

## **CHAPITRE II : *DEGRADATION ET STABILISATION***

### ***DES POLYMERES***

#### **II.1 Introduction**

Au cours du temps et selon les modes d'utilisation des matières plastiques, on observe souvent une altération des propriétés des polymères, altération qui peut entraîner la mise hors service de ces produits [9].

Le vieillissement des matières plastiques se manifeste par une dégradation, souvent lente mais toujours irréversible de leurs propriétés. Des effets de cette dégradation découlent la notion de « durée de vie » du matériau c'est à dire le temps nécessaire pour qu'une propriété (physique, chimique, ou électrique) atteigne un seuil au – dessous duquel le matériau devient inutilisable.

##### **II.1.2 Définition :**

Le terme de vieillissement définit l'ensemble des processus chimiques et physiques irréversibles se produisant, au cours du temps, dans un matériau. Pour des conditions extérieures comme (température, agents chimiques, radiations UV ...).

Le polymère subit ces contraintes, au cours de la mise en forme et à l'usage [21].

#### **II.2 Principaux types de vieillissement**

##### **II.2.1. Vieillissement physique :**

Le terme vieillissement physique englobe tous les processus conduisant à une altération irréversible des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification chimique de la structure des macromolécules constituant le matériau

Le vieillissement physique peut résulter de :

- *Modifications de la configuration spatiale des macromolécules (cristallisation)*
- *Phénomène de surface (fissuration milieu tensioactif).*
- *Phénomène de transport (pénétration de solvants, migration d'adjuvants).*

On distingue deux grandes catégories de phénomènes selon qu'ils impliquent ou non un transfert de masse c'est-à-dire un transport de petites molécules du matériau vers l'environnement (perte d'adjuvants) ou de l'environnement vers le matériau (absorption de solvants) [22,23].

**II.2.1.1. Vieillessement physique avec transfert de masse :**

Les phénomènes de transport de masse font essentiellement appel aux notions de solubilité, de diffusion et de plastification [24].

II.2.1.1.a/ Pénétration de solvants : La pénétration de solvants a pour conséquence le gonflement du polymère aussi la plastification qui se traduit par une modification du comportement mécanique du matériau [24].

II.2.1.1.b/ Perte d'adjuvants : La perte d'adjuvants résulte de la migration de ces derniers hors des matériaux ,dans tous les cas le départ de l'adjuvant se traduit par la perte des propriétés qu'il était censé d'apporter au polymère [22].

La vitesse de perte de plastifiants dépend essentiellement de l'épaisseur du matériau de la température, du confinement de l'atmosphère et de la structure du plastifiant [25].

**II.2.1.2. Vieillessement physique sans transfert de masse :**

II.2.1.2.a/ Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif : En milieu tensioactif, les polymères sont le siège de fissurations dans les zones les plus contraintes et ceci après un temps pouvant varier entre quelques minutes et quelques jours, selon les conditions et la qualité des polymères. Le phénomène de fissuration est lié au développement de forces de tension superficielle à l'interface polymère liquide [24].

II.2.1.2.b/ Vieillessement physique interne (évolution de la morphologie) : Le vieillissement physique interne est uniquement lié à des causes internes au matériau (mobilité moléculaire) c'est-à-dire au fait que le matériau est au terme de sa mise en œuvre, dans un état thermodynamiquement instable, le vieillissement résulte alors d'une évolution plus ou moins lente vers un état plus stable [24].

II.2.1.2.c/ Chocs thermiques (variations de température) : Les chocs thermiques peuvent entraîner des ruptures mécaniques induites par dilatation différentielle. Deux mécanismes sont susceptibles d'intervenir [23].

### II.2.2. Vieillessement chimique :

On appelle vieillissement chimique tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau (polymère ou ses adjuvants) sous l'influence de l'environnement. En pratique, le vieillissement chimique se superpose souvent à un vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent [23]. Les principaux types généraux de réaction intervenant lors du vieillissement chimique sont les suivants:

- *Coupure de chaînes statistiques.*
- *Dépolymérisation.*
- *Réticulation.*
- *Oxydation.*

#### II.2.2.1. Coupure de chaînes statistiques:

Les coupures de chaînes statistiques se produisent sur des sites distribués de manière aléatoire dans le réseau macromoléculaire.

