Vieillissement des matériaux polymères et des composites

Jacques Lacoste et Sandrine Therias

Résumé Les matériaux polymères associés ou non à des renforts (cas des matériaux composites à matrice organique) possèdent souvent une résistance limitée au vieillissement qu'il convient de bien identifier si l'on veut garantir leurs propriétés d'usage sur le long terme. Cet article, qui souligne l'activité des chimistes auvergnats dans ce domaine (sur le plan fondamental et appliqué), décrit les principaux aspects du vieillissement : l'influence des contraintes environnementales (UV, chaleur, oxygène…) ; les mécanismes chimiques de la dégradation ; la problématique de la simulation et de l'accélération des phénomènes en laboratoire ; et enfin l'approche permettant soit de prolonger la durée de vie du matériau, soit de la programmer pour faire face au cas particulier de la dispersion accidentelle ou à faible flux des matériaux polymères d'origine fossile ou non intrinsèquement biodégradables dans l'environnement.

Mots-clés **Dégradation et stabilisation des polymères, photovieillissement, thermovieillissement, durabilité, polymères oxo-biodégradables.**

Abstract **Polymers and composites ageing**
Polymer materials associated or not with reinforcements (for composite materials with organic matrix) often have limited resistance to ageing that has to be identify to ensure their use properties including the long term. This article, which highlights the activity of Auvergne chemists in this field (on the fundamental and applied level), describes the main aspects of the problem: the influence of environmental stresses (UV, heat, oxygen...), the chemical mechanisms of degradation, the problem of the simulation and the acceleration of the phenomena at the laboratory scale, and finally the approach both to extend the lifetime of the material or, conversely, in the particular case of the accidental dispersion in environment, to program the lifetime of the material so that to make it biodegradable.

Keywords **Polymer degradation and stability, photoageing, thermal-ageing, lifetime, oxo-biodegradable polymers.**

C'est sous l'impulsion du professeur Jacques Lemaire (École Nationale Supérieure de Chimie et Université Blaise Pascal) que, dans les années 1970, le site de Clermont-Ferrand a choisi de s'intéresser aux effets de la lumière sur les matériaux polymères et sur les produits dispersés dans l'environnement (essentiellement en solution aqueuse). Malgré l'intérêt de nombreux laboratoires de par le monde pour la photochimie, peu d'applications industrielles en ont résulté, même si l'on peut noter quelques développements remarquables, notamment dans le domaine des polymères (photoréticulations, photochloration du PVC…).

Au fil des ans, l'UMR CNRS de « photochimie moléculaire et macromoléculaire » – devenue en 2012 l'équipe Photochimie[1] de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) – s'est intéressée aux mécanismes de dégradation photothermique (effets combinés de la lumière et de la température) ou purement thermique de la plupart des familles de polymères. L'approche physico-chimique mise en œuvre a permis de proposer des méthodes de photovieillissement accéléré représentatives de la réalité du terrain.

L'importance des polymères dans notre environnement quotidien a motivé le monde industriel des polymères (producteurs de résines et d'additifs, transformateurs), confronté au problème récurrent de la perte au cours du temps de certaines propriétés, rédhibitoire dans nombre d'applications (aspect, résistance mécanique), à se rapprocher du laboratoire. C'est après de nombreuses collaborations fructueuses que le professeur Lemaire a créé en 1986 une structure de transfert, à l'époque unique en France, le Centre National d'Évaluation de Photoprotection (CNEP), avec un statut de filiale d'université.

Le laboratoire et le CNEP, riches d'une trentaine de chercheurs, continuent l'aventure du « thème du vieillissement des matériaux polymères », un ensemble de compétences sans analogue dans le monde.

On notera que le CNEP a initié plus tard une collaboration très fructueuse avec une autre équipe de l'ICCF (SEESIB/A.M. Delort), qui sera peu détaillée ici mais évoquée dans la dernière partie de cet article.

La réussite de ces recherches collaboratives a de plus conduit le monde industriel (comme le monde académique) à envisager la question du vieillissement d'un point de vue plus entraîné essentiellement sur deux points :

- Le *phénomène de vieillissement*, s'il peut être observé par des méthodes physiques (évolution des propriétés mécaniques, de l'aspect de surface…), comme ce fut le cas de manière exclusive pendant plusieurs décennies, peut et doit être appréhendé au niveau des phénomènes mis en jeu. Une approche physico-chimique, non destructive, basée sur les spectrophotométries infrarouge et UV-visible, pratiquée depuis

