

Préface

Samuel FOREST

Académie des sciences, CNRS, Mines Paris – PSL, Paris, France

Il peut sembler incongru qu'un chercheur spécialiste de la modélisation et de la simulation en métallurgie mécanique rédige la préface d'un ouvrage dédié au vieillissement des polymères... Mais Jean-Pierre Chevalier et Emmanuel Richaud savaient sans doute que j'ai été formé à l'école de l'homme-matériaux du professeur André Pineau. Je côtoie donc les polyméristes depuis près de quarante ans, à commencer par Jean-François Agassant qui m'enseigne que les polymères étaient en passe de résoudre la plupart des problèmes matériaux. J'ai également été sensibilisé par le discours enflammé de Jean-Marc Haudin sur ces matériaux et, bien entendu, par celui de Jacques Verdu à l'ENSAM, à qui cet ouvrage est très justement dédié. C'est donc avec plaisir et conviction que j'ai accepté l'invitation d'Emmanuel Richaud de préfacier son ouvrage intitulé *Vieillissement des polymères industriels*.

En tant que modélisateur, je redoute la complexité du comportement mécanique des polymères. Ces matériaux combinent souvent, à parts égales, élasticité, viscosité, plasticité et endommagement sous l'effet de chargements complexes, cycliques et multiaxiaux, rencontrés dans de nombreuses applications structurales industrielles. À cela s'ajoute la sensibilité de ces matériaux à l'environnement, notamment à l'humidité et à la température, une partie intégrante de leur comportement.

Les temps ont changé, certaines limites de ces matériaux ont été atteintes en termes de pollution de l'environnement et d'utilisation des ressources carbonées. Les polymères et plastiques restent néanmoins omniprésents et souvent irremplaçables. De nouvelles solutions pour leur élaboration, leur recyclage et leur biodégradation sont déjà disponibles, avec des perspectives encore plus ambitieuses à développer dans le futur.

Comme les métaux, les polymères vieillissent, mais à leur façon. La lumière et l'eau en sont les agents emblématiques. Cet ouvrage est consacré aux polymères organiques synthétiques, sous leurs formes élastomères, thermoplastiques et thermodurcissables.

À la lecture de ce bel ouvrage et sous l'effet de mon tropisme métallurgique, j'ai reconnu les points communs avec les matériaux métalliques en termes de vieillissement, qu'il s'agisse de certains mécanismes de rupture fragile ou ductile, ou de la transition fragile-ductile sous vieillissement. La question de la représentativité des essais de vieillissement accéléré est cruciale dans l'étude du vieillissement des polymères comme pour les métaux et alliages de l'industrie nucléaire, par exemple, soumis aux rayonnements, à l'agression de fluides et à la fatigue thermomécanique. J'ai aussi découvert les nombreuses spécificités des polymères sous leurs multiples formes, comme la durabilité en fatigue des élastomères ou la modélisation probabiliste de la dégradation des chaînes de polymères.

L'indispensable association entre la mécanique et la chimie, requise pour contrôler le vieillissement des polymères de structure, s'apparente au cas de la corrosion des métaux et alliages, menace qui défraie régulièrement l'actualité des structures vieillissantes. Là encore, pas de salut sans un couplage fort entre contraintes mécaniques, diffusion et réactions chimiques et physiques, mêlant solides et fluides.

Deux volumes ne sont pas de trop pour couvrir ce vaste sujet, le premier étant consacré aux bases physiques et chimiques des mécanismes de dégradation des polymères selon les points de vue théorique, expérimental et numérique, tandis que le second aborde les spécificités de différentes classes de polymères industriels.

Entouré de près de 40 co-auteurs, Emmanuel Richaud nous offre une synthèse unique dans le paysage de l'édition française, et même au-delà, sur un sujet si important en ingénierie et pour la société, traité en général plutôt sous forme d'articles scientifiques nombreux et parfois contradictoires.

Les auteurs émanent des universités, institutions de recherche et grandes entreprises couvrant tout le territoire français et les multiples facettes du domaine : chimie, physique, mécanique, environnement et industrie.