Une grande variété de mécanismes chimiques peut être la cause de coupure statistique des chaînes. On peut citer la thermolyse, coupure  $\beta$ , l'hydrolyse et la radiolyse [26].

Sur le plan de la structure, ces coupures de chaînes provoquent une diminution de la masse moyenne dans le cas des polymères linéaires et une diminution du taux de réticulation dans le cas des polymères tridimensionnels. Les propriétés physiques telles que les propriétés optiques, élastiques et thermiques sont très peu affectées par les coupures de chaînes statistiques.

Cependant, les coupures de chaînes affectent considérablement les propriétés mécaniques car elles sont responsables de la fragilisation du matériau [24].

#### II.2.2.2. Dépolymérisation :

La dépolymérisation est un cas particulier de la réaction de coupure de chaînes, elle conduit à l'élimination d'un fragment moléculaire (monomère) et à une diminution très faible et rapide de la masse moléculaire.

Une coupure de chaîne crée un site actif qui déstabilise la liaison monomère voisine et entraîne l'élimination séquentielle de molécules du monomère.

La dépolymérisation est donc l'inverse de la polymérisation, elle est d'autant plus facile que l'énergie de liaison monomère – monomère est faible [24].

**II.2.2.3. Réticulation :**

La réticulation est la réaction conduisant à la formation de ponts covalents entre les segments de chaînes voisines, elle se traduit par une diminution de la mobilité moléculaire.

Dans le cas des polymères linéaires de taux de réticulation modérés, la réticulation se traduit par l'apparition de chaînes plus ramifiées de masses moléculaires plus élevées que les chaînes initiales [24].

**II.2.2.4. Oxydation :**

L'oxydation est une réaction en chaîne amorcée par la rupture d'une liaison en radicaux libres, elle se traduit par l'accumulation de groupes tels que  $-OH$  et  $\text{>C=O}$ , la stabilité d'un matériau dépend de la présence de liaisons faibles.

La dégradation oxydante du polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) conduit à la formation de composés carbonylés [23].

**II.2.3. Dégradation thermique :**

Une élévation de température, que ce soit pendant l'utilisation du matériau ou pendant sa mise en œuvre entraîne une dégradation thermique des matières plastiques imputable à la modification de la structure des chaînes macromoléculaires. Cette dégradation thermique peut provoquer soit une rupture des chaînes (cas du polyéthylène PE), soit une dépolymérisation (cas du polyméthylméthacrylate PMMA), soit une réaction sur les groupes latéraux (formation d'HCl au cours de la pyrolyse du chlorure de polyvinyle PVC). A la limite, la dégradation thermique peut provoquer une combustion, réaction fortement exothermique.

**II.2.4. Dégradation hydrolytique :**

Est principalement réservée aux polymères possédant des hétéro-éléments dans la chaîne principale : polyesters, polyamides, polyéthers, etc ..., elle est due à l'existence d'équilibres pour les réactions de polymérisation par étapes correspondantes. La vitesse de dégradation est liée à la nature des substituants de la fonction hydrolysable mais aussi à la température, à la valeur du pH et à la concentration de l'eau dans le système. Ce dernier paramètre est extrêmement important, il est étroitement dépendant de l'hydrophilie du matériau.

**II.3. Stabilisation des polymères : [27]**

Les polymères de grande diffusion sont instables. Leur instabilité se manifeste sous l'effet de contraintes thermomécaniques en machines de transformation ou dans les conditions d'utilisation, sous l'action d'agressions thermiques, lumineuses, ou chimiques qui altèrent leurs propriétés. Ceci implique que tous les efforts doivent être orientés vers l'absorption de cette énergie, pour inhiber ou retarder les réactions responsables de dégradations des polymères.

