

CONTRIBUTION AU PROBLEME DE LA CORROSION ET DU VIEILLISSEMENT DES PLASTIQUES

B. BOSSU, P. DUBOIS et M. LECORDIER

Centre d'Etude des Matières Plastiques, Paris, France

EVOLUTION DES ETUDES SUR LE VIEILLISSEMENT DES PLASTIQUES¹⁻⁶

Vieillessement naturel

Comme pour la plupart des matériaux, les propriétés des plastiques évoluent assez souvent d'une manière défavorable et irréversible en fonction du temps.

Ce vieillissement naturel se manifeste parfois par un changement de couleur, d'ailleurs quelquefois imputable aux colorants dont ils sont les supports, par une fragilisation pouvant aller jusqu'à la fissuration de différents objets et même leur réduction en poussière, dans le cas des isolants des machines électriques. On peut signaler aussi l'instabilité latente de certains PCV qui stockés dans l'obscurité se colorent et dégagent des odeurs désagréables. Ce phénomène, après une période d'induction lente, s'accélérait par l'apparition de peroxydes.

Vieillessement artificiel

Les causes principales de l'apparition rapide de ce vieillissement accéléré sont les tensions internes et souvent l'oxydation pendant la mise en oeuvre, l'action ultérieure éventuelle de l'eau et de l'oxygène atmosphériques, l'effet des contraintes naturelles ou de service de différentes natures: radiante, thermique, mécanique, électrique et dans beaucoup de cas, d'une synergie dans leurs associations diverses.

On est arrivé à ces explications, grâce à des études effectuées dans des conditions assez bien définies sur des plastiques dont on a fait varier la composition, en ce qui concerne la résine et les autres constituants. Ces derniers comprennent surtout le lubrifiant, généralement indispensable et, éventuellement, le plastifiant, la charge, le colorant. Le présence de ces adjuvants peut avoir un effet favorable (lubrifiant vis-à-vis des moisissures, verre alcalin dans les polyesters, colorants ioniques dans la fissuration du polyéthylène ou défavorable au vieillissement—plastifiants dans le PCV).

Dans ces études sur le vieillissement artificiel, en vue de comprendre le mécanisme du vieillissement naturel et de trouver ses antidotes, on a eu souvent recours à des essais accélérés, grâce à une intensification cependant modérée, des contraintes précédemment énumérées. Aussi le temps nécessaire à l'apparition du vieillissement a-t-il été considérablement réduit.

Les résultats ainsi acquis ont été évidemment utilisés, en vue de prévisions relatives au vieillissement naturel; mais étant donnée la complexité de l'effet des contraintes associées naturelles ou artificielles, une corrélation entre les vieillissements naturel et artificiel semble, *a priori*, des plus difficile, principalement en raison des phénomènes de synergie.

Synergie

C'est l'exaltation éventuelle dans leur action simultanée de l'effet propre à chacune des contraintes, qui agirait isolément. Dans le cas d'un mélange synergique, ce dernier a une ou plusieurs propriétés supérieures à celles que l'on calculerait par la règle des mélanges de corps indifférents.

Il semble donc qu'il faut poursuivre l'étude du vieillissement par la voie assez empirique qui a conduit aux importants résultats déjà acquis, mais ne pas décourager, au départ, les tentatives d'étude de l'action séparée de chacune des variables qui interviennent. Les exemples ci-après sont en effet intéressants.

Dégradation photochimique. (a) Films en polystyrène—Des films en polystyrène, exposés séparément dans l'air à cinq longueurs d'onde, ont donné les résultats suivants⁷. Ces résultats montrent l'influence sélective des photons

Longueur d'onde (Å)	Nombre de photons absorbés $\times 10^{20}$	O ₂ absorbé (%)	Indice acide
3023	7,07	3,83	18
3662	7,23	4,74	34
4047	7,20	4,60	33
4348	6,94	3,22	15
5770		2,42	0

sur l'oxydation, qui donnerait vraisemblablement en bout de chaîne des groupes =CO responsables d'une coloration jaune intense, après quelques heures d'exposition. Que serait l'effet d'une énergie globale comprenant les cinq longueurs d'onde?

(b) Films en polypropylène—Ces films n'ont aucune résistance à l'U.V. s'ils ne sont protégés par un anti-U.V.; c'est donc l'exemple se l'un des polymères les mieux définis, qu'il est difficile d'étudier sans adjuvant. Avec 2 stabilisants différents dans leur spectre d'absorption, on a des résultats discordants dans le vieillissement, avec le Wheather Ometer, le Fade Ometer et l'exposition naturelle⁸. Cela s'expliquerait par l'effet de produits de dégradation différents des anti-U.V. ou des différences d'effets suivant les longueurs d'onde. D'ailleurs on a montré que les radiations les plus actives sur le polypropylène seraient 2970 Å et 3700 Å.

Processus radicalaire ou autre des réactions de dégradation

Ces processus sont différents suivant les polymères considérés. C'est ainsi que la déshydrochloration est un phénomène particulier au PCV.

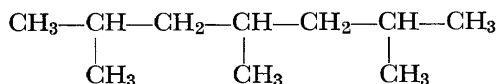
LA CORROSION ET LE VIEILLISSEMENT DES PLASTIQUES

La thermoxydation a aussi des caractères spécifiques pour certains de ces polymères.

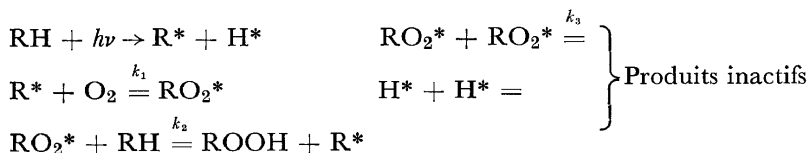
La période d'induction, inappréciable pour les polyamides, différencie nettement les polymères hydrocarbonés. Les températures de mise en oeuvre sont très variables suivant les résines, comme l'intervalle de fluidité avant la température de la décomposition.

Les méthodes de la résonance paramagnétique nucléaire (R.P.N.) ont permis l'identification de radicaux dans beaucoup de processus de dégradation et confirmé les théories de Semenov⁹.

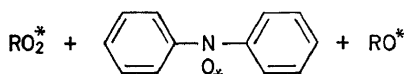
Dans le cas de l'oxydation du polypropylène, par exemple, cette oxydation a été simulée sur l'un de ses segments que porte le 2,4,6-triméthylheptane



après avoir été initiée par un rayonnement.
Les réactions en chaîne sont les suivantes¹⁰.



Le terminaison de chaîne par l'addition de diphenylamine conduit à un radical diphenylazotoxyde stable.



Les courbes de la *Figure 1* montrent l'absorption ΔO_2 et la vitesse d'absorption

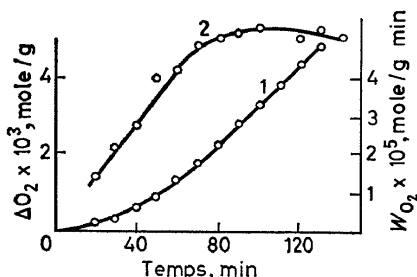


Figure 1. Oxydation du polypropylène à 130° et $p\text{O}_2 = 400$ mm de Hg: (1) absorption de O_2 ; (2) vitesse

du polypropylène isotactique à la température de 130°C sous la pression de 400 mm de mercure. Les produits de l'oxydation détectés par la chromatographie en phase gazeuse sont: l'eau, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone, le méthanol, l'eau oxygénée, l'oxyde et le bioxyde de carbone et l'hydrogène.

Mécanochimie

La rupture d'une chaîne, par une contrainte mécanique, fait apparaître des radicaux, qui peuvent amorcer des réactions: dépolymérisation, réticulation; surtout en raison de la chaleur dégagée par la rupture et de la présence éventuelle de l'oxygène atmosphérique.

Fatigue—On conçoit donc que la fatigue provoquée par la variation périodique, régulière ou non des contraintes mécaniques, est un facteur de vieillissement qui influence les réactions chimiques en les initiant ou en les accélérant.

La mécanochimie est donc l'étude de l'influence des contraintes mécaniques sur les réactions chimiques. Il est à cet égard intéressant de noter l'influence néfaste de l'introduction d'une source de radicaux libres, telle que l'azoisobutyronitrile sur le temps de rupture, par fatigue, dans les mêmes conditions, de différents élastomères, alors que des anti-oxydants ont un rôle favorable.

Type d'élastomère	Sans additif	% d'Additif					
		Azoisobutyrodinitrile				Di- <i>t</i> -butyl hydroquinone	Benzoquinone
		0, 1	1	2	5		
Temps de rupture, minutes							
Sodium-butadiène	1300	2	0,3	0,1	—	2500	2200
Butadiène-méthylstyrène	5400	5100	720	660-15	2	—	9200

Mise en oeuvre—Il est connu que la réduction de la masse moléculaire des élastomères et plastomères peut être considérablement réduite par le laminage et d'autant plus que la température est plus élevée (*Figure 2*).

Procédés mécanochimiques

(a) *Mélanges de polymères*—Le mélange de polymères par une méthode telle que l'extrusion est donc une opération mécanochimique, qui peut être favorable ou non, suivant les conditions. On utilise éventuellement des machines spéciales conçues pour le travail en atmosphère inerte.

Les produits obtenus dans certains cas comportent donc des liaisons chimiques entre les composants initiaux. C'est vraisemblablement le cas des mélanges en différentes proportions de résine polyépoxyde (1) et de caoutchouc nitrile (2) (*Figure 3*) obtenus à différentes températures.

LA CORROSION ET LE VIEILLISSEMENT DES PLASTIQUES

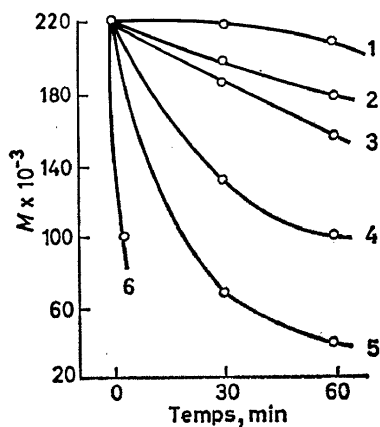


Figure 2. Réduction de la masse moléculaire du PiBu par le laminage: (1) à 140°, (2) à 100°, (3) à 210°, (4) à 60° (5) à 20°, (6) vers -100°

La déformabilité est très variable suivant les proportions résine/caoutchouc, soit; courbe (2) rapporte 5/1, courbe (3) rapport 2/1, courbe (4) rapport 1/1, courbe (5) rapport 1/2.

(b) *Réticulation au cours du mélange*—Elle peut se faire en ajoutant automatiquement une dose de peroxyde au cours du mélange de polyéthylène—polypropylène par exemple, pour obtenir l'élastomère correspondant.

(c) *Greffage d'un polymère*—On peut, semble-t-il, aider par l'extrusion, comme précédemment, le greffage des branches formées sur place par la polymérisation d'un monomère, dont on a imprégné préalablement le polymère en le gonflant.

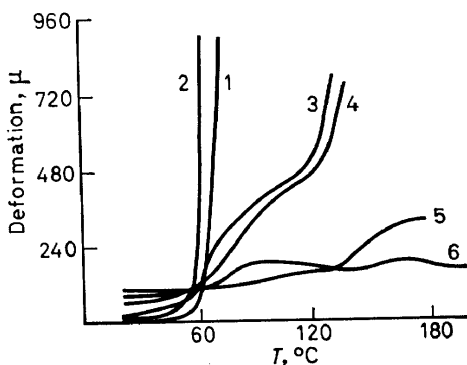


Figure 3. Courbes thermomécaniques de copolymères polyépoxyde-caoutchouc nitrile

EFFET DES PRINCIPALES CONTRAINTES NATURELLES OU ARTIFICIELLES

Température

Faut-il rappeler que suivant la relation d'Arrhénius, la vitesse d'une réaction physico-chimique double ou triple pour chaque décade d'élévation de la température. Il s'ensuit qu'un phénomène négligeable à 30°C, peut devenir important à 40°C et d'un effet extraordinaire à 50°C.

D'autre part, une pointe thermique vers 200°, peut couper certaines chaînes, comme le ferait une radiation U.V. et *a fortiori* une radiation de longueur d'onde plus courte.

Enfin, les chocs thermiques engendrent des tensions mécaniques qui peuvent, comme les tensions internes préexistantes, amener la fissuration des résines, surtout si, comme pour le polystyrène, elles ont dans l'état rigide habituel, un faible allongement à la rupture.

Humidité

Parallèlement à l'effet thermique, il découle de ce qui précède, que certaines résines (polyénesters et à moindre degré polyamides), ont une tendance à une décomposition par l'hydrolyse, quand elles se trouvent en atmosphère humide et chaude.

Oxydation

L'oxygène de l'air souvert d'ailleurs en association avec des "crasses" atmosphériques, est probablement le facteur le plus important, on pourrait dire le plus insidieux du vieillissement d'un plastique, surtout en ce qui concerne la résine et le plastifiant. Cette oxydation se manifeste évidemment avec des intensités fort différentes, suivant la température et l'ambiance artificielle que l'on peut définir, alors que cela est fort difficile pour une ambiance naturelle.

