

Durabilité des géosynthétiques en Poly(alcool vinylique)

Yan Bian

► **To cite this version:**

Yan Bian. Durabilité des géosynthétiques en Poly(alcool vinylique). Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2019. Français. NNT : 2019ENAM0024 . tel-02191666

HAL Id: tel-02191666

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-02191666>

Submitted on 23 Jul 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité " Mécanique - Matériaux "

présentée et soutenue publiquement par

Yan BIAN

le 5 juin 2019

Durabilité des géotextiles en poly(alcool vinylique)

Directeur de thèse : **Xavier COLIN**

Co-encadrement de la thèse : **Mathieu ARESSY**

Jury

Mme. Isabelle ROYAUD, Professeur, Institut Jean Lamour, Université de Lorraine

M. Yves GROHENS, Professeur, IRDL, Université de Bretagne Sud

Mme. Laetitia VAN SCHOORS, Chargée de Recherche HDR, IFSTTAR

M. Pierre-Olivier BUSSIERE, Professeur, ICCF, Université Blaise Pascal

Mme. Nathalie TOUZE-FOLTZ, Directrice du centre IRSTEA d'Antony

M. Peter DAVIES, Ingénieur de recherche, LCSM, IFREMER

M. Xavier COLIN, Professeur, PIMM, ENSAM Paris

M. Matthieu ARESSY, Ingénieur Matériaux, Terre Armée

Présidente

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

**T
H
È
S
E**

REMERCIEMENTS

Ces travaux de recherche ont été effectués au sein du Laboratoire Procédé Ingénierie Mécanique et Matériaux de l'ENSAM de Paris, en collaboration avec Terre Armée.

Je souhaite remercier tout d'abord Matthieu Aressy, mon encadrant industriel, qui m'a fait confiance pour la réalisation de cette étude, et qui a passé du temps pour le suivi de mes avancements. Merci pour ses déplacements au labo pour les réunions mensuelles.

Je tiens à remercier sincèrement Xavier Colin, mon maître de thèse, pour sa disponibilité, son suivi et son accompagnement tout au long de cette thèse. Merci pour son soutien dans les moments difficiles et pour ses conseils pertinents tout au long de la phase d'expérimentation mais surtout lors de la rédaction de ce mémoire. Merci aussi pour ses conseils et aides lors de ma recherche de travail.

J'adresse ensuite mes remerciements à l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude. Merci à Madame Isabelle Royaud d'avoir accepté de présider ce jury. Merci également à Monsieur Yves Grohens et Madame Laetitia Van Schoors pour avoir accepté d'être rapporteurs de ces travaux de thèse. Enfin merci à Madame Nathalie Touze-Foltz, Monsieur Pierre-Olivier Bussière et Monsieur Peter Davies pour avoir examiné ce travail. Je tiens à vous remercier pour les échanges pertinents et constructifs le jour de la soutenance.

Un grand merci à l'ensemble des membres du laboratoire PIMM pour l'accueil chaleureux, la bonne ambiance et tous les bons moments passés ensemble durant ces trois années.

En particulier, je remercie Farida Zidekhile pour son accueil au labo et son aide pour mon inscription, Gaëlle Minard pour son aide sur les machines d'analyse et sa disponibilité, Isabelle Derue pour son aide sur la DVS, et Alain Gaudy pour les essais mécaniques mais surtout son bonne humeur permanente et les meilleurs accras du monde !

Merci aussi à mes co-bureaux : Justine, Jing et Camille, pour tous les supers moments partagés dans la joie et la bonne humeur. Je remercie aussi Fatima, Nyhal, Maxime, Peiyue, Anne, Sarah et Abir pour tous nos moments de complicité et nos discussions.

J'aimerais également joindre une partie de mes remerciements à mon conjoint Axel, qui a su me soutenir et me rassurer dans les moments les plus stressants.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui m'ont soutenue, spécialement mes parents, la famille de mon conjoint et tous mes amis. Quelles soient remerciées de tout mon cœur.

Table des matières

Liste des illustrations	9
Liste des tableaux	19
Introduction générale.....	23
Références bibliographiques	28
Chapitre I. Etude bibliographique	31
Introduction	31
I. Géotextiles et produits apparentés.....	31
I.1 Notion et classification des géosynthétiques	31
I.2 Fonctions des géosynthétiques.....	32
I.3 Géotextiles de renforcement et polymères employés	33
II. Poly(alcool vinylique) (PVAI)	34
II.1 Généralités	34
II.2 Synthèse.....	35
II.3 Caractéristiques du PVAI	37
III. Fils de HT-PVAI	39
III.1 Mise en œuvre des fibres.....	40
III.2 Microstructure des fibres semi-cristallines	41
III.3 Propriétés des fils	43
III.3.1 Propriétés physiques.....	44
III.3.2 Propriétés chimiques	45
III.3.3 Propriétés mécaniques.....	45
IV. Vieillessement du PVAI	49
IV.1 Vieillessement humide.....	49
IV.1.1 Propriété de transport de l'eau	50
IV.1.2 Conséquences de l'absorption d'eau.....	57
IV.2 Vieillessement chimique.....	59
IV.2.1 Dégradation thermique et thermo-oxydante	59
IV.2.2 Dégradation photo-oxydante.....	65
IV.2.3 Vieillessement dans des solutions aqueuses	72
V. Méthodes de prédiction de la durée de vie.....	76
Conclusion et plan d'étude	77
Références bibliographiques	80

Chapitre II. Matériaux et techniques expérimentales	87
Introduction	87
I. Matériau	87
II. Essais de vieillissement.....	90
II.1 Vieillessement humide	90
II.1.1 A court terme (étude d'absorption de l'eau et du vieillissement physique)	90
II.1.2 A long terme (recherche d'un vieillissement chimique)	94
II.2 Vieillessement thermique	95
II.3 Vieillessement dans les solutions acides et alcalines	96
III. Méthodes de suivi du vieillissement	97
III.1 Mesure des modifications chimiques	97
III.1.1 Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier	97
III.1.2 Spectrométrie Ultraviolet-Visible	100
III.2 Mesure de l'absorption d'eau	101
III.2.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)	101
III.2.2 Calorimétrie Différentielle à Balayage à température modulée (MDSC).....	102
III.2.3 Dynamic Vapor Sorption (DVS).....	107
III.3 Conséquences aux échelles macromoléculaires et morphologiques	108
III.3.1 Mesure de T_f et X_c par MDSC	108
III.3.2 Mesure de T_g par MDSC	109
III.4 Conséquences sur les propriétés mécaniques	111
Références bibliographiques	113
Chapitre III. Vieillessement thermique	119
Introduction	119
I. Modification de la structure moléculaire	119
I.1 Spectres UV-Visible	120
I.2 Spectres IRTF	125
II. Modification des structures macromoléculaire et morphologique	139
II.1 Evolution de la température de transition vitreuse et de la teneur en eau.....	140
II.2 Evolution de la température de fusion et du taux de cristallinité	141
III. Modification des propriétés mécaniques.....	147
IV. Discussion des résultats.....	149

Conclusions	151
Références bibliographiques	153
Chapitre IV. Vieillissement humide	157
Introduction	157
I. Interactions eau-groupe polaire	157
I.1 Cinétique d'absorption d'eau	157
I.2 Equilibre d'absorption d'eau.....	162
II. Effet plastifiant de l'eau.....	166
II.1 Caractérisation des fils après différents conditionnements	166
II.2 Absorption d'eau des fils libre et sous contrainte.....	168
II.2.1 Propriétés thermo-physiques	168
II.2.2 Propriétés mécaniques	170
II.3 Conclusion	172
III. Suivi du vieillissement à long terme.....	175
III.1 Echelle moléculaire	175
III.1.1 Spectres UV-Vis.....	175
III.1.2 Spectres IRTF.....	176
III.2 Echelles macromoléculaire et morphologique	177
III.3 Echelle macroscopique.....	179
Conclusions	180
Références bibliographiques	181
Chapitre V. Vieillissement en milieu acide et alcalin.....	185
Introduction	185
I. Modification de la structure moléculaire	186
I.1 Spectres UV-Visible	186
I.2 Spectres IRTF	191
II. Modification des structures macromoléculaire et morphologique	199
II.1 Evolution de la température de transition vitreuse et de la teneur en eau.....	199
II.2 Evolution de la température de fusion et du taux de cristallinité	202
III. Modification des propriétés mécaniques.....	206
IV. Discussion des résultats.....	208

Conclusions	209
Références bibliographiques	210
Conclusion générale et perspectives	213
Annexes	220

Liste des illustrations

Introduction générale

Figure 0-1 : Principaux constituants d'un sol renforcé.	23
Figure 0-2 : Géobandes et leurs constituants.	24

Chapitre I

Figure I-1 : Exemples de géosynthétiques de renforcement : a) géogrille, b) géocomposite, c) géobande.....	33
Figure I-2 : Hydrolyse du poly(acétate de vinyle) conduisant à la formation de poly(alcool vinylique).	36
Figure I-3 : Tautomérie de l'alcool vinylique.	36
Figure I-4 : Diagramme du procédé de fabrication industrielle du PVAI [6].	37
Figure I-5 : Compétition entre liaisons hydrogène intermoléculaires et liaisons hydrogène avec l'eau [14].	38
Figure I-6 : Solubilité de la poudre de PVAI dans l'eau en fonction de taux d'hydrolyse à différentes températures [6].	39
Figure I-7 : Réaction de formalisation/acétalisation du PVAI	41
Figure I-9 : Schéma simplifié de la microstructure d'un polymère semi-cristallin.	42
Figure I-9 : Schéma de la microstructure d'une fibre de polyester étirée, axe de fibre verticale [19][20].....	42
Figure I-10 : Courbes de traction des fils de PVAI à différentes températures (Source : rapport interne Terre Armée).	47
Figure I-11 : Dépendance en température de la ténacité: 1) fils de PVAI (non acétalisés), 2) fils de PVAI torsadés (système Perlok), 3) fils de PVAI torsadés (système de coton), 4) fils de nylon 6, 5) fils de rayonne à haute ténacité, 6) fils de polyéthylène, 7) fils de polyéthylène téréphtalate (PET) [35].	48
Figure I-12 : Dépendance en température du module d'Young : (*) fil de PVAI (obtenu en utilisant de l'acide borique, non acétalisé) et (**) fil de PVAI (obtenu par filage sec, non acétalisé) [6][40].	48
Figure I-13 : Principaux types d'isotherme de sorption [41].	50

Figure I-14 : Isothermes de sorption et de désorption d'eau de la fibre de PVAI à 25°C. (A,x) fibre sans traitement thermique, sans acétalisation; (B, Δ) fibre ayant été soumise à un traitement thermique à 220°C pendant 5 min, sans acétalisation; (C,o) fibre acétalisée à 36,4 mol%.	53
Figure I-15 : Equation de Hailwood et Horrobin et ses isothermes de sorption correspondantes à différentes températures. M_{eq} est la teneur en eau à l'équilibre (wt%), T est la température en degrés Fahrenheit, h est l'humidité relative.	54
Figure I-16 : Représentation schématique des courbes de diffusion obéissant à un processus Fickien (a) et non-Fickien (b-f) [48].	55
Figure I-17 : Schématisation du gonflement : les molécules d'eau s'insèrent entre les chaînes macromoléculaires du polymère.	57
Figure I-18 : Courbes de traction uniaxiale d'un fil de HT-PVAI sec et humide [53].	59
Figure I-19 : Elimination des groupements hydroxyle et acétate latéraux pendant la dégradation thermo-mécanique du PVAI [56].	60
Figure I-20 : Thermogrammes ATG sous argon et sous air d'un film de PVAI totalement hydrolysé [54].	61
Figure I-21 : Spectres ATR-IRTF d'un film de PVAI totalement hydrolysé après différents temps d'irradiation aux UV à 185 nm à température ambiante dans l'air [59].	65
Figure I-22 : Mécanisme de dégradation du PVAI sous irradiation UV à température ambiante dans l'air [59].	66
Figure I-23 : Spectres IR d'un film de PVAI après soustraction du spectre avant vieillissement après différents temps d'irradiation aux UV à 60°C dans l'air [61].	68
Figure I-24 : Cinétique de formation des produits carbonyles (■) et de consommation des groupements CH (□) dans un film de PVAI sous irradiation UV à 60°C [61].	69
Figure I-25 : Mécanisme de photo-oxydation du PVAI à 60°C dans l'air proposé par Gaume et al.. Cas de l'attaque radicalaire sur le carbone tertiaire C_1 [61].	71
Figure I-26 : Mécanisme de photo oxydation du PVAI à 60°C dans l'air proposé par Gaume et al.. Cas de l'attaque radicalaire sur le carbone secondaire C_2 [61].	72
Figure I-27 : Mécanisme d'oxydation du PVAI au milieu aqueux oxydant proposé par Takayama [62].	72
Figure I-28 : Evolution de la résistance à la traction du fil de PVAI avec le temps d'exposition dans une solution alcaline (pH = 12,6) à différentes températures [63].	73
Figure I-29 : Diagramme d'Arrhénius de la vitesse de formation des groupements $-CO-C=C$ déterminée par analyse UV-Vis [63].	74

Figure I-30 : Mécanisme d'oxydation du fil de PVAI dans une solution alcaline (pH = 12,6) extraite du ciment entre 20 et 70°C proposé par Nishiyama et al. [63].	74
Figure I-31 : Evolution de la résistance à la traction du fil de PVAI avec le temps d'immersion dans trois différentes solutions à 80°C [14].	75
Figure I-32 : Principe d'estimation de la durée de vie par l'extrapolation arrhenienne [84].	77

Chapitre II

Figure II-1 : Formule chimique du HT-PVAI.	87
Figure II-2 : Spectre IRTF en mode transmission d'un film d'épaisseur de 10 µm de HT-PVAI non vieilli.	88
Figure II-3 : Photo de l'agitateur thermique permettant la dissolution des fibres de HT-PVAI dans le DMSO.	90
Figure II-4 : Thermogramme ATG de dégradation thermique d'un fil de HT-PVAI non vieilli (rampe de température à 10°C.min ⁻¹ sous azote).	91
Figure II-5 : Thermogrammes ATG des fils de HT-PVAI à différentes températures sous azote pendant 800 min.	92
Figure II-6 : Principe de fonctionnement de l'enceinte climatique DVS.	94
Figure II-7 : Photographies des différents matériels utilisés pour les essais de vieillissement humide : (a) tubes à essai enroulés de fils de HT-PVAI, (b) bocal en verre pour exposition des tubes à essai dans les solutions aqueuses, (c) bain-marie pour maintien des bocaux en verre à la température d'exposition ciblée.	94
Figure II-8 : (a) Exemple de spectres UV-Vis originaux d'un échantillon de PVAI avant et après vieillissement, (b) et après soustraction du spectre du PVAI non vieilli.	101
Figure II-9 : Thermogramme MDSC du fil de HT-PVAI non vieilli : décomposition du flux de chaleur (en noir) en deux composantes Réversible (rouge) et Non Réversible (vert).	104
Figure II-10 : Principaux profils de température modulée : (a) « heat-only » et (b) « heat-cool ».	104
Figure II-11 : Exemple de courbe du flux de chaleur Non-Réversible en fonction de la température pour un fil de HT-PVAI non vieilli : détermination de l'enthalpie d'évaporation de l'eau $\Delta H_{\text{vap,H}_2\text{O}}$.	107
Figure II-12 : Courbe de sorption d'eau d'un fil de HT-PVAI séché dans 50% HR à 40°C.	107
Figure II-13 : Thermogramme MDSC d'un fil de HT-PVAI non vieilli : détermination graphique de T_f et ΔH_f .	108

Figure II-14 : Superposition des thermogrammes DSC et ATG d'un fil de HT-PVAI non vieilli (vitesse de chauffage à 3 °C.min ⁻¹).	109
Figure II-15 : Exemple de courbe du flux de chaleur Réversible en fonction de la température d'un fil de HT-PVAI : détermination de T _g	110
Figure II-16 : Comparaison des zones de transition vitreuse sur la courbe du flux de chaleur Réversible de fils de HT-PVAI avec différentes teneurs en eau.	111
Figure II-17 : Photographie de machine de traction uniaxiale et du montage du fil de HT-PVAI.	112
Figure II-18 : Courbe force-déformation du fil de HT-PVAI non vieilli : détermination graphique des grandeurs mécaniques étudiées.....	113

Chapitre III

Figure III-1 : Evolution des spectres UV-Vis du HT-PVAI au cours de son vieillissement dans l'air à (a) 70°C, (b) 90°C, (c) 100°C, et (d) 120°C. Spectres obtenus après soustraction du spectre de l'échantillon non vieilli.	120
Figure III-2 : Comparaison des spectres UV-Vis des échantillons de HT-PVAI vieillis dans l'air à 70°C, 90°C et 100°C pendant environ le même temps d'exposition.	121
Figure III-3 : Evolution de l'absorbance (normalisée par l'épaisseur du film de PVAI) des structures insaturées à (a) 232 nm, (b) 284 nm et (c) 333 nm en fonction du temps d'exposition dans l'air à 70°C (en noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).	123
Figure III-4 : Evolution des proportions relatives (en mol%) des structures insaturées absorbant à 232 nm (en bleu), 284 nm (rouge) et 333 nm (vert) en fonction du temps d'exposition dans l'air à (a) 90, (b) 100 et (c) 120°C.....	125
Figure III-5 : Evolution des spectres IRTF du HT-PVAI au cours de son vieillissement dans l'air à 100°C.	126
Figure III-6 : (a) Evolution des spectres IRTF du HT-PVAI entre 1550 et 1800 cm ⁻¹ au cours de son vieillissement thermique dans l'air à 100°C. (b) Déconvolution mathématique à l'aide de fonctions gaussiennes du spectre IRTF entre 1550 et 1800 cm ⁻¹ après 345 jours de vieillissement dans l'air à 100°C.....	126
Figure III-7 : (a) Spectres IRTF du HT-PVAI après 345 jours de vieillissement dans l'air à 100°C avant (en bleu) et après (rouge) traitement NH ₃ . (b) Résultat de la soustraction de ces deux spectres (après – avant).	128

Figure III-8 : Evolution des concentrations en (a) alcools, (b) doubles liaisons carbone-carbone isolées, (c) doubles liaisons carbone-carbone conjuguées, (d) polyénones, (e) aldéhydes, (f) cétones, (g) acides carboxyliques et (h) esters au cours du vieillissement thermique du HT-PVAI dans l'air à 70°C (en noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).	131
Figure III-9 : Graphes d'Arrhenius des temps d'induction (t_i) de disparition des alcools (en noir) et d'accumulation des doubles liaisons carbone-carbone isolées (vert), doubles liaisons carbone-carbone conjuguées (orange), polyénones (gris), aldéhydes (rouge) et cétones (bleu) dans le PVAI dans l'air entre 90 et 120°C.	132
Figure III-10 : Proposition de mécanisme de vieillissement thermique du PVAI. L'oxydation résulte de l'attaque radicalaire sur le carbone tertiaire C_t portant la fonction alcool.	134
Figure III-11 : Proposition de mécanisme de formation des structures insaturées (polyènes et polyénones) par déshydratation.....	135
Figure III-12 : Mécanisme d'oxydation des méthylènes allyliques.	136
Figure III-13 : Formation d'acides carboxyliques et d'esters par oxydation des aldéhydes..	137
Figure III-14 : Formation des esters par décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes et des acides carboxyliques [28][29].	138
Figure III-15 : Evolution de la concentration de fonctions OH perdues (●) au cours du vieillissement thermique du HT-PVAI à 70°C (en noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu). Comparaison avec l'évolution de la concentration totale en doubles liaisons formées (Δ).	139
Figure III-16 : Evolution (a) de la T_g et (b) de la teneur en eau à l'équilibre avec le temps d'exposition des fils de HT-PVAI dans l'air à 70°C (en noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu) après reconditionnement dans 50% HR à 22°C pendant au moins deux semaines.	140
Figure III-17 : Isotherme de sorption à 60°C des fils de HT-PVAI non vieilli (en noir) et vieilli pendant 345 jours dans l'air à 100°C (rouge).	141
Figure III-18 : Evolution du pic de fusion des fils de HT-PVAI au cours de leur vieillissement thermique dans l'air à 100°C.....	142
Figure III-19 : Evolution (a) de T_f et (b) de X_c des fils de HT-PVAI au cours de leur vieillissement thermique dans l'air à 70°C (en noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).	143
Figure III-20 : Graphes d'Arrhenius des temps d'induction (t_i) de T_f (en vert) et de X_c (rouge) des fils de HT-PVAI dans l'air entre 90 et 120°C.....	144

Figure III-21 : Variation de T_f en fonction de X_c des fils de HT-PVAI dans l'air à 70°C (en noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).	144
Figure III-22 : Evolution (a) de l_c et (b) de σ_e des fils de HT-PVAI au cours de leur vieillissement thermique dans l'air à 70°C (en noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).	146
Figure III-23 : Evolution de (a) la force et (b) la déformation à la rupture avec le temps d'exposition des fils de HT-PVAI dans l'air à 70°C (en noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).	148
Figure III-24 : Graphes d'Arrhenius des temps d'induction (t_i) de la force (en rouge) et de la déformation (vert) à la rupture des fils de HT-PVAI dans l'air entre 90 et 120°C.	148
Figure III-25 : (a) Evolution de la courbe de traction uniaxiale du fil de HT-PVAI au cours de son vieillissement dans l'air à 100°C, (b) Variation de la force à la rupture en fonction de la déformation à la rupture des fils de HT-PVAI dans l'air à 70°C (en noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).	149
Figure III-26 : Variation de la force à la rupture en fonction (a) de T_f et (b) de X_c des fils de HT-PVAI dans l'air à 70°C (en noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).	151
Figure III-27 : Variation de la déformation à la rupture en fonction (a) de T_f et (b) de X_c des fils de HT-PVAI dans l'air à 70°C (en noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).	151

Chapitre IV

Figure IV-1 : Courbes de sorption d'eau des fils de HT-PVAI dans 15% HR (en violet), 30% HR (orange), 50% HR (vert), 70% HR (rouge), 90% HR (bleu) et 100% HR (noir) à : (a) 22°C ; (b) 30°C ; (c) 40°C, (d) 50°C, (e) 60°C et (f) 70°C.	159
Figure IV-2 : Courbes de sorption d'eau des fils de HT-PVAI à 22°C (en violet), 30°C (orange), 40°C (vert), 50°C (rouge), 60°C (bleu) et 70°C (noir) dans : (a) 50% HR et (b) 70% HR. ..	159
Figure IV-3 : Simulation de la courbe de sorption d'eau mesurée dans 100% HR à 22°C (points) par la seconde loi de Fick (ligne continue).	160
Figure IV-4 : Graphes d'Arrhenius du coefficient de diffusion d'eau D dans les fils de HT-PVAI à 15% HR (en violet), 30% HR (orange), 50% HR (vert), 70% HR (rouge) et 90% HR (bleu).	161
Figure IV-5 : Comparaison des courbes de sorption (en bleu) et de désorption d'eau (rouge) à 60°C dans (a) 30% HR et (b) 80% HR.	162

Figure IV-6 : Isothermes de sorption à 22°C (en violet), 30°C (orange), 40°C (vert), 50°C (rouge), 60°C (bleu) et 70°C (noir). Tracé des lois de Henry (droite en rouge) et de Parks (courbe bleue).....	164
Figure IV-7 : Courbes de traction uniaxiale des fils de HT-PVAI après différents conditionnements.	168
Figure IV-8 : Evolution de : (a) T_g et (b) teneur en eau en fonction du temps d'exposition dans 100% HR à 22°C pour le fil sec libre.....	169
Figure IV-9 : Evolution de la T_g en fonction de la teneur en eau des fils libre (en rouge) ou sous contrainte (en vert).	170
Figure IV-10 : Evolution de la déformation à la rupture des fils libre (en rouge) et sous contrainte (vert) en fonction de : (a) temps d'exposition ; (b) teneur en eau.	171
Figure IV-11 : Evolution du module sécant à 2% de déformation des fils libre (en rouge) et sous contrainte (en vert) en fonction de : (a) temps d'exposition ; (b) teneur en eau.	172
Figure IV-12 : Teneur maximale d'eau en fonction de l'humidité relative à 22°C (en violet), 30°C (orange), 40°C (vert), 50°C (rouge), 60°C (bleu) et 70°C (noir) ; extrapolation de loi de Henry (ligne noire).	173
Figure IV-13 : Modèle fibrillaire développé par Peterlin et Prevorsek [12][13][14][15]. L'axe de la fibre est vertical.	174
Figure IV-14 : Spectres UV-Vis des échantillons de HT-PVAI après 555 jours d'exposition dans l'eau distillée à 50 (en vert), 60 (rouge), 70 (bleu) et 80°C (violet) : (a) avant et (b) après soustraction du spectre de l'échantillon non vieilli (noir).....	176
Figure IV-15 : Spectres IRTF des échantillons de HT-PVAI avant (en noir) et après 555 jours d'exposition dans l'eau distillée à 50 (vert), 60 (rouge), 70 (bleu) et 80°C (violet).....	176
Figure IV-16 : Evolution de (a) T_g et (b) teneur en eau «avant conditionnement», (c) T_g et (d) teneur en eau «après conditionnement» en fonction du temps d'exposition des fils de HT-PVAI dans l'eau entre 50 et 70°C.	178
Figure IV-17 : T_g en fonction de la teneur en eau des échantillons de HT-PVAI après vieillissement humide et conditionnement à court et à long terme.	178
Figure IV-18 : Isothermes de sorption à 60°C des fils de HT-PVAI non vieilli (en noir) et vieilli pendant 512 jours dans l'eau distillée à 70°C (bleu).....	179
Figure IV-19 : (a) Force et (b) déformation à la rupture retenue (avec écart type) en fonction du temps d'exposition des échantillons dans l'eau distillée à 50, 60 et 70°C.....	180

Chapitre V

Figure V-1 : Comparaison des spectres UV-Vis des échantillons de HT-PVAI après 499 jours d'exposition dans la solution acide à 50°C (en vert), 60°C (rouge) et 70°C (bleu). Spectres obtenus après la soustraction du spectre de l'échantillon non vieilli.	187
Figure V-2 : Evolution du spectre UV-Vis des échantillons de HT-PVAI dans la solution acide à 70°C. Spectres obtenus après la soustraction du spectre de l'échantillon non vieilli.....	187
Figure V-3 : Evolution de l'absorbance (normalisée par l'épaisseur du film de PVAI) des structures insaturées à (a) 232 nm, (b) 284 nm et (c) 333 nm en fonction du temps d'exposition dans la solution acide à 70°C (en violet) et dans l'air à 70°C (noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).	189
Figure V-4 : Evolution des proportions relatives (en mol%) des structures insaturées absorbant à 232 nm (en bleu), 284 nm (rouge) et 333 nm (vert) en fonction du temps d'exposition dans la solution acide à 70°C.....	190
Figure V-5 : Evolution du spectre IRTF du HT-PVAI au cours de son vieillissement dans la solution acide à 70°C.....	191
Figure V-6 : (a) Evolution du spectre IRTF du HT-PVAI entre 1550 et 1800 cm^{-1} au cours de son vieillissement dans la solution acide à 70°C. (b) Déconvolution mathématique à l'aide de fonctions gaussiennes du spectre IRTF entre 1550 et 1800 cm^{-1} après 499 jours de d'exposition dans la solution acide à 70°C.	192
Figure V-7 : Evolution des concentrations en (a) alcools, (b) doubles liaisons carbone-carbone isolées, (c) doubles liaisons carbone-carbone conjuguées, (d) polyénones, (e) aldéhydes et (f) cétones au cours du vieillissement dans la solution acide du HT-PVAI à 70°C (en violet) et dans l'air à 70°C (noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).	195
Figure V-8 : Evolution de la concentration en fonctions OH perdues (\blacktriangle) au cours du vieillissement du HT-PVAI dans la solution acide à 70°C. Comparaison avec l'évolution de la concentration totale en doubles liaisons formées (Δ).....	198
Figure V-9 : Evolution de (a) la T_g et (b) la teneur en eau à l'équilibre «avant conditionnement», (c) la T_g et (d) la teneur en eau à l'équilibre «après conditionnement» avec le temps d'exposition des fils de HT-PVAI dans la solution acide à 50, 60 et 70°C.	200
Figure V-10 : Isothermes de sorption à 60°C des fils de HT-PVAI non vieilli (en noir), vieilli dans l'air à 100°C pendant 345 jours (rouge), vieilli dans l'eau à 70°C pendant 512 jours (bleu) et vieilli dans l'acide sulfurique à 70°C pendant 499 jours (vert).....	201

Figure V-11 : Evolution du pic de fusion des fils de HT-PVAI au cours de leur vieillissement dans la solution acide à 70°C.	203
Figure V-12 : Evolution de (a) T_f et (b) X_c des fils de HT-PVAI au cours de leur vieillissement dans la solution acide à 70°C (en violet) et dans l'air à 70°C (noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).	204
Figure V-13 : Variation de T_f en fonction de X_c des fils de HT-PVAI dans la solution acide à 70°C (en violet) et dans l'air à 70°C (noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).	205
Figure V-14 : Evolution de (a) l_c et (b) σ_e des fils de HT-PVAI au cours de leur vieillissement dans la solution acide à 70°C (en violet) et dans l'air à 70°C (noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).	205
Figure V-15 : Evolution de (a) la force et (b) la déformation à la rupture retenues avec le temps d'exposition des fils de HT-PVAI dans la solution acide à 70°C (en violet) et dans l'air à 70°C (noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).	206
Figure V-16 : (a) Evolution de la courbe de traction uniaxiale du fil de HT-PVAI au cours de son vieillissement dans la solution acide à 70°C, (b) Variation de la force à la rupture retenue en fonction de la déformation à la rupture retenue des fils de HT-PVAI dans la solution acide à 70°C (en violet) et dans l'air à 70°C (noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).	207
Figure V-17 : Variation de la force à la rupture retenue en fonction de (a) T_f et (b) X_c des fils de HT-PVAI dans la solution acide s à 70°C (en violet) et dans l'air à 70°C (noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).	208
Figure V-18 : Variation de la déformation à la rupture retenue en fonction de (a) T_f et (b) X_c des fils de HT-PVAI dans la solution acide à 70°C (en violet) et dans l'air à 70°C (noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).	209

Annexes

Figure A-1 : Comparaison des spectres UV-Vis des échantillons de HT-PVAI après 499 jours d'exposition dans la solution alcaline à 50°C (en vert), 60°C (rouge) et 70°C (bleu). Spectres obtenus après la soustraction du spectre de l'échantillon non vieilli.	220
Figure A-2 : Comparaison des spectres IRTF des échantillons de HT-PVAI après 499 jours d'exposition dans la solution alcaline à 50°C (en vert), 60°C (rouge) et 70°C (bleu).	220
Figure A-3 : Evolution de la T_g (a) «avant conditionnement» et (b) «après conditionnement» avec le temps d'exposition des fils de HT-PVAI dans la solution alcaline à 50, 60 et 70°C.	221

Figure A-4 : Evolution de la T_f avec le temps d'exposition des fils de HT-PVAI dans la solution alcaline à 50, 60 et 70°C..... 221

Figure A-5 : Evolution de (a) la force et (b) la déformation à la rupture retenues avec le temps d'exposition des fils de HT-PVAI dans la solution alcaline à 50, 60 et 70°C 222

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1 : Propriétés mécaniques des fibres de PVAI commercialement produites au Japon [39].	46
Tableau I-2 : Teneur en eau des filaments de PVAI de ténacité régulière et élevée exposés aux différentes humidités relatives à 20°C [6].	52
Tableau I-3 : Taux de gonflement des fibres de PVAI dans l'eau.	58
Tableau I-4 : Différentes étapes de dégradation thermique d'un film de PVAI totalement hydrolysé et les températures et pertes de masse correspondantes [54].	61
Tableau I-5 : Attribution des bandes d'absorption UV aux structures (a) polyènes et (b) polyénones formées pendant le traitement thermique du PVAI.	62
Tableau I-6 : Coefficients d'absorptivité ϵ (en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$) calculés pour les polyènes formés pendant le traitement thermique du PVAI [64].	63
Tableau I-7 : Compilation des coefficients d'absorptivité molaire ϵ (en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$) des polyènes de la littérature.	63
Tableau I-8 : Attribution des bandes d'absorption UV-Vis du PVAI après traitement thermique : formation de structures polyènes et polyénones [58].	64
Tableau I-9 : Attribution des bandes d'absorption IR du film de PVAI dégradé sous irradiation UV à température ambiante dans l'air [59].	66
Tableau I-10 : Produits de photo-oxydation du PVAI irradié à 60°C dans l'air [61].	69
Tableau I-11 : Acides carboxyliques formés au cours de l'irradiation UV à 60°C dans l'air d'un film de PVAI identifiés par chromatographie ionique [61].	69

Chapitre II

Tableau II-1 : Caractéristiques physico-chimiques du fil de HT-PVAI non vieilli.	88
Tableau II-2 : Principales bandes d'absorption IR du PVAI non vieilli. [1][2][3][4][5][6][7][8][9].	89
Tableau II-3 : Récapitulatif du nombre d'onde et du coefficient d'extinction molaire des principales espèces chimiques détectées par spectrométrie IRTF au cours de la dégradation oxydative du PVAI.	99

Tableau II-4 : Valeur de l'amplitude de température maximale du profil « heat-only » pour différentes vitesses de chauffage et périodes de modulation.	105
Tableau II-5 : Conditions de MDSC testées pour la mesure de Tg d'un fil de HT-PVAI non vieilli.....	106

Chapitre III

Tableau III-1 : Structures insaturées susceptibles d'être formées pendant le vieillissement thermique du PVAI. Les ordres de grandeur de leur coefficient d'extinction molaire sont donnés à titre indicatif sur la dernière ligne [2][4][5][6][7].	122
Tableau III-2 : Valeurs moyennes des proportions relatives (en mol%) des structures insaturées absorbant à 232, 284 et 333 nm à 90, 100 et 120°C.....	124
Tableau III-3 : Récapitulatif des principaux produits de dégradation formés au cours du vieillissement thermique du PVAI. Leur nombre d'onde et leur coefficient d'extinction molaire sont indiqués.....	127
Tableau III-4 : Produits de dégradation formés pendant le vieillissement thermique du HT-PVAL détectés par déconvolution mathématique entre 1550 et 1800 cm^{-1} des spectres IRTF.	127
Tableau III-5 : Produits de dégradation formés pendant le vieillissement thermique du HT-PVAI déterminés par déconvolution mathématique et chimique (traitement NH_3) des spectres IRTF.	129
Tableau III-6 : Energies d'activation (E_a) des temps d'induction (t_i) des grandeurs physico-chimiques et mécaniques des fils de HT-PVAI dans l'air entre 90 et 120°C.....	150

Chapitre IV

Tableau IV-1 : Valeurs du coefficient de diffusion d'eau D (en $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$) dans les fils de HT-PVAI sous différentes conditions d'exposition.	160
Tableau IV-2 : Energie d'activation de la diffusion d'eau dans les fils de HT-PVAI.	161
Tableau IV-3 : Teneur maximale d'eau C_∞ (wt%) dans les fils de HT-PVAI pour les différentes conditions d'exposition étudiées.	163
Tableau IV-4 : Energie d'activation de la teneur maximale d'eau H_c ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$) dans les fils de HT-PVAI aux différentes HR.....	164
Tableau IV-5 : Paramètres utilisés pour simuler les isothermes de sorption de la Fig. IV-6.	165

Tableau IV-6 : Caractéristiques physiques et mécaniques des fils de HT-PVAI après différents conditionnements.	167
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Chapitre V

Tableau V-1 : Structures insaturées susceptibles d'être formées pendant le vieillissement en milieu acide du PVAI. Les ordres de grandeur de leur coefficient d'extinction molaire sont donnés sur la dernière ligne [2][4][5][6][7].	188
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Tableau V-2 : Produits de dégradation formés pendant le vieillissement du HT-PVAI en milieu acide détectés par déconvolution mathématique entre 1550 et 1800 cm^{-1} des spectres IRTF.	193
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Tableau V-3 : Produits de dégradation formés pendant le vieillissement du HT-PVAI en milieu acide déterminés par déconvolution mathématique et chimique (traitement NH_3) des spectres IRTF.	193
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail de thèse consiste à étudier la durabilité de fils de poly(alcool vinylique) de haute ténacité qui entre dans la conception de bandes géosynthétiques utilisées dans la construction d'ouvrage en « Terre Armée ».

Le procédé de la « Terre Armée » est une technique de soutènement développée par Henri Vidal, un ingénieur et architecte français, qui l'a brevetée en 1963.

Les ouvrages en Terre Armée sont principalement constitués d'un remblai sélectionné et contrôlé, renforcé par des armatures métalliques ou synthétiques linéaires fixées à un système de parement modulaire en béton ou métallique [1]. L'ensemble crée un matériau composite durable qui présente de nombreux avantages comme une faible empreinte au sol, la possibilité d'atteindre de grandes hauteurs, une adaptabilité au sol de fondation, une capacité à supporter de fortes charges ou encore une forte résistance aux séismes (Figure 0-1).

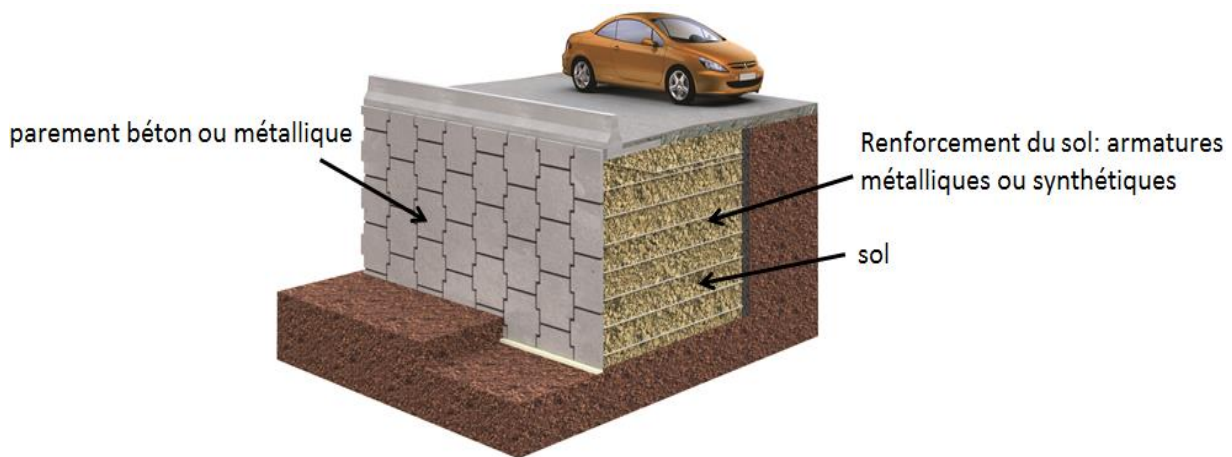


Figure 0-1 : Principaux constituants d'un sol renforcé.

L'ensemble de ces avantages font de la « Terre Armée » une technique avantageuse et peu coûteuse pour la conception d'ouvrages d'art dans de nombreux domaines tel que les

Introduction générale

infrastructures routières, les ponts, le portuaire, le ferroviaire, l'aéroportuaire, l'énergie, la gestion des déchets, le militaire, etc.

Les renforcements linéaires géosynthétiques utilisés par Terre Armée sont des géobandes constitués de canaux successifs de fils gainés par une polyoléfine (Figure 0-2). Terre Armée utilise deux types de fils dans ces renforcements : les fils de polyéthylène téréphtalate de haute ténacité (HT-PET) pour ses produits GeoStrap® et les fils de poly(alcool vinylique) de haute ténacité (HT-PVAI) pour ses produits Ecostrap™. Ces produits répondent à des contraintes de durabilité bien différentes.

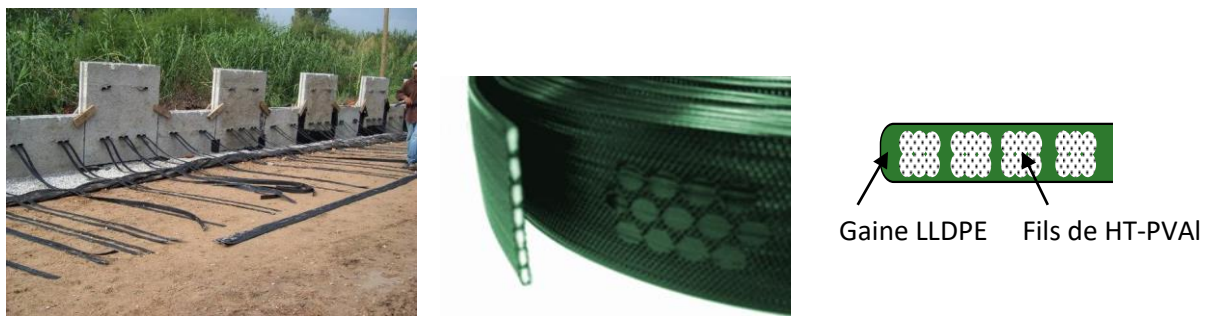


Figure 0-2 : Géobandes et leurs constituants.

La durabilité des ouvrages en « Terre Armée » est principalement liée aux matériaux qui les constituent. Les durées de service de ces ouvrages sont généralement comprises entre 75 et 120 ans selon les codes de construction des pays concernés.

Dans la conception des ouvrages d'art comme ceux réalisés en « Terre Armée », la durabilité a une importance considérable et fait l'objet d'un coefficient de réduction dimensionnant. La détermination de ce coefficient est liée à la résistance chimique des fils utilisés et se caractérise par des essais réalisés directement sur les fils, car toute gaine protectrice est considérée comme trop fragile pour être une barrière mécanique capable de résister à l'endommagement causé par l'installation dans le sol [2][3][4].

Par conséquent, dans les ouvrages en « Terre Armée », les renforcements synthétiques utilisés doivent présenter de bonnes propriétés mécaniques mais surtout une durabilité chimique suffisante pour assurer leur durée de service, le sol étant le principal environnement auquel ils sont exposés. Les sols peuvent présenter différentes caractéristiques physico-chimiques mais

Introduction générale

dans le cas des renforcements synthétiques, l'acidité ou l'alcalinité sont les principaux facteurs pouvant interférer avec leur durabilité.

Historiquement, les polyesters et plus particulièrement les HT-PET ont été extensivement utilisés dans la conception de renforcement de sol pour leur bonne caractéristique mécanique, leur facilité d'approvisionnement et surtout leur compatibilité chimique.

En effet, la majorité des sols utilisés dans les ouvrages en « Terre Armée » sont des remblais de carrière, granulaires et qui présente un pH compris entre 4 et 9. Le HT-PET fourni justement une excellente résistance chimique dans cette gamme de pH. Par contre, au-delà d'un pH de 9, le mécanisme de dégradation chimique du PET par hydrolyse est fortement accéléré [5][6], et ce matériau ne permet plus d'assurer les durées de service des ouvrages. Cela est d'autant plus vrai lorsque les éléments sont mis en traction comme, par exemple, dans le cas des applications de sols renforcés [7].

Depuis une quinzaine d'année, la raréfaction de remblais de qualité et la demande croissante d'utilisation de sol présent sur site ou venant de la déconstruction est grandissante. L'utilisation de ce type de remblais pose différents problèmes. Tout d'abord, ils peuvent être pollués et ainsi, présenter des pH très acides ou très alcalins, mais plus fréquemment, de part la présence de limon ou d'argile, ils nécessitent un traitement par des liants hydrauliques afin d'améliorer leur ouvrabilité lors des opérations de compactage, mais également leur tenue mécanique via les paramètres géotechniques.

Ces traitements impliquent l'utilisation de ciment ou de chaux qui sont mélangés directement avec le sol, généralement dans des proportions atteignant plus de 3% massique. La contrepartie de cette amélioration de sol est une forte et durable augmentation du pH [8][9]. En effet, le traitement implique de mettre la chaux en excès afin d'obtenir la meilleure amélioration possible. Lors du traitement des sols, on mesure des valeurs initiales de pH qui atteignent presque 13 après traitement (valeur obtenue pour des solutions saturées en chaux ou en ciment) et qui diminuent légèrement dans le temps pour se stabiliser entre 11 et 12 après plus d'un an.

Ce type de traitement a poussé les fabricants à identifier de nouvelles fibres durables dans des conditions de forte acidité ou alcalinité. C'est ainsi que les fils de poly(alcool vinylique) de

Introduction générale

haute ténacité (HT-PVAI) ont été utilisés pour développer de nouveaux types de renforcement adaptés à ces environnements agressifs.

Le PVAI est connu pour sa résistance en milieu très acide ou très alcalin, sa raideur (deux fois plus élevée que celle du PET), sa résistance à la rupture, sa résistance chimique [10][11] ou encore son faible fluage [12].

Néanmoins, si le PVAI est considéré comme plus performant que le PET, il existe très peu de travaux sur sa durabilité dans des conditions équivalentes aux sols. Il y a donc un réel enjeu à étudier et comprendre son mécanisme de vieillissement pour des applications géotextiles, mais également à définir et proposer les méthodes les plus pertinentes pour évaluer la durabilité des produits géosynthétiques à base de HT-PVAI.

Les fils de HT-PVAI utilisés en tant que renforcement de sol sont sujets à deux types de vieillissement : le vieillissement humide par absorption de l'humidité existante dans les sols, et le vieillissement chimique dans le cas du contact avec les sols. Pour mieux comprendre l'impact de chaque paramètre (température, humidité, pH) sur le vieillissement des fils de HT-PVAI, les essais de vieillissement accéléré ont été réalisés dans trois distincts environnements :

- Le vieillissement thermique des fils de HT-PVAI. La seule variable est la température. Le but est d'identifier les produits et les mécanismes de vieillissement, mais aussi de déterminer l'évolution des différentes propriétés et leurs inter-relations.
- Le vieillissement humide des fils de HT-PVAI. La température et l'humidité relative sont des variables. Il s'agit d'une étude sur le mécanisme et la cinétique d'absorption d'eau, ainsi que son impact sur les propriétés physiques et mécaniques du fil.
- Le vieillissement chimique des fils de HT-PVAI dans des solutions aqueuses acides ou alcalines. La température et le pH sont des variables. Ce vieillissement regroupe les vieillissements humide et thermique et le but est d'identifier les produits et les mécanismes de vieillissement, mais aussi de déterminer l'évolution des différentes propriétés et leurs inter-relations.

L'objectif de cette thèse est d'élucider les effets des facteurs environnementaux (température, humidité, pH) sur le vieillissement des fils de HT-PVAI, d'identifier les produits, les

Introduction générale

mécanismes et les cinétiques de dégradation, et de déterminer l'impact du vieillissement sur la structure chimique, les propriétés physiques et mécaniques des fils. Il s'agit aussi de proposer une méthodologie générale d'étude de la durabilité des produits géosynthétiques à base de fils de HT-PVAI.

Ce manuscrit s'articulera en cinq chapitres.

Le premier chapitre sera consacré à un état de l'art. Dans un premier temps, nous présenterons tour à tour des généralités sur les géotextiles, le polymère PVAI et les fils de HT-PVAI. Ensuite, nous nous intéresserons aux vieillissements physique et chimique du PVAI et leurs conséquences sur sa structure chimique et ses propriétés physiques et mécaniques. Enfin, nous résumerons les principales méthodes de prédiction de la durée de vie d'un matériau polymère, en vue de choisir les conditions de vieillissement et les méthodes de caractérisation du vieillissement les plus adaptées pour cette étude.

Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation du matériau de l'étude (les fils de HT-PVAI), des conditions de vieillissement accéléré et des différentes techniques d'analyse.

Le troisième chapitre s'attachera à étudier les conséquences du vieillissement thermique dans l'air sur les fils de HT-PVAI, dans le but d'élucider les produits et les mécanismes de dégradation à toutes les échelles structurales du matériau, c'est-à-dire aux échelles moléculaire, macromoléculaire, morphologique et macroscopique.

Le quatrième chapitre sera consacré au vieillissement humide des fils de HT-PVAI. Tout d'abord, les propriétés de transport d'eau (la teneur en eau à l'équilibre et la diffusion d'eau) seront déterminées. Ensuite, l'effet plastifiant de l'eau sur les fils libres et sous contrainte sera étudié, et un mécanisme de diffusion d'eau dans ces deux cas sera proposé. Enfin, l'impact du vieillissement humide à long terme sur la structure chimique, les propriétés physiques et mécaniques du fil sera détaillé.

Le cinquième chapitre sera dédié à étudier les conséquences du vieillissement chimique en milieu acide ou alcalin sur les fils de HT-PVAI. Le but est d'identifier les produits et les

mécanismes de vieillissement à toutes les échelles structurales du matériau, et de les comparer avec ceux des deux vieillissements précédents : thermique et humide.

Enfin, nous concluons et dresserons des perspectives à cette étude.

Références bibliographiques

- [1] H. Vidal, « Perfectionnement aux ouvrages de construction », 1.393.988, 1965.
- [2] « EN 13251:2016. Geotextiles and geotextile related products - Characteristics required for use in earthworks, foundations and retaining structures ». .
- [3] « ISO TR 20432:2007, Guidelines for the determination of the long-term strength of geosynthetics for soil reinforcement ».
- [4] « ISO TS 13434:2008, Geosynthetics - Guidelines for the assessment of durability ».
- [5] K. L. Nait-Ali, R. W. Thomas, P. L. Anderson, et N. Freitag, « Hydrolysis testing of high tenacity poly(ethylene terephthalate)-Results from 15 years exposure, Geosynthetics conference 2009 Salt Lake City ».
- [6] L. Vouyovitch van Schoors, « Vieillissement hydrolytique des géotextiles polyester (polyéthylène téréphtalate) : Etat de l'art. Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées », p. 133-154, 2007.
- [7] O. Detert et S. Koroliuk, « Acceleration of chemical degradation of polyester reinforcement products under mechanical stress in high alkaline conditions. Proceeding of the 11th International Conference on Geosynthetics », 2018.
- [8] L. Van Schoors, I. Nour, S. Moscardelli, N. Barberis, D. Lozach, et M. Khay, « Comparaison des propriétés des fibres d'un geotextile polyester vieilli en laboratoire et dans des sols traités. 9ème Rencontres Géosynthétiques », 2013.
- [9] B. Le Runigo, « Thèse : Durabilité du limon de Jossigny traité à la chaux et soumis à différentes sollicitations hydriques: comportement hydraulique, microstructural et mécanique », *Ecoles Cent. Nantes*, 2008.
- [10] I. Sakurada, *Polyvinyl Alcohol Fibers, International Science and Technology serie 6*. New York, 1985.
- [11] I. Sakurada et H. Matsuzawa, « Behaviour of poly(vinyl alcohol) at high temperatures », *Kobunshi Kagaku*, vol. 16, p. 565, 1959.
- [12] L. K. Nait-Ali, R. Thomas, et N. Freitag, « Polyvinyl Alcohol Physical Behaviour and Chemical Durability », *10th IGS Conf.*, 2014.

- Chapitre I -

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction	31
I. Géotextiles et produits apparentés.....	31
I.1 Notion et classification des géosynthétiques	31
I.2 Fonctions des géosynthétiques.....	32
I.3 Géotextiles de renforcement et polymères employés	33
II. Poly(alcool vinylique) (PVAI)	34
II.1 Généralités	34
II.2 Synthèse.....	35
II.3 Caractéristiques du PVAI	37
III. Fils de HT-PVAI	39
III.1 Mise en œuvre des fibres.....	40
III.2 Microstructure des fibres semi-cristallines	41
III.3 Propriétés des fils	43
III.3.1 Propriétés physiques.....	44
III.3.2 Propriétés chimiques	45
III.3.3 Propriétés mécaniques.....	45
IV. Vieillissement du PVAI	49
IV.1 Vieillissement humide.....	49
IV.1.1 Propriété de transport de l'eau	50
IV.1.2 Conséquences de l'absorption d'eau.....	57
IV.2 Vieillissement chimique.....	59
IV.2.1 Dégradation thermique et thermo-oxydante.....	59
IV.2.2 Dégradation photo-oxydante.....	65
IV.2.3 Vieillissement dans des solutions aqueuses	72
V. Méthodes de prédiction de la durée de vie.....	76
Conclusion et plan d'étude	77
Références bibliographiques	80

Chapitre I. Etude bibliographique

Introduction

Les géotextiles sont des tissus généralement en matériaux synthétiques, destinés aux travaux de bâtiment, de génie civil et d'agriculture. Les géotextiles pour le renforcement des sols dans le domaine du génie civil sont utilisés dans les conditions souterraines, c'est-à-dire, dans des sols de différentes humidités, de différentes températures variant typiquement entre -40 et +40°C, et de pH extrême variant entre 2 (acide) et 13 (alcalin). Les fils de HT-PVAI constituant ces géotextiles sont des polymères thermoplastiques de haute performance.

Ce chapitre bibliographique se compose de trois grandes parties. Tout d'abord, nous présenterons tour à tour des généralités sur les géotextiles, le polymère PVAI et les fils de HT-PVAI. Ensuite, nous nous intéresserons aux vieillissements physique et chimique du PVAI et leurs conséquences sur sa structure chimique et ses propriétés physiques et mécaniques. Enfin, nous résumerons les principales méthodes de prédiction de la durée de vie d'un matériau polymère, en vue de choisir les conditions de vieillissement et les méthodes de caractérisation du vieillissement les plus adaptées pour cette étude.

I. Géotextiles et produits apparentés

I.1 Notion et classification des géosynthétiques

Un géosynthétique est défini par la norme NF EN ISO 10318 comme un produit dont au moins l'un des constituants est à base de polymère synthétique ou naturel, se présentant sous forme de nappe, de bande, ou de structure tridimensionnelle, utilisé en contact avec le sol ou d'autres matériaux, dans les domaines de la géotechnique et du génie civil.

Les géosynthétiques peuvent se classer en trois principales familles :

- les géotextiles et produits apparentés
- les géomembranes
- les géosynthétiques bentonitiques

Les géotextiles et produits apparentés assurent les fonctions de drainage, filtration, protection, renforcement, séparation, contrôle de l'érosion de surface. Les géomembranes et géosynthétiques bentonitiques quant à eux assurent exclusivement la fonction d'étanchéité. Les produits issus de la combinaison de manière industrielle de deux ou plusieurs géosynthétiques sont appelés géocomposites. Ils remplissent alors plusieurs fonctions dans les ouvrages.

I.2 Fonctions des géosynthétiques

Les géosynthétiques sont utilisés en bâtiment, génie civil, agriculture, dans les ouvrages pour la protection de l'environnement, dans les ouvrages hydrauliques et dans l'industrie. Les fonctions les plus répandues sont définies par la norme NF EN ISO 10318:

- La séparation : insérés entre deux matériaux de natures différentes, les géotextiles les empêchent de se mélanger.
- Le renforcement : des nappes de géotextiles empilées et alternées avec un sol faible permettent le maintien de talus [1][2], le renforcement de routes sur des zones d'effondrement, ou la stabilisation de glissements de terrain [3][4].
- La protection : les géomembranes employées pour la conception de bassins de rétention [5] sont protégées de la perforation en plaçant des géotextiles entre la géomembrane et le sol.
- L'anti-érosion : les géotextiles peuvent être utilisés contre l'action d'éléments naturels (pluie, vent, vagues).
- La filtration : les géotextiles sont utilisés en substitution de filtres à sable sur des tranchées drainantes.
- Le drainage : les géotextiles épais sont capables de transporter des flux liquides importants dans des fondations (immeubles, tunnels).
- L'étanchéité : les géomembranes sont notamment utilisées pour le stockage et le confinement de déchets spéciaux ou toxiques.

I.3 Géotextiles de renforcement et polymères employés

Parmi les géosynthétiques, nous nous intéressons aux géotextiles ayant la fonction de renforcement. Ce type de géosynthétique existe sous différentes formes : géogrilles, géocomposites, géobandes, etc... (Figure I-1). Ils sont utilisés pour renforcer les sols ou les structures lors de travaux de génie civil, comprenant les murs de soutènement, les culées de pont, les digues, les merlons, les passages souterrains, les tunnels en tranchée couverte, les ponts en arc ou encore les talus raidis. Ceci engendre une vaste gamme de domaines d'activité concernant les routes et autoroutes, les aéroports, les chemins de fer, les ouvrages hydrauliques, les mines, les réservoirs de pétrole et de gaz, etc.

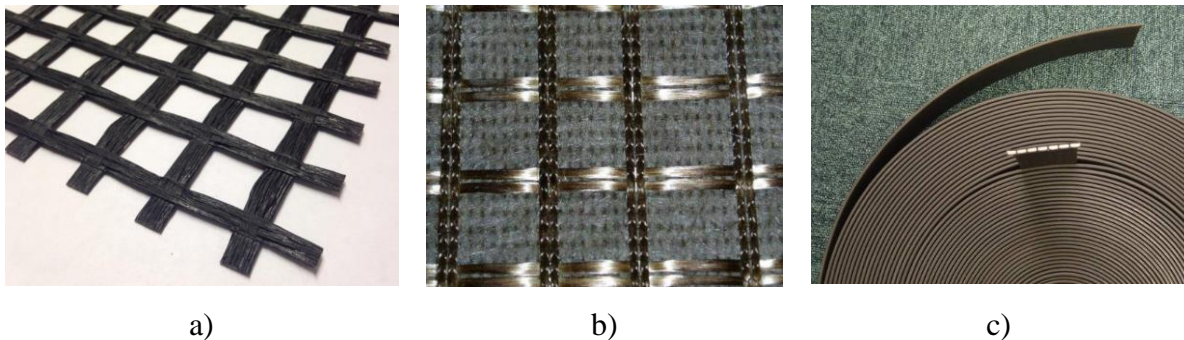


Figure I-1 : Exemples de géosynthétiques de renforcement : a) géogrille, b) géocomposite, c) géobande.

Les polymères les plus utilisés pour la fabrication des géosynthétiques de renforcement peuvent être regroupés en trois familles :

- Les polyoléfines : polypropylène (PP) et polyéthylène haute densité (HDPE).
- Les polyesters : polyéthylène téréphtalate (PET).
- Les polyamides : les polyaramides (Kevlar, Nomex) et le polyamide 6-6 (PA 66)

Cependant, depuis une vingtaine d'années, on voit apparaître sur le marché des renforcements de sol, quelques nouveaux produits géotextiles à base de fils de poly(alcool vinylique) de haute ténacité (HT-PVAI). Le principal avantage de ce matériau est son excellente résistance chimique, notamment aux environnements fortement alcalins ou acides, associée à une rigidité élevée [6][7][8] qui en fait un excellent matériau de substitution aux géotextiles de renforcement classiques dans les situations de l'utilisation de sol/remplissage ayant un pH extrême.

En effet, les exigences du développement durable dans la réalisation des ouvrages en sol demandent/imposent d'employer au maximum les matériaux situés dans l'emprise des projets d'infrastructure, même ceux de faibles qualités. Dans ce contexte, le traitement à la chaux et/ou aux liants est souvent appliqué pour améliorer la qualité des sols [9][10]. Lorsque l'utilisation de sols traités, de matériaux recyclés et de remplissages de faible qualité devient plus en plus courante pour des raisons socio-économiques, un autre problème s'impose : ces sols sont souvent agressifs chimiquement et sont caractérisés par des pH extrêmement faibles ou élevés, ce qui limite le choix de renforcements de sol étant donné que certains produits géotextiles vont subir des réactions chimiques et perdre leurs propriétés mécaniques, et finalement devenir inutilisables dans ces environnements extrêmes. L'utilisation des géotextiles à base de fil de HT-PVAI peut éviter ce problème en raison de sa bonne résistance chimique en milieu très alcalin ou très acide.

II. Poly(alcool vinylique) (PVAI)

II.1 Généralités

Le poly(alcool vinylique) désigné par PVAI ou PVOH est un polymère obtenu par hydrolyse alcaline (soude, potasse) du poly(acétate de vinyle) (PVAc). Malgré que l'on parle vulgairement de PVAI, dont la formule empirique est $-(CH_2-CHOH)_n-$, il s'agit en réalité d'un copolymère de PVAI et PVAc qui possède des propriétés et des applications différentes selon sa masse moléculaire (ou son degré de polymérisation) et son taux d'hydrolyse.

De manière générale, le PVAI possède les propriétés particulières suivantes :

- Grande capacité à former des films
- Grand pouvoir adhésif
- Très bonnes propriétés barrière aux gaz
- Solubilité dans l'eau
- Biocompatibilité
- Biodégradable et recyclable

Du fait de ces nombreuses propriétés, le PVAI trouve des applications dans une multitude de domaines industriels tels que l'industrie papetière, textile, l'industrie de construction,

l'automobile, l'industrie de l'emballage alimentaire, les cosmétiques, l'industrie pharmaceutique, etc.

Le PVAI est principalement utilisé comme intermédiaire dans la synthèse du poly(butyracétate de vinyle) (PVB) qui, principalement sous forme films, sert à l'assemblage de verres feuilletés. Le PVAI est également utilisé pour la fabrication de colles et comme additif de peintures. Son rôle auxiliaire à la polymérisation en émulsion est aussi non négligeable. En Europe, le PVAI sert principalement comme agent de démoulage ou encore dans l'agroalimentaire pour ses propriétés de conservation. Aux Etats-Unis, il est utilisé comme agent fixant dans le textile et dans l'industrie papetière [11].

Le PVAI n'est pas un nouveau matériau, mais son application dans le domaine de construction, souvent sous forme de fil ou fibre, est récente en Europe et a été introduite par les japonais depuis une trentaine d'années. Les fibres courtes sont souvent utilisées comme matériau de renforcement dans les ciments ou composites cimentaires géotextiles [12][13], tandis que les fibres longues servent à la fabrication des produits géotextiles pour le renforcement de sol [14][8].

II.2 Synthèse

Le PVAI est généralement obtenu par hydrolyse du poly(acétate de vinyle) (PVAc) : réaction entre l'eau et les fonctions acétates du polymère en milieu méthanolique (Figure I-2). En effet, contrairement aux autres polymères qui sont généralement obtenus à partir de leurs monomères, l'alcool vinylique est trop instable pour pouvoir être polymérisé directement car il conduit facilement à l'acétaldéhyde ou l'éthanal CH_3CHO par l'équilibre céto-énolique (aussi appelé tautomérie) (Figure I-3). Le PVAc est lui obtenu par polymérisation radicalaire de l'acétate de vinyle $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ par plusieurs procédés, les plus utilisés sont la polymérisation en émulsion ou en suspension [6].

Chapitre I. Etude bibliographique

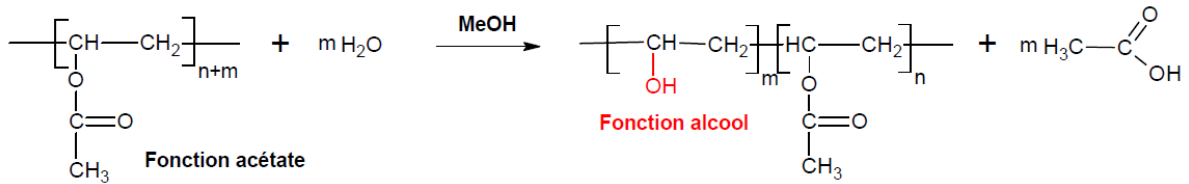


Figure I-2 : Hydrolyse du poly(acétate de vinyle) conduisant à la formation de poly(alcool vinylique).

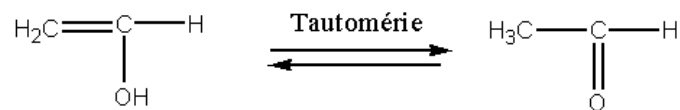


Figure I-3 : Tautomérie de l'alcool vinylique.

La Figure I-4 représente un schéma du procédé de fabrication du PVAI [6]. Dans l'industrie, les produits initiaux pour la production d'acétate de vinyle sont soit l'acétylène, soit l'éthylène. Le procédé utilisant l'acétylène consiste à faire passer une vapeur d'acétylène et d'acide acétique à travers une couche de catalyseur contenant de l'acétate de zinc. En revanche, dans le procédé utilisant l'éthylène, on fait passer un mélange gazeux d'éthylène, d'acide acétique et d'oxygène dans une couche de catalyseur contenant du palladium.

L'acétate de vinyle purifié est polymérisé par chauffage en présence d'un catalyseur dans une solution de méthanol. Le méthanol est utilisé car il est nécessaire dans l'étape suivante de désacétylation. Pendant la polymérisation, le monomère n'est pas totalement polymérisé et la polymérisation s'arrête généralement pour un taux de conversion du monomère d'environ 70%. Le monomère résiduel est éliminé du mélange réactionnel pour être recyclé avant qu'une petite quantité de composé basique soit ajoutée à la solution pour provoquer la méthanolyse. Le PVAI est ensuite précipité dans la solution.

Après élimination du PVAI, le résidu constitué de méthanol, d'acétate de méthyle et d'une petite quantité d'acétate de sodium est hydrolysé en méthanol et acide acétique par l'intermédiaire d'un catalyseur acide. Le méthanol et l'acide acétique sont récupérés pour être à nouveau utilisés dans le procédé de fabrication.

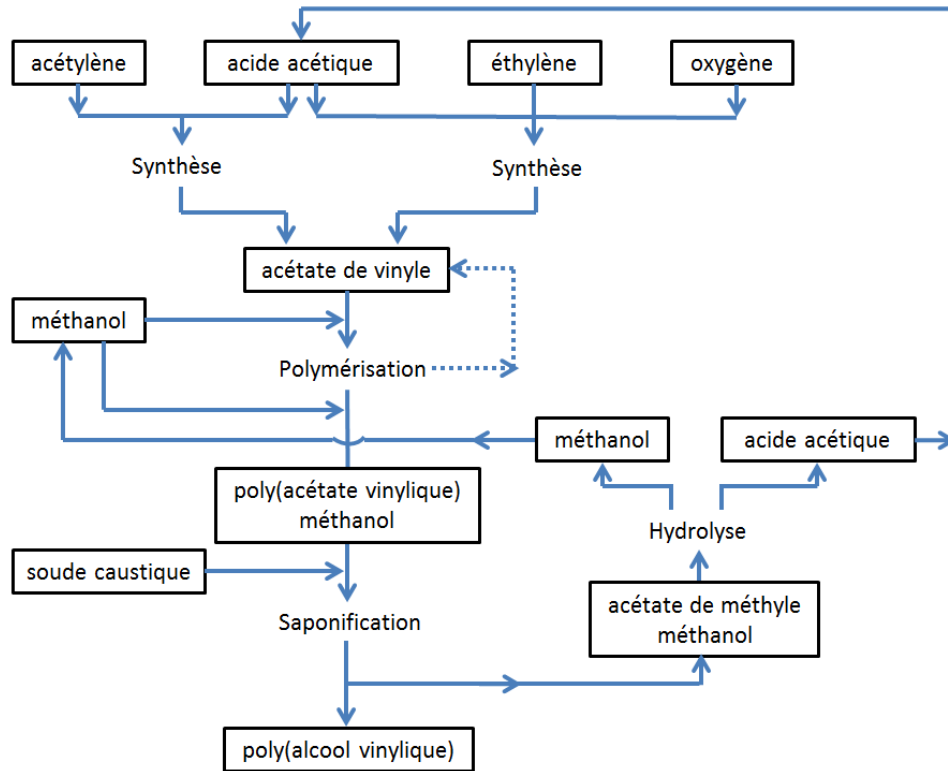


Figure I-4 : Diagramme du procédé de fabrication industrielle du PVAI [6].

II.3 Caractéristiques du PVAI

Le PVAI est caractérisé par deux principaux paramètres selon la norme ISO 15023-1 [15] :

- *son degré de polymérisation (DP)*, c'est-à-dire la longueur de ses chaînes macromoléculaires.

$$DP = m + n \quad \text{Equation I-1}$$

Où m est le nombre d'unité monomère ayant une fonction hydroxyle (alcool), et N est le nombre d'unité monomère ayant une fonction acétate (Figure I-2).

- *son taux d'hydrolyse*, c'est-à-dire la concentration de fonctions hydroxyle (alcool) dans le matériau.

$$\text{Taux d'hydrolyse} = \frac{m}{m+n} \times 100 \quad \text{Equation I-2}$$

La valeur de ces deux paramètres dépend des conditions de polymérisation et d'hydrolyse. Pour déterminer le DP, il faut mesurer la masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) du polymère. La chromatographie par perméation de gel (GPC) et la viscosimétrie en solution sont deux principales méthodes pour la mesure de M_n [6]. Le taux d'hydrolyse est souvent mesuré par dosage des groupements acétate par l'hydroxyde de sodium selon la norme ISO 15023-2 [16].

Le DP n'a que peu d'influence sur la sensibilité environnementale (humidité, pH, etc.) du PVAI, cependant, le taux d'hydrolyse est un paramètre beaucoup plus important permettant de qualifier le matériau et notamment de connaître son affinité vis-à-vis de l'eau.