Les adjuvants spécifiques sont sélectionnés en fonction de :

- *Des propriétés recherchées pour l'objet fini (cas des plastifiants, des charges, des pigments ...) et de leurs permanences.*
- *Du procédé de mise en œuvre et des contraintes thermiques qui en résultent, et leurs utilisations à long terme (cas des stabilisants, des lubrifiants, etc ...).*

**II.3.1. Lubrifiants :**

Les lubrifiants facilitent la transformation du polymère, ils sont généralement classés en lubrifiants externes et lubrifiants internes. Il s'agit de cires organiques, d'alcools gras, d'acides gras, d'esters et de sels métalliques. Ils ne présentent aucun risque pour la santé.

**II.3.2. Plastifiants :**

Les plastifiants sont des produits organiques à haut point d'ébullition, ils se présentent sous forme de liquides plus ou moins visqueux, comme l'acide phtalique. Le diéthylhexylphtalate (DEHP), mieux connu sous le nom DOP (dioctylphtalate), ils sont ajoutés à la résine à des taux variables pour conférer une souplesse permanente aux produits finis.

**II.3.3. Charges :**

Des charges sont parfois utilisées afin de réduire le prix de revient des mélanges, d'en accroître la résistance au feu ou de renforcer certaines autres propriétés physiques. Les charges les plus répandues sont la craie, le talc et, dans une moindre mesure, l'oxyde de magnésium. Le PVC contient jusqu'à 50 % de charges. Celles-ci ne présentent aucun danger pour la santé ou l'environnement.

**II.3.4. Pigments :**

Les pigments sont additionnés aux matières plastiques à des concentrations de 0,1 à 4 %. On peut ainsi obtenir des produits de toutes les couleurs, ils peuvent être :

- *Des colorants organiques (azoïques, anthraquinoniques).*
- *Des pigments minéraux (oxydes métalliques, de titane, de fer, de chrome, etc).*
- *Des composés organométalliques (phtalocyanine de cuivre, etc).*
- *Des noirs de carbone.*

**II.3.5. Stabilisants :**

Ces produits sont destinés à prévenir les effets néfastes de la chaleur, de la lumière et de l'oxygène, sur la macromolécule. Les actions des stabilisants sont celles des fonctions chimiques (phénoliques, amines, ...) présentes dans leurs molécules, mais la structure moléculaire plus ou moins complexe qui les porte influe sur leur efficacité en jouant sur la fusibilité, la compatibilité, la diffusibilité et l'extractibilité du stabilisant [28].

**II.3.5.1. Stabilisants thermiques [29,27] :**

Le rôle des stabilisants thermiques est d'empêcher la dégradation du polymère pendant la courte période de mise en forme à température élevée (de 150 à 300 °C) et de protéger la pièce finie contre le vieillissement lent, pendant de longues périodes aux températures d'utilisation.

Le PVC se décompose à des températures plus basses que sa température de transformation, qui varie entre 140° et 200 °C [30,31]. Cette décomposition se traduit par la formation de l'acide chlorhydrique, accompagné par une coloration caractéristique, allant du jaune vers l'orange, brun, et finalement le noir [32-34].

Le choix d'un stabilisant varie avec le type de PVC commercial utilisé et la nature des additifs tels que : les plastifiants [35,36], les charges et les pigments, qui peuvent affecter l'effet de stabilisants ou réagir avec eux, donnant ainsi naissance à des produits indésirables. Dans les bonnes conditions, les stabilisants thermiques doivent remplir surtout, les conditions suivantes [37,38] :

- *Éliminer l'effet de toutes les substances, y compris les produits secondaires de décomposition, qui accélèrent la décomposition du PVC ou induire la corrosion des équipements de transformation.*
- *Remplacer les atomes de chlore dans les positions labiles pour créer des liaisons plus stables et minimiser le nombre de sites capables d'initier la déshydrochloruration.*

Les stabilisants thermiques du PVC peuvent être divisés en deux groupes de base : stabilisants métalliques et organiques.