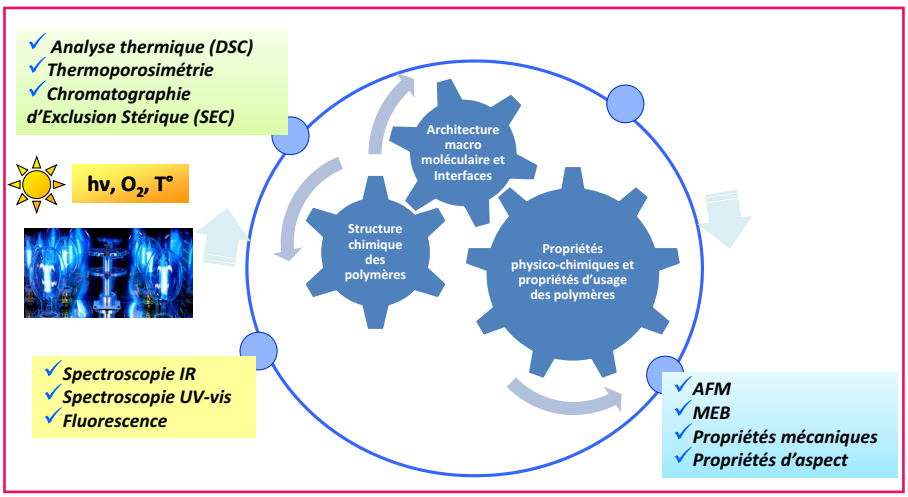


Figure 1 - Approche physico-chimique pour la compréhension des mécanismes de dégradation des polymères.

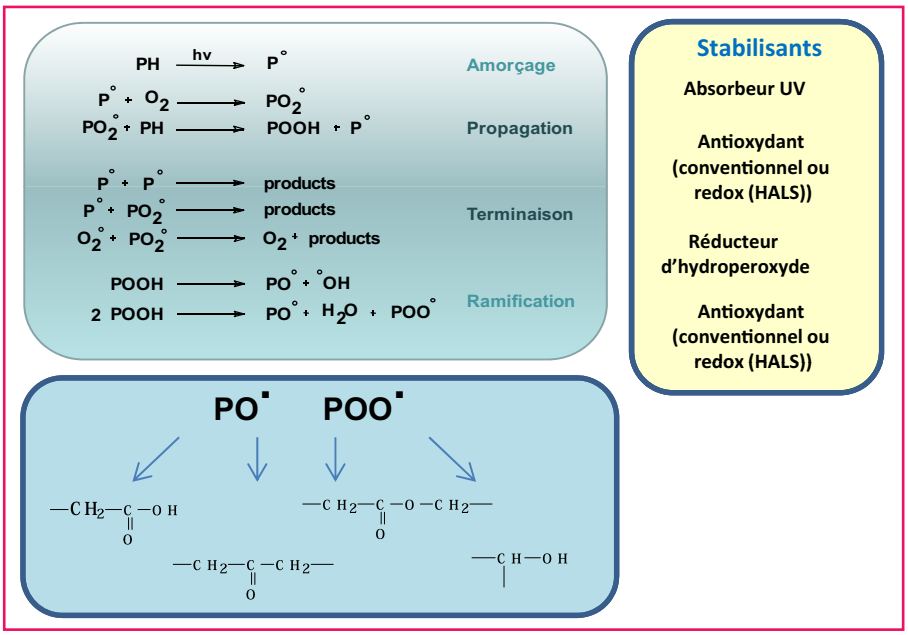


Figure 2 - Mécanisme d'oxydation radicalaire en chaîne d'un polymère (PH).

une vingtaine d'années en milieu universitaire, est désormais reconnue par une norme ISO (10-640 de 2012) [1], grâce notamment à l'implication du CNEP dans les comités de normalisation.

• Le *photovieillissement climatique*, caractérisé par une grande variabilité (avec les saisons, l'heure du jour, la latitude, les nuages…), a été simulé dans un premier temps en laboratoire (enceintes de type WheatherOmeter/Xenotest) ; il s'agissait de reproduire le maximum de phénomènes mais en s'interdisant de trop les accélérer pour éviter de maximiser certains effets aux dépends d'autres[2]. Ces enceintes, intéressantes mais avec un facteur d'accélération exigeant environ un millier d'heures pour simuler une année (exposition plein sud dans le sud de la France), ne permettent pas de réaliser facilement des projections sur 25-30 ans – comme il est nécessaire pour certaines applications industrielles (photovoltaïque par exemple). Pour lever cet obstacle, en profitant de nos compétences de photochimistes, nous avons pu proposer des enceintes de photovieillissement (aujourd'hui commercialisées sous le nom Atlas SEPAP 12-24 [2]) qui, en utilisant des sources mercure et en assurant un contrôle strict de la température de l'échantillon, permettent d'obtenir un facteur d'accélération environ trois fois plus élevé que celui des classiques WOM/Xenotests. Une norme CEN de janvier 2014 [3] valide aujourd'hui cette approche d'une méthode accélérée, basée sur une source mercure, et représentative du photovieillissement naturel (observé sur stations d'essai, à Bandol ou Sanary par exemple).

La compréhension des mécanismes de dégradation

La compréhension des mécanismes réactionnels de dégradation des polymères est nécessaire pour pouvoir proposer des stratégies de stabilisation et prédire des durées de vie sur la base de tests de vieillissement artificiels accélérés. Il est nécessaire pour ce faire d'utiliser des méthodes analytiques destinées à caractériser la dégradation du polymère aux différentes échelles (*figure 1*).