Dans des conditions comparables, sous une pression de 200 mm de Hg en O₂, on a trouvé par référence à la stabilité des polyépoxydes, les températures d'oxydation ci-après :

	(°C)		(°C)
Polypropylène (PP)	100	Polyépoxydes	
Polyformaldéhyde	135	—durcisseur éthylène diamine	150
Polyamides aliphatiques	130-140	—durcisseur anh. maléique	200
		Polycarbonate	250

C'est en considérant différents degrés dans ces intensités, qu'il est sans doute possible d'interpréter l'oxydation lente des plastiques, de même que l'on a pu montrer l'analogie qui existe entre les combustions vives et la respiration.

Oxydation rapide

Les courbes de la décomposition thermique du polystyrène, par exemple, *Figure 4*, en présence d'une part de N₂, d'autre part de O₂ obtenues à l'aide d'une thermobalance, montrent l'importance de l'oxydation¹¹.

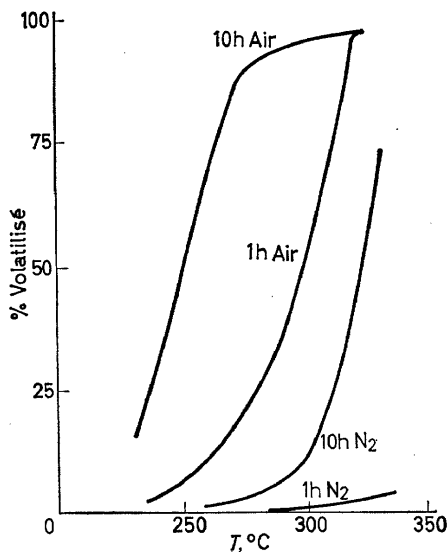


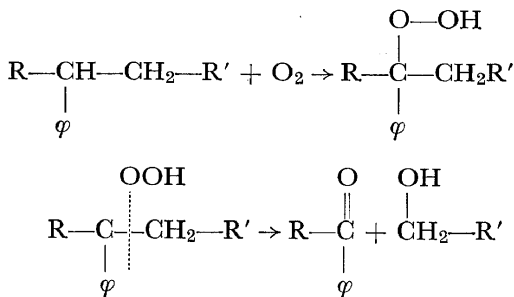
Figure 4. Différence de volatilité à des températures élevées du polystyrène dans l'air et dans N₂

Oxydation lente

Il a fallu, certes, des expériences plus complexes, pour démontrer que les chaînes carbonées sont susceptibles de se dégrader, même en présence de faibles quantités d'oxygène, par la formation de peroxydes, suivant des schémas tels que les suivants:

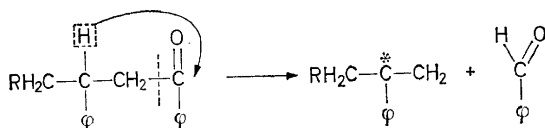
Cas du polystyrène

(a) Formation du peroxyde



(b) Décomposition du peroxyde

Fixation de O. Elle se fait préférentiellement en bout de chaîne par transfert intermoléculaire, en donnant le benzaldéhyde



qui est un désactivateur. Il peut aussi se former une cétone et du monomère.

C'est d'ailleurs l'oxydation lente qui expliquerait le coude que l'on observe dans la baisse de la pression d'éclatement, *Figure 5*, en fonction du temps, des tubes en polyéthylène, puisqu'en l'absence de O₂, ce coude se produit au bout d'un temps beaucoup plus long.

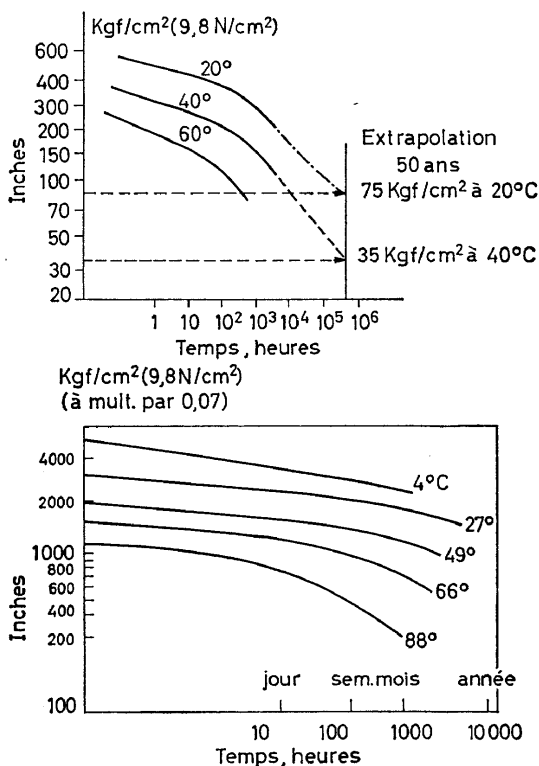
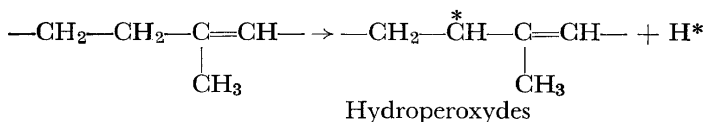
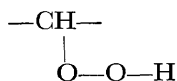


Figure 5. Courbe d'éclatement de tuyau en bPE

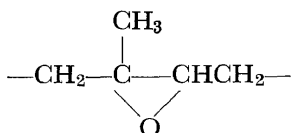
Caoutchouc naturel—Un cas plus complexe est celui du caoutchouc naturel, matériau qui serait sans valeur mécanique, si les antioxygènes ne permettaient d'éviter des réactions telles que les suivantes, réactions qui débutent aux points sensibles de la macromolécule. Ces derniers semblent être surtout les atomes de carbone placés en α par rapport à la double liaison (carbones α -méthyléniques). Ils portent un atome d'hydrogène mobile qui, sous des influences diverses, peut se détacher en donnant un radical¹².



L'oxygène O₂ attaque le carbone α-méthylénique pour former un hydroperoxyde

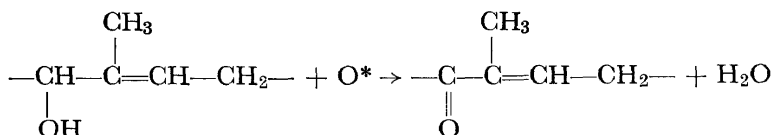
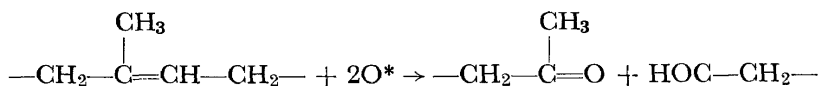
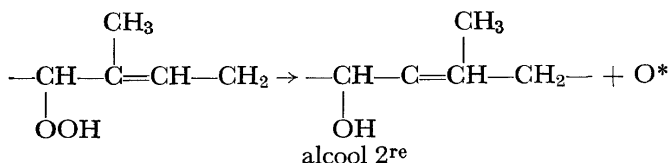


qui engendre des groupements hydroxyles ou carbonyles et de l'oxygène actif O* pouvant donner un époxyde



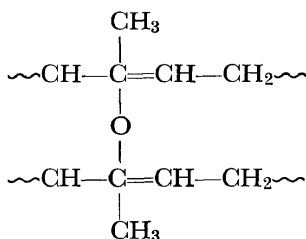
Hydroxyde, carbonyle et dépolymérisation

Parmi les autres réactions possibles, on peut citer les suivantes :



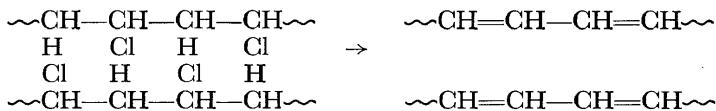
Réticulation par pont oxygène

La formation d'eau peut aussi résulter de la condensation de deux mers porteurs d'un alcool secondaire. Une réticulation se fait alors par des ponts éther-oxyde

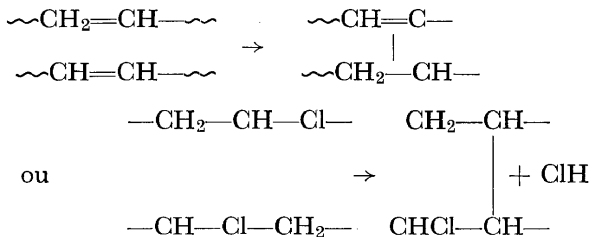


Cas du PCV—Le cas du PCV est aussi très compliqué, en raison de la

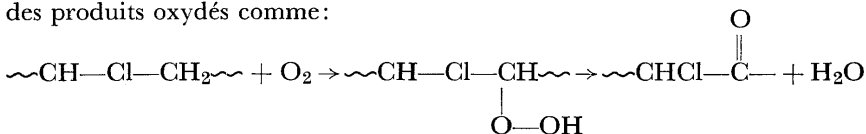
déshydrochloration, qui peut donner des double-liaisons conjuguées chromophores:



des réticulations telles que:



des produits oxydés comme:



Après une irradiation, la déshydrochloration en présence de N₂ (Figure 6(a)) ou en présence d'O₂ (Figure 6(b)) est plus forte en raison de la présence des

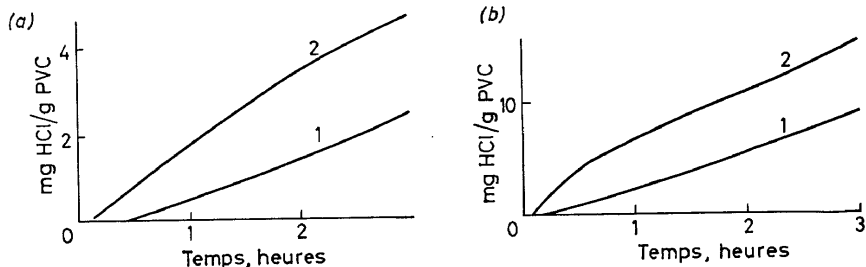


Figure 6 (a). Influence de l'U.V. sur la déshydrochloration à chaud du PCV (1) avant (2) après l'irradiation

Figure 6 (b). Influence de l'U.V. sur la déshydrochloration à chaud dans l'air (1) avant (2) après l'irradiation

radicaux libres formés par l'U.V. C'est ce que montre le tableau ci-après, en relation avec l'énergie relativement plus élevée des photons des radiations des plus courtes longueur d'onde¹³.

λ (m μ)	Perte à chaude de ClH en mg/24 h par g de PCV	(λ m μ)	Perte à chaud en mg/24 h par g PCV
340 à visible	0,00000	280 à visible	0,00010
300 à visible	0,00010	235 à visible	0,00110

LA CORROSION ET LE VIEILLISSEMENT DES PLASTIQUES

Les mécanismes de la photodécomposition seraient comparables à ceux de la décomposition thermique.

La protection du PCV contre la dégradation peut être envisagée :

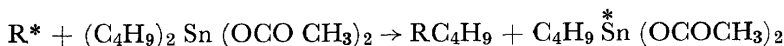
(a) par la suppression des réactions en chaîne, au cours de la décomposition thermique éventuellement oxydante ;

(b) la formation au cours de ces réactions de destruction de substances, qui inhibent ces réactions ;

(c) par l'équilibre entre les réactions de destruction et de formation.

Pratiquement, les stabilisants sont surtout des décélérateurs des réactions de décompositions ioniques ou radicalaires. On admet que les sels métalliques des acides minéraux ou organiques sont des décélérateurs des réactions ioniques. Cependant, il est possible qu'au lieu d'une fixation de ClH éventuellement dégagé, il s'agisse de l'élimination du Cl labile, remplacé par un radical carboxylique en même temps que d'une perturbation dans la cinétique de la décomposition, en raison de l'apparition de ce radical dans l'alternance entre CH₂ et CHCl sur la chaîne.

Les antioxydants seraient des décélérateurs des réactions radicalaires, en particulier dans le cas du dibutyl dilaurate d'étain¹⁴. Dans cet ordre d'idées, on a pu, à l'aide du marquage en ¹⁴C du groupe butyle, admettre l'hypothèse de la réaction suivante



au cours de la radiation du PCV. L'oxydation et la réticulation seraient inhibées par la présence du macroradical, porteur du groupe méthyle¹⁵. Parmi ces antioxydants, l'efficacité très grande du polyphénylacétylène est montrée par les courbes de la *Figure 7*. Cependant, à propos de la déshydrochloration du PCV dans un courant d'air à 175°, cette efficacité particulière aux polymères qui présentent des liaisons conjuguées est réductible par des traitements thermiques préalables. La *Figure 8* montre leur influence sur la déshydrochloration du PCV à 175° dans un courant d'air, d'après le rapport concernant les vitesses de déshydrochloration du matériau

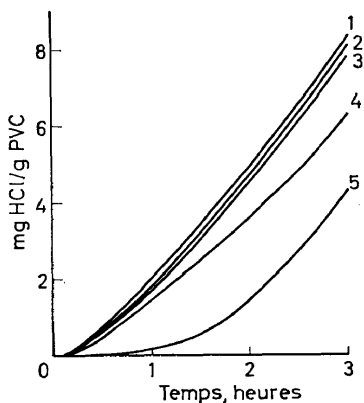


Figure 7. Influence des additifs; (1) sans additif, (2) silicate de Pb, (3) dibutylétain maléate, (4) diphénylol propane, (5) polyphénylacétylène

stabilisé au matériau non stabilisé, v instab, en fonction de la concentration, c , en polyphénylacétylène.