#### **II.3.5.1.1. Stabilisants métalliques :**

Ils sont appelés stabilisants primaires, ces stabilisants sont formés par les sels de métaux organiques, inorganiques, acides et basiques comme le Plomb (Pb), le Cadmium (Cd), le Barium (Ba), le Calcium (Ca), le Zinc (Zn) ... et leurs mélanges et principalement par les composés organostanniques.

##### **II.3.5.1.1.a/ Composés mercaptostanniques (mercaptoétain) :**

Ce sont les stabilisants les plus efficaces [39] aussi bien pour freiner l'apparition de la coloration que pour retarder le noircissement, mais ils ont pour défaut leur odeur caractéristique de composés soufrés qui les rend impropres à certaines applications (par exemple, les emballages alimentaires). Ils sont en outre photosensibilisateurs du PVC.

##### **II.3.5.1.1.b/ Stabilisants au plomb :**

Les espèces de stabilisants au plomb les plus courantes sont : le stéarate neutre, le stéarate dibasique, le sulfate tribasique, le phosphite dibasique, le phtalate dibasique.

La stabilisation au plomb est d'une grande efficacité mais n'est pas utilisable pour la stabilisation des produits transparents. En outre, la toxicité du plomb pose des problèmes de manipulation.

##### **II.3.5.1.1.c/ Stabilisants à l'étain :**

Certains stabilisants à l'étain sont autorisés dans les PVC au contact des aliments. Les carboxylates d'étain sont de deux types :

- Les savons, comme le dilaurate de dibutylétain.
- Les maléates, qui réagissent selon une réaction de Diels-Alder en bloquant efficacement la formation de l'acide chlorhydrique, éventuellement en interrompant les séquences polyéniques.

#### II.3.5.1.1.d/ Stabilisants mixtes :

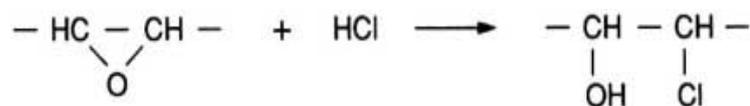
Les mélanges de savons métalliques (principalement Ba, Ca, Cd et Zn) ont trouvé une large application comme stabilisants thermiques du PVC. Avec cette combinaison, on obtient un pouvoir thermo-stabilisant supérieur à la somme des pouvoirs des composants : c'est la synergie. Le tableau 2 regroupe quelques stabilisants.

**Tableau.2** : Comparaison des différents systèmes métalliques (sans costabilisants organiques)

Action système	Effet sur la coloration	Effet à long terme	inconvénients
Mercaptoétain	Positif	Très positif	Malodorant Photosensibilisateur
Plomb	Positif	Positif	Toxique Opacifiant
Baryum-Cadmium	Positif	Moyen	Toxique
Baryum-zinc	Moyen	Moyen	
Calcium-Zinc	Moyen	Médiocre	

#### II.3.5.1.2. Stabilisants organiques :

Appelés stabilisants secondaires. Malgré les réactions d'échange des chlorures de Cadmium et de Zinc avec ceux de Baryum ou de Calcium, leur action dégradante provoque un noircissement prématuré. Les stabilisants organiques sont donc principalement utilisés en complément des stabilisants des systèmes mixtes qui ne peuvent pas atteindre seuls les performances des sels de Plomb ou des mercaptoétains. Parmi eux, les composés époxydés, les principaux types sont les huiles de soja ou de lin époxydées, leurs rôles sont d'éliminer l'acide chlorhydrique.



**II.3.5.2. Antioxydant [27] :**

Les antioxydants agissent, suivant leur structure, sur l'une ou l'autre des réactions I, II ... IV d'oxydation. On a coutume de distinguer les stabilisants primaires, agissant sur les étapes de scission radicalaire, et les stabilisants dits secondaires, qui sont des décomposeurs d'hydropéroxydes.

