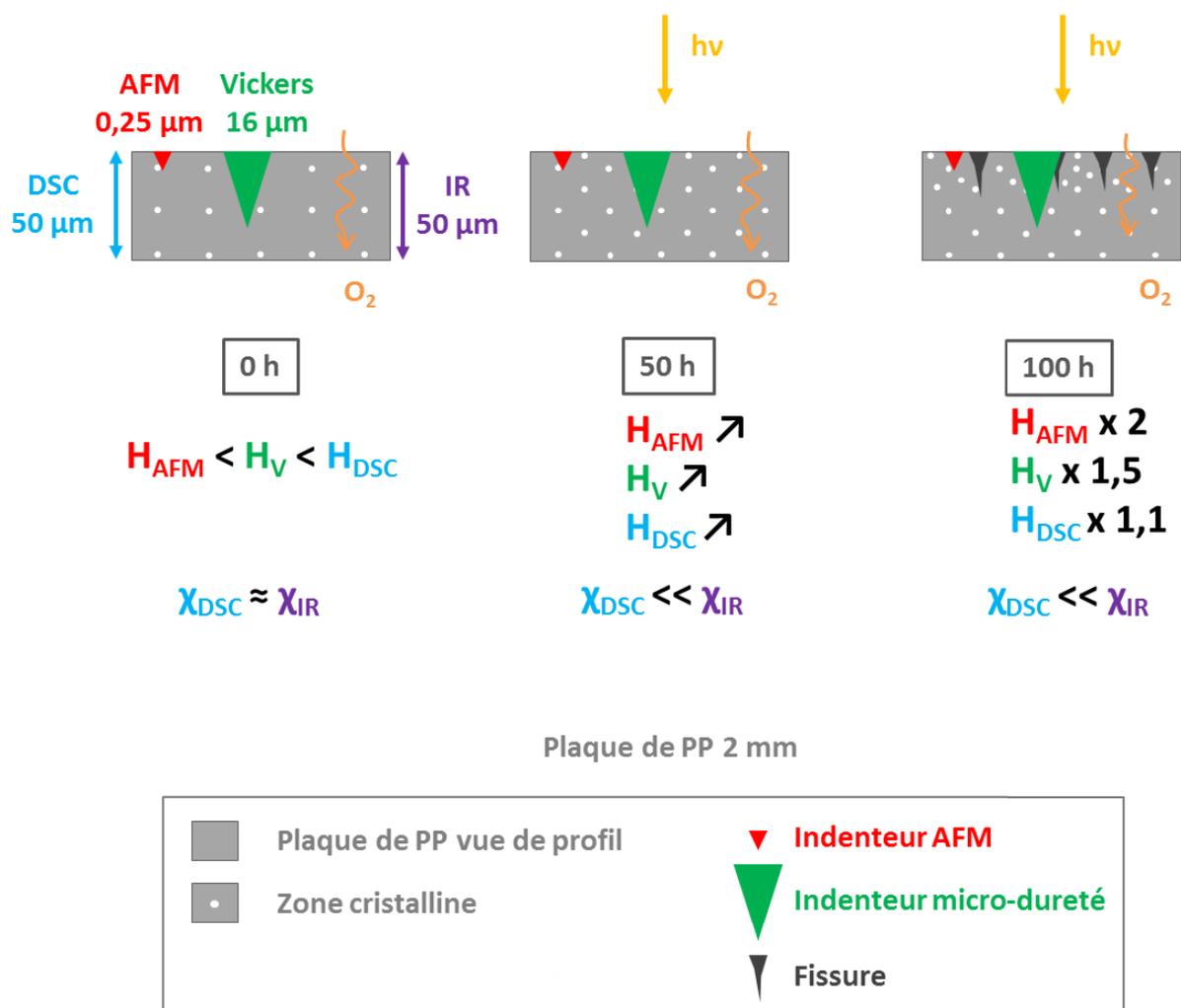


Figure III.26. Schéma récapitulatif de la chimicristallisation au cours de la photo-oxydation d'une plaque en polypropylène, avec indications des profondeurs analysées par DSC, IR, micro-dureté et nanodureté.

## Conclusion

Cette étude multi-échelles de la photo-oxydation du polypropylène a montré que la dégradation pouvait être suivie à toutes les échelles de mesure. Notre objectif était de déterminer des critères de suivi pertinents pour prévoir la dégradation des propriétés d'aspect, c'est-à-dire dans ce cas, prévoir la perte de la brillance.

En terme de vieillissement d'aspect, une perte de 85 % de la brillance initiale après 50 heures de vieillissement en SEPAP 12/24 a été mesurée, marquant le passage d'une surface brillante à une surface mate. La perte de la réflexion spéculaire a été confirmée par mesure de spectroscopie UV-Visible par réflexion à la surface des plaques, et par l'augmentation du critère  $L^*$  en colorimétrie  $L^*a^*b^*$ .

Au niveau de la topographie, des défauts de surface ont été révélés par microscopies optique et électronique à balayage. L'apparition d'un réseau de fissures orientées de dimensions supérieures au critère de Rayleigh (estimé à 60 nm) a justifié la perte de la brillance après 50 heures de vieillissement.

La mesure des propriétés mécaniques à plusieurs échelles (nano-dureté, micro-dureté, module d'Young par DMTA) a mis en évidence un profil de dégradation sur les 10 premiers microns des plaques. Les propriétés mécaniques augmentent dès le début des irradiations, jusqu'à la fissuration de la surface accompagnant la chute de ces propriétés. De la déformation plastique a été mise en évidence par AFM en mode nano-indentations dans les 250 premiers nanomètres, ainsi qu'un phénomène d'adhésion suggérant la présence de molécules de faible masse molaire en surface.

Des mesures rhéologiques ont mis en évidence une augmentation de la mobilité moléculaire associée à des coupures de chaînes, et une diminution de la distribution des masses molaires. L'étude des propriétés thermiques du polymère par DSC a révélé une diminution de la température de fusion et une augmentation de l'épaisseur des lamelles cristallines. Ces observations ont validé l'hypothèse d'un processus de chimicristallisation, résultant de coupures des chaînes macromoléculaires et une réorganisation de celles-ci. Le taux de cristallinité globale augmente de 5 % quelle que soit la technique utilisée, jusqu'à atteindre un seuil limite où les contraintes sont dissipées par fissuration. L'identification des produits volatils a confirmé qu'une part non négligeable de photo-produits migre vers l'atmosphère. De plus, la perte d'épaisseur et l'érosion constatées viennent confirmer la perte de produits volatils. Sur la base du mécanisme de photo-oxydation du polypropylène bien décrit dans la

littérature, un nouveau critère a pu être proposé : le suivi de la bande des CH<sub>3</sub> à 1454 cm<sup>-1</sup> (Indice Méthyle).

Les résultats donnés dans ce chapitre nous ont permis de proposer une corrélation quantitative entre les diverses échelles de mesure. Il semble que la perte des propriétés fonctionnelles soit gouvernée par un processus de chimicristallisation. Nous avons obtenu une valeur quantitative de 5 % d'augmentation de cristallinité par DSC et par IR comme critère de détection précoce de dégradation. Un nouveau critère basé sur la spectroscopie infrarouge a été proposé : la bande des CH<sub>3</sub> à 1454 cm<sup>-1</sup>, dont la détection est plus précoce que celle de la bande des carbonyles.

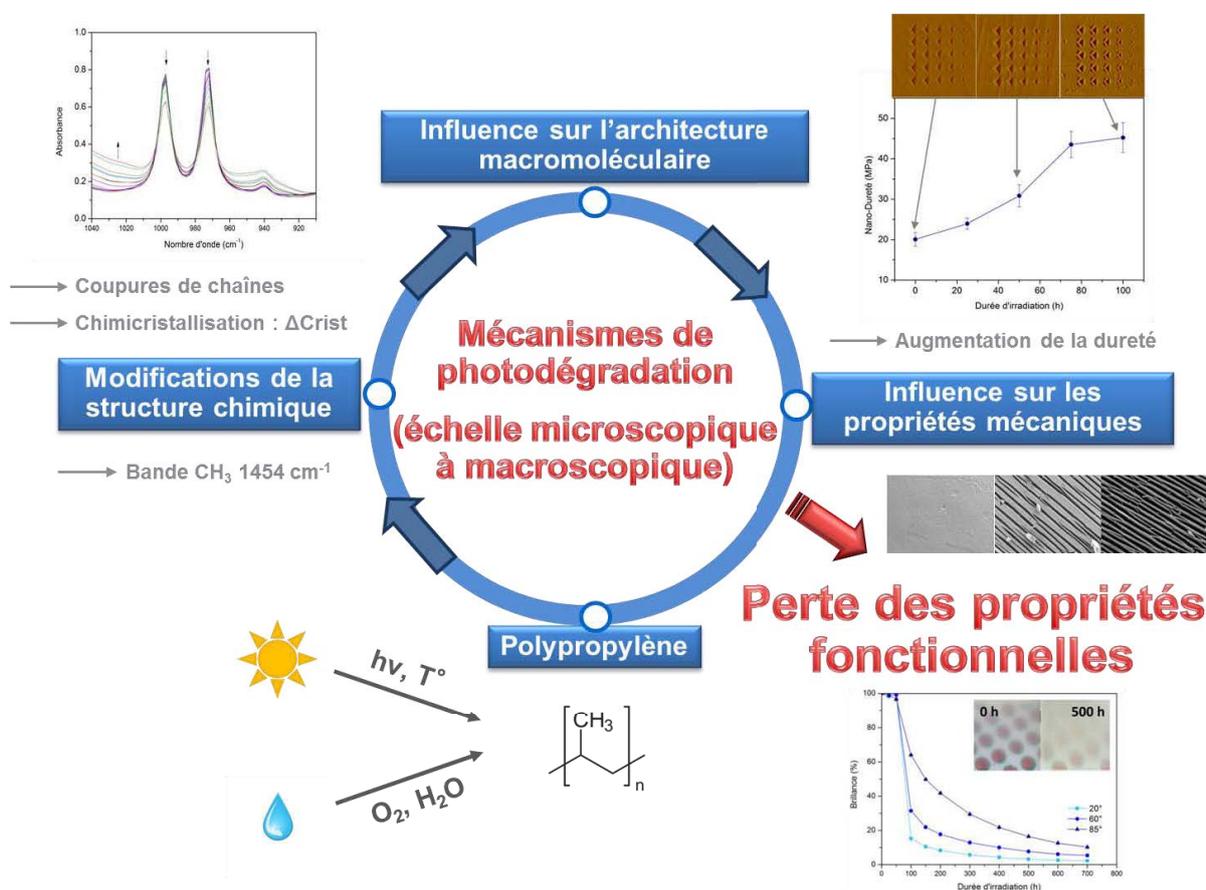


Figure III.27. Schéma récapitulatif des résultats obtenus dans le cas de la photo-dégradation du polypropylène non formulé en suivant la démarche multi-échelles.





# 4

**RELIER LES MODIFICATIONS  
DE LA STRUCTURE CHIMIQUE  
AUX PROPRIÉTÉS  
FONCTIONNELLES. CAS DU  
POLYPROPYLÈNE PIGMENTÉ.**

---



## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	<b>121</b>
<b>I. BRILLANCE</b>	<b>122</b>
<b>I.1. Vieillissement photochimique en conditions sèches</b>	<b>122</b>
I.1.1. Critère moléculaire	125
I.1.2. Critère physico-chimique	127
I.1.3. Critère mécanique	128
I.1.4. Corrélations entre les échelles	130
<b>I.2. Vieillissement photochimique en conditions humides, avec et sans aspersion</b>	<b>131</b>
I.2.1. Critère moléculaire	133
I.2.2. Critère physico-chimique	137
I.2.3. Corrélations, impact de l'eau	138
<b>II. COULEUR</b>	<b>140</b>
<b>II.1. Vieillissement photochimique des pigments</b>	<b>140</b>
II.1.1. Pigment Rouge « Haut de Gamme »	141
II.1.2. Pigment Rouge « Bas de Gamme »	143
II.1.3. Pigment Bleu	144
II.1.4. Pigment Jaune	145
II.1.5. Conclusions sur le vieillissement photochimique des pigments	146
<b>II.2. Vieillissement photochimique des formulations pigmentées</b>	<b>147</b>
II.2.1. Vieillissement photochimique en conditions sèches	147
II.2.1.1. SEPAP 12/24 vs. SUNTEST XLS+	147
II.2.1.2. Modifications de la couleur	149
II.2.2. Vieillissement photochimique en conditions humides, avec et sans aspersion	156
II.2.2.1. SEPAP 12/24 avec et sans aspersion	156
II.2.2.2. WOM avec et sans aspersion	158
<b>CONCLUSION</b>	<b>160</b>



## Introduction

Dans ce chapitre nous nous intéresserons au vieillissement du polypropylène teinté dans la masse, en s'attachant à décrire les mécanismes à l'origine de la perte de ses propriétés d'aspect en distinguant la **brillance** et la **couleur**.

Le chapitre 3 nous a permis d'expliquer la perte de la brillance du polypropylène non pigmenté en suivant une approche multi-échelles, et de définir pour chaque critère proposé une valeur seuil en vue de prévoir la perte de la brillance de manière précoce.

Dans ce chapitre, nous reprendrons tous les critères précédemment proposés pour valider le protocole de suivi de la photo-oxydation dans le cadre de la dégradation du polypropylène teinté dans la masse. L'ajout de pigments organiques dans la matrice polypropylène est en effet à même de modifier le comportement des formulations lorsqu'elles sont soumises à un vieillissement photochimique, en jouant notamment sur l'absorption de la lumière.

Une première partie sera dédiée au suivi du vieillissement en vue d'expliquer la perte de la brillance du PP teinté dans la masse, en conditions sèches en SEPAP 12/24 et en présence d'eau dans le cadres d'essais en SEPAP 12/24 avec aspersion d'eau, ainsi qu'en enceinte WOM (dont l'humidité relative est de 50 %) avec et sans aspersion d'eau.

Dans une seconde partie consacrée à l'impact de la lumière sur l'évolution de la couleur, le comportement photochimique des pigments sera étudié, dans un premier temps en phase solide (hors matrice) et en conditions sèches. Ensuite, les formulations teintées dans la masse seront soumises à un vieillissement photochimique (SEPAP 12/24, WOM) et la démarche analytique sera orientée vers le suivi des modifications de la couleur. Nous étudierons aussi l'impact de l'eau sur le vieillissement photochimique du polypropylène teinté dans la masse, pour se rapprocher des conditions climatiques auxquelles seront exposées les pièces extérieures de carrosserie de type bouclier.

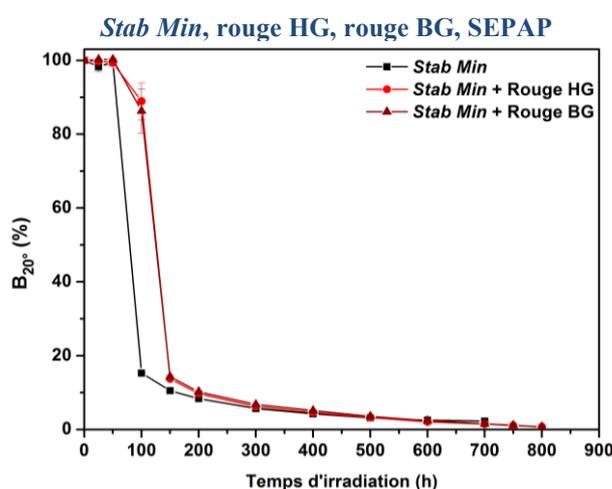
## I. Brillance

Afin de relier le vieillissement chimique du polypropylène teinté dans la masse en conditions extérieures, une étude de photo-vieillissement a été menée sous environnements sec et humide, avec et sans aspersion d'eau).

### I.1. Vieillissement photochimique en conditions sèches

Cette première partie a pour objectif de comprendre l'influence de l'ajout d'un pigment organique sur le vieillissement photochimique du polypropylène, et notamment sur la perte de brillance. Pour cela, trois formulations de polypropylène stabilisé *Stab Min* (voir Chapitre 2 I.1) ont été exposées en enceinte SEPAP 12/24 : la référence sans pigment, une formulation teintée avec un pigment rouge classé « Haut de Gamme » (HG), selon le fournisseur BASF, et avec un pigment rouge dit « Bas de Gamme » (BG). Les critères de suivi du vieillissement proposés au chapitre 3 seront repris pour vérifier que le protocole s'applique dans le cas de formulations pigmentées. Une comparaison entre les deux pigments sera faite pour vérifier la classification « haut de gamme » / « bas de gamme » proposée par le fournisseur d'échantillons.

La brillance a été mesurée à un angle de 20° sur des plaques de polypropylène teintées dans la masse ou non, au cours de leur photo-vieillissement en conditions sèches. Les résultats sont présentés en **Figure IV.**



**Figure IV.1.** Evolution de la Brillance à 20° (%) des plaques en PP stabilisé *Stab Min* sans pigment (■), avec le pigment rouge HG (●) et avec le pigment rouge BG (▲), au cours du photo-vieillissement en SEPAP 12/24.

Le premier constat que l'on peut faire au vu des résultats de brillance est que l'ajout de pigment ne modifie apparemment pas le mécanisme physique à l'origine de la perte de brillance, la chute étant aussi brutale avec et sans pigment. Pendant un intervalle de 50 heures d'irradiation, la brillance chute en effet de 80 % quelle que soit la formulation. Un retard de 50 heures dans la perte des propriétés d'aspect est associé à un effet retardateur des pigments.

La brillance ayant évolué dès les 150 premières heures d'exposition en SEPAP 12/24, nous nous attendons à des modifications de la réflexion de la lumière à la surface des plaques. Un suivi de la réflectance par UV-VIS sur plaques a été effectué, et les résultats obtenus sont présentés en **Figure IV.2**. Sur cette même figure sont reportés les spectres UV-Vis par transmission des films de 50  $\mu\text{m}$  avant irradiation.

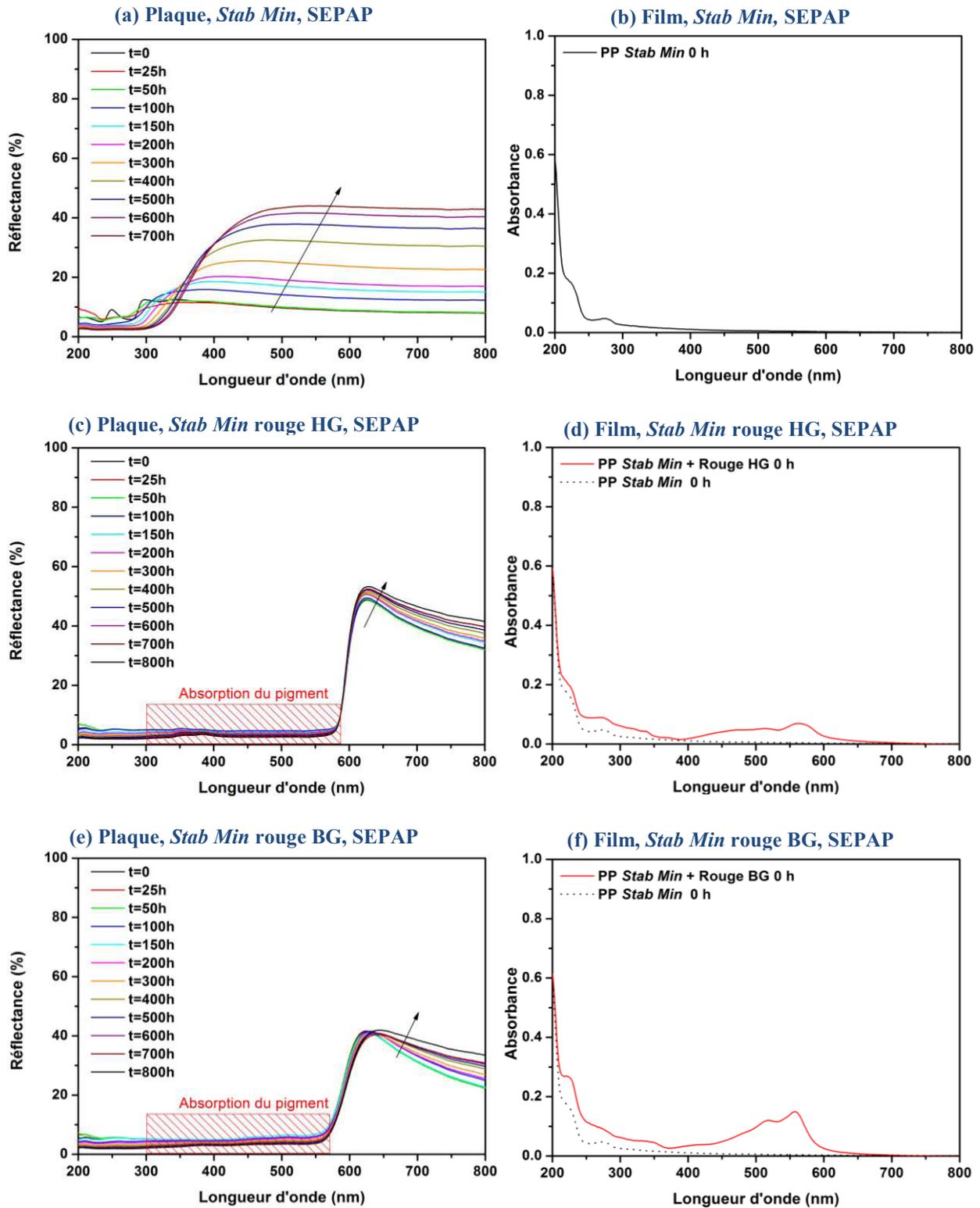


Figure IV.2. Spectres UV-Vis par réflexion des plaques en PP stabilisé *Stab Min* sans pigment (a), avec le pigment rouge HG (c) et avec le pigment rouge BG (e) au cours du photo-vieillessement en SEPAP 12/24. Spectres UV-Vis par transmission des films de 50  $\mu\text{m}$  avant vieillissement du PP stabilisé *Stab Min* teinté avec le rouge HG (d) et BG (f), en comparaison avec le PP sans pigment (b).

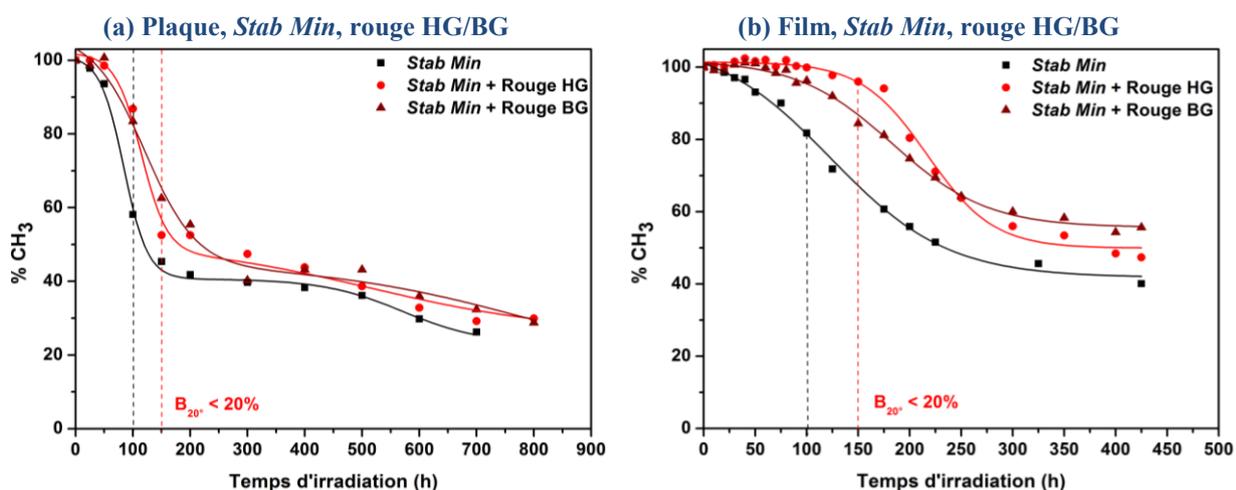
Si on compare les spectres (c) et (e) de la **Figure IV.2** entre 300 et 600 nm, on voit que la réflectance est quasiment nulle en raison de l'absorption du pigment à ces longueurs d'onde ((d) et (f)). On pourrait envisager que lors du vieillissement photochimique, l'absorption du pigment dans cette gamme de longueurs d'onde ait un effet sur l'absorption de la lumière. L'effet retardateur des pigments observé en **Figure IV.** pourrait éventuellement provenir de ce caractère absorbant des pigments, qui joueraient le rôle de filtre interne.

D'autre part, les spectres UV-VIS en réflexion mettent en évidence l'augmentation de la réflectance sur toutes les longueurs d'onde du visible au cours du temps d'exposition.

En reprenant tous les critères proposés dans le chapitre 3, nous pourrions suivre de manière précise l'impact des pigments sur le photo-vieillissement du polypropylène en conditions sèches.

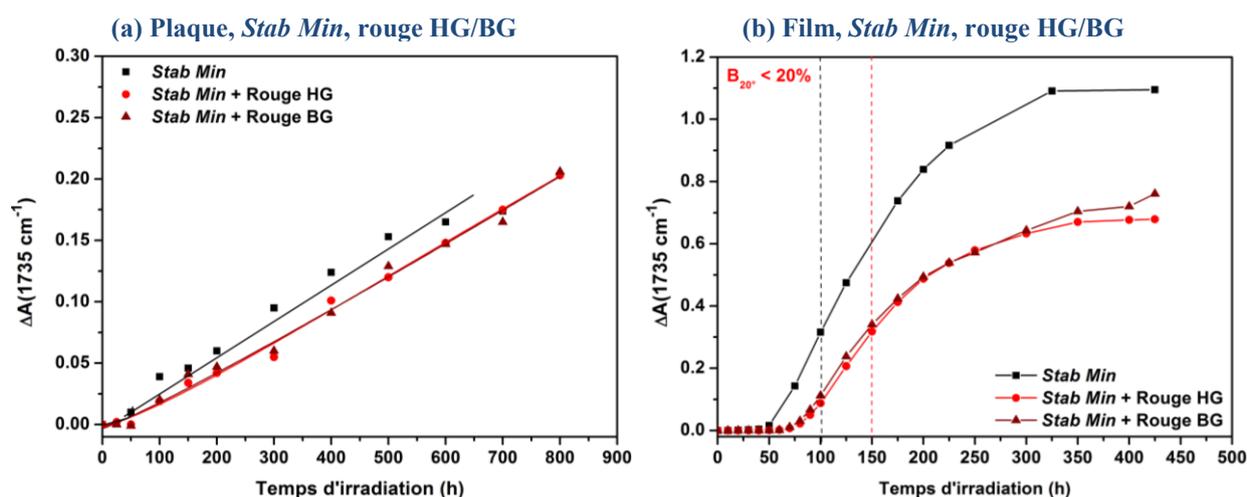
### I.1.1. Critère moléculaire

Comme expliqué au chapitre précédent, le photo-vieillissement du polypropylène met en jeu des coupures de chaînes, et la formation de produits volatils. L'absorbance de la bande de vibration des CH<sub>3</sub> par infrarouge à 1454 cm<sup>-1</sup> est, comme nous l'avons vu précédemment, un critère intéressant pour prévoir la perte de la brillance du polypropylène (non formulé). La dégradation de plaques et de films de 50 µm a donc été suivie par spectroscopie infrarouge, et l'évolution de la bande des CH<sub>3</sub> à 1454 cm<sup>-1</sup> (en pourcentage) est présentée dans la **Figure IV.3**.



**Figure IV.3.** Evolutions de la bande à 1454 cm<sup>-1</sup> (%CH<sub>3</sub>) des formulations en PP stabilisé *Stab Min* sans pigment (■), avec le pigment rouge HG (●) et avec le pigment rouge BG (▲), au cours du photo-vieillissement en SEPAP 12/24, par infrarouge (a) en mode ATR sur des plaques ; (b) en mode transmission sur des films de 50 µm.

Les résultats obtenus par analyse IR-ATR de la surface des plaques photo-oxydées confirment que la perte de la brillance intervient juste après la diminution de la bande des  $\text{CH}_3$ . Le retard de 50 heures observé plus haut (**Figure IV.**) entre le polypropylène de référence et le polypropylène teinté dans la masse est confirmé par la mesure de l'absorbance des  $\text{CH}_3$ , qui se révèle encore une fois être assez précoce pour prévoir la perte de la brillance. Le suivi de cette même bande par IR en transmission sur des films (**Figure IV.3 (b)**) valide les résultats par IR-ATR. De plus, la mesure sur les films étant plus sensible, on arrive à différencier le comportement du pigment rouge HG à celui du pigment rouge BG. La dégradation du polypropylène, manifestée par des coupures de chaînes, est retardée par l'ajout de pigment, d'autant plus s'il s'agit du pigment rouge HG. On a ici une autre preuve de l'effet retardateur des pigments sur la photo-dégradation du polypropylène. Nous avons en parallèle suivi l'évolution de la bande des esters à  $1735\text{ cm}^{-1}$ . La **Figure IV.4** présente l'évolution de l'absorbance à  $1735\text{ cm}^{-1}$  au cours du vieillissement des plaques et des films en SEPAP 12/24.



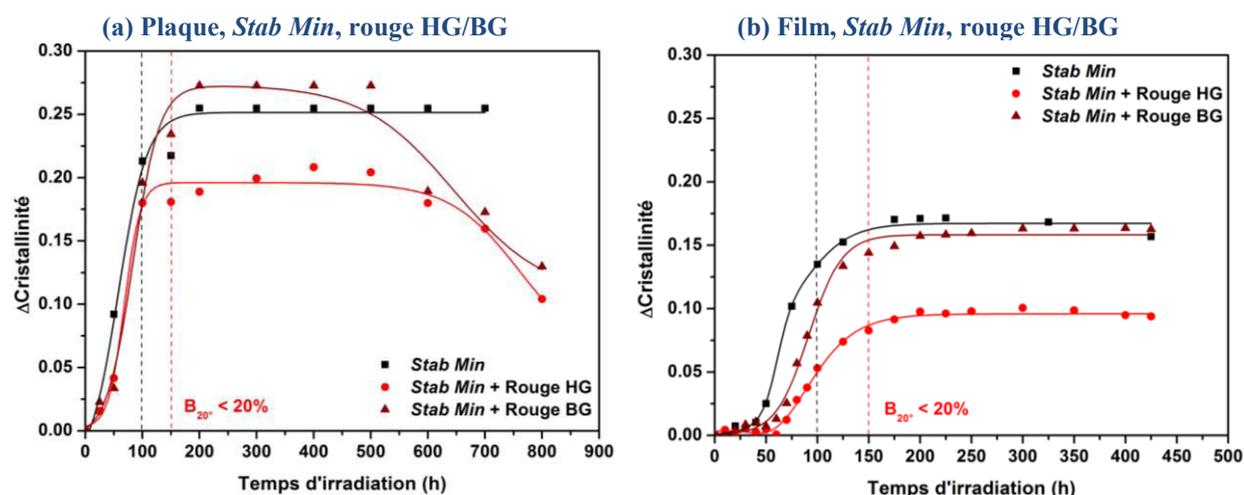
**Figure IV.4.** Evolutions de l'absorbance à  $1735\text{ cm}^{-1}$  des formulations en PP stabilisé *Stab Min* sans pigment (■), avec le pigment rouge HG (●) et avec le pigment rouge BG (▲), au cours du photo-vieillessement en SEPAP 12/24, par infrarouge (a) en mode ATR sur des plaques ; (b) en mode transmission sur des films de  $50\text{ }\mu\text{m}$ .

Même si, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 3, la bande des carbonyles n'a pas été retenue comme critère de suivi de la perte précoce de brillance du PP, elle peut nous apporter des informations importantes sur le type de produits d'oxydation et leur vitesse de formation. Par analyse IR-ATR (**Figure IV.4 (a)**), on retrouve le décalage de 50 heures sur la détection des carbonyles, leur vitesse d'apparition étant similaire avec et sans pigment. Par IR en transmission (**Figure IV.4 (b)**), le décalage de 50 heures est clairement visible. Les courbes atteignent un plateau au moment où les films sont très dégradés et fissurés. D'après la forme des courbes et les absorbances au plateau atteintes, on voit que plus de produits carbonylés sont formés dans le cas du polypropylène non teinté dans la masse.

Au regard des caractéristique d'absorption des pigments dans les films (**Figure IV.2**), un profil d'absorption de la lumière est créé du fait de l'ajout d'un pigment jouant le rôle de filtre interne. Ainsi, l'ajout du pigment retarde et ralentit la formation des produits d'oxydation. D'autre part, aucune différenciation entre le pigment rouge HG et rouge BG n'est faite avec le suivi de la bande des carbonyles.

### I.1.2. Critère physico-chimique

Il convient de vérifier les modifications physico-chimiques induites par le photo-vieillessement du polypropylène. L'estimation de la cristallinité par spectroscopie infrarouge a été proposée dans le chapitre précédent, et  $\Delta$ Cristallinité semble être un critère quantitatif pour prévoir la perte de la brillance. Sur la base des mêmes spectres infrarouge qui nous ont permis de suivre l'évolution des CH<sub>3</sub> (**Figure IV.3**) et des carbonyles (**Figure IV.4**), la **Figure IV.5** présente les estimations de  $\Delta$ Cristallinité par IR-ATR et par IR en transmission sur les mêmes échantillons au cours des expositions en SEPAP 12/24.



**Figure IV.5.** Evolutions du  $\Delta$ Cristallinité des formulations en PP stabilisé *Stab Min* sans pigment (■), avec le pigment rouge HG (●) et avec le pigment rouge BG (▲), au cours du photo-vieillessement en SEPAP 12/24, par infrarouge (a) en mode ATR sur des plaques ; (b) en mode transmission sur des films de 50  $\mu$ m.

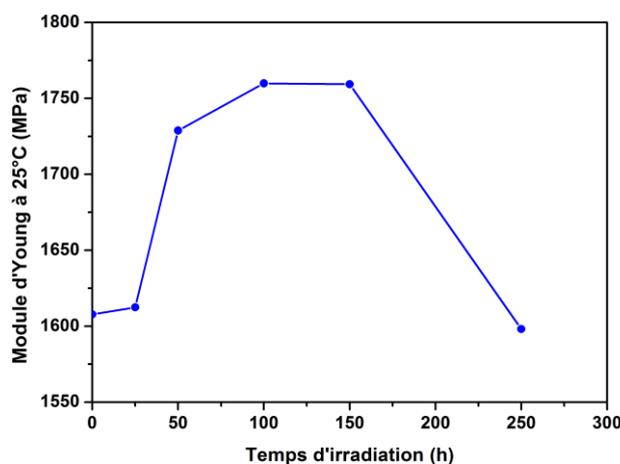
Le critère  $\Delta$ Cristallinité est celui dont les variations sont les plus précoces de tous ceux proposés dans le chapitre précédent pour prévoir la perte de brillance. Dans la **Figure IV.5**, on voit que la cristallinité augmente dès le début des expositions. La cristallinité déterminée par IR-ATR augmente de 9 % en 50 heures dans le cas du polypropylène de référence, et de 15 % entre 50 et 100 heures pour les polypropylènes pigmentés. La chute de la cristallinité après 500 heures est attribuable à la surface très dégradée des plaques, et le mode d'analyse par contact (IR-ATR). La pression appliquée sur une surface fragile peut écraser les premiers

microns, et on va alors analyser des zones plus profondes et moins dégradées, d'où une valeur moyennée de la cristallinité.

Dans le cas des films, le film teinté avec le pigment rouge HG semble se différencier par un décalage de l'augmentation de la cristallinité dans le temps, et un plateau atteint moins élevé (10 % contre 17 % pour le polypropylène de référence, ou teinté avec le rouge BG). Cependant, l'apparition de fissures sur les films peut perturber les mesures. Une fois le seuil de 0,08 dépassé, les valeurs de  $\Delta$ Cristallinité ne peuvent plus être considérées comme quantitatives d'après les critères fixés au Chapitre 3 (Chapitre 3 **Tableau IV.11**) puisque l'épaisseur analysée diminue après la fissuration.

### I.1.3. Critère mécanique

Le suivi des propriétés mécaniques de polypropylène teinté dans la masse a été fait par DMTA en flexion (Dual Cantilever), où le module d'Young E peut être estimé à partir des thermogrammes obtenus. La **Figure IV.6** présente l'évolution du module d'Young d'une plaque de polypropylène teinté avec le rouge HG, au cours de son exposition en SEPAP 12/24.

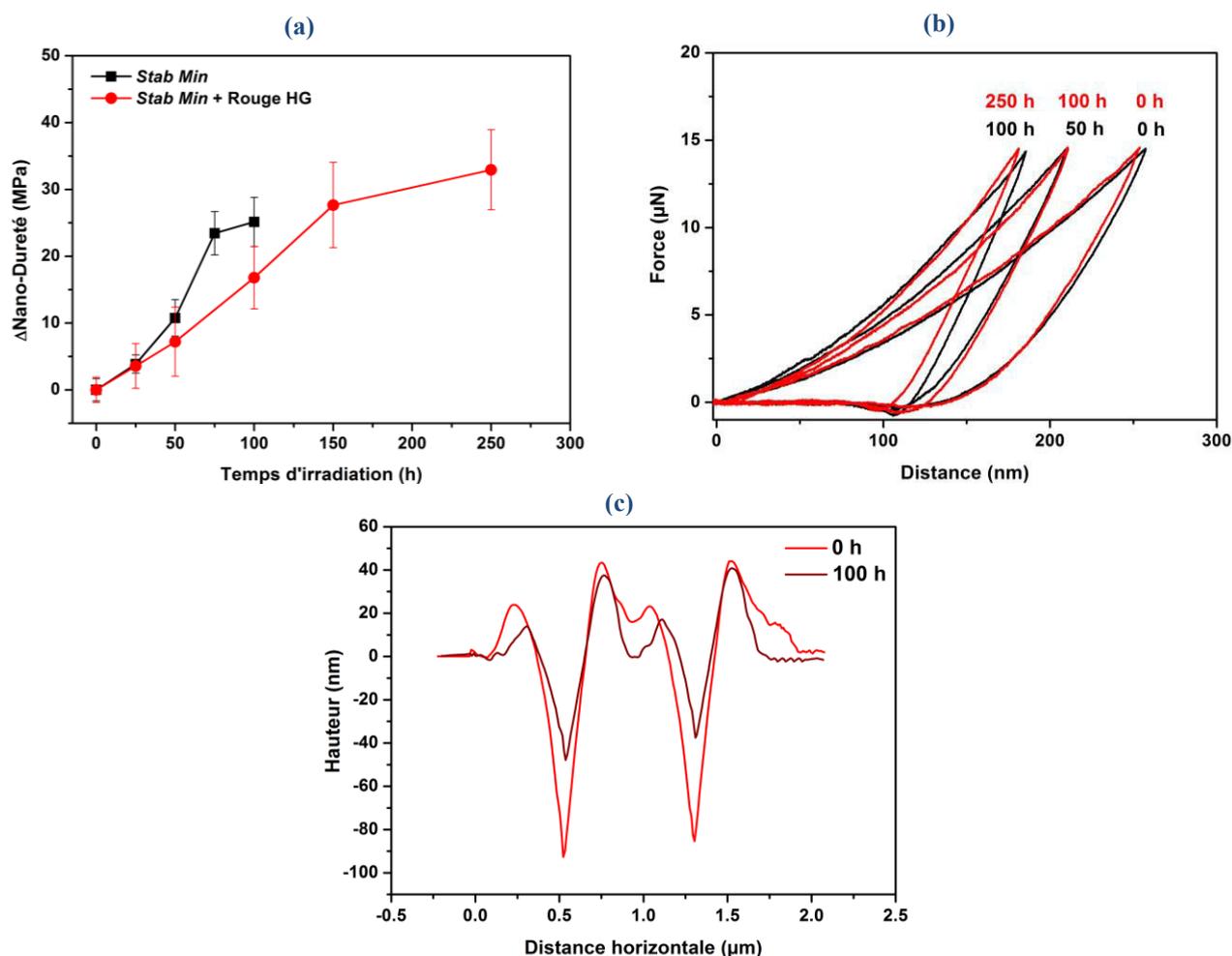


**Figure IV.6. Evolution du module d'Young E estimé par DMTA en mode flexion d'une plaque en PP stabilisé *Stab Min* et teinté avec le pigment rouge HG, au cours des irradiations en SEPAP 12/24.**

L'augmentation du module d'Young dans les premières heures d'exposition est comparable aux résultats obtenus pour le polypropylène non teinté dans la masse (Chapitre 3 **Figure III.7**). Après avoir atteint un maximum à 1750 MPa, le module d'Young diminue, ce qui correspond au moment où la brillance chute (à 150 heures) et où la surface est très dégradée.

La mesure en flexion par DMTA prend en compte les propriétés mécaniques sur toute l'épaisseur de l'échantillon, c'est-à-dire 2 mm. Pour confirmer ces évolutions à l'échelle

nanométrique et en surface, des nano-indentations par AFM ont été effectuées sur les plaques de PP teintées avec le pigment rouge HG, à plusieurs temps de vieillissement en SEPAP 12/24. Les résultats sont présentés dans la **Figure IV.7**. La nano-dureté a été évaluée grâce au modèle d'Oliver & Pharr, décrit au Chapitre 2 (III.4.2.). Les courbes de force-distance ont été enregistrées simultanément aux indentations, et sont comparées aux résultats déjà présentés au Chapitre 3 (**Figure III.8**) Enfin, les profils de nano-indentations extraits des images scannées après indentations sont tracés dans la **Figure IV.7**.



**Figure IV.7.** (a) Evolution de la nano-dureté évaluée par AFM au cours des irradiations en SEPAP 12/24 d'une plaque en PP stabilisé *Stab Min* sans pigment (■) et avec le pigment rouge HG (●) ; (b) Courbes Force-Distance obtenues par nano-indentations (AFM) pour différents temps d'irradiation sans (-) et avec le pigment rouge HG (-) ; (c) Profil de nano-indentations d'une plaque en PP teinté avec le pigment rouge HG non vieilli et photo-vieilli 100 h en SEPAP 12/24.