Les quatre premiers chapitres du premier volume mettent en place le modèle cinétique des processus de vieillissement par oxydation radicalaire en chaîne. Ils décrivent les mécanismes du vieillissement des polymères en présence d'eau et sous rayonnements ionisants. La stabilisation des polymères consiste à modifier leur structure pour les rendre plus résistants aux agressions externes, ou à ajouter des additifs ralentissant les mécanismes de vieillissement. Il s'agit là du vieillissement chimique des polymères, fondamentalement irréversible. Le vieillissement physique par relaxation structurale dans les polymères laisse, quant à lui, la chimie inchangée et peut donc être réversible. Cela

concerne l'étude de la transition vitreuse, des changements de phase et de l'effet mémoire, ainsi que les conséquences sur la viscoélasticité des polymères concernés. Trois chapitres sont explicitement dédiés à l'impact du vieillissement chimique sur les propriétés mécaniques des polymères, qu'il s'agisse d'élasticité, de viscoélasticité, de plasticité et de rupture, mais aussi de fatigue des élastomères. La prévision de la durabilité des polymères s'appuie sur une connaissance détaillée des relations microstructure-propriétés.

Le deuxième volume s'attache aux spécificités des classes importantes de polymères industriels. Il commence par l'étude de la photo- et thermo-oxydation du polyéthylène, grâce, d'une part, à des traceurs des phénomènes d'oxydation et des méthodes de suivi du vieillissement, et, d'autre part, à des essais de vieillissement accéléré par élévation de l'intensité lumineuse. Viennent ensuite le PVC, les polyamides, les polychloroprènes, les polyuréthanes, les polyesters (PHA et PLA, éventuellement biosourcés et biodégradables) qui peuvent être fragilisés par thermo-oxydation ou hydrolyse, par exemple au contact de l'eau de mer. Notons également les polymères sous forme d'huiles, de gommes ou de résines, telles que les polysiloxanes dont la dégradation thermique s'accompagne de dépolymérisation tandis que la dégradation photochimique des huiles est plutôt associée à une réticulation.

La part belle est faite aux matériaux composites à matrice polymère tels que les composites structuraux à matrice organique (CMO) pour applications automobiles, aéronautiques et navales, en présence d'environnements agressifs. L'impact du vieillissement thermo-oxydant ou hydrolytique sur le comportement mécanique de composites à fibres de carbone et à matrice thermodurcissable est étudié au travers d'une approche expérimentale et numérique. Les fibres synthétiques organiques employées pour les cordages (filets, voiles, élingues) offrent une résistance remarquable à un environnement humide et au fluage.

La panoplie est complétée par les nanocomposites et les copolymères, films polymères multicouches caractérisés par microscopie Raman et infrarouge.

Un chapitre original est consacré à la combustion des polymères, avec le développement de retardateurs de flamme et de formulations dont la performance en terme de résistance au feu doit être maintenue dans le temps. L'ouvrage se termine par un chapitre consacré au développement des polymères « haute température » pour l'industrie électronique et aérospatiale.

Il y a sans doute quelques lacunes, telles que les changements de phase, notamment pour l'isolation thermique ou thermorégulation dont le vieillissement est un obstacle à la diffusion. Les polymères naturels, biosourcés, et leur dégradation dans l'environnement naturel (pollution, cas particulier où il faut que la dégradation soit accélérée et non

pas stabilisée !) sont peu abordés. Mais il s'agit d'un vaste thème qui pourra peut-être faire l'objet d'un troisième volume.

J'espère avoir convaincu le lecteur de la richesse de l'ouvrage en termes de variété des matériaux, des concepts physico-chimiques fondamentaux, des méthodes d'investigation, des applications industrielles et des perspectives d'amélioration des procédés d'élaboration et des propriétés mécaniques. Remercions enfin les auteurs pour cette somme inestimable qui servira de référence dans les années à venir aux étudiants, scientifiques, ingénieurs et aux utilisateurs quotidiens curieux que nous sommes.

Introduction

Emmanuel RICHAUD

PIMM, CNRS, CNAM, ENSAM, Paris, France

Combinant leurs propriétés mécaniques, optiques et électromagnétiques à une légèreté et une grande facilité de mise en œuvre, les polymères offrent des possibilités d'applications les plus diverses. La principale « force motrice » pour l'utilisation des polymères et des composites à matrice polymère est le gain de poids permis par les niveaux élevés d'indices de performances rigidité/densité et contrainte à la rupture/densité. Dans le domaine de l'industrie alimentaire, ils permettent de réaliser des emballages (souples ou rigides) transparents et avec des propriétés barrière élevées qui permettent de conserver au mieux les aliments. Excellents isolants électriques, ils offrent des solutions pour des domaines allant de l'électricité générale à la microélectronique. En matière de coûts (dans le domaine des transports, principalement d'économie de carburants), on chiffre à environ 500 \$ le gain associé à une réduction du poids de 1 kg pour un Boeing 747, et ce chiffre monte à 30 000 \$ pour une navette spatiale.