**II.3.5.2.1. Inhibiteurs radicalaires (stabilisants primaires) :**

Ils conduisent à une réaction en compétition avec la réaction (I) et (II) :



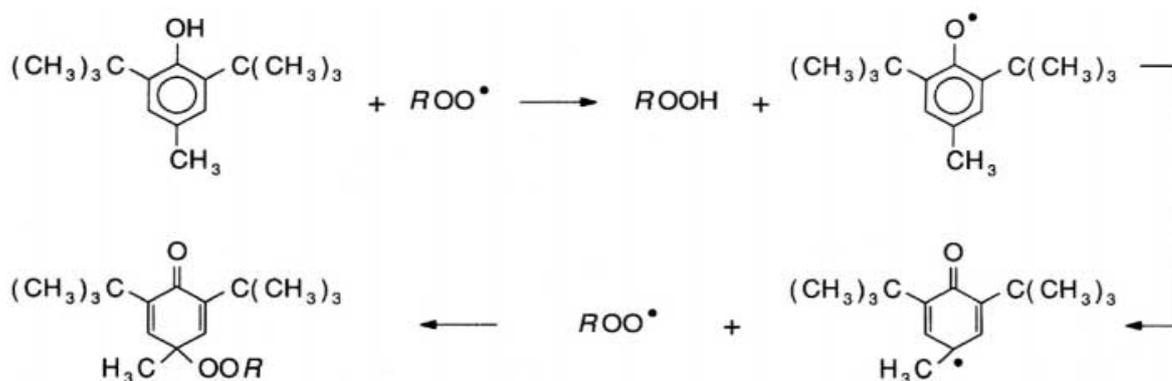
Pour qu'une stabilisation soit effective, il faut que le radical  $A^\bullet$  soit suffisamment inerte pour qu'il ne propage plus de réaction d'oxydation.

Les antioxydants AH réagissent plus rapidement avec les radicaux peroxy  $RO_2^\bullet$  qu'avec les radicaux  $R^\bullet$ , leur efficacité est donnée par le rapport des constantes  $K_2 / K_1$ , et leur structure.

**II.3.5.2.1.a/ Antioxydants phénoliques :**

Les antioxydants phénoliques, sont les plus fréquemment utilisés, en particulier le **BHT** (butylated hydroxytoluene) ou ditertiobutyl 1-2,6-paracrésol.

Le mode d'action du BHT est le suivant :



**Shéma-1 :** Mécanisme réactionnel du BHT (antioxydant phénolique)

Les phénols sont en général incolores et nombre d'entre eux sont agréés pour les emballages alimentaires.

## II.3.5.2.1.b/ Noirs de carbone :

Les noirs de carbone sont des antioxydants efficaces utilisés abondamment dans les élastomères et les plastiques quand la coloration noire est admissible. Dans le cas des polyoléfines, ils sont utilisés à la fois comme antioxydants et absorbeurs d'UV [40].

Cependant, l'utilisation des noirs de carbone est très compliquée et le soin d'être pris contre leur effet antagoniste, qui apparaît quand ils sont combinés avec d'autres antioxydants tels que, certains phénols ou amines.

Dans la plupart des cas, ils présentent une synergie lorsqu'ils sont combinés avec d'autres antioxydants, principalement avec des composés contenant du soufre [41]. Le mécanisme de cette synergie n'est pas très bien éclairci.

## II.3.5.2.1.c/ Amines :

Les amines agissent selon des mécanismes peu différents de ceux des phénols :



Ces stabilisants efficaces à haute température [42] sont peut utilisés en raison de leur tendance à se colorer. Leur caractère basique les rend promoteurs de dégradation dans le PVC ou ils ne sont pas utilisables.

**II.3.5.2.2. Inhibiteurs d'hydropéroxydes (stabilisants secondaires)**

## II.3.5.2.2.a/ Phosphites :

La fonction principale des phosphites est la réduction des hydroperoxydes en alcools :



S'ils ne peuvent ralentir la dégradation en machine de transformation comme le font les antioxydants phénoliques, ils ralentissent l'apparition de colorations au cours du vieillissement thermique.

