

Le vieillissement des polymères n'est pas modélisable

Jacques LEMAIRE

CNEP – Ensemble Universitaire des Cézeaux – 63174 AUBIERE Cedex

Les moyens de calcul actuels rendent possibles, et donc attractives, toutes les démarches de modélisation et ces démarches sont la plupart du temps très positives dans le domaine de la plasturgie. Le domaine très particulier du vieillissement des matériaux polymères n'échappe donc pas aux tentatives de modélisation et la demande industrielle est forte pour une approche qui permettrait, après des périodes d'analyse courtes, voire très courtes, de prévoir le comportement à long terme des matériaux polymères en conditions d'usage réel. Le but de cet article est d'attirer l'attention sur le caractère aléatoire de toutes les méthodes de modélisation proposées, caractère aléatoire qui se révèle en fait après des années d'usage des matériaux et qui laisse les entreprises qui se sont engagées dans cette démarche dans des situations difficiles. Lorsqu'une entreprise a développé un produit propre et qu'elle a garanti sa durabilité après une modélisation pour le moins aléatoire, elle rencontre un cap très difficile après 5 à 10 ans de production.

Cet article n'évoque pas les techniques très habituelles de contrôle de la durabilité à long terme des matériaux polymères, basées sur une approche empirique de simulation en conditions de laboratoire des contraintes physico-chimiques d'usage, car cette approche ne permet pas une prévision du comportement. Dans l'approche de simulation, on ne fait qu'établir des corrélations entre les résultats de laboratoire et les résultats précédemment acquis en conditions d'usage. Il convient donc d'avoir acquis une connaissance préalable du comportement des matériaux en usage pour mettre en œuvre une telle approche et corrélérer, sans développer de compréhension approfondie (comme dans toute corrélation), l'évolution des propriétés fonctionnelles en conditions d'usage et l'évolution de ces propriétés en conditions de laboratoire.

Le but de cet article est d'évaluer les capacités des approches de prédiction de durée de vie basées sur différentes appréhensions des évolutions chimiques des matériaux polymères (il exclut donc toute analyse de vieillissement purement physique).

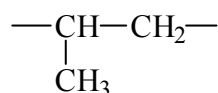
Si l'on considère donc un matériau polymère comme un **réacteur chimique** de nature photochimique (si l'on est en présence de lumière et de chaleur, et la plupart du temps d'oxygène atmosphérique), de nature purement thermique (si l'on est en présence de chaleur et d'oxygène atmosphérique), de nature hydrolytique (si l'on est en présence de chaleur, d'oxygène et d'eau) etc ... , on peut essayer de décrire son comportement par une démarche de cinétique chimique. Dans ce cas, on décrit la réactivité de ce substrat solide par des multiples processus élémentaires (jusqu'à 61 processus élémentaires dans des études menées au Canada dans les années 1970) que l'on affecte de constantes de vitesse réelles et l'on essaye, en utilisant toutes les approximations de quasi-stationnarité de la cinétique chimique, de mettre en forme une expression analytique de la vitesse de réaction du polymère avec les réactifs usuels (oxygène, eau ..). Cette expression analytique permettrait alors d'être extrapolée jusqu'à la fin de vie

du matériau - réacteur. S'il en était ainsi, les constantes de vitesse qui apparaissent dans cette expression analytique pourraient être déterminées en conditions de laboratoire sur des périodes d'examen très courtes par comparaison avec les phénomènes chimiques observés. Mais trois inconvénients vraiment majeurs apparaissent aux yeux du "cinétiste", en particulier pour examiner les phénomènes d'oxydation qui sont les plus fréquents dans le domaine du vieillissement :

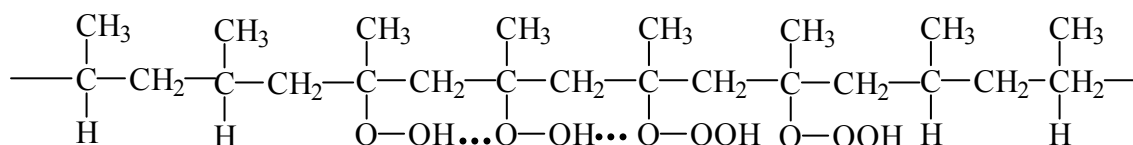
- les processus chimiques élémentaires impliqués dans les oxydations des matériaux polymères constituent des réactions en chaînes et des réactions par stade imbriquées, et cette imbrication rend tout traitement analytique difficile. En outre, les réactions en chaînes (par exemple d'hydroperoxydation) sont la plupart du temps considérées comme des réactions en chaînes courtes (ne se prêtant donc pas à la simplification liée à l'approximation des chaînes longues classiquement valorisée par les cinétistes) ;
- il intervient au sein du polymère des réactions de co-oxydation entre plusieurs composés intermédiaires qui rendent encore plus complexe l'obtention d'une expression analytique de la vitesse de formation des produits finals inertes qui s'accumulent dans la matrice et dont la teneur est effectivement associée à la dégradation des propriétés physiques fonctionnelles ;
- les processus chimiques doivent intervenir dans l'état solide et ils ne respectent pas nécessairement les lois des processus bi-moléculaires (ou bi-particulaires) que l'on utilise pour les milieux liquides.