Sur la **Figure IV.7 (a)**, on retrouve l'effet retardateur du pigment sur le vieillissement, la nano-dureté augmentant plus lentement dans le cas du PP pigmenté. Les courbes de force-distance du PP teinté dans la masse ou non ont la même allure, mais pour des temps de vieillissement différents, le décalage étant d'environ 100 heures. Les profils de nano-

indentations caractérisent l’empreinte laissée par l’indenteur à la surface de l’échantillon analysé. On voit dans le cas du PP teinté dans la masse que la profondeur d’indentation diminue avec le temps d’irradiation pour une même force appliquée, ce qui confirme l’augmentation de dureté. Les bourrelets de déformation sont quant à eux identiques avant vieillissement et après 100 heures, suggérant qu’il n’y a pas de changement notable du comportement plastique du matériau au cours des 100 premières heures de vieillissement.

Les analyses mécaniques ont confirmé l’augmentation de la rigidité de la surface jusqu’à un certain seuil à partir duquel intervient la fissuration. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus pour le PP de référence non pigmenté, avec un retard des phénomènes dans le temps grâce à l’effet retardateur des pigments sur la photo-oxydation du polypropylène.

#### I.1.4. Corrélations entre les échelles

Le suivi multi-échelles du photo-vieillissement du polypropylène teinté dans la masse en conditions sèches nous a permis de comparer les résultats à ceux obtenus dans le cas du PP non teinté dans la masse, présenté au Chapitre 3. Il convient maintenant de vérifier les corrélations entre les échelles, pour valider ou non le protocole et les critères quantitatifs proposés au chapitre précédent et expliquer la perte de la brillance. La **Figure IV.8** présente sur un même graphe les évolutions des critères %CH<sub>3</sub>, ΔCristallinité et CH<sub>3</sub> mesurés par IR-ATR, à la perte de la propriété fonctionnelle c’est à dire la brillance, pour une plaque de PP de référence et une plaque teintée avec le pigment rouge HG.

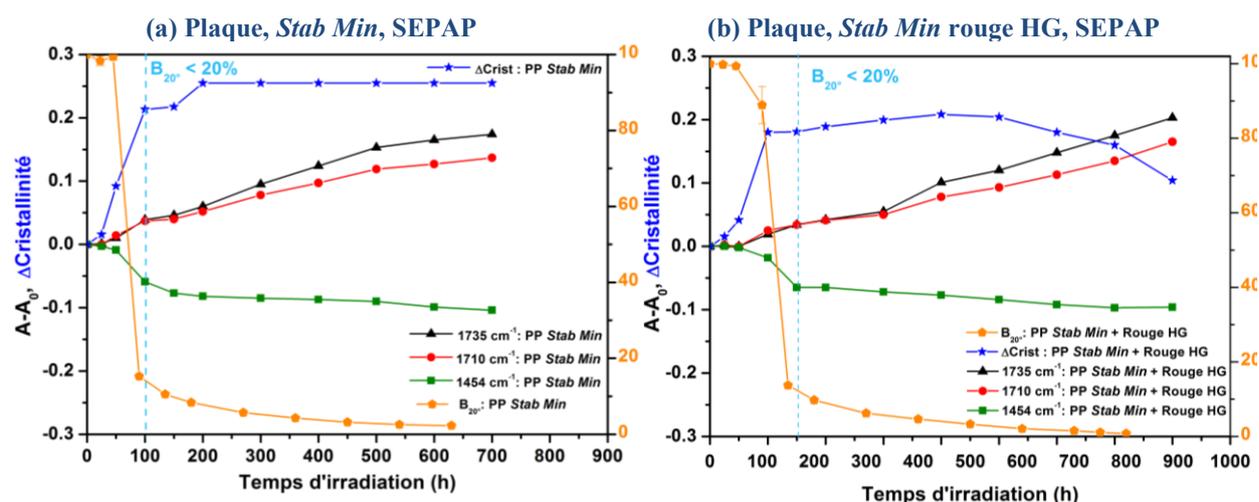


Figure IV.8. Evolution de la brillance à 20° (○), du ΔCristallinité (★) et des variations d’absorbance à 1735 (▲), 1712 (●) et 1454 cm<sup>-1</sup> (■) mesurés par IR-ATR sur une plaque de PP stabilisé *Stab Min* (a) sans pigment et (b) avec le pigment rouge HG, en fonction du temps d’exposition en SEPAP 12/24.

Le premier constat que l'on peut faire au regard de la **Figure IV.8** est que les résultats du PP teinté dans la masse sont comparables à ceux du PP de référence, avec un décalage dans le temps de 50 heures dû à l'effet retardateur du pigment. Il semble que les évolutions de cristallinité et du %CH<sub>3</sub> se corrélaient parfaitement à la perte de la brillance, et sont des critères précoces malgré la rapidité de la dégradation. On peut alors affirmer que l'ajout d'un pigment organique ne modifie pas les mécanismes de photo-dégradation du polypropylène. L'effet retardateur du pigment a été mis en évidence pour tous les critères.

En conditions d'utilisation, les boucliers et pièces extérieures de carrosserie sont exposés à des contraintes climatiques telles que le rayonnement solaire, la température et l'eau. Nous venons d'étudier l'impact du photo-vieillessement en conditions sèches sur le polypropylène teinté dans la masse. Une contrainte de type pluie peut avoir un impact sur les propriétés fonctionnelles, à savoir la brillance et la couleur. Nous pouvons envisager que l'eau ait un effet physique sur le vieillissement, comme de l'érosion par exemple, et/ou un impact chimique du type hydrolyse. La partie suivante s'attachera à étudier les effets du vieillissement photochimique du polypropylène teinté dans la masse en conditions humides, avec et sans aspersion d'eau.

## **I.2. Vieillessement photochimique en conditions humides, avec et sans aspersion**

Dans l'étude précédente, nous avons montré que l'ajout d'un pigment organique aux formulations ne modifiait pas les mécanismes de photo-oxydation du polypropylène en conditions sèches. Lorsque le matériau est soumis à un vieillissement naturel, l'eau peut modifier son comportement. Nous comparerons le vieillissement des formulations de PP de référence et de PP teinté avec le rouge HG, dans les conditions suivantes :

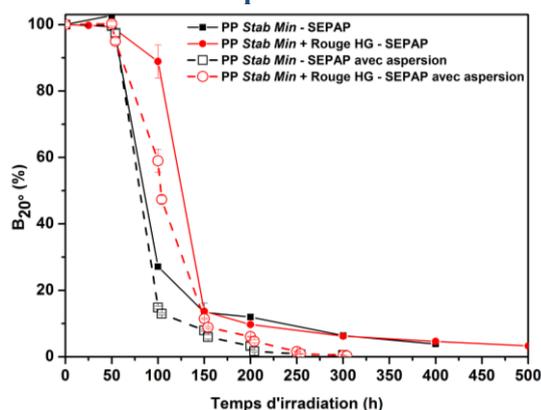
- En enceinte SEPAP 12/24 : sans aspersion (HR<3%), avec aspersion (protocole décrit au Chapitre 2 0)
- En enceinte WOM : sans aspersion (HR=50%), avec aspersion (protocole décrit au Chapitre 2 II.2.1)

Grâce à cette étude, deux types d'enceintes pourront être comparés en fonction du spectre d'émission de leurs lampes : lampes à vapeur de mercure (SEPAP 12/24), lampes à arc xénon (WOM). L'humidité relative étant de 50 % dans les vieillissements en enceinte WOM (avec et

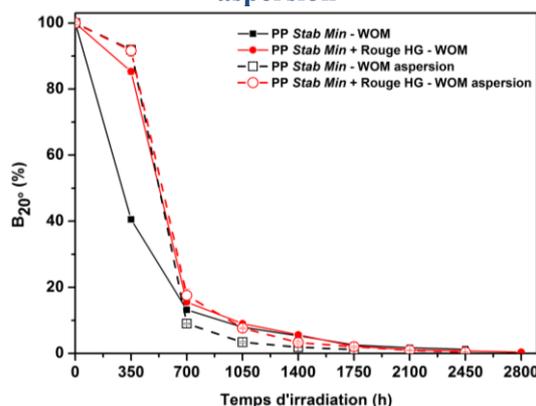
sans aspersion) contre 3 % maximum en enceinte SEPAP 12/24, les éventuels effets chimiques (hydrolyse) et mécaniques (lavage, extraction, gonflement) de l'eau sur le photo-vieillessement pourront être distingués.

Dans un premier temps, l'évolution de la brillance selon les différents types de vieillissements est présentée en **Figure IV.9**.

(a) *Stab Min* rouge HG, SEPAP avec et sans aspersion



(b) *Stab Min* rouge HG, WOM avec et sans aspersion



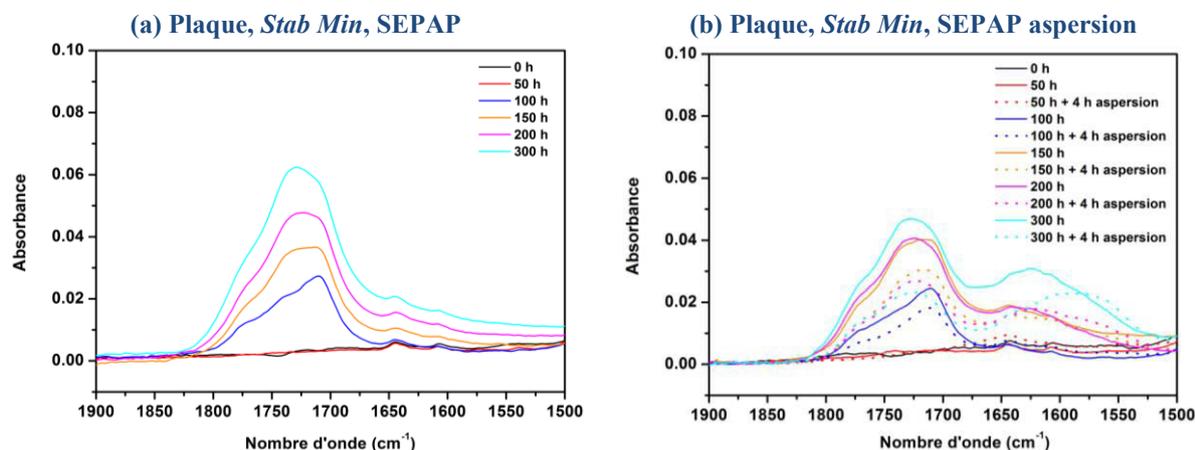
**Figure IV.9.** Evolution de la brillance à 20° (%) au cours des irradiations sans (trait plein) et avec (pointillés) aspersion d'eau (a) en SEPAP 12/24; (b) en WOM, de plaques en PP stabilisé *Stab Min* sans pigment (■, □) et avec le pigment rouge HG (●, ○).

En SEPAP 12/24 (**Figure IV.9 (a)**), la brillance chute d'au moins 70 % pendant un intervalle de 50 heures, quelles que soient les conditions d'exposition (avec et sans aspersion d'eau), et la formulation (pigmentée ou non). La brillance des plaques pigmentées évolue de façon similaire, mais avec un retard de 50 heures par rapport à celle des plaques de référence. L'aspersion accélère légèrement la perte de la brillance, mais les temps d'observation sont courts et les phénomènes trop rapides pour conclure de façon définitive. En WOM avec et sans aspersion, la brillance perd 80 % de sa valeur initiale dans les 750 premières heures pour les deux formulations, excepté pour le PP de référence dont la brillance diminue de 60 % dès le premier point d'analyse (350 heures) lors du vieillissement sans aspersion. Nous ne pouvons pas fournir d'explication à ce résultat qui semble illogique vis-à-vis de l'effet d'érosion dû à l'eau et déjà observé dans la comparaison SEPAP 12/24 avec et sans aspersion. Cependant, un point de mesure à 150 heures nous aurait permis d'avoir une idée plus précise sur cette perte de brillance précoce.

Afin d'étudier plus précisément l'influence de l'eau sur le vieillissement photochimique des formulations pigmentées, les critères proposés précédemment pour expliquer la perte de brillance vont être suivis à plusieurs échelles de mesure.

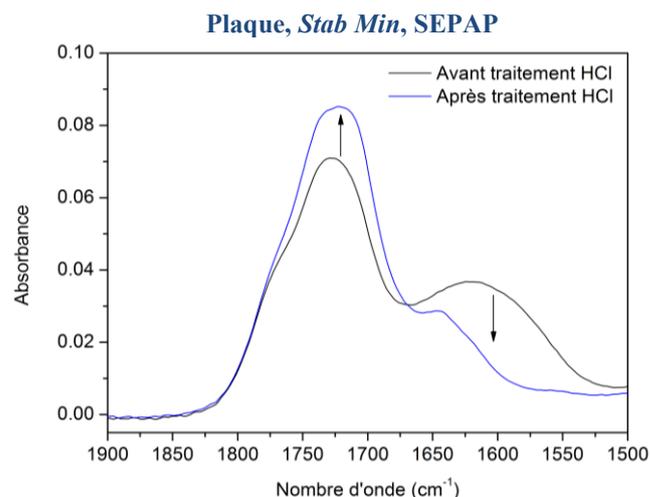
### I.2.1. Critère moléculaire

Les spectres infrarouge par IR-ATR et IR en transmission ont été enregistrés au cours des vieillissements en SEPAP 12/24 avec et sans aspersion. La **Figure IV.10** présente leur évolution dans la région  $1500-1900\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure IV.10. Spectres infrarouge d'une plaque PP stabilisé *Stab Min* entre  $1550$  et  $1900\text{ cm}^{-1}$  au cours du photo-vieillissement en SEPAP 12/24 (a) sans aspersion ; (b) avec aspersion d'eau.**

L'allure de la bande des carbonyles est différente lors des expositions en conditions sèches et en présence d'eau comme le montre la **Figure IV.10**. En conditions d'aspersion (**b**), on remarque l'apparition d'une bande à  $1573\text{ cm}^{-1}$ , qui n'est pas détectée en conditions sèches. Le pH de l'eau distillée utilisée pour l'aspersion étant mesuré à 5, il est vraisemblable qu'une partie des acides formés lors de la photo-oxydation soit sous forme carboxylate, le  $pK_a$  du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  étant de 4,8. Pour confirmer cette hypothèse, un traitement chimique à l'acide chlorhydrique (HCl) a été utilisé sur une plaque de PP après 300 heures de vieillissement en SEPAP 12/24 avec aspersion : au contact des vapeurs de HCl, le pH du milieu devient plus acide et les éventuels carboxylates ( $\nu_{\text{C-O}} = 1695-1540\text{ cm}^{-1}$ ) piégés dans la matrice PP se transforment en acides ( $\nu_{\text{C-O}} = 1720-1680\text{ cm}^{-1}$ ), qui sont alors révélés par spectroscopie infrarouge, comme le montre **Figure IV.11** :



**Figure IV.11. Spectres infrarouge par ATR entre 1500 et 1900  $\text{cm}^{-1}$  d'une plaque de PP stabilisé *Stab Min* vieillie 300 h en SEPAP 12/24 avec aspersion d'eau avant (-) et après (-) traitement HCl.**

Après le traitement HCl, la bande à  $1573 \text{ cm}^{-1}$  diminue au profit de la bande à  $1712 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui confirme qu'une partie des acides est sous forme carboxylate lors des vieillissements en présence d'eau. Pour comparer les cinétiques d'oxydation avec et sans eau, on doit alors prendre en compte la présence des acides sous forme carboxylate. Il est assez classique de mettre en évidence la présence de carboxylates dans les polymères après aspersion d'eau, car l'eau présente dans la matrice n'a pas été totalement éliminée. En revanche, après un temps de stockage assez long, cette bande ne sera plus visible. On peut alors estimer la concentration d'acides formés en fonction du pourcentage de  $\text{CH}_3$ , pour voir si une relation de proportionnalité existe entre les deux critères et si elle est conservée en conditions d'aspersion. Le **Tableau IV.9** compare les résultats obtenus pour une plaque de PP de référence, exposée en SEPAP 12/24 avec et sans aspersion.

**Tableau IV.9. Pourcentage de  $\text{CH}_3$  résiduels et concentration en acides et carboxylates mesurés par IR-ATR en fonction du temps d'exposition en SEPAP 12/24 avec et sans aspersion pour une plaque de PP stabilisé *Stab min*. ( $\epsilon_{1712 \text{ cm}^{-1}} \approx 680 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [124] ;  $\epsilon_{1570 \text{ cm}^{-1}} \approx 320 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [125])**

Temps (h)	% $\text{CH}_3$		[Acides] ( $\text{mol l}^{-1}$ )		[Acides + carboxylates] ( $\text{mol l}^{-1}$ )
	Sec	Aspersion	Sec	Aspersion	Aspersion
0	100	100	0	0	0
50	94	92	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
100	58	57	$11 \cdot 10^{-4}$	$11 \cdot 10^{-4}$	$15 \cdot 10^{-4}$
> 150	45	45	$23 \cdot 10^{-4}$	$12 \cdot 10^{-4}$	$22 \cdot 10^{-4}$

Si l'on compare les résultats du **Tableau IV.9** obtenus pour le vieillissement avec et sans aspersion en deux temps :

**Tableau IV.10. Commentaires sur le Tableau IV.9**

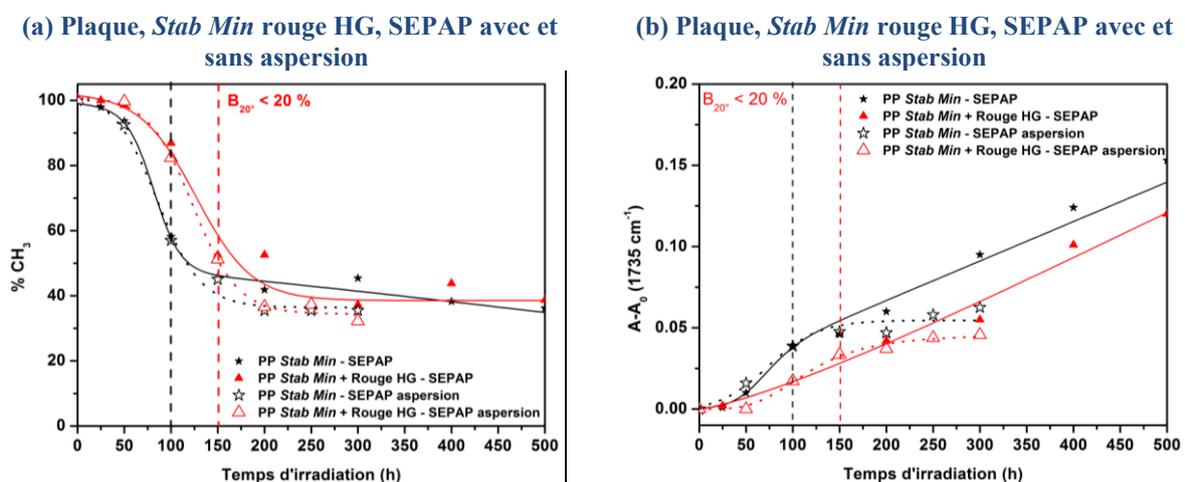
SEPAP 12/24 sec	SEPAP 12/24 avec aspersion
<b>Phase I : de 0 à 50 h</b>	
<p><b>Acides</b> : À 50 heures, la concentration en acides détectés en surface est de <math>4 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}</math>.  <b>%CH<sub>3</sub></b> : Diminution d'environ 6%.</p>	<p><b>Acides</b> : À 50 heures, la concentration en acides en surface est quasiment identique à celle détectée sans aspersion (<math>6 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}</math>).  <b>Carboxylates</b> : aucun détecté  <b>%CH<sub>3</sub></b> : Diminution comparable à celle sans aspersion (4%).</p>
<b>Phase II : de 50 h à 100 h</b>	
<b>Fissuration</b>	<b>Fissuration</b>
<p><b>Acides</b> : Les maximums <math>1735/1712 \text{ cm}^{-1}</math> s'inversent, en raison des acides s'étant volatilisés. La concentration en acides à la surface est de <math>11 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}</math>.  <b>%CH<sub>3</sub></b> : Diminution d'environ 42%.</p>	<p><b>Acides</b> : Pas d'inversion des maximums <math>1735/1712 \text{ cm}^{-1}</math>. La concentration en acides est identique à celle sans aspersion.  <b>Carboxylates</b> : Détection de <math>5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}</math> de carboxylates, correspondant probablement à la quantité d'acides s'étant volatilisés en conditions sèches.  <b>%CH<sub>3</sub></b> : Diminution comparable à celle sans aspersion (43%).</p>
<b>Phase III : &gt;150 h</b>	
<p><b>Acides</b> : La concentration en acides à la surface augmente jusqu'à <math>23 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}</math>.  <b>%CH<sub>3</sub></b> : Diminution d'environ 55%.</p>	<p><b>Acides</b> : La concentration en acides est 2 fois plus faible que celle sans aspersion (<math>5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}</math>).  <b>Carboxylates</b> : Détection de <math>10 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}</math> de carboxylates, au total la concentration en acides+carboxylates est identique à la concentration en acides en conditions sèches (<math>22 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}</math>).  <b>%CH<sub>3</sub></b> : Diminution d'environ 55%.</p>

Il semblerait, au vu des résultats présentés dans les tableaux **IV.9** et **IV.10**, que la partie des acides qui se volatilisent en conditions sèches, soit maintenue dans la matrice PP sous forme de carboxylate. Après un temps d'exposition long (>150 h), on perd beaucoup plus de CH<sub>3</sub> avec aspersion d'eau que sans aspersion en raison de l'action mécanique de l'eau qui abrase la surface et entraîne de la matière organique.

Il est important de rappeler que les coefficients d'extinction molaire  $\epsilon$  utilisés ici pour l'estimation des concentrations en acides et en carboxylates sont moyennés, et issus de cas particuliers de la littérature. Les valeurs peuvent en réalité être assez différentes dans le polypropylène. D'autre part, aucune déconvolution de la bande des carbonyles (incluant les carboxylates) n'a été effectuée.

En conclusion sur cette comparaison des cinétiques, nous pouvons affirmer que l'eau a un impact sur les produits de faible masse molaire et leur rétention dans la matrice polymère.

Grâce aux spectres IR-ATR enregistrés pour plusieurs temps d'exposition en SEPAP 12/24 avec et sans aspersion d'eau, il est possible de suivre l'évolution du pourcentage de  $\text{CH}_3$  et de l'absorbance des carbonyles à  $1735\text{ cm}^{-1}$ . Les résultats sont reportés sur la **Figure IV.12**.



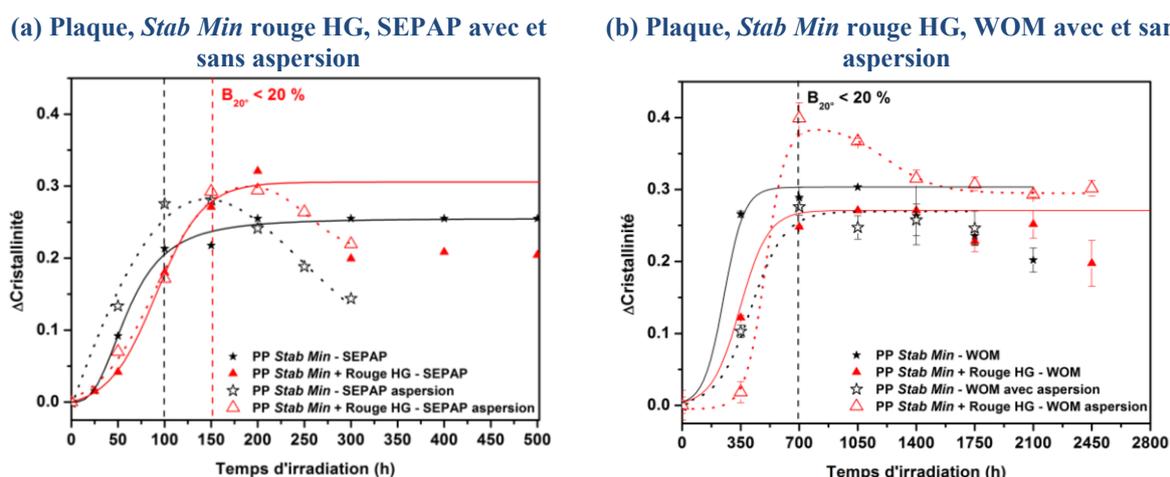
**Figure IV.12.** (a) Evolution du %CH<sub>3</sub> (mesuré par IR-ATR à  $1454\text{ cm}^{-1}$ ) et (b) de l'absorbance des carbonyles à  $1735\text{ cm}^{-1}$  au cours des irradiations en SEPAP 12/24 sans (trait plein) et avec (pointillés) aspersion d'eau en SEPAP 12/24 de plaques en PP stabilisé *Stab Min* sans pigment (★, ☆) et avec le pigment rouge HG (▲, △).

Dans un premier temps, la **Figure IV.12 (a)** indique que la diminution du pourcentage de  $\text{CH}_3$  à la surface des plaques évolue de la même manière en conditions sèches et avec aspersion. Le palier atteint après 200 heures d'irradiation est un peu plus bas pour les plaques exposées en SEPAP 12/24 avec aspersion (37 %) que sans aspersion (42 %). Le phénomène d'érosion dû à l'action mécanique de l'eau semble être à l'origine de cette dégradation plus prononcée. Les plaques teintées avec le pigment rouge présentent le même comportement que les plaques non pigmentées, avec un retard de 50 heures grâce à l'effet de filtre interne du pigment.

La **Figure IV.12 (b)** montre l'évolution de l'absorbance à  $1735\text{ cm}^{-1}$  au cours des irradiations. De même que pour le critère  $\%CH_3$ , l'augmentation de l'absorbance des carbonyles est similaire avec et sans aspersion. Un palier est atteint plus rapidement dans le cas des plaques irradiées avec aspersion, en raison du lavage par l'eau des produits de faible masse molaire formés en surface.

### I.2.2. Critère physico-chimique

Afin de vérifier que le critère physico-chimique proposé au chapitre précédent est assez précoce pour prévoir la perte de la brillance en conditions d'exposition sèches et avec aspersion, le  $\Delta$ Cristallinité a été évalué grâce aux spectres par IR-ATR sur des plaques pour différents temps d'exposition. Les résultats pour les formulations stabilisées *Stab Min* avec et sans pigment rouge HG sont reportés sur la **Figure IV.13** pour des expositions en SEPAP 12/24 avec et sans aspersion d'eau.



**Figure IV.13.** Evolution du  $\Delta$ Cristallinité au cours des irradiations en SEPAP 12/24 sans (trait plein) et avec (pointillés) aspersion d'eau (a) en SEPAP 12/24; (b) en WOM, de plaques en PP stabilisé *Stab Min* sans pigment (★, ☆) et avec le pigment rouge HG (▲, △).

D'après la **Figure IV.13**, l'augmentation de  $\Delta$ Cristallinité est similaire pour les deux formulations et les quatre conditions d'exposition. Ce paramètre augmente dès le début des expositions, jusqu'à atteindre un plateau ou diminuer après la perte totale de brillance. On peut noter que la perte totale de la brillance intervient lorsque le  $\Delta$ Cristallinité est supérieur à 0,2 par IR-ATR. La diminution du  $\Delta$ Cristallinité après avoir atteint une valeur maximale est attribuée à la mesure IR-ATR, en raison du mauvais contact entre le cristal et la surface très dégradée et érodée des échantillons. Le faisceau va alors sonder des profondeurs moins dégradées, ce qui entraîne le « moyennage » du  $\Delta$ Cristallinité.

La dégradation est légèrement accélérée dans le cas des essais avec aspersion, mais les mécanismes chimiques sont identiques. Avec le pigment rouge HG, les cinétiques sont légèrement modifiées. Le pigment jouant le rôle de filtre interne, il protège la matrice polypropylène malgré une forte érosion due à l'eau.

Ce dernier critère vient confirmer que la perte de la brillance s'explique par le même mécanisme en conditions d'exposition sèche et avec aspersion.

### I.2.3. Corrélations, impact de l'eau

Le suivi multicritères et multi-échelles du vieillissement proposé au chapitre 3 a été appliqué à des vieillissements en SEPAP 12/24 avec et sans aspersion d'eau, afin de valider le protocole dans le cas de vieillissements en présence d'eau, et pour des formulations colorées.

Le **Tableau IV.11** récapitule les valeurs obtenues pour chaque critère, permettant de prévoir la perte de la propriété fonctionnelle qui nous intéresse dans cette partie, à savoir la brillance.

**Tableau IV.11. Critères de suivi de la perte de la brillance pour des plaques en PP stabilisé *Stab Min* irradiés en SEPAP 12/24 avec et sans aspersion d'eau.**

Critère de fin de vie : Brillance résiduelle ( $20^\circ$ ) < 85 %					
Critère	Seuil	PP <i>Stab Min</i>		PP <i>Stab Min</i> + rouge HG	
		SEPAP sans aspersion	SEPAP avec aspersion	SEPAP sans aspersion	SEPAP avec aspersion
Coupures de chaînes	$\%_{\text{CH}_3} \leq 90 \%$	55 h	55 h	90 h	80 h
Photo-produits	$\Delta A(1735 \text{ cm}^{-1}) \geq 0,02$	70 h	60 h	100 h	100 h
Cristallinité	$\Delta \text{Crist}_{\text{ATR}} \geq 0,08$	50 h	30 h	60 h	70 h
Perte de brillance	$B_{20^\circ} < 85 \%$	<b>60 h</b>	<b>60 h</b>	<b>105 h</b>	<b>70 h</b>

D'après les valeurs reportées dans le **Tableau IV.11**, la détection des photo-produits par spectroscopie IR grâce à la bande des carbonyles n'est pas assez précoce dans les quatre cas présentés ci-dessus, la perte de brillance intervenant avant ou en même temps que l'augmentation de l'absorbance à  $1735 \text{ cm}^{-1}$ . En revanche, le critère le plus précoce pour anticiper la perte de la brillance est le  $\Delta \text{Cristallinité}$ , malgré la rapidité à laquelle les phénomènes de dégradation interviennent dans le cas de formulations très peu stabilisées.

Grâce à la démarche utilisée pour suivre la photo-dégradation du polypropylène teinté dans la masse ou non, en conditions sèches et avec aspersion, nous avons pu confirmer que l'eau ne modifie pas le mécanisme de photo-oxydation. Seul un effet mécanique, responsable d'un lavage des produits de faible masse molaire tels que des produits d'oxydations ou des stabilisants résiduels et d'une érosion accélérée, a pu être mis en évidence. Il convient maintenant d'étudier l'impact du photo-vieillissement en conditions sèches et humides sur la couleur, qui est la deuxième propriété fonctionnelle à laquelle nous nous sommes intéressés dans cette étude.

## II. Couleur

### II.1. Vieillessement photochimique des pigments

Le critère de performance d'un pigment organique commercial est sa couleur, qui dépend de son spectre de réflectance et de son spectre d'absorption [126] :

- La valeur de couleur se traduit généralement en termes de force colorante et de pureté de la teinte, qui sont toutes deux dépendantes du spectre d'absorption du pigment et de son coefficient d'extinction molaire.
- L'opacité ou le pouvoir couvrant d'un pigment est fonction de ses coefficients d'absorption, de la longueur d'onde de la lumière, de la taille des particules, de la diffusion de la lumière ou encore des indices de réfraction du pigment et de la matrice.
- La résistance à la lumière d'un pigment organique est fonction de sa structure chimique et de ses propriétés à l'état solide.
- La résistance à la chaleur dépend de l'énergie du réseau cristallin, déterminée par les interactions électroniques, atomiques et moléculaires au sein du réseau.

Sous contraintes de mise en forme, le pigment va subir des changements de teinte dus à des modifications de la morphologie des particules et du réseau cristallin en raison du glissement d'Ostwald ou de la recristallisation des particules de pigment.

On ne sait que peu de choses sur la relation entre la structure chimique et la photostabilité des pigments, même s'il est évident que la résistance aux UV est en premier lieu définie par la chimie de la molécule [30]. La taille de particules a aussi un effet important sur la stabilité thermique et photochimique des pigments [126] comme l'illustre la **Figure IV.14** :

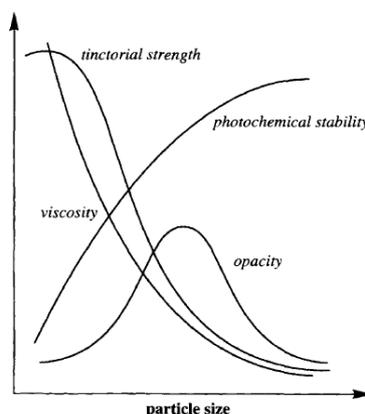


Fig. 10 Dependence of some pigment performance parameters on particle

**Figure IV.14. Dépendance des paramètres d'un pigment en fonction de la taille de particules [126].**

Afin d'étudier la photostabilité des pigments organiques, des photo-vieillissements ont été réalisés dans différentes conditions d'irradiation :

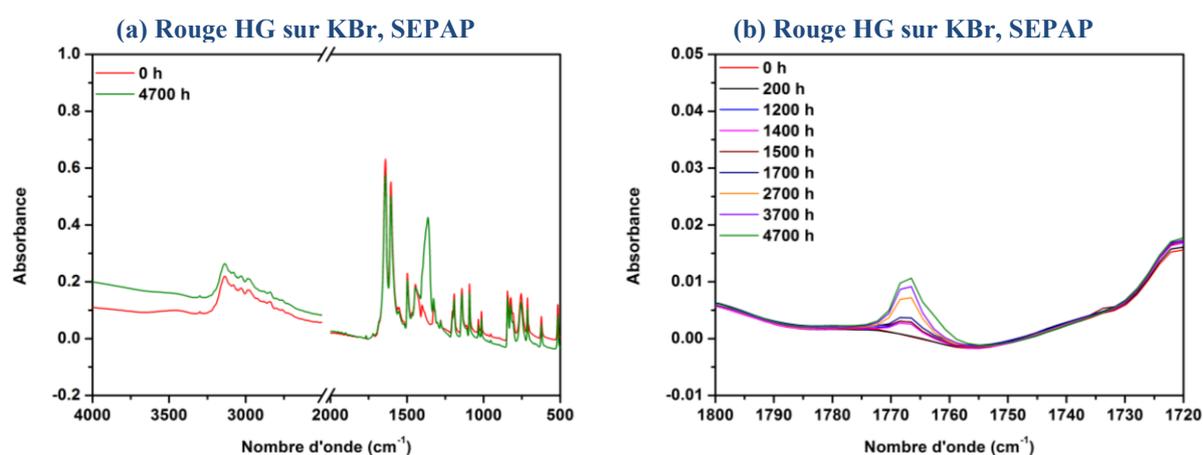
- Sous air ambiant en enceintes SUNTEST XLS+ et SEPAP 12/24,
- En absence d'oxygène (sous vide d'air) en enceintes SUNTEST XLS+ et SEPAP 12/24.

Cette étude a été menée à l'état solide, les pigments étant analysés sous forme de dépôt sur KBr ou CaF<sub>2</sub>, ou pastille selon le protocole décrit au Chapitre 2 I.2.

### II.1.1. Pigment Rouge « Haut de Gamme »

La stabilité photochimique du pigment rouge HG appartenant à la famille des Dicéto-pyrrolo-pyrroles (DPP) sera étudiée dans cette partie. Malgré leurs faibles masses molaires, les pigments DPP diaryles sont très insolubles et extrêmement résistants aux produits chimiques et à la chaleur [126]. Cette propriété est avant tout attribuée à la présence de forces intermoléculaires fortes (par exemple des liaisons hydrogène, de Van der Waals, ou des interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les plans moléculaires) au sein du réseau cristallin du pigment.

La **Figure IV.15** présente les modifications du spectre infrarouge du pigment au cours du photo-vieillissement en SEPAP 12/24.



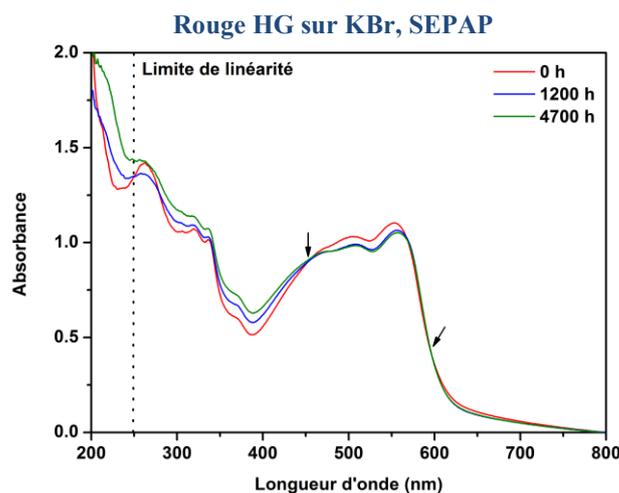
**Figure IV.15. Spectres infrarouge du pigment rouge HG lors du photo-vieillissement en SEPAP 12/24 (pastille de KBr) (a) entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  ; (b) entre 1720 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ .**

Des évolutions chimiques sont révélées par les spectres IR de la **Figure IV.15** au cours du photo-vieillissement, manifestées par une augmentation de l'absorbance dans le domaine 1300-1800  $\text{cm}^{-1}$ . Deux bandes apparaissent à 1770  $\text{cm}^{-1}$  et 1360  $\text{cm}^{-1}$ . L'augmentation de l'absorbance à 1770  $\text{cm}^{-1}$  après 1500 heures d'irradiation correspond à la formation de

composés carbonylés, révélateurs d'une probable oxydation du pigment. Si cette oxydation du pigment a une influence sur son spectre d'absorption de la lumière visible, alors la couleur sera modifiée. Il est important de prendre en compte ici les échelles de temps de vieillissement : si la matrice polypropylène se dégrade en quelques centaines d'heures, le pigment rouge HG ne montre des premiers signes de dégradation qu'après des milliers d'heures d'exposition.

L'apparition de la bande à  $1360\text{ cm}^{-1}$  a été attribuée à un artefact à savoir une détérioration thermique du substrat KBr, cette bande étant commune à tous les essais effectués en étuve ou en enceinte de photo-vieillissement, quel que soit le dépôt. De plus, cette bande n'apparaît pas lorsque le pigment a été déposé sur du  $\text{CaF}_2$ . Les essais de vieillissement des autres pigments seront réalisés de préférence sur des substrats en  $\text{CaF}_2$ .

La **Figure IV.16** présente l'évolution des spectres UV-Visible du pigment rouge HG au cours du photo-vieillissement sur KBr en SEPAP 12/24.



**Figure IV.16. Spectre UV-Visible du pigment rouge HG entre 200 et 800 nm lors du photo-vieillissement en SEPAP 12/24.**

Les irradiations conduisent à une faible diminution de l'absorption du pigment rouge entre 455 et 600 nm. Il est important de noter la présence de points isobestiques à 455 et 600 nm, qui indiquent alors un changement chimique ou physique du pigment rouge au cours de son exposition, que l'on pourrait associer à l'apparition de fonctions carbonyles sur le pigment d'après la **Figure IV.16**.

Des essais de photolyse (irradiation sans oxygène) du pigment en dépôt sur KBr ont été menés en SUNTEST XLS+ et en SEPAP 12/24. Aucune modification des spectres IR et UV-VIS n'a

été détectée après 5000 heures, ce qui laisse supposer que le pigment est stable en absence d'oxygène.

### II.1.2. Pigment Rouge « Bas de Gamme »

Le pigment rouge BG de la famille des pigments de condensation diazoïque a été soumis à des essais de photo-oxydation. Les pigments azoïques existent sous forme tautomère hydrazone stabilisé par liaison hydrogène intramoléculaire, du type [127] :

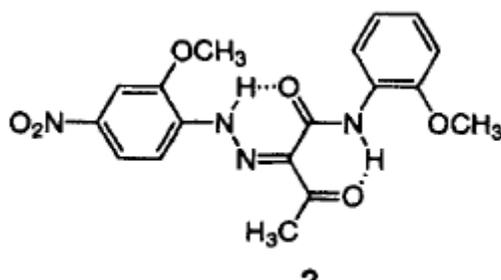


Figure IV.17. Exemple de pigment azoïque sous leur forme tautomère hydrazone.

Dans les pigments azoïques, une relation directe peut être établie entre la résistance aux UV et le type de substitution de la molécule [30]. La résistance UV et aux intempéries est généralement améliorée par les accepteurs d'électron (par exemple des substituants halogénés, des groupes nitro ou carbo-alcoyle), et d'autant plus lorsqu'ils sont combinés à des donneurs d'électron (groupes méthoxyle ou méthyle) sur le phényle de l'agent couplant.

La photo-oxydation du pigment rouge BG a été suivie par spectroscopies IR et UV-Vis au cours de son exposition en SEPAP 12/24. Les spectres sont reportés en Figure IV.18.