En effet, il existe deux types de liaison hydrogène au sein du PVAI (Figure I-5 [14]):

- **les liaisons hydrogène intermoléculaires** formées entre deux fonctions hydroxyle de chaînes macromoléculaires différentes
- **les liaisons hydrogène avec l'eau** formées entre des fonctions hydroxyle et des molécules d'eau absorbées au sein du PVAI

La compétition de ces deux types de liaison hydrogène est dirigé par le taux d'hydrolyse du PVAI. Le PVAI commercial est souvent classifié en deux groupes: le PVAI partiellement hydrolysé (taux d'hydrolyse d'environ 85%) et le PVAI totalement hydrolysé (taux d'hydrolyse > 98%). Dans le PVAI partiellement hydrolysé, les liaisons hydrogène avec l'eau sont prédominantes. Par conséquent, le PVAI est soluble dans l'eau froide. Dans le PVAI entièrement hydrolysé, les liaisons hydrogène intermoléculaires sont prédominantes, donc l'affinité du PVAI avec l'eau est relativement faible, et le PVAI n'est pas soluble dans l'eau froide [14][6].

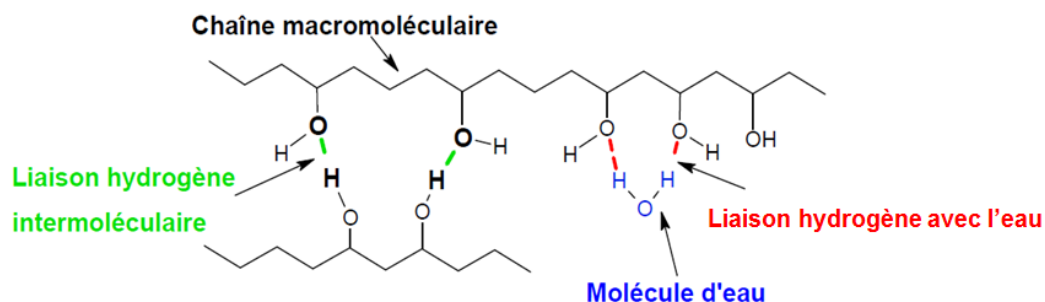


Figure I-5 : Compétition entre liaisons hydrogène intermoléculaires et liaisons hydrogène avec l'eau [14].

Figure I-6 présente la relation entre le taux d'hydrolyse et la solubilité de poudre de PVAI dans l'eau à différentes températures [6]. On voit clairement que la solubilité du PVAI dépend de son taux d'hydrolyse et la température. Les PVAI complètement hydrolysés sont insolubles dans l'eau (à $T < 80^{\circ}\text{C}$), alors que les PVAI partiellement hydrolysés sont solubles même dans l'eau froide.

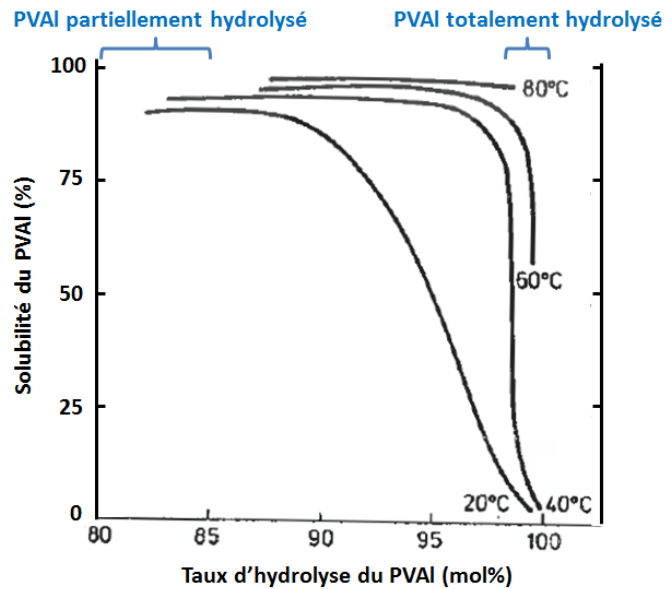


Figure I-6 : Solubilité de la poudre de PVAI dans l'eau en fonction de taux d'hydrolyse à différentes températures [6].

Les PVAI totalement hydrolysés sont généralement ceux qui sont utilisés dans la production de fils ou fibres de PVAI de haute ténacité (HT-PVAI) pour la fabrication des renforcements de sol.

III. Fils de HT-PVAI

Les fibres sont l'une des formes les plus extraordinaires de la matière. Elles sont souvent plus résistantes et plus rigides que le même matériau sous forme massive.

Les fils de HT-PVAI présentent les avantages suivants [6][8][14] :

- Grande résistance à la rupture
- Faible élongation à la rupture
- Faible élongation aux fluages

- Module d'élasticité élevé (23-41 GPa)
- Bonne résistance chimique, particulièrement à l'environnement alcalin

Un fil de HT-PVAI est constitué de dizaines voire centaines de fibres ou filaments. Chaque fibre de HT-PVAI se distingue par sa longueur nettement plus importante que son diamètre qui est généralement de l'ordre de quelques dizaines de micromètre (7-30 μm). En pratique, la finesse des fils est définie par la densité linéique dont l'unité SI est le tex ou le décitex (dtex). Un dtex correspond à la masse en grammes de 10 000 mètres de fil (soit 1 dtex = 1g/10000m = 1 $\mu\text{g}/\text{cm}$).

III.1 Mise en œuvre des fibres

Le filage, le traitement thermique et l'acétalisation sont les trois principales étapes dans les procédés de fabrication des fibres de PVAI. Ces étapes, notamment le filage et le traitement thermique, influent sur les propriétés des fibres telles que le module d'élasticité et la ténacité, ainsi que la cristallinité et l'organisation des chaînes dans la phase amorphe, le comportement au retrait et la stabilité thermique des fibres de PVAI [6][17][18].

Le filage en solution (solution spinning) est la méthode de fabrication la plus couramment utilisée. Le PVAI est dissous et la solution visqueuse est extrudée à travers une filière composée de multiples trous de petit diamètre pour extraire les fibres par coagulation. A cet effet, on utilise non seulement le procédé de filage humide (humid spinning) mais également le procédé de filage à sec (dry spinning).

Contrairement aux autres fibres synthétiques, les fibres de PVAI est soluble dans l'eau immédiatement après le filage. Elles doivent donc être soumises à un traitement thermique après l'obtention des fibres pour leur rendre insoluble dans l'eau afin d'assurer leurs utilisations dans le domaine de construction. Pendant le traitement thermique, les fibres sont portées à haute température dans l'air chaud afin d'améliorer leur résistance à l'eau et même à l'eau bouillante.

Afin d'améliorer encore la résistance à l'eau, les fibres de PVAI sont acétalisées (ou formalisées) après le traitement thermique. Il s'agit d'une réaction entre les groupements hydroxyle du PVAI et les aldéhydes, parmi lesquels le formaldéhyde est le plus utilisé dans les

industries. Chaque molécule d'aldéhyde réagit avec deux groupements hydroxyle voisins comme représenté dans la Figure I-7.

En général, les fibres longues de HT-PVAI ne sont pas acétalisées [6].

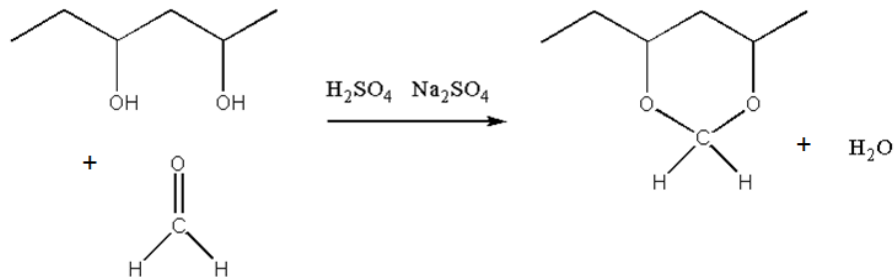


Figure I-7 : Réaction de formalisation/acétalisation du PVAI

III.2 Microstructure des fibres semi-cristallines

Le PVAI est un polymère semi-cristallin. Les fils de HT-PVAI présentent un taux de cristallinité élevé (60 à 70 wt%) [6].

D'un point de vu simplifié, la structure semi-cristalline contient généralement deux phases : une phase cristalline (les cristallites et les sphérolites) et une phase amorphe (mobile au voisinage de la phase amorphe et rigide au voisinage de la phase cristalline [19]) (Figure I-8). La phase cristalline est caractérisée par l'existence d'un ordre des chaînes macromoléculaires à grande distance. Les chaînes ayant adopté une conformation régulière en zigzag plan ou en hélice, s'empaquettent de façon ordonnée et compacte. Contrairement à la phase cristalline, la phase amorphe contient les chaînes arrangées de façon désordonnée et aléatoire. Les chaînes ont une plus grande mobilité et forment des zones moins denses [19]. Le taux de cristallinité en masse d'un échantillon polymère mesure la masse de la phase cristalline par rapport à la masse totale de l'échantillon.

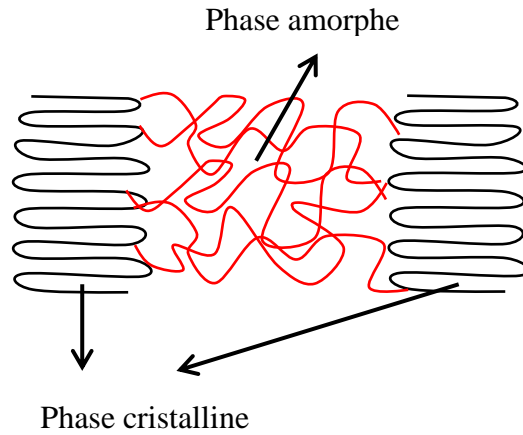


Figure I-8 : Schéma simplifié de la microstructure d'un polymère semi-cristallin.

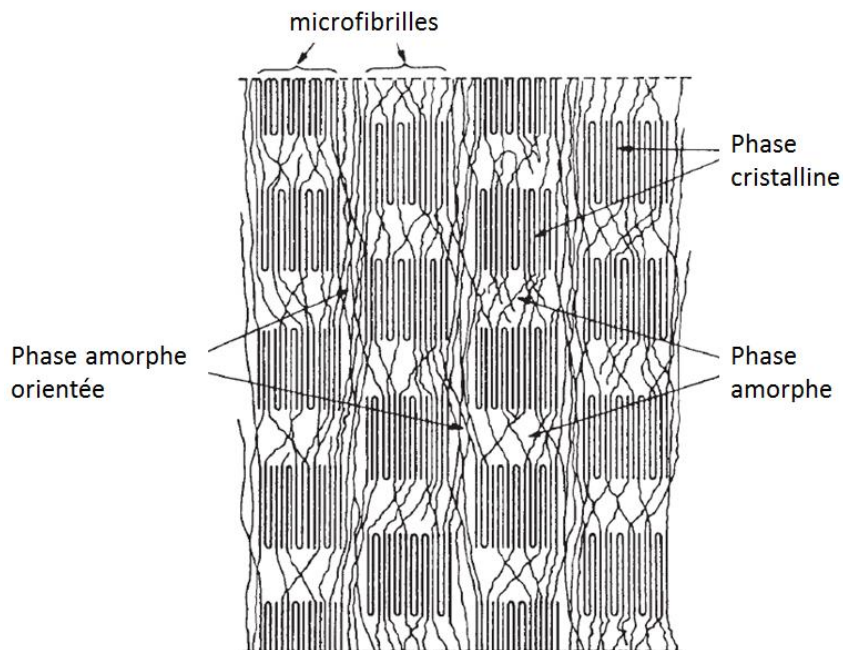


Figure I-9 : Schéma de la microstructure d'une fibre de polyester étirée, axe de fibre verticale [19][20].

La microstructure d'une fibre semi-cristalline est plus complexe due aux étapes de filage et d'étirage durant son processus de fabrication. Le premier modèle utilisé pour décrire la microstructure des fibres polymères est un modèle fibrillaire [21], où la structure de la fibre est représentée par un rassemblement de microfibrilles dans lesquelles on observe une alternance de phases cristallines et de phases amorphes. Ce modèle a été ensuite notamment développé par Peterlin [22] et Prevorsek [20]. Ce dernier propose pour les fibres de PET et de nylon une

microstructure en trois phases (Figure I-9) : les microfibrilles sont constituées d'un enchaînement de phases cristallines et amorphes, et liées entre elles par une troisième phase elle aussi amorphe, mais possédant une orientation préférentielle selon l'axe de la fibre due à l'étirage. Cette phase amorphe interfibrillaire, dite phase "amorphe orientée" ou "mésomorphe" ou encore "mésophase", est plus rigide et présente une mobilité de chaîne macromoléculaire réduite par rapport à celle de la phase amorphe beaucoup plus mobile mentionnée précédemment.

La phase amorphe orientée est d'un grand intérêt car elle est responsable de la résistance et du module d'Young de la fibre. Quand la fibre est soumise à une force ou contrainte, les chaînes macromoléculaires de la phase amorphe orientée sont étirées et cassées avant celles de la phase amorphe « classique », en raison de leur structure déjà fortement orientée.

Ainsi, un polymère sous forme de fibre n'est pas équivalent à sa forme massive en bloc, plaque ou poudre. Les valeurs de T_g et de T_f mesurées sur un polymère sous forme de fibre peuvent être plus élevées que celles mesurées sur le même polymère mais sous forme massive, à cause de la microstructure de la fibre qui est fortement alignée selon l'axe de la fibre du fait des étapes de filage et étirage pendant la mise en œuvre [23]. De plus, une fibre "fortement étirée" peut présenter une T_f encore plus élevée que celle de la même fibre "modérément étirée" [24].

III.3 Propriétés des fils

Les fibres de HT-PVAI possèdent un module d'Young élevé, une grande résistance et une faible déformation à la rupture. Elles ont aussi une excellente résistance à l'abrasion et aux intempéries, et donc une grande durabilité. Elles sont résistantes à la plupart des produits chimiques, tels que les solvants organiques, les huiles, les acides et les bases. Elles se dissolvent seulement dans certains solvants spécifiques (le glycol chaud, le glycérol chaud, la pipérazine, le formamide, le DMSO chaud, l'eau chaude, etc. [6]), et résistent bien à l'attaque des insectes et des microorganismes [25].

III.3.1 Propriétés physiques

Les propriétés physiques des polymères semi-cristallins dépendent de leur taux de cristallinité X_c . Les fils de HT-PVAI ont une cristallinité élevée (60 à 70 wt%) [6]. Cette dernière peut être théoriquement mesurée par différentes méthodes: diffraction des rayons X, calorimétrie différentielle à balayage, spectrométrie infrarouge [26][27], absorption d'eau [28], gonflement [29] et résonance magnétique nucléaire à large bande (RMN) [30]. Parmi toutes ces méthodes, la méthode la plus précise est la diffraction des rayons X [31][32].

La relation entre le taux de cristallinité et la densité du PVAI s'écrit [29]:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{X_c}{\rho_c} + \frac{1-X_c}{\rho_a} \quad \text{Equation I-3}$$

Où ρ , ρ_c et ρ_a sont les densités de l'échantillon, de la phase cristalline et de la phase amorphe, et X_c est le taux de cristallinité de l'échantillon exprimé en fraction volumique.

Cette équation présente une relation linéaire entre $1/\rho$ et X_c , et fournit une bonne corrélation avec les valeurs expérimentales (obtenues sur des films de PVAI). La densité de la phase cristalline déterminée par extrapolation à $X_c = 1$ vaut 1,345. Cette valeur correspond bien à la densité calculée à partir des dimensions de la maille cristalline. D'autre part, l'extrapolation à $X_c = 0$ donne une valeur de 1,269 pour la densité de la phase amorphe [6]. Ces valeurs de la densité de la phase cristalline et amorphe du PVAI sont confirmées par les valeurs trouvées dans la littérature avec $\rho_c = 1,35$ et $\rho_a = 1,26$ [19][33].

Les valeurs expérimentales de la température de transition vitreuse T_g de fils de PVAI sont très dispersées, mais elles peuvent être classées en deux groupes: autour de 70°C et autour de 85°C. L'histoire thermique des échantillons et les traces d'eau résiduelle dans les échantillons peuvent être les deux causes de la variation de T_g [6].

La température de fusion T_f des fibres de PVAI diffère en fonction de leur nature et leur microstructure, mais aussi des méthodes de mesure. L'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) présentent une bonne

reproductibilité dans les mesures de T_f . La T_f d'un fil de PVAI non acétalisé est d'environ 240°C [6].

Les fils de PVAI présentent une affinité avec l'eau due aux fonctions hydroxyle. La teneur en eau peut varier selon la cristallinité et les étapes de la mise en œuvre de fils. Il est généralement accepté que l'eau ne diffuse que dans la phase amorphe du PVAI, autrement dit, l'eau ne diffuse pas dans la phase cristalline du PVAI [34].

III.3.2 Propriétés chimiques

Les fibres de PVAI ont une bonne résistance à divers produits chimiques, y compris les acides, les bases et les sels. Cette propriété a été déterminée sur la base d'essais comparatifs où, dans la plupart des cas, les fibres de PVAI ont montré une résistance chimique supérieure aux fibres de nylon. Lors de ces essais, la ténacité résiduelle des fibres a été mesurée après immersion dans différents bains chimiques tels que des acides, des bases ou des solvants organiques à des températures inférieures à 70°C [6][35].

Le PVAI ne résiste pas à haute température. Il est dégradé sévèrement par oxydation après 10 min de chauffage à 200°C dans l'air. La fibre de PVAI est décolorée après 10h de chauffage à 150°C ou 8 heures de chauffage à 180°C dans l'air [36]. Cette décoloration progressive (du blanc vers le jaune) du PVAI est due à la formation de doubles liaisons carbone-carbone conjuguées [37]. L'oxydation du PVAI se traduit par l'incorporation d'oxygène sur les chaînes et la formation de groupes carbonyle. La vitesse de formation des groupes carbonyle est accélérée au-dessus de 180°C [38].

III.3.3 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des fibres de PVAI dépendent des conditions de fabrication ainsi que des paramètres réagissant les différentes étapes de mise en œuvre, telles que le filage, l'étirage, le traitement thermique et la formalisation (acétalisation). Les valeurs typiques des propriétés mécaniques des fibres de PVAI commerciales produites au Japon sont résumées dans le Tableau I-1 [39]. Selon ce tableau, une fibre de ténacité élevée se caractérise par un module d'Young élevé. Cependant, ce dernier est très dispersé (souvent entre 70 à 250 g/denier) et

Chapitre I. Etude bibliographique

dépend des conditions de fabrication des fibres. D'ailleurs, la ténacité des fibres humides est plus faible que celle des mêmes fibres conservées dans les conditions environnementales standards (c'est-à-dire à une température de 25°C et une humidité relative de 50% HR), ce qui démontre que l'eau absorbée ou l'humidité influe sur les propriétés mécaniques du fil.

		Fibres de PVAI	
		de ténacité régulière	de ténacité élevée
Ténacité, g/d	standard	3,0 - 4,0	6,0 - 12,0
	humide	2,1 - 3,2	5,0 - 10,5
Déformation à la rupture, %	standard	17 - 22	6 - 22
	humide	17 - 25	8 - 26
Module d'Young, g/d		60 - 90	70 - 250

Tableau I-1 : Propriétés mécaniques des fibres de PVAI commercialement produites au Japon [39].

En plus de l'humidité, la température à laquelle l'essai de traction est effectué peut aussi influencer les résultats. Figure I-10 présente les courbes de traction (force de traction en fonction de déformation) des fils de PVAI à différentes températures. Il est observé que la courbe de traction est plus raide à basse température, autrement dit, les fils de PVAI présentent une plus grande force à la rupture (ou ténacité) et une plus faible déformation à la rupture à basse température. Ce phénomène est lié à la T_g du PVAI. Plus la température est élevée et s'approche de la T_g , plus les chaînes macromoléculaires du PVAI deviennent mobiles et mènent à une déformation plus élevée des fils sous effet de traction. De plus, une différence est observée entre les courbes de tractions mesurées à 40 et 60°C, montrant qu'une transition a lieu entre ces températures. Ceci est lié à l'effet plastifiant de l'eau sur la T_g du polymère que nous allons détailler prochainement dans la partie vieillissement humide du PVAI. Enfin, les fils de PVAI de haute ténacité sont généralement beaucoup moins dépendants de la température que ceux de ténacité régulière [36].

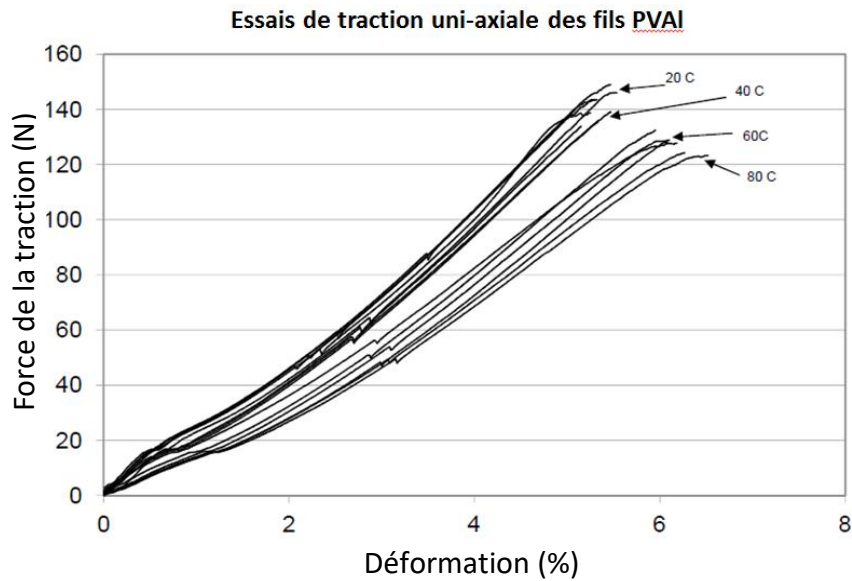


Figure I-10 : Courbes de traction des fils de PVAI à différentes températures (Source : rapport interne Terre Armée).

La Figure I-11 montre la dépendance en température de la ténacité de différents fils synthétiques à l'état sec et à l'état humide [35], les fils numéro 1, 2 et 3 sont des fils de PVAI. Il est démontré que la ténacité des fils diminue avec l'augmentation de la température, et cette diminution est plus forte à l'état humide qu'à l'état sec. La Figure I-12 présente la dépendance en température du module d'Young de différents fils synthétiques [6][40]. Il est observé que le module d'Young des fils de PVAI diminue beaucoup avec l'augmentation de la température. Cette dépendance en température est beaucoup plus importante pour les fils de PVAI que pour les autres fils synthétiques (en rayonne, nylon 66, nylon 6 et polyester). De plus, comme la ténacité, le module d'Young du fil de PVAI diminue aussi progressivement avec l'augmentation de l'humidité relative [6].

Par conséquent, il est important de choisir et de fixer les conditions environnementales (température et l'humidité relative) sous lesquelles les essais de traction seront effectués pour que les résultats soient comparables.

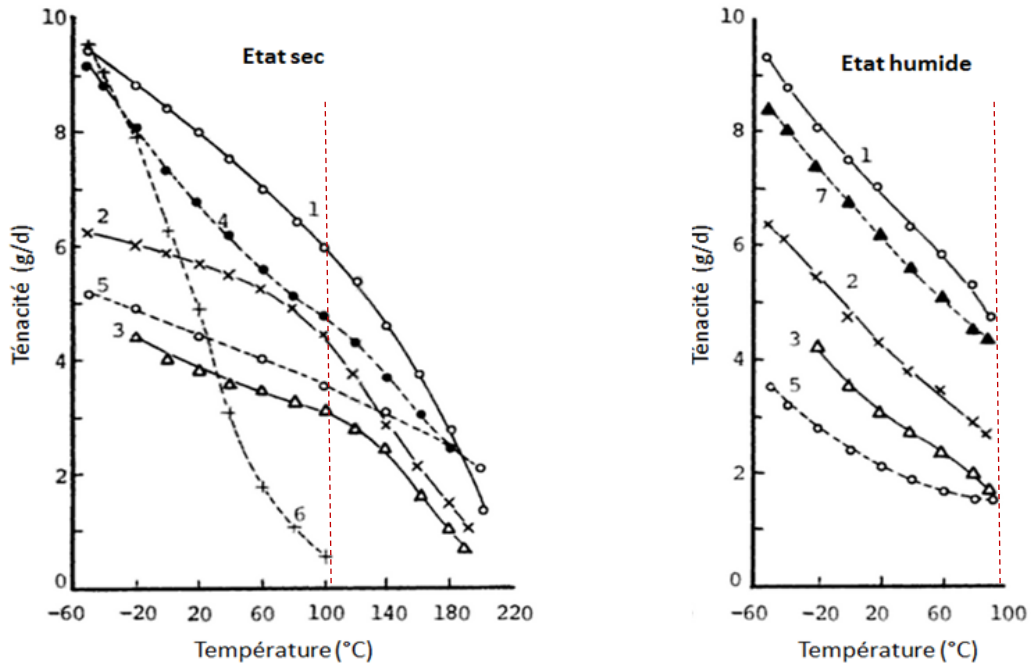


Figure I-11 : Dépendance en température de la ténacité: 1) fils de PVAI (non acétalisés), 2) fils de PVAI torsadés (système Perlok), 3) fils de PVAI torsadés (système de coton), 4) fils de nylon 6, 5) fils de rayonne à haute ténacité, 6) fils de polyéthylène, 7) fils de polyéthylène téréphtalate (PET) [35].

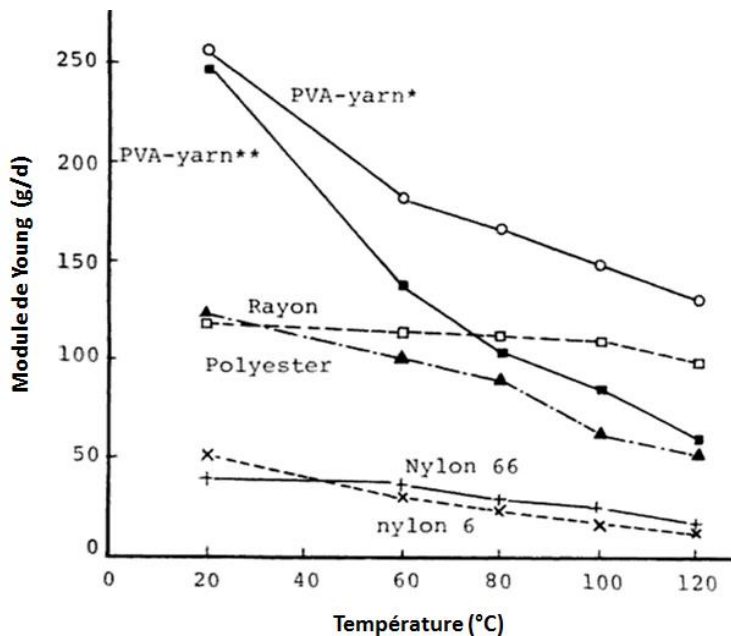


Figure I-12 : Dépendance en température du module d'Young : (*) fil de PVAI (obtenu en utilisant de l'acide borique, non acétalisé) et (**) fil de PVAI (obtenu par filage sec, non acétalisé) [6][40].

IV. Vieillissement du PVAI

Le vieillissement ou la dégradation d'un polymère est le changement, généralement non désiré, de ses propriétés physiques et mécaniques causé par des facteurs environnementaux plus ou moins agressifs. Par exemple, les attaques par la chaleur (thermolyse), les radiations (photolyse ou radiolyse), ou par un produit chimique tel qu'un acide concentré, le dioxygène (oxydation) et l'eau (hydrolyse), peuvent entraîner des vieillissements de natures différentes. Dans les cas réels, ces facteurs agissent souvent ensemble et peuvent rendre à terme le matériau inutilisable.

En conditions d'application, les fils de HT-PVAI composant les géobandes sont normalement protégés du contact avec le sol par la gaine en polyéthylène (PE). Néanmoins, cette gaine peut être endommagée lors de la phase d'installation des bandes dans le sol et particulièrement, lors des phases de compactage. En effet, certains segments de fils peuvent se retrouver en contact direct avec le sol qui contient une certaine humidité (entre 0 et 100% d'humidité relative), une certaine concentration d'oxygène, une température variée (entre -40 et +40°C), un pH varié (entre 2 et 13). Ils sont principalement sujets à deux types de vieillissement :

- Le vieillissement humide par absorption d'humidité.
- Le vieillissement thermo-oxydant en milieu acide ou alcalin.

Ces deux types de vieillissement coexistent pour les fils de HT-PVAI en conditions réelles de service.

IV.1 Vieillissement humide

Le vieillissement humide des fils de HT-PVAI est un vieillissement physique par absorption d'eau. Il n'entraîne pas de modification de la structure chimique du PVAI, mais peut générer des conséquences graves sur les propriétés mécaniques des fils dus aux changements macromoléculaires et microstructuraux du polymère.

Dans un premier temps, nous allons présenter les différentes théories et les mécanismes d'absorption d'eau dans les polymères et plus précisément, les caractéristiques d'absorption d'eau du PVAI. Ensuite, nous nous intéresserons aux conséquences de l'absorption d'eau sur les propriétés mécaniques des fils de PVAI.

IV.1.1 Propriété de transport de l'eau

IV.1.1.1 Mécanismes de sorption d'eau

Il existe différents types d'isotherme de sorption correspondant à différents processus de sorption. Plus précisément, lorsqu'un matériau est exposé à différentes humidités relatives (HR), la relation entre sa teneur en eau à l'équilibre m_∞ (ou sa concentration d'eau à l'équilibre C_∞) et le taux d'humidité relative (ou la pression partielle de la vapeur d'eau p) de l'environnement peut suivre des lois différentes. On peut distinguer quatre cas de figure, schématisés sur la Figure I-13 [41].

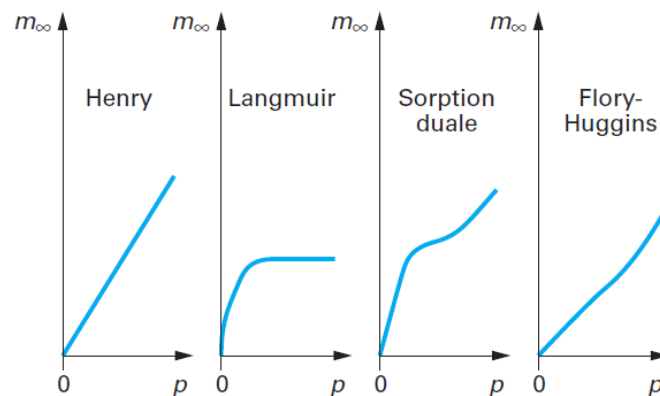


Figure I-13 : Principaux types d'isotherme de sorption [41].

Lorsque la concentration d'eau à l'équilibre varie linéairement avec l'humidité relative, l'absorption d'eau obéit à la loi de Henry. Ce comportement est généralement observé pour des polymères dont l'hydrophilie (affinité à l'eau) est faible, et pour lesquels les propriétés physiques ne sont pas modifiées par l'absorption d'eau. Cette loi s'écrit :

$$C_\infty = S \times p \quad \text{Equation I-4}$$

Où C_∞ est la concentration d'eau à l'équilibre, S est le coefficient de solubilité de l'eau dans le polymère, p est la pression partielle de la vapeur d'eau.

On rappelle que p est liée à la pression de vapeur saturante p_s par la relation suivante :

Chapitre I. Etude bibliographique

$$p = \frac{\%HR}{100} p_s \quad \text{Equation I-5}$$

Jusqu'à 100°C, la pression de vapeur saturante suit une loi d'Arrhenius :

$$p_s = p_{s0} \exp\left(-\frac{H_v}{RT}\right) \quad \text{Equation I-6}$$

Où P_{s0} est le coefficient pré-exponentiel (10^{11} Pa) et H_v est l'enthalpie de vaporisation de l'eau (43 kJ.mol^{-1}) [41], R est la constante de gaz universelle des gaz parfaits ($8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T est la température absolue (en K).

Au-dessus de 100°C, toute l'eau est vaporisée dans l'atmosphère, p_s est donc une constante égale à 1 bar.

Le coefficient de solubilité S suit également une loi d'Arrhenius :

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{H_s}{RT}\right) \quad \text{Equation I-7}$$

Où S_0 est le coefficient pré-exponentiel et H_s est l'enthalpie de dissolution de l'eau dans la matrice polymère.

Pour des températures inférieures à 100°C, la concentration d'eau à l'équilibre peut alors s'écrire :

$$C_\infty = S_0 p_{s0} \frac{\%HR}{100} \exp\left(-\frac{H_s + H_v}{RT}\right) = C_{\infty 0} \exp\left(-\frac{H_c}{RT}\right) \quad \text{Equation I-8}$$

$$\text{avec } C_{\infty 0} = S_0 p_{s0} \frac{\%HR}{100} \quad \text{et } H_c = H_s + H_v$$

H_s est une valeur négative, sa valeur absolue $|H_s|$ est autant plus élevée que l'interaction polymère-eau est plus forte. La valeur de H_c peut donc être positive ou négative selon la différence entre la valeur de H_s et H_v :

Chapitre I. Etude bibliographique

- Si l'interaction polymère-eau est très forte, la valeur de H_c est négative, la concentration à l'équilibre va diminuer avec la température
- Si l'interaction polymère-eau est très faible, la valeur de H_c est positive, la concentration à l'équilibre a tendance à augmenter avec la température
- Si l'interaction polymère-eau est moyenne, la valeur de H_c est au voisinage de 0, la température n'a quasiment aucune influence sur la concentration à l'équilibre.

En déterminant la dépendance en température de la concentration à l'équilibre, on peut tirer les informations sur la polarité de polymères ou l'affinité à l'eau avec les polymères [42].

Lorsque la sorption d'eau entraîne une modification des propriétés physiques du matériau, l'allure des isothermes de sorption est modifiée. Les lois de Langmuir, de sorption duale ou de Flory-Huggins peuvent être appliquées en fonction des cas de figure rencontrés (Figure I-13).

Les fils de HT-PVAI sont insolubles dans l'eau dans les conditions d'usage, mais ils présentent une certaine affinité avec l'eau en raison de la polarité des fonctions hydroxyle du PVAI. Le Tableau I-2 regroupe les valeurs de la teneur en eau de deux types de filament de PVAI (de ténacité régulière et élevée) exposés à différentes humidités relatives à 20°C [6]. Les résultats montrent que les filaments de PVAI absorbent d'autant plus d'eau que l'humidité est élevée. Le filament de ténacité régulière absorbe plus d'eau que celui de ténacité élevée sous les mêmes conditions environnementales, donc ce dernier est moins sensible à l'eau.

		Filament PVAI	
		de ténacité régulière	de ténacité élevée
Teneur en eau (wt%)	à 20°C, 20% HR	1,2-1,8	1,0-1,5
	à 20°C, 65% HR	3,5-4,5	2,5-4,5
	à 20°C, 95% HR	10-12	8-10

Tableau I-2 : Teneur en eau des filaments de PVAI de ténacité régulière et élevée exposés aux différentes humidités relatives à 20°C [6].

L'isotherme de sorption et de désorption d'eau (à 25°C) des fibres de PVAI avant et après certains traitements (acétalisation et traitement thermique) a été étudiée par Sakurada (Figure 52

I-14 [6]). Il montre que les isothermes de sorption ne suivent pas les quatre lois mentionnées dans la Figure I-13. L'isotherme de sorption et de désorption ne sont pas superposées, et l'eau a tendance à être retenue dans les fibres pendant la désorption. De plus, le traitement thermique et l'acétalisation diminuent la teneur en eau à l'équilibre des fibres de PVAI.

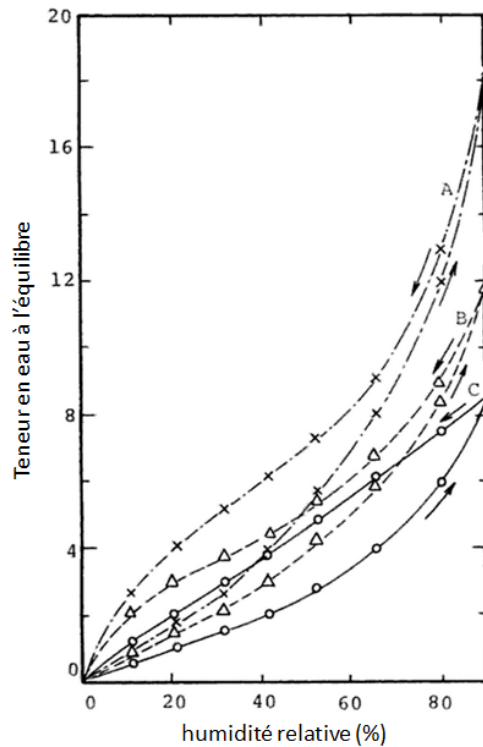
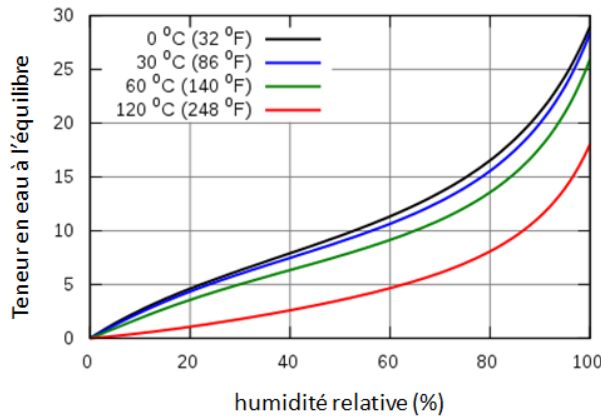


Figure I-14 : Isothermes de sorption et de désorption d'eau de la fibre de PVAI à 25°C. (A,x) fibre sans traitement thermique, sans acétalisation; (B,Δ) fibre ayant été soumise à un traitement thermique à 220°C pendant 5 min, sans acétalisation; (C,o) fibre acétalisée à 36,4 mol%.

Les isothermes de sorption ont été décrites par l'équation de Brunauer-Emett-Teller pour les fibres de PVAI torsadées et acétalisées aux faibles humidités relatives jusqu'à environ 50% HR [43]. Hailwood et Horrobin ont également proposé une équation représentant encore mieux ces isothermes de sorption. Figure I-15 montre l'équation de Hailwood et Horrobin et les simulations d'isotherme de sorption correspondantes à différentes températures [44][45][46]. Selon leurs simulations, les isothermes de sorption du PVAI dépendent de la température. La teneur en eau à l'équilibre diminue avec la température, cela démontre que l'interaction PVAI-eau est relativement forte et que le PVAI est un polymère relativement polaire.



Equation de Hailwood et Horrobin

$$M_{eq} = \frac{1800}{W} \left[\frac{kh}{1 - kh} + \frac{k_1 kh + 2k_1 k_2 k^2 h^2}{1 + k_1 kh + k_1 k_2 k^2 h^2} \right]$$

$$W = 330 + 0.452 T + 0.00415 T^2$$

$$k = 0.791 + 4.63 \times 10^{-4} T - 8.44 \times 10^{-7} T^2$$

$$k_1 = 6.34 + 7.75 \times 10^{-4} T - 9.35 \times 10^{-5} T^2$$

$$k_2 = 1.09 + 2.84 \times 10^{-2} T - 9.04 \times 10^{-5} T^2$$

Figure I-15 : Equation de Hailwood et Horrobin et ses isothermes de sorption correspondantes à différentes températures. M_{eq} est la teneur en eau à l'équilibre (wt%), T est la température en degrés Fahrenheit, h est l'humidité relative.

IV.1.1.2 Cinétique de diffusion

La diffusion est un processus cinétique qui traduit la mobilité d'une espèce dans un milieu. Le transport de solvant dans un polymère est généralement représenté par un mécanisme en deux étapes. La première étape est la dissolution du solvant dans les couches superficielles du polymère. Ce processus, qui peut être considéré comme quasi instantané (dans le cas de l'eau), crée un gradient de concentration dès l'exposition du matériau dans l'environnement. La deuxième étape est la diffusion du solvant dans le polymère suivant la direction du gradient de concentration. La structure du polymère, les interactions polymère-eau et la mobilité moléculaire sont des paramètres importants qui définissent le mode de diffusion (i.e. mécanisme de diffusion). Alfrey et Gurnee ont proposé deux modes de diffusion basés sur la mobilité relative du pénétrant et du polymère [47]:

- Diffusion fickienne: la diffusion se produit dans une matrice polymère qui n'est pas perturbée par la présence de solvant. Le coefficient de diffusion D du solvant est indépendant de sa concentration et reste constante pendant le processus de diffusion. L'équilibre de sorption est atteint rapidement. Dans le régime transitoire, la prise en masse est proportionnelle à la racine carrée du temps (Figure I-16 (a)).
- Diffusion non-fickienne: Le coefficient de diffusion du solvant dépend de la concentration en solvant puisque la matrice polymère est affectée par la présence de

solvant. Le pénétrant se déplace dans un polymère avec un profil de concentration discontinu séparant les régions du polymère gonflé et non gonflé. La courbe de diffusion a des allures très variées (Figure I-16 (b-f)).

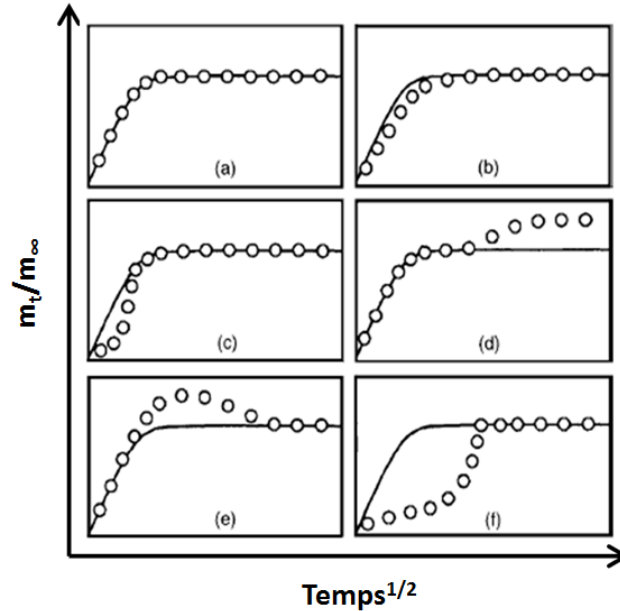


Figure I-16 : Représentation schématique des courbes de diffusion obéissant à un processus Fickien (a) et non-Fickien (b-f) [48].

La courbe de diffusion ou la courbe cinétique d'absorption d'eau est généralement représentée par la prise en masse normalisée (ou la teneur en eau normalisée) du polymère en fonction de la racine carrée du temps d'exposition (Figure I-12). Dans le cas du PVAI, on a :

$$\text{Teneur en eau (wt\%)} = \frac{m_t}{M_{ini}} \times 100 \quad \text{Equation I-9}$$

$$\text{Teneur en eau à l'équilibre (wt\%)} = \frac{m_\infty}{M_{ini}} \times 100 \quad \text{Equation I-10}$$

$$\text{Teneur en eau normalisée} = \frac{\text{Teneur en eau}}{\text{Teneur en eau à l'équilibre}} = \frac{m_t}{m_\infty} \quad \text{Equation I-11}$$

où m_t est la masse d'eau absorbée au temps d'exposition t , m_∞ est la masse d'eau absorbée à l'équilibre, M_{ini} est la masse de l'échantillon de PVAI sec.

Chapitre I. Etude bibliographique

La diffusion fickienne est décrite par la loi de Fick, qui s'écrit (dans le cas 1D):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Equation I-12}$$

Où C est la concentration d'eau absorbée au temps t à la profondeur x , D est le coefficient de diffusion dans la matrice polymère.

La résolution de cette équation conduit à un modèle mathématique développé par Crank [49][50]:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{C_t}{C_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{l^2}\right) \quad \text{Equation I-13}$$

Où C_∞ est la concentration d'eau absorbée à l'équilibre, n est un nombre entier (souvent choisi de l'ordre de 100 pour bien décrire les résultats expérimentaux), l est l'épaisseur du matériau.

Dans le cas des matériaux sous forme de fibre qui peuvent être considérés comme des cylindres infiniment longs, la diffusion d'eau ne se produit que dans la direction radiale, la loi de Fick est donc écrite en coordonnées cylindriques [49][51][52]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad \text{Equation I-14}$$

Où r est le rayon moyen des fibres (mm).

Un modèle mathématique modifié a été proposé pour résoudre cette équation en coordonnées cylindriques [52]:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{C_t}{C_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 n^2 t}{r^2}\right) \quad \text{Equation I-15}$$

Le coefficient de diffusion D est le seul paramètre inconnu dans ces équations, il peut donc être calculé en ajustant la courbe cinétique d'absorption expérimentale par le modèle mathématique.

IV.1.2 Conséquences de l'absorption d'eau

Les deux principales conséquences de l'absorption de solvant sont le gonflement et la plastification, ces phénomènes peuvent modifier les propriétés physiques et le comportement mécanique des polymères. Le gonflement des fils de PVAI se manifeste souvent par une variation de diamètre et de longueur des fibres. L'effet plastifiant de l'eau est traduit par une diminution de la T_g et une augmentation de la déformation à la rupture des fils.

IV.1.2.1 Gonflement

Lorsque l'eau pénètre dans le polymère, son volume tend à s'ajouter à celui du polymère, il y a donc gonflement [41]. Les molécules d'eau s'insèrent entre les chaînes macromoléculaires et tendent à les écarter les unes des autres (Figure I-17). Les fils de HT-PVAI appartiennent au polymère semi-cristallin et leur gonflement dû à l'absorption d'eau est un phénomène localisé dans la phase amorphe du PVAI.

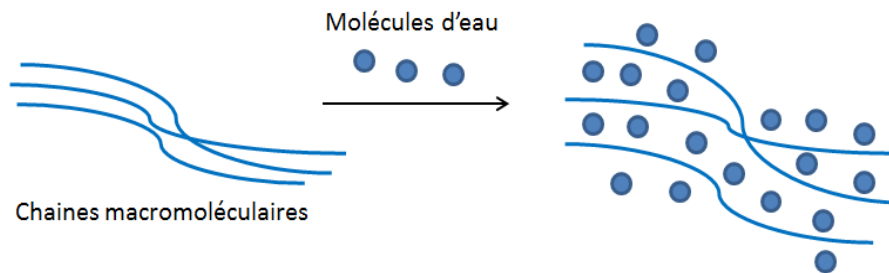


Figure I-17 : Schématisation du gonflement : les molécules d'eau s'insèrent entre les chaînes macromoléculaires du polymère.

Le gonflement d'une fibre est souvent détecté par une variation de son diamètre et de sa longueur. Le Tableau I-2 regroupe les taux de gonflement de trois types de fibre de PVAI dans l'eau [6].

Fibre	Variation du diamètre (%)		Variation de la longueur (%)
	à 20°C	à 100°C	à 100°C
A ^a	6,3	12,3	1,15
B ^b	3,1	8,9	0,85
C ^c	1,7	7,4	0,47

^a filage sec, étirage à chaud, traitement thermique à 230°C en 10 secondes, non acétalisée, de densité 1,321.

^b filage humide, étirage à chaud à 1000%, traitement thermique à 235°C en 10 secondes, non acétalisée, de densité 1,320.

^c fibre B est acétalisée à 31 mol%.

Tableau I-3 : Taux de gonflement des fibres de PVAI dans l'eau.

Tout d'abord on remarque que la variation du diamètre est plus forte à haute température (100°C) qu'à basse température (20°C), et est plus forte par rapport à la variation de longueur. Ensuite, il semble que les différentes étapes (mode de filage, étirage, traitement thermique et acétalisation) pendant le processus de la fabrication des fibres de PVAI jouent un rôle important sur le taux de gonflement du PVAI dans l'eau. Par exemple, un fort étirage et une acétalisation tendent à diminuer les variations du diamètre et de la longueur (donc le gonflement) des fibres.

IV.1.2.2 Plastification

L'effet plastifiant de l'eau est souvent exprimé par une baisse de la T_g du polymère. En effet, la T_g des solvants (T_{gs}) est généralement plus faible que celle des polymères secs (T_{gp}). Les polymères qui ont absorbés du solvant ont une T_g comprise entre T_{gs} et T_{gp} dépendant de la quantité du solvant absorbé. Cet abaissement de T_g par l'absorption de solvant est communément appelé la plastification [41].

La variation de la T_g avec la teneur en eau des fils de PVAI a déjà été étudiée par Sakurada [6]. La T_g du PVAI sec, d'environ 85°C, diminue progressivement jusqu'à 45°C avec l'augmentation de la teneur en eau de 0 à 60 wt%. Cet abaissement de T_g dû à l'absorption d'eau est aussi démontré indirectement par la différence entre les courbes de traction uniaxiale des fils de PVAI mesurées entre 40 et 60°C dans 50% HR (Figure I-10). En effet, la T_g des fils de PVAI équilibrés à 50% HR situe entre 40 et 60°C. D'après Sakurada, l'effet plastifiant de l'eau explique l'apparition de deux valeurs de T_g dans les fils de PVAI, l'une autour de 85°C et l'autre autour de 70°C, qui sont tout simplement des valeurs de T_g du PVAI sec et du PVAI contenant une certaine quantité d'eau (en conditions de stockage).

L'effet plastifiant de l'eau s'exprime aussi sur les propriétés mécaniques des fils de PVAI, ceci est démontré en comparant les courbes de traction uniaxiale d'un fil de HT-PVAI sec et humide (Figure I-18 [53]). On voit clairement que la déformation à la rupture du fil humide est plus grand que celui du fil sec, et que la force à la rupture du fil humide est légèrement plus faible que celle du fil sec.

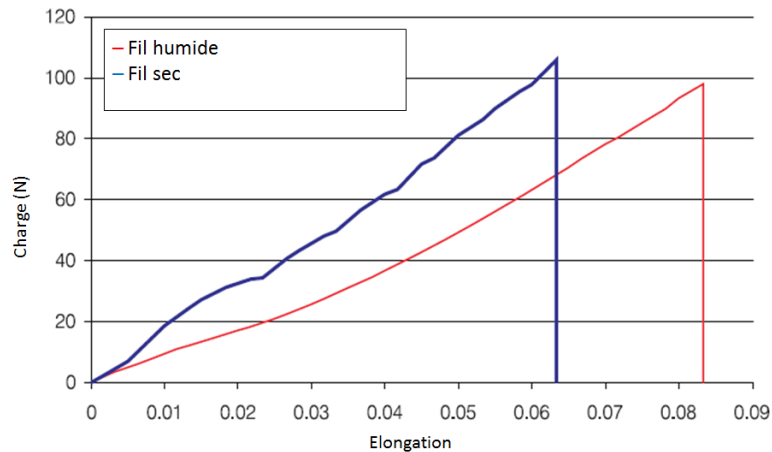


Figure I-18 : Courbes de traction uniaxiale d'un fil de HT-PVAI sec et humide [53].

IV.2 Vieillessement chimique

La dégradation du PVAI par voie thermique [54][55][56][57][58], sous irradiation [59][60][61] ou dans des solutions de pH agressif [14][8][62][63] a été étudiée par différents auteurs. Dans chaque cas, l'oxydation du PVAI a été observée, des mécanismes réactionnels ont parfois été proposés mais pas toujours vérifiés. Les mécanismes proposés diffèrent selon les conditions d'exposition, mais contiennent toujours la formation de doubles liaisons carbone-carbone conjuguées, accompagnée d'un changement de couleur des échantillons. Les spectroscopies IRTF et UV-Vis sont les méthodes les plus utilisées pour étudier les mécanismes et les cinétiques d'oxydation du PVAI.

IV.2.1 Dégradation thermique et thermo-oxydante

La dégradation thermomécanique du PVAI ayant différents taux d'hydrolyse a été étudiée par le biais du procédé d'extrusion par Alexy *et al.* [56]. La dégradation est accompagnée de l'élimination des groupements hydroxyle et acétate latéraux, conduisant à la formation de

doubles liaisons carbone-carbone conjuguées (Figure I-19). Le PVAI partiellement hydrolysé a été trouvé moins résistant que le PVAI totalement hydrolysé, probablement à cause de l'effet catalyseur de l'acide acétique délivré pendant la dégradation. Cette dégradation est aussi accompagnée par une augmentation de la masse moléculaire du PVAI, indiquant sa réticulation.

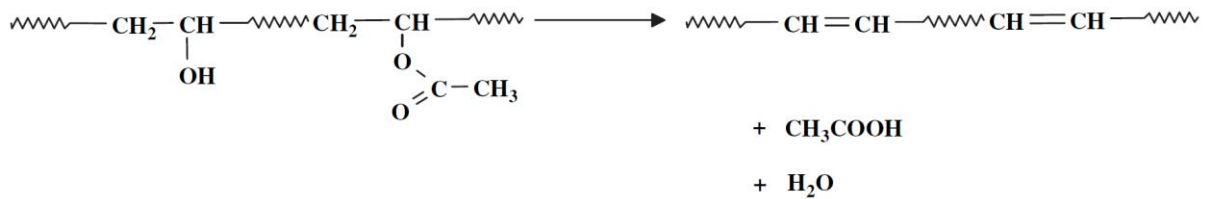


Figure I-19 : Elimination des groupements hydroxyle et acétate latéraux pendant la dégradation thermo-mécanique du PVAI [56].

La dégradation thermique du PVAI totalement hydrolysé sous atmosphère inerte et dans l'air a été étudiée par Thomas *et al.* par analyse thermogravimétrique (ATG), spectroscopie IRTF et calorimétrie différentielle (DSC) [54]. Les thermogrammes ATG de la dégradation thermique sous argon et sous air d'un film de PVAI totalement hydrolysé sont présentés dans la Figure I-20, avec les différentes étapes de dégradation thermique correspondantes présentées dans le tableau I-4 [54]. Après une première perte de masse très faible (de l'ordre de 1-2 wt%) entre 70 et 100°C, correspondant à l'élimination de petites molécules absorbées (eau, solvant, etc.), la dégradation thermique sous argon du PVAI se déroule en deux étapes. La première étape de dégradation, située entre 200 et 300°C, correspond à l'élimination de groupements hydroxyle latéraux sous forme d'eau. La deuxième étape de dégradation, située entre 300 et 500°C, correspond à la rupture des chaînes macromoléculaires et la libération de fragments volatils et la formation d'un résidu carboné. La dégradation thermique dans l'air du même échantillon PVAI se déroule en trois étapes : une première étape d'élimination de l'eau plus lente et plus étendue entre 200 et 370°C impliquant l'incorporation de l'oxygène dans le PVAI, suivie par deux étapes successives d'oxydation entre 370 et 500°C entraînant la fragmentation complète des chaînes PVAI.

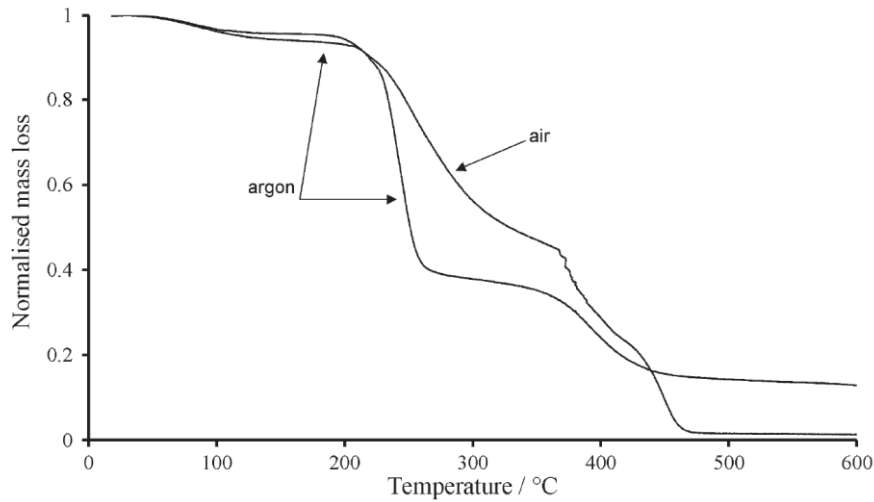


Figure I-20 : Thermogrammes ATG sous argon et sous air d'un film de PVAI totalement hydrolysé [54].

Atmosphere	Degradation step	DTG peak/°C	Mass loss/%
Argon	Water loss	90	6.0
	Water elimination	247	55.9
	Cracking	396	24.5
	Residue at 600°C	–	13.5
	Residue at 1000°C (in air)	–	0
Air	Water loss	82	4.2
	Water elimination	255	52.4
	Oxidation (2 steps)	378 and 449	41.7
	Residue at 600°C	–	1.6
	Residue at 1000°C	–	0

Tableau I-4 : Différentes étapes de dégradation thermique d'un film de PVAI totalement hydrolysé et les températures et pertes de masse correspondantes [54].

Thomas *et al.* ont observé, par spectroscopie IR, les évolutions de 4 bandes d'absorption durant la dégradation thermique du PVAI sous azote et sous air : une diminution de l'intensité des bandes de groupements –OH (3370 cm^{-1}) et C-H (2940 cm^{-1}), et l'apparition et l'augmentation des bandes de groupements carbonyle C=O (1715 cm^{-1}) et de doubles liaisons carbone-carbone conjuguées (1595 cm^{-1}).

La dégradation isotherme à 195°C sous argon des poudres de PVAI totalement hydrolysé a été étudiée par Holland et Hay [55]. L'échantillon est resté sous forme de poudre avant et après dégradation, mais sa couleur finale est devenue marron clair. L'élimination de l'eau est la principale réaction de dégradation pendant ces 4 jours de dégradation isotherme. Elle a débuté dans la phase amorphe avant de se poursuivre dans la phase cristalline, provoquant ainsi une diminution de la température de fusion (T_f) et du taux de cristallinité (X_c). L'apparition de deux nouvelles bandes d'absorption à 1705 et 1640 cm^{-1} ont aussi été observée sur les spectres IR du PVAI dégradé, attribuées à la formation d'aldéhydes / cétones insaturés et de doubles liaisons carbone-carbone respectivement.

Maruyama *et al.* ont étudié la dégradation thermique sous azote d'un film de PVAI à 175°C par spectroscopie UV [57]. Le film devient jaune pâle après le traitement thermique. La formation des structures polyènes $-(\text{CH}=\text{CH})_n-$ et polyénones $-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{C}=\text{O}$ a été observée. Ces structures sont présentées dans les Tableaux I-5 (a) et (b) respectivement. Maruyama *et al.* ont aussi observé l'effet catalyseur des acides (notamment H_2SO_4 et HCl) sur la dégradation thermique du PVAI qui favorise la formation des polyenes accompagnée par une coloration plus importante du PVAI.

(a)

n	Wavelength/nm		
	0 \leftarrow 0	1 \leftarrow 0	2 \leftarrow 0
2	242	234	226
3	285	273	262
4	325	310	295
5	358	342	
6		366	

(b)

Assigned n and wavelength	
n	nm
2	280
3	340
4	380
5	420
6	450
7	480

Tableau I-5 : Attribution des bandes d'absorption UV aux structures (a) polyènes et (b) polyénones formées pendant le traitement thermique du PVAI.

Maruyama *et al.* ont calculé les coefficients d'absorptivité ou d'extinction molaire ϵ (donnés en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) des différents polyènes formés pendant le traitement thermique du PVAI (Tableau I-6 [64]) en considérant que celui du $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{CH}_3$ est égal à 24000 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

ε calculé				
ε ₂ (234 nm)	24 000	24 000	24 000	24 000
ε ₃ (274 nm)	39 000	35 000	31 000	27 000
ε ₄ (309 nm)	53 000	50 000	46 000	42 000
ε ₅ (340 nm)	83 000	77 000	70 000	66 000

Tableau I-6 : Coefficients d'absorptivité ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹) calculés pour les polyènes formés pendant le traitement thermique du PVAI [64].

Les autres valeurs de ε compilées de la littérature pour les polyènes sont résumées dans le Tableau I-7 :

n	H-(CH=CH) _n -H	Réf.	CH ₃ -(CH=CH) _n -CH ₃	Réf.
2	23000	[65]	24000	[65]
	21000	[66]		
3	42700	[67]	30200	[68]
	51700	[69] ^a	33400	[68]
	53000	[66], [70] ^a	55000	[69] ^a
4	64000	[66]	76500	[68]
5	51000	[66]	78000	[71] ^a
	115000	[67]	122000	[68]
^a configuration trans				

Tableau I-7 : Compilation des coefficients d'absorptivité molaire ε (en L.mol⁻¹.cm⁻¹) des polyènes de la littérature.

Smirnov *et al.* ont étudié et comparé les spectres UV-Vis de dix films de PVAI d'origines différentes (fabricants et méthodes de fabrication différents) avant et après traitement thermique dans l'air à 190°C [58]. Ils ont trouvé que tous ces échantillons avant traitement thermique présentaient une bande d'absorption large à 280 nm, et une bande d'absorption faible à 320-330 nm. De plus, les PVAI ayant subi une saponification acide étaient caractérisés par une bande à 230 nm, alors qu'elle était très faible voire absente pour ceux ayant subi une saponification alcaline.

Après traitement thermique, l'augmentation de l'intensité de plusieurs bandes d'absorption a été observée sur les spectres UV-Vis des échantillons. L'attribution de ces bandes d'absorption

proposée par Smirnov *et al.* est présentée dans le Tableau I-8 [58]. Selon ce tableau, les structures polyènes et polyénones (acides carboxyliques, aldéhydes et cétones insaturés) ont été formées pendant le traitement thermique du PVAI. Smirnov *et al.* ont surtout souligné que les bandes d'absorption vers 234 nm et 280 nm ne peuvent pas être attribuées seulement aux polyénones, mais aussi aux polyènes de même degré de conjugaison, comme montré dans le Tableau I-8.

Absorption bands of polyene segments in PVA			Absorption bands of carbonyl formations	
Number of conjugated bonds	λ_0 , nm (0→0)	λ_1 , nm (0→1)	λ , nm	Structure
2	234	234	214—218	R—CH=CH—CO—R ₂ and CH ₂ =CH—C—R (dimers) O
—	—	—	225	R—CH=CH—CO—R ₁
—	—	—	230—234	R—CH=CH—CO—R
3	286	274	260—264	R—(CH=CH) ₂ —CO—R ₂
—	—	—	275—280	R—(CH=CH) ₂ —CO—R ₁ and R—(CH=CH)—CO—R
4	325	310	318	R—(CH=CH) ₃ —CO—R ₁
5	358	342	332	R—(CH=CH) ₄ —CO—R ₂ (?)

With R: —(CH₂—CHOH)_k or —CH₃; R₁: H; R₂: OH

Tableau I-8 : Attribution des bandes d'absorption UV-Vis du PVAI après traitement thermique : formation de structures polyènes et polyénones [58].

Un changement de couleur de blanc vers jaune, puis marron, et enfin noir du PVAI pendant le traitement thermique a été observée et attribuée à la formation des structures polyènes avec des degrés de conjugaison élevés [58].

Smirnov *et al.* ont aussi trouvé que le traitement thermique du PVAI en présence de catalyseur, qui favorise la déshydratation, conduisait rapidement à la formation des structures polyènes. En effet, ils ont observé une augmentation rapide de l'intensité de la bande d'absorption UV à $\lambda < 300$ nm [72]. Mais l'intensité des bandes d'absorption UV à 234 et 280 nm augmentent généralement à la même vitesse.

IV.2.2 Dégradation photo-oxydante

La dégradation sous irradiation UV à température ambiante ($29 \pm 2^\circ\text{C}$) dans l'air d'un film de PVAI totalement hydrolysé a été étudiée par Mori *et al.* par spectroscopie IRTF en mode réflectance totale atténuée (ATR), chromatographie à perméation de gel (GPC) et résonance magnétique nucléaire (RMN) [59]. La couleur du PVAI a varié progressivement du blanc vers le jaune jusqu'au marron avec le temps d'irradiation. La Figure I-21 présente les spectres ATR-IRTF d'un film de PVAI après différentes durées d'irradiation [59]. La diminution de la bande d'absorption à $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{OH}$) est accompagnée de la croissance de la bande d'absorption à 1730 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) avec le temps d'irradiation. L'apparition et la croissance de la bande d'absorption à 1640 cm^{-1} ont aussi été observées et attribuées à l'accumulation de doubles liaisons carbone-carbone ($\text{C}=\text{C}$). Des bandes d'absorption attribuées au $\text{C}-\text{O}$ à $1020, 1090, 1180$ et 1250 cm^{-1} ont aussi été observés sur les spectres ATR-IRTF. L'attribution des différentes bandes d'absorption IR du PVAI dégradé est rappelée dans le Tableau I-9 [59]. La masse moléculaire du PVAI a aussi diminué avec le temps d'irradiation indiquant la présence d'un processus prédominant de coupures des chaînes. L'analyse par RMN a démontré l'existence des groupements terminaux $-\text{CHO}$, $-\text{CH}_3$ et $-\text{C}=\text{OCH}_3$. Sur la base de ces résultats, Mori *et al.* ont proposé un mécanisme de dégradation du PVAI sous irradiation UV (Figure I-22 [59]) impliquant les réactions bien connues de Norrish [73].

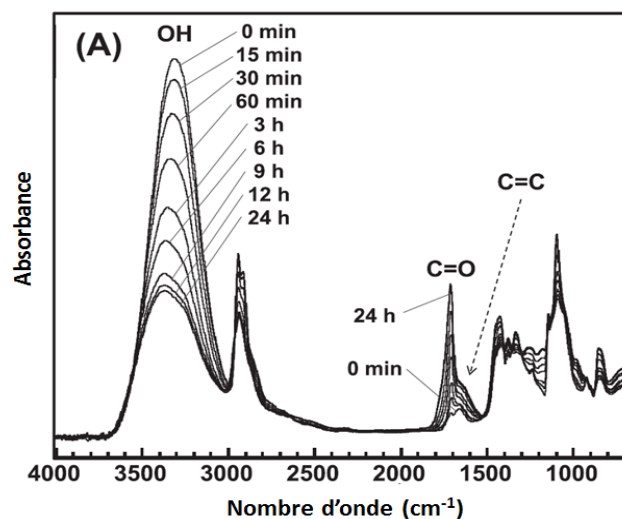


Figure I-21 : Spectres ATR-IRTF d'un film de PVAI totalement hydrolysé après différents temps d'irradiation aux UV à 185 nm à température ambiante dans l'air [59].

Chapitre I. Etude bibliographique

Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment	Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
840	ρ (CH ₃)	1430	δ _{as} (CH ₃)
1020	ν _s (C–O–C)	1640	ν _s (C=C)
1090	ν _s (C–O)	1730	ν _s (C=O)
1180	δ _s (C–CO–C)	2890	ν _s (C–H)
1250	ν _{as} (C–O–C)	2930–2990	ν _s (CH ₂)
1370	δ _s (CH ₃)	3100–3600	ν _s (O–H)

Tableau I-9 : Attribution des bandes d'absorption IR du film de PVAI dégradé sous irradiation UV à température ambiante dans l'air [59].

