

CONSÉQUENCES DU PHOTOVIEILLISSEMENT SUR LE COMPORTEMENT D'UN FILM POLYÉTHYLÈNE PEBD

F. Benkhenafou, M. Chikh-Bled, J. M. Lefebvre¹
M. Nait-Abdelaziz², A. El-Achari³

Université Aboubekr Belkaïd, Faculté des Sciences, Département de physique
B.P. 119, 13000 Tlemcen, Algérie

¹U.M.R., CNRS 8008, Bat. C6, Lille 59655, France

²U.R.A., CNRS 1441, Ecole Polytechnique de Lille 59655, France

³ENSAIT 9, Rue de l'Ermitage B.P. 30329 59056 Roubaix, France
f_benkhenafou@yahoo.fr

(Received 3 June 2003 - Accepted 10 October 2003)

RÉSUMÉ

Le vieillissement photo-oxydatif du polyéthylène (PE) est un mécanisme complexe d'oxydation radicalaire en chaîne, amorcé par la photolyse des groupes du type hydroperoxyde et des groupes de type carbonyles.

L'évolution structurale progressive du polymère qui en découle se traduit au niveau macromoléculaire par des réactions de coupure de chaînes et par des réactions de réticulation.

Ces phénomènes entraînent une variation des propriétés mécaniques et physico-chimiques qui conduit à une fragilisation catastrophique en terme de diminution de l'allongement et de l'énergie à la rupture, diminutions intervenant après une période d'incubation plus ou moins longue.

La compréhension de l'évolution structurale du polymère est approfondie par l'intermédiaire de l'application des tests mécaniques statiques (contrainte et allongement à la rupture, module de Young ; D.S.C (température de transition vitreuse T_g, paramètre énergétique ΔH) ; infra-rouge (densité optique, taux de cristallinité).

Mots clés: photo vieillissement, polymères, dégradation, photo-oxydation, propriétés mécaniques, propriétés physiques

ABSTRACT

The photo-oxidizing aging of polyethylene (PE) is a complex mechanism of chain radical oxidation primed by photolysis of hydro-peroxide and carbonyl groups. The resultant progressive structural evolution of the polymer is translated at the macromolecule level by chain breaking and crosslinking reactions.

These phenomena lead to a mechanical, physical, and chemical catastrophic embrittlement such as the reduction in stretching and breaking in energy; occurring after a long period of incubation.

Understanding polymer structure evolution is enhanced by applying static mechanical tests (Tensile Strength, Toughness, Young's modulus); Differential Scanning Calorimetry (Determination of glass transition temperature (T_g), heat parameters (ΔH); and infra red (optical density, rate of crystallization).

Keywords: photoaging, polymers, degradation, photooxidation, mechanical properties, physical properties

INTRODUCTION

Les matières plastiques ont connu un essor considérable ces dernières années; il a été estimé que plus de la moitié du tonnage annuel des polymères est employée en plein air et se trouve affecté par les éléments climatiques comme l'énergie solaire, la pluie, la température, l'oxygène, l'eau de mer et les pollutions de toutes sortes. La conséquence de ceci est une limitation de leurs performances.

Dans l'utilisation de tels matériaux, il faut donc accorder une grande importance aux effets de l'environnement qui peuvent entraîner une variation considérable des propriétés d'usage du matériau (Benkhenafou *et al.*, 1998).

CONSÉQUENCES PHYSIQUES DU PHOTOVIEILLISSEMENT

Le polyéthylène étant un polymère semi- cristallin, on peut s'attendre à ce que la distribution des actes élémentaires de vieillissement soit hétérogène du fait de la présence de zones cristallines et de zones amorphes (Benkhenafou *et al.*, 2003).

Au niveau macromoléculaire, les mécanismes de vieillissement impliquent une compétition entre les réactions de coupure de chaînes et les réactions de réticulation (Hamid *et al.*, 1988). Des études ont montré que ces dernières ne prédominent que dans le cas de l'irradiation par rayonnement ionisant. Si la réticulation peut dominer au début du processus, lorsqu'il s'agit d'irradiation dans le domaine d'U.V longs, ce sont les réactions de coupure de chaîne qui prédominent généralement après de longues périodes d'exposition (Pabiot and Verdu, 1981).

Peterlin (1971) montre que les réactions qui conduisent aux réactions de coupure de chaîne ou aux réactions de réticulation ne se produisent que dans les zones amorphes. CARLSON (Carlson and Wiles, 1980), explique que les impuretés qui agissent comme les photo-amorceurs sont exclues à partir des lamelles cristallines pendant le processus de cristallisation et que les lamelles cristallines ne sont pas accessibles à l'oxygène.