Les modifications de structure chimique du polymère résultant du photovieillissement – sous l'effet des contraintes lumière, température et oxygène – sont pour une part importante dues à des réactions d'oxydation, et donc caractérisées par la formation de photoproduits d'oxydation dont l'identification permettra d'approcher les mécanismes de dégradation.

L'oxydation des polymères, que ce soit sous l'effet de la lumière et/ou de la température, peut être décrite par un mécanisme radicalaire en chaîne, représenté par le schéma de la *figure 2*.

Les hydroperoxydes, qui sont en fait les premiers produits observables à température ambiante, sont instables thermiquement et photochimiquement et se décomposent pour donner des macroradicaux alcoxyles PO$^\bullet$ et des radicaux hydroxyles HO$^\bullet$, eux-mêmes très réactifs. L'étude des radicaux peut être appréhendée par analyse RPE à basse température [4]. En fonction de la structure chimique du polymère PH, les radicaux PO$^\bullet$ vont évoluer pour former des produits d'oxydation. Ce sont les produits finaux qui seront détectés par les analyses physico-chimiques, et c'est sur la base de leur identification que peuvent être proposés des mécanismes de dégradation.

L'approche physico-chimique de la dégradation des polymères est basée, d'une part sur l'analyse de polymères à l'état solide sous forme de films ou de plaques (spectrophotométries IRTF adaptées), et d'autre part sur l'analyse de la phase gaz pour identifier les produits de faible masse molaire ayant éventuellement migré à la surface du polymère[3]. On obtient alors un bilan global des produits de dégradation du matériau. Ainsi, à titre d'illustration de la démarche analytique mise en jeu, l'étude de la photooxydation d'un polymère biosourcé tel que l'acide polylactique (PLA) permet de proposer un mécanisme de dégradation

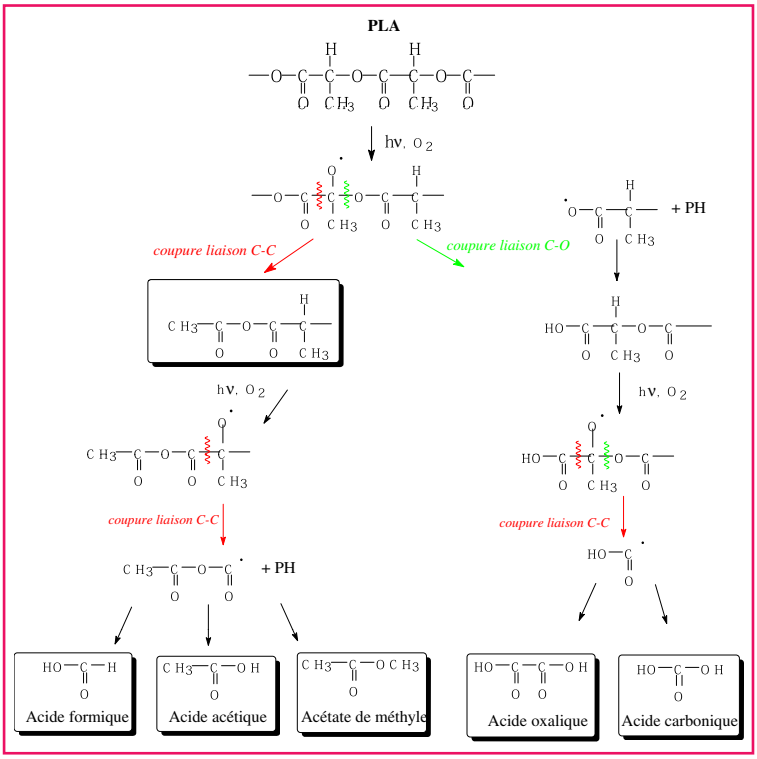


Figure 3 - Mécanisme de photooxydation de l'acide polylactique (PLA).

(*figure 3*) qui prend en compte les produits de dégradation de la phase solide et de la phase gaz [5]. On notera que des phénomènes similaires ont été observés sur le polypropylène dans lequel les coupures de chaînes sont également très importantes [6].

Les études menées depuis de nombreuses années dans l'équipe Photochimie de l'ICCF ont permis d'élucider les mécanismes d'oxydation photochimique, thermique et aussi radiochimique des polymères de large diffusion – polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polycarbonate (PC), polychlorure de vinyle (PVC)… –, ainsi que de nombreux polymères techniques en développement, comme par exemple le poly-3-hexylthiophène (P3HT) [7], polymère utilisé pour des applications en cellules photovoltaïques dans le domaine de l'énergie solaire.

Le défi du polymère durable

Dans la grande majorité de leurs applications, les polymères se doivent d'avoir une durée de vie la plus longue possible afin de limiter le remplacement des pièces et l'éventuel recours à leur recyclage.