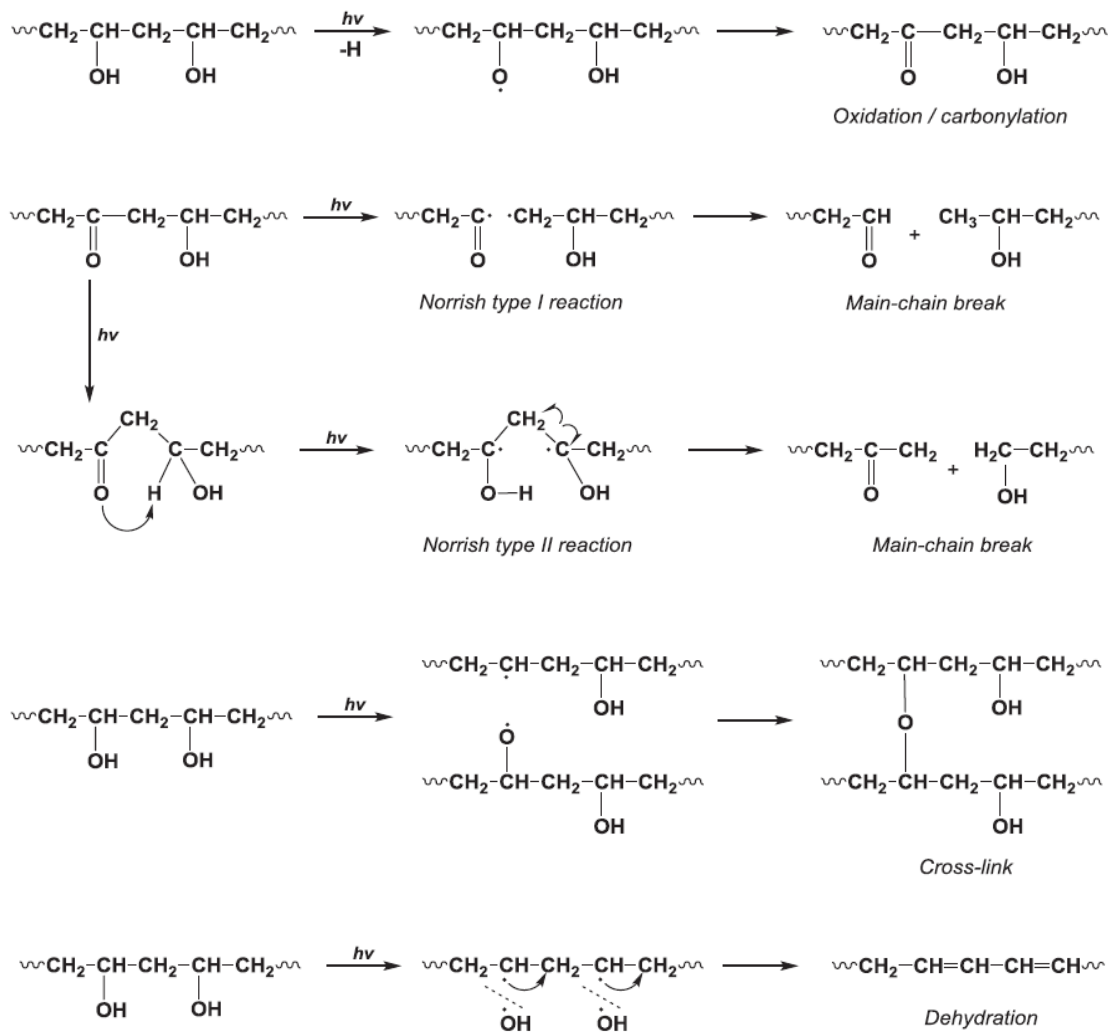


Figure I-22 : Mécanisme de dégradation du PVAI sous irradiation UV à température ambiante dans l'air [59].

Aoki *et al.* ont étudié l'oxydation du PVAI sous irradiation UV sous azote et sous oxygène à 35, 50 et 65°C par spectroscopie IR [60]. Ils ont observé l'augmentation remarquable de l'absorbance des groupements carbonyle, tels que les esters (1738 cm^{-1}), les aldéhydes (1720 cm^{-1}), les cétones (1709 cm^{-1}) et les acides carboxyliques (1700 cm^{-1}). Leurs concentrations relatives varient dans l'ordre suivant : cétones, acides, aldéhydes et esters sous azote, et aldéhydes, cétones, acides et esters sous oxygène. La vitesse d'augmentation ou de diminution de la bande d'absorption pour chaque groupe fonctionnel suit une cinétique du premier ordre. La dégradation est remarquablement accélérée par les coupures des chaînes conduisant à la formation des aldéhydes et des acides, et par la réticulation conduisant à la formation d'esters. Une décoloration est aussi observée et attribuée à la formation de groupements chromophore (-C=O) et à l'effet bathochrome de l'auxochrome (-OH). Le degré de décoloration est plus important sous azote que sous oxygène.

Gaume *et al.* ont étudié la photo-dégradation du film de PVAI sous rayonnement UV-Visible à 60°C dans l'air par spectroscopie IR, UV-Visible et chromatographie ionique [61]. La plupart des produits d'oxydation ont été identifiés en effectuant des traitements de dérivation chimique qui transforment sélectivement les produits d'oxydation en groupements chimiques ayant des caractéristiques IR différentes [74][75]. Le traitement chimique par NH_3 a été utilisé pour identifier les acides carboxyliques et les esters. Le traitement chimique par 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) a été utilisé pour identifier les aldéhydes et les cétones.

Gaume *et al.* ont lancé trois types de dégradation dans des conditions environnementales différentes : d'abord une dégradation thermo-oxydante dans une étuve ventilée à 60°C. Après 7000 h de dégradation, aucun changement significatif des spectres IR n'a été observé. La seule modification qui a été observée sur les spectres UV-Visible est une augmentation des bandes d'absorption à 280 et 330 nm attribuées aux structures polyénones $\text{-(CH=CH)}_2\text{-C=O}$ et $\text{-(CH=CH)}_3\text{-C=O}$ [57].

Ensuite, une photolyse du PVAI à 60°C en l'absence d'oxygène a été étudiée [61]. Après 6000 h d'irradiation ($\lambda > 300 \text{ nm}$), seulement une faible déshydratation (élimination d'eau sorbée) a été observée. Aucun changement significatif des spectres UV-Visible et IR n'a été observé.

Enfin, une photo-oxydation du PVAI dans l'air à 60°C a été étudiée [61]. Aucune bande d'absorption correspondant à la formation de polyènes n'a été détectée sur les spectres UV-Visible. D'après Gaume *et al.*, bien que des produits conjugués puissent se former, ils s'oxyderaient rapidement sous irradiation puis disparaîtraient, comme déjà observé dans le cas du PVC. Sur les spectres IR, ils ont trouvé que l'intensité des bandes d'absorption à 3340 (-OH), 2940 (-CH₂) et 2910 (-CH) cm⁻¹ ont diminué fortement pendant l'irradiation. De plus, la formation d'un massif complexe avec un maximum à 1740 cm⁻¹ et un épaulement vers 1785 cm⁻¹ a été observée sur les spectres IR après soustraction du spectre avant vieillissement (Figure I-23 [61]). Les produits de photo-oxydation ont été identifiés par dérivation chimique et chromatographie ionique. Ils sont rappelés dans le Tableau I-10 et 11.

La cinétique de formation des produits carbonyles et de consommation des groupements CH du film de PVAI sous irradiation a aussi été étudiée par spectroscopie IR (Figure I-24 [61]). Gaume J. *et al.* ont trouvé que la perte de groupements -CH était beaucoup plus élevée que l'accumulation de groupements carbonyles, indiquant que certains produits d'oxydation n'étaient pas pris en compte par l'analyse IR. Ce résultat suggère, d'après Gaume J. *et al.*, la formation d'espèces de faible masse moléculaire susceptibles de migrer dans la phase gazeuse (composés volatils) lors de l'irradiation, comme déjà rapporté pour d'autres polymères [76][77].

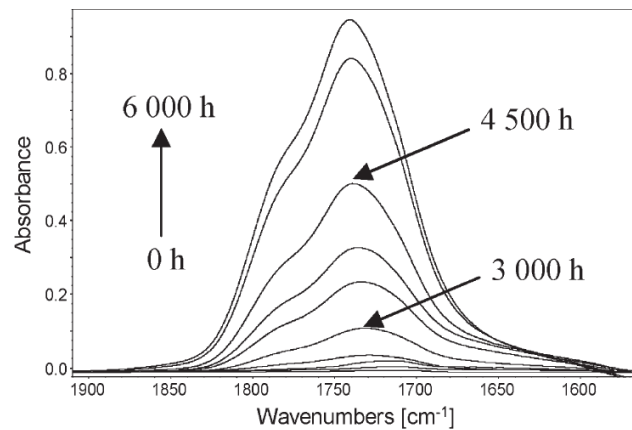


Figure I-23 : Spectres IR d'un film de PVAI après soustraction du spectre avant vieillissement après différents temps d'irradiation aux UV à 60°C dans l'air [61].

Chapitre I. Etude bibliographique

Wavenumber (cm ⁻¹)	Oxidation products	Identification
1715	Carboxylic acids	NH ₃ treatment, ionic chromatography
1717	Ketones	2,4-DNPH treatment and photolysis
1740	Esters and carboxylic acids	NH ₃ treatment, ionic chromatography
1785	Lactones and anhydrides	NH ₃ treatment

Tableau I-10 : Produits de photo-oxydation du PVAI irradié à 60°C dans l'air [61].

Compound	Formula	Molecular weight (g mol ⁻¹)
Formic acid	H-COOH	46.03
Acetic acid	H ₃ C-COOH	60.05
Propionic acid	H ₃ C-CH ₂ -COOH	74.08
Oxalic acid	HOOC-COOH	90.03
Malonic acid	HOOC-CH ₂ -COOH	104.06
Succinic acid	HOOC-CH ₂ -CH ₂ -COOH	118.09
Lactic acid	H ₃ C-CHOH-COOH	90.08
Tartaric acid	HOOC-CHOH-CHOH-COOH	150.09

Tableau I-11 : Acides carboxyliques formés au cours de l'irradiation UV à 60°C dans l'air d'un film de PVAI identifiés par chromatographie ionique [61]

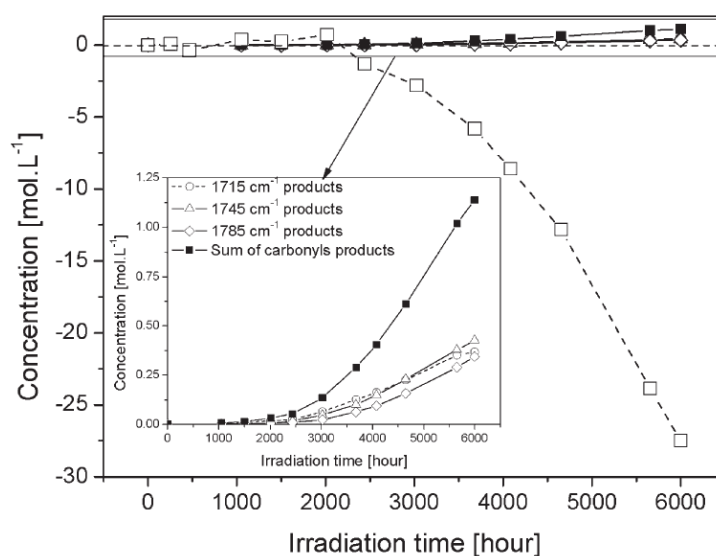
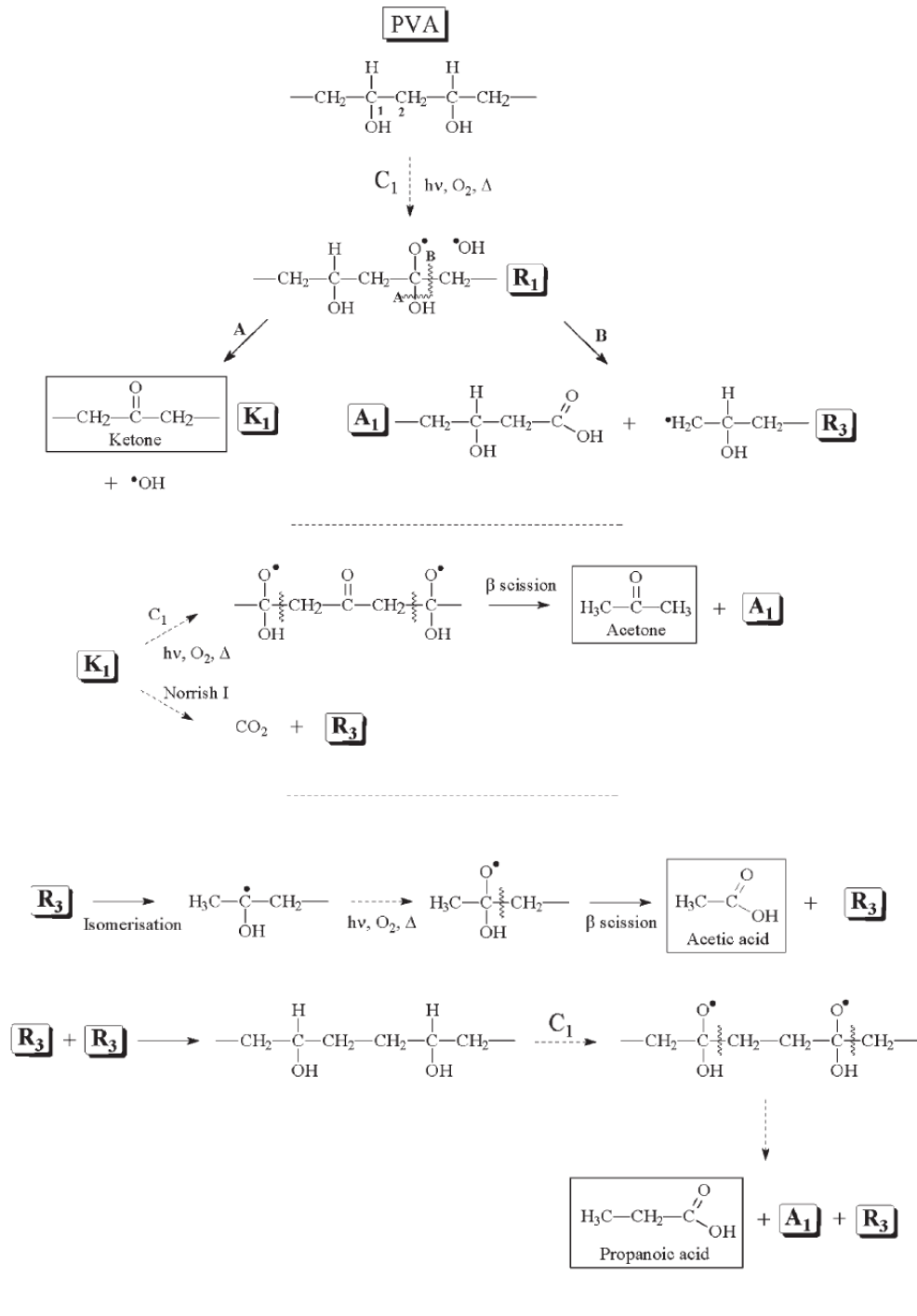


Figure I-24 : Cinétique de formation des produits carbonyles (■) et de consommation des groupements CH (□) dans un film de PVAI sous irradiation UV à 60°C [61].

Chapitre I. Etude bibliographique

Sur la base de ces résultats, Gaume J. *et al.* [61] ont proposé un mécanisme de photo-oxydation du PVAI en distinguant l'attaque radicalaire sur le carbone tertiaire C₁ (Figure I-25) de celle sur le carbone secondaire C₂ (Figure I-26).



Chapitre I. Etude bibliographique

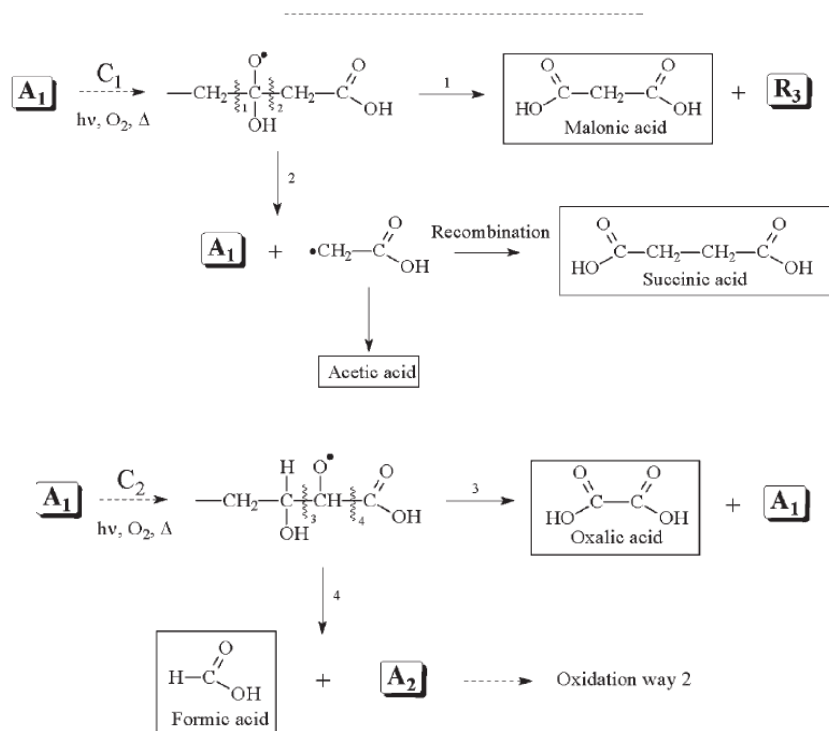
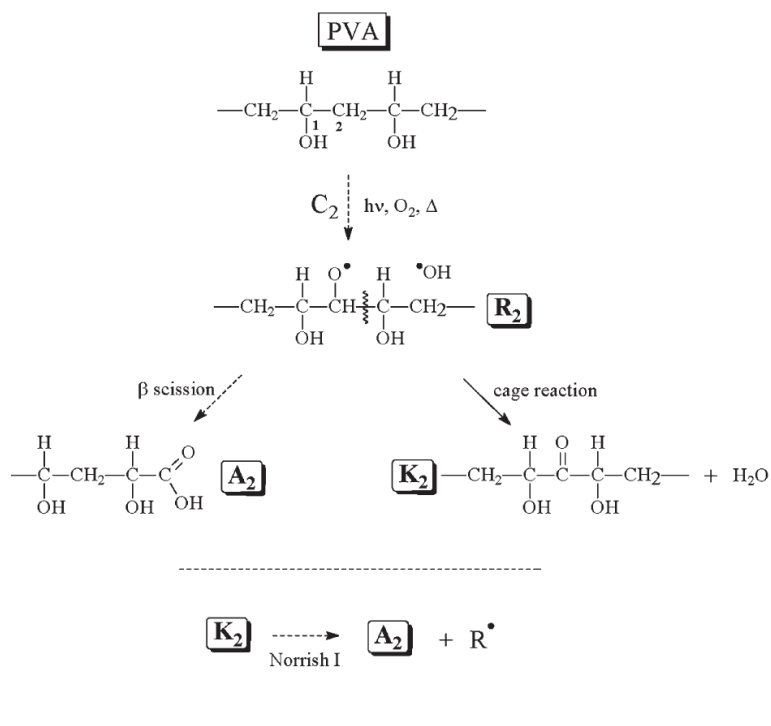


Figure I-25 : Mécanisme de photo-oxydation du PVAI à 60°C dans l'air proposé par Gaume et al.. Cas de l'attaque radicalaire sur le carbone tertiaire C₁ [61].



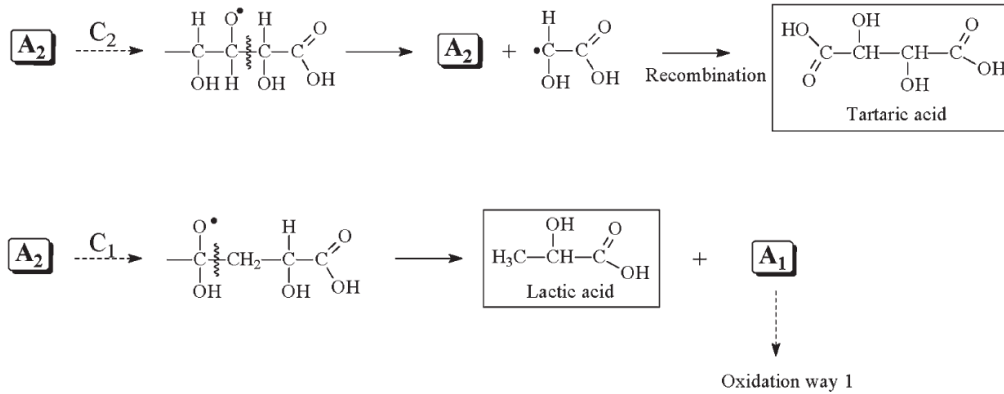


Figure I-26 : Mécanisme de photo oxydation du PVAI à 60°C dans l'air proposé par Gaume et al.. Cas de l'attaque radicalaire sur le carbone secondaire C_2 [61].

IV.2.3 Vieillessement dans des solutions aqueuses

Le vieillissement du PVAI se produit principalement par oxydation [6], qui a été observée dans des solutions aqueuses très oxydantes comme le permanganate de potassium ou le peroxyde d'hydrogène [62]. La réaction est activée thermiquement car la dégradation ne se produit que lorsque la température est supérieure à 60°C. La réaction principale est un réarrangement chimique (Figure I-27), traduit par une compétition entre l'énolisation et la réaction rétro-aldol. Cette dernière peut conduire à des coupures de la chaîne principale et la formation des groupements aldéhyde et acide carboxylique lorsque la température est suffisamment élevée (> 60°C) en présence d'un catalyseur acide ou alcalin [7][62].

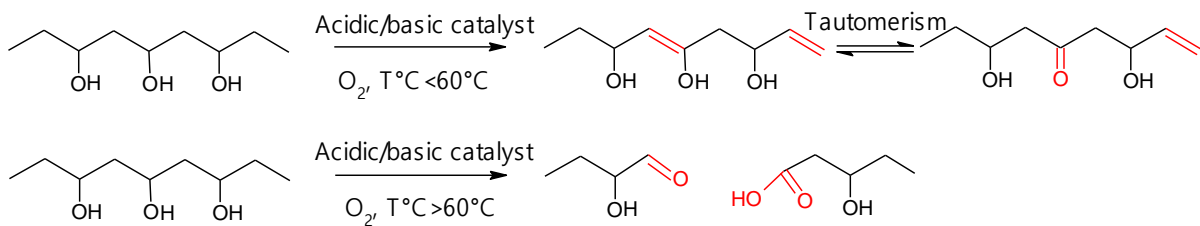


Figure I-27 : Mécanisme d'oxydation du PVAI au milieu aqueux oxydant proposé par Takayama [62].

Nishiyama *et al.* ont travaillé sur le vieillissement à long terme de fils de PVAI immergés dans une solution alcaline (pH = 12,6) extraite du ciment à différentes températures (entre 20 et 72

70°C) [63]. Le vieillissement a été suivi par analyse spectroscopique UV-Visible, diffraction rayon X et essais de traction uniaxiale. La cristallinité du fil est toujours restée constante (60%) au cours de ces vieillissements. L'évolution de la résistance à la traction du fil avec le temps d'exposition à différentes températures est présentée dans la Figure I-28 [63]. Il apparaît que la perte de la résistance du fil est observée à partir de 50°C, et accélérée avec l'augmentation de la température. A basse température (entre 20 et 40°C), les fils ont gardé leur résistance à la traction et ne sont pas vieillis d'un point de vue mécanique.

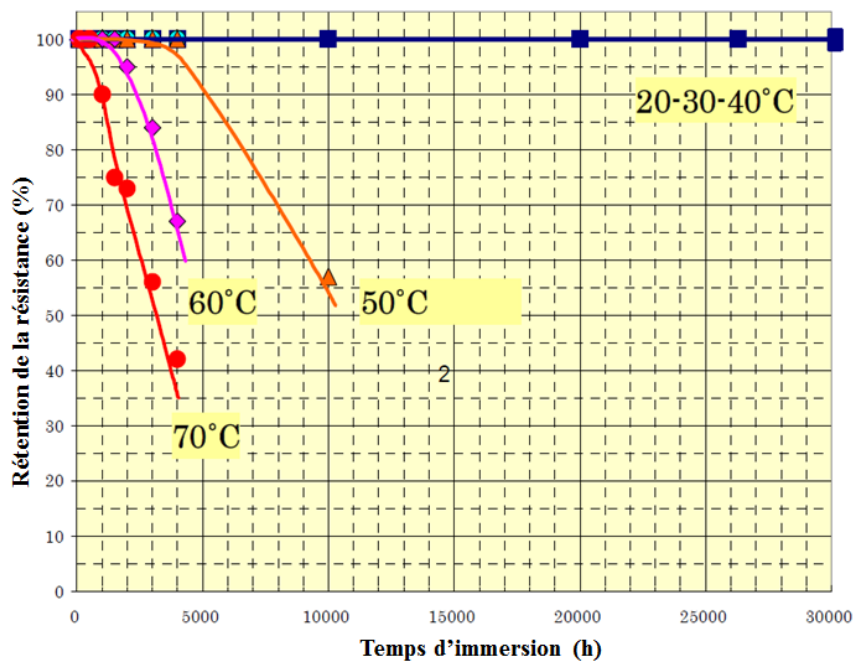


Figure I-28 : Evolution de la résistance à la traction du fil de PVAI avec le temps d'exposition dans une solution alcaline (pH = 12,6) à différentes températures [63].

Nishiyama *et al.* ont ensuite tracé le diagramme d'Arrhénius de la vitesse de formation des groupements chromophore (-CO-C=C) (Figure I-29 [63]), qui sont responsables de la décoloration du fil, et ont trouvé un « saut » entre les hautes températures (50 - 70°C) et les basses températures (20 - 40°C). Ce résultat se corrèle bien avec ceux de résistance à la traction mentionnés précédemment. Certains auteurs ont attribué ce « saut » entre 40 et 50°C à la température de transition vitreuse (T_g) du polymère [78], mais cette dernière est censée être vers 85 - 90°C [6][79].

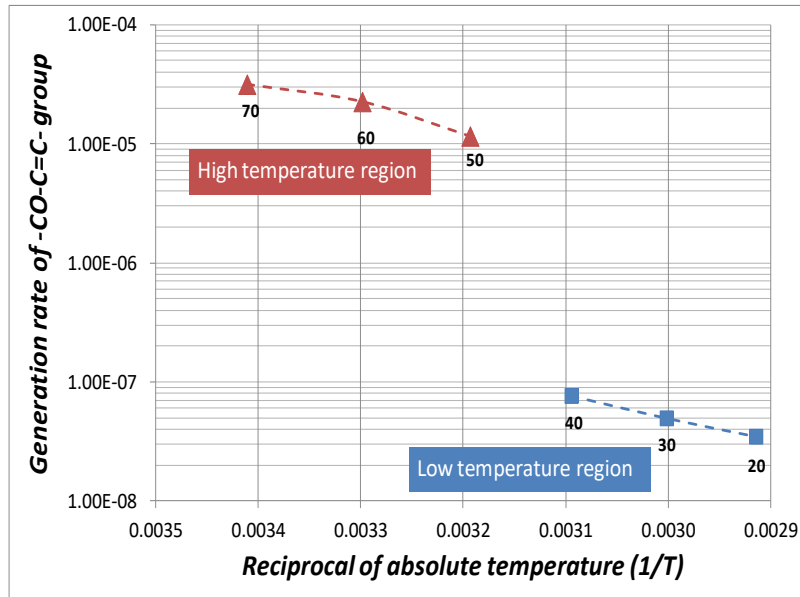


Figure I-29 : Diagramme d'Arrhénius de la vitesse de formation des groupements $-\text{CO}-\text{C}=\text{C}$ déterminée par analyse UV-Vis [63].

Nishiyama *et al.* ont aussi proposé un mécanisme d'oxydation du fil de PVAI en milieu alcalin pour illustrer la formation des groupements $-\text{CO}-\text{C}=\text{C}-$ (Figure I-30 [63]).

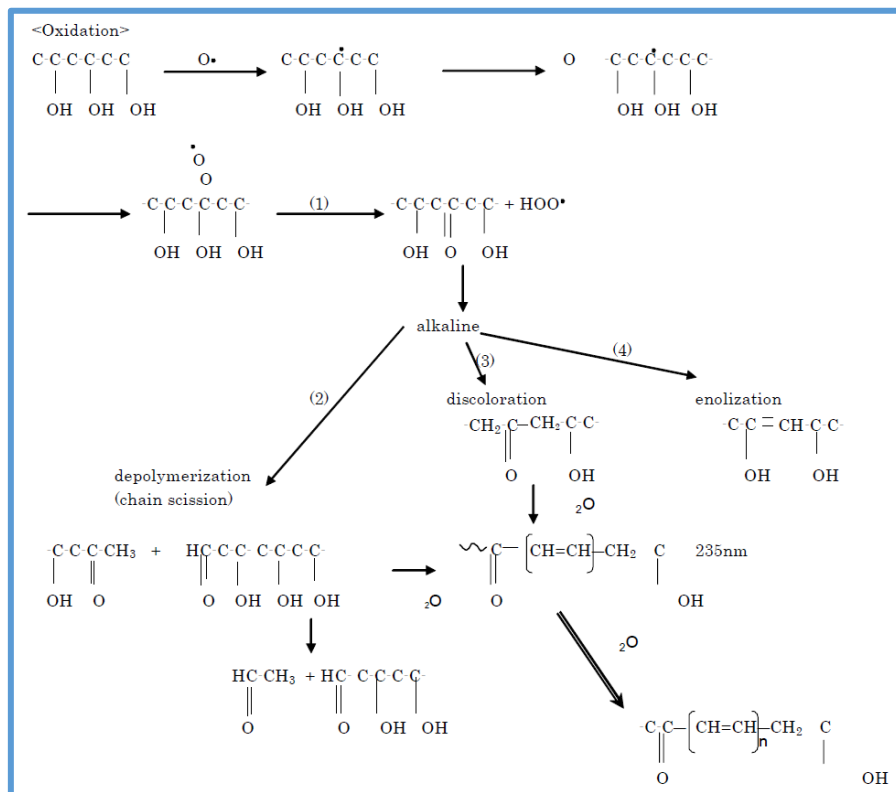


Figure I-30 : Mécanisme d'oxydation du fil de PVAI dans une solution alcaline ($\text{pH} = 12,6$) extraite du ciment entre 20 et 70°C proposé par Nishiyama *et al.* [63].

Chapitre I. Etude bibliographique

Nait-Ali *et al.* ont étudié le vieillissement à long terme de fils de PVAI de haute ténacité dans l'eau (pH = 7), l'acide sulfurique (pH = 2) et la soude (pH = 12) à 80°C [14][8]. Aucune perte au niveau de la résistance à la traction du fil n'a été observée au bout de 48 semaines d'immersion dans ces trois solutions (Figure I-31 [14]). Pourtant, une décoloration des fils de blanc vers marron a été observée, signifiant la formation de groupements chromophore, comme dans les études de Nishiyama *et al.* [63]. L'analyse IRTF a montré une diminution de la concentration en groupements –OH et –CH₂ à partir de 28 semaines, et une augmentation de la concentration en groupements carbonyle C=O (à 1730 cm⁻¹) pour les échantillons vieillis dans l'acide. Ces résultats montrent, d'après Nait-Ali *et al.*, que l'oxydation du PVAI a lieu mais que les coupures de chaîne ne sont pas assez nombreuses pour entraîner une perte des propriétés mécaniques du fil de PVAI même après 48 semaines de vieillissement dans l'acide à 80°C. L'évolution de la résistance à la rupture du fil (mesurée par traction uniaxiale) peut être très lente dans le cas de l'oxydation en raison d'un très long temps d'induction [80].

Nait-Ali *et al.* ont aussi mesuré la T_g et la T_f du PVAI par DSC [8]. Les résultats montrent qu'à partir de 4 semaines de vieillissement dans l'acide sulfurique à 80°C, la T_f du fil de PVAI a commencé à diminuer progressivement de 239 à 232°C. Cependant, la T_g n'est pas détectable par DSC à cause de la structure très orientée des fils.

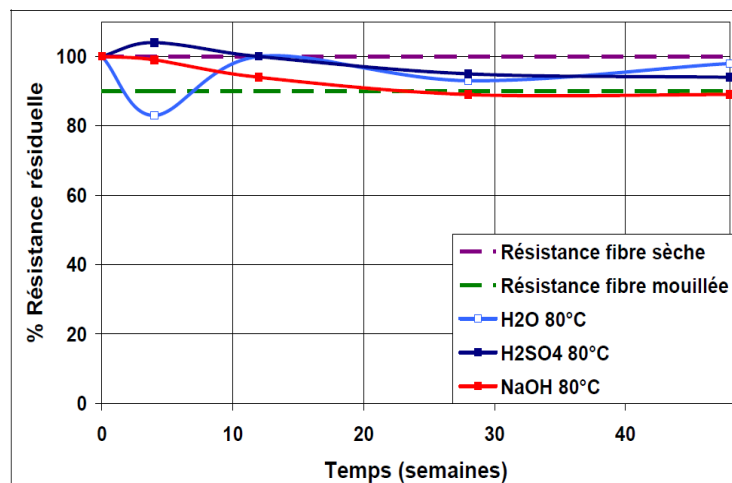


Figure I-31 : Evolution de la résistance à la traction du fil de PVAI avec le temps d'immersion dans trois différentes solutions à 80°C [14].

V. Méthodes de prédiction de la durée de vie

Approche empirique : loi d'Arrhénius

La loi d'Arrhénius a été proposée pour la première fois dans les années 40 [81]. Elle est aujourd'hui couramment utilisée dans l'industrie pour la prédiction de durée de vie de matériaux exposés en température ou en humidité [82]. Cette approche empirique ne prend pas en considération les mécanismes de vieillissement. Elle est fondée sur l'exploitation d'essais de vieillissement accélérés à des températures supérieures à la température d'utilisation, et sur l'hypothèse que, à ces températures, la durée de vie t_F obéit à la loi d'Arrhenius [83][84][85]:

$$t_F = t_{F0} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Equation I-16}$$

où t_{F0} est le coefficient pré-exponentiel (même unité que t_F), E_a est l'énergie d'activation (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et T est la température d'exposition (en K).

Le principe d'estimation de la durée de vie est illustré sur la Figure I-32 [84]. PM est une propriété choisie par les auteurs (souvent une propriété mécanique) et PM_F est un critère de fin de vie arbitraire. Dans le domaine de géotextiles, PM est souvent la force ou la déformation à la rupture [83], et PM_F correspond à une perte de 50% de leurs valeurs initiales. Le vieillissement accéléré à des températures (T_1, T_2, T_3, T_4) supérieures à la température d'utilisation (T_s) permet de déterminer les durées de vie ($t_{F1}, t_{F2}, t_{F3}, t_{F4}$) du matériau à haute température. En traçant la droite d'Arrhenius $\ln(t_F) = f(1/T)$ et en faisant l'hypothèse que cette courbe reste linéaire jusqu'à la température d'utilisation T_s , on peut déterminer la durée de vie t_{Fs} par extrapolation. La pente et l'intersection de la droite nous permettent aussi de calculer t_{F0} et E_a .

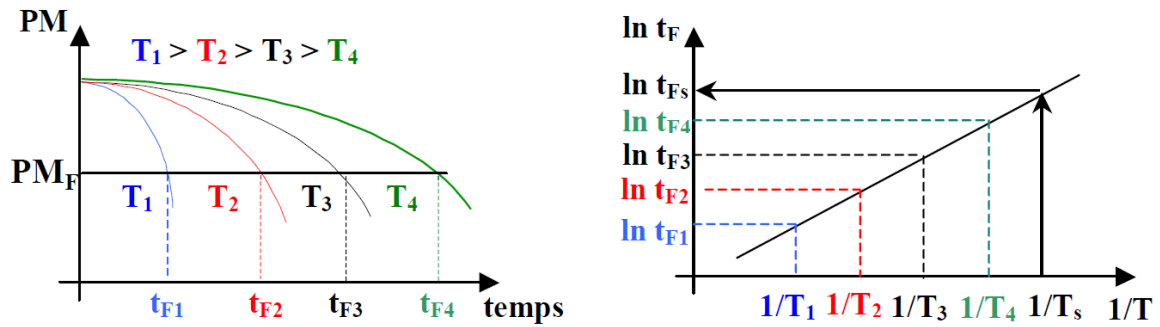


Figure I-32 : Principe d'estimation de la durée de vie par l'extrapolation arrhenienne [84].

Von Maubeuge et Ehrenberg ont employé cette approche pour estimer la durée de vie des géotextiles en PP et PE dans des conditions standards (atmosphère contenant 21% d'O₂) et d'enfouissement dans le sol (atmosphère contenant 8% d'O₂). Leurs résultats donnent une prédiction de la durée de vie à 20°C de l'ordre de 100 ans pour un vieillissement en conditions standards et de 200 ans pour un vieillissement sous 8% d'oxygène [86]. Jessberger *et al.* ont aussi employé cette approche pour déterminer la durée de vie de géomembranes en PEHD à partir d'essais de vieillissement accéléré dans l'air (atmosphère contenant 21% d'O₂) sous contrainte mécanique. Ils ont trouvé une durée de vie supérieure à 300 ans à 10°C et de 45 ans à 40°C [87].

Conclusion et plan d'étude

Suite à cette étude bibliographique, nous pouvons émettre les conclusions suivantes prenant à la proposition d'un plan d'étude détaillé.

Les fils de HT-PVAI utilisés dans le renforcement des sols ont un taux d'hydrolyse supérieur à 98% et ont subi des traitements thermiques pendant le procédé de mise en œuvre visant pour diminuer leur solubilité vis-à-vis de l'eau. Cependant, ces fils présentent toujours une affinité avec l'eau en raison des liaisons hydrogènes établies entre les fonctions hydroxyle du PVAI et les molécules d'eau provenant de l'atmosphère. L'absorption d'eau a lieu dans la phase amorphe du PVAI et peut entraîner le gonflement et la plastification du fil. Cette dernière peut

se traduire par une chute de la température de transition vitreuse (T_g) et par un changement de comportement mécanique.

Le mode de vieillissement principal du PVAI est l'oxydation. Elle peut être activée par voie thermique ou sous irradiation, et peut-être accélérée en milieu acide ou alcalin. Si on se réfère à la norme ISO 13434, l'augmentation de la pression d'oxygène devrait également accélérer ce phénomène. Parmi tous les types de vieillissement par oxydation (thermo-oxydation, photo-oxydation, oxydation en présence d'un produit chimique), la formation de doubles liaisons carbone-carbone conjuguées, accompagnée d'un changement de couleur du PVAI de blanc vers jaune, voire marron, a été observée, mais le mécanisme d'oxydation n'est pas toujours clairement expliqué.

Dans le cadre des géotextiles, peu d'informations sont disponibles dans la littérature concernant l'oxydation ou la durabilité des fils de PVAI dans les conditions d'enfouissement dans les sols. L'étude qui s'en approche le plus est celle de Nishiyama *et al.* [63] portant sur le vieillissement de fils de PVAI en solution alcaline (solution extraite du ciment) à différentes températures (entre 20 et 70°C) dans l'air. Leur essais montrent que la cristallinité du fil est restée inchangée (60%), alors que sa résistance à la rupture a diminué à partir de 50°C. Il semble donc que la dégradation n'a eu lieu que dans la phase amorphe.

D'autre part, on peut aussi citer l'étude de Nait-Ali *et al.* sur le vieillissement des fils de PVAI dans des solutions aqueuse (eau, H_2SO_4 et $NaOH$) à différents pH à 80°C. Cependant, ces auteurs n'ont observé aucune perte de la résistance à la rupture du fil au bout de 48 semaines d'exposition. Par conséquent, plusieurs questions se posent : est-ce que cette différence de résultats est liée au type de fil de HT-PVAI utilisé ? Aux différentes solutions chimiques choisies ? Ou encore, à la méthode de préparation des échantillons ?

Sur la base de toutes ces études bibliographiques, et également sur la base de la norme actuellement appliquée pour l'évaluation de la résistance à l'oxydation des géotextiles (ISO 13434) qui impose l'immersion totale des échantillons dans des solutions aqueuses, nous proposons d'étudier la durabilité du fil de HT-PVAI suivant trois axes :

Chapitre I. Etude bibliographique

- Le vieillissement thermique du PVAI. Le but est d'identifier des produits d'oxydation et le mécanisme de vieillissement, mais aussi de déterminer l'évolution des différentes propriétés et leurs inter-relations.
- Le vieillissement humide du PVAI. Il s'agit d'une étude sur le mécanisme et la cinétique d'absorption d'eau, ainsi que son impact sur les propriétés physiques et mécaniques du fil.
- Le vieillissement chimique du PVAI dans des solutions acides et alcalines. C'est le cas le plus proche du vieillissement des géotextiles en PVAI, souvent utilisés dans des conditions de sol ayant un pH extrêmement agressif. Ce vieillissement regroupe les vieillissements humide et thermique, on y ajoute maintenant l'effet de pH. Le but est d'identifier des produits d'oxydation et les mécanismes de vieillissement, mais aussi de déterminer l'évolution des différentes propriétés et leurs inter-relations. En comparant ces résultats à ceux obtenus dans le cas des vieillissements humide et thermique seuls, on tente de déterminer l'effet du pH.

Pour le suivi de ces vieillissements, nous allons utiliser une approche multi-échelle.

A l'échelle moléculaire, l'analyse spectroscopique UV-Visible sera d'abord utilisée pour détecter des structures insaturées (polyènes et polyénones) formées durant ces vieillissements. L'analyse spectroscopique IRTF sera également utilisée pour identifier et quantifier des produits de dégradation.

A l'échelle macromoléculaire, l'analyse calorimétrique à température modulée (MDSC) sera utilisée pour mesurer la température de transition vitreuse (T_g) et la teneur en eau à l'équilibre des échantillons. Leurs propriétés de transport d'eau (isothermes de sorption) seront également déterminées par DVS.

A l'échelle morphologique, les évolutions de la phase cristalline des échantillons, c'est-à-dire, de la température de fusion (T_f) et du taux de cristallinité (X_c) seront suivies par DSC.

A l'échelle macroscopique, les essais de traction uniaxiale seront réalisés pour mesurer des propriétés mécaniques statiques et dynamiques du fil, notamment la force et la déformation à la rupture et le module d'élasticité sécant à 2% de déformation (critère classiquement utilisé dans le domaine des géosynthétiques).

Références bibliographiques

- [1] S. M. Haeri, R. Noorzad, et A. M. Oskoorouchi, « Effect of geotextile reinforcement on the mechanical behavior of sand », *Geotext. Geomembr.*, p. 18, 2000.
- [2] D. T. Bergado, P. V. Long, et B. R. Srinivasa Lurthy, « A case study of geotextiles-reinforced embankment on soft ground », *Geotext. Geomembr.*, vol. 20, p. 343-365, 2002.
- [3] « Stabilisation des glissements de terrains - Techniques et Méthodes des Laboratoires des Ponts et Chaussées », *Guide Tech.*, 1998.
- [4] « Etude et réalisation des remblais sur sols compressibles », *Guide Tech. SETRA LCPC*, 2000.
- [5] « Etanchéité par géomembrane des ouvrages pour les eaux de ruissellement routier », *Guide Tech. SETRA LCPC*, 2000.
- [6] I. Sakurada, *Polyvinyl Alcohol Fibers, International Science and Technology serie 6*. New York, 1985.
- [7] I. Sakurada et H. Matsuzawa, « Behaviour of poly(vinyl alcohol) at high temperatures », *Kobunshi Kagaku*, vol. 16, p. 565, 1959.
- [8] L. K. Nait-Ali, R. Thomas, et N. Freitag, « Polyvinyl Alcohol Physical Behaviour and Chemical Durability », *10th IGS Conf.*, 2014.
- [9] *Traitement des sols à la chaux et/ou aux liants hydrauliques - Application à la réalisation des remblais et des couches de forme. Guide technique*. 2000.
- [10] T. Le Borgne, « Caractérisation et quantification des éléments perturbateurs de prise lors du traitement des sols », École National supérieure de Géologie de Nancy, 2010.
- [11] « Polyvinyl Alcohols - Chemical Economics Handbook », p. 4-8, 2005.
- [12] T. Saito, T. Horikoshi, et H. Hoshiro, « Progress of PVA fiber reinforced cementitious composites », *4th Int. Workshop High Perform. Fiber Reinf. Cem. Compos. HPFRCC4*, p. 391-398, 2003.
- [13] R. Kalbskopf et B. Lhoneux, « Durability of fiber-cement roofing products », *Inorg.-Bond. Wood Fiber Compos. Mater.*, vol. 8, p. 347-353, 2002.
- [14] L. K. Nait-Ali, « Renforcements à base de fibres de polyalcool de vinyle : effet des cycles d'humification/séchage et conséquences sur le dimensionnement dans le cadre des normes françaises », *Rencontres Geosynthétiques*, 2009.
- [15] ISO 15023-1, « Plastiques - Matériaux en poly(alcool de vinyle) (PVAL) - Partie 1: Système de désignation et base de spécifications ». 2001.
- [16] ISO 15023-2, « Plastiques - Matériaux en poly(alcool de vinyle) (PVAL) - Partie 2: Détermination de propriétés ». 2003.
- [17] F. L. Marten, « Vinyl Alcohol Polymers, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Second Edition, John Wiley & Sons », vol. 17, p. 167-198, 1989.

- [18] G. Hubca, C. Hodosan, P. O. Stanescu, I. Pocsan, et M. Dimonie, « Synthèse de l'alcool polyvinylique au degré d'hydrolyse dirigeable par l'alcoololyse du polyvinylacétate en solution homogène », *Sci. Bull.*, vol. 68, p. 26-34, 2006.
- [19] D. W. van Krevelen et K. te Nijenhuis, *Properties of polymers: their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, 4th, completely rev. ed éd. Amsterdam: Elsevier, 2009.
- [20] D. C. Prevorsek, P. J. Harget, et R. K. Sharma, « Nylon 6. fibers: changes in structure between moderate and high draw ratios », *AC J. Macromol. Sci. Physic*, vol. 8, 1973.
- [21] W. O. Statton, « Polymer texture: The arrangement of crystallites », *J. Polym. Sci.*, vol. 41, n° 138, p. 143-155, déc. 1959.
- [22] A. Peterlin, « Structural model of mechanical properties and failure of crystalline polymer solids with fibrous structure », *Int. J. Fract.*, vol. 11, p. 761-780, 1975.
- [23] C. Lechat, « Comportement mécanique de fibres et d'assemblages de fibres en polyester pour câbles d'amarrage de plates-formes offshore ».
- [24] C. van den Heuvel, « Relations between spinning, molecular structure and end-use properties of polyethylene naphthalate tyre yarns », *Polymer*, vol. 41, n° 11, p. 4249-4266, 2000.
- [25] J. E. Mark, « Polymer Data Handbook, Oxford University Press », p. 890-909, 1999.
- [26] H. Tadokoro, « Polyvinyl Alcohol (Sakurada, ed.) », *Kobunshi Gakkai*, p. 257, 1955.
- [27] E. Nagai, S. Mima, S. Kuribayashi, et N. Sagane, « Kobunshi Kagaku », vol. 12, p. 199, 1955.
- [28] H. Tadokoro, S. Seki, et I. Nitta, *Bull Chem Soc*, vol. 28, p. 559, 1955.
- [29] I. Sakurada, Y. Nukushina, et Y. Sone, *Kobunshi Kagaku*, vol. 12, p. 506, 1955.
- [30] S. Fujiwara, *J Polym. Sci*, vol. 44, p. 93, 1960.
- [31] I. Sakurada, Y. Nukushina, et N. Mori, *Kobunshi Kagaku*, vol. 12, p. 302, 1955.
- [32] I. Sakurada, Y. Nukushina, et Y. Sone, *Simp. Int. Chim. Macromol.*, p. 713, 1954.
- [33] J. G. Pritchard, « Poly(Vinyl Alcohol) basic properties and uses », *Gordon Breach Sci. Publ. West Ham Coll. Technol.*, p. 41, 1970.
- [34] I. Sakurada, Y. Nukushina, et Y. Sone, *Kobunshi Kagaku*, vol. 12, p. 510, 1955.
- [35] T. Osugi, « Polyvinyl Alcohol Fibers, Man-Made Fibers: Science and Technology », vol. 3, p. 292-293, 1968.
- [36] W. Tsuji, « Gosei Sen-i No Sei-no [Properties and Availability of Synthetic Fibers] », *Kobunshi Kagaku Kankokai*, vol. 35.
- [37] J. G. Pritchard, *Poly(Vinyl Alcohol) basic properties and uses*, Gordon and Breach Science Publishers, West Ham College of Technology. 1970.
- [38] M. Maekawa, K. Hoashi, et A. Nasuno, *Poval-Kai Kiroku Rep Poval Comm*, vol. 52, p. 104, 1968.
- [39] Japan Chemical Fibers Association, *Kasen Geppo Jpn. Chem. Fibers Mon.*, vol. 37, n° 4, p. 48, 1984.
- [40] K. Tsuboi, *Symp. New Fibers New Appl. Sen- Gakkai Tokyo*, vol. 16, 1973.

- [41] B. Fayolle et J. Verdu, « Vieillissement physique des matériaux polymères », *Tech. L'Ingénieur*, 2005.
- [42] X. Colin et J. Verdu, « “Humid Ageing of Organic Matrix Composites”, dans *Solid Mechanics and its Applications 208: Durability of Composites in a Marine Environment* ». P. Davies & Y.D.S. Rajapakse, 2014.
- [43] S. Brunauer, P. H. Emmett, et E. Teller, *J Am Chem Soc*, vol. 60, p. 309, 1938.
- [44] A. J. Hailwood et S. Horrobin, « Absorption of water by polymers: analysis in terms of a simple model », *Trans Faraday Soc*, vol. 42 B, p. 84-102, 1946.
- [45] E. F. Rasmussen, « Forest Products Laboratory, U.S. Department of Agriculture. Dry Kiln Operators Manual. Hardwood Research Council. », 1988.
- [46] E. J. Roberto, C. R. Haselein, et N. P. Giacomini, « A Program to Estimate the Equilibrium Moisture Content of Wood », *Ciênc. Florest.*, vol. 8, n° 1, p. 13-22.
- [47] T. Alfrey et E. F. Gurnee, *J. Polym. Sci. Part C*, vol. 12, p. 249-261, 1966.
- [48] D. A. Bond et P. A. Smith, *Appl. Mech. Rev.*, vol. 59, p. 249, 2006.
- [49] J. Crank, *The mathematics of diffusion*. Oxford University Press, 1975.
- [50] G. S. Springer, *Environmental effects on composite materials*, vol. 1,2,3. 1984.
- [51] N. E. Marcovich, M. M. Reboredo, et M. I. Aranguren, « Moisture diffusion in polyester-woodflour composites », *Polymer*, vol. 40, n° 26, p. 7313-7320, déc. 1999.
- [52] T. N. Ho Thi, « Étude de l'influence de la température et de l'humidité sur les propriétés mécaniques en traction des fibres de chanvre et de coco », Ecole de Technologie supérieure, Université du Québec, 2008.
- [53] S. Biswas et A. Adhikari, « EcostrapTM: A New Approach to Geosynthetic Soil Reinforcement », p. 5.
- [54] P. S. Thomas, « FTIR Study of the Thermal Degradation of Poly(vinyl Alcohol) », p. 8, 2001.
- [55] B. J. Holland et J. N. Hay, « The thermal degradation of poly(vinyl alcohol) », *Polymer*, vol. 42, n° 16, p. 6775-6783, juill. 2001.
- [56] P. Alexy *et al.*, « Effect of melt processing on thermo-mechanical degradation of poly(vinyl alcohol)s », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 85, n° 2, p. 823-830, août 2004.
- [57] K. Maruyama, H. Akahoshi, M. Kobayashi, et Y. Tanizaki, « Assignment of Conjugate Double Band Systems Produced in Heated PVA Film by Absorption and Excitation Spectra », *Chem Soc Jpn*, p. 2923-2928, 1985.
- [58] L. V. Smirnov, N. V. Platonova, et N. P. Kulikova, « Electronic absorption spectra of polyvinyl alcohol », *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 8, n° 2, p. 197-202, févr. 1968.
- [59] Y. Mori, T. Honda, R. Lu, N. Hayakawa, et T. Miyakoshi, « Ultraviolet degradation of poly(vinyl alcohol) used in restoration of historical and cultural properties », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 114, p. 30-36, avr. 2015.
- [60] H. Aoki, A. Yoshida, et T. Suzuki, « The Kinetic Evaluation for Photo-Oxidation of Polyvinyl Alcohol », *J. Soc. Mater. Sci.*, vol. 22, p. 776-784, 1973.

- [61] J. Gaume, P. Wong-Wah-Chung, A. Rivaton, S. Thérias, et J.-L. Gardette, « Photochemical behavior of PVA as an oxygen-barrier polymer for solar cell encapsulation », *RSC Adv.*, vol. 1, n° 8, p. 1471, 2011.
- [62] G. Takayama, « Oxidation and degradation of polyvinyl alcohol by hydrogen peroxide », *Kobunshi Kagaku*, vol. 17, p. 698-702, 1960.
- [63] M. Nishiyama, R. Yamamoto, et H. Hoshiro, « Long-term durability of Kuralon (PVA fiber) in alkaline condition », *São Paulo*, p. 15, 2006.
- [64] K. Maruyama, Y. Kuramoto, et Y. Tanizaki, « Absorption coefficients of polyenes in heated poly(vinyl alcohol) film and distribution of polyenes formed by its photodegradation », *Polymer*, vol. 30, n° 8, p. 1419-1424, août 1989.
- [65] W. F. Forbs, R. Shilton, et A. Balasubramanian, *J Org Chem*, vol. 29, p. 3527, 1964.
- [66] E. A. Braude, *J Chem Soc*, p. 379, 1950.
- [67] F. Sondheimer, D. A. Ben-Efrain, et R. Wolovsky, *J Am Chem Soc*, vol. 83, p. 1675, 1961.
- [68] P. Nayler et M. C. Whiting, *J Chem Soc*, p. 3037, 1955.
- [69] P. J. Vroegop, J. Lugtenburg, et E. Havinga, *Tetrahedron*, vol. 29, p. 1393, 1973.
- [70] N. L. Allinger et J. C. Tai, *J Am Chem Soc*, vol. 99, p. 4256, 1977.
- [71] J. R. Andrews et B. S. Hudson, *Chem Phys Lett*, vol. 57, n° 600, 1978.
- [72] L. V. Smirnov, N. V. Platonova, et K. R. Popov, *ZhPS Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 7, 94 vol. 1967.
- [73] C. Wochnowski, M. A. Shams-Eldin, et S. Metev, « UV-laser-assisted degradation of poly(methyl methacrylate) », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 89, 2005.
- [74] C. WilhelmJ et L. Gardette, « Wiley Subscription Services, Inc. », *Wiley Co.*, p. 1411-1420, 1994.
- [75] D. J. Carlsson, R. Brousseau, C. Zhang, et D. M. Wiles, « in ACS Symposium Series », *Am. Chem. Soc.*, p. 376-389, 1988.
- [76] J. L. Philippart, F. Posada, et J. L. Gardette, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 49, p. 285-290, 1995.
- [77] J. L. Philippart, F. Posada, et J. L. Gardette, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 53, p. 33-37, 1996.
- [78] J. Greenwood, H. Schroeder, et W. Voskamp, *Durab. Geosynth. CUR Rep. N° 243*, p. 295, 2012.
- [79] Y. Kong et J. N. Hay, « The measurement of the crystallinity of polymers by DSC », *Polymer*, vol. 43, p. 3873-3878, 2002.
- [80] Y. G. Hsuan *et al.*, « Long-term Performance and Lifetime Prediction of Geosynthetics », p. 40.
- [81] J. C. Chien et H. Jabloner, « Polymer reactions IV - Thermal decomposition of polypropylene hydroperoxide », *J. Polym. Sci. Part -1*, vol. 6, p. 393-402, 1968.

- [82] V. A. Roginsky, *Developments in Polymer Degradation: Low temperature oxidation of solid polypropylene*, Ed. Grassie, Applied Science Publishers. 1984.
- [83] C. Pons, « Durabilité des géomembranes en polyéthylène haute densité utilisées dans les installations de stockage de déchets non dangereux. PhD thesis », Ifsttar, 2012.
- [84] E. Richaud, « Durabilité des géotextiles en polypropylène, PhD thesis », Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, 2006.
- [85] R. Dossogne, « Polyéthylène haute densité PE - HD, A 3 315. Traité Plastiques et Composites. Techniques de l'ingénieur », 1996.
- [86] K. P. Von Maubeuge et H. Ehrenberg, « Long term resistance to oxidation of PP and PE geotextiles », *Proceeding Euro Geo*, p. 465-471, 2000.
- [87] H. L. Jessberger et G. Heibroek, « Development of a safety concept for landfill linear systems », *Adv. Landfill Syst.*, p. 101-109, 1997.

- Chapitre II -

MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Chapitre II. Matériaux et techniques expérimentales	87
Introduction	87
I. Matériau	87
II. Essais de vieillissement	90
II.1 Vieillissement humide	90
II.1.1 A court terme (étude d'absorption de l'eau et du vieillissement physique)	90
II.1.2 A long terme (recherche d'un vieillissement chimique).....	94
II.2 Vieillissement thermique	95
II.3 Vieillissement dans les solutions acides et alcalines	96
III. Méthodes de suivi du vieillissement	97
III.1 Mesure des modifications chimiques	97
III.1.1 Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier	97
III.1.2 Spectrométrie Ultraviolet-Visible	100
III.2 Mesure de l'absorption d'eau	101
III.2.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)	101
III.2.2 Calorimétrie Différentielle à Balayage à température modulée (MDSC).....	102
III.2.3 Dynamic Vapor Sorption (DVS).....	107
III.3 Conséquences aux échelles macromoléculaires et morphologiques	108
III.3.1 Mesure de T_f et X_c par MDSC	108
III.3.2 Mesure de T_g par MDSC	109
III.4 Conséquences sur les propriétés mécaniques	111
Références bibliographiques	113

Chapitre II. Matériaux et techniques expérimentales

Introduction

L'objectif de ce chapitre est, d'une part, de présenter le matériau d'étude, les prétraitements effectués sur ce matériau pour l'étude de son absorption d'eau, ainsi que les conditions de vieillissement accéléré et, d'autre part, de décrire les différentes techniques analytiques utilisées pour suivre les évolutions chimiques, physico-chimiques, microstructurales et mécaniques du fil de HT-PVAI pendant les différents vieillissements.

I. Matériau

Le matériau d'étude est un type de fil en poly(alcool vinylique) de haute ténacité (HT-PVAI) commercialement disponible sous le nom de Kuralon 5501, fabriqué par la société Kuraray. Ce fil est disponible sous forme de bobines. Chaque fil est constitué de nombreux filaments ou fibres élémentaires de HT-PVAI. On rappelle que le PVAI est un polymère semi-cristallin ayant un taux d'hydrolyse supérieur à 98%, dont la formule chimique est présentée dans la Figure II-1.

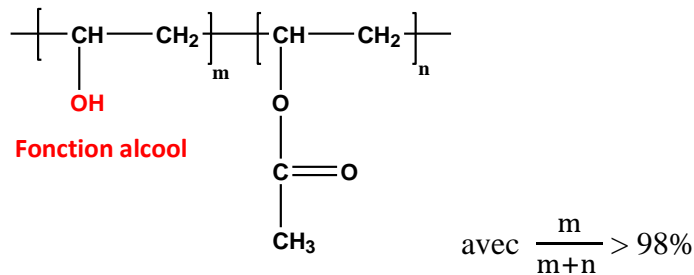


Figure II-1 : Formule chimique du HT-PVAI.

Pour la stabilisation des fils vis-à-vis de l'humidité atmosphérique et leur conservation, les fils de HT-PVAI ont été stockés dans une pièce climatisée en humidité relative et température nominales de 50% HR et 22°C respectivement. Les résultats des caractérisations physico-chimiques de ces fils de HT-PVAI non vieillis sont récapitulés dans le Tableau II-1. La tolérance et la valeur moyenne de chaque paramètre ont été déterminées par trois répétitions de mesure. La signature infrarouge d'un film de PVAI fabriqué à partir des fils de HT-PVAI non vieillis est présentée dans la Figure II-2. Les nombres d'onde des bandes d'absorption caractéristiques et leurs attributions sont indiqués dans le Tableau II-2 [1][2][3][4][5][6][7][8][9].

Température de transition vitreuse T_g (°C) ⁽¹⁾	Température de fusion T_f (°C) ⁽¹⁾	Taux de cristallinité X_c (%) ⁽¹⁾	Teneur en eau (wt%) ⁽¹⁾	Taux d'hydrolyse (%) ⁽²⁾	Densité linéaire (dtex) ⁽²⁾	Diamètre de la fibre (μm) ⁽³⁾
53 ± 1	239 ± 1	78 ± 2	$2 \pm 0,2$	> 98	2000	20 ± 4
(1): Mesuré par analyse MDSC, à $3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous azote avec une modulation de température de $\pm 2^\circ\text{C}/60\text{s}$; (2): Données fournisseurs ; (3): Mesuré par microscopie optique.						

Tableau II-1 : Caractéristiques physico-chimiques du fil de HT-PVAI non vieilli.

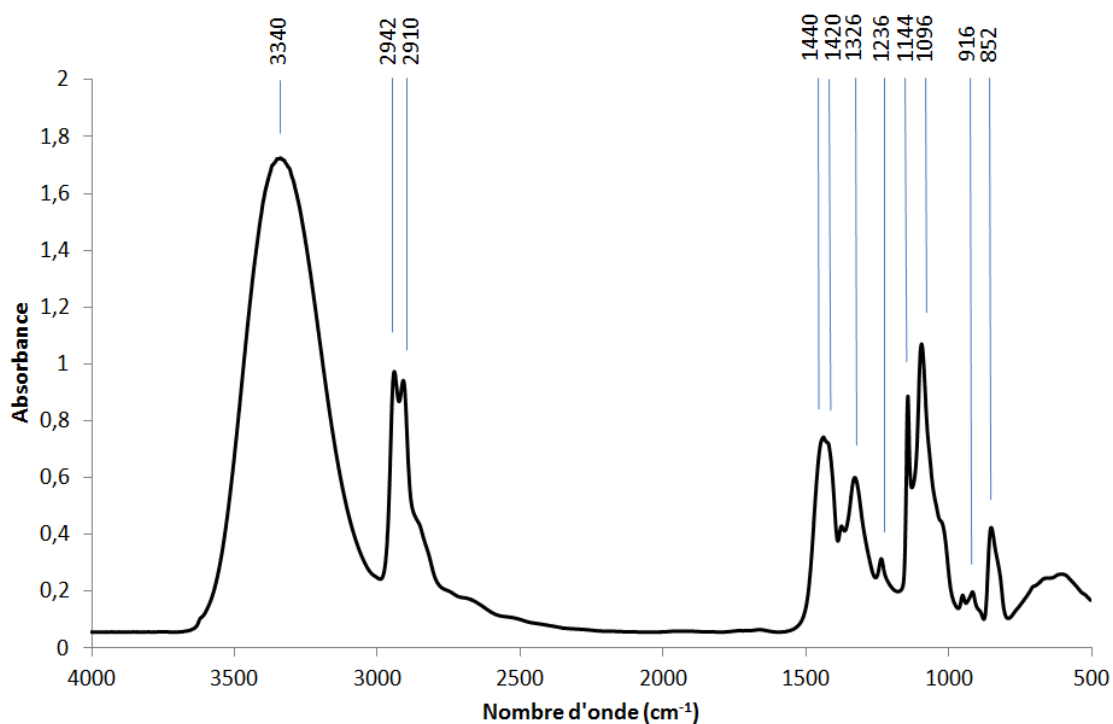


Figure II-2 : Spectre IRTF en mode transmission d'un film d'épaisseur de 10 µm de HT-PVAI non vieilli.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3340	v(OH)
2942	v _{as} (CH ₂) atactique
2910	v _s (CH ₂) syndiotactique
1440	δ(OH) et δ(CH ₂)
1420	δ(CH ₂)
1326	δ(OH) et δ(CH)
1236	w(CH ₂) ou w(CH)
1144	v(CO) cristallin
1096	v(CO)
916	Squelette ou CH ₂
852	Squelette ou CH ₂
v : vibration d'élongation, δ : vibration de déformation, w : vibration de balancement (wagging), v _{as} : vibration d'élongation antisymétrique, v _s : vibration d'élongation symétrique.	

Tableau II-2 : Principales bandes d'absorption IR du PVAI non vieilli. [1][2][3][4][5][6][7][8][9].

Les analyses IRTF et UV-Vis avant et après vieillissement ont été réalisées à partir de films de PVAI obtenus par dissolution des fibres de HT-PVAI. Le diméthylsulfoxyde (DMSO) a été utilisé comme solvant [10]. Les protocoles de préparation des échantillons sont décrits ci-dessous :

- i) Pour la fabrication d'un film destiné à l'analyse IRTF, 50 mg de fils de HT-PVAI ont été coupés en petits morceaux et mélangés avec 4 ml de DMSO dans un récipient en verre. Le mélange a été agité à 120°C pendant 16 heures à l'aide d'un agitateur PL-SP 260VS (Figure II-3) afin de donner une solution transparente dans laquelle les fils de HT-PVAI ont été totalement dissous. Après refroidissement de la solution à température ambiante, 30 gouttes de la solution ont été disposées sur une verrerie plane (boîte de Pétri). L'ensemble a ensuite été séché à 80°C pendant 24 heures sous vide pour donner un film de PVAI sec et homogène, d'une épaisseur moyenne de 10±2 µm.
- ii) Pour la fabrication d'un film destiné à l'analyse UV-Vis, on a dissout 100 mg de morceaux de fil dans 4 ml de DMSO en appliquant la même méthode que celle pour l'analyse IRTF. Les films ainsi obtenus sont plus épais, avec une épaisseur moyenne autour de 25±2 µm.

Tous les films ont été conservés dans un dessiccateur contenant du silica-gel pour éviter leur reprise d'humidité avant être analysés par spectroscopies IRTF et UV-Vis.



Figure II-3 : Photo de l'agitateur thermique permettant la dissolution des fibres de HT-PVAI dans le DMSO.

II. Essais de vieillissement

II.1 Vieillissement humide

II.1.1 A court terme (étude d'absorption de l'eau et du vieillissement physique)

II.1.1.1 Conditions de séchage

Les fils de HT-PVAI contiennent déjà une certaine quantité d'eau en environnement de stockage (50% HR, 22°C), ils doivent donc être préalablement séchés avant d'être exposés à l'humidité pour l'étude de leur absorption. Afin de déterminer les meilleures conditions de séchage, une série d'analyses thermogravimétriques (ATG) a été réalisée sur des fils de HT-PVAI non vieillis.

Cette technique consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, au cours d'un traitement thermique en conditions dynamiques (avec une rampe de température) ou en conditions isothermes (lorsque la température est maintenue constante) sous atmosphère

inerte (N₂) ou oxydante (O₂). Elle est souvent employée pour déterminer la masse d'eau absorbée par un matériau, ses températures de dégradation, ainsi que les masses de ses différents additifs (charges organiques et minérales).

La masse d'un échantillon à chaque instant t (m_t) est présentée par son pourcentage massique par rapport à la masse initiale (m₀):

$$\text{Masse (wt\%)} = \frac{m_t}{m_0} \times 100 \quad \text{Equation II-1}$$

Les essais ont été réalisés sous flux d'azote (avec un débit de 50 mL.min⁻¹) à l'aide d'un appareil TGA-Q500 de chez TA Instruments. Pour chaque essai, un morceau de fil de HT-PVAI de 4 à 8 mg a été placé dans une capsule ouverte en platine accrochée à la microbalance (de sensibilité de 0,01 mg) de l'appareil. Dans un premier temps, une analyse de dégradation thermique a été réalisée pour identifier les principales étapes de perte de masse. Le protocole consiste à chauffer l'échantillon de 25°C jusqu'à 900°C avec une vitesse de chauffage de 10°C.min⁻¹ sous azote. Figure II-4 présente le thermogramme ATG de dégradation thermique d'un fil de HT-PVAI non vieilli. La perte d'eau par évaporation est située vers 100°C. La dégradation thermique démarre à partir de 260°C.

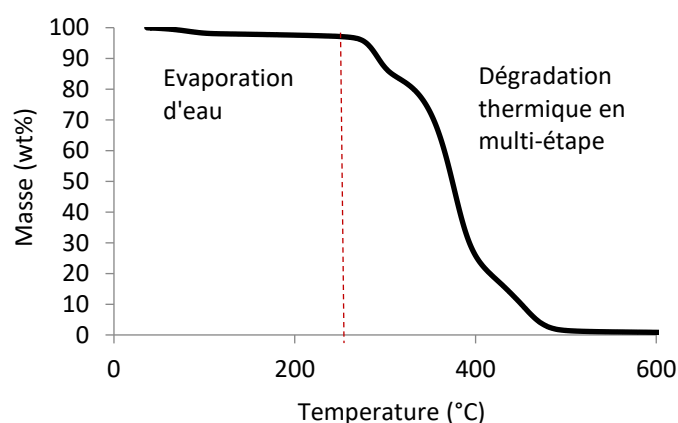


Figure II-4 : Thermogramme ATG de dégradation thermique d'un fil de HT-PVAI non vieilli (rampe de température à 10°C.min⁻¹ sous azote).

Ensuite, nous avons lancé une série d'analyses isothermes. Le protocole consiste à chauffer l'échantillon de 25°C jusqu'à une température maximale choisie (110, 120, 130, 140 et 180°C respectivement) avec une vitesse de chauffage de 50°C.min⁻¹ sous azote, puis à maintenir cette température pendant 800 minutes pour le séchage complet de l'échantillon.

La variation de masse (wt%) des échantillons en fonction du temps est présentée dans la Figure II-5. Ces courbes montrent que jusqu'à 130°C, les échantillons ont perdu une certaine quantité d'eau par évaporation pendant la rampe et au stade initial de l'isotherme, suivi par une stabilisation rapide de leur masse jusqu'à une valeur asymptotique. Cependant, lorsque la température isotherme est supérieure ou égale à 140°C, le palier de stabilisation final disparaît pour être remplacé par une perte de masse de faible pente mais continue indiquant qu'une dégradation thermique se produit également.