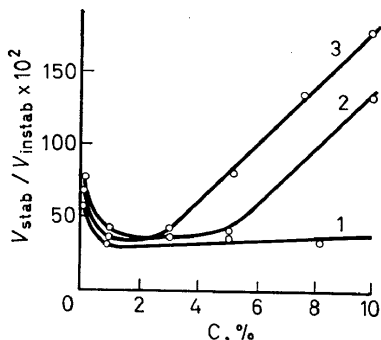
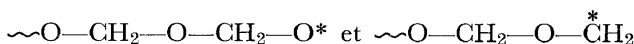
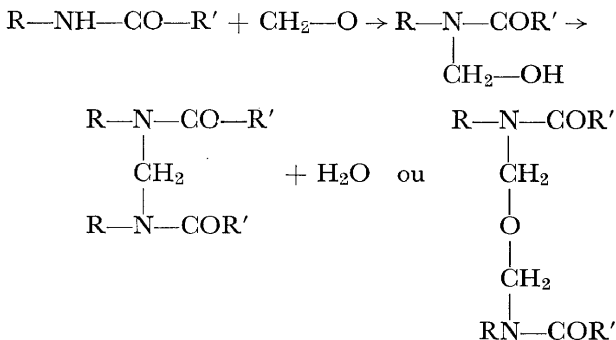


Figure 8. Influence du chauffage du polyphénylacétylène: (1) jusqu'à la température du traitement, (2) pendant 6 h à 300°C, (3) pendant 6 h à 400°

Polyoxyméthylène (POM) ou polyformaldéhyde—La dégradation thermoxydante de ce polymère, conduirait principalement au méthanal avec d'autres produits: formiale de méthyle, méthanol, eau, suivant des mécanismes anioniques ou radicalaires à partir de



En bloquant par estérification le groupe terminal, la stabilité est augmentée. Cependant, il convient d'ajouter un antioxydant et un accepteur de méthanal, tel qu'un polyamide qui formerait des ponts méthylène ou méthoxy-méthylène



Polyoléfines—L'oxydabilité variable de ces produits est présentée par les courbes d'absorption de O_2 en fonction du temps (Figure 9), à la température de 150°C, sous une pression de O_2 égale à 600 mm de Hg. Les énergies d'activation sont d'ailleurs les suivantes:

(a) Polypropylène 21,8 kcal/mol; copolymère PE + PP 30,8 — bPE 31,9 — hPE 32,7.

(b) Les courbes relatives aux dégagements de produits volatils ont une allure parallèle aux précédentes.

LA CORROSION ET LE VIEILLISSEMENT DES PLASTIQUES

(c) En ce qui concerne le polyéthylène de basse densité (*bPE*), le pourcentage de groupe carbonyle CO s'accroît brusquement après la période d'induction de l'oxydation. Il apparaît ensuite des groupes —OOH—OH—COOH.

(d) Un antioxydant AH agirait par la formation d'un radical inhibiteur A* incapable de continuer l'oxydation $\text{ROO}^* + \text{AH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{A}^*$

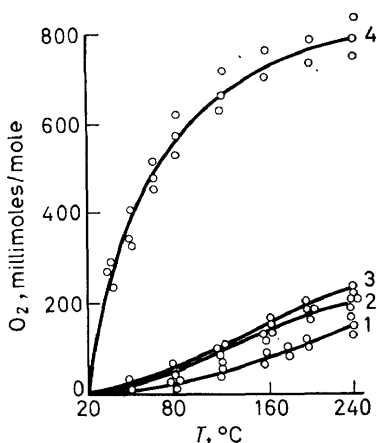


Figure 9. Absorption de O₂ par les polyoléfines: (1) *bPE*, (2) *hPE*, (3) PE(co)PP, (4) PP

Agents tensio-actifs

En modifiant la tension superficielle entre les phases: solide-liquide-gaz, les agents tensio-actifs ont un rôle utile dans la polymérisation en émulsion et la réalisation des émulsions de résines, telles que les plastisols. Par contre, ces agents, sels et éthers de corps gras ont, comme les solvants et les électrolytes, un rôle néfaste à propos de la fissuration; surtout quand les plastiques présentent des tensions internes. C'est ainsi que la fissuration peut être déclenchée par les huiles de graissage des engrenages sur les verres de montre.

Différents essais de fissuration accélérés par des agents tensio-actifs, tels que le "Nekal A" ou isopropyl naphthalène- β -sulfonate de Na, sont d'ailleurs pratiqués en particulier avec le tensio-fissuromètre—modèle CEMP¹⁶.

Agents corrosifs

Ce sont ceux qui, par des phénomènes souvent associés de tensio-activité, de dissolution physique ou chimique, provoquent une dégradation de la structure, avec une libération éventuelle de petites molécules: CO₂, H₂O . . . Une étude faite au CEMP complète un tableau de la résistance des plastiques à différents agents¹⁷.

On pourrait admettre, suivant un projet de détermination conventionnelle de la résistance à la corrosion¹⁸ qu'une matière non corrodable par un agent chimique est telle que sa variation de masse est dans des conditions normalisées: de température, d'une action de longue durée de ce réactif, d'une concentration fixée inférieure à, par exemple, deux pour cent.

La résistance à la corrosion du PCV, pendant 90 jours, entre 20 et 40°, a été appréciée par l'évolution de la résistance mécanique¹⁹. Cette étude montre que l'eau produit seulement un blanchiment, que SO₄H₂ à 40 et 80 pour cent, NO₃H à 40 pour cent, NaOH à 20 pour cent, provoquent une faible corrosion; l'agent le plus actif est SO₄H₂ à 80 pour cent. On a aussi signalé qu'une canalisation en PCV rigide, résiste depuis 10 ans dans le transport d'une saumure de ClNa à 80°C.

Radiations

D'après la loi de Grotthus Draper, la photodégradation est proportionnelle à la quantité d'énergie lumineuse absorbée, ce qui d'après la loi de l'équivalence d'Einstein conduit à la relation $W_{\text{ergs}} = Nhf$ où N = nombre d'Avogadro, h = constante de Planck, f = fréquence. Si λ est exprimé en microns

$$W(\text{cal/g}) = \frac{285 \times 10^2}{\lambda}$$

La photodégradation dépend donc de l'énergie, de la quantité des différents photons absorbés et de la photosensibilité de la matière à ces différents photons.

Une réaction purement photo-chimique ne peut donc théoriquement se produire, en ce qui concerne l'énergie de rupture d'une liaison, qu'entre deux valeurs limite, dues à la vibration des atomes, pour une longueur d'onde déterminée²⁰.

La Figure 10 et le Tableau 1 présentent des valeurs numériques correspondantes. En fait, le rendement quantique entre le nombre de molécules dégradées et les quantas absorbés est faible, car l'énergie est transformée en chaleur et lumière (fluorescence éventuelle). Cependant, l'affaiblissement

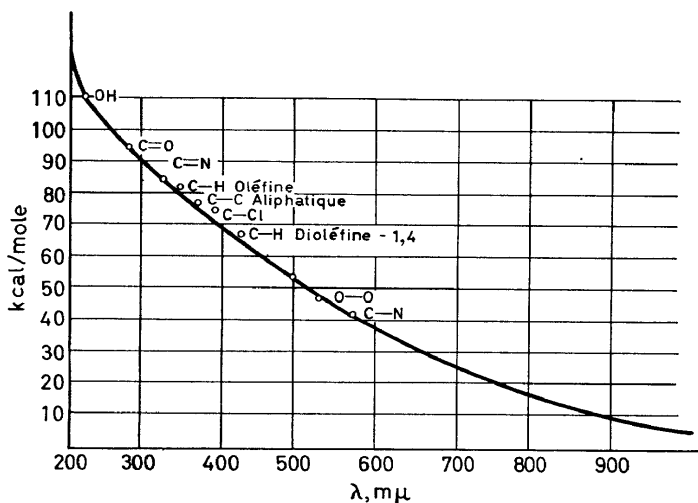


Figure 10. Relation entre l'énergie de liaison et la longueur d'onde

LA CORROSION ET LE VIEILLISSEMENT DES PLASTIQUES

des liaisons est suffisant pour initier certaines réactions chimiques, si un réactif tel que O_2 se trouve à proximité, car les réactions en chaîne, d'ordre thermique, dues aux radicaux libres, ont un rendement quantique élevé. C'est pourquoi les rayonnements sont des catalyseurs initiant les réactions qui dégradent les matériaux plutôt que des dégradeurs directs de ces derniers.

Tableau 1. Correspondance energie de liaison, longueur d'onde pour quelques liaisons.

		(kcal/mole)	($m\mu$)
CH_3-CH_3	$2 CH_3$	84,2	340
$CH_2=CH-CH_3$	$CH_2=CH\cdot + CH_3\cdot$	109	264
$CH_2=CH-CH_2-CH_3$	$CH_2=CH-CH_2\cdot + CH_3\cdot$	61,5	465
$C_6H_5-CH_3$	$C_6H_5\cdot + CH_3\cdot$	88,6	323
$C_6H_5-CH_2-CH_3$	$C_6H_5-CH_2\cdot + CH_3\cdot$	63	454
$CH_3-CO-CH_3$	$CH_3-CO\cdot + CH_3\cdot$	72	397
$(C_6H_5)_3-C-C-(C_6H_5)_3$	$2 (C_6H_5)_3-C\cdot$	11,3	253
$H-H$	$2 H\cdot$	104,2	274
$H-Cl$	$H\cdot + Cl\cdot$	103,2	277
$H-I$	$H\cdot + I\cdot$	71,4	400
CH_3-H	$CH_3\cdot + H\cdot$	102	280
CH_3-O-H	$CH_3O\cdot + H\cdot$	90	318
$(CH_3)_3-C-H$	$(CH_3)_3C\cdot + H\cdot$	90	318
C_6H_5-H	$C_6H_5\cdot + H\cdot$	90	318
$C_6H_5-CH_2-H$	$C_6H_5CH_2\cdot + H\cdot$	77,5	369
$Cl-Cl$	$Cl\cdot + Cl\cdot$	58	495
CH_3-Cl	$CH_3\cdot + Cl\cdot$	80,6	355
C_6H_5-Cl	$C_6H_5\cdot + Cl\cdot$	85,6	334
$C_6H_5-CH_2Cl$	$C_6H_5CH_2\cdot + Cl\cdot$	68	420

SYNERGIE DANS L'ASSOCIATION DES CONTRAINTES

Association lumière- O_2 et θ

Cette synergie se présente dans l'effet associé de la lumière, de l'oxygène et de la température; la dégradation de certains polymères par la lumière étant plus prononcée quand O_2 est présent, sans doute parce qu'il aide à la scission des chaînes et à la formation des radicaux.

Les produits d'oxydation réduisent dans le cas du PCV le noircissement, qui n'est pas, comme il a été déjà dit, un signe certain d'affaiblissement notable (quelques pour cent) de la solidité, les doubles-liaisons assurant la flexibilité. Dans d'autres cas, ces produits d'oxydation, tels que le carbonyle, peuvent catalyser la dégradation en absorbant l'ultra-violet ou d'autres rayonnements.

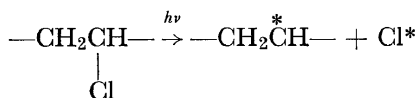
Rôle spécifique de l'U.V.

Le rôle de l'U.V. est si important que si l'on place le plastique derrière un écran qui arrête ce rayonnement, on constate un ralentissement considérable de l'oxydation. En outre, grâce à des filtres différents, arrêtant dans certains intervalles de longueur d'onde les radiations, on peut repérer celles qui activent la dégradation²¹. Comme on l'a déjà vu, les ruptures ou les affaiblissements des liaisons chimiques correspondent à des longueurs d'onde spécifique d'un matériau donné²², soit en Å.

Polyéthylène	3000	Polystyro maléate phtalate d'éthylène	3250
Polypropylène	3700	Polyamide 6.6 au-delà de	4000
Nitrocellulose	3100	PCV 3100-3700	3900

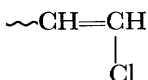
Dans la pratique, on est donc conduit à incorporer dans chaque plastique un anti-U.V. approprié à la protection dont il a besoin. Naturellement, dans tous les cas, la dégradation croît avec la température.

D'ailleurs l'initiation peut découler de la rupture d'une liaison²³ C/Cl (78 kcal/mol) plus faible que C/H (99 kcal)

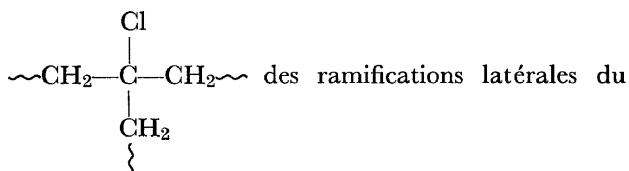


Initiation de la dégradation aux points faibles de la chaîne

Les points faibles de la chaîne semblent être des liaisons terminales



ou celles des carbones fortement substitués tels que le carbone quater naire



PCV et aussi le OH terminal du polyformaldéhyde.

PROTECTION DES PLASTIQUES CONTRE LE VIEILLISSEMENT

D'après ce qui précède, il semble qu'une protection des chaînes acycliques carbonées est nécessaire mais elle appelle des points de vue particuliers, suivant la structure du mer. Les liaisons du type H favorisent, par exemple, le départ de Cl H dès que la réaction est amorcée. Il faut donc bloquer les points faibles de la chaîne par un stabilisant. De plus, un anti-oxygène est un autre stabilisant, presque toujours utile, de même qu'un anti-U.V. surtout si le polymère doit être exposé à une lumière naturelle, contenant une quantité non négligeable de ce rayonnement. Ces radiations U.V. sont évidemment plus redoutables pour les revêtements extérieurs des maisons que pour les peintures murales intérieures, puisque les vitres des fenêtres les arrêtent presque complètement.