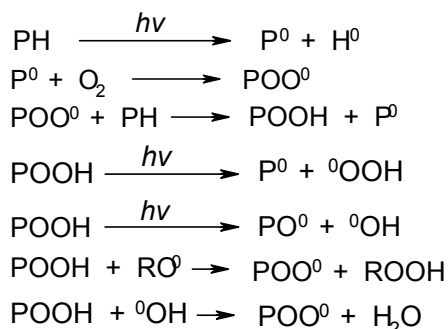
Au niveau morphologique, l'imperméabilité des cristaux à l'oxygène induit une oxydation qui est confinée dans les zones amorphes. Ce sont essentiellement les réactions de coupure de chaîne dans ces zones amorphes qui sont responsables de la fragilisation du polymère (Audouin-Jirackova *et al.*, 1989).

Il en résulte une chute des propriétés à la rupture, principalement de la déformation à la rupture.

Si le photo-vieillessement implique des réactions de réticulation et de réactions de coupure de chaîne, on peut alors prévoir qu'elles vont modifier le mécanisme de déformation du polymère. La rupture des molécules liens provoque un affaiblissement des liaisons inter-cristallines ce qui traduit la résistance du polymère. Le rôle des molécules liens est primordial (Guillet, 1980), la résistance du polymère dépend de la possibilité d'extraction des chaînes moléculaires à partir des lamelles cristallines.

Ce phénomène est réalisé grâce à la présence de ces molécules et lorsqu'il n'est plus possible de dérouler les chaînes moléculaires des parties cristallines, le polymère devient fragile (O'Connel *et al.*, 2002).

La dégradation photooxydante du PE est due essentiellement aux réactions en chaîne représentées schématiquement comme suit (Rabek and Bamford, 1974) :



Le nombre de coupures de chaîne étant : $n_i = \frac{1}{M_{ni}} - \frac{1}{M_{no}}$

avec M_{ni} : masse molaire du polymère en $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

La diffusion de l'oxygène dans un polymère est un processus lent. (Winslow *et al.*, 1969) ont mis en évidence une variation sensible de la vitesse d'oxydation dans l'épaisseur du polymère. Le vieillissement est un phénomène de surface localisé à quelques micromètres de celle-ci et il décroît rapidement en profondeur. Un tel gradient d'oxydation provoque des contraintes internes entre la surface oxydée et la partie intérieure du polymère non endommagée. De plus, les limites des sphérolites caractérisées par une concentration importante d'irrégularités structurales constituent des points faibles. Ces défauts conduisent éventuellement à des concentrations de contraintes qui seront le siège de micro-fissures, sources de rupture du matériau (Blaga and Yamasaki, 1976).

Papet (1987) montre que la réticulation se traduit par une augmentation de la masse moléculaire ce qui revient à :

- augmenter la capacité de déroulement des macromolécules par conséquent la déformation à la rupture,

- augmenter la densité d'enchevêtrement dans la phase amorphe et à multiplier les molécules liens d'où une augmentation de la contrainte à la rupture.

$$\sigma_n = E\varepsilon \quad \text{avec} \quad \sigma_n : \text{contrainte nominale (MPa)}$$

$$E : \text{Module de Young (MPa)}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad \text{Allongement relatif (\%)}$$

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Conditions d'essais

HR(%) comprise entre 30 et 50

T (°c) entre 18 et 22

Vitesse de traverse (NFT 54- -102)

Calcul des caractéristiques à la rupture (σ_R , ε_R): 200mm/mn

Machine de traction utilisée du type INSTRON 1186

Longueur utile de l'éprouvette: 120mm

Matériau utilisé

L'étude est menée sur un film de polyéthylène basse densité (PEbd) ne contenant aucun stabilisant obtenu par extrusion-soufflage. Ce film destiné à usage externe (agriculture-emballage).

L'éprouvette de ce polymère est de dimensions: $2 * 10 * 180mm^3$.

Ce polyéthylène a une densité de 0.92.

Protocole de photo-vieillessement

Les tests de photo-vieillessement accéléré sont réalisés au sein d'une enceinte de photo-vieillessement munie d'une lampe à vapeur de mercure moyenne pression 400 watts qui fournit une bonne représentation du spectre solaire. L'ampoule en verre borosilicate agit comme filtre et permet d'éliminer les longueurs d'ondes inférieures à 300nm qui ne figure pas dans le spectre solaire. La température de l'enceinte est réglée à $70 \pm 2^\circ C$. Les échantillons sont prélevés toutes les 8 heures puis conditionnés à l'abri de la lumière.