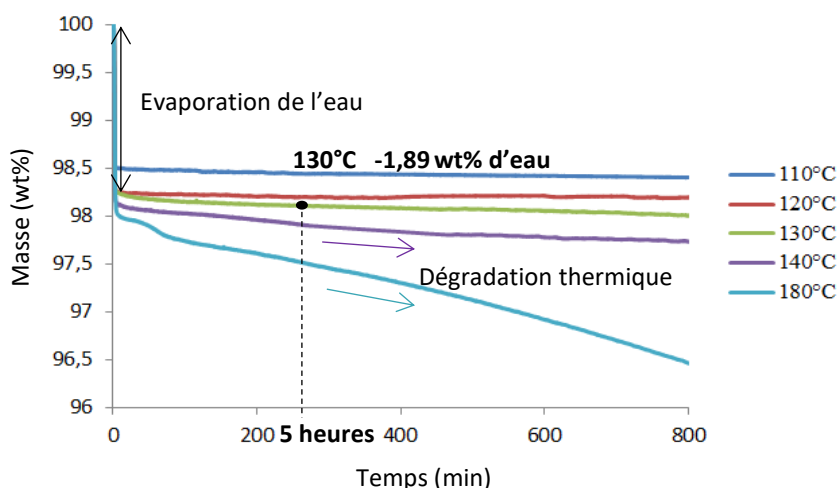


Figure II-5 : Thermogrammes ATG des fils de HT-PVAI à différentes températures sous azote pendant 800 min.

Afin de sécher complètement les fils de HT-PVAI sans provoquer une pré-dégradation thermique, nous avons choisi les conditions les moins agressives possibles, c'est-à-dire 130°C pendant 5h, comme conditions de séchage les plus appropriées. Par la suite, une cloche à vide a été utilisée pour améliorer encore le processus de séchage. Au final, nous avons défini les « fils séchés » comme état de référence pour l'étude sur l'absorption d'eau.

Fils séchés. Les fils de HT-PVAI ont été séchés sous vide à 130°C pendant 5 heures puis stockés dans un dessiccateur contenant du silica-gel pour éviter leur reprise en humidité.

II.1.1.2 Vieillessement humide en immersion (dans 100% HR)

Les essais d'absorption d'eau dans 100% d'humidité relative ont été réalisés par immersion du fil séché dans l'eau distillée à 22°C. Des échantillons ont été prélevés après différents temps d'immersion, essuyés avec du papier Joseph pour éliminer l'eau en excès ruisselant sur la surface, puis analysés par ATG et MDSC afin de déterminer la teneur en eau, la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_f) et le taux de cristallinité (X_c). Dans certains cas, des essais de traction ont aussi été effectués pour mesurer les propriétés mécaniques des fils.

II.1.1.3 Vieillessement humide sous différentes conditions d'humidité relative et de température

Des fils séchés ont été exposés en atmosphère humide : dans 15, 30, 50, 70, 90% d'humidité relative (HR) et à six températures : 22, 30, 40, 50, 60, 70°C. Les expositions ont été réalisées dans une enceinte climatique DVS-1000 (Dynamic Vapor Sorption) de chez Surface Measurement Systems (SMS). La technique DVS est une méthode gravimétrique en mode dynamique qui permet de mesurer directement en temps réel l'absorption d'eau des échantillons.

Les échantillons d'une masse maximale de 20 mg, ont été placés sur une microbalance de Cahn à compensation électromagnétique d'une précision de 0,1 μg , où ils ont été exposés à un flux continu d'air chargé d'une humidité relative et maintenu à température constante. Le taux d'humidité est fixé en mélangeant un gaz totalement sec avec un gaz totalement saturé d'eau. Le principe de fonctionnement de la DVS est schématisé dans la Figure II-6. La variation de masse de l'échantillon est enregistrée en continue sur un ordinateur, ce qui permet d'obtenir directement les courbes d'absorption et de désorption d'eau à analyser.

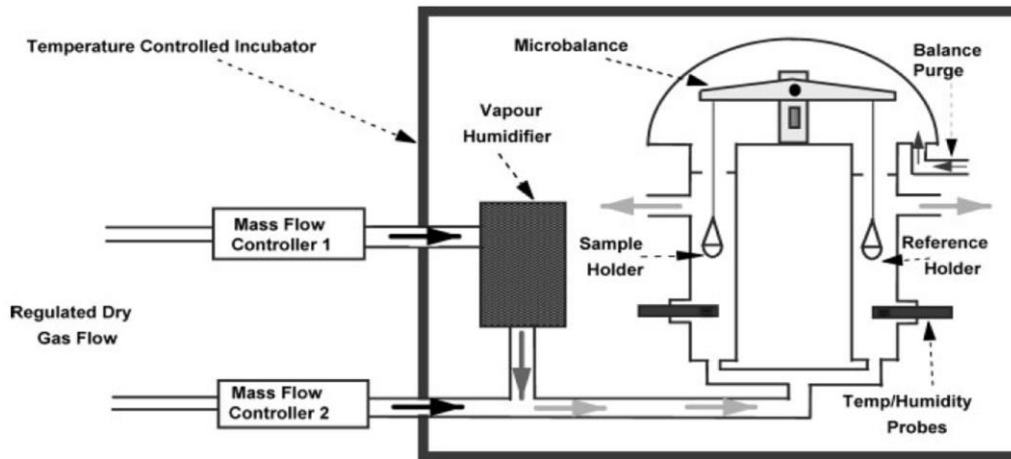


Figure II-6 : Principe de fonctionnement de l'enceinte climatique DVS.

II.1.2 A long terme (recherche d'un vieillissement chimique)

II.1.2.1 Préparation des échantillons

Les fils de HT-PVAI ont été enroulés sur des tubes à essai en verre avec leur extrémité bloquée sous la partie enroulée (Figure II-7 (a)). Chaque tube à essai porte une quantité suffisante d'échantillons (environ 4 mètres de fils) pour pouvoir réaliser la campagne d'analyses physico-chimiques après chaque prélèvement et, en particulier, les essais de traction uni-axiale.

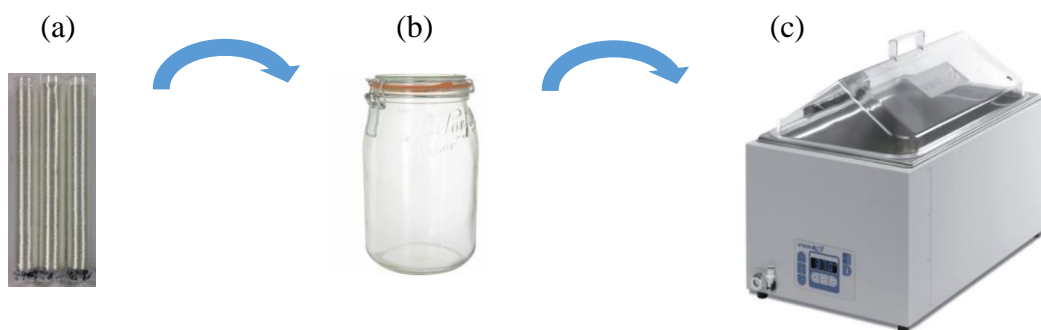


Figure II-7 : Photographies des différents matériels utilisés pour les essais de vieillissement humide : (a) tubes à essai enroulés de fils de HT-PVAI, (b) bocal en verre pour exposition des tubes à essai dans les solutions aqueuses, (c) bain-marie pour maintien des bocaux en verre à la température d'exposition ciblée.

II.1.2.2 Conditions de vieillissement

Les tubes à essai enroulés de fils de HT-PVAI ont été immergés dans l'eau distillée (pH = 7) à 50, 60, 70 et 80°C. Pour réaliser ces vieillissements, nous avons utilisé quatre bains-marie VWB2 de chez VWR (Figure 7 (c)) de dimension 505×300×200 mm remplis d'eau du robinet, équipés d'une résistance chauffante et fermés par un couvercle en polycarbonate pour maintenir le bain à la température constante ciblée. Des bocaux en verre scellés (Figure 7 (b)) remplis d'eau distillée ont été utilisés comme récipient de vieillissement humide et ont été placés dans les bains-marie. Des tubes à essai enroulés de fils ont été disposés avec suffisamment d'espace (distance > 1 cm) les uns des autres dans ces bocaux pour assurer une exposition uniforme sur toute la longueur des tubes. Ces tubes à essai ont été prélevés à des intervalles de temps réguliers pour être caractérisés après vieillissement.

Les échantillons ont d'abord été analysés par MDSC pour les mesures «avant conditionnement», puis rincés à l'eau courante pendant 5 minutes et essuyés avec du papier Joseph pour éliminer l'eau de ruissellement en excès. Les échantillons ont ensuite été stockés dans une pièce climatisée (50% HR, 22°C) pendant au moins deux semaines avant d'être à nouveau analysés par MDSC pour des mesures «après conditionnement», mais aussi par les autres méthodes de caractérisation détaillées ci-dessous (spectrométries UV et IRTF, et traction uni-axiale). Dans ce cas, l'échantillon de référence est un fil non vieilli enroulé sur un tube à essai, immergé dans de l'eau distillée à 22°C pendant 24 heures, puis rincé et stocké pendant au moins deux semaines dans les mêmes conditions d'humidité relative et de température que les échantillons vieillis.

II.2 Vieillissement thermique

Le vieillissement thermique a été réalisé sur les fils enroulés sur des tubes à essai à 70, 90, 100 et 120°C dans des étuves à ventilation d'air régulées à $\pm 1^\circ\text{C}$ (c'est-à-dire sous une pression partielle d'oxygène de 0,21 bar). Les échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps réguliers, ensuite refroidis et stockés dans une pièce climatisée (50% HR, 22°C) au moins deux semaines avant d'être caractérisés. Dans ce cas, l'échantillon de référence est un fil non vieilli stocké pendant au moins deux semaines dans une pièce climatisée (50% HR, 22°C).

II.3 Vieillissement dans les solutions acides et alcalines

Les tubes à essai enroulés de fils de HT-PVAI ont été immergés dans des solutions d'acide sulfurique ($\text{pH} = 2,4$) et d'hydroxyde de sodium ($\text{pH} = 12$) à 50, 60 et 70°C. Pour réaliser ces vieillissements, trois bains-marie ont été utilisés afin de maintenir les échantillons aux températures constantes ciblées. Des bocaux en verre scellés remplis des solutions d'acide sulfurique et d'hydroxyde de sodium ont été utilisés comme récipient de vieillissement et ont été placés dans les bains-marie. Des tubes de fils ont été disposés avec suffisamment d'espace (distance > 1 cm) les uns des autres dans ces bocaux pour assurer une exposition uniforme sur toute la longueur des tubes. Pour chaque solution et température de vieillissement, des tubes de fils ont été prélevés à des intervalles de temps réguliers pour être caractérisés après vieillissement.

Les échantillons ont d'abord été analysés par MDSC pour les mesures «avant conditionnement», puis rincés à l'eau courante pendant 5 minutes et essuyés avec du papier Joseph pour éliminer l'eau de ruissellement en excès. Les échantillons ont ensuite été stockés dans une pièce climatisée (50% HR, 22°C) pendant au moins deux semaines avant d'être à nouveau analysés par MDSC pour des mesures «après conditionnement», mais aussi par les autres méthodes de caractérisation détaillées ci-dessous. Dans ce cas, l'échantillon de référence est un fil non vieilli, immergé dans de l'eau distillée à 22°C pendant 24 heures, puis rincé et stocké pendant au moins deux semaines dans les mêmes conditions d'humidité relative et de température que les échantillons vieillis.

Signalons que les solutions mères de vieillissement sont des solutions commerciales d'acide sulfurique 0,05 mol/L (0,1N) en solution aqueuse ($\text{pH} = 1,3$ à 20°C) et d'hydroxyde de sodium 0,02 mol/L (0,02N) en solution aqueuse ($\text{pH} = 12,5$ à 20°C). L'acide sulfurique a été dilué 10 fois avec de l'eau distillée pour donner la solution de vieillissement à $\text{pH} = 2,4$ (mesuré par pH-mètre à 25°C). En revanche, la solution d'hydroxyde de sodium a été directement utilisée comme solution de vieillissement sans dilution après avoir vérifié son pH avec un pH-mètre ($\text{pH} = 12$ à 25°C).

III. Méthodes de suivi du vieillissement

Les échantillons vieillis de fils de HT-PVAI ont été caractérisés par plusieurs techniques d'analyse courantes de laboratoire à différentes échelles structurales. Les modifications de la structure moléculaire ont été suivies par spectrométries UV-Visible et IRTF afin d'identifier et quantifier les différentes espèces chimiques formées lors des vieillissements. La teneur en eau des fils a été mesurée par ATG, DVS et MDSC. Les évolutions des structures macromoléculaire et morphologique du fil de HT-PVAI ont également été suivies par analyse calorimétrique (mesures de T_g , T_f et X_c). Enfin, l'évolution des propriétés mécaniques (notamment de la force et de la déformation à la rupture et du module d'élasticité sécant à 2% de déformation) a été déterminée par des essais de traction uni-axiale.

III.1 Mesure des modifications chimiques

Les changements de composition chimique pouvant avoir lieu lors du vieillissement du fil de HT-PVAI sont les suivants [1][9][11][12][13][14][15][16][17]:

- Disparition de groupements chimiques (par exemple, groupements hydrocarbonés C-H et hydroxyle -OH) initialement présents dans le polymère, à partir des liaisons les plus faibles;
- Formation de doubles liaisons carbone-carbone (C=C) et de produits d'oxydation, principalement des groupements carbonyle (C=O).

Ces modifications de structure chimique ont été mises en évidence par spectrométries IRTF et UV-Visible.

III.1.1 Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier

Le principe de la spectrométrie IRTF est basé sur la détection des modes de vibration caractéristiques des liaisons chimiques du matériau. La fréquence de vibration des liaisons dépend de la nature de ses atomes ainsi que de leur environnement. Cette technique d'analyse permet donc de déterminer la nature des fonctions chimiques, et également de les quantifier. La

concentration en groupement fonctionnels est reliée à l'absorbance des bandes spectrales par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \cdot e \cdot C \quad \text{Equation II-2}$$

Où A est la densité optique ou absorbance (sans unité), ε est le coefficient d'absorptivité ou d'extinction molaire (en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), e est l'épaisseur de l'échantillon (en cm) et C est la concentration en espèces absorbantes (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

On obtient alors :

$$C = \frac{A}{\varepsilon \cdot e} \quad \text{Equation II-3}$$

Il existe deux modes d'analyse IRTF : le mode en transmission (le faisceau traverse l'échantillon) ou le mode en Réflexion Totale Atténuée (ATR, le faisceau est réfléchi par la surface de l'échantillon après avoir traversé un cristal). Etant donné que les échantillons analysés sont des films minces, les analyses IRTF ont été réalisées en mode transmission. Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier Frontier de chez Perkin Elmer piloté par le logiciel d'acquisition Spectrum. Le domaine de nombre d'onde balayé s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} . La résolution spectrale est de 4 cm^{-1} et, pour chaque spectre obtenu, 16 différents enregistrements (ou scans) ont été accumulés et moyennés. Tous les spectres ont été enregistrés en mode absorbance.

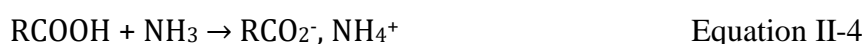
Afin d'appliquer la loi de Beer-Lambert, il est nécessaire au préalable d'estimer la valeur du coefficient d'extinction molaire (ε). A titre d'exemple, quelques valeurs tirées de la littérature sont présentées dans le Tableau II-3.

Espèce chimique	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Coefficient d'extinction molaire (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
hydroxyles	3100-3600	70 [18][19]
hydroperoxydes	3410	90 [20]
esters	1746, 1738	450 [21], 590 [22][23]
aldéhydes	1736	155 [21]
carbonyles	1720, 1718	200 [18], 300 [19]
cétones saturés	1719-1725	300 [21][24]
cétones insaturés	1705	300 [24]
acides saturés	1713	680 [21]
acides insaturés	1700	680 [21]

Tableau II-3 : Récapitulatif du nombre d'onde et du coefficient d'extinction molaire des principales espèces chimiques détectées par spectrométrie IRTF au cours de la dégradation oxydative du PVAI.

La spectrométrie IRTF a aussi été couplée avec une méthode de dérivation chimique consistant à exposer les échantillons vieillis au gaz d'ammoniac (NH₃) pour identifier et quantifier les différentes espèces carbonyles formées pendant les vieillissements [25]. Ce traitement agit sur [23][26] :

- Les acides carboxyliques en les transformant en carboxylates d'ammonium, ce qui déplace leur bande d'absorption IR vers 1550-1600 cm⁻¹ :



- Les esters en les transformant en amides primaires, ce qui déplace leur bande d'absorption IR vers 1620-1680 cm⁻¹ :



Pour réaliser ce traitement, les films de PVAI ont été placés sur une plaque en céramique dans un dessiccateur au-dessus d'une solution réactive (une solution aqueuse d'ammoniac en excès) pendant une semaine pour que les vapeurs de NH₃ réagissent totalement avec les acides carboxyliques et les esters.

Après le traitement NH_3 , les films ont été séchés sous vide à 80°C pendant 24 heures puis analysé par spectrométrie IRTF. La différence entre les spectres IRTF obtenus avant et après traitement NH_3 a permis d'identifier et quantifier les différentes espèces carbonyles.

L'absorbance globale correspondant à la contribution de tous les carbonyles [23], soit:

$$A_{\text{C=O}} = \epsilon_{\text{C=O}} * [\text{C=O}] = \epsilon_{\text{cétones}} * [\text{cétones}] + \epsilon_{\text{aldéhydes}} * [\text{aldéhydes}] + \epsilon_{\text{acides}} * [\text{acides}] + \epsilon_{\text{esters}} * [\text{esters}]$$

Equation II-6

Ainsi, le coefficient d'extinction molaire moyen ($\epsilon_{\text{C=O}}$) dépend à la fois des coefficients d'extinction molaire élémentaires des différents groupes carbonyles, mais aussi de leurs proportions molaires relatives (%_{mol.}) et s'écrit [23] :

$$\epsilon_{\text{C=O}} \text{ moyen} = \epsilon_{\text{cétones}} * \%_{\text{mol. cétones}} + \epsilon_{\text{aldéhydes}} * \%_{\text{mol. aldéhydes}} + \epsilon_{\text{acides}} * \%_{\text{mol. acides}} + \epsilon_{\text{esters}} * \%_{\text{mol. esters}}$$

Equation II-7

III.1.2 Spectrométrie Ultraviolet-Visible

La spectrométrie Ultraviolet-Visible est une technique spectrophotométrique mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1400 nm). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules ou substances sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Un spectrophotomètre UV-Vis mesure l'intensité de la lumière traversant une solution d'échantillon à travers une cuve ou un film en fonction de la longueur d'onde. Comme chaque molécule ou substance absorbe spécifiquement les lumières de certaines longueurs d'onde, il existe une relation unique et spécifique entre la substance et son spectre UV-Vis. Par conséquent, les spectres UV-Vis peuvent permettre d'identifier et de quantifier les composants présents dans un échantillon.

Les analyses spectrométriques UV-Vis ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis Lambda 35 de chez Perkin Elmer, sur des films de PVAI fabriqués à partir de fils de HT-PVAI avant et après vieillissement pour détecter la formation des structures insaturées (polyènes et polyénones) pendant le vieillissement. Le domaine de longueurs d'onde balayé

s'étend de 200 à 400 nm. Les spectres UV-Vis obtenus ont été analysés avec le logiciel Spectrum.

Un exemple des spectres UV-Vis d'un échantillon de PVAI avant et après vieillissement est présenté dans la Figure II-8 (a). Pour mieux détecter les bandes d'absorption UV-Vis formées pendant les vieillissements dans la Figure II-8, nous avons choisi à présenter les spectres des échantillons de PVAI vieillis obtenus après soustraction au spectre du PVAI non vieilli (voir Figure II-8 (b)).

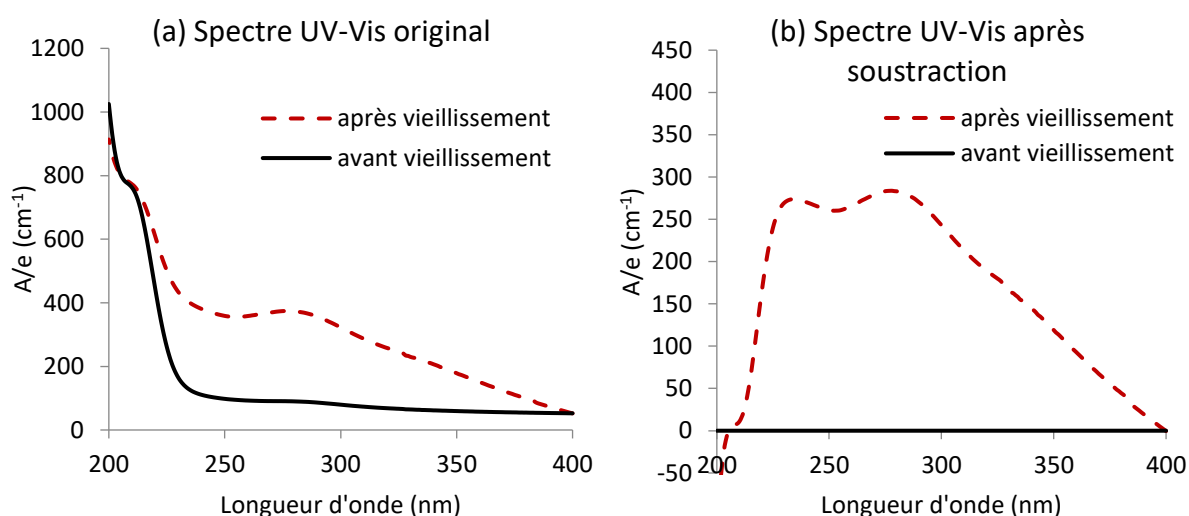


Figure II-8 : (a) Exemple de spectres UV-Vis originaux d'un échantillon de PVAI avant et après vieillissement, (b) et après soustraction du spectre du PVAI non vieilli.

III.2 Mesure de l'absorption d'eau

III.2.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Des analyses ATG ont été effectuées sous azote pour déterminer la teneur en eau des fils de HT-PVAI avant et après vieillissement. Le protocole appliqué consiste en une rampe de température à la vitesse de chauffage de $50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ suivie d'une isotherme de 5 heures à 130°C , qui n'est autre que la condition de séchage préalablement déterminée (voir II.1.1.1). La teneur en eau des fils est égale à la fraction massique d'eau (wt%) évaporée pendant l'ATG, correspondant à la totalité de la perte de masse (wt%) mesurée après séchage. La teneur en eau est donc simplement calculée par la relation suivante :

$$\text{Teneur en eau (wt\%)} = 100\% - m_f(\text{wt\%}) \quad \text{Equation II-8}$$

où m_f (wt%) est le pourcentage mesuré après séchage de l'échantillon.

III.2.2 Calorimétrie Différentielle à Balayage à température modulée (MDSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique couramment employée pour étudier les transitions thermiques dans un polymère. Elle permet de détecter des transitions thermiques du 1^{er} ordre, à savoir la fusion et la cristallisation, et des transitions thermiques du 2nd ordre comme la transition vitreuse. Elle permet également de mesurer la capacité thermique spécifique ou encore d'observer des phénomènes chimiques tels que l'oxydation, la réticulation, la dégradation thermique, etc.

Le principe de la DSC repose sur la mesure de la variation du flux de chaleur entre un échantillon et une référence inerte lorsque ceux-ci sont soumis à une même rampe de température. L'évolution du flux de chaleur en fonction de la température est exprimée comme suit :

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + \frac{dq}{dt} \quad \text{Equation II-9}$$

Où dQ/dt est le flux de chaleur enregistré par la DSC, C_p est la capacité thermique de l'échantillon, dT/dt est la vitesse de chauffage et dq/dt est le flux de chaleur absorbé ou libéré lors d'un changement d'état.

La DSC à température modulée (MDSC) est basée sur le même principe que la DSC conventionnelle. Cependant, la rampe de température n'est plus linéaire mais oscille autour d'une température moyenne en raison de l'application d'une modulation sinusoïdale sur la rampe de température [27] :

$$T(t) = T_0 + a.t + b.\cos\left(\frac{2\pi t}{\tau}\right) \quad \text{Equation II-10}$$

Où a est la vitesse de chauffage ($^{\circ}\text{C}.\text{s}^{-1}$), b est l'amplitude de la modulation ($^{\circ}\text{C}$) et τ est la période de modulation (s).

On mesure donc un flux de chaleur modulé dont la valeur moyenne correspond au flux de chaleur total, similaire à celui mesuré en DSC conventionnelle. La modulation de la température permet de différencier les phénomènes dépendant de la température de ceux liés à la vitesse de changement de température dans la réponse de l'échantillon. Le signal modulé est traité par une transformée de Fourier permettant d'obtenir deux composantes du flux de chaleur :

- Le flux de chaleur « inversible » ou « réversible », qui ne correspond en rien, à la notion de transformation réversible en thermodynamique. Il représente l'évolution du C_p absolu du matériau en fonction de la température.
- Le flux « non-inversible » ou « non-réversible » représente le terme cinétique caractérisant les évènements exothermiques et endothermiques.

On peut donc résumer la DSC modulée comme étant une technique permettant de séparer les phénomènes thermiques des phénomènes cinétiques lors d'une rampe de température. Le système peut être décrit par l'équation suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(t, T) \quad \text{Equation II-11}$$

Flux de chaleur Total = Flux de chaleur Réversible + Flux de chaleur Non-Réversible

La MDSC est particulièrement intéressante pour notre étude car il a été rapporté précédemment que la transition vitreuse et l'évaporation de l'eau absorbée par le PVAI peuvent se chevaucher sur la courbe de flux de chaleur [17]. Par conséquent, la décomposition du flux de chaleur en courbe Réversible et Non Réversible par MDSC (Figure II-9) permet de séparer et de mesurer la T_g et la teneur en eau (calculée à partir de l'enthalpie d'évaporation de l'eau).

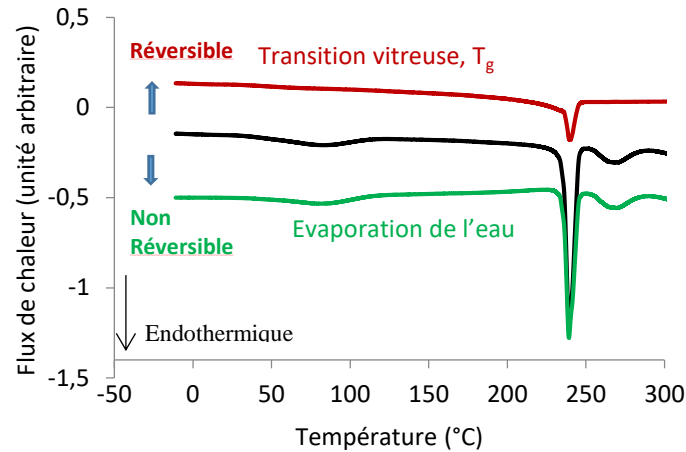


Figure II-9 : Thermogramme MDSC du fil de HT-PVAI non vieilli : décomposition du flux de chaleur (en noir) en deux composantes Réversible (rouge) et Non Réversible (vert).

Le choix de la méthode de modulation en température doit être déterminé au préalable pour chaque matériau par une série d'analyses MDSC avec différentes amplitudes de modulation. En règle générale, des amplitudes de modulation plus importantes offrent plus de sensibilité. Lorsqu'une vitesse de chauffage est choisie, il existe deux principaux types de modulation en température nommés: « heat-cool » et « heat-only ». Les profils de température correspondant à ces deux types de modulation sont représentés sur la Figure II-10. Dans le profil « heat-only », la température modulée (ligne continue) ne diminue jamais, c'est-à-dire que l'échantillon n'est jamais refroidi. Par contre, dans le profil « heat-cool », un certain refroidissement de l'échantillon est rencontré à chaque cycle de modulation.

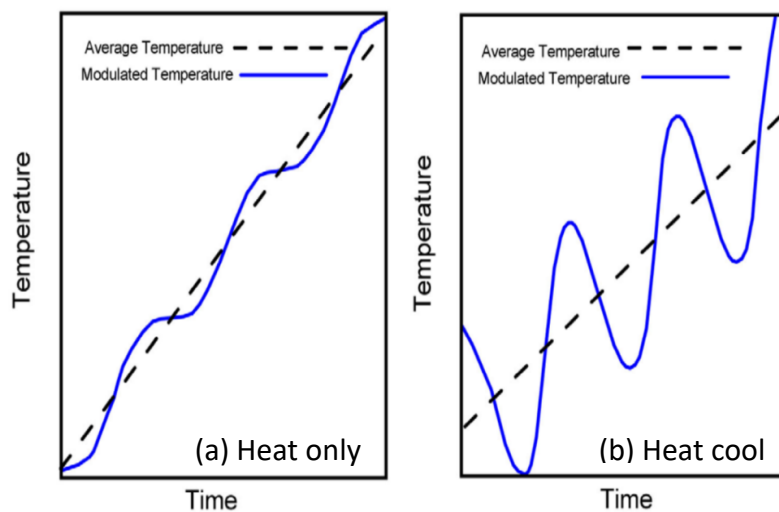


Figure II-10 : Principaux profils de température modulée : (a) « heat-only » et (b) « heat-cool ».

Chapitre II. Matériaux et techniques expérimentales

Pour les expériences générales de MDSC, et pour la mesure de la capacité thermique ou de la T_g , le profil « heat-cool » est recommandé. Ce profil donne la meilleure sensibilité pour la transition vitreuse et améliore la précision des mesures de la capacité thermique. Le profil « heat-only » est un cas particulier qui doit être utilisé pour étudier les phénomènes de fusion ou de fusion/cristallisation simultanés. Dans ces cas, le refroidissement de l'échantillon peut induire une cristallisation. Pour éviter que la cristallisation se produise (et complique potentiellement la mesure), le profil « heat-only » est donc utilisé.

Le tableau II-4 peut être utilisé pour déterminer l'amplitude maximale du profil « heat-only » pour un couple de vitesse de chauffage et de période de modulation.

Heating Rate (°C/min)	40	50	60	70	80	90	100
0.1	0.011	0.013	0.016	0.019	0.021	0.024	0.027
0.2	0.021	0.027	0.032	0.037	0.042	0.048	0.053
0.5	0.053	0.066	0.080	0.093	0.106	0.119	0.133
1.0	0.106	0.133	0.159	0.186	0.212	0.239	0.265
2.0	0.212	0.265	0.318	0.371	0.424	0.477	0.531
5.0	0.531	0.663	0.796	0.928	1.061	1.194	1.326

Tableau II-4 : Valeur de l'amplitude de température maximale du profil « heat-only » pour différentes vitesses de chauffage et périodes de modulation.

Selon ce tableau, si la période de modulation et la vitesse de chauffage sont respectivement de 60 secondes et de $2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, l'amplitude maximale de modulation sera de $\pm 0,318\text{°C}$. Des amplitudes inférieures à cette valeur donnent toujours des profils « heat-only », mais des amplitudes supérieures à cette valeur représenteront des profils « heat-cool ». Ce tableau est additif. Autrement dit, si la vitesse de chauffage est de $3\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, l'addition des valeurs pour $2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $1\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ donnera la valeur demandée.

Dans cette étude, nous avons effectué une série d'analyse MDSC sur le fil de HT-PVAI non vieilli en testant des profils « heat-only » et « heat-cool » avec une période de modulation de 60 secondes (Tableau II-5). Le profil « heat-cool » a été préféré car nous souhaitons utiliser la MDSC pour mesurer la T_g du matériau. Au final, une modulation d'amplitude de $\pm 2\text{°C}$ sur une période de 60 secondes avec une vitesse de chauffage de $3\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ nous est apparue comme

les conditions les plus efficaces pour la mesure de T_g . Nous avons utilisé ces conditions dans l'ensemble de nos travaux.

Profil	Amplitude de modulation (°C)	Période de modulation (s)	Vitesse de chauffage (°C.min ⁻¹)	Tg mesurée (°C) et observation
Heat-only	± 0,318	60	2	Tg invisible
Heat-only	± 1,592	60	10	56, mais quasiment invisible
Heat-cool	± 2	60	10	58, mais quasiment invisible
Heat-cool	± 2	60	3	53, mesure claire

Tableau II-5 : Conditions de MDSC testées pour la mesure de T_g d'un fil de HT-PVAI non vieilli.

Les essais MDSC ont été réalisés sur des fils de HT-PVAI avant et après vieillissement à l'aide d'un calorimètre DSC-Q1000 de chez TA Instrument. Un échantillon de 4 à 8 mg a été placé dans une capsule standard en aluminium fermée. Il a été chauffé sous flux d'azote (avec un débit de 50 mL.min⁻¹) avec une vitesse de chauffage de 3°C par minute de -60 à 350°C et une modulation de température de ± 2°C sur une période de 60 secondes. Les essais ont été réalisés sous azote afin d'éviter toute oxydation thermique du matériau. Les thermogrammes MDSC obtenus ont été analysés à l'aide du logiciel TA Universal Analysis.

Cette technique permet de calculer la teneur en eau des échantillons via le pic d'évaporation d'eau (pic endothermique) qui se situe entre 0 et 150°C sur la courbe du flux de chaleur Non Réversible (Figure II-11). L'enthalpie d'évaporation de l'eau $\Delta H_{\text{vap,H}_2\text{O}}$, correspondant à l'aire sous le pic. La teneur en eau des échantillons est calculée par la relation suivante :

$$\text{Teneur en eau (wt\%)} = \frac{\Delta H_{\text{vap,H}_2\text{O}}}{\Delta H_{\text{latente vap,H}_2\text{O}}} \times 100 \quad \text{Equation II-12}$$

où $\Delta H_{\text{latente vap,H}_2\text{O}}$ (2265 J.g⁻¹) est la chaleur latente de vaporisation de l'eau.

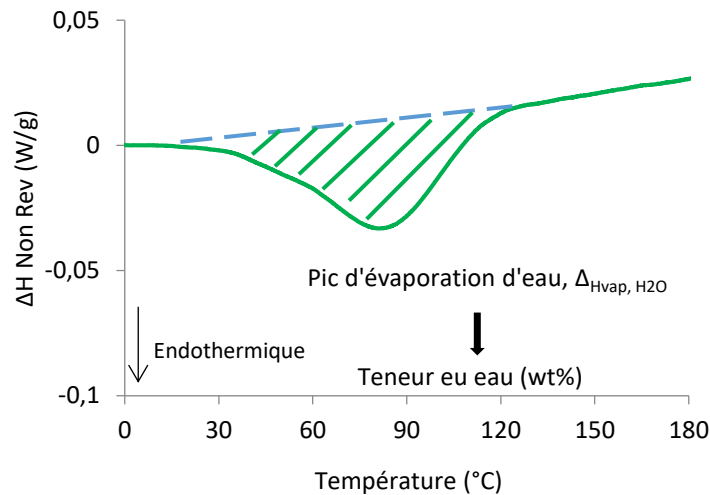


Figure II-11 : Exemple de courbe du flux de chaleur Non-Réversible en fonction de la température pour un fil de HT-PVAI non vieilli : détermination de l'enthalpie d'évaporation de l'eau $\Delta H_{\text{vap}, \text{H}_2\text{O}}$.

III.2.3 Dynamic Vapor Sorption (DVS)

Comme mentionné dans la partie II-1.1.3, la technique DVS est une méthode gravimétrique en mode dynamique qui permet de mesurer directement en temps réel l'absorption d'eau d'un échantillon. Un exemple de courbe de sorption d'eau d'un fil de HT-PVAI séché est présenté dans la Figure II-11. Cette courbe représente la variation de la teneur en eau de l'échantillon en fonction du temps d'exposition. La teneur maximale d'eau (ou teneur en eau à l'équilibre) correspond à la valeur déterminée graphiquement au plateau de saturation.

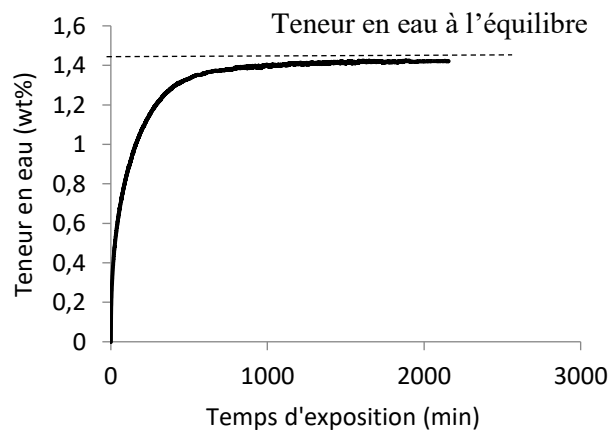


Figure II-12 : Courbe de sorption d'eau d'un fil de HT-PVAI séché dans 50% HR à 40°C.

III.3 Conséquences aux échelles macromoléculaires et morphologiques

L'évolution des structures macromoléculaire et cristalline du fil de HT-PVAI au cours des vieillissements a été suivie par MDSC. La température de fusion (T_f), le taux de cristallinité (X_c) et la température de transition vitreuse (T_g) des échantillons ont été mesurés par MDSC avec le même protocole utilisé pour la mesure de la teneur en eau des échantillons (voir III.2.2).

III.3.1 Mesure de T_f et X_c par MDSC

T_f et X_c sont des paramètres qui caractérisent la phase cristalline d'un polymère. Leurs valeurs sont directement déterminées à partir du pic de fusion (Figure II-13) obtenu par MDSC. Ce pic endothermique donne directement accès à la température (T_f) et l'enthalpie de fusion (ΔH_f), correspondant respectivement à la température du sommet du pic et à l'aire sous le pic, comme illustré dans la Figure II-12. Le taux de cristallinité est calculé par la relation suivante :

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \times 100 \quad \text{Equation II-13}$$

où ΔH_f° est l'enthalpie de fusion (161 J.g^{-1}) du cristal parfait de PVAI [28].

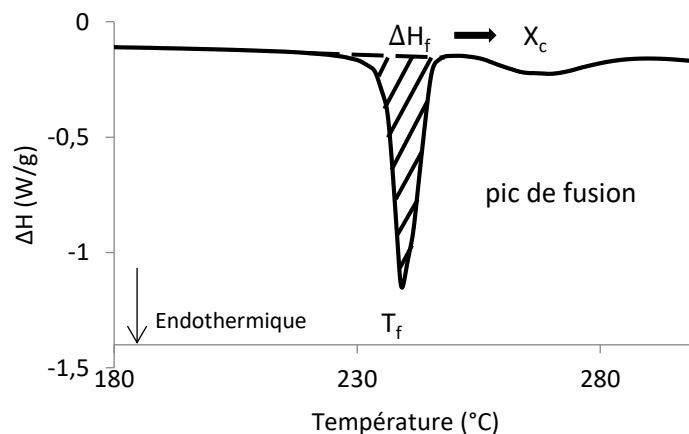


Figure II-13 : Thermogramme MDSC d'un fil de HT-PVAI non vieilli : détermination graphique de T_f et ΔH_f .

Dans la littérature, il est mentionné que la dégradation thermique du PVAI débute à partir de 200°C sous azote [12][29], ce qui rend la mesure du taux de cristallinité par DSC peu précise car le pic de fusion contient une partie de la dégradation thermique. Cependant, dans notre cas, quand on superpose les thermogrammes DSC et ATG d'un fil de HT-PVAI non vieilli obtenues avec la même vitesse de chauffage ($3\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$), on observe que le pic de fusion (situé entre 210 et 250°C) apparaît bien avant la température du début de la dégradation thermique du fil de HT-PVAI estimée vers 260°C (Figure II-14). Cela montre que la fusion a eu lieu bien avant la dégradation thermique et que la mesure de X_c par DSC via ΔH_f est correcte.

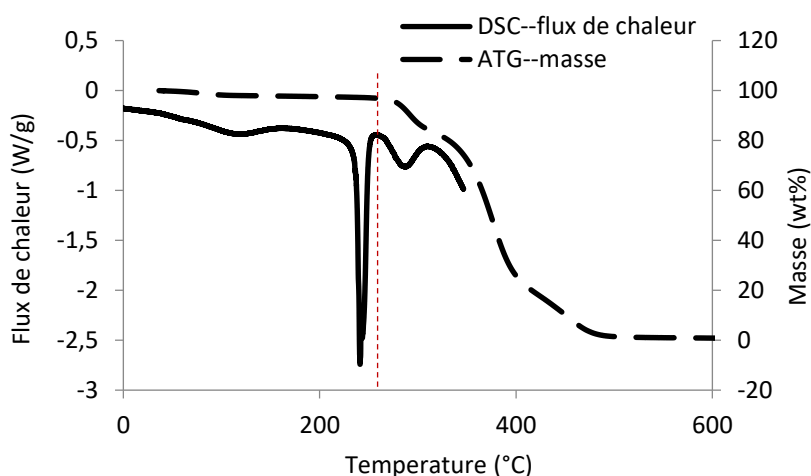


Figure II-14 : Superposition des thermogrammes DSC et ATG d'un fil de HT-PVAI non vieilli (vitesse de chauffage à $3\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$).

III.3.2 Mesure de T_g par MDSC

La T_g d'un matériau correspond à la température de mise en mouvement (de manière coopérative) de grands segments de chaînes macromoléculaires dans la phase amorphe, ce qui se traduit par le passage du matériau de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. La transition vitreuse n'est pas une transition de phase du point de vue thermodynamique car il n'y a pas de chaleur latente de transformation (contrairement à la fusion ou cristallisation). La transition vitreuse est d'aspect cinétique et traduit un changement de comportement dans le polymère. La valeur de la T_g mesurée par DSC n'est pas strictement fixée, elle dépend notamment de la vitesse de chauffage ou de refroidissement pendant l'analyse DSC [30].

La transition vitreuse du PVAI se manifeste comme une rupture de la ligne de base sur la courbe du flux de chaleur Réversible (MDSC). La valeur de T_g a été déterminée graphiquement au point d'inflexion de cette courbe comme indiqué sur la Figure II-15.

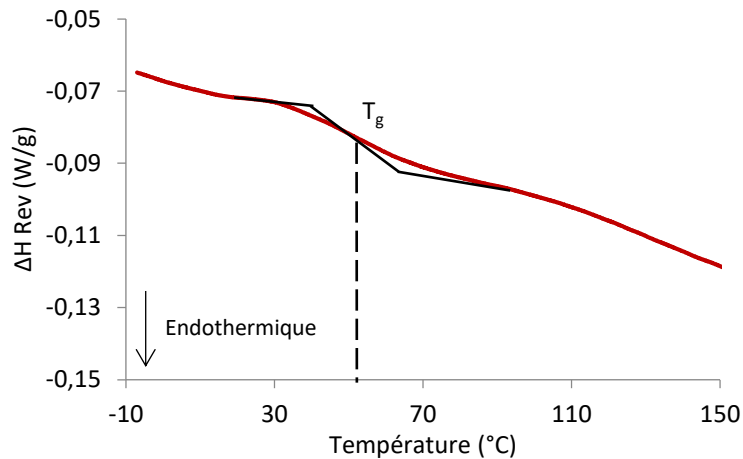


Figure II-15 : Exemple de courbe du flux de chaleur Réversible en fonction de la température d'un fil de HT-PVAI : détermination de T_g .

Cette méthode a permis de mesurer avec succès la température de transition vitreuse pour les fils de HT-PVAI contenant une quantité d'eau minimale, par exemple pour les échantillons « avant » et « après conditionnement » (voir II.1.2.2 et II.3), mais s'est montrée limitée pour les échantillons totalement secs. La Figure II-16 présente une comparaison des zones de transition vitreuse (obtenues par MDSC) de fils de HT-PVAI avec différents teneurs en eau : saturé en eau (5,5 wt% d'eau), après conditionnement dans 50% HR à 22°C (2wt% d'eau) et totalement sec. Cette figure montre clairement que plus la teneur en eau est élevée, plus la transition vitreuse est visible et migre vers les basses températures. Ce comportement est caractéristique d'un effet plastifiant de l'eau sur le PVAI. Cependant, pour l'échantillon sec, la transition vitreuse est difficile à déterminer et la mesure de la T_g par la méthode MDSC précédemment établie n'est pas possible.

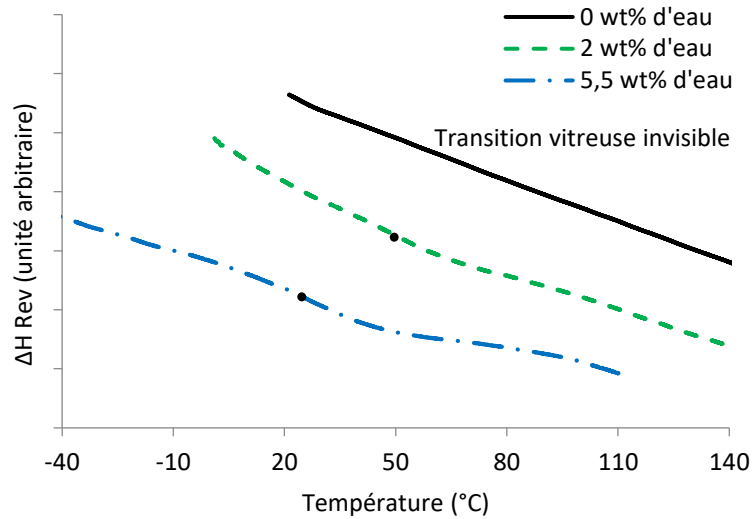


Figure II-16 : Comparaison des zones de transition vitreuse sur la courbe du flux de chaleur Réversible de fils de HT-PVAI avec différentes teneurs en eau.

III.4 Conséquences sur les propriétés mécaniques

Un essai de traction uniaxiale est un essai mécanique qui permet de déterminer le comportement élastique et de mesurer la force et la déformation à la rupture d'un matériau dans un état de contrainte uniaxiale. Cet essai consiste à placer une éprouvette du matériau à étudier entre les mâchoires d'une machine de traction qui tire sur l'éprouvette jusqu'à sa rupture. La force appliquée et l'allongement de l'éprouvette sont enregistrés. La déformation e (sans unité) est calculée par la relation suivante :

$$e = \frac{\Delta L}{L_0} \quad \text{Equation I-14}$$

où L_0 est la longueur initiale du fil entre les deux mâchoires, et ΔL est l'allongement du fil.

Les essais de traction uniaxiale ont été réalisés à l'aide d'une machine de traction HT400 Pneumatic Grip Controller de chez Tinius Olsen, munie d'une cellule de force de 500 N et de mors pneumatiques spécifiquement adaptés à la caractérisation des fils. Pour chaque essai, un fil de HT-PVAI a été fixé entre les deux mors avec la longueur utile de fil de 250 mm (Figure II-17). Une précharge de 0,5 N et une vitesse de 250 mm.min⁻¹ ont été appliquées pour étirer

les fils. Chaque essai a été répété au minimum 5 fois afin de prendre en compte la dispersion des résultats et d'obtenir une valeur moyenne représentative.

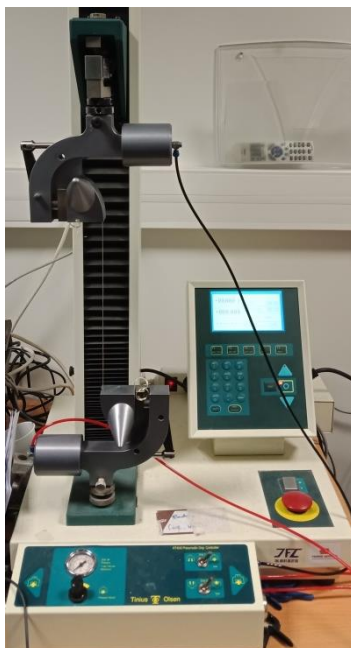


Figure II-17 : Photographie de machine de traction uniaxiale et du montage du fil de HT-PVAI.

Figure II-18 présente un exemple de courbe force-déformation d'un fil de HT-PVAI non vieilli. La force et la déformation à la rupture ont été mesurées directement à partir de cette courbe au point de rupture. Le module d'élasticité sécant à 2% de déformation a été déterminé graphiquement, il est égal à la pente de la droite qui relie l'origine au point à 2% de déformation de la courbe force-déformation.

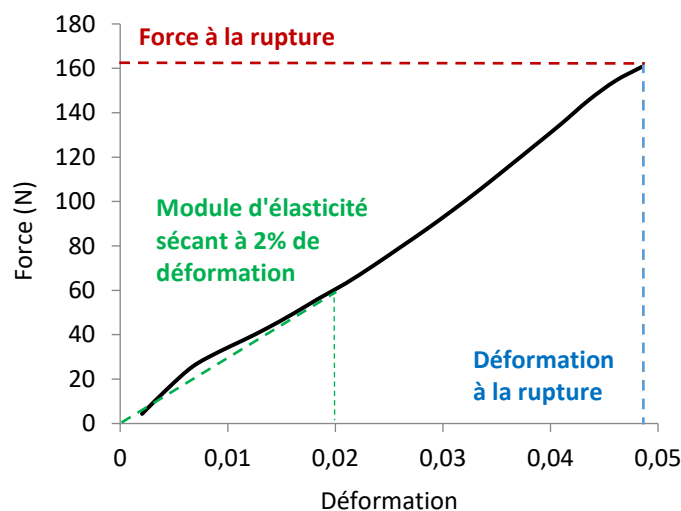


Figure II-18 : Courbe force-déformation du fil de HT-PVAI non vieilli : détermination graphique des grandeurs mécaniques étudiées.

Références bibliographiques

- [1] H. Aoki, A. Yoshida, et T. Suzuki, « The Kinetic Evaluation for Photo-Oxidation of Polyvinyl Alcohol », *J. Soc. Mater. Sci.*, vol. 22, p. 776-784, 1973.
- [2] J. E. Mark, « Polymer Data Handbook, Oxford University Press », p. 890-909, 1999.
- [3] E. F. dos Reis *et al.*, « Synthesis and characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogels and hybrids for rMPB70 protein adsorption », *Mater. Res.*, vol. 9, n° 2, p. 185-191, juin 2006.
- [4] J. Shan, Y. Guan, Q. Zheng, J. Han, Q. Liu, et Z. Pu, « Application of urea/H₂O₂ activation-oxidation system in degradation of PVA and desizing of polyester/cotton fabric », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 113, n° 2, p. 860-867, 2009.
- [5] F. Djouani, Y. Israeli, L. Frezet, A. Rivation, R. A. Lessard, et M. Bolte, *J Polym Sci Part Polym Chem*, vol. 44, p. 1317-1325, 2006.
- [6] P. R. Somani, R. Marimuthu, A. K. Viswanath, et S. Radhakrishnan, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 79, p. 77-83, 2003.
- [7] N. V. Bhat, M. M. Nate, M. B. Kurup, V. A. Bambole, et S. Sabharwal, *Nucl Instrum Meth B*, vol. 237, p. 585-592, 2005.
- [8] G. Socrates, « Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies », 2001.
- [9] Y. Mori, T. Honda, R. Lu, N. Hayakawa, et T. Miyakoshi, « Ultraviolet degradation of poly(vinyl alcohol) used in restoration of historical and cultural properties », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 114, p. 30-36, avr. 2015.

- [10] I. Sakurada, *Polyvinyl Alcohol Fibers, International Science and Technology serie 6*. New York, 1985.
- [11] P. Alexy *et al.*, « Effect of melt processing on thermo-mechanical degradation of poly(vinyl alcohol)s », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 85, n° 2, p. 823-830, août 2004.
- [12] P. S. Thomas, « FTIR Study of the Thermal Degradation of Poly(vinyl Alcohol) », p. 8, 2001.
- [13] B. J. Holland et J. N. Hay, « The thermal degradation of poly(vinyl alcohol) », *Polymer*, vol. 42, n° 16, p. 6775-6783, juill. 2001.
- [14] K. Maruyama, H. Akahoshi, M. Kobayashi, et Y. Tanizaki, « Assignment of Conjugate Double Band Systems Produced in Heated PVA Film by Absorption and Excitation Spectra », *Chem Soc Jpn*, p. 2923-2928, 1985.
- [15] J. Gaume, P. Wong-Wah-Chung, A. Rivaton, S. Thérias, et J.-L. Gardette, « Photochemical behavior of PVA as an oxygen-barrier polymer for solar cell encapsulation », *RSC Adv.*, vol. 1, n° 8, p. 1471, 2011.
- [16] M. Nishiyama, R. Yamamoto, et H. Hoshiro, « Long-term durability of Kuralon (PVA fiber) in alkaline condition », *São Paulo*, p. 15, 2006.
- [17] L. K. Nait-Ali, R. Thomas, et N. Freitag, « Polyvinyl Alcohol Physical Behaviour and Chemical Durability », *10th IGS Conf.*, 2014.
- [18] M. Guyader Coquillat, « Vieillissement des propergols a matrice polydutéadiène - modélisation cinétique de l'oxydation », Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2007.
- [19] M. Tabankia, J. Philippart, et J. Gardette, « Photo-oxidation of block copoly(ether-ester) thermoplastic elastomers », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 12, n° 4, p. 349-362, 1985.
- [20] F. Gugumus, « Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer 3. experimental kinetics of functional group formation », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 68, p. 21-34, 2000.
- [21] D. J. Carlsson et D. M. Wiles, « The photodegradation of polypropylene films. II. Photolysis of ketonic oxidation products », *Macromolecules*, vol. 2, n° 6, p. 587-597, 1969.
- [22] J. Lacoste, D. Vaillant, et D. Carlsson, « Gamma-, photo-, and thermallyinitiated oxidation of isotactic polypropylene », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 31, n° 3, p. 715-722, 1993.
- [23] I. Mkacher, « Vieillissement thermique de gaines PE et PVC de câbles électriques », Arts et Métiers ParisTech, 2012.
- [24] J. Tireau, « Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans », Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2011.
- [25] C. WilhelmJ et L. Gardette, « Wiley Subscription Services, Inc. », *Wiley Co.*, p. 1411-1420, 1994.
- [26] J. F. Pilichowski, J. Lacoste, J. Mallégol, E. Michel, et F. Delor, « Modification de Polymères par Traitements Gazeux – I. Polymères Alcools, Polymères Acides », *Eur. Polym. J.*, vol. 33, n° 10-12, p. 1591-1599, 1997.

- [27] M. Reading, D. Elliott, et V. L. Hill, « A new approach to the calorimetric investigation of physical and chemical transitions », *J. Therm. Anal.*, vol. 40, n° 3, p. 949-955, sept. 1993.
- [28] D. W. van Krevelen et K. te Nijenhuis, *Properties of polymers: their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, 4th, completely rev. ed éd. Amsterdam: Elsevier, 2009.
- [29] W. Tsuji, « Gosei Sen-i No Sei-no [Properties and Availability of Synthetic Fibers] », *Kobunshi Kagaku Kankokai*, vol. 35.
- [30] S. Etienne *et al.*, *Les matériaux de A à Z*, Dunod. 2008.

- Chapitre III -

VIEILLISSEMENT THERMIQUE

Introduction	119
I. Modification de la structure moléculaire	119
I.1 Spectres UV-Visible	120
I.2 Spectres IRTF	125
II. Modification des structures macromoléculaire et morphologique	139
II.1 Evolution de la température de transition vitreuse et de la teneur en eau.....	140
II.2 Evolution de la température de fusion et du taux de cristallinité	141
III. Modification des propriétés mécaniques.....	147
IV. Discussion des résultats.....	149
Conclusions	151
Références bibliographiques	153

Chapitre III. Vieillissement thermique

Introduction

Le vieillissement thermique sous air a été étudié dans un premier temps afin de comprendre la thermo-oxydation du PVAI sans l'effet de l'eau. L'objectif de ce chapitre est d'étudier les conséquences de la thermo-oxydation à toutes les échelles structurales du matériau. Les modifications à l'échelle moléculaire ont été révélées par analyses IRTF et UV-Visible afin d'identifier et de quantifier les produits d'oxydation formés pendant le vieillissement thermique. A l'échelle macromoléculaire et morphologique, les valeurs de la température de transition vitreuse (T_g), de la température de fusion (T_f), du taux de cristallinité (X_c) et de la teneur en eau ont été mesurées par MDSC et DVS afin de suivre l'évolution des structures macromoléculaire et cristalline de la fibre de HT-PVAI durant le vieillissement thermique. Enfin, à l'échelle macroscopique, les conséquences du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques ont été étudiées par traction uniaxiale.

Les essais de vieillissement thermique ont été réalisés sur les fils de HT-PVAI à 70°C, 90°C, 100°C et 120°C dans des étuves à ventilation d'air réglées à $\pm 1^\circ\text{C}$.

I. Modification de la structure moléculaire

Les conséquences de la thermo-oxydation dans l'air sur la structure chimique du fil de HT-PVAI ont été mises en évidence par analyses UV-Visible et IRTF en mode transmission. Les résultats de l'analyse UV-Vis permettent de se faire une première idée sur la nature et les proportions relatives des structures insaturées formées pendant le vieillissement, tandis que les résultats de l'analyse IRTF couplée avec la méthode de dérivation chimique par exposition des échantillons vieillis au gaz d'ammoniac viennent compléter l'identification des produits d'oxydation et de déterminer plus précisément leurs concentrations. Pour finir, un mécanisme réactionnel de thermo-oxydation du PVAI dans l'air est proposé.

I.1 Spectres UV-Visible

Les Figure III-1 (a-d) présentent les spectres UV-Vis des échantillons vieillis dans l'air à 70, 90, 100 et 120°C après la soustraction du spectre de l'échantillon non vieilli. A 70°C, aucun signe de vieillissement n'est détecté et cela, même après 511 jours d'exposition. En revanche, à 90, 100 et 120°C, on observe l'apparition et l'augmentation de trois bandes d'absorption UV-Vis à 232, 284 et 333 nm avec le temps d'exposition, la dernière bande ayant l'absorbance la plus faible. La Figure III-2 présente les spectres UV-Vis des échantillons vieillis dans l'air à 70, 90 et 100°C sur approximativement le même temps d'exposition (entre 303 et 345 jours). Cette fois, on observe que plus la température de vieillissement est élevée, plus l'absorbance des trois nouvelles bandes d'absorption est importante. On en déduit donc que l'oxydation du PVAI est thermo-activée.

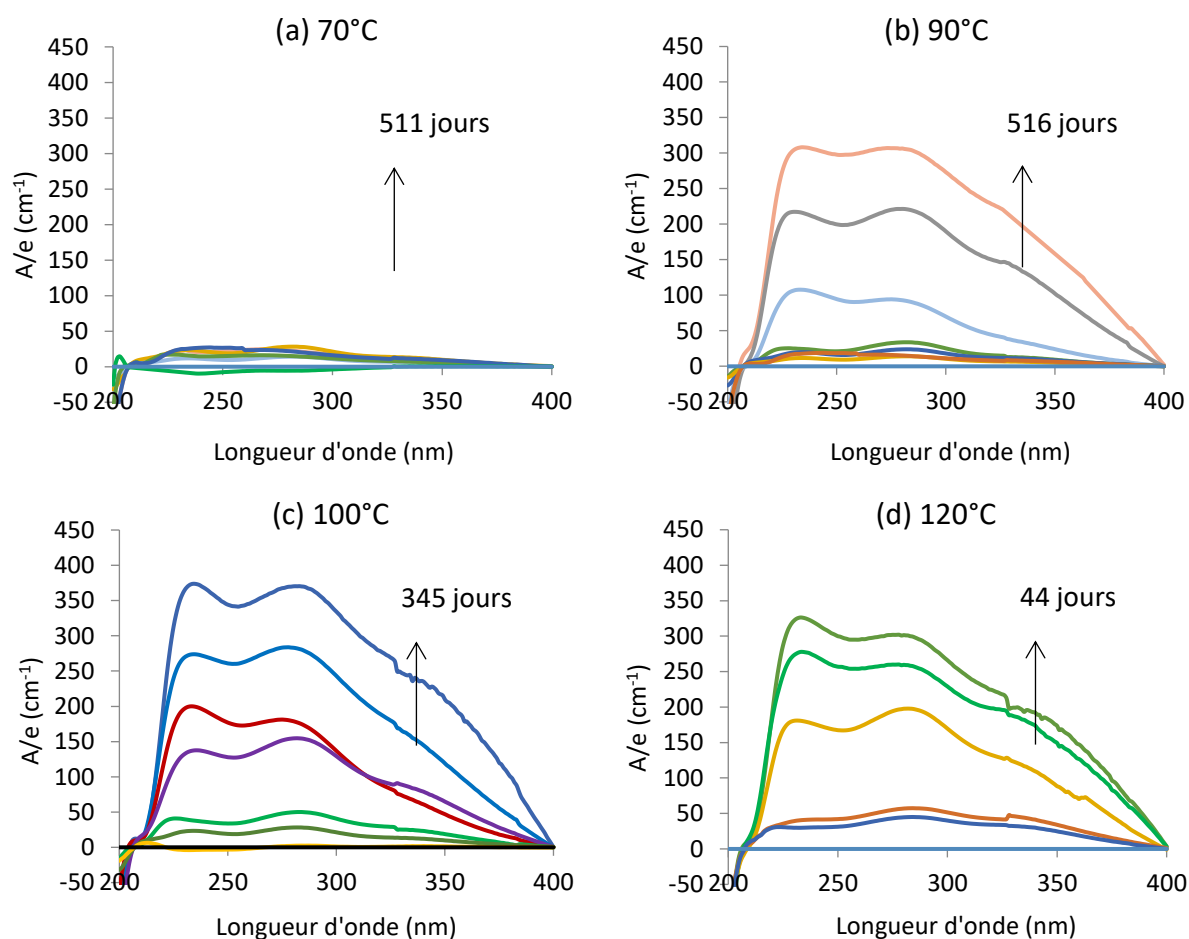


Figure III-1 : Evolution des spectres UV-Vis du HT-PVAI au cours de son vieillissement dans l'air à (a) 70°C, (b) 90°C, (c) 100°C, et (d) 120°C. Spectres obtenus après soustraction du spectre de l'échantillon non vieilli.

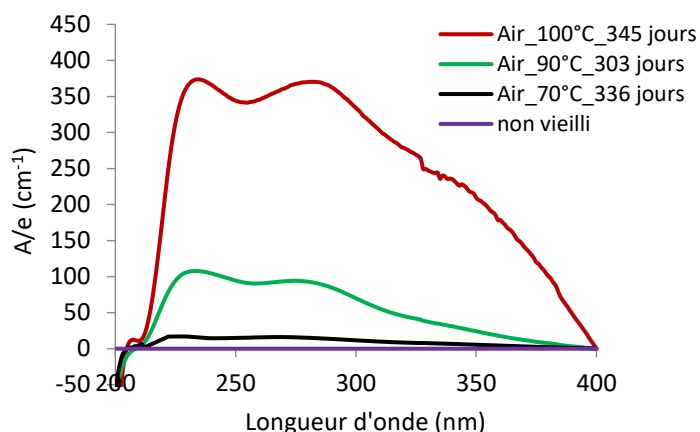


Figure III-2 : Comparaison des spectres UV-Vis des échantillons de HT-PVAI vieillissés dans l'air à 70°C, 90°C et 100°C pendant environ le même temps d'exposition.

Dans la littérature [1][2][3], l'apparition des bandes d'absorption à 232, 284 et 333 nm sur le spectre UV-Vis d'un échantillon de PVAI vieilli est attribuée à la formation de structures insaturées de type polyénone et polyène au cours du vieillissement. Les polyénones, de formule générale : $-(CH=CH)_{n-1}-C=O$, contiennent des doubles liaisons carbone-carbone isolées ou conjuguées liées avec un groupement carbonyle de type aldéhyde, cétone, acide carboxylique ou ester. Les polyènes, de formule générale : $-(CH=CH)_n-$, sont constituées uniquement de doubles liaisons carbone-carbone conjuguées. Le Tableau III-1 regroupe l'ensemble des structures de type polyénone et polyène susceptibles d'être formées pendant le vieillissement thermique du PVAI [2].

La bande d'absorption UV-Vis à 232 nm est attribuée à la formation de structures insaturées ayant pour indices $n = 2$. Les produits de dégradation correspondants sont divers et variés, mais ils présentent tous deux doubles liaisons conjuguées, c'est-à-dire deux doubles liaisons carbone-carbone conjuguées dans le cas des polyènes, et une double liaison carbone-carbone conjuguée avec une double liaison $C=O$ du groupement carbonyle dans le cas des polyénones.

Sur le même principe, la bande d'absorption UV-Vis à 284 nm est attribuée à la formation de structures ayant trois doubles liaisons conjuguées, c'est-à-dire avec des indices $n = 3$. De même, la bande d'absorption UV-Vis à 333 nm est attribuée à la formation de structures ayant quatre doubles liaisons conjuguées, c'est-à-dire avec des indices $n = 4$.

Longueur d'onde		232 nm	284 nm	333 nm
Attribution	Polyénone -(CH=CH) _{n-1} -C=O	R-CH=CH-COH	R-(CH=CH) ₂ -COH	R-(CH=CH) ₃ -COH
		R-CH=CH-CO-R	R-(CH=CH) ₂ -CO-R	R-(CH=CH) ₃ -CO-R
		R-CH=CH-COOH	R-(CH=CH) ₂ -COOH	R-(CH=CH) ₃ -COOH
		R-CH=CH-COOR	R-(CH=CH) ₂ -COOR	R-(CH=CH) ₃ -COOR
	Polyène -(CH=CH) _n -	R-(CH=CH) ₂ -R	R-(CH=CH) ₃ -R	R-(CH=CH) ₄ -R
Nature		2 doubles liaisons conjuguées	3 doubles liaisons conjuguées	4 doubles liaisons conjuguées
ϵ (en L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)		23000	40000	70000

Tableau III-1 : Structures insaturées susceptibles d'être formées pendant le vieillissement thermique du PVAI. Les ordres de grandeur de leur coefficient d'extinction molaire sont donnés à titre indicatif sur la dernière ligne [2][4][5][6][7].

D'après le Tableau III-1, chaque bande d'absorption UV-Vis correspond à un mélange de structures polyène et polyénone. De plus, il existe différentes possibilités de structure polyénone au niveau du groupe carbonyle : aldéhyde, cétone, acide carboxylique ou ester. Enfin, seulement les ordres de grandeur de leurs coefficients d'extinction molaire sont connus. Pour toutes ces raisons, il n'est pas possible de calculer précisément la concentration de chaque structure polyène et polyénone à partir de la spectrométrie UV-Vis et de la loi de Beer-Lambert (Equation II-2). En revanche, il est possible d'avoir une idée sur les prédominances relatives des différentes longueurs de conjugaisons ($n = 2, 3$ et 4) formées pendant le vieillissement thermique du HT-PVAI.

La Figure III-3 présente l'évolution de l'absorbance normalisée par l'épaisseur du film de PVAI (A/e) des différentes structures insaturées absorbant à 232, 284 et 333 nm en fonction du temps d'exposition dans l'air entre 70 et 120°C. Ces résultats illustrent bien les deux premières conclusions précédentes. Tout d'abord, la cinétique de dégradation thermique du PVAI est thermo-activée. En effet, plus la température d'exposition est élevée, plus l'absorbance des produits de dégradation est forte. Ensuite, l'absorbance des structures insaturées à 333 nm est

plus faible qu'à 284 et 232 nm, ce qui signifie que dans le PVAI, il est difficile de former des structures insaturées avec un haut degré de conjugaison.