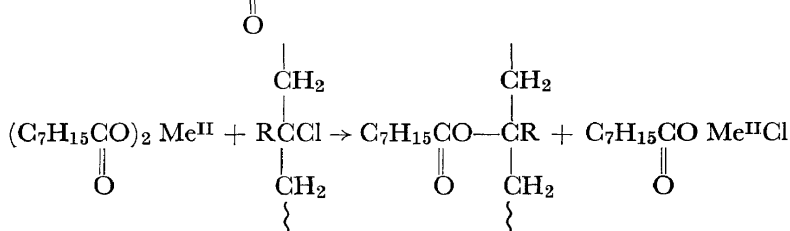
Stabilisants

Un stabilisant est un composé qui bloque les points faibles de la chaîne

(a) *Mécanisme d'action*—En utilisant comme stabilisant du PCV des 2 éthyl hexanoates de Ba, Cl, Zn, ou le ¹⁴C sert au repérage, on a pu montrer

LA CORROSION ET LE VIEILLISSEMENT DES PLASTIQUES

que l'un des $(C_7H_{15}C)_2 Me^{II}$ se fixe sur le Cl et que l'autre est éliminé



La stabilisation découlerait du fait que l'élimination du groupe ester fixé sur la chaîne demanderait plus d'énergie photochimique ou autre que celle d'un Cl en vue de l'initiation de la dégradation; les points faibles ayant été bloqués²⁴. Ce point de vue est celui d'autres auteurs qui pensent qu'un stabilisant agit par l'addition de radicaux sur les doubles-liaisons^{25, 26}.

Qualités d'un stabilisant

(a) *Compatibilité*—Les qualités d'un stabilisant concernent tout d'abord la compatibilité avec les constituants du plastique considéré et, en premier lieu, avec la résine et son lubrifiant, puis éventuellement avec les plastifiants, dont les principaux types sont rappelés ci-après:

Esters organiques: adipates, phtalates, sébaçates, stéarates

esters inorganiques: borates, phosphates alkylés, arylés ou alkyl arylés. . .

polyols (polyéthylène glycol), amides (sulfonamide), huiles époxydées.

(b) *Synergie*—C'est ainsi que dans une échelle arbitraire d'intensité de coloration de 0 (incoloré) à 10 (noire) imaginée par Vennels²⁷ on note, *Figure 11*, l'intérêt du mélange ricinoléate de Ba/Cd à 2, 5/0, 5 pour cent dans la limitation de la coloration du PCV à chaud.

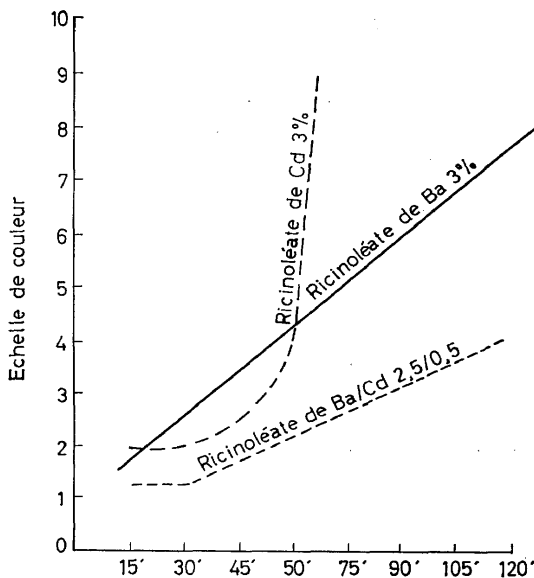


Figure 11. Mélange synergique de ricinoléate $\theta = 170^\circ$

Une autre échelle de coloration de la ferrochemicals est graduée de 0 à 70; toutefois, les études les plus remarquables qui ont été faites dans ce domaine, semblent être celles de J. Stepek, I. Franta, avec différents collaborateurs²⁹.

Ils ont montré que la destruction thermique du PCV est une réaction d'ordre 3/2, qui dépend de la concentration et de la nature du plastifiant éventuel. Si la plupart des plastifiants diminuent la vitesse de la coloration, le tricrésyl phosphate, au contraire, l'accélère.

Cette coloration, dans des conditions de chauffage déterminées, pour les échantillons préparés sans ou avec des doses variables de stabilisants, est appréciée à l'aide d'un photomètre. Le pourcentage de la coloration est donné par la relation

$$\text{pour cent de coloration} = \frac{E_0 - E_t}{E_0 - E_{100}} \times 100$$

E_0 étant l'indication du galvanomètre pour l'étalon blanc

E_{100} pour l'étalon noir

E_t pour l'échantillon chauffé

à $195^\circ \pm 1$ pendant le temps t (jusqu'à 20 ou 30 min).

Il a été convenu qu'une coloration supérieure à 60 pour cent était prohibitive.

De nombreux mélanges de stabilisants du PCV ont été examinés, en vue de la découverte de mélanges synergétiques, d'après les valeurs d'un coefficient de synergie

$$S_{60} = \frac{A_{60} \text{ pour le polymère stabilisé}}{A_{60} \text{ pour le polymère pur}}$$

Le pourcentage de coloration favorable, en fonction du temps de chauffage, pour le polymère non stabilisé, est en effet représenté par l'aire hachurée A_{60} , limitée par la courbe N_s et l'horizontale 60 pour cent (*Figure 12a*).

Une aire A_{60} plus grande, est ici obtenue pour le polymère stabilisé (courbe). Quand le coefficient S_{60} est supérieur à 1, il y a donc un effet stabilisant d'autant plus grand que ce rapport est plus élevé.

Dans le cas de mélanges de stabilisants 1 et 2, on peut dire qu'il y a synergie si le mélange donne la courbe S , *Figure 12b*. Au contraire, il y a antagonisme, si l'on obtient la courbe A .

Un mélange synergique intéressant est, par exemple, *Figure 13* celui qui correspond à 2 pour cent de Pb et 1 pour cent d'Al, sous forme de stéarates, le coefficient de synergie étant 2,3. D'autres mélanges synergiques de stéarates ont été découverts récemment, ils présentent les caractéristiques suivantes:

	Cd-Ba	Cd-Pb	Pb et Pb dibasique
Proportions	1,25/1,75	1,5/1,5	1,5/1,5
Coefficients S_{60}	1,6	2,5	3,3

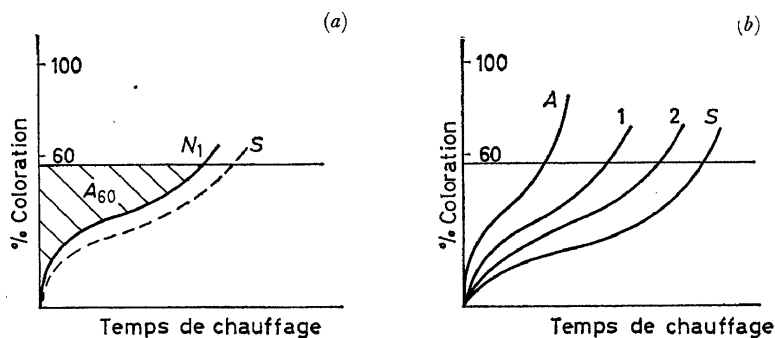


Figure 12. Evolution de la coloration du PCV en fonction du temps de chauffage à 195°

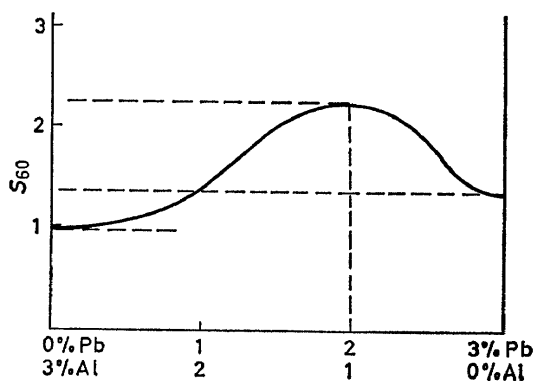
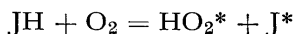


Figure 13. Mélange synergique de stéarates Pb-Al

Antioxydants

Ces stabilisants sont des corps à H mobile, qui semblent inhiber la formation des peroxydes et par conséquent des radicaux qui en dérivent. Peut-être aussi orientent-ils l'oxydation vers la formation de ponts d'oxygène intermoléculaire.

Le mécanisme de l'action des antioxydants JH est en fait très complexe, puisque certains d'entre eux semblent participer, en se détruisant, à l'initiation, comme à la terminaison de chaînes, par la production de radicaux



ce dernier radical étant en général peu actif. Il s'agit donc d'allonger le plus possible le temps d'induction de l'oxydation éventuelle.

Il existe d'ailleurs des concentrations critiques et des effets de synergie, comme d'antagonisme, dans les mélanges d'antioxydants. C'est ainsi que dans le cas de la Figure 14, la concentration critique de l'antioxydant (1) passe d'environ $1,3$ à 4×10^{-3} mol/kg, quand on ajoute l'antioxydant (2). La période d'induction dans l'oxydation du polycapramide, est ensuite considérablement augmentée. De même, il existe une proportion synergique

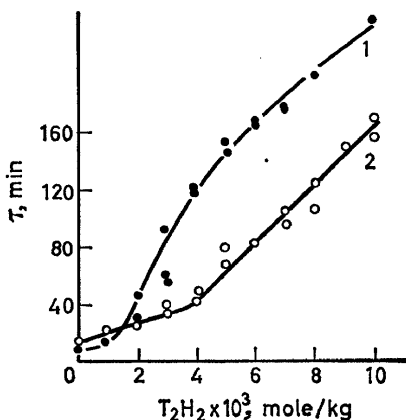


Figure 14. Période d'induction dans l'oxydation de la polycapramide: (1) antioxidant 2,2'-méthylène bis-(4 méthyl-6-butyl phénol), (2) antioxidant (1) + 0,01 mole/kg de 2,6-(1, 1-diméthyl hexyl)-4-méthyl phénol

dans les mélanges des antioxydants (1) et (2) (Figure 15). Cette synergie concernerait la décomposition des hydroperoxydes et le ralentissement de la consommation de l'antioxydation.

Alors que l'on a surtout utilisé des antioxydants à H faiblement liés (dérivés phénoliques, amines aromatiques) utilisés à des doses inférieures à 1 pour cent il semblerait que l'on s'oriente vers des esters phosphoriques ou

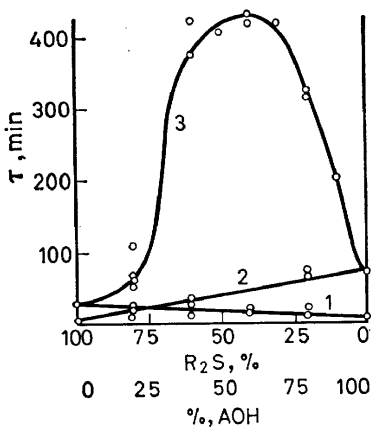
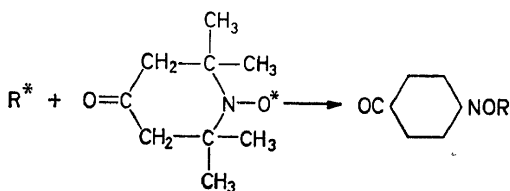


Figure 15. Mélange synergique d'antioxydants: (1) didécyl sulfure, (2) 2-6 di-*t* octyl cresol, (3) = (1) + (2) 0,2 mole/kg à $\theta = 200^\circ \text{C}$, $p = 300 \text{ mm Hg}$

boriques, les polyphénylènes, les polyphényl acétylènes et les polyazophénylènes. C'est ainsi, par exemple, que l' H^+ actif de l'amine serait remplacé par un O actif qui, dans le cas du diphénylazotoxyde, est un radical stable. En remplaçant la triacétone amine par l'azotoxyde correspondant, il ne se forme plus de peroxyde



Cet antioxydant est excellent pour le polypropylène et les polyamides.

Anti-U.V.

Naturellement, l'idée la plus simple de protection, quand la transparence n'est pas recherchée, est d'opacifier le plastique à toutes les radiations agressives du spectre solaire et principalement à l'ultra-violet. Le noir de carbone, à la dose d'environ 2 pour cent, s'acquitte fort bien de cette tâche, en s'échauffant superficiellement et en renvoyant le rayonnement sous une longueur d'onde plus grande, puisqu'il paraît blanc en lumière ultra-violette.

Si la transparence est nécessaire, il faut arrêter la transmission de l'U.V., en incorporant dans le plastique un composé chimique, non susceptible de se dégrader ou de provoquer par sa présence, la dégradation de ce plastique. Du fait que l'anti-U.V. absorbe ce rayonnement, en le transformant en partie en chaleur, mais aussi en un autre rayonnement (fluorescence éventuelle) cet anti-U.V. subit une dégradation qui doit être aussi lente que possible.

Toutefois, on peut aussi imaginer que l'U.V. absorbé servira à transformer l'anti-U.V. en un autre ou plusieurs composés chimiques et que, dans ce cas, il sera un doseur de ce rayonnement, comme dans le cas de l'actinométrie.