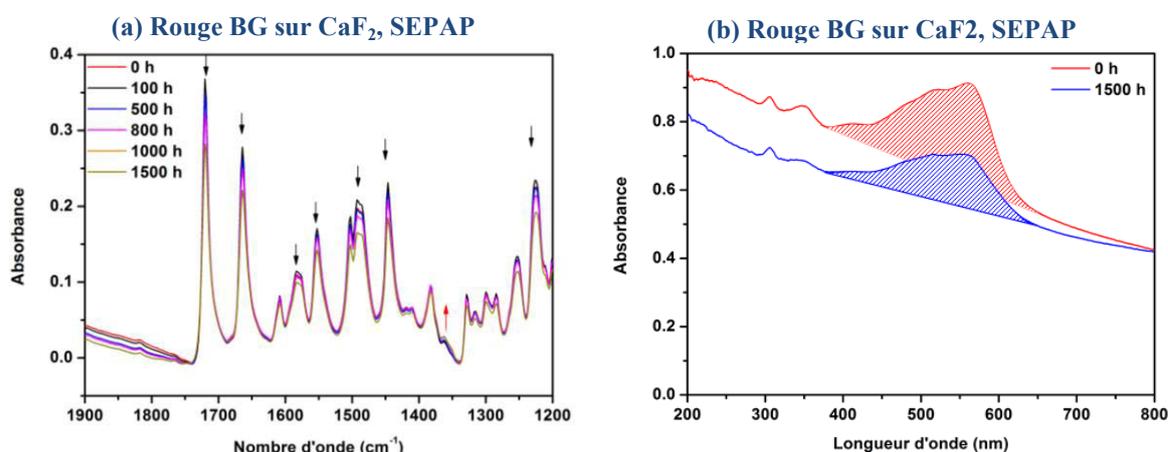


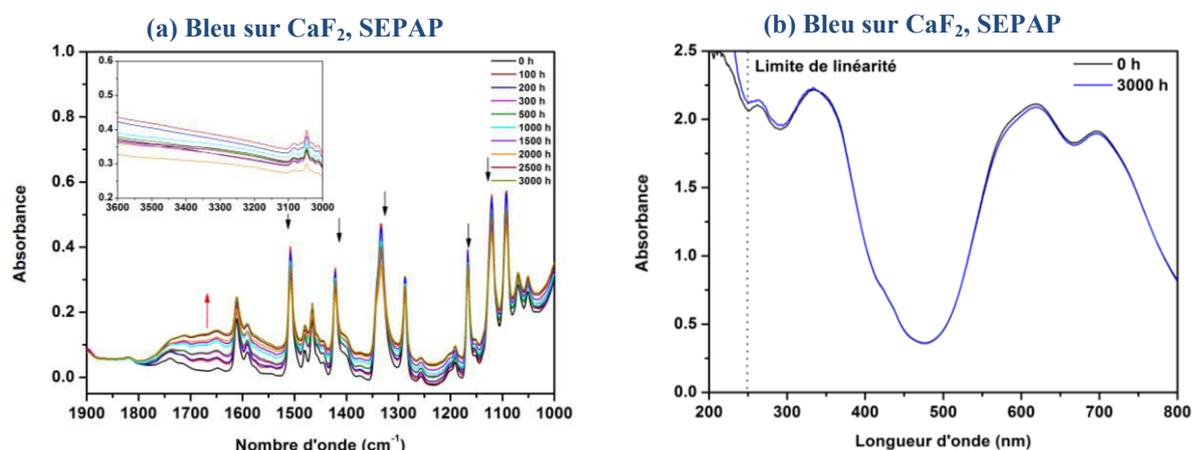
Figure IV.18. (a) Spectre infrarouge entre 1200 et 1900  $\text{cm}^{-1}$  et (b) spectre UV-Visible entre 200 et 800 nm du pigment rouge BG lors de son photo-vieillessement en SEPAP 12/24 (dépôt sur  $\text{CaF}_2$ ).

Le spectre infrarouge illustré en **Figure IV.18 (a)** révèle une très légère diminution de l'absorbance de toutes les bandes. Seule une bande à  $1355\text{ cm}^{-1}$  augmente très légèrement ( $\Delta A=0,01$ ). Cette diminution reflète très vraisemblablement une diminution de l'épaisseur au cours des expositions, qui peut être attribuée à une perte physique de pigment par érosion. La ventilation au sein de l'enceinte SEPAP 12/24 est assez importante pour « décrocher » le pigment de son substrat  $\text{CaF}_2$ . La **Figure IV.18 (b)** présente le spectre UV-Visible par transmission avant irradiation et après 1500 heures en SEPAP 12/24 du dépôt de pigment rouge BG» sur un cristal de  $\text{CaF}_2$ . Après 1500 heures d'exposition, on voit que l'aire sous la courbe diminue d'environ 30 %, ce qui confirme les résultats de l'analyse par IR, même si la diminution de l'absorbance était moins grande.

### II.1.3. Pigment Bleu

Le pigment bleu choisi pour cette étude appartient à la famille des phtalocyanines de cuivre. Les phtalocyanines de cuivre sont des pigments polymorphiques, qui existent dans 5 modifications cristallines [30] : la forme  $\alpha$  (bleu rougeâtre), la forme  $\beta$  (bleu verdâtre), et les formes  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\epsilon$ . Le pigment bleu étudié, d'indice couleur 15 :1, est de forme  $\alpha$  stabilisée par chloration partielle pour éviter son passage à la phase  $\beta$ .

Un dépôt a été effectué sur  $\text{CaF}_2$ , puis exposé en SEPAP 12/24. Un suivi du vieillissement a été fait par spectroscopies IR et UV-Vis, et les spectres sont détaillés en **Figure IV.19**.



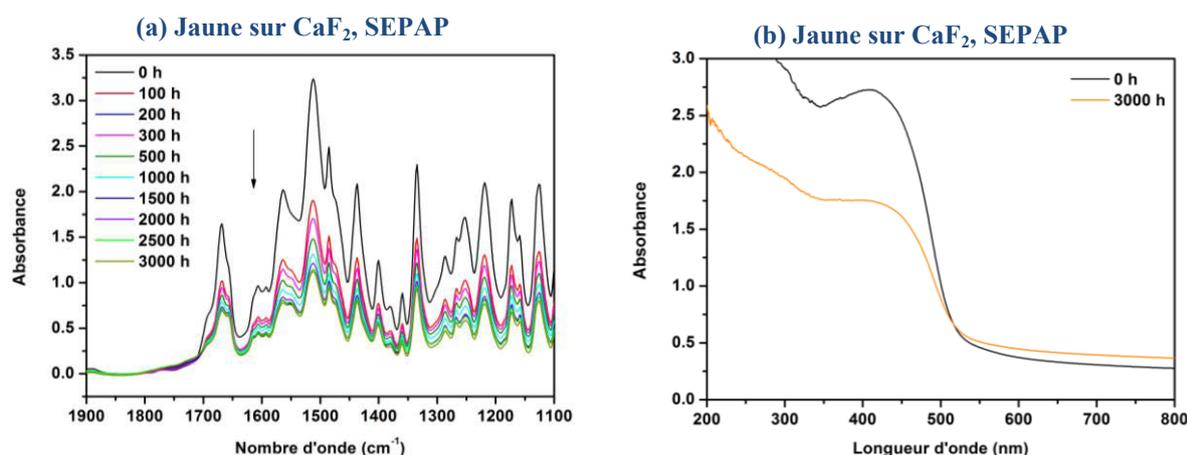
**Figure IV.19. (a) Spectre infrarouge entre  $1000$  et  $1900\text{ cm}^{-1}$  ; inset : entre  $3000$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$  ; (b) spectre UV-Visible entre  $200$  et  $800\text{ nm}$  du pigment bleu lors de son photo-vieillissement en SEPAP 12/24 (dépôt sur  $\text{CaF}_2$ ).**

Le photo-vieillissement conduit à des évolutions chimiques du pigment visible sur les spectres IR de la **Figure IV.19 (a)**, manifestée par l'augmentation de l'absorbance entre  $1620$  et  $1800\text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'entre  $3600$  et  $3100\text{ cm}^{-1}$ , et la diminution des bandes entre  $1000$  et

1600  $\text{cm}^{-1}$ . L'augmentation de l'absorbance autour de 1700  $\text{cm}^{-1}$  pourrait correspondre à la formation de composés carbonylés et hydroxylés entre 3500 et 3100  $\text{cm}^{-1}$ , révélateurs d'une oxydation du pigment bleu. Les spectres UV-Vis de la **Figure IV.19 (b)** sont quasiment superposables. On n'observe pas dans ce cas de perte de matière sous l'effet de la ventilation dans l'enceinte de photo-vieillessement. De plus, les modifications observées par analyse IR n'ont pas d'impact sur les transitions électroniques du pigment, et aucun changement de sa couleur n'est observé.

#### II.1.4. Pigment Jaune

Le pigment jaune étudié dans cette thèse est de la famille des pigments de condensation diazoïque, de même que le pigment rouge BG. Son comportement au cours de la photo-oxydation a été étudié de la même manière que les autres pigments. Les spectres IR et UV-Vis pour plusieurs temps d'exposition en SEPAP 12/24 sont présentés en **Figure IV.20**.



**Figure IV.20. (a) Spectre infrarouge entre 1100 et 1900  $\text{cm}^{-1}$  et (b) spectre UV-Visible entre 200 et 800 nm du pigment jaune lors de son photo-vieillessement en SEPAP 12/24 (dépôt sur KBr).**

On voit que l'absorbance de toutes les bandes entre 1100 et 1800  $\text{cm}^{-1}$  diminuent au cours des expositions d'après les spectres IR de la **Figure IV.20 (a)**. Comme pour le pigment rouge BG, un effet de perte d'épaisseur due à la ventilation de l'enceinte est en partie à l'origine de ce phénomène. Les spectres UV-Vis présentés en **Figure IV.20 (b)** avant vieillissement et après 3000 heures d'exposition montrent une diminution de l'absorption du pigment dans le visible. Ceci confirme la perte physique de matière à la surface du cristal de CaF<sub>2</sub>.

### **II.1.5. Conclusions sur le vieillissement photochimique des pigments**

Le suivi spectroscopique de la dégradation photochimique des pigments n'a révélé que de très faibles modifications, et ceci après des temps d'exposition très longs. En comparaison avec la dégradation de la matrice polypropylène, on peut affirmer que les pigments organiques étudiés dans cette étude sont stables au moins deux fois plus longtemps.

L'interprétation des spectres IR comme UV-Vis est difficile en raison du manque d'informations vis-à-vis de la forme chimique ou physique des pigments, de leur mise en forme, ou d'une éventuelle encapsulation. Une autre difficulté relève de l'échantillonnage pour exposer les pigments sous forme solide. Les dépôts de poudre fines sur les cristaux de KBr ou CaF<sub>2</sub> sont délicats, et les épaisseurs variables. Nous avons aussi pu voir que la ventilation de l'enceinte SEPAP 12/24 pouvait provoquer l'érosion de la couche de pigment, et donc une perte de matière.

Même si ces expériences nous ont permis de vérifier la stabilité photochimique de ces pigments organiques, leur comportement lorsqu'ils sont dispersés dans une matrice polymère peut être différent. Contrairement aux colorants qui sont présents dans les substrats polymères sous forme de molécules ou de petits agrégats, les pigments sont appliqués sous forme de particules cristallines, dispersées dans le milieu. Leurs « performances coloristiques » globales ne peuvent pas être décrites en termes de propriétés des molécules prises individuellement. Les caractéristiques du pigment dans son état solide comme la modification cristalline, la taille de particule, leur forme et leur type d'agrégat influencent fortement les propriétés de couleur et de résistance des pigments. Dans la plupart des cas, le spectre d'absorption d'un pigment organique est modifié lorsque le pigment passe de l'état moléculaire à l'état cristallin, comme illustré dans le cas d'un pigment DPP [128]. Par exemple, un pigment DPP de couleur vert-jaune en solution passe au rouge vif lorsqu'il est à l'état solide, en raison des liaisons hydrogène intermoléculaires.

La partie qui suit s'attache à suivre la photo-dégradation de formulations pigmentées, et notamment les modifications de la couleur.

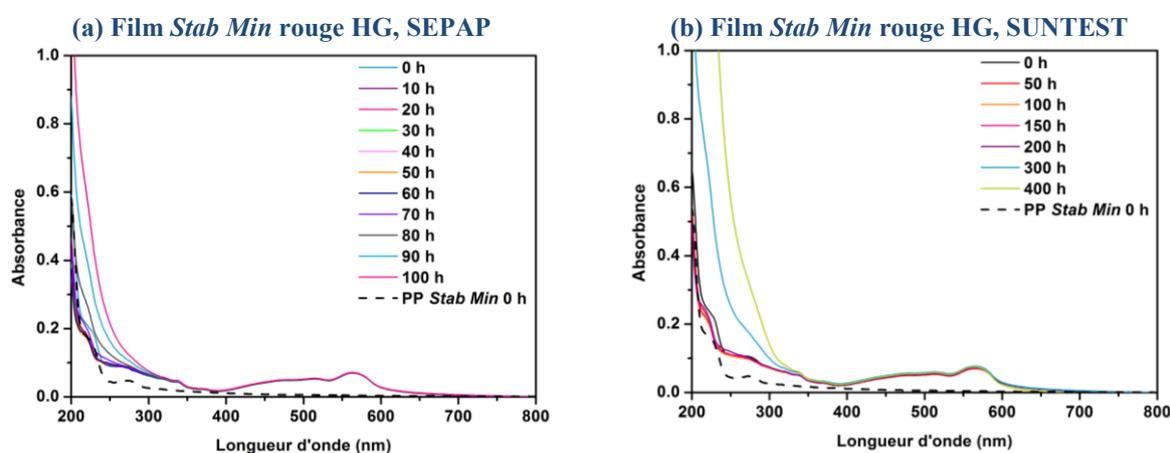
## II.2. Vieillissement photochimique des formulations pigmentées

Les formulations pigmentées ont été irradiées dans plusieurs enceintes de vieillissement : SEPAP 12/24, SUNTEST XLS+ et Weather O'Meter, en faisant varier pour certaines les conditions d'exposition : sèches ou humides. La dégradation a été suivie à plusieurs échelles de mesures, en vue de comprendre les mécanismes à l'origine de la perte de la couleur. La partie qui suit comprend deux axes, dans un premier temps le vieillissement photochimique en conditions sèches, et dans un second temps en conditions humides.

### II.2.1. Vieillissement photochimique en conditions sèches

#### II.2.1.1. SEPAP 12/24 vs. SUNTEST XLS+

Des films de polypropylène stabilisé *Stab Min* avec et sans le pigment rouge HG ont été exposés en SUNTEST XLS+, dont la lampe est de type xénon, et le spectre d'émission dans le visible proche du rayonnement solaire. Pour vérifier la photostabilité du pigment rouge dans les formulations, des spectres UV-Vis en transmission ont été enregistrés entre 200 et 800 nm pour différents temps d'exposition en SUNTEST XLS+. Ils sont présentés en **Figure IV.21 (b)**, en comparaison avec ceux enregistrés après exposition en SEPAP 12/24.

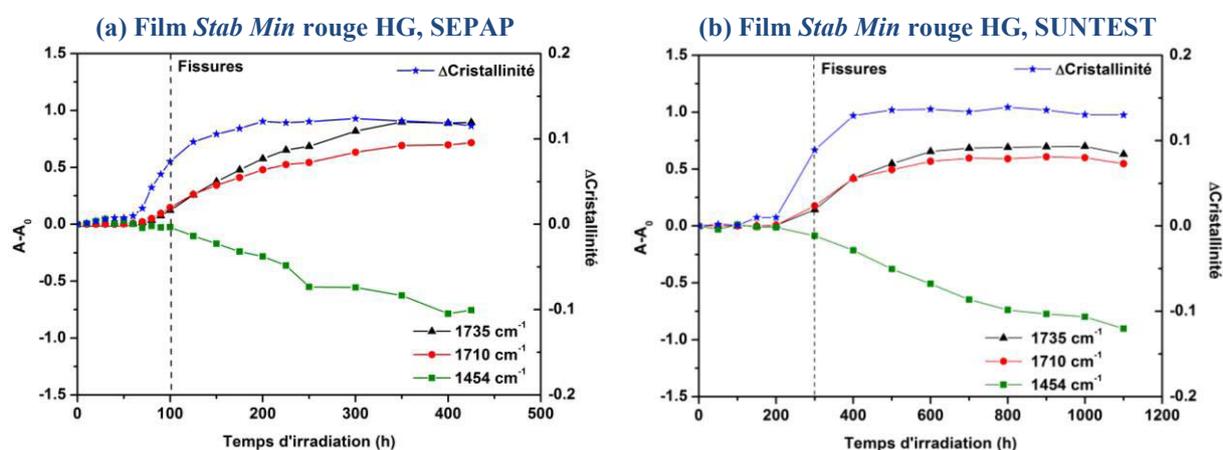


**Figure IV.21. Spectres UV-VIS par transmission de films de 50 µm de PP stabilisé *Stab Min* et teinté avec le pigment rouge HG, au cours des irradiations (a) en SEPAP 12/24 ; (b) en SUNTEST XLS+.**

D'après les spectres UV-Vis, l'absorbance du pigment rouge entre 400 et 650 nm n'est pas modifiée au cours des vieillissements en SEPAP 12/24 et en SUNTEST XLS+, alors que la matrice polypropylène est dégradée à partir de 60 heures en SEPAP 12/24, et 300 heures en SUNTEST XLS+. On peut donc dire que le pigment rouge HG est photochimiquement stable dans ces deux conditions d'irradiation. La principale différence entre les deux enceintes est le spectre d'émission de leur source lumineuse. La SEPAP 12/24 est équipée de lampes à vapeur

de mercure, dont l'émission est caractérisée par un spectre de raies de longueurs d'onde supérieures ou égales à 295 nm. La lampe à arc xénon du SUNTEST XLS+ est filtrée de manière à émettre un spectre continu proche de celui de la lumière du jour, de longueurs d'onde supérieures ou égales à 290 nm (voir le Chapitre 2.II.1.). Le pigment rouge, absorbant dans l'UV et dans le visible, s'est révélé stable lors des expositions menées dans ces deux types d'enceinte.

Les critères définis précédemment, à savoir l'absorbance des carbonyles, des  $\text{CH}_3$  et le  $\Delta\text{Cristallinité}$ , ont été également mesurés au cours des expositions en SEPAP 12/24 et en SUNTEST XLS+. Les résultats de spectroscopie infrarouge par transmission sur des films de 50  $\mu\text{m}$  exposés dans les deux enceintes de vieillissement sont présentés en **Figure IV.22**.



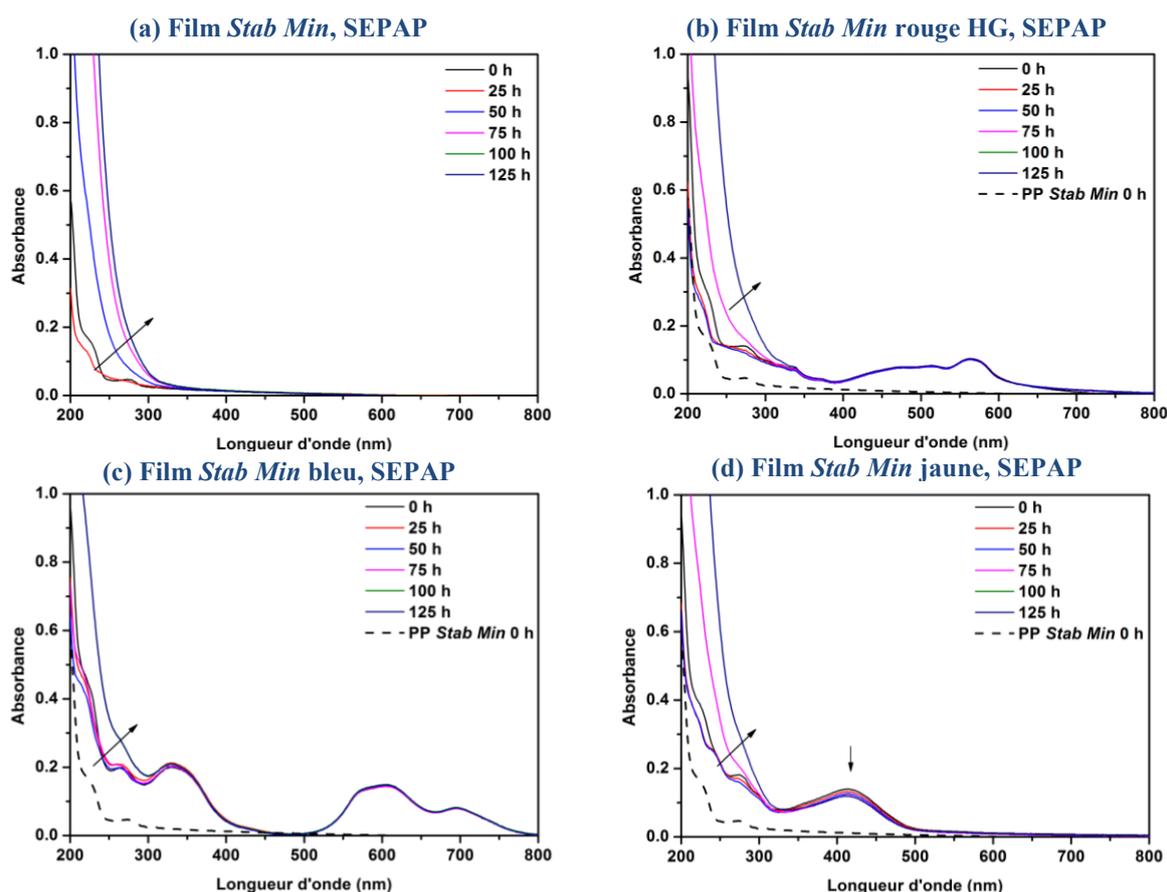
**Figure IV.22.** Evolution du  $\Delta\text{Cristallinité}$  (★) et des variations d'absorbance à 1735 (▲), 1712 (●) et 1454  $\text{cm}^{-1}$  mesurés par transmission sur des films de 50  $\mu\text{m}$  de PP stabilisé *Stab Min* avec le pigment rouge HG, en fonction du temps d'exposition (a) en SEPAP 12/24 ; (b) en SUNTEST XLS+.

Ces résultats montrent des comportements similaires en SEPAP 12/24 et en SUNTEST XLS+, à des temps d'exposition évidemment différents puisque la SEPAP 12/24 a un facteur d'accélération plus grand que le SUNTEST XLS+. La fissuration du film est visible à l'œil nu lorsque le  $\Delta\text{Cristallinité}$  est supérieur à 5 %, ceci pour des expositions effectuées dans les deux enceintes. Par ailleurs, l'inversion des maximums 1735/1712  $\text{cm}^{-1}$  intervient au moment où la cristallinité atteint un plateau dans les deux cas.

Le suivi de la dégradation par spectroscopie IR vient donc confirmer la validité des deux enceintes, les mécanismes de photo-oxydation des films pigmentés étant identiques.

### II.2.1.2. Modifications de la couleur

Il convient maintenant de s'intéresser au critère « couleur » des systèmes irradiés, et donc à leur spectre d'absorption de la lumière visible au cours des expositions. Pour cela, des films et des plaques de PP stabilisés *Stab Min* et teintés avec le pigment rouge HG, le pigment bleu et le pigment jaune, ont été exposés en SEPAP 12/24. La **Figure IV.23** présente les spectres UV-Vis par transmission des films pour plusieurs temps d'exposition.

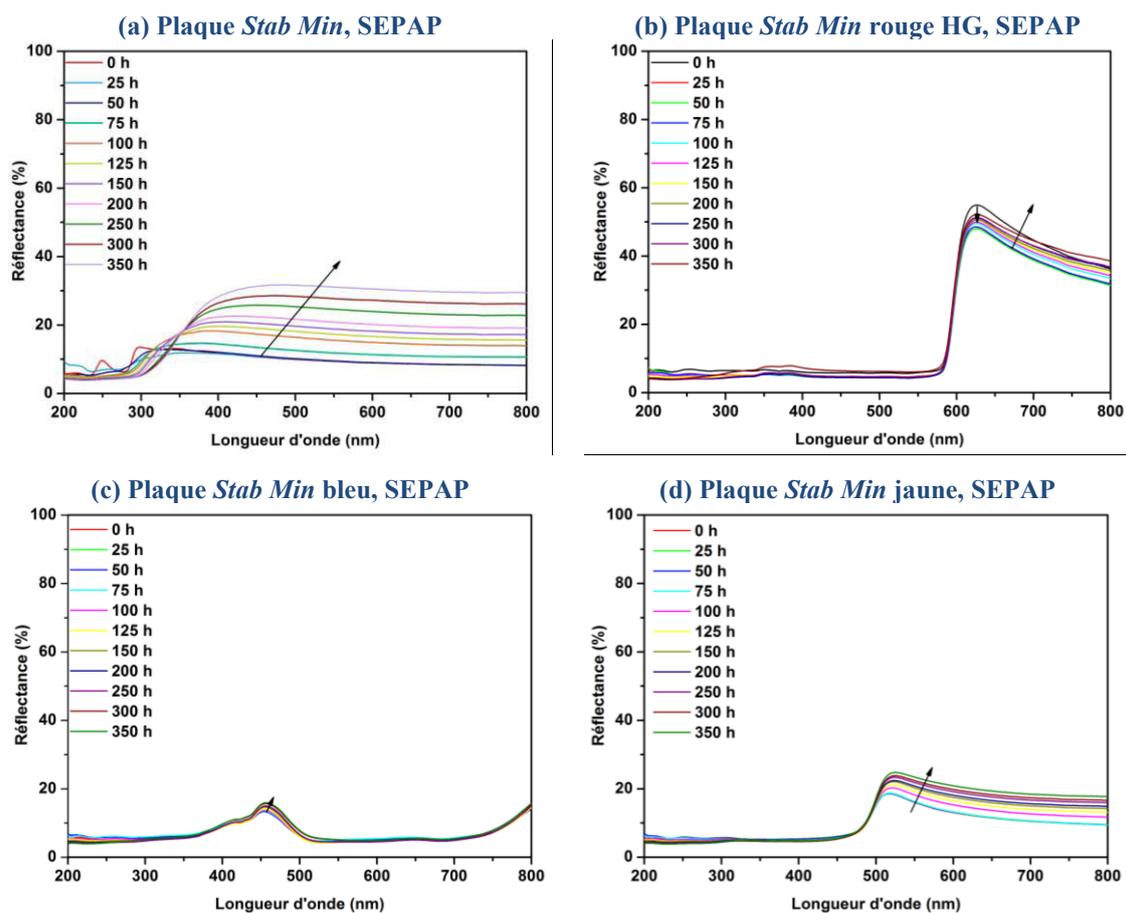


**Figure IV.23.** Spectres UV-VIS par transmission au cours des irradiations en SEPAP 12/24 de films de 50 µm de PP stabilisé *Stab Min* (a) sans pigment, teinté avec le pigment (b) rouge HG, (c) bleu, (d) jaune.

Le polypropylène vierge n'absorbe pas le rayonnement entre 300 et 800 nm comme le montre la **Figure IV.23 (a)**, les bandes d'absorption observées sur la **Figure IV.23 (b), (c) et (d)** sont uniquement dues aux pigments. Il est alors possible de suivre la stabilité du pigment grâce à ces bandes d'absorption caractéristiques. D'après ces spectres, le pigment rouge et le pigment bleu conservent leur absorption initiale au cours du vieillissement, alors que l'absorption du pigment jaune diminue très légèrement. Le décalage de la courbe pour  $\lambda \leq 300$  nm vers les plus grandes longueurs d'onde caractérise le moment où le PP devient plus diffusant et se fissure. En suivant ce critère, on voit que la matrice PP seule se dégrade après 50 heures

d'exposition, les pigments rouge et jaune retardent la dégradation de 25 heures et le pigment bleu de 75 heures. Les résultats obtenus pour les irradiations en SEPAP 12/24 confirment que les trois pigments étudiés ne se dégradent pas avant la matrice polypropylène, et grâce à leur absorption dans l'UV, ils agissent comme filtre interne d'où un effet retardateur sur la dégradation du polypropylène. Les concentrations en pigment sont identiques dans chaque formulation ; le pigment bleu qui présente une bande relativement intense entre 300 et 400 nm, contrairement aux pigments rouge et jaune, apporte par effet de filtre interne une stabilité plus grande au polypropylène pigmenté.

Les expositions sur plaques ont été menées en parallèle aux films, afin de suivre précisément les changements d'aspect et de propriétés en surface. La **Figure IV.24** présente les spectres UV-Vis par réflexion totale sur une plaque de PP non teintée, et avec un pigment rouge, bleu et jaune pour plusieurs temps d'exposition en SEPAP 12/24.



**Figure IV.24.** Spectres UV-VIS par réflexion totale au cours des irradiations en SEPAP 12/24 de plaques de PP stabilisé *Stab Min* (a) sans pigment, teinté avec le pigment (b) rouge HG, (c) bleu, (d) jaune.

Si l'on compare les 4 spectres à  $t=0$ , on peut voir que les plaques pigmentées sont moins réfléchissantes (5 %) que la plaque PP de référence (10 %). Or, les valeurs de brillance initiales sont toutes égales à 80 unités de brillance (U.B.), indiquant que les états de surface sont identiques. L'ajout des pigments dans la matrice PP modifie alors la diffusion de la lumière, comme le précise la théorie de Mie [129].

Dans le cas du polypropylène non teinté dans la masse en **Figure IV.24 (a)**, l'augmentation de la réflectance sur toutes les longueurs d'onde entre 400 et 800 nm caractérise une surface ayant une réflexion diffuse plus grande, au détriment de la réflexion spéculaire, ceci résultant de la perte totale de la brillance due à la fissuration de la surface.

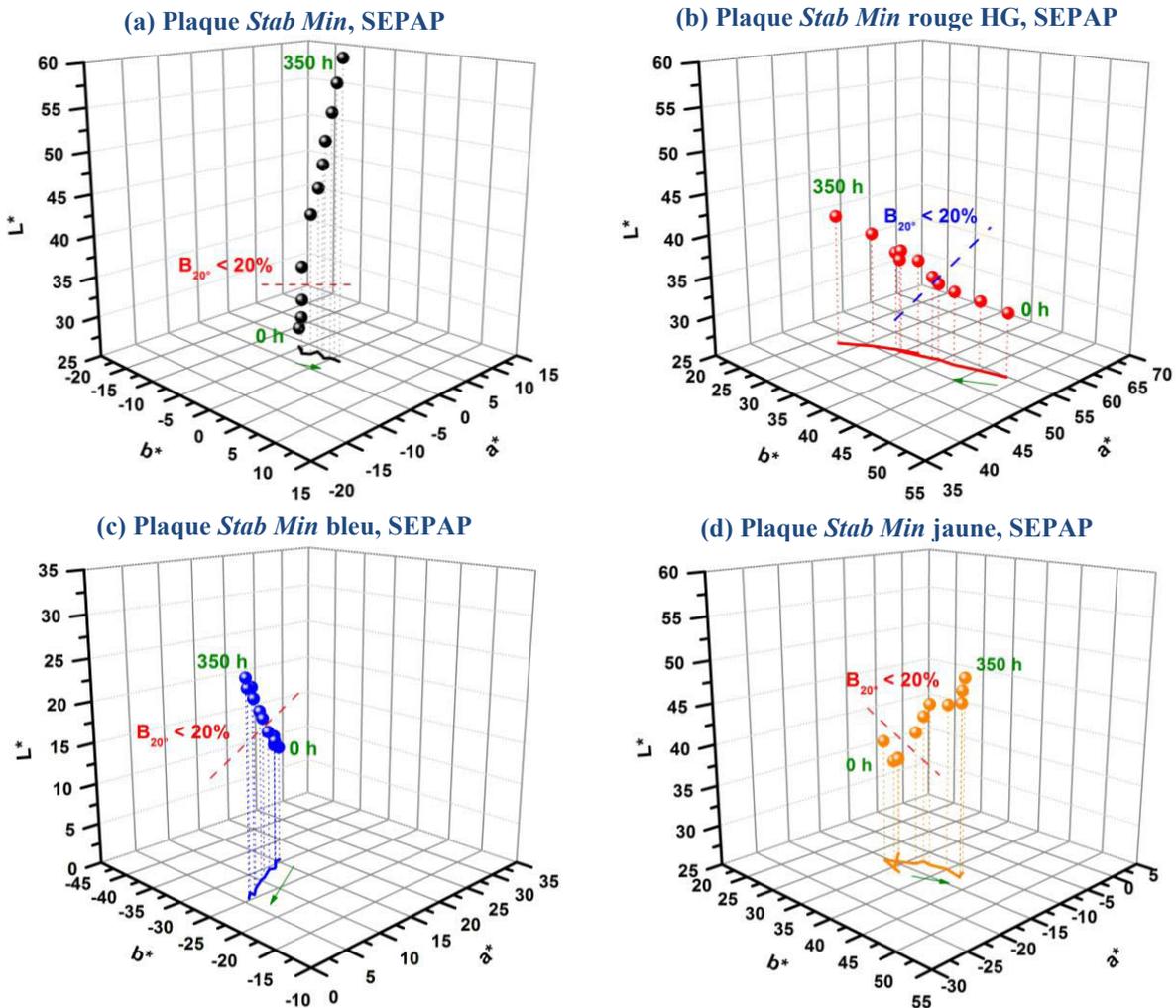
En ce qui concerne la plaque teintée avec le pigment rouge, la ligne de base entre 400 et 600 nm reste constante et la réflectance entre 600 et 800 nm augmente graduellement après 25 heures d'exposition. Nous savons qu'après 100 heures, la perte de brillance est totale, donc la surface est rugueuse. La lumière devrait alors être diffusée sur toutes les longueurs d'onde. Or le pigment rouge absorbe entre 400 et 600 nm, et reste stable au cours du vieillissement d'après le suivi UV-VIS en transmission sur films présenté en **Figure IV.23 (b)**. La réflexion entre 400 et 600 nm est minimale ( $\leq 5\%$ ) tant que le pigment continue d'absorber ces longueurs d'onde malgré l'augmentation de la rugosité et de la réflexion (réflexion diffuse) pour  $\lambda \geq 600$  nm.

Pour la plaque jaune, une augmentation similaire de réflectance entre 500 et 800 nm est observée, caractérisant le même phénomène de réflexion diffuse due à la perte des propriétés de surface et la conservation de l'absorption intrinsèque du pigment jaune. En revanche, la plaque bleue ne présente que de très faibles variations de réflectance au cours des expositions.

Les plaques pigmentées ont la même concentration massique de pigment. Or, selon les tailles et formes des particules de pigment, une plaque est opaque, comme c'est le cas pour la plaque rouge, ou translucide comme les plaques bleue et jaune, comme le décrit la **Figure IV.14**. La plaque rouge opaque est beaucoup plus réfléchissante (50 %) que les plaques translucides (20 % maximum pour le jaune) à  $t=0$ . Les états de surface (rugosité) étant identiques d'après

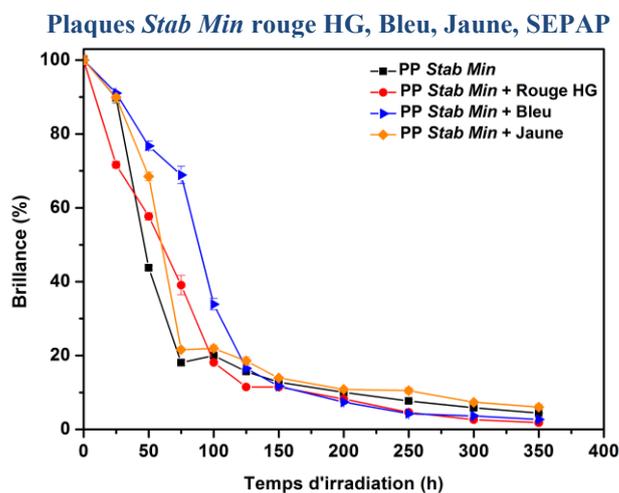
les valeurs de brillance initiales, cette différence de réflexion est attribuable à la diffusion par les pigments. La morphologie, la taille, le nombre ou encore l'indice de réfraction des particules de pigments peuvent modifier les effets de diffusion ce qui complique l'exploitation des spectres UV-Vis en réflexion totale.

Pour rendre compte de la couleur perçue par l'œil, le système colorimétrique CIE  $L^*a^*b^*$  est très répandu dans le domaine du contrôle qualité. Les trois coordonnées  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  traduisent une partie du spectre visible par réflexion. La **Figure IV.25** présente les modifications des coordonnées  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  des plaques non teintées, avec un pigment rouge, bleu et jaune, au cours des expositions en SEPAP 12/24.



**Figure IV.25.** Evolutions des coordonnées  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  et projections sur le plan ( $a^*$ ,  $b^*$ ) au cours du temps d'exposition en SEPAP 12-24 des plaques PP stabilisé *Stab Min* (a) sans pigment et teinté (b) rouge HG ; (c) bleu ; (d) jaune.

Le  $L^*$ , traduisant la clarté ou l'axe noir-blanc, augmente dès le début des expositions pour toutes les plaques. Cette modification indique soit une perte de la réflexion spéculaire, soit un blanchissement par décoloration. La mesure de la brillance présentée en **Figure IV.26** donne des indications pour valider l'une ou l'autre des hypothèses, et expliquer l'origine de l'augmentation du  $L^*$ .



**Figure IV.26. Evolution de la brillance à 20° de plaques de PP stabilisé *Stab Min* sans pigment (■), avec le pigment rouge HG (●), bleu (▶) et jaune (◆) en fonction du temps d'exposition en SEPAP 12/24.**

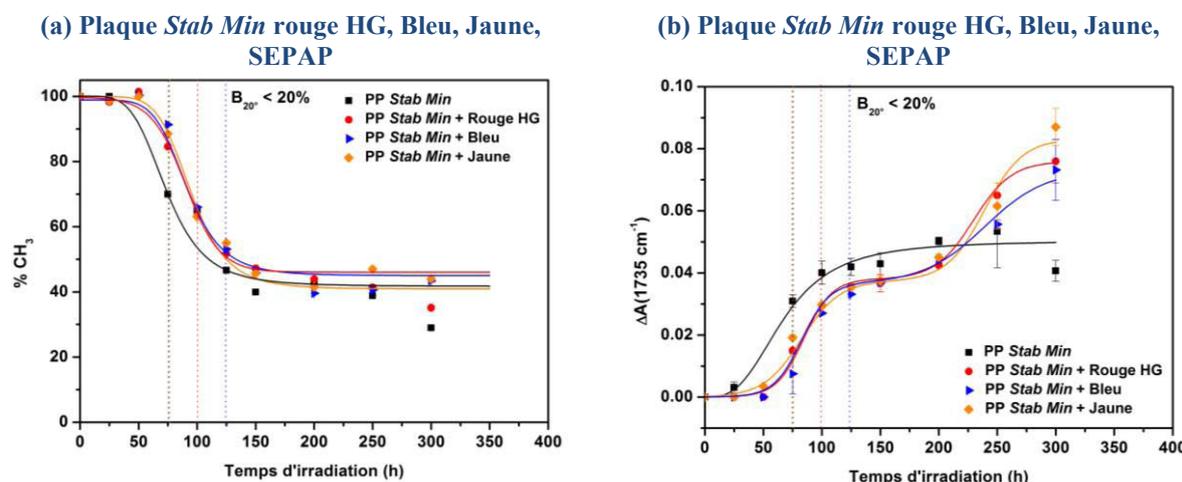
Dans les quatre cas présentés ici, la brillance a quasiment disparu après 125 heures d'exposition, ce qui provoque l'augmentation du  $L^*$ . Les spectres UV-Vis par transmission sur les films présentés en **Figure IV.23** nous avaient permis de nous assurer que les pigments ne perdaient pas leur chromaticité. Nous pouvons donc affirmer ici que l'augmentation du  $L^*$  ne provient pas d'un blanchissement par perte de la couleur, mais bien d'une augmentation de la rugosité des plaques.

Les autres tendances à noter sont un léger jaunissement ( $\Delta b^* > 0$ ) de la plaque PP de référence, un bleuissement ou une perte de jaune ( $\Delta b^* < 0$ ) pour la plaque rouge, et un jaunissement de la plaque jaune ( $\Delta b^* > 0$ ). En ce qui concerne la plaque bleue, le  $a^*$  diminue (verdissement) et le  $b^*$  augmente (jaunissement).

Pour rappel, le système colorimétrique  $L^*a^*b^*$  est représenté sur une sphère. Ainsi, plus la couleur sera proche de la surface de la sphère, plus les modifications du  $L^*$ ,  $a^*$  ou  $b^*$  auront un impact sur les deux autres coordonnées (déplacement sur un arc de cercle) à cause du type de représentation.

Ce suivi colorimétrique est difficilement interprétable en termes de rendu de couleur et d'origine physique. La couleur des objets ne résulte pas seulement de l'absorption dans leur surface d'une partie du rayonnement incident avant sa réflexion, mais aussi de sa diffusion à l'intérieur de cette surface [47]. Il est donc nécessaire de considérer aussi ce deuxième effet qui agit sur la composition du rayonnement réfléchi. Toute modification topographique de la surface va changer la réflexion de la lumière, et donc la brillance ( $B_{20^\circ}$ ) et la clarté ( $L^*$ ). On ne peut donc se passer d'une mesure de brillance lorsque l'on mesure les trois coordonnées  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$ . Ainsi, l'augmentation de la clarté ( $\Delta L^* > 0$ ) peut résulter d'une diminution de la brillance (réflexion diffuse), ou d'un blanchissement (perte du caractère coloré). D'autre part, si la réflexion devient diffuse (surface rugueuse), la mesure des composantes chromatiques  $a^*$  et  $b^*$  est faussée par un changement d'aspect de surface.

Nous nous intéressons maintenant aux conséquences de la photo-oxydation sur les plaques teintées dans la masse, à l'échelle moléculaire. Pour cela, les évolutions du taux de  $\text{CH}_3$  et de l'absorbance des produits carbonylés à  $1735 \text{ cm}^{-1}$  de plaques mesurées par spectroscopie IR par IR-ATR sont tracées dans la **Figure IV.27**.

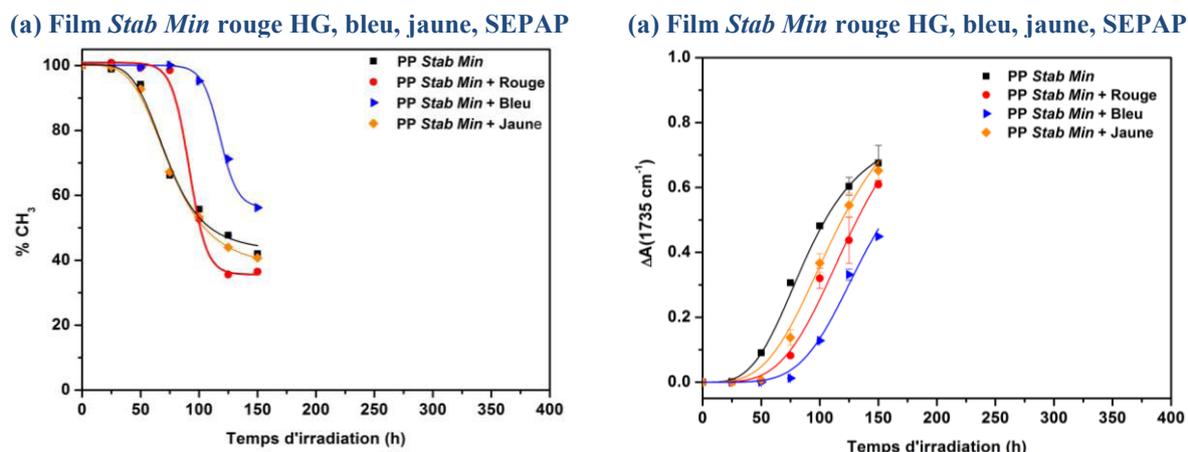


**Figure IV.27.** Evolutions (a) du pourcentage de  $\text{CH}_3$  ( $1454 \text{ cm}^{-1}$ ) et (b) de l'absorbance à  $1735 \text{ cm}^{-1}$  mesurés par IR-ATR sur une plaque de PP stabilisé *Stab Min* sans pigment (■), avec le pigment rouge HG (●), bleu (▶) et jaune (◆) en fonction du temps d'exposition en SEPAP 12/24.