RÉSULTATS - DISCUSSION

Dans la grande majorité des cas, le vieillissement est un phénomène hétérogène à l'échelle macroscopique ou microscopique. Verdu (1990) montre que les échantillons sont dégradés à l'état solide, il se comporte comme si la configuration générale du réseau macromoléculaire global n'était pas modifiée. Ainsi, la loi de comportement du matériau elle-même n'est pas modifiée sauf en phase finale, c'est-à-dire à la rupture. Cette dernière interviendra de façon de plus en plus précoce avec la multiplication des défauts dus au photo-vieillissement. Les coordonnées à la rupture en traction σ_R et ϵ_R correspondant à différents états vieillis sont reportés sur les Figures (1) et (2) respectivement pour les deux directions d'orientation du film.

Nous obtenons ainsi une enveloppe de rupture $\sigma_R = f(\epsilon_R)$ faisant apparaître deux nuages de points distincts: l'un situé sur la partie supérieure de la courbe de traction identifie la phase d'incubation où les propriétés à la rupture ne subissent pas de variation sensible au cours du photo vieillissement, l'autre est localisée dans la partie du seuil d'écoulement de la courbe de traction identifiant la phase terminale. Pour la courbe de traction dans la direction transversale présentant un seuil d'écoulement haut et bas, la contrainte à la rupture σ_R est susceptible de passer par un maximum.

TABLEAU 1

Température de Transition et Caractéristiques Mécaniques et Physiques du Matériau à l'Etat Vierge

Échantillon	Es(1%) (MPa)	ϵ_R (%)	σ_R (Mpa)	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔH (J/g)	X_{285} (%)
Longitudinal	152	617	13	-130	113.2	98.4	34.5
Transversal	187	690	13				

Compte tenu des intervalles de confiance, nous constatons que les enveloppes de rupture ne sont autres que les courbes de traction initiales du polymère (PE) vierge. Ceci implique une variation faible de la contrainte à la rupture σ_R au début de l'exposition et une diminution brutale dans le domaine plastique pour ensuite n'évoluer que lentement vers le seuil d'écoulement. Les courbes contraintes- déformations à différentes périodes d'exposition sont donc superposables (Severini *et al.*, 1987).

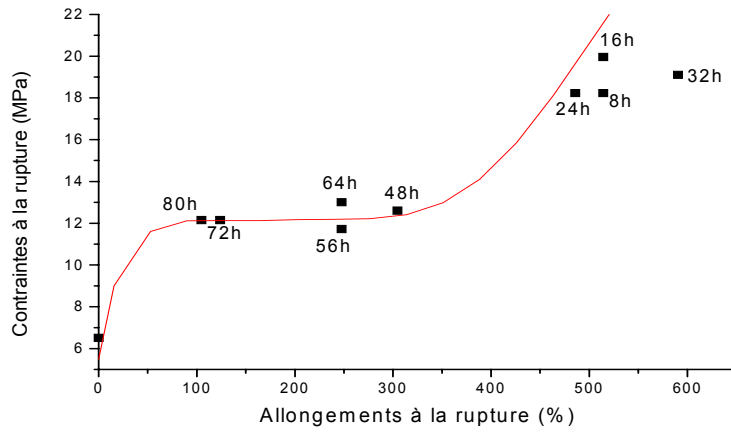


Figure 1. Enveloppe de rupture ($\sigma_r - \epsilon_r$) direction longitudinale
 (-) : Courbe de traction du matériau vierge.

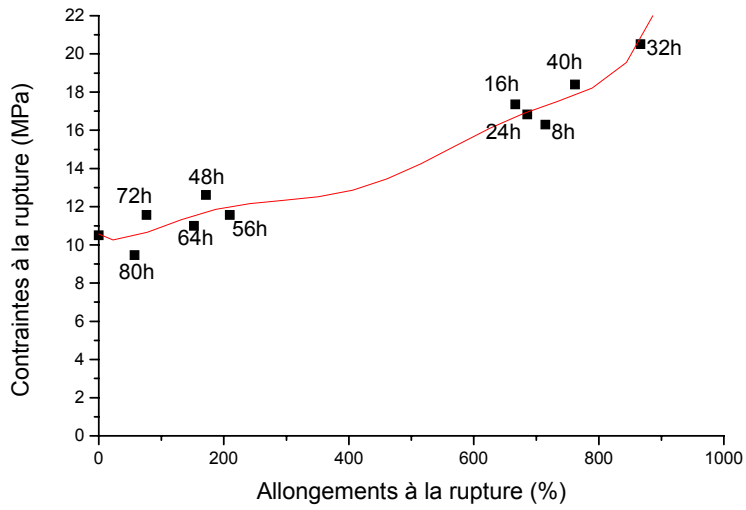


Figure 2. Enveloppe de rupture ($\sigma_r - \epsilon_r$) direction transversale
 (-) : Courbe de traction du matériau vierge.