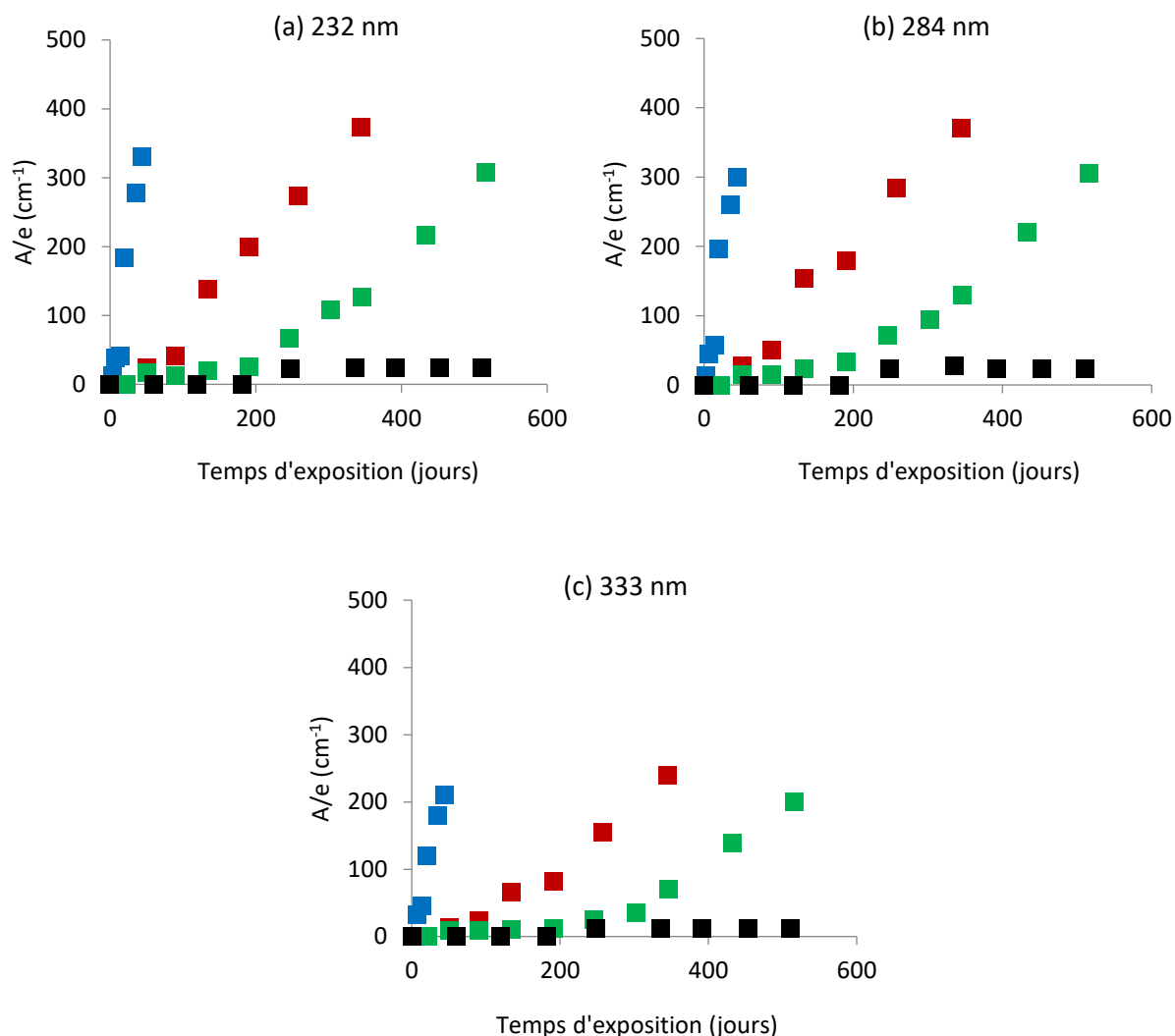


Figure III-3 : Evolution de l'absorbance (normalisée par l'épaisseur du film de PVAI) des structures insaturées à (a) 232 nm, (b) 284 nm et (c) 333 nm en fonction du temps d'exposition dans l'air à 70°C (en noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).

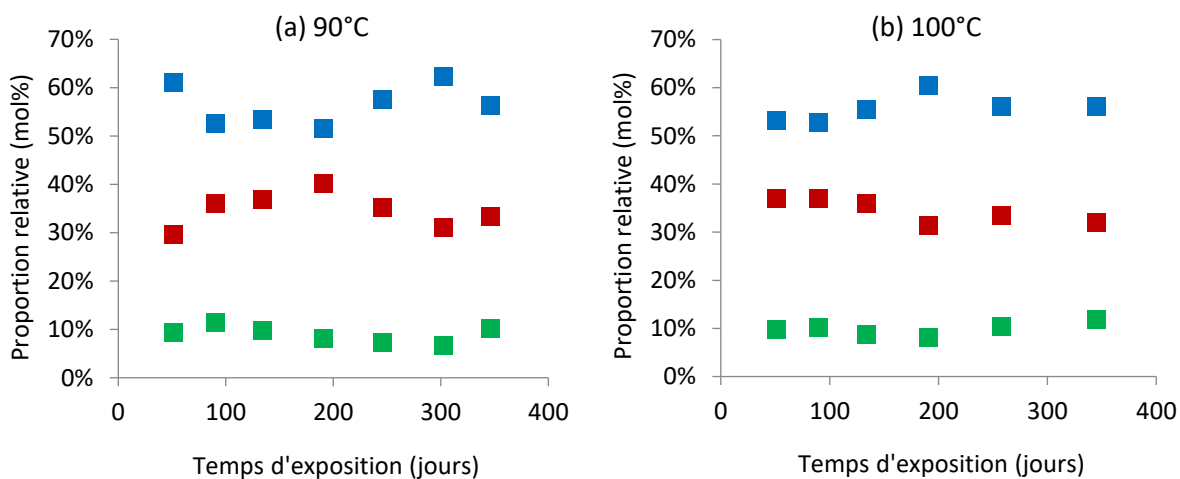
La Figure III-4 présente l'évolution des proportions relatives (en % molaire) des structures insaturées absorbant à 232, 284 et 333 nm en fonction du temps d'exposition dans l'air à 90, 100 et 120°C. Les valeurs moyennes sont rapportées dans le Tableau III-2. Il apparaît clairement que les structures ayant seulement deux doubles liaisons conjuguées ($n = 2$ à 232 nm) prédominent largement sur les deux autres. Il s'en forme environ 56 mol% quels que soient le temps et la température d'exposition. Ensuite, viennent les structures avec trois doubles liaisons

Chapitre III. Vieillessement thermique

conjuguées (n = 3 à 284 nm) : environ 34 mol%, et enfin, celles avec quatre doubles liaisons conjuguées (n = 4 à 333 nm) : environ 10 mol%. Ce résultat confirme qu'il est plus difficile de former des structures insaturées avec un haut degré de conjugaison. Ces proportions relatives seront utilisées plus tard pour calculer les concentrations des différentes structures insaturées détectées par spectrométrie IRTF pendant le vieillissement thermique du PVAI.

Nombre d'onde		90°C	100°C	120°C
232 nm	n = 2	55	56	56
284 nm	n = 3	34	34	34
333 nm	n = 4	11	10	10

Tableau III-2 : Valeurs moyennes des proportions relatives (en mol%) des structures insaturées absorbant à 232, 284 et 333 nm à 90, 100 et 120°C.



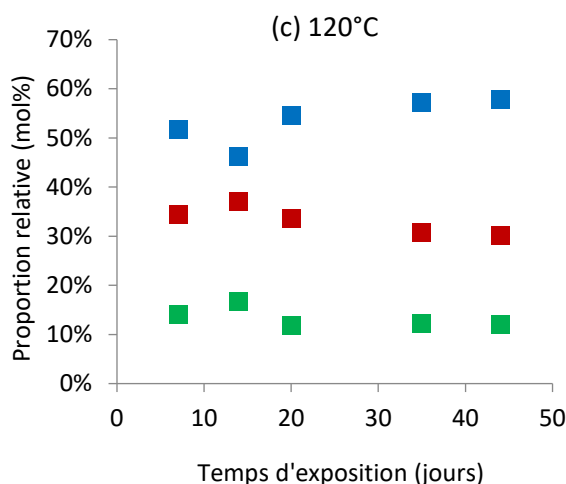


Figure III-4 : Evolution des proportions relatives (en mol%) des structures insaturées absorbant à 232 nm (en bleu), 284 nm (rouge) et 333 nm (vert) en fonction du temps d'exposition dans l'air à (a) 90, (b) 100 et (c) 120°C.

En conclusion de cette partie, les résultats de spectrométrie UV-Vis démontrent donc l'apparition de structures insaturées de type polyénone et polyène. Cependant, la formule chimique des polyénones ne peut pas être totalement déterminée car elle présente plusieurs possibilités au niveau du groupe carbonyle (aldéhyde, cétone, acide carboxylique ou ester). Des analyses par spectrométrie IRTF vont maintenant nous permettre de compléter l'identification et la quantification de ces différents produits d'oxydation, ce qui nous permettra ensuite de proposer un premier mécanisme d'oxydation du PVAI.

I.2 Spectres IRTF

La Figure III-5 présente les spectres IRTF des échantillons de PVAI vieillis dans l'air à 100°C. Comme mentionné dans la littérature, l'oxydation du PVAI entraîne une modification des spectres IRTF au niveau de deux régions. Tout d'abord, on observe la diminution de la bande d'absorption centrée à 3340 cm^{-1} , cela implique la consommation des groupements hydroxyle (c'est-à-dire alcool) du PVAI pendant le vieillissement thermique. En parallèle, on détecte l'apparition et l'augmentation de plusieurs bandes d'absorption IR entre 1550 et 1800 cm^{-1} . Cette zone est souvent attribuée aux groupements carbonyle ainsi qu'aux doubles liaisons carbone-carbone.

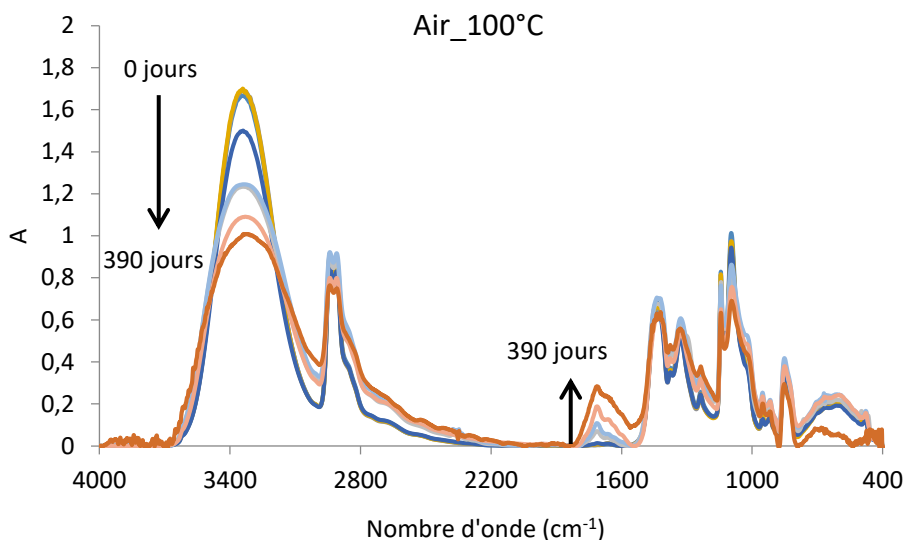


Figure III-5 : Evolution des spectres IRTF du HT-PVAI au cours de son vieillissement dans l'air à 100°C.

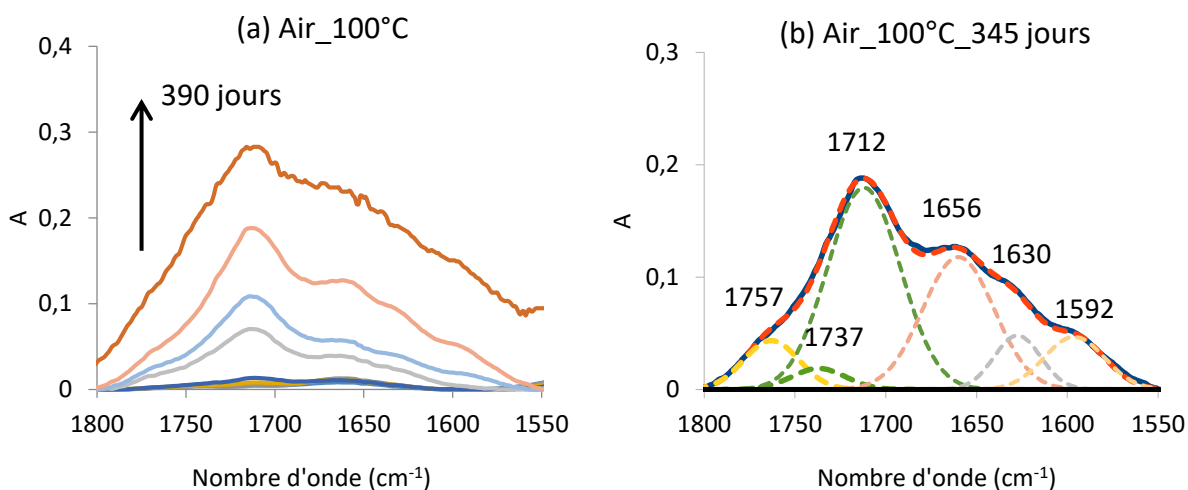


Figure III-6 : (a) Evolution des spectres IRTF du HT-PVAI entre 1550 et 1800 cm^{-1} au cours de son vieillissement thermique dans l'air à 100°C. (b) Déconvolution mathématique à l'aide de fonctions gaussiennes du spectre IRTF entre 1550 et 1800 cm^{-1} après 345 jours de vieillissement dans l'air à 100°C.

Un zoom de la zone entre 1550 et 1800 cm^{-1} des spectres IRTF des échantillons vieillis dans l'air à 100°C est présenté dans la Figure III-6 (a). Plusieurs bandes d'absorption IR se superposent dans cette zone, ce qui rend difficile la détermination de leur position exacte (nombre d'onde) et de leur absorbance. Afin de bien séparer la contribution de chaque bande d'absorption, une déconvolution mathématique des spectres IRTF entre 1550 et 1800 cm^{-1} a été

Chapitre III. Vieillissement thermique

réalisée en utilisant des fonctions gaussiennes. La Figure III-6 (b) donne un exemple de déconvolution du spectre IRTF de l'échantillon vieilli 345 jours dans l'air à 100°C. Six bandes d'absorptions sont détectées et identifiées par cette méthode, elles sont centrées à : 1757, 1737, 1712, 1656, 1630 et 1592 cm^{-1} . Les bandes d'absorption à 1656 et 1712 cm^{-1} sont les plus intenses. La première est attribuée aux doubles liaisons carbone-carbone isolées [8], tandis que la seconde peut être attribuée à la fois aux cétones et aux acides carboxyliques saturés et insaturés selon la littérature (Tableau III-3).

Espèces chimiques	Nombre d'onde (cm^{-1})	Coefficient d'extinction molaire ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
hydroxyles	3100-3600 [8][3]	70 [9][10]
esters	1738 [11], 1746	590 [12][13], 450 [14]
aldéhydes	1736	155 [14]
carbonyles	1715-1730 [15][8][16]	200 [9], 300 [10]
cétones saturés	1717-1725 [3]	300 [14][17]
cétones insaturés	1705 [18], 1709 [11]	300 [17]
acides saturés	1715 [3]	680 [14]
acides insaturés	1700 [11]	680 [14]
doubles liaisons carbone-carbone isolées	1639-1661 [19], 1640 [18][8], 1650 [20], 1664 [21]	37 et 38 [19]
doubles liaisons carbone-carbone conjuguées	1573 [22], 1580 [20], 1593 [21], 1595 [15], 1628 [21]	–

Tableau III-3 : Récapitulatif des principaux produits de dégradation formés au cours du vieillissement thermique du PVAL. Leur nombre d'onde et leur coefficient d'extinction molaire sont indiqués.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	Formule chimique
1757	esters	R-COO-R
1737	aldéhydes	R-CHO
1712	acides carboxyliques / cétones	R-COOH / R-C=O-R
1656	doubles liaisons carbone-carbone isolées	R-CH=CH-R
1630	polyénones	R-(CH=CH) _{n-1} -C=O-R [21]
1592	doubles liaisons carbone-carbone conjuguées	R-(CH=CH) _n -R

Tableau III-4 : Produits de dégradation formés pendant le vieillissement thermique du HT-PVAL détectés par déconvolution mathématique entre 1550 et 1800 cm^{-1} des spectres IRTF.

Le Tableau III-4 rapporte les attributions des quatre autres bandes d'absorption IR. L'attribution de la bande d'absorption à 1757 cm^{-1} aux fonctions ester ne peut pas être totalement démontrée car, dans la littérature, les esters sont généralement détectés autour de 1740 cm^{-1} [11][23]. Dans le but de confirmer la présence de groupements ester, mais également acide carboxylique, une dérivation chimique au gaz d'ammoniac a été réalisée sur les échantillons de HT-PVAI après vieillissement thermique. Des analyses par spectrométrie IRTF ont ensuite été effectuées sur les échantillons après ce traitement chimique.

La Figure III-7 (a) présente les spectres IRTF avant et après le traitement à l'ammoniac pour l'échantillon vieilli 345 jours dans l'air à 100°C . Tout d'abord, on observe que la bande d'absorption à 1757 cm^{-1} a totalement disparu alors qu'une nouvelle bande d'absorption à 1670 cm^{-1} , caractéristique des amides primaires de formule générale : $\text{R}-\text{CONH}_2$, est apparue sur le spectre IRTF après traitement NH_3 . Ce résultat confirme la présence d'esters dans l'échantillon vieilli. Ensuite, on observe que la bande d'absorption à 1712 cm^{-1} a fortement diminué en intensité alors qu'une nouvelle bande d'absorption à 1580 cm^{-1} , caractéristique des ions carboxylates $\text{R}-\text{COO}^-$, est apparue sur le spectre IRTF après traitement NH_3 . Ce second résultat confirme la présence d'acides carboxyliques dans l'échantillon vieilli. Enfin, la présence des cétones $\text{R}-\text{CO}-\text{R}$ dans l'échantillon vieilli est aussi confirmée par la présence de la bande d'absorption vers 1707 cm^{-1} sur le spectre IRTF après traitement NH_3 , étant donné que les cétones ne réagissent pas avec NH_3 . En résumé, la présence d'esters, acides carboxyliques et cétones est démontrée par l'analyse IRTF couplée avec à la méthode de dérivation chimique au gaz NH_3 .

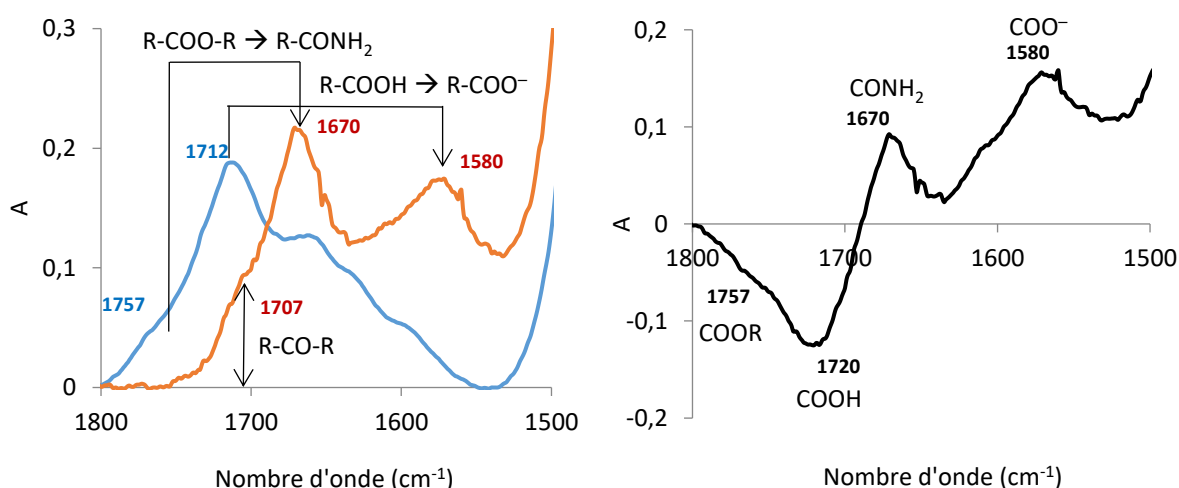


Figure III-7 : (a) Spectres IRTF du HT-PVAI après 345 jours de vieillissement dans l'air à 100°C avant (en bleu) et après (rouge) traitement NH_3 . (b) Résultat de la soustraction de ces deux spectres (après - avant).

Chapitre III. Vieillissement thermique

Afin de déterminer avec plus de précision la position (nombre d'onde) et la hauteur de la bande d'absorption des acides carboxyliques sur les spectres IRTF, le spectre IRTF avant traitement NH_3 a été soustrait du spectre IRTF après traitement NH_3 . Le résultat de cette soustraction (après – avant) est présenté dans la Figure III-7 (b). Sa partie négative représente les bandes d'absorption des esters et des acides carboxyliques, à 1757 et 1720 cm^{-1} respectivement, tandis que sa partie positive représente les bandes d'absorption des amides primaires et des ions carboxylates formés pendant le traitement NH_3 . Grâce à cette soustraction (Figure III-7 (b)) et au spectre IRTF avant traitement NH_3 (Figure III-7 (a)), l'absorbance des acides carboxyliques et la somme des absorbances des acides carboxyliques et des cétones peuvent être déterminées en mesurant directement la hauteur des bandes d'absorption correspondantes. L'absorbance des cétones est ensuite déterminée par simple soustraction.

Le Tableau III-5 rapporte les produits de dégradation formés pendant le vieillissement thermique des fils de HT-PVAI ainsi que la position de leur bande d'absorption (nombre d'onde) déterminée par déconvolution mathématique et chimique (traitement NH_3) des spectres IRTF. La bande d'absorption précédemment identifiée à 1712 cm^{-1} (Figure III-6 (b) et Tableau III-4) est effectivement constituée de deux composantes à 1720 et 1707 cm^{-1} , attribuées aux acides carboxyliques et cétones respectivement.

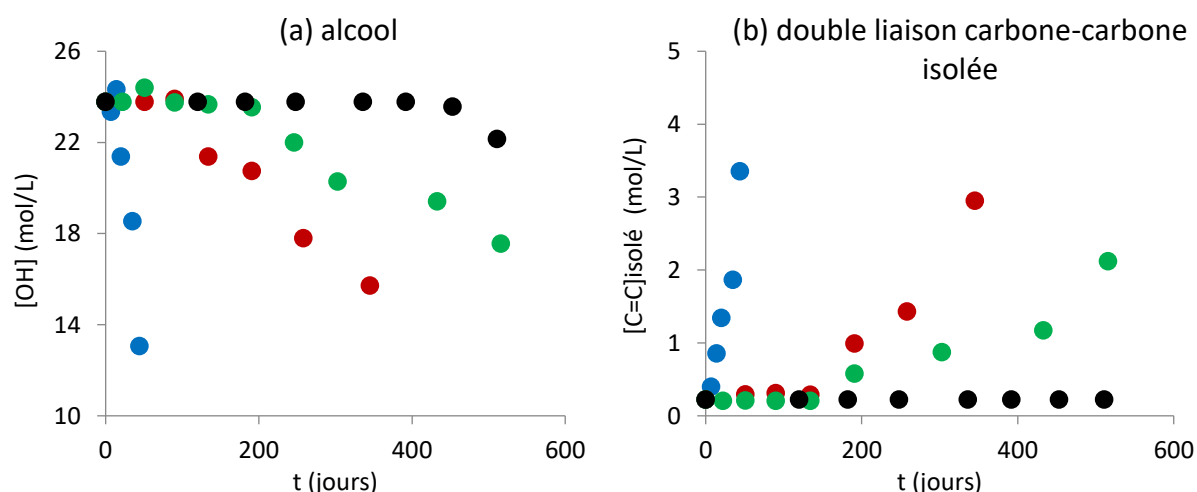
Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	Formule chimique
1757	esters	R-COO-R
1737	aldéhydes	R-CHO
1720	acides carboxyliques	R-COOH
1707	cétones	R-C=O-R
1656	doubles liaisons carbone-carbone isolées	R-CH=CH-R
1630	polyénones	R-(CH=CH) $_{n-1}$ -C=O-R
1592	doubles liaisons carbone-carbone conjuguées	R-(CH=CH) $_n$ -R

Tableau III-5 : Produits de dégradation formés pendant le vieillissement thermique du HT-PVAI déterminés par déconvolution mathématique et chimique (traitement NH_3) des spectres IRTF.

Afin de calculer les concentrations des différentes espèces chimiques consommées ou formées pendant le vieillissement thermique du HT-PVAI, la loi de Beer-Lambert (Equation II-2) a été

appliquée. Les différentes valeurs de leur coefficient d'extinction molaire (ϵ) trouvées dans la littérature sont rassemblées dans le Tableau III-3. Pour cette étude, nous avons choisi 450 et 37 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ comme valeur du coefficient d'extinction molaire des esters et des doubles liaisons carbone-carbone (isolées ou conjuguées) respectivement.

La Figure III-8 présente l'évolution des concentrations des alcools (à 3340 cm^{-1}), doubles liaisons carbone-carbone isolées (1656 cm^{-1}), doubles liaisons carbone-carbone conjuguées (1592 cm^{-1}), polyénones (1630 cm^{-1}), aldéhydes (1737 cm^{-1}), cétones (1707 cm^{-1}), acides carboxyliques (1720 cm^{-1}) et esters (1757 cm^{-1}), au cours du vieillissement thermique du HT-PVAI dans l'air entre 70 et 120°C . Ici aussi, il apparait clairement que la cinétique de dégradation thermique du PVAI est thermo-activée. Les fonctions alcool sont consommées progressivement, en même temps que se forment plusieurs produits d'oxydation dont les concentrations varient dans l'ordre suivant : doubles liaisons carbone-carbone isolées > doubles liaisons carbone-carbone conjuguées \geq polyénones > aldéhydes \geq cétones > acides carboxyliques \geq esters. Cet ordre relatif est en accord avec les observations de Aoki *et al.* pour l'oxydation du PVAI sous irradiation UV [11]. La concentration des acides carboxyliques et des esters est beaucoup plus faible que celle des autres produits d'oxydation et devient même presque négligeable devant ces derniers. Par conséquent, les acides carboxyliques et les esters ne peuvent pas être considérés comme de bons indicateurs du vieillissement thermique du PVAI.



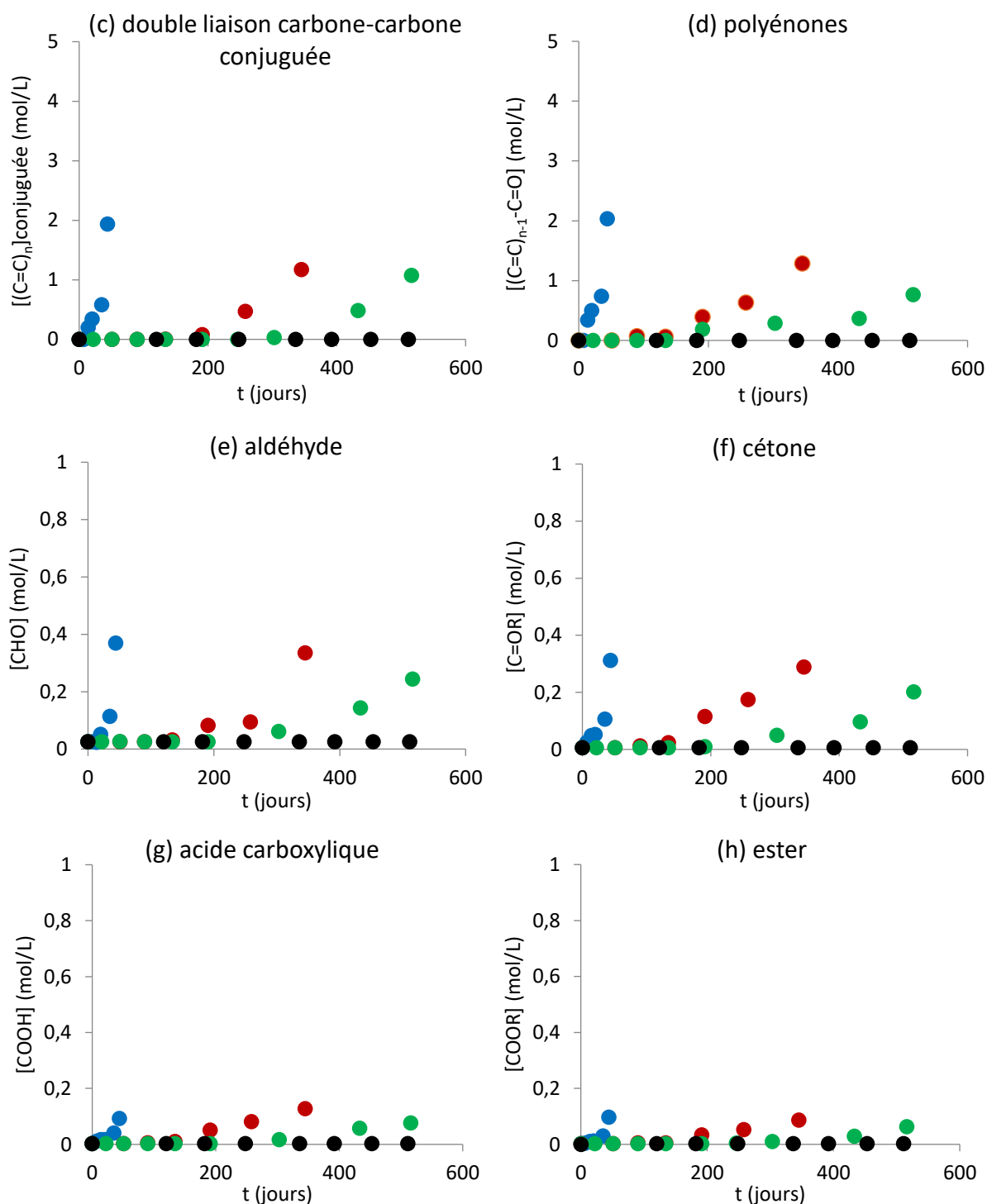


Figure III-8 : Evolution des concentrations en (a) alcools, (b) doubles liaisons carbone-carbone isolées, (c) doubles liaisons carbone-carbone conjuguées, (d) polyénones, (e) aldéhydes, (f) cétones, (g) acides carboxyliques et (h) esters au cours du vieillissement thermique du HT-PVAI dans l'air à 70°C (en noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).

Chapitre III. Vieillissement thermique

Le temps d'induction (t_i), qui marque le début de la phase d'auto-accélération de la réaction d'oxydation et qui est considéré comme un bon indicateur de vieillissement, a été déterminé pour l'ensemble des courbes cinétiques des fonctions alcool (à 3340 cm^{-1}), doubles liaisons carbone-carbone isolées (1656 cm^{-1}), doubles liaisons carbone-carbone conjuguées (1592 cm^{-1}), polyénones (1630 cm^{-1}), aldéhydes (1737 cm^{-1}) et cétones (1707 cm^{-1}). Les graphes d'Arrhenius des temps d'induction (t_i) de disparition des alcools et d'accumulation des doubles liaisons carbone-carbone, aldéhydes et cétones sont présentés dans la Figure III-9. Comme attendu, ces graphes sont linéaires entre 90 et 120°C et quasiment superposés, ce qui signifie que l'on peut considérer une seule et même énergie d'activation (E_a) pour tous les temps d'induction, quelle que soit l'espèce chimique considérée. L'énergie d'activation obtenue est de 112 kJ.mol^{-1} . Ainsi, toutes les modifications chimiques du HT-PVAI se produisent simultanément et sont le résultat d'un mécanisme unique de vieillissement thermique. Une proposition de mécanisme sera détaillée un peu plus loin.

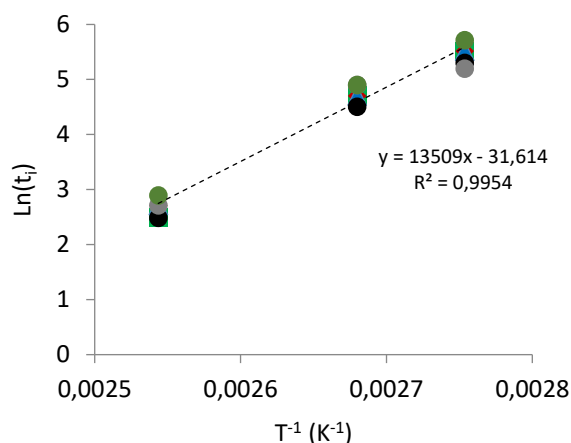


Figure III-9 : Graphes d'Arrhenius des temps d'induction (t_i) de disparition des alcools (en noir) et d'accumulation des doubles liaisons carbone-carbone isolées (vert), doubles liaisons carbone-carbone conjuguées (orange), polyénones (gris), aldéhydes (rouge) et cétones (bleu) dans le PVAI dans l'air entre 90 et 120°C .

Ce résultat amène les conclusions suivantes. La formation des doubles liaisons carbone-carbone se manifeste par l'élimination (probablement séquentielle) des fonctions alcool latérales sous forme de molécules d'eau (déshydratation), comme décrit auparavant dans la littérature [8][15][24]. La formation des aldéhydes et des acides carboxyliques implique des coupures des chaînes macromoléculaires tandis que la formation des esters implique la réticulation des

chaînes. En s'appuyant sur les mécanismes d'oxydation du PVAI sous radiation UV (par Gaume [3] et Aoki [11]) et en solution aqueuse alcaline (Nishiyama [25]) proposés dans la littérature, mais également en s'appuyant sur le mécanisme d'oxydation sous radiation UV du PVC proposé par Gardette *et al.* [20], il est possible de proposer un mécanisme général de thermo-oxxydation du PVAI (Figure III-10) pour expliquer la formation de tous les produits de dégradation identifiés dans cette étude. Il s'agit d'une réaction radicalaire en chaîne qui se produit préférentiellement sur l'atome de carbone portant l'hydrogène le plus labile de l'unité monomère.

D'après la littérature [26], on sait que l'énergie de dissociation E_D de la liaison C-H est sensiblement plus basse pour un carbone tertiaire C_t ($E_D \approx 378 \text{ kJ.mol}^{-1}$) que pour un carbone secondaire C_s ($E_D \approx 393 \text{ kJ.mol}^{-1}$). De plus, on sait que l'énergie de dissociation de la liaison C-H est encore abaissée d'environ 10-20 kJ.mol^{-1} quand le carbone est directement lié à un hétéroatome, c'est-à-dire à un atome d'azote ou d'oxygène [26][27]. On en déduit donc que l'oxydation du PVAI se produira préférentiellement sur le carbone tertiaire C_t portant d'un côté la fonction alcool et donc, de l'autre, l'hydrogène le plus labile de l'unité monomère (Figure III-10).

Enfin, on suppose que les structures insaturées (polyènes et polyénones) sont formées par déshydratation du PVAI, comme précisé dans la Figure III-11. En effet, par analogie avec la déshydrochloruration du PVC [26], la présence d'une irrégularité structurale dans la chaîne PVAI (notée S), par exemple un alcool tertiaire ou un alcool allylique, va fortement déstabiliser l'unité monomère voisine et, en particulier, fortement abaisser l'énergie de dissociation de la liaison C-OH, ce qui va favoriser sa rupture. Ainsi, la formation d'une première double liaison va déstabiliser l'unité monomère suivante et ainsi de suite. On est donc en présence d'une élimination séquentielle (ou en zip) des molécules d'eau. Signalons que, d'après cette théorie, un produit d'oxydation (par exemple un diol ou une cétone) peut être perçu comme une irrégularité structurale susceptible d'amorcer la réaction de déshydratation, comme indiqué dans Figure III-11.

Chapitre III. Vieillessement thermique

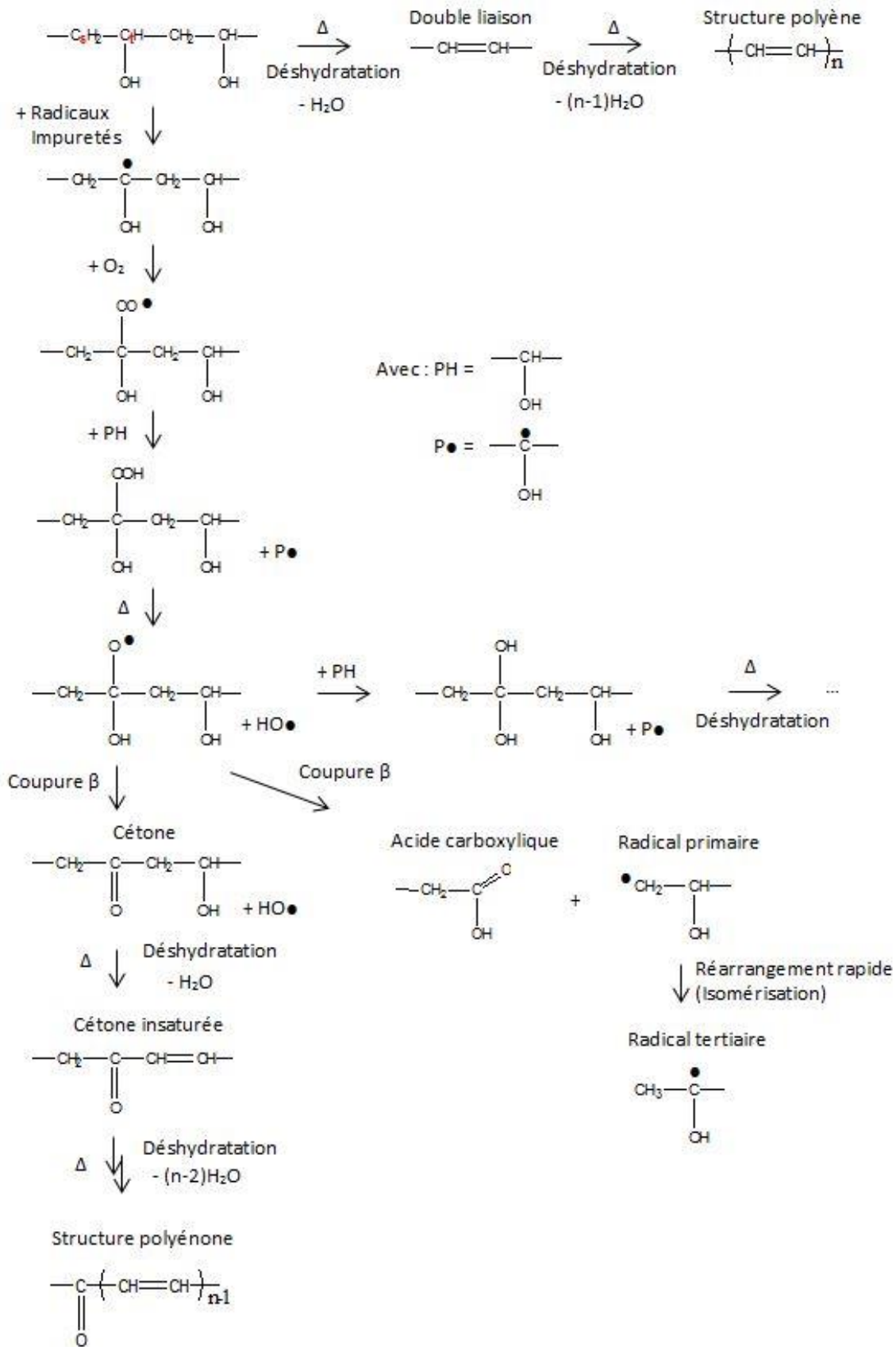


Figure III-10 : Proposition de mécanisme de vieillissement thermique du PVAL. L'oxydation résulte de l'attaque radicalaire sur le carbone tertiaire C₁ portant la fonction alcool.

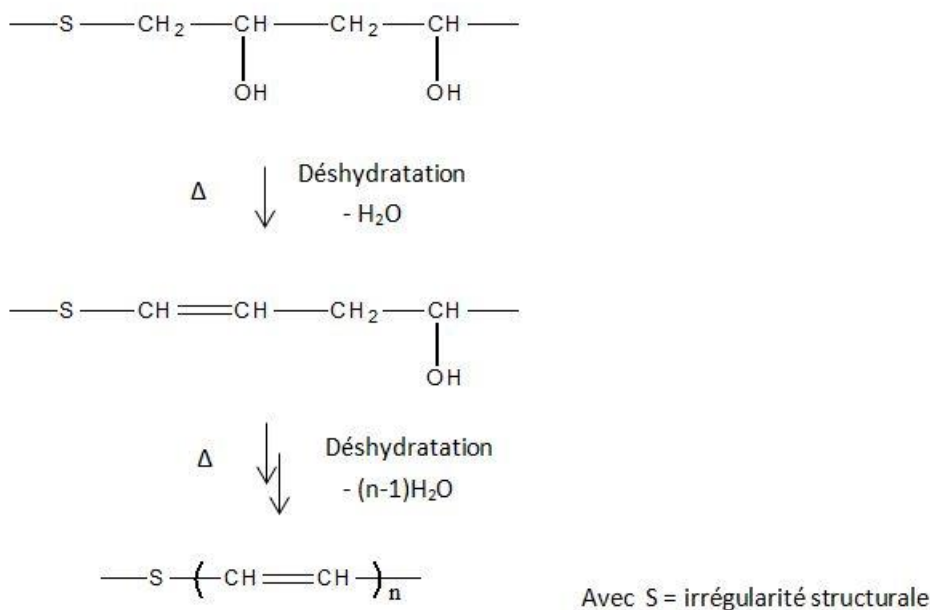


Figure III-11 : Proposition de mécanisme de formation des structures insaturées (polyènes et polyénones) par déshydratation.

Cependant, rappelons que les résultats obtenus dans cette étude indiquent clairement que dans le PVAI, il est difficile de former des structures insaturées avec un haut degré de conjugaison. En effet, la longueur de conjugaison maximale observée est caractérisée par l'indice $n = 4$ (Tableau III-1). De plus, la proportion molaire des structures insaturées correspondantes est nettement plus faible que celles des structures avec des indices plus petits (Figure III-4 et Tableau III-2). Ce comportement peut probablement s'expliquer par la forte oxydabilité des liaisons C-H allyliques ($E_D \approx 335 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [26]. En effet, on peut voir, sur la Figure III-12, que l'oxydation du méthylène allylique de l'unité monomère voisine va empêcher la réaction de déshydratation de se poursuivre. Ainsi, l'oxydation du PVAI peut non seulement être une source d'amorçage de la déshydratation, en raison de la formation de nouvelles irrégularités structurales (diols, cétones, etc.) dans la chaîne PVAI, mais aussi la cause de l'annihilation de la propagation (en zip) de la réaction de déshydratation.

Notons que la formation d'aldéhydes peut être expliquée par l'oxydation des méthylènes allyliques, comme montré dans la Figure III-12. L'addition d'oxygène sur le radical secondaire, noté $P'\bullet$, va aussi conduire à la formation d'une grande variété de produits d'oxydation, dont des aldéhydes (par coupure β du radical $PO\bullet$ en résultant).

Chapitre III. Vieillessement thermique

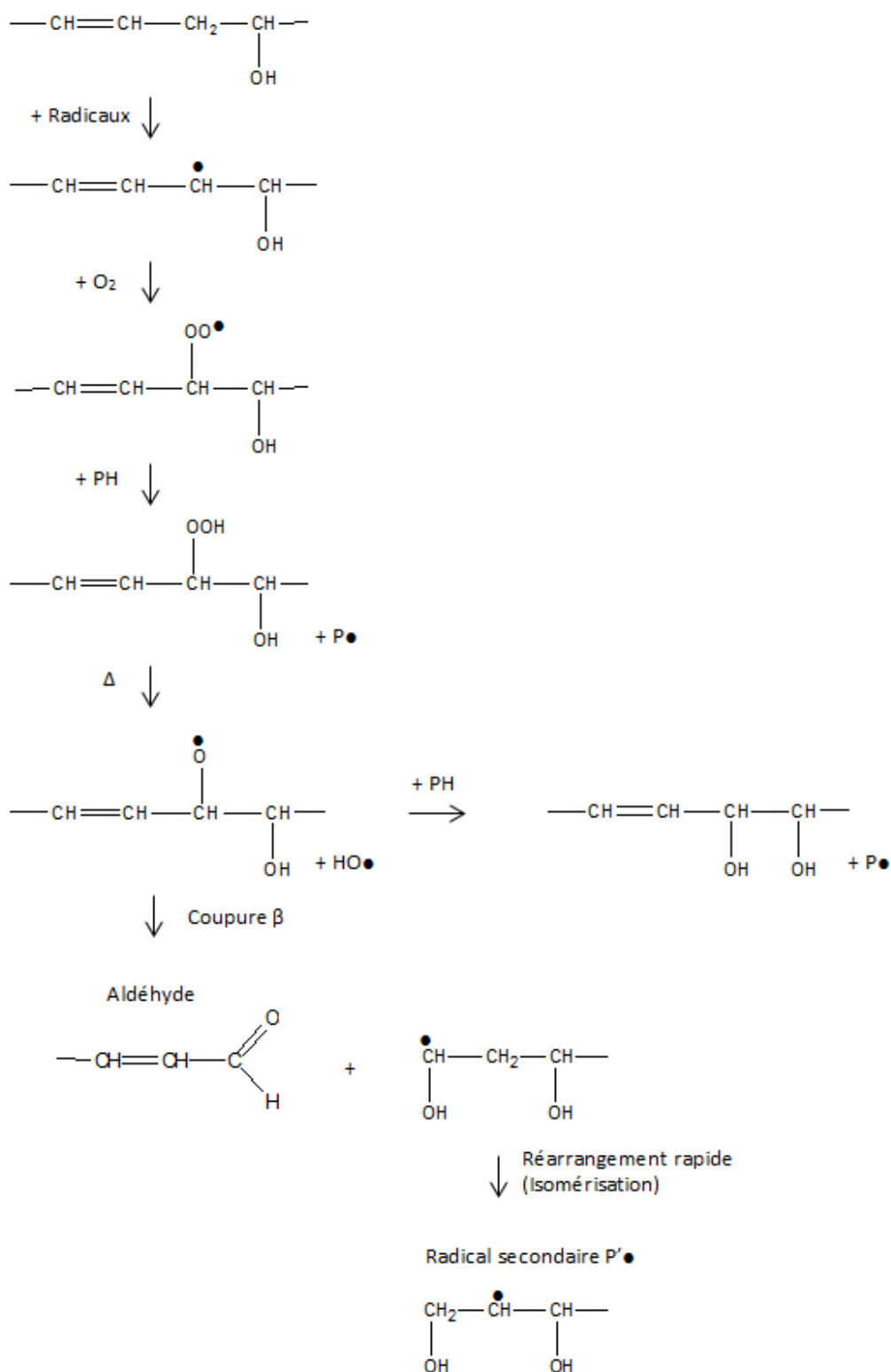


Figure III-12 : Mécanisme d'oxydation des méthylènes allyliques.

Signalons aussi que les aldéhydes sont des espèces extrêmement oxydables, et encore plus s'il s'agit d'aldéhydes insaturés. En effet, comme déjà mentionné, la présence de l'atome

Chapitre III. Vieillessement thermique

d'oxygène abaisse d'environ 10-20 kJ.mol⁻¹ l'énergie de dissociation de la liaison C-H [26][27]. Les aldéhydes vont donc très rapidement être transformés en produits d'oxydation secondaires tels que des acides carboxyliques ou des esters selon le schéma réactionnel général présenté dans la Figure III-13.

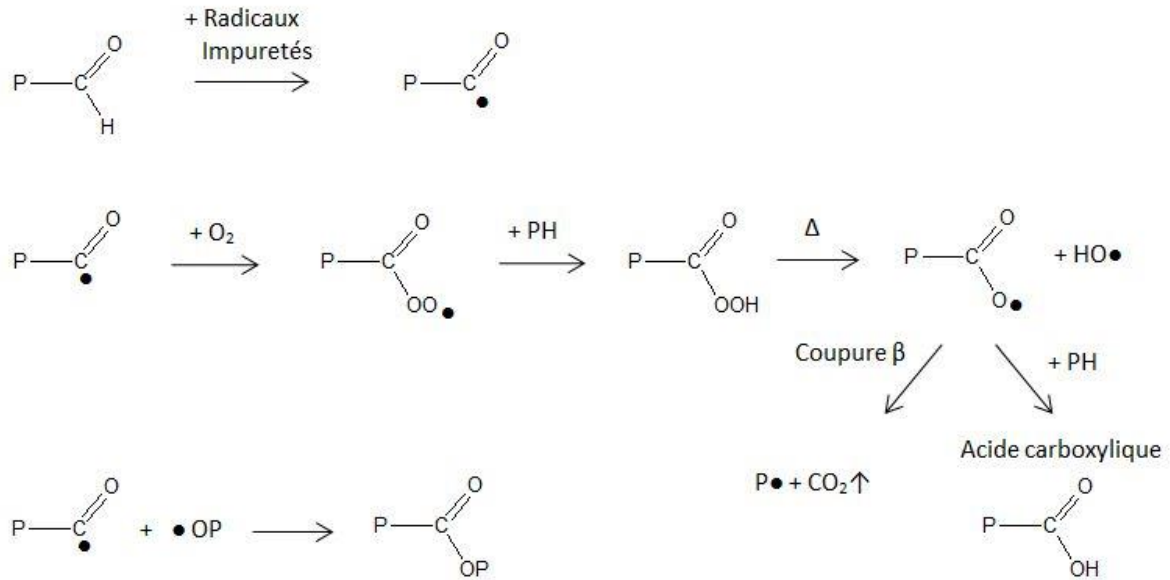


Figure III-13 : Formation d'acides carboxyliques et d'esters par oxydation des aldéhydes.

Enfin, d'après la littérature [28][29], les esters peuvent également être formés par décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes et des acides carboxyliques comme décrit dans la Figure III-14.

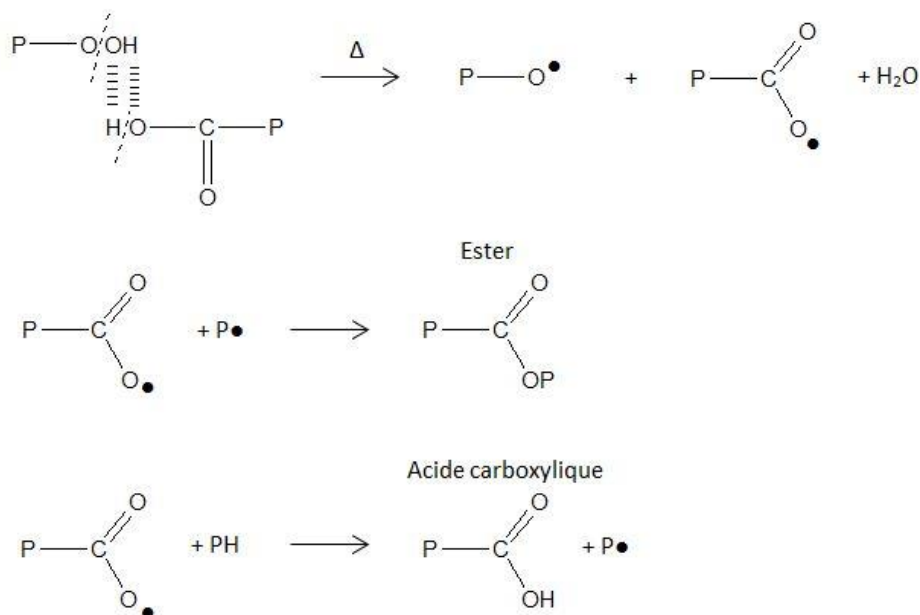


Figure III-14 : Formation des esters par décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes et des acides carboxyliques [28][29].

Afin de vérifier la pertinence du mécanisme de déshydratation proposé sur la Figure III-11, nous avons calculé la concentration des fonctions OH perdues pendant le vieillissement thermique du HT-PVAI à partir de la bande d'absorption IR à 3400 cm^{-1} et de la loi de Beer-Lambert. Or, d'après la théorie, la perte d'une fonction OH entraîne la formation d'une double liaison carbone-carbone. Ainsi, la concentration en fonctions OH perdues devrait correspondre à la concentration totale en doubles liaisons formées pendant le vieillissement. Nous avons calculé cette concentration à partir des bandes d'absorption IR à 1656 cm^{-1} (doubles liaisons carbone-carbone isolées), à 1592 cm^{-1} (doubles liaisons carbone-carbone conjuguées) et à 1630 cm^{-1} (polyénones) et de la loi de Beer-Lambert, mais aussi des valeurs moyennes des proportions relatives des différentes longueurs de conjugaison recensées dans le Tableau III-2.

La Figure III-15 compare les évolutions de ces deux concentrations (fonctions OH perdues et doubles liaisons formées) entre 70 et 120°C dans l'air. Pour tous les temps et les températures de vieillissement, ces deux concentrations sont très proches. Ce résultat montre que le mécanisme de déshydratation proposé est tout à fait réaliste. Il permet aussi de conclure que le vieillissement thermique du PVAI conduit plutôt à la formation et l'accumulation de groupes carbonyle (aldéhydes, cétones,...) que de groupes hydroxyles (alcools et acides).

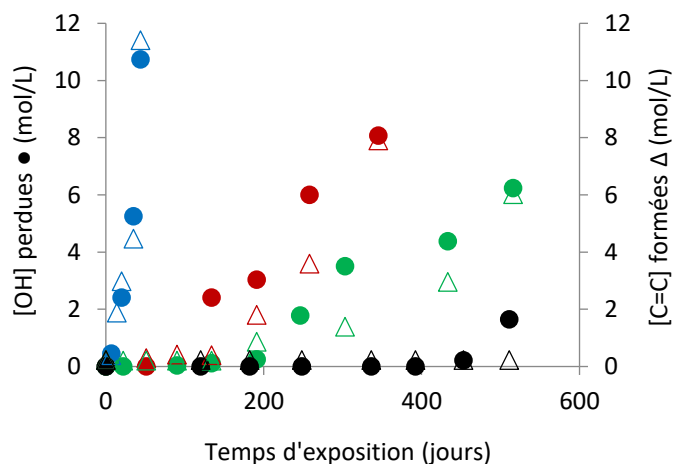


Figure III-15 : Evolution de la concentration de fonctions OH perdues (●) au cours du vieillissement thermique du HT-PVAI à 70°C (en noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu). Comparaison avec l'évolution de la concentration totale en doubles liaisons formées (Δ).

Enfin, on rappellera que si la formation d'aldéhydes et d'acides carboxyliques implique des coupures des chaînes macromoléculaires, en revanche, la formation des esters implique plutôt des actes de réticulation. Ainsi, l'oxydation va directement impacter la structure du HT-PVAI à l'échelle macromoléculaire, mais aussi à l'échelle morphologique et donc au final, ses propriétés mécaniques (aussi bien élastiques qu'à la rupture). La description de ces conséquences aux échelles supérieures fait l'objet des prochains paragraphes.

II. Modification des structures macromoléculaire et morphologique

L'évolution des structures macromoléculaire et morphologique des fils de HT-PVAI au cours de leur vieillissement thermique dans l'air entre 70 et 120°C a été suivie par mesure de la température de transition vitreuse (T_g), de la température de fusion (T_f), du taux de cristallinité (X_c) et de la teneur en eau par MDSC. La teneur en eau à l'équilibre des fils vieillis dans différentes humidités relatives (entre 15% et 90% HR) a aussi été étudiée par DVS.

II.1 Evolution de la température de transition vitreuse et de la teneur en eau

Les Figures III-16 (a) et Figure III-16 (b) présentent respectivement l'évolution de la température de transition vitreuse (T_g) et de la teneur en eau à l'équilibre en fonction du temps d'exposition des fils de HT-PVAI dans l'air entre 70 et 120°C après conditionnement dans 50% HR à 22°C pendant au moins deux semaines. Les valeurs de ces deux grandeurs n'ont presque pas évolué pendant le vieillissement thermique. Elles varient toutes les deux de manière erratique avec le temps d'exposition. Leurs valeurs moyennes sont respectivement de 53°C pour la T_g et de 2 wt% pour la teneur en eau à l'équilibre.

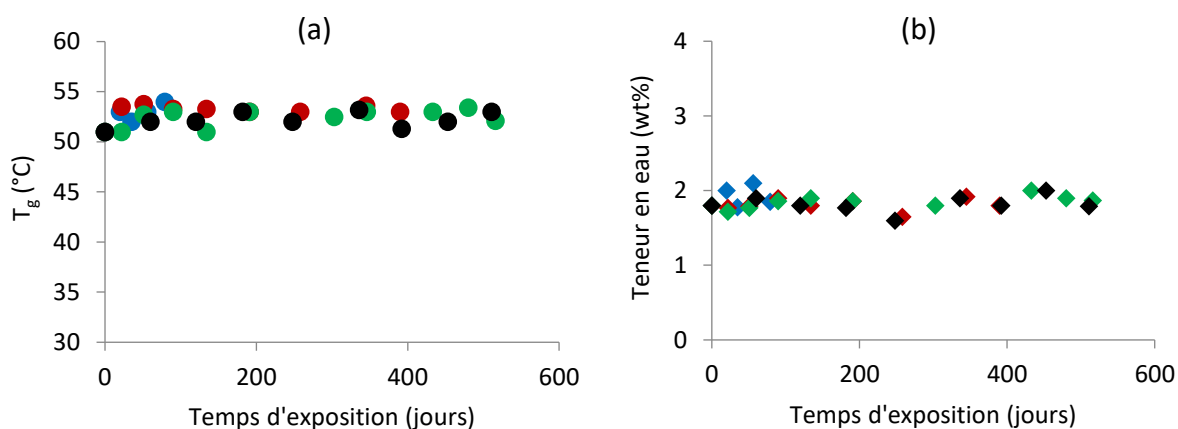


Figure III-16 : Evolution (a) de la T_g et (b) de la teneur en eau à l'équilibre avec le temps d'exposition des fils de HT-PVAI dans l'air à 70°C (en noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu) après reconditionnement dans 50% HR à 22°C pendant au moins deux semaines.

Pour définitivement vérifier l'absence de l'impact de la dégradation chimique sur l'absorption d'eau, des essais de sorption ont été réalisés par DVS à 60°C dans différentes humidités relatives (entre 15% et 90% HR) sur un fil non vieilli et sur un fil vieilli 345 jours dans l'air à 100°C (Figure III-16). L'évolution de la teneur en eau à l'équilibre de ces deux fils en fonction de l'humidité relative est présentée dans la Figure III-17. On constate que la teneur en eau à l'équilibre augmente linéairement avec l'humidité relative jusqu'à environ 50% HR (comportement de Henry) avant de s'accroître progressivement jusqu'à 100% HR et de ainsi de montrer une concavité positive (comportement de type Flory-Huggins). Dans la littérature, l'existence d'une concavité positive est généralement attribuée à la formation de clusters d'eau [30]. On constate aussi qu'il n'y a pas de différence entre le fil non vieilli et le fil vieilli. Nous

pouvons donc en déduire que, même aux forts taux de conversion, la dégradation chimique ne modifie pas la nature et l'intensité des interactions eau-polymère dans le matériau.

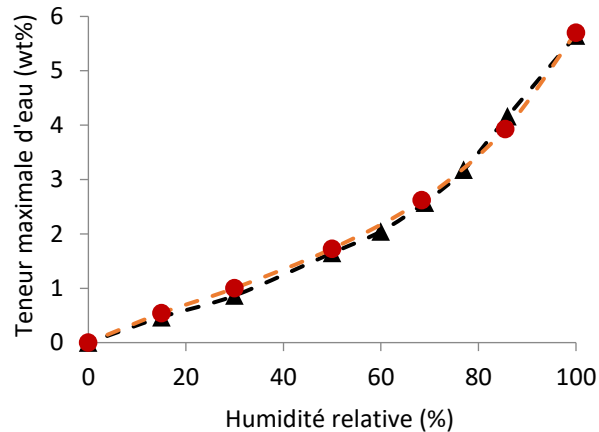


Figure III-17 : Isotherme de sorption à 60°C des fils de HT-PVAI non vieilli (en noir) et vieilli pendant 345 jours dans l'air à 100°C (rouge).

Ce résultat est surprenant car nous avons vu précédemment que le principal mécanisme de vieillissement thermique du PVAI est la déshydratation (Figure III-8). Or, la perte des fonctions polaires OH du PVAI devrait se traduire par une diminution de la concentration d'eau à l'équilibre avec le temps d'exposition [31]. Une dégradation hétérogène du PVAI, préférentiellement localisée au niveau des interfaces amorphe/cristal, permettrait d'expliquer pourquoi les propriétés physico-chimiques de la phase amorphe, comme la T_g et la teneur en eau, ne sont pratiquement pas affectées par le vieillissement thermique. De plus, cette dégradation hétérogène pourrait aussi conduire à une augmentation de la fraction de phase amorphe (destruction des lamelles cristallines) et ainsi, compenser l'impact de la perte des fonctions OH sur la concentration d'eau à l'équilibre dans la phase amorphe. Bien entendu, une telle hypothèse doit être vérifiée. C'est l'objet du prochain paragraphe.

II.2 Evolution de la température de fusion et du taux de cristallinité

Le PVAI est un polymère semi-cristallin. Les modifications de sa structure morphologique au cours du vieillissement thermique ont été étudiées par MDSC en suivant l'évolution de la température de fusion (T_f) et du taux de cristallinité (X_c) en fonction du temps d'exposition. La

Chapitre III. Vieillissement thermique

Figure III-18 présente l'évolution du pic de fusion au cours du vieillissement thermique des fils de HT-PVAI dans l'air à 100°C. Globalement, le pic de fusion se décale vers les basses températures et son aire diminue progressivement avec le temps d'exposition. En étudiant plus en détails le pic de fusion du fil non vieilli (0 jour), deux composantes centrées à 239°C (principale) et 241°C (secondaire) sont observées. La contribution de la seconde composante diminue progressivement avec le temps d'exposition pour disparaître totalement, alors que celle de la première composante augmente jusqu'à 90 jours. A partir de ce moment, une nouvelle composante apparaît dans le pic de fusion. Elle est centrée à 236°C et sa contribution augmente progressivement avec le temps d'exposition, alors que celle de la composante à 239°C diminue progressivement pour totalement disparaître à son tour. A partir de 134 jours d'exposition, la contribution de la composante à 236°C dépasse la contribution de celle à 239°C, et elle continue à augmenter jusqu'à 258 jours. A partir de 258 jours d'exposition, la composante à 239°C a totalement disparu et une nouvelle composante apparaît dans le pic de fusion à 233°C. La contribution de cette dernière augmente progressivement alors que celle de la composante à 236°C diminue avec le temps d'exposition. A partir de 345 jours, la contribution de la composante à 233°C dépasse celle de la composante à 236°C, et elle continue à augmenter jusqu'à 390 jours.

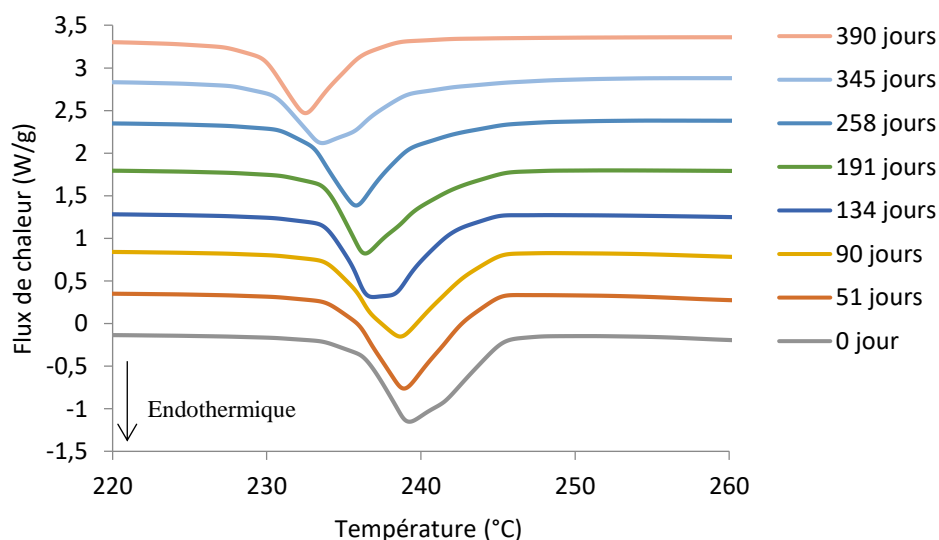


Figure III-18 : Evolution du pic de fusion des fils de HT-PVAI au cours de leur vieillissement thermique dans l'air à 100°C.

Les Figure III-19 (a) et Figure III-19 (b) présentent respectivement l'évolution de T_f et X_c des fils de HT-PVAI avec le temps d'exposition dans l'air entre 70 et 120°C. A 90, 100 et 120°C,

on observe que T_f et X_c diminuent progressivement avec le temps d'exposition après une période d'induction. Plus la température d'exposition est élevée, plus la période d'induction est courte et plus les diminutions de T_f et X_c sont rapides. En revanche, à 70°C, aucune perte n'est observée jusqu'à 511 jours d'exposition.

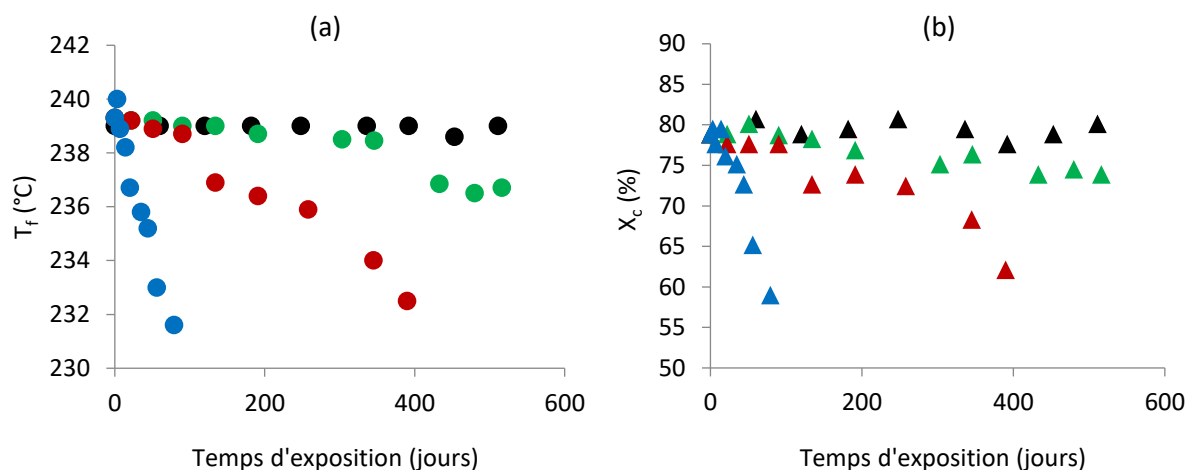


Figure III-19 : Evolution (a) de T_f et (b) de X_c des fils de HT-PVAI au cours de leur vieillissement thermique dans l'air à 70°C (en noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).

Les graphes d'Arrhenius des temps d'induction (t_i) des diminutions de T_f et de X_c dans l'air entre 90 et 120°C sont présentés dans la Figure III-20. Ces graphes sont linéaires entre 90 et 120°C et presque superposés, ce qui signifie que les énergies d'activation (E_a) correspondantes sont très proches, soit 127 et 111 kJ.mol⁻¹ respectivement.

Chapitre III. Vieillissement thermique

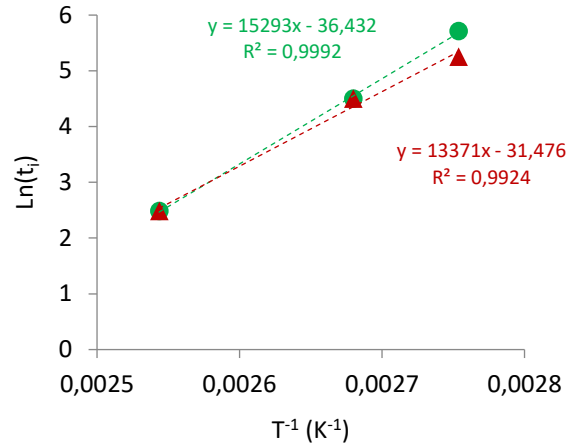


Figure III-20 : Graphes d'Arrhenius des temps d'induction (t_i) de T_f (en vert) et de X_c (rouge) des fils de HT-PVAI dans l'air entre 90 et 120°C.

La Figure III-21 présente la variation de T_f en fonction de X_c au cours du vieillissement thermique des fils de HT-PVAI dans l'air entre 70 et 120°C. On observe que T_f diminue de 239 à 232°C lorsque X_c diminue de 78 à 59%. La relation reliant ces deux grandeurs est linéaire :

$$T_f = 0,4055 X_c + 206,93 \quad \text{Equation III-1}$$

La diminution de ces deux grandeurs signifie que la phase cristalline des fils de HT-PVAI est affectée par le vieillissement thermique dans l'air.

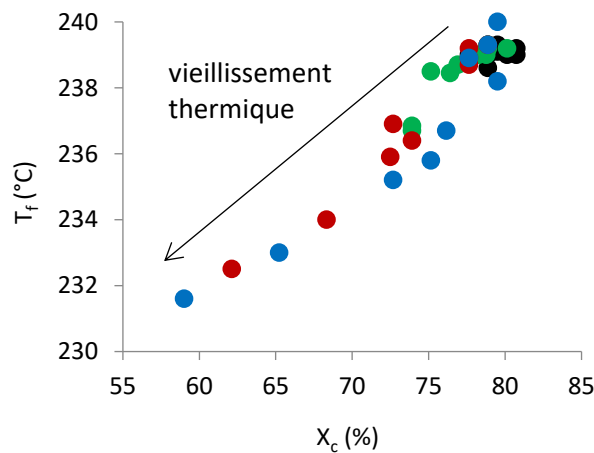


Figure III-21 : Variation de T_f en fonction de X_c des fils de HT-PVAI dans l'air à 70°C (en noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).