#### II.3.5.2.2.b/ Thioesters :

Les composés organiques soufrés (ou leurs produits d'oxydation) sont des décomposeurs d'hydroperoxydes

Cependant, leur odeur empêche leur utilisation pour la stabilisation des polymères pour emballages alimentaires. Malgré la synergie observée en association avec les antioxydants phénoliques, l'antagonisme avec les agents anti UV de type amine à empêchement stérique (AES) interdit leur utilisation pour les polymères soumis au rayonnement solaire.

#### II.3.5.3 Agents anti UV :

La plupart des polymères commercialisés ne peuvent être exposés sans protection au rayonnement ultraviolet solaire. La dégradation qui s'ensuit est due à l'absorption de l'énergie lumineuse par des groupes chimiques présents soit dans le polymère (structure propre ou irrégularité structurale), soit dans des impuretés.

La photoprotection peut être assurée par :

- *des absorbeurs UV.*
- *des quenchers.*
- *des inhibiteurs radicalaires.*

##### II.3.5.3.1 Absorbeurs UV :

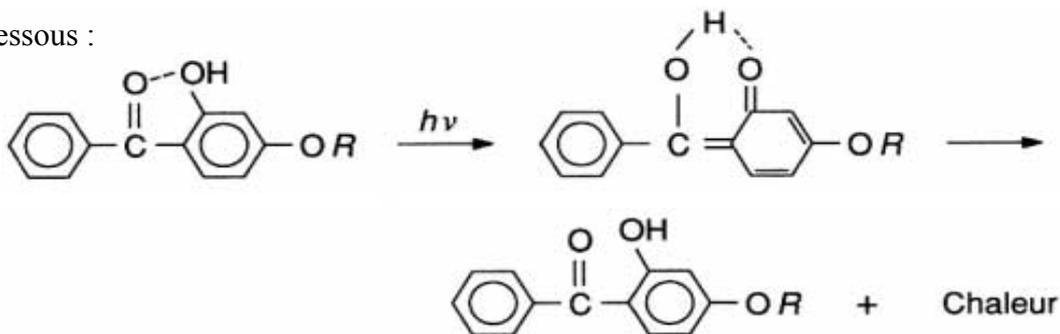
Ce sont des substances stables fortement absorbantes dans l'ultraviolet, qui présente une bande d'absorption dans le proche UV (autour de 300 nm). Ils jouent un rôle protecteur lorsqu'ils manifestent les caractéristiques suivantes [42-45]:

- *doivent absorber dans le domaine de longueur d'onde [300-400 nm] plus facilement que le polymère.*
- *Ne doivent pas réagir avec le polymère.*
- *Doivent transformer l'énergie absorbée en une énergie inoffensive (non nuisible).*
- *Doivent être stables, c'est-à-dire capables d'absorber l'énergie lumineuse sans subir une décomposition.*

Les absorbeurs UV, sont classés selon leur structure chimique, en plusieurs catégories [46-49]: hydroxybenzophénones, benzotriazoles ... et utilisés selon le domaine d'application [27].

II.3.5.3.1.a/ Hydroxybenzophénones :

Ils agissent par absorption de l'énergie lumineuse  $h\nu$ . Selon le mécanisme ci-dessous :



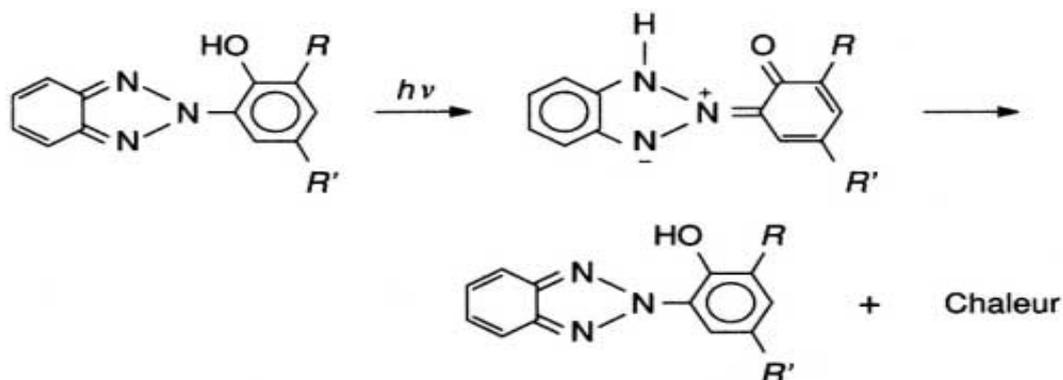
avec  $h\nu$  énergie d'un photon.