Qualités essentielles de l'anti-U.V.—La compatibilité de l'anti-U.V. avec le plastique est, comme celle du plastifiant éventuel, à examiner en premier lieu. C'est dire qu'ils doivent former un mélange actif ou au moins indifférent sans synergie répulsive.

Il convient en outre de considérer :

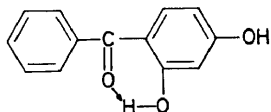
- (a) l'intensité de l'absorption dans l'U.V., qui doit être élevée;
- (b) la zone d'absorption, qui doit se situer entre 2850 et 4000 Å environ, sans déborder notablement dans le visible;
- (c) la radio-stabilité, c'est-à-dire l'absence de migration et d'évolution de structure, telles que la cristallisation, la sublimation . . . sous l'effet des radiations;
- (d) la thermo-stabilité dans les limites des températures de mise en oeuvre.

Mécanisme de l'action des anti-U.V.—Le fait d'absorber l'U.V. semble particulier aux grosses molécules à doubles liaisons multiples, fortement dissymétriques, assez inaptes de ce fait à la cristallinité et à la diffusion des radiations.

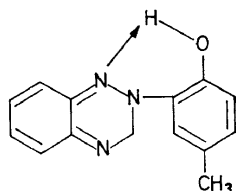
Ces anti-U.V. transformateurs d'énergie, semblent agir, suivant deux mécanismes principaux, pouvant d'ailleurs intervenir simultanément, comme dans les exemples suivants

(a) *Anti-U.V. transformateurs physiques*—Parmi les molécules utilisées, on peut en citer quelques unes qui sont à la base de produits brevetés :

La dihydroxy-2,4-benzophénone ou U.V. 400



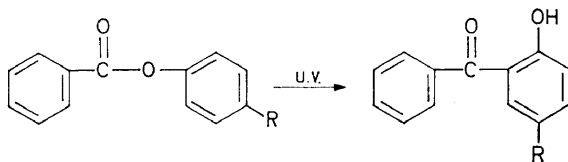
Le benzotriazol-2-paraméthyl phenol-2'
ou Tinuin P



Il est à remarquer que ces deux anti-U.V. possèdent chacun une liaison H, qui expliquerait leur stabilité. Dans l'état excité, cette liaison de *chélation* en s'ouvrant transformerait en chaleur qui se dissiperait, une partie de l'énergie des photons qu'elle reçoit. La liaison se refermerait ensuite en jouant, en quelque sorte, le rôle d'une soupape thermique.

(b) *Anti-U.V. transformateurs chimiques*—Le principe de l'action de ces anti-U.V. paraît résider dans l'utilisation de l'énergie des photons pour une transformation structurale isomérique ou non d'un composé chimique.

La transformation isomérique se présente dans le cas de certains esters phénoliques qui, sous l'influence de l'U.V., prennent une structure d'alpha-hydroxybenzophénone



On doit évidemment envisager des transformations plus complexes d'un composé chimique en plusieurs composés; phénomène qui est mis à profit dans les doseurs chimiques d'U.V., comme cela a été signalé plus haut, à propos de l'actinométrie.

(c) *Données d'une étude récente*³⁰—Cette étude a été faite à partir du triacétate de cellulose, non plastifié, en raison de son inertie chimique, de sa transparence totale aux U.V. ainsi que de sa stabilité sous ce rayonnement (*Figure 16*).

Un film de 1/10 de mm est obtenu par la coulée sur une plaque de verre d'un collodion préparé par la dissolution dans du méthanol additionné de chlorure de méthylène et d'une dose de 0,5 pour cent d'absorbeur U.V. Le taux de dégradation de l'absorbeur est apprécié d'après la surface balayée par le déplacement de la courbe de transmission. Cette surface était de 19480 mm² dans le cas de l'anti-U.V. ethyl-3-acétyl méthylène-2-benzothiazoline désigné par XVI, *Figure 17*, contre 540 mm² pour l'U.V.

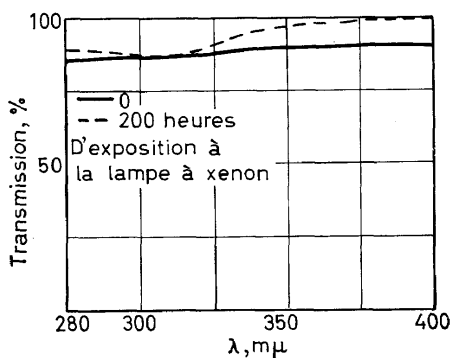


Figure 16. Transmission dans l'U.V. du triacétate de cellulose

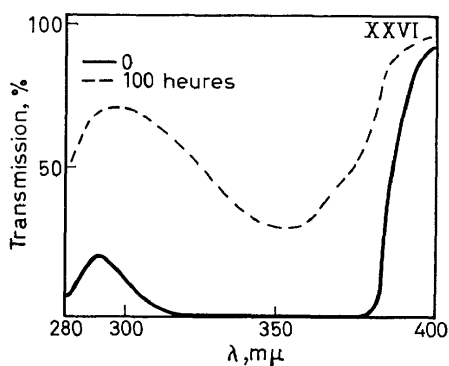


Figure 17. Transmission dans l'U.V. du triacétate de cellulose + anti-U.V. XXVI

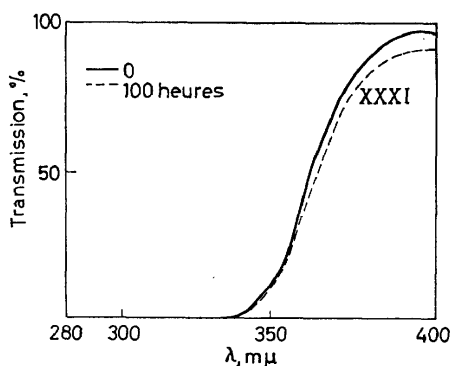


Figure 18 Transmission dans l'U.V. du triacétate de cellulose + anti-U.V. XXXI

400 désigné par XXXI, Figure 18, dans les mêmes conditions expérimentales d'exposition à la lampe au xénon pendant 100 h.

Le contrôle de la stabilité thermique paraît intéressant à propos de la mise en oeuvre, bien que l'élévation de la température, sous l'effet du rayonnement, se soit arrêtée à 37°. Il s'avère que l'U.V. 400 No. XXXI

chauffé à 80° pendant 170 h, se dégrade plus (surface 1714 mm²) que l'anti-U.V. No. XVI, précice qui est insensible à ce traitement.

L'exposition naturelle introduit d'autres facteurs, tels que l'humidité, dont les variations ont une grande influence. Alors que le triacétate de cellulose pur garde sa souplesse initiale, après 3 mois de séjour à l'air libre (Juin, Juillet, Août 1964), les incorporations de certains anti-U.V. dans ce matériau le rendent cassant.

Une étude particulière d'anti-U.V. pour le polypropylène confirme l'efficacité de l'anti-U.V. 400. Elle montre, en outre, que les acyls méthylènes sont des protecteurs remarquables par leurs produits de dégradation, alors qu'ils semblent très instables en présence de triacétate.

LES DIFFERENTES AMBIANCES³¹

Ambiances naturelles

Il est certes bien difficile de les définir et de les classer par types, comme le montrent différentes données rassemblées dans le tableau ci-après¹⁶. Elles

Climat	P_{\max} (mW/jour/cm ²)			Energie totale (kJ/an/ cm ²)	θ_{\min}	θ_{\max}	HR _{min} (%)	HR _{max} (%)
	U.V.	Vis.	I.R.					
Arctique					-70°	30°	0	100
Modéré	900	6000	8000		-20	60	0	100
Tropical (humide)					+10	80	50	100
Désertique				1440	-10	80	0	3

Moyennes de l'énergie radiante en mW/jour/cm² relevées au Japon

	U.V.	Vis.	I.R.		U.V.	Vis.	I.R.
Août	600	4200	5600	10400	6%	40%	54%
Septembre	570	4300	5300	10170	6%	42%	53%
Octobre	440	3200	3700	7340	6%	43%	51%
Novembre	330	2000	2500	4830	6, 8%	42%	52%

sont à compléter par les fluctuations saisonnières dont la répercussion sur les caractéristiques diverses est manifeste, dans le cas des matériaux hydrothermosensibles, comme le montrent les résultats des expériences présentées dans la Figure 19, bien que l'allongement critique de fluage soit le même sous des contraintes différentes. D'autres documents intéressants sont les relevés des intensités du rayonnement solaire, sous différentes latitudes, en fonction de l'heure et du mois de l'année (Figure 20)¹⁶.

On retiendra de ce qui précède, la forme en cloche des variations saisonnières et journalières de l'intensité du rayonnement. Il convient de mettre en parallèle celle des variations diurnes et nocturnes de la température. Quant à celles de l'humidité, elles accompagnent plus ou moins celles de la température.

Il est à noter que dans le cadre du contrôle de la marque de qualité des phénoplastes, on a pu montrer que les moyennes de la résistivité superficielle mesurée sur les objets, étaient les plus basses pendant les mois d'été³². En ce

LA CORROSION ET LE VIEILLISSEMENT DES PLASTIQUES

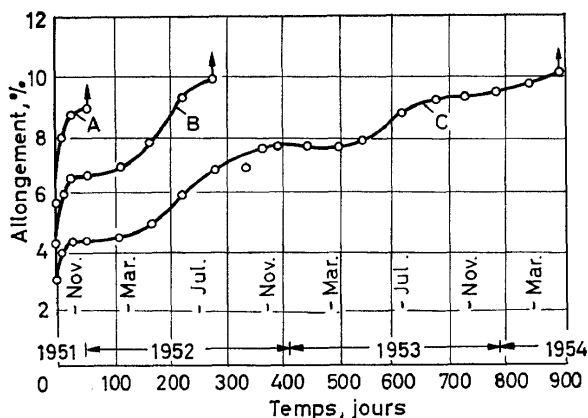


Figure 19. Variation de l'allongement sous flexion par fluage au cours des jours d'exposition en plein air (Pennsylvanie) de polyméthacrylate de méthyle sous différentes charges (A) 2, 8 kgf/mm², (B) 1 kgf/mm², (C) 1,4 kgf/mm²

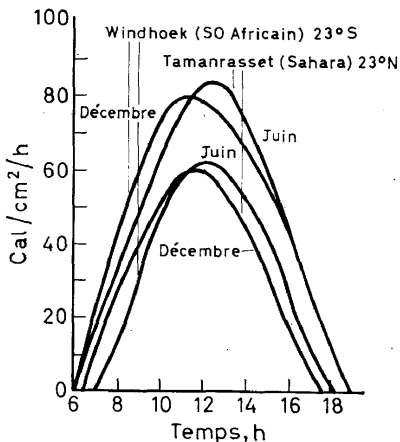
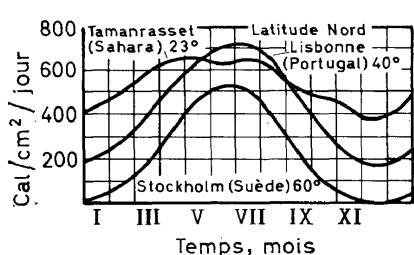


Figure 20. Rayonnement global mensuel et journalier en différents observatoires

qui concerne les travaux futurs du CEMP, nous disposerons des relevés journaliers effectués par le Dr Ing. Longchal, dans deux stations marocaines: Marrakech (climat chaud et sec), Rabat (climat humide et chaud), depuis deux ans.

Simulation du vieillissement naturel

Bases expérimentales—On a la possibilité, quand on dispose des courbes de l'évolution annuelle et journalière de la température et de l'humidité relative à plusieurs années, d'établir une courbe type annuelle et une autre journalière de ces deux facteurs.

Ces indications sont fort utiles pour élaborer des cycles radiohydrothermiques d'essais accélérés relatifs aux prévisions et au contrôle, pour un pays déterminé, à climat modéré, comme la France par exemple. Toutefois, les échanges internationaux nécessitent la considération des cas extrêmes;

pour les pièces en plastique de l'automobile, en particulier. D'ailleurs la Marque de Qualité française des thermodurcissables, prévoit des essais spéciaux dits de tropicalisation, pour des matériaux susceptibles de subir, sans une grande détérioration, des climats extrêmes³³.

Il semble donc qu'en vue de la comparaison des matériaux, au point de vue de la résistance au vieillissement, il soit nécessaire :

(i) de définir un cycle radiohydrothermique normalisé(ISO), valable dans tout l'univers, sur la base des conditions climatiques extrêmes, mais cependant avec quelques adoucissements pour celles qui ne se présentent pas fréquemment ;

(ii) d'instituer par le canal d'organismes internationaux, tels que la Division de Chimie Appliquée de l'I.U.P.A.C., en collaboration avec l'ISO, des essais qui montreraient s'il existe ou non une corrélation entre les résultats du vieillissement suivant ce cycle, appliqué à des échantillons de produits déterminés et les résultats obtenus par le vieillissement naturel des mêmes échantillons, dans différentes stations mondiales d'exposition naturelle.

Déjà un projet présenté à l'Association Française de Normalisation, essaye de définir les sources artificielles, entre deux courbes d'émission, encadrant celles du spectre solaire. Il conviendrait dans cet ordre d'idée, que les caractéristiques découlant de l'application du cycle radiohydrothermique ISO soient, à une tolérance près à fixer, voisines de celles obtenues dans le vieillissement naturel réalisé dans les stations mondiales, sur les mêmes échantillons.

