

Table des matières

Préface	1
Samuel FOREST	
Introduction	5
Emmanuel RICHAUD	
Chapitre 1. Étude mécanistique de la photo- et de la thermo-oxydation du polyéthylène	9
Sandrine THÉRIAS et Jean-Luc GARDETTE	
1.1. Introduction	9
1.2. Dégradation oxydative du polyéthylène	10
1.2.1. Méthodes analytiques pour le suivi du processus d'oxydation	10
1.2.2. Photo-oxydation du polyéthylène	13
1.2.3. Thermo-oxydation du polyéthylène, comparaison avec la photo-oxydation	16
1.3. Effets de l'intensité lumineuse et de la température sur la photodégradation	18
1.4. Conclusion	22
1.5. Bibliographie	23
Chapitre 2. Formulation et vieillissement des PVC plastifiés	29
Sophie CANTIN et Odile FICHET	
2.1. Le polychlorure de vinyle	30
2.1.1. Synthèse et structure moléculaire	31
2.1.2. Caractéristiques physico-chimiques du PVC	31

2.1.3. Formulation	31
2.1.4. Nature et rôle des plastifiants	32
2.2. Vieillessement du PVC	34
2.2.1. Dégradation chimique	34
2.2.2. Dégradation thermique	34
2.2.3. Oxydation	35
2.2.4. Déshydrochloruration	36
2.2.5. Stabilisants	38
2.2.6. Corrélation entre les différents processus de dégradation	38
2.2.7. Migration des plastifiants	39
2.2.8. Caractérisation de la perte de plastifiants	39
2.2.9. Mécanismes de migration des plastifiants	39
2.2.10. Facteurs influençant la perte de plastifiant	40
2.3. Vieillessement du PVC selon ses conditions d'usage :	
exemples de la vie courante	42
2.3.1. Le PVC dans les dispositifs médicaux	42
2.3.2. Le PVC comme isolant électrique	44
2.3.3. Le PVC dans les collections du patrimoine culturel	45
2.4. Conclusion	47
2.5. Bibliographie	47

Chapitre 3. Vieillessement des polyamides aliphatiques 51

Frédérique PÉRY et François FERNAGUT

3.1. Mécanisme de thermo-oxydation des PA aliphatiques	51
3.1.1. Initiation/propagation de la thermo-oxydation :	
rôle des hydroperoxydes	52
3.1.2. Produits de décomposition : formation de produits carbonylés et coupures de chaînes	54
3.1.3. Phénomène de post-polycondensation des PA (PCS)	58
3.2. Mécanisme d'hydrolyse des PA aliphatiques	60
3.3. Conséquences sur les caractéristiques macromoléculaires, la morphologie cristalline et les propriétés mécaniques des polyamides	62
3.3.1. Évolution du taux de cristallinité	63
3.3.2. Évolution des masses molaires	64
3.3.3. Modélisation de la coupure des chaînes dans le cas de l'hydrolyse	66
3.3.4. Dégradation des propriétés mécaniques	67
3.4. Conclusion	68
3.5. Bibliographie	69