On ne peut qu'imaginer qu'il sera difficile d'établir une expression analytique des vitesses d'évolution et l'expérience a montré qu'il était encore plus difficile d'accéder aux valeurs des constantes de vitesse impliquées. Mais ces raisons ne sont que des difficultés que des moyens de calcul puissants pourraient aider à résoudre. Les raisons les plus fondamentales d'éviter de tels traitements cinétiques sont que ces traitements restent des traitements de cinétique homogène et qu'un matériau polymère qui vieillit se comporte comme un système tout à fait hétérogène. En effet, tous les spécialistes du vieillissement oxydant* des matériaux polymères s'accordent à dire :

- qu'une chaîne macromoléculaire s'oxyde aléatoirement en impliquant certaines unités et pas d'autres. Ainsi, les PP qui, en termes de mécanisme d'évolution chimique, sont bien compris (car ne dépendant que de la structure normale de l'unité :



et non de défauts chimiques contrôlants) présentent une hydroperoxydation qui implique plusieurs unités immédiatement voisines sans impliquer d'autres unités :



* Le plus étudié

- que ces chaînes s'oxydent dans les zones amorphes et non dans la zone cristalline (le PP est un polymère semi-cristallin) et qu'une fraction très faible des zones amorphes est en fait modifiée par les phénomènes d'oxydation, la zone amorphe présentant donc elle-même une hétérogénéité. Il en résulte donc qu'une pièce de PP va voir son hétérogénéité s'accroître au fur et à mesure que l'oxydation progresse et qu'il n'apparaît pas possible de traiter de tels réacteurs par une technique de cinétique homogène.

Devant l'impossibilité pratique et surtout théorique de mettre en œuvre un traitement cinétique réel*, certains auteurs ont proposé de mettre en œuvre une démarche de cinétique « formelle » analogue à celle que l'on met en œuvre dans le traitement des problèmes de génie chimique. Dans cette approche, on présente les résultats, acquis toujours en conditions d'évolutions chimiques non accélérées, par un schéma cinétique formel qui n'est pas bâti à partir de processus élémentaires réels, mais qui est bâti à partir d'étapes ou de séquences réactionnelles auxquelles on affecte des pseudo-constantes de vitesse. Alors qu'une constante de vitesse d'un processus élémentaire réel ne doit plus dépendre des conditions expérimentales dans lesquelles elle a été déterminée, les pseudo constantes de la cinétique formelle dépendent encore des conditions expérimentales de leur détermination. On ne peut donc transférer les résultats acquis en laboratoire aux conditions d'usage sur le terrain, très différentes de celles du laboratoire. L'approche de cinétique formelle permet simplement de présenter les résultats obtenus sous une forme analytique qui permet d'examiner, toujours en conditions de laboratoire, les différents paramètres d'études (par exemple, influence de la température et de la durée sur la profondeur d'oxydation).

Il convient aussi de noter que, pour appréhender les conséquences physiques (dégradation mécanique, dégradation d'aspect, dégradation des propriétés physiques fonctionnelles) d'une évolution chimique due, par exemple, à une oxydation, on ne peut limiter l'appréhension des phénomènes mis en jeu à la simple hydroperoxydation primaire du polymère ; il faut envisager toutes les réactions consécutives à cette hydroperoxydation jusqu'à la formation des produits contrôlant la dégradation, et ceci en présence d'additifs stabilisants qui perturbent singulièrement le comportement de la matrice polymère.

Dans la mesure où toute extrapolation des données cinétiques s'est avérée pour le moins aléatoire, voire impossible, il convenait de proposer une alternative pour appréhender le comportement à long terme (sous 10 ans, 20 ans) des matériaux polymères en conditions d'usage. Cette alternative, proposée par les chercheurs de l'Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand - France) consiste à analyser les évolutions de ces matériaux en conditions accélérées en sévérant de façon contrôlée les contraintes physico-chimiques d'usage. On ne doit pas accélérer la dégradation d'une propriété physique macroscopique, car on ne peut pas définir un facteur

* On n'oubliera pas, par ailleurs, qu'une approche cinétique d'un phénomène a surtout pour objectif d'éliminer tout mécanisme incompatible avec les résultats expérimentaux, objectif qui ne peut être respecté qu'avec des schémas cinétiques rigides impliquant peu de processus élémentaires, ce qui n'est pas le cas de ceux impliqués dans le vieillissement des polymères.

d'accélération qui ait une valeur cognitive et qui soit utilisable. On doit accélérer l'évolution chimique qui contrôle, dans tout vieillissement qui n'est pas purement physique, l'évolution des propriétés physiques. Il devient alors possible de définir un facteur d'accélération :