Suggestions de base en vue de l'établissement de cycles normalisés

D'un point de vue pratique, il serait désirable de prévoir pour la nuit l'alternance de repos suivant l'exposition aux radiations de la source pendant le jour.

Compte-tenu de ce qui précède et des chocs intéressant les contraintes diverses, il semble nécessaire qu'interviennent dans ce cycle les cas extrêmes concernant avec le plus de simplification, en vue de la commodité de l'exécution :

(a) la température θ évoluant linéairement entre un minimum et un maximum, puis entre ce dernier et le premier minimum ;

(b) le rayonnement R , évoluant entre 0 et un maximum de 2 façons : suppression pendant la nuit, rotation des éprouvettes pendant le jour ;

(c) l'humidité $H.R.$ évoluant entre 0 et 100 de deux façons, atmosphère sèche, d'une part, atmosphère saturée à 20° et, d'autre part, à la température maximale θ ;

(d) la contrainte mécanique maximale, minimale ou nulle appliquée de plusieurs façons :

pendant le jour $\sigma_j = \text{Cte}$ d'où la déformation ϵ_j

pendant la nuit $\epsilon_j = \text{Cte}$ d'où la relaxation jusqu'à l'autre journée σ_j variant d'abord sinusoïdalement, puis suivie d'une relaxation après le maximum ϵ_j

(e) l'absence de contrainte mécanique

(f) la tensio-activité exercée par un brouillard salin

Exemple concret (a titre informatif) d'un cycle radiothermo-hydrémécanique

Tableau 2. Cycle RTHM

Source xénon ou tripharc						Eclairement jusqu'à 300 lux
Sans contrainte mécanique						Avec contrainte mécanique ^a
	Eprov.	Rad.	θ_{\min}	θ_{\max}	HR	
Lundi 1						
8 à 12	Rotat.	max	20° →	60°	0	} traction } passage brusque HR 100 à 12 h. } relaxation
12 à 18	fixe	max	20° ←	60°	100	
18 à 24	fixe	0	20°			
0 à 8	fixe	0			100	
Mardi 2						
8 à 12	rotat.	max	20° →	60	100	} traction—passage brusque HR à 0 } à 12 h } relaxation
12 à 18	fixe	max	20 ←	60	0	
18 à 24		0				
0 à 8		0				
Merc. 3						
8 à 12	rotat.	max	20° →	-50°	0	} traction—passage brusque HR à } 100 à 18 h } relaxation
12 à 18	fixe	max	20° ←	-50°	0	
18 à 24		0				
0 à 8		0			100	
Jeudi 4						
8 à 12		max	20° →	60°	100	} fatigue } — passage brusque HR à } 0 à 12 h et θ à -50° } repos
12 à 18		max	-50° ←	60	0	
18 à 24		0	-50° →	20°	0	
0 à 8		0	20°		0	
Vend. 5						
8 à 18		max	brouillard salin à 2 0°			fatigue
6 et 7						
Sam. Dim.		20°	abandon en l'état			repos

Nota Programmeur de 20° à 60°.

^a Par exemple en traction constante.

^b Descente naturelle de θ entre 60° et 28°.

^c Refroidissement à -50° par carboglace et remontée naturelle à 20°.

1/4 de la contrainte σ à l'écoulement ou à la rupture et entre 1/8 et 1/4 de l'allongement à l'écoulement ou à la rupture pour une contrainte de traction sinusoïdale.

Répétition et corrélation avec les résultats du vieillissement naturel sur les mêmes échantillons

Le cycle radiohydrothermique ou radiohydrothermomécanique serait répété, en traçant les diagrammes de l'évolution de certaines caractéristiques, en fonction du nombre de cycles imposés; les caractéristiques du cycle étant bien définies, en particulier en ce qui concerne l'énergie de la source des radiations.

Ce n'est évidemment qu'au bout d'une année que l'on pourrait, dans le cas des possibilités du Centre d'Etude, comparer les courbes de vieillissement artificiel sans contrainte, obtenues dans notre laboratoire et du vieillissement naturel à nos stations de Marrakech et Rabat, pour apprécier les analogies ou les divergences éventuelles.

Ambiances particulières

Il est évident que le cycle normalisé le plus complet ne s'impose pas au sujet d'ambiances particulières, quand elles sont bien ou assez bien définies: huile d'un transformateur électrique, atmosphère conditionnée, matériaux emballés.

CLIMATISEURS

Sources radiantés

Comme cela était à prévoir, l'expérience semble avoir montré qu'il était indispensable que le spectre d'émission de la source soit aussi comparable que possible à celui du soleil et qu'il n'évolue pas avec le vieillissement de la lampe, sans cela il est à craindre que les résultats des vieillissements naturels et artificiel soient fort différents.

On est ainsi conduit à rejeter les spectres discontinus (lampe à vapeur de mercure dont l'énergie rayonnante est le 1/8 à puissance comparable de celle des autres sources) et aussi les spectres ayant des pointes excessives, surtout dans l'U.V., comme c'est le cas pour l'arc carbone ordinaire.

Le Centre d'Etude a retenu principalement le tripharc (lampe de cinéma) qui a l'intérêt, malgré de petites fluctuations du spectre, de supprimer la question du vieillissement de la source (*Figure 21*).

Quant à la lampe au xénon, elle nécessite une surveillance pour s'assurer que son spectre n'évolue pas vers les grandes longueurs d'onde, par suite du vieillissement de la lampe.

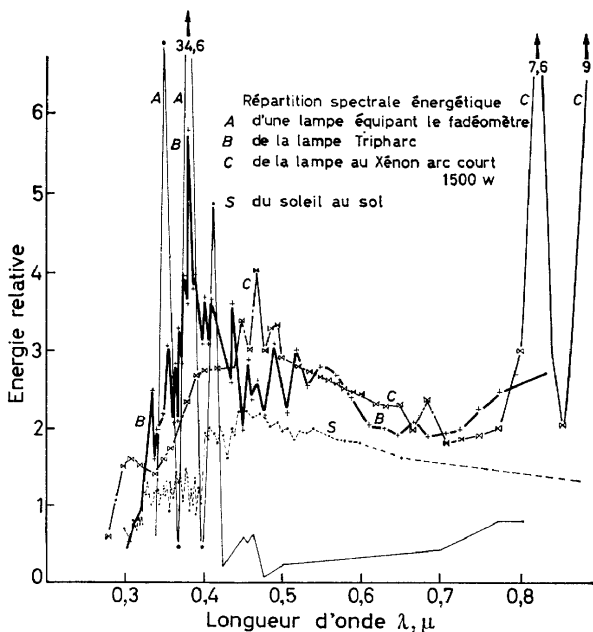


Figure 21. Spectres d'émission de différentes sources

Climatiseur RHTM (modèle CEMP 1965)

Ce climatiseur radiohydrothermomécanique, réalisé par M. Lecordier, a des caractéristiques nouvelles, qui permettent de répondre aux principales exigences de cycles qui seraient normalisés ou de cycles répondant à des besoins particuliers. Cet appareil, *Figure 22 (a-c)*, marque un net progrès sur les climatiseurs précédemment mis au point par le CEMP.

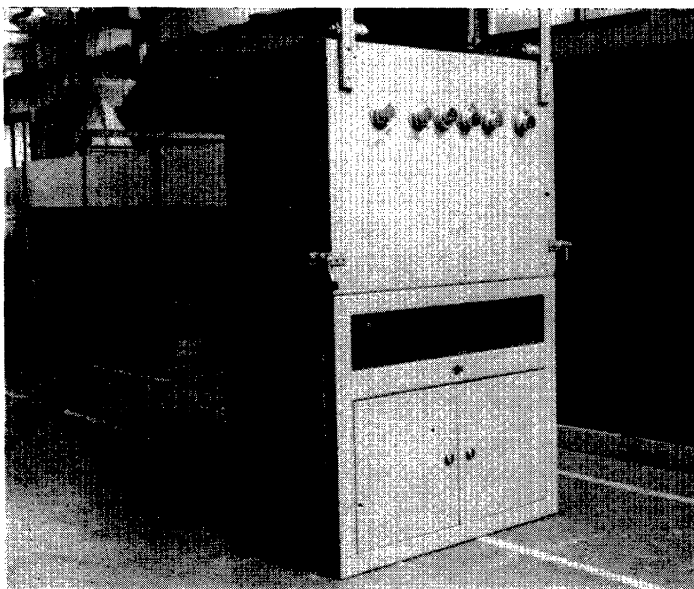


Figure 22 (a)

Sources—La source étant extérieure à la chambre où s'exercent les différentes contraintes: radiante, thermique, hygrométrique, tensio-active, mécanique, on peut utiliser le tripharc, l'arc au xénon.

Laboratoire des contraintes—Il est séparé de la source par une paroi de bonne transparence, en particulier à l'U.V. L'utilisation du verre de silice ou d'un verre spécial, d'un film de triacétale de cellulose, ont été envisagés.

(a) Thermorégulateur souffleur

Il permet la régulation de la température et son ascension, suivant une loi déterminée.

(b) Frigorégulateur souffleur

Il utilise la carboglace ou une machine frigorifique pour les températures négatives.

(c) Humidificateur

Son étude n'est pas achevée.

(d) Contraintes mécaniques

L'appareil permet la tension, la relaxation et des variations sinusoïdales de la contrainte.

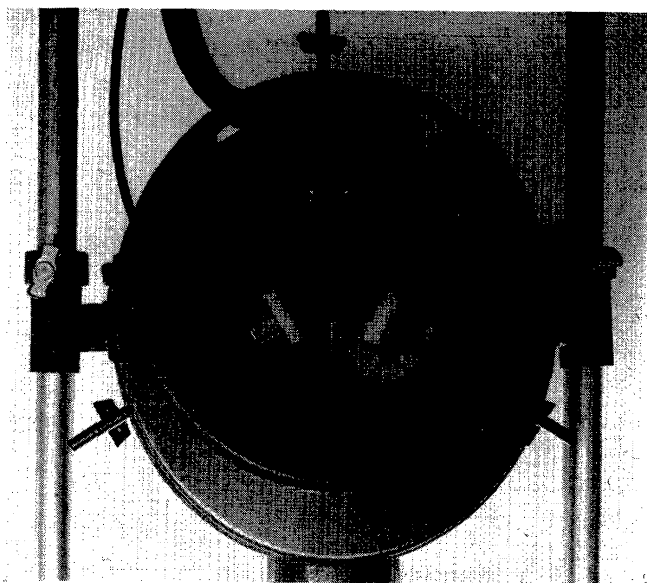


Figure 22 (b)

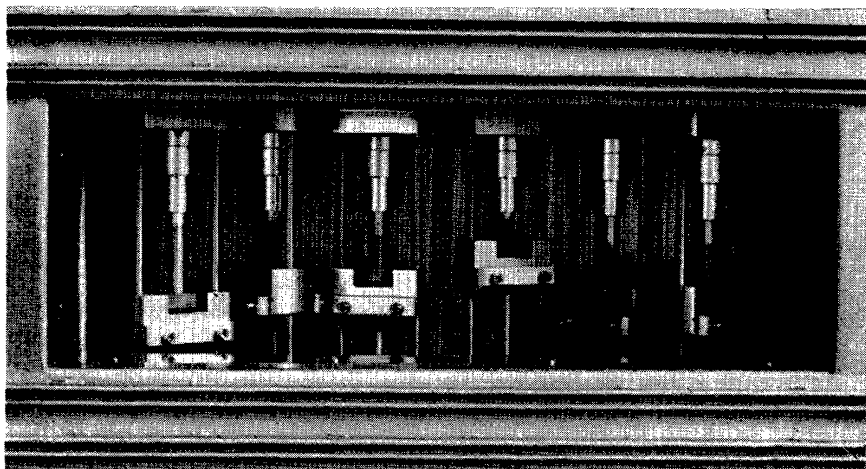


Figure 22 (c)

Figure 22. Climatiseur RHTM (modèle CEMP 1965)

APPRECIATION DU VIEILLISSEMENT

Comme il a été proposé¹⁶, l'appréciation du vieillissement semble nécessiter au moins un essai de chacune des catégories suivantes :

Essais non destructifs

Ces essais paraissent rendre compte de l'évolution moyenne des propriétés.

LA CORROSION ET LE VIEILLISSEMENT DES PLASTIQUES

Opacification par vieillissement—Le spectrographe Lérès, qui couvre la zone de 2300 Å à 3 μ environ, paraît intéressant à cet égard. La *Figure 23* montre l'opacification générale pour le polyéthylène (bPE) surtout dans l'U.V.