Chapitre III. Vieillissement thermique

On sait que la phase cristalline s'organise en lamelles quasi parallèles, séparées par une couche de polymère amorphe [32] (Figure I-8 et Figure I-9). Nous appellerons l_a l'épaisseur de cette dernière, l_c l'épaisseur de la lamelle cristalline et l_p la longue période telle que : $l_p = l_a + l_c$. Ces dimensions sont liées au taux de cristallinité X_c par la relation suivante [32]:

$$\frac{l_c}{l_p} = \frac{x_c \rho_a}{\rho_c - x_c(\rho_c - \rho_a)} \text{ avec } l_p = l_a + l_c \sim \text{constante} \quad \text{Equation III-2}$$

Où ρ_a et ρ_c sont les masses volumiques respectives de la phase amorphe et de la phase cristalline (soit 1,26 et 1,35 g.cm⁻³ pour PVAI [33][34]).

D'après l'Equation III-2, l'évolution de X_c permet d'accéder à l'évolution de l_c à condition de connaître la valeur de l_p . Etant donné que l_p est considérée constante, on peut en déduire à sa valeur $l_{p,0}$ à $t = 0$, soit :

$$l_{p,0} = \frac{l_{c,0}[\rho_c - x_{c,0}(\rho_c - \rho_a)]}{x_{c,0}\rho_a} \text{ avec } x_{c,0} = 0,7888 \quad \text{Equation III-3}$$

Dans l'Equation III-3, la valeur de $l_{c,0}$ est inconnue, mais elle peut être calculée par la relation de Gibbs-Thomson [35] :

$$T_f = T_f^\circ \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\rho_c \Delta H_f^\circ l_c}\right) \quad \text{Equation III-4}$$

Où T_f° est la température de fusion du cristal parfait (538 K pour PVAI [33]), σ_e est l'énergie de surface du cristal au niveau de l'interface entre les phases amorphe et cristalline (37.10⁻⁷ J.cm⁻² pour PVAI [33]), et ΔH_f° est l'enthalpie de fusion du cristal parfait (161 J.g⁻¹ pour PVAI [23][33]).

D'après nos calculs, $l_{c,0}$ serait égale à 7,13 nm et l_p égale à 9,17 nm. La Figure III-22 (a) présente l'évolution de l_c des fils de HT-PVAI au cours de leur vieillissement thermique dans l'air entre 70 et 120°C (déterminée selon l'Equation III-2). A 90, 100 et 120°C, on observe que l_c diminue progressivement avec le temps d'exposition après une période d'induction. Plus la température

d'exposition est élevée, plus la période d'induction est courte et plus la diminution de l_c est rapide. En revanche, aucune perte n'est observée à 70°C jusqu'à 511 jours d'exposition.

Les évolutions de l_c et de T_f permettent d'accéder à l'évolution de σ_e par la relation de Gibbs-Thomson [35] (Equation III-4). La Figure III-22 (b) présente l'évolution de σ_e des fils de HT-PVAI au cours de leur vieillissement thermique dans l'air entre 70 et 120°C. On constate que cette grandeur n'évolue pas (ou très peu) pendant le vieillissement thermique. Elle reste centrée autour de $37.10^{-7} \text{ J.cm}^{-2}$.

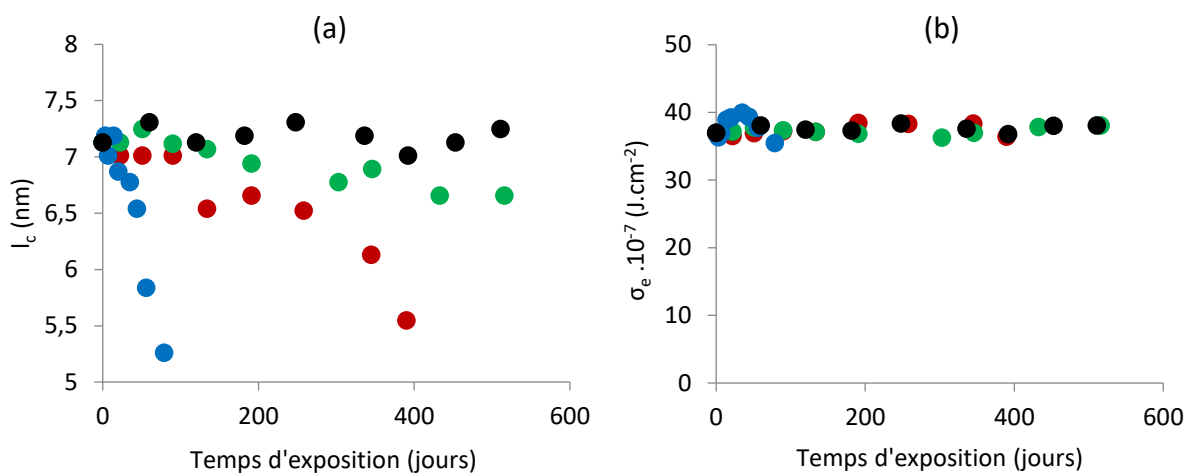


Figure III-22 : Evolution (a) de l_c et (b) de σ_e des fils de HT-PVAI au cours de leur vieillissement thermique dans l'air à 70°C (en noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).

En conclusion, la diminution de la X_c est la conséquence directe de la diminution de l_c . La phase cristalline est donc progressivement détruite et transformée en phase amorphe pendant le vieillissement thermique du PVAI probablement en raison de sa structure cristalline particulière, de la présence de fortes contraintes résiduelles à l'interface amorphe/cristal, etc. Comme on retrouve la même surface fraîche de cristal (c'est-à-dire la même interface amorphe/cristal) après la destruction de lamelle cristalline, la valeur de l'énergie de surface du cristal σ_e ne varie pas.

On est donc en présence d'un scénario de dégradation hétérogène préférentiellement localisée à l'interface amorphe/cristal permettant non seulement d'expliquer l'absence d'évolution de la

concentration d'eau à l'équilibre et de la T_g , mais aussi la diminution de X_c du PVAI au cours du temps d'exposition.

III. Modification des propriétés mécaniques

A l'échelle macroscopique, l'impact du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques (principalement sur la force et la déformation à la rupture) des fils de HT-PVAI a été étudié par traction uniaxiale.

Les Figure III-23 (a) et Figure III-23 (b) présentent respectivement l'évolution de la force et de la déformation à la rupture (mesurées à 22°C et 50% HR) en fonction du temps d'exposition des fils de HT-PVAI dans l'air à 70, 90, 100 et 120°C. A 90, 100 et 120°C, on observe que la force et la déformation à la rupture diminuent progressivement avec le temps d'exposition après une période d'induction. Plus la température de vieillissement est élevée, plus la longueur de la période d'induction est courte et plus les diminutions de la force et de la déformation à la rupture sont rapides. En revanche, à 70°C, comme pour la morphologie cristalline, aucune diminution n'est observée jusqu'à 511 jours d'exposition.

Les graphes d'Arrhenius des temps d'induction (t_i) des diminutions de la force et de la déformation à la rupture dans l'air entre 90 et 120°C sont présentés dans la Figure III-24. Ces graphes sont linéaires entre 90 et 120°C et se superposent, ce qui signifie que les énergies d'activation (E_a) du temps d'induction de ces deux grandeurs sont identiques, soit 132 kJ.mol⁻¹.

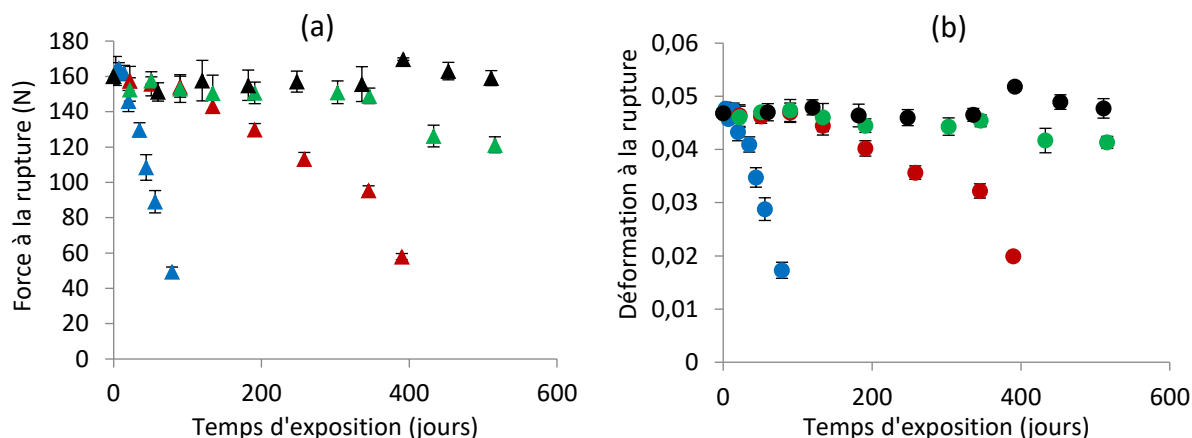


Figure III-23 : Evolution de (a) la force et (b) la déformation à la rupture avec le temps d'exposition des fils de HT-PVAI dans l'air à 70°C (en noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).

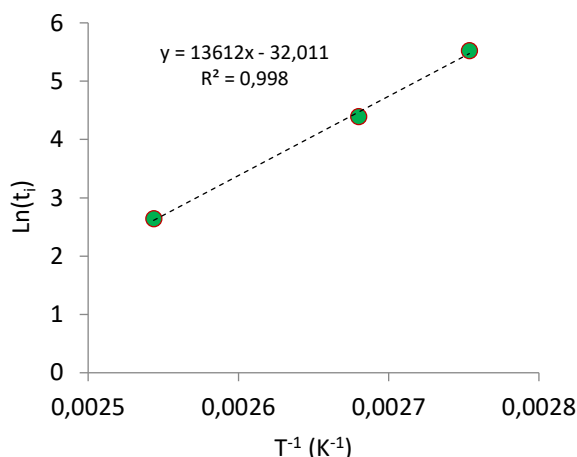


Figure III-24 : Graphes d'Arrhenius des temps d'induction (t_i) de la force (en rouge) et de la déformation (vert) à la rupture des fils de HT-PVAI dans l'air entre 90 et 120°C.

La Figure III-25 (a) présente les courbes de traction uniaxiale des fils de HT-PVAI après vieillissement dans l'air à 100°C. Le vieillissement thermique provoque la rupture prématurée des fils pour des forces et des déformations à la rupture plus faibles, sans provoquer de modification de la pente de la courbe de traction initiale (c'est-à-dire de la rigidité des fils). La variation de la force à la rupture en fonction de la déformation à la rupture a été tracée sur la Figure III-25 (b). On remarque que la force à la rupture diminue de 164 à 49N lorsque la déformation à la rupture diminue de 0,089 à 0,033. La relation reliant ces deux grandeurs est linéaire :

$$\text{Force à la rupture} = 3751,2 \times \text{Déformation à la rupture} - 19,69 \quad \text{Equation III-5}$$

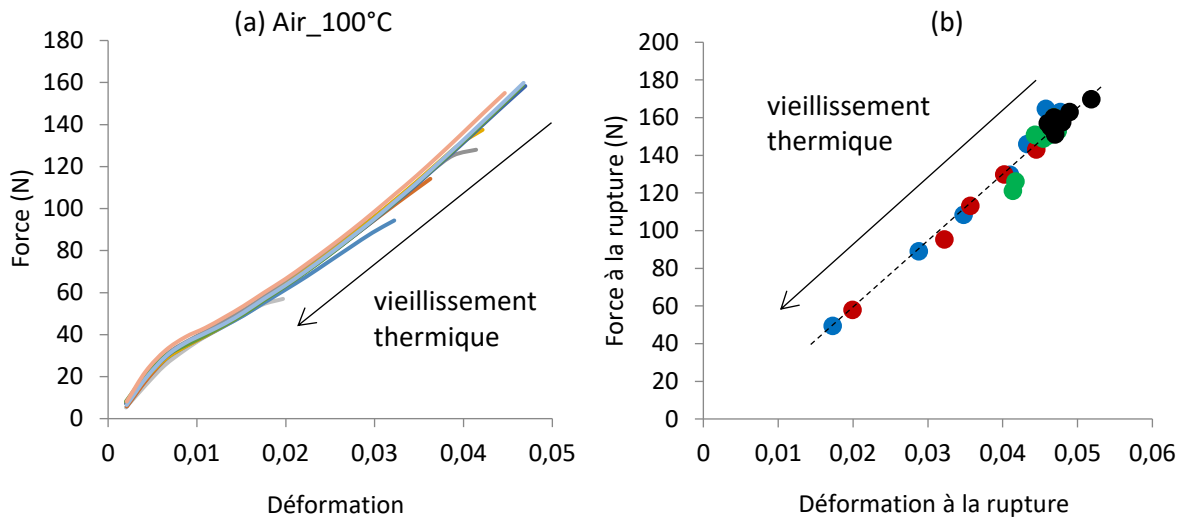


Figure III-25 : (a) Evolution de la courbe de traction uniaxiale du fil de HT-PVAI au cours de son vieillissement dans l'air à 100°C, (b) Variation de la force à la rupture en fonction de la déformation à la rupture des fils de HT-PVAI dans l'air à 70°C (en noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).

IV. Discussion des résultats

Le Tableau III-6 regroupe les énergies d'activation (E_a) des temps d'induction (t_i) des grandeurs physico-chimiques et mécaniques mesurées au cours du vieillissement thermique des fils de HT-PVAI dans l'air entre 90 et 120°C par IRTF, MDSC et traction uniaxiale. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur, ce qui signifie que les évolutions de la structure morphologique et des propriétés mécaniques des fils sont directement le résultat des modifications de la structure chimique des fils de HT-PVAI.

Chapitre III. Vieillissement thermique

		E_a de t_i entre 90 et 120°C (kJ.mol ⁻¹)
IRTF	Diminution de -OH	112
	Apparition des structures insaturées et des produits carbonyles	
MDSC	Diminution de T_f	127
	Diminution de X_c	111
Traction	Diminution de la force et de la déformation à la rupture	113

Tableau III-6 : Energies d'activation (E_a) des temps d'induction (t_i) des grandeurs physico-chimiques et mécaniques des fils de HT-PVAI dans l'air entre 90 et 120°C.

La force à la rupture est présentée respectivement en fonction de T_f et X_c pour établir une inter-relation entre les échelles macroscopique et morphologique (Figure III-26). Il est montré que la force à la rupture diminue en même temps que T_f et X_c suivant une relation linéaire :

$$\text{Force à la rupture} = 13,151 T_f - 2984,7 \quad \text{Equation III-6}$$

$$\text{Force à la rupture} = 5,4656 X_c - 273,63 \quad \text{Equation III-7}$$

Le même type de relation est observé entre la déformation à la rupture et T_f ou X_c (Figure III-27) :

$$\text{Déformation à la rupture} = 0,0035 T_f - 0,7822 \quad \text{Equation III-8}$$

$$\text{Déformation à la rupture} = 0,0015 X_c - 0,0678 \quad \text{Equation III-9}$$

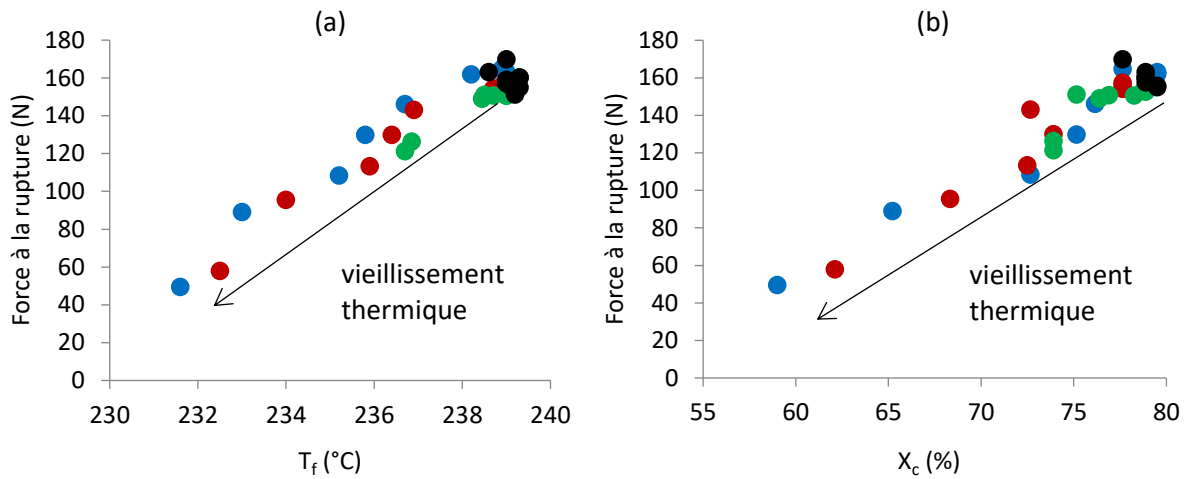


Figure III-26 : Variation de la force à la rupture en fonction (a) de T_f et (b) de X_c des fils de HT-PVAI dans l'air à 70°C (en noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).

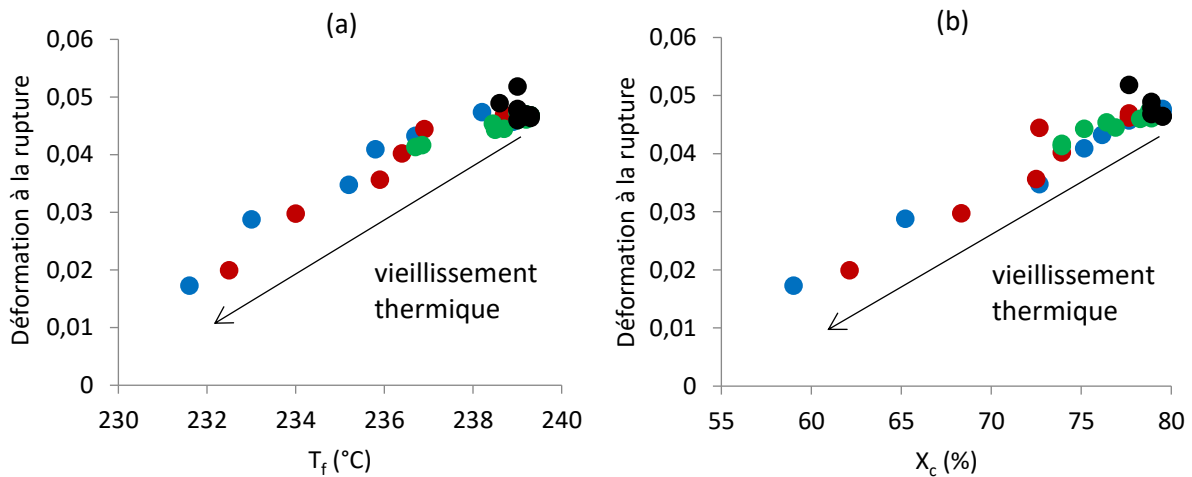


Figure III-27 : Variation de la déformation à la rupture en fonction (a) de T_f et (b) de X_c des fils de HT-PVAI dans l'air à 70°C (en noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).

Conclusions

Le but de ce chapitre était de mettre en évidence les conséquences du vieillissement thermique dans l'air sur la structure chimique et les propriétés physico-chimiques et mécaniques des fils de HT-PVAI, dans l'optique de proposer des inter-relations entre les variables structurales des différentes échelles d'analyse.

Chapitre III. Vieillissement thermique

Les fils de HT-PVAI ont été exposés dans l'air à 70, 90, 100 et 120°C. L'étude à l'échelle moléculaire, par analyses IRTF et UV-Vis couplées à la méthode de dérivation chimique au gaz ammoniac, a permis de déterminer et quantifier les différents produits de dégradation s'accumulant dans les fils de HT-PVAI. Ces produits sont des doubles liaisons carbone-carbone isolées (1656 cm^{-1}) et conjuguées (1592 cm^{-1}), des polyénones (1630 cm^{-1}), des aldéhydes (1737 cm^{-1}), des cétones (1707 cm^{-1}), des acides carboxyliques (1720 cm^{-1}) et des esters (1757 cm^{-1}). Les mécanismes de formation de ces différents produits ont été proposés.

A l'échelle macromoléculaire, les évolutions de la température de transition vitreuse et de la teneur en eau à l'équilibre ont été mesurées par MDSC et DVS respectivement. Un scénario de dégradation hétérogène, préférentiellement localisé à l'interface amorphe/cristal, a été proposé pour expliquer l'absence d'évolution de ces deux grandeurs pendant le vieillissement thermique.

A l'échelle morphologique, l'évolution de la phase cristalline du PVAI a été suivie par MDSC. Les diminutions de T_f et de X_c avec le temps d'exposition indiquent que la phase cristalline est détruite et transformée en phase amorphe pendant le vieillissement thermique et confirme que l'on est bien en présence d'une dégradation hétérogène.

Enfin, à l'échelle macroscopique, la perte de propriétés mécaniques à la rupture a été observée par traction uniaxiale. Cette perte est directement liée aux modifications de la morphologie cristalline.

Les énergies d'activation (E_a) des temps d'induction (t_i) des grandeurs physico-chimiques et mécaniques mesurées dans l'air entre 90 et 120°C par IRTF, MDSC et traction uniaxiale sont du même ordre de grandeur, ce qui implique qu'il existe un lien direct entre les modifications structurales observées aux différentes échelles d'analyse. Des relations linéaires entre les évolutions des propriétés mécaniques (la force ou la déformation à la rupture) et les paramètres décrivant la phase cristalline du PVAI (T_f et X_c) ont été établies.

Références bibliographiques

- [1] K. Maruyama, H. Akahoshi, M. Kobayashi, et Y. Tanizaki, « Assignment of Conjugate Double Band Systems Produced in Heated PVA Film by Absorption and Excitation Spectra », *Chem Soc Jpn*, p. 2923-2928, 1985.
- [2] L. V. Smirnov, N. V. Platonova, et N. P. Kulikova, « Electronic absorption spectra of polyvinyl alcohol », *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 8, n° 2, p. 197-202, févr. 1968.
- [3] J. Gaume, P. Wong-Wah-Chung, A. Rivaton, S. Thérias, et J.-L. Gardette, « Photochemical behavior of PVA as an oxygen-barrier polymer for solar cell encapsulation », *RSC Adv.*, vol. 1, n° 8, p. 1471, 2011.
- [4] W. F. Forbs, R. Shilton, et A. Balasubramanian, *J Org Chem*, vol. 29, p. 3527, 1964.
- [5] F. Sondheimer, D. A. Ben-Efrain, et R. Wolovsky, *J Am Chem Soc*, vol. 83, p. 1675, 1961.
- [6] E. A. Braude, *J Chem Soc*, p. 379, 1950.
- [7] P. Nayler et M. C. Whiting, *J Chem Soc*, p. 3037, 1955.
- [8] Y. Mori, T. Honda, R. Lu, N. Hayakawa, et T. Miyakoshi, « Ultraviolet degradation of poly(vinyl alcohol) used in restoration of historical and cultural properties », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 114, p. 30-36, avr. 2015.
- [9] M. Guyader Coquillat, « Vieillissement des propergols a matrice polydutéadiène - modélisation cinétique de l'oxydation », Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2007.
- [10] M. Tabankia, J. Philippart, et J. Gardette, « Photo-oxidation of block copoly(ether-ester) thermoplastic elastomers », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 12, n° 4, p. 349-362, 1985.
- [11] H. Aoki, A. Yoshida, et T. Suzuki, « The Kinetic Evaluation for Photo-Oxidation of Polyvinyl Alcohol », *J. Soc. Mater. Sci.*, vol. 22, p. 776-784, 1973.
- [12] J. Lacoste, D. Vaillant, et D. Carlsson, « Gamma-, photo-, and thermallyinitiated oxidation of isotactic polypropylene », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 31, n° 3, p. 715-722, 1993.
- [13] I. Mkacher, « Vieillissement thermique de gaines PE et PVC de câbles électriques », Arts et Métiers ParisTech, 2012.
- [14] D. J. Carlsson et D. M. Wiles, « The photodegradation of polypropylene films. II. Photolysis of ketonic oxidation products », *Macromolecules*, vol. 2, n° 6, p. 587-597, 1969.
- [15] P. S. Thomas, « FTIR Study of the Thermal Degradation of Poly(vinyl Alcohol) », p. 8, 2001.
- [16] L. K. Nait-Ali, R. Thomas, et N. Freitag, « Polyvinyl Alcohol Physical Behaviour and Chemical Durability », *10th IGS Conf.*, 2014.
- [17] J. Tireau, « Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans », Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2011.
- [18] B. J. Holland et J. N. Hay, « The thermal degradation of poly(vinyl alcohol) », *Polymer*, vol. 42, n° 16, p. 6775-6783, juill. 2001.

- [19] H. L. McMurry et V. Thornton, « Correlation of infrared spectra », *Anal. Chem.*, vol. 24, n° 2, p. 318-334, 1952.
- [20] J.-L. Gardette, S. Gaumet, et J. Lemaire, « Photooxidation of Poly(vinyl chloride). 1. A Reexamination of the Mechanism », vol. 22, n° 6, p. 6, 1989.
- [21] I. Boughattas, « Etude de la dégradation thermique du polychlorure de vinyle : Effet couplé de l'irradiation et de la température », Université de Caen Basse-Normandie, 2014.
- [22] J. Colombani, « Etude de la radiolyse gamma du poly(chlorure de vinyle) : application à l'étude de la dégradation par irradiation et par lixiviation du PVC industriel », Faculté des sciences et techniques de Marseille Saint-Jerome, 2007.
- [23] J. E. Mark, « Polymer Data Handbook, Oxford University Press », p. 890-909, 1999.
- [24] P. Alexy *et al.*, « Effect of melt processing on thermo-mechanical degradation of poly(vinyl alcohol)s », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 85, n° 2, p. 823-830, août 2004.
- [25] M. Nishiyama, R. Yamamoto, et H. Hoshiro, « Long-term durability of Kuralon (PVA fiber) in alkaline condition », *São Paulo*, p. 15, 2006.
- [26] X. Colin, G. Teyssède, et M. Fois, *Handbook of Multiphase Polymer Systems - Ageing and degradation of multiphase polymer systems*, vol. 2. A. Boudenne, L. Ibos, Y. Candau, et S. Thomas, 2011.
- [27] M. Da Cruz, L. Van Schoors, K. Benzarti, et X. Colin, « Thermo-oxidative degradation of additive free polyethylene. Part I. Analysis of chemical modifications at molecular and macromolecular scales », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, n° 18, p. n/a-n/a, mai 2016.
- [28] S. S. Pesetskii, B. Jurkowski, Yu. M. Krivoguz, et A. I. Kuzavkov, « Oxidation of LDPE and LDPE grafted with itaconic acid, in contact with water », *Polymer*, vol. 41, n° 3, p. 1037-1043, févr. 2000.
- [29] R. Broska, J. Rychly, et K. Csomorova, « Carboxylic acid assisted oxidation of polypropylene studied by chemiluminescence », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 63, n° 2, p. 231-236, févr. 1999.
- [30] B. H. Zimm et J. L. Lundberg, « Sorption of vapors by high polymers », *J Phys Chem*, vol. 60, p. 425-428, 1956.
- [31] X. Colin, « Nonempirical kinetic modelling of non-Fickian water absorption induced by a chemical reaction in epoxy-amine networks - Solid Mechanics and its Applications », *Durab. Compos. Mar. Environ. 2*, vol. 245, p. 1-18, 2018.
- [32] J. Verdu, *Vieillissement oxydant des polymères - aspects cinétiques. .*
- [33] D. W. van Krevelen et K. te Nijenhuis, *Properties of polymers: their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, 4th, completely rev. ed éd. Amsterdam: Elsevier, 2009.
- [34] J. G. Pritchard, « Poly(Vinyl Alcohol) basic properties and uses », *Gordon Breach Sci. Publ. West Ham Coll. Technol.*, p. 41, 1970.
- [35] G. Teyssède et C. Lacabanne, « Caractérisation des polymères par analyse thermique », *Tech. Ing.*, 1997.

- Chapitre IV -

VIEILLISSEMENT HUMIDE

Introduction	157
I. Interactions eau-groupe polaire	157
I.1 Cinétique d'absorption d'eau	157
I.2 Equilibre d'absorption d'eau.....	162
II. Effet plastifiant de l'eau	166
II.1 Caractérisation des fils après différents conditionnements	166
II.2 Absorption d'eau des fils libre et sous contrainte.....	168
II.2.1 Propriétés thermo-physiques	168
II.2.2 Propriétés mécaniques	170
II.3 Conclusion	172
III. Suivi du vieillissement à long terme	175
III.1 Echelle moléculaire	175
III.1.1 Spectres UV-Vis.....	175
III.1.2 Spectres IRTF.....	176
III.2 Echelles macromoléculaire et morphologique	177
III.3 Echelle macroscopique.....	179
Conclusions	180
Références bibliographiques	181

Chapitre IV. Vieillissement humide

Introduction

Les renforcements de sol à base de fils de HT-PVAI peuvent être exposés à différent taux d'humidité lors de leur utilisation. De plus, la détermination de leur résistance à l'oxydation est généralement réalisée en solution aqueuse selon la norme ISO 13438:2018. Par conséquent, il est nécessaire de bien étudier leur comportement en présence d'eau.

L'objectif de ce chapitre est tout d'abord de déterminer les propriétés de transport d'eau dans les fils de HT-PVAI, c'est-à-dire la teneur maximale d'eau (teneur en eau à l'équilibre) et leur coefficient de diffusion d'eau. Il s'agit ensuite d'étudier l'effet plastifiant de l'eau sur les fils libres et sous contrainte mécanique (de traction). Un mécanisme de diffusion d'eau dans ces deux cas sera proposé. Enfin, l'impact du vieillissement humide à long terme sur la structure chimique, sur les propriétés physiques (T_g , T_f , X_c) et mécaniques (force et élongation à la rupture) du fil sera détaillé.

I. Interactions eau-groupe polaire

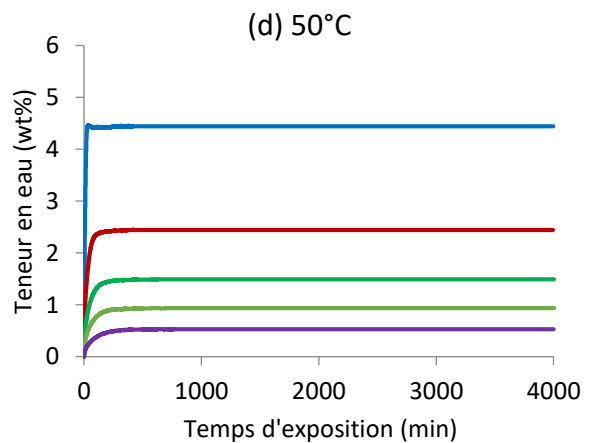
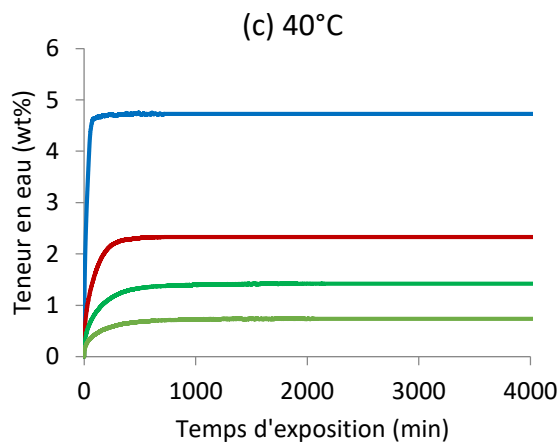
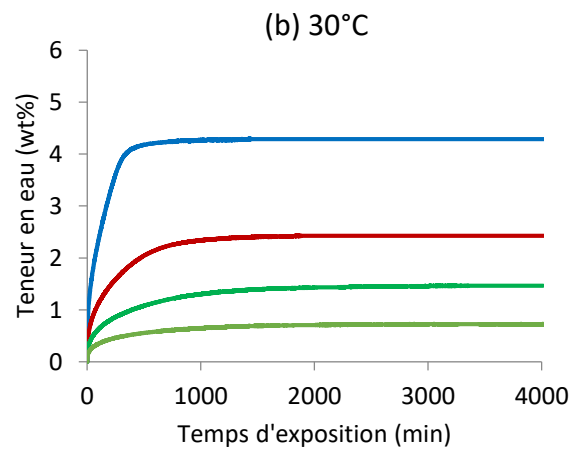
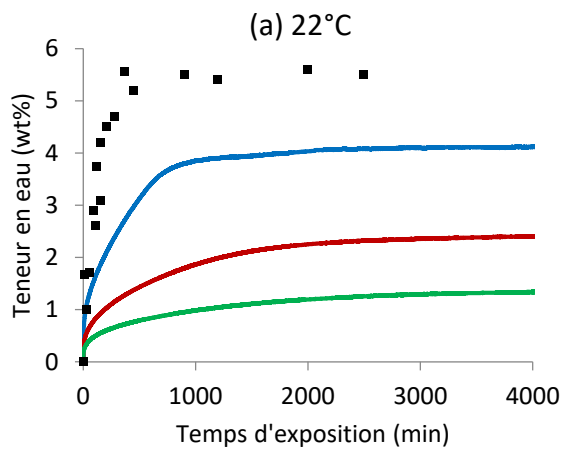
Des essais de sorption d'eau ont été menés sur des fils, préalablement séchés, entre 15 et 100% d'humidité relative (HR) à six températures : 22, 30, 40, 50, 60 et 70°C. Des essais de désorption ont également été réalisés en atmosphère sèche et inerte (sous N_2 sec) à 60°C sur les fils dont l'équilibre de sorption avait été préalablement atteint à 30% et 80% HR à 60°C. Ces essais ont permis de déterminer la teneur maximale d'eau, ainsi que les coefficients de diffusion d'eau dans les fils pour toutes conditions d'exposition étudiées.

I.1 Cinétique d'absorption d'eau

Les courbes de sorption d'eau des fils de HT-PVAI entre 15% et 100% HR à 22, 30, 40, 50, 60 et 70°C sont rapportées sur la Figure IV-1 (a-f). Celles obtenues entre 22 et 70°C à 50% et 70% HR sont rapportées sur la Figure IV-2 (a-b). Selon la forme de ces courbes, la cinétique d'absorption d'eau semble obéir à une loi de Fick. En effet, on distingue clairement deux

Chapitre IV. Vieillissement humide

domaines : i) Un domaine transitoire pendant lequel la teneur en eau augmente de manière continue. Pendant cette période, l'eau est distribuée de manière non homogène dans le diamètre des fibres (existence de gradients de concentration) ; ii) Un équilibre pour lequel la concentration d'eau atteint une valeur maximale (dans les conditions d'exposition étudiées) en tout point du volume des fibres. L'eau est donc distribuée de manière homogène dans le diamètre des fibres. De plus, selon ces courbes, la cinétique d'absorption d'eau est thermo-activée car l'équilibre de sorption est atteint plus rapidement quand la température augmente.



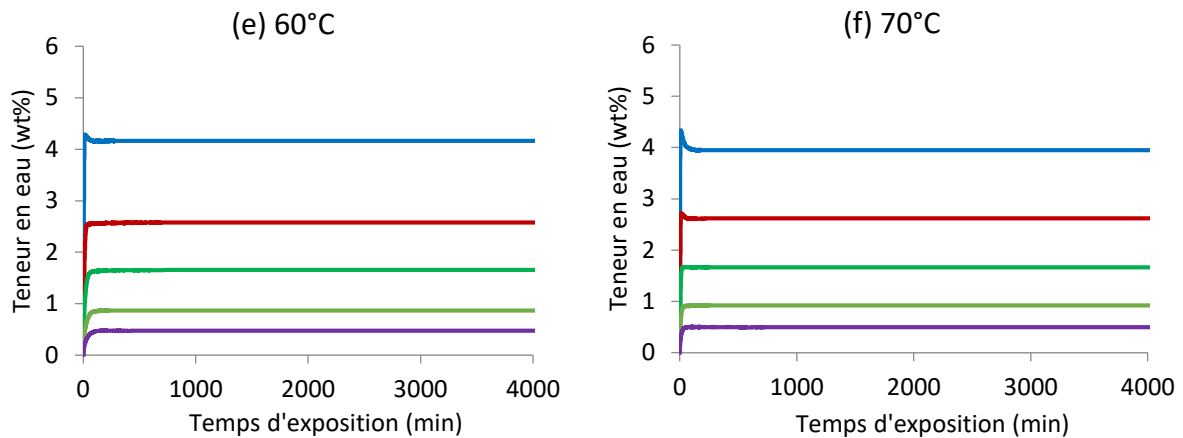


Figure IV-1 : Courbes de sorption d'eau des fils de HT-PVAI dans 15% HR (en violet), 30% HR (orange), 50% HR (vert), 70% HR (rouge), 90% HR (bleu) et 100% HR (noir) à : (a) 22°C ; (b) 30°C ; (c) 40°C, (d) 50°C, (e) 60°C et (f) 70°C.

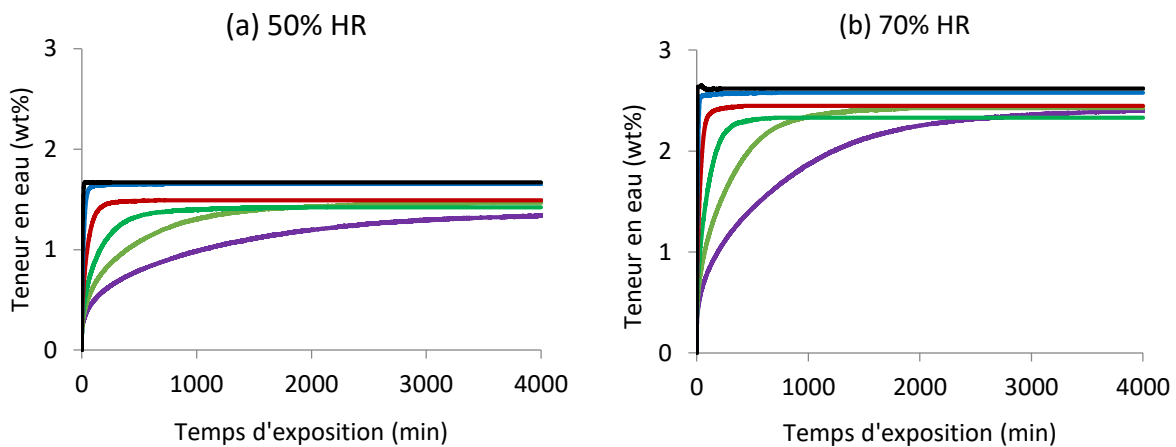


Figure IV-2 : Courbes de sorption d'eau des fils de HT-PVAI à 22°C (en violet), 30°C (orange), 40°C (vert), 50°C (rouge), 60°C (bleu) et 70°C (noir) dans : (a) 50% HR et (b) 70% HR.

Pour mieux comprendre le mécanisme de diffusion de l'eau dans les fils de HT-PVAI, le coefficient de diffusion d'eau, noté D , a été déterminé pour toutes les conditions d'exposition étudiées (entre 15% et 100% HR et entre 22 et 70°C). Pour cela, les courbes de sorption d'eau ont été normalisées par la teneur maximale d'eau (valeur à l'équilibre) et tracées en fonction de la racine carrée du temps d'exposition. Elles ont ensuite été simulées par la deuxième loi de diffusion de Fick [1][2] réécrite en coordonnées cylindriques. La valeur de D a été déterminée

en ajustant au mieux la courbe expérimentale par l'Equation I-15 [3], comme présenté sur la Figure IV-3 pour un essai de sorption dans 100% HR à 22°C.

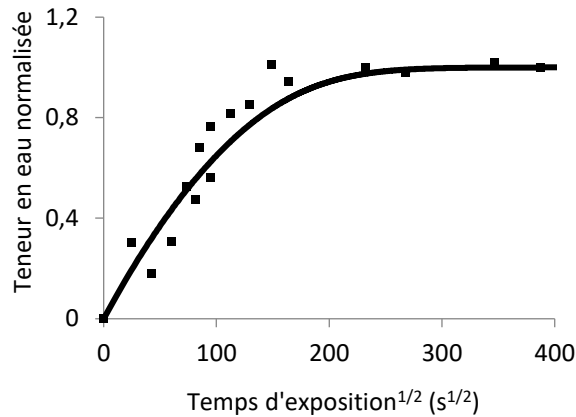


Figure IV-3 : Simulation de la courbe de sorption d'eau mesurée dans 100% HR à 22°C (points) par la seconde loi de Fick (ligne continue).

Température		Humidité Relative					
		15% HR	30% HR	50% HR	70% HR	90% HR	100% HR
État vitreux	22°C	--	--	$1,30 \cdot 10^{-10}$	$1,70 \cdot 10^{-10}$	$3,00 \cdot 10^{-10}$	$7,60 \cdot 10^{-10}$
	30°C	--	$2,70 \cdot 10^{-10}$	$2,80 \cdot 10^{-10}$	$4,50 \cdot 10^{-10}$	$8,00 \cdot 10^{-10}$	--
	40°C	$7,50 \cdot 10^{-10}$	$7,50 \cdot 10^{-10}$	$7,60 \cdot 10^{-10}$	$1,30 \cdot 10^{-9}$	$4,60 \cdot 10^{-9}$	--
État ≈ transition vitreuse	50°C	$1,30 \cdot 10^{-9}$	$1,90 \cdot 10^{-9}$	$2,50 \cdot 10^{-9}$	$4,00 \cdot 10^{-9}$	$1,20 \cdot 10^{-8}$	--
	60°C	$4,00 \cdot 10^{-9}$	$5,20 \cdot 10^{-9}$	$7,30 \cdot 10^{-9}$	$1,40 \cdot 10^{-8}$	$2,70 \cdot 10^{-8}$	--
	70°C	$1,10 \cdot 10^{-8}$	$1,43 \cdot 10^{-8}$	$2,55 \cdot 10^{-8}$	$4,00 \cdot 10^{-8}$	$7,50 \cdot 10^{-8}$	--

Tableau IV-1 : Valeurs du coefficient de diffusion d'eau D (en $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) dans les fils de HT-PVAI sous différentes conditions d'exposition.

Les valeurs de D pour chaque couple (HR et température) ont été rassemblées dans le Tableau IV-1. Quand les fils de HT-PVAI sont à l'état vitreux, c'est-à-dire à température inférieure ou égale à 40°C, si l'humidité relative est inférieure ou égale à 50% HR, alors que D ne dépend que de la température, ce qui est conforme à la loi de Fick (zone « colorée en bleu » dans le Tableau IV-1). On rappelle que dans le cas de diffusion Fickienne, D est indépendant de la concentration de solvant (ou de l'humidité relative) et reste constant pendant tout le processus de diffusion [4]. Si l'humidité relative est supérieure à 50% HR, D augmente à la fois avec la température et l'humidité relative, il ne vérifie donc plus la loi de Fick (zone « colorée en vert »

dans le Tableau IV-1). Il y a donc un changement de loi de cinétique d'absorption à partir d'environ 50% HR.

Quand les fils de HT-PVA1 sont à l'état proche de la transition vitreuse ($50^{\circ}\text{C} \leq T \leq 70^{\circ}\text{C}$), D augmente à la fois avec la température et l'humidité relative, il ne suit plus la loi de Fick.

Le coefficient de diffusion D suit une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \rightarrow \ln D = \ln D_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad \text{Equation IV-1}$$

où D_0 est le coefficient pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et T est la température (en K).

La Figure IV-4 présente les graphes d'Arrhenius de D aux différentes HR. Les valeurs de E_a sont ainsi calculées et rapportées dans le Tableau IV-2. E_a reste quasiment constante pour les différentes HR, avec une valeur moyenne calculée autour de $92 \pm 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

	15% HR	30% HR	50% HR	70% HR	90% HR	Moyenne
E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	98,41	85,52	92,24	95,74	96,94	92 ± 6

Tableau IV-2 : Energie d'activation de la diffusion d'eau dans les fils de HT-PVA1.

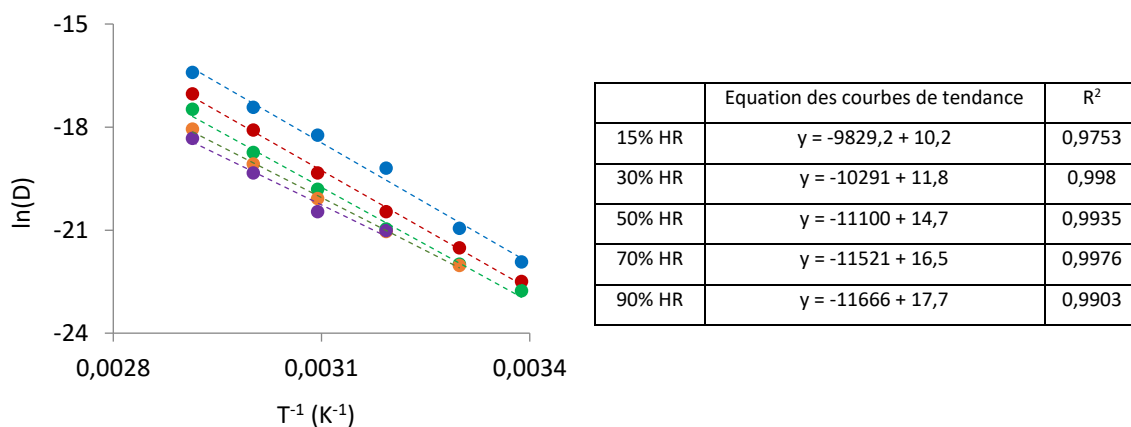


Figure IV-4 : Graphes d'Arrhenius du coefficient de diffusion d'eau D dans les fils de HT-PVA1 à 15% HR (en violet), 30% HR (orange), 50% HR (vert), 70% HR (rouge) et 90% HR (bleu).

Afin de comprendre et de rechercher les phénomènes physico-chimiques qui sont responsable de la déviation à la loi de Fick à haute température ($> 40^{\circ}\text{C}$), les courbes de sorption (à 30% et 80% HR) et de désorption d'eau (à 0% HR) à 60°C ont été comparées sur la Figure IV-5.

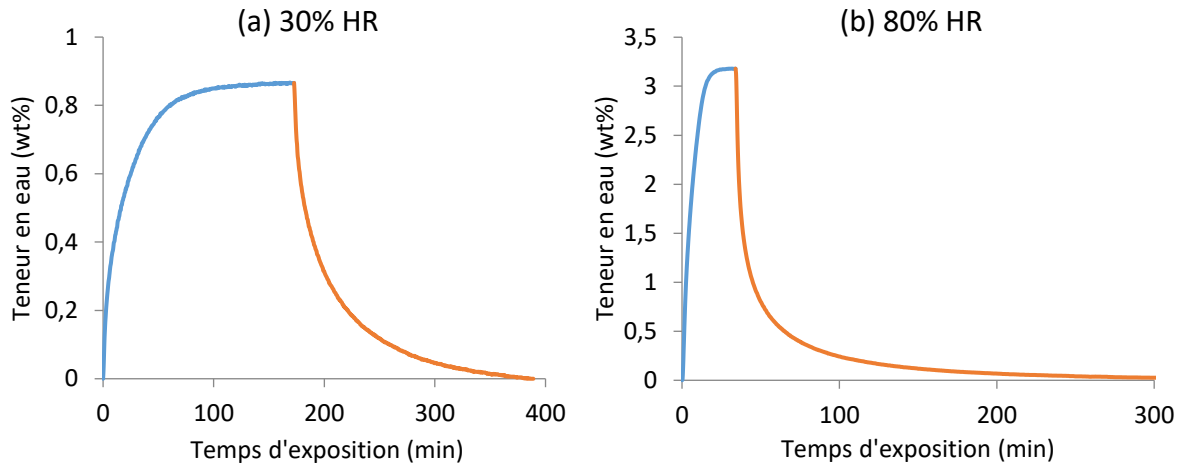


Figure IV-5 : Comparaison des courbes de sorption (en bleu) et de désorption d'eau (rouge) à 60°C dans (a) 30% HR et (b) 80% HR.

On remarque que les courbes de sorption et de désorption d'eau ne sont pas symétriques (et donc, ne sont pas superposables), car la cinétique de désorption est beaucoup plus lente que la cinétique de sorption. Autrement dit, il est plus facile de faire rentrer de l'eau dans les fils de HT-PVAI que de la faire ressortir. De plus, l'écart entre ces deux cinétiques est beaucoup plus marqué à 80% HR qu'à 30% HR, ce qui signifie que le phénomène physico-chimique à l'origine de cet écart est non seulement révélé, mais aussi fortement favorisé aux fortes concentrations d'eau dans le PVAI. A ce stade des investigations, on peut imaginer deux causes de déviation à la loi de Fick aux fortes concentrations d'eau : i) Un changement de mécanisme de diffusion d'eau ; ii) Une modification structurale du PVAI liée à l'absorption d'eau. Ces observations confirment encore une fois, que l'absorption d'eau des fils HT-PVAI n'obéit plus à la loi de Fick à haute température ($> 40^{\circ}\text{C}$) et HR ($> 50\%$ HR).

I.2 Equilibre d'absorption d'eau

Les valeurs de la teneur maximale d'eau C_{∞} (ou teneur en eau à l'équilibre) déterminées au plateau de saturation, pour l'ensemble des courbes de sorption présentées à la Figure IV-1, sont

rassemblées dans le Tableau IV-3. Afin de comprendre l'influence de l'humidité relative et de la température sur la teneur maximale d'eau, cette dernière a été portée en fonction de HR à différentes températures sur la Figure IV-6.

Température	Humidité Relative					
	15% HR	30% HR	50% HR	70% HR	90% HR	100% HR
22°C	--	--	1,4	2,4	4,1	5,5
30°C	--	0,7	1,5	2,4	4,3	--
40°C	0,4	0,7	1,4	2,3	4,7	--
50°C	0,5	0,9	1,5	2,4	4,4	--
60°C	0,5	0,9	1,7	2,6	4,2	--
70°C	0,5	0,9	1,7	2,6	--	--

Tableau IV-3 : Teneur maximale d'eau C_{∞} (wt%) dans les fils de HT-PVAI pour les différentes conditions d'exposition étudiées.

Selon la Figure IV-6, la teneur maximale d'eau C_{∞} est quasiment indépendante de la température. Ainsi, d'après la littérature, le PVAI peut être classé parmi les polymères fortement polaires [5]. Ce résultat est confirmé par la valeur de l'enthalpie de sorption H_c calculée à l'aide de l'Equation I-6 [6], c'est-à-dire :

$$C_{\infty} = C_{\infty,0} \exp\left(-\frac{H_c}{RT}\right) \rightarrow \ln(C_{\infty}) = \ln(C_{\infty,0}) - \frac{H_c}{RT} \quad \text{Equation IV-2}$$

où $C_{\infty,0}$ est le coefficient pré-exponentiel, R la constante de gaz universelle ($8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T la température (en K).

Les valeurs de H_c , calculées aux différentes HR, sont rapportées dans le Tableau IV-4. Dans tous les cas, on constate que H_c est très faible. On rappelle qu'une valeur de H_c proche de 0 signifie que le PVAI possède une concentration relativement élevée de fonctions polaires (i.e. groupes hydroxyles, soit $23,8 \text{ mol.L}^{-1}$) qui établissent de fortes interactions (liaisons hydrogène) avec les molécules d'eau [6]. Il est donc normal que le PVAI se classe parmi les polymères fortement polaires.

	15% HR	30% HR	50% HR	70% HR	90% HR
H_c (kJ.mol ⁻¹)	7,1	5,7	3,4	1,4	0,5

Tableau IV-4 : Energie d'activation de la teneur maximale d'eau H_c (kJ.mol⁻¹) dans les fils de HT-PVAI aux différentes HR.

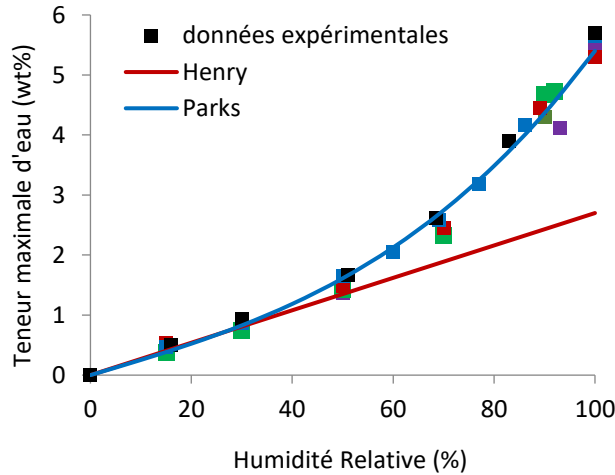


Figure IV-6 : Isothermes de sorption à 22°C (en violet), 30°C (orange), 40°C (vert), 50°C (rouge), 60°C (bleu) et 70°C (noir). Tracé des lois de Henry (droite en rouge) et de Parks (courbe bleue).

De plus, selon la Figure IV-6, la teneur maximale d'eau augmente avec l'HR, tout d'abord suivant une relation linéaire (loi de Henry) jusqu'à environ 50% HR, ensuite suivant une loi puissance (loi de Parks) jusqu'à 100% HR. Dans la littérature, la loi de Henry est généralement vérifiée quand la diffusion d'eau obéit à la loi de Fick [5]. C'est bien ce que l'on retrouve dans cette étude. Cette loi s'écrit :

$$C_{\infty,0} = K \cdot \frac{HR}{100} \quad \text{Equation IV-3}$$

où K est la constante de Henry (en g/g).

Au-delà de 50% HR, les isothermes de sorption présentent une concavité positive qui est généralement attribuée dans la littérature à la formation de clusters d'eau [5]. Selon Parks, ce type d'isothermes peut-être représenté par la somme de deux termes [7]:

$$C_{\infty,0} = K \cdot \frac{HR}{100} + B \left(\frac{HR}{100} \right)^n \quad \text{Equation IV-4}$$

où B est un paramètre empirique (i.e. purement expérimental) et n est la taille moyenne des clusters d'eau, c'est-à-dire le nombre moyen de molécules d'eau assemblées en cluster.

La Figure IV-6 rapporte les simulations des isothermes de sorption avec les équations IV-3 et IV-4. On voit que l'équation de Parks reproduit parfaitement les isothermes de sorption dans tout le domaine d'humidité relative (i.e. entre 0% et 100% HR). Les paramètres K, B et n déduits de cette simulation sont rapportés dans le Tableau IV-5.

Loi	Paramètres		
	K (g/g)	B (g/g)	n
Henry	2,7	-	-
Parks	2,5	2,9	3

Tableau IV-5 : Paramètres utilisés pour simuler les isothermes de sorption de la Fig. IV-6.

Ainsi, l'augmentation de la diffusion D et de la teneur maximale d'eau C_{∞} avec l'humidité relatives seraient liées et seraient le résultat de la formation de clusters d'eau. Les résultats de la simulation indiquent que les clusters d'eau seraient composés en moyenne de 3 molécules d'eau. Ce résultat semble tout à fait réaliste si l'on compare la taille d'une molécule d'eau à la taille des volumes libres dans le PVAI.

En effet, dans la version la plus simple de la théorie du volume libre (de laquelle sont issues les lois de Fick et Henry), les molécules d'eau sont assimilées à des sphères rigides de diamètre 1,43 Å [8]. Ces molécules migrent dans le volume du polymère grâce à l'existence d'une « nano-porosité mobile » qui peut, elle aussi, être assimilée à des cavités sphériques. La spectroscopie d'annihilation des positrons (PALS) donne accès à la taille de ces trous qui, dans le cas du PVAI, serait de l'ordre de 86,2 Å³, c'est-à-dire de rayon 2,74 Å [9]. Ainsi, on voit que ces trous pourraient contenir jusqu'à 3 molécules d'eau, ce qui est en parfait accord avec les simulations réalisées avec la loi de Parks.

Signalons que, d'après certains auteurs, la taille des volumes libres augmenterait avec l'humidité relative [10], expliquant ainsi la déviation aux lois de Henry et de Fick. Cependant,

dans notre cas, une valeur constante du paramètre n suffit à rendre compte de l'allure complète des isothermes de sorption. Il semblerait donc que la formation de clusters d'eau (composés en moyenne de 3 molécules d'eau) au-delà d'une teneur critique d'eau de l'ordre de $C_C \approx 1,6$ wt% (ou d'une humidité relative critique de l'ordre de $HR_C \approx 50\%$) suffise à expliquer ce changement de comportement.

Cependant, la formation de clusters d'eau n'exclue pas la présence de phénomènes physiques supplémentaires liés à l'absorption d'eau, comme la plastification et le gonflement des fils de PVAI.

II. Effet plastifiant de l'eau

II.1 Caractérisation des fils après différents conditionnements

L'effet plastifiant de l'eau a été caractérisé après différents conditionnements des fils de HT-PVAI. Les protocoles de conditionnement et la dénomination des fils ayant subi ces protocoles sont les suivants. On distinguera :

- **Le fil sec**, c'est-à-dire séché sous vide à 130°C pendant 5 heures puis stocké dans un dessiccateur contenant du silica-gel à 22°C pour éviter toute reprise d'humidité.
- **Du fil initial (50% HR)**, c'est-à-dire stocké dans une salle climatisée (50% HR, 22°C) durant au moins deux semaines.
- **Du fil saturé en eau librement (100% HR)**, c'est-à-dire ayant été immergé librement dans de l'eau distillée à 22°C durant au moins un jour.
- **Et du fil saturé en eau sous contrainte (100% HR)**, c'est-à-dire ayant été étroitement enroulé sur un tube à essai en borosilicate (ce qui implique une légère tension sur le fil), puis immergés dans de l'eau distillée à 22°C durant au moins un jour.

La raison pour laquelle nous distinguons les deux derniers conditionnements (fils saturés librement et sous contrainte), est que les fils de HT-PVAI sont soumis à un certain niveau de

Chapitre IV. Vieillessement humide

contrainte/force lorsqu'ils sont utilisés pour renforcer les sols. Ainsi, nous souhaitons connaître l'influence de la contrainte sur l'absorption d'eau de ces fils.

Les résultats de caractérisation par analyse ATG et MDSC et des essais de traction uniaxiale sont présentés dans le Tableau IV-6. Les deux méthodes utilisées pour mesurer la teneur en eau (ATG et MDSC) donnent des résultats comparables : le fil sec ne contient pas d'eau tandis que les fils initial (50% HR) et saturé (100% HR) présentent respectivement environ 2 wt% et 5-6 wt% d'eau. Pour les deux types de fils saturés (100% HR), une légère différence sur la teneur en eau est observée : le fil sous contrainte absorbe moins d'eau (5,2 wt%) que le fil libre (5,9 wt%). La T_g du fil sec (83°C) diminue avec l'augmentation de la teneur en eau jusqu'à 53°C pour le fil initial (50% HR), et jusqu'à 30°C pour les fils saturés (100% HR), ce qui implique un effet plastifiant de l'eau. Il faut également noter que les paramètres T_f et X_c restent constants pour ces 4 fils, quelle que soit la teneur en eau. Comme ces deux paramètres caractérisent la phase cristalline du PVAI, il semble que l'absorption d'eau n'ai lieu que dans la phase amorphe et que la phase cristalline du fil reste intacte.

	Fil sec	Fil initial (50% HR)	Fil saturé sous contrainte (100% HR)	Fil saturé librement (100% HR)
T_f (°C)	239 ± 1			
Cristallinité X_c (%)	78 ± 2			
T_g (°C)	83	53	30	30
Teneur en eau (wt%) - MDSC	0	2	5,2	5,9
Teneur en eau (wt%) - ATG	0	1,9	5,2	5,7
Force à la rupture (N)	156,2 ± 2,3	157,4 ± 1,8	155,6 ± 4,1	154,6 ± 6,2
Déformation à la rupture (%)	4,2	4,7	5,4	6,0
Module d'élasticité sécant à 2% de déformation (N)	2150	1675	1350	1155

Tableau IV-6 : Caractéristiques physiques et mécaniques des fils de HT-PVAI après différents conditionnements.

La Figure IV-7 présente les courbes de traction uniaxiale des fils HT-PVAI après les différents conditionnements. On observe un décalage de la courbe de traction vers les plus grandes déformations lorsque la teneur en eau du fil augmente, menant à des valeurs de déformation à

la rupture plus élevées (Tableau IV-6). En parallèle, le module sécant à 2% de déformation diminue progressivement avec l'augmentation de la teneur en eau (Tableau IV-6). Ces évolutions sont le résultat de la plastification par l'eau. Cependant, la force à la rupture ne semble pas être influencée par la teneur en eau.

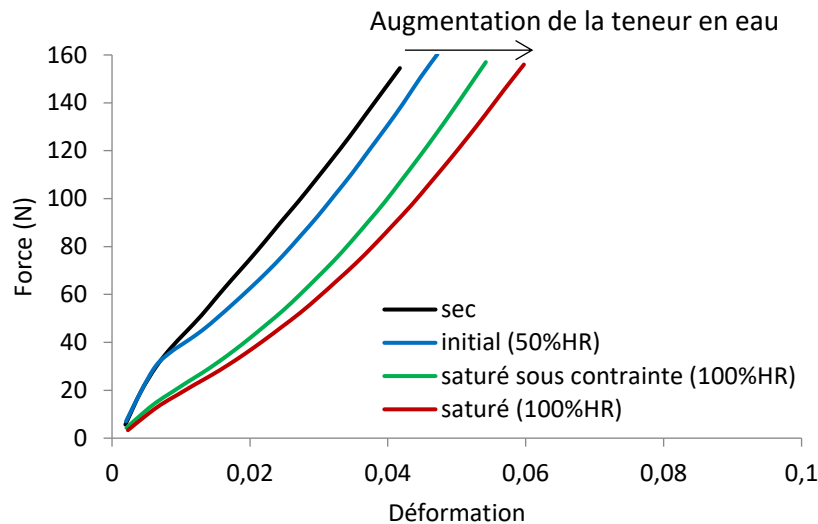


Figure IV-7 : Courbes de traction uniaxiale des fils de HT-PVAI après différents conditionnements.

II.2 Absorption d'eau des fils libre et sous contrainte

Pour mieux comprendre l'effet plastifiant de l'eau sur la T_g et la déformation à la rupture des fils libre ou sous contrainte, des essais de sorption d'eau ont été effectués sur les fils secs libre et sous contrainte dans 100% HR (immersion dans l'eau distillée) à 22°C, et ont été suivis par analyse MDSC et essais de traction uniaxiale.

II.2.1 Propriétés thermo-physiques

La Figure IV-8 (a) présente l'évolution de la T_g en fonction du temps d'exposition dans 100% HR à 22°C pour le fil sec libre. A $t = 0$, la T_g du fil sec est mesurée à 83°C, ce qui est en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [11][12]. Entre 0 et 100 minutes, la T_g diminue progressivement avec le temps d'exposition jusqu'à 30°C, puis reste constante après

100 minutes d'exposition. Autrement dit, la T_g atteint sa valeur d'équilibre (30°C) après 100 minutes d'exposition dans de l'eau. De la même façon, la Figure IV-8 (b) présente l'évolution de la teneur en eau en fonction du temps d'exposition. La teneur en eau augmente progressivement de 0 à 5,9 wt% pendant 220 minutes d'exposition. Après 220 minutes, la saturation en eau est atteinte et la teneur en eau reste constante. En résumé, la T_g se stabilise bien avant la teneur en eau, ce qui laisse penser que l'insertion des molécules d'eau entre les chaînes de polymère se déroule en deux étapes successives : d'abord de manière homogène, ce qui entraîne la plastification progressive du polymère, ensuite de manière hétérogène (formation de clusters).

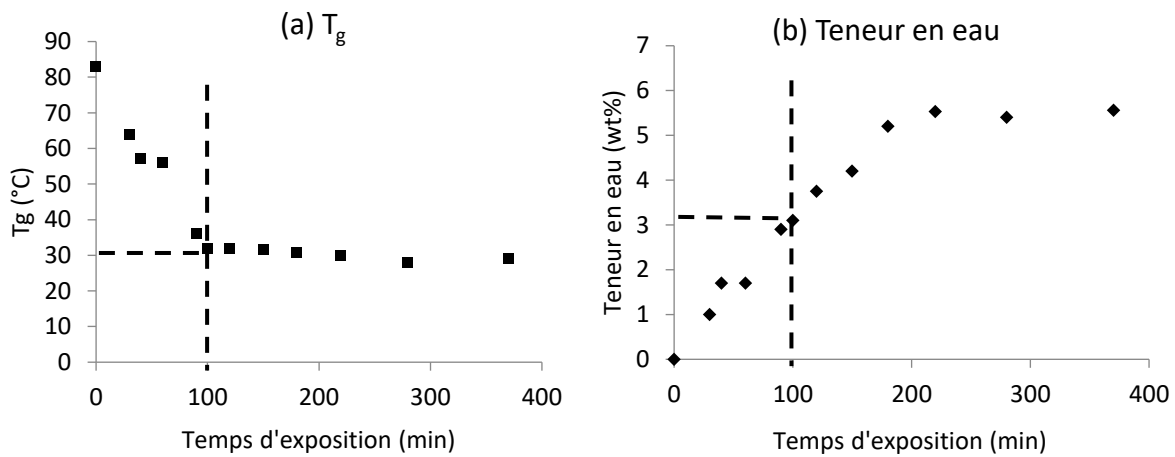


Figure IV-8 : Evolution de : (a) T_g et (b) teneur en eau en fonction du temps d'exposition dans 100% HR à 22°C pour le fil sec libre.

L'évolution de la T_g en fonction de teneur en eau des fils libre et sous contrainte est présentée sur la Figure IV-9. Tout d'abord, on note qu'il y a peu de différence entre les courbes T_g – teneur en eau des fils libre et sous contrainte, si ce n'est que le fil libre absorbe un peu plus d'eau (5,9 wt%) que le fil sous contrainte (5,2 wt%). On observe clairement deux domaines sur cette courbe : lorsque la teneur en eau est inférieure à 3 wt% (avant 100 minutes d'exposition), la T_g diminue progressivement de 83 à 30°C alors que la teneur en eau augmente de 0 à 3,1 wt%. Lorsque la teneur en eau est comprise entre 3,1 et 5,9 wt% (après 100 minutes d'exposition), la T_g reste constante autour de $30 \pm 2^\circ\text{C}$. Ce comportement confirme que l'absorption d'eau se fait en deux étapes successives.

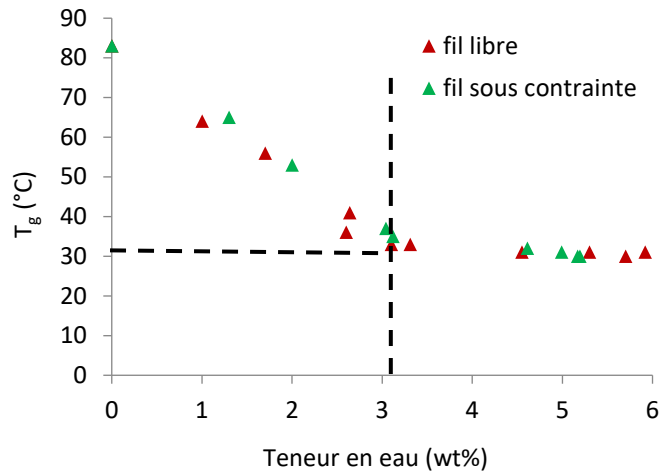


Figure IV-9 : Evolution de la T_g en fonction de la teneur en eau des fils libre (en rouge) ou sous contrainte (en vert).

Enfin, les valeurs de T_f et X_c des fils libre ou sous contrainte restent constantes, quelle que soit la valeur de la teneur en eau (qui varie entre 0 et 5,9 wt%), avec $T_f = 239 \pm 1$ °C et $X_c = 78 \pm 2$ %. Cela indique que la phase cristalline du PVA1 n'est pas affectée par l'absorption d'eau.

II.2.2 Propriétés mécaniques

La Figure IV-10 (a) présente l'évolution de la déformation à la rupture en fonction du temps d'exposition dans 100% HR à 22°C pour les fils libre et sous contrainte. Entre 0 et 220 minutes d'exposition, la déformation à la rupture augmente progressivement de 4,2% à 5,4% pour le fil sous contrainte et de 4,2% à 5,9% pour le fil libre. Un décalage entre les déformations à la rupture des fils libre et sous contrainte est observé à partir d'environ 100 minutes d'exposition. Après 220 minutes d'exposition, l'équilibre d'absorption d'eau est atteint et les valeurs de la déformation à la rupture ne changent plus, celle du fil sous contrainte étant mesurée à 5,4% et celle du fil libre à 5,9%. Ce comportement est similaire à celui observé pour la teneur en eau dont les valeurs d'équilibre sont aussi atteintes après 220 minutes d'exposition.