La chute brutale du taux de  $\text{CH}_3$  intervient après 50 heures d'exposition pour toutes les plaques. Après 75 heures d'irradiation, seuls 70 % des  $\text{CH}_3$  initialement mesurés à la surface sont détectés sur la plaque de PP non teintée, contre 90 % pour les plaques pigmentées. Cette différence d'état de dégradation est une autre preuve de l'effet stabilisant des pigments. En parallèle, le suivi de l'accumulation des produits carbonylés présenté sur la **Figure IV.27 (b)**

met en évidence des comportements similaires pour les 3 plaques pigmentées, à savoir la détection de photo-produits après 50 heures.

L'analyse de films en transmission permet une analyse plus fine des cinétiques. La **Figure IV.28** présente le suivi IR par transmission du pourcentage de  $\text{CH}_3$  et de l'absorbance des carbonyles des mêmes formulations, sous forme de films.



**Figure IV.28.** Evolutions (a) du pourcentage de  $\text{CH}_3$  ( $1454 \text{ cm}^{-1}$ ) et (b) de l'absorbance à  $1735 \text{ cm}^{-1}$  mesurés par transmission sur des films de  $50 \mu\text{m}$  de PP stabilisé *Stab Min* sans pigment (■), avec le pigment rouge HG (●), bleu (▶) et jaune (◆) en fonction du temps d'exposition en SEPAP 12/24.

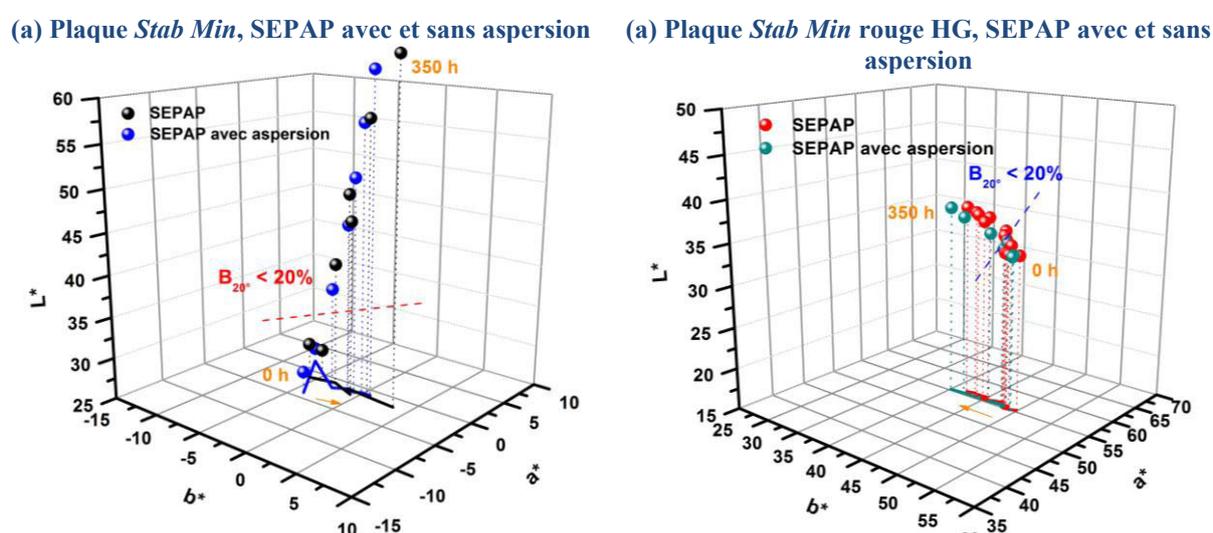
Le suivi par IR en mode transmission des films de  $50 \mu\text{m}$  nous permet de détecter des différences de cinétiques entre les quatre formulations. Le pourcentage de  $\text{CH}_3$  des films non teinté et jaune diminue de 6 à 8 % dans les 50 premières heures de vieillissement. Le film rouge se dégrade 50 heures plus tard, et le film bleu après 125 heures d'exposition. Ce même effet retardateur des pigments se retrouve sur les courbes cinétiques des produits carbonylés, où l'augmentation de la bande des esters ( $1735 \text{ cm}^{-1}$ ) intervient pour des temps plus long dans le cas des films pigmentés que pour le PP de référence. On pouvait s'attendre à ce résultat d'après les spectres UV-Vis par transmission présentés en **Figure IV.23**, où l'absorbance dans l'UV est clairement visible pour le pigment bleu. Au vu des cinétiques présentées en **Figure IV.28**, on pourrait alors supposer que cette phtalocyanine de cuivre joue le rôle d'un filtre interne.

## II.2.2. Vieillesse photochimique en conditions humides, avec et sans aspersion

L'effet de l'eau sur le vieillissement photochimique d'une formulation pigmentée (rouge HG) sera étudié dans cette sous-partie, en comparaison avec les résultats obtenus pour le PP de référence non teinté dans la masse. Deux types d'enceintes seront utilisés, la SEPAP 12/24 et le WOM, en faisant varier les conditions avec et sans aspersion d'eau. Nous nous attacherons à décrire les modifications chimiques à l'origine d'une éventuelle perte de la couleur.

### II.2.2.1. SEPAP 12/24 avec et sans aspersion

Le suivi colorimétrique au cours des expositions en SEPAP 12/24 avec et sans aspersion d'eau est présenté en **Figure IV.29**.

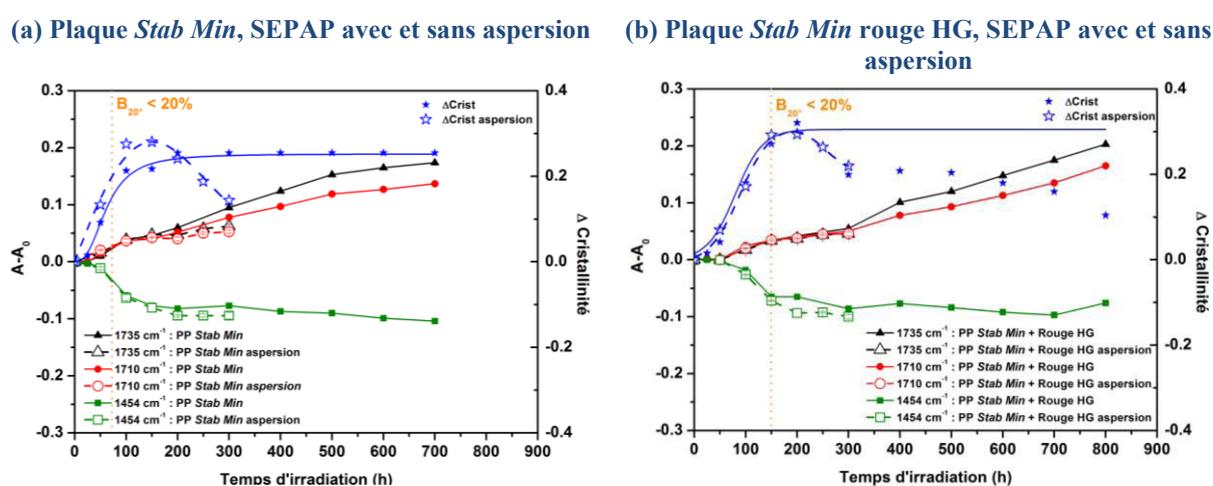


**Figure IV.29.** Evolutions des coordonnées  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  et projections sur le plan ( $a^*$ ,  $b^*$ ) au cours du temps d'exposition en SEPAP 12-24 avec et sans aspersion des plaques en PP stabilisé *Stab Min* (a) sans pigment et (b) teinté avec le pigment rouge HG.

Les écarts colorimétriques de la plaque PP de référence soumis à un vieillissement avec aspersion sont comparables à ceux sans aspersion. L'augmentation de la clarté ( $\Delta L^*$ ) est plus précoce dans le cas de l'aspersion. La plaque teintée avec le rouge HG présente une érosion plus rapide lorsqu'elle a été soumise à un vieillissement avec aspersion d'eau, et similairement aux résultats obtenus en conditions sèches, la plaque rouge subit un « bleuissement ». Le lavage de la surface dû à l'aspersion d'eau permet d'éliminer les produits de faible masse molaire à la surface des plaques, et donc accélère l'érosion et l'augmentation de la rugosité. La topographie de la surface est alors modifiée, et les coordonnées  $L^*$  mais aussi  $a^*$  et  $b^*$  mesurées par le spectrocolorimètre varient. Il semble alors difficile de distinguer par cette mesure un changement de teinte d'une variation de rugosité.

La conclusion de cette expérience est que l'eau accélère l'érosion par effet mécanique, ce qui explique pourquoi la plaque rouge s'érode plus rapidement avec l'aspersion d'eau. Cette modification de rugosité est beaucoup plus importante, ce qui compense l'effet de filtre interne du pigment rouge HG qui avait été observé en conditions sèches.

Le suivi de la photo-oxydation à l'échelle moléculaire est présenté en **Figure IV.30**, où les cinétiques extraites des spectres IR par ATR sont présentées pour la plaque PP de référence **(a)** et la plaque teintée rouge **(b)**, lors de leurs expositions en SEPAP 12/24 avec et sans aspersion.



**Figure IV.30.** Evolution du  $\Delta$ Cristallinité (★) et des variations d'absorbance à 1735 (▲), 1712 (●) et 1454  $\text{cm}^{-1}$  (■) mesurés par IR-ATR au cours du temps d'exposition en SEPAP 12-24 sans aspersion (trait continu) et avec aspersion (pointillé) des plaques PP stabilisé *Stab Min* (a) sans pigment et (b) teinté avec le pigment rouge HG.

Les résultats obtenus par IR-ATR pour des expositions avec et sans aspersion d'eau sont similaires, d'après les critères  $\Delta$ Cristallinité,  $\text{CH}_3$  et Carbonyle présentés en **Figure IV.30**. Ces résultats confirment que l'eau ne modifie pas les mécanismes de photo-oxydation du PP, mais accélère seulement l'érosion. Par ailleurs, aucune modification de la couleur n'a été détectée en présence d'eau.

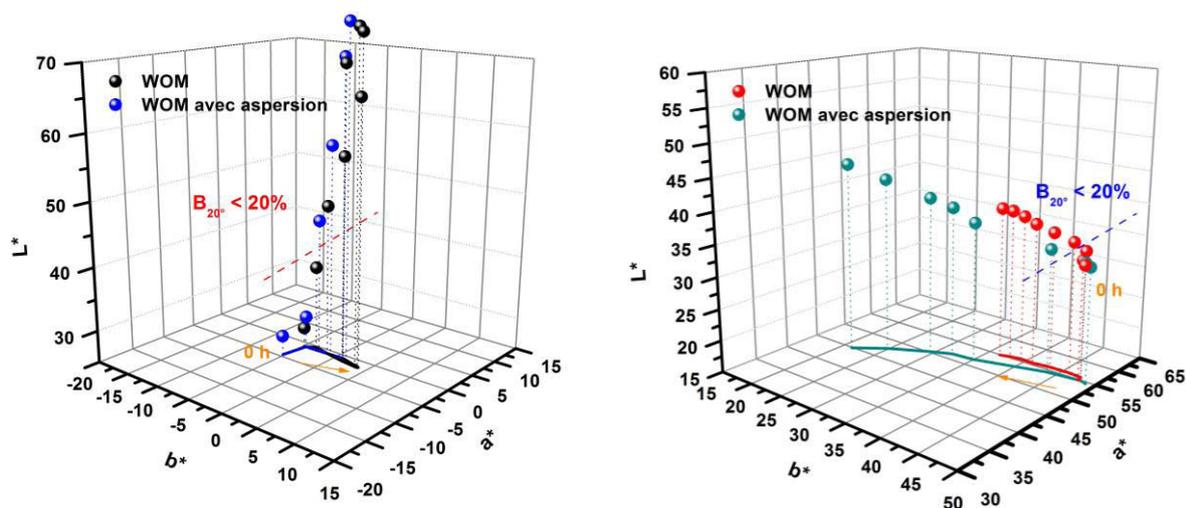
Les essais de vieillissement menés en enceinte SEPAP 12/24 avec et sans aspersion ont montré que l'eau n'avait pas d'impact sur la dégradation de la couleur. Nous allons maintenant caractériser le vieillissement dans le cas d'expositions en enceinte de type WOM.

**II.2.2.2. WOM avec et sans aspersion**

Les plaques de PP stabilisé *Stab Min* avec et sans le pigment rouge HG ont été exposées en enceinte WOM avec et sans aspersion. Pour rappel, lors des essais sans aspersion en WOM, l'humidité relative a été fixée à 50 %. Le suivi colorimétrique dans le système CIE  $L^*a^*b^*$  est reporté dans la **Figure IV.31**.

(a) Plaque *Stab Min*, WOM avec et sans aspersion

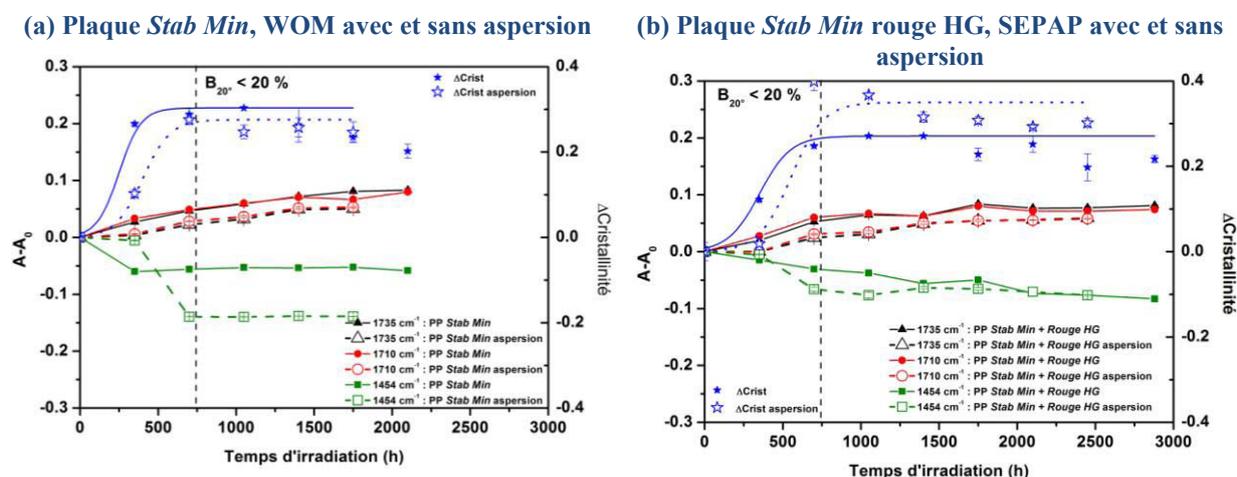
(b) Plaque *Stab Min* rouge HG, WOM avec et sans aspersion



**Figure IV.31. Evolutions des coordonnées  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  et projections sur le plan ( $a^*$ ,  $b^*$ ) au cours du temps d'exposition en WOM avec et sans aspersion des plaques en PP stabilisé *Stab Min* (a) sans pigment et (b) teinté avec le pigment rouge HG.**

Les résultats de  $L^*a^*b^*$  avec et sans aspersion sont similaires pour le PP de référence. En revanche, la plaque rouge semble beaucoup plus érodée dans les expositions WOM avec aspersion, en raison de l'érosion.

Les critères à l'échelle moléculaire et macromoléculaire sont reportés en **Figure IV.32** pour une plaque de PP stabilisé *Stab Min* avec et sans pigment rouge HG, exposées en WOM avec aspersion.



**Figure IV.32.** Evolution du  $\Delta$ Cristallinité (★) et des variations d'absorbance à 1735 (▲), 1712 (●) et 1454 cm<sup>-1</sup> mesurés par IR-ATR au cours du temps d'exposition en WOM avec et sans aspersion des plaques de PP stabilisé *Stab Min* (a) sans pigment et (b) teinté avec le pigment rouge HG.

D'après les résultats présentés sur la **Figure IV.32**, les courbes cinétiques de dégradation dans le cas des essais WOM avec aspersion d'eau sont décalées par rapport à celles sans aspersion. Ce résultat ne semble pas logique vis-à-vis de l'effet d'érosion dû à l'aspersion d'eau présenté précédemment, mais est en accord avec la perte de brillance présentée sur la **Figure IV.9**.

Avec l'aspersion, la rugosité augmente se traduisant par une augmentation du L\* et des évolutions des coordonnées a\* et b\* en raison de la modification de la surface. Ce résultat se retrouve en termes de diminution de la bande des CH<sub>3</sub> et d'augmentation de la cristallinité si l'on compare les essais avec aspersion par rapport aux essais sans aspersion.

## Conclusion

Ce chapitre avait pour objectifs de caractériser et comprendre la dégradation de formulations teintées dans la masse, en conditions sèches et avec aspersion. Les deux propriétés fonctionnelles visées étaient d'une part la brillance, d'autre part la couleur.

Sur la base de l'analyse multi-échelles proposée au chapitre 3, nous avons pu expliquer les mécanismes à l'origine de la perte de la brillance des échantillons, avec et sans aspersion d'eau. Nous avons vérifié que la perte totale de la brillance était due à l'érosion, phénomène accéléré par l'aspersion d'eau. Les aspersion ont un effet de lavage de la surface et contribuent à l'élimination des produits de faible masse molaire, photo-produits et éventuellement stabilisants. Nous avons mis en évidence qu'en présence d'eau, une partie des acides formés lors de la photo-oxydation est sous forme carboxylates. Cette observation soutient notre choix du critère « Indice Méthyle » au lieu des produits carbonylés pour quantifier la photo-oxydation du polypropylène, puisque la mesure de l'absorbance des carbonyles mesurée par analyse IR des échantillons solides ne rend pas compte de la totalité des phénomènes d'oxydation.

Nous avons montré grâce aux techniques spectroscopiques sur plaques et films que les pigments ne modifiaient pas les mécanismes de dégradation, mais pouvaient jouer un rôle de filtre interne permettant de retarder la perte de la brillance. Les mesures par IR en transmission sur des films se sont révélées beaucoup plus sensibles et précises que les mesures par IR-ATR sur des plaques, surtout pour des états de dégradation avancée.

Dans la partie traitant de la couleur, nous avons pu suivre le vieillissement des pigments, principalement par dépôt sur KBr ou CaF<sub>2</sub>. Les analyses par spectroscopies IR et UV-Vis nous ont permis d'avoir un ordre d'idée de la stabilité photochimique des pigments hors matrice, qui s'est révélée être largement plus importante que celle du polypropylène. D'un point de vue analytique, les échantillonnages sont peu reproductibles (épaisseurs déposées, agrégats, ...) et peu représentatifs du comportement du pigment dispersé dans une matrice. Pour avoir une idée plus précise du comportement des pigments incorporés au polypropylène, l'analyse par spectroscopie UV-Vis par transmission de films fins nous a permis de suivre

d'éventuels changements de couleur des pigments. Seul le pigment jaune a présenté une légère baisse d'absorbance après exposition.

Le suivi colorimétrique grâce au référentiel  $L^*a^*b^*$  est difficile à interpréter, et son lien avec la sensation visuelle de la couleur n'est pas évident.

Afin de se rapprocher des formulations industrielles, le chapitre suivant s'attachera à étudier le comportement de plaques de polypropylène stabilisé et contenant du talc.



# 5

## **VERS UNE FORMULATION INDUSTRIELLE**

---



**SOMMAIRE**

<b>INTRODUCTION</b>	<b>167</b>
<b>I. IMPACT DE LA STABILISATION SUR LE VIEILLISSEMENT PHOTOCHEMIQUE DE POLYPROPYLENE TEINTE DANS LA MASSE</b>	<b>168</b>
<b>I.1. Vieillissement en conditions sèches</b>	<b>168</b>
I.1.1. Modifications des propriétés d'aspect	168
I.1.2. Origine de la perte de la brillance initiale	171
I.1.3. Modifications de la structure chimique	175
<b>I.2. Vieillissement en conditions humides avec et sans aspersion</b>	<b>177</b>
I.2.1. Modifications des propriétés d'aspect	178
I.2.2. Modifications de la structure chimique	180
<b>II. IMPACT DU TALC SUR LE VIEILLISSEMENT PHOTOCHEMIQUE DE POLYPROPYLENE TEINTE MASSE ET STABILISE</b>	<b>181</b>
<b>II.1. Modifications de la structure chimique</b>	<b>181</b>
<b>II.2. Critères physico-chimiques</b>	<b>184</b>
<b>II.3. Critères mécaniques</b>	<b>186</b>
<b>II.4. Suivi de la topographie</b>	<b>186</b>
<b>II.5. Propriétés d'aspect</b>	<b>190</b>
<b>II.6. Corrélations entre les phénomènes</b>	<b>192</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>195</b>



## Introduction

Les chapitres 3 et 4 se sont attachés à décrire le comportement du polypropylène stabilisé *Stab Min* de référence et teinté avec différents pigments organiques lorsqu'il était soumis à des vieillissements photochimiques en conditions dites sèches et humides. L'objectif de cette thèse est de comprendre le comportement de formulations proches de celles utilisées pour les boucliers et pièces extérieures de carrosserie. Deux éléments manquent donc à notre étude pour se rapprocher des formulations dites industrielles : la stabilisation et le talc.

Dans la première partie, nous étudierons le photo-vieillissement de formulations teintées et stabilisées avec des antioxydants primaires et secondaires, des HALS de bas poids moléculaire (LMW HALS) et de haut poids moléculaire (HMW HALS), ainsi qu'un absorbeur UV (UVA). Cette stabilisation sera appelée « *Stab Max* ». Une stabilisation intermédiaire (sans UVA) « *Stab Moy* » a été étudiée dans les mêmes conditions, la majeure partie des résultats ne sera pas discutée dans ce manuscrit. Le vieillissement en conditions humides fera l'objet d'une sous-partie.

Dans la seconde partie, l'impact du talc sur le vieillissement photochimique en conditions sèches sera étudié. Les formulations de type boucliers et pièces extérieures de carrosserie comportent en effet du talc et une phase élastomère, de manière à améliorer la résistance aux chocs et la rigidité du polypropylène, indispensables dans ce type d'applications. Les matériaux obtenus sont alors des composites, dont le comportement dépend de nombreux paramètres comme le taux de charge, la compatibilité, le taux d'impuretés ou encore la taille et la forme des particules. Pour cette étude, un talc contenant un faible taux d'impuretés a été utilisé afin d'optimiser les propriétés des composites à long terme. Les formulations chargées ont été étudiées dans les mêmes conditions de photo-vieillissement que les formulations non chargées, c'est-à-dire dans les enceintes SEPAP 12/24 et WOM, avec et sans aspersion d'eau. Le protocole analytique décrit dans les Chapitre 3 et 4 sera utilisé et adapté à l'étude de systèmes chargés afin d'obtenir des critères et des valeurs seuils appropriés.

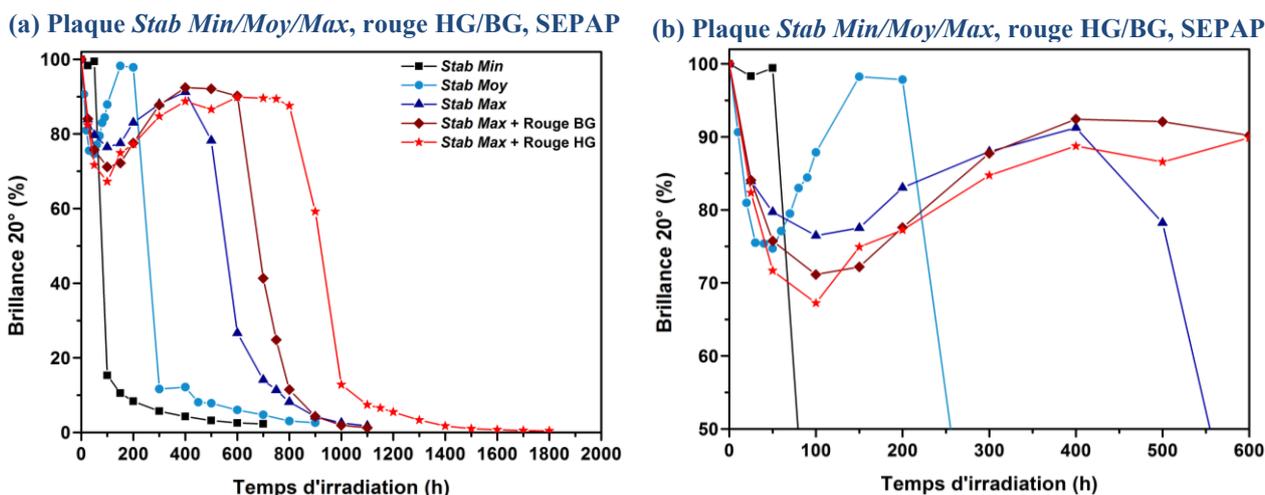
# I. Impact de la stabilisation sur le vieillissement photochimique de polypropylène teinté dans la masse

## I.1. Vieillissement en conditions sèches

Les formulations de polypropylène stabilisé *Stab Max* et teinté avec le pigment rouge HG et rouge BG ont été exposées en SEPAP 12/24 en conditions dites sèches. Leur comportement a été suivi, en reprenant tous les critères proposés dans les chapitres précédents, afin de comprendre l'impact de la stabilisation sur les propriétés d'aspect.

### I.1.1. Modifications des propriétés d'aspect

La brillance des plaques à 20° a été mesurée pour plusieurs temps d'exposition en SEPAP 12/24. Les résultats obtenus pour le PP de référence *Stab Min* sont comparés à ceux du PP *Stab Moy* et *Stab Max*, ainsi que le PP teinté rouge HG et rouge BG stabilisé *Stab Max* en **Figure V.**



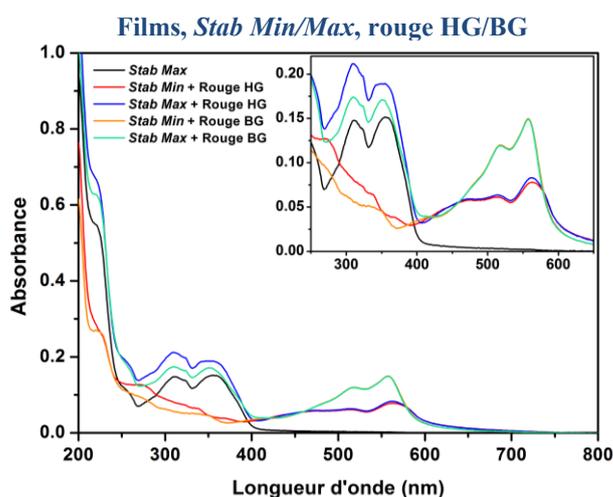
**Figure V.1. (a) Evolutions de la brillance à 20° (%) au cours des expositions en SEPAP 12/24 de plaques de PP stabilisé *Stab Min* (■), *Stab Moy* (●), *Stab Max* (▲), *Stab Max* + pigment rouge BG (◆), et *Stab Max* + pigment rouge HG (★) ; (b) Zoom sur les 600 premières heures d'exposition.**

Le premier constat que l'on peut faire sur les résultats présentés en **Figure V.** est que la brillance perd entre 20 et 30 % de sa valeur initiale dans les cinquante premières heures pour toutes les plaques stabilisées *Stab Moy* et *Stab Max*, avant de progressivement regagner en brillance dans les 100 heures (*Stab Moy*) à 300 heures suivantes (*Stab Max*). Ce phénomène n'avait pas été observé dans le cas des formulations faiblement stabilisées (*Stab Min*), et pourrait alors provenir d'un effet dû à la stabilisation.

Le second constat est qu'après le « retour » à la brillance initiale, la perte de brillance totale intervient brutalement pour toutes les formulations puisqu'en moins de 100 heures d'irradiations la brillance chute de 70 % quelle que soit la stabilisation.

D'autre part, un effet retardateur est observé pour toutes les formulations stabilisées *Stab Moy* et *Stab Max*. L'ajout de stabilisants de type HALS retarde la perte de la brillance de 200 heures, et l'ajout d'une stabilisation avec HALS et UVA retarde d'au moins 600 heures la perte de la brillance, en comparaison avec les résultats obtenus pour le PP de référence *Stab Min*.

L'ajout du pigment rouge BG retarde de 100 heures la perte de la brillance dans le cas des formulations stabilisées *Stab Max*, certainement grâce à l'effet de filtre interne du pigment qui avait déjà été observé dans le cas des formulations *Stab Min* au Chapitre 4 (**Figure IV.**). De plus, il semblerait qu'il y ait un effet de synergie entre le pigment rouge HG et la stabilisation *Stab Max*, puisque l'ajout de ce pigment retarde de 300 heures supplémentaires la perte de la brillance, en comparaison avec le PP stabilisé *Stab Max* non teinté. Pour rappel, le rouge HG retardait la perte de la brillance des plaques stabilisées *Stab Min* de 50 heures uniquement. D'après la loi d'additivité des absorbances (Beer-Lambert), on pourrait s'attendre à ce que l'absorption dans l'UV du mélange PP-pigment-stabilisants soit égale à la somme des absorbances de chacun des composants. La **Figure V.2** présente les spectres UV-Vis par transmission de films de 50  $\mu\text{m}$  de PP avec et sans pigment, et stabilisé *Stab Min* et *Stab Max*.

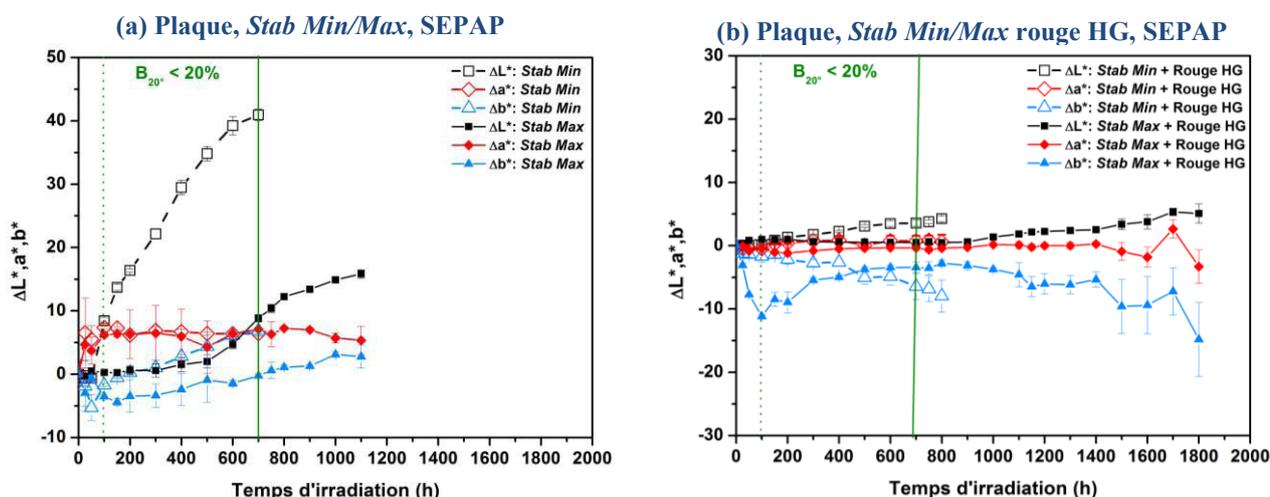


**Figure V.2.** Spectres UV-Vis par transmission de films de 50  $\mu\text{m}$  de PP stabilisé *Stab Min* et *Stab Max*, avec et sans pigment rouge HG et rouge BG.

Il semblerait alors que l'additivité des absorbances soit confirmée puisque les bandes d'absorption à 311 et 356 nm sont plus intenses avec pigment que sans pigment. Cependant, il n'y a pas de relation de proportionnalité entre l'augmentation de l'absorbance et

l'augmentation de la période d'induction. Ce n'est pas parce que l'absorbance a augmenté de 10 % que la période d'induction va augmenter de 10 %. Cette observation met en relief l'effet de synergie entre les pigments et la stabilisation *Stab Max*.

Les évolutions des coordonnées colorimétriques dans le référentiel  $L^*a^*b^*$  ont été suivies au cours des irradiations en SEPAP 12/24. La **Figure V.3** reporte les  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  et  $\Delta b^*$  des plaques non teintées et teintées avec le rouge HG, stabilisées *Stab Max* en comparaison avec les résultats déjà présentés pour les formulations *Stab Min*.



**Figure V.3.** Evolutions des coordonnées  $L^*$  (●),  $a^*$  (◆) et  $b^*$  (▲) au cours des expositions en SEPAP 12-24 des plaques de PP stabilisé *Stab Min* (pointillés) et *Stab Max* (traits pleins), (a) sans pigment ; (b) teinté avec le rouge HG.

D'après la **Figure V.3**, le premier indicateur de l'état de dégradation des plaques est l'augmentation des écarts-type au cours du temps d'irradiation, ce qui reflète une hétérogénéité du point de vue de l'aspect de surface.

Grâce à l'ajout d'une stabilisation *Stab Max*, on retrouve le même délai de 600 heures jusqu'à l'augmentation de  $L^*$  comme dans le cas de la brillance du PP sans pigment, et de 700 heures avec le rouge HG. Ce résultat semble logique puisque la mesure de la brillance et de  $L^*$  traduisent le même phénomène de réflexion de la lumière, ce qui suppose qu'il n'y a pas d'autre explication à cette augmentation du  $L^*$  que la perte de la réflexion spéculaire (pas de perte de la couleur).

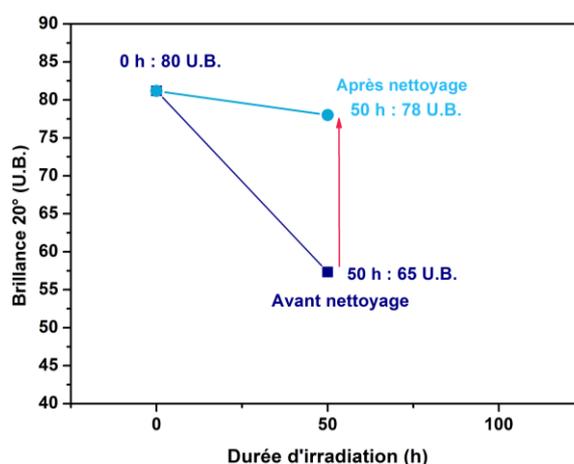
Un point intéressant à signaler est l'évolution en parallèle de la brillance initiale observée sur la **Figure V.** pour toutes les formulations *Stab Moy* et *Stab Max*, et l'allure de  $\Delta b^*$  sur la **Figure V.3 (b)** entre 0 et 400 heures d'exposition. Ce jaunissement, comme pourrait l'indiquer la mesure d'un  $\Delta b^*$  négatif, pourrait provenir de produits absorbant les plus courtes

longueurs d'onde du domaine spectral considéré dans ces premiers temps de vieillissement, et qui disparaîtraient après 400 heures.

Ces produits pourraient être des produits d'oxydation, et/ou des stabilisants détectés à l'extrême surface. Nous pouvons aussi envisager qu'il y ait une modification physique de la surface comme une augmentation de la rugosité ou l'apparition de fissures. Etant donné la correspondance avec l'évolution de la brillance sur ce même intervalle de temps, une première hypothèse serait qu'une partie des stabilisants et/ou des premiers photo-produits exsude dès les premières heures dans l'enceinte SEPAP 12/24 (60°C), ce qui créerait une couche superficielle à la surface des plaques. Le regain de brillance et de  $b^*$  serait alors dû à l'évaporation de ces produits de faible masse molaire. L'origine de ce phénomène doit être confirmée, pour ne pas « fausser » les valeurs seuils qui seront proposées dans le protocole d'étude des formulations stabilisées.

### I.1.2. Origine de la perte de la brillance initiale

D'après les hypothèses formulées précédemment, la perte initiale de la brillance des plaques stabilisées *Stab Max* pourrait provenir de l'exsudation de produits de faible masse molaire à la surface, ou d'une modification des propriétés optiques de cette dernière (rugosité, fissures, ...). Afin d'en vérifier la validité, une plaque stabilisée *Stab Max* a été exposée en SEPAP 12/24 pendant 50 heures, puis la surface a été nettoyée à l'éthanol. Les résultats de la mesure de brillance avant et après l'essai sont reportés sur la **Figure V.4**.

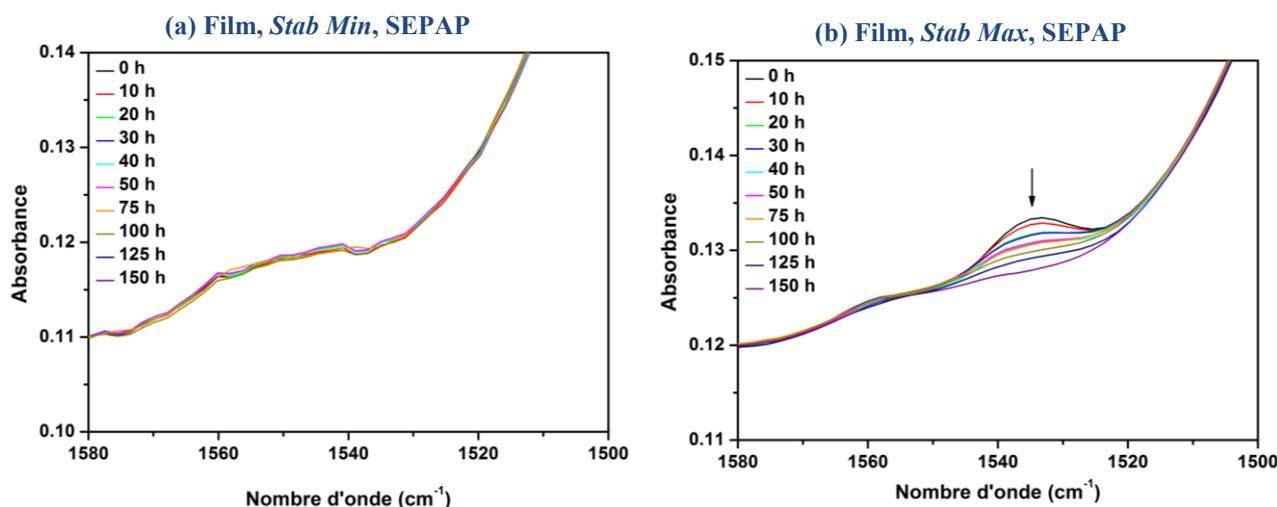


**Figure V.4. Evolution de la brillance à 20° de la surface d'une plaque de PP stabilisé *Max Stab* avant vieillissement, après 50 heures en SEPAP 12/24 avant et après nettoyage de la plaque à l'éthanol.**

On voit d'après cette expérience que la perte de 15 U.B. après 50 heures d'irradiation en SEPAP 12/24 de la plaque de PP stabilisé *Stab Max* est réversible par un simple nettoyage de

la surface à l'éthanol. Cette première mesure permet d'éliminer l'hypothèse d'une modification irréversible de la surface comme une modification physique. On peut alors s'orienter vers le rôle joué par l'exsudation de produits de faible masse molaire.

L'identification des produits responsables de ce phénomène n'a pas été directement possible par spectroscopie infrarouge par ATR, en raison du manque de sensibilité de la technique sur une fine couche. En revanche, la comparaison entre les spectres IR obtenus par transmission pour des films de 50  $\mu\text{m}$  stabilisés *Stab Min* et des films stabilisés *Stab Max* a révélé la disparition d'une bande à 1534  $\text{cm}^{-1}$ , comme le montre la **Figure V.5**.



**Figure V.5.** Evolution de l'absorbance dans la région 1500-1580  $\text{cm}^{-1}$  par spectroscopie infrarouge par transmission d'un film de 50  $\mu\text{m}$  de PP (a) stabilisé *Stab Min* ; (b) stabilisé *Stab Max*, au cours des expositions en SEPAP 12/24.

La bande à 1534  $\text{cm}^{-1}$  initialement présente dans le seul film stabilisé *Stab Max* devrait correspondre à l'un des stabilisants n'appartenant pas la stabilisation *Stab Min*. D'après une étude préliminaire, cette bande à 1534  $\text{cm}^{-1}$  pourrait correspondre à un HALS de type oligomère. Cependant, cette comparaison de spectres IR ne nous permet pas de conclure, le HALS pourrait soit être consommé, soit être exsudé. Cette dernière hypothèse étant peu vraisemblable étant donné la masse molaire des HALS oligomère à haut poids moléculaire n'ayant pas la capacité de migrer dans la matrice.

Une correspondance avait été trouvée entre la perte de brillance initiale, et la diminution de  $b^*$  pendant les 400 premières heures d'irradiation des plaques stabilisées *Stab Max*. Un  $\Delta b^*$  négatif traduit un jaunissement, on devrait donc retrouver ce phénomène par spectroscopie UV-Vis. La **Figure V.6** présente les spectres UV-Vis par transmission des films stabilisés *Stab Max* avec et sans pigment rouge HG au cours de leur exposition en SEPAP 12/24.