CONCLUSION

Le mécanisme de la déformation relatif peut être décrit de la façon suivante:

Les coupures de chaînes diminuent la densité d'enchevêtrement dans la phase amorphe. La disparition des enchevêtrements entraîne l'impossibilité d'étirer les molécules liens assurant la liaison entre les cristallites. Si l'on regarde les enveloppes de rupture du film polymère (Figures 1 et 2), nous remarquons que le taux de variation de la déformation à la ruptures très élevé dans la région du domaine plastique. Les réactions de coupure de chaînes sont donc une entrave au passage d'une structure lamellaire à une structure fibrillaire au cours du vieillissement.

L'absence d'effort de traction sur les molécules liens, empêche l'extraction des cristallites (glissement et cisaillement des cristallites), mécanisme responsable de la déformation plastique des polymères semi- cristallins. Seules les forces de Van Der Waals subsistent mais elles sont insuffisantes pour assurer un processus de déformation ductile. Le mécanisme de rupture semi-fragile par fissuration intercristallites devient dès lors compétitif avec le mécanisme de déformation plastique.

D'après nos résultats, nous pouvons avancer que les véritables phénomènes représentatifs du photovieillissement du film sont des phénomènes de nature chimique, les évolutions des propriétés mécaniques observées ne sont dans la plupart des cas que des conséquences de ces actes. Ceci montre le danger de ne caractériser les propriétés d'usage d'un matériau qu'à travers des propriétés mécaniques.

L'étude du photovieillissement du polyéthylène nous a permis de mettre en évidence son effet sur la morphologie et les propriétés mécaniques du polymère. Le vieillissement conduit à la rupture semi-fragile du matériau. L'intérêt technologique est d'obtenir des matériaux stables et de pouvoir prédire leur durée de vie. Le polyéthylène contenant des défauts inhérents à la structure qui se superposent donc à ceux provoqués par le vieillissement, il s'avère important de prévoir les ruptures qui deviennent de plus en plus précoces avec la durée d'exposition.

REFERENCES

- Audouin-Jirackova, L., Papet, G. and Verdu, J. 1989. Effect of radiochemical ageing on the tensile properties of high density polyethylene. *European Polymer Journal*, 25 (2): 181-186 .
- Benkhenafou, F., Hamou, A. and Saiter, J.M. 1998. Characterization of polyethylene films aged under natural mediterranean climatic conditions. *International Conferences on Polymer Characterization, Polychar-6, Texas-U.S.A.* 6-9.
- Benkhenafou, F., Lefebvre, J. M., Gloaguen, J. M., Verdu, J., Chikh-Bled, M. 2003. Etude de la photo- oxydation d'un polypropylène. *Journées d'études des polymères (JEPO 31)* du 21 au 26 Septembre - Bouvines/Lille.
- Blaga, A., Yamasaki, R.S. 1976. Surface microcracking induced by weathering of polycarbonate sheet. *Journal of Materials Science*, 11: 1513-1520.
- Carlson, D.J. and Wiles, D.M. 1980. Photo-oxidation mechanism in commercial polyolefins. In *Developments in polymer photochemistry*, Vol.1, N,S Allen (ed). Applied Science Publishers, London.

- Guillet, J.E. 1980. Studies of the mechanism of polyolefins photodegradation. *Pure and Applied Chem.*, 52: 285-294.
- Hamid, S.H, Maadhah, A.G, Qureshi, F.S, Amin, M.B. 1998. Weather-induced degradation of PE:infrared spectroscopic studies. *Arabian Journal of Science Engineering*, 13(4): 503 -531.
- Pabiot and Verdu, J. 1981. The change in mechanical behavior of linear polymer during photochemical aging. *Polymer Engineering and Science*, 21 (1): 32-38.
- O'Connell, P.A., Duckett, R. A. and Ward, I. M. 2002. Brittle- ductile transition in polyethylene. *Polymer Engineering & Science*, 42 (7): 1493-1508.
- Peterlin, A. 1971. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene. *Journal of Materials Sciences*, pp. 490-508.
- Papet, G. 1987. *Etude cinétique du vieillissement radiochimique du PE*. Thèse de doctorat du 3ème cycle , Paris.
- Rabek, J.F. and Bamford, C.H. 1974. *Comprehensive chemical; kinetics*. Eds. Elsevier, Oxford, 14 : 265.
- Severini, F., Gallo, R., Ispasale, S. 1987. Environmental degradation of stabilised LDPE. *Later Stages, Polymer Degradation and Stability*, 17: 57-64.
- Verdu, J. 1990. Technique de l'ingénieur. *Traité Plastique*, A3151.
- Winslow, F.H., Matreyek, Trozzolo, A.M. 1969. Weathering of polyethylene. *polym.preprints, Amer.Chem.Soc.,Div., polym. Chem.*, 10 (2) : 1271-1280 .