La stratégie de la stabilisation

La fragilité des polymères organiques vis-à-vis du vieillissement a déjà été soulignée, même si ce niveau de fragilité varie fortement d'un polymère à l'autre, qu'il s'agisse de la tenue thermique ou photochimique. Le polypropylène isotactique (le seul commercialisé) et l'ensemble des polymères diéniques (polybutadiène, polyisoprènes…), qui figurent par exemple parmi les matrices les plus fragiles en raison de leur structure chimique, n'en sont pas rendus moins utilisables grâce à la maîtrise de leur stabilisation[4].

La connaissance des mécanismes de dégradation de la plupart des polymères a permis de rationaliser l'usage des agents stabilisants (*figure 2*) (dont beaucoup ont été découverts de façon empirique).

• ***Pour la protection des UV du rayonnement solaire*** (dont la partie la plus agressive se situe dans l'UV entre 300 et 400 nm), on a recours à des molécules fortement absorbantes dans cette région spectrale (pas au-delà pour éviter l'apparition de jaunissement) mais qui, et cette propriété est plus rare, induisent des transitions non radiatives de désactivation qui ne sont pas nocives pour le polymère à protéger. La protection UV est obtenue aujourd'hui essentiellement par l'usage de trois familles de molécules, toutes ayant un groupement hydroxyle modifiable par photoisomérisation : les ortho hydroxy benzophénones, les ortho hydroxy benzo triazoles et les ortho hydroxy benzo triazines (les plus récentes), toutes ces familles étant bien sûr déclinées en un grand nombre de molécules pour une meilleure adaptation au matériau à protéger. Sur le plan pratique, ces molécules doivent être utilisées en concentration locale suffisamment grande pour assurer une bonne protection à moindre coût, leurs coefficients d'absorption sont couramment supérieurs à 10^5 L mole^{-1} cm^{-1}.

• ***Pour la protection à la fois thermique et photochimique***, on utilise des molécules qui vont capter les différentes entités chimiques issues de l'attaque radicalaire du matériau polymère (voir *encadré*). Les antioxydants (phénols, amines aromatiques…) vont capter les radicaux (P$^\bullet$ mais surtout PO$^\bullet$ et POO$^\bullet$), là encore en se transformant en espèces inactives (radicaux aromatiques stables). Cependant, ces molécules absorbant dans l'UV – voire même dans le visible pour certaines amines aromatiques dites « tâchantes » –, on les associe souvent à d'autres molécules, des pipéridines bloquées (« hindered amines (light) stabilizers » : HALS), qui n'absorbent pas dans l'UV et qui fonctionnent selon un processus redox en interagissant à la fois avec les radicaux sous leur forme réduite (P$^\bullet$) et oxydée (POO$^\bullet$). D'autres familles de molécules comme des phosphites peuvent être également ajoutées pour réduire (en alcools) les hydroperoxydes qui peuvent être également présents (ils sont issus de la désactivation des radicaux POO$^\bullet$). La plupart de ces molécules ont un rôle sacrificiel (même les

L'attaque radicalaire

Le vieillissement des matériaux polymères (sous l'action des contraintes chaleur, dioxygène, +/- UV) suit des processus radicalaires qui conduisent à la formation de fonctions chimiques oxydées telles que des alcools, des cétones et des acides carboxyliques. La coupure des chaînes macromoléculaires est le résultat le plus courant, mais pour certains polymères (notamment certains élastomères), des réactions de réticulation peuvent se produire. Le phénomène de coupures de chaînes va être exacerbé en présence de rayonnement UV ($\lambda > 300$ nm) en raison de la décomposition photochimique des cétones (réactions de Norrish). Ce vieillissement, qui est un phénomène auto-accéléré, va provoquer des détériorations significatives des propriétés d'usage du polymère (décolorations, jaunissements, fissurations, fragilisations vis-à-vis de toute sollicitation mécanique) qui seront plus ou moins acceptables selon les applications. Plusieurs familles de molécules (stabilisants) peuvent ralentir ou annihiler ces processus en intervenant à tous les niveaux de fragilisation et permettre d'augmenter les durées d'usage (cas du polypropylène par exemple). À l'opposé, d'autres types de molécules (pro-oxydantes) permettent de limiter volontairement les durées de vie, notamment pour des raisons environnementales.

HALS dont le nombre de cycles redox serait voisin de 50) et le taux utilisé doit être soigneusement optimisé pour réduire les coûts de la matière. De même, nombre de polymères étant non polaires, et la plupart de ces additifs étant polaires et peu miscibles, on a souvent recours à des agents compatibilisants pour optimiser les formulations. Enfin, une attention particulière doit être portée aux capacités de migration de ces additifs ; les molécules les plus légères, migrantes, sont indispensables pour la protection aux UV, mais leur disparition de la matrice par exsudation doit être prise en compte, alors que les molécules plus lourdes, également indispensables, sont par nature beaucoup moins migrantes. C'est pourquoi on associe souvent les deux notamment pour les antioxydants redox HALS.