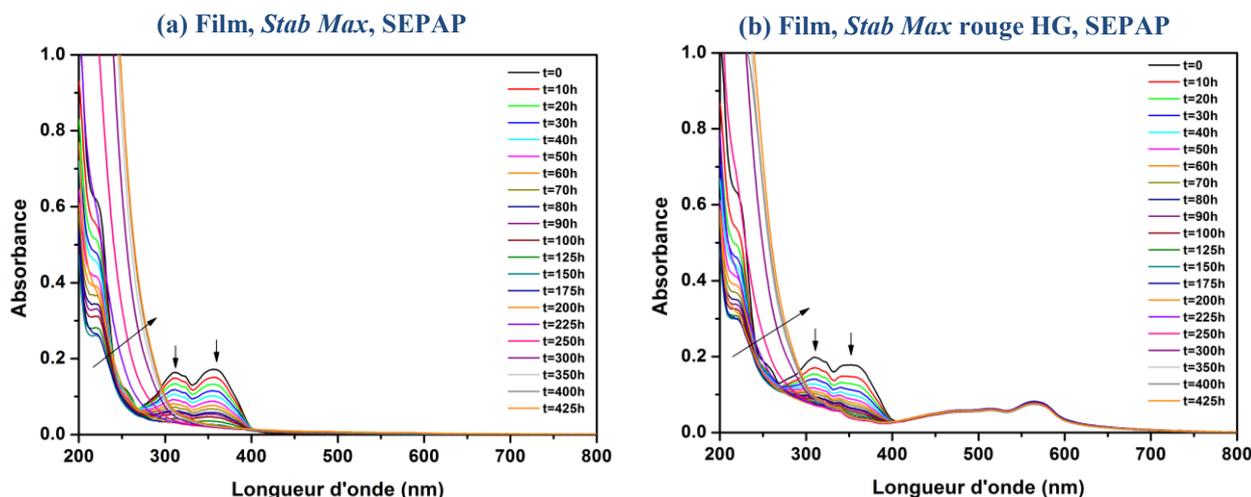


Figure V.6. Spectres UV-VIS par transmission de films de 50 µm de PP stabilisé *Stab Max* au cours des irradiations en SEPAP 12/24 (a) sans pigment et (b) teinté avec le pigment rouge HG.

La présence d'un absorbeur UV est confirmée par la présence de deux bandes d'absorption caractéristiques d'un benzotriazole à 311 et 356 nm, d'après les spectres UV-Vis de la **Figure V.6**. La diminution de l'absorbance de l'absorbeur UV est observée dès le début de l'irradiation, c'est à dire après 10 heures d'exposition. On remarquera que le décalage de l'absorbance à 300 nm vers les grandes longueurs d'onde, caractérisant la présence de produits d'oxydation dans la matrice polymère, débute lorsque les bandes de l'absorbeur UV ont totalement disparu. L'absorption du pigment rouge HG, dont le maximum se trouve à 585 nm, n'évolue pas pendant la durée des irradiations (**Figure V.6 (b)**).

Les cinétiques de disparition des deux bandes caractéristiques de l'absorbeur UV à 311 et 356 nm, et les absorbances à 300 et 585 nm sont tracées en **Figure V.7**.

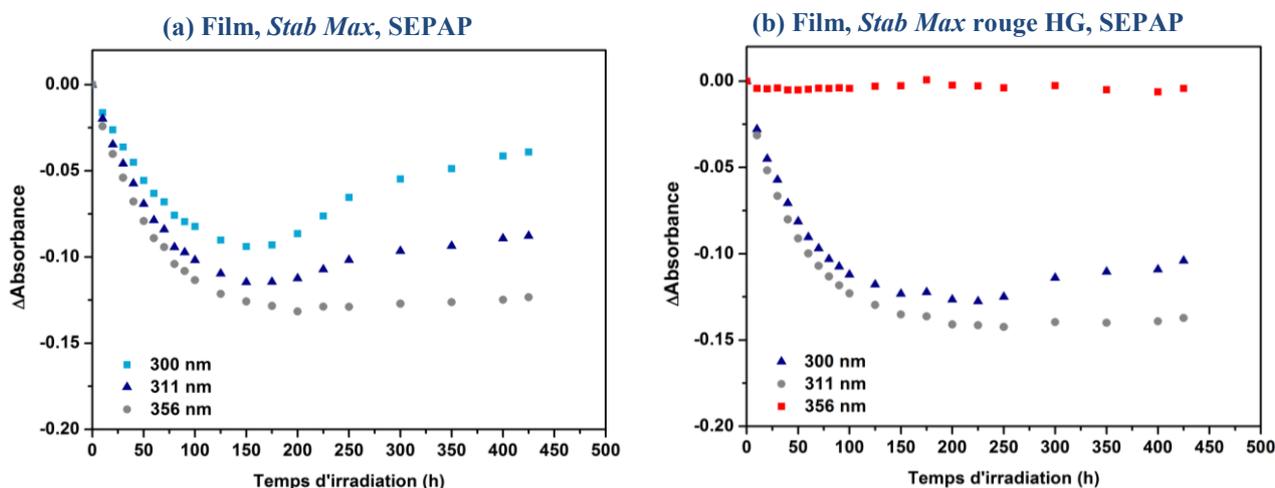
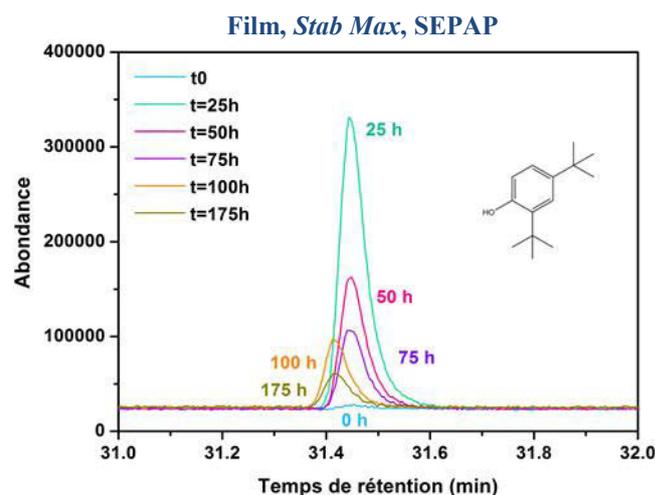


Figure V.7. Evolution de l'absorbance UV-Vis à 300 nm, 311 nm, 356 nm et 585 nm de films de 50 µm de PP stabilisé *Stab Max* (a) sans pigment ; (b) avec le pigment rouge HG.

Il est clair d'après les cinétiques UV-Vis de la **Figure V.7** que la diminution de l'absorbance de l'absorbeur UV intervient pendant les 150 premières heures d'irradiation. De plus, la dégradation de la matrice polypropylène ne débute qu'après disparition totale de l'absorbeur UV. Pendant cet intervalle de temps où la dégradation du PP est déjà très avancée, le pigment rouge HG conserve son absorption initiale. On peut alors déjà éliminer la piste d'un produit d'oxydation qui migrerait car la matrice ne se dégrade pas avant les 150 premières heures de vieillissement.

La technique d'analyse des produits volatils SPME-GC/MS nous a permis d'identifier les produits de faible masse molaire majoritairement formés lors de la photo-oxydation du PP stabilisé *Stab Min* (Chapitre 3 IV.1). En suivant le même protocole, nous avons étudié les films stabilisés *Stab Max* au cours de leur exposition en SEPAP 12/24. Une partie des chromatogrammes est présentée en **Figure V.8**.



**Figure V.8. Chromatogrammes de phase gazeuse (SPME-GC/MS) de produits issus de la photo-dégradation d'un film de polypropylène stabilisé *Stab Max* pour plusieurs temps d'irradiation en SEPAP 12/24.**

D'après les chromatogrammes, un produit est présent en quantité assez importante parmi les volatils après 25 heures d'exposition, son abondance relative diminuant progressivement jusqu'à 175 heures. Ce produit a été identifié par GC/MS comme étant du type 2,4-di-tert-butylphénol, c'est-à-dire l'antioxydant primaire. Ce même produit avait aussi été détecté dans le cas du PP stabilisé *Stab Min* (Chapitre 3 **Figure III.17**) mais en plus faible quantité. Cette analyse confirme certainement l'exsudation d'une partie des stabilisants, et notamment des antioxydants.

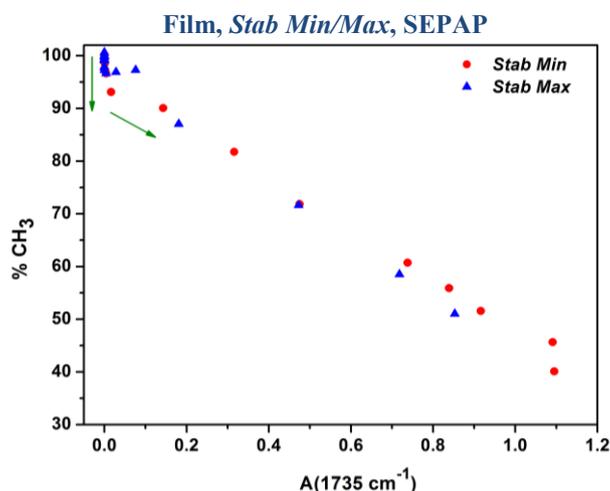
Au vu des résultats présentés ici, on peut se demander si la limite de solubilité des stabilisants n'a pas été atteinte pour les formulations *Stab Max*, si l'on considère l'exsudation rapide d'une partie du pack de stabilisation.

En analysant les produits révélés lors du lavage de la surface des plaques, nous avons pu identifier des stabilisants et confirmer ainsi que la baisse initiale de la brillance était due à leur exsudation dès le début des expositions en SEPAP 12/24, puis à leur évaporation en raison de leur forte volatilité.

Il est important de retenir ce phénomène dans le choix des valeurs seuils pour le protocole d'analyse qui sera présenté au Chapitre 6. Lors de l'analyse des plaques issues des expositions naturelles, il faudra veiller à nettoyer rigoureusement la surface (sans abrasion), afin d'éliminer toute « pollution » susceptible de fausser les interprétations. Dans la suite de l'étude, nous serons attentifs à cette première phase de 400 heures, afin de voir si les critères de suivi moléculaire ont évolué.

### I.1.3. Modifications de la structure chimique

Dans les Chapitre 3 et 4, le critère Indice Méthyle avait été proposé comme sonde de vieillissement du polypropylène, au lieu du traditionnel Indice Carbonyle qui s'est révélé ne pas être quantitatif ni assez précoce pour suivre la photo-oxydation du polypropylène. Afin de voir une éventuelle corrélation entre les deux critères  $\text{CH}_3$  et Carbonyle quelle que soit la stabilisation, nous avons tracé (**Figure V.9**) l'évolution du taux de  $\text{CH}_3$  (bande à  $1454 \text{ cm}^{-1}$ ) en fonction de l'absorbance des acides à  $1735 \text{ cm}^{-1}$ , de films de  $50 \mu\text{m}$  de PP stabilisé *Stab Min* et *Stab Max*, au cours de leur exposition en SEPAP 12/24.



**Figure V.9.** Evolution du pourcentage de  $\text{CH}_3$  ( $1454 \text{ cm}^{-1}$ ) en fonction de l'absorbance à  $1735 \text{ cm}^{-1}$  mesurée par spectroscopie IR par transmission sur des films de  $50 \mu\text{m}$  de PP stabilisé *Stab Min* (●), et stabilisé *Stab Max* (▲) au cours de leur exposition en SEPAP 12/24.

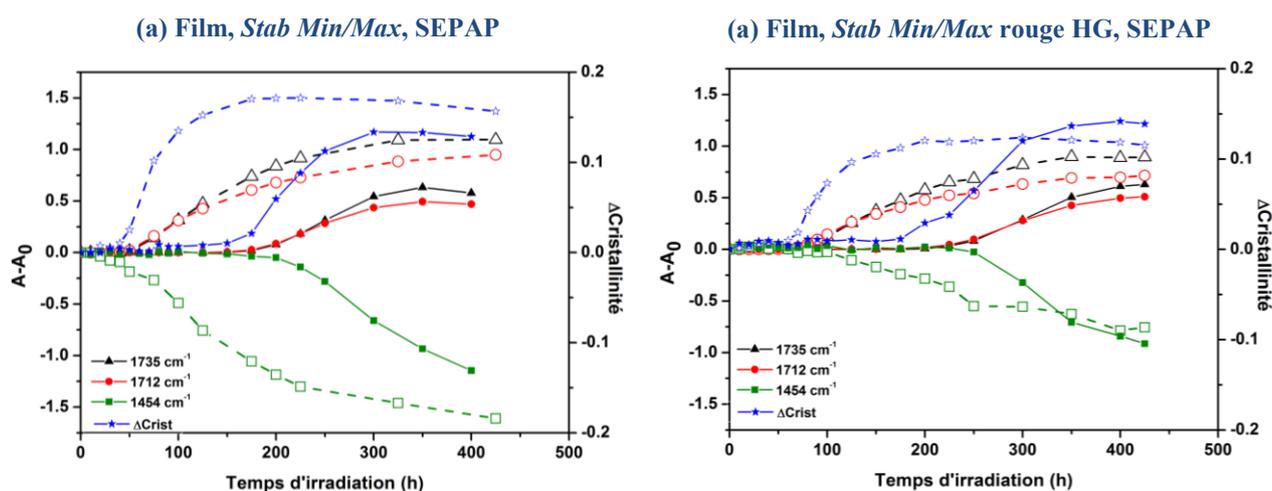
Le premier résultat important au regard des données de la **Figure V.9** est la diminution de 5 à 8 % de la concentration en  $\text{CH}_3$  dans les premiers temps d'exposition alors qu'aucun produit carbonylé n'est détecté, et ce, quelle que soit la stabilisation. Cette observation confirme une nouvelle fois que le critère Méthyle est plus « précoce » que l'Indice Carbonyle.

Cette première phase pourrait être assimilée à la « période d'induction », bien souvent décrite dans la littérature comme l'intervalle de temps pendant lequel aucune modification chimique n'est détectée. La durée de cette « période d'induction » fait l'objet de critères de fin de vie dans les spécifications industrielles automobiles notamment. Or, les résultats de la **Figure V.9** sont bien la preuve que des modifications chimiques sont détectables dès les premières heures d'irradiation, à condition d'utiliser le critère adéquat : Méthyle et non Carbonyle.

Le second constat est qu'une corrélation existe entre le pourcentage de  $\text{CH}_3$  résiduels et la concentration en acides à la surface des échantillons au vu de la linéarité des résultats.

Enfin, il semblerait que l'ajout d'une stabilisation du type *Stab Max* ne modifie pas de façon drastique les mécanismes (produits et stœchiométrie) de photo-oxydation du polypropylène, puisque les ratios entre méthyle et carbonyle sont globalement identiques.

Sur la base des mêmes spectres IR par transmission utilisés pour les données de la **Figure V.9**, la **Figure V.10** présente l'évolution des critères  $\Delta\text{Cristallinité}$ , méthyle et carbonyle des films de 50  $\mu\text{m}$  de PP stabilisé *Stab Min* et *Stab Max*, avec et sans pigment rouge HG au cours de l'exposition en SEPAP 12/24.



**Figure V.10.** Evolution du  $\Delta\text{Cristallinité}$  (★) et des variations d'absorbance à 1735 (▲), 1712 (●) et 1454  $\text{cm}^{-1}$  (■) mesurés par spectroscopie IR par transmission au cours du temps d'exposition en SEPAP 12/24 de films de 50  $\mu\text{m}$  de PP stabilisé *Stab Min* (trait pointillé) et stabilisé *Stab Max* (trait plein) (a) sans pigment et (b) teintées avec le pigment rouge HG.

Les cinétiques de dégradation présentées dans la **Figure V.10** confirment que les mécanismes de photo-oxydation du polypropylène stabilisé *Stab Max* sont identiques à ceux du PP stabilisé *Stab Min*. En revanche, la stabilisation du type *Stab Max* retarde les premiers signes de dégradation, puisque toutes les cinétiques sont différées d'environ 100 à 150 heures par rapport aux cinétiques du PP stabilisé *Stab Min*.

On retrouve les mêmes tendances concernant le PP teinté sur la **Figure V.10 (b)**, avec un retard de 50 heures en raison de la présence du pigment rouge HG jouant le rôle de filtre interne.

Dans le cas du PP stabilisé *Stab Max*, aucun des critères chimiques liés à la photo-oxydation du polypropylène n'a évolué pendant les 400 premières heures d'exposition, contrairement à la brillance. La perte initiale de la brillance semble donc être un phénomène réversible et indépendant de la photo-oxydation du polypropylène. Ce résultat valide une nouvelle fois l'approche multi-échelles et multicritères, puisqu'elle nous a permis de montrer quels phénomènes de surface étaient liés à la photo-oxydation du PP, et lesquels relevaient de ce que l'on pourrait appeler un artefact de mesure.

## **I.2. Vieillessement en conditions humides avec et sans aspersion**

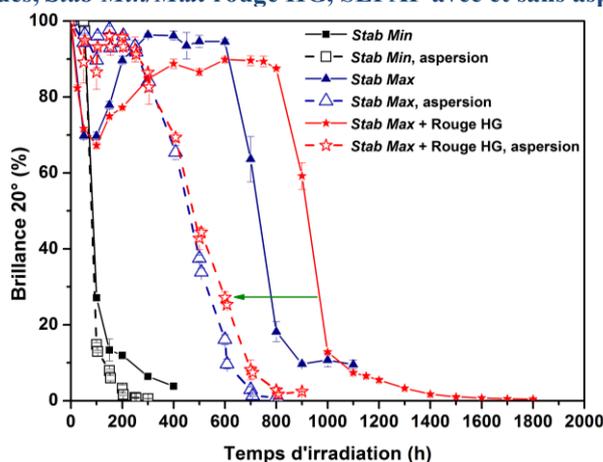
Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'impact de l'aspersion d'eau sur la brillance (Chapitre 4 I.2) et sur la couleur (Chapitre 4 0.) lors du vieillissement photochimique du polypropylène stabilisé *Stab Min*, avec et sans pigment. Les mécanismes de photo-oxydation restaient identiques à ceux obtenus en conditions dites sèches. La principale différence au niveau chimique était la présence d'acides sous forme carboxylate, ce qui modifiait « l'allure » du massif des carbonyles, et faussait l'estimation de l'indice Carbonyle. En revanche, l'eau semblait accélérer l'érosion par effet mécanique, mais les vitesses de dégradation des formulations stabilisées *Stab Min* sont trop grandes pour observer avec précision une réelle différence de temps. Cette partie s'attache à comprendre le vieillissement photochimique de polypropylène stabilisé, aussi s'avère-t-il intéressant d'étudier l'impact de l'eau sur les formulations stabilisées *Stab Max* afin de se rapprocher des contraintes extérieures auxquelles seront soumises les pièces de type bouclier automobile.

Il est primordial de bien comprendre l'impact de la molécule d'eau sur la dégradation du polypropylène, et de pouvoir différencier son impact mécanique (abrasion, lavage, extraction, gonflement) de son impact chimique (oxydation, hydrolyse).

### I.2.1. Modifications des propriétés d'aspect

Les formulations stabilisées *Stab Max* avec et sans le pigment rouge HG ont été exposées en SEPAP 12/24 avec aspersion. L'évolution de la brillance au cours de l'irradiation est reportée sur la **Figure V.11**, et la compare aux résultats obtenus dans le cas des formulations stabilisées *Stab Min* avec et sans aspersion présentés plus tôt dans ce manuscrit.

Plaques, *Stab Min/Max* rouge HG, SEPAP avec et sans aspersion



**Figure V.11. (a) Evolutions de la brillance à 20° (%) au cours des expositions en SEPAP 12/24 sans aspersion (trait plein) et avec aspersion (pointillés) de plaques de PP stabilisé *Stab Min* (■), *Stab Max* (▲), et *Stab Max* + pigment rouge HG (★).**

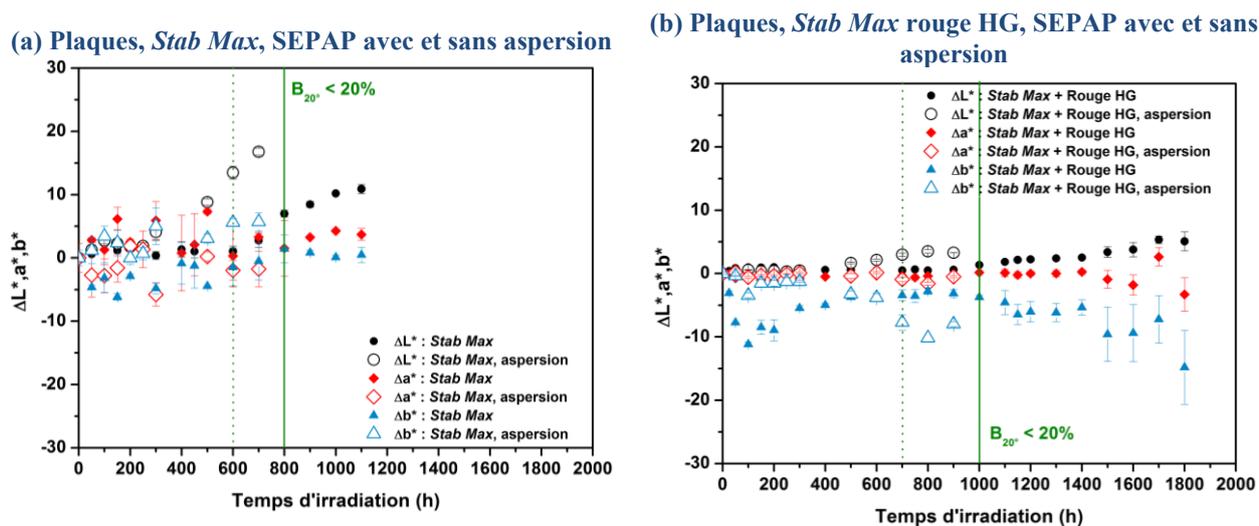
En conditions dites humides, la brillance des plaques stabilisées *Stab Max* ne diminue pas dès les premières heures d'exposition, contrairement au cas des conditions dites sèches. Ce résultat vient confirmer que cette perte initiale de brillance obtenue en vieillissement sans aspersion est bien réversible, et certainement due à l'exsudation de produits de faible masse molaire en surface. Ces produits sont éliminés par l'eau, et la mesure de la brillance reflète effectivement l'état de surface des plaques.

D'autre part, la perte de la brillance totale intervient 200 à 300 heures plus tôt lors des vieillissements avec aspersion qu'en conditions dites sèches. On peut alors supposer que l'eau élimine tous les produits de faible masse molaire présents en surface (photo-produits et stabilisants).

Enfin, il semblerait qu'il n'y ait plus d'effet synergique entre le pigment rouge HG et la stabilisation *Stab Max* sur la perte de la brillance, puisqu'elle intervient au même moment pour le PP stabilisé *Stab Max* sans pigment et avec le pigment rouge HG. Si on compare le PP stabilisé *Stab Max* et teinté avec le rouge HG au PP stabilisé *Stab Max*, on peut observer un effet synergique entre le pigment rouge HG et la stabilisation *Stab Max* en conditions sèches par effet d'additivité des absorbances ou de protection du pigment sur les stabilisants (filtre

interne). Avec l'aspersion, on ne voit plus de différence entre les deux formulations, c'est-à-dire que l'on revient au cas du PP non teinté. L'extraction et l'érosion étant très fortes, la perte du pack de stabilisation est trop rapide par rapport à l'effet filtre interne du pigment.

Nous présentons maintenant les changements de teinte grâce au suivi colorimétrique dans le référentiel CIE  $L^*a^*b^*$ . Les résultats sont présentés dans la **Figure V.12**.



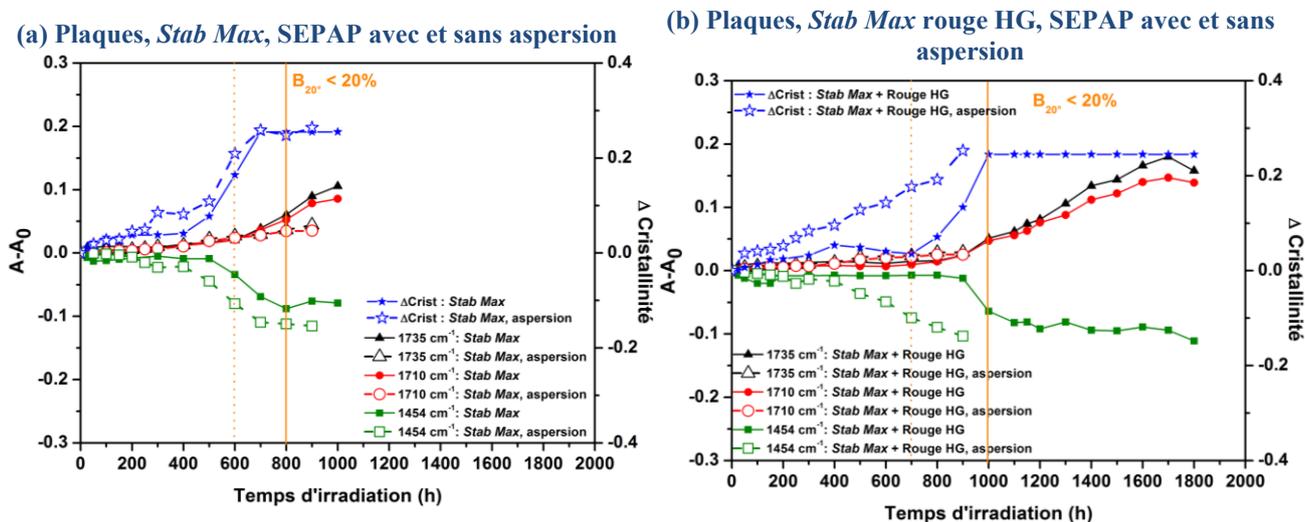
**Figure V.12.** Evolutions des coordonnées  $L^*$  (●),  $a^*$  (◆) et  $b^*$  (▲) au cours des expositions en SEPAP 12/24 des plaques de PP stabilisé *Stab Max* sans aspersion (symboles pleins) et avec aspersion (symboles vides), (a) sans pigment ; (b) teinté avec le rouge HG.

L'augmentation de la coordonnée  $L^*$  du polypropylène stabilisé *Stab Max* au cours du vieillissement avec aspersion d'eau présentée sur la **Figure V.12 (a)** intervient 300 heures plus tôt que pour le vieillissement en conditions dites sèches. Ce résultat est similaire à l'évolution de la brillance, ce qui confirme que l'eau accélère l'érosion de la surface du PP et donc la perte de la réflexion spéculaire est précipitée par l'aspersion.

En **Figure V.12 (b)**, pour le cas des formulations colorées, le jaunissement ( $\Delta b^* < 0$ ) dès les premiers temps d'exposition attribué à l'exsudation de stabilisants absorbants dans le proche UV dans le cas du vieillissement du PP stabilisé *Stab Max* et teinté avec le pigment rouge HG n'est pas détecté lors des essais avec aspersion. Ce résultat est en accord avec l'évolution de la brillance, ce qui confirme que l'eau « nettoie » la couche superficielle créée par les produits de faible masse molaire ayant exsudé en conditions sèches.

### I.2.2. Modifications de la structure chimique

Les modifications de la structure chimique de la surface des plaques stabilisées *Stab Max* avec et sans pigment rouge HG ont été suivies par spectroscopie IR par ATR au cours des expositions en SEPAP 12/24 avec aspersion d'eau. Le suivi des critères sélectionnés dans le Chapitre 3 sont présentés en **Figure V.13**.



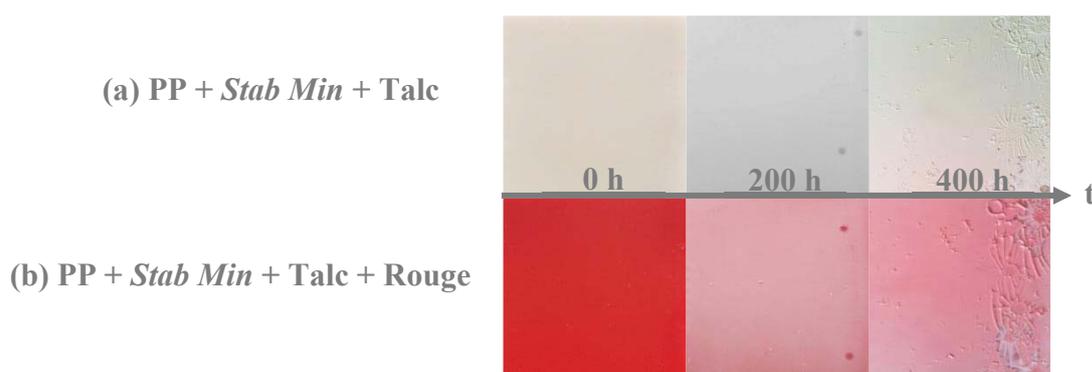
**Figure V.13.** Evolution du  $\Delta$ Cristallinité (★) et des variations d'absorbance à 1735 (▲), 1712 (●) et 1454 cm<sup>-1</sup> (■) mesurés par spectroscopie IR par ATR au cours du temps d'exposition en SEPAP 12/24 de plaques de PP stabilisé *Stab Max* sans aspersion (traits pleins) et avec aspersion (pointillés) (a) sans pigment et (b) teinté avec le pigment rouge HG.

Tous les critères présentés dans la **Figure V.13** évoluent plus précocement dans le cas des vieillissements avec aspersion d'eau. Dans le cas du PP non teinté en **Figure V.13 (a)**, on remarque que moins de produits d'oxydations sont détectés à la surface des plaques lors des essais avec aspersion, et en parallèle la concentration en CH<sub>3</sub> résiduels est plus faible que pour les essais en conditions dites sèches. Ce résultat confirme que l'eau accélère l'érosion par extraction des produits dits volatils de type acide acétique et acétone, piégés en surface.

La formulation teintée avec le pigment rouge HG ne se distingue plus du PP non teinté lorsqu'elle est soumise à un vieillissement photochimique en conditions dites humides.

## II. Impact du talc sur le vieillissement photochimique de polypropylène teinté masse et stabilisé

Les formulations de polypropylène chargé au talc ont été exposées en SEPAP 12/24. Un premier constat visuel nous a permis d'observer un aspect de surface très différent dans le cas de PP chargé au cours du vieillissement, en comparaison avec les formulations non chargées étudiées dans le début du manuscrit. Des photos des plaques chargées et stabilisées *Stab Min* à plusieurs temps d'exposition sont présentées en **Figure V.14**.



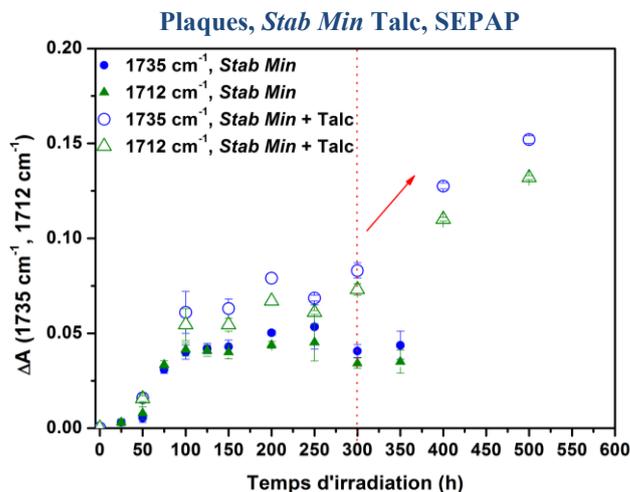
**Figure V.14.** Photos des plaques de PP stabilisé *Stab Min* (a) de référence et (b) pigmenté avec le rouge HG et chargé au talc, au cours des expositions en SEPAP 12/24.

Ces clichés mettent clairement en évidence un changement de teinte visible à l'œil nu après 200 heures d'exposition, et la formation d'une couche fine qui se délamine de la surface après 400 heures. Nous allons maintenant suivre et expliquer toutes les étapes menant à la dégradation de l'apparence de ces échantillons au cours de leur photo-vieillessement.

### II.1. Modifications de la structure chimique

Les modifications de la structure chimique à la surface des plaques de PP chargé au talc ont été suivies par spectroscopie IR par ATR. Parmi les critères utilisés depuis le Chapitre 3 pour suivre la photo-oxydation du polypropylène, le  $\Delta$ Cristallinité s'était avéré une sonde assez précoce pour prévoir la perte des propriétés d'aspect. Dans le cas des formulations chargées, nous ne pourrions pas utiliser ce critère car le talc présente une forte bande d'absorption à  $1020\text{ cm}^{-1}$ , région dans laquelle sont mesurées les bandes  $997$  et  $971\text{ cm}^{-1}$  servant pour l'estimation de  $\Delta$ Cristallinité.

La **Figure V.15** présente l'évolution de l'absorbance à  $1712\text{ cm}^{-1}$  et  $1735\text{ cm}^{-1}$  de plaques stabilisées *Stab Min* avec et sans talc, au cours de leur exposition en SEPAP 12/24.

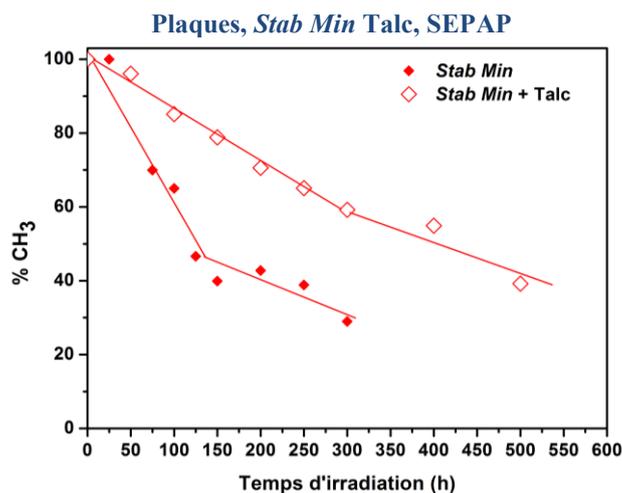


**Figure V.15.** Evolutions de l'absorbance à  $1735\text{ cm}^{-1}$  (●, ○) et  $1712\text{ cm}^{-1}$  (▲, △) mesurée par ATR en fonction du temps d'irradiation de plaques de PP stabilisé *Stab Min* sans talc (symboles pleins) et avec talc (symboles vides).

Les résultats présentés en **Figure V.15** mettent en évidence une concentration en produits carbonylés plus élevée pour un même temps d'irradiation dans le cas des plaques chargées au talc que pour le PP de référence. Avec le talc, il semblerait que la concentration en carbonyles atteigne un palier après 100 heures d'exposition, puis que la concentration réaugmente après 250 heures. Cependant, la concentration en produits carbonylés n'évolue plus une fois le plateau atteint après 100 heures pour le PP de référence, ce qui correspond au moment où la surface est très endommagée et n'est plus mesurable.

Nous rappelons que la bande des  $\text{CH}_3$  à  $1454\text{ cm}^{-1}$  est un critère plus précoce de détection de la dégradation du PP stabilisé *Stab Min*, avec et sans pigment. En effet, d'après le mécanisme de photo-oxydation du polypropylène, une partie non négligeable des carbonyles appartient à des produits volatils tels que l'acide acétique et l'acétone. Le suivi de l'absorbance des carbonyles ne peut donc pas être quantitatif, puisqu'une partie de ces photo-produits n'est pas prise en compte dans cette bande. Le « critère méthyle » a donc été proposé.

A partir des mêmes spectres IR par ATR que ceux exploités dans la **Figure V.15**, la **Figure V.16** présente l'évolution du pourcentage de  $\text{CH}_3$  au cours des expositions en SEPAP 12/24 de plaques de PP stabilisé *Stab Min* de référence, et chargé au talc.



**Figure V.16. Evolutions de la bande à  $1454\text{ cm}^{-1}$  ( $\%CH_3$ ) mesurée par ATR en fonction du temps d'irradiation de plaques de PP stabilisé *Stab Min* sans talc (♦) et avec talc (◇), au cours du photo-vieillissement en SEPAP 12/24.**

L'évolution du pourcentage de  $CH_3$  au cours du temps d'exposition du PP chargé avec du talc est différente de celle du PP de référence. Dans le cas du PP de référence, le pourcentage de  $CH_3$  diminue brutalement de 60 % dès les 150 premières heures, puis continue de diminuer jusqu'à atteindre un plateau après 300 heures d'irradiation. En revanche, la diminution du pourcentage de  $CH_3$  dans le cas du PP chargé est beaucoup plus linéaire et moins rapide. La stoechiométrie de la réaction semble donc être modifiée, on peut alors formuler deux hypothèses :

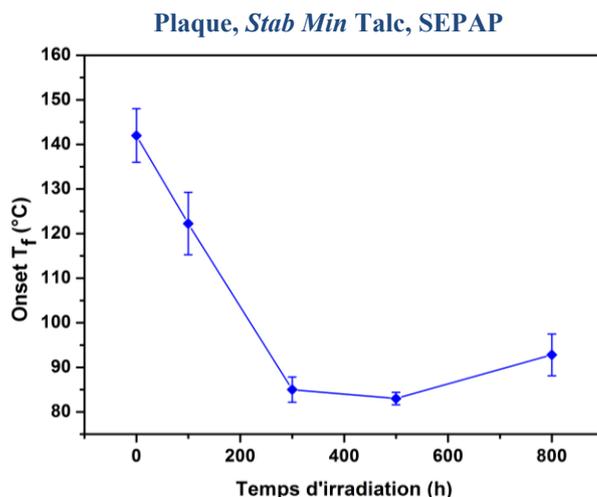
- Soit le mécanisme de photo-dégradation est différent lorsque le PP est chargé,
- Soit le talc a un effet physique sur les produits de faible masse molaire.

Au vu de la concentration plus importante de produits carbonylés détectés en surface par spectroscopie IR par ATR (**Figure V.15**), on peut supposer que le talc pourrait jouer le rôle d'une barrière physique aux produits volatils et autres espèces de faible masse molaire. Ainsi, ces « petites » molécules ne pourraient plus s'évaporer et leur concentration augmenterait en surface. Ceci aurait pour conséquence une diminution plus régulière et en plus faible quantité du pourcentage de  $CH_3$  avec le temps d'irradiation, comme le montre la **Figure V.16**.

Dans le cas du PP non chargé, il a été montré au Chapitre 3 que la perte de la brillance était la conséquence du phénomène de chimicristallisation, responsable de la fissuration. Le même suivi physico-chimique a été effectué sur les formulations avec talc, afin de comparer les mécanismes de dégradation.

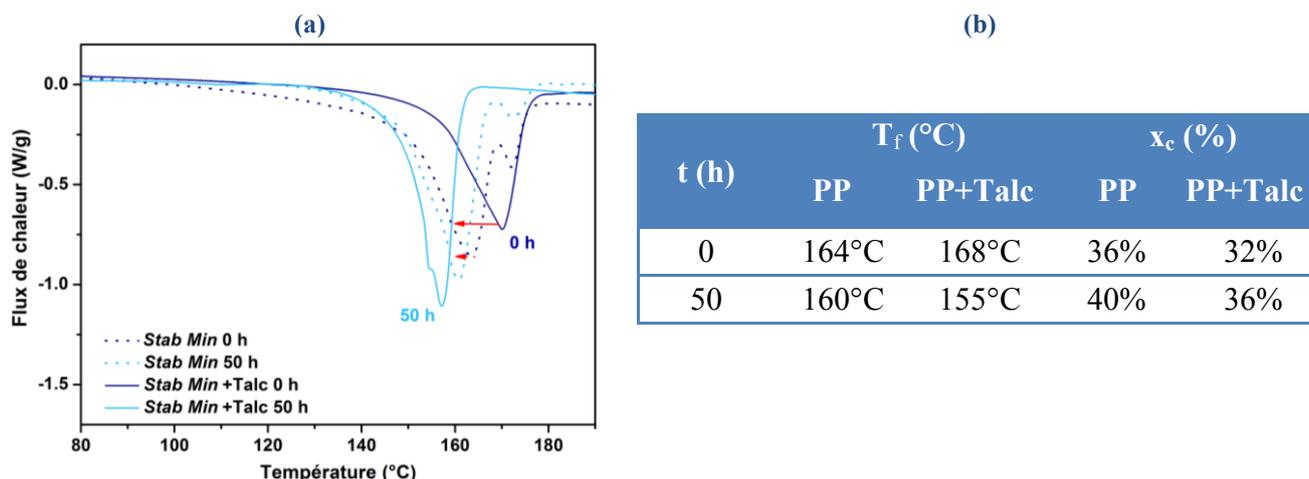
## II.2. Critères physico-chimiques

L'AFM en mode analyse thermique (module VITA) permet d'analyser le matériau à l'échelle nanométrique pour déterminer l'onset de la température de fusion. Cette mesure a été effectuée sur des plaques de PP stabilisé *Stab Min* et chargé au talc, pour plusieurs temps d'exposition en SEPAP 12/24. La **Figure V.17** présente les changements de l'onset de  $T_f$  au cours de l'irradiation.



**Figure V.17.** Evolution de la température de fusion  $T_f$  (onset) mesurée par AFM (analyse thermique VITA) au cours du photo-vieillessement en SEPAP 12/24 d'une plaque de PP stabilisé *Stab Min* et chargé au talc.

On peut voir que l'onset de la température de fusion diminue de près de 60°C dans les 300 premières heures d'exposition, ce qui reflète la présence de plus petits cristallites, résultant certainement de coupures de chaînes. Cette mesure rend compte des propriétés thermiques de la matière dans la première centaine de nanomètres. Afin de confirmer ces modifications de propriétés thermiques, des mesures par DSC ont été effectuées sur des films de 50  $\mu\text{m}$ , chargés ou non. La **Figure V.18** présente les thermogrammes obtenus avant vieillissement et après 50 heures d'exposition en SEPAP 12/24, d'un film PP de référence et d'un film chargé au talc.



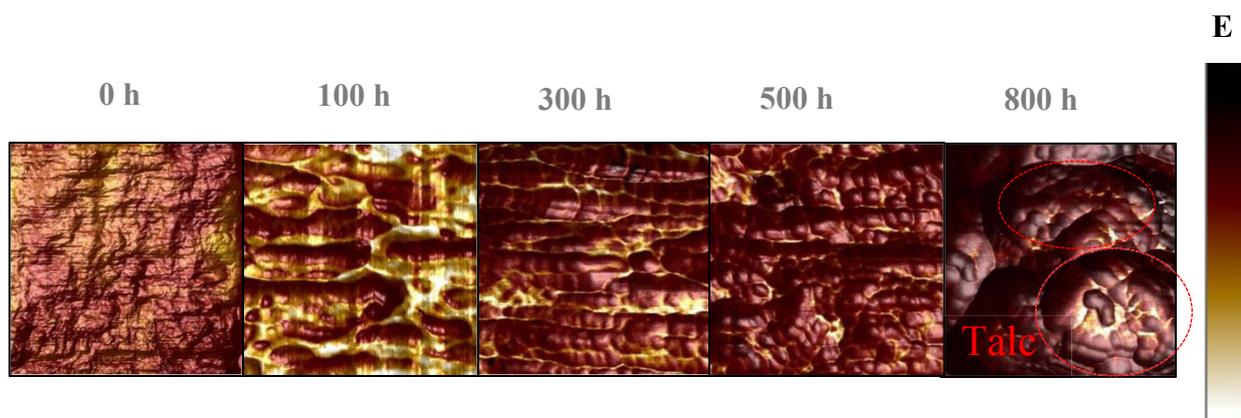
**Figure V.18. (a) Thermogrammes par DSC de films de PP stabilisés *Stab Min* avec et sans talc, avant vieillissement et après 50 h en SEPAP 12/24 ; (b) Tableau des données extraites des thermogrammes par DSC,  $T_f$  la température de fusion (°C) et  $x_c$  la cristallinité (%).**

Les thermogrammes obtenus par DSC dans le cas des films chargés au talc confirment le décalage de la température de fusion vers les basses températures. Ce décalage de  $-13^\circ\text{C}$  en 50 heures d'exposition est comparable aux résultats obtenus par AFM-VITA, où l'onset de  $T_f$  diminue de  $20^\circ\text{C}$  en 100 heures d'exposition (**Figure V.17**). D'autre part, l'onset de  $T_f$  mesuré à  $142^\circ\text{C}$  par AFM-VITA correspond à la même gamme de température que l'onset du pic de fusion mesuré par DSC (entre  $140$  et  $150^\circ\text{C}$ ). Ces résultats confirment donc la validité des deux techniques d'analyse thermique AFM-VITA et DSC pour le suivi du vieillissement photochimique de films fins et de surface de plaques de polypropylène.