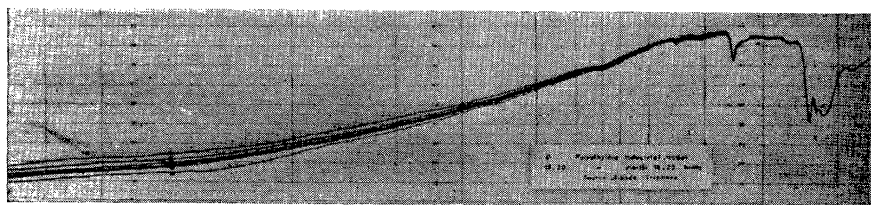


Figure 23. Baisse de la transmission pour différents plastiques

Dans le cas particulier de films de polyéthylène de basse densité, on observe (*Figure 24 a*) une baisse continue de la transmission dans l'U.V., en fonction du temps d'irradiation. Il semble donc intéressant d'évaluer la dégradation, en prenant comme aire de référence A_r , celle qui est comprise

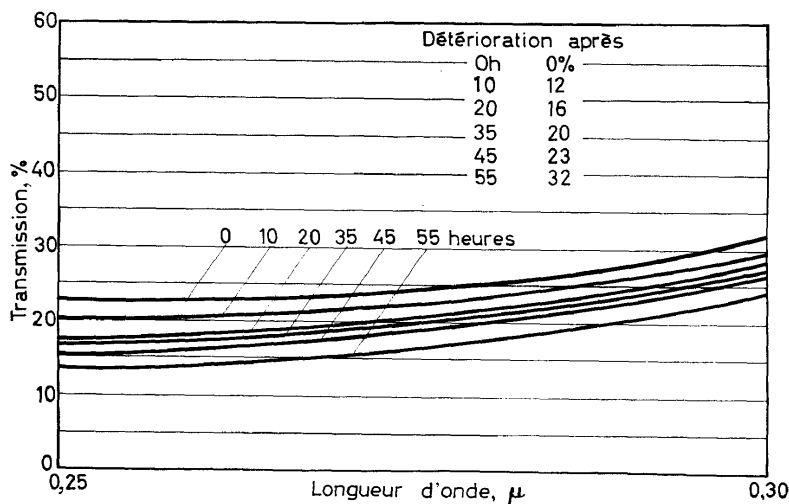


Figure 24(a) Baisse de la transmission principalement dans l'U.V. par le vieillissement; (a) bPE;

entre la courbe initiale de transmission et les abscisses des longueurs d'onde. Le pourcentage de la dégradation peut être conventionnellement apprécié par le rapport de l'aire A_b , balayée par le déplacement de cette courbe au cours de la dégradation et l'aire de référence soit

$$D \text{ pour cent} = A_b/A_r \times 100$$

Les spectrogrammes suivants sont relatifs aux intervalles de longueur d'onde pour lesquels les déplacements des courbes de transmissions sont, très grossièrement d'ailleurs, parallèles.

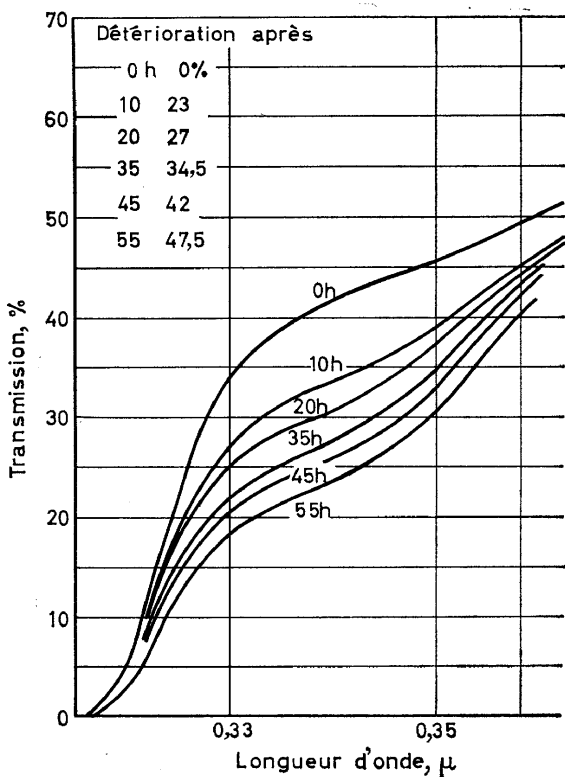


Figure 24(b) polyester;

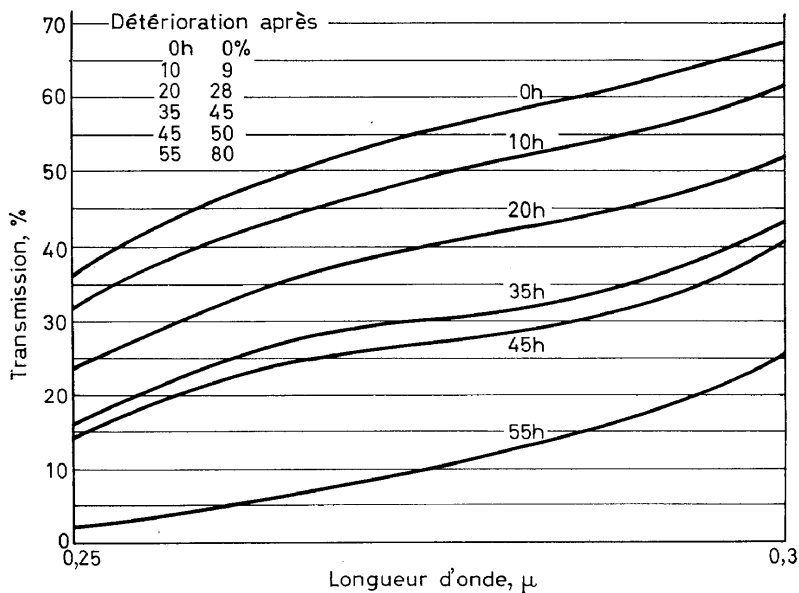


Figure 24(c) polyamide;

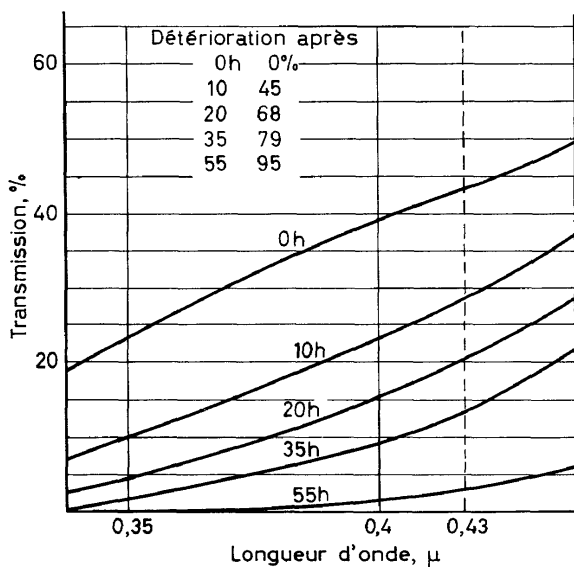


Figure 24(d) PCV

Figure 24 (b) Polyester (polyéthylène téréphtalate) entre 0,33 et 0,35 μ

Figure 24 (c) Polyamide Pa 66 entre 0,25 et 0,30 μ

Figure 24 (d) PCV entre 0,35 et 0,43 μ

Si l'on porte sur un même graphique, la détérioration de ces produits, en fonction du temps d'irradiation, on voit que pour les matériaux précités dont les adjuvants (stabilisants, antioxydants éventuels) n'ont pas été identifiés, la dégradation se ferait à des allures fort différentes, le PCV étant le plus affecté (Figure 25).

Spectrographie I.R.—Naturellement, elle détecte l'apparition de nouvelles fonctions telle que carboxylique —C=O .

Variation de la perméabilité gazeuse par le vieillissement—En fonction des modifications de la structure et aussi de la composition par la volatilisation, la dissolution, imputables au vieillissement, il est à prévoir des variations de la perméabilité gazeuse assez sensibles, à condition de disposer d'un perméamètre approprié.

Perméamètre (modèle CEMP 1965)—Cet appareil, dont il existe un prototype, est inspiré d'un modèle utilisé en papeterie. Il comprend une alternance d'une dizaine de cellules, séparées par des disques de diamètre 15 cm, découpés dans le film de plastique.

Au cours du vieillissement progressif, des mesures de la perméabilité permettent de suivre l'évolution du phénomène. On dose par exemple l' O_2 , qui a diffusé à travers le film dans N_2 par la chromatographie en phase gazeuse.

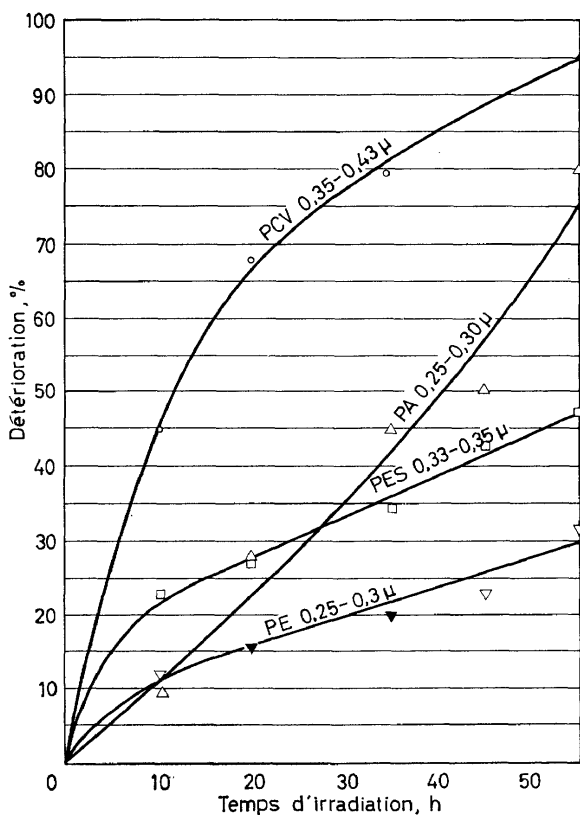


Figure 25. Détérioration relative par l'U.V.

Caractéristiques électriques—Le vieillissement des mêmes échantillons de films que ceux précédemment utilisés, peut être apprécié par l'évolution de la résistivité volumique, de la permittivité et de la tangente de l'angle de perte, après un conditionnement défini.

Caractéristiques mécaniques^{34, 35}—L'évolution du vieillissement, d'après celle du module d'élasticité en traction, peut être suivie, dans le cas des films, à l'aide du dynamomètre-eclatomètre (modèle CEMP), qui donne des diagrammes d'une fidélité et d'une sensibilité convenable.

Essais destructifs

Ces essais paraissent particulièrement révélateurs des points faibles, tels que les vides, les fissurations, qui peuvent apparaître au cours du vieillissement. Certes ils interviennent dans les essais non destructifs, mais sans doute plus intensément dans les phénomènes de rupture. Ils peuvent avoir un caractère statique ou dynamique.

Domaine électrique—Peut-être est-ce dans la détermination de la tension d'ionisation, poussée jusqu'au claquage, que l'on pourrait avoir, en sacrifiant des lots d'éprouvettes, des informations sur le vieillissement.

Domaine mécanique

(a) *Traction unidirectionnelle*

Il est plus habituel de s'adresser à ces essais, qu'à la rupture électrique. C'est ainsi que l'abaissement de l'allongement à la rupture, comme la dispersion des résultats consécutifs au vieillissement, sont le plus souvent considérés.

Peut-être faudrait-il porter plus d'attention à l'évolution de l'allongement, au seuil haut d'écoulement, qui, à notre point de vue, semble être une caractéristique intrinsèque des matériaux plasto-élastiques.

(b) *Contraintes multidirectionnelles*

Leur application est beaucoup plus rationnelle pour une qualification générale d'un film ou d'une feuille que la contrainte unidirectionnelle, qui intervient dans l'essai de traction. C'est pourquoi le Centre d'Etude s'est particulièrement intéressé à l'éclatométrie.

*Dynamomètre-eclatomètre modèle CEMP*¹⁸. Cet appareil, signalé plus haut, permet d'exercer, par exemple, une pression, qui croît proportionnellement au temps, sur un film qui se déforme progressivement jusqu'à l'éclatement (*Figure 26 a*). Il en découle, d'après les diagrammes enregistrés, une seule

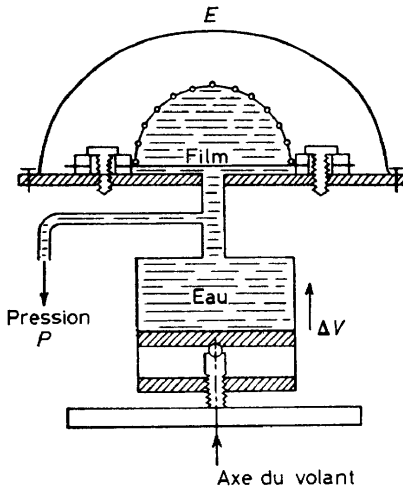


Figure 26(a) Dynamomètre-Eclatomètre-modèle CEMP

valeur de la pression d'éclatement, alors que les essais de traction jusqu'à la rupture, suivant le long et le travers, donneraient 4 valeurs: 2 pour les contraintes et 2 pour l'allongement, déterminées suivant le long et le travers.

Mouton pendule

L'éclatement dynamique d'un disque de film serré dans un support, peut aussi être réalisé à l'aide d'un appareil, dont le principe est rappelé¹⁸ dans la *Figure 26 (b)*.

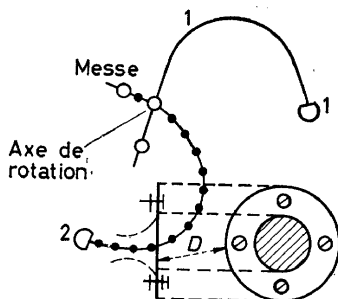


Figure 26(b) Eclatement dynamique d'un film

Dart-test avec enregistreur

Cet appareil est une modification réalisée au CEMP de l'appareil normalisé. Suivant le principe schématisé dans la figure, on enregistre l'évolution de la pression au cours de l'éclatement d'après la courbe enregistrée en une fraction de seconde.