On notera que la présence des autres agents de formulation immanquablement présents dans les polymères industriels pourra affecter les vitesses de dégradation, mais surtout affecter l'efficacité des agents stabilisants car ceux-ci ayant la plupart du temps un caractère polaire, ils pourront inter-réagir (par adsorption par exemple) avec d'autres composés polaires présents dans les formulations (talc, carbonate de calcium, dioxyde de titane…). L'action des charges et plus récemment des nanocharges doit être examinée au cas par cas car on peut observer des effets positifs ou négatifs [8-9]. De même, le comportement des matériaux composites (à matrice organique), caractérisés par la présence d'une charge renforçante, devra être traité de la même façon.

Les défis

Les défis sont nombreux et l'on se souvient que les premières « matières plastiques » se sont rapidement construit une image de produits peu durables et peu fiables, tant leur dégradation était rapide et se traduisait par des pertes rédhibitoires de propriétés physiques (coloration, résistance...). Aujourd'hui, la durabilité de la plupart des « polymères » est maîtrisable et elle apparaît comme un élément de plus en plus important dans la démarche qualité. Selon les secteurs, les durées d'usage à garantir sont très variables (trois ans pour une serre agricole, huit ans pour une automobile, garantie décennale pour le BTP, 20-25 ans pour le photovoltaïque ou les ponts à haubans…), mais la complexité des formulations à utiliser nécessite souvent qu'une étude de durabilité soit faite au cas par cas, sachant qu'une défaillance reconnue par un tribunal peut coûter des sommes considérables au responsable désigné, et quelquefois mettre en péril l'existence même de son entreprise (PME notamment).

Les facteurs d'accélération

Il s'agit d'un autre défi car la mise au point de tout nouveau matériau doit pouvoir s'affranchir au maximum du délai nécessaire pour valider sa durabilité, ce qui implique des études de vieillissement accéléré.

- ***Le vieillissement thermique*** peut être anticipé par les chimistes en utilisant la loi d'Arrhenius (la vitesse d'une réaction augmente avec la température selon une loi exponentielle faisant intervenir une énergie d'activation mesurable). Les énergies d'activation apparentes des oxydations mises en jeu dans les vieillissements des polymères sont souvent voisines de 100 kJ mole^{-1}, ce qui conduit approximativement à un doublement de la vitesse en n'augmentant la température que de 10 °C (exemple souvent donné aux étudiants). Cela constitue une première approche, mais il est préférable de mesurer l'énergie d'activation au cas par cas en faisant des essais à trois ou quatre températures. Cette approche doit cependant s'assurer que les températures mises en jeu ne modifient pas la structure du matériau (au dessous ou au-dessus de la Tg par exemple). De même, le cas des matériaux susceptibles de subir des vieillissements physiques dans les domaines de températures considérés doit être traité avec précaution (cas du polycarbonate).

- ***Le vieillissement photochimique*** a déjà été évoqué dans l'introduction. L'approche physico-chimique que nous développons avec succès depuis plus de trente ans permet de s'assurer que le photovieillissement accéléré résultant de l'exposition dans les enceintes SEPAP 12-24 est représentatif du vieillissement naturel réalisé dans une station officielle (ou sur le toit du CNEP). Dès lors, un simple rapport des temps nécessaires à l'obtention d'un niveau équivalent d'oxydation chimique du polymère en moyen accéléré et en naturel nous permet de mesurer un facteur d'accélération (*figure 4*).

L'approche ultra-accélérée

Pour certaines applications, notamment l'évaluation de durabilités à très long terme (20-25 ans) ou la réduction des temps de mise au point de nouveaux matériaux (par exemple pour l'industrie automobile), la demande est forte pour augmenter encore ces facteurs d'accélération afin de réduire les durées d'évaluation en laboratoire. L'équipe de Clermont-Ferrand a développé récemment un nouveau prototype qui vient d'être commercialisé par la société Atlas (décembre 2014) sous le nom de « SEPAP MHE » ; sa technologie, toujours basée sur une source à vapeur de mercure moyenne pression, a été optimisée pour conserver une bonne représentativité de la réalité du terrain[5].

