

# Table des matières

<b>Préface</b> . . . . .	1
Samuel FOREST	
<b>Introduction</b> . . . . .	5
Emmanuel RICHAUD	
<b>Chapitre 1. Aspects mécanistiques et cinétiques du vieillissement oxydant.</b> . . . . .	9
Emmanuel RICHAUD	
1.1. Introduction . . . . .	9
1.2. Mécanismes d'oxydation . . . . .	10
1.2.1. Mécanisme général . . . . .	10
1.2.2. Aspects cinétiques . . . . .	16
1.2.3. Contrôle par la diffusion de l'oxygène . . . . .	18
1.3. Modélisation cinétique . . . . .	21
1.3.1. Introduction . . . . .	21
1.3.2. Schéma standard . . . . .	21
1.3.3. Stratégie d'estimation des constantes de vitesse et ordres de grandeur . . . . .	27
1.4. Conclusion . . . . .	29
1.5. Bibliographie . . . . .	29
<b>Chapitre 2. Vieillissement des polymères en présence d'eau</b> . . . . .	33
Emmanuel RICHAUD	
2.1. Introduction . . . . .	33
2.2. Le vieillissement physique des polymères en présence d'eau . . . . .	33

2.2.1. Solubilité de l'eau dans les polymères. . . . .	34
2.2.2. Diffusivité de l'eau dans les polymères . . . . .	38
2.2.3. Les conséquences du vieillissement physique par absorption d'eau sur les propriétés mécaniques des polymères. . . . .	40
2.3. Le vieillissement chimique en présence d'eau (hydrolyse). . . . .	42
2.3.1. Cas général. . . . .	43
2.3.2. Quelques cas pratiques d'hydrolyse . . . . .	44
2.3.3. Conséquences sur les propriétés mécaniques. . . . .	48
2.3.4. Stabilisation contre le vieillissement hydrolytique . . . . .	49
2.4. Conclusion . . . . .	50
2.5. Bibliographie. . . . .	50

### **Chapitre 3. Polymères sous rayonnements ionisants : introduction et principes de base . . . . . 55**

Yvette NGONO

3.1. Introduction. . . . .	55
3.2. Généralités sur les rayonnements ionisants . . . . .	62
3.2.1. Définition du rayonnement ionisant . . . . .	62
3.2.2. Sources de rayonnements ionisants . . . . .	63
3.2.3. Quantifier l'énergie déposée et les effets des rayonnements sur la matière . . . . .	64
3.3. Interactions rayonnements ionisants/polymères : processus initiaux . . . . .	67
3.3.1. Interactions photons-polymères. . . . .	67
3.3.2. Interactions particules-polymères . . . . .	69
3.3.3. Différences et similitudes entre les différents types de rayonnements ionisants . . . . .	75
3.4. Évolution des polymères sous rayonnements ionisants . . . . .	77
3.4.1. Les espèces primaires . . . . .	77
3.4.2. Transformation des espèces primaires. . . . .	78
3.4.3. Évolution des radicaux : la formation des défauts. . . . .	81
3.4.4. Paramètres influençant la stabilité des polymères sous rayonnements . . . . .	85
3.4.5. La spécificité des ions lourds . . . . .	96
3.5. Conclusion . . . . .	99
3.6. Remerciements. . . . .	102
3.7. Bibliographie. . . . .	102

<b>Chapitre 4. Stabilisation</b> . . . . .	109
Emmanuel RICHAUD	
4.1. Introduction. . . . .	109
4.2. Réactions chimiques de stabilisation contre le vieillissement thermo-oxydant . . . . .	109
4.2.1. Stratégie de stabilisation contre le vieillissement oxydant . . . . .	109
4.2.2. Aspects cinétiques . . . . .	114
4.3. Stabilisation contre le vieillissement photochimique . . . . .	117
4.3.1. Absorbours UV . . . . .	118
4.3.2. <i>Quenchers</i> . . . . .	119
4.3.3. Pigments . . . . .	120
4.4. Synergies/antagonismes . . . . .	120
4.5. Exemple de stabilisations spécifiques . . . . .	121
4.5.1. Stabilisation du PVC contre la déshydrochloruration . . . . .	121
4.5.2. Stabilisation contre la dépolymérisation. . . . .	123
4.6. Phénomènes physiques impliqués dans la stabilisation externe des polymères . . . . .	124
4.6.1. Solubilité des stabilisants . . . . .	124
4.6.2. Volatilité/perte surfacique des stabilisants . . . . .	126
4.6.3. Diffusivité des stabilisants. . . . .	127
4.6.4. Analyse cinétique des phénomènes de migration . . . . .	129
4.7. Méthodes de détection et d'évaluation des antioxydants . . . . .	130
4.8. Conclusion . . . . .	131
4.9. Bibliographie. . . . .	132
<b>Chapitre 5. Effet du vieillissement chimique sur les propriétés mécaniques</b> . . . . .	135
Emmanuel RICHAUD	
5.1. Introduction. . . . .	135
5.2. Cas des thermoplastiques. . . . .	136
5.2.1. Variation de la masse molaire moyenne. . . . .	136
5.2.2. Température de transition vitreuse . . . . .	137
5.2.3. Viscosité à l'état fondu. . . . .	138
5.2.4. Propriétés à la rupture . . . . .	139
5.3. Cas des réseaux . . . . .	142
5.3.1. Cas des réseaux à l'état caoutchoutique : les élastomères . . . . .	142
5.3.2. Cas des réseaux à l'état vitreux : les thermodurcissables . . . . .	144
5.4. Conclusion . . . . .	148
5.5. Bibliographie. . . . .	148