La Figure IV-10 (b) présente l'évolution de la déformation à la rupture en fonction de la teneur en eau pour les fils libre et sous contrainte. Un décalage entre les deux courbes est observé à partir d'environ 3,1 wt% de teneur en eau, ce qui correspond bien aux 100 minutes d'exposition (voir Figures IV-8 (b) et IV-10 (a)). Globalement, la déformation à la rupture augmente avec

l'augmentation de la teneur en eau suivant une relation linéaire, et l'effet plastifiant de l'eau est bien démontré.

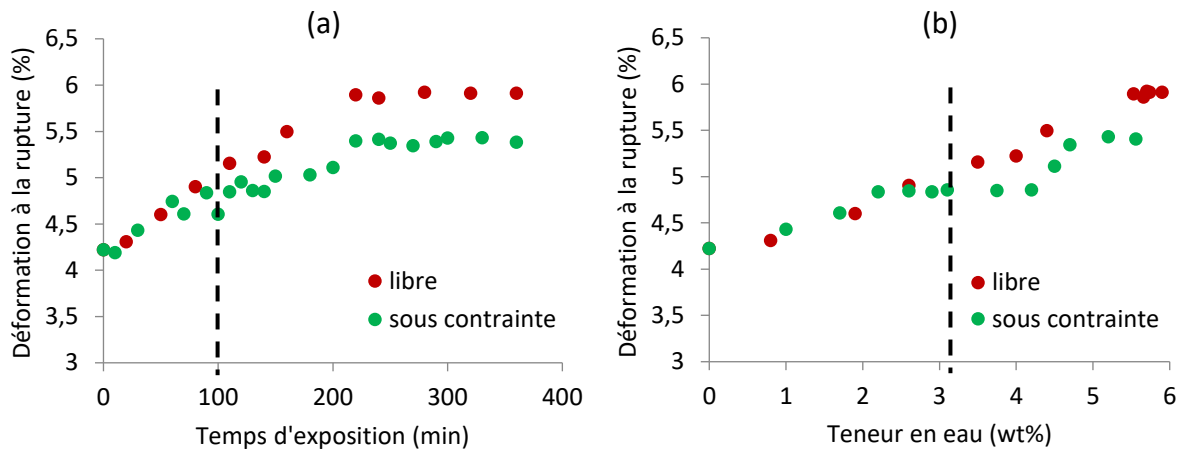


Figure IV-10 : Evolution de la déformation à la rupture des fils libre (en rouge) et sous contrainte (vert) en fonction de : (a) temps d'exposition ; (b) teneur en eau.

La Figure IV-11 (a) présente l'évolution du module sécant à 2% de déformation en fonction du temps d'exposition dans 100% HR à 22°C pour les fils libre et sous contrainte. Entre 0 et 220 minutes d'exposition, le module sécant à 2% de déformation diminue progressivement de 2150 N à 1770 N pour le fil sous contrainte et de 2150 N à 1570 N pour le fil libre. Après 220 minutes d'exposition, l'équilibre d'absorption d'eau est atteint et les valeurs du module sécant à 2% de déformation ne changent plus, celle du fil sous contrainte étant mesurée à 1340 N et celle du fil libre à 1140 N. Ce comportement est similaire à celui observé pour la teneur en eau et pour la déformation à la rupture dont les valeurs d'équilibre sont aussi atteintes après 220 minutes d'exposition.

La Figure IV-11 (b) présente l'évolution du module sécant à 2% de déformation en fonction de la teneur en eau pour les fils libre et sous contrainte. Un décalage entre les deux courbes est observé à partir d'environ 2,6 wt% de teneur en eau. Globalement, le module sécant à 2% de déformation diminue avec l'augmentation de la teneur en eau suivant une relation linéaire, et l'effet plastifiant de l'eau est bien démontré.

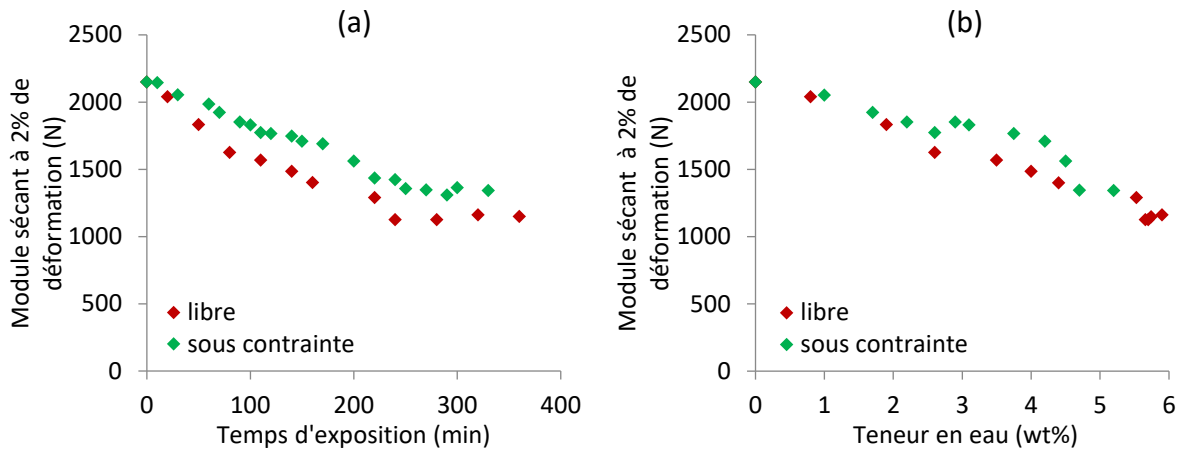


Figure IV-11 : Evolution du module sécant à 2% de déformation des fils libre (en rouge) et sous contrainte (en vert) en fonction de : (a) temps d'exposition ; (b) teneur en eau.

Enfin, la force à la rupture reste quasiment constante ($157 \pm 10\text{N}$) quelle que soit la teneur en eau du fil.

II.3 Conclusion

L'effet plastifiant de l'eau sur les propriétés physiques et mécaniques du fil de HT-PVAI a été observé sur le fil initial et les fils exposés à l'eau (immersion dans l'eau distillée). Plus précisément, la T_g diminue progressivement de 83 à 30°C avec l'augmentation de la teneur en eau de 0 à 3,1 wt%, puis reste constante jusqu'à saturation (5,2 - 5,9 wt%) (Figure IV-9). La déformation à la rupture quant à elle augmente progressivement avec la teneur en eau jusqu'à saturation (5,2 - 5,9 wt%), mais un écart entre les fils sec libre et sous contrainte a été observé à partir d'une teneur en eau d'environ 3,1 wt% (Figure IV-10 (b)). Le module sécant à 2% de déformation diminue progressivement avec la teneur en eau jusqu'à saturation (5,2 - 5,9 wt%), un écart entre les fils sec libre et sous contrainte a également été observé (Figure IV-11). Par conséquent, le mécanisme de diffusion de l'eau dans les fils de HT-PVAI semble être modifié lorsque la teneur en eau atteint 3,1 wt%. Cette valeur correspond à l'extrapolation à 100% HR de la droite de Henry déterminée pour l'isotherme de sorption dans la partie I.2 (voir Figure IV-6 et Figure IV-12).

En résumé, l'équilibre de sorption d'eau suit la loi de Henry pour des teneurs en eau comprise entre 0 et 3,1 wt% dans le cas de l'exposition des fils à 100% HR, entraînant l'abaissement de la T_g , l'augmentation de la déformation à la rupture et la diminution du module sécant à 2% de déformation. Dans ce cas, l'eau est répartie de manière homogène entre les chaînes de polymère et on n'observe pas de grandes différences entre les fils libre et sous contrainte.

A partir d'une teneur en eau d'environ 3,1 wt%, des clusters d'eau se forment, la T_g reste constante, tandis que la déformation à la rupture continue à augmenter et le module sécant à 2% de déformation continue à diminuer avec la teneur en eau. Comme il se forme un peu moins de clusters d'eau dans le fil sous contrainte que dans le fil libre (5,2 contre 5,9 wt%), les propriétés mécaniques du fil sous contrainte sont moins altérées.

En revanche, les paramètres T_f et X_c restent constants quelle que soit la teneur en eau, signifiant que la phase cristalline du PVAI reste intacte. La force à la rupture des fils reste également constante (157 ± 10 N) quelle que soit la teneur en eau du fil.

Une fois l'équilibre de sorption d'eau (ou saturation) atteint, toutes les propriétés physiques et mécaniques restent constantes.

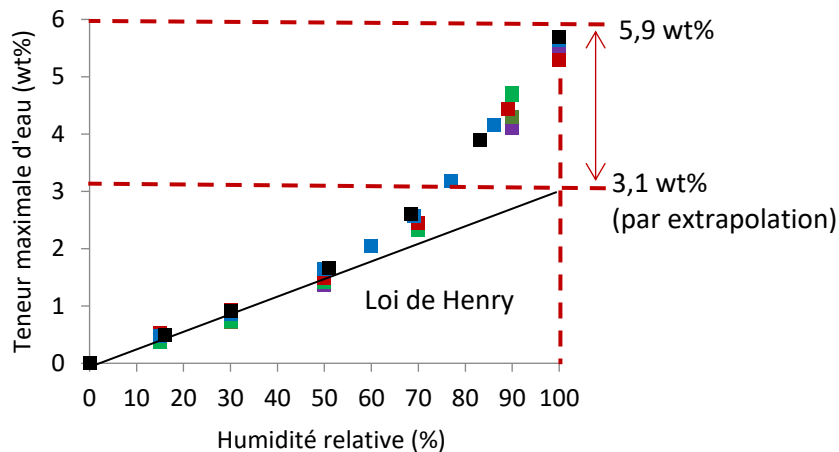


Figure IV-12 : Teneur maximale d'eau en fonction de l'humidité relative à 22°C (en violet), 30°C (orange), 40°C (vert), 50°C (rouge), 60°C (bleu) et 70°C (noir) ; extrapolation de loi de Henry (ligne noire).

Le rôle des clusters d'eau sur les propriétés mécaniques reste donc à préciser. Une tentative d'explication peut être recherchée dans la microstructure semi-cristalline particulière des fibres de HT-PVAI. Le modèle fibrillaire proposé par Peterlin et Prevorsek décrit assez fidèlement cette microstructure [12][13][14][15]. Sur la Figure IV-13, on voit que les fibres sont constituées de deux types de phase amorphe : l'une mobile qui va pouvoir accueillir facilement les molécules d'eau et probablement être responsable de la plastification ; l'autre orientée qui ne va pouvoir accueillir les molécules d'eau que si l'on arrive à désorienter les chaînes pour créer du volume libre entre elles. On imagine facilement qu'il est plus facile de désorienter ces dernières en l'absence d'étirage (donc de contrainte). C'est donc dans cette phase orientée qu'il faut rechercher l'écart de teneur en eau entre les fils libre et sous contrainte et par conséquent, l'écart entre le nombre de clusters d'eau formés.

Nous venons de voir que le vieillissement humide à court terme engendre une simple absorption d'eau, c'est-à-dire un vieillissement purement physique [6]. Il s'agit de la plastification par l'eau qui entraîne la chute de la T_g et un changement du comportement mécanique du fil (aussi élastique qu'à la rupture). Par la suite, on va étudier le vieillissement humide à long terme pour voir si l'on détecte aussi des réactions chimiques entre l'eau et le PVAI, ainsi que leurs conséquences sur la structure chimique, mais aussi les propriétés physiques et mécaniques du fil de HT-PVAI.

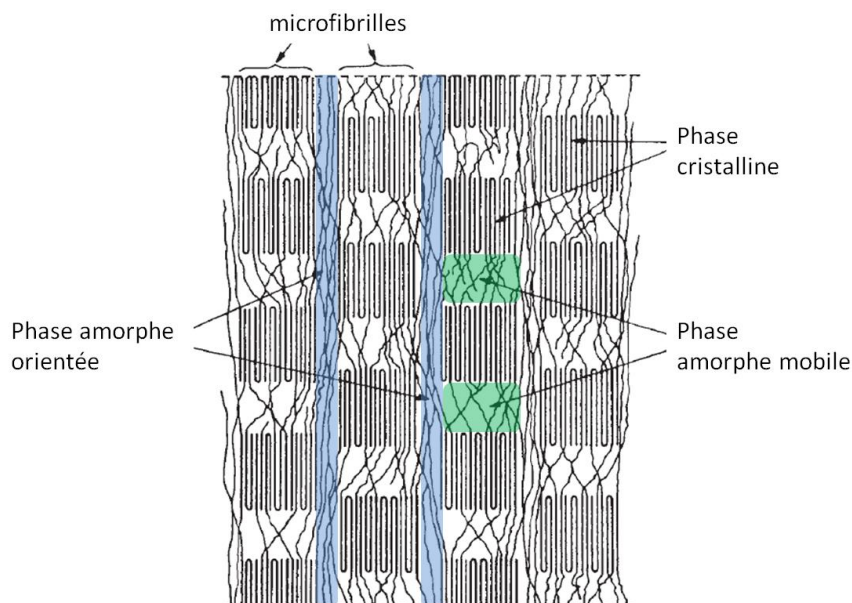


Figure IV-13 : Modèle fibrillaire développé par Peterlin et Prevorsek [12][13][14][15]. L'axe de la fibre est vertical.

III. Suivi du vieillissement à long terme

Les fils de HT-PVAI non vieillis ont été enroulés sur des tubes à essai et exposés à l'eau distillée (pH = 7) à 50, 60, 70 et 80°C à long terme (jusqu'à 555 jours d'exposition). L'analyse MDSC a été effectuée directement après chaque prélèvement afin de déterminer les propriétés thermo-physiques «avant conditionnement». Après avoir conditionné les échantillons vieillis dans une salle climatisée (22°C, 50% HR) durant au moins deux semaines, une nouvelle analyse MDSC a été effectuée sur chaque prélèvement afin de déterminer les propriétés thermo-physiques «après conditionnement». Les autres analyses de caractérisation (UV-Vis, IRTF et essais de traction uni-axiale) ont été effectuées dans 50% HR à 22°C sur les échantillons après conditionnement. Il est important de rappeler ici que les analyses UV-Vis et IRTF ont été réalisées sur des films minces de polymère fabriqués à partir des fils de HT-PVAI vieillis, tandis que les essais de traction ont été effectués directement sur les fils vieillis.

III.1 Echelle moléculaire

III.1.1 Spectres UV-Vis

Les Figure IV-14 (a) et Figure IV-14 (b) présentent les spectres UV-Vis des échantillons après 555 jours d'exposition dans l'eau distillée à 50, 60, 70 et 80°C, avant et après soustraction du spectre de l'échantillon non vieilli respectivement. La comparaison des échantillons vieillis avec un échantillon non vieilli montre qu'aucun signe de vieillissement n'est détecté par cette méthode d'analyse.

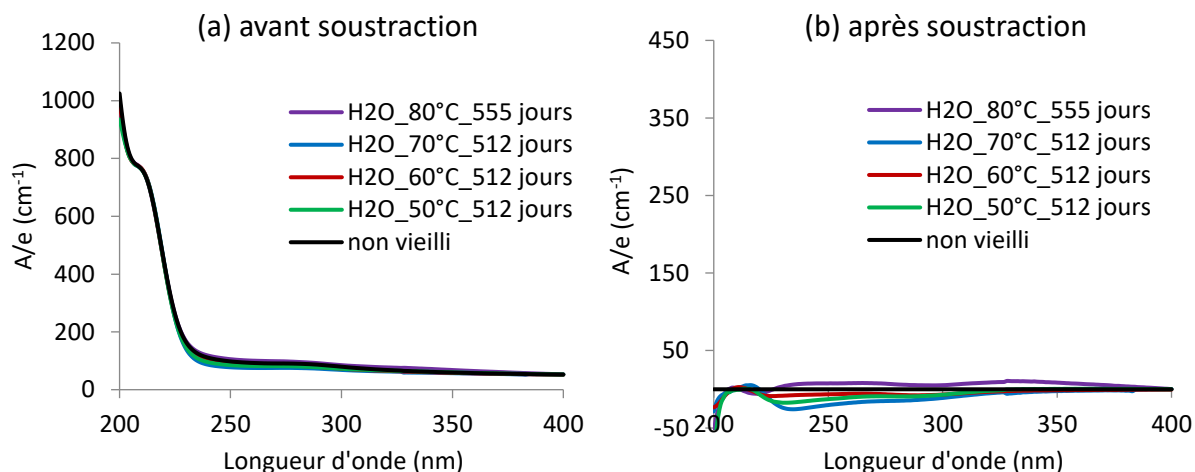


Figure IV-14 : Spectres UV-Vis des échantillons de HT-PVAI après 555 jours d'exposition dans l'eau distillée à 50 (en vert), 60 (rouge), 70 (bleu) et 80°C (violet) : (a) avant et (b) après soustraction du spectre de l'échantillon non vieilli (noir).

III.1.2 Spectres IRTF

La Figure IV-15 présente les spectres IRTF des échantillons après 555 jours d'exposition dans l'eau distillée à 50, 60, 70 et 80°C. Comme précédemment, la comparaison des échantillons vieillissants avec un échantillon non vieilli ne montre quasiment aucun signe de vieillissement. Néanmoins, on observe une petite diminution de la bande d'absorption IR à 3370 cm^{-1} après 555 jours d'exposition dans l'eau à 80°C. Cette diminution signifie que des groupements hydroxyle du PVAI ont été consommés.

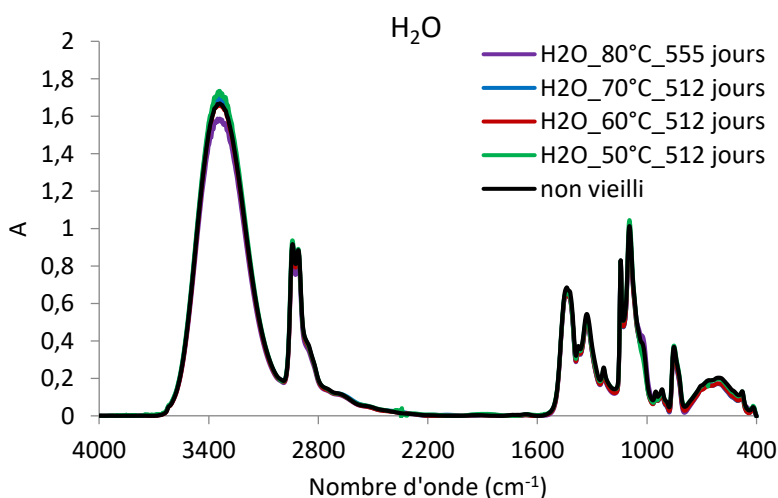


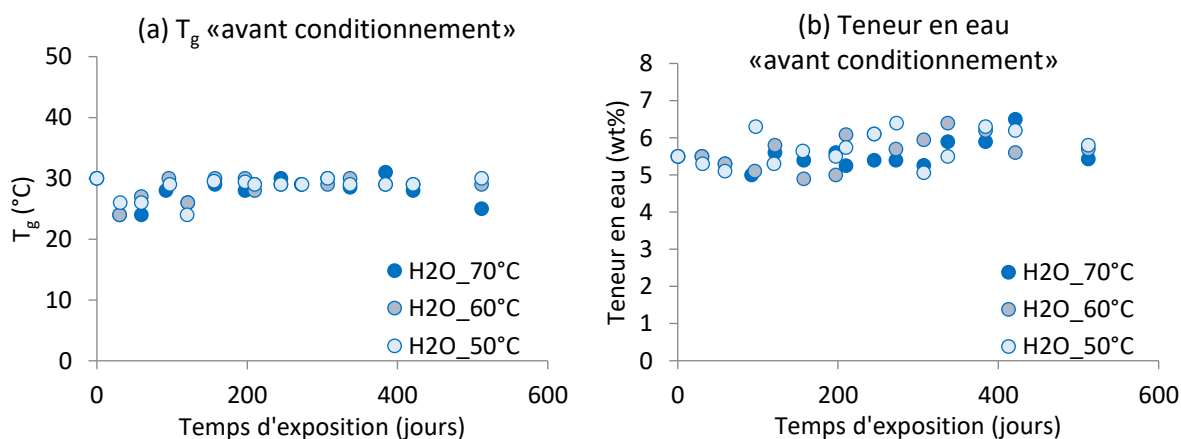
Figure IV-15 : Spectres IRTF des échantillons de HT-PVAI avant (en noir) et après 555 jours d'exposition dans l'eau distillée à 50 (vert), 60 (rouge), 70 (bleu) et 80°C (violet).

III.2 Echelles macromoléculaire et morphologique

L'évolution des structures macromoléculaire et morphologique des fils de HT-PVAI au cours du vieillissement humide dans l'eau distillée entre 50 et 80°C a été suivie en mesurant la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_f), le taux de cristallinité (X_c), et la teneur en eau par MDSC. La teneur en eau à l'équilibre des fils vieillis dans les différentes humidités relatives (entre 15% et 90% HR) a été étudiée par DVS.

La phase cristalline du fil de HT-PVAI reste toujours intacte même après 555 jours d'exposition dans l'eau distillée à 50, 60, 70 et 80°C, T_f et X_c (par MDSC) restant égaux à $239 \pm 1^\circ\text{C}$ et $78 \pm 2\%$ respectivement.

La Figure IV-16 présente l'évolution de la T_g et de la teneur en eau «avant conditionnement» et «après conditionnement» des échantillons vieillis dans l'eau à 50, 60 et 70°C en fonction du temps d'exposition. Les valeurs de ces grandeurs n'ont presque pas évolué pendant le vieillissement humide à long terme. Elles varient de manière erratique avec le temps d'exposition. Ainsi, on obtient des valeurs moyennes de T_g «avant conditionnement» et «après conditionnement» de $28 \pm 3^\circ\text{C}$ et $40 \pm 4^\circ\text{C}$ respectivement, et de teneur en eau «avant conditionnement» et «après conditionnement» de $5,5 \pm 0,8 \text{ wt}\%$ et $2,7 \pm 0,5 \text{ wt}\%$ respectivement. Sur la base de nos observations précédentes (Figure IV-9), on en déduit que la différence de T_g « avant » et « après conditionnement » s'explique simplement par la différence de teneur en eau des fils (c'est-à-dire à l'effet plastifiant de l'eau).



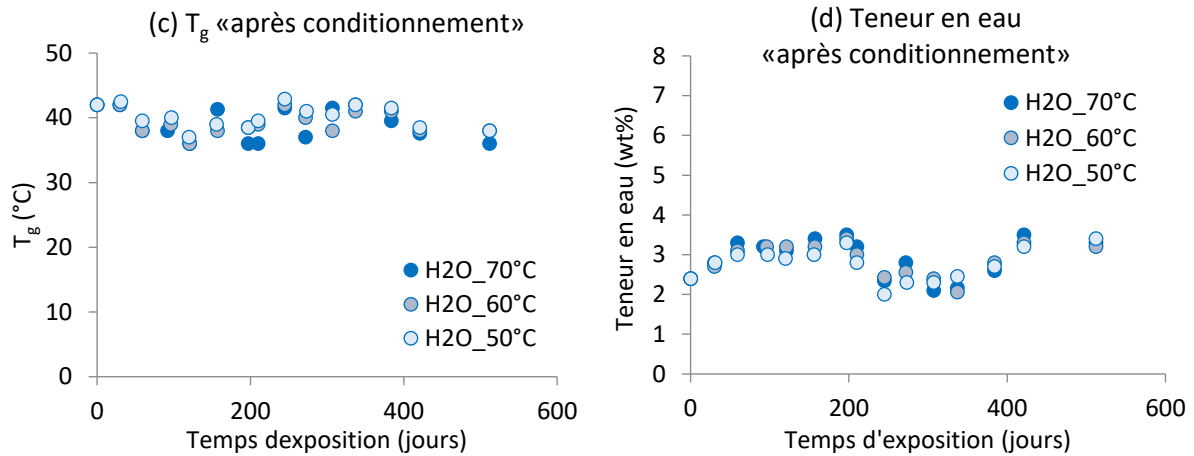


Figure IV-16 : Evolution de (a) T_g et (b) teneur en eau «avant conditionnement», (c) T_g et (d) teneur en eau «après conditionnement» en fonction du temps d'exposition des fils de HT-PVAI dans l'eau entre 50 et 70°C.

Pour éliminer l'effet plastifiant de l'eau sur la valeur de la T_g et savoir si cette dernière a évolué pendant le vieillissement humide à long terme, nous comparons, dans la Figure IV-17, les variations de T_g en fonction de la teneur en eau à long terme et à court terme (voir partie II.2.1). Cette comparaison montre que les points mesurés à long terme « avant » et « après conditionnement » sont tous situés sur la même courbe maitresse que les points mesurés à court terme. Cela signifie que le vieillissement dans l'eau à long terme n'a pas plus d'impact sur la valeur de la T_g que le vieillissement à court terme. On confirme aussi que la différence entre les valeurs de T_g « avant » et « après conditionnement » n'est due qu'à la différence de teneur en eau des échantillons (c'est-à-dire à l'effet plastifiant de l'eau).

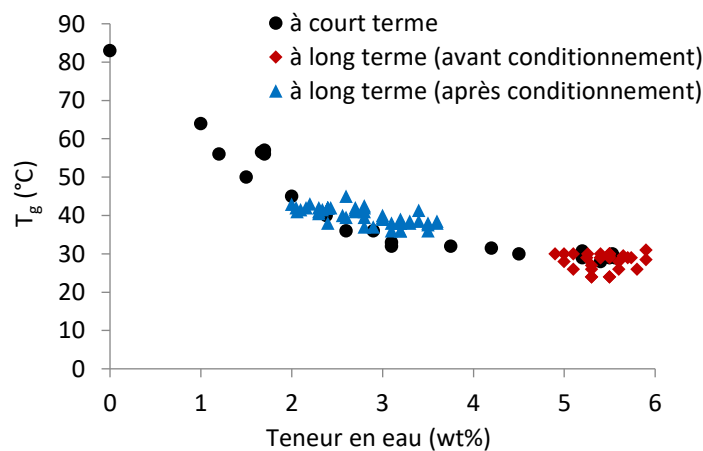


Figure IV-17 : T_g en fonction de la teneur en eau des échantillons de HT-PVAI après vieillissement humide et conditionnement à court et à long terme.

Les essais de sorption d'eau ont été réalisés par DVS à 60°C dans différentes humidités relatives (entre 15% et 90% HR) sur un fil non vieilli et un fil préalablement vieilli pendant 512 jours dans l'eau distillée à 70°C (Figure IV-18). Les isothermes de sorption de ces deux fils sont présentées sur la Figure IV-18. Ici encore, on constate que la teneur en eau à l'équilibre augmente linéairement avec l'humidité relative jusqu'à environ 50% HR (comportement de Henry) avant de s'accélérer progressivement jusqu'à 100% HR et de ainsi, de montrer une concavité positive (comportement de type Flory-Huggins). Rappelons que, dans la littérature, l'existence d'une concavité positive est généralement attribuée à la formation de clusters d'eau [5]. Il est également observé que la teneur en eau à l'équilibre du fil vieilli dans l'eau est plus élevée que celle du fil non vieilli. Cette différence peut s'expliquer par le fait que l'eau entre dans la phase amorphe orientée de la fibre de HT-PVAI au cours de son vieillissement humide, ceci crée des espaces/volumes libres supplémentaires entre les chaînes de polymère qui favorisent la pénétration des molécules d'eau. Sur la base des explications précédentes (paragraphe II.3), il est probable que cet écart de comportement n'aurait pas été observé sur un fil vieilli dans l'eau distillée sous contrainte mécanique.

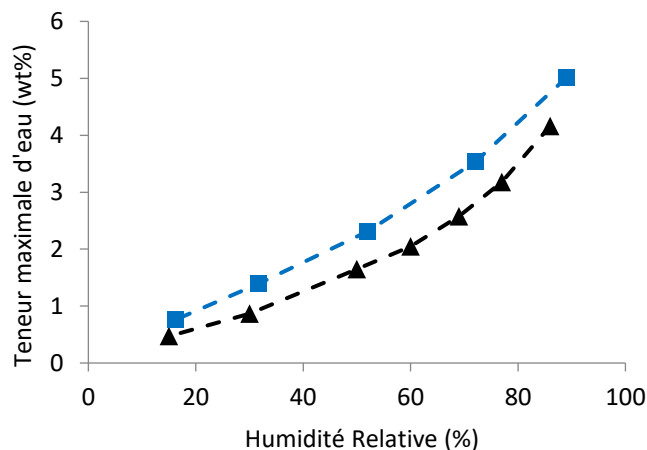


Figure IV-18 : Isothermes de sorption à 60°C des fils de HT-PVAI non vieilli (en noir) et vieilli pendant 512 jours dans l'eau distillée à 70°C (bleu).

III.3 Echelle macroscopique

Les Figure IV-19 (a) et Figure IV-19 (b) présentent respectivement l'évolution de la force et la déformation à la rupture retenue (mesurées à 22°C et 50% HR) en fonction du temps d'exposition des échantillons de HT-PVAI dans l'eau distillée à 50, 60 et 70°C. Etant donné

que l'ensemble des valeurs se situe autour de 100%, il n'y a donc pas de perte de force ou de déformation à la rupture du fil après 512 jours d'exposition. Par conséquent, ces fils n'ont pas vieillis d'un point de vue mécanique.

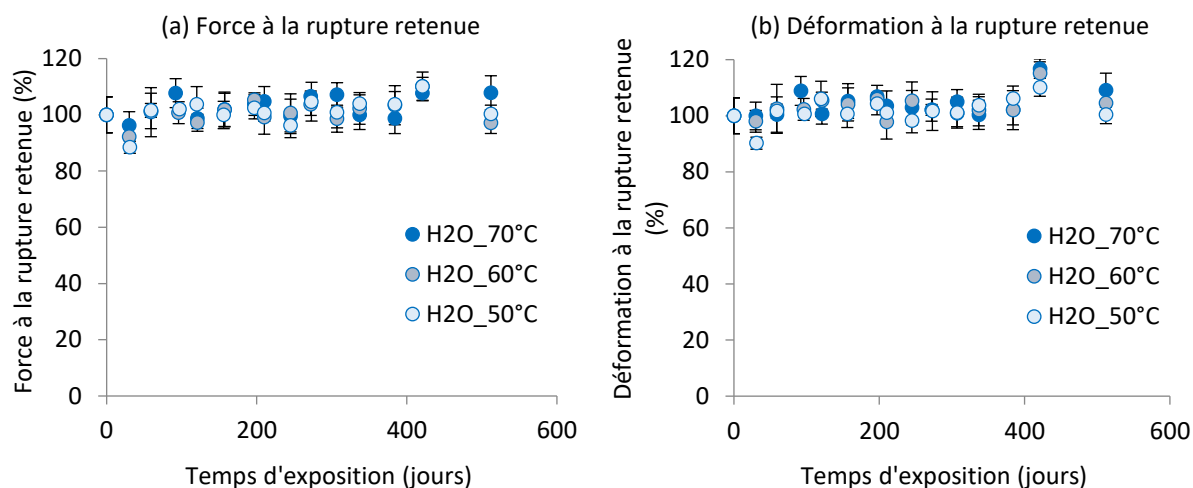


Figure IV-19 : (a) Force et (b) déformation à la rupture retenue (avec écart type) en fonction du temps d'exposition des échantillons dans l'eau distillée à 50, 60 et 70°C.

Conclusions

Le vieillissement humide (à température inférieure à 80°C) sur les durées d'exposition considérées dans cette étude est un vieillissement purement physique. Il n'entraîne pas ou peu de modification sur la structure chimique du PVAI (selon les résultats des analyses UV-Vis et IRTF), mais conduit à une modification des propriétés physiques et mécaniques du fil (à l'échelle morphologique et macroscopique) uniquement dû l'effet plastifiant de l'eau. Dans ce cas-là, on voit une diminution de T_g et du module sécant à 2% de déformation, et une augmentation de la déformation à la rupture avec l'augmentation de la teneur en eau du fil. Cependant, la phase cristalline (T_f et X_c) n'est pas altérée et la force à la rupture du fil n'est pas modifiée par la teneur en eau.

L'analyse des isothermes de sorption a permis de mettre en évidence la formation de clusters d'eau dès que la teneur en eau atteint une valeur critique d'environ 3,1 wt% dans 100% HR à 22°C. D'après le modèle de Parks, ces clusters seraient composés en moyenne par trois

molécules d'eau, ce qui correspond grosso modo à la taille moyenne des trous de volume libre disponibles. Ainsi, tant que la teneur en eau est inférieure à 3,1 wt%, l'eau se répartit de manière homogène dans la phase amorphe (loi de Henry vérifiée), ce qui provoque une plastification : la T_g diminue progressivement de 83 à 30°C, le module sécant à 2% de déformation diminue de 2150 à 1650 N, et la déformation à la rupture augmente de 4,2 à 4,8%. Il n'y a pas de grandes différences entre les fils libre et sous contrainte.

Dès que la teneur en eau dépasse 3,1 wt%, l'eau se répartit de manière hétérogène dans la phase amorphe et il se forme des clusters d'eau. La T_g reste constante (30°C) tandis que la déformation à la rupture continue à augmenter et le module sécant à 2% de déformation continue à diminuer. Une différence est observée entre les fils libre et sous contrainte : la teneur en eau à l'équilibre et la déformation à la rupture sont plus grandes pour le fil libre (5,9 wt% et 5,9%) et le module sécant est plus faible (1140 N) que pour le fil sous contrainte (5,2 wt%, 5,4% et 1340 N). Il se forme donc moins de clusters d'eau dans le fil sous contrainte car la phase amorphe orientée est moins accessible aux molécules d'eau.

Références bibliographiques

- [1] J. Crank, *The mathematics of diffusion*. Oxford University Press, 1975.
- [2] N. E. Marcovich, M. M. Reboledo, et M. I. Aranguren, « Moisture diffusion in polyester-woodflour composites », *Polymer*, vol. 40, n° 26, p. 7313-7320, déc. 1999.
- [3] T. N. Ho Thi, « Étude de l'influence de la température et de l'humidité sur les propriétés mécaniques en traction des fibres de chanvre et de coco », Ecole de Technologie supérieure, Université du Québec, 2008.
- [4] T. Alfrey et E. F. Gurnee, *J. Polym. Sci. Part C*, vol. 12, p. 249-261, 1966.
- [5] X. Colin et J. Verdu, « "Humid Ageing of Organic Matrix Composites", dans *Solid Mechanics and its Applications 208: Durability of Composites in a Marine Environment* ». P. Davies & Y.D.S. Rajapakse, 2014.
- [6] B. Fayolle et J. Verdu, « Vieillissement physique des matériaux polymères », *Tech. L'Ingénieur*, 2005.
- [7] G. Park, « Transport Principles-Solution, diffusion and permeation in polymer membranes », *Synth. Membr. Sci. Eng. Appl.*, vol. 38, p. 57-107, 1986.
- [8] C. L. Soles et A. Yee, « A Discussion of The Molecular Mechanisms of Moisture Transport in Epoxy Resins », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 38, p. 792-802, 2000.

- [9] C. M. Paranhos *et al.*, « Microstructural evaluation of poly(vinyl alcohol)-based hydrogels obtained by freezing-thawing technique: Thermal analysis and positron annihilation », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 105, p. 899-902, 2007.
- [10] M. M. Gomaa, C. Hugenschmidt, M. Dickmann, M. O. Abdel-Hamed, E. E. Abdel-Hadyb, et H. F. M. Mohamed, « Free volume of PVA/SSA proton exchange membrane studied by positron annihilation lifetime spectroscopy », *Acta Phys. Polonica A*, vol. 132, n° 5, p. 1519-1522, 2017.
- [11] I. Sakurada, *Polyvinyl Alcohol Fibers, International Science and Technology serie 6*. New York, 1985.
- [12] D. W. van Krevelen et K. te Nijenhuis, *Properties of polymers: their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, 4th, completely rev. ed éd. Amsterdam: Elsevier, 2009.
- [13] W. O. Statton, « Polymer texture: The arrangement of crystallites », *J. Polym. Sci.*, vol. 41, n° 138, p. 143-155, déc. 1959.
- [14] A. Peterlin, « Structural model of mechanical properties and failure of crystalline polymer solids with fibrous structure », *Int. J. Fract.*, vol. 11, p. 761-780, 1975.
- [15] D. C. Prevorsek, P. J. Harget, et R. K. Sharma, « Nylon 6. fibers: changes in structure between moderate and high draw ratios », *AC J. Macromol. Sci. Physic*, vol. 8, 1973.

- Chapitre V -

**VIEILLISSEMENT EN MILIEU
ACIDE ET ALCALIN**

Introduction	185
I. Modification de la structure moléculaire	186
I.1 Spectres UV-Visible	186
I.2 Spectres IRTF	191
II. Modification des structures macromoléculaire et morphologique	199
II.1 Evolution de la température de transition vitreuse et de la teneur en eau.....	199
II.2 Evolution de la température de fusion et du taux de cristallinité	202
III. Modification des propriétés mécaniques.....	206
IV. Discussion des résultats.....	208
Conclusions	209
Références bibliographiques	210

Chapitre V. Vieillissement en milieu acide et alcalin

Introduction

Le renforcement de sol à base de fils de HT-PVAI est souvent préconisé pour des remblais ou des sols ayant un pH extrême, c'est-à-dire, hors de la gamme classique $4 \leq \text{pH} \leq 9$. Pour étudier le vieillissement des fils de HT-PVAI dans les conditions les plus proches de ces applications, des essais de vieillissement accéléré ont été réalisés dans des solutions acide (acide sulfurique H_2SO_4 à $\text{pH} = 2,4$) et alcaline (hydroxyde de sodium NaOH à $\text{pH} = 12$) à 50, 60 et 70°C.

Au cours de cette étude, nous n'avons observé aucun signe de modification chimique des fils de HT-PVAI exposés dans les solutions alcaline, mais simplement un vieillissement physique par absorption d'eau comme pour le vieillissement humide dans l'eau distillée (voir chapitre IV). A l'inverse, dans la solution acide, les fils de HT-PVAI ont subi d'importantes modifications chimiques sur lesquelles nous allons nous focaliser dans ce chapitre. Les résultats du vieillissement physique dans la solution alcaline seront tout de même présentés en annexe.

L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier les conséquences du vieillissement en milieu acide à toutes les échelles structurales du matériau, et de comparer ces conséquences avec celles du vieillissement thermique (voir chapitre III) et du vieillissement humide (voir chapitre IV). Les modifications chimiques à l'échelle moléculaire ont été révélées par analyses IRTF et UV-Visible afin d'identifier et de quantifier les produits d'oxydation formés au cours de l'exposition. Aux échelles macromoléculaire et morphologique, la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_f), le taux de cristallinité (X_c) et la teneur en eau ont été mesurés par MDSC et DVS respectivement, afin de suivre l'évolution des structures macromoléculaire et cristalline de la fibre de HT-PVAI au cours de l'exposition. Enfin, à l'échelle macroscopique, les conséquences du vieillissement en milieu acide sur les propriétés mécaniques ont été étudiées par traction uniaxiale.

I. Modification de la structure moléculaire

Les conséquences du vieillissement en milieu acide sur la structure chimique du fil de HT-PVAI ont été mises en évidence par analyses UV-Visible et IRTF en mode transmission. Les résultats de l'analyse UV-Vis permettent de se faire une première idée sur la nature et les proportions relatives des structures insaturées formées, tandis que les résultats de l'analyse IRTF couplée avec la méthode de dérivation chimique, par exposition des échantillons vieillis au gaz d'ammoniac, viennent compléter l'identification des produits d'oxydation et déterminer plus précisément leurs concentrations. Ces résultats vont être comparés avec ceux du vieillissement thermique dans l'air pour comprendre le rôle joué par l'acide sulfurique dans les réactions d'oxydation du PVAI. Pour finir, sur cette base, un mécanisme d'oxydation du PVAI en milieu acide sera proposé.

I.1 Spectres UV-Visible

La Figure V-1 présente les spectres UV-Vis des échantillons de HT-PVAI après 499 jours d'exposition dans la solution acide (acide sulfurique H_2SO_4 à $pH = 2,4$) à 50, 60 et 70°C. Ces spectres ont été obtenus après soustraction du spectre de l'échantillon non vieilli. A 50 et 60°C, aucun signe de modification chimique n'est détecté. En revanche, à 70°C, on observe l'apparition de trois bandes d'absorption UV-Vis à 232, 284 et 333 nm, la dernière bande ayant l'absorbance la plus faible. La Figure V-2 présente l'évolution du spectre UV-Vis des échantillons de HT-PVAI dans la solution acide à 70°C. L'apparition et l'augmentation de la bande d'absorption UV-Vis à 284 nm est plus rapide que celles à 232 et 333 nm entre 0 et 427 jours d'exposition. Cependant, après 427 jours d'exposition, la bande d'absorption UV-Vis à 232 nm rattrape celle à 284 nm et ces deux bandes ont la même absorbance après 499 jours.

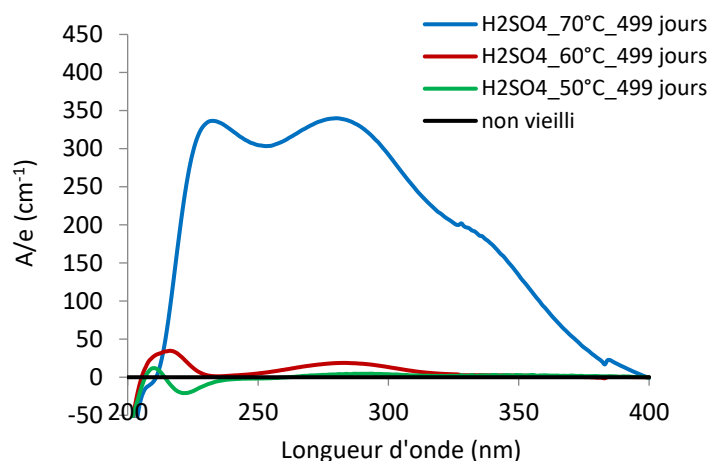


Figure V-1 : Comparaison des spectres UV-Vis des échantillons de HT-PVAI après 499 jours d'exposition dans la solution acide à 50°C (en vert), 60°C (rouge) et 70°C (bleu). Spectres obtenus après la soustraction du spectre de l'échantillon non vieilli.

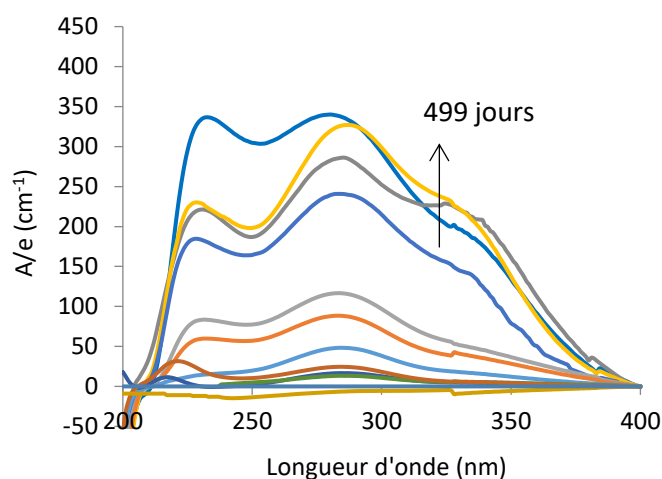


Figure V-2 : Evolution du spectre UV-Vis des échantillons de HT-PVAI dans la solution acide à 70°C. Spectres obtenus après la soustraction du spectre de l'échantillon non vieilli.

Dans la littérature [1][2][3], l'apparition des bandes d'absorption à 232, 284 et 333 nm est attribuée à la formation de structures insaturées de type polyénone et polyène. Les mêmes bandes d'absorption ont déjà été observées lors du vieillissement thermique du HT-PVAI dans l'air (voir chapitre III).

Les polyénones, de formule générale $-(CH=CH)_{n-1}-C=O$ avec $n \geq 2$, contiennent des doubles liaisons carbone-carbone isolées ($n = 2$) ou conjuguées ($n > 2$) liées avec un groupement

carbonyle de type aldéhyde, cétone, acide carboxylique ou ester. Les polyènes, de formule générale $-(CH=CH)_n-$ avec $n \geq 2$, sont constituées de doubles liaisons carbone-carbone conjuguées. Le Tableau V-1 regroupe l'ensemble des structures de type polyénone et polyène susceptibles d'être formées pendant le vieillissement en milieu acide du PVAI, qui sont similaires à celles observées lors de son vieillissement thermique (Tableau III-1) [2].

Longueur d'onde		232 nm	284 nm	333 nm
Attribution	Polyénone $-(CH=CH)_{n-1}-C=O$	R-CH=CH-COH	R-(CH=CH) ₂ -COH	R-(CH=CH) ₃ -COH
		R-CH=CH-CO-R	R-(CH=CH) ₂ -CO-R	R-(CH=CH) ₃ -CO-R
		R-CH=CH-COOH	R-(CH=CH) ₂ -COOH	R-(CH=CH) ₃ -COOH
		R-CH=CH-COOR	R-(CH=CH) ₂ -COOR	R-(CH=CH) ₃ -COOR
	Polyène $-(CH=CH)_n-$	R-(CH=CH) ₂ -R	R-(CH=CH) ₃ -R	R-(CH=CH) ₄ -R
Nature		2 double liaisons conjuguées	3 double liaisons conjuguées	4 double liaisons conjuguées
ϵ (en L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)		23000	40000	70000

Tableau V-1 : Structures insaturées susceptibles d'être formées pendant le vieillissement en milieu acide du PVAI. Les ordres de grandeur de leur coefficient d'extinction molaire sont donnés sur la dernière ligne [2][4][5][6][7].

La Figure V-3 présente l'évolution de l'absorbance normalisée par l'épaisseur du film (A/e) pour chaque structure insaturée absorbant à 232, 284 et 333 nm en fonction du temps d'exposition dans la solution acide à 70°C. Cette évolution est comparée avec celles obtenues lors du vieillissement thermique dans l'air entre 70 et 120°C. Tout d'abord, l'absorbance des structures insaturées à 333 nm est plus faible que celles à 284 et 232 nm, ce qui signifie que, dans le PVAI, il est difficile de former de structures insaturées avec un haut degré de conjugaison. Ensuite, l'acide sulfurique semble fortement accélérer l'oxydation du PVAI. En effet, à 70°C les absorbances des structures insaturées ont fortement augmenté après 243 jours d'exposition dans la solution acide, tandis qu'il n'y a quasiment aucun signe de modification chimique dans le cas du vieillissement thermique. Enfin, il semble que le vieillissement dans la

solution acide à 70°C soit presque équivalent au vieillissement thermique à 90°C (selon les résultats de spectrométrie UV-Vis) et ceci, pour l'ensemble des structures insaturées.

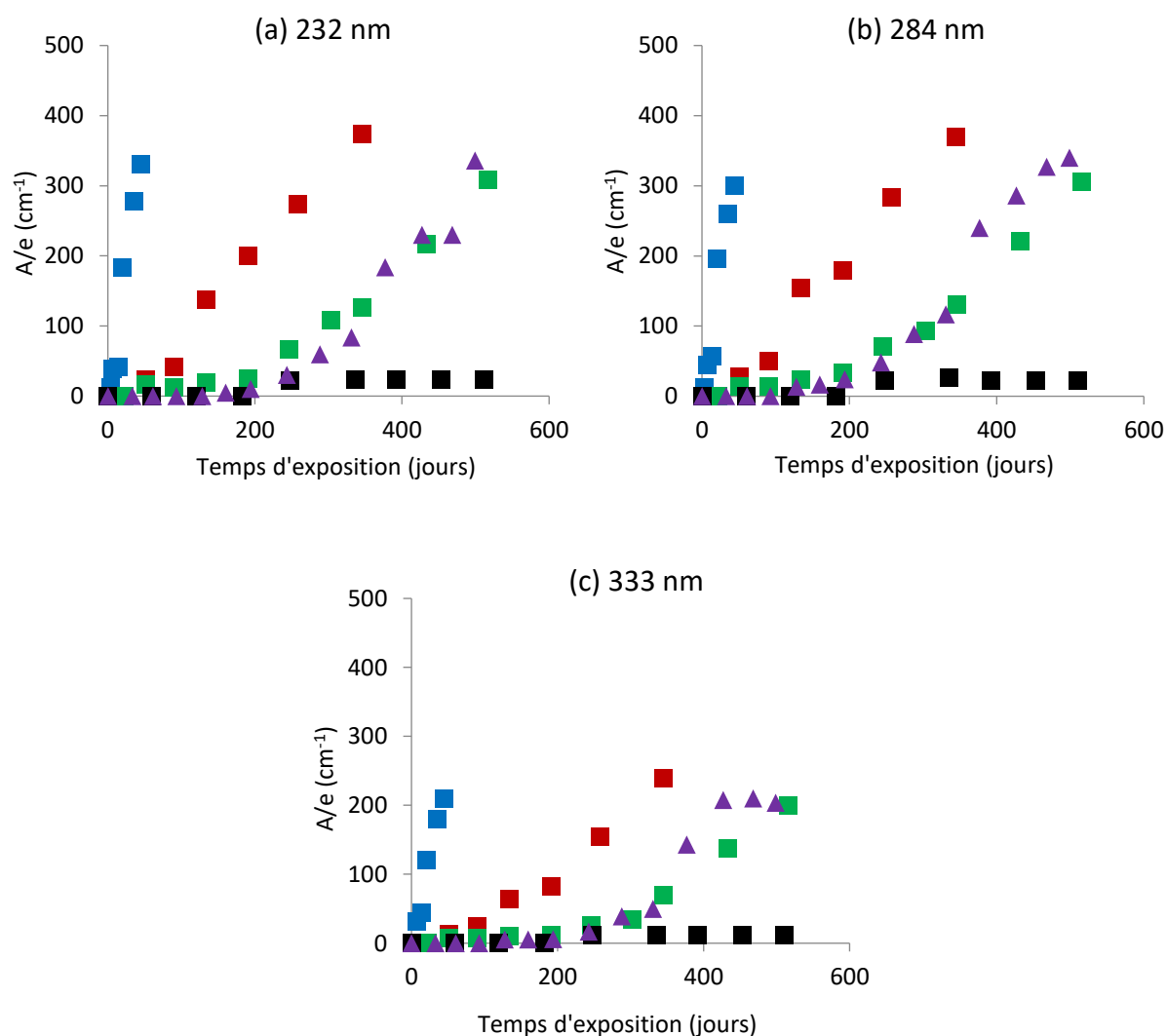


Figure V-3 : Evolution de l'absorbance (normalisée par l'épaisseur du film de PVAI) des structures insaturées à (a) 232 nm, (b) 284 nm et (c) 333 nm en fonction du temps d'exposition dans la solution acide à 70°C (en violet) et dans l'air à 70°C (noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).

La Figure V-4 présente l'évolution des proportions relatives (en % molaire) des structures insaturées absorbant à 232, 284 et 333 nm en fonction du temps d'exposition dans la solution acide à 70°C. Il apparaît clairement que les structures ayant seulement deux doubles liaisons conjuguées ($n = 2$ à 232 nm) prédominent sur les deux autres. Il s'en forme environ 50 mol% quels que soient le temps et la température d'exposition. Ensuite, viennent les structures avec

trois doubles liaisons conjuguées (n = 3 à 284 nm) : environ 38 mol%, et enfin, celles avec quatre doubles liaisons conjuguées (n = 4 à 333 nm) : environ 12 mol%. Ce résultat confirme qu'il est plus difficile de former de structures insaturées avec un haut degré de conjugaison. Ces proportions sont similaires aux celles observées pour le vieillissement thermique entre 90 et 120°C (Tableau III-2) et nous les utiliseront plus tard pour calculer la concentration des différentes structures insaturées détectées par spectrométrie IRTF au cours du vieillissement en milieu acide du PVAI.

Les résultats de spectrométrie UV-Vis démontrent donc l'apparition de structures insaturées de type polyénone et polyène. Cependant, la formule chimique des polyénones ne peut pas être totalement déterminée car elle présente plusieurs possibilités au niveau du groupe carbonyle (aldéhyde, cétone, acide carboxylique ou ester). Des analyses par spectrométrie IRTF ont donc été réalisées afin de compléter l'identification et la quantification de ces différents produits de dégradation, mais également pour vérifier le rôle de l'acide sulfurique comme accélérateur de l'oxydation.

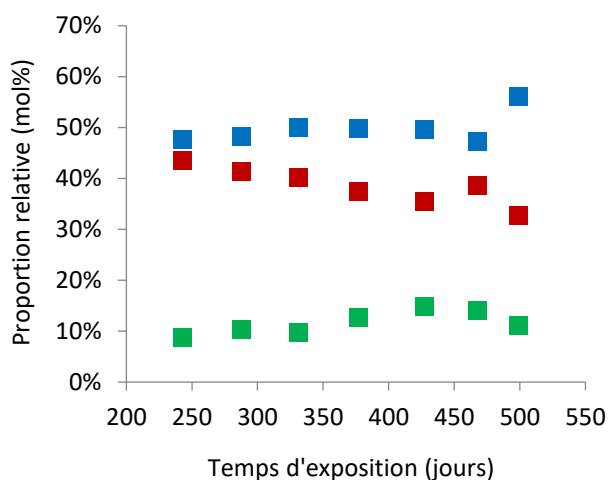


Figure V-4 : Evolution des proportions relatives (en mol%) des structures insaturées absorbant à 232 nm (en bleu), 284 nm (rouge) et 333 nm (vert) en fonction du temps d'exposition dans la solution acide à 70°C.

I.2 Spectres IRTF

La spectrométrie IRTF n'a pas permis de détecter des différences entre l'échantillon non vieilli et les échantillons vieillis pendant 499 jours dans la solution acide à 50 et 60°C. Ce résultat est cohérent avec ceux des analyses UV-Vis précédentes.

La Figure V-5 présente l'évolution du spectre IRTF des échantillons de PVAI dans la solution acide à 70°C. Comme pour le vieillissement thermique dans l'air, on observe ici une modification du spectre IRTF au niveau de deux régions. Tout d'abord, on observe la diminution de la bande d'absorption centrée à 3340 cm^{-1} , ce qui implique la consommation des groupements hydroxyle (c'est-à-dire alcool) du PVAI pendant son vieillissement en milieu acide. En parallèle, l'apparition et l'augmentation de plusieurs bandes d'absorption IR sont détectées entre 1550 et 1800 cm^{-1} . Cette zone est souvent attribuée aux groupements carbonyle et aux doubles liaisons carbone-carbone.

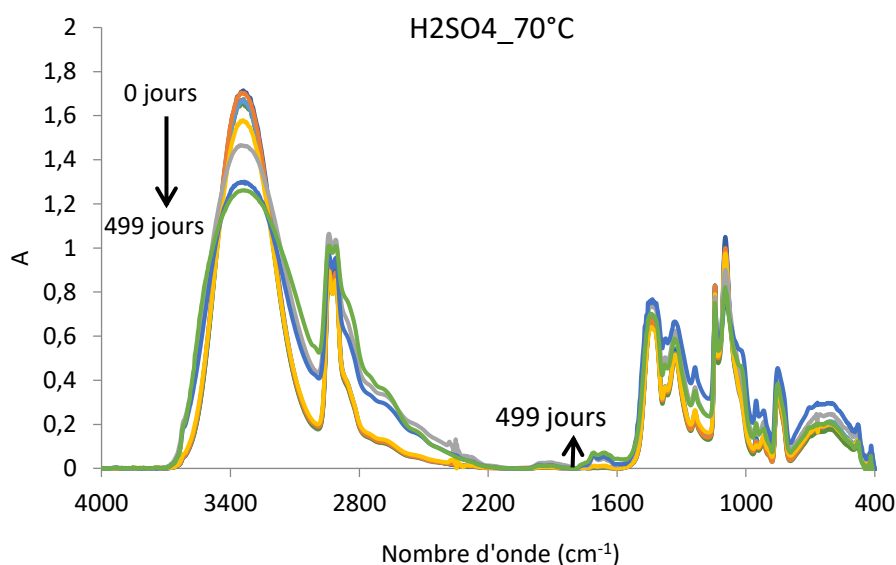


Figure V-5 : Evolution du spectre IRTF du HT-PVAI au cours de son vieillissement dans la solution acide à 70°C.

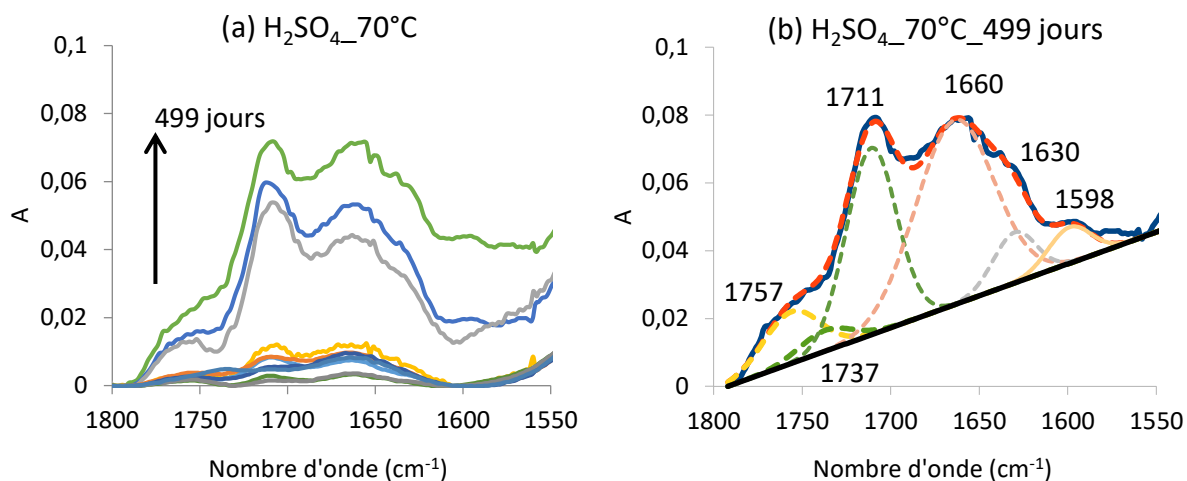


Figure V-6 : (a) Evolution du spectre IRTF du HT-PVAI entre 1550 et 1800 cm^{-1} au cours de son vieillissement dans la solution acide à 70°C. (b) Déconvolution mathématique à l'aide de fonctions gaussiennes du spectre IRTF entre 1550 et 1800 cm^{-1} après 499 jours de d'exposition dans la solution acide à 70°C.

Un zoom de la zone entre 1550 et 1800 cm^{-1} des spectres IRTF des échantillons vieillis dans la solution acide à 70°C est présenté dans la Figure V-6 (a). Plusieurs bandes d'absorption IR se superposent dans cette zone, ce qui rend difficile de leur position exacte (nombre d'onde) et de leur absorbance. Afin de bien séparer la contribution de chaque bande d'absorption, une déconvolution mathématique des spectres IRTF entre 1550 et 1800 cm^{-1} a été réalisée en utilisant des fonctions gaussiennes, comme dans le cas du vieillissement thermique. La Figure V-6 (b) donne un exemple de déconvolution du spectre IRTF après 499 jours d'exposition dans la solution acide à 70°C. Six bandes d'absorption ont été détectées et identifiées par cette méthode, elles sont centrées à : 1757, 1737, 1711, 1660, 1630 et 1598 cm^{-1} . Les bandes d'absorption à 1660 et 1711 cm^{-1} sont les plus intenses. La première est attribuée aux doubles liaisons carbone-carbone isolées [8], tandis que la seconde peut être attribuée à la fois aux cétones et aux acides carboxyliques saturés et insaturés selon la littérature (Tableau III-3).

Le Tableau V-2 rapporte les attributions des quatre autres bandes d'absorption IR. L'attribution de la bande d'absorption à 1757 cm^{-1} aux fonctions ester ne peut pas être totalement démontrée car, dans la littérature, les nombres d'ondes correspondant aux esters sont généralement observés autour de 1740 cm^{-1} [9][10]. Dans le but de confirmer la présence de groupements

ester, mais également acide carboxylique, une dérivation chimique au gaz d'ammoniac a été réalisée sur les échantillons vieillis de HT-PVAI, comme dans le cas du vieillissement thermique (voir chapitre III). Des analyses par spectrométrie IRTF ont ensuite été effectuées sur les échantillons traités chimiquement.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	Formule chimique
1757	esters	R-COO-R
1737	aldéhydes	R-CHO
1711	acides carboxyliques / cétones	R-COOH / R-C=O-R
1660	doubles liaisons carbone-carbone isolées	R-CH=CH-R
1630	polyénones	R-(CH=CH) _{n-1} -C=O-R [11]
1598	doubles liaisons carbone-carbone conjuguées	R-(CH=CH) _n -R

Tableau V-2 : Produits de dégradation formés pendant le vieillissement du HT-PVAI en milieu acide détectés par déconvolution mathématique entre 1550 et 1800 cm⁻¹ des spectres IRTF.

Le Tableau V-3 rapporte les produits de dégradation formés pendant le vieillissement dans la solution acide des fils de HT-PVAI, ainsi que la position de leur bande d'absorption (nombre d'onde) déterminée par déconvolution mathématique et chimique (traitement NH₃) des spectres IRTF. La bande d'absorption précédemment identifiée à 1711 cm⁻¹ (Figure V-5 (b) et Tableau V-2) est effectivement constituée de deux composantes à 1717 et 1704 cm⁻¹, attribuées aux acides carboxyliques et aux cétones respectivement. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus lors du vieillissement thermique (voir chapitre III).

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	Formule chimique
1757	esters	R-COO-R
1737	aldéhydes	R-CHO
1717	acides carboxyliques	R-COOH
1704	cétones	R-C=O-R
1660	doubles liaisons carbone-carbone isolées	R-CH=CH-R
1630	polyénones	R-(CH=CH) _{n-1} -C=O-R
1598	doubles liaisons carbone-carbone conjuguées	R-(CH=CH) _n -R

Tableau V-3 : Produits de dégradation formés pendant le vieillissement du HT-PVAI en milieu acide déterminés par déconvolution mathématique et chimique (traitement NH₃) des spectres IRTF.

Afin de calculer les concentrations des différentes espèces chimiques consommées ou formées pendant le vieillissement en milieu acide du HT-PVAI, la loi de Beer-Lambert (Equation II-2) a été appliquée. Les différentes valeurs de leur coefficient d'extinction molaire (ϵ) trouvées dans la littérature sont rassemblées dans le Tableau III-3. Pour cette étude, nous avons choisi 450 et 37 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ comme valeur du coefficient d'extinction molaire des esters et des doubles liaisons carbone-carbone (isolées et conjuguées) respectivement.

La Figure V-7 présente l'évolution des concentrations des alcools (à 3340 cm^{-1}), doubles liaisons carbone-carbone isolées (1660 cm^{-1}), doubles liaisons carbone-carbone conjuguées (1598 cm^{-1}), polyénones (1630 cm^{-1}), aldéhydes (1737 cm^{-1}) et cétones (1704 cm^{-1}) au cours du vieillissement du HT-PVAI dans la solution acide à 70°C . Ces résultats sont comparés avec ceux obtenus lors du vieillissement thermique dans l'air entre 70 et 120°C . On observe que les fonctions alcool sont consommées progressivement, en même temps que se forment plusieurs produits d'oxydation dont les concentrations varient dans l'ordre suivant : doubles liaisons carbone-carbone isolées > doubles liaisons carbone-carbone conjuguées \geq polyénones > aldéhydes \geq cétones > acides carboxyliques \geq esters. Cet ordre est en parfait accord avec les observations faites précédemment lors du vieillissement thermique du HT-PVAI (voir chapitre III), mais aussi avec les observations faites par Aoki *et al.* lors du vieillissement sous irradiation UV du PVAI [9]. La concentration des acides carboxyliques et des esters est beaucoup plus faible que celle des autres produits d'oxydation et devient presque négligeable devant ces derniers. Par conséquent, les acides carboxyliques et les esters ne peuvent pas être considérés comme de bons indicateurs de vieillissement du PVAI. De plus, l'acide sulfurique semble fortement accélérer l'oxydation du PVAI. En effet, on détecte l'apparition et la formation de produits d'oxydation dès 330 jours d'exposition dans la solution acide à 70°C , alors qu'il n'y a quasiment aucun signe de modification chimique dans le cas du vieillissement thermique à 70°C . Enfin, il semble que le vieillissement dans la solution acide à 70°C soit presque équivalent au vieillissement thermique à 90°C (selon les résultats de spectrométrie IRTF), malgré quelques écarts, parfois significatifs, au niveau du temps d'induction.

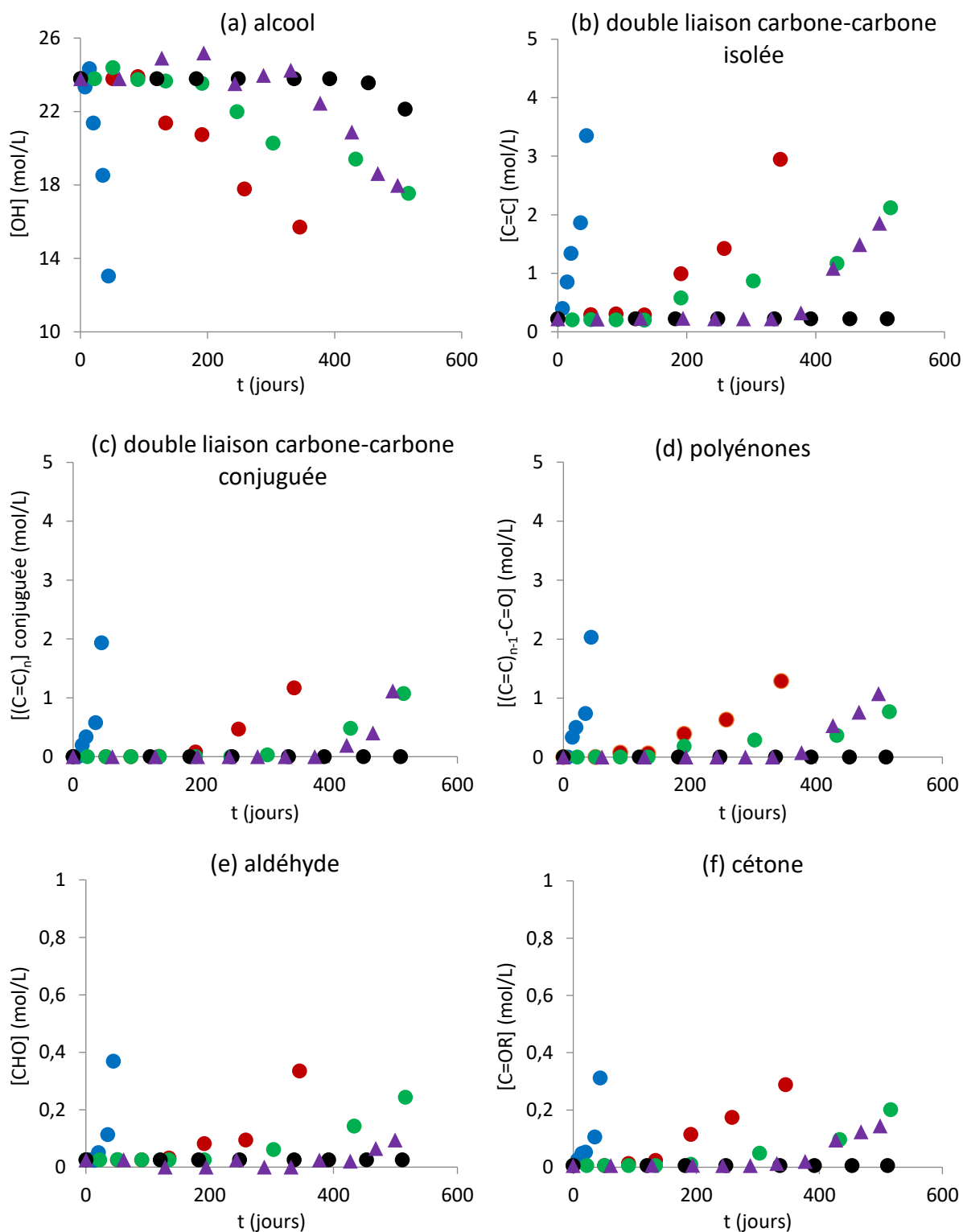
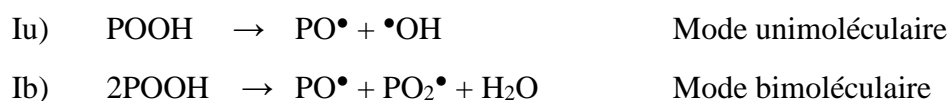


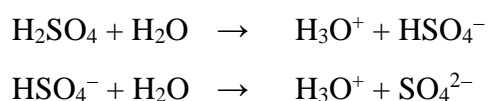
Figure V-7 : Evolution des concentrations en (a) alcools, (b) doubles liaisons carbone-carbone isolées, (c) doubles liaisons carbone-carbone conjuguées, (d) polyénones, (e) aldéhydes et (f) cétones au cours du vieillissement dans la solution acide du HT-PVAI à 70°C (en violet) et dans l'air à 70°C (noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).