Évidemment, d'autres indicateurs sont à prendre en compte si l'on veut s'assurer de la pérennité de l'emploi des matériaux polymères et des composites à matrice organique. L'industrie est, en effet, très exigeante en matière de performances, mais également de maîtrise des approvisionnements, de l'exploitation, des maintenances et de la durée de vie en service.

Tout ceci nous conduit à avoir un niveau élevé d'exigence en matière de durabilité et de maîtrise du vieillissement de ces matériaux. À cette fin, ingénieurs et chercheurs doivent identifier les mécanismes de dégradation des polymères, leurs conséquences sur les propriétés, les solutions apportées par une meilleure formulation, mais également

concevoir leurs systèmes en prenant en compte les incompatibilités dans le couple « matériau – conditions d'utilisation ».

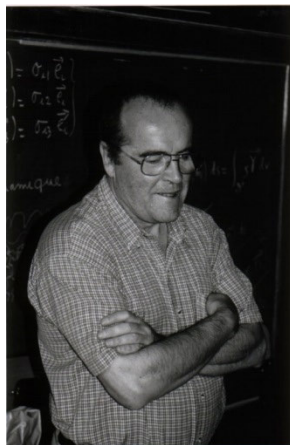
Pour y répondre, cet ouvrage est structuré en abordant :

- les études fondamentales sur les mécanismes ;
- la dégradation de différentes catégories de polymères dans leurs conditions d'utilisation ;
- des études de cas sur des systèmes réels.

Rédigé par un grand nombre de chercheurs et d'ingénieurs de la communauté du vieillissement, il constitue un hommage à la mémoire du professeur Jacques Verdu (1941-2018), professeur à l'École nationale supérieure des Arts et Métiers qui a joué un rôle majeur dans l'étude de ces phénomènes et inspiré de nombreuses vocations dans ce domaine, notamment parmi les co-auteurs de cet ouvrage.

Je tiens à terminer ce propos introductif en témoignant ma plus profonde gratitude au professeur Jean Pierre Chevalier, pour la confiance qu'il m'a faite en me proposant de coordonner cet ouvrage et l'aide inestimable qu'il m'a apportée dans l'étape de finalisation du manuscrit. Je remercie également chaleureusement le professeur Samuel Forrest, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'en rédiger la préface.

In memoriam



Après des études à l'École nationale supérieure de chimie de Montpellier, Jacques Verdu a commencé sa carrière au Centre des matériaux plastiques de l'ENSAM en 1966, où il est devenu maître-assistant en 1971. Après avoir soutenu en 1976 sa thèse

portant sur l'étude de la photo-oxydation du PVC, préparée sous la direction du professeur Sigwalt, il est devenu professeur des universités en 1981. Il a créé le Laboratoire de transformation et de vieillissement des polymères qu'il a dirigé jusqu'en 2005. Ses travaux de recherche y ont principalement porté sur l'étude des mécanismes et des cinétiques de vieillissement oxydant, le vieillissement humide et l'étude des relations structure/propriétés dans les réseaux thermodurcissables. Ils ont conduit à la publication d'environ 300 articles, d'une vingtaine d'ouvrages et de chapitres, ainsi qu'à de nombreux prix : médaille Montgolfier de la Société pour l'encouragement de l'industrie française (1999), prix Nessim Habif de la Société des ingénieurs Arts et Métiers (2002), médaille de l'Institut des polymères de l'Académie des sciences slovaques (2003), médaille de la Ville de Lyon (2004) et médaille Réaumur de la SF2M (2005). Durant sa carrière, Jacques Verdu a dirigé une cinquantaine de doctorants, au nombre desquels le coordonnateur de cet ouvrage, qui tient à lui exprimer la reconnaissance la plus sincère envers le formidable mentor qu'il aura été.