Chapitre 4. Dégradation du polychloroprène : de la chimie à la mécanique	71
Pierre-Yves LE GAC, Maelenn LE GALL, Mael ARHANT et Peter DAVIES	
4.1. Introduction.	71
4.2. Mécanisme chimique de dégradation des polychloroprènes	72
4.2.1. Mécanismes chimiques.	72
4.2.2. Aspect temporel de la dégradation	73
4.2.3. Aspect spatial de la dégradation d'oxydation.	74
4.3. Conséquence de la dégradation chimique sur le réseau macromoléculaire	76
4.4. Impact de la modification des réseaux sur les propriétés mécaniques.	78
4.4.1. Chargement quasi statique.	78
4.4.2. Chargement dynamique	82
4.5. Conclusion	86
4.6. Bibliographie.	86
Chapitre 5. Le polyuréthane : de la synthèse à la dégradation	89
Élodie FROMENTIN et Muriel FERRY	
5.1. Introduction.	89
5.2. Procédé de fabrication des polyuréthanes	90
5.2.1. Réaction de synthèse	90
5.2.2. Nature des segments souples et rigides au regard des propriétés fonctionnelles recherchées	90
5.2.3. Procédés de fabrication	92
5.3. Mécanismes de vieillissement.	93
5.3.1. Dégradation thermique.	93
5.3.2. Dégradation photolytique et/ou radiolytique	95
5.3.3. Dégradation hydrolytique	99
5.3.4. Effets combinés	101
5.4. Conclusion	102
5.5. Remerciements.	103
5.6. Bibliographie.	103
Chapitre 6. (Bio)dégradation marine des polyhydroxycanoates et des polylactides	111
Morgan DEROINÉ, Antoine LE DUIGOU et Stéphane BRUZAUD	
6.1. Généralités	111
6.2. Description chimique et physico-chimique des PHA et des PLA	112

6.2.1. Les polyhydroxyalcanoates	112
6.2.2. Les polylactides	113
6.3. Dégradation par hydrolyse des PHA et des PLA	114
6.3.1. Absorption et diffusion d'eau	115
6.3.2. Processus de coupures des chaînes	117
6.3.3. Influence des caractéristiques physico-chimiques des PLA et des PHA.	119
6.4. Vieillessement des PHA et des PLA en eau de mer	120
6.5. Dégradation biotique des PHA et des PLA	123
6.5.1. Facteurs extrinsèques.	123
6.6. Conclusion	126
6.7. Bibliographie.	127

**Chapitre 7. Vieillessement thermo-oxydant de matériaux
composites pour applications aéronautiques 131**

Marco GIGLIOTTI, Yannick PANNIER et Jean-Claude GRANDIDIER

7.1. Introduction.	131
7.2. Effets de la thermo-oxydation sur le comportement mécanique de résines organiques.	133
7.2.1. Comportement mécanique local	133
7.2.2. Propriétés à rupture	137
7.3. Effets de la thermo-oxydation sur le comportement mécanique de matériaux composites.	140
7.3.1. Retrait matriciel et amorçage de l'endommagement dans les composites UD	140
7.3.2. Comportement en fatigue de composites « croisés » [0/90] _s	143
7.4. Conclusions et perspectives	145
7.5. Remerciements.	146
7.6. Bibliographie.	146

Chapitre 8. Durabilité des polysiloxanes 149

Florence DELOR JESTIN

8.1. Généralités	149
8.2. Description physico-chimique des polysiloxanes	151
8.2.1. Mobilité et flexibilité de la chaîne	151
8.2.2. Tenue thermique et stabilité thermique	151
8.2.3. Stabilité chimique.	151
8.2.4. Faible tension superficielle et anti-adhérence	151

8.3. Dégradation thermique des polysiloxanes	152
8.3.1. Mécanisme en boucle sur une extrémité de chaîne	153
8.3.2. Mécanisme en boucle statistique	153
8.3.3. Mécanisme de dégradation par réactions catalysées.	154
8.3.4. Mécanisme de post-réticulation ou scission de chaîne des élastomères réticulés	154
8.4. Dégradation photochimique	154
8.5. Vieillisements spécifiques en brouillard salin et sous exposition de vapeurs acides	156
8.6. Vieillessement radiochimique	157
8.7. Biodégradabilité	158
8.8. Conclusion	158
8.9. Bibliographie.	159

Chapitre 9. Comportement à l'eau et vieillissement hydrolytique des résines thermodurcissables 163