D'après l'ensemble de ces résultats, il apparaît le mécanisme de vieillissement du HT-PVAI dans l'acide sulfurique est très proche (mêmes étapes élémentaires) de celui proposé précédemment pour le vieillissement thermique dans l'air (voir Figures III-10 et 11), puisque l'on retrouve les mêmes produits de dégradation formés dans les mêmes proportions relatives. Cependant, ce mécanisme doit comporter au moins une étape d'amorçage supplémentaire pour expliquer l'accélération à la fois de l'oxydation et de la déshydratation du PVAI en présence d'acide sulfurique. Rappelons que nous venons d'observer que le vieillissement dans la solution acide à 70°C est presque équivalent au vieillissement thermique à 90°C. Signalons aussi que l'oxydation des substances organiques polymères amorcée par des réactifs issus de l'acide sulfurique a déjà été mis en évidence par H. Lutze dans le cadre du traitement des eaux [12].

Pour compléter ce mécanisme, il convient de considérer les espèces réactives présentes dans le milieu réactionnel. D'une part, on sait que l'amorçage du vieillissement thermique consiste en la décomposition des hydroperoxydes (initialement présents dans le PVAI et formés par propagation de l'oxydation) suivant deux modes [13]:



D'autre part, on sait que la dissociation de l'acide sulfurique dans l'eau se décompose également en deux étapes :



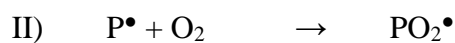
Les ions HSO_4^- et SO_4^{2-} ainsi formés, qui sont des espèces très polaires, vont pénétrer profondément dans un polymère polaire tel que le PVAI. Ils vont donc pouvoir interagir avec les espèces radicalaires issues du vieillissement thermique du PVAI, en particulier avec les radicaux PO^\bullet et HO^\bullet issus de la décomposition des hydroperoxydes. D'après Tang *et al.* [14], la réaction des ions HSO_4^- avec les espèces radicalaires conduirait à la formation de radicaux sulfates $\text{SO}_4^{\bullet-}$:



Ces nouveaux radicaux vont pouvoir amorcer à leur tour une chaîne d'oxydation :



La propagation de l'oxydation (en deux étapes, via l'addition de l'oxygène dissout dans la solution acide) va donc conduire à la formation d'hydroperoxydes :



Ces hydroperoxydes vont se décomposer pour former les radicaux PO^\bullet et HO^\bullet (étapes Iu et Ib) qui vont à leur tour régénérer le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (Ra et Rb). On voit que l'on est présence d'une « boucle fermée » susceptible d'accélérer fortement le processus d'oxydation.

D'après la littérature, la réactivité du radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ vis-à-vis des substances organiques serait légèrement plus faible, mais du même ordre de grandeur, que la réactivité des radicaux HO^\bullet [12]. Il n'est donc pas étonnant d'observer une oxydation plus précoce et plus rapide du PVAI à 70°C en présence d'acide sulfurique.

Concernant la déshydratation, on peut vérifier la pertinence du mécanisme de déshydratation proposé précédemment dans le cas du vieillissement thermique (Figure III-10 et Figure III-11). Pour ce faire, on peut calculer la concentration en fonctions OH perdues pendant le vieillissement du HT-PVAI à partir de la bande d'absorption IR à 3400 cm^{-1} et la loi de Beer-Lambert. Or rappelons que, d'après la théorie, la perte d'une fonction OH entraîne la formation d'une double liaison carbone-carbone. Ainsi, la concentration en fonctions OH perdues devrait correspondre à la concentration totale en doubles liaisons formées pendant le vieillissement. On a calculé cette seconde concentration à partir des bandes d'absorption IR à 1660 cm^{-1} (doubles liaisons carbone-carbone isolées), 1598 cm^{-1} (doubles liaisons carbone-carbone conjuguées) et à 1630 cm^{-1} (polyénones) et de la loi de Beer-Lambert, mais aussi des valeurs moyennes des proportions relatives des différentes longueurs de conjugaison, soit 50 mol% pour $n = 2$ (à 232

nm), 38 mol% pour $n = 3$ (à 284 nm) et 12 mol% pour $n = 4$ (à 333 nm) données sur la Figure V-4.

La Figure V-8 compare les évolutions de ces deux concentrations (fonctions OH perdues et doubles liaisons formées) au cours du vieillissement du PVAI dans la solution acide à 70°C. Comme pour le vieillissement thermique, on observe que ces deux concentrations sont très proches pour tous les temps d'exposition. Ce résultat montre que le mécanisme de déshydratation proposé dans le cas du vieillissement thermique est ici toujours valide. Or, dans le schéma réactionnel de la Figure III-10, on a proposé deux voies d'amorçage de déshydratation du PVAI :

- i) Soit par des irrégularités initialement présentes dans la structure chimique du PVAI. Dans ce cas, la déshydratation serait un mécanisme totalement indépendant qui se superposait à l'oxydation ;
- ii) Soit par des produits d'oxydation (jouant alors le rôle d'irrégularités structurales). Dans ce cas, la déshydratation était une conséquence de l'oxydation.

Il apparaît clairement ici que, pour expliquer l'accélération de la déshydratation du PVAI en présence d'acide sulfurique avec le même facteur d'accélération que l'oxydation, la seule voie possible est la seconde proposition. Autrement dit, la déshydratation est bien la conséquence de l'oxydation.

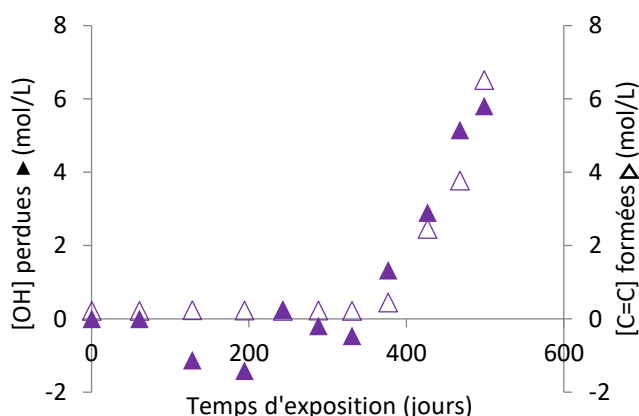


Figure V-8 : Evolution de la concentration en fonctions OH perdues (▲) au cours du vieillissement du HT-PVAI dans la solution acide à 70°C. Comparaison avec l'évolution de la concentration totale en doubles liaisons formées (Δ).

Enfin, il est important de rappeler que la formation d'aldéhydes et d'acides carboxyliques implique des coupures des chaînes macromoléculaires, alors que la formation d'esters implique plutôt des actes de réticulation. Ainsi, l'oxydation va directement impacter la structure du HT-PVAI à l'échelle macromoléculaire, mais aussi à l'échelle morphologique et donc au final, ses propriétés mécaniques (aussi bien élastiques qu'à la rupture). La description de ces conséquences aux échelles supérieures fait l'objet des prochains paragraphes de ce chapitre.

II. Modification des structures macromoléculaire et morphologique

L'évolution des structures macromoléculaire et morphologique des fils de HT-PVAI au cours de leur vieillissement dans la solution acide (acide sulfurique à pH = 2,4) à 50, 60 et 70°C a été suivie par les mesures de la température de transition vitreuse (T_g), de la température de fusion (T_f), du taux de cristallinité (X_c) et de la teneur en eau par MDSC. La teneur en eau à l'équilibre des fils vieillis dans différentes humidités relatives (entre 15% et 90% HR) a été mesurée par DVS.

II.1 Evolution de la température de transition vitreuse et de la teneur en eau

La Figure V-9 présente l'évolution de la T_g et de la teneur en eau à l'équilibre «avant conditionnement» et «après conditionnement» en fonction du temps d'exposition des fils de HT-PVAI dans la solution acide à 50, 60 et 70°C. Les valeurs de ces grandeurs n'ont presque pas évolué pendant le vieillissement en milieu acide. Leurs valeurs moyennes sont de $29 \pm 4^\circ\text{C}$ et $41 \pm 4^\circ\text{C}$ pour la T_g «avant conditionnement» et «après conditionnement», et de $5,3 \pm 0,8$ wt% et $2,7 \pm 0,5$ wt% pour la teneur en eau à l'équilibre «avant conditionnement» et «après conditionnement» respectivement. Les mêmes résultats ont été observés dans le cas du vieillissement dans l'eau distillée (voir chapitre IV) où la différence de T_g avant et après conditionnement est uniquement due à l'effet plastifiant de l'eau (l'augmentation de la teneur en eau fait diminuer la T_g).

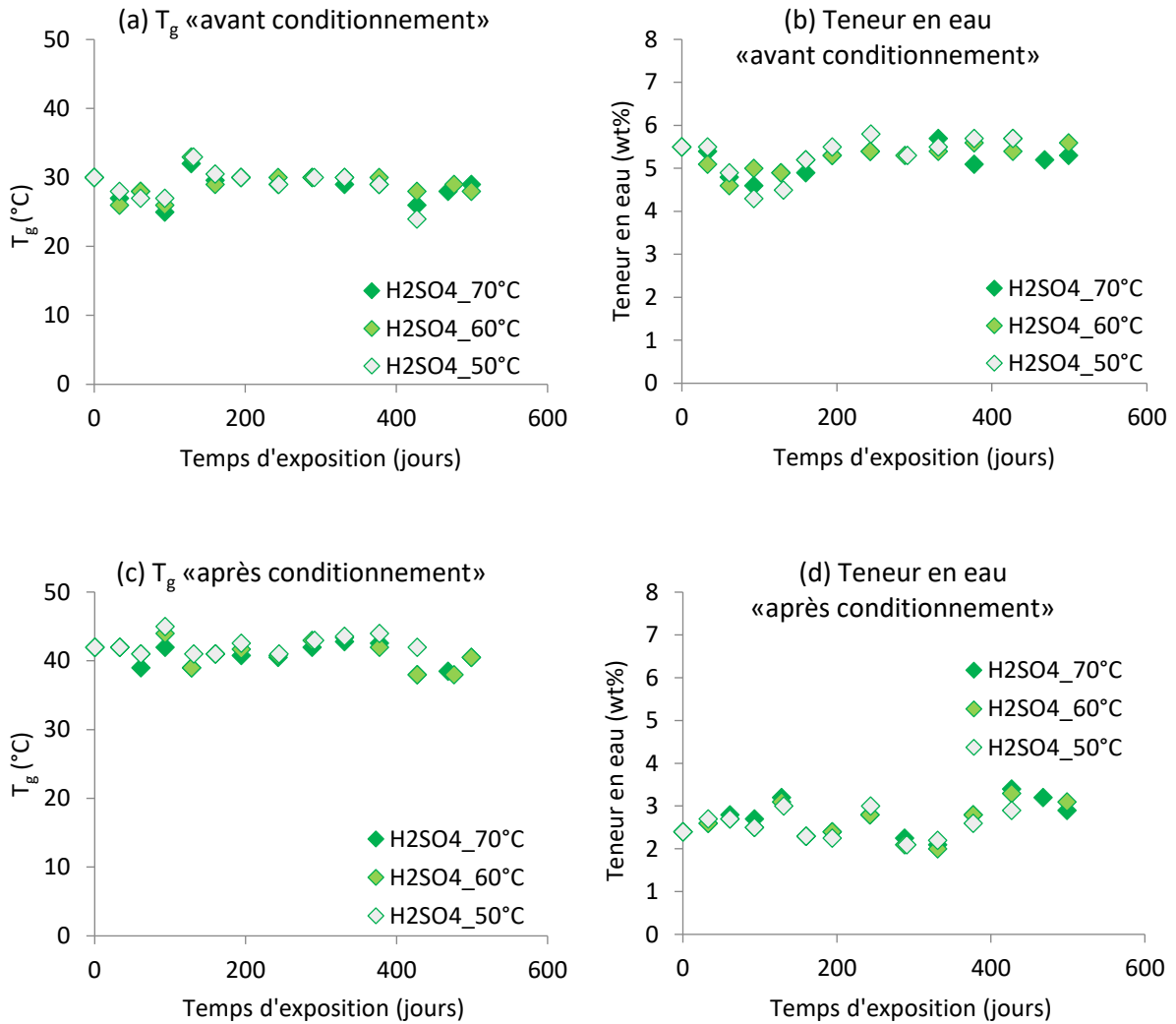


Figure V-9 : Evolution de (a) la T_g et (b) la teneur en eau à l'équilibre «avant conditionnement», (c) la T_g et (d) la teneur en eau à l'équilibre «après conditionnement» avec le temps d'exposition des fils de HT-PVAI dans la solution acide à 50, 60 et 70°C.

Les essais de sorption ont été réalisés par DVS à 60°C sous différentes humidités relatives (entre 15% et 90% HR) sur un fil non vieilli et un fil vieilli pendant 499 jours dans la solution acide à 70°C. Les isothermes de sorption de ces deux fils sont présentées sur la Figure V-10. Elles sont superposées avec celles d'un fil vieilli pendant 345 jours dans l'air à 100°C et d'un fil vieilli pendant 512 jours dans l'eau distillée à 70°C. On peut observer que les fils vieillis dans la solution acide et l'eau distillée ont des caractéristiques de sorption similaires. Leurs isothermes de sorption sont au-dessus de celles des fils non vieilli et vieilli dans l'air à 100°C.

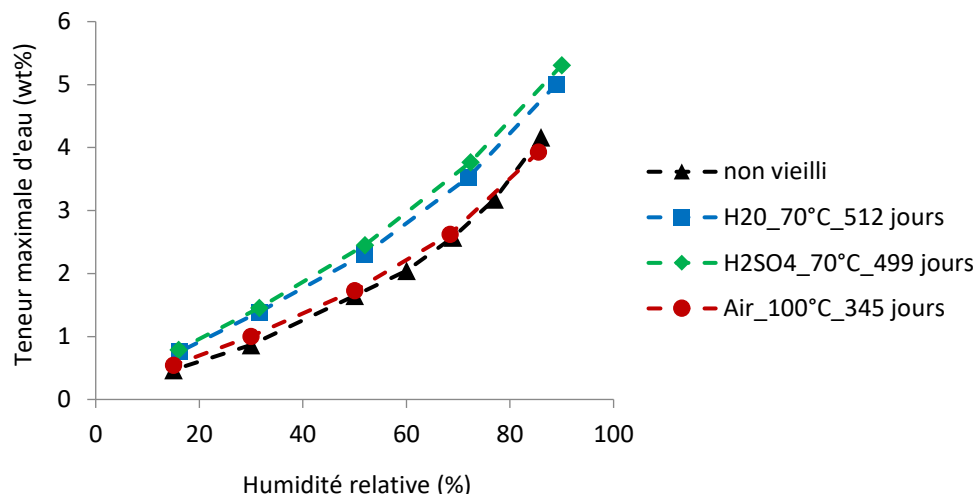


Figure V-10 : Isothermes de sorption à 60°C des fils de HT-PVAI non vieilli (en noir), vieilli dans l'air à 100°C pendant 345 jours (rouge), vieilli dans l'eau à 70°C pendant 512 jours (bleu) et vieilli dans l'acide sulfurique à 70°C pendant 499 jours (vert).

L'ensemble de ces résultats de sorption amènent les commentaires suivants :

- Comme observé au chapitre III, le vieillissement thermique dans l'air du PVAI est un vieillissement purement chimique (oxydation et déshydratation) qui ne change pas (ou très peu) la capacité d'absorption d'eau du PVAI. L'isotherme de sorption d'un fil vieilli dans l'air est identique que celle du fil non vieilli (Figure V-10).
- Comme observé au chapitre IV, le vieillissement humide dans l'eau du PVAI est un vieillissement purement physique, par absorption d'eau et plastification par l'eau. L'eau se répartit d'abord de manière homogène entre les chaînes de PVAI (Loi linéaire de Henry vérifiée jusqu'à 50% HR) puis, à partir d'une concentration critique (liée à l'humidité relative), de manière hétérogène pour former des clusters d'eau (concavité positive entre 50% et 100% HR). Comme, au cours du vieillissement humide à long terme, l'eau pénètre aussi dans la phase amorphe orientée des fibres, il se crée des espaces/volumes libres supplémentaires entre les chaînes de polymère dans cette phase, ce qui augmente sensiblement la capacité d'absorption d'eau du PVAI. L'isotherme de sorption d'un fil vieilli dans l'eau est donc au-dessus de celle du fil non vieilli (Figure V-10).
- Le vieillissement dans la solution acide du PVAI est la combinaison des deux types de vieillissement précédents (i.e. chimique et physique). Etant donné que l'oxydation ne modifie pas la capacité d'absorption d'eau du PVAI, seule l'effet du vieillissement

physique est observée sur l'isotherme de sorption. Cette conclusion est confirmée par la superposition des isothermes de sorption des fils vieillis dans la solution acide et dans l'eau distillée (Figure V-10).

Par conséquent, le protocole de sorption par DVS présenté ici est une bonne méthode pour évaluer le vieillissement humide/physique du PVAI.

II.2 Evolution de la température de fusion et du taux de cristallinité

Le PVAI est un polymère semi-cristallin. Les modifications de sa structure morphologique au cours du vieillissement thermique ont été étudiées par MDSC en suivant l'évolution de la température de fusion (T_f) et du taux de cristallinité (X_c) en fonction du temps d'exposition. Aucune différence n'a été observée entre l'échantillon non vieilli et les échantillons vieillis pendant 499 jours dans la solution acide à 50 et 60°C sur les thermogrammes MDSC. Ce résultat est cohérent avec ceux précédemment obtenus par spectrométries UV-Vis et IRTF.

La Figure V-11 présente l'évolution du pic de fusion au cours du vieillissement des fils de HT-PVAI dans la solution acide à 70°C. Globalement, le pic de fusion se décale vers les basses températures et son aire diminue progressivement avec le temps d'exposition. En étudiant plus en détails le pic de fusion du fil non vieilli (0 jour), deux composantes centrées à 239°C (principale) et 241°C (secondaire) sont observées. La contribution de la seconde composante diminue progressivement avec le temps d'exposition pour disparaître totalement, alors que la contribution de la première composante augmente jusqu'à 243 jours. A partir de ce moment, une nouvelle composante apparaît dans le pic de fusion. Elle est centrée à 236°C et sa contribution augmente progressivement avec le temps d'exposition, alors que celle de la composante à 239°C diminue progressivement pour totalement disparaître à son tour. A partir de 337 jours d'exposition, la contribution de la composante à 236°C dépasse la contribution de celle à 239°C, et elle continue à augmenter jusqu'à 427 jours. A partir de 427 jours d'exposition, la composante à 239°C a totalement disparu et une nouvelle composante apparaît dans le pic de fusion à 234°C. La contribution de cette dernière augmente progressivement alors que celle de la composante à 236°C diminue avec le temps d'exposition. A partir de 468 jours, la contribution de la composante à 234°C dépasse celle de la composante à 236°C, et elle continue à augmenter jusqu'à 499 jours. En conclusion, on observe les mêmes évolutions de la

morphologie cristalline que dans le cas du vieillissement thermique (voir Figure III-18), sauf que ces évolutions se produisent sur des échelles de temps beaucoup plus courtes en raison de l'attaque chimique du PVAI par les radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$.

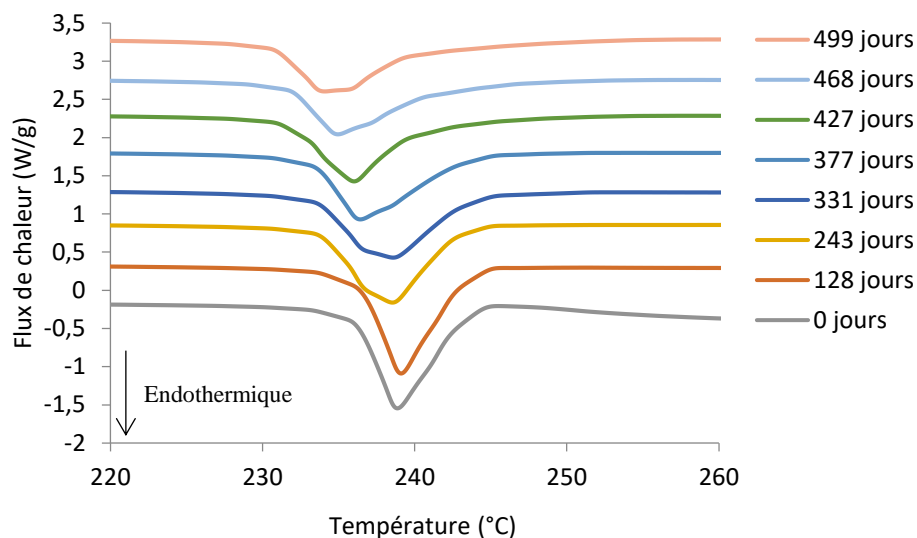


Figure V-11 : Evolution du pic de fusion des fils de HT-PVAI au cours de leur vieillissement dans la solution acide à 70°C.

Les Figure V-12 (a) et Figure V-12 (b) présentent respectivement les évolutions de T_f et de X_c des fils de HT-PVAI au cours de leur vieillissement dans la solution acide à 70°C. Ces évolutions sont comparées avec celles obtenues dans l'air entre 70 et 120°C. On observe que T_f et X_c diminuent progressivement avec le temps d'exposition dans la solution acide à 70°C après une période d'induction (243 jours d'exposition). En revanche, dans l'air à 70°C, on n'observe encore aucune évolution de la morphologie cristalline. Ainsi, l'acide sulfurique accélère clairement le vieillissement chimique et ses conséquences aux échelles supérieures. Comme déjà observé à l'échelle moléculaire, les conséquences à l'échelle morphologique du vieillissement dans la solution acide à 70°C sont comparables à celles du vieillissement dans l'air à 90°C.

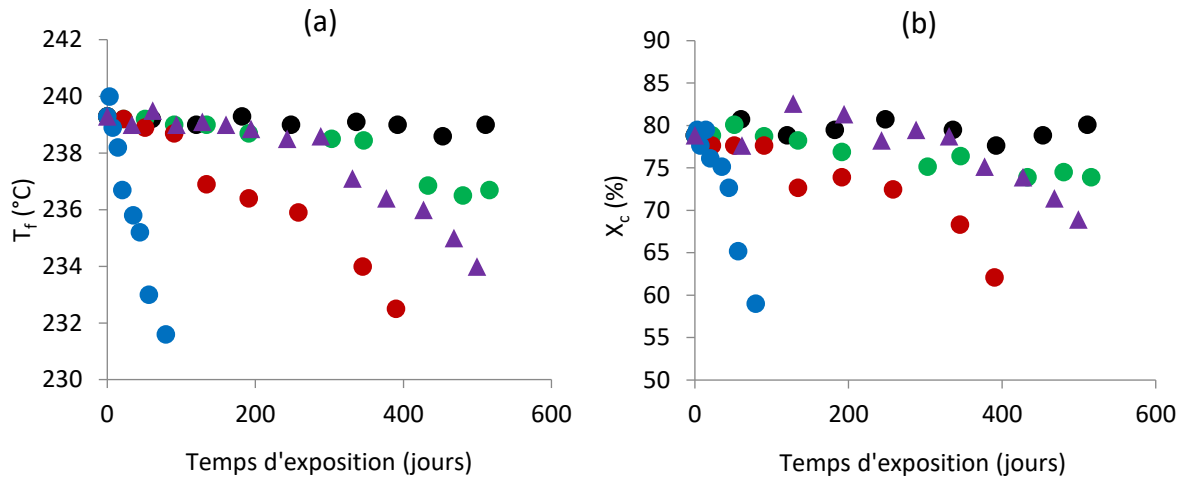


Figure V-12 : Evolution de (a) T_f et (b) X_c des fils de HT-PVAI au cours de leur vieillissement dans la solution acide à 70°C (en violet) et dans l'air à 70°C (noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).

La Figure V-13 présente la variation de T_f en fonction de X_c au cours du vieillissement des fils de HT-PVAI dans l'acide sulfurique à 70°C, et compare cette variation à celles précédemment obtenues dans le cas du vieillissement thermique dans l'air entre 70 et 120°C. On observe que T_f diminue progressivement de 239 à 234°C lorsque X_c diminue de 78 à 69%. La relation reliant ces deux grandeurs est linéaire et se superpose avec celle observée pour le vieillissement thermique, soit :

$$T_f = 0,4055 X_c + 206,93 \quad \text{Equation V-1}$$

La diminution de ces deux grandeurs signifie que la phase cristalline des fibres de HT-PVAI est affectée par leur vieillissement dans la solution acide à 70°C.

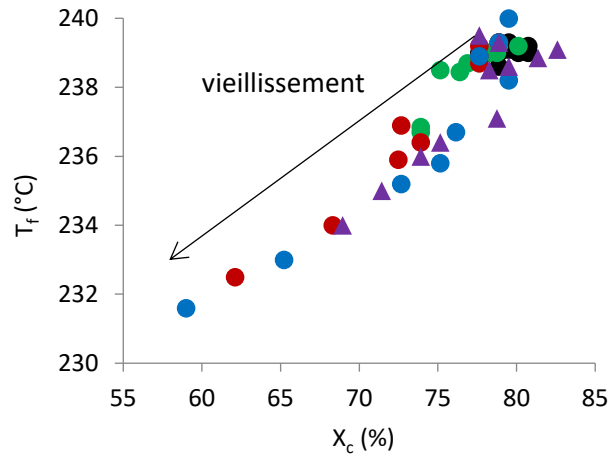


Figure V-13 : Variation de T_f en fonction de X_c des fils de HT-PVAI dans la solution acide à 70°C (en violet) et dans l'air à 70°C (noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).

Les Figure V-14 (a) et Figure V-14 (b) présentent respectivement les évolutions de l_c et de σ_e des fils de HT-PVAI au cours de leur vieillissement dans la solution acide à 70°C (déterminées à partir des Equation III-2 et Equation III-3), et compare ces évolutions avec celles obtenues précédemment dans le cas du vieillissement thermique entre 70 et 120°C. On observe que l_c diminue progressivement avec le temps d'exposition après une période d'induction, et que σ_e n'a presque pas évolué pendant le vieillissement en milieu acide. La valeur moyenne de σ_e est de $37.10^{-7} \text{ J.cm}^{-2}$. Toutes ces observations sont similaires à celles faites précédemment dans le cas du vieillissement thermique.

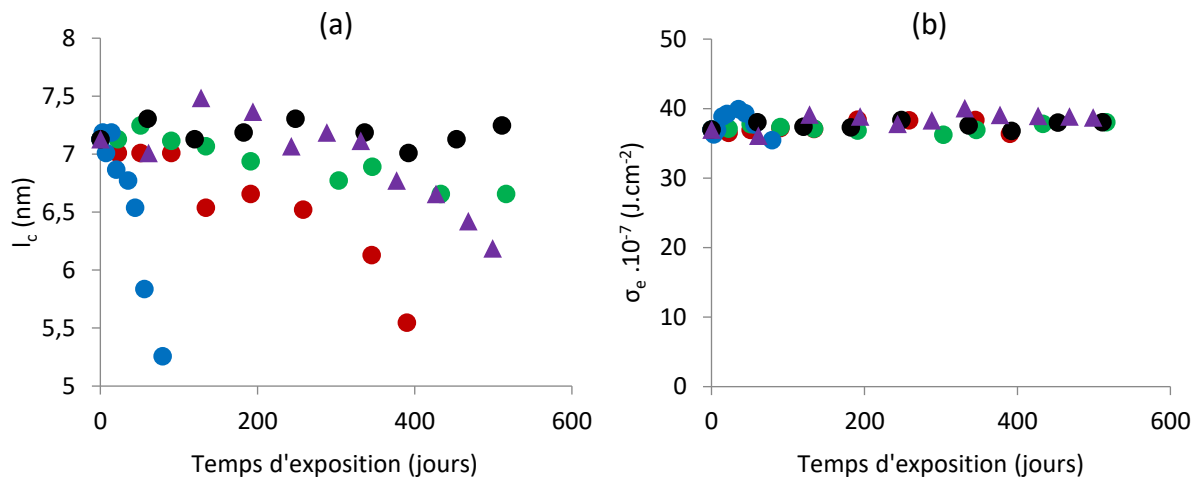


Figure V-14 : Evolution de (a) l_c et (b) σ_e des fils de HT-PVAI au cours de leur vieillissement dans la solution acide à 70°C (en violet) et dans l'air à 70°C (noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).

III. Modification des propriétés mécaniques

A l'échelle macroscopique, l'impact du vieillissement dans la solution acide sur les propriétés mécaniques (principalement sur la force et la déformation à la rupture retenues) des fils de HT-PVAI a été étudié par traction uniaxiale. Les courbes de traction uniaxiale n'ont montré aucune différence entre l'échantillon non vieilli et les échantillons vieillis pendant 499 jours dans la solution acide à 50 et 60°C. Ce résultat est cohérent avec ceux précédemment obtenus par spectrométries UV-Vis et IRTF, mais aussi par MDSC.

En revanche, les propriétés mécaniques des fils de HT-PVAI sont modifiées dans la solution acide à 70°C. Les Figure V-15 (a) et Figure V-15 (b) présentent respectivement les évolutions de la force et la déformation à la rupture retenues (mesurées à 22°C et 50% HR) en fonction du temps d'exposition. Ces résultats sont comparés avec ceux obtenus précédemment dans le cas du vieillissement thermique dans l'air entre 70 et 120°C. On observe que la force et la déformation à la rupture retenues diminuent progressivement avec le temps d'exposition dans la solution acide à 70°C après une période d'induction (377 jours). Ces évolutions sont proches de celles observées pour le vieillissement thermique dans l'air à 90°C. Le rôle d'accélérateur de l'acide sulfurique sur le vieillissement chimique du PVAI est une nouvelle fois démontré. Ces résultats sont cohérents avec les observations précédentes par spectrométries UV-Vis et IRTF, mais aussi par MDSC.

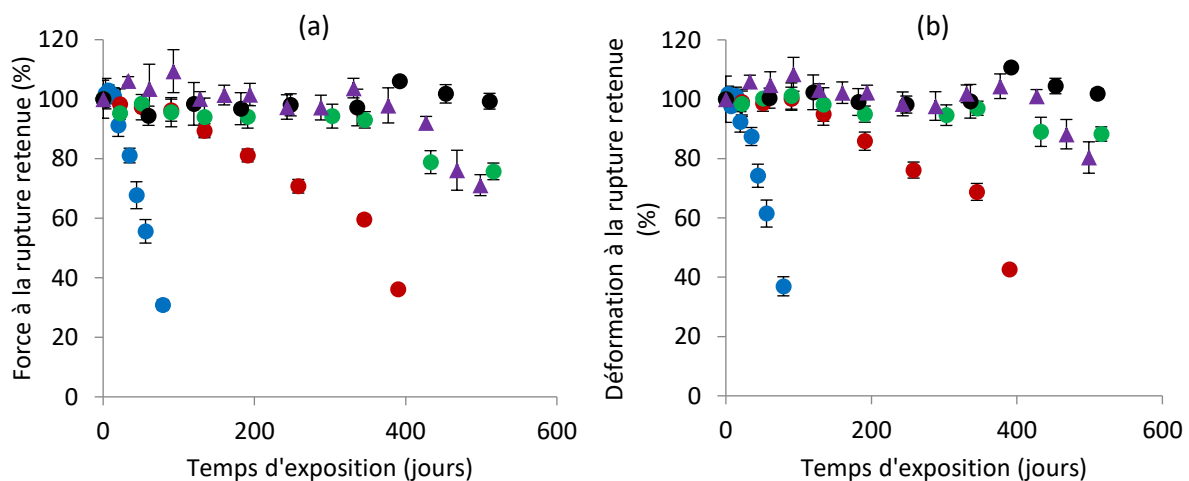


Figure V-15 : Evolution de (a) la force et (b) la déformation à la rupture retenues avec le temps d'exposition des fils de HT-PVAI dans la solution acide à 70°C (en violet) et dans l'air à 70°C (noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).

La Figure V-16 (a) présente les courbes de traction uniaxiale des fils de HT-PVAI après vieillissement dans la solution acide à 70°C. Le vieillissement en milieu acide provoque la rupture prématurée des fils pour des forces et des déformations à la rupture plus faibles, sans provoquer de modification de la pente de la courbe de traction initiale (c'est-à-dire de la rigidité des fils). La variation de la force à la rupture en fonction de la déformation à la rupture retenue a été tracée sur la Figure V-16 (b), et comparée avec celle obtenue précédemment dans le cas du vieillissement thermique dans l'air entre 70 et 120°C. On remarque que la force à la rupture diminue de 100% à 71% lorsque la déformation à la rupture retenue diminue de 100% à 80% dans le cas du vieillissement dans la solution acide à 70°C. La relation reliant ces deux grandeurs est linéaire et se superpose avec celle observée précédemment dans le cas du vieillissement thermique, soit :

$$\text{Force à la rupture retenue} = 1,1 \times \text{Déformation à la rupture retenue} - 13,1$$

Equation V-2

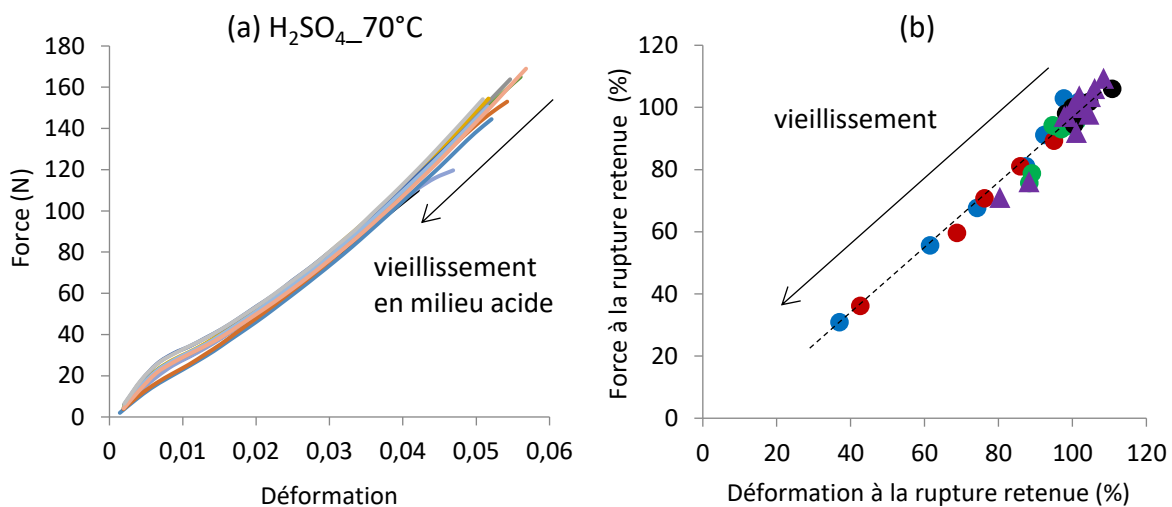


Figure V-16 : (a) Evolution de la courbe de traction uniaxiale du fil de HT-PVAI au cours de son vieillissement dans la solution acide à 70°C, (b) Variation de la force à la rupture retenue en fonction de la déformation à la rupture retenue des fils de HT-PVAI dans la solution acide à 70°C (en violet) et dans l'air à 70°C (noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).

IV. Discussion des résultats

La force à la rupture retenue est présentée respectivement en fonction de T_f et X_c pour établir une inter-relation entre les échelles macroscopique et morphologique (Figure V-17). Il est montré que la force à la rupture retenue diminue en même temps que T_f et X_c suivant une relation linéaire :

$$\text{Force à la rupture retenue} = 8,93 T_f - 2030 \quad \text{Equation V-3}$$

$$\text{Force à la rupture retenue} = 3,24 X_c - 157 \quad \text{Equation V-4}$$

Le même type de relation est observé entre la déformation à la rupture retenue et T_f ou X_c (Figure V-18) :

$$\text{Déformation à la rupture retenue} = 7,73 T_f - 1743 \quad \text{Equation V-5}$$

$$\text{Déformation à la rupture retenue} = 2,87 X_c - 126 \quad \text{Equation V-6}$$

Ces inter-relations sont aussi bien valides pour le vieillissement en solution acide que pour le vieillissement thermique des fils de HT-PVAI.

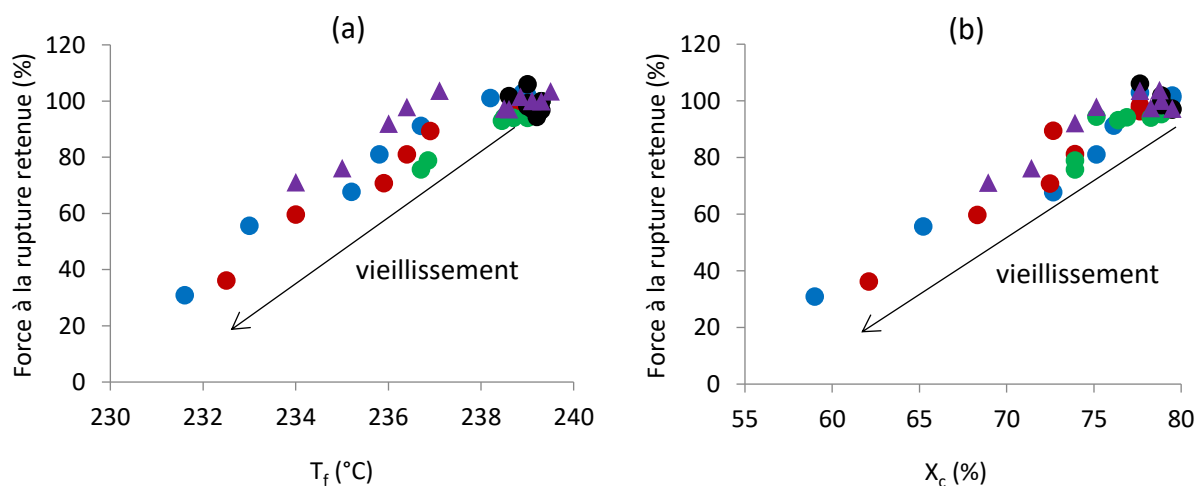


Figure V-17 : Variation de la force à la rupture retenue en fonction de (a) T_f et (b) X_c des fils de HT-PVAI dans la solution acide s à 70°C (en violet) et dans l'air à 70°C (noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).

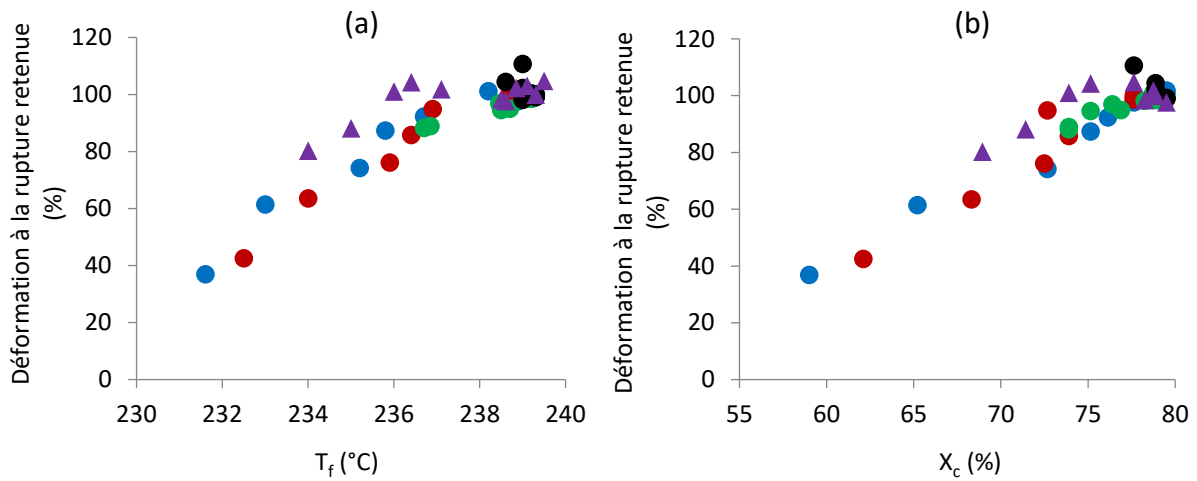


Figure V-18 : Variation de la déformation à la rupture retenue en fonction de (a) T_f et (b) X_c des fils de HT-PVAI dans la solution acide à 70°C (en violet) et dans l'air à 70°C (noir), 90°C (vert), 100°C (rouge) et 120°C (bleu).

Conclusions

Le but de ce chapitre était de mettre en évidence et de comprendre les conséquences du vieillissement en milieu acide sur la structure chimique et les propriétés physico-chimiques et mécaniques des fils de HT-PVAI, dans l'optique de proposer des inter-relations entre les variables structurales des différentes échelles d'analyse.

Les fils de HT-PVAI ont été exposés dans une solution acide (acide sulfurique à pH = 2,4) à 50, 60 et 70°C. Il a été montré que, en plus du vieillissement physique par absorption d'eau et plastification, les fils de HT-PVAI peuvent subir un vieillissement chimique par oxydation. A 50 et 60°C, aucun signe d'oxydation chimique n'a été observé. En revanche, à 70°C, les fils ont subi une oxydation qui impacte leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques aux échelles d'analyse supérieures.

L'étude à l'échelle moléculaire par analyses UV-Vis et IRTF couplée à la méthode de dérivation chimique au gaz ammoniac, ont permis de déterminer et de quantifier les différents produits de dégradation s'accumulant dans les fils de HT-PVAI. Ces produits sont des doubles liaisons carbone-carbone isolées (1660 cm^{-1}) et conjuguées (1598 cm^{-1}), des polyénones (1630 cm^{-1}), des aldéhydes (1737 cm^{-1}), des cétones (1704 cm^{-1}), des acides carboxyliques (1717 cm^{-1}) et

des esters (1757 cm^{-1}). Les mécanismes de formation de ces différents produits (oxydation et déshydratation) sont les mêmes que ceux précédemment proposés dans le chapitre III dans le cas du vieillissement thermique dans l'air du PVAI, avec une étape d'amorçage supplémentaire par les radicaux sulfates $\text{SO}_4^{\bullet-}$.

A l'échelle morphologique, l'évolution de la phase cristalline du PVAI a été suivie par MDSC. Des diminutions de T_f et X_c avec le temps d'exposition ont été observées, ce qui signifie que la phase cristalline est impactée par le vieillissement chimique.

Enfin, à l'échelle macroscopique, la perte des propriétés mécaniques à la rupture a été observée par traction uniaxiale. Cette perte est directement liée aux modifications de la morphologie cristalline. Ainsi, des relations linéaires entre les évolutions des propriétés mécaniques (force et déformation à la rupture) et des paramètres décrivant la phase cristalline du PVAI (T_f et X_c) ont été établies. Ces relations sont valides aussi bien pour le vieillissement en milieu acide que pour le vieillissement thermique dans l'air du PVAI.

Pour expliquer l'oxydation plus précoce et plus rapide des fils de HT-PVAI en présence d'acide sulfurique, un amorçage supplémentaire impliquant l'attaque du polymère par les radicaux sulfates $\text{SO}_4^{\bullet-}$ a été proposé. D'après la littérature [14], ces radicaux proviendraient de la réaction des ions HSO_4^- , ayant pénétré profondément dans le PVAI, avec les espèces radicalaires issues de la décomposition thermique des hydroperoxydes (i.e. PO^\bullet et $\bullet\text{OH}$).

Références bibliographiques

- [1] K. Maruyama, H. Akahoshi, M. Kobayashi, et Y. Tanizaki, « Assignment of Conjugate Double Band Systems Produced in Heated PVA Film by Absorption and Excitation Spectra », *Chem Soc Jpn*, p. 2923-2928, 1985.
- [2] L. V. Smirnov, N. V. Platonova, et N. P. Kulikova, « Electronic absorption spectra of polyvinyl alcohol », *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 8, n° 2, p. 197-202, févr. 1968.
- [3] J. Gaume, P. Wong-Wah-Chung, A. Rivaton, S. Thérias, et J.-L. Gardette, « Photochemical behavior of PVA as an oxygen-barrier polymer for solar cell encapsulation », *RSC Adv.*, vol. 1, n° 8, p. 1471, 2011.
- [4] W. F. Forbs, R. Shilton, et A. Balasubramanian, *J Org Chem*, vol. 29, p. 3527, 1964.
- [5] F. Sondheimer, D. A. Ben-Efrain, et R. Wolovsky, *J Am Chem Soc*, vol. 83, p. 1675, 1961.

- [6] E. A. Braude, *J Chem Soc*, p. 379, 1950.
- [7] P. Nayler et M. C. Whiting, *J Chem Soc*, p. 3037, 1955.
- [8] Y. Mori, T. Honda, R. Lu, N. Hayakawa, et T. Miyakoshi, « Ultraviolet degradation of poly(vinyl alcohol) used in restoration of historical and cultural properties », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 114, p. 30-36, avr. 2015.
- [9] H. Aoki, A. Yoshida, et T. Suzuki, « The Kinetic Evaluation for Photo-Oxidation of Polyvinyl Alcohol », *J. Soc. Mater. Sci.*, vol. 22, p. 776-784, 1973.
- [10] J. E. Mark, « Polymer Data Handbook, Oxford University Press », p. 890-909, 1999.
- [11] I. Boughattas, « Etude de la dégradation thermique du polychlorure de vinyle : Effet couplé de l'irradiation et de la température », Université de Caen Basse-Normandie, 2014.
- [12] H. Lutze, « Thèse: Sulfate radical based oxidation in water treatment », *Univ. Duisbourg-Ess. Ger.*, 2013.
- [13] X. Colin, L. Audouin, et J. Verdu, « Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene », *Polym Degrad Stab*, vol. 86, p. 309-321, 2004.
- [14] Y. Tang, R. P. Thorn, R. L. Mauldin, et P. H. Wine, « Kinetics and spectroscopy of the SO₄⁻ radical in aqueous solution », *J Photochem Photobiol*, vol. A 44, p. 243-258, 1988

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse repose principalement sur l'étude de l'impact des facteurs environnementaux (température, humidité, pH) sur le vieillissement des fils de HT-PVAI destinés à la conception des bandes géosynthétiques. Les objectifs étaient d'identifier les produits, les mécanismes et les cinétiques de dégradation, et de déterminer l'impact du vieillissement sur la structure chimique, les propriétés physiques et mécaniques des fils. Il s'agissait aussi de proposer une méthodologie générale d'étude de la durabilité des produits géosynthétiques à base de fils de HT-PVAI.

Ces fils de HT-PVAI sont sujets à deux types de vieillissement : un vieillissement physique par absorption de l'humidité existante dans les sols, et un vieillissement chimique par exposition aux conditions physico-chimiques des sols.

Pour mieux comprendre l'impact de chaque paramètre (température, humidité, pH) sur le vieillissement des fils de HT-PVAI, les essais de vieillissement accélérés ont été réalisés dans trois distincts environnements :

- Le vieillissement thermique dans l'air entre 70 et 120°C. La seule variable est la température.
- Le vieillissement humide entre 22 et 70°C et sous humidité relative entre 0% et 100% HR. La température et l'humidité relative sont des variables.
- Le vieillissement chimique dans des solutions acides (acide sulfurique, pH = 2,4) ou alcalines (hydroxyde de sodium, pH = 12) entre 50 et 70°C. La température et le pH sont des variables.

L'analyse de l'évolution de la structure des fils de HT-PVAI aux échelles moléculaire, macromoléculaire, morphologique et macroscopique par différentes techniques complémentaires a permis de déterminer les produits et les mécanismes de dégradation.

Conclusions générales et perspectives

A l'échelle moléculaire, les analyses spectroscopiques IRTF et UV-Vis couplées à la méthode de dérivation chimique au gaz ammoniac, ont permis de déterminer et quantifier les différents produits de dégradation s'accumulant dans les fils de HT-PVAL. A l'échelle macromoléculaire, les évolutions de la T_g et de la teneur en eau à l'équilibre ont été mesurées par MDSC et DVS respectivement. A l'échelle morphologique, l'évolution de la phase cristalline (T_f et X_c) du PVAL a été suivie par MDSC. Enfin, à l'échelle macroscopique, l'évolution des propriétés mécaniques (la force et la déformation à la rupture, et le module sécant à 2% de déformation) a été suivie par traction uniaxiale.

Les résultats montrent que le vieillissement thermique du PVAL est thermo-activé. Les produits de dégradations sont des doubles liaisons carbone-carbone isolées (1656 cm^{-1}) et conjuguées (1592 cm^{-1}), des polyénones (1630 cm^{-1}), des aldéhydes (1737 cm^{-1}), des cétones (1707 cm^{-1}), des acides carboxyliques (1720 cm^{-1}) et des esters (1757 cm^{-1}). Les mécanismes de formation de ces différents produits ont été proposés. Il s'agit de réactions d'oxydation et de déshydratation. Durant le vieillissement thermique, les grandeurs T_f et X_c du PVAL diminuent progressivement avec le temps d'exposition, tandis que la T_g et la teneur en eau à l'équilibre restent constantes (53°C et 2 wt% respectivement dans 50% HR à 22°C). Ce phénomène nous a conduit à proposer un scénario de dégradation hétérogène préférentiellement localisée à l'interface amorphe/cristal des fils de HT-PVAL. Enfin, la perte de propriétés mécaniques à la rupture a aussi été observée. Cette perte est directement liée aux modifications de la morphologie cristalline des fils.

Les énergies d'activation (E_a) des temps d'induction (t_i) des grandeurs physico-chimiques et mécaniques mesurées dans l'air entre 90 et 120°C par IRTF, MDSC et traction uniaxiale ont été comparées. Elles sont de même ordre de grandeur (entre 111 et 127 kJ.mol^{-1}), impliquant qu'il existe un lien direct entre les modifications structurales observées aux différentes échelles d'analyse. Des relations linéaires entre les évolutions des propriétés mécaniques (la force ou la déformation à la rupture) et les paramètres décrivant la phase cristalline du PVAL (T_f et X_c) ont été établies.

Pour le vieillissement humide, les propriétés de transport d'eau dans les fils de HT-PVAL, c'est-à-dire la teneur maximale d'eau et le coefficient de diffusion d'eau sous différentes conditions de sorption ont été déterminés dans un premier temps. L'analyse des isothermes de sorption a

Conclusions générales et perspectives

permis de mettre en évidence la formation de clusters d'eau dès que la teneur en eau atteint une valeur critique d'environ 3,1 wt% dans 100% HR à 22°C. D'après le modèle de Parks, ces clusters seraient composés en moyenne par trois molécules d'eau, ce qui correspond approximativement aux dimensions moyennes des volumes libres disponibles. Ainsi, tant que la teneur en eau est inférieure à 3,1 wt%, l'eau se répartit de manière homogène dans la phase amorphe (loi de Henry vérifiée), ce qui provoque une plastification : la T_g diminue progressivement de 83 à 30°C, le module sécant à 2% de déformation diminue de 2150 à 1650 N, et la déformation à la rupture augmente de 4,2 à 4,8%. Il n'y a pas de grandes différences entre les fils libre et sous contrainte.

Dès que la teneur en eau dépasse 3,1 wt%, l'eau se répartit de manière hétérogène dans la phase amorphe et il se forme des clusters d'eau. La T_g reste constante (30°C) tandis que la déformation à la rupture continue à augmenter et le module sécant à 2% de déformation continue à diminuer. Une différence est observée entre les fils libre et sous contrainte : la teneur en eau à l'équilibre et la déformation à la rupture sont plus grandes pour le fil libre (5,9 wt% et 5,9%) et le module sécant à 2% de déformation est plus faible (1140 N) que pour le fil sous contrainte (5,2 wt%, 5,4% et 1340 N). Il se forme donc moins de clusters d'eau dans le fil sous contrainte car les volumes libres de la phase amorphe sont moins accessibles aux molécules d'eau.

Ensuite, l'impact du vieillissement humide à long terme (jusqu'à 555 jours) sur la structure chimique, les propriétés physiques (T_g , T_f , X_c , teneur en eau) et mécaniques (force et déformation à la rupture) des fils a été étudié.

Les résultats montrent que le vieillissement humide (à température inférieure à 80°C et jusqu'à 555 jours) est un vieillissement purement physique. Il n'entraîne pas ou peu de modification de la structure chimique du PVAI (selon les résultats des analyses UV-Vis et IRTF), mais conduit à une modification des propriétés physiques et mécaniques du fil (à l'échelle morphologique et macroscopique) uniquement dû à l'effet plastifiant de l'eau. Dans ce cas-là, on voit une diminution de T_g et du module d'élasticité sécant à 2% de déformation, et une augmentation de la déformation à la rupture avec l'augmentation de la teneur en eau du fil. Cependant, la phase cristalline (T_f et X_c) n'est pas altérée et la force à la rupture du fil n'est pas modifiée par la teneur en eau.

Conclusions générales et perspectives

Enfin, pour le vieillissement en milieux acide et alcalin (à 50, 60 et 70°C), nous avons trouvé que le vieillissement en milieu alcalin (hydroxyde de sodium, pH = 12) est simplement un vieillissement physique par absorption d'eau comme dans le cas du vieillissement humide (dans l'eau). Cependant, les fils de HT-PVAI exposés en milieu acide (acide sulfurique, pH = 2,4) à 70°C ont subi des effets significatifs du vieillissement chimique aux différentes échelles structurales.

A l'échelle moléculaire, les produits de dégradation sont des doubles liaisons carbone-carbone isolées (1660 cm^{-1}) et conjuguées (1598 cm^{-1}), des polyénone (1630 cm^{-1}), des aldéhydes (1737 cm^{-1}), des cétones (1704 cm^{-1}), des acides carboxyliques (1717 cm^{-1}) et des esters (1757 cm^{-1}). Ces produits et leurs proportions molaires sont les mêmes que ceux pour le vieillissement thermique. A l'échelle macromoléculaire, morphologique et macroscopique, les effets du vieillissement en milieu acide sont aussi les mêmes que ceux observés dans le cas du vieillissement thermique, mais en y ajoutant l'effet plastifiant de l'eau. En effet, les grandeurs T_f et X_c du PVAI diminuent progressivement avec le temps d'exposition tandis que la T_g et la teneur en eau à l'équilibre restent constantes (41°C et $2,7\text{ wt}\%$ respectivement dans 50% HR à 22°C). Une perte des propriétés mécaniques à la rupture a aussi été observée. Des relations linéaires entre les évolutions des propriétés mécaniques (la force ou la déformation à la rupture) et des paramètres décrivant la phase cristalline du PVAI (T_f et X_c) ont été établies.

Si l'effet du vieillissement en milieu acide est similaire à celui du vieillissement thermique, l'effet d'accélérateur de l'acide sulfurique sur le vieillissement du PVAI est non négligeable. En effet, il a été observé que des évolutions similaires des différents indicateurs de dégradation en milieu acide à 70°C et dans l'air à 90°C .

D'un point de vue pratique, cette étude a permis de déterminer les principaux paramètres régissant la cinétique de dégradation des fils de HT-PVAI dans des conditions de vieillissement proches de celles de l'application. De plus, ils ont mis en avant des traceurs de dégradation qui pourront être utilisés pour évaluer l'état de dégradation des produits de renforcement dans le temps. On peut souligner, entre autre, l'évolution de la température de fusion qui est un traceur simple à mesurer et qui, d'après l'étude, permet de détecter l'amorçage du vieillissement chimique.

Conclusions générales et perspectives

Ces données inexistantes jusqu'alors vont permettre de nourrir l'état de l'art sur la dégradation des fils de HT-PVAI mais surtout, elles pourront être utilisées comme données de référence par les différents organismes de normalisation afin d'établir les bonnes pratiques pour l'évaluation de la durabilité de fils de HT-PVAI. En effet, les pratiques imposées aujourd'hui sont lourdes et, d'après notre étude, elles pourraient être fortement simplifiées.

A ce stade des investigations, plusieurs perspectives et travaux de recherche complémentaires à cette étude peuvent être envisagés, comme :

- L'étude de l'impact de la pression d'oxygène sur le vieillissement. La pression d'oxygène est un autre facteur d'accélération du vieillissement oxydant des polymères. Les essais de vieillissement accéléré peuvent être réalisés dans des autoclaves sous différentes pressions d'oxygène à une température choisie.
- L'étude de l'influence d'une charge mécanique statique sur le vieillissement. Dans les ouvrages en sol renforcé, les armatures sont soumises à des charges constantes. Il apparaît judicieux d'inclure également ce paramètre dans l'étude du vieillissement des fils de HT-PVAI. L'objectif sera de trouver un dispositif permettant l'application d'une force précise sur une quantité suffisante de fils pour pouvoir ensuite réaliser une campagne d'essais mécaniques.
- La modélisation de la cinétique de vieillissement. Il est important d'établir un modèle cinétique de vieillissement basé sur les mécanismes de dégradation et tenant compte de l'ensemble des facteurs de vieillissement (température, pression d'oxygène, charge statique, etc.). Le modèle devra mettre en relation l'évolution de la structure moléculaire (les groupements OH et doubles liaisons carbone-carbone) du PVAI au cours de son vieillissement avec l'évolution de ses performances mécaniques.
- L'étude de l'influence de la nature de l'acide sur le vieillissement chimique. Nous avons observé que l'acide sulfurique accélérât l'oxydation et l'hydrolyse du PVAI. Est-ce le cas pour les autres types d'acide ? Par exemple, l'acide chlorhydrique ? Des essais de vieillissement dans différents acides à un pH choisi pourront permettre de répondre à cette question.

ANNEXES

Le suivi du vieillissement des fils de HT-PVAI dans des solutions alcalines (hydroxyde de sodium NaOH à pH = 12) à 50, 60 et 70°C a été effectué par une caractérisation multi-échelle : échelle moléculaire, macromoléculaire, morphologique et macroscopique.

Echelle moléculaire :

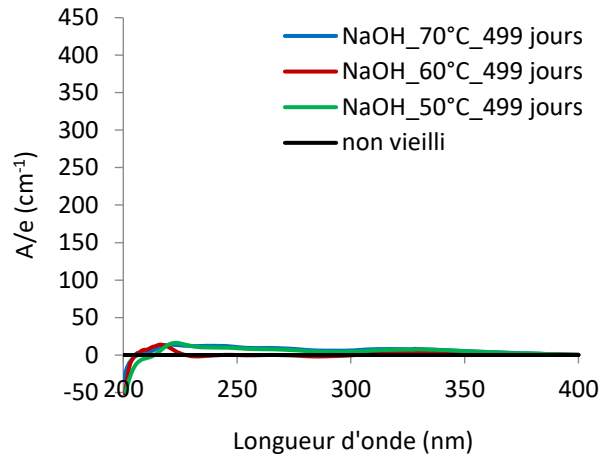


Figure A-1 : Comparaison des spectres UV-Vis des échantillons de HT-PVAI après 499 jours d'exposition dans la solution alcaline à 50°C (en vert), 60°C (rouge) et 70°C (bleu). Spectres obtenus après la soustraction du spectre de l'échantillon non vieilli.

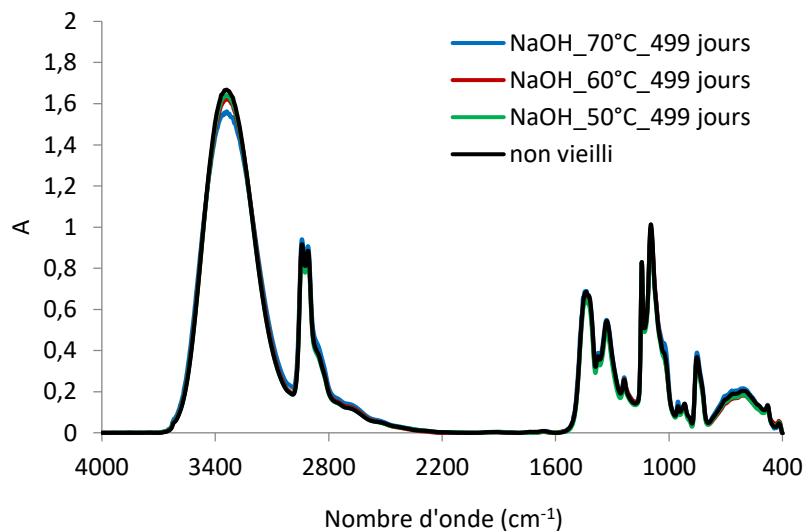


Figure A-2 : Comparaison des spectres IRTF des échantillons de HT-PVAI après 499 jours d'exposition dans la solution alcaline à 50°C (en vert), 60°C (rouge) et 70°C (bleu).

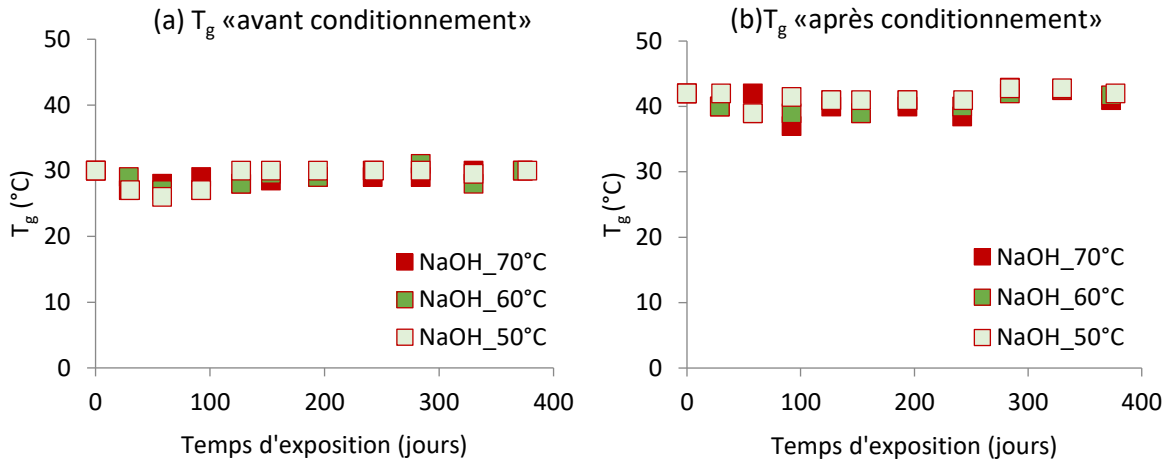
Echelle macromoléculaire :

Figure A-3 : Evolution de la T_g (a) «avant conditionnement» et (b) «après conditionnement» avec le temps d'exposition des fils de HT-PVAI dans la solution alcaline à 50, 60 et 70°C.

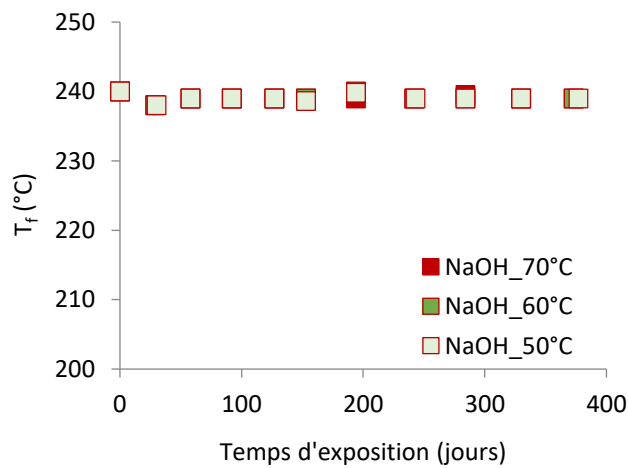
Echelle morphologique :

Figure A-4 : Evolution de la T_f avec le temps d'exposition des fils de HT-PVAI dans la solution alcaline à 50, 60 et 70°C.

Echelle macroscopique :

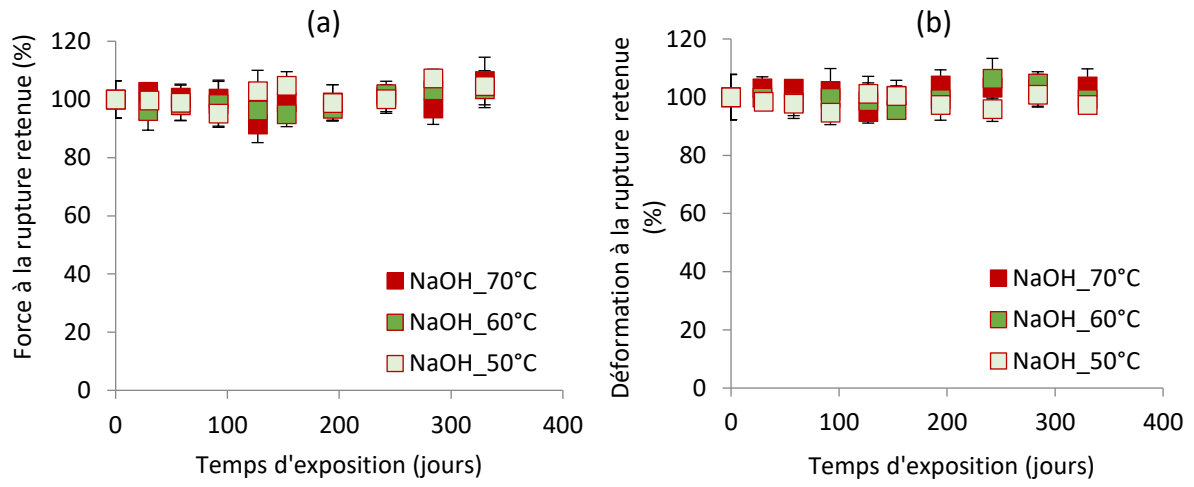


Figure A-5 : Evolution de (a) la force et (b) la déformation à la rupture retenues avec le temps d'exposition des fils de HT-PVAI dans la solution alcaline à 50, 60 et 70°C

DURABILITE DES GEOTEXTILES EN POLY(ALCOOL VINYLIQUE)

RESUME : Ce travail de thèse repose principalement sur l'étude de l'impact des facteurs environnementaux (température, humidité, pH) sur le vieillissement des fils de HT-PVAI destinés à la conception des bandes géotextiles. Les objectifs étaient d'identifier les produits, les mécanismes et les cinétiques de dégradation, et de déterminer l'impact du vieillissement sur la structure chimique, les propriétés physiques et mécaniques des fils. Il s'agissait aussi de proposer une méthodologie générale d'étude de la durabilité des produits géotextiles à base de fils de HT-PVAI. Ces derniers sont sujets à deux types de vieillissement : un vieillissement physique par absorption de l'humidité existante dans les sols, et un vieillissement chimique par exposition aux conditions physico-chimiques des sols. Pour mieux comprendre l'impact de chaque facteur (température, humidité, pH), des essais de vieillissement accélérés ont été réalisés dans trois distincts environnements : le vieillissement thermique dans l'air entre 70 et 120°C, le vieillissement humide entre 0 et 100 % d'humidité relative et entre 22 et 70°C, et le vieillissement chimique dans des solutions aqueuses acide (acide sulfurique, pH = 2,4) et alcaline (hydroxyde de sodium, pH = 12) entre 50 et 70°C. Les échantillons ont été caractérisés à différentes échelles structurales : moléculaire, macromoléculaire, morphologique et macroscopique. Cette approche multi-technique et multi-échelle a permis de déterminer les principaux paramètres régissant la cinétique de dégradation des fils de HT-PVAI dans des conditions de vieillissement proches de celles de l'application. De plus, elle a permis de mettre en évidence des traceurs de dégradation qui pourront être ensuite utilisés pour évaluer l'état de dégradation des produits de renforcement dans le temps.

Mots clés : Poly(alcool vinylique), PVAI, fils, vieillissement, géotextile, oxydation, pH

DURABILITY OF GEOTEXTILES IN POLY(VINYL ALCOHOL)

ABSTRACT: This PhD thesis is mainly based on the study of the impact of environmental factors (temperature, humidity, pH) on the aging of HT-PVAI yarns for the design of geotextile strips. The objectives were to identify the degradation products, mechanisms and kinetics, and to determine the impact of aging on the chemical structure, the physical and mechanical properties of the yarns. This study was also aimed at proposing a general methodology for studying the durability of geotextile products based on HT-PVAI yarns. These latter are subject to two types of aging: physical aging by absorbing moisture existing in soils, and chemical aging by exposure to the physicochemical conditions of soil. In order to better understand the impact of each factor (temperature, humidity, pH), accelerated aging tests were done in three different environments: thermal aging in air between 70 and 120°C, humid aging between 0 and 100% relative humidity and between 22 and 70°C, and chemical aging in acidic (sulfuric acid, pH = 2.4) and alkaline (sodium hydroxide, pH = 12) aqueous solutions between 50 and 70°C. The samples were characterized at different structural scales: molecular, macromolecular, morphological and macroscopic scales. This multi-technical and multi-scale approach allowed determining the main parameters governing the degradation kinetics of HT-PVAI yarns in aging conditions close to application conditions. In addition, it allowed evidencing degradation tracers that will be then help us to evaluate the degradation state of reinforcement products against time of exposure.

Keywords : Poly(vinyl alcohol), PVAI, yarns, aging, geotextile, oxidation, pH