D'après les données extraites des thermogrammes obtenus par DSC reportées dans le tableau de la **Figure V.18 (b)**, le décalage de  $T_f$  est plus important pendant les 50 premières heures d'irradiation pour le PP chargé que pour le PP de référence,. De plus, le taux de cristallinité, évalué par mesure de l'enthalpie du pic de fusion, augmente de 4 % en 50 heures d'exposition avec et sans talc. Alors, pour la même augmentation de cristallinité, la température de fusion diminue beaucoup plus en présence de talc qu'en son absence. On peut penser que dans ce cas et contrairement aux résultats présentés dans le Chapitre 3 sur la base du décalage du pic de fusion, la photo-oxydation du PP chargé au talc se traduirait par la création d'une nouvelle population de cristallites de plus petites dimensions. Ces petits cristallites pourraient correspondre aux produits de faible masse molaire qui seraient piégés dans la matrice au lieu de s'évaporer, suivant l'hypothèse émise (II.1.). Il est important de tenir compte qu'un système chargé (composite) ne se comporte pas comme un système non chargé au vu de ses propriétés thermiques et surtout des phénomènes de cristallisation. Une charge peut en effet avoir un effet pro-nucléant, servir de germe ou modifier la croissance des cristaux.

### II.3. Critères mécaniques

Dans le cas du polypropylène de référence, les modifications de propriétés mécaniques à la surface ont été mises en évidence par des mesures d'indentation et de flexion dans le Chapitre 3 (Chapitre 3 II.3). La dureté et le module d'Young augmentent jusqu'à atteindre un plateau, puis la surface se fissure et les propriétés mécaniques de surface « s'effondrent ». Dans le cas de PP chargé au talc, les propriétés nano-mécaniques ont été suivies par AFM grâce au mode Peak Force QNM (Quantitative NanoMechanics). Cette technique permet d'enregistrer simultanément le module d'Young et les images de la surface. La **Figure V.19** présente les images obtenues pour plusieurs temps d'exposition en SEPAP 12/24.

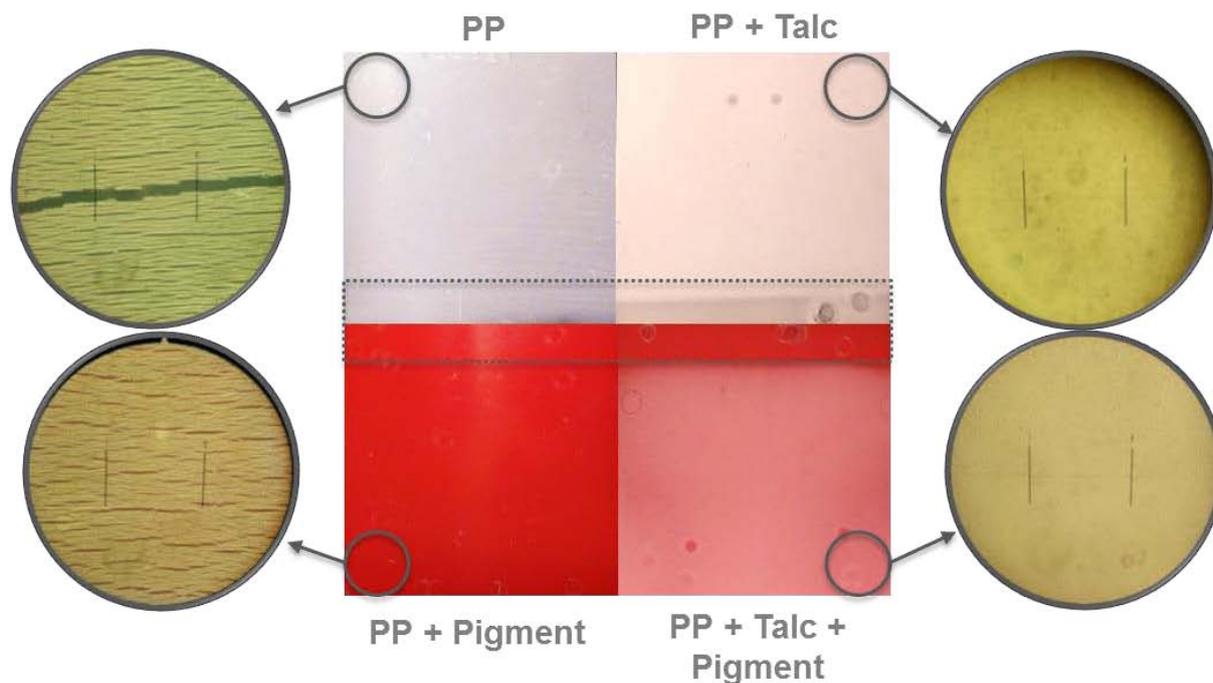


**Figure V.19.** Images par AFM en mode Peak Force QNM d'une plaque de PP stabilisé *Stab Min* et chargé au talc, pour plusieurs temps d'exposition en SEPAP 12/24. Plus la teinte est sombre, plus le module est grand.

On voit que le module à la surface des plaques chargées au talc augmente dès le début des irradiations. Pour le PP de référence, nous avons montré que cette augmentation de dureté était liée à l'augmentation du caractère cristallin des plaques, et menait à la fissuration et à la perte de la brillance. Afin de vérifier que l'augmentation des propriétés mécaniques mène au même phénomène de fissuration dans le cas de formulations chargées au talc, un suivi topographique a été effectué au cours du vieillissement.

### II.4. Suivi de la topographie

Les plaques de polypropylène de référence, avec talc et/ou le pigment rouge HG ont été exposées sur un site de vieillissement naturel, en l'occurrence à Clermont-Ferrand. Les photos après un an d'exposition sont présentées en **Figure V.20**, ainsi que les clichés de microscopie optique.



**Figure V.20. Photos des plaques de PP et clichés de microscopie optique après un an de vieillissement naturel à Clermont-Ferrand, France.**

Les photos montrent clairement un blanchissement, bien visible si l'on compare avec le bas des plaques qui était protégé du rayonnement solaire (zone délimitée par les pointillés). Dans le cas du PP non chargé, des fissures sont révélées par microscopie optique, comme ce qui avait déjà été montré dans le cas des vieillissements artificiels accélérés (Chapitre 3 Figures IV.6 et IV.7). En revanche, aucune fissure n'est détectée pour les plaques chargées au talc, malgré un fort blanchissement visible à l'œil nu.

Afin de comprendre l'origine de cette différence entre les deux phénomènes, les modifications topographiques à l'échelle nanométrique ont été suivies par AFM au cours des expositions en SEPAP 12/24.

La **Figure V.21** présente les estimations de la rugosité  $R_q$  sur des images de  $5 \mu\text{m}^2$  d'une plaque de PP chargée au talc, cette dimension ayant été choisie pour comparer directement ces résultats avec ceux déjà présentés pour le PP de référence (Chapitre 3. **Figure III.4**). Des images de  $50 \times 50 \mu\text{m}$  ont également été réalisées, et ont permis de mettre en évidence la présence de particules de talc à la surface.

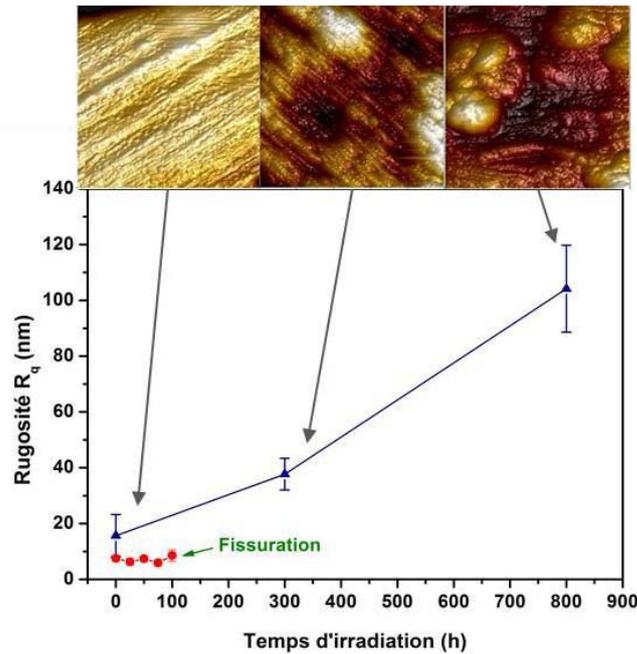


Figure V.21. Evolution de la rugosité estimée par AFM sur des images de 5 µm x 5 µm d'une plaque de PP stabilisé *Stab Min* non chargé (●) et avec talc (▲) pour plusieurs temps d'exposition en SEPAP 12/24 ; au-dessus, images par AFM de la surface.

Pour rappel des résultats obtenus dans le cas de PP non chargé, la rugosité restait constante pendant les 100 premières heures d'exposition, jusqu'à ce que la surface se fissure. Cependant, lorsque le PP est chargé, une forte augmentation de rugosité se produit, comme le montre la **Figure V.21**.

Le critère de Rayleigh  $h$  (équation I-9), nous permet d'estimer la dimension du plus petit défaut perceptible (irrégularité de surface), qui pourrait avoir un impact sur l'aspect :

$$h < \frac{\lambda}{8 \cos \theta}$$

Dans notre cas,  $h$  a été estimé à 60 nm. Par conséquent, un changement d'aspect sera perceptible lorsque la rugosité sera supérieure à cette dimension  $h$ . Dans notre cas, on devrait donc s'attendre à une forte modification des propriétés d'aspect après 400 heures d'exposition.

Par ailleurs, les particules de talc semblent apparaître de plus en plus à la surface des échantillons après 300 heures d'exposition comme le montrent les images d'AFM de la **Figure V.21**. On peut alors se demander si la rugosité mesurée par AFM n'est pas en fait attribuable à la seule présence de talc en surface. Ce résultat a été confirmé par mesure IR-ATR, qui montre qu'à la surface l'absorbance du talc à 1020 cm<sup>-1</sup> augmente après 200 heures d'exposition comme le révèle la **Figure V.22**.

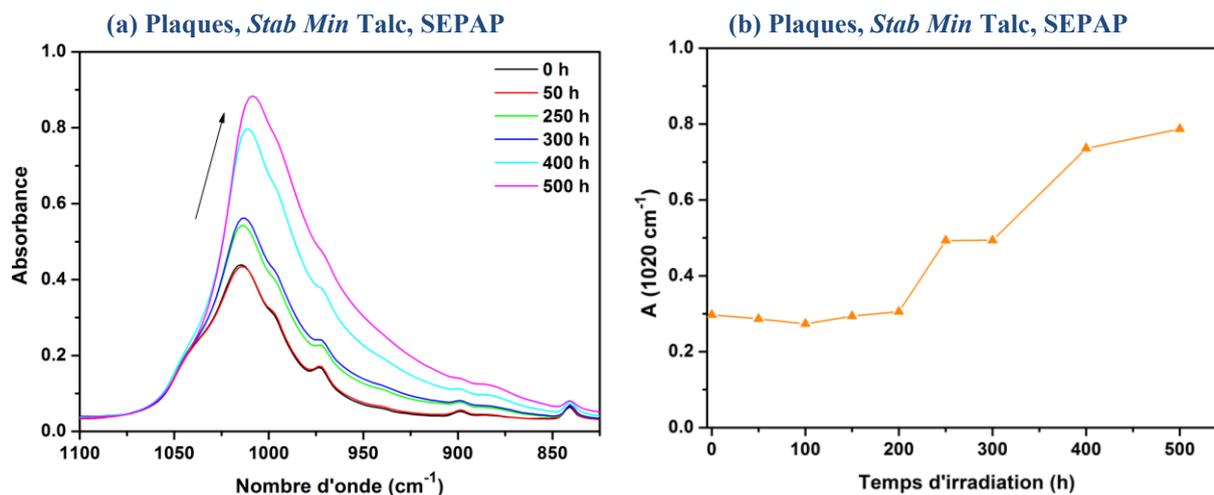


Figure V.22. (a) Spectre Infrarouge par ATR dans la région 1100-820  $\text{cm}^{-1}$ ; (b) Evolution de l'absorbance à 1020  $\text{cm}^{-1}$  d'une plaque de PP stabilisé *Stab Min* et chargé au talc pour plusieurs temps d'exposition en SEPAP 12/24.

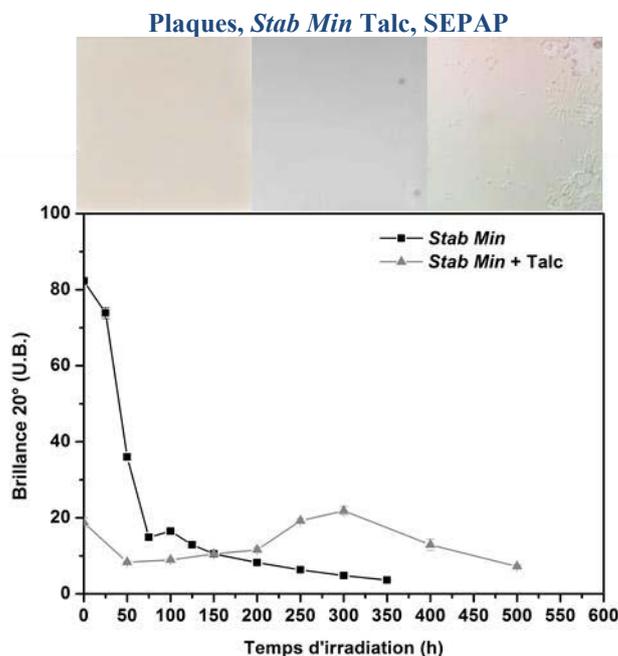
L'absorbance à 1020  $\text{cm}^{-1}$  augmente nettement après 200 heures d'exposition, et la concentration en talc est quasiment doublée dans les 4 à 5 premiers microns de la surface des plaques après 250 heures. Ceci confirmerait que l'augmentation de la rugosité résulte de la présence de particules de talc en surface. Pour rappel, le polypropylène se photo-dégrade par un mécanisme de coupures de chaînes, générant la formation de nombreux produits volatils. C'est donc la perte de matière organique qui serait responsable de l'augmentation de la concentration en talc à la surface, et donc du phénomène de mise à nu du talc.

Or nous avons vu grâce au suivi du pourcentage de  $\text{CH}_3$  de la **Figure V.16** que la perte des produits volatils était beaucoup plus progressive que dans le cas du PP de référence. L'hypothèse que nous pouvons alors formuler est que le talc piège les produits de faible masse molaire, ralentissant leur évaporation. Le mécanisme de coupures de chaînes ne serait donc pas modifié par l'ajout de talc, et la diminution de l'absorbance des  $\text{CH}_3$  proviendrait des coupures de chaînes au voisinage des  $\text{CH}_3$  et seulement de l'évaporation de quelques produits volatils. Progressivement, le talc émergerait par suite de la perte de matière liée aux produits volatils.

Nous nous intéressons maintenant aux modifications des propriétés d'aspect, afin de comprendre les différences de comportement en vieillissement du PP de référence et du PP chargé au talc.

## II.5. Propriétés d'aspect

Dans un premier temps, la brillance a été mesurée ( $20^\circ$ ) sur des plaques de PP stabilisé *Stab Min* avec et sans talc au cours de leur exposition en SEPAP 12/24. Les résultats sont reportés en unités de brillance (U.B.) sur la **Figure V.23**.

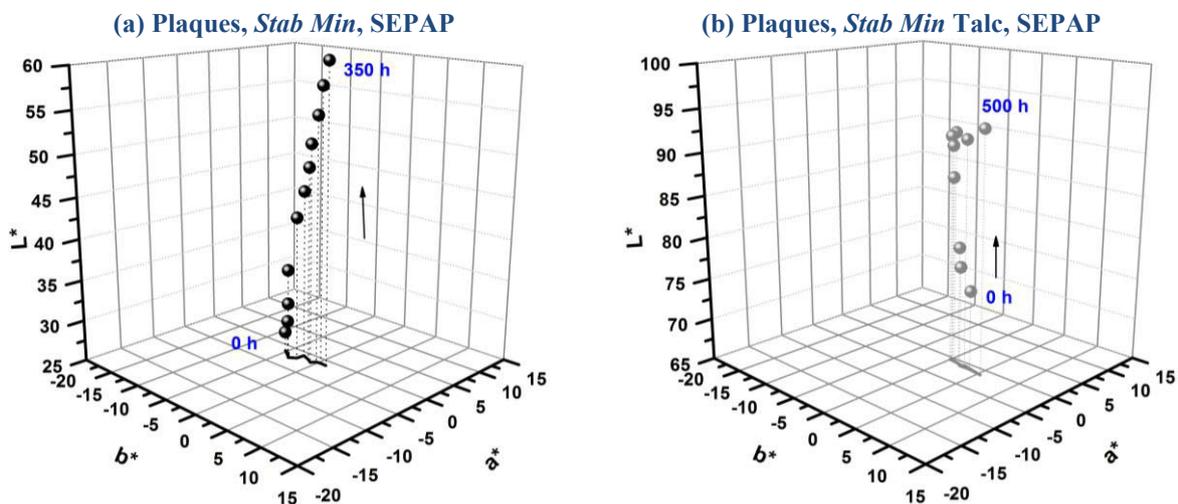


**Figure V.23.** Evolution de la Brillance à  $20^\circ$  (Unité de Brillance) des plaques en PP stabilisé *Stab Min* sans talc (■) et avec talc (▲), au cours du photo-vieillessement en SEPAP 12/24. Les photos des plaques de PP stabilisé *Stab Min* et chargé au talc ont été prises à  $t_0$ , après 150 heures et 500 heures de vieillissement.

La perte de brillance du PP de référence a déjà été présentée et expliquée au Chapitre 3. Pour rappel, cette perte brutale de brillance avait été attribuée à la fissuration de la surface, en raison du phénomène de chimicristallisation. Lorsque le PP est chargé au talc, la brillance initiale est beaucoup plus faible (20 U.B. contre 80 U.B. pour le PP de référence). Il semble en effet logique que la présence de charges micrométriques dans la matrice modifie la rugosité. Or les valeurs de  $R_q$  présentées dans la **Figure V.21** indiquent que la rugosité avant vieillissement est d'environ 16 nm contre 7 nm pour le PP non chargé. La rugosité n'ayant pas dépassé le critère de Rayleigh de 60 nm, la présence de charges ne devrait pas avoir d'impact sur la brillance. Or, les valeurs de  $R_q$  ont été estimées sur des images de  $5 \mu\text{m}^2$ , ce qui correspond à une rugosité locale vis-à-vis de la répartition des particules de talc dans la matrice avant vieillissement.

Dès le début des expositions, la brillance de la plaque chargée diminue très légèrement entre 0 et 50 heures, reste constante jusqu'à 200 heures puis retrouve sa valeur initiale avant de diminuer à nouveau. On ne peut pas parler ici de perte de brillance totale ni de perte de la réflexion spéculaire. Sur les plaques dont les photos sont présentées en **Figure V.23**, nous avons observé la formation d'un film qui se décolle de la surface de la plaque, ainsi qu'un fort blanchissement. Pour rappel, la spectroscopie IR nous avait permis de mettre en évidence un plateau de produits carbonylés entre 100 et 300 heures d'irradiation, puis une réaugmentation de la concentration en C=O (**Figure V.15**). On pourrait alors supposer que tant que la couche externe est présente, l'oxydation est à son maximum. Une fois cette couche superficielle désagrégée, l'oxygène pénètre à nouveau dans la matrice et des produits d'oxydation sont alors formés entre les particules de talc alors mises à nu.

La spectrophotométrie a été utilisée pour suivre les changements de couleur dans le référentiel  $L^*a^*b^*$ . La **Figure V.24** présente les coordonnées  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  pour plusieurs temps d'exposition en SEPAP 12/24, de plaques de PP de référence et chargé au talc.



**Figure V.24. Evolutions des coordonnées  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  et projections sur le plan ( $a^*$ ,  $b^*$ ) au cours du temps d'exposition en SEPAP 12/24 des plaques PP stabilisé *Stab Min* (a) sans talc et (b) avec talc.**

Cette représentation en 3 dimensions des coordonnées  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  met en évidence que seul le  $L^*$  (la clarté) est fortement modifié au cours des irradiations. Pour rappel dans le cas du PP, cette augmentation de  $L^*$  avait été attribuée au changement de la réflexion spéculaire à la réflexion diffuse en raison de la fissuration. Or dans le cas du PP chargé où aucune fissure n'est détectée, on peut associer ce changement à la topographie qui devient rapidement très

rugueuse, et cette rugosité dépasse le critère de Rayleigh après 400 heures. D'autre part, du talc est détecté en plus grande concentration à la surface des plaques, ce qui laisse supposer que ces particules blanches sont en partie responsables de l'augmentation du  $L^*$ . Ainsi, ces deux facteurs contribuent au blanchissement des plaques de PP chargées au talc pendant leur photo-vieillessement. Sur la **Figure V.24 (b)**,  $L^*$  atteint un maximum vers 95 unités, valeur que l'on peut considérer comme un maximum de blanchissement (la valeur 100 correspondant au standard du blanc pur).

## **II.6. Corrélations entre les phénomènes**

Comme nous l'avons vu sur la **Figure V.24**, la photo-oxydation du polypropylène chargé au talc ou non entraîne un blanchissement, qui se traduit par l'augmentation de la clarté  $L^*$ . L'approche multi-échelles suivie pour comprendre les mécanismes responsables de la perte des propriétés d'aspect a montré que le phénomène de blanchissement n'avait pas la même origine pour le PP chargé que pour le PP de référence. L'absence de fissuration dans le cas du polypropylène chargé est l'un des résultats les plus marquants. Il convient alors de faire une synthèse de l'ensemble des résultats obtenus pour le PP de référence et le PP chargé au talc, à toutes les échelles de mesure, et selon les 3 étapes menant au blanchissement. La **Figure V.25** et **Tableau V.12** rassemblent les conclusions de cette partie.

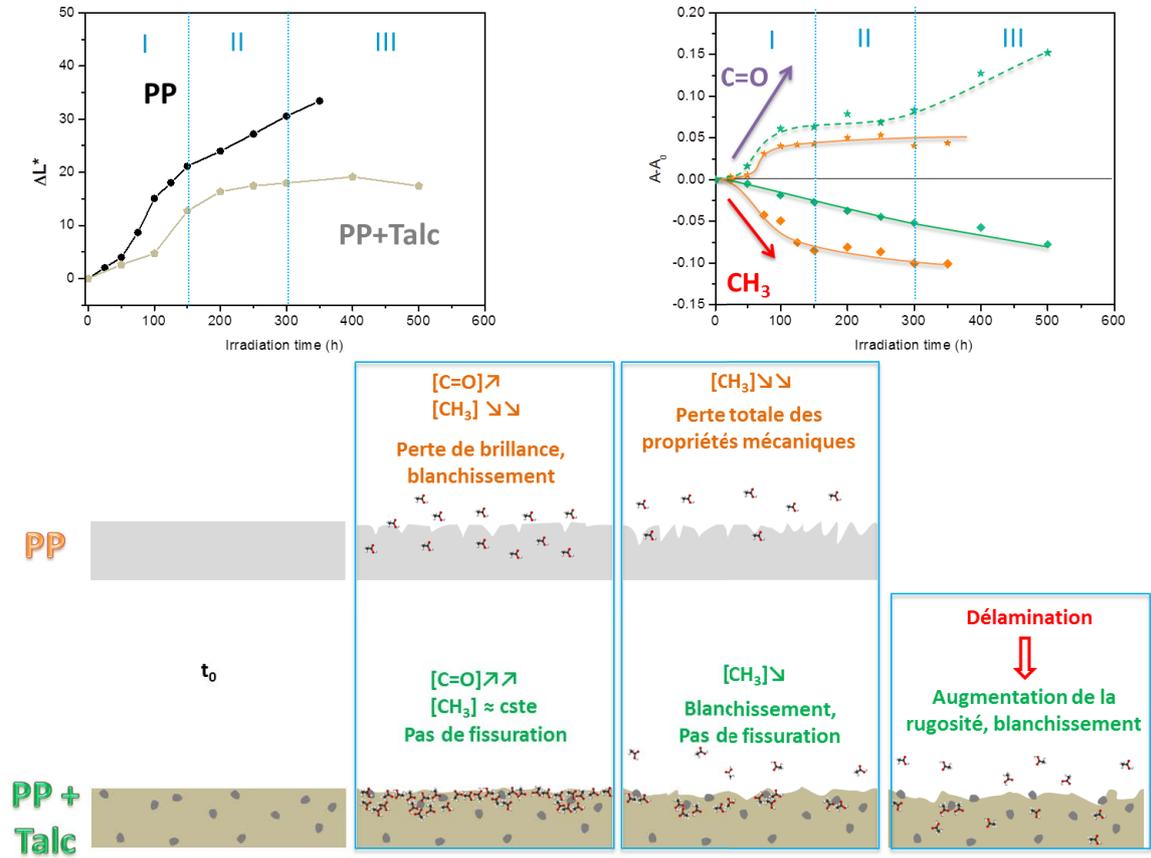


Figure V.25. Schéma récapitulatif des trois étapes menant au blanchissement dans le cas de la photo-oxydation du PP de référence et du PP chargé au talc.

**Tableau V.12. Tableau récapitulatif des trois étapes menant au blanchissement dans le cas de la photo-oxydation du PP de référence et du PP chargé au talc.**

PP	PP + Talc
<b>Phase I – de 0 à 150 h</b>	
<p><u>A l'échelle moléculaire</u>, l'absorbance des CH<sub>3</sub> à 1454 cm<sup>-1</sup> diminue brutalement (-60 % en 150 heures), en raison des coupures de chaîne et de l'évaporation de produits volatils. Simultanément, des produits carbonylés s'accumulent progressivement en surface, l'absorbance des acides à 1735 cm<sup>-1</sup> augmentant de 0,04 en 150 heures.</p> <p><u>A l'échelle macromoléculaire</u>, le phénomène de chimicristallisation se traduit par l'augmentation du taux de cristallinité de 4 % en 150 heures et l'épaississement des lamelles cristallines.</p> <p><u>Les propriétés mécaniques</u> (module d'Young, dureté) augmentent jusqu'à atteindre un plateau maximum à partir duquel la fissuration intervient (entre 50 et 100 heures). Ensuite, E et H diminuent brutalement.</p> <p><u>En termes d'aspect</u>, la brillance chute de 80 à 10 U.B. pendant les 150 premières heures, et le L* augmente de 20 unités. On observe un léger jaunissement (<math>\Delta b^* = +3</math>).</p>	<p><u>A l'échelle moléculaire</u>, l'absorbance des CH<sub>3</sub> à 1454 cm<sup>-1</sup> diminue lentement et linéairement (-20 % en 150 heures), en raison des coupures de chaînes intervenant en <math>\beta</math> des CH<sub>3</sub>. Les produits volatils sont probablement piégés par le talc et la concentration de carbonyles augmente à la surface (<math>\Delta A = 0,06</math> en 150 heures). L'absorbance du talc reste constante dans cette première phase.</p> <p><u>A l'échelle macromoléculaire</u>, un décalage de la température de fusion vers les basses températures a été observé (<math>\Delta T_f = -13^\circ\text{C}</math> en 50 heures). Le phénomène de chimicristallisation se traduit par l'augmentation de la cristallinité de 4 % en 150 heures.</p> <p><u>Les propriétés mécaniques</u> augmentent, ainsi que la rugosité (<math>R_q = 16</math> nm) sans qu'aucune fissure ne soit détectée.</p> <p><u>En termes d'aspect</u>, la brillance, initialement à 20 U.B., diminue de 10 U.B. et le L* augmente de 13 unités. On observe un léger bleuissement (<math>\Delta b^* = -4</math>).</p>
<b>Phase II - 150 à 300 h</b>	
<p><u>A l'échelle moléculaire</u>, la bande des CH<sub>3</sub> à 1454 cm<sup>-1</sup> continue de s'effondrer pour atteindre un plateau à -70 % après 300 heures). Les acides détectés à 1735 cm<sup>-1</sup> ne s'accumulent plus dans la matrice, leur absorbance restant constante (<math>\Delta A = 0,04</math>).</p> <p><u>Les propriétés mécaniques</u> diminuent (E, H). La densité de fissures s'intensifie, et la brillance diminue encore de 5 U.B.. L'augmentation de clarté atteint 30 unités, et le jaunissement <math>\Delta b^*</math> augmente à 5 unités.</p>	<p><u>A l'échelle moléculaire</u>, l'absorbance des CH<sub>3</sub> continue de diminuer linéairement (-40 % en 300 heures), quelques produits volatils s'évaporent et la concentration en acides stagne à une absorbance de 0,08. La concentration en talc en surface commence à augmenter (<math>\Delta A_{\text{talc}} = 0,2</math>).</p> <p><u>Les propriétés mécaniques</u> continuent d'augmenter ainsi que la rugosité (<math>R_q = 40</math> nm) à cause de la perte de matière organique (matrice) à la surface et entre les particules de talc. Toujours aucune fissure n'est détectée.</p> <p><u>La brillance</u> augmente de 10 U.B., et le <math>\Delta L^*</math> atteint 18 unités.</p>
<b>Phase III - 300 à 500 h</b>	
<p><u>A l'échelle moléculaire</u>, la bande des CH<sub>3</sub> est au plateau (-70 %), de même que la bande des acides (<math>\Delta A = 0,04</math>).</p> <p>En raison de la fissuration qui s'intensifie, la perte des <u>propriétés mécaniques</u> est totale, de même que la <u>brillance</u>.</p>	<p><u>A l'échelle moléculaire</u>, l'absorbance des CH<sub>3</sub> diminue à la même vitesse que pour les phases I et II (-60 %), et la concentration en acides augmente plus rapidement (<math>\Delta A = 0,15</math> après 500 heures). La concentration en talc à la surface continue d'augmenter (<math>\Delta A_{\text{talc}} = 0,5</math>).</p> <p>Délamination d'une couche superficielle, l'onset de <math>T_f</math> est décalé vers les basses températures.</p> <p><u>Les propriétés mécaniques</u> et la rugosité continuent d'augmenter (<math>R_q = 100</math> nm), en raison de la mise à nu du talc par érosion. Ce phénomène se traduit par un blanchissement visible à l'œil nu, à cause des particules de talc.</p>

## Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif de comprendre le comportement des formulations de type industriel pour les applications boucliers et pièces extérieures de carrosserie, en conditions d'usage.

Une première phase de l'étude visait à étudier l'impact de la stabilisation sur le vieillissement d'aspect en conditions sèches et en conditions d'aspersion.

- En conditions sèches, il semblerait qu'il y ait un effet de synergie entre le pigment rouge HG et les stabilisants. En raison de son effet filtre interne, le pigment rouge HG prolonge l'efficacité des stabilisants dans la matrice polypropylène. En revanche en conditions dites humides, l'action mécanique de l'eau est à l'origine d'une très forte érosion, inhibant cet effet protecteur du pigment.
- Une couche superficielle formée de produits de faible masse molaire a été détectée à la surface des plaques stabilisées *Stab Max*, ce qui fausse la mesure de la brillance et de  $b^*$ . L'exsudation de stabilisants serait à l'origine de ce phénomène indépendant de la photo-oxydation. Grâce à la démarche multi-échelles, nous avons pu confirmer qu'aucun des critères n'avait évolué pendant cette période, malgré la brillance qui avait superficiellement diminué. On peut alors se demander si la limite de solubilité des stabilisants dans le polypropylène a été prise en compte lors de la formulation des échantillons.
- Le mécanisme de photo-oxydation du polypropylène est identique avec la stabilisation *Stab Max* qu'avec *Stab Min*, au vu de la relation de linéarité entre les critères Méthyle et Carbonyle.
- L'aspersion d'eau accélère l'érosion de manière significative, par extraction de tous les produits de faible masse molaire en surface (stabilisants, produits d'oxydation). La perte de la réflexion spéculaire a été confirmée par l'augmentation du  $L^*$ , sans changement de couleur.

La seconde phase de l'étude intégrait le talc dans les formulations, ainsi qu'une phase élastomère pour laquelle nous n'avons que peu d'informations quant à sa composition. En

terme de couleur, une même augmentation de la clarté ( $L^*$ ) a été mesurée au cours des expositions des plaques avec et sans talc. Or, l'origine de ce fort blanchissement est différente : la perte du caractère spéculaire de la réflexion de la lumière à la surface des plaques non chargées provient de la fissuration, résultat du phénomène de chimicristallisation. En revanche dans le cas des plaques chargées au talc, aucune fissure n'a été détectée. Des mesures de rugosité par AFM ont révélées la présence de particules de talc en surface des plaques, confirmée par la spectroscopie IR par ATR où la concentration en talc augmente conjointement à la rugosité. La perte de matière organique à cause des coupures de chaînes dans la matrice polymère a provoqué la mise à nu du talc, et donc un fort blanchissement.





# 6

## **SYNTHÈSE ET PROTOCOLE**

---



**SOMMAIRE**

<b>INTRODUCTION</b>	<b>203</b>
<b>I. VIEILLISSEMENT EN CONDITIONS NATURELLES</b>	<b>204</b>
<b>I.1. Vieillessement naturel en France</b>	<b>204</b>
<b>I.2. Comparaison entre les vieillissements naturels à Clermont-Fd et à Séville</b>	<b>210</b>
<b>II. COMPARAISON ENTRE VIEILLISSEMENT NATUREL ET ARTIFICIEL</b>	<b>212</b>
<b>II.1. Stœchiométrie et mécanismes</b>	<b>212</b>
II.1.1. PP stabilisé <i>Stab Min</i>	213
II.1.2. PP stabilisé <i>Stab Min</i> et teinté Rouge HG	214
<b>II.2. Facteurs d'accélération</b>	<b>215</b>
II.2.1. PP stabilisé <i>Stab Min</i>	215
II.2.2. PP Stabilisé <i>Stab Min</i> + Rouge HG	218
<b>III. PROPOSITION D'UN PROTOCOLE</b>	<b>220</b>
<b>III.1. Principe du protocole</b>	<b>220</b>
<b>III.2. Caractérisations à l'état initial</b>	<b>221</b>
<b>III.3. Choix du système d'irradiation</b>	<b>222</b>
III.3.1. Système de vieillissement artificiel accéléré	222
III.3.2. Sites de vieillissement naturel	222
<b>III.4. Définition des valeurs seuils</b>	<b>223</b>
<b>III.5. Déroulement de l'étude</b>	<b>224</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>225</b>



## Introduction

L'objectif de ce travail de thèse est la compréhension des mécanismes à l'origine de la perte des propriétés d'aspect du polypropylène teinté dans la masse, afin de proposer un protocole d'étude du vieillissement des pièces extérieures de carrosserie automobile. Les résultats présentés dans les trois chapitres précédents nous ont permis de définir des critères de suivi du vieillissement adaptés aux propriétés fonctionnelles retenues dans le cadre de cette étude, à savoir la brillance et la couleur. Des valeurs seuils ont été proposées pour chaque critère afin de prévoir la perte irréversible de l'aspect. L'impact des vieillissements photochimique, thermique et hydrolytique a été étudié, sur des formulations de plus en plus complexes. L'ajout d'une stabilisation, de pigments organiques et de talc nous ont permis d'affiner les choix de critères, en se rapprochant d'une formulation de type industriel.

La mise en place d'un protocole de vieillissement fiable repose sur la reproductibilité des résultats, et la corrélation entre les vieillissements artificiels et le vieillissement naturel. Dans une première partie, le suivi analytique des échantillons pendant un an de vieillissement à Clermont-Fd est présenté, et une partie des résultats est comparée à ceux obtenus après 500 jours d'exposition à Séville.

Dans une seconde partie, les résultats obtenus lors des essais en enceinte de vieillissement sont comparés à ceux issus des expositions naturelles. Les corrélations entre les critères de suivi sont présentées pour toutes les enceintes de vieillissement artificiel, et la représentativité par rapport au vieillissement naturel est discutée pour plusieurs formulations. Ensuite, pour chaque critère, les facteurs d'accélération de chaque système de vieillissement sont déterminés pour deux formulations. Ces comparaisons entre enceintes et sites de vieillissement naturel nous permettent de sélectionner le système de vieillissement le plus représentatif du vieillissement naturel, et dont le facteur d'accélération est suffisamment élevé pour réduire la durée des essais.

La troisième partie est dédiée à la description du protocole de vieillissement. Les outils analytiques associés au suivi du vieillissement seront détaillés, et le choix de l'enceinte d'irradiation sera présenté. Cette méthodologie pourra être utilisée afin de prévoir la durée de vie des pièces en polypropylène teinté masse coloré.

## I. Vieillissement en conditions naturelles

Les 9 formulations de la première phase de l'étude (Chapitre 2

Tableau II.1) ont été exposées dès le début de la thèse sur un site de vieillissement naturel à Séville (Décembre 2012). Les 12 formulations de la seconde phase de l'étude (Chapitre 2 **Tableau II.2**) n'ont pas pu être exposées dès le premier été, en raison de leur réception tardive. Le vieillissement naturel à Clermont-Ferrand a débuté en juin 2014. Les résultats pour les expositions Clermontoises seront détaillés dans un premier temps, puis comparés aux résultats obtenus pour Séville dans un second temps.

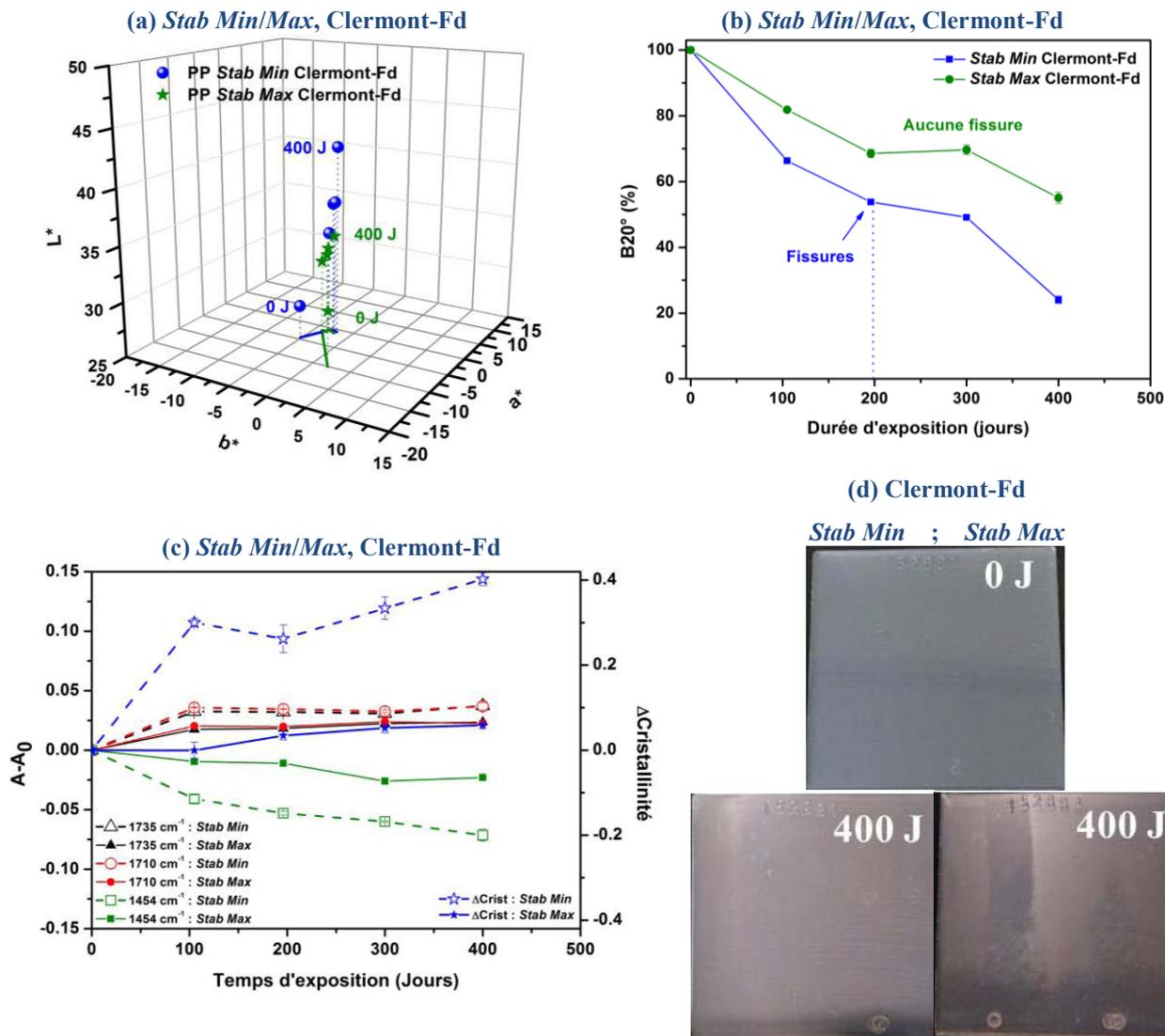
### I.1. Vieillissement naturel en France

Les échantillons vieillis à Clermont-Ferrand ont été analysés tous les 100 jours environ jusqu'à 400 jours, par spectroscopies IR-ATR et UV-Vis en réflexion, spectrophotométrie  $L^*a^*b^*$  et brillancemétrie. Les résultats pour les formulations stabilisées *Stab Min* seront comparés à ceux obtenus pour la stabilisation *Stab Max*, en faisant varier la composition :

- PP (*Stab Min/Max*)
- PP + Rouge HG (*Stab Min/Max*)
- PP + Rouge HG + Talc (*Stab Min*)

Pour chaque « couple » de formulations, un premier graphique présentera les modifications des coordonnées  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$ , un second graphique illustrera l'évolution de la brillance ( $20^\circ$ ). L'ensemble des critères mesurés par spectroscopie IR-ATR (Absorbances à  $1735\text{ cm}^{-1}$ ,  $1710\text{ cm}^{-1}$ ,  $1454\text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\text{Cristallinité}$  ou  $A_{\text{Talc}}$ ) seront représentés sur un troisième graphique, et illustrés par les photos des plaques après 400 jours d'exposition à Clermont-Ferrand. Les valeurs seuils considérées ici seront  $\Delta\text{Cristallinité} < 0,1$  et  $\%CH_3 > 80\%$ .