CONCLUSION

Etudes déjà faites

L'étude du vieillissement des plastiques a déjà fait l'objet d'abondants travaux. Un témoignage en est donné par les nombreuses références relevées dans 6 ouvrages ou publications générales indiquées dans la bibliographie sommaire qui suit. L'ouvrage le plus récent et le plus remarquable du Professeur Neiman¹ cite, beaucoup plus que tous les autres, de nombreux brevets, mais en admettant que les mêmes travaux sont présentés par les différents auteurs, on retiendrait le nombre d'au moins 1000 références. Certes, les mêmes idées et les mêmes conclusions se retrouvent assez souvent dans ces nombreuses publications, dont il est difficile de tirer des enseignements. Peut-être néanmoins, ces enseignements sont-ils essentiellement les suivants:

Résistance des chaînes polymériques aux différents rayonnements et à la chaleur

L'énergie des liaisons est souvent du même ordre ou plus faible que celle des photons des ondes les plus courtes de l'U.V. Heureusement, le rendement quantique entre le nombre de molécules dégradées et les quantas absorbés est faible en raison d'une transformation partielle de l'énergie en chaleur ou lumière; par exemple fluorescence. Cependant l'affaiblissement des liaisons est suffisant pour initier certaines dégradations, si un réactif tel que l'oxygène est présent, car les réactions en chaîne d'ordre thermique, sont d'un rendement élevé.

Période d'induction des réactions de dégradation

La connaissance de la cinétique des réactions de dégradation par la chaleur, l'oxydation, la photooxydation, l'hydrolyse, la mécano-chimie, est essentielle pour trouver les antidotes à la dégradation. A ce propos, la résonance paramagnétique nucléaire (R.P.N.) a permis la découverte

des mécanismes de nombreuses réactions, par l'identification des radicaux, qui sont les agents intermédiaires de la transformation. Ces derniers ont d'ailleurs en général des durées de vie extrêmement courtes. Il s'agit donc de trouver des additifs, qui empêchent ou tout au moins qui freinent, les réactions en chaîne de destruction radicalaire ou ionique, en allongeant considérablement leur période d'induction ou en faisant apparaître des radicaux relativement stables, ou en provoquant des réactions rapides de terminaison.

On utilise à cet effet des antioxydants, des anti-U.V. Les essais accélérés permettent d'apprécier rapidement l'efficacité de ces antidotes du vieillissement et de déterminer la nature et la dose de l'additif le plus approprié à un certain temps de protection du plastique considéré.

Points faibles des chaînes polymériques

Parmi les points où s'initie la dégradation, on peut citer les carbones α -méthyléniques, les carbones tétra- ou tri-substitués, l'hydroxyle terminal du polyoxyméthylène, la liaison imidique entre C et N dans le pont imidique des polyamides, les extrémités diverses des chaînes polymériques. Il semble possible d'effectuer certains blocages, à l'aide de stabilisants (stéarates par exemple) qui se fixent en partie sur la chaîne, en chassant d'autres éléments plus mobiles, tels que le Cl, élément qui tend à s'unir à l'hydrogène voisin, dans le processus de déshydrochloration.

Synergie

La synergie se manifeste aussi bien dans la dégradation que dans la protection des plastiques, à l'aide des additifs. Cela revient à dire évidemment que les facteurs du vieillissement font intervenir des variables, qui ne sont pas indépendantes. En particulier, les contraintes associées peuvent manifester une synergie importante dans la dégradation. C'est ainsi que la mécanochimie montre, par exemple, que la rupture mécanique des chaînes est en somme une opération chimique, puisqu'elle engendre des radicaux susceptibles d'initier certaines réactions de dépolymérisation, d'oxydation, de réticulation.

En conséquence, toute l'histoire thermomécanique de la mise en oeuvre conditionne dans une large mesure les propriétés des semi-produits et des objets.

Dans une autre voie, la synergie joue un rôle important dans la recherche, par le mélange de l'exaltation de l'effet protecteur particulier à certains adjuvants.

Indétermination sur le plastique et sa transformation

Insuffisance de la définition de la matière—Le cas le plus simple des polymères linéaires est cependant compliqué. Il est rare que l'on connaisse la distribution des masses moléculaires, les ramifications éventuelles des chaînes et leurs terminaisons, comme éventuellement le degré de cristallinité, dans le cas des produits industriels. L'indétermination est encore plus grande à propos des polymères réticulés, tels que le polystyrophthalate maléate d'éthylène, en ce qui concerne le pontage, la place des double-liaisons résiduelles, etc. . . . *A fortiori*, la structure des polymères multibranches, comme le

formophénol, est encore plus mal connue, au sujet des ponts: méthylène, méthoxyméthylène; des fonctions terminales et autres . . .

Importance des impuretés—Comme il a été souvent remarqué, les impuretés peuvent jouer un rôle capital dans l'initiation des réactions de dégradation. C'est l'une des raisons de la recherche de matériaux purs, malgré l'intérêt, sinon la nécessité dans laquelle on se trouve si souvent, d'introduire des catalyseurs, des agents intermédiaires, tels que les tensio-actifs, au cours de la polymérisation.

Conséquences de ces indéterminations—Les conséquences de ces indéterminations de base, conduisent à n'accorder qu'une valeur indicative, quelquefois d'un intérêt considérable, à la plupart des études faites dans un but pratique immédiat, sur les produits industriels. Ces produits sont certes repérés par des caractéristiques normalisées, telles que des indices de fluidité en solution ou à l'état fondu, en particulier par le grade de 0 à 20 pour le polyéthylène de basse densité. Mais on ne connaît pas, en général, ni la nature, ni la dose des adjuvants: lubrifiant, stabilisants divers, dont la présence est souvent nécessaire, sinon indispensable au cours de l'utilisation. C'est pourquoi les courbes de la *Figure 25* de la résistance comparée à l'U.V. des plastiques *bPE*, Pes, Pall, PCV, présenté antérieurement, mont de valeur relative que pour les conditions expérimentales utilisées et pour les échantillons examinés, échantillons dont la composition exacte, la polydiversité, les ramifications sont inconnues. Avec des fournitures d'une autre origine, s'il y avait lieu stabilisés différemment, on pourrait obtenir assez souvent un classement différent.

Cela revient à dire que les désignations polyéthylène de basse densité, polyamide 66, polyester, polychlorure de vinyle, n'indiquent rien de précis en l'absence de caractéristiques numériques normalisées, surtout à propos de la résistance au vieillissement.

Nécessité d'une épreuve de vieillissement artificiel dans la caractérisation des plastiques

Le plus souvent, les caractéristiques des plastiques intervenant dans les spécifications de fournitures diverses, ne comportent pas d'épreuves de vieillissement, sauf peut-être l'essai de tropicalisation de la Marque Nationale Française des Phénoplastes. Ce qui précède plaide en faveur de l'utilité, sinon de la nécessité absolue, d'une caractéristique sur la résistance au vieillissement.

Conditions du vieillissement artificiel—Elles doivent évidemment simuler le mieux possible, d'une manière intensive, mais non excessive et dans un temps réduit, les contraintes de service et leurs variations éventuelles.

Cycle radiothermo-hydrromécanique ou cycle RTHM—Peut-être la manière la plus générale d'établir une base de comparaison entre les différents matériaux industriels, serait-elle d'adopter un cycle de vieillissement, faisant intervenir avec leurs valeurs minimale et maximale, les contraintes radiantes: thermiques, tensio-actives, mécaniques, avec des chocs dans leurs intensités et des cycles de répétition. Un exemple a été donné d'un tel cycle RTHM

à établir par l'ISO, organisme qui aurait en particulier à normaliser les caractéristiques de la source radiante.

Appréciation du vieillissement—Il semble que l'on ait surtout utilisé l'évolution des propriétés mécaniques, à l'occasion d'essais destructifs d'allongement entrainement, jusqu'à la rupture. Ces caractéristiques peuvent paraître moins significatives pour les films, que celles d'un essai d'éclatement, qui fait intervenir des contraintes multidirectionnelles.

D'autre part, on peut recommander parmi les essais non destructifs: l'évolution de la transmission dans l'U.V. et celle de la perméabilité gazeuse, comme aussi l'évolution du spectrogramme I.R.

Quant au contrôle des objets ou semi-produits, telles que les plaques, on peut s'adresser, ainsi d'ailleurs que pour les films, à la résistivité transversale, comme à la tangente de l'angle de perte, en parallèle avec la permittivité.

CORRELATION AVEC LE VIEILLISSEMENT NATUREL

A l'occasion de la définition d'un cycle RTHM, il est possible de mesurer l'énergie radiante globale et même celles des zones: U.V., visible, infra-rouge mises en jeu à chaque cycle. Cela a déjà été fait chaque semaine au Japon. En se basant sur la contrainte radiante, mais d'autres peuvent être aussi importantes, on pourrait mettre en parallèle les courbes d'évolution de différentes caractéristiques précitées dans les deux vieillissements artificiel et naturel pour une station d'exposition naturelle donnée. Toutefois, ce n'est qu'au cours des années d'exposition successives, qu'une corrélation, que l'on peut *a priori*, espérer, pourrait être confirmée.

Sur un plan moins général, on arriverait sans doute plus vite à réaliser un cycle RTHM, simulant assez bien un climat déterminé; ce qui précède s'appliquant beaucoup mieux à une prévision couvrant tous les types de climat.

Bibliographie

- ¹ M. B. Neiman. *Aging and Stabilization of Polymers*, Traduit du russe par Consultants Bureau, 227, West 17th Street, New York, New York.
- ² F. Chevassus et R. de Broutelle. *La Stabilisation des Chlorures de Polyvinyle*, Paris.
- ³ N. Grassie. *Chemistry of High Polymer Degradation Processes*, Interscience, New York (1956).
- ⁴ A. Chapiro. *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience, New York (1962).
- ⁵ *Symposium International sur le Vieillissement des Matières Plastiques*, Düsseldorf, Oct (1959); *Kunststoffe*, **49**, n° 11 (1959).
- ⁶ P. Dubois. "The Ageing of Plastics", *Plastics, London* Oct-Déc. (1960); Jan (1961) (Résumé du symposium).
- ⁷ J. Petit et G. Zaitoun. *C.R. Acad. Sci.* **256**, 3610 (1963).
- ⁸ M. Bonfils. "Recherches sur l'emploi de produits organiques absorbant l'U.V. pour stabiliser les matières plastiques," *Thèse*, CNAM (1965).
- ⁹ N. N. Semenov. *Chain Reactions*, Leningrad State Press for Chemical Literature (1934); *Some problems of chemical kinetics and reactivity*, Academy of Science USSR Press Moscow, (1958).
- ¹⁰ Voir (1) p. 9.
- ¹¹ M. Mangin. "Etude générale de la dégradation du polystyrène", *Thèse*, CNAM Paris (1965).
- ¹² M. Lebras. *Les Dérivés chimiques du Caoutchouc* Ed. Dunod, Paris.
- ¹³ A. Frey and R. Whorst. *J. Polymer Sci.* **40**, 137, 419 (1959).
- ¹⁴ D. E. Winkler. *J. Polymer Sci.* **35**, 128 (1959).
- ¹⁵ A. S. Kenyon. *Nat. Bur. Std. Circ.* 525: 81 (1953).
- ¹⁶ P. Dubois. *Plasturgie*, p. 507, Masson Edit. Paris (1963).

- 17 P. Dubois. "La corrosion lente des plastiques," *Corrosion et anticorrosion* **9**, 145 (1961).
- 18 P. Dubois. voir (16) p. 624.
- 19 J. Tamchyna. *Symposium sur le Vieillissement la dégradation et la Corrosion des Plastiques*, Prague, Oct. (1960).
- 20 Coleman. *Mod. Plastics* **36**, 117 (1959).
- 21 G. Scott. *Chem. and Ind.* **1963**, 271.
- 22 F. Strobel et S. C. Catino. *Ind. Eng. Chem.* **1**, 241 (1962).
- 23 Morton- A. Golub and J. A. Parker. *Makromol. Chem.* **85**, 6 (1965).
- 24 (voir 2.33 a)
- 25 J. Stepek, Z. Vymazal, B. Dolezel. *Mod. Plastics* **40**, 146 (1963).
- 26 H. Stepek; I. Franta and B. Dolezel. *Mod. Plastics* **40**, 145 (1963).
- 27 W. G. Vennels. *P. I. Transactions* **23**, (1955).
- 28 Ferro Chemicals Co Beldord, Ohio, Ferro Stabilizerdata book.
- 29 J. Stepek, O. Goldenzi, Penochet et Xemard. *Ind. Plast. Mod.* (à paraître)
- 30 Voir ref. 8.
- 31 Rychtera et B. Bartakowa. *Tropikalísace Electrickych zarizeni*, Statni Nakladatelstvi Technické Literatary, Praha (1960) Leonard Hill Ltd, London.
- 32 Charreyron. "Contribution à l'étude expérimentale et statistique des facteurs de qualité dans le contrôle des objets en plastiques", *Thèse*, CNAM, Paris (1965).
- 33 Publication CEMP 11, CEMP-21, rue Pinel Paris 13è.
- 34 A. Hamery. "Etude de l'altération des films plastiques" *Thèse*, CNAM, Paris (1961).
- 35 B. Bossu et E. Jakubowski. "Contribution à l'étude du vieillissement des plastiques et des plastiques renforcés en particulier", *Verre Textile, Plastiques renforcés* n° 9-10, (1963).