Les exemples

En prenant la référence d'un an d'exposition dans le sud de la France (orientation 45° sud), les différents systèmes d'exposition validés par des normes internationales (sources xénon, mercure, halogénures métalliques, tubes fluorescents, arc au carbone) permettent de réduire les durées d'exposition de façon à reproduire le vieillissement en environ 1 000 h (pour les enceintes dites de simulation), environ 300 h pour les enceintes SEPAP 12-24 et environ 300 et 70 h pour la nouvelle SEPAP MHE (« medium & high energy »). L'intensité du rayonnement solaire peut aussi être augmentée

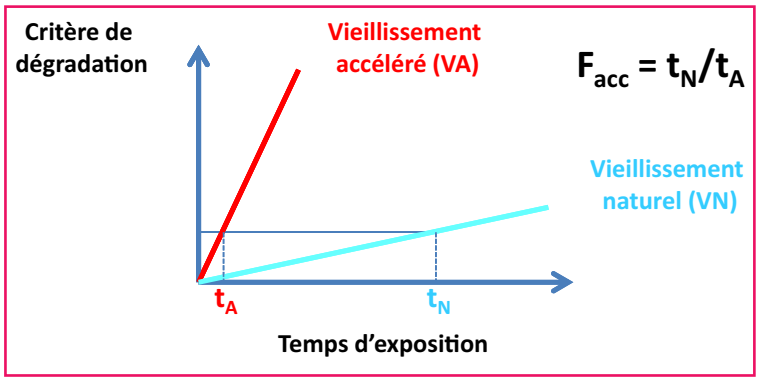


Figure 4 - Comparaison entre photovieillissement naturel et photovieillissement résultant de l'exposition dans les enceintes SEPAP 12-24.

en utilisant des miroirs de concentration ainsi qu'un dispositif suivant la course du Soleil ; il faut cependant être très vigilant pour contrôler l'émission infrarouge qui se trouve corrélativement fortement augmentée. Les concentrations en additifs de stabilisation peuvent atteindre jusqu'à 20 000 ppm (2 %) pour les durabilités les plus longues.

Le défi du polymère dégradable

Rendre les polymères durables peut devenir un inconvénient si l'on considère leur dispersion dans l'environnement en fin d'usage, car la fin d'usage n'est pas la fin de vie ; il s'ensuit une pollution par les déchets « plastiques » qui est surtout visuelle mais qui peut quelquefois affecter certaines espèces (macrotoxicité en milieu marin par exemple). Ce problème, qui est devenu un problème de société, oppose inutilement ceux qui veulent bannir les sacs plastiques traditionnels en les remplaçant par des matériaux biosourcés/biodégradables dont les coûts et les propriétés sont encore très médiocres, et ceux qui proposent de rendre biodégradables les films minces de polyéthylène ou de polypropylène actuels (très majoritairement d'origine fossile) en les additivant d'agents pro-oxydants biodégradables.

La stratégie des agents pro-oxydants

De la même façon que les chimistes savent augmenter la durée de vie des polymères en ajoutant des molécules adaptées, ils peuvent réduire cette même durée de vie, soit en modifiant le squelette polymère pour introduire des fonctions cétones photoactives (copolymères de l'éthylène avec l'oxyde de carbone ou des vinyl cétones), soit en ajoutant des additifs pro-oxydants par voie photochimique (TiO_2 photoactif, tristéarate de fer) ou thermique (distéarates de fer, manganèse ou cobalt). L'activation photochimique (la première à avoir été appliquée industriellement) a ses limites car elle réduit la dégradation à une fragmentation qui déplace le problème de la surface vers les couches plus profondes du sol. Ce point reste aujourd'hui la principale critique adressée à cette famille de polymères alors que les additifs thermoactifs qui sont à présent ajoutés aux formulations permettent de poursuivre le phénomène d'oxydation/scission de chaînes jusqu'à obtenir des fragments bioassimilables par des microorganismes courants. La fragmentation de la chaîne macromoléculaire est alors devenue oxydation ultime et les molécules finales ne sont plus des polymères mais des molécules à chaînes courtes et fortement oxydées (acides, alcools, cétones) semblables à beaucoup d'autres produits de dégradation de la matière vivante (issus des sucres, lipides, protéines par exemple).

On notera que le rôle pro-oxydant des métaux est un processus bien connu d'oxydoréduction sur les hydroperoxydes, produits primaires de la dégradation des matériaux polymères :

$$M^{n+} + POOH \rightarrow M^{(n+1)+} + {}^{-}OH + PO^{\bullet}$$

$$M^{(n+1)+} + POOH \rightarrow M^{n+} + H^{+} + PO_2^{\bullet}$$

Du polymère fragmentable vers le polymère bioassimilable

Les formulations utilisées aujourd'hui pour rendre un polymère (PE, PP…) oxobiodégradable consistent à l'additiver :
- d'une quantité contrôlée d'antioxydant phénolique (antioxydant thermique mais qui peut être détruit par les UV) pour assurer sa durée de vie en stockage et en usage,
- d'une quantité contrôlée de pro-oxydant photochimique pour assurer sa fragmentation lorsqu'il est placé à l'extérieur,
- et d'une quantité contrôlée de pro-oxydant thermique pour assurer l'oxydation ultime dans le sol qui va précéder la biodégradation.