Les hydroxy-2-benzophénones ont deux bandes d'absorption intenses vers 290-300 nm et 330-340 nm. Ces absorbeurs sont utilisés dans la plupart des polymères.

II.3.5.3.1.b/ Benzotriazoles :

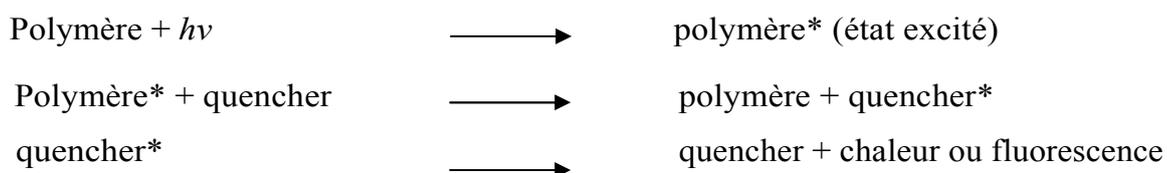
Comme les hydroxybenzophénones, les benzotriazoles absorbent dans le proche UV et sont utilisés dans le même domaine d'application.

Leur mécanisme d'action est le suivant :



II.3.5.3.2. Quenchers:

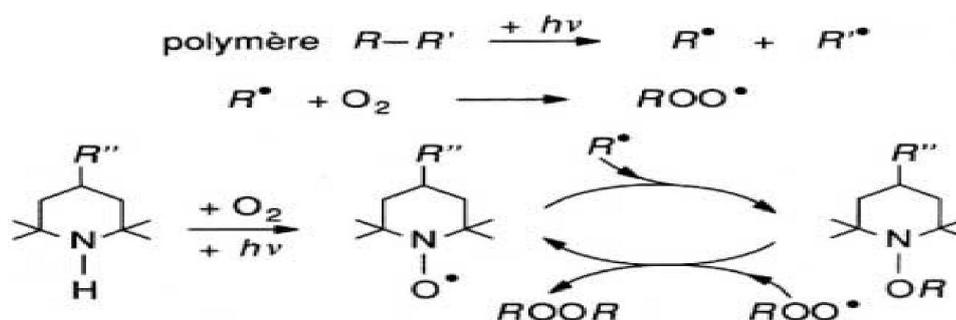
Les quenchers (ou extincteurs) sont des substances capables de désactiver les états excités créés par des radiations UV dans les macromolécules



**II.3.5.3.3. Inhibiteurs radicalaires (AES ou HALS) :**

Les amines à empêchement stérique appelées AES ou HALS (hindered amine light stabilizer) sont les principaux stabilisants qui réagissent par des réactions d'inhibition radicalaire, ils n'absorbent pas la lumière solaire et ne pouvant pas jouer un rôle de quencher, leur mécanisme de stabilisation est compliqué [50-53]. Les AES assurent une bonne protection à la lumière des polymères sensibles à l'oxydation.

Un mécanisme (cycle de Denisov) explique en partie le rôle inhibiteur radicalaire de ces molécules. Ce cycle est initié par la formation d'un radical nitroxyl qui est régénéré en fin de cycle pour réagir à nouveau.



**Schéma -2 :** Mécanisme cyclique d'inhibition radicalaire des amines à empêchement stérique AES

Les HALS font encore l'objet qui, non seulement, confirment leur rôle d'inhibiteur radicalaire, mais encore leur attribuent d'autres actions, par exemple, sur les hydroperoxydes [54].