<b>Chapitre 6. Le vieillissement physique par relaxation structurale dans les polymères</b> . . . . .	<b>151</b>
Blandine QUÉLENNEC, Nicolas DELPOUVE et Laurent DELBREILH	
6.1. Préambule : la transition vitreuse et l'état vitreux . . . . .	151
6.1.1. La transition vitreuse . . . . .	152
6.1.2. Caractéristiques de l'état vitreux . . . . .	164
6.2. Repères historiques dans l'étude du vieillissement physique. . . . .	165
6.2.1. Les observations de Tool et le concept de température fictive. . . . .	165
6.2.2. Les limites énoncées par Ritland . . . . .	165
6.2.3. Les expériences de Kovacs . . . . .	166
6.2.4. Contributions théoriques. . . . .	169
6.2.5. Le suivi des propriétés mécaniques . . . . .	178
6.3. Méthodes expérimentales pour étudier le vieillissement physique (VRS). . . . .	181
6.3.1. Analyse calorimétrique différentielle . . . . .	181
6.3.2. Calorimétrie à balayage rapide . . . . .	185
6.3.3. Spectroscopie diélectrique à large bande . . . . .	186
6.3.4. Les courants de dépolarisation thermo-stimulés . . . . .	188
6.3.5. Analyse mécanique dynamique. . . . .	191
6.3.6. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire . . . . .	192
6.3.7. Spectroscopie temporelle d'annihilation de positrons. . . . .	193
6.3.8. Ellipsométrie. . . . .	194
6.3.9. Spectroscopie Raman. . . . .	195
6.4. Le vieillissement physique dans les systèmes vitreux . . . . .	196
6.4.1. Les polymères thermodurcissables. . . . .	196
6.4.2. Les polymères thermoplastiques amorphes. . . . .	197
6.4.3. Les polymères semi-cristallins . . . . .	201
6.4.4. Les copolymères . . . . .	203
6.4.5. Les composites, les nanocomposites. . . . .	203
6.4.6. Les polymères face à des systèmes modèles : les verres de chalcogénure. . . . .	205
6.5. Vers une meilleure compréhension du vieillissement physique . . . . .	206
6.5.1. Nature des dynamiques de relaxation dans l'état vitreux. . . . .	207
6.5.2. Une cinétique d'équilibration en plusieurs étapes . . . . .	208
6.5.3. Sensibilité du vieillissement par relaxation structurale aux effets d'échelle et comportement d'un polymère confiné. . . . .	210
6.5.4. Possibilité d'une cristallisation consécutive au vieillissement par relaxation structurale . . . . .	212
6.5.5. Prédire l'influence des facteurs environnementaux sur le vieillissement physique. . . . .	213

---

6.6. Conclusion . . . . .	215
6.7. Bibliographie . . . . .	216
<b>Chapitre 7. Quelques aspects de la fatigue des élastomères . . . . .</b>	<b>241</b>
Stéphane MÉO, Alexis DELATTRE, Jean-Louis POISSON, Florian LACROIX et Stéphane LEJEUNES	
7.1. Introduction . . . . .	241
7.2. Positionnement du problème . . . . .	243
7.2.1. La fatigue de manière générale . . . . .	243
7.2.2. La fatigue des élastomères . . . . .	243
7.2.3. Un exemple d'étude en initiation . . . . .	253
7.3. Conclusion . . . . .	266
7.4. Bibliographie . . . . .	266
<b>Chapitre 8. Influence de la mobilité moléculaire du polyamide 6,6 et sur le comportement mécanique . . . . .</b>	<b>273</b>
Agustín RIOS DE ANDA, Louise-Anne FILLOT et Paul SOTTA	
8.1. Introduction . . . . .	273
8.2. Matériaux et techniques . . . . .	277
8.3. Sorption et effet plastifiant de solvants polaires et apolaires purs et des mélanges de solvants sur du PA6,6 pur . . . . .	281
8.4. Propriétés des PA6,6 additivés ou modifiés chimiquement . . . . .	291
8.5. Conclusion . . . . .	299
8.6. Bibliographie . . . . .	300
<b>Chapitre 9. Approche probabiliste de la dégradation des réseaux polymères . . . . .</b>	<b>305</b>
Pierre GILORMINI	
9.1. Introduction . . . . .	305
9.2. Simulation numérique . . . . .	307
9.3. Approche probabiliste de la dégradation . . . . .	308
9.4. Premier exemple : réseau trifonctionnel avec un ou deux groupes réactifs par chaîne . . . . .	310
9.5. Deuxième exemple : réseau trifonctionnel avec plus de deux groupes réactifs par chaîne . . . . .	312
9.6. Troisième exemple : un réseau tétrafonctionnel . . . . .	315

9.7. Conclusion . . . . .	317
9.8. Bibliographie. . . . .	317
<b>Liste des auteurs. . . . .</b>	<b>319</b>
<b>Index . . . . .</b>	<b>321</b>
<b>Sommaire de <i>Vieillissement des polymères industriels 2</i> . . . . .</b>	<b>325</b>