La principale difficulté est de contrôler que les quantités utilisées (finalement un protecteur et deux agresseurs) qui vont donner les effets escomptés sur les périodes de temps choisies – par exemple un an de stockage et usage, une saison d'été pour la photofragmentation et trois ans dans le sol pour obtenir la biodégradation. Le CNEP et une équipe de chimie biologique de l'ICCF (dirigée par A.M. Delort) associés à des entreprises auvergnates du film « plastique » ont abouti par leurs travaux [10] à l'élaboration de deux protocoles qui font aujourd'hui l'objet d'un accord AFNOR [11] approuvé par une vingtaine d'entreprises françaises :

1. La prédiction du comportement court terme par des essais de thermodégradation et de photodégradation accélérées telles que définies précédemment.

La période de stockage/usage est assurée par un test de vieillissement thermique à 60 °C. La période en extérieur est contrôlée par un test en enceinte de photovieillissement accéléré. Enfin, la période dans le sol est contrôlée par un test de vieillissement thermique à 60 °C, mais qui est précédé par une courte période de photovieillissement accéléré ayant pour but de détruire l'antioxydant phénolique (comme le fait la période d'exposition à l'extérieur).

2. Le contrôle de la biodégradabilité acquise par des tests de biodégradation.

Ce contrôle, qui dure six mois, n'est effectué que sur les échantillons ayant subi les précédents tests avec succès (leur degré d'oxydation est tel que l'absorbance de la bande IR-carbonyle caractérisant l'oxydation ait une valeur minimum de 0,3 pour un film de 10 µm d'épaisseur). Il consiste à incuber des microorganismes courants (de type *Rhodococcus*) en présence du polymère oxydé comme unique substrat et à quantifier la formation d'adénosine triphosphate (ATP) au cours du temps, formation qui représente l'accumulation d'énergie dans la cellule et qui est la preuve de l'assimilation du polymère oxydé par le microorganisme[6].

Pourquoi ne pas opposer les polymères biosourcés et biodégradables et les polymères non biosourcés (fossiles) pouvant être rendus dégradables par additivation

Ces deux approches sont en fait complémentaires ; elles constituent toutes deux une réponse à un problème difficile mais doivent être contrôlées par des méthodes adaptées. La norme classique applicable aux polymères biodégradables [12] – quelquefois appelés « intrinsèquement » biodégradables ou « hydro » biodégradables parce qu'ils ont beaucoup d'affinité pour l'eau – n'est pas applicable aux films oxobiodégradables qui à l'état initial sont totalement apolaires ; par contre, la méthode à l'ATP [11], comme nous l'avons montré récemment [13], est applicable dans les deux cas.

Conclusion

Cet article témoigne de l'expertise accumulée par le groupe de Clermont-Ferrand (CNEP et deux équipes de l'ICCF) sur la connaissance des mécanismes de dégradation des matériaux polymères et leur exploitation à des fins industrielles, tant pour augmenter les durées d'usage que pour limiter les effets de leur dispersion accidentelle ou à faible flux dans l'environnement.

Notes et références

(1) Cette équipe compte aujourd'hui trois thématiques : Micropolluants et Réactivité (MR), POlymères, Photochimie, Propriétés et Interfaces (POPPI) et Cycle de Vie des Polymères (CVP).
(2) Une irradiance par une lampe xénon filtrée à $\lambda > 300$ nm avec une énergie de 60 W/m^2 entre 300 et 400 nm (proche de celle du Soleil au zénith en été), une température d'atmosphère contrôlable entre 50 à 70 °C, une simulation de la pluie par des aspersions d'eau de 18 min/2 h, un taux d'humidité également contrôlable.
(3) Selon le cas, la formation de ponts de réticulation peut également se produire.
(4) Dans le cas des applications courantes dans le domaine du caoutchouc, l'ajout de forte quantité de noir de carbone et le recours à la réticulation contribuent aussi à la protection des élastomères diéniques.
(5) Ce projet fait l'objet d'une recherche collaborative entre le CNEP, Renault, PSA, PolyOne et Atlas/Ametek.
(6) On notera que ce thème fait actuellement l'objet d'un contrat de recherche entre le CNEP, l'équipe d'A.M. Delort (ICCF) et la société Ribeyron (plasturgiste auvergnat) qui est financé par le Conseil régional et le FEDER d'Auvergne.