- ▶ en détaillant les mécanismes d'évolution à l'échelle moléculaire à l'aide de 3 séquences réactionnelles qui décrivent l'hydroperoxydation primaire, la décomposition photochimique ou thermique des hydroperoxydes et la réactivité des produits de décomposition des hydroperoxydes. L'analyse du mécanisme doit aller jusqu'à la description des produits finals inertes qui s'accumulent dans la matrice transformée ;
- ▶ en choisissant parmi tous ces produits finals inertes formés un « produit critique » qui doit répondre aux conditions suivantes :
 - il doit être un produit final s'accumulant réellement dans la matrice au cours du vieillissement (il ne peut pas être un produit de bas poids moléculaire, ni un produit de jaunissement) ;
 - il doit permettre de mesurer l'avancement des réactions chimiques consécutives et d'interpréter ainsi la dégradation des propriétés physiques ; il doit donc résulter d'une coupure de chaîne macromoléculaire ;
 - il peut s'accumuler avec la durée d'exposition selon une loi de simple proportionnalité, car les réactions chimiques ne présentent qu'un faible degré d'avancement et le système polymère peut être considéré comme évoluant à l'instant initial (A très faible avancement de l'évolution chimique, les propriétés physiques peuvent être complètement dégradées) ;
 - il doit être choisi avec une bonne connaissance préalable du mécanisme.

On définit la durée de vie en conditions accélérées à partir de la concentration critique du produit critique qui correspond à une dégradation de 50 ou 80 % des propriétés physiques d'usage. Par précaution, on définit souvent la durée de vie comme égale à la période d'induction.

Dans le cas des photovieillissements, on doit comparer la vitesse d'accumulation de produits critiques dans les conditions accélérées de laboratoire et dans les conditions d'usage extérieur (dans une phase précoce qui n'excède pas un an). On peut alors définir un facteur d'accélération de l'évolution chimique, facteur d'accélération qui peut recevoir une interprétation et qui permet de calculer la durée de vie du matériau en conditions d'usage à partir de la durée de vie en conditions accélérées.

Dans le cas des thermovieillissements oxydants, l'application de la loi d'Arrhenius permet de calculer le facteur d'accélération, car cette loi s'applique effectivement aux évolutions chimiques et non aux évolutions physiques.

Les techniques de vieillissement accéléré, basées sur une bonne compréhension de l'évolution chimique des matériaux polymères, mises en œuvre dans de nombreux domaines industriels, permettent actuellement de prévoir la durée de vie de systèmes élaborés à partir de formulations complètes (matrice polymère + charge + additifs à fonctions variées, dont stabilisants). Les conditions à remplir sont toutefois les suivantes :

- avoir déterminé le facteur d'accélération correspondant à l'évolution de la matrice de base. En toute rigueur, il conviendrait de déterminer un facteur d'accélération par formulation et par conditions environnementales d'usage, ce qui est hors d'une expérimentation raisonnable. On insiste donc sur l'impossibilité, dans le cas des photovieillissements, de se limiter aux seuls résultats de laboratoire ; il faut nécessairement considérer une situation de référence d'exposition en conditions extérieures (phase précoce d'un usage normal) ;
- se limiter à prévoir les durées de vie contrôlées par des pertes de propriétés physiques fonctionnelles, comme les propriétés mécaniques, électriques, magnétiques ... , pertes qui sont effectivement contrôlées par l'avancement de l'oxydation. Prévoir les variations d'aspect souvent contrôlées par plusieurs mécanismes chimiques différents (et donc accélérées avec des facteurs différents) est en général impossible à partir d'essais accélérés de laboratoire. La seule exception concerne les systèmes dont les variations d'aspect ne dépendent que du seul mécanisme d'oxydation (ex. Préviation de la durée de vie de pare-chocs de teinte foncée subissant un blanchissement par oxydation et microfissuration) ;
- contrôler le caractère représentatif des évolutions chimiques observées sous contraintes physico-chimiques sévères. On évitera les techniques d'ultra-accélération dans lesquelles les contraintes sont si sévères que l'on crée au sein de la matrice des radicaux qui auront plus tendance à se recombinaison qu'à donner lieu à des processus monoradicalaires normaux. Les milieux industriels sont aussi fortement attirés par les techniques de l'ultra-accélération qu'ils sont *a priori* séduits par la modélisation ... car l'exploitation de telles techniques leur permet d'obtenir des réponses rapides (!).

Conclusions

Le domaine du vieillissement des matériaux polymères présente quelques caractéristiques particulières :

- l'essentiel de l'activité de R & D procède encore, dans les milieux industriels, de l'approche empirique développée dans les années 1950, approche qui n'est ni cognitive, ni prédictive et qui n'examine pas les évolutions chimiques responsables des dégradations physiques. Cette approche ne permet pas de remédier rationnellement aux défaillances constatées ;
- l'examen des évolutions chimiques permet de développer une bonne compréhension de l'évolution des propriétés physiques des polymères. Mais ces évolutions sont complexes et d'analyse difficile. Cet article a eu pour objectif de montrer le caractère aléatoire de la modélisation de tels phénomènes et la possibilité de mettre en œuvre des techniques d'essai accéléré basées sur une bonne reconnaissance des mécanismes d'évolution chimique à l'échelle moléculaire ;

- dans la mesure où les vérifications des conclusions des études de laboratoire ne sont possibles qu'après des années d'usage, une erreur de diagnostic s'avère extrêmement onéreuse.