Les résultats obtenus pour le PP stabilisé *Stab Min* et *Stab Max* après 400 jours d'exposition naturelle à Clermont-Ferrand sont reportés en **Figure VI.1**.



**Figure VI.1.** Résultats des expositions naturelles à Clermont-Ferrand du PP stabilisé *Stab Min* et *Stab Max* : (a) Coordonnées  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  ; (b) Brillance à  $20^\circ$  (%) ; (c) critères moléculaires par IR-ATR ; (d) Photos des plaques après 400 jours.

En terme de propriétés d'aspect, on voit d'après la **Figure VI. (b)** que la brillance de la plaque stabilisée *Stab Min* diminue progressivement au cours du temps d'exposition à Clermont-Fd, et se fissure après 200 jours. Cette perte de la réflexion spéculaire est aussi mesurée par spectrocolorimétrie (**Figure VI.1 (a)**), où  $L^*$  augmente de plus de 15 unités en 400 jours. Les critères chimiques (**Figure VI.1 (c)**) sont cohérents avec l'évolution des propriétés fonctionnelles, puisque le pourcentage de  $\text{CH}_3$  diminue dès le début des expositions, et le  $\Delta\text{Cristallinité}$  dépasse la valeur seuil de 0,1 avant 100 jours d'exposition. Ces évolutions simultanées des deux critères de suivi du vieillissement confirment que le PP stabilisé *Stab*

*Min* a perdu sa brillance initiale de manière irréversible en raison de la fissuration de la plaque après 200 jours d'exposition.

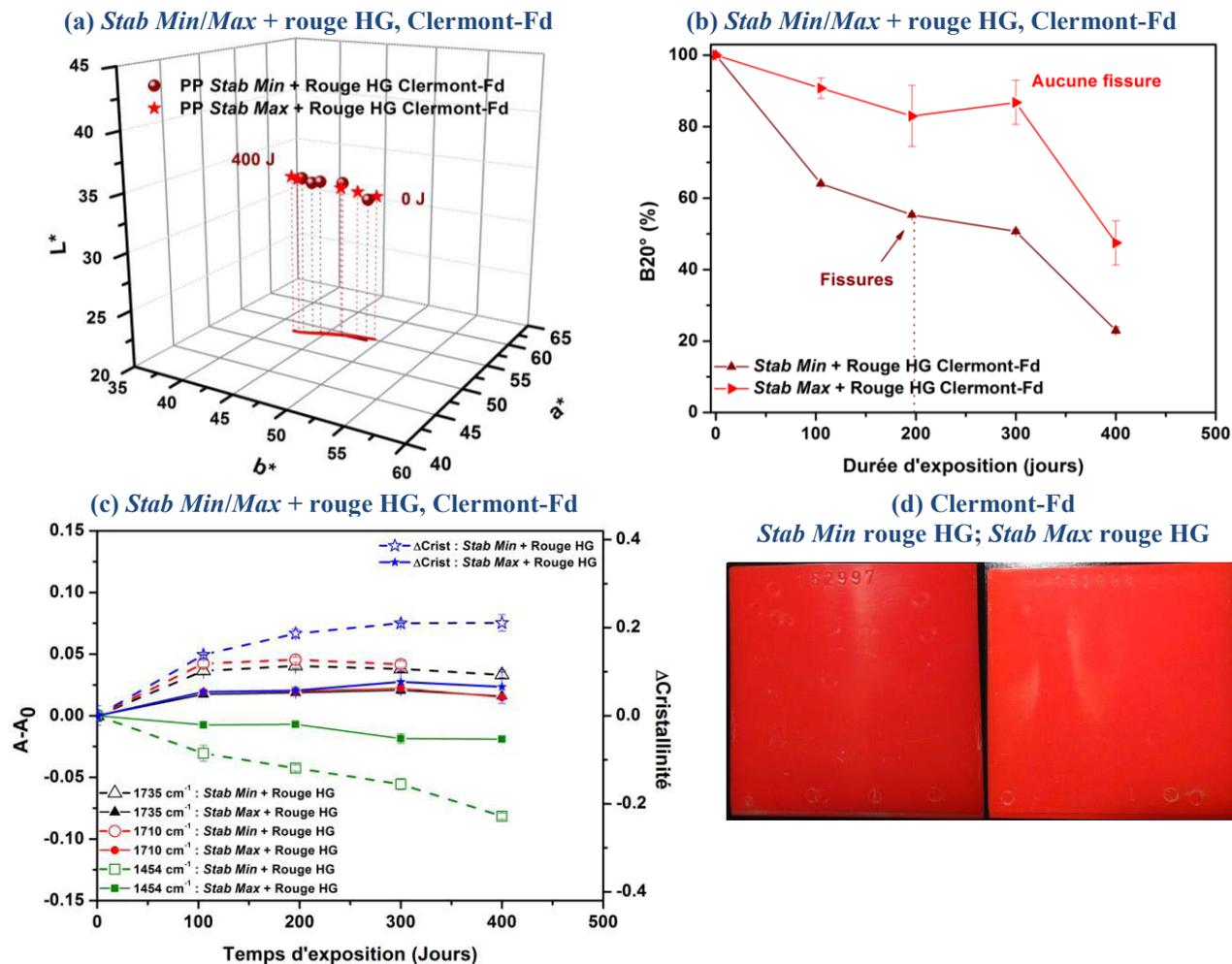
**Notre choix de critères et de valeurs seuils est donc validé. Il permet de prévoir la perte de la brillance dans le cas du vieillissement du PP stabilisé *Stab Min* et exposé 400 jours à Clermont-Fd.**

Dans le cas du PP stabilisé *Stab Max*, la brillance (**Figure VI.1 (b)**) diminue de 40 % en 400 jours d'exposition à Clermont-Fd, alors qu'aucune fissure n'est visible. Cette modification de la réflexion de la lumière à la surface de la plaque est détectable par colorimétrie  $L^*a^*b^*$ , bien que ce changement ne soit pas clairement visible à l'œil nu ( $\Delta L^* < 10$ ). Au niveau moléculaire, la spectroscopie IR-ATR ne détecte que très peu d'oxydation, et aucun des critères n'a atteint les valeurs seuils fixées ( $\Delta \text{Cristallinité} < 0,1$ ,  $\% \text{CH}_3 > 80\%$ ). Cette apparente perte de la brillance ne provient donc pas de la photo-oxydation du PP. Au vu de la surface des plaques (**Figure VI.1 (d)**), il semblerait que la plaque de PP stabilisé *Stab Max* soit « polluée » en surface, ce qui modifie la réflexion de la lumière à la surface, et donc la valeur de la brillance.

**Grâce au suivi multicritères du vieillissement, nous pouvons affirmer que la période d'induction du PP stabilisé *Stab Max* est supérieure à 400 jours à Clermont-Fd. Les changements d'aspect sont réversibles, et proviennent certainement d'une pollution de surface.**

On peut également rajouter que le suivi de **la bande de vibration correspondant aux produits carbonylés n'est pas un bon critère** car dans un cas comme dans l'autre, aucune variation significative n'a été enregistrée.

Les résultats obtenus pour le PP stabilisé *Stab Min* et *Stab Max* et teinté avec le rouge HG après 400 jours d'exposition naturelle à Clermont-Ferrand sont présentés en **Figure VI.2**.

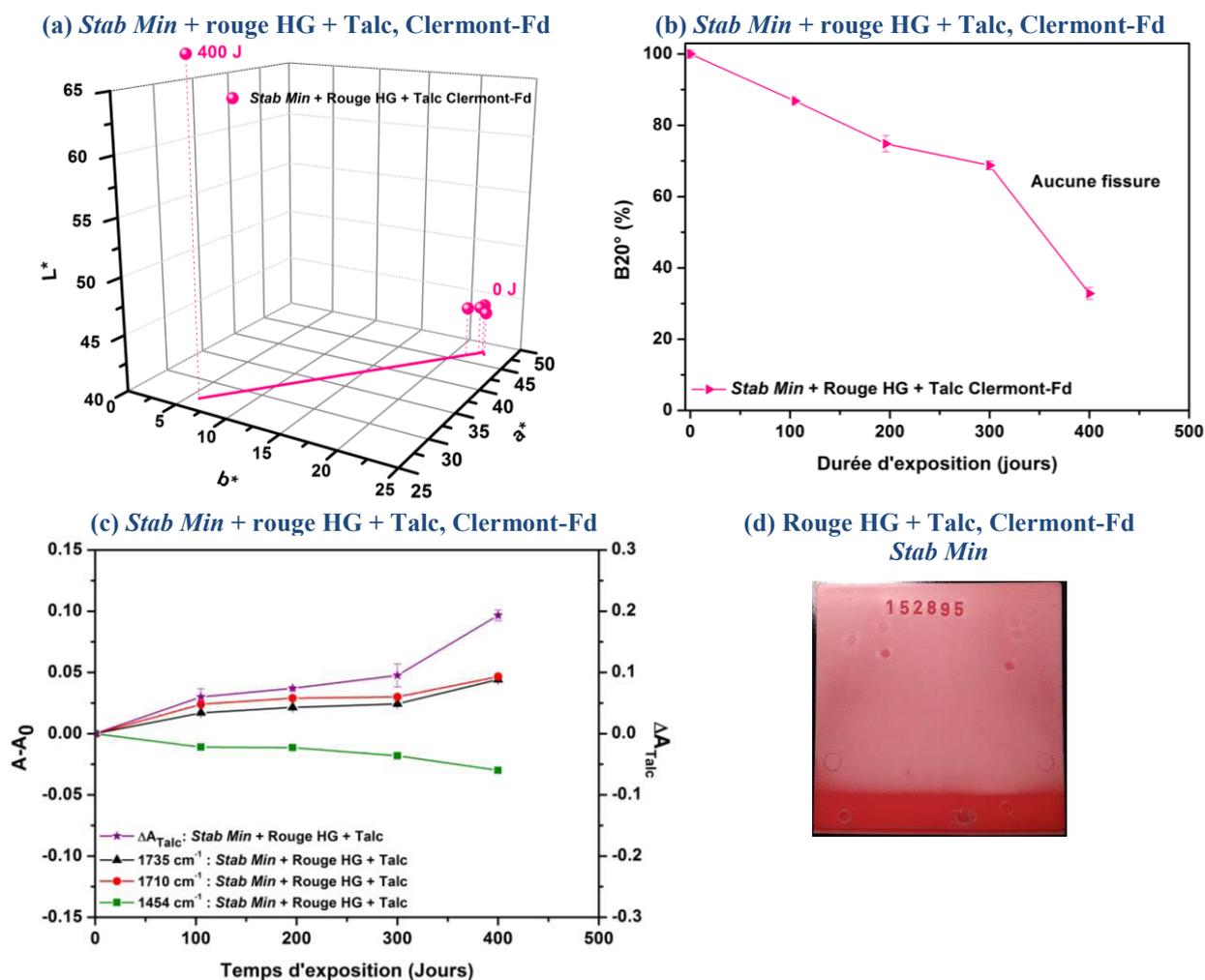


**Figure VI.2.** Résultats des expositions naturelles à Clermont-Ferrand du PP teinté rouge HG et stabilisé *Stab Max* et *Stab Min* : (a) Coordonnées  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  ; (b) Brillance à  $20^\circ$  (%) ; (c) critères moléculaires par IR-ATR ; (d) Photos des plaques après 400 jours.

On observe les mêmes phénomènes pour le PP teinté rouge HG que pour le PP non pigmenté au cours du vieillissement à Clermont-Fd. La plaque stabilisée *Stab Min* et pigmentée rouge HG perd sa brillance initiale de manière irréversible. Les critères  $\Delta$ Cristallinité et  $\%CH_3$  dépassent tous les deux leurs valeurs seuils après 100 jours d'exposition. On a donc encore une relation entre les sondes de dégradation (échelle moléculaire) et la perte des propriétés fonctionnelles. En ce qui concerne le PP stabilisé *Stab Max* et teinté avec le rouge HG, aucun des critères moléculaires ni macromoléculaires n'indiquent une dégradation photochimique. L'apparente perte de brillance ( $\Delta B_{20^\circ} = 50\%$  après 400 jours) est totalement réversible (après un nettoyage) et provient d'une pollution de surface comme dans le cas du PP stabilisé *Stab Max* non teinté.

Ces résultats de vieillissement naturel pour le PP teinté avec le rouge HG valident une nouvelle fois le choix de critères de suivi. **Aucun changement de couleur n'a été observé en conditions naturelles pour le PP stabilisé *Stab Min* et teinté rouge HG, et le PP stabilisé *Stab Max* et teinté rouge HG est encore dans sa période d'induction (400 jours) d'après les critères de suivi.**

Les résultats obtenus pour le PP stabilisé *Stab Min* et teinté avec le rouge HG et chargé au talc après 400 jours d'exposition naturelle à Clermont-Ferrand sont présentés en **Figure VI.3**.



**Figure VI.3. Résultats des expositions naturelles à Clermont-Ferrand du PP chargé au talc, teinté rouge HG et stabilisé *Stab Min* : (a) Coordonnées  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  ; (b) Brillance à  $20^\circ$  (%) ; (c) critères moléculaires par IR-ATR ; (d) Photos d'une plaque après 400 jours.**

Comme ce qui avait déjà été remarqué au cours des expositions en enceinte de vieillissement artificiel, les plaques de PP chargé au talc ne fissurent pas, malgré un fort blanchissement visible à l'œil nu ( $\Delta L^* > 10$ ). Entre 300 et 400 jours d'exposition à Clermont-Fd, le PP stabilisé *Stab Min*, teinté avec le rouge HG et chargé au talc blanchit fortement (**Figure VI.3**

**(a) et (d)**). Parmi les critères de suivi du vieillissement, il semblerait que la diminution de l'absorbance à  $1454\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ) soit corrélée à l'augmentation de l'absorbance du talc ( $1014\text{ cm}^{-1}$ ) d'après la **Figure VI.3 (c)**.

Pour rappel, le blanchissement du PP chargé au talc avait été attribué à la présence de particules de talc en surface. Cette « mise à nu » du talc provient de la perte de matière organique, c'est à dire de la perte des produits volatils issus de la photo-oxydation de la matrice PP. Le critère  $\Delta\text{Cristallinité}$  ne peut pas être utilisé lorsque le PP est chargé, à cause de l'absorption du talc dans la même région que les bandes utilisées pour le calcul de la cristallinité par IR. En revanche, **il semble judicieux d'utiliser le critère  $A(\text{Talc})$ , en plus du critère  $\%\text{CH}_3$ , dans le cas des plaques chargées, puisqu'il est directement corrélé au blanchissement et ce, quelle que soit la stabilisation et le pigment.**

En ce qui concerne le PP chargé, pigmenté et stabilisé *Stab Max*, il semblerait que la dégradation débute après 300 jours d'exposition à Clermont-Fd. Aucun blanchissement ( $L^*$ ) n'a été détecté, les autres variations sont dans la barre d'erreur (**Figure VI.3 (c)**). Les temps d'exposition ne sont pas assez longs pour conclure.

En conclusion sur les expositions naturelles à Clermont-Fd, nous retenons :

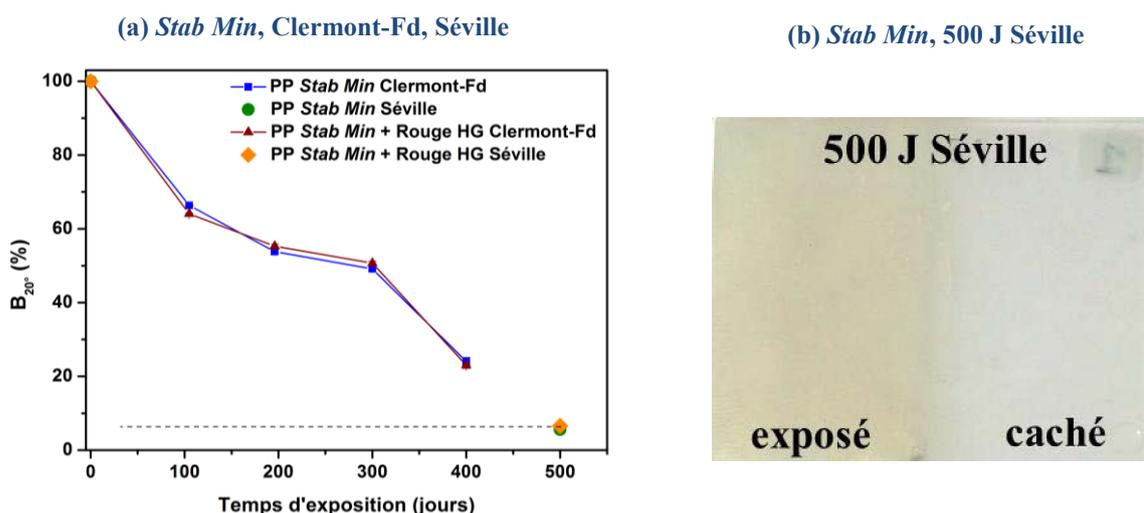
- **Les plaques stabilisées *Stab Min* se sont toutes dégradées après 400 jours** : le suivi des critères  $\%\text{CH}_3$  et  $\Delta\text{Cristallinité}$  ou  $A_{\text{Talc}}$  ont permis de confirmer la perte irréversible de la brillance (PP non chargé) et le blanchissement (PP chargé). Aucune variation de la couleur n'a été enregistrée. Comme dans le cas des vieillissements accélérés, il ne semble pas que le pigment soit dégradé.
- **Les plaques stabilisées *Stab Max* sont dans leur période d'induction après 400 jours.**

La dégradation des plaques stabilisées *Stab Min* uniquement ayant été constatée après 400 jours d'exposition à Clermont-Fd, nous pouvons comparer les résultats à ceux obtenus après 500 jours de vieillissement naturel à Séville.

## I.2. Comparaison entre les vieillissements naturels à Clermont-Fd et à Séville

Un seul point de mesure a été effectué, après 500 jours d'exposition à Séville, ce qui nous permet de comparer les résultats entre deux sites de vieillissement naturel en Europe, dont les caractéristiques climatiques sont assez différentes. Le climat clermontois est plutôt froid et humide, en comparaison à Séville qui bénéficie d'un temps sec et chaud. En moyenne annuelle (2011), l'irradiance est d'environ  $1900 \text{ kWh m}^{-2}$  à Séville, et  $1300 \text{ kWh m}^{-2}$  à Clermont-Ferrand [130]. La hauteur de précipitations annuelle à Séville est de 560 mm, contre 867 mm à Clermont-Ferrand [131]. Les températures à Séville sont comprises entre  $6^\circ\text{C}$  et  $36^\circ\text{C}$ , et entre  $-9^\circ\text{C}$  et  $36^\circ\text{C}$  pour Clermont-Fd.

Les évolutions de la brillance pour des plaques de PP stabilisé *Stab Min*, avec et sans pigment rouge HG est reporté en **Figure VI.4** pour plusieurs temps d'exposition à Clermont-Fd et à Séville.



**Figure VI.4.** (a) Evolution de la brillance à  $20^\circ$  (%) de plaques de PP stabilisé *Stab Min*, avec et sans pigment rouge HG, pour plusieurs temps d'exposition naturelle à Clermont-Fd et à Séville ; (b) photo d'une plaque de PP stabilisé *Stab Min* après 500 jours d'exposition à Séville.

On constate la perte de la brillance totale après 500 jours à Séville, mais il est très vraisemblable que cette perte de brillance ait été obtenue bien avant ces 500 jours. En 400 jours à Clermont-Fd, les plaques stabilisées *Stab Min* perdent 80 % de leur brillance initiale.

Les modifications des coordonnées colorimétriques  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  sont reportées en **Figure VI.5**.

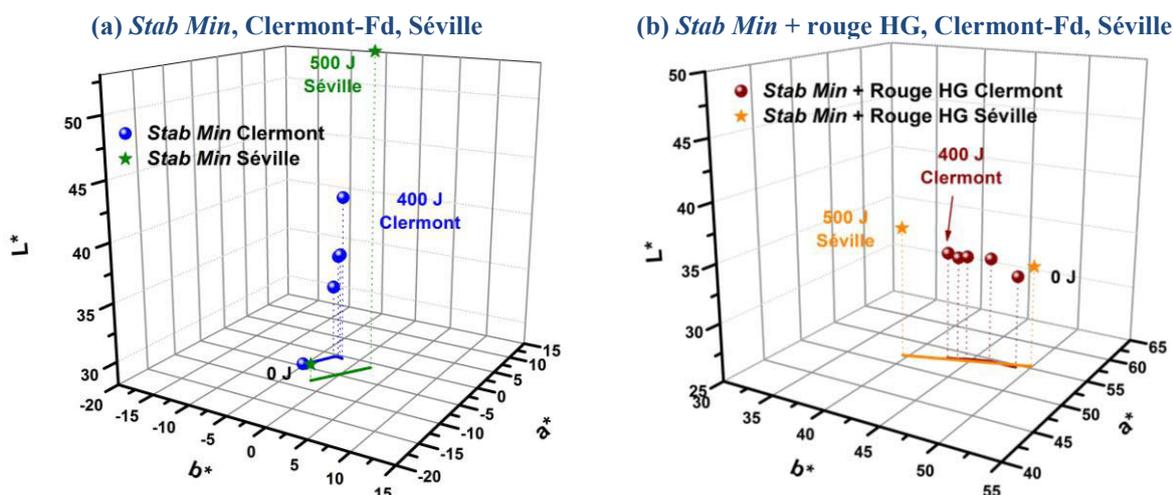


Figure VI.5. Evolutions des coordonnées  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  et projections sur le plan ( $a^*$ ,  $b^*$ ) des plaques en PP stabilisé *Stab Min* (a) sans pigment et (b) teinté avec le pigment rouge HG au cours des expositions naturelles à Clermont-Fd et à Séville.

Le point après 500 jours à Séville se place à l'extrapolation de la droite obtenue à Clermont-Fd en terme de brillance (**Figure VI.4 (a)**) et de coordonnées  $L^*a^*b^*$  (**Figure VI.5**), ce qui est inattendu compte tenu des différences climatiques notoires entre les deux sites de vieillissement. Il convient de rappeler que le vieillissement à Clermont-Fd a débuté au mois de juin, et celui à Séville en décembre. On peut supposer que les 3 premiers mois d'hiver à Séville sont peu efficaces pour provoquer la dégradation. On pourrait alors considérer que les 500 jours d'exposition à Séville, normalisés par rapport à l'exposition à Clermont-Fd, ne sont équivalents qu'à environ 400 jours d'exposition. Des prélèvements intermédiaires à Séville auraient pu nous permettre de déterminer la durée nécessaire pour atteindre la perte de la brillance totale.

Comme nous l'avons observé et commenté dans les chapitres précédents, la fissuration de la surface résultant de la photo-oxydation du polypropylène est responsable de la perte irréversible de la brillance. Cette modification de la surface est aussi détectée par colorimétrie, par une forte augmentation de  $L^*$  et une faible augmentation des coordonnées chromatiques  $a^*$  et  $b^*$ . En revanche, ces évolutions ne correspondent pas à un changement de couleur.

Les modifications des autres critères ( $\%CH_3$ ,  $\Delta$ Cristallinité) sont semblables entre les deux sites de vieillissement, indiquant que les mécanismes chimiques à l'origine de la perte de l'aspect de surface sont identiques pour les formulations stabilisées *Stab Min*.

## II. Comparaison entre vieillissement naturel et artificiel

### II.1. Stœchiométrie et mécanismes

Afin de mettre en place **un protocole de suivi du vieillissement**, il est nécessaire de vérifier que les enceintes de vieillissement artificiel soient bien représentatives du vieillissement naturel, et donc qu'elles ne modifient pas le mécanisme de dégradation. Grâce à l'approche multicritères, nous avons déterminé des critères et des valeurs seuils pour prévoir la perte des propriétés d'aspect. Pour rappel, la perte de la brillance a été attribuée à la dégradation de la matrice PP. Les critères associés au suivi de la brillance sont :

- **Critère chimique** : L'indice méthyle ( $\%CH_3$  mesuré par IR-ATR grâce à l'absorbance de la bande à  $1454\text{ cm}^{-1}$ )
- **Critère macromoléculaire** :  $\Delta$ Cristallinité (taux de cristallinité estimé par IR-ATR comme le rapport entre les absorbances à  $997\text{ cm}^{-1}$  et à  $971\text{ cm}^{-1}$ )

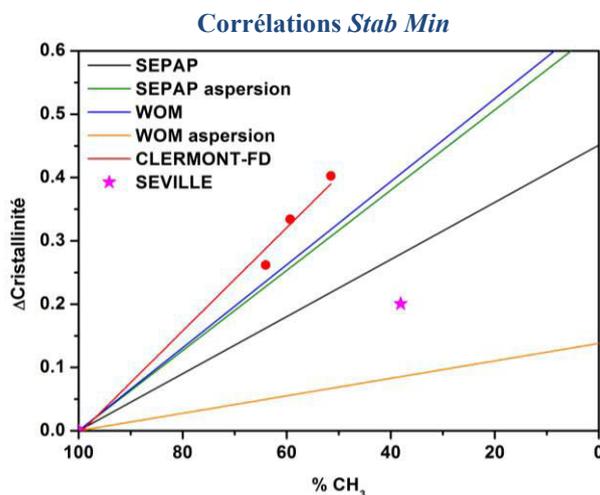
Nous avons vu que la couleur n'était pas modifiée au cours du vieillissement, même avec l'ajout d'un pigment organique.

Pour établir les corrélations entre les enceintes de vieillissement et les sites d'exposition naturelle, nous devons dans un premier temps tracer l'évolution d'un critère par rapport à l'autre critère. Les droites obtenues nous permettent de comparer les stœchiométries d'une enceinte à l'autre, et de choisir quelle enceinte est la plus représentative du vieillissement naturel. Nous détaillerons les résultats de deux formulations ayant atteint leur fin de vie en vieillissement naturel :

- PP *Stab Min* ;
- PP *Stab Min* + Rouge HG.

### II.1.1. PP stabilisé *Stab Min*

Les corrélations entre le critère chimique %CH<sub>3</sub> et le critère macromoléculaire ΔCristallinité obtenues pour le PP stabilisé *Stab Min* sont présentées en **Figure VI.6**.



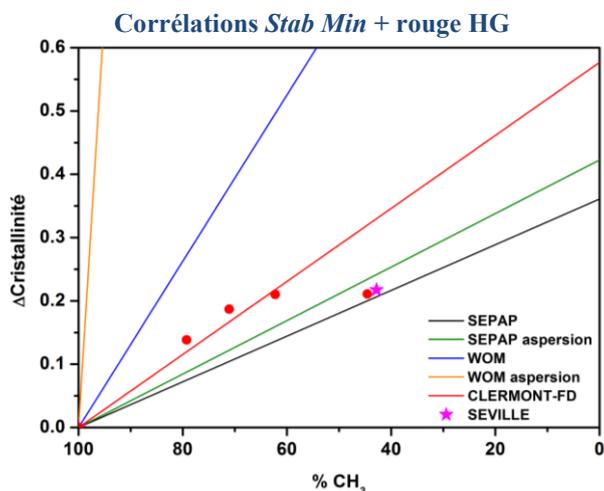
**Figure VI.6.** ΔCristallinité en fonction du %CH<sub>3</sub> (1454 cm<sup>-1</sup>) pour le PP stabilisé *Stab Min* exposé dans 4 enceintes de vieillissement artificiel et sur deux sites de vieillissement naturel.

On observe que les expositions en enceintes **WOM sans aspersion** et **SEPAP 12/24 avec aspersion** donnent des résultats similaires aux conditions de vieillissement naturel à **Clermont-Ferrand** pour le PP stabilisé *Stab Min*. Ces résultats semblent cohérents au vu des caractéristiques de ces enceintes et des conditions climatiques à Clermont-Fd. L'eau est un paramètre à tenir en compte pour ce type de vieillissement, notamment son rôle mécanique d'élimination des produits d'oxydation de faible masse molaire et de modification de la surface. L'humidité relative de 50 % dans le WOM semble suffisante pour jouer ce rôle, tandis que l'aspersion dans le WOM est trop sévère au vu de l'écart entre les droites.

La SEPAP 12/24 en condition sèches n'utilisant pas d'eau, et donc pas de phase de lavage de la surface, elle est donc moins représentative du vieillissement naturel.

### II.1.2. PP stabilisé *Stab Min* et teinté Rouge HG

Les évolutions du critère  $\Delta$ Cristallinité en fonction du %CH<sub>3</sub> pour tous les types de vieillissement sont présentées en **Figure VI.7**.



**Figure VI.7.  $\Delta$ Cristallinité en fonction du %CH<sub>3</sub> (1454 cm<sup>-1</sup>) pour le PP stabilisé *Stab Min* et teinté rouge HG exposé dans 4 enceintes de vieillissement artificiel et sur deux sites de vieillissement naturel.**

Similairement aux résultats obtenus pour le PP stabilisé *Stab Min*, l'enceinte la plus représentative du vieillissement naturel à **Clermont-Fd** est la **SEPAP 12/24 avec aspersion**. En ce qui concerne le seul point de mesure après 500 jours à **Séville**, il semblerait que la corrélation entre les deux critères de suivi se rapproche des conditions de la **SEPAP 12/24 avec** et **sans aspersion**. Les corrélations obtenues en WOM avec et sans aspersion pour le PP stabilisé *Stab Min* et teinté avec le rouge HG sont très éloignées du vieillissement naturel. Ce constat indique que les stœchiométries de la réaction de photo-oxydation du polypropylène sont différentes dans ces enceintes. Dans le chapitre 4, le rôle de filtre interne du pigment rouge HG avait été mis en évidence. De plus, l'enceinte SEPAP 12/24 a un rôle plus « photochimique » puisqu'elle est plus énergétique dans les UV (source lumineuse à vapeur de mercure), alors que l'enceinte WOM est dite climatique (lampe de type xénon, aspersion/humidité). Il semblerait que le pigment rouge HG présent dans cette formulation joue moins son rôle de protection dans une enceinte de type WOM qu'en SEPAP 12/24. Ceci explique pourquoi les expositions en SEPAP 12/24 se rapprochent plus du vieillissement naturel au vu des résultats.

Les corrélations entre les deux critères  $\Delta$ Cristallinité et %CH<sub>3</sub> ont été établies pour tous les types de vieillissement, et les enceintes les plus représentatives du vieillissement naturel ont été identifiées pour chaque formulation. Nous pouvons alors calculer les facteurs d'accélération entre les enceintes de vieillissement artificiel et les vieillissements naturels, pour chaque formulation et chaque critère.

## II.2. Facteurs d'accélération

Pour rappel, un facteur d'accélération est donné :

- Entre deux types de vieillissements différents
- Pour un et un seul critère de dégradation
- Pour une et une seule formulation

Dans un premier temps, chaque critère d'évolution est tracé en fonction de la durée d'exposition, pour chaque type de vieillissement. Les pentes des droites sont ensuite déterminées. Pour chaque critère, les valeurs seuils permettant de prévoir la perte de la brillance ont été fixées :

$$\%CH_3 \leq 70 \% \text{ et } \Delta\text{Cristallinité} \geq 0,2$$

Ces valeurs nous permettent de fixer la fin de vie du matériau, et de calculer les différents facteurs d'accélération. Cette démarche a été appliquée aux deux formulations précédemment étudiées, pour le critère chimique et le critère macromoléculaire. Cependant, dans certaines conditions d'irradiations, le nombre de points est insuffisant pour connaître avec précision le moment où un critère dépasse ces valeurs seuils. En vieillissement naturel, un point de mesure tous les 100 jours n'est pas suffisant pour suivre précisément la perte des propriétés d'aspect des plaques stabilisées *Stab Min*. La même remarque peut être faite pour les irradiations en enceinte WOM, où la fréquence des prélèvements avait été fixée à 350 heures pour des raisons pratiques.

### II.2.1. PP stabilisé *Stab Min*

Pour chaque type de vieillissement, les intervalles de temps pendant lesquels une plaque dépasse les valeurs seuils fixées pour chaque critère ont été reportés en **Figure I.8 (a)**. A partir de ces valeurs, des facteurs d'accélération ont été estimés pour chaque critère (**Figure I.8 (b)**), à titre indicatif au vu du manque de précision dans les résultats de vieillissement en WOM et à Clermont-Fd. Dans le cas du PP stabilisé *Stab Min*, il se trouve que les valeurs

seuils ont été atteints dans les mêmes intervalles de temps pour %CH<sub>3</sub> et ΔCristallinité. De ce fait, les facteurs d'accélération estimés ont la même valeur pour chaque critère, ce qui n'est pas une loi générale.

(a) *Stab Min*

Temps	%CH <sub>3</sub> ≤70%	ΔCrist≥0,2
<b>SEPAP</b>	50-100 h	50-100 h
<b>SEPAP aspersion</b>	50-100 h	50-100 h
<b>WOM</b>	50-350 h	50-350 h
<b>WOM aspersion</b>	350-700 h	350-700 h
<b>CLERMONT-FD</b>	50-105 jours	50-105 jours

(b) FA %CH<sub>3</sub> et ΔCrist, *Stab Min*

<b>%CH<sub>3</sub>=70% ou ΔCrist=0,2 <i>Stab Min</i></b>	SEPAP	SEPAP aspersion	WOM	WOM aspersion	CLERMONT-FD
SEPAP	1	1	1-3,5	7	min 12-50 max
SEPAP aspersion		1	1-3,5	7	min 12-50 max
WOM			1	7-2	min 3,4-50 max
WOM aspersion				1	min 1,7-7,2 max
CLERMONT-FD					1

**Figure VI.8. (a) Intervalles de temps pour atteindre les valeurs seuils %CH<sub>3</sub>=70% et ΔCristallinité=0,2 pour le PP stabilisé *Stab Min* dans les 4 enceintes de vieillissement artificiel, et sur le site de vieillissement naturel à Clermont-Fd, et (b) Facteurs d'accélération.**

On voit d'après la **Figure VI.8** que les facteurs d'accélération pour les enceintes SEPAP 12/24 avec et sans aspersion sont identiques, ce qui est logique puisque la seule différence entre les deux enceintes est l'aspersion d'eau, dont le rôle d'élimination des produits de faible masse molaire en surface a surtout un effet en terme de cinétique sur les stabilisations de type *Stab Max* comme on a pu le voir dans les chapitres précédents.

En enceinte WOM sans aspersion, il faut 1 à 3,5 fois plus de temps pour atteindre le même pourcentage de CH<sub>3</sub> qu'en SEPAP 12/24, ce qui est logique au regard de l'irradiance du WOM (= 30-40 W/m<sup>2</sup> de 300 nm à 400 nm) par rapport à la SEPAP 12/24 (=100 W/m<sup>2</sup> entre 300 et 400 nm). D'autre part, il existe un facteur 2 à 7 entre les facteurs d'accélération en

WOM avec et sans aspersion. Cette différence s'explique par l'aspersion excessive en WOM, qui avait déjà été soulignée précédemment.

Par comparaison avec le vieillissement naturel, l'enceinte SEPAP 12/24 a le plus grand facteur d'accélération par rapport à Clermont-Fd d'après les deux critères.

D'après les corrélations précédemment établies et les facteurs d'accélération présentés ici pour le PP stabilisé *Stab Min*, nous avons affirmé que l'enceinte WOM avec aspersion n'était pas représentative du vieillissement naturel. Les enceintes SEPAP 12/24 avec et sans aspersion sont les plus représentatives et accélèrent le plus le vieillissement naturel, et l'enceinte WOM sans aspersion est représentative du vieillissement naturel malgré un plus faible facteur d'accélération.

**II.2.2. PP Stabilisé *Stab Min* + Rouge HG**

Les facteurs d'accélération pour le PP stabilisé *Stab Min* et teinté avec le rouge HG ont été estimés pour chaque type de vieillissement. Les résultats sont reportés en **Figure VI.9** pour les critères %CH<sub>3</sub> et ΔCristallinité.

(a) *Stab Min* + rouge HG

Temps	%CH <sub>3</sub> ≤70%	ΔCrist≥0,2
<b>SEPAP</b>	100-150 h	100-150 h
<b>SEPAP aspersion</b>	100-150 h	100-150 h
<b>WOM</b>	1050-1400 h	350-700 h
<b>WOM aspersion</b>	350-700 h	350-700 h
<b>CLERMONT-FD</b>	200 jours	200-300 jours

(b) FA %CH<sub>3</sub>, *Stab Min* + rouge HG

<b>%CH<sub>3</sub>=70% <i>Stab Min rouge HG</i></b>	SEPAP	SEPAP aspersion	WOM	WOM aspersion	CLERMONT-FD
SEPAP	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>7-14</b>	<b>2,3-7</b>	<b>32-48</b>
SEPAP aspersion		<b>1</b>	<b>7-14</b>	<b>2,3-7</b>	<b>32-48</b>
WOM			<b>1</b>	<b>0,25-0,7</b>	<b>3,4-4,6</b>
WOM aspersion				<b>1</b>	<b>7-13,7</b>
CLERMONT-FD					<b>1</b>

(c) FA ΔCrist, *Stab Min* + rouge HG

<b>ΔCrist=0,2 <i>Stab Min rouge HG</i></b>	SEPAP	SEPAP aspersion	WOM	WOM aspersion	CLERMONT-FD
SEPAP	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>2,3-7</b>	<b>2,3-7</b>	<b>32-72</b>
SEPAP aspersion		<b>1</b>	<b>2,3-7</b>	<b>2,3-7</b>	<b>32-72</b>
WOM			<b>1</b>	<b>7-2</b>	<b>3,4-21</b>
WOM aspersion				<b>1</b>	<b>3,4-21</b>
CLERMONT-FD					<b>1</b>

**Figure VI.9.** (a) Intervalles de temps pour atteindre les valeurs seuils %CH<sub>3</sub>=70% et ΔCristallinité=0,2 pour le PP stabilisé *Stab Min* et teinté rouge HG dans les 4 enceintes de vieillissement artificiel, et sur le site de vieillissement naturel à Clermont-Fd, (b) Facteurs d'accélération pour %CH<sub>3</sub> ; (c) Facteurs d'accélération pour ΔCristallinité.

Les mêmes facteurs d'accélération sont obtenus pour les vieillissements en SEPAP 12/24 avec et sans aspersion, comme ce qui a été remarqué dans la **Figure VI.8** pour le PP non teinté. L'enceinte SEPAP 12/24 s'avère être une nouvelle fois la plus rapide puisque les facteurs d'accélération sont les plus élevés par rapport au vieillissement à Clermont-Fd.

En revanche, les essais en WOM n'accélèrent que trop peu le vieillissement naturel, ce qui, en plus de leur mauvaise représentativité remarquée lors des corrélations (**Figure VI.6** et **Figure VI.7**), élimine ce type d'enceinte dans notre choix de système d'irradiation pour le protocole.

En conclusion, il semble indiscutable que l'enceinte SEPAP 12/24, et en particulier lorsqu'elle est associée à des cycles d'aspersion d'eau judicieusement choisis, soit non seulement la plus représentative du vieillissement naturel mais également celle qui présente le meilleur facteur d'accélération.

Sur la base de ces dernières conclusions, un protocole d'étude du vieillissement de polypropylène teinté masse coloré sera proposé dans la partie suivante.

### III. Proposition d'un protocole

#### III.1. Principe du protocole

Dans l'étude du vieillissement photochimique de polypropylène teinté dans la masse, nous avons suivi l'évolution des propriétés d'aspect (brillance, couleur). La perte de la brillance a été attribuée à la fissuration de la matrice polypropylène, résultant du phénomène de chimicristallisation. L'ajout de pigments organiques prolonge la durée de vie des formulations, grâce à leur rôle de filtre interne. Aucune modification de la couleur n'a pu être observée dans le cas du PP non chargé au talc. En revanche, les plaques de PP se comportent différemment lorsqu'elles sont chargées au talc : un phénomène de blanchissement dû au départ de matière organique en surface et à la mise à nu du talc a été observé, sans aucune fissuration.

Grâce à ces observations et aux corrélations établies entre les expositions naturelles et le vieillissement artificiel, nous sommes en mesure de proposer un protocole d'étude de la durabilité de polypropylène teinté masse coloré en conditions de photo-vieillissement, basé sur le modèle analytique que nous avons présenté. Le protocole d'étude se décompose en plusieurs parties :

- Caractérisation des échantillons à l'état initial ;
- Choix du système d'irradiation (naturel et accéléré) ;
- Définitions des valeurs seuils pour chaque critère ;
- Caractérisation des échantillons au cours du vieillissement.

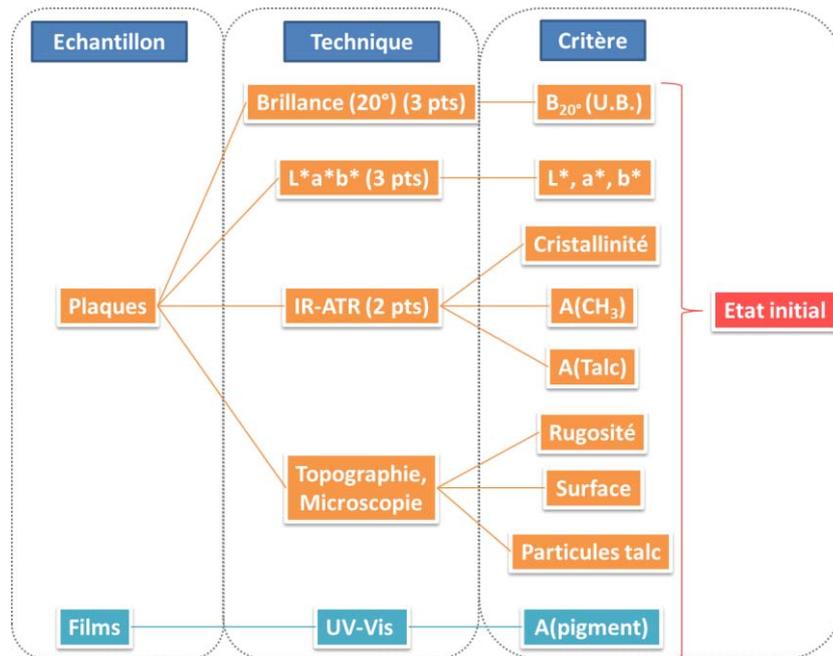
La méthode consiste à irradier des échantillons fins (films) et épais (plaques) en conditions naturelles et/ou artificielles. Les échantillons seront caractérisés par différentes techniques analytiques, à l'échelle moléculaire, macromoléculaire et macroscopique et enfin à l'échelle des propriétés fonctionnelles (propriétés d'aspect). Cette méthodologie permettra à terme de discriminer les PP teintés dans la masse et d'estimer leur durée de vie.

### III.2. Caractérisations à l'état initial

Pour étudier une formulation de PP teinté dans la masse, deux types d'échantillonnage seront utilisés :

- Des films fins de 50  $\mu\text{m}$ , obtenus par compression à chaud ou par microtomie ;
- Des plaques épaisses (2 ou 3 mm).

Les analyses à effectuer avant vieillissement sont détaillées en **Figure VI.10**



**Figure VI.10** Détail des analyses à faire pour caractériser une formulation à l'état initial.

Pour toutes les analyses de surface (Brillance, colorimétrie  $L^*a^*b^*$ , IR-ATR), il est important de prendre 3 points de mesure afin de mettre en évidence d'éventuelles hétérogénéités sur les plaques.

Une plaque par formulation sera conservée dans son état initial pour les constats visuels en cours de vieillissement.

Les propriétés d'aspect ( $L^*a^*b^*$ ,  $B_{20^\circ}$ ) seront mesurées sur une plaque non vieillie avant et après 24 h en étuve sous vide à  $60^\circ\text{C}$  afin de mettre en évidence d'éventuels réarrangements macromoléculaires après la mise en forme (**Figure III.3**).

### **III.3. Choix du système d'irradiation**

#### **III.3.1. Système de vieillissement artificiel accéléré**

Les corrélations entre vieillissements artificiels et expositions naturelles ont orienté le choix d'enceintes pour le protocole d'étude du PP teinté dans la masse. D'après les résultats, les meilleures corrélations ont été obtenues dans le cas des essais en enceinte SEPAP 12/24 avec aspersion d'eau. Certains paramètres sont essentiels à maîtriser pour assurer la reproductibilité des résultats :

- Le spectre des lampes doit être représentatif de la lumière solaire ;
- L'enceinte de vieillissement doit présenter des cycles humides ;
- Les cycles humides (aspersion) ne doivent pas être trop abrasifs ;
- Le facteur d'accélération de l'enceinte par rapport au vieillissement naturel doit être suffisant pour réduire la durée des essais.

#### **III.3.2. Sites de vieillissement naturel**

Les expositions naturelles doivent se faire sur plusieurs sites de vieillissement, dont les caractéristiques climatiques se rapprochent des conditions d'utilisation des pièces. Le choix pourra s'orienter vers un site chaud et sec (type Espagne, sud de la France), et un site plus tempéré et humide (type France autres régions).

La fréquence d'analyse des échantillons doit être suffisante pour assurer une corrélation adéquate entre les différents critères de mesure. Elle sera adaptée en fonction de la stabilisation de chaque formulation (période d'induction). En guise de repère temporel, un prélèvement d'une formulation faiblement stabilisée (*Stab Min*) tous les 50 jours à Clermont-Fd nous aurait permis d'avoir des résultats plus précis.

### III.4. Définition des valeurs seuils

Les valeurs seuils associées à chaque critère seront choisies sur la base des résultats présentés dans les chapitres 3 et 4. Pour rappel, les critères sont :

Pour toutes les formulations :

- **Critère chimique** : L'indice méthyle (%CH<sub>3</sub> mesuré par IR-ATR grâce à l'absorbance de la bande à 1454 cm<sup>-1</sup>)

Pour le PP non chargé :

- **Critère macromoléculaire** : ΔCristallinité (taux de cristallinité estimé par IR-ATR comme le rapport entre les absorbances à 997 cm<sup>-1</sup> et à 971 cm<sup>-1</sup>)

Pour le PP chargé au talc :

- **Critère topographique** : A(Talc) (absorbance du talc mesurée par IR-ATR à 1014 cm<sup>-1</sup>)

### III.5. Déroulement de l'étude

Au cours des expositions en enceinte de vieillissement accéléré et sur les sites de vieillissement naturel, les caractérisations présentées en **Figure VI.11** devront être faites dans les mêmes conditions que celles de l'état initial.

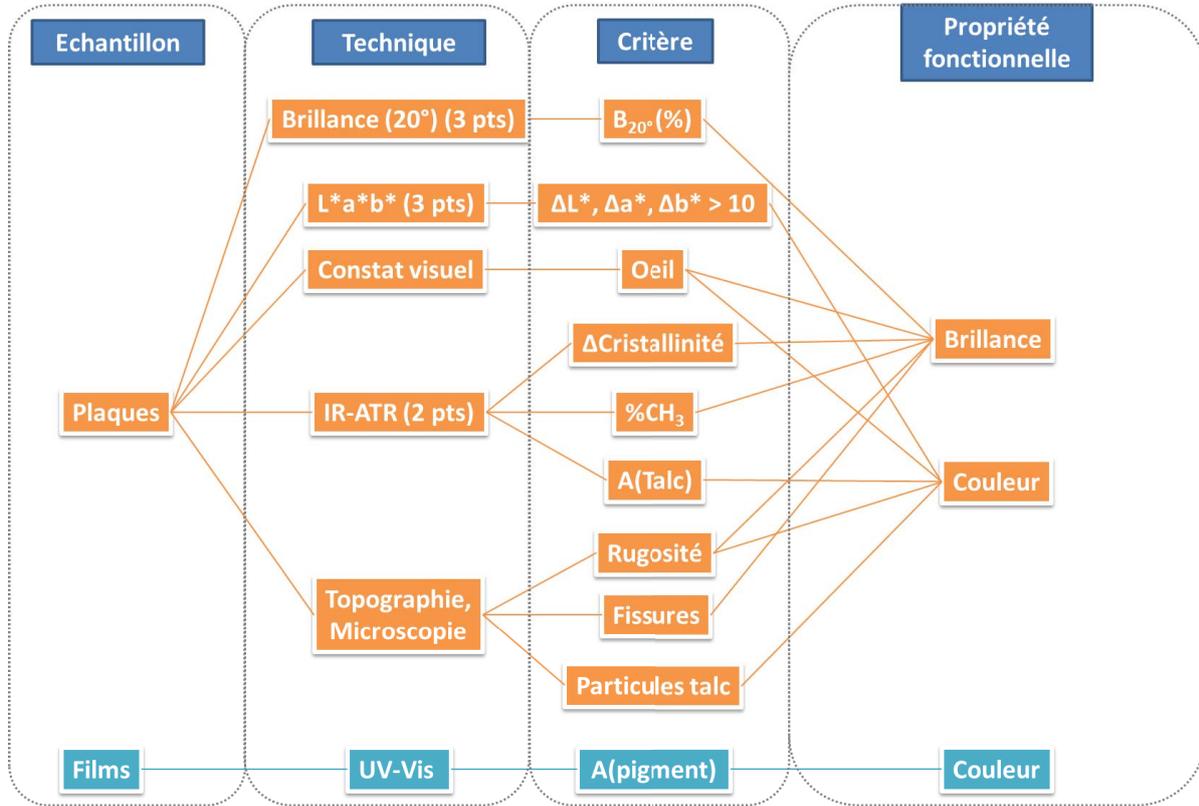


Figure VI.11. Caractérisations au cours de l'essai de vieillissement

Les essais seront arrêtés lorsque **tous les critères auront dépassé leur valeur seuil**, afin de s'assurer que la dégradation mesurée est bien un phénomène irréversible et non un artefact de mesure.

## Conclusion

Ce chapitre a permis de réaliser une synthèse des résultats obtenus pour tous les types de vieillissements menés lors de la réalisation de cette thèse. Les résultats des vieillissements naturels en Europe (Clermont-Fd, Séville) nous ont permis de valider le choix des critères %CH<sub>3</sub> et ΔCristallinité pour les formulations non chargées. La durée des essais en conditions naturelles n'est pas assez longue pour observer la perte des propriétés d'aspect irréversible des formulations stabilisées *Stab Max*. Grâce à l'approche multicritères, nous avons pu mettre en évidence une pollution de surface mettant en défaut la mesure de la brillance, sans qu'aucune valeur seuil n'ait été atteinte pour nos critères de suivi. On peut alors considérer que la période d'induction des formulations stabilisées *Stab Max* est supérieure ou égale à 400 jours à Clermont-Fd, et 500 jours à Séville.

La comparaison entre les corrélations obtenues pour toutes les enceintes nous a permis de choisir l'enceinte la plus représentative du vieillissement naturel à Clermont-Fd, sur la base des critères et des valeurs seuils fixées dans les chapitres précédents. Il s'est avéré que l'enceinte WOM n'était pas assez puissante dans les UV, et l'aspersion trop sévère pour reproduire les phénomènes provoqués par la pluie. En revanche, la SEPAP 12/24 avec aspersion s'est révélée être une enceinte représentative du vieillissement naturel, pour les formulations stabilisées *Stab Min* avec et sans pigment rouge HG.

Au regard de ces comparaisons, un protocole de vieillissement a pu être proposé, associé à une méthode analytique de suivi de la dégradation des propriétés fonctionnelles.



# CONCLUSION GÉNÉRALE

---



Les études portant sur le vieillissement oxydatif du polypropylène sont nombreuses dans la littérature scientifique. Pourtant, très peu de travaux s'appliquent à proposer **des liens quantitatifs entre chaque échelle** de mesure des modifications causées par le vieillissement, et en particulier l'impact sur les propriétés d'aspect.

L'objectif de ce travail de thèse était de **comprendre les mécanismes à l'origine de la perte des propriétés d'aspect de polypropylènes teintés dans la masse, en conditions de photo-oxydation**. A l'issue de cette étude, un **modèle analytique** a pu être proposé pour le suivi du vieillissement de ces matériaux.

Les points clé de ce travail de thèse sur le vieillissement oxydatif du polypropylène sont :

- **L'approche multi-échelles** développée et appliquée au suivi du vieillissement du polypropylène nous a permis de comprendre un ensemble de phénomènes auquel le suivi d'un critère chimique unique ne nous permettait pas d'accéder.
- En remplacement de l'indice des carbonyles généralement utilisé pour suivre l'oxydation du polypropylène, **l'indice méthyle** a été proposé. L'indice carbonyle n'est pas un critère quantitatif puisqu'une partie des photo-produits est volatile. En revanche, le critère méthyle est en lien direct avec la dégradation chimique, précoce en termes de détection, et non perturbé par facteurs externes.
- Un second critère quantitatif a été défini, appelé  **$\Delta$ Cristallinité** et mesuré par spectroscopie infrarouge. Cette mesure de la cristallinité est facile et traduit une propriété physique, mesurable par d'autres techniques (DSC).
- Le **modèle analytique** proposé pour suivre le vieillissement de polypropylène teinté dans la masse est **facilement transposable** au contexte industriel, puisque les techniques de suivi de la dégradation sont identiques à celles utilisées dans les spécifications automobiles.

Dans une première partie dédiée à l'étude du vieillissement de **polypropylène peu stabilisé (Stab Min)**, **l'approche analytique multi-échelles** nous a permis de proposer des **critères quantitatifs** entre toutes les échelles de mesure, suffisamment précoces pour prévoir la perte de la brillance. Nous avons pu mettre en évidence qu'un processus de **chimicristallisation** et la présence de nombreux **produits volatils** étaient à l'origine de la **fissuration** de la surface des échantillons, en raison du mécanisme de coupures de chaînes du polypropylène sous

irradiation UV et en présence d'oxygène. L'apparition de fissures s'est traduit par la perte de la réflexion spéculaire, manifestée par une perte totale de la brillance, et une modification des coordonnées  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  sans changement de couleur.

La seconde partie s'attachait à étudier le vieillissement de **formulations pigmentées**. Dans un premier temps, la démarche multi-échelle proposée dans le chapitre précédent a été appliquée au vieillissement de polypropylène teinté dans la masse afin de suivre l'évolution de la brillance. L'impact de l'aspersion a été étudié, et le rôle d'élimination par l'eau des produits de faible masse molaire présents en surface (photo-produits) a été mis en évidence. Dans un second temps, nous nous sommes focalisés sur la couleur, en étudiant l'irradiation de pigment sous forme solide, puis le photo-vieillissement de formulations teintées dans la masse. Lorsqu'irradié hors matrice, le pigment montre des premiers signes d'oxydation après des milliers d'heures, donc bien après la dégradation de la matrice polypropylène. Les pigments organiques étudiés jouent le rôle de **filtre interne** dans les formulations, et protègent la matrice du rayonnement de courtes longueurs d'ondes, ce qui explique le retard observé dans la perte de la brillance pour les formulations pigmentées. En ce qui concerne le suivi de la couleur, seule la spectroscopie UV-Vis en transmission sur des films permet le suivi d'un éventuel changement de couleur lié à l'absorbance du pigment. Etant donné que la surface des plaques est très dégradée et devient rugueuse en raison de l'oxydation de la matrice polypropylène, toutes les mesures surfaciques (IR-ATR,  $L^*a^*b^*$ , Brillance) seront affectées par cette modification de la topographie. Les irradiations en enceinte de vieillissement avec aspersion d'eau ont conforté le choix du critère méthyle en remplacement de l'indice carbonyle. En effet, les acides qui se seraient volatilisés en conditions sèches sont sous forme carboxylates en conditions humides, ce qui ajoute une source d'erreur dans la mesure de l'absorbance des carbonyles.

Dans la troisième partie, les échantillons étudiés se rapprochaient des **formulations de type industriel** pour les pièces extérieures de carrosserie. En plus de la pigmentation, une stabilisation a été ajoutée aux formulations. Une **synergie entre l'ajout d'un pigment et d'un pack de stabilisation** a été constatée en conditions sèches, la perte de la brillance intervenant à des temps beaucoup plus long dans le cas de ces formulations que pour les formulations intermédiaires. Cette synergie est inhibée en présence d'eau, l'érosion de la matrice polypropylène par l'eau étant trop rapide et entraîne la perte totale de la brillance. De

plus, l'aspersion d'eau élimine tous les produits de faible masse molaire en surface, tels que des stabilisants et des photo-produits. Enfin, des **formulations chargées au talc** ont été exposées dans les mêmes conditions. Le phénomène de fissuration à l'origine de la perte de brillance des plaques non chargées n'a pas pu être mis en évidence. En revanche, un **fort blanchissement** a été observé en raison de la **mise à nu des particules de talc par perte de matière organique** en surface (volatils). En substitution du critère  $\Delta$ Cristallinité qui ne peut pas être utilisé en présence de talc (le talc absorbant au même nombre d'onde que les bandes utilisés pour le calcul de la cristallinité), **le critère  $A_{\text{talc}}$**  correspondant à l'absorbance du talc par ATR a été proposé.

Dans la quatrième partie, nous avons réalisé la synthèse des résultats obtenus en enceinte de **vieillissement artificiel**, que nous avons comparé avec les premiers résultats de **vieillissement naturel**. Les **corrélations entre les critères** de suivi n'ont pu être réalisées que pour les formulations ayant dépassé les valeurs seuils en exposition naturelle, c'est-à-dire les plus faiblement stabilisées (*Stab Min*). L'enceinte la plus **représentative du vieillissement naturel**, la **SEPAP 12/24 avec aspersion**, a été retenue comme système d'irradiation pour le protocole analytique.

## PERSPECTIVES

Le protocole proposé à l'issue de ce travail de thèse constituera un véritable outil de **prévision** du comportement du polypropylène teinté dans la masse, ce qui permettra de qualifier ou disqualifier des formulations selon les critères d'un cahier des charges.

Pour s'orienter vers de la **prévision** de la durée de vie :

- Les sites d'exposition naturelle doivent être multipliés, de manière à vérifier la validité des critères de suivi du vieillissement dans d'autres conditions d'exposition ;
- Les formulations doivent être diversifiées, en faisant varier notamment la stabilisation (de très faiblement stabilisé à une stabilisation industrielle) ;
- Le temps d'exposition doit être suffisant pour permettre à toutes les formulations de dépasser les valeurs seuils pour chaque critère, et la fréquence des prélèvements adaptée pour chaque gamme de stabilisation.



# RÉFÉRENCES

---



- [1] D. Claude, Polypropylènes (PP), *Techniques de l'ingénieur*, 2004, am3320.
- [2] J. L. Halary, F. Laupêtre, L. Monnerie, *Mécanique des matériaux polymères*, ED. Belin, 2008.
- [3] J. E. Mark, *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, 1998, 782.
- [ 4 ] G. Natta, P. Corradini, General considerations on the structure of crystalline polyhydrocarbons, *Il Nuovo Cimento Serie 10*, 1960, 15, 9-39.
- [5] F. P. T. J. van der Burgt, Crystallization of isotactic polypropylene. The influence of stereo-defects, Thèse de doctorat, Technische Universiteit Eindhoven, 2002.
- [ 6 ] A. Turner Jones, J. M. Aizlewood, D. R. Beckett, Crystalline forms of isotactic polypropylene, *Die Makromolekulare Chemie*, 1964, 75, 134-158.
- [7] S. Brückner, S. V. Meille, V. Petraccone, B. Pirozzi , Polymorphism in isotactic polypropylene, *Progress in Polymer Science*, 1991, 16, 361-404.
- [8] G. Natta, Properties of isotactic, atactic, and stereoblock homopolymers, random and block copolymers of  $\alpha$ -olefins, *Journal of Polymer Science*, 1959, 34, 531-549.
- [9] B. Lotz, S. Kopp, D. L. Dorset, Sur une structure cristalline originale de polymères en conformation hélicoïdale 31 ou 32, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1994, 319, 187-192.
- [10] G. Machado, E. L. G. Denardin, E. J. Kinast, M. C. Gonçalves, M. A. de Luca, S. R. Teixeira, D. Samios, Crystalline properties and morphological changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by X-ray diffraction and transmission electron microscopy, *European Polymer Journal*, 2005, 41, 129-138.
- [11] E. Piorkowska, G. C. Rutledge, *Handbook of Polymer Crystallization*, John Wiley & Sons, 2013.
- [12] S. Z. D. Cheng, J. J. Janimak, A. Zhang, E. T. Hsieh, Isotacticity effect on crystallization and melting in polypropylene fractions: 1. Crystalline structures and thermodynamic property changes, *Polymer*, 1991, 32, 648-655.
- [13] E. Robelin-Souffache, J. Rault, Origin of the long period and crystallinity in quenched semicrystalline polymers, *Macromolecules*, 1989, 22, 3581-3594.
- [ 14 ] R. F. Schaufele, T. Shimanouchi, Longitudinal Acoustical Vibrations of Finite Polymethylene Chains, *The Journal of Chemical Physics*, 1967, 47, 3605-3610.
- [15] G. Capaccio, I. M. Ward, M. A. Wilding, G. W. Longman, Morphology of bulk-crystallized linear polyethylene: Study by small-angle x-ray scattering, Raman spectroscopy, and gel-permeation chromatography, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 1978, 15, 381-407.

- [16] Y. L. Huang, N. Brown, Dependence of slow crack growth in polyethylene on butyl branch density: Morphology and theory, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1991, 29, 129-137.
- [17] E. A. Di Marzio, C. M. Guttman, Three statistical mechanical arguments that favour chain folding in polymer systems of lamellar morphology, *Polymer*, 1980, 21, 733-744.
- [18] D. R. Norton, A. Keller, The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene, *Polymer*, 1985, 26, 704-716.
- [19] A. Menyhárd, M. Gahleitner, J. Varga, K. Bernreitner, P. Jääskeläinen, H. Øysaed, B. Pukánszky, The influence of nucleus density on optical properties in nucleated isotactic polypropylene, *European Polymer Journal*, 2009, 45, 3138-3148.
- [20] M. Vite, Relations entre microstructure, propriétés mécaniques et résistance à la rayure du polypropylène injecté, Thèse de l'Université de Savoie, 2009.
- [21] C. Fréchou, Influence des conditions d'injection sur le comportement photochimique de polypropylènes, Thèse de doctorat de l'Université Blaise Pascal, 1994.
- [22] J. P. Trotignon, J. Verdu, Skin-core structure–fatigue behavior relationships for injection-molded parts of polypropylene. I. Influence of molecular weight and injection conditions on the morphology, *Journal of Applied Polymer Science*, 1987, 34, 1-18.
- [23] M. R. Kantz, H. D. Newman, H. D. Stigale, The skin-core morphology and structure–property relationships in injection-molded polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 1972, 16, 1249-1260.
- [24] R. Mendoza, Morphologies induites dans les pièces en polyoléfine moulées par injection, Thèse Arts et Métiers ParisTech, 2005.
- [25] J. Verdu, Vieillessement oxydant des polymères, Ed. Lavoisier, 2012.
- [26] F. Gugumus, Aspects of the stabilization mechanisms of phenolic antioxidants in polyolefins, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1985, 137, 189-225.
- [27] F. Gugumus, Re-evaluation of the stabilization mechanisms of various light stabilizer classes, *Polymer Degradation and Stability*, 1993, 39, 117-135.
- [28] D. J. Carlsson, D. M. Wiles, The Photooxidative Degradation of Polypropylene. Part II. Photostabilization Mechanisms, *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 1976, 14, 155-192.
- [29] E. T. Denisov, Mechanism of regeneration of hindered nitroxyl and aromatic amines, *Polymer Degradation and Stability*, 1989, 25, 209-215.
- [30] W. Herbst, K. Hunger, Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications, Wiley, 2006.
- [31] R. M. Christie, Colour Chemistry, 2nd Ed., Royal Society of Chemistry, 2014.

- [ 32 ] N. B. Mc Keown, Phthalocyanine materials: Synthesis, structure and function, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1998.
- [ 33 ] P. Delprat, Etude du mécanisme de photooxydation de copolymères polypropylène/polyéthylène. Influence de pigments photocatalytiques, photostabilisants et colorants organiques et inorganiques, Thèse de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 1993.
- [34] Mondo Minerals B. V., Talc in Plastics, Technical Bulletin 1301.
- [35] E. Ferrage, F. Martin, A. Boudet, S. Petit, G. Fourty, F. Jouffret, P. Micoud, P. De Parseval, S. Salvi, C. Bourgerette, J. Ferret, Y. Saint-Gerard, S. Buratto, J.-P. Fortune, Talc as nucleating agent of polypropylene: morphology induced by lamellar particles addition and interface mineral-matrix modelization, *Journal of Materials Science*, 2012, 37, 1561-1573.
- [36] M. Naiki, Y. Fukui, T. Matsumura, T. Nomura, M. Matsuda, The effect of talc on the crystallization of isotactic polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 79, 1693-1703.
- [37] M. C. Branciforti, C. A. Oliveira, J. A. de Sousa, Molecular orientation, crystallinity, and flexural modulus correlations in injection molded polypropylene/talc composites, *Polymers for Advanced Technologies*, 2010, 21, 322-330.
- [38] G. Krämer, M. Griepentrog, E. Bonaccorso, B. Cappella, Study of morphology and mechanical properties of polystyrene–polybutadiene blends with nanometre resolution using AFM and force–distance curves, *European Polymer Journal*, 2014, 55, 123-134.
- [39] Polystyrène choc (PSC): élaboration et propriétés, Techniques de l'ingénieur, 0690.
- [40] M. Ponçot, Comportements thermomécaniques de polymères chargés selon différents chemins de déformation et traitements thermiques, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009.
- [41] Caoutchoucs : méthodes d'obtention et propriétés, Techniques de l'ingénieur, am7705.
- [42] Caoutchoucs éthylène – propylène – monomère (EPM) et caoutchoucs éthylène – propylène diène monomère (EPDM) : élaboration et propriétés, Techniques de l'ingénieur, 1318.
- [43] W. P. Steen, R. J. Clark, Talc in Polypropylene. Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Revised and Expanded, CRC Press, 2003.
- [44] K. Friedrich, Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics. Crazing in Polymers, H. H. Kausch, Springer Berlin Heidelberg, 1983, 52-53, 225-274.
- [45] G. Dupuis, Couleur de la matière picturale : caractérisation des pigments et des mélanges de pigments, effets induits par l'adjonction de liant et de charges, Thèse, 2004.
- [46] J. F. Rabek, Photodegradation of Polymers: Physical Characteristics and Applications, Springer, 1996.

- [47] P. Kowaliski, *Vision et mesure de la couleur*, Ed. Masson (1990).
- [48] W. D. Wright, F. H. G. Pitt, Hue-discrimination in normal colour-vision, *Proceedings of the Physical Society*, 1934, 46, 459-473.
- [49] E. Hecht, *Optics*, Addison-Wesley, 2nd Ed., 1987.
- [50] Lord Rayleigh, Report on a discourse delivered at the Royal Institution, *Nature*, 1901, 64, pp. 385-388
- [51] G. H. Michler, R. Godehardt, Deformation Mechanisms of Semi-Crystalline Polymers on the Submicron Scale, *Crystal Research and Technology*, 2000, 35, 863-875.
- [52] A. Flores, F. Ania, F. J. Baltá-Calleja, From the glassy state to ordered polymer structures: A microhardness study, *Polymer*, 2009, 50, 729-746.
- [53] A. Flores, J. Aurrekoetxea, R. Gensler, H. H. Kausch, F. J.A. Baltá Calleja, Microhardness-structure correlation of iPP/EPR blends: influence of molecular weight and EPR particle content, *Colloid and Polymer Science*, 1998, 276, 786-793.
- [54] J. Martinez Salazar, J. M. Garcia Tijero, F. J. Balta Calleja, Microstructural changes in polyethylene-polypropylene blends as revealed by microhardness, *Journal of Materials Science*, 1988, 23, 862-866.
- [55] E. J. Baltá-Calleja, H. G. Kilian, A novel concept in describing elastic and plastic properties of semicrystalline polymers: polyethylene, *Colloid and Polymer Science*, 1985, 263, 697-707.
- [56] N. Temimi-Maaref, Comportement thermo-mécanique et rupture de polypropylènes. Etude expérimentale et modélisation, Thèse de l'école Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.
- [57] G. Coulon, G. Castelein, C. G'Sell, Scanning force microscopic investigation of plasticity and damage mechanisms in polypropylene spherulites under simple shear, *Polymer*, 1999, 40, 95-110.
- [58] W. B. H. Leeming, Thermal and photolytic degradation of polypropylene, Thesis University of Glasgow, 1973.
- [59] J. Lacoste, D. Vaillant, D.J. Carlsson, Gamma-, photo-, and thermally-initiated oxidation of isotactic polypropylene, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1993, 31, 715-722.
- [60] J. L. Philippart, F. Posada, J. L. Gardette, Mass spectroscopy analysis of volatile photoproducts in photooxidation of polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, 1995, 49, 285-290.
- [61] D. C. Mellor, A. B. Moir, G. Scott, The effect of processing conditions on the u.v. stability of polyolefins, *European Polymer Journal*, 1973, 9, 219-225.

- [62] B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, Oxidation induced embrittlement in polypropylene - a tensile testing study, *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 70, 333-340.
- [63] J. Scheirs, S. W. Bigger, N. C. Billingham, A review of oxygen uptake techniques for measuring polyolefin oxidation, *Polymer Testing*, 1995, 14, 211-241.
- [64] S. S. Fernando, P. A. Christensen, T. A. Egerton, J. R. White, Carbon dioxide evolution and carbonyl group development during photodegradation of polyethylene and polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92, 2163-2172.
- [65] G. A. George, M. Ghaemy, Hydroperoxide formation in the early stages of polypropylene photo-oxidation, *Polymer Degradation and Stability*, 1991, 33, 411-428.
- [66] J. M. Colwell, M. A. L. Nikolic, S. E. Bottle, G. A. George, Sensitive luminescence techniques to study the early stages of polymer oxidation, *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98, 2436-2444.
- [67] M. Celina, G. A. George, N. C. Billingham, Physical spreading of oxidation in solid polypropylene as studied by chemiluminescence, *Polymer Degradation and Stability*, 1993, 42, 335-344.
- [68] O. Saito, Effects of High Energy Radiation on Polymers II. End-linking and Gel Fraction, *Journal of the Physical Society of Japan*, 1958, 13, 1451-1464.
- [69] P. Blais, D. J. Carlsson, D. M. Wiles, Surface changes during polypropylene photo-oxidation: A study by infrared spectroscopy and electron microscopy, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 1972, 10, 1077-1092.
- [70] R. H. Hughes, The determination of the isotacticity of polypropylene in the 90-100% range by infrared spectroscopy, *Journal of Applied Polymer Science*, 1969, 13, 417-425.
- [71] B. Fayolle, E. Richaud, X. Colin, J. Verdu, Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state, *Journal of Materials Science*, 2008, 43, 6999-7012.
- [72] U. W. Gedde, M. Ifwarson, Molecular structure and morphology of crosslinked polyethylene in an aged hot-water pipe, *Polymer Engineering & Science*, 1990, 30, 202-210.
- [73] H. G. Olf, A. Peterlin, Crazing and fracture in crystalline, isotactic polypropylene and the effect of morphology, gaseous environments, and temperature, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1974, 12, 2209-2251.
- [74] D. Arencón, J. I. Velasco, Fracture Toughness of Polypropylene-Based Particulate Composites, *Materials*, 2009, 2, 2046-2094.
- [75] M. Ponçot, Comportements thermomécaniques de polymères chargés selon différents chemins de déformation et traitements thermiques, Thèse de l'École Nationale Supérieure des Mines de Nancy, 2009.
- [76] F. Pellerin, G. Burgot, Microextraction en phase solide (SPME), *Techniques de l'ingénieur*, 2003, P1430.

- [77] C. L. Arthur, J. Pawliszyn, Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers, *Analytical Chemistry*, 1990, 62, 2145-2148.
- [78] J. F. Larché, P. O. Bussière, P. Wong-Wah-Chung, J. L. Gardette, Chemical structure evolution of acrylic-melamine thermoset upon photo-ageing, *European Polymer Journal*, 2012, 48, 172-82.
- [79] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, Atomic Force Microscope, *Physical Review Letters*, 1986, 56, 930-933.
- [80] W. C. Oliver, G. M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research*, 1992, 7, 1564-1583.
- [81] I. N. Sneddon, The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile, *International Journal of Engineering Science*, 1965, 3, 47-57.
- [82] F. N. Jones, W. Shen, S. M. Smith, Z. Huand, R. A. Ryntz, Studies of microhardness and mar resistance using a scanning probe microscope, *Progress in Organic Coatings*, 1998, 34, 119-129.
- [83] K. P. Menard, Dynamic Mechanical Analysis, A Practical Introduction, Second Edition, CRC Press, (2008).
- [84] C. M. Fratini, Study of the Morphology and Optical Properties of Propylene/Ethylene Copolymer Films, Thèse, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute, 2006.
- [85] K. S. Cole, R. H. Cole, Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics, *Journal of Chemical Physics*, 1941, 9, 341-351.
- [86] Thermal Characterization of Polymeric Materials, 2nd ed.; Turi, E. A., Ed.; Academic: San Diego, 1997.
- [87] L. Matisová-Rychlá, J. Rychlý, New approach to understanding chemiluminescence from the decomposition of peroxidic structures in polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 67, 515-525.
- [88] J. M. Colwell, Sensitive luminescence techniques to study the early stages of polymer oxidation, *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98, 2436-2444.
- [89] A. Kron, B. Stenberg, T. Reitberger, N. C. Billingham, Chemiluminescence from oxidation of polypropylene: Correlation with peroxide concentration, *Polymer Degradation and Stability*, 1996, 53, 119-127.
- [90] A. Perthué, Vers une amélioration des performances et de la durabilité de cellules photovoltaïques organiques par l'application d'un film composite multifonctionnel, Thèse de l'université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 2014.
- [91] G. H. Michler, F.J. Baltá-Calleja (Eds.), Mechanical properties of polymers based on nanostructure and morphology, Taylor and Francis, Boca Raton (Florida), 2005.

- [92] A. Flores, F. Ania, F. J. Baltá-Calleja, From the glassy state to ordered polymer structures: A microhardness study, *Polymer*, 2009, 50, 729-746.
- [93] A. Flores, J. Aurrekoetxea, R. Gensler, H. H. Kausch, F. J.A. Baltá Calleja, Microhardness-structure correlation of iPP/EPR blends: influence of molecular weight and EPR particle content, *Colloid and Polymer Science*, 1998, 276, 786-793.
- [94] H. J. Oswald, E. Turi, The deterioration of polypropylene by oxidative degradation, *Polymer Engineering and Science*, 1965, 3, 152-158.
- [95] V. Djoković, D. Kostoki, M. D. Dramićanin, Viscoelastic behavior of semicrystalline polymers at elevated temperatures on the basis of a two-process model for stress relaxation, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2000, 38, 3239-3246.
- [96] D. Arencón, J. I. Velasco, Fracture Toughness of Polypropylene-Based Particulate Composites, *Materials*, 2009, 2, 2046-2094.
- [97] H. J. Butt, B. Cappella, M. Kappl, Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications, *Surface Science Reports*, 2005, 59, 1-152.
- [98] T. Eastman, D. M. Zhu, Adhesion Forces between Surface-Modified AFM Tips and a Mica Surface, *Langmuir*, 1996, 12, 2859-2862.
- [99] P. J. Carreau, D. C. R. De Kee, R. P. Chhabra, Rheology of Polymeric Systems: Principles and Applications, Hanser Publishers (1997).
- [100] M. L. Castejón, P. Tiemblo, J. M. Gómez-Elvira, Photo-oxidation of thick isotactic polypropylene films II. Evolution of the low temperature relaxations and of the melting endotherm along the kinetic stages, *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 71, 99-111.
- [101] J. Guisández, P. Tiemblo, J. M. Gómez-Elvira, Change of thermal and dynamic-mechanical behaviour of a metallocene isotactic polypropylene during low-temperature thermo-oxidation, *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 87, 543-553.
- [102] F. Bédoui, J. Diani, G. Régnier, Micromechanical modeling of elastic properties in polyolefins, *Polymer*, 2004, 45, 2433-2442.
- [103] M. S. Rabello, J. R. White, The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, 1997, 56, 55-73.
- [104] F. Spieckermann, H. Wilhelm, M. Kerber, E. Schafler, G. Polt, S. Bernstorff, F. Addiego, M. Zehetbauer, Determination of lamella thickness distributions in isotactic polypropylene by X-ray line profile analysis, *Polymer*, 2010, 51, 4195-4199.
- [105] A. Włochowicz, M. Eder, Distribution of lamella thicknesses in isothermally crystallized polypropylene and polyethylene by differential scanning calorimetry, *Polymer*, 1984, 25, 1268-1270.

- [106] F. Bai, F. Li, B. H. Calhoun, R. P. Quirk, S. Z. D. Cheng, Physical constants of poly(propylene), *Polymer handbook*. 4th ed. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- [107] C. Jourdan, J. Y. Cavaille, J. Perez, Mechanical relaxations in polypropylene: A new experimental and theoretical approach, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1989, 27, 2361-2384.
- [108] K. Wang, N. Bahlouli, F. Addiego, S. Ahzi, Y. Rémond, D. Ruch, R. Muller, Effect of talc content on the degradation of re-extruded polypropylene/talc composites, *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98, 1275-1286.
- [109] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92, 231-238.
- [110] N. S. Allen, J. F. McKellar, Photostabilization of commercial polypropylene by a hindered amine stabilizer, *Journal of Applied Polymer Science*, 1978, 22, 3277-3282.
- [111] N.S. Allen, M. Edge, *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization*, Elsevier Science Publishers, 1992.
- [112] N. S. Allen, Photo-stabilising performance of a hindered piperidine compound in polypropylene film: Anti-oxidant/light stabiliser effects, *Polymer Degradation and Stability*, 1980, 2, 129-135.
- [113] P. Delprat, X. Duteurtre, J. L. Gardette, Photooxidation of unstabilized and HALS-stabilized polyphasic ethylene-propylene polymers, *Polymer Degradation and Stability*, 1995, 50, 1-12.
- [114] J. L. Philippart, C. Sinturel, R. Arnaud, J. L. Gardette, Influence of the exposure parameters on the mechanism of photooxidation of polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 64, 213-225.
- [115] G. Geuskens, M. S. Kabamba, Photo-oxidation of polymers—Part V: A new chain scission mechanism in polyolefins, *Polymer Degradation and Stability*, 1982, 4, 69-76.
- [116] J. Lacoste, R. Arnaud, R. P. Singh, J. Lemaire, Modelization of the photocatalyzed oxidation of polyolefins, 3. Oxidation of model hydrocarbons with ZnO, *Die Makromolekulare Chemie*, 1988, 189, 651-661.
- [117] G. E. Ashby, Oxyluminescence from polypropylene, *Journal of Polymer Science*, 1961, 50, 99-106.
- [118] G. A. George, M. Ghaemy, Hydroperoxide formation in the early stages of polypropylene photo-oxidation, *Polymer Degradation and Stability*, 1991, 33, 411-428.
- [119] J. M. Colwell, M. A. L. Nikolic, S. E. Bottle, G. A. George, Sensitive luminescence techniques to study the early stages of polymer oxidation, *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98, 2436-2444.

- [120] M. Celina, G. A. George, N. C. Billingham, Physical spreading of oxidation in solid polypropylene as studied by chemiluminescence, *Polymer Degradation and Stability*, 1993, 42, 335-344.
- [121] C. Álvarez, A. Martínez-Gómez, E. Pérez, M. U. de la Orden, J. Martínez Urreaga, Thermal and morphological characteristics of polypropylene/smectic polyester blends, *Polymer*, 2007, 48, 3137-3147.
- [122] X. Zhu, D. Yan, Y. Fang, In Situ FTIR Spectroscopic Study of the Conformational Change of Isotactic Polypropylene during the Crystallization Process, *Journal of Physical Chemistry part B*, 2001, 105, 12461-12463.
- [123] G. Parthasarthy, M. Sevegney, R. M. Kannan, Rheoptical Fourier transform infrared spectroscopy of the deformation behavior in quenched and slow-cooled isotactic polypropylene films, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2002, 40, 2539-2551.
- [124] D. J. Carlsson, D. M. Wiles, The Photodegradation of Polypropylene Films. II. Photolysis of Ketonic Oxidation Products, *Macromolecules*, 1969, 2, 587-597.
- [125] P. Laurensen, Aspects fondamentaux de l'oxydation photocatalysée du polyéthylène réticulé, Thèse de doctorat de 3ème cycle, 20 juillet 1978, Université de Clermont-Ferrand 2.
- [126] Z. Hao, A. Iqbal, Some aspects of organic pigments, *Chemical Society Reviews*, 1997, 26, 203-213.
- [127] A. Whitaker, Crystal Structure Analysis of Azo Pigments involving  $\beta$ -Naphthol: A Review, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1978, 94, 431-435.
- [128] J. Mizuguchi, G. Wooden, A Large Bathochromic Shift from the Solution to the Solid State in 1,4-Diketo-3,6-Diphenyl-Pyrrolo-[3,4-c]-Pyrrole, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1991, 95, 1264-1274.
- [129] G. Mie, Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen, *Annalen der Physik*, 1908, 25, 377-345.
- [130] <http://www.greenrhinoenergy.com/>
- [131] <http://donnees.banquemonde.org/>





## RÉSUMÉ

Sous l'impact de contraintes photochimiques, thermiques, et hydrolytiques, les polymères subissent une dégradation souvent irréversible de leurs propriétés fonctionnelles. L'étude des mécanismes à l'origine de cette dégradation est indispensable pour la compréhension des phénomènes mis en jeu à toutes les échelles et pour la prévision de la durée de vie du matériau. L'enjeu de cette thèse est de comprendre les mécanismes à l'origine de la perte des propriétés d'aspect de matériaux en polypropylène teinté dans la masse soumis à un vieillissement photochimique, en suivant une approche multi-échelles et multi-critères. La composition des matériaux a été progressivement complexifiée au cours de l'étude, afin de pouvoir comprendre l'influence de l'ajout de pigments organiques, de stabilisants, et de talc, sur les modifications d'aspect des pièces sous irradiation. Grâce aux résultats obtenus et aux valeurs-seuils alors définies pour chaque critère de dégradation identifié, un modèle analytique d'étude du vieillissement de pièces en polypropylène teinté dans la masse a pu être proposé.

**Mots-clés :** Polypropylène, Photo-oxydation, Dégradation, Indice Carbonyle, Pigments organiques, Teinté masse, Boucliers et pièces extérieurs de carrosserie automobile, Propriétés d'aspect, Talc.

## ABSTRACT

Under photochemical, thermal and hydrolytic stresses, polymers undergo an often-irreversible degradation of their functional properties. The study of the mechanisms governing the degradation of the properties is important, and understanding the involved phenomena at every scale is mandatory to predict the material lifetime. This PhD thesis aims at understanding the mechanisms underlying the loss of appearance properties of mass coloured polypropylene materials, using a multi-scale and multi-criteria approach. Formulations were progressively made more complex during this study, in order to understand the influence of organic pigments, stabilizers, and talc, on the appearance changes of the material under exposure. Thanks to the obtained results and to the threshold values determined for each identified criterion during degradation monitoring, an analytical model to study mass coloured polypropylene ageing could be proposed.

**Key-words:** Polypropylene, Photo-oxidation, Ageing, Carbonyl Index, Organic pigments, mass coloured, Bumpers and exterior body part of a car, Appearance properties, Talc.