[1] Norme ISO 10-640, Methodology for assessing polymer photoageing by FTIR and UV-visible spectrometry, **2011**.
[2] http://en.wikipedia.org/wiki/Weather_testing_of_polymers
[3] Norme EN 16472, Plastics, Method for artificial accelerated photoageing using medium pressure mercury vapour lamps, **2014**.
[4] Carlsson D.J., Chmela S., Lacoste J., On the structure and yields of the first peroxyl radicals in gamma irradiated polyolefins, *Macromolecules*, **1990**, *23*, p. 4934.
[5] Therias S., Larché J.-F., Bussière P.-O., Gardette J.-L., Murariu M., Dubois P., Photochemical behavior of polylactide/ZnO nanocomposite films, *Biomacromol.*, **2012**, *13*, p. 3283.
[6] Commereuc S., Vaillant D., Philippart J.L., Lacoste J., Lemaire J., Carlsson D.J., Photo and thermal decomposition of iPP hydroperoxides, *Polym. Degrad. Stab.*, **1997**, *57*, p. 175.
[7] Manceau M., Rivaton A., Gardette J.-L., Guillerez S., Lemaitre N., The mechanism of photo- and thermooxidation of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) reconsidered, *Polym. Degrad. Stab.*, **2009**, *94*, p. 898.
[8] Morlat S., Mailhot B., Gonzalez D., Gardette J.-L., Photooxidation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites, Part I: Influence of nanoclay and compatibilising agent, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, p. 377.
[9] Morlat-Therias S., Fanton E., Gardette J.-L., Peeterbroeck S., Alexandre M., Dubois P., Polymer/carbon nanotube nanocomposites: influence of carbon nanotubes on EVA photodegradation, *Polym. Degrad. Stab.*, **2007**, *92*, p. 1873.
[10] Fontanella S., Bonhomme S., Brusson J.M., Pitteri S., Samuel G., Pichon G., Lacoste J., Fromageot D., Lemaire J., Delort A.M., Comparison of the biodegradability of various polypropylene films containing pro-oxidant additives based on Mn, Mn + Fe or Co, *Polym. Degrad. Stab.*, **2013**, *98*, p. 875, et *Polym. Degrad. Stab.*, **2010**, *95*, p. 1011 (polyethylene films).
[11] Norme AFNOR ATC T51-808, Assessment of oxobiodegradability of polyolefinic materials in the form of films, **2012**.
[12] CEN 13432, Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation, **2001**.
[13] Lemaire J., Delort A.M., Fromageot D., Lacoste J., Fontanella S., Polymères hydrobiodégradables *vs* polymères oxobiodégradables, une opposition bien inutile, *Plastiques et Caoutchoucs Magazine*, **2012**, *898*, p. 54.

J. Lacoste

Jacques Lacoste est professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand (ENSCCF) et directeur du Centre National d'Évaluation de Photoprotection (CNEP)*.

Sandrine Therias est directrice de recherche au CNRS, responsable de la thématique POPPI au sein de l'équipe Photochimie de l'ICCF (UMR CNRS 6296)**.

S. Therias

* CNEP, Ensemble universitaire des Cézeaux, BP 30234, F-63174 Aubière Cedex.
Courriel : j.lacoste@cnep-ubp.com
www.cnep-ubp.com

** Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), UMR 6296, Université Blaise Pascal, Campus des Cézeaux, 24 avenue des Landais, BP 80026, F-63171 Aubière Cedex.
Courriel : Sandrine.Therias@univ-bpclermont.fr

icmcb
institut de chimie de la matière condensée de bordeaux

INSTITUT DE CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE DE BORDEAUX

L'Institut effectue ses recherches autour de la **chimie du solide, la science des matériaux et les sciences moléculaires** et se structure autour de 4 axes de recherche :

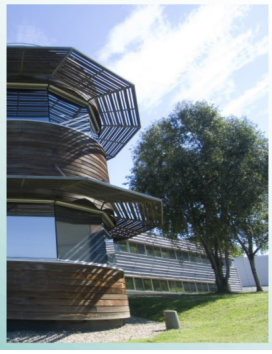
- L'ÉNERGIE
- LES MATÉRIAUX FONCTIONNELS
- LES NANOMATÉRIAUX
- L'ENVIRONNEMENT ET LE DÉVELOPPEMENT DURABLE

MISSIONS : **Concevoir, caractériser, modéliser, assembler les matériaux du futur de la nanoparticule au cristal.**

250 personnes, 7 équipes de recherche, 1 centre de ressources, 20 services collectifs et un ensemble d'équipements de pointe.

L'ICMCB est très impliqué dans des **projets de recherche régionaux** (LabEx AMADEus, Cluster LAPHIA, IRT Saint Exupéry), **nationaux** (ANR, RS2E, Investissement d'avenir) et **européens** (EMMI, IDS-FunMat et ALISTORE-ERI). L'Institut collabore également avec un grand nombre d'industriels (EADS, TOTAL, AREVA, EDF, TOYOTA, Herakles, Innoveox, Solvay, STMicroelectronics, Turbomeca, ...) et d'organismes publics (CNES, CEA, ...).

cnrs université de BORDEAUX Bordeaux INP AQUITAINE



L'ICMCB a 20 ans ! A partir de ses bases de chimie du solide, l'ICMCB a contribué à l'essor du site bordelais en sciences des matériaux. Fondé en 1995 par Jean Etourneau, puis dirigé par Claude Delmas (2004-2012), l'Institut a progressivement trouvé un équilibre entre la synthèse de nouveaux composés et leur mise en forme en s'ouvrant à de nouvelles thématiques : les matériaux hybrides, les sciences moléculaires et les fluides supercritiques.

Directeur : Mario Maglione
ICMCB - CNRS - Université de Bordeaux
www.icmcb-bordeaux.cnrs.fr