Stéphane MARAIS et Kateryna FATYHEYVA

9.1. Absorption de l'eau par les résines	164
9.1.1. Mise en évidence du phénomène	164
9.1.2. Mécanismes d'absorption	166
9.1.3. Aspect diffusionnel	171
9.1.4. Facteurs d'influence sur l'absorption de l'eau	176
9.2. Dégradation hydrolytique	185
9.2.1. Modifications des caractéristiques macroscopiques.	185
9.2.2. Modifications des propriétés structurales et mécaniques	189
9.3. Facteurs d'influence sur la tenue à l'hydrolyse	198
9.3.1. Composition de la résine.	198
9.3.2. Longueur des chaînons oligomères et groupes terminaux	202
9.3.3. Densité de réticulation	203
9.3.4. Renforts – charges	207
9.3.5. Milieu d'immersion.	209
9.4. Conclusion	212
9.5. Bibliographie.	213

Chapitre 10. La durabilité de fibres polymères 221

Peter DAVIES, Pierre-Yves LE GAC, Maelelln LE GALL et Mael ARHANT

10.1. Introduction	221
10.2. Polyamides	223
10.2.1. Humidité	223

10.2.2. Fluage et fatigue	224
10.2.3. Couplage fluage et humidité	226
10.3. Polyesters	226
10.3.1. Humidité	226
10.3.2. Fluage et fatigue	226
10.4. Polyoléfinés	228
10.4.1. Humidité	228
10.4.2. Fluage et fatigue	228
10.5. Aramides	229
10.5.1. Humidité	229
10.5.2. Fluage et fatigue	230
10.6. Polyéthylènes haut module	231
10.6.1. Humidité	231
10.6.2. Fluage et fatigue	231
10.7. Prédiction de propriétés à long terme	233
10.8. Conclusion	234
10.9. Remerciements	234
10.10. Bibliographie	234

Chapitre 11. Dégradation de multicouches : étude par microscopie infrarouge et Raman. 239

Émilie PLANES, Florence DUBELLEY, Corine BAS et Lionel FLANDIN

11.1. Introduction	239
11.2. Présentation des outils et des techniques d'analyses	241
11.3. Étude d'une enveloppe multicouche polymère/métal utilisée dans les panneaux isolants sous vide (PIV)	243
11.4. Étude d'un système d'encapsulation pour panneaux photovoltaïques (PV) flexibles	251
11.5. Conclusion	258
11.6. Bibliographie	258

Chapitre 12. Retardateurs de flamme et polymères : des propriétés fonctionnelles 261

Serge BOURBIGOT et Gaëlle FONTAINE

12.1. Introduction	261
12.2. Les principes : combustion du polymère	263
12.3. Les retardateurs de flamme et leur mode d'action	265
12.3.1. Empoisonnement en phase gaz	265
12.3.2. Refroidissement et céramisation	265

12.3.3. Le concept d'intumescence	266
12.3.4. Les nanocomposites.	267
12.4. Jouer avec le feu : évaluation de la performance	268
12.5. Ignifugation des thermoplastiques : étude de cas	270
12.5.1. L'intumescence pour les polyoléfines	271
12.5.2. Céramisation dans le polyamide 6	274
12.5.3. Action en phase gaz dans le PBT	277
12.6. Après l'élaboration : vieillissement du PLA ignifugé	279
12.7. Conclusion	284
12.8. Bibliographie	285

Chapitre 13. Comportement thermo-oxydatif

des matrices cyanates esters 289

Laurence BAILLY, Bouchra HASSOUNE-RHABBOUR et Valérie NASSIET

13.1. Introduction	289
13.2. Les résines cyanates esters	291
13.2.1. Présentation des résines cyanates esters	291
13.2.2. Les résines phénoliques-triazines	294
13.3. Vieillissement thermo-oxydatif des résines PT	301
13.3.1. Conditions d'exposition	301
13.3.2. Effets sur la masse.	301
13.3.3. Effets sur l'oxydation et la fissuration	303
13.3.4. Discussion	307
13.4. Conclusion	308
13.5. Bibliographie	309

Liste des auteurs. 313

Index 317

Sommaire de *Vieillissement des polymères